



Πολυτεχνείο Κρήτης  
Σχολή Μηχανικών Παραγωγής & Διοίκησης

Μεταπτυχιακή Εργασία

# ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Χαλεβελάκης Ιωάννης



ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Αν. Καθηγητής Κονσολάκης Μιχαήλ (Επιβλέπων)

Αν. Καθηγητής Παπαευθυμίου Σπύρος

Επ. Καθηγητής Αραμπατζής Γεώργιος

Χανιά, Οκτώβριος, 2019

## Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία με τίτλο «Καταλυτική Αεριοποίηση Βιομάζας» πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της μεταπτυχιακής εκπαίδευσης μου στο Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Συστήματα Παραγωγής» στη Σχολή Μηχανικών Παραγωγής & Διοίκησης του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Παραγωγής & Διοίκησης κ. Κονσολάκη Μιχαήλ για την ανάθεση του θέματος της μεταπτυχιακής εργασίας μου και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που μου πρόσφερε καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους διδάσκοντες του συγκεκριμένου Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών για τα εφόδια που μου έδωσαν για τη μετέπειτα σταδιοδρομία μου.

Από τις ευχαριστίες δε θα μπορούσα να εξαιρέσω την οικογένεια και τους φίλους μου που είναι κοντά μου και με στηρίζουν σε κάθε βήμα της ζωής μου.

Χαλεβελάκης Ιωάννης  
Χανιά, Οκτώβριος 2019



# Πίνακας περιεχομένων

<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....</b>	<b>6</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>7</b>
<b>1. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΜΙΓΜΑ.....</b>	<b>8</b>
1.1 Ενεργειακές εξελίξεις .....	8
1.2 Παραγωγή και Κατανάλωση ενέργειας στον Κόσμο.....	8
1.2.1 Πετρέλαιο .....	8
1.2.2 Φυσικό Αέριο.....	9
1.2.3 Άνθρακας .....	10
1.2.4 Πυρηνική & Υδροηλεκτρική Ενέργεια.....	11
1.2.5 Βιοκαύσιμα .....	12
<b>2. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ.....</b>	<b>14</b>
2.1 Εισαγωγή - Στόχος Κεφαλαίου .....	14
2.2 Η ενεργειακή κατάσταση στην Ευρωπαϊκή Ένωση και η αναγκαιότητα αξιοποίησης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας .....	14
2.3 Πολιτικές ρυθμίσεις για την αύξηση της χρήσης των ΑΠΕ στην Ε.Ε. και στην Ελλάδα .....	17
2.4 Διαθεσιμότητα βιομάζας για παραγωγή ενέργειας .....	19
2.5 Σημερινή κατάσταση και εφαρμογές αξιοποίησης βιομάζας στην Ελλάδα.....	21
<b>3. ΒΙΟΜΑΖΑ.....</b>	<b>23</b>
3.1 Ορισμός Βιομάζας .....	23
3.2 Ιδιότητες Βιομάζας.....	25
3.3 Εφαρμογές Αξιοποίησης Βιομάζας .....	36
3.4 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα από την χρήση της Βιομάζας .....	38
<b>4. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ .....</b>	<b>41</b>
4.1 Εισαγωγή .....	41
4.2 Χειρισμός, ξήρανση και αποθήκευση της βιομάζας.....	41
4.2.1 Χειρισμός και αποκομιδή της βιομάζας.....	41
4.2.2 Αποθήκευση.....	41
4.2.3 Ξήρανση.....	42
4.2.4 Μείωση του μεγέθους των σωματιδίων της βιομάζας .....	48

4.2.5.	Συμπύκνωση .....	49
4.3	Μέθοδοι ενεργειακής αξιοποίησης βιομάζας .....	50
4.3.1	Θερμοχημικές μέθοδοι μετατροπής βιομάζας .....	53
4.3.2	Βιολογικές μέθοδοι μετατροπής βιομάζας.....	61
4.3.3	Χημικές μέθοδοι μετατροπής βιομάζας .....	63
<b>5.</b>	<b>ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ .....</b>	<b>64</b>
5.1	Εισαγωγή στην αεριοποίηση βιομάζας .....	64
5.2	Άμεση και έμμεση αεριοποίηση .....	64
5.3	Αντιδράσεις αεριοποίησης .....	65
5.4	Παράγοντες που επηρεάζουν την αεριοποίηση .....	66
5.4.1	Επίδραση της θερμοκρασίας .....	67
5.4.2	Επίδραση της πίεσης.....	67
5.4.3	Επίδραση του ύψους του αντιδραστήρα .....	67
5.5	Τύποι αντιδραστήρων αεριοποίησης .....	67
5.6	Διεργασίες αεριοποίησης.....	69
5.6.1	Αεριοποίηση με ροή αερίου ρεύματος προς τα πάνω (Updraft Gasification).....	69
5.6.2	Αεριοποίηση με ροή αερίου ρεύματος προς τα κάτω (Downdraft Gasification) ....	70
5.6.3	Αεριοποίηση σε ρευστοποιημένη κλίνη φυσαλίδας (Bubbling Fluidized-Bed) .....	72
5.6.4	Αεριοποίηση σε ρευστοποιημένη κλίνη κυκλοφορίας (Circulating Fluidized-Bed) 73	
5.6.5	Αεριοποίηση ροής με παράσυρση (entrained flow – EF) .....	74
5.6.6	Έμμεση αεριοποίηση – Αεριοποίηση δίδυμης κλίνης (Twin-Bed Gasification) ....	77
5.7	Ζώνες της διεργασίας της αεριοποίησης.....	81
5.7.1	Οι τέσσερις διεργασίες που διεξάγονται σ' έναν αεριοποιητή κατά την αεριοποίηση της βιομάζας.....	81
5.7.2	Περιγραφή της διεργασίας της αεριοποίησης σε έναν αεριοποιητή με ροή αερίου ρεύματος προς τα πάνω.....	83
<b>6.</b>	<b>ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ.....</b>	<b>85</b>
6.1	Εισαγωγή .....	85
6.2	Πρώιμες εξελίξεις στην καταλυτική αεριοποίηση .....	86
6.3	Ανάπτυξη βασικών μετάλλων κατάλυσης για αεριοποίηση .....	88
6.4	Ανάπτυξη καταλυτών ευγενών μετάλλων.....	89

6.5	Ανάπτυξη καταλυτών ενεργού άνθρακα κατά την αεριοποίηση.....	91
6.6	Αποτελέσματα αεριοποίησης βιομάζας με καταλύτες νικελίου .....	91
6.7	Αποτελέσματα αεριοποίησης βιομάζας με καταλύτες ρουθηνίου .....	94
<b>7.</b>	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ.....</b>	<b>96</b>
7.1	Εισαγωγή .....	96
7.3	Πειράματα αεριοποίησης .....	97
7.3.1	Πειράματα με μέσο αεριοποίησης CO <sub>2</sub> απουσία καταλύτη.....	97
7.3.2	Πειράματα με μέσο αεριοποίησης CO <sub>2</sub> παρουσία καταλύτη CeO <sub>2</sub> .....	99
<b>8.</b>	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ .....</b>	<b>102</b>
8.1	Συμπεράσματα .....	102
8.2	Μελλοντικές προτάσεις για έρευνα .....	103
<b>9.</b>	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>104</b>

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι σύγχρονες ανάγκες της κοινωνίας για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και υγρών καυσίμων εξαρτώνται ως επί τω πλείστον από τα ορυκτά καύσιμα. Αυτή η εξάρτηση μπορεί να οδηγήσει σε οικονομικά προβλήματα, πολιτική αστάθεια (βλ. πετρελαϊκή κρίση στη δεκαετία του '70), όπως επίσης και αβεβαιότητα στις προμήθειες της ενεργειακής εφοδιαστικής αλυσίδας. Επιπροσθέτως, η εκτεταμένη χρήση των ορυκτών πόρων θεωρείται υπεύθυνη για την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη με σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Σήμερα, η βιομάζα είναι η μόνη ανανεώσιμη πηγή από την οποία μπορούν να προκύψουν υγρά, αέρια και στερεά προϊόντα, καθώς και ηλεκτρική ενέργεια. Συνάμα, η βιομάζα δύναται να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο με ουδέτερο αποτύπωμα άνθρακα σε διάφορες διεργασίες μετατροπής ενέργειας.

Η θερμοχημική επεξεργασία της βιομάζας συνεισφέρει στον περιορισμό της χρήσης ορυκτών καυσίμων, μέσω της απευθείας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ή υγρών προϊόντων/καυσίμων. Μια πολλά υποσχόμενη διεργασία ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας είναι αυτή της αεριοποίησης. Στόχος της διεργασίας είναι η παραγωγή ενός μίγματος αερίων πλούσιο σε CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O ικανό να αξιοποιηθεί για απευθείας χρήση (π.χ. ηλεκτροπαραγωγή σε MEK ή αεριοστρόβιλο) ή ως πρώτη ύλη για παραγωγή χημικών προϊόντων σε σύγχρονες μονάδες βιοδιυλιστηρίων.

Εν τούτοις, η αεριοποίηση βιομάζας εμφανίζει αρκετά μειονεκτήματα, όπως η παραγωγή ανεπιθύμητων παραπροϊόντων (tars) τα οποία μειώνουν την απόδοση της διεργασίας και συνδέονται με λειτουργικά προβλήματα της διεργασίας (π.χ. εναπόθεση συσσωματωμάτων). Προς την κατεύθυνση αυτή η χρήση καταλυτικών υλικών τα οποία δύναται να αυξήσουν την απόδοση της διεργασίας προς παραγωγή των επιθυμητών προϊόντων (π.χ. H<sub>2</sub>), μειώνοντας παράλληλα τα ανεπιθύμητα προϊόντα (tars) κρίνεται εξαιρετικά σημαντική στο τομέα της ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας.

Στην παρούσα εργασία γίνεται αρχικά μια ανασκόπησή του παγκόσμιου ενεργειακού μίγματος, παραθέτοντας την παραγωγή και την κατανάλωση όλων των μορφών ενέργειας. Σε δεύτερη φάση, πραγματοποιείται μια σύντομη επισκόπηση της Ευρωπαϊκής πολιτικής αναφορικά με τη σπουδαιότητα της ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της βιομάζας και οι εναλλακτικές τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησής της, με έμφαση στην τεχνολογία αεριοποίησης που αποτελεί και το αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας. Κατόπιν παρουσιάζονται οι τελευταίες εξελίξεις στον τομέα της χρήσης καταλυτικών υλικών κατά την αεριοποίηση της βιομάζας. Επιπλέον, παρατίθενται πειραματικά αποτελέσματα αναφορικά με την αεριοποίηση της βιομάζας (ελαιοπυρήνα) σε καταλυτικά συστήματα με βάση το οξειδίο του Δημητρίου (CeO<sub>2</sub>). Στο τελευταίο κεφάλαιο συνοψίζονται τα κύρια συμπεράσματα της παρούσας εργασίας, ενώ παράλληλα παρουσιάζονται κάποιες προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

## ABSTRACT

The modern needs of society for the production of electricity and liquid fuels depend mainly on fossil fuels. This dependence can lead to financial problems, political instability (see Oil crisis in 1970s), as well as uncertainty in supplies of the energy supply chain. In addition, the widespread use of fossil fuels is responsible for raising global warming temperatures with significant environmental impacts.

Today, biomass is the only renewable source that could be used for the production of liquid, gaseous and solid products, as well as electricity. More importantly, biomass can be used as a carbon-neutral fuel in various energy conversion processes.

The thermo-chemical treatment of biomass can contribute to the reduction of fossil fuels usage through the direct production of electricity or liquid products / fuels. A promising process of biomass utilization is the gasification of biomass towards the production of a gas mixture mainly composed of CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, which can be directly employed for power generation in an internal combustion engine or gas turbine or as a raw material for the production of chemicals in modern plants of bio-treatment.

However, the gasification of biomass has several drawbacks, such as the production of undesired by-products (tars), which reduce process efficiency and associated with various operational process problems, such as the accumulation of beads. In this direction, the use of catalytic materials that can increase the process efficiency through the production of the desired products (e.g. H<sub>2</sub>), while reducing the unwanted tars, is considered to be extremely important in the field of biomass utilization.

In the present thesis, the global energy mix is initially reviewed, referring to the production and consumption of all forms of energy. Secondly, a brief overview of European policy in relation to the importance of biomass utilization is carried out. The biomass characteristics and the alternative technologies of its energy utilization are next presented, focusing on the gasification technology. The latest developments in the field of biomass catalytic gasification are also provided. In addition, the experimental results of catalytic gasification of biomass (olive kernel) in the presence of CeO<sub>2</sub>-based materials are presented and discussed. The last chapter summarizes the main conclusions of the present thesis, while some suggestions for future work in the field are provided.



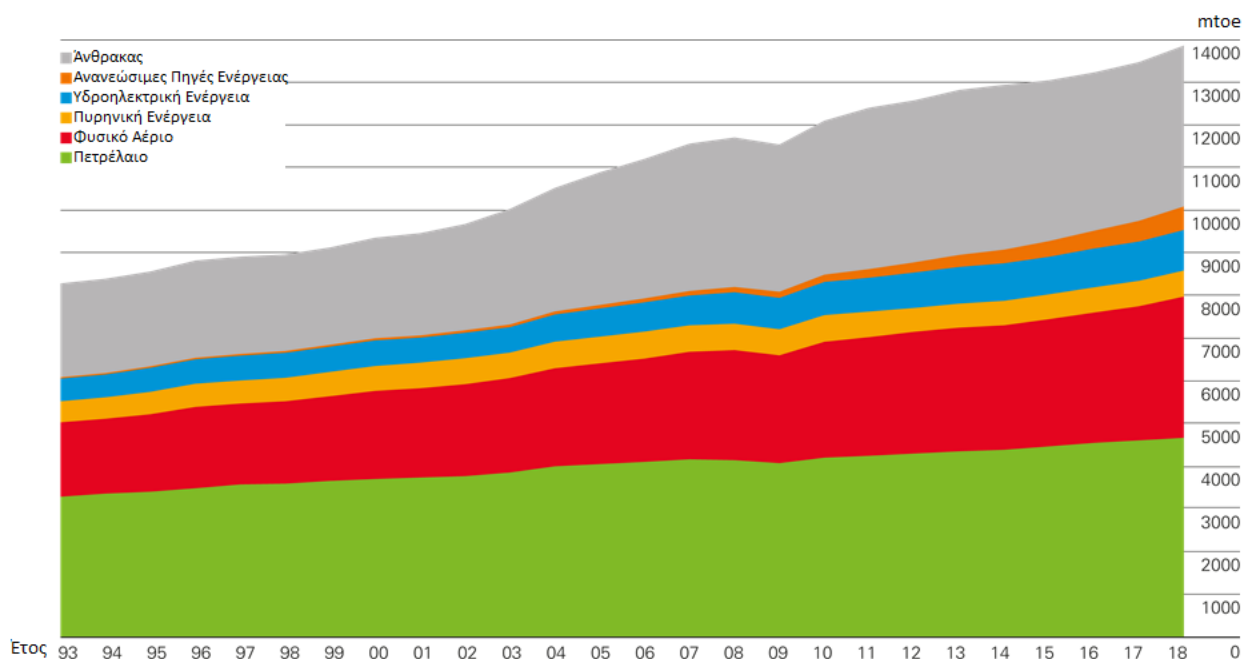
# 1. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΜΙΓΜΑ

## 1.1 Ενεργειακές εξελίξεις

Είναι γενικώς παραδεκτό ότι η «ζήτηση» για ενέργεια αυξάνεται με ταχύτατους ρυθμούς παγκοσμίως. Σύμφωνα με την έκθεση της BP, ο μέσος ρυθμός αύξησης της ζήτησης για πρωτογενή ενέργεια αναμένεται να είναι της τάξης του 1.8% ετησίως, κατά την περίοδο 2010-2020. Να σημειωθεί ωστόσο ότι την τελευταία τριετία παρατηρείται μικρότερη αύξηση της ζήτησης σε σχέση με τον μέσο όρο δεκαετίας [1]. Αυτό οφείλεται στην μείωση της ανάπτυξης σε σχέση με τον μέσο όρο παγκοσμίως εκτός από την Ευρώπη και την Ευρασία που παρέμεινε στα ίδια επίπεδα. Όλα τα καύσιμα πλην του πετρελαίου και της πυρηνικής ενέργειας αυξήθηκαν κάτω από το μέσο όρο.

## 1.2 Παραγωγή και Κατανάλωση ενέργειας στον Κόσμο

Σύμφωνα με το Σχήμα 1.1 υπάρχει μια σταθερή ανοδική τάση στην κατανάλωση ενέργειας παγκοσμίως. Επίσης παρατηρούμε ότι η κύρια πηγή παραγωγής ενέργειας είναι τα ορυκτά καύσιμα.



Σχήμα 1.1: Παγκόσμια κατανάλωση Ενέργειας (Πηγή: έκθεση της BP 2019<sup>[1]</sup>)

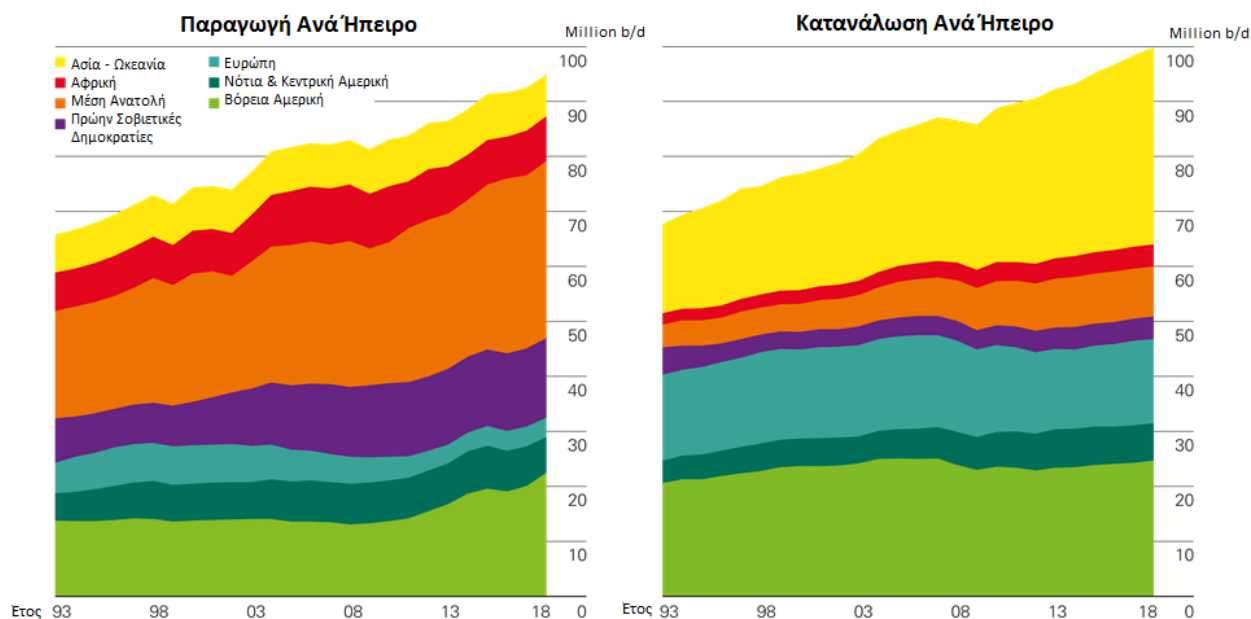
Στη συνέχεια παρατίθενται σχηματικά, οι ποσότητες των διαφόρων καυσίμων που παράγονται και καταναλώνονται ανά ήπειρο, σε εκατομμύρια βαρέλια την ημέρα για το έτος 2018, συγκριτικά με τα προηγούμενα χρόνια.

### 1.2.1 Πετρέλαιο

Το πετρέλαιο βρίσκεται στο υπέδαφος σε υγρή μορφή, μέσα σε κοιλότητες, σχηματίστηκε εκεί από ζωικούς και φυτικούς μικροοργανισμούς, κυρίως θαλάσσιους, οι οποίοι συγκεντρώθηκαν από τα θαλάσσια ρεύματα στο βάθος λεκανών, όπου και καταπλακώθηκαν λόγω επιχωματώσεων ή άλλων διαδικασιών. Εκεί, χωρίς την παρουσία αέρα, μετατράπηκαν σε πετρέλαιο κατά τη διάρκεια χιλιάδων ετών. Η ενέργεια του πετρελαίου προέρχεται από την ενέργεια που είχαν συγκεντρώσει από τον ήλιο και την τροφή τους οι μικροοργανισμοί που το δημιούργησαν. Σήμερα αντλούμε το πετρέλαιο από τα υπόγεια κοιτάσματά του, ακόμα και αν

αυτά βρίσκονται κάτω από τον πυθμένα της θάλασσας. Τα κύρια συστατικά του είναι αλκάνια (παραφίνες), κυκλοεξάνια (ναφθένια) και αρωματικοί υδρογονάνθρακες και σε μικρότερες ποσότητες οξυγονούχες, αζωτούχες και θειούχες ενώσεις. Το πετρέλαιο αποτελεί το σημαντικότερο ορυκτό για την παγκόσμια οικονομία, καθώς αποτελεί την κύρια πρωτογενή πηγή ενέργειας και την πρώτη ύλη από την οποία παράγεται ένας τεράστιος αριθμός προϊόντων (πλαστικά, φάρμακα, καλλυντικά, απορρυπαντικά, εκρηκτικά, κλπ.)

Όπως παρατηρούμε στο Σχήμα 1.2, η παραγωγή πετρελαίου αυξάνεται σταθερά τα τελευταία 25 χρόνια, με το μεγαλύτερο μερίδιο της παραγωγής να το κατέχει η Μέση Ανατολή. Σε αντίθεση η κατανάλωση, με εξαίρεση την Ασία όπου έχουμε μεγάλη αύξηση, δεν αυξάνεται με τόσο γρήγορο ρυθμό όσο η παραγωγή.



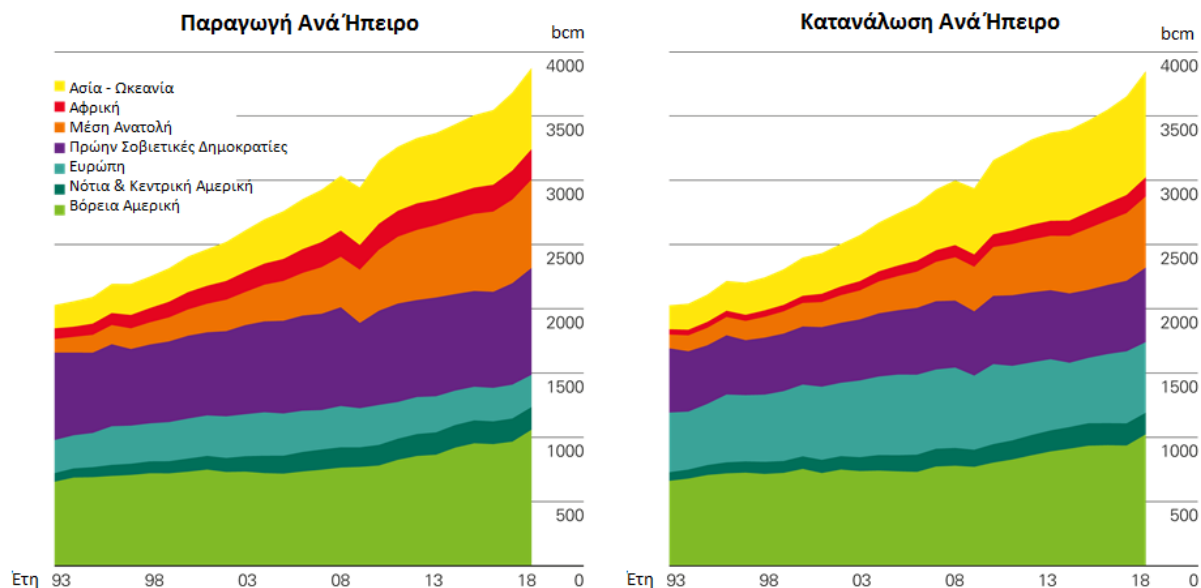
Σχήμα 1.2: Παγκόσμια παραγωγή – κατανάλωση πετρελαίου (Πηγή: έκθεση της BP 2019<sup>[1]</sup>)

### 1.2.2 Φυσικό Αέριο

Το Φυσικό Αέριο είναι αέριο μείγμα κορεσμένων υδρογονανθράκων με μικρό αριθμό ατόμων άνθρακα. Όσον αφορά τη σύσταση του, το ΦΑ που είναι απαλλαγμένο από υδρογονάνθρακες πέραν του μεθανίου, συχνά αποκαλείται και ξηρό φυσικό αέριο. Αντίστοιχα, το φυσικό αέριο που συμπεριλαμβάνει και άλλους υδρογονάνθρακες εκτός από το μεθάνιο, αποκαλείται και υγρό φυσικό αέριο. Το ΦΑ είναι άχρωμο και άοσμο ενώ η χαρακτηριστική του οσμή δίνεται τεχνικά ώστε να γίνεται αντιληπτό σε περίπτωση διαρροής. Ανήκει στη δεύτερη οικογένεια των αέριων καυσίμων και είναι ελαφρύτερο από τον αέρα, το οποίο αποτελεί και μεγάλο πλεονέκτημα του έναντι του υγραερίου LPG.

Οι χρήσεις του ΦΑ εντοπίζονται στη βιομηχανία, την παραγωγή ηλεκτρισμού, στη θέρμανση, στον εμπορικό και οικιακό τομέα. Η καύση του σε σχέση με αυτή άλλων καυσίμων έχει λιγότερο επιβλαβείς συνέπειες για το περιβάλλον παράγοντας μικρότερες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα για κάθε μονάδα παραγόμενης ενέργειας. Αποτελεί την καθαρότερη πηγή πρωτογενούς ενέργειας μετά τις ανανεώσιμες μορφές. Τα μεγέθη των εκπεμπόμενων ρύπων είναι σαφώς μικρότερα σε σχέση με τα υπόλοιπα συμβατικά καύσιμα, ενώ η βελτίωση του βαθμού απόδοσης μειώνει τη συνολική κατανάλωση καυσίμου περιορίζοντας την ατμοσφαιρική ρύπανση [3].

Όπως παρατηρούμε στο Σχήμα 1.3 η παραγωγή και η κατανάλωση φυσικού αερίου αυξάνονται ανάλογα. Επίσης παρατηρούμε ότι μικρότερη αύξηση παραγωγής – κατανάλωσης φυσικού αερίου είχαμε στην Ευρώπη και την Αμερική σε σχέση με τον υπόλοιπο κόσμο.



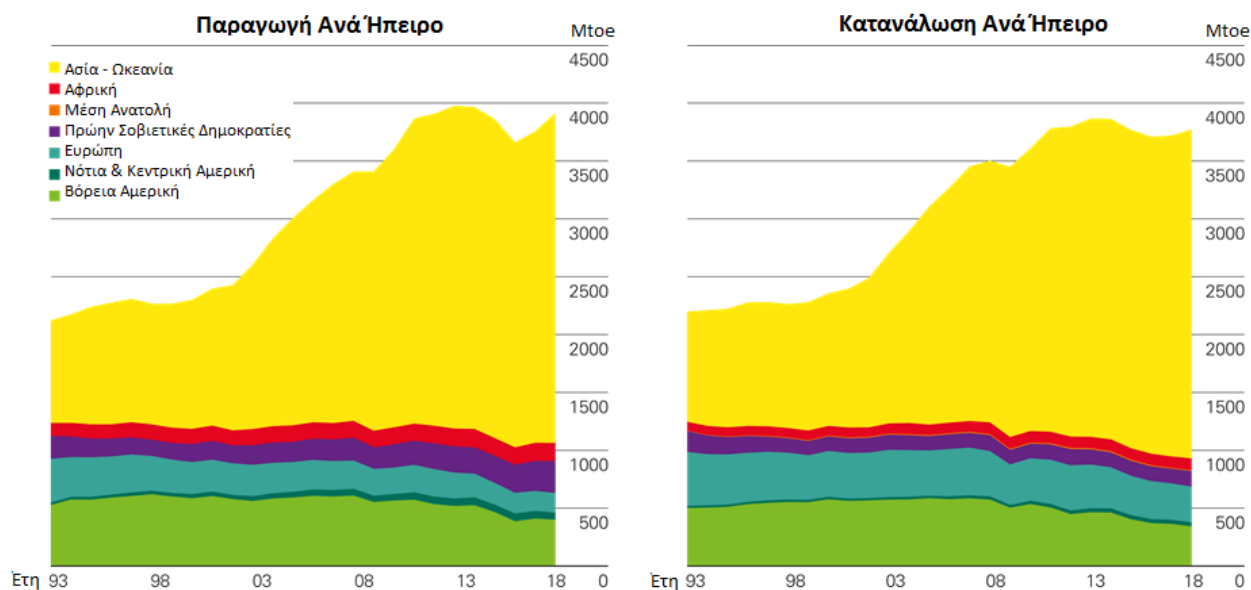
Σχήμα 1.3: Παγκόσμια παραγωγή – κατανάλωση φυσικού αερίου (Πηγή: έκθεση της BP 2019<sup>(1)</sup>)

### 1.2.3 Άνθρακας

Οι **ορυκτοί άνθρακες**, ή αλλιώς **γαιάνθρακες**, βρίσκονται στο υπέδαφος. Σχηματίστηκαν εκεί κατά τη διάρκεια πολλών εκατομμυρίων χρόνων από φυτά, που καταπλακώθηκαν από στρώματα εδάφους μετά από φυσικές καταστροφές. Οι ορυκτοί άνθρακες έχουν πολλές διαφορετικές μορφές. Οι άμορφοι άνθρακες αποτελούν την πιο συνηθισμένη μορφή ορυκτών ανθράκων. Ονομάζονται έτσι, γιατί η διάταξη των ατόμων του άνθρακα που τους αποτελούν είναι τυχαία, δεν έχει συγκεκριμένη μορφή. Η αξιοποίησή τους γίνεται με την καύση, οπότε η χημική τους ενέργεια μετατρέπεται σε μορφές που μπορούμε να αξιοποιήσουμε πιο εύκολα. Τα κοιτάσματα των άμορφων ορυκτών ανθράκων περιέχουν, εκτός από άνθρακα, νερό και διάφορα άλλα συστατικά. Η σύστασή τους εξαρτάται από το χρόνο που παρέμειναν θαμμένα στο υπέδαφος καθώς και από τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Ανάλογα με την περιεκτικότητα σε άνθρακα διακρίνουμε τέσσερις κύριες κατηγορίες ορυκτών ανθράκων: την τύρφη, όταν η περιεκτικότητα σε άνθρακα δεν ξεπερνά το 50%, το λιγνίτη με περιεκτικότητα 50% - 70%, το λιθάνθρακα με περιεκτικότητα 70% - 90% και τον ανθρακίτη με περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 90%.

Ός τις αρχές του 20ού αιώνα η χρήση του ορυκτού άνθρακα ήταν πολύ πιο διαδεδομένη από ό,τι σήμερα. Ορυκτό άνθρακα χρησιμοποιούσαν για τη λειτουργία των ατμομηχανών που κινούσαν τα τρένα, για τη λειτουργία των ατμόπλοιων, αλλά και στις περισσότερες βιομηχανικές μονάδες. Ο ορυκτός άνθρακας έπρεπε, λοιπόν, να μεταφερθεί από τους τόπους εξόρυξης στα μέρη, όπου θα γινόταν η αξιοποίησή του. Η απόσταση αυτή πολλές φορές ήταν μεγάλη. Για τη μεταφορά χρησιμοποιούνταν κυρίως τρένα και πλοία. Σήμερα, ο ορυκτός άνθρακας χρησιμοποιείται κυρίως στα θερμοηλεκτρικά εργοστάσια και σε μικρότερο βαθμό στη βιομηχανία. Για να είναι οικονομικότερη η λειτουργία τους, τα εργοστάσια αυτά κατασκευάζονται πολύ κοντά στους τόπους εξόρυξης του ορυκτού άνθρακα, οπότε η απόσταση μεταφοράς είναι πολύ μικρή. Ο ορυκτός άνθρακας μεταφέρεται ως το εργοστάσιο με ειδικούς ταινιόδρομους.

Η παραγωγή και η κατανάλωση άνθρακα παγκοσμίως μειώνονται κατά τις τελευταίες δυο δεκαετίες με εξαίρεση την Ασία που όχι μόνο δεν μειώθηκαν αλλά αυξήθηκαν ραγδαία (Σχήμα 1.4) [4].



Σχήμα 1.4: Παγκόσμια παραγωγή – κατανάλωση άνθρακα (Πηγή: έκθεση της BP 2019<sup>[1]</sup>)

#### 1.2.4 Πυρηνική & Υδροηλεκτρική Ενέργεια

##### Πυρηνική Ενέργεια

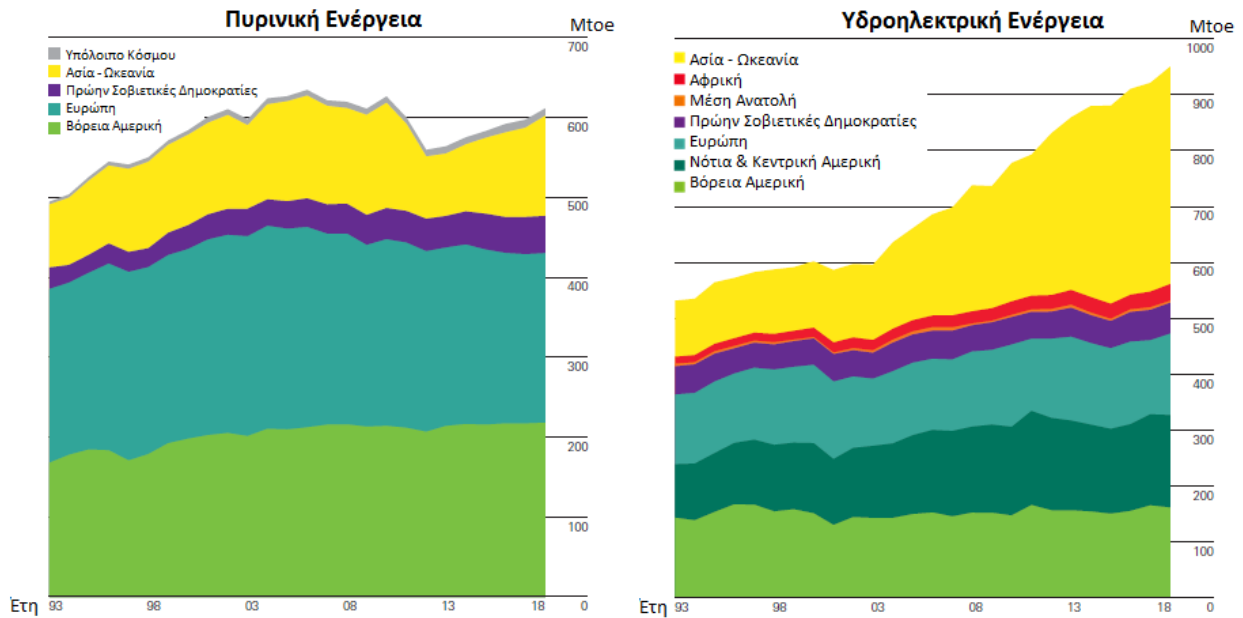
Η ενέργεια που εκλύεται κατά τις πυρηνικές αντιδράσεις. Στην πράξη ο όρος πυρηνική ενέργεια χρησιμοποιείται για να υποδηλώσει την ενέργεια που απελευθερώνεται σε τεράστιες ποσότητες κατά την πυρηνική σχάση, δηλαδή τη διάσπαση ατομικών πυρήνων προς ελαφρότερους, και κατά την πυρηνική σύντηξη, δηλαδή την ένωση πυρήνων για το σχηματισμό βαρύτερων. Μη ελεγχόμενες πυρηνικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα κατά την έκρηξη της ατομικής βόμβας ή της βόμβας υδρογόνου. Ελεγχόμενες πυρηνικές αντιδράσεις χρησιμοποιούνται ως πρωτογενής ενεργειακή πηγή για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και για την παραγωγή μηχανικής ενέργειας μέσω ειδικών κινητήρων. Έως το 1995 οι εφαρμογές των κινητήρων που χρησιμοποιούν πυρηνικά καύσιμα περιορίζονταν στη ναυσιπλοΐα (πολεμικά πλοία, υποβρύχια, παγοθραυστικά, εμπορικά πλοία - σε μικρή όμως κλίμακα), ενώ διεξάγονταν προσπάθειες και για την κατασκευή πυρηνικών πυραυλοκινητήρων. Ωστόσο, πολύ σπουδαιότερη για την παγκόσμια οικονομία είναι η χρήση της πυρηνικής ενέργειας ως πρωτογενούς ενεργειακής πηγής με τη βοήθεια ειδικών διατάξεων που ονομάζονται πυρηνικοί αντιδραστήρες.

##### Υδροηλεκτρική Ενέργεια

Το νερό στη φύση, όταν βρίσκεται σε περιοχές με μεγάλο υψόμετρο, έχει δυναμική ενέργεια η οποία μετατρέπεται σε κινητική όταν το νερό ρέει προς χαμηλότερες περιοχές. Με τα υδροηλεκτρικά έργα (υδροταμιευτήρας, φράγμα, κλειστός αγωγός πτώσεως, υδροστρόβιλος, ηλεκτρογεννήτρια, διώρυγα φυγής) γίνεται δυνατή η εκμετάλλευση της ενέργειας του νερού για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο διοχετεύεται στην κατανάλωση με το ηλεκτρικό δίκτυο. Η μετατροπή της ενέργειας των υδατοπτώσεων με τη χρήση υδραυλικών τουρμπίνων παράγει την υδροηλεκτρική ενέργεια. Η ενέργεια αυτή ταξινομείται σε υδροηλεκτρική ενέργεια μεγάλης και μικρής κλίμακας. Η υδροηλεκτρική ενέργεια μικρής κλίμακας διαφέρει σημαντικά από αυτή της μεγάλης σε ότι αφορά τις επιπτώσεις της στο περιβάλλον. Οι υδροηλεκτρικές

μονάδες μεγάλης κλίμακας απαιτούν τη δημιουργία φραγμάτων και τεράστιων δεξαμενών με σημαντικές επιπτώσεις στο οικοσύστημα και γενικότερα στο άμεσο περιβάλλον [5].

Στο Σχήμα 1.5 παρατηρούμε ότι η συντριπτική πλειοψηφία κατανάλωσης πυρηνικής ενέργειας γίνεται στην Ευρώπη και την Αμερική όπου βρίσκονται και τα περισσότερα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας. Όσον αφορά την υδροηλεκτρική ενέργεια η κατανάλωση έχει αυξηθεί κατακόρυφα στην Ασία ενώ στον υπόλοιπο κόσμο έχει μείνει στάσιμη ή έχει μια μικρή αύξηση.



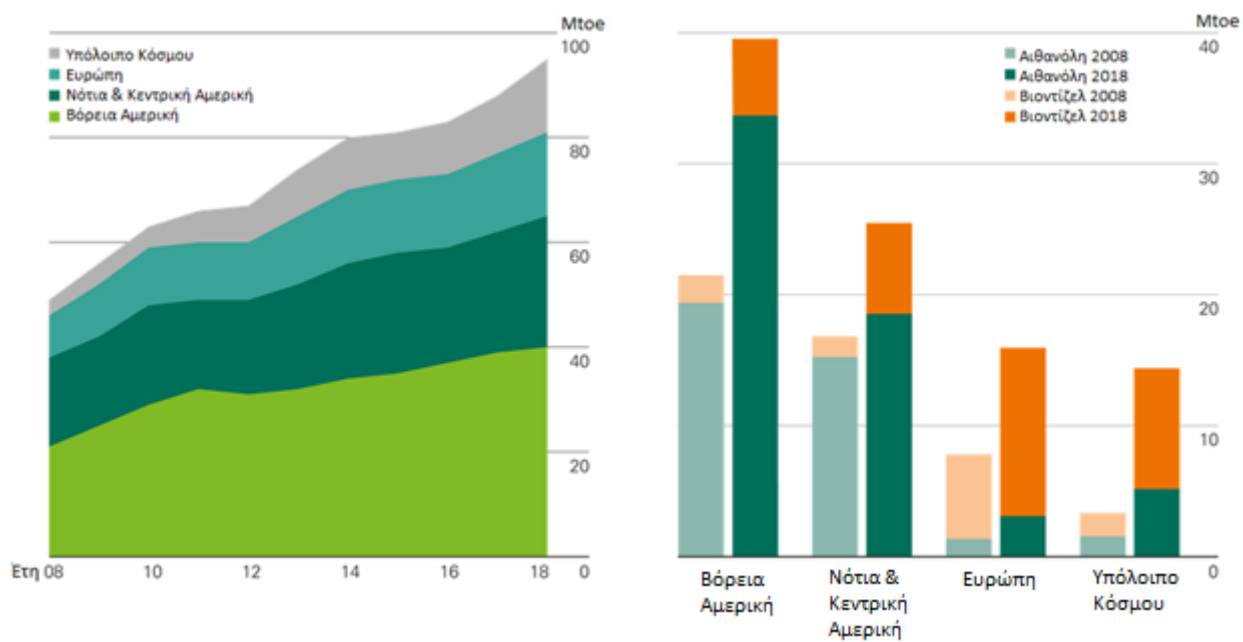
Σχήμα 1.5: Παγκόσμια κατανάλωση πυρηνικής και υδροηλεκτρικής ενέργειας (Πηγή: έκθεση της BP 2019<sup>[1]</sup>)

### 1.2.5 Βιοκαύσιμα

Ως βιοκαύσιμα χαρακτηρίζονται όλα τα στερεά, υγρά και αέρια καύσιμα που προέρχονται και από **βιομάζα** (ενεργειακές καλλιέργειες και υπολείματα/απόβλητα αγροτοβιομηχανικών δραστηριοτήτων ή/και το οργανικό κλάσμα των αστικών απορριμμάτων). Τα πλέον διαδεδομένα είναι:

- α) το **βιοντίζελ** που παράγεται από φυτικά έλαια και ζωικά λίπη με μία διαδικασία που ονομάζεται μετεστεροποίηση. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στους υπάρχοντες πετρελαιοκινητήρες είτε αυτούσιο είτε σε ανάμιξη με το πετρέλαιο κίνησης.
- β) η **βιοαιθανόλη** που παράγεται από φυτά σακχαρούχα, κυτταρινούχα και αμυλούχα με αλκοολική ζύμωση. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ανάμιξη με την βενζίνη στους υπάρχοντες βενζινοκινητήρες μετά από ελάχιστες ή και καθόλου μετατροπές ανάλογα με την περιεκτικότητα του μίγματος.
- γ) το **βιοαέριο** (κυρίως μεθάνιο) που παράγεται από την αναερόβια χώνευση της βιομάζας
- δ) το **βιο-υδρογόνο** που παράγεται κυρίως από τη ζύμωση της βιομάζας
- ε) τα προϊόντα **πυρόλυσης και αεριοποίησης της βιομάζας** [6].

Παρατηρώντας το Σχήμα 1.6 διαπιστώνουμε ότι έχουμε ραγδαία αύξηση στην παραγωγή βιοκαυσίμων με το μεγαλύτερο μερίδιο στην αγορά να το έχει ξεκάθαρα η Βόρεια Αμερική.



Σχήμα 1.6: Παγκόσμια παραγωγή βιοκαυσίμων (Πηγή: έκθεση της BP 2019<sup>[1]</sup>)

## 2. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ

### 2.1 Εισαγωγή - Στόχος Κεφαλαίου

Σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι η σύντομη παρουσίαση της κατάστασης των ενεργειακών θεμάτων και ειδικότερα της ηλεκτροπαραγωγής στην Ευρωπαϊκή Ένωση αλλά και στην Ελλάδα ώστε να καταδειχτεί η αναγκαιότητα αξιοποίησης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) προς αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων τόσο ώστε να συμβάλλουν στη μείωση των εκπομπών των αερίων θερμοκηπίου όσο και στη βιώσιμη ανάπτυξη των εθνικών οικονομιών.

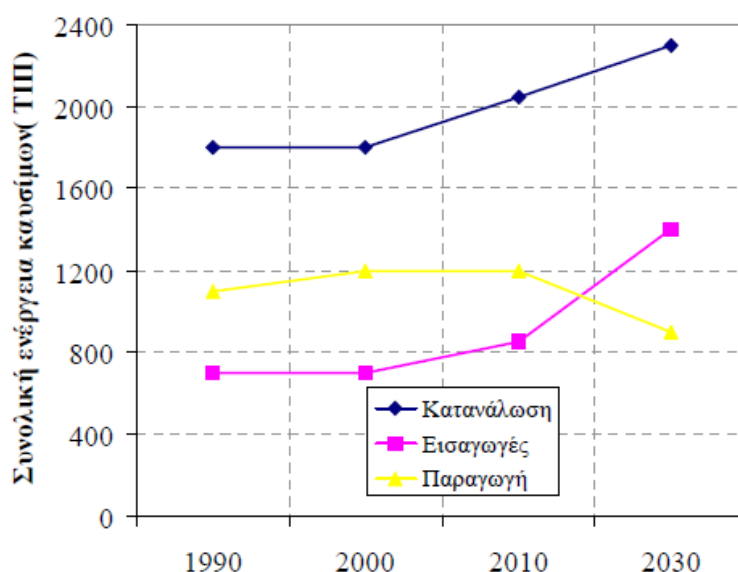
Δίνονται οι παρακάτω ορισμοί βάσει της Οδηγίας 2001/77/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 27<sup>ης</sup> Σεπτεμβρίου 2001 για την προαγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από ΑΠΕ στην εσωτερική αγορά ηλεκτρικής ενέργειας [7]:

α) «Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας» είναι οι μη ορυκτές πηγές ενέργειας (αιολική, ηλιακή και γεωθερμική ενέργεια, ενέργεια κυμάτων, παλιρροϊκή ενέργεια, υδραυλική ενέργεια, βιομάζα, αέρια εκλυόμενα από χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, από εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού και λοιπά βιοαέρια).

β) «Βιομάζα» είναι το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των προϊόντων, αποβλήτων και υπολειμμάτων που προέρχονται από τη γεωργία (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και ζωικών υλικών), τη δασοκομία και τις συναφείς βιομηχανίες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων.

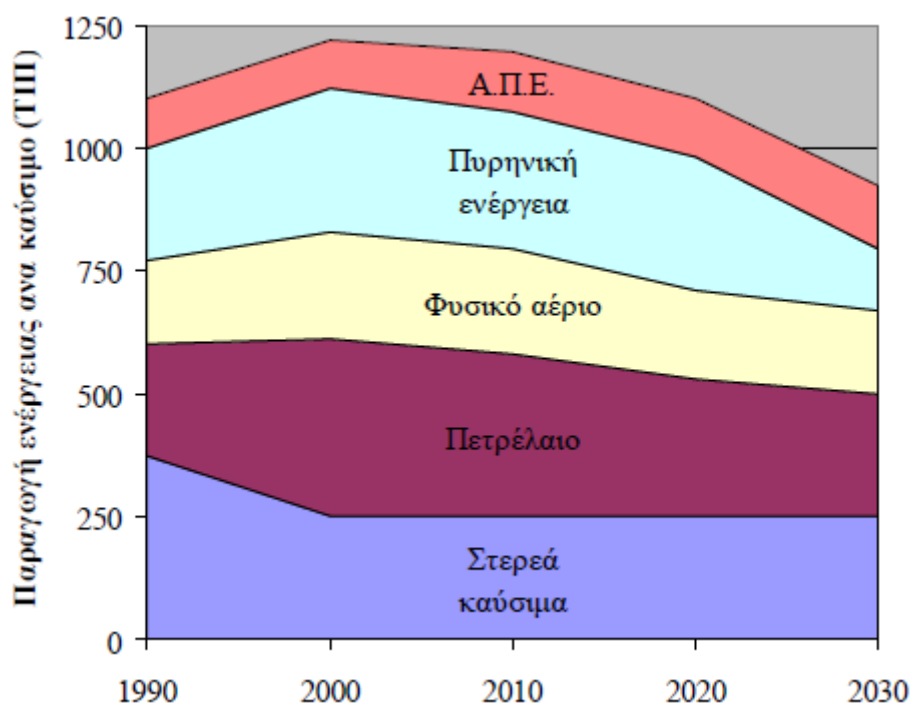
### 2.2 Η ενεργειακή κατάσταση στην Ευρωπαϊκή Ένωση και η αναγκαιότητα αξιοποίησης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας

Η εξάρτηση της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ε.Ε.) από εισαγόμενα ορυκτά καύσιμα κυμαίνεται σήμερα στο 50% και αναμένεται να φθάσει το 70% μέχρι το έτος 2030 [8] (Σχήμα 2.1).



Σχήμα 2.1: Χρονική εξέλιξη του ενεργειακού ισοζυγίου στην ΕΕ σε τόνους ισοδύναμου πετρελαίου (ΤΗΠ)[8]





Σχήμα 2.2: Χρονική εξέλιξη της κατανομής των πρωτογενών πηγών για την παραγωγή ενέργειας στην Ε.Ε. σε τόνους ισοδύναμου πετρελαίου (ΤΙΠ) [8].

Η διαθέσιμη ενέργεια ανά πρωτογενή πηγή ενέργειας στην Ε.Ε. φαίνεται στο Σχήμα 2.2. Η ενεργειακή κρίση της δεκαετίας του 1970, η οποία ήταν κατά βάση πετρελαϊκή, ανέδειξε τις μεγάλες συνέπειες της αστάθειας των τιμών και των ποσοτήτων του πετρελαίου που εισάγονταν προς τις Ευρωπαϊκές χώρες, τόσο στο οικονομικό όσο και στο κοινωνικό επίπεδο, ενώ παράλληλα έφερε στη συνείδηση της κοινής γνώμης την πραγματικότητα της εξάντλησης των ορυκτών καυσίμων. Το εν γένει φτωχό σε ορυκτά καύσιμα υπέδαφος δεν μπορεί να καλύψει την ολοένα αυξανόμενη ενεργειακή ζήτηση που οφείλεται στη βιομηχανική ανάπτυξη της Ευρώπης, γεγονός που την καθιστά ευάλωτη σε μια πιθανή μελλοντική ενεργειακή κρίση.

Η ανάπτυξη του βιοτικού επιπέδου είναι συνυφασμένη με την αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας η οποία σε παγκόσμιο επίπεδο αυξάνεται ταχύτατα – κατά 15% στη δεκαετία 1990-2000, ενώ αναμένεται ακόμα ταχύτερη αύξηση μέχρι το 2020. Ο εκβιομηχανισμός και η διαρκής αύξηση του πληθυσμού σε συνδυασμό με την αλόγιστη κατανάλωση ορυκτών καυσίμων έχουν προκαλέσει την υπέρμετρη και διαρκώς αυξανόμενη έκλυση  $\text{CO}_2$ , που αποδίδεται κυρίως στον ενεργειακό τομέα. Σαν αποτέλεσμα η συγκέντρωση των αερίων που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα του πλανήτη έχει αυξηθεί κατά 30% (ειδικότερα για το  $\text{CO}_2$  από 280 σε >400 ppm) από το 1860 μέχρι σήμερα [8]. Η αναγκαιότητα μείωσης των ανθρωπογενών πηγών  $\text{CO}_2$  με τη χρήση ΑΠΕ και την εξοικονόμηση ενέργειας με τρόπο που να διασφαλίζεται η βιώσιμη ανάπτυξη γίνεται περισσότερο επιτακτική λαμβάνοντας υπόψη πως τις δεκαετίες που έρχονται οι ανερχόμενες οικονομίες χωρών όπως η Κίνα και η Ινδία, με πλούσιο σε ορυκτά καύσιμα υπέδαφος, στις οποίες ζει ο μισός πληθυσμός της γης, θα αναπτυχθούν ραγδαία και η ετήσια κατά κεφαλήν ενεργειακή κατανάλωση σε αυτές θα προσεγγίσει τα Ευρωπαϊκά επίπεδα. Στην Ε.Ε. η ανάπτυξη τεχνολογιών αξιοποίησης των ΑΠΕ μπορεί να δημιουργήσει ένα πολύ μεγάλο εξαγωγικό δυναμικό προς τις χώρες αυτές [9]. Το ίδιο το φαινόμενο του θερμοκηπίου, το οποίο έχει αποδειχθεί επιστημονικά και έχει αμφισβητηθεί επίσης λόγω οικονομικών συμφερόντων των βιομηχανιών που στηρίζονται στην αξιοποίηση των ορυκτών καυσίμων, έχει εξηγηθεί από τον Σουηδό φυσικό Svante Arrhenius (1859 – 1927).



Η αύξηση των συγκεντρώσεων αερίων όπως το CO<sub>2</sub> συμβάλει στην εκθετική αύξηση της έντασης του φαινομένου, με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας σε επίπεδα ανώτερα από αυτά που θα επικρατούσαν στην ατμόσφαιρα χωρίς τον ανθρώπινο παράγοντα. Ποσότητες άνθρακα εκλύονται στην ατμόσφαιρα ως διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) σε ρυθμούς πολύ μεγαλύτερους από τους φυσικούς ρυθμούς απομάκρυνσής του προς τους ωκεανούς και το υπέδαφος. Συνέπειες του φαινομένου είναι:

- Μετατόπιση των κλιματικών ζωνών
- Απειλή των δασικών εκτάσεων στις εύκρατες περιοχές
- Ακραία καιρικά φαινόμενα
- Αύξηση του επιπέδου της θάλασσας με κάλυψη της στεριάς
- Μεταβολή των θαλάσσιων ρευμάτων (αν αυτό συμβεί στο ρεύμα του κόλπου –Golf stream-θα οδηγήσει στην πτώση της θερμοκρασίας στις Ευρωπαϊκές ακτές κατά μερικούς βαθμούς Κελσίου)
- Περαιτέρω επιδείνωση του φαινομένου λόγω εξάτμισης ελωδών περιοχών εξαιτίας της αύξησης της θερμοκρασίας, το οποίο θα προκαλέσει περαιτέρω έκλυση μεθανίου από π.χ. έλη, βαλτώδεις περιοχές, χωματερές, γεγονός που θα προκαλέσει με τη σειρά του αύξηση του φαινομένου του θερμοκηπίου σε πολύ μεγαλύτερη ένταση.

Παράλληλα με τις δράσεις που απορρέουν από τις περιβαλλοντικές ανησυχίες, οι προτεραιότητες της ενεργειακής πολιτικής της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι η αντιμετώπιση της αυξανόμενης εξάρτησής της από εισαγωγές καυσίμων και η βιώσιμη ανάπτυξη της οικονομίας των κρατών μελών της. Αυτός ο προβληματισμός είναι το αντικείμενο της Πράσινης Βίβλου για την Εξασφάλιση του Ενεργειακού Εφοδιασμού (2000) [8].

Τα κύρια χαρακτηριστικά των σημερινών ενεργειακών συστημάτων είναι ο συγκεντρωτισμός και η στήριξη του ηλεκτρικού δικτύου από μεγάλες μονάδες που χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα. Αυτές πριν από μερικά χρόνια ανήκαν σε κρατικές επιχειρήσεις ενώ μετά την απελευθέρωση της παραγωγής ενέργειας μετατράπηκαν σε συγκεντρωτικού χαρακτήρα ιδιωτικές επιχειρήσεις. Αντίθετα οι τεχνολογίες αξιοποίησης ΑΠΕ, λόγω της φύσης τους και της αδυναμίας αποθήκευσής τους (ηλιακή, αιολική, γεωθερμική) ή της μεταφοράς τους σε μακρινές αποστάσεις λόγω κόστους (βιομάζα), προορίζονται για αποκεντρωμένες (τοπικές) εφαρμογές. Ο χαρακτήρας αυτός των τεχνολογιών ΑΠΕ βοηθά στην ανάπτυξη των τοπικών οικονομιών και των μικρομεσαίων επιχειρήσεων αλλά είναι δύσκολο σε πρώιμο στάδιο να υπερκεράσει τη σημερινή κατάσταση ηλεκτροπαραγωγής από συμβατικά καύσιμα. Αυτό σταδιακά μεταβάλλεται καθώς οι προτεραιότητες της ενεργειακής πολιτικής της Ε.Ε. σε συνδυασμό με την απελευθέρωση της ενεργειακής αγοράς και την ανάγκη για υψηλής ποιότητας υπηρεσίες διαμορφώνουν σταδιακά μια νέα δομή της αγοράς ενέργειας, της οποίας βασικό χαρακτηριστικό θα είναι και η ενσωμάτωση της λειτουργίας αποκεντρωμένων μονάδων ΑΠΕ [9].

## **2.3 Πολιτικές ρυθμίσεις για την αύξηση της χρήσης των ΑΠΕ στην Ε.Ε. και στην Ελλάδα**

Σε συνέχεια της Λευκής Βίβλου του 1997 για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (COM(1997)0599) [8], η Ε.Ε. έθεσε ως στόχο την κάλυψη του 12% της κατανάλωσης ενέργειας και του 22,1% της κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας με ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές (ΑΠΕ) έως το 2010, με ενδεικτικούς στόχους για κάθε κράτος μέλος που ορίζονται στην οδηγία 2001/77/ΕΚ [7]. Η έλλειψη προόδου στην επίτευξη των στόχων του 2010 οδήγησε στην έγκριση πληρέστερου νομοθετικού πλαισίου.

Η υφιστάμενη οδηγία για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, η οποία εγκρίθηκε στο πλαίσιο διαδικασίας συναπόφασης στις 23 Απριλίου 2009 (οδηγία 2009/28/ΕΚ [8], για την κατάργηση των οδηγιών 2001/77/ΕΚ και 2003/30/ΕΚ) ορίζει ότι το υποχρεωτικό μερίδιο 20% της κατανάλωσης ενέργειας στην ΕΕ πρέπει, έως το 2020, να καλύπτεται από ΑΠΕ. Παράλληλα, όλα τα κράτη μέλη πρέπει να καλύπτουν το 10% των καυσίμων μεταφορών τους από ΑΠΕ έως το 2020. Η οδηγία προσδιορίζει επίσης διάφορους μηχανισμούς που μπορούν να εφαρμόσουν τα κράτη μέλη για να επιτύχουν τους στόχους τους (καθεστώτα στήριξης, εγγυήσεις προέλευσης, κοινά έργα, συνεργασία μεταξύ κρατών μελών και τρίτων χωρών), καθώς και κριτήρια βιωσιμότητας για τα βιοκαύσιμα.

Η οδηγία προσδιορίζει εθνικούς στόχους για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας για κάθε χώρα, λαμβάνοντας υπόψη το σημείο εκκίνησης και το συνολικό δυναμικό για ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Οι στόχοι αυτοί κυμαίνονται από 10% στη Μάλτα έως 49% στη Σουηδία. Οι χώρες της Ε.Ε. καθορίζουν τον τρόπο με τον οποίο σκοπεύουν να επιτύχουν αυτούς τους στόχους και τον γενικό χάρτη πορείας για την πολιτική τους για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας στα εθνικά σχέδια δράσης για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η πρόοδος προς την επίτευξη των εθνικών στόχων μετράται κάθε δύο χρόνια όταν οι χώρες της Ε.Ε. δημοσιεύουν εθνικές εκθέσεις προόδου για την ανανεώσιμη ενέργεια.

Η Κομισιόν (Ευρωπαϊκή Επιτροπή), στην ανακοίνωσή της με ημερομηνία 6 Ιουνίου 2012 με τίτλο: «Ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές: σημαντικός παράγοντας στην ευρωπαϊκή αγορά ενέργειας» (COM(2012)0271) [8], προσδιόρισε τους τομείς στους οποίους οι προσπάθειες θα πρέπει να ενταθούν από τώρα έως το 2020, προκειμένου η παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στην Ε.Ε. να εξακολουθήσει να αυξάνεται έως το 2030 και εφεξής. Τον Νοέμβριο του 2013, η Κομισιόν, προσέφερε περαιτέρω καθοδήγηση για τα καθεστώτα στήριξης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και για τη χρήση μηχανισμών συνεργασίας για την επίτευξη των στόχων για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας με χαμηλό κόστος (COM(2013)7243) [8]. Ανακοινώθηκε η πλήρης αναθεώρηση των επιδοτήσεων που μπορούν να προσφέρουν τα κράτη μέλη στον τομέα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με προτίμηση στην προκήρυξη διαγωνισμών, τις πριμοδοτήσεις τροφοδότησης και τις υποχρεώσεις τήρησης ποσοστώσεων στα συνήθη τιμολόγια τροφοδότησης. Οι κατευθυντήριες γραμμές σχετικά με τις κρατικές ενισχύσεις για την προστασία του περιβάλλοντος και της ενέργειας 2014-2020 (Ανακοίνωση Κομισιόν 2014/C 200/01) διαμορφώνουν περαιτέρω το νέο πλαίσιο για τα καθεστώτα στήριξης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας [8].

Η Ε.Ε. έχει αρχίσει να ετοιμάζεται για το διάστημα μετά το 2020, προκειμένου να προσφέρει έγκαιρα στους επενδυτές σαφήνεια όσον αφορά την πολιτική για το καθεστώς που θα ισχύσει μετά το 2020. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη μακροπρόθεσμη στρατηγική της Κομισιόν όπως εκτίθεται στον «Ενεργειακό χάρτη πορείας για το 2050» (COM(2011)0885) [8]. Τα σενάρια που περιλαμβάνει ο οδικός χάρτης, για την

απομάκρυνση του ενεργειακού τομέα από τον άνθρακα, προβλέπουν την επίτευξη μεριδίου ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές τουλάχιστον 30% ως το 2030. Ωστόσο, ο οδικός χάρτης προβλέπει επίσης ότι η ανάπτυξη του τομέα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας θα σημειώσει κάμψη μετά το 2020, αν δεν υπάρξει περαιτέρω καινοτομία. Μετά τη δημοσίευση, τον Μάρτιο του 2013, Πράσινης Βίβλου με τίτλο «Πλαίσιο για τις πολιτικές που αφορούν το κλίμα και την ενέργεια με χρονικό ορίζοντα το έτος 2030» (COM(2013)0169) [8], η Κομισιόν πρότεινε, σε ανακοίνωσή της με ημερομηνία 22 Ιανουαρίου 2014 με τίτλο «Πλαίσιο πολιτικής για την ενέργεια κατά την περίοδο από το 2020 έως το 2030» (COM(2014)0015) [8], να μην ανανεωθούν οι δεσμευτικοί εθνικοί στόχοι για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μετά το 2020. Υποχρεωτικός στόχος — το 27% της κατανάλωσης ενέργειας να προέρχεται από ΑΠΕ — προτείνεται μόνο σε επίπεδο Ε.Ε. Η Κομισιόν αναμένει ότι οι δεσμευτικοί εθνικοί στόχοι για τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου θα ευνοήσουν την ανάπτυξη στον τομέα της ενέργειας. Αυτή η αλλαγή προσανατολισμού προκάλεσε έντονες συζητήσεις με το Συμβούλιο και το Κοινοβούλιο.

Στις 30 Νοεμβρίου 2016, Κομισιόν εξέδωσε δέσμη νομοθετικών μέτρων με τίτλο «Καθαρή ενέργεια για όλους τους Ευρωπαίους» (COM(2016)0860) ως μέρος της ευρύτερης στρατηγικής για την Ενεργειακή Ένωση (COM(2015)0080) [8]. Η δέσμη αυτή περιλαμβάνει πρόταση για αναδιτύπωση της οδηγίας για την προώθηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) (αναδιτύπωση 2016/0382) ώστε να καταστεί η Ε.Ε. παγκόσμιος ηγέτης στον τομέα των ΑΠΕ και να εξασφαλιστεί ότι θα επιτευχθεί ο στόχος να φτάσει έως το 2030 το μερίδιο των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας τουλάχιστον στο 27% του συνολικού ποσού ενέργειας που καταναλώνεται στην Ε.Ε [8]. Η πρόταση της Κομισιόν για μια νέα οδηγία προωθεί επίσης τη χρήση ενέργειας από ΑΠΕ και αποσκοπεί σε δράσεις σε έξι διαφορετικούς τομείς:

- περαιτέρω ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στον τομέα της ηλεκτρικής ενέργειας·
- ενσωμάτωση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην παροχή θέρμανσης και ψύξης·
- απαλλαγή από τις ανθρακούχες εκπομπές και διαφοροποίηση στον τομέα των μεταφορών (με στόχο για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας για το 2030 τουλάχιστον το 14% της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας στον τομέα των μεταφορών)·
- ενημέρωση των πελατών και ενίσχυση των δυνατοτήτων τους·
- ενίσχυση των κριτηρίων βιωσιμότητας της Ε.Ε. για τη βιοενέργεια·
- εξασφάλιση της επίτευξης του δεσμευτικού σε επίπεδο Ε.Ε. στόχου με τρόπο έγκαιρο και αποδοτικό από άποψη κόστους.

Η πρόταση αναδιτύπωσης της οδηγίας για την προώθηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως τροποποιήθηκε από τις Επιτροπές ITRE και ENVI, συμφωνήθηκε προσωρινά στις 14 Ιουνίου 2018. Η συμφωνία όριζε δεσμευτικό στόχο 32% για τις ΑΠΕ από την Ε.Ε. έως το 2030. Όσον αφορά τον τομέα των μεταφορών, ο στόχος αυτός ορίστηκε σε 14% για τις ΑΠΕ έως το 2030, με μερίδιο 3,5% των προηγμένων βιοκαυσίμων και του βιοαερίου (1% έως το 2025). Επιπλέον, θεσπίστηκε ανώτατο όριο 7% στα βιοκαύσιμα πρώτης γενεάς στις οδικές και σιδηροδρομικές μεταφορές ενώ σχεδιάζεται η σταδιακή κατάργηση της χρήσης φοινικελαίου (και άλλων βιοκαυσίμων που βασίζονται σε εδώδιμα φυτά, τα οποία αυξάνουν τις εκπομπές CO<sub>2</sub>) έως το 2030 μέσω ενός συστήματος πιστοποίησης. Τα δικαιώματα των καταναλωτών για ιδιοκατανάλωση ενέργειας από ΑΠΕ έχουν ενισχυθεί, η αρχή «προτεραιότητα στην ενεργειακή απόδοση» πρόκειται να αποτελέσει κατευθυντήρια γραμμή και έχει εισαχθεί μια ενδεικτική ετήσια αύξηση της τάξης του 1,3% για τις ΑΠΕ στον τομέα της θέρμανσης και της ψύξης. Το

Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και το Συμβούλιο ενέκριναν επίσημα το κείμενο τον Δεκέμβριο του 2018.

Η Ελλάδα, που έχει δεσμευτεί και αυτή ως κράτος μέλος της Ε.Ε., ήταν υποχρεωμένη να καθορίσει με σαφήνεια τον τρόπο επίτευξης των στόχων αυτών. Οπότε, έχουν γίνει μεγάλες αλλαγές στον τομέα της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές με διάφορους νόμους, οι οποίοι απλοποιούν σε μεγάλο βαθμό τις διαδικασίες αδειοδότησης για ηλεκτροπαραγωγή. Με άλλα λόγια, το θεσμικό πλαίσιο για την ανάπτυξη των εφαρμογών της βιομάζας στην παραγωγή ενέργειας είναι ευνοϊκό. Ο αναπτυξιακός νόμος, που ισχύει, προβλέπει ικανοποιητικές επιδοτήσεις στις περιπτώσεις που η βιομάζα χρησιμοποιείται για παραγωγή ενέργειας, ενώ οι διαδικασίες πώλησης της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από βιομάζα στη ΔΕΗ, ρυθμίζονται από το Νόμο 2244/94 [7]. Με την Υπ. Απ. 8295/95 ρυθμίζονται διάφορα θέματα αδειοδότησεων κ.ά. Ακόμα, το Υπουργείο Ανάπτυξης με το επιχειρησιακό πρόγραμμα Ενέργειας χρηματοδότησε πολλές επενδύσεις στον τομέα της αξιοποίησης των Α. Π. Ε. και βεβαίως της βιομάζας. Από το Υπουργείο Γεωργίας παρέχονται επίσης επιδοτήσεις για τις εφαρμογές της βιομάζας (αλλά και άλλων Α.Π.Ε.) στη θέρμανση θερμοκηπίων. Τέλος, με μια άλλη εγκύκλιο, το Υπουργείο Γεωργίας χορηγεί επίσης ενισχύσεις για την επεξεργασία αποβλήτων κτηνοτροφικών εκμεταλλεύσεων, μεταξύ των οποίων περιλαμβάνεται και η αναερόβια χώνευση τους [7].

Η Ευρωπαϊκή Ένωση επίσης χορηγεί ενισχύσεις για την εφαρμογή των Α.Π.Ε. και βεβαίως της βιομάζας, μέσω διαφόρων προγραμμάτων που αφορούν έρευνα και ανάπτυξη, πιλοτικές εφαρμογές, ενημέρωση και διδασκαλία κ.ά

Στο πλαίσιο υιοθέτησης συγκεκριμένων αναπτυξιακών και περιβαλλοντικών πολιτικών, η Ελληνική κυβέρνηση, με το Νόμο 3851/2010 (τροποποίηση του νόμου 3468/2006, ΦΕΚ Α' /27.06.2006) προχώρησε στην αύξηση του εθνικού στόχου συμμετοχής των ΑΠΕ στην τελική κατανάλωση ενέργειας στο 20%, ο οποίος και εξειδικεύεται σε [7]:

- 40 % συμμετοχή των ΑΠΕ στην ηλεκτροπαραγωγή,
- 20 % σε ανάγκες θέρμανσης-ψύξης και
- 10 % στις μεταφορές.

Σύμφωνα με το ν. 3851/2010, η άδεια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας χορηγείται από τη ΡΑΕ και απαλλάσσονται από τη χορήγηση άδειας παραγωγής έργα γεωθερμίας μέχρι 0,5 MW, βιομάζας μέχρι 1MW, φωτοβολταϊκά ή ηλιοθερμικά μέχρι 1MW, αιολικά μέχρι 100kW, ΜΥΗΕ μέχρι 50kW [7].

## **2.4 Διαθεσιμότητα βιομάζας για παραγωγή ενέργειας**

Η βιομάζα αποτελεί την ανανεώσιμη πηγή ενέργειας με το μεγαλύτερο δυναμικό διείσδυσης στην αγορά ενέργειας βραχυπρόθεσμα και μεσοπρόθεσμα. Αν και η καύση αυτής ή των προϊόντων της παράγει CO<sub>2</sub>, όπως όλα τα συμβατικά καύσιμα, θεωρείται ανανεώσιμη πηγή διότι απορροφά την ίδια ποσότητα CO<sub>2</sub> κατά την ανάπτυξή της και έτσι δε διαταράσσει το φυσικό κύκλο ζωής του CO<sub>2</sub>.

Επιπλέον το οργανικό κλάσμα των υλικών που χαρακτηρίζονται ως απορρίμματα κατά τη φυσική αποικοδόμησή της εκλύουν μεθάνιο που αποτελεί ένα πολύ πιο ισχυρό αέριο του θερμοκηπίου σε σχέση με το CO<sub>2</sub>. Αν αυτά τα απορρίμματα δεν μπορούν να

επαναχρησιμοποιηθούν ή να ανακυκλωθούν τότε η χρήση τους για παραγωγή ενέργειας είναι η καλύτερη λύση.

Το μεγαλύτερο μέρος της διαθέσιμης ενέργειας από βιομάζα στην Ε.Ε. αξιοποιείται για θέρμανση οικιών ή τηλεθέρμανση. Το ποσοστό συμμετοχής της πρωτογενούς ενέργειας για θέρμανση στην Ε.Ε. είναι σήμερα ~84% ενώ για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ~16%. Οι Σκανδιναβικές χώρες (Σουηδία και Φινλανδία) παραδοσιακά αξιοποιούν το δυναμικό των δασικών υπολειμμάτων τους και σχετικά με τον πληθυσμό τους είναι πρωτοπόρες στην αξιοποίηση βιομάζας καθώς η Φινλανδία καλύπτει έτσι το 50% των θερμικών και το 20% των αναγκών σε πρωτογενή κατανάλωσης ενέργειας των 5 εκατ. κατοίκων της. Στα περισσότερα νέα κράτη - μέλη υπάρχει σημαντικό δυναμικό βιομάζας τόσο για ηλεκτροπαραγωγή όσο και για παραγωγή θερμότητας. Αυτό ισχύει ιδίως για το μεγάλο ανεκμετάλλευτο δυναμικό ηλεκτροπαραγωγής στην Ουγγαρία, τη Δημοκρατία της Τσεχίας, τη Σλοβακία, τη Λετονία, τη Λιθουανία και την Εσθονία.

Η Ε.Ε. δείχνει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και για τα υγρά βιοκαύσιμα [8] καθώς εκπέμπονται 40 - 80% λιγότερα αέρια του θερμοκηπίου από ότι με τα συμβατικά καύσιμα κατά τη χρήση τους. Τα υγρά βιοκαύσιμα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν κατά βάση στο βιοντίζελ (70 - 80% των οποίων προέρχεται από φυτικά έλαια όπως ηλιέλαιο και έλαιο ελαιοκράμβης) και στην βιοαιθανόλη που προέρχεται από ζυμώσεις σακχάρων φυτών όπως το σόργο. Το βιοντίζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί μαζί με το κοινό ντίζελ χωρίς προβλήματα σε ποσοστό μέχρι 5 %. Η βιοαιθανόλη από την άλλη μπορεί να αναμιχθεί με τη βενζίνη σε ποσοστό έως και 15% χωρίς να απαιτείται τροποποίηση στον κινητήρα.

Οι κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούν στη χώρα μας ευνοούν την ύπαρξη μεγάλης ποικιλίας γεωργικών και δασικών προϊόντων και κατ' επέκταση υπολειμμάτων, καθώς και ενεργειακών καλλιεργειών υψηλής απόδοσης. Σε συνδυασμό με το υψηλό ποσοστό των αγροτών στη χώρα μας, η ανάπτυξη μιας «βιομηχανίας βιομάζας» θα μπορούσε να συμβάλλει θετικά στην εξέλιξη της γεωργικής πολιτικής της Ελλάδας. Δεδομένου ότι θα μειωθούν καλλιέργειες όπως το βαμβάκι και τα ζαχαρότευτλα, στη θέση τους θα μπορούσαν να καλλιεργηθούν φυτά που θα αποδίδουν αντίστοιχο εισόδημα.

Τα είδη βιομάζας που εξετάζονται για εφαρμογές παραγωγής ενέργειας και συναντώνται στην Ελλάδα περιλαμβάνουν γεωργικά (σιτηρά, ρύζι, αραβόσιτος, βαμβάκι, καπνός, ζαχαρότευτλα, ηλίανθος, αμπέλια, ροδακινιές, ελιές, πορτοκαλιές, λεμονιές, μανταρινιές, αμυγδαλιές, αχλαδιές, μηλιές, βερικοκιές, κερασιές), δασικά, αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα (αλευροβιομηχανίες, ορυζόμυλοι, εκκοκκιστήρια βαμβακιού, ξηραντήρια αραβοσίτου, βιομηχανίες μεταποίησης φρούτων, βιομηχανίες ζάχαρης, οινοποιεία, σπορελαιουργεία, μονάδες επεξεργασίας σταφίδας, βρώσιμης ελιάς, σπαστήρια αμυγδάλων, ελαιουργεία, πυρηνελαιουργεία), ζωικά υπολείμματα, και ενεργειακές καλλιέργειες, δηλαδή καλλιέργειες που πραγματοποιούνται αποκλειστικά με σκοπό την παραγωγή βιομάζας για παραγωγή ενέργειας και άλλων προϊόντων όπως χημικά και υγρά καύσιμα. Τέτοιες καλλιέργειες είναι το γλυκό και κυτταρινούχο σόργο, το καλάμι, η αγριαγκινάρα, ο μίσχανθος, ο ευκάλυπτος και η ψευδοακακία [7,8].

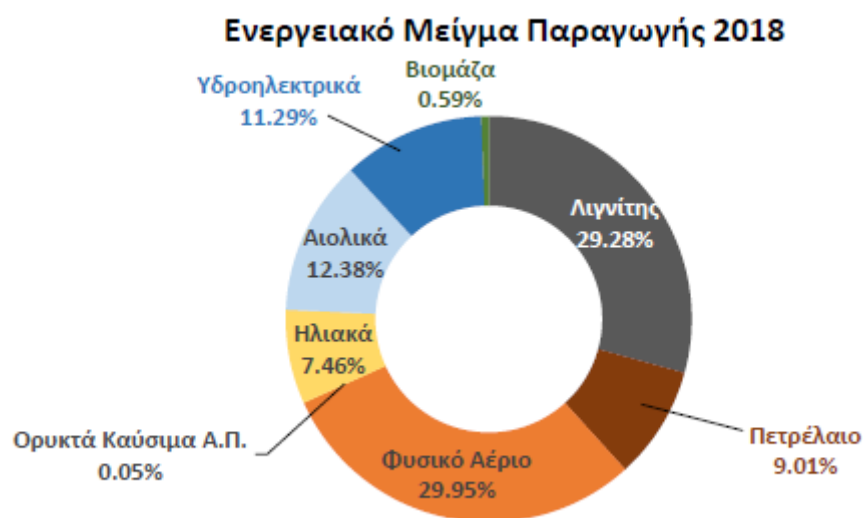
Η ετήσια παραγωγή υπολειμμάτων το χρόνο εκτιμάται σε 9.278.000 ξηρούς τόνους, από τους οποίους οι 5.470.000 ξηροί τόνοι αναφέρονται σε φυλλώδη υπολείμματα, 3.111.000 ξηροί τόνοι αναφέρονται σε καρπούς, 423.000 ξηροί τόνοι είναι υπολείμματα ελιάς και 132.000 ξηροί τόνοι προέρχονται από υπολείμματα εκκοκκιστηρίων βάμβακος [8].

Από τα σημαντικότερα υπολείμματα στην Ελλάδα, από την άποψη της ποιότητας των καυσίμων και της ποσότητας, είναι το πυρηνόξυλο. Το πυρηνόξυλο είναι το στερεό υπόλειμμα που παράγεται κατά την εξαγωγή του πυρηνέλαιου με βιομηχανικό διαλύτη «εξάνιο» από την υγρή

πυρήνα των ελαιοτριβείων. Εντούτοις το πυρηνόξυλο δεν χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στην Ελλάδα επειδή πωλείται αμέσως κυρίως σε αγρότες για τη θέρμανση θερμοκηπίων, ή σε βιομηχανίες για παραγωγή ζεστού νερού και ατμού.

## 2.5 Σημερινή κατάσταση και εφαρμογές αξιοποίησης βιομάζας στην Ελλάδα

Σήμερα, η εγκατεστημένη ισχύς ενέργειας στην Ελλάδα βασίζεται σχεδόν αποκλειστικά σε ρυπογόνα συμβατικά καύσιμα όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.3. Παράλληλα, αν και η διείσδυση του φυσικού αερίου παρουσίασε σημαντική πρόοδο τα τελευταία χρόνια, εξακολουθεί να αφορά μόνο σε ένα μικρό μερίδιο της συνολικής εγκατεστημένης ισχύς και να βρίσκεται μακριά από τον Ευρωπαϊκό μέσο όρο. Επίσης, ενώ η διείσδυση των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ) παρουσίασε αξιοσημείωτη αύξηση την τελευταία δεκαετία, μέσω της εφαρμογής ισχυρών μέτρων πολιτικής. Αν και στην αρχή της παρούσας δεκαετίας οι εφαρμογές των ΑΠΕ παρουσίασαν υψηλούς ρυθμούς, εν συνεχεία σημείωσαν ύφεση. Υπάρχουν σημαντικά περιθώρια βελτίωσης του θεσμικού πλαισίου και ανάγκη ενίσχυσης των σχετικών υποδομών για την πρόσβαση και σύνδεση των ΑΠΕ και διασφάλιση της ασφαλούς λειτουργίας του εθνικού ενεργειακού συστήματος σε συνθήκες υψηλής διείσδυσης ΑΠΕ [10].



Σχήμα 2.3: Ενεργειακό Μείγμα Παραγωγής για την Ελλάδα το 2018 [10]

Όπως είναι φανερό, η Ελλάδα έχει καθυστερήσει σημαντικά και στην αξιοποίηση του πλούσιου δυναμικού βιομάζας που διαθέτει. Μέχρι τώρα έχουν γίνει κάποια θετικά πρώτα βήματα σε επίπεδο νομοθεσίας και κινήτρων και ασφαλώς υπάρχουν αξιόλογες εφαρμογές (κυρίως σε εφαρμογές βιοκαυσίμων και βιοαερίου), όμως βρισκόμαστε ακόμα πολύ πίσω σε σύγκριση με άλλες χώρες. Για παράδειγμα, ως προς την τελική κατανάλωση ενέργειας, συγκριτικά είμαστε μόλις στην 19η θέση στα 27 κράτη μέλη της Ε.Ε. Δηλαδή, η συμμετοχή της βιομάζας στη χώρα μας είναι μόλις στο 5% περίπου, ενώ σύμφωνα με μελέτη του ΚΑΠΕ είναι εφικτό να καλύπτει το 75% των συνολικών αναγκών μας σε ενέργεια. Αντίστοιχα, όσον αφορά την ηλεκτροπαραγωγή διαθέτουμε αισίως εγκατεστημένη ισχύ περί τα 90 MW, έναντι στόχου 350 MW μέχρι το 2020.

Σημαντικό μειονέκτημα σε σύγκριση με άλλες ευρωπαϊκές χώρες είναι ότι μέχρι τώρα έχουμε κυρίως παραδοσιακές εφαρμογές χαμηλής ενεργειακής απόδοσης (π.χ χρήση βιομάζας σε ανοικτές εστίες- τζάκια), ενώ θα πρέπει να εστιάσουμε σε τεχνολογικά πιο εξελιγμένες εφαρμογές (βιοκαύσιμα, ηλεκτροπαραγωγή, παραγωγή πέλετς κλπ). Παράλληλα, πρέπει να αξιοποιήσουμε τα συγκριτικά μας πλεονεκτήματα όπως η γεωργική παραγωγή. Ως χώρα, έχουμε ένα πολύ αξιόλογο δυναμικό, τόσο για αξιοποίηση δασικών και αγροτικών υπολειμμάτων, όσο και για νέες καλλιέργειες ενεργειακών φυτών υψηλής απόδοσης, κάποια από τα οποία ευνοούνται από τις εγχώριες κλιματολογικές συνθήκες σε σύγκριση με χώρες του Ευρωπαϊκού Βορρά.

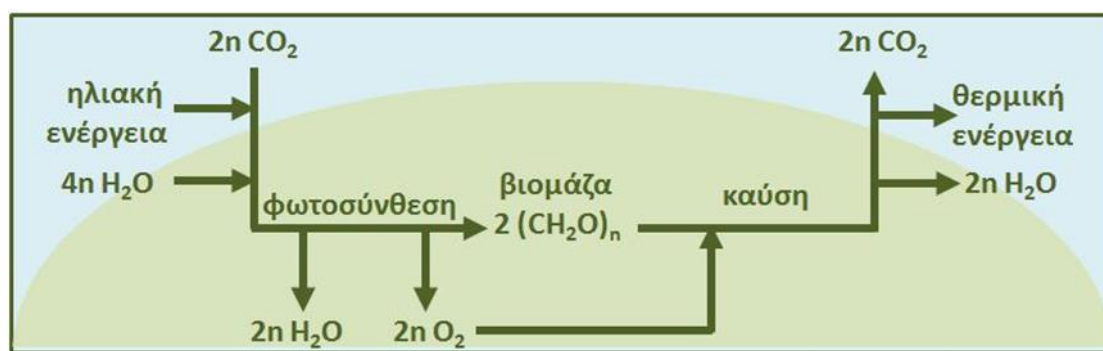
Στην Ελλάδα υπάρχει, μέχρι σήμερα, μια αξιόλογη ανάπτυξη στην παραγωγή βιοντίζελ με πρώτες ύλες ελαιοκράμβη και ηλιάνθο, ενώ έχουν αρχίσει να αναπτύσσονται εφαρμογές στερεής βιομάζας για θέρμανση με πρώτη ύλη κυρίως από ελαιοπυρηνόξυλο και δασικά υπολείμματα. Επιπλέον, υπάρχουν και εφαρμογές ηλεκτροπαραγωγής κυρίως με βιοαέριο από ΧΥΤΑ.

Βασικός στόχος, όπως προαναφέρθηκε, πρέπει να είναι η ανάπτυξη τεχνολογικά πιο προηγμένων εφαρμογών αξιοποίησης της βιομάζας, με παράλληλη ανάπτυξη εγχώριας τεχνογνωσίας, όπως να υπάρξει περαιτέρω ανάπτυξη στην παραγωγή βιοκαυσίμων, την ηλεκτροπαραγωγή και τη συστηματική καλλιέργεια και αξιοποίηση ενεργειακών φυτών και γεωργικών υπολειμμάτων. Συγκεκριμένα, ως προς την ανάπτυξη του γεωργικού τομέα η βιομάζα μπορεί να διαδραματίσει πολύ σημαντικό ρόλο, συνεκτιμώντας μάλιστα ότι το 60% περίπου της συνολικής εκμετάλλευσης, επιστρέφει ως εισόδημα στον αγροτικό πληθυσμό. Παράλληλα είναι αναγκαίο, κυρίως όσον αφορά στις εφαρμογές θέρμανσης, να δημιουργηθεί άμεσα ένας ιδιωτικός φορέας ελέγχου, εποπτευόμενος από το Δημόσιο, για τον έλεγχο τήρησης των προδιαγραφών της παραγόμενης βιομάζας, αλλά και του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται για την αξιοποίησή της. Και βέβαια θα πρέπει στην Ελλάδα, να υπάρχει παρακολούθηση της εφαρμογής της υφιστάμενης περιβαλλοντικής νομοθεσίας, π.χ. ως προς τα κατάλοιπα φυτικής ή ζωικής παραγωγής (απόβλητα ελαιοτριβείων, τυροκομείων κλπ) τα οποία σήμερα σε μεγάλο βαθμό είναι ανεξέλεγκτα και καταλήγουν σε υδατικούς φορείς καταστρέφοντας το περιβάλλον, ενώ θα μπορούσαν να αποτελούν πρώτες ύλες για την παραγωγή ενέργειας.

### 3. ΒΙΟΜΑΖΑ

#### 3.1 Ορισμός Βιομάζας

Ο όρος βιομάζα περιγράφει το σύνολο της μάζας των ζωντανών οργανισμών, υπολειμμάτων και των αποβλήτων τους σε μια περιοχή ή ένα οικοσύστημα. Το σύνολο της βιομάζας έχει παραχθεί πρωτογενώς μέσω της φωτοσύνθεσης φυτικών οργανισμών (βιολογική διεργασία μετατροπής του διοξειδίου άνθρακα της ατμόσφαιρας σε υδατάνθρακες, οι οποίοι αποτελούν τα δομικά συστατικά των φυτών) παρά την ποικιλία των βιοχημικών μετασχηματισμών που ενδέχεται να έχει υποστεί κατά την μετάβαση της από οργανισμό σε οργανισμό, μέσω των τροφικών αλυσίδων του οικοσυστήματος. Δευτερογενώς η οργανική ύλη των φυτών μπορεί να μετασχηματιστεί σε δομικά συστατικά άλλων οργανισμών, που την καταναλώνουν ως τροφή και να καταλήξει απόβλητο του μεταβολισμού των οργανισμών αυτών. Έτσι, είτε ως φυτικός, ζωικός ή μικροβιακός ιστός είτε ως απόβλητο ή υπόλειμμα οποιουδήποτε ζωντανού οργανισμού, ως βιομάζα μπορεί να χαρακτηριστεί το σύνολο της βιολογικής ύλης της βιόσφαιρας.



Σχήμα 3.1: Ο κύκλος του διοξειδίου του άνθρακα κατά τον σχηματισμό και την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας.

Η βιομάζα εμπεριέχει ηλιακή ενέργεια που απορροφούν τα φυτά, αποθηκευμένη στους χημικούς δεσμούς της οργανικής ύλης. Παρά τις μεταβολικές διεργασίες που συντελούνται, η οργανική ύλη συνεχίζει να διατηρεί μέρος της αρχικής ηλιακής ενέργειας στους χημικούς δεσμούς της, καθώς και μέρος του αρχικού άνθρακα. Το σύνολο του άνθρακα του φυτού προέρχεται από το διοξείδιο του άνθρακα που δεσμεύεται από την ατμόσφαιρα κατά την φωτοσύνθεση, με αποτέλεσμα το σύνολο του βιολογικού άνθρακα όλων των ζώντων οργανισμών και των αποβλήτων τους προέρχεται επίσης από το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα.

Κατά τις μεταβολικές διαδικασίες που υφίστανται η αρχική βιομάζα των φυτών, στο πεπτικό σύστημα των οργανισμών που την καταναλώνουν σαν τροφή, ένα μέρος της αρχικά αποθηκευμένης ηλιακής ενέργειας καταναλώνεται (μέσω του μεταβολισμού, των ενδο-οργανικών καύσεων ή άλλων βιοχημικών αντιδράσεων) με σκοπό την θέρμανση και την κίνηση του ζώντος οργανισμού, ως ένα μέρος του αρχικά αποθηκευμένου άνθρακα εκλύεται πίσω στην ατμόσφαιρα με την μορφή διοξειδίου του άνθρακα (από τις βιοχημικές αντιδράσεις οξειδωσης ή την αναερόβια χώνευση, εντός του οργανισμού) ή με την μορφή μεθανίου (από την αναερόβια χώνευση εντός του οργανισμού).

Με το πέρας των μεταβολικών διεργασιών, σε όλο το μήκος της τροφικής αλυσίδας και την τελική μικροβιακή αποδόμηση των αποβλήτων, το μεγαλύτερο μέρος του αρχικού άνθρακα έχει επιστρέψει στην ατμόσφαιρα (ένα μικρό κλάσμα σταθερού άνθρακα μπορεί να παραμένει σε στερεή μορφή και να μην είναι δυνατόν να υποστεί περεταίρω βιοχημικό μετασχηματισμό σε



αέριο διοξείδιο ή μεθάνιο), ενώ στο περιβάλλον επιστρέφει και η αρχική αποθηκευμένη ηλιακή ενέργεια.

Η διάσπαση των χημικών δεσμών της βιομάζας, φυτικής ή ζωικής προέλευσης, με ελεγχόμενες αντιδράσεις χώνευσης ή καύσης, μπορεί να οδηγήσει σε επίσης ελεγχόμενη απελευθέρωση της αρχικά αποθηκευμένης ηλιακής ενέργειας με τη μορφή εκμεταλλεύσιμης θερμικής ενέργειας, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα που ελκύεται στην ατμόσφαιρα κατά τις διεργασίες αυτές είναι ποσοτικά ίσο με το διοξείδιο του άνθρακα, που είχε δεσμεύσει αρχικά το φυτό. Με τον τρόπο αυτό η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας δεν συνεισφέρει στην αύξηση του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα και η ενέργεια που προέρχεται από τη βιομάζα ανανεώνεται διαρκώς, μέσω της βιοχημικής δέσμευσης νέων ποσοτήτων ηλιακής ενέργειας και ατμοσφαιρικού διοξειδίου. Για τους λόγους αυτούς η βιομάζα συγκαταλέγεται στις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας.

Στο πλαίσιο της αειφορίας των οικοσυστημάτων που αναπτύσσουν, μετασχηματίζουν και αποσυνθέτουν τη βιομάζα, καθώς και με τους περιορισμούς που τίθενται από τις χρήσεις των διάφορων μορφών βιομάζας για διατροφή ή υλικά, ο ορισμός της βιομάζας σύμφωνα με τον Οργανισμό Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης είναι ο ακόλουθος [11]:

“Η βιομάζα ορίζεται ως η 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 προέρχονται στα απόβλητα της βιομηχανίας χαρτιού καθώς και άλλων στερεών.”

Ενώ σύμφωνα με τον οργανισμό, ο όρος “βιοκαύσιμο” αφορά σε [12]:

“υγρά, στερεά και αέρια καύσιμα που προέρχονται από βιομάζα, περιλαμβανομένης και της βιοαιθανόλης από ζαχαροκάλαμο ή αραβόσιτο, του ξυλάνθρακα και του βιοαερίου από την αποσύνθεση αποβλήτων” συμπληρώνοντας ότι “βιοκαύσιμο είναι οποιοδήποτε υλικό, που προέρχεται από φυτά ή ζώα, το οποίο σκόπιμα καίγεται από τον άνθρωπο”.

Ο αντίστοιχος ορισμός του Πλαισίου Σύμβασης του Οργανισμού Ηνωμένων Εθνών για την Κλιματική Αλλαγή εστιάζει περισσότερο στους όρους υπό τους οποίους η βιομάζα μπορεί να θεωρηθεί ανανεώσιμη και οι όροι αυτοί, αφορούν στην βιομάζα που προέρχονται από περιοχές εδαφών που είναι δάση, θαμνώδεις ή χορτολιβαδικές εκτάσεις ή καλλιεργήσιμες εκτάσεις, θέτουν ως προϋπόθεση αειφορίας ότι [13]:

- οι περιοχές αυτές θα παραμείνουν δάση, θαμνώδεις ή χορτολιβαδικές εκτάσεις ή καλλιεργήσιμες εκτάσεις, αντίστοιχα,
- θα χρησιμοποιούνται διατηρήσιμες πρακτικές διαχείρισης ώστε να εξασφαλίζεται ότι το απόθεμα του άνθρακα των περιοχών αυτών ελαττώνεται συστηματικά και ότι τα βιομαζικά απόβλητα μπορούν να θεωρηθούν βιομάζα εάν η χρήση τους δεν προκαλεί την ελάττωση των “δεξαμενών άνθρακα” και συγκεκριμένα του “νεκρού ξύλου” ή του εδαφικού οργανικού άνθρακα, στις περιοχές από τις οποίες προέρχονται, ενώ περιλαμβάνει στον όρο βιομάζα το μη-ορυκτό κλάσμα των βιομηχανικών και των αστικών αποβλήτων.

Ο όρος “βιομάζα” όπως φαίνεται από όσα έχουν αναφερθεί παραπάνω, είναι ιδιαίτερα ευρύς. Καταλήγουμε λοιπόν σε έναν γενικότερο ορισμό, ότι δηλαδή βιομάζα είναι “οποιοδήποτε υλικό

από φυτό ή ζώα, το οποίο καίγεται σκόπιμα από τον άνθρωπο”, που είναι πιο πλήρης και σαφής. Εάν ο σκοπός είναι η ανάλυση του όρου, αναπόφευκτα οδηγούμαστε στην κατηγοριοποίηση των βιομαζικών πρώτων υλών, και κυρίως αυτών με το σημαντικότερο δυναμικό, τις περισσότερες εφαρμογές και τις πιο ευοίωνες πρακτικές [14].

### 3.2 Ιδιότητες Βιομάζας

Η κατηγοριοποίηση των πρώτων υλών βιομάζας του Πίνακα 3.1 αφορά κυρίως στις πηγές προέλευσης της. Ανεξάρτητα από την προέλευση η βιομάζα μπορεί διακριθεί σε τρεις κυρίως τύπους [15]:

- την ξυλώδη βιομάζα
- την αγρωστώδη (ή ποώδη βιομάζα) και
- και τα ζωικά απόβλητα και την ενεργό ιλύ

ενώ σαν τέταρτο τύπος (με δυνητικά πολύ υψηλό δυναμικό, αλλά ακόμη σε ερευνητικό στάδιο) είναι τα υδρόβια φυτά. Από τις κατηγορίες αυτές, η αγρωστώδης μπορεί επιπλέον να κατηγοριοποιηθεί σε υψηλής και χαμηλής υγρασίας, ενώ η ξυλώδης βιομάζα είναι συνήθως χαμηλής υγρασίας και τα ζωικά απόβλητα, η ενεργός ιλύς και τα υδρόβια φυτά περιέχουν από την φύση τους υψηλά ποσοστά υγρασίας. Η περιεχόμενη υγρασία αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό των βιομαζικών πρώτων υλών, το οποίο σε μεγάλο βαθμό, καθορίζει και την μέθοδο ενεργειακής αξιοποίησης της.

Η υγρασία της φυτικής βιομάζας (μετά από φυσική ξήρανση σε συνθήκες περιβάλλοντος) κυμαίνεται από 5% έως 20% (Πίνακας 3.1) και μπορεί να φτάσει ακόμη και το 60-80% για φρέσκα αγροτικά υπολείμματα (κυρίως γρασίδια και βλαστούς ενώ τα άχυρα συγκομίζονται συνήθως ξηρά), καθώς και για φρέσκα φύλλα, λεπτά κλαδιά και λεπτούς κορμούς. Η υγρασία της φυσικά ξηραμένης φυτικής βιομάζας ελαττώνεται από το ξύλο στο γρασίδι και τους βλαστούς μονοετών και πολυετών αγρωστωδών καλλιεργειών και είναι η χαμηλότερη στο άχυρο. Όσον αφορά στα ζωικά απόβλητα, αν περιληφθούν και οι υγρές εκροές, είναι αρχικά της τάξης 75-85%, ενώ με φυσική ξήρανση μπορεί να ελαττωθεί ακόμη και σε τιμές χαμηλότερες του άχυρου. Ως ιδιαίτερος τύπος βιομάζας, η ενεργός ιλύς, μετά την πάχυνση της περιέχει υγρασία της τάξης του 80-90% και με μηχανικά μέσα (ταινιοφίλτροπρέσες) μπορεί να ελαττωθεί στην περιοχή του 60-70%, ενώ απαιτείται θερμική ξήρανση για περεταίρω ελάττωση της (ακόμη και κάτω του 5%).

Η σύσταση του ξηρού μέρους της βιομάζας, εκτός της υγρασίας, καθορίζει τόσο τις ιδιότητες της και τις διεργασίες ενεργειακής αξιοποίησης της, όσο και τα περιβαλλοντικά προβλήματα από την χρήση της και τη διάθεση των υπολειμμάτων της. Ειδικότερα, η φυτική βιομάζα είναι ένα σύνθετο και ανομοιογενές μίγμα κυρίως οργανικής και κυρίως σε μικρότερη έκταση ανόργανης ύλης και η σύσταση της εξαρτάται από το είδος και το μέρος του φυτού από το οποίο προέρχεται, την ηλικία του, τις συνθήκες ανάπτυξης του (ήλιος, υγρασία και άλλες κλιματολογικές παράμετροι, τύπος και συστατικά του εδάφους κ.α.).

Επίσης μεγάλη σημασία έχουν οι τεχνικές της καλλιέργειας, η εφαρμογή λιπασμάτων και ζιζανιοκτόνων, η απόσταση από πόλεις, βιομηχανίες και άλλες πηγές μόλυνσης, ο χρόνος και οι τεχνικές συγκομιδής, οι συνθήκες μεταφοράς και αποθήκευσης, καθώς και άλλοι παράγοντες, με τον τύπο και τμήμα του φυτού να αναγνωρίζονται ως οι πιο σημαντικοί [16].

Τα δομικά συστατικά του ξηρού μέρους της βιομάζας είναι η κυτταρίνη, η ημι-κυτταρίνη και η λιγνίνη, σε ποσοστά που μεταβάλλονται με τον τύπο της βιομάζας και το συγκεκριμένο φυτό αλλά και από το επιμέρους τμήμα του (κορμός, φλοιός, φύλλα κλπ).

Η κυτταρίνη, ημι-κυτταρίνη και η λιγνίνη κατατάσσονται στους πολυσακχαρίτες και τα σχετικά μεταξύ τους ποσοστά επίσης καθορίζουν τις διεργασίες που θα χρησιμοποιηθούν για την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας. Ειδικότερα και η κυτταρίνη είναι πολυμερές της γλυκόζης, με ευθείες ανθρακικές αλυσίδες και μοριακό βάρος της τάξης των 100.000. Αντίθετα, η ημι-κυτταρίνη είναι πολυμερές κυρίως ξυλόζης αλλά και άλλων μονοσακχαριτών με πέντε άτομα άνθρακα, 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. Η λιγνίνη, τέλος είναι ένα άμορφο πολυμερές με κύρια δομική μονάδα τα φαινυλο-προπάνια. Η κυτταρίνη αποτελεί συνήθως το κύριο συστατικό (40 – 50%) της φυτικής βιομάζας, ενώ το ποσοστό της ημι-κυτταρίνης κυμαίνεται από 20 έως 40% [15].

Πίνακας 3.1: Κατηγορίες και τύποι βιομάζας [15].

<b>A. ΑΓΡΟΤΙΚΗ ΒΙΟΜΑΖΑ:</b>	
<b>1. από ενεργειακές καλλιέργειες:</b>	
<b>1.1 ξυλώδης</b>	Δενδρώδεις ενεργειακές καλλιέργειες (ακακία, λεύκα, ιτιά, ευκάλυπτος κ.α.) για την παραγωγή λιγνινο-κυτταρινικής βιομάζας – βιομάζα με υψηλή περιεκτικότητα λιγνίνης και χαμηλή υγρασία κατάλληλη για καύση και άλλες θερμοχημικές διεργασίες ή βιοκαύσιμα 2 <sup>ης</sup> γενιάς.
<b>1.2 αγρωστώδης</b>	Χορτώδεις ενεργειακές καλλιέργειες (μίσχανθος, καλάμι, αγριαγκινάρα κ.α.) για την παραγωγή λιγνινο-κυτταρινικής βιομάζας - βιομάζα με χαμηλή περιεκτικότητα λιγνίνης και χαμηλή υγρασία κατάλληλη για καύση και άλλες θερμοχημικές διεργασίες ή βιοκαύσιμα 2 <sup>ης</sup> γενιάς.
<b>1.3 υγρή αγρωστώδης</b>	Χορτώδεις ενεργειακές καλλιέργειες (κυρίως ενεργειακός αραβόσιπος) για την παραγωγή λιγνινο-κυτταρινικής βιομάζας - βιομάζα με χαμηλή περιεκτικότητα λιγνίνης και χαμηλή υγρασία κατάλληλη για συγχώνευση με ζωικά κ.α. απόβλητα για την παραγωγή βιοαερίου
<b>1.4 σακχάρων/αμύλου</b>	Ενεργειακές καλλιέργειες για την παραγωγή βιομάζας πλούσιας σε σάκχαρα (σακχαρούχο σόργο, ζαχαρότευτλα) ή άμυλο (αραβόσιπος και άλλα δημητριακά) κατάλληλες για την παραγωγή βιοαιθανόλης
<b>1.5 ελαίων</b>	Ενεργειακές καλλιέργειες σπόρων πλουσίων σε έλαια (ελαιοκράμβη, ηλιάνθος 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 αραβοσίτου, βαμβακιού, καπνού κ.α.) την παραγωγή λιγνινο-κυτταρινικής βιομάζας – βιομάζα με χαμηλή περιεκτικότητα λιγνίνης και χαμηλή υγρασία κατάλληλη για καύση και άλλες θερμοχημικές διεργασίες ή βιοκαύσιμα 2 <sup>ης</sup> 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.) την παραγωγή λιγνινο-κυτταρινικής βιομάζας - βιομάζα με υψηλή περιεκτικότητα λιγνίνης και χαμηλή υγρασία κατάλληλη για καύση και άλλες θερμοχημικές διεργασίες ή βιοκαύσιμα 2 <sup>ης</sup> 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 καύση ή άλλες θερμοχημικές διεργασίες
<b>3.2 υγρή</b>	Απόβλητα βοοειδών και χοίρων με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία κατάλληλα για χώνευση προς βιοαέριο

<b>Β. ΔΑΣΙΚΗ ΒΙΟΜΑΖΑ</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 βιοκαύσιμα καύσιμα λιγνινοκυτταρινικής βιομάζας με υψηλή περιεκτικότητα λιγνίνης κατάλληλη για καύση κι άλλες θερμοχημικές διεργασίες ή βιοκαύσιμα 2 <sup>ης</sup> 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 υπερβαίνει τη ζήτηση μη - ενεργειακών χρήσεων και να προορίζεται για ενεργειακούς σκοπούς, εντός των ορίων ανανεώσιμης εκμετάλλευσης των δασών - λιγνινοκυτταρινικής βιομάζας με υψηλή περιεκτικότητα λιγνίνης κατάλληλη για καύση κι άλλες θερμοχημικές διεργασίες ή βιοκαύσιμα 2 <sup>ης</sup> 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 στους όρους της ανανεώσιμης υλοτομίας - λιγνινοκυτταρινικής βιομάζας με υψηλή περιεκτικότητα λιγνίνης κατάλληλη για καύση κι άλλες θερμοχημικές διεργασίες ή βιοκαύσιμα 2 <sup>ης</sup> γενιάς)
<b>2.2 δευτερογενή</b>	Υπολείμματα της επεξεργασίας και της βιομηχανίας ξύλου (φλοιοί, ακατάλληλα τεμάχια ξύλου, ροκανίδια, πριονίδια, ξυλόσκονη) - λιγνινοκυτταρινικής βιομάζας με υψηλή περιεκτικότητα λιγνίνης κατάλληλη για καύση κι άλλες θερμοχημικές διεργασίες ή βιοκαύσιμα 2 <sup>ης</sup> γενιάς)
<b>2.3 τριτογενή</b>	Ξύλο από κατεδαφίσεις και αστικά απορρίμματα ξύλου - λιγνινοκυτταρινικής βιομάζας με υψηλή περιεκτικότητα λιγνίνης κατάλληλη για καύση κι άλλες θερμοχημικές διεργασίες ή βιοκαύσιμα 2 <sup>ης</sup> γενιάς)
<b>Γ. ΑΠΟΒΛΗΤΑ</b>	
<b>3.1 πρωτογενή</b>	Ξυλώδης ή χορτώδης βιομάζα από την διαχείριση κήπων, πάρκων και νησίδων ή παριών αστικών και εθνικών οδών
<b>3.2 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 σφαγίων και το έλαιο από σπόρους βαμβακιού μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοντίζελ)
<b>3.3 τριτογενή</b>	Ιλύς αστικών αποβλήτων (υψηλής υγρασίας κατάλληλα για αναερόβια χώνευση προς βιοαέριο ή χαμηλής υγρασίας κατάλληλη για καύση κι 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.

Πίνακας 3.2: Σύσταση του ξηρού μέρους χαρακτηριστικών τύπων βιομάζας (%κ.β.) [17]

	Κυτταρίνη	Ήμι-κυτταρίνη	Λιγνίνη
<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>
κορμός (μ.τ.)	51,2	23,4	25,4
φυλλοβόλα (μ.τ.)	46,3	32,1	21,6
Οξιά	45,2	32,7	22,1
Δρυς	58,4	31,4	10,2
Ευκάλυπτος	52,7	15,4	31,9
αιθαλή/κωνοφόρα (μ.τ.)	44,2	27,9	27,9
Πεύκο	48,1	23,5	28,4
Έλατο	47	25,3	27,7
φλοιός (μ.τ.)	22	47	31,0
κλαδιά (μ.τ.)	15,4	62,3	33,3
φύλλα (μ.τ.)	26,5	47,2	26,3
<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>
γρασίδι (μ.τ.)	42,7	37,9	19,4
Καλάμι	49,2	39,1	11,7
Switchgrass	48,7	38,4	12,9
Σόργο	50,6	24,7	24,7
άχυρο (μ.τ.)	45,4	31,5	23,1
Σιταριού	44,5	33,2	22,3
Κριθαριού	48,6	29,7	21,7
Ρυζιού	52,3	32,8	14,9
στελέχη (μ.τ.)	58,8	23,8	17,4
αραβοσίτου	49	37,9	13,1
Βαμβακιού	66,2	18,4	15,4
Ηλίανθου	71,6	12,3	16,1
Καπνού	44,6	30,2	25,2
<b>Αγροτικά Απορρίμματα (μ.τ.)</b>	<b>40</b>	<b>27,4</b>	<b>32,6</b>
κελύφη καρυδιού	28,1	26,6	45,3
κελύφη αμυγδάλου	50,7	28,9	20,4
κελύφη φουντουκιού	26,6	30	43,4
κελύφη φιστικιού	42,2	22,1	35,7
κελύφη ηλιόσπορου	56,5	28	15,5
πυρήνες ελιάς	25	24,6	50,4
πυρήνες ροδάκινου	23,7	22	54,3
κότσαλα αραβόσιτου	47,4	30,3	22,3
<b>Απόβλητα</b>			
απόβλητα βοοειδών (μ.τ.)	32,7	24,5	42,8
Χαρτί	92,5	0	7,5
RDF	68,1 (45,6 – 92,5)	17,1 (0,0 – 31,3)	14,8 (7,5 – 23,1)

Πίνακας 3.3: Στοιχειακή σύσταση του ξηρού ελεύθερου τέφρας μέρους χαρακτηριστικών πρώτων υλών βιομάζας (%κ.β. σε ξηρή και ελεύθερη τέφρας βάσης) [16]

	C	O	H	N	S
<b>Ξύλο (μ.τ.)</b>	<b>52,1</b>	<b>41,2</b>	<b>6,2</b>	<b>0,4</b>	<b>0,08</b>
οξιά	51,4	41,8	6	0,7	0,11
φτελιά	50,9	42,5	5,8	0,7	0,11
ευκάλυπτος	48,7	45,3	5,7	0,3	0,05
δρυς	50,6	42,9	6,1	0,3	0,1
ελιά	49	44,9	5,4	0,7	0,03
πέυκο	53,8	39,9	5,9	0,3	0,07
λεύκα	53,6	39,3	6,7	0,3	0,1
έλατο	53,6	40	6,2	0,1	0,1
ιτιά	49,8	43,4	6,1	0,6	0,06
<b>Αγρωστώδης (μ.τ.)</b>	<b>49,9</b>	<b>42,6</b>	<b>6,2</b>	<b>1,2</b>	<b>0,15</b>
μίσχανθος	49,2	44,2	6	0,4	0,15
καλάμι	49,4	42,7	6,3	1,5	0,15
σόργο	49,7	43,7	6,1	0,4	0,09
αγριαγκινάρα	56	36,3	6,5	1	0,22
άχυρο κριθαριού	49,4	43,6	6,2	0,7	0,13
στελέχη αραβοσίτου	48,7	44,1	6,4	0,7	0,08
στελέχη ελαιοκράμβης	48,5	44,5	6,4	0,5	0,1
άχυρο ρυζιού	50,1	43	5,7	1	0,16
άχυρο σιταριού	49,4	43,6	6,1	0,7	0,17
<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>
κελύφη αμυγδάλου	50,3	42,5	6,2	1	0,05
κελύφη βαμβακιού	50,4	39,8	8,4	1,4	0,01
κελύφη φουντουκιού	51,5	41,6	5,5	1,4	0,04
πυρήνες ελιάς	52,8	39,4	6,6	1,1	0,07
φλοιοί ρυζιού	49,3	43,7	6,1	0,8	0,08
κελύφη ηλιόσπορου	50,4	43	5,5	1,1	0,03
κελύφη καρυδιού	49,9	42,4	6,2	1,4	0,09
<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	23,7	5,5	1	5,8

Συχνότερα από την αναλογία των δομικών της συστατικών, η σύσταση της βιομάζας εκφράζεται μέσω της % κ.β. αναλογίας των στοιχείων που αποτελούν το ξηρό της μέρος (στοιχειακή ανάλυση). Σε φθίνουσα σειρά τα κύρια στοιχεία που αποτελούν την βιομάζα είναι ο άνθρακας (C), το οξυγόνο (O), το υδρογόνο (H), το άζωτο (N), το ασβέστιο (Ca) και το κάλιο (K) ενώ σε μικρότερα ποσοστά πυρίτιο (Si), μαγνήσιο (Mg), αργίλιο (Al), θείο (S), σίδηρος (Fe), φώσφορος (P), χλώριο (Cl) και νάτριο (Na) καθώς και ίχνη μαγνησίου (Mn), τιτανίου (Ti), κ.α. Η στοιχειακή σύσταση χαρακτηριστικών τύπων βιομάζας αναφέρετε στον Πίνακα 3.3 [16].

Πίνακας 3.4: Φυσική υγρασία (%κ.β.) και προσεγγιστική ανάλυση (%κ.β. σε ξηρή βάση) χαρακτηριστικών πρώτων υλών βιομάζας [16]

	H <sub>2</sub> O	VM	FC	τέφρα
<b>Ξύλο (μ.τ.)</b>	<b>19,3</b>	<b>78</b>	<b>18,5</b>	<b>3,5</b>
οξιά	8,4	73,7	18,5	7,8
φτελιά	8,4	73,1	18,8	8,1
ευκάλυπτος	12	78	17,2	4,8
δρυς	6,5	78,1	21,4	0,5
ελιά	6,6	79,6	17,2	3,2
πεύκο	4,7	73,7	24,4	1,9
λεύκα	8,4	80,3	17,5	2,2
έλατο	8,4	73,4	23,4	3,2
ιτιά	10,1	82,5	15,9	1,6
<b>Αγρωστώδης (μ.τ.)</b>	<b>12</b>	<b>75,2</b>	<b>19,1</b>	<b>5,7</b>
μίσχανθος	11,4	81,2	15,8	3
καλάμι	7,7	73,4	17,7	8,9
σόργο	7	77,2	18,1	4,7
αγριαγκινάρα	12	76	9,2	14,8
άχυρο κριθαριού	11,5	76,2	18,5	5,3
στελέχη αραβοσίτου	7,4	73,1	19,2	7,7
στελέχη ελαιοκράμβης	8,7	77,4	17,9	4,7
άχυρο ρυζιού	7,6	64,3	15,6	20,1
άχυρο σιταριού	10,1	74,8	18,1	7,1
<b>Αγροτικά Απορρίμματα (μ.τ.)</b>	<b>10,2</b>	<b>74,3</b>	<b>17,1</b>	<b>8,6</b>
κελύφη αμυγδάλου	7,2	74,9	21,8	3,3
κελύφη βαμβακιού	6,9	78,4	18,2	3,4
κελύφη φουντουκιού	7,2	77,1	21,4	1,5
πυρήνες ελιάς	6,1	77	19,9	3,1
φλοιοί ρυζιού	10,6	62,8	19,2	18
κελύφη ηλιόσπορου	9,1	76	20,9	3,1
κελύφη καρυδιού	6,8	59,3	37,9	2,8
<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</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</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

Τα αλκάλια (K, Na, Ca κ.α.) και τα άλλα μέταλλα (Mg, Mn, κ.α.), τα βαρέα μέταλλα (Al, Fe, Ti κ.α.) καθώς και άλλα ανόργανα όπως το πυρίτιο και ο φώσφορος, συνήθως κατηγοριοποιούνται υπό τον όρο τέφρα, το ποσοστό της οποίας ποσοτικοποιείται μετά από καύση της βιομάζας στους 550 – 600 °C και μπορεί να λάβει τιμές από 1 έως και 45% (Πίνακας 3.4).

Οι περιεκτικότητες σε τέφρα είναι ιδιαίτερα υψηλές στην ενεργό ιλύ και τα ζωικά απόβλητα και ελαττώνονται από τα άχυρα, στους μονοετείς και πολυετείς αγρωστώδεις βλαστούς και τα γρασίδια και τέλος στις ξυλώδεις βιομάζες (Πίνακας 3.4).

Γενικά η βιομάζα των ετήσιων φυτών (τα οποία αναπτύσσονται ταχύτερα, στην διάρκεια ενός έτους και κυρίως την άνοιξη και τις αρχές του καλοκαιριού), των τμημάτων εκείνων των

πολυετών δέντρων που αναπτύσσονται επίσης στη διάρκεια ενός έτους (φύλλα, κλαδιά), καθώς και οι ταχυαυξείς δενδρώδεις ενεργειακές καλλιέργειες μικρού περιόδου χρόνου περιέχουν υψηλότερα ποσοστά τέφρας σε σχέση με τους κορμούς και τις βάσεις των δέντρων, τα μεγάλα κλαδιά και τους φλοιούς [14].

Η περιεκτικότητα των κυριότερων ανόργανων για τις διάφορες κατηγορίες βιομάζας, κυμαίνεται σύμφωνα με την παρακάτω σειρά:

Ca > Si > K > Mg > Al > P για το ξύλο

Si > K > Ca > P > Mg > Al για την αγρωστώδη βιομάζα και τα γρασίδια

Si > K > Ca > Mg > P > Al για τα άχυρα

K > Si > Ca > P > Mg > Al για τα κελύφη και τους πυρήνες

Ca > P > K > Si > Mg > Al για τα ζωικά απόβλητα, και

Si > Ca > Al > P > Mg > K για την ενεργό ιλύ

Πίνακας 3.5: Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (ΑΘΔ) χαρακτηριστικών τύπων ξηρής βιομάζας [19]

Ξύλο	MJ/kg	αγροτικά απορρίμματα MJ/kg	
φλοιός δέντρου	20,5	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	17,6
έλατο	16,64 - 20,02	κελύφη καρδιού	18,91 - 20,18
οξιά	19,2	πυρήνας ροδάκινου	19,42 - 20,82
λεύκα	19,38	πυρήνας βερίκοκου	18,8
σημύδα	19,3	πυρήνες ελιάς	20,23
ιτιά	19,59	φλοιοί βαμβακιού	16,38
ευκάλυπτος	19,1	φλοιός ρυζιού	15,29 - 15,67
<b>Αγρωστώδης (μ.τ.)</b>			
άχυρο σιταριού	17,00 - 18,91	στελέχη ηλίανθου	15,87 - 17,86
άχυρο ρυζιού	14,85 - 15,61	στελέχη καπνού	17,7
στελέχη αραβοσίτου	17,65 - 17,93	γλυκό σόργο	13,73
στελέχη βαμβακιού	15,83 - 18,26	μίσχανθος	19,3
στελέχη ελαιοκράμβης	18,34	αλφάλφα	18,67
αγριαγκινάρα	17,90 - 21,50	καλάμι	17,7
<b>Πελλέτες</b>		<b>ενεργός ιλύς</b>	<b>10,14 - 20,90</b>
μαλακού ξύλου	20,54		15,6
μίσχανθου	19		18,1

Ο Πίνακας 3.3 αποκαλύπτει παραπλήσιες συστάσεις του ξηρού (μηδενικής υγρασίας) και ελευθέρου τέφρας (dry ash free – daf) μέρους της βιομάζας σε άνθρακα, οξυγόνο και υδρογόνο. Όσον αφορά στον στοιχειακό άνθρακα, αυτός κυμαίνεται από 48 έως 57% (κάποιοι ειδικοί τύποι βιομάζας, όπως τα πτηνοτροφικά απόβλητα μπορούν ακόμη και να υπερβαίνουν το 60%, ή να υπολείπονται του 48% όπως οι φλοιοί σόγιας) και ελαττώνεται στην ενεργό ιλύ και στα ζωικά απόβλητα, στην ξυλώδη βιομάζα, στην αγρωστώδη βιομάζα στα γρασίδια και στα άχυρα.



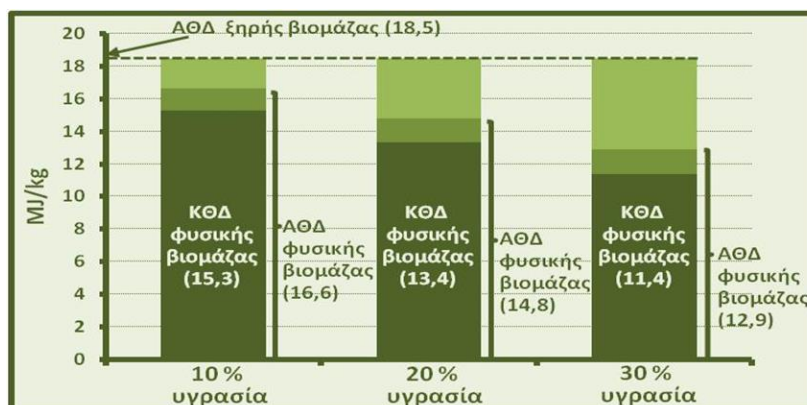
Στην ίδια βάση, της ξηρής και ελεύθερης τέφρας βιομάζας, το στοιχειακό οξυγόνο κυμαίνεται από 35 έως 45% και φθίνει κατά την ακολουθία ξυλώδους βιομάζας, κυμαίνεται από 5,5 έως 8,5%, με συχνότερες τιμές στο διάστημα 6,0 - 6,5%, για την ξυλώδη και αγρωστώδη βιομάζα. Σε σχέση με τα ορυκτά στερεά καύσιμα (γαιάνθρακες και λιγνίτες, στις δύο τελευταίες γραμμές του Πίνακα 3.3), το ξηρό και ελεύθερο τέφρας μέρος της βιομάζας υπολείπεται ανθρακικό περιεχόμενο και εμφανίζει υψηλότερες τιμές στοιχειακού οξυγόνου και υδρογόνου. Το στοιχειακό άζωτο είναι συνήθως υψηλότερο, σε σχέση με τα ορυκτά στερεά καύσιμα και κυμαίνεται από 0,3 έως 1,5 στην ξυλώδη και αγρωστώδη βιομάζα, ενώ μπορεί να εμφανίσει τιμές ακόμη και υψηλότερες από 6% στην ενεργό ιλύ.

Αντίστοιχα, το στοιχειακό θείο είναι σημαντικά χαμηλότερο στη βιομάζα, σε σχέση με το ξηρό και ελεύθερο τέφρας μέρος των ορυκτών στερεών καυσίμων και κυμαίνεται από 0,01 έως 0,15%, με εξαίρεση πάλι την ενεργό ιλύ, όπου μπορεί να ξεπεράσει το 2%. Όσον αφορά στο χλώριο (δεν περιλαμβάνεται στον Πίνακα 3.3) αυτό κυμαίνεται από 0,01 έως 0,06% κ.β. στην ξυλώδη βιομάζα, ειδικά στον φλοιό ορισμένων δέντρων (ευκάλυπτος) μπορεί να φθάσει και το 0,2%, ενώ είναι συνήθως υψηλότερο του ξηρού και ελεύθερου τέφρας μέρους των ορυκτών ανθράκων [16].

Με αναφορά στα ορυκτά στερεά καύσιμα (γαιάνθρακες και λιγνίτες) η σύσταση της βιομάζας μπορεί επίσης να εκφραστεί ως πτητικά στερεά (volatile solids, VS), σταθερός άνθρακας (fixed carbon, FV), ανόργανο μέρος (τέφρα) και υγρασία (Πίνακας 3.4).

Ως “πτητικά στερεά” χαρακτηρίζεται το μέρος εκείνο της βιομάζας που μετατρέπεται σε αέρια (περιλαμβανομένων των υδρατμών) κατά τη θέρμανση της απουσίας οξυγόνου στους 950 °C για 7 λεπτά, ενώ ο σταθερός άνθρακας είναι ότι παραμένει μετά την απομάκρυνση των στερεών και των ανόργανων. Η έκφραση της σύστασης της ξηρής βιομάζας σε πτητικά στερεά, σταθερό άνθρακα και τέφρα, αναφέρεται συνήθως ως “προσεγγιστική ανάλυση” (proximate analysis) της βιομάζας [20].

Οι διαφορές στα πτητικά στερεά και στον σταθερό άνθρακα, που παρατηρούνται στον Πίνακα 3.4, οφείλονται κυρίως στις μεταβολές της τέφρας, μεταξύ των διαφόρων τύπων βιομάζας. Σε ξηρή βάση (μηδενική υγρασία) συνυπολογιζόμενης όμως της τέφρας, τα πτητικά στερεά κυμαίνονται στο διάστημα 45 – 85% (ακόμη και 90% για ενεργό ιλύ και ζωικά απόβλητα), αν και γενικά ελαττώνονται από το γρασίδι, στο ξύλο, στα άχυρα, στους βλαστούς και τέλος στα ζωικά απόβλητα και την ενεργό ιλύ. Αντίστοιχα, ο περιεχόμενος σταθερός άνθρακας παρουσιάζει επίσης σημαντικές διακυμάνσεις από 5 έως 40% σε ξηρή βάση, οι οποίες οφείλονται επίσης στις διακυμάνσεις της τέφρας και εξομαλύνονται σε 15 – 20% για το αμιγώς οργανικό (το ξηρό και ελεύθερο τέφρας) μέρος της βιομάζας, ενώ γενικά ο σταθερός άνθρακας ελαττώνεται από τα αγροτικά υπολείμματα και το ξύλο, στο άχυρο, το γρασίδι, τα ζωικά υπολείμματα και την ενεργό ιλύ.



Σχήμα 3.2: Μεταβολή της ΑΘΔ και της ΚΘΔ της τυπικής ξυλώδους βιομάζας με την περιεχόμενη υγρασία, σύμφωνα με τη συσχέτιση του Dulong και την τυπική στοιχειακή σύσταση του Πίνακα 3.3.

Η σύσταση της βιομάζας καθορίζει και το ενεργειακό της περιεχόμενο ή τη Θερμογόνο Δύναμη της (ΘΔ – Heating Value, HV), τη θερμότητα δηλαδή που ελκύεται κατά την πλήρη καύση της σε περίσσεια οξυγόνου. Η θερμογόνος αυτή δύναμη εκφράζεται ως η (θερμική) ενέργεια που ελκύεται ανά μονάδα μάζας ή όγκου του καυσίμου (συνήθως MJ/kg για στερεά καύσιμα και βιοκαύσιμα, MJ/lt για υγρά καύσιμα και βιοκαύσιμα και MJ/m<sup>3</sup> για αέρια καύσιμα και βιοκαύσιμα) και διακρίνεται στην Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη (ΑΘΔ – Higher Heating Value, HHV ή Gross Heating Value, GHV) και την Κατώτερη Θερμογόνο Δύναμη (ΚΘΔ – Lower Heating Value ή Net Heating Value, NHV). Η ΑΘΔ είναι η συνολική θερμότητα που ελκύεται κατά την πλήρη καύση ενός καυσίμου, περιλαμβανομένης της λανθάνουσας θερμότητας υγροποίησης του ατμού που παράγεται από την καύση και αποτελεί το μέγιστο δυνατό ποσό θερμότητας που μπορεί να εξαρτάται από τη τεχνολογία που χρησιμοποιείται, ενώ πρακτικά η λανθάνουσα θερμότητα συμπύκνωσης των υδρατμών που παράγονται από την καύση είναι συχνά αδύνατο να χρησιμοποιηθεί. Έτσι, καταλληλότερος όρος για να εκφραστεί η πραγματική ενεργειακή αξία ενός καυσίμου είναι η ΚΘΔ, η οποία προκύπτει από την ΑΘΔ με αφαίρεση της λανθάνουσας θερμότητας συμπύκνωσης των υδρατμών, που ελκύονται από την καύση και οι οποίοι είτε παράγονται από την καύση του υδρογόνου που περιέχεται στο καύσιμο, είτε προέρχονται από την υγρασία που το καύσιμο αυτό περιέχει. Στον Πίνακα 3.5 παρουσιάζονται οι πραγματικές τιμές της ΑΘΔ του ξηρού μέρους (περιλαμβανομένης της τέφρας) χαρακτηριστικών τύπων βιομάζας [19].

Η ΑΘΔ οποιουδήποτε καυσίμου (περιλαμβανομένης της βιομάζας και των βιοκαυσίμων που προκύπτουν από τις πρωτογενείς μορφές της) μετρίεται πειραματικά σε ειδικά αυτόκλειστα που ονομάζονται θερμιδόμετρα.

Εναλλακτικά, μπορεί με ικανοποιητική ακρίβεια να υπολογιστεί από συσχετίσεις που συνδέουν την ΑΘΔ με τη στοιχειακή ή την προσεγγιστική σύσταση της βιομάζας [21], όπως αυτή του Dulong:

$$A\theta\Delta = 33.823C + 144.250(H - O/8) + 9.419S \quad (kJ/kg) \quad (1)$$

όπου C, H, O και S, οι %κ.β. περιεκτικότητες της βιομάζας σε άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο και θείο, αντίστοιχα. Στην περίπτωση της βιομάζας, η σημαντικότερη παράμετρος όσον αφορά την ενεργειακή της αξία είναι η περιεχόμενη υγρασία, η οποία αφενός ελαττώνει το ξηρό της μέρος, ως ποσοστό ανά kg φυσικής βιομάζας, και αφετέρου οδηγεί στην επιπλέον έκλυση υδρατμών και την περεταίρω απόκλιση της ΚΘΔ από την ΑΘΔ μέσω της ελάττωσης της βιομάζας με την αύξηση της υγρασίας της πρώτης ύλης (τα αποτελέσματα του σχήματος έχουν υπολογιστεί από την συσχέτιση του Dulong, για την τυπική στοιχειακή σύσταση του ξύλου, από τον πίνακα 3.3 (C: 52,1 %κ.β., O: 41,2 %κ.β., H: 6,2 % κ.β., N: 0,4 %κ.β. και S: 0,08 %κ.β., σε ξηρή και ελεύθερη τέφρας βάση) και την τυπική περιεκτικότητα σε ανόργανα 3,5%κ.β. (σε ξηρή βάση) από τον Πίνακα 3.4.

Από το Σχήμα 3.2 φαίνεται ότι για 10 %κ.β. υγρασία της φυσικής ξυλώδους βιομάζας, η ΑΘΔ είναι αναλογικά χαμηλότερη (κατά 10%) της ΑΘΔ του ξηρού υλικού, ενώ η ΚΘΔ (η οποία αντιπροσωπεύει την πρακτική θερμική αξία του καυσίμου) είναι 17% χαμηλότερη της ΑΘΔ του ξηρού καυσίμου. Η απόκλιση της ΚΘΔ της φυσικής βιομάζας από την ΑΘΔ της ξηρής βιομάζας αυξάνεται σε 28%, για 20% υγρασία και προσεγγίζει το 40%, για 30% υγρασία [14].

Πίνακας 3.6: Εκτίμηση της ΑΘΔ και της ΚΘΔ των τύπων βιομάζας του Πίν. 3.4, με βάση τη συσχέτιση του Dulong, τις στοιχειακές συστάσεις του Πίν. 3.3 και τις περιεκτικότητες σε υγρασία και τέφρα του Πίν. 3.4

	Ξηρή Βιομάζας		Φυσική Βιομάζα	
	HHV, MJ/dkg	LHV, MJ/dkg	HHV, MJ/dkg	LHV, MJ/dkg
<b>Ξύλο (μ.τ.)</b>	<b>18,47</b>	<b>17,25</b>	<b>14,9</b>	<b>13,48</b>
οξιά	17,06	15,93	15,63	14,41
φτελιά	16,47	15,38	15,08	13,9
ευκάλυπτος	15,73	14,63	13,84	12,6
δρυς	18,09	16,85	16,91	15,61
ελιά	15,75	14,68	14,71	13,56
πεύκο	19,14	17,96	18,24	17,01
λεύκα	20,25	18,92	18,55	17,14
έλατο	19,22	18	17,61	16,3
ιτιά	17,53	16,31	15,76	14,44
<b>Αγρωστώδης (μ.τ.)</b>	<b>17,11</b>	<b>15,92</b>	<b>15,05</b>	<b>13,73</b>
μίσχανθος	16,81	15,62	14,89	13,58
καλάμι	16,49	15,32	15,22	13,96
σόργο	16,9	15,71	15,71	14,46
αγριαγκινάρα	18,55	17,42	16,32	15,06
άχυρο κριθαριού	16,85	15,65	14,91	13,59
στελέχη αραβοσίτου	16,39	15,18	15,17	13,89
στελέχη ελαιοκράμβης	16,78	15,54	15,32	13,99
άχυρο ρυζιού	13,91	12,99	12,86	11,83
άχυρο σιταριού	16,39	15,24	14,74	13,47
<b>Αγροτικά Απορρίμματα (μ.τ.)</b>	<b>16,92</b>	<b>15,75</b>	<b>15,19</b>	<b>13,91</b>
κελύφη αμυγδάλου	17,69	16,47	16,42	15,12
κελύφη βαμβακιού	21,24	19,59	19,77	18,08
κελύφη φουντουκιού	17,58	16,48	16,32	15,13
πυρήνες ελιάς	19,65	18,34	18,45	17,09
φλοιοί ρυζιού	14,43	13,41	12,9	11,75
κελύφη ηλιόσπορου	16,69	15,61	15,17	13,98
κελύφη καρυδιού	17,67	16,44	16,47	15,17
<b>Οικοδομική Ξυλεία (Μ.Τ.)</b>	<b>18,04</b>	<b>16,83</b>	<b>15,1</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

Έτσι από τον Πίνακα 3.5 φαίνεται ότι μια τυπική τιμή ΑΘΔ της ξηρής βιομάζας (περιλαμβανομένης της τέφρας) είναι της τάξης των 18 MJ/kg (σχετικά υψηλότερη για την ξυλώδη βιομάζα και τα αγροτικά απορρίμματα και χαμηλότερη για την αγρωστώδη βιομάζα), από τον Πίνακα 3.6 φαίνεται ότι η τυπική τιμή ΚΘΔ της φυσικής βιομάζας βρίσκεται συνήθως στην περιοχή των 15 MJ/kg [14].

Πίνακας 3.7: Τυπικές τιμές πυκνότητας δασικής και αγροτικής βιομάζας[15]

	kg/m <sup>3</sup>		kg/m <sup>3</sup>
ξυλώδης		αγρωστώδης	
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

Ένα επίσης σημαντικό χαρακτηριστικό της φυσικής βιομάζας, το οποίο καθορίζει τόσο την αξία και τις εφαρμογές της ως καύσιμο, όσο και κυρίως τις δυνατότητες και το κόστος μεταφοράς αλλά και αποθήκευσης της, είναι η φαινόμενη πυκνότητα διαφόρων τύπων της. Ο όρος φαινόμενη πυκνότητα αναφέρεται όχι στην πυκνότητα του ίδιου του υλικού της βιομάζας αλλά στην πυκνότητα που η πρώτη ύλη εμφανίζει μακροσκοπικά, λόγω κυρίως της μορφής (πριονίδι, ροκανίδι, βλαστός, άχυρο) στην οποία συλλέγεται ή αποθηκεύεται και η οποία συχνά εξαναγκάζει στην ύπαρξη κενών όγκων που ελαττώνουν στην αρχική τιμή της πυκνότητας του υλικού. Στον Πίνακα 3.7, παρουσιάζονται οι τυπικές τιμές φαινόμενης πυκνότητας χαρακτηριστικών πρώτων υλών ξυλώδους και αγρωστώδους βιομάζας, ως προς τις πλέον συνηθισμένες μορφές στις οποίες παράγεται, μεταφέρεται ή αποθηκεύεται [14].

Πίνακας 3.8: Τυπικές τιμές ενεργειακού περιεχόμενου, πυκνότητας και ενεργειακής πυκνότητας, χαρακτηριστικών καυσίμων και βιοκαυσίμων

	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	1200	12 - 18
<b>αέρια καύσιμα</b>			<b>MJ/m<sup>3</sup>*</b>
φυσικό αέριο			37
βιο-αέριο			22
αέριο σύνθεσης			5 - 20

\*ΚΟΔ σε φυσική μορφή (περιλαμβανομένης της υγρασίας)

Η χαμηλή φαινόμενη πυκνότητα της στερεής βιομάζας, σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα, αλλά και το χαμηλότερο ειδικό ενεργειακό της περιεχόμενο (ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα μάζας), έχουν σαν αποτέλεσμα τα στερεά βιοκαύσιμα να υπολείπονται σημαντικά των αντίστοιχων ορυκτών καυσίμων σε ενεργειακή πυκνότητα (ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα όγκου). Ο Πίνακας 3.8 παρουσιάζει τις τυπικές τιμές ενεργειακού περιεχομένου, φαινόμενης πυκνότητας και ενεργειακής πυκνότητας των κυριότερων καυσίμων και βιοκαυσίμων [14].

Από τον πίνακα φαίνεται ότι η στερεή βιομάζα σε φυσική μορφή και κατά τη συλλογή της παρουσιάζει φαινόμενη πυκνότητα 2 – 10 φορές χαμηλότερη από αυτή των γαιανθράκων, των λιγνιτών αλλά και του αργού πετρελαίου (φαινόμενη πυκνότητα ξυλώδους και αγρωστώδους βιομάζας ίση με το 10 – 50% της φαινόμενης πυκνότητας των ορυκτών καυσίμων) και μόνο αφότου πελλετοποιηθεί, οι τιμές της φαινόμενης πυκνότητας της γίνονται συγκρίσιμες με αυτές των ορυκτών καυσίμων (60 – 110% της φαινόμενης πυκνότητας των ορυκτών καυσίμων). Αντίστοιχα, το ειδικό ενεργειακό της περιεχόμενο (ΚΘΔ ανά μονάδα μάζας καυσίμου) είναι επίσης της τάξης του 50 – 75% των γαιανθράκων, 30 – 40% του αργού πετρελαίου και συγκρίνεται (ή ακόμα και υπερβαίνει σημαντικά) αυτό του λιγνίτη.





















Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η ενεργειακή πυκνότητα της στερεής βιομάζας να κυμαίνεται στο 5 – 35% της ενεργειακής πυκνότητας του γαιάνθρακα, στο 10 – 160% της ενεργειακής πυκνότητας του λιγνίτη και στο 3 – 15% της ενεργειακής πυκνότητας του αργού πετρελαίου, με τις αναμενόμενες επιπτώσεις πρωτίστως όσον αφορά στο κόστος μεταφοράς της ακατέργαστης βιομάζας σε μεγάλες αποστάσεις. Η κατάσταση βελτιώνεται εν μέρει αν η πρωτογενής βιομάζα υποστεί πελλετοποίηση, οπότε και η ενεργειακή της πυκνότητα αντιστοιχεί στο 30 – 80% των γαιανθράκων, 60 – 400% των λιγνιτών και το 15 – 35% του αργού, ενώ είναι αισθητά καλύτερη όσον αφορά τα υγρά βιοκαύσιμα (ενεργειακή πυκνότητα βιοντίζελ ίση με 87 – 97% του ορυκτού ντίζελ, της βιοαιθανόλης 57 – 65% της βενζίνης) [14].

### 3.3 Εφαρμογές Αξιοποίησης Βιομάζας

Η βιομάζα αξιοποιείται στην παραγωγή ενέργειας και θερμότητας. Οι κυριότερες εφαρμογές παραγωγής θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα (Σχήμα 3.3) είναι οι εξής [22]:

- **Θέρμανση θερμοκηπίων:** Σε περιοχές της χώρας όπου υπάρχουν μεγάλες ποσότητες διαθέσιμες βιοψίας, χρησιμοποιείται η βιομάζα σαν καύσιμο σε κατάλληλους λέβητες για τη θέρμανση θερμοκηπίων.
- **Θέρμανση κτιρίων με καύση βιομάζας σε ατομικούς/κεντρικούς λέβητες:** Σε ορισμένες περιοχές της Ελλάδας χρησιμοποιούνται για τη θέρμανση κτιρίων ατομικοί/κεντρικοί λέβητες πυρηνόξυλου.
- **Παραγωγή ενέργειας σε γεωργικές βιομηχανίες:** Βιομάζα για παραγωγή ενέργειας χρησιμοποιείται από γεωργικές βιομηχανίες στις οποίες η βιομάζα προκύπτει σε σημαντικές ποσότητες σαν υπόλειμμα ή υποπροϊόν της παραγωγικής διαδικασίας και έχουν αυξημένες απαιτήσεις σε θερμότητα. Εκκοκκιστήρια, πυρηνελαιουργεία, βιομηχανίες ρυζιού καθώς και βιοτεχνίες κονσερβοποίησης καίουν τα υπολείμματα τους (υπολείμματα εκκοκκισμού, πυρηνόξυλο, φλοιοί και κουκούτσια, αντίστοιχα) για την κάλυψη των θερμικών τους αναγκών ή/και μέρος των αναγκών τους σε ηλεκτρική ενέργεια.
- **Παραγωγή ενέργειας σε βιομηχανίες ξύλου:** Τα υπολείμματα βιομηχανιών επεξεργασίας ξύλου (πριονίδι, πούδρα, ξακρίδια κλπ) χρησιμοποιούνται για την κάλυψη των θερμικών αναγκών της διεργασίας καθώς και για την θέρμανση των κτιρίων.

- **Τηλεθέρμανση:** είναι η προμήθεια θέρμανσης χώρων καθώς και θερμού νερού χρήσης σε ένα σύνολο κτιρίων, έναν οικισμό, ένα χωριό ή μια πόλη, από έναν κεντρικό σταθμό παραγωγής θερμότητας. Η θερμότητα μεταφέρεται με προ-μονωμένο δίκτυο αγωγών από το σταθμό προς τα θερμαινόμενα κτίρια.
- **Παραγωγή ενέργειας σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού και Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ):** Το βιοαέριο που παράγεται από την αναερόβια χώνευση των υγρών αποβλήτων σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού και των απορριμμάτων σε ΧΥΤΑ καίγεται σε μηχανές εσωτερικής καύσης για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Παράλληλα μπορεί να αξιοποιείται η θερμική ενέργεια των καυσαερίων και του ψυκτικού μέσου των μηχανών για να καλυφθούν ανάγκες της διεργασίας ή/και άλλες ανάγκες θέρμανσης (πχ θέρμανση κτιρίων).

Σχήματα Θέρμανσης με βιομάζα					
Μέγεθος	Εφαρμογές	Ετήσιες ανάγκες σε καύσιμο	Προμήθεια καυσίμο	Τεχνολογία	Φυσικό μέγεθος
Οικιακό 15 KWth	 Οικία	5 ξηροί τόνοι	 3 φορτία γεωργικού Ελκυστήρα	Λέβητας	 Μεγάλη τσάντα
350 KWth	 Σχολείο	100 ξηροί τόνοι	 γεωργικού Ελκυστήρα	Λέβητας	 Γκαράζ
Σταθμός παραγωγής ηλεκτρισμού με καύση βιομάζας					
Μέγεθος	Εφαρμογές	Ετήσιες ανάγκες σε καύσιμο	Προμήθεια καυσίμο	Τεχνολογία	Φυσικό μέγεθος
Μικρό 250 MWth	 Περίπου οικίες	250 1500 ξηροί τόνοι	 6x20 τόνους	Αεροποιητής ή πυρολύτης ή μηχανή	 Μικρή αποθήκη
Μεσαίο 5 MWth	 Περίπου οικίες	5.000 250.000 ξηροί τόνοι	 50x38 τόνους	Αεροποιητής ή πυρολύτης και μηχανή ή τουρπίνα	 Μεγάλη αποθήκη
Μεγάλο 30 MWth	 Περίπου οικίες	30.000 130.000 ξηροί τόνοι	 250x38 τόνους	Αεροποιητής ή πυρολύτης και τουρπίνα (πιθανόν συνδ. κύκλος) ή λέβητας και τουρπίνα ατμού	 Εργοστάσιο και προαύλιο
Σταθμός παραγωγής ηλεκτρισμού με καύση ορυκτών καυσίμων					
Μέγεθος	Εφαρμογές	Ετήσιες ανάγκες σε καύσιμο	Προμήθεια καυσίμο	Τεχνολογία	Φυσικό μέγεθος
Συνδ/νος κύκλος τουρπίνα αερίου 500 MWth	 Περίπου οικίες	800 εκατ. m <sup>3</sup> αερίου (ισοδύναμο με 1.000.000 τόνους άνθρακα)	Δίκτυο σωλήνων (χωρίς μεταφορά)	Τουρπίνα αερίου και τουρπίνα ατμού	 Μεγάλο εμπορικό κτίριο
Ενεργειακός σταθμός με άνθρακα 2000 MWth	 Περίπου οικίες	2.000.000 5 εκατ. τόνοι άνθρακα	 Πάνω από 3500x38 τόνους	Λέβητας και τουρπίνα ατμού	 Μεγάλος σταθμός παραγωγής ενέργειας

Σχήμα 3.3: Ενεργειακές εφαρμογές της βιομάζας (ΚΑΠΕ & ΥΠΑΝ, Περιβαλλοντικές επιπτώσεις βιομάζας)

### 3.4 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα από την χρήση της Βιομάζας

Υπάρχει μια γενική ομολογία για τα παγκόσμια οφέλη από τη χρήση της βιομάζας. Οι τομείς στους οποίους η βιομάζα έχει θετικές συνέπειες αναλύονται παρακάτω [23].

Όσον αφορά στα **περιβαλλοντικά οφέλη** της εκμετάλλευσης βιομάζας αυτά μπορούμε να πούμε ότι είναι τα ακόλουθα:

- Η καύση της βιομάζας έχει μηδενικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) δεν συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου - επειδή οι ποσότητες του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) που απελευθερώνονται κατά την καύση της δεσμεύονται πάλι από τα φυτά για τη δημιουργία της βιομάζας.
- Η μηδαμινή ύπαρξη του θείου στη βιομάζα συμβάλλει σημαντικά στον περιορισμό των εκπομπών του διοξειδίου του θείου (SO<sub>2</sub>) που είναι υπεύθυνο για την όξινη βροχή.
- Εφόσον η βιομάζα είναι εγχώρια πηγή ενέργειας, η αξιοποίησή της σε ενέργεια συμβάλλει σημαντικά στη μείωση της εξάρτησης από εισαγόμενα καύσιμα και βελτίωση του εμπορικού ισοζυγίου, στην εξασφάλιση του ενεργειακού εφοδιασμού και στην εξοικονόμηση του συναλλάγματος.

Εκτός από τα περιβαλλοντικά, η εκμετάλλευση βιομάζας έχει και **οικονομικά οφέλη**. Βασικό όφελος είναι η ανάπτυξη της αγροτικής οικονομίας, αφού η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας σε μια περιοχή, αυξάνει την απασχόληση στις αγροτικές περιοχές με τη χρήση εναλλακτικών καλλιεργειών (διάφορα είδη ελαιοκράμβης, σόργο, καλάμι, κενάφ) τη δημιουργία εναλλακτικών αγορών για τις παραδοσιακές καλλιέργειες (ηλίανθος κ.ά.), και τη συγκράτηση του πληθυσμού στις εστίες τους, συμβάλλοντας έτσι στη κοινωνικο-οικονομική ανάπτυξη της περιοχής. Μελέτες έχουν δείξει ότι η παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων έχει θετικά αποτελέσματα στον τομέα της απασχόλησης τόσο στον αγροτικό όσο και στο βιομηχανικό χώρο. Εξάλλου, οι αγρότες αναζητούν άλλες εμπορικές καλλιέργειες ή πηγές προσόδων ενώ, όσο αναπτύσσεται ο πληθυσμός πέρα από τις αστικές και προαστιακές περιοχές, τόσο μεγαλώνουν οι ανάγκες για ηλεκτροδότηση των αγροτικών περιοχών.

Η χρήση των υπολειμμάτων των καλλιεργειών ως καυσίμων για ηλεκτροπαραγωγή μπορεί να βελτιώσει τα οικονομικά της γεωργίας μειώνοντας το κόστος απόρριψης και παρέχοντας εναλλακτικές πηγές εσόδων.

Τέλος, δεν είναι πλέον επιθυμητή για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών η κατασκευή μεγάλων σταθμών ηλεκτροπαραγωγής βάσης, ειδικά στις περισσότερο απομακρυσμένες περιοχές. Οι μικρές εγκαταστάσεις βιο-ισχύος έχουν μικρότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις και μπορούν να λειτουργούν με τις τοπικά παραγόμενες πρώτες ύλες. Συμπερασματικά, η χρήση της βιομάζας επιφέρει τριπλό όφελος στον αγροτικό πληθυσμό, αφού διατηρεί τον πλούτο κοντά, αμείβει τους αγρότες για την παραγωγή των καυσίμων βιομάζας και παρέχει καθαρή ενέργεια.

Από την άλλη πλευρά, παρουσιάζονται και αρκετά **μειονεκτήματα** της βιομάζας έναντι των ορυκτών καυσίμων τα οποία αφορούν, ως επί το πλείστον, στη δυσκολία εκμετάλλευσης της. Το βασικό μειονέκτημα της βιομάζας ως καύσιμο, είναι ότι έχει χαμηλή θερμαντική αξία κατά μονάδα βάρους και ακόμη μικρότερη κατά μονάδα όγκου σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα, η



δε περιεχόμενη υγρασία μειώνει ακόμη περισσότερο τη διαθέσιμη θερμαντική αξία, όταν αυτή υπολογίζεται με βάση το υγρό βάρος της. Το μειονέκτημα αυτό περιορίζει τη χρήση της βιομάζας για ενεργειακούς σκοπούς στον τόπο παραγωγής της και συνεπώς η εκμετάλλευση της περιορίζεται σε τοπικό επίπεδο.

Παρά το μικρό χρόνο απόσβεσης που έχει μία μονάδα καύσεως βιομάζας, έχει μεγαλύτερο αρχικό κόστος εγκατάστασης, σε αντίθεση με μια μονάδα καύσεως ορυκτών καυσίμων. Αυτό είναι δυνατόν να αναστείλει την απόφαση του χρήστη προσωρινά για την επιλογή υπέρ της βιομάζας, μέχρις ότου βελτιωθούν τα οικονομικά της επιχείρησης.

## **4. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ**

### **4.1 Εισαγωγή**

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι σημαντικότερες διεργασίες και τεχνολογίες που συνθέτουν ολοκληρωμένα συστήματα θερμοχημικής αξιοποίησης βιομάζας για ηλεκτροπαραγωγή. Το κεφάλαιο αυτό δεν αποσκοπεί να περιγράψει με κάθε λεπτομέρεια όλες τις σχετικές τεχνολογίες, δίνεται όμως μια αναφορά ώστε να μην έχει ο αναγνώστης κάποια σκοτεινά σημεία σχετικά με τις πιθανές διεργασίες που χρησιμοποιούνται στα συστήματα αυτά. Στις πρώτες παραγράφους γίνεται αναφορά στις τεχνολογίες διαχείρισης του καυσίμου καθώς αποτελούν αναπόσπαστο τμήμα κάθε εγχειρήματος βιοενέργειας. Στη συνέχεια εν συντομία περιγράφονται οι τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας.

### **4.2 Χειρισμός, ξήρανση και αποθήκευση της βιομάζας**

Τα υπολείμματα της βιομάζας παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία σε διάφορα χαρακτηριστικά τους. Πριν τη χρήση αυτών σε θερμοχημικές διεργασίες απαιτούνται διάφορες διεργασίες προετοιμασίας τους ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης και την τεχνολογία ηλεκτροπαραγωγής. Οι διεργασίες προετοιμασίας της βιομάζας εξαρτώνται κυρίως από τις τρεις ακόλουθες παραμέτρους του πρωτογενούς καυσίμου:

- Υγρασία
- Περιεκτικότητα ανόργανων
- Κατανομή μεγέθους σωματιδίων

#### **4.2.1. Χειρισμός και αποκομιδή της βιομάζας**

Η συλλογή της βιομάζας πραγματοποιείται συνήθως με αγροτικά τρακτέρ τα οποία είναι εφοδιασμένα με κατάλληλο εξοπλισμό. Τα υλικά που συλλέγονται αρκετές φορές ξηραίνονται με φυσικά μέσα (ήλιος, αέρας), πριν από τη μεταφορά τους. Με αυτό τον τρόπο η διαθέσιμη θερμογόνος ικανότητα κατά βάρος αυξάνεται, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται το κόστος μεταφοράς. Τα υπολείμματα που αποτελούνται από κομμάτια διαφορετικών μεγεθών μπορούν να μετατραπούν σε ομοιόμορφη μάζα με σύνθλιψη και κοπή στο χώρο συλλογής. Μηχάνημα τα οποία είναι κατάλληλα για τη σύνθλιψη και την κοπή της βιομάζας σε μικρότερα κομμάτια είναι σήμερα εμπορικά διαθέσιμα στην Ευρώπη [24,25].

#### **4.2.2. Αποθήκευση**

Η αποθήκευση της βιομάζας πρέπει να γίνει βάσει σχεδιασμού που να λαμβάνει υπ' όψη το μέγεθος της μονάδας παραγωγής ενέργειας και την εποχιακή διαθεσιμότητα της πρώτης ύλης:

- Πρέπει να υπάρχει αρκετή ποσότητα βιομάζας αποθηκευμένη ώστε να μη διακόπτεται η παραγωγή ενέργειας.

- Απαιτείται η ελαχιστοποίηση των απωλειών καυσίμου από την κύρια γραμμή ηλεκτροπαραγωγής. Το σύστημα παραλαβής της πρώτης ύλης από την αποθήκη προς την μονάδα ηλεκτροπαραγωγής πρέπει να είναι κατάλληλα σχεδιασμένο ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης.

Οι τεχνικές αποθήκευσης εξαρτώνται κυρίως από την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων καθώς και από το ποσοστό υγρασίας της πρώτης ύλης. Συγκεκριμένα ακολουθούνται οι παρακάτω κανόνες κατά την αποθήκευση της βιομάζας [25]:

- Πρώτες ύλες που αποτελούνται από σωματίδια διαφορετικών μεγεθών (κυλινδρικά τμήματα, μεγάλα κομμάτια ή φέτες ξύλου κλπ.) μπορούν να αποθηκευτούν εξωτερικά σε στοίβες. Οι εργασίες μπορούν να γίνονται χειρονακτικά ή με την βοήθεια ειδικών μηχανημάτων.
- Τα αγροτικά και αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα συχνά αποθηκεύονται σε μπάλες εξωτερικά οι οποίες μπορούν να σκεπαστούν με πλαστικό κάλυμμα για την αποφυγή προσθήκης υγρασίας από βροχές. Η αποθήκευση σε μπάλες προϋποθέτει ότι το αρχικό ποσοστό υγρασίας δεν είναι υψηλό, αλλιώς ξεκινάει η αποσυνθετική ζύμωση του υλικού). Εναλλακτικά οι μπάλες μπορούν να αποθηκευτούν σε ειδικά διαμορφωμένα κτήρια.
- Υλικά τα οποία αποτελούνται από μικρά σωματίδια, όπως το πριονίδι ή το πυρηνόξυλο, πρέπει να αποθηκεύονται με τέτοιο τρόπο ώστε να προστατεύονται από τη βροχή. Τέτοια υλικά αποθηκεύονται συνήθως σε μεταλλικά σιλό ή σε ειδικά κτίρια. Εάν περιέχουν υψηλό ποσοστό υγρασίας είναι συχνά απαραίτητο να ξηραίνονται προτού αποθηκευτούν.

Τα σιλό και οι διάφορες αποθηκευτικές εγκαταστάσεις είναι εφοδιασμένα με μεταφορικά συστήματα. Η τροφοδότηση των θερμοχημικών συστημάτων (καύση , αεριοποίηση κτλ) επιλέγεται συνήθως να είναι αυτοματοποιημένη. Εάν η βιομάζα αποτελείται από σχετικά μικρά και ομοιόμορφα κομμάτια, τότε για τη μεταφορά της μπορούν να χρησιμοποιηθούν ελαστικές ταινίες, αλυσομεταφορείς, ή κοχλιομεταφορείς. Τα προηγούμενα μεταφορικά συστήματα είναι ιδανικά και για τη μεταφορά βιομάζας με σχετικά υψηλό ποσοστό υγρασίας. Εάν η βιομάζα είναι ξηρή και αποτελείται από λεπτόκοκκα σωματίδια τότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μεταφορά της και συστήματα αερομεταφοράς. Σε αυτή την περίπτωση πρέπει να ληφθούν μέτρα αποφυγής αυτανάφλεξης της βιομάζας [26].

#### 4.2.3. Ξήρανση

Η μείωση του ποσοστού υγρασίας της βιομάζας έχει δύο σημαντικά πλεονεκτήματα. Με αυτό τον τρόπο αυξάνεται η θερμογόνος ικανότητα των υπολειμμάτων ανά μονάδα βάρους ενώ ταυτόχρονα βελτιώνεται η ποιότητα της θερμοχημικής διεργασίας. Παράλληλα περιορίζονται οι απώλειες λόγω αποσύνθεσης κατά την αποθήκευση.

Εάν τα υπολείμματα αποτελούνται από τμήματα μεγάλου μεγέθους τότε η ξήρανση μπορεί να επιτευχθεί με την επίδραση των ατμοσφαιρικών συνθηκών. Με αυτό τον τρόπο όμως απαιτείται μεγάλο χρονικό διάστημα για μια σχετικά μικρή μείωση του ποσοστού υγρασίας. Αυτή η

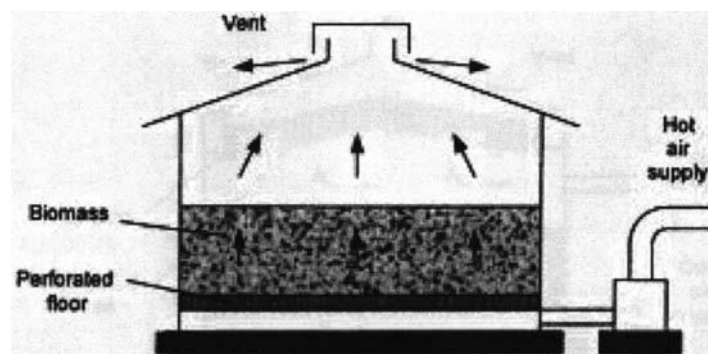
μέθοδος έχει ένα επιπλέον μειονέκτημα, ότι η αποτελεσματικότητα της εξαρτάται από τις καιρικές συνθήκες.

Από την άλλη, η ξήρανση με τεχνητούς τρόπους απαιτεί ακριβό εξοπλισμό και κατανάλωση ενέργειας. Σήμερα είναι διαθέσιμα αρκετά συστήματα ξήρανσης. Τα συστήματα αυτά μπορούν να χωριστούν σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με τα πιο κάτω χαρακτηριστικά:

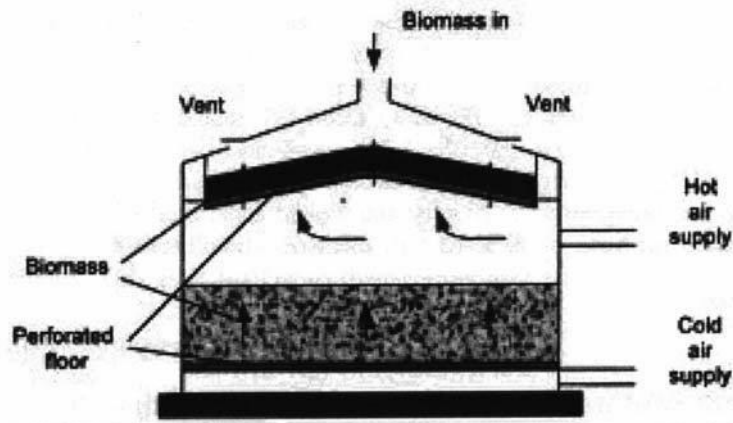
- Ξήρανση σε παρτίδες ή συνεχής
- Ξήρανση με αγωγή, ακτινοβολία (IR ή ηλιακή) ή με διηλεκτρική μέθοδο (μικροκύματα, ραδιοκύματα).
- Ξήρανση σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης ή υπό κενό.
- Η ροή των αερίων μπορεί να είναι εγκάρσια στη ροή της βιομάζας, κατ' ομορροή, κατ' αντιρροή ή σύνθετη.
- Η ανάμιξη και μεταφορά της βιομάζας μπορεί να γίνει με μηχανική ανάδευση, με περιστροφή ή πνευματικά.

Στις παραγράφους που ακολουθούν περιγράφονται οι κύριες μέθοδοι ξήρανσης της βιομάζας [27]:

Ξηραντήρια επεξεργασίας σε παρτίδες: Στα συστήματα αυτά η ξήρανση πραγματοποιείται σε σιλό ή ειδικά διαμορφωμένους χώρους. Οι χώροι είναι εφοδιασμένοι με διάτρητο πάτωμα. Με τη βοήθεια ηλεκτρικών ανεμιστήρων το μέσο θέρμανσης (συνήθως θερμός αέρας ή προϊόντα καύσης) περνάει στο σύστημα ξήρανσης μέσα από το διάτρητο πάτωμα (σχήμα 4.1). Για να πραγματοποιηθεί η ξήρανση μπορεί να απαιτηθούν από μερικές ώρες έως και μέρες. Όταν το υλικό έχει ξηραθεί αποθηκεύεται σε ειδικούς χώρους (buffer store) και στη συνέχεια νέο υλικό τροφοδοτείται στο σύστημα ξήρανσης. Περισσότερο εξελιγμένες διατάξεις είναι αυτές στις οποίες η τροφοδότηση γίνεται από επάνω, η ξήρανση σε ένα ανώτερο πάτωμα, ενώ στο κάτω πάτωμα η αποθήκευσή του (σχήμα 4.2).

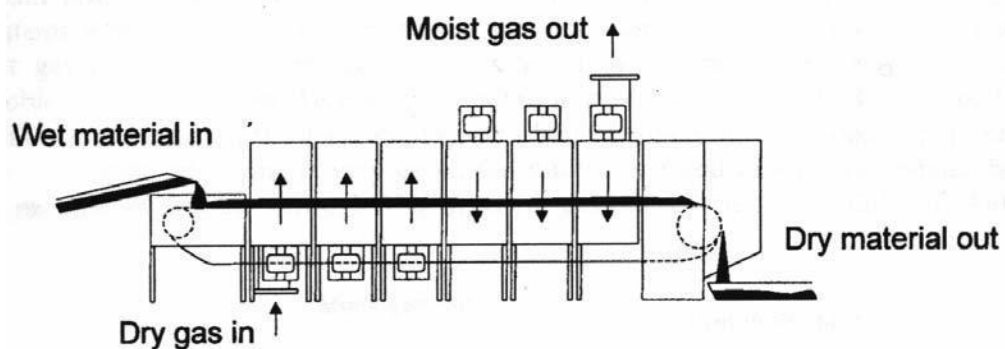


Σχήμα 4.1: Ξηραντήριο με διάτρητο πυθμένα [27]

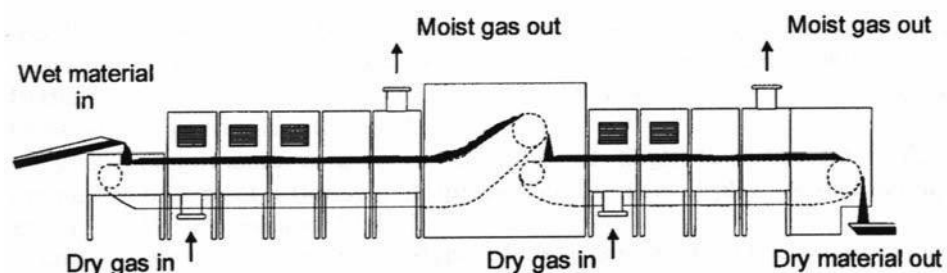


Σχήμα 4.2: Ξηραντήριο που τροφοδοτείται από το επάνω μέρος [27]

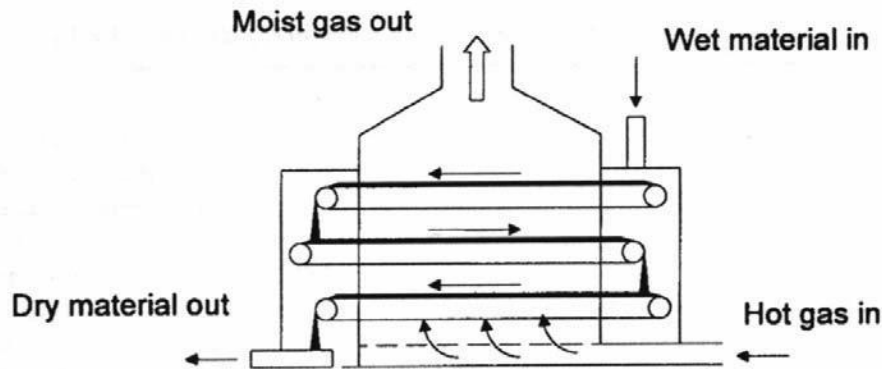
Ξηραντήρια συνεχούς επεξεργασίας: Τα ξηραντήρια αυτά χωρίζονται σε δύο μμεγάλες κατηγορίες. Πιο συχνά χρησιμοποιούνται τα ξηραντήρια τα οποία αποτελούνται από μια μεταφορική ταινία. Το μέσο θέρμανσης κινείται διάμεσο ενός λεπτού στρώματος υλικού το οποίο κινείται πάνω στη μεταφορική ταινία. Υπάρχουν διάφορες διατάξεις τέτοιων συστημάτων ξήρανσης όπως μιας βαθμίδας, πολλών βαθμίδων, ενός περάσματος και πολλών περασμάτων. Τα συστήματα αυτά φαίνονται στα σχήματα 4.3, 4.4 και 4.5. Το πλεονέκτημα αυτών των συστημάτων είναι ότι η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής της βιομάζας μπορούν να ελεγχθούν σε ικανοποιητικό βαθμό.



Σχήμα 4.3: Ξηραντήριο με ταινία μιας βαθμίδα, ενός περάσματος [27]

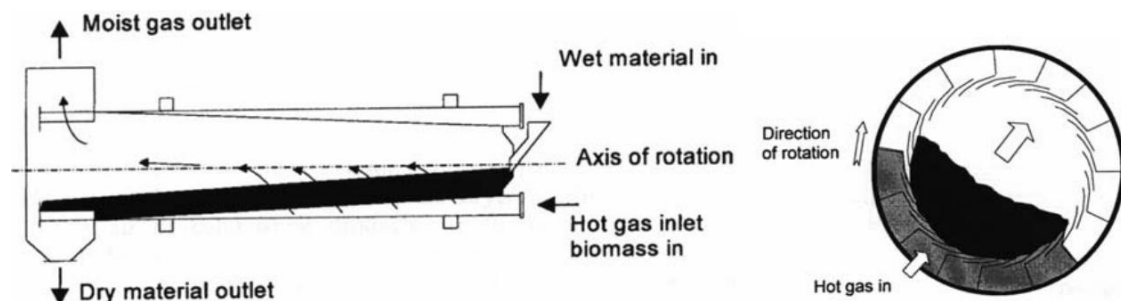


Σχήμα 4.4: Ξηραντήριο με ταινία πολλών βαθμίδων, ενός περάσματος [27]



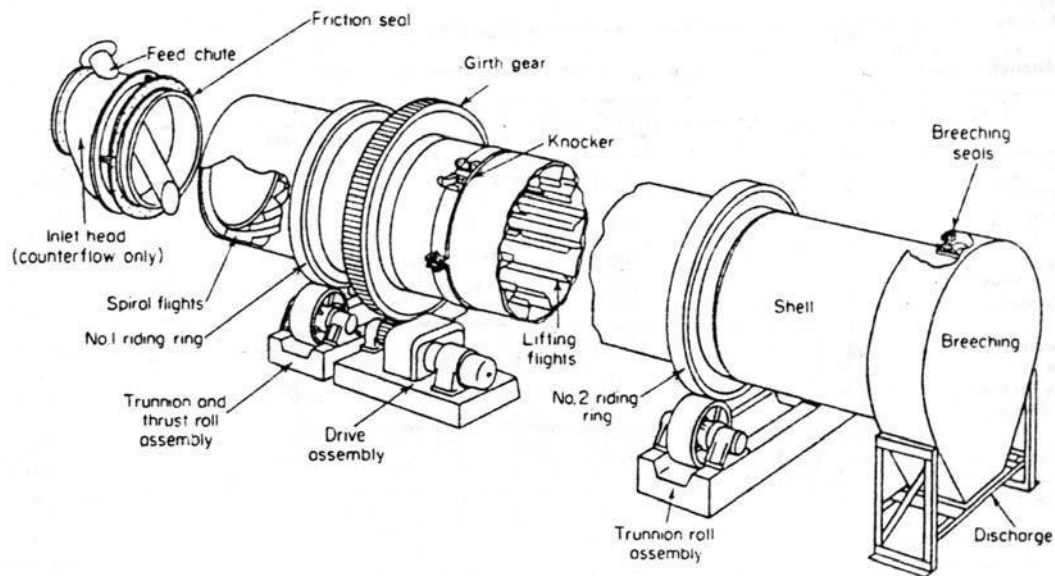
Σχήμα 4.5: Ξηραντήριο με ταινία πολλών βαθμίδων, πολλών περασμάτων [27]

Αρκετές φορές χρησιμοποιούνται και τα περιστροφικά ξηραντήρια με κανάλια. Τα ξηραντήρια αυτά αποτελούνται από ένα μακρύ αγωγό ο οποίος είναι τοποθετημένος με μικρή κλίση ως προς το οριζόντιο επίπεδο. Ο αγωγός, ο οποίος περιστρέφεται με μικρή γωνιακή ταχύτητα, έχει κατά μήκος στο εσωτερικό του ένα μεγάλο αριθμό καναλιών (Σχήμα 4.6). Τα θερμά αέρια κινούνται κατά μήκος των καναλιών και διέρχονται εντός της βιομάζας. Τα συστήματα αυτά είναι κατάλληλα για ομοιόμορφη ξήρανση αλλά λόγω της πολυπλοκότητάς τους έχουν συνήθως μεγάλο κόστος επένδυσης.



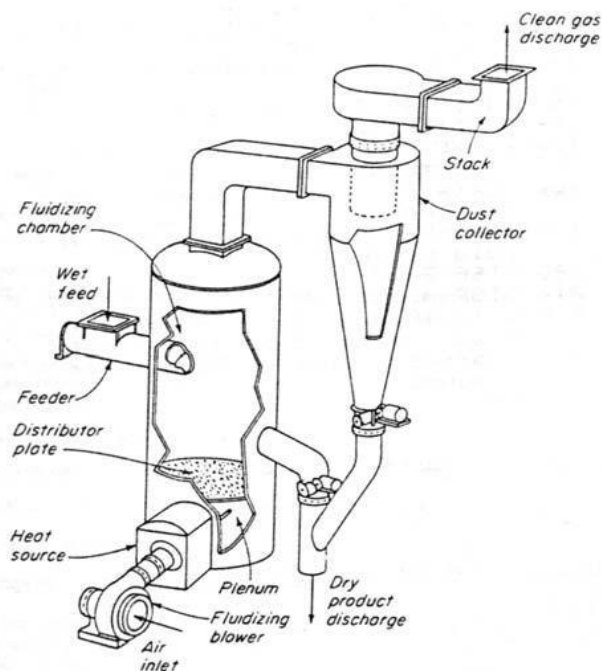
Σχήμα 4.6: Περιστροφικό ξηραντήριο με κανάλια [27]

Συχνότερα συναντούμενα είναι τα απλά περιστροφικά ξηραντήρια. Αποτελούνται από ένα κύλινδρο, ο οποίος περιστρέφεται πάνω σε κατάλληλα έδρανα, και συνήθως είναι τοποθετημένος με μία μικρή κλίση ως προς το οριζόντιο επίπεδο. Ανάλογα με τον τρόπο που πραγματοποιείται η μεταφορά θερμότητας τα συστήματα αυτά χωρίζονται σε άμεσης και έμμεσης θέρμανσης. Τα συστήματα άμεσης θέρμανσης αποτελούνται από έναν απλό μεταλλικό κύλινδρο. Τα θερμά αέρια κινούνται είτε με την ίδια φορά με το προϊόν είτε αντίθετα προς αυτό. Οι απόδοση αυτών των συστημάτων κυμαίνεται από 50% έως 75%. [28] Ένα τέτοιο σύστημα φαίνεται στο σχήμα 4.7.



Σχήμα 4.7: Περιστροφικό ξηραντήριο άμεσης θέρμανσης [29]

Στα περιστροφικά ξηραντήρια έμμεσης θέρμανσης μέσα στο μεταλλικό κύλινδρο υπάρχουν μία ή περισσότερες γραμμές από μεταλλικούς σωλήνες θερμών αερίων οι οποίες μεταφέρουν θερμότητα στο προϊόν. Τα θερμά αέρια δεν έρχονται σε άμεση επαφή με τη βιομάζα. Η απόδοση αυτών των συστημάτων κυμαίνεται από 70% έως 90%. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ατμός στην συνολική εκτίμηση της απόδοσης της ξήρανσης πρέπει να ληφθεί υπόψη και ο βαθμός απόδοσης της ατμοπαραγωγής. Εναλλακτικά των περιστροφικών ξηραντήριων με κανάλια, η ξήρανση με ροή διαμέσου του υλικού προς ξήρανση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διατάξεις ξηραντήριων ρευστοποιημένης κλίνης. Τα ξηραντήρια αυτά χρησιμοποιούνται κυρίως για κοκκώδη υλικά τα οποία ρέουν ελεύθερα και απαιτείται σύντομο χρονικό διάστημα για την ξήρανση τους. Η μάζα των σωματιδίων διατηρείται σε αιώρηση εξαιτίας των θερμών αερίων που κινούνται προς τα πάνω. Αυτή η τεχνική προσφέρει υψηλό ρυθμό μεταφοράς θερμότητας. Παράλληλα το κόστος εγκατάστασης είναι σχετικά χαμηλό καθώς δεν έχει μεγάλα κινούμενα μέρη. Εξαιτίας των τυρβωδών συνθηκών που επικρατούν μέσα στο θάλαμο της ρευστοποιημένης κλίνης η θέρμανση και ξήρανση της βιομάζας είναι ομοιόμορφη [29].

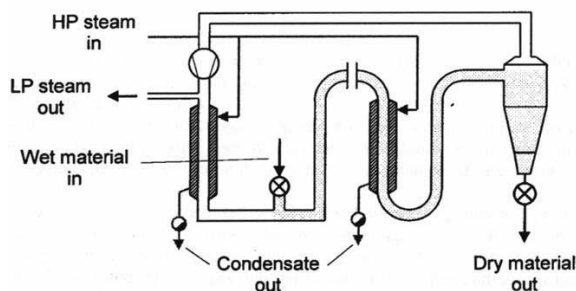


Σχήμα 4.8: Ξηραντήριο ρευστοποιημένης κλίνης άμεσης θέρμανσης [29]

Ένα απλό ξηραντήριο αυτής της κατηγορίας περιλαμβάνει επιπλέον το σύστημα τροφοδοσίας της βιομάζας, ένα φουσητήρα, ένα διάτρητο δίσκο ώστε να διασκορπίζονται ομοιόμορφα τα θερμά αέρια, ένα αγωγό υπερχείλισης για την απομάκρυνση του ξηρού προϊόντος, και τελικά ένα κυκλώνα και /ή επιπλέον εξοπλισμό εάν είναι απαραίτητο (π.χ. σακόφιλτρο) για τη συλλογή των σωματιδίων της βιομάζας που συμπαρασύρονται (σχήμα 4.8).

Εάν η προς ξήρανση βιομάζα είναι σε μορφή σκόνης τότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν ξηραντήρια αερομεταφοράς. Τα συστήματα αυτά δε χρησιμοποιούνται συχνά επειδή τα σωματίδια που μεταφέρονται πρέπει να είναι πολύ μικρά πράγμα που δεν ισχύει για καύσιμα βιομάζας. Παρόλα αυτά στην Σουηδία έχει αναπτυχθεί ένα τέτοιο σύστημα που ονομάζεται “Exergy” το οποίο προσφέρει μεγάλη ενεργειακή απόδοση και μηδενικούς ρύπους κατά την ξήρανση. Το σύστημα υπερθερμαίνει χαμηλής πίεσης ατμό (LP) (10 bars) με την βοήθεια κορεσμένου ατμού υψηλής πίεσης (HP). Ο ατμός χαμηλής πίεσης εκτελεί ένα κύκλο· όταν υπερθερμανθεί μεταφέρει και ξηραίνει την υγρή βιομάζα με το πλεόνασμα της αισθητής ενέργειας υπερθέρμανσης. Η βιομάζα παραλαμβάνεται με τη βοήθεια κυκλώνα και ο ατμός (LP) εκτελεί τον κύκλο ξανά, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.9. Η απόδοση ενός τέτοιου συστήματος μπορεί να φτάσει έως και 95% [27].





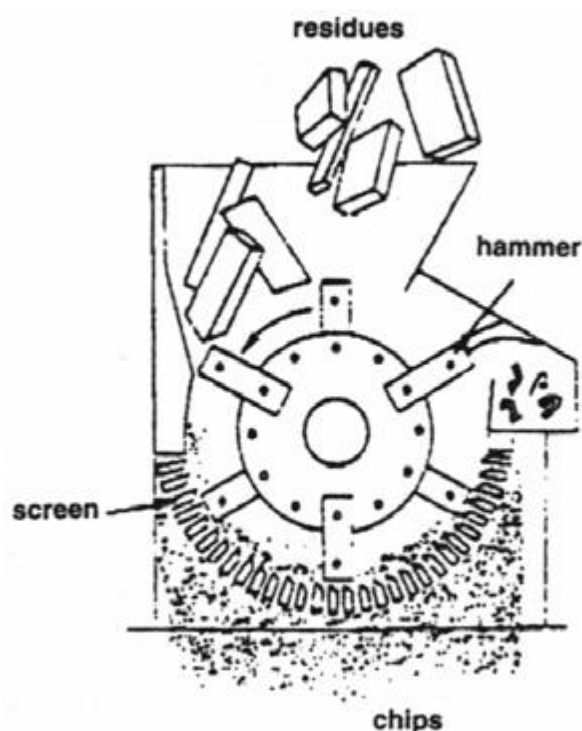
Σχήμα 4.9: Ξηραντήριο πνευματικής μεταφοράς με ατμό («Exergy»)[27]

#### 4.2.4. Μείωση του μεγέθους των σωματιδίων της βιομάζας

Για τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων της βιομάζας διατίθεται στην αγορά ένας μεγάλος αριθμός κατάλληλων μηχανημάτων [25]. Οι δύο σημαντικότερες κατηγορίες αυτών είναι:

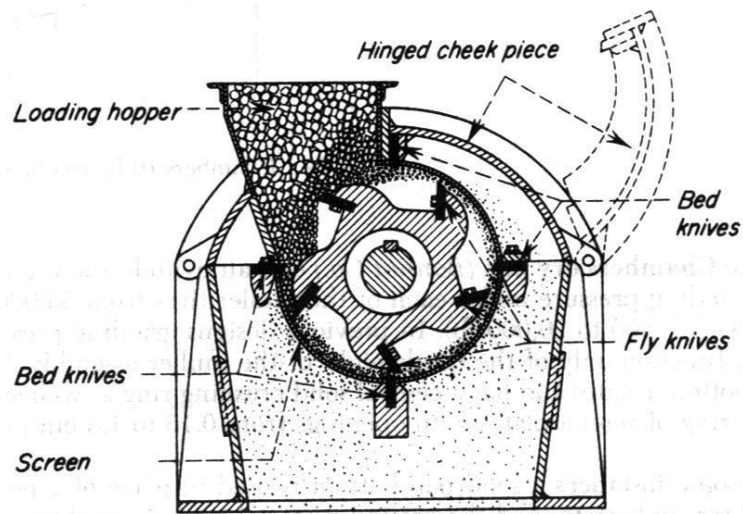
##### Σφυρόμυλοι:

Οι σφυρόμυλοι χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία. Αποτελούνται από ένα άξονα (συνήθως οριζόντιο), ο οποίος φέρει σφυριά. Τα σφυριά αυτά μπορούν να έχουν διάφορα σχήματα, όπως σχήμα T ή σχήμα ράβδου. Ο άξονας περιστρέφεται σε ένα χώρο στον οποίο υπάρχουν πλάκες άλεσης. Τα σωματίδια της βιομάζας συνθλίβονται μεταξύ των σφυριών και των πλακών άλεσης [28]. Συνήθως οι σφυρόμυλοι χρησιμοποιούνται για τη κονιοποίηση μικρού μεγέθους υπολειμμάτων. Στο σχήμα 4.10 φαίνεται μία γενική άποψη ενός σφυρόμυλου.

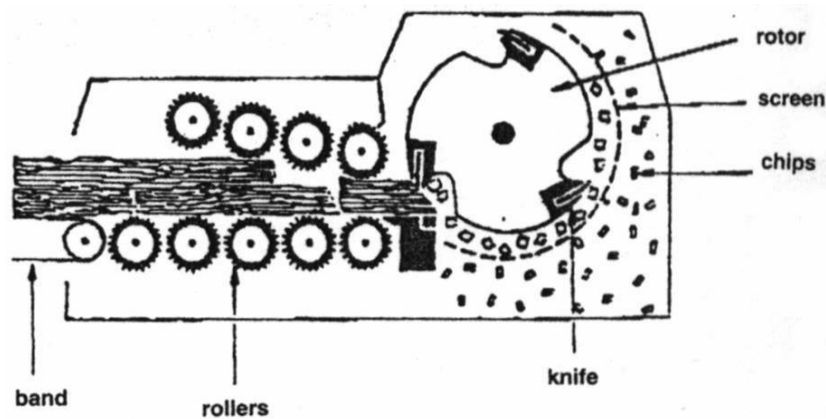


Σχήμα 4.10: Σφυρόμυλος [26]

Περιστροφικοί κοπτήρες και τεμαχιστές λεπτών φετών: Οι συσκευές αυτές χρησιμοποιούνται συνήθως για την κοπή κυλινδρικών ξύλων ή μεγάλων κομματιών ξύλων. Η συνηθισμένη κατασκευή περιλαμβάνει ένα άξονα στην περιφέρεια του οποίου υπάρχουν ομοιόμορφα τοποθετημένα μαχαίρια. Στο κέλυφος υπάρχουν επίσης σταθερά μαχαίρια. Ένας τυπικός περιστροφικός κόφτης και ένας τεμαχιστής λεπτών φετών φαίνονται στα σχήματα 4.11 και 4.12 αντίστοιχα.



Σχήμα 4.11: Περιστροφικός κόπτης [28]



Σχήμα 4.12: Τεμαχιστής λεπτών φετών [25]

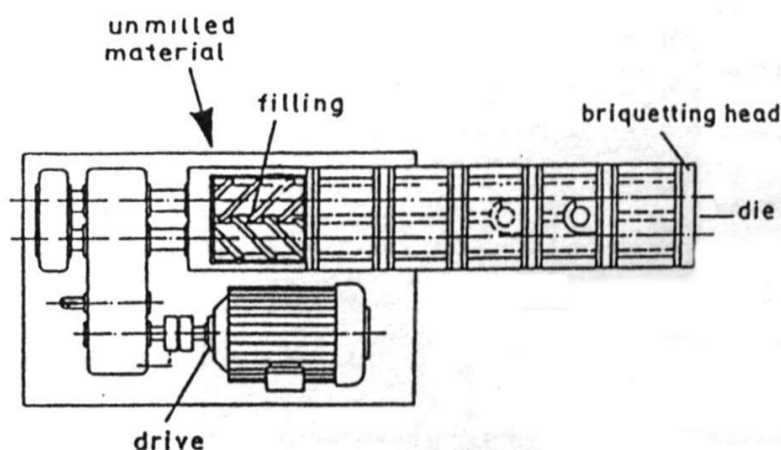
#### 4.2.5. Συμπύκνωση

Η συμπύκνωση της βιομάζας έχει σαν στόχο τη μείωση του όγκου της καθώς και την αλλαγή της σύνθεσής της. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα της αύξηση του ενεργειακού περιεχομένου ανά μονάδα όγκου. Υπάρχουν δύο σημαντικές διαδικασίες συμπύκνωσης: η μπρικετοποίηση και η θερμική εκβολή (δημιουργία πελετών).

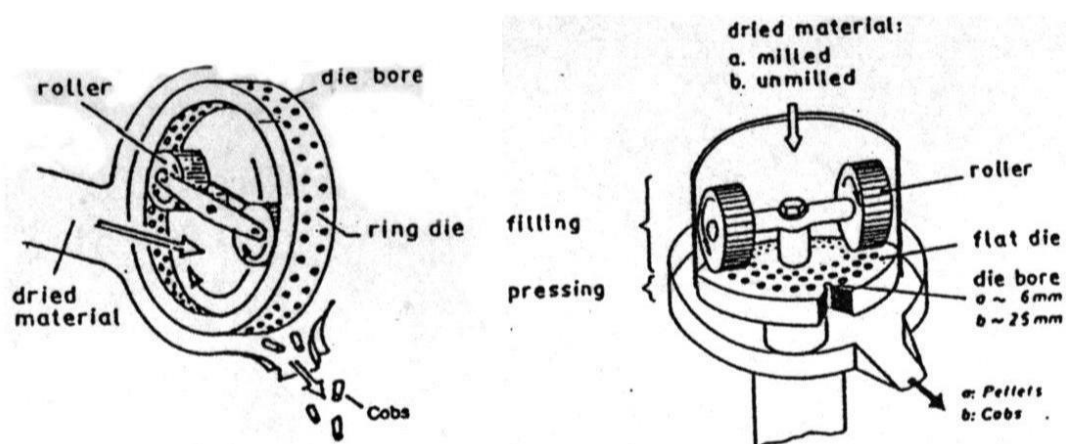
**Μπρικετοποίηση:** Το προϊόν που προκύπτει από αυτή την επεξεργασία είναι κυλινδρικής ή ορθογώνιας διατομής καύσιμο πάχους 6-9 cm και μήκους 15-20 cm. Για να επιτευχθεί αυτό χρησιμοποιούνται εκβολείς (extruders) ή κάθετες υδραυλικές πρέσες η πίεση των οποίων φτάνει τα 1500 και 1000 bar αντίστοιχα. Σε τόσο υψηλές πιέσεις η θερμοκρασία του υλικού αυξάνεται βαθμιαία. Από 100 έως 110 °C η υγρασία εξατμίζεται, από 130 έως 170 °C ξεκινάει η τήξη της λιγνίνης και τέλος από 170 έως 250 °C πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις συμπύκνωσης. Η πυκνότητα του

προϊόντος μπορεί να είναι από 500 έως 1000 kg/m<sup>3</sup>. Η ενέργεια που απαιτείται για να επιτευχθεί αυτό ποικίλει μεταξύ 5 έως 10% της θερμογόνου ικανότητας του καυσίμου. Η ενέργεια αυτή μειώνεται σημαντικά εάν η βιομάζα είναι ξηρή και σε μορφή σκόνης. Από τα πιο πάνω φαίνεται ότι η μπρικετοποίηση είναι μια ενεργοβόρα διαδικασία η οποία εφαρμόζεται όταν το κέρδος κατά τη μεταφορά και την αποθήκευση της βιομάζας είναι μεγαλύτερο από το κόστος που απαιτείται για αυτή τη διαδικασία. Στο σχήμα 4.13 φαίνεται μία διάταξη πρέσας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μπρικετοποίηση βιομάζας.

Πελετοποίηση: Το προϊόντα αυτής της διαδικασίας είναι κύλινδροι η διάμετρος των οποίων είναι από 5 έως 20 mm και το μήκος τους από 30 έως 40 mm. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα συνήθως σε πίεση γύρω στα 3500 bar. Η θερμοκρασία κυμαίνεται από 140 έως 160°C. Η λιγνίνη της βιομάζας σχεδόν πλαστικοποιείται. Με αυτή τη μέθοδο επιτυγχάνονται πυκνότητες τελικού προϊόντος από 320 έως 600 kg/m<sup>3</sup>. Δύο συσκευές πελετοποίησης φαίνονται στο σχήμα 4.14.



Σχήμα 4.13: Πρέσα μπρικετοποίησης



Σχήμα 4.14: Δύο μηχανές παραγωγής πελετών

### 4.3 Μέθοδοι ενεργειακής αξιοποίησης βιομάζας

Όπως φάνηκε από τα παραπάνω ο όρος βιομάζα αναφέρεται σε μια μεγάλη ποικιλία πρώτων υλών, τύπων και μορφών. Σε γενικές γραμμές η πρωτογενής βιομάζα αποτελείται από ένα οργανικό μέρος (το οποίο συχνά αναφέρεται ως ξηρό και

ελεύθερο τέφρας), ένα ανόργανο μέρος (το οποίο μετά την καύση της δημιουργεί την τέφρα, δηλαδή τα οξείδια των μετάλλων που περιέχονται στην πρωτογενή βιομάζα) και την υγρασία. Το ξηρό και ελεύθερο τέφρας μέρος της βιομάζας αποτελείται κυρίως από άνθρακα, οξυγόνο, υδρογόνο και σε πολύ μικρότερα ποσοστά άζωτο και θείο και η σύσταση του κυμαίνεται μέσα σε σχετικά στενά όρια (Πίνακας 3.3). Σε αντίθεση με τη σχετικά σταθερή σύσταση του οργανικού μέρους της βιομάζας, ανεξάρτητα από τον τύπο και την προέλευση της, η περιεκτικότητα σε τέφρα και υγρασία της φυσικής βιομάζας εμφανίζει μεγάλες διακυμάνσεις και είναι οι διακυμάνσεις αυτές (και κυρίως της υγρασίας) που καθορίζουν και τους πιο ενδεδειγμένους τρόπους ενεργειακής αξιοποίησης της κάθε βιομαζικής πρώτης ύλης.

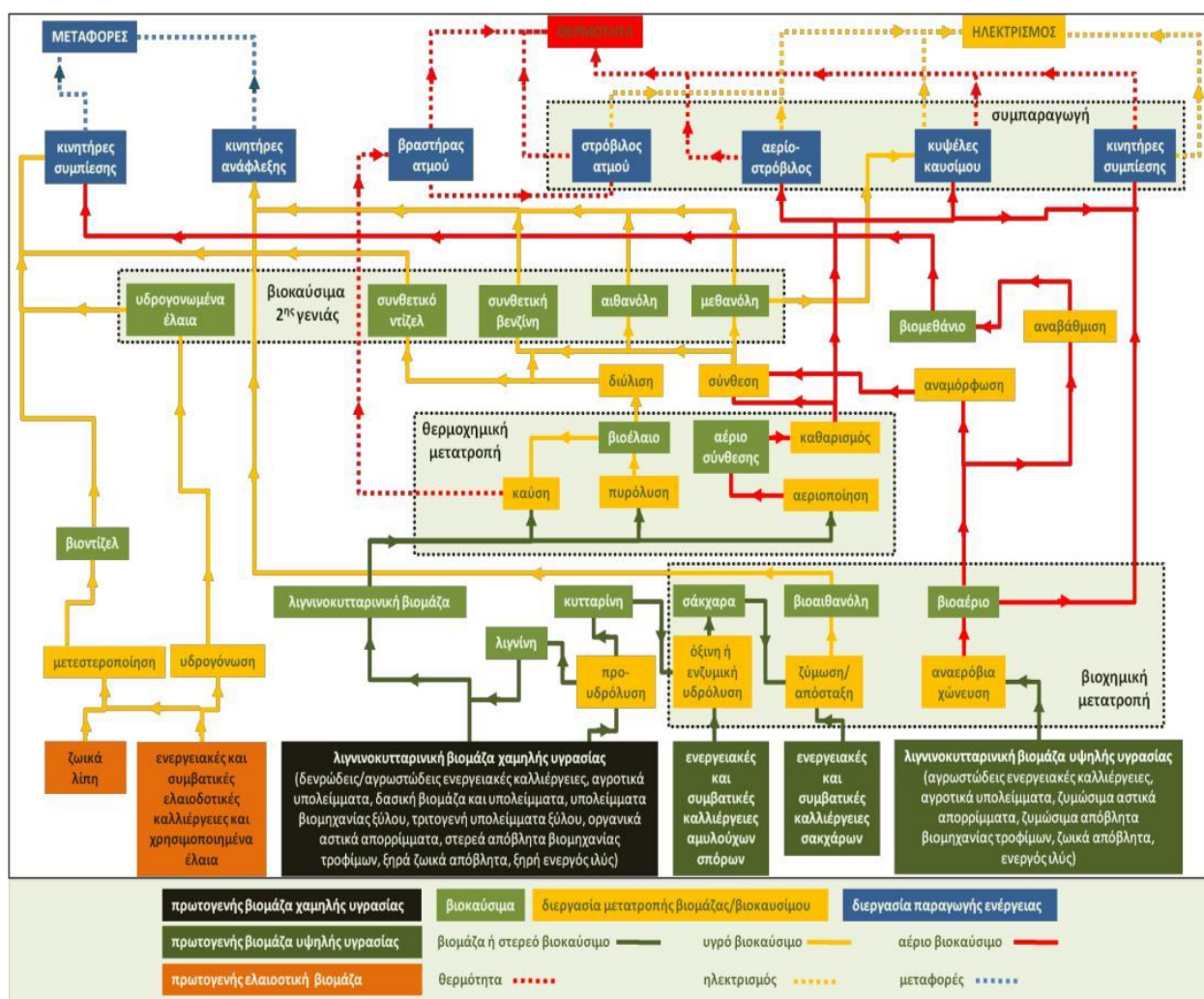
Στο σχήμα παρουσιάζεται το πανόραμα των μεθόδων και των τεχνολογιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ενεργειακή αξιοποίηση του συνόλου των πρώτων υλών βιομάζας του Πίνακα 3.1 [30]. Όπως φαίνεται από το σχήμα αυτό, η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας μπορεί να αποσκοπεί στην κάλυψη και των τριών τύπων ενεργειακών αναγκών των σύγχρονων κοινωνιών, δηλαδή τόσο στην παραγωγή θερμότητας, όσο και στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αλλά και καυσίμων μεταφορών.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.15 η μετατροπή της βιομάζας σε βιοενέργεια (θερμότητα, μεταφορές ή ηλεκτρική ενέργεια) περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα επιλογών, διεργασιών, τεχνολογιών και τελικών χρήσεων, οι οποίες καθορίζονται κυρίως από τον τύπο και τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης και τις απαιτήσεις της τελικής ενεργειακής ζήτησης, αλλά και άλλους παράγοντες όπως οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις ή τα οικονομικά της κάθε επιλογής.

Με βάση κυρίως την υγρασία της πρωτογενούς βιομάζας καθορίζεται και η διαδικασία ή το μονοπάτι ενεργειακής αξιοποίησης της. Έτσι για τις πρώτες ύλες με υψηλή περιεκτικότητα σε νερό (φρέσκα αγροτικά υπολείμματα και αγρωστώδεις ενεργειακές καλλιέργειες, φρέσκα ζωικά απόβλητα και ακατέργαστη ενεργό ιλύ) προτιμώνται οι «υγρές» βιοχημικές διεργασίες της αναερόβιας χώνευσης προς βιοαέριο αλλά και της ζύμωσης προς βιοαιθανόλη, οι οποίες συμβαίνουν σε χαμηλές θερμοκρασίες (κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος).

Αντίθετα για βιομάζες χαμηλής υγρασίας (της τάξης του 10% και στις περισσότερες περιπτώσεις κάτω του 20%) προτιμάται η ομάδα θερμοχημικών διεργασιών μετατροπής, η οποία περιλαμβάνει σε πρώτο στάδιο, την καύση της βιομάζας σε περίσσεια αέρα, την αεριοποίηση της σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου (ή τη χρήση και άλλων μέσων αεριοποίησης όπως ο ατμός ή το διοξείδιο του άνθρακα) ή τέλος την πυρόλυση (την θερμική αποδόμηση σε υψηλή θερμοκρασία) απουσία οξυγόνου ή άλλων οξειδωτικών μέσων. Σε κάθε περίπτωση η επιλογή των θερμοχημικών ή του βιοχημικού δρόμου ενεργειακής αξιοποίησης της πρωτογενούς βιομάζας ή της μετατροπής της σε δευτερογενή βιοκαύσιμα εξαρτάται από το ποσοστό του ενεργειακού περιεχομένου του οργανικού της μέρους που θα πρέπει να καταναλωθεί για την ξήρανση της. Έτσι όταν η αρχική υγρασία της πρώτης ύλης είναι τόσο υψηλή ώστε η θερμότητα που απαιτείται για την ξήρανση της βιομάζας να είναι συγκρίσιμη ή ακόμη και μεγαλύτερη από τη θερμογόνο δύναμη του ξηρού υλικού, τότε ο θερμοχημικός δρόμος συνήθως αποκλείεται. Εκτός της υγρασίας, καθοριστικό ρόλο

για την επιλογή μεταξύ της θερμοχημικής ή της βιοχημικής (ήπιας) οδού παίζει και το ποσοστό της λιγνίνης στο οργανικό μέρος, αλλά και η αναλογία οργανικού και ανόργανου μέρους της ξηρής βιομάζας. Έτσι, επειδή η λιγνίνη μπορεί να αποδομηθεί βιοχημικά πολύ δύσκολα και σε μικρή έκταση, για τις βιομάζες με υψηλή περιεκτικότητα σε λιγνίνη (δασική βιομάζα, δενδρώδεις ενεργειακές καλλιέργειες και υπολείμματα ή απορρίμματα ξύλου) προτιμώνται οι θερμοχημικές επιλογές (εξαίρεση αποτελούν τα ζωικά απόβλητα και ενεργός ιλύς, λόγω της πρωτογενώς υψηλής υγρασίας αλλά και για το λόγο ότι περιέχουν θρεπτικά συστατικά που διευκολύνουν της βιοχημικές διεργασίες χώνευσης). Αντίθετα, για πρώτες ύλες με υψηλή περιεκτικότητα σε ανόργανα, προτιμώνται οι βιοχημικές διεργασίες, προκειμένου να αποφευχθεί η έκλυση υψηλών ποσοτήτων τέφρας με τη μορφή ιπτάμενων στερεών (ή οι απαιτούμενες ακριβές τεχνολογίες αντιρρύπανσης). Εκτός από τις δύο προαναφερθείσες κατηγορίες τεχνολογιών, η μηχανική εξαγωγή ελαίων και η μετεστεροποίηση των τελευταίων (αλλά και των ζωικών λιπών) προς βιοντίζελ ή υδρογόνωση τους, αποτελούν ένα τρίτο μονοπάτι ενεργειακής αξιοποίησης αυτής της ειδικής κατηγορίας βιομαζικών πρώτων υλών.



Σχήμα 4.15: Τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης βιομάζας [30]

### 4.3.1 Θερμοχημικές μέθοδοι μετατροπής βιομάζας

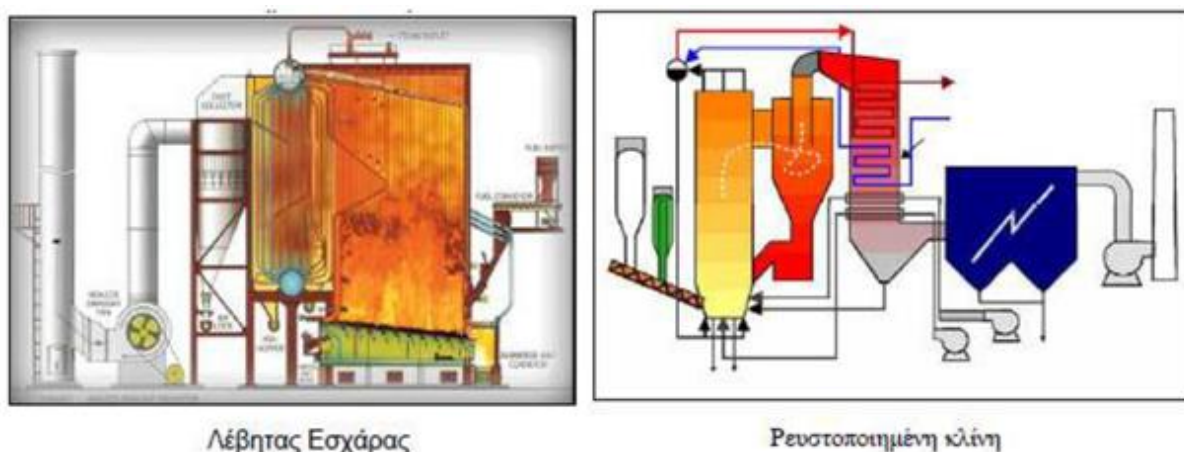
#### 4.3.1.1 Καύση της βιομάζας

Η άμεση καύση είναι η κύρια διεργασία για την εκμετάλλευση της βιομάζας. Οι θερμοκρασίες που επιτυγχάνεται η καύση της βιομάζας κυμαίνονται στους 1000-1500°C ενώ η ανάφλεξη της βιομάζας απαιτεί θερμοκρασίες τουλάχιστον 550°C. Η ενέργεια που απελευθερώνεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί για θέρμανση ή ηλεκτρισμό, για μαγείρεμα, για θέρμανση χώρων και στην βιομηχανία. Εφαρμογές μικρής κλίμακας, όπως μαγείρεμα και θέρμανση χώρων, είναι συνήθως μικρής απόδοσης με απώλειες στην μεταφορά θερμότητας της τάξης του 30-90% από την αρχική ενέργεια. Μικρές βελτιώσεις μπορεί να έχουμε με την χρήση αποδοτικών συσκευών, καλά μονωμένων [31].

Οι πιο σημαντικές τεχνολογίες ενεργειακής μετατροπής της βιομάζας με απ' ευθείας καύση, είναι αυτή τη στιγμή οι εξής (Σχήμα 4.16) [32]:

- Καύση σε εσχάρα.
- Καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη.

Η βιομάζα μπορεί να καεί σε μικρής κλίμακας μοντέρνους λέβητες ατμού για σκοπούς θέρμανσης ή σε μεγαλύτερους λέβητες για τη παραγωγή ηλεκτρισμού ή συμπαραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας (CHP). Στα συστήματα καύσης βιομάζας που είναι σε εμπορική χρήση σε όλο τον κόσμο, χρησιμοποιούνται ανόμοιες / ποικιλόμορφες τεχνολογίες. Αποκλειστικής καύσης βιομάζας εργοστάσια μπορούν να καίνε ένα μεγάλο εύρος καυσίμων, συμπεριλαμβανομένων και αποβλήτων.



Σχήμα 4.16: Απεικόνιση των διαδικασιών καύσης βιομάζας

Όπως σε κάθε διαδικασία και επιλογή του βέλτιστου τύπου καυσίμου, σημαντικό ρόλο παίζει και το κόστος. Στον πίνακα 4.1 παρατίθεται ο βαθμός απόδοσης των σημαντικότερων τύπων στερεάς βιομάζας, καθώς επίσης και το κόστος αυτών για σύγκριση και επιλογή [33].

Ο κυριότερος παράγοντας καύσης της βιομάζας είναι για την παραγωγή θερμότητας. Αυτή η διαδικασία αποτελεί την παλαιότερη χρήση της βιομάζας.

Πίνακας 4.1: Κόστος θέρμανσης με διάφορους τύπους στερεάς βιομάζας σε σχέση με το πετρέλαιο [33]

ΕΙΔΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	ΚΟΣΤΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	ΒΑΘΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ	ΚΟΣΤΟΣ ΩΦΕΛΙΜΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ
ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ	0,70 Ευρώ/λτ 0,06 Ευρώ/KWH	85%	<b>0,070 Ευρώ/KWH</b>
ΠΕΛΕΤΣ	0,35 Ευρώ/χλγ 0,067 Ευρώ/KWH	80%	<b>0,084 Ευρώ/KWH</b>
ΞΥΛΟ	0,12 Ευρώ/χλγ 0,026 Ευρώ/KWH	70%	<b>0,037 Ευρώ/KWH</b>
ΠΥΡΗΝΟΞΥΛΟ	0,05 Ευρώ/χλγ 0,012 Ευρώ/KWH	75%	<b>0,016 Ευρώ/KWH</b>

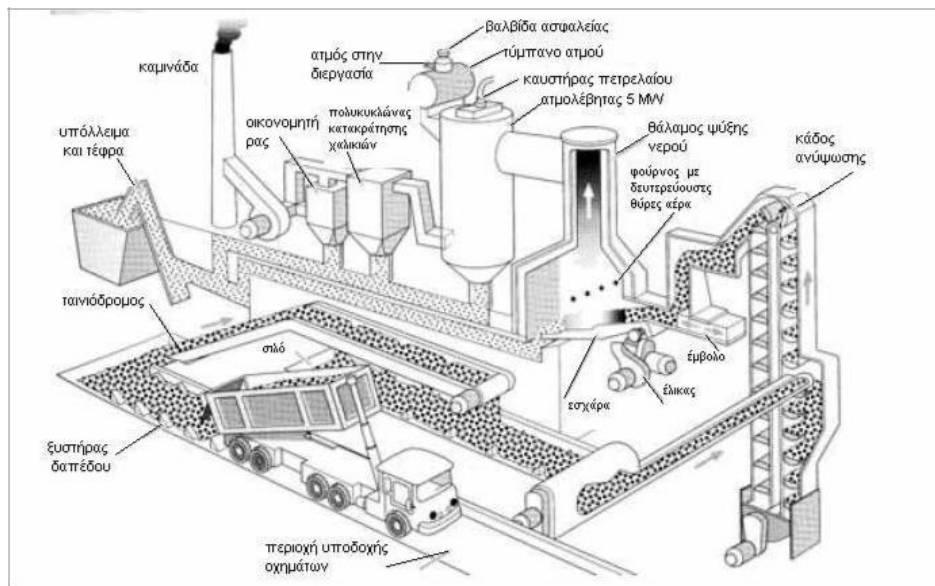
Η θερμική ενέργεια που αποδίδει η βιομάζα κατά τη καύση της εξαρτάται από τη θερμογόνο δύναμη της που είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας της σε άνθρακα. Ο υπολογισμός της ανώτερης θερμογόνου δύναμης της βιομάζας συναρτήσει της συγκέντρωσης της σε άνθρακα δίδεται από τη σχέση [34]:

$$\text{Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη} \left( \frac{MJ}{Kg \text{ ξηρού βάρους}} \right) = 0,4571(\%C \text{ σε ξηρή βάση}) - 2,70$$

$$\text{Βαθμός Απόδοσης} = \frac{\text{Ωφέλιμη Θερμική Ενέργεια}}{\text{Ενέργεια της βιομάζας που καίγεται}}$$

Ο βαθμός απόδοσης του συστήματος καύσης ορίζεται σαν: Ο βαθμός απόδοσης κυμαίνεται από 65% σε φούρνους με ελλιπή σχεδιασμό μέχρι 99% σε καλά μονωμένα συστήματα με σύνθετο σχεδιασμό.





Σχήμα 4.17: Σταθμός μεγάλης κλίμακας για παραγωγή θερμότητας από υπολείμματα ξύλου

Εκτός από τη παραγωγή θερμικής ενέργειας η βιομάζα χρησιμοποιείται και για τη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τη κίνηση ατμοστροβίλων.



Σχήμα 4.18: Διάγραμμα ροής της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα

Ο συνολικός συντελεστής απόδοσης του συστήματος ορίζεται σαν ο λόγος της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας προς την ενέργεια της βιομάζας και ποικίλει από 5% έως 40%. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με ατμοστροβίλους είναι σήμερα μια ώριμη τεχνολογία.

Όμως, αν και η τεχνολογία αυτή είναι αρκετά δοκιμασμένη και αξιόπιστη σε μεγάλες μονάδες άνω των 20-30 MW σε μικρά συστήματα κάτω των 5 MW παρουσιάζει ορισμένα προβλήματα [35].



#### 4.3.1.2 Ανθρακοποίηση Βιομάζας

Το κάρβουνο που χρησιμοποιείται ευρύτατα στις αναπτυσσόμενες χώρες σαν καύσιμο παράγεται με την ανθρακοποίηση της βιομάζας. Η ανθρακοποίηση είναι μία διεργασία όπου το ξύλο θερμαίνεται παρουσία αέρα σε αναλογία μικρότερη από τη στοιχειομετρική, και σαν προϊόν παράγεται το κάρβουνο καθώς και υγρά και αέρια παραπροϊόντα.

Η διεργασία της ανθρακοποίησης γίνεται σε 4 στάδια.

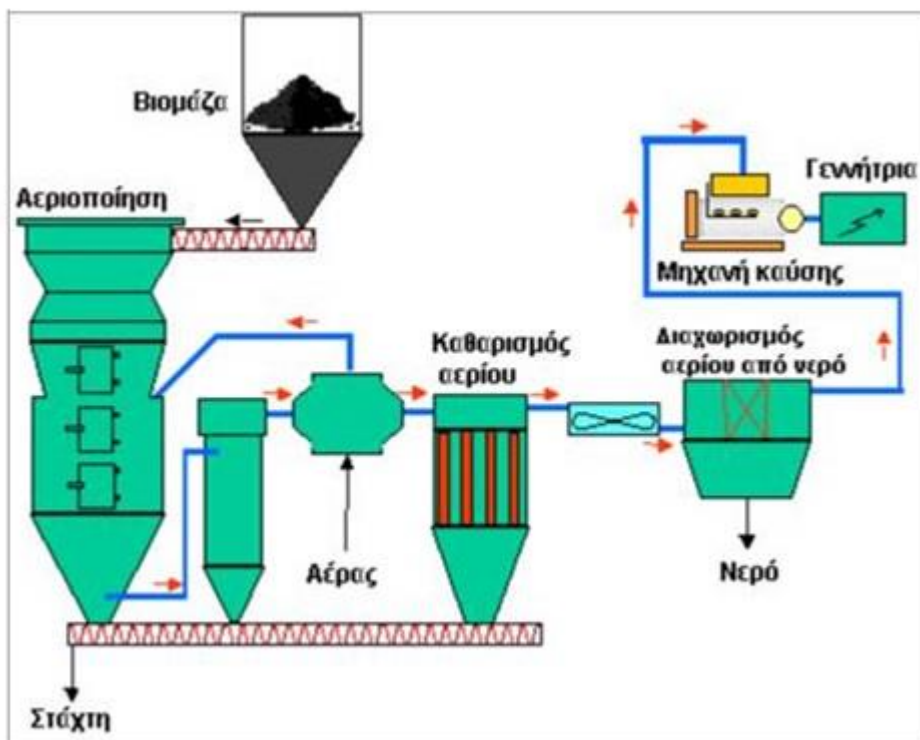
Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει τη ξήρανση του ξύλου που πρόκειται να ανθρακοποιηθεί και καταναλώνει ενέργεια. Η θερμοκρασία είναι περίπου 200°C. Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει τη φάση της προ-ανθρακοποίησης και γίνεται σε θερμοκρασίες 170 - 300°C, ενώ παράγονται υγρά και αέρια προϊόντα. Το στάδιο αυτό απαιτεί επίσης την κατανάλωση ενέργειας. Το τρίτο στάδιο που παράγει ενέργεια γίνεται σε θερμοκρασίες 250 – 300°C. Στο στάδιο αυτό εκλύονται υγρά και αέρια παραπροϊόντα, ενώ το ξύλο ανθρακοποιείται πλήρως. Στο τέταρτο στάδιο σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300°C απομακρύνονται όλες οι πτητικές ουσίες από το κάρβουνο και το προϊόν είναι τώρα έτοιμο. Μετά το πέρας της ανθρακοποίησης το κάρβουνο ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η πυκνότητά του κυμαίνεται περίπου 250-300 kg/m<sup>3</sup>, ενώ η θερμιδική του αξία είναι 25 MJ/kg σε σύγκριση με τα 15 MJ/kg του ξύλου. Ο τελικός όγκος του παραγόμενου κάρβουνου είναι περίπου το μισό του αρχικού όγκου του ανθρακοποιημένου ξύλου. Υπάρχουν διάφορα συστήματα για την ανθρακοποίηση της βιομάζας, τα οποία είναι συνήθως απλής κατασκευής. Η διάρκεια της διαδικασίας ανθρακοποίησης είναι συνήθως 2- 20 ημέρες, ενώ η απόδοση κυμαίνεται σε 15-25% [36].

#### 4.3.1.3 Αεριοποίηση βιομάζας

Η αεριοποίηση είναι μία διεργασία μερικής οξειδωσης, κατά την οποία, μία στερεά, αέρια ή υγρή πρώτη ύλη αντιδρά με οξυγόνο ή και ατμό και μετατρέπεται σε αέριο σύνθεσης, το οποίο αποτελείται κυρίως από υδρογόνο, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα (Σχήμα 4.18).

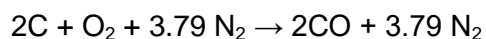
Το εργοστάσιο αεριοποίησης αποτελείται από τα εξής τμήματα [37]:

- Ένα διπλό αεριοποιητή βιομάζας με ατμό.
- Ένα σύστημα καθαρισμού των παραγόμενων αερίων.
- Σύστημα καύσης του παραγόμενου αερίου σε κατάλληλη μηχανή για τη συμπαραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού. Ο συνολικός βαθμός απόδοσης είναι 81,3%, η απόδοση σε ηλεκτρική ενέργεια 25%, ενώ σε θερμότητα 56,3%.
- Ένα σύστημα αξιοποίησης της παραγόμενης θερμότητας.



Σχήμα 4.18: Στάδια διαδικασίας αεριοποίησης βιομάζας

Η βασική χημική αντίδραση κατά την αεριοποίηση της βιομάζας, η οποία γίνεται σε περισσότερα του ενός στάδια, είναι [38]:



Η αεριοποίηση είναι μια μορφή πυρόλυσης, απαιτεί μεγαλύτερη παροχή αέρα και υψηλότερες θερμοκρασίες για την βελτίωση της παραγωγής του βιοαερίου. Αυτό αποτελείται από μονοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και μεθάνιο, μαζί με άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα με ποσοστά που είναι:

CO <sub>2</sub>	3%
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	< 0,1%
O <sub>2</sub>	0.9%
CO	28,7%
H <sub>2</sub>	3,8%
CH <sub>4</sub>	0,2%
N <sub>2</sub>	63%

Ανάλογα με το είδος του αεριοποιητή και των συνθηκών αντίδρασης, είναι δυνατόν να παραχθούν αέρια καύσιμα χαμηλής, μέσης ή υψηλής θερμογόνου δύναμης. Αν η χρήση του παραγόμενου αερίου καυσίμου είναι άμεση και επιτόπια, τότε η παραγωγή αερίου χαμηλής θερμογόνου δύναμης ( $4-7 \text{ MJ/Nm}^3$ ) είναι η πιο ενδιαφέρουσα λύση, λόγω της σχετικής απλότητας της διεργασίας. Αν το παραγόμενο αέριο πρόκειται να μεταφερθεί σε μεγάλη απόσταση ή πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σαν πρώτη ύλη, για την σύνθεση χημικών (αμμωνία, μεθανόλη κλπ.), τότε απαιτείται αέριο με μέση θερμογόνο δύναμη ( $15-25 \text{ MJ/Nm}^3$ ). Τέλος είναι δυνατόν να παραχθεί αέριο υψηλής θερμογόνου δύναμης ( $30-40 \text{ MJ/Nm}^3$ ), για αντικατάσταση του φυσικού αερίου.

Η τεχνολογία, για παραγωγή αερίου υψηλής θερμογόνου δύναμης, έχει αναπτυχθεί πολύ πρόσφατα, έτσι η διεργασία αυτή είναι οικονομικά αποδεκτή, μόνο σε περιοχές, όπου η χρήση του φυσικού αερίου είναι επιθυμητή, αλλά σπανίζει, ενώ η διανομή του είναι δύσκολη και πολύ δαπανηρή.

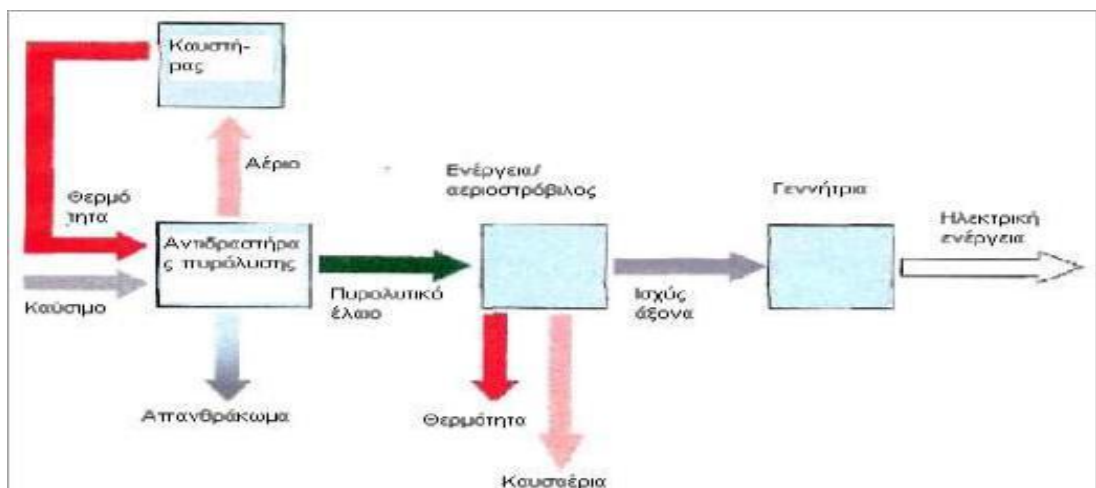
Το παραγόμενο αυτό αέριο υφίσταται καθαρισμό όπου απομακρύνονται η πίσσα και τα διάφορα σωματίδια. Το καύσιμο λοιπόν αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για απευθείας παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού με άμεση καύση και ύστερα με οδήγηση του καυσαερίου σε στροβίλους ή καύση απευθείας σε λέβητες μετά από κατάλληλο καθαρισμό. Εναλλακτικά, το παράγωγο αέριο μπορεί να αναμορφωθεί για να παράγει καύσιμα όπως μεθανόλη και υδρογόνο τα οποία έπειτα να χρησιμοποιηθούν σε κυψέλες καυσίμου ή μικροστροβίλους για παράδειγμα.

Επειδή η αεριοποίηση της βιομάζας είναι η πλέον σύγχρονη μέθοδος παραγωγής ενέργειας από βιομάζα, έχουν σχεδιαστεί σταθμοί ισχύος μέχρι  $50 \text{ MWe}$ . Οι σταθμοί αυτοί έχουν υψηλούς βαθμούς απόδοσης, μέχρι  $50\%$ , καθώς χρησιμοποιούν συνδυασμένο κύκλο αεριοστροβίλων. Πρόβλημα εξακολουθεί να αποτελεί ο καθαρισμός του αερίου ώστε να μην υπάρχει περιβαλλοντικό πρόβλημα. Επειδή όμως τα δασικά υπολείμματα, η βιομάζα γενικώς, δεν περιέχει θείο, η αεριοποίηση αποφεύγει τα προβλήματα αέριας ρύπανσης, που παρουσιάζει η διεργασία της καύσης. Έτσι η αεριοποίηση όχι μόνο μετατρέπει τα άχρηστα απόβλητα και τα υπολείμματα σε χρήσιμα προϊόντα, αλλά και εξαφανίζει ή ελαττώνει σημαντικότερα την επεξεργασία και το κόστος απόθεσης τους [39].

#### 4.3.1.4 Πυρόλυση βιομάζας

Η πυρόλυση αναφέρεται η θερμική αποικοδόμηση των ανθρακούχων ενώσεων σε θερμοκρασίες μεταξύ  $400-800^\circ\text{C}$ , είτε με πλήρη απουσία οξυγόνου, είτε με μερική παρουσία του, τόσο ώστε η αεριοποίηση να μην είναι σημαντική. Η θερμότητα, που απαιτείται για την πυρόλυση, μπορεί να προμηθευθεί με άμεσο (μέσω θερμών στερεών ή αερίων) ή έμμεσο (με εξωτερική καύση του παραγόμενου πυρολυτικού αερίου και θέρμανση μέσω επιφανειών) τρόπο [40].

Η διεργασία είναι πολύ αργή και με μικρό βαθμό απόδοσης. Νέες τεχνικές, βιομηχανικής κλίμακας επιτρέπουν στην αύξηση της παραγωγής και την εκμετάλλευση υγρού προϊόντος.



Σχήμα 4.19: Γενική αρχή λειτουργίας της πυρόλυσης

Τα προϊόντα της πυρόλυσης μπορεί να είναι αέρια (πυρολυτικά αέρια), υγρά (πυρολυτικά υγρά) ή στερεά (ξυλάνθρακας), οι δε σχετικές αναλογίες κάθε προϊόντος εξαρτώνται από τη μέθοδο της πυρόλυσης και τις παραμέτρους αντίδρασης (θερμοκρασία, χρόνο παραμονής αερίων και ταχύτητα ψύξης τους).

Πίνακας 4.2: Προϊόντα πυρόλυσης [41]

Κύρια προϊόντα	Τύπος	Συστατικά
Υγρά	Βιοέλαια	Μη υδατοδιαλυτά οξυγονωμένα
	Αιώρημα τέφρας-λαδιού	Εξανθράκωμα & λάδι
	Αιώρημα τέφρας-νερού	Εξανθράκωμα & νερό
Στερεά	Εξανθράκωμα	
Αέρια καύσιμα	LHV	CO, H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , (μερικής αεριοποίησης)
	MHV	CO, H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> (άμεσης θέρμανσης)

Η θερμαντική αξία του αερίου που παράγεται κατά την πυρόλυση της βιομάζας κυμαίνεται στα 1780-2500 Kcal/kg και η ογκομετρική του σύνθεση είναι η εξής [42]:

CO 15%

CO<sub>2</sub> 28%

H<sub>2</sub> 6,5%

CH<sub>4</sub> 3,5%

C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 2%

N<sub>2</sub> 45%

Στη συνέχεια αναλύονται λίγο περισσότερο οι μέθοδοι της πυρόλυσης και τα τυπικά χαρακτηριστικά των παραλλαγών της πυρόλυσης βιομάζας (Πίνακας 4.2) [43]:

- Η **βραδεία πυρόλυση** ή ανθρακοποίηση απαιτεί μικρές ταχύτητες αντίδρασης σε χαμηλές θερμοκρασίες και αποσκοπεί στη μεγιστοποίηση των στερεών προϊόντων (ξυλάνθρακα). Τα υγρά και αέρια προϊόντα θεωρούνται υποπροϊόντα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φορείς θερμότητας κατά τη διεργασία, για παραγωγή χημικών ή να θεωρηθούν ως απόβλητα, καταστρεφόμενα με θερμική αποτέφρωση.
- Η **συμβατική πυρόλυση** δίδει περίπου ίση ποσότητα στερεών, υγρών και αερίων προϊόντων. Είναι μια λιγότερο δημοφιλής τεχνολογία, λόγω της δυσκολίας χειρισμού και της ανάγκης εισαγωγής στην αγορά τριών προϊόντων, της χαμηλής απόδοσης σε αέρια και των προβλημάτων, που σχετίζονται με τη μεταφορά θερμότητας στον αντιδραστήρα.
- Πολύ υψηλές ταχύτητες μεταφοράς θερμότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες και ταχεία, άμεση ψύξη προϊόντων, επιτρέπουν τη συμπίκνωση των ενδιάμεσων προϊόντων της πυρόλυσης, πριν τη διάσπαση τους σε χαμηλού μοριακού βάρους, μη-συμπυκνούμενα αέρια. Η διεργασία αυτή, γνωστή και ως **ακαριαία πυρόλυση** ελαχιστοποιεί την παραγωγή ξυλάνθρακα. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, τα κύρια προϊόντα είναι αέρια

Συμπερασματικά μπορεί να λεχθεί ότι η πυρόλυση βιομάζας και ειδικότερα η ακαριαία πυρόλυση, είναι η περισσότερο υποσχόμενη, λόγω υψηλών αποδόσεων ενός προϊόντος υψηλής αξίας, αλλά και η λιγότερο μελετημένη θερμοχημική διεργασία, για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα σε βιομηχανική κλίμακα.

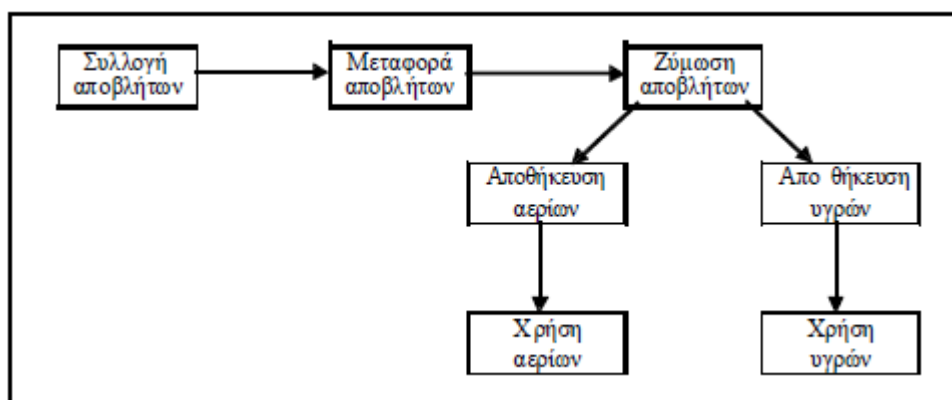
Πίνακας 4.3: Τυπικά χαρακτηριστικά των διαφόρων παραλλαγών πυρόλυσης βιομάζας [43]

Παραλλαγή πυρόλυσης	Χρόνος παραμονής αερίων	Ταχύτητα μεταφοράς θερμότητας	Περιβάλλον αντίδρασης	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία (°C)	Κύριο προϊόν
Ανθρακοποίηση	Ώρες-μέρες	Πολύ μικρή	Προϊόντα καύσης	1	400	Στερεά
Συμβατική	10sec-10min	Μικρή-μεσαία	Πρωτοταγή και δευτεροταγή προϊόντα	1	<600	Στερεά, υγρά και αέρια
Αστραπιαία (υγρά)	<1sec	Υψηλή	Πρωτοταγή προϊόντα	1	<600	Υγρά
Αστραπιαία (αέρια)	<1sec	Υψηλή	Πρωτοταγή προϊόντα	1	>700	Αέρια
Υδροπυρόλυση	<10sec	Υψηλή	H <sub>2</sub> και πρωτοταγή προϊόντα	20	<500	Υγρά
Μεθανοπυρόλυση	0.5-1.5sec	Υψηλή	CH <sub>4</sub> και δευτεροταγή προϊόντα	3	1050	Βενζόλιο, τουλόλιο, ξυλόλιο και ολεφίνες

### 4.3.2 Βιολογικές μέθοδοι μετατροπής βιομάζας

#### 4.3.2.1 Παραγωγή αερίου με χώνευση βιομάζας

Κατά τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης και οι τρεις φάσεις συμβαίνουν ταυτόχρονα και εάν κάποια φάση επικρατήσει, τότε η παραγωγή μεθανίου διαταράσσεται σοβαρά. Η θερμιδική αξία του βιοαερίου είναι περίπου 5000 kcal/Nm<sup>3</sup>. Πολλές φορές σε κρύα κλίματα μέρος του παραγόμενου βιοαερίου χρησιμοποιείται για τη θέρμανση του βιοαντιδραστήρα και τη διατήρηση της επιθυμητής θερμοκρασίας εντός αυτού. Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης της βιομάζας ευνοείται από υγρό, θερμό και σκοτεινό περιβάλλον.



Σχήμα 4.20: Παραγωγή βιοαερίου από κτηνοτροφικά απόβλητα

Οι βιοαντιδραστήρες χώνευσης της βιομάζας μπορεί να είναι συνεχούς ή διαλείποντος έργου. Για τη διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας είναι απαραίτητη η μόνωση και πιθανώς η θέρμανση του βιοαντιδραστήρα. Το βιοαέριο που παράγεται μπορεί να αποθηκευθεί. Εφόσον αποθηκευθεί υπό συνήθη πίεση, απαιτούνται μεγάλοι αποθηκευτικοί χώροι αλλά εάν συμπιεσθεί και υγροποιηθεί, απαιτούνται υψηλές πιέσεις. Έτσι, για οικονομικούς λόγους προτιμάται η άμεση καύση του είτε για παραγωγή θερμότητας είτε για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τα υγρά απόβλητα που απομένουν έχουν χαμηλότερο ρυπαντικό φορτίο από τα αρχικά απόβλητα και είναι σχετικά σταθεροποιημένα. Έχει μειωθεί η δυσοσμία τους, περιέχουν όμως παθογόνους μικροοργανισμούς. Ενδείκνυται η διάθεσή τους με προσοχή στους αγρούς για λίπανση λόγω της υψηλής λιπασματικής τους αξίας. Συνήθως όμως απαιτούνται αποθηκευτικοί χώροι που η κατασκευή τους κοστίζει αρκετά [44].

#### 4.3.2.2 Παραγωγή αιθανόλης από βιομάζα

Αιθανόλη μπορεί να παραχθεί από διάφορους τύπους βιομάζας με χημικές και βιολογικές διεργασίες και η παραγόμενη αιθανόλη αποτελεί άριστο καύσιμο. Τρεις τύποι βιομάζας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σκοπό αυτό οι σακχαρούχες ύλες, οι αμυλούχες ύλες και οι κυτταρινούχες ύλες. Οι σακχαρούχες ύλες είναι οι πιο ελκυστικές για την παραγωγή αιθανόλης, καθώς περιέχουν σάκχαρα ζυμώσιμα σε αλκοόλη. Σήμερα το σακχαροκάλαμο αποτελεί την κύρια πρώτη ύλη που παράγονται μεγάλες ποσότητες αιθανόλης παγκοσμίως. Έτσι στη Βραζιλία από δεκαετίες χρησιμοποιείται το γεωργικό αυτό προϊόν για τη παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αιθανόλης και αυτή για την κίνηση εκατομμυρίων αυτοκινήτων.

Αμυλούχες πρώτες ύλες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή αιθανόλης αφού πρώτα υδρολυθεί το άμυλο σε σάκχαρα και στη συνέχεια ζυμωθούν τα σάκχαρα. Η υδρόλυση του αμύλου μπορεί να είναι είτε ενζυματική παρουσία κατάλληλων μικροοργανισμών είτε όξινη σε pH 1,5 και στις 2 atm.

Κυτταρινούχες πρώτες ύλες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή αιθανόλης αφού πρώτα υδρολυθεί η κυτταρίνη σε σάκχαρα. Η υδρόλυση μπορεί να είναι όξινη ή ενζυματική όπως στην περίπτωση του αμύλου, είναι όμως πιο δύσκολη και πιο δαπανηρή.

Κατά τη ζύμωση των σακχάρων το pH πρέπει να είναι περίπου 4-5 και η θερμοκρασία 30-32°C. Η αλκοολική ζύμωση μπορεί να είναι διαλείποντος έργου, ημισυνεχής ή συνεχής. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο αριθμός οκτανίων της καθαρής αιθανόλης όταν χρησιμοποιείται σαν καύσιμο οχημάτων είναι 106 σε σύγκριση με 90-92 της απλής βενζίνης και 97-99 της σούπερ. Η παραγωγή αιθανόλης από σακχαρούχες γεωργικές πρώτες ύλες συνεπάγεται τη δέσμευση σημαντικών εκτάσεων γης που διαφορετικά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή τροφίμων.

Σημαντικό πρόβλημα ρύπανσης παρουσιάζουν τα απόβλητα της ζύμωσης και της απόσταξης. Έχουν υψηλό ρυπαντικό φορτίο και είναι δύσκολα επεξεργάσιμα. Στη

Βραζιλία έχουν σήμερα υιοθετηθεί δύο πρακτικές για την επεξεργασία των αποβλήτων της επεξεργασίας του σακχαροκάλαμου για παραγωγή αιθανόλης.

Η πρώτη μέθοδος αφορά τη συλλογή τους σε δεξαμενές και την εξάτμιση του νερού. Η δεύτερη αφορά τη διασπορά τους υπό μορφή σπρέι σε καλλιέργειες σακχαροκάλαμου.

Ανάμιξη της αιθανόλης με βενζίνη σε ποσοστό μέχρι 20% δεν συνεπάγεται αλλαγές στον κινητήρα του αυτοκινήτου. Εφόσον αναμιχθεί η αιθανόλη σε μεγαλύτερο ποσοστό ή χρησιμοποιηθεί καθαρή αιθανόλη, απαιτούνται όμως μικρές αλλαγές στον κινητήρα του αυτοκινήτου. Η χρήση της αιθανόλης σαν καύσιμο στα οχήματα μειώνει τις αέριες εκπομπές υδρογονανθράκων και οξειδίων του αζώτου [44].

### **4.3.3 Χημικές μέθοδοι μετατροπής βιομάζας**

#### **4.3.3.1 Παραγωγή φυτικών ελαίων από βιομάζα**

Υπάρχουν διάφορα δένδρα, οι καρποί των οποίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ελαίων. Οι περισσότερες γεωργικές φυτείες έχουν παραγωγικότητα 30-80 χλγ. ελαίου/στρέμμα. Υπάρχουν όμως δένδρα όπως ο φοίνικας στην Αφρική που έχουν αποδόσεις 300 περίπου χλγ. ελαίου/στρέμμα. Η τεχνολογία που χρησιμοποιείται για τη λήψη ελαίου από τους καρπούς είναι η ίδια είτε το λάδι χρησιμοποιείται για βρώσιμο είτε για καύσιμο.

Για τη λήψη των ελαίων από τους καρπούς χρησιμοποιούνται δύο είδη τεχνολογιών. Η πρώτη αφορά τη μηχανική συμπίεση των καρπών για τη λήψη των ελαίων, η οποία μπορεί να γίνει σε δύο στάδια για την επίτευξη καλύτερων αποδόσεων. Πάντως μικρές ποσότητες λαδιού παραμένουν στο υπόλειμμα που είναι δυνατόν να ληφθούν με εκχύλιση. Οι μονάδες παραγωγής λαδιού με συμπίεση μπορεί να είναι σχετικά μικρής δυναμικότητας και είναι απλής τεχνολογίας.

Η δεύτερη αφορά την εκχύλιση του ελαίου από τους καρπούς με κάποιο διαλύτη συνήθως εξάνιο. Προηγουμένως έχει αφαιρεθεί η υγρασία από τους καρπούς και το υπόλειμμα που παραμένει περιέχει πολύ μικρές ποσότητες ελαίων. Η εφαρμογή της τεχνολογίας αυτής απαιτεί μονάδες με μεγαλύτερη δυναμικότητα από αυτές που το έλαιο λαμβάνεται με συμπίεση, ενώ η χρησιμοποιούμενη τεχνολογία είναι πιο πολύπλοκη.

Τα φυτικά έλαια μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν καύσιμα σε οχήματα που χρησιμοποιούν πετρέλαιο ντίζελ όπως η αιθανόλη μπορεί να υποκαταστήσει τη βενζίνη. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί καθαρό λάδι ή μίγμα ελαίου – ντίζελ [14].



## 5. ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

### 5.1 Εισαγωγή στην αεριοποίηση βιομάζας

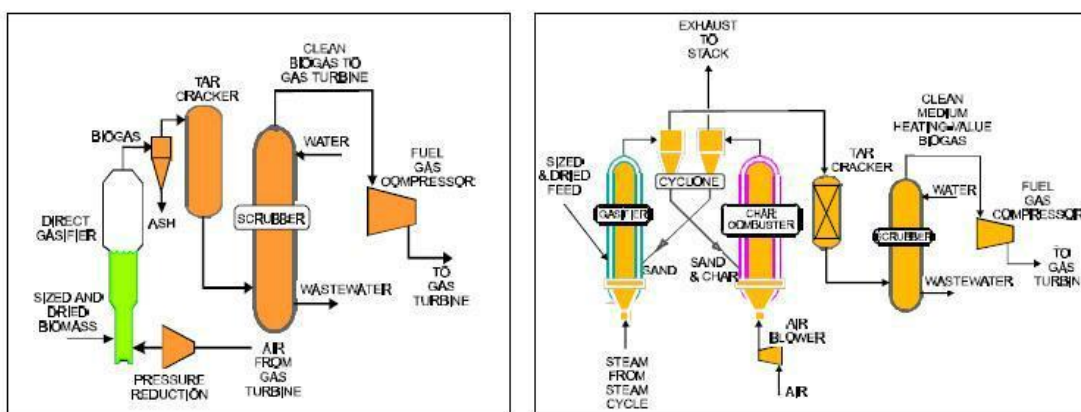
Ο αεριοποίηση της βιομάζας είναι η μετατροπή μιας οργανικής προέλευσης ανθρακούχου τροφοδοσίας μέσω μερικής οξείδωσης σ' ένα αέριο προϊόν, το οποίο ονομάζεται αέριο σύνθεσης (synthesis gas ή syngas). Αυτό το αέριο προϊόν αποτελείται από άζωτο, στην περίπτωση άμεσης αεριοποίησης με αέρα, υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο και υδρατμό ενώ περιέχει επίσης μικρότερες ποσότητες ανώτερων υδρογονανθράκων ( $C_2+$ ) όπως:  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_{10}H_8$  κλπ. Οι χημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες 750K – 1650K και σε ατμοσφαιρική πίεση ή σε υψηλές πιέσεις μέχρι 33 bar (480 psia). Το οξειδωτικό μέσο, καθώς και το μέσο ρευστοποίησης της κλίνης που χρησιμοποιείται μπορεί να είναι αέρας, καθαρό οξυγόνο, υδρατμός ή μίγμα αυτών των αερίων. Οι αεριοποιητές που χρησιμοποιούν αέρα παράγουν ένα αέριο προϊόν το οποίο περιέχει μια σχετικά υψηλή συγκέντρωση αζώτου με μια χαμηλή θερμογόνο δύναμη μεταξύ 4 και 6 MJ m<sup>-3</sup> (107-161 Btu ft<sup>-3</sup>). Οι αεριοποιητές που χρησιμοποιούν οξυγόνο ή εμπλουτισμένο αέρα, που προκύπτει με μερική απόρριψη αζώτου, ή υδρατμό παράγουν ένα αέριο προϊόν το οποίο περιέχει μια σχετικά υψηλή συγκέντρωση υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα με θερμογόνο δύναμη μεταξύ 10 και 20 MJ m<sup>-3</sup> (268-537 Btu ft<sup>-3</sup>).

### 5.2 Άμεση και έμμεση αεριοποίηση

Η αεριοποίηση περιλαμβάνει την απομάκρυνση των πτητικών (devolatilization) και τη μετατροπή της βιομάζας σε ατμόσφαιρα υδρατμού και/ή οξυγόνου για την παραγωγή ενός αερίου μεσαίας θερμιδικής αξίας. Υπάρχουν δύο γενικές κατηγορίες αεριοποιητών. Μερικής οξείδωσης αεριοποιητές (POX, Partial Oxidation Gasifiers) άμεσης προσφοράς θερμότητας (directly-heated gasifiers) οι οποίοι χρησιμοποιούν την εξώθερμη αντίδραση μεταξύ οξυγόνου και οργανικών ενώσεων ώστε να παρέχουν την απαραίτητη θερμότητα για την απομάκρυνση των πτητικών της βιομάζας και τη μετατροπή του πλούσιου σε άνθρακα κωκ, που παράγεται κατά την αεριοποίηση. Στους αεριοποιητές μερικής οξείδωσης η θερμότητα που προωθεί τις διεργασίες της αεριοποίησης παράγεται εσωτερικά στον αεριοποιητή. Στη διεργασία της άμεσης αεριοποίησης το οξειδωτικό μέσο και παράλληλα το μέσο ρευστοποίησης της κλίνης μπορεί να είναι: ατμοσφαιρικός αέρας ή εμπλουτισμένος αέρας ή οξυγόνο ή μίγμα αέρα-υδρατμού ή μίγμα οξυγόνου-υδρατμού. Ένα μειονέκτημα των POX αεριοποιητών αφορά την παραγωγή του οξυγόνου η οποία είναι ακριβή και συνήθως απαιτεί εγκαταστάσεις μεγάλου μεγέθους ώστε η διεργασία της αεριοποίησης να είναι οικονομικά συμφέρουσα [45].

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

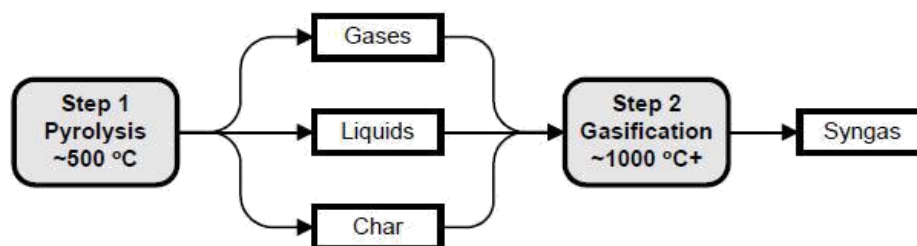
θερμότητας από ένα καυτό στερεό ή από μια επιφάνεια μεταφοράς θερμότητας. Είτε το παραγόμενο κατά την αεριοποίηση κωκ και/ή μια ποσότητα του παραγόμενου αερίου μπορούν να καούν με αέρα, εξωτερικά του αεριοποιητή σε μια μονάδα καύσης, προκειμένου να παρέχουν την ενέργεια που απαιτείται για τη διεξαγωγή των ενδόθερμων αντιδράσεων της αεριοποίησης. Στη διεργασία της έμμεσης αεριοποίησης ο υδρατμός αποτελεί το μέσο ρευστοποίησης της κλίνης ενώ παράλληλα συμμετέχει στις αντιδράσεις αεριοποίησης. Οι αεριοποιητές με υδρατμό έχουν το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτούν οξυγόνο. Στις περιπτώσεις όπου της διεργασίας αεριοποίησης έπονται ο καθαρισμός του αερίου σύνθεσης και διεργασίες σύνθεσης αλκοολών, απαιτείται η συμπίεση του παραγόμενου αερίου μιας και οι περισσότεροι αεριοποιητές έμμεσης προσφοράς θερμότητας λειτουργούν σε χαμηλές πιέσεις. Η διάβρωση που προκαλείται στον εξοπλισμό λόγω της ανακυκλοφορίας του καυτού στερεού μεταφοράς θερμότητας, μεταξύ του αεριοποιητή και της μονάδας καύσης, μπορεί επίσης να δημιουργήσει πρόβλημα στη διεργασία. Στο Σχήμα 5.1 φαίνονται οι διεργασίες της άμεσης και της έμμεσης αεριοποίησης.



Σχήμα 5.1: Διεργασίες άμεσης και έμμεσης αεριοποίησης

### 5.3 Αντιδράσεις αεριοποίησης

Η χημεία της αεριοποίησης της βιομάζας είναι περίπλοκη. Η αεριοποίηση της βιομάζας διενεργείται πρωτίστως μέσω μιας διεργασίας δύο βημάτων: της πυρόλυσης και της αεριοποίησης (Σχήμα 5.2). Η πυρόλυση συνιστά την αποσύνθεση της τροφοδοσίας της βιομάζας μέσω θερμότητας. Αυτό το βήμα, κατά το οποίο απομακρύνονται πτητικές ουσίες από τη βιομάζα, αποτελεί μια ενδόθερμη διεργασία που παράγει κατά 75% – 90% πτητικές ουσίες με τη μορφή αερίων και υγρών υδρογονανθράκων και μια μη πτητική ουσία, η οποία αναφέρεται ως κωκ (char) και έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα [46].



Σχήμα 5.2: Βήματα στην αεριοποίηση

Στη συνέχεια, οι πτητικοί υδρογονάνθρακες και το κωκ μετατρέπονται σε αέριο σύνθεσης στο δεύτερο βήμα, την αεριοποίηση. Οι κυρίαρχες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο βήμα της αεριοποίησης, καταγράφονται παρακάτω [46].

#### Εξώθερμες αντιδράσεις:

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

#### Ενδόθερμες αντιδράσεις:

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

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

## 5.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την αεριοποίηση

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τις αντιδράσεις της αεριοποίησης είναι κυρίως η θερμοκρασία, η πίεση και το ύψος του αντιδραστήρα.

### 5.4.1 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην αεριοποίηση. Η επιλογή της πρέπει να λαμβάνει υπόψη τα διάφορα σημεία τήξης των υλικών της κατασκευής καθώς και τις διάφορες χημικές διεργασίες που πρόκειται να γίνουν. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τον σχηματισμό των εύφλεκτων αερίων, μειώνει το περιεχόμενο της υγρής και στερεής πίσσας (tar) και οδηγεί στην πλήρη μετατροπή του καύσιμου σε αέριο. Το ενεργειακό περιεχόμενο του syngas που παράγεται, αυξάνεται σταθερά ως τους 700°C αλλά μειώνεται με επιπλέον αύξηση της θερμοκρασίας.

Σημαντική είναι και η επίδραση της θερμοκρασίας στην παραγωγή των πισσών. Με την αύξηση της θερμοκρασίας οι πίσσες ελαττώνονται. Συγκεκριμένα σε πείραμα που έγινε στους 700°C η παραγωγή των πισσών ήταν 15,2 g/Nm<sup>3</sup>, ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 815°C η παραγωγή μειώθηκε στους 0,4 g/Nm<sup>3</sup>. Η προσθήκη καταλύτη (11-14 kg) αλουμινίου - νικελίου μειώνει ακόμα περισσότερο την παραγωγή των πισσών. Συγκεκριμένα βρέθηκε ότι στους 800°C η παραγωγή ήταν 0,15 g/Nm<sup>3</sup> [48].

### 5.4.2 Επίδραση της πίεσης

Η αεριοποίηση υπό πίεση έχει σαφώς μεγαλύτερα πλεονεκτήματα από την αεριοποίηση υπό ατμοσφαιρική πίεση, για τον λόγο αυτόν και οι περισσότερες σύγχρονες εγκαταστάσεις γίνονται υπό πίεση που ξεκινάει από τα 10 bar και ξεπερνούν τα 100 bar. Τα πλεονεκτήματα της εγκατάστασης αυτής είναι η εξοικονόμηση ενέργειας και η μείωση του συνολικού μεγέθους της εγκατάστασης.

Τις περισσότερες των περιπτώσεων το αέριο προϊόν (syngas) στις μετέπειτα χρήσεις του (π.χ. είσοδος αεριοστροβίλου) χρειάζεται να συμπιεστεί έτσι ώστε να φτάσει σε συγκεκριμένη τιμή πίεσης. Για την συμπίεση αυτή απαιτείται μεγάλη ποσότητα ενέργειας. Το γεγονός αυτό αποφεύγεται στην αεριοποίηση υπό πίεση, καθώς το καύσιμο υφίσταται συμπίεση που απαιτεί πολύ μικρότερη ενέργεια [48].

### 5.4.3 Επίδραση του ύψους του αντιδραστήρα

Για μια δεδομένη θερμοκρασία στον αντιδραστήρα, το μεγάλο ύψος κλίνης αυξάνει τον χρόνο παραμονής του καύσιμου, ο οποίος με την σειρά του βελτιώνει την συνολική απόδοση του αερίου και αυξάνει την περιεκτικότητα σε υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο [48].

## 5.5 Τύποι αντιδραστήρων αεριοποίησης

Οι περισσότεροι από τους κύριους τύπους αεριοποιητών σχεδιάζονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να μπορούν να διαχειριστούν βιομάζα ή ένα συνδυασμό βιομάζας και λιθάνθρακα, αλλά ο κάθε τύπος έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα και η επιλογή

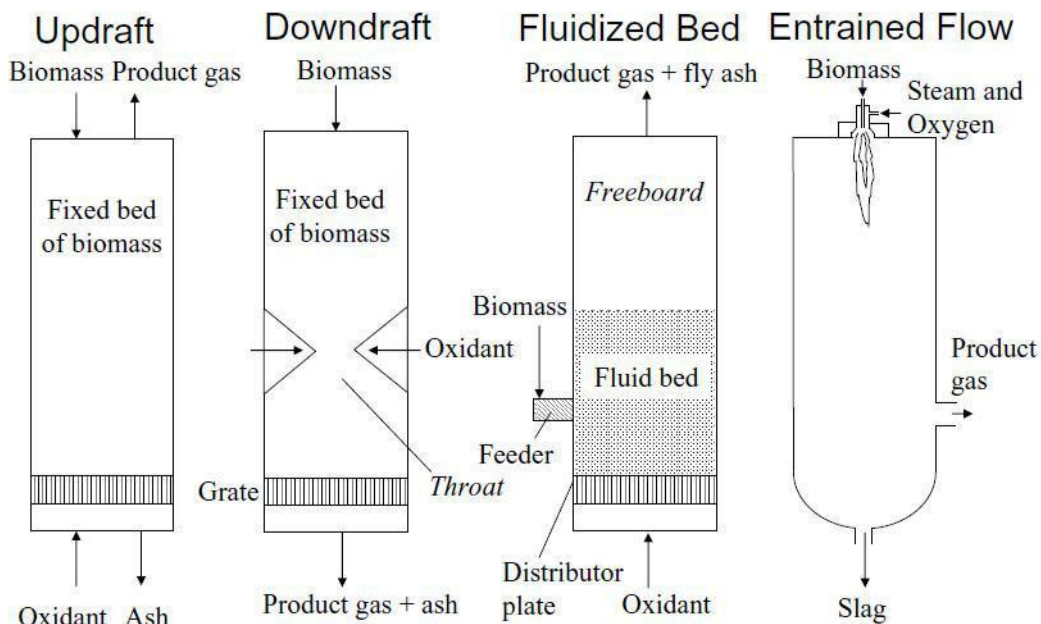
εξαρτάται από τη συγκεκριμένη τροφοδοσία και από τα επιθυμητά προϊόντα. Έχει αναπτυχθεί μια ποικιλία τύπων αεριοποιητών βιομάζας οι οποίοι μπορούν να ταξινομηθούν σε πέντε μεγάλες κατηγορίες [46,47]:

1. αντιδραστήρες σταθερής κλίνης με ροή του αερίου ρεύματος προς τα πάνω (fixed bed updraft)
2. αντιδραστήρες σταθερής κλίνης με ροή του αερίου ρεύματος προς τα κάτω (fixed bed downdraft)
3. αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδας (bubbling fluidized bed)
4. αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης κυκλοφορίας (circulating fluidized bed)
5. αντιδραστήρες ροής με παράσυρση (entrained flow)

Η διαφοροποίηση μεταξύ των αεριοποιητών βασίζεται στα μέσα υποστήριξης της βιομάζας στον αντιδραστήρα, στην κατεύθυνση της ροής τόσο της βιομάζας όσο και του οξειδωτικού μέσου και στον τρόπο που η θερμότητα παρέχεται στον αντιδραστήρα. Ο Πίνακας 5.1 παρουσιάζει τις συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες διατάξεις αεριοποιητών. Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζονται βασικοί τύποι αεριοποιητών.

Πίνακας 5.1: Ταξινόμηση των τεσσάρων πρώτων τύπων αεριοποιητών

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



Σχήμα 5.3: Βασικοί τύποι αεριοποιητών

## 5.6 Διεργασίες αεριοποίησης

Οι βασικές τεχνολογίες αεριοποίησης εξετάζονται χωριστά παρακάτω.

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

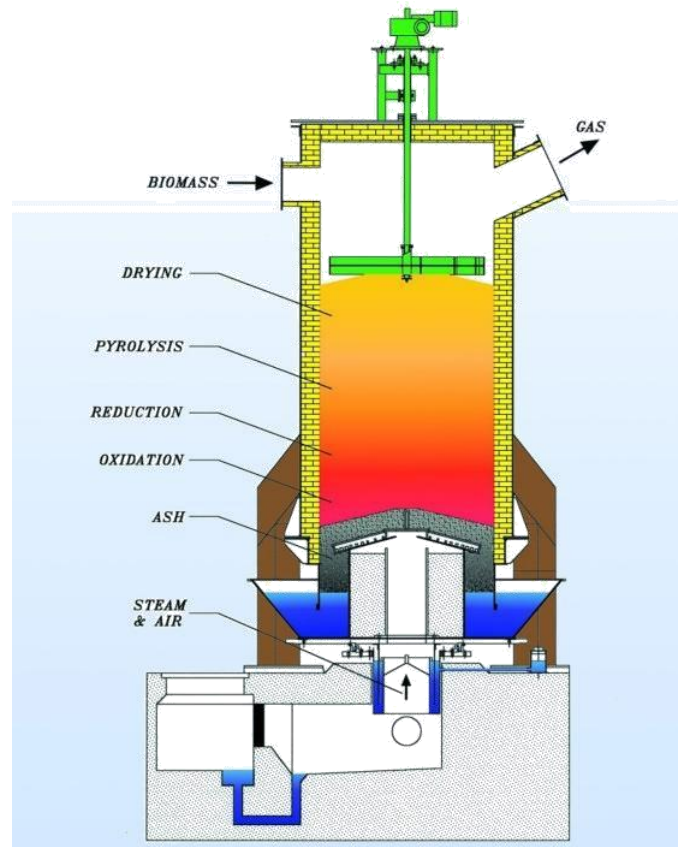
Η διάταξη αυτή, γνωστή επίσης ως κατ' αντιρροή αεριοποίηση, αποτελεί τον παλαιότερο και απλούστερο τύπο αεριοποιητή και εξακολουθεί να χρησιμοποιείται στην αεριοποίηση λιθάνθρακα (Σχήμα 5.4). Η βιομάζα τροφοδοτείται στην κορυφή του αντιδραστήρα και μια σχάρα στο κάτω μέρος του υποστηρίζει την κλίνη. Αέρας ή οξυγόνο και/ή υδρατμός εισάγονται κάτω από τη σχάρα και μεταφέρονται προς τα πάνω διαμέσου της κλίνης βιομάζας και κωκ. Πλήρης καύση του κωκ λαμβάνει χώρα στο κάτω μέρος της κλίνης, απελευθερώνοντας διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα καθώς και υδρατμό. Τα θερμά αυτά αέρια ( $\sim 1.000^{\circ}\text{C}$ ) περνούν διαμέσου της κλίνης που βρίσκεται από πάνω, ανάγονται σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα και ψύχονται στους  $750^{\circ}\text{C}$ . Προχωρώντας προς τα πάνω μέσα στον αντιδραστήρα το υδρογόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα πυρολύουν την ξηρή βιομάζα που κατέρχεται και όσο προχωρούν ακόμα πιο πάνω μέσα στον αντιδραστήρα τελικά ξηραίνουν την εισερχόμενη υγρή βιομάζα, εγκαταλείποντας τον αντιδραστήρα σε χαμηλότερη θερμοκρασία ( $\sim 500^{\circ}\text{C}$ ) [46,49].

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

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

- Αποδεδειγμένη τεχνολογία

Πρωταρχικό μειονέκτημα αυτού του τύπου αεριοποίησης είναι: Το παραγόμενο αέριο περιέχει 10 – 20% κ.β. πίσσα (tar) και κατά συνέπεια απαιτείται εκτεταμένος καθαρισμός ή αναμόρφωσή του πριν την περαιτέρω του χρήση σαν καύσιμο ή αέριο σύνθεσης.



Σχήμα 5.4: Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης με ροή αερίου ρεύματος προς τα πάνω (fixed-bed updraft)

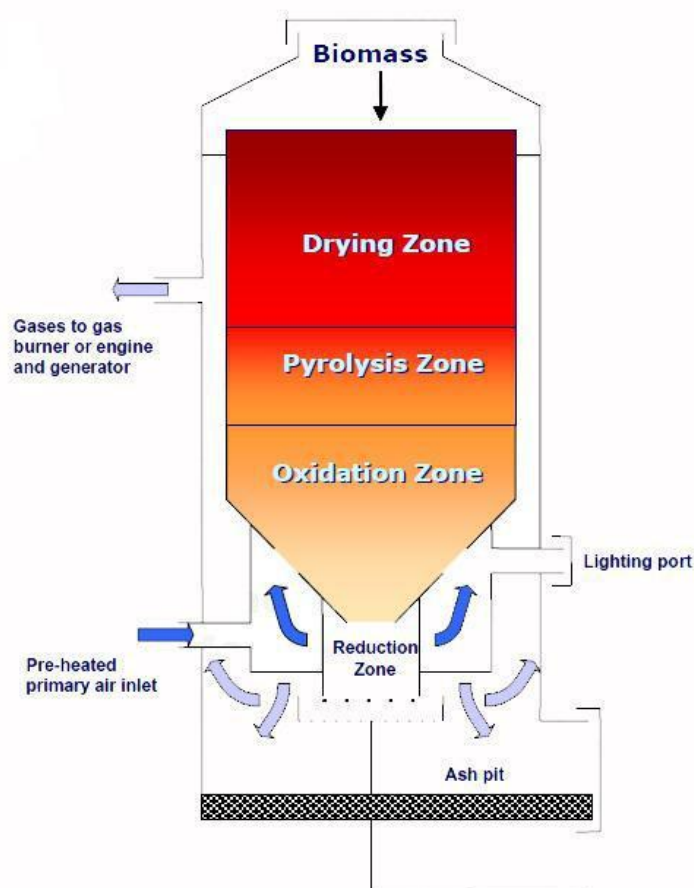
### 5.6.2 Αεριοποίηση με ροή αερίου ρεύματος προς τα κάτω (Downdraft Gasification)

Γνωστή και ως αεριοποίηση ομοροής (Σχήμα 5.5). Αυτός ο τύπος αεριοποιητή έχει την ίδια μηχανική διάταξη με τον αεριοποιητή ροής αερίου ρεύματος προς τα πάνω με τη διαφορά ότι το οξειδωτικό μέσο και τα παραγόμενα αέρια ρέουν προς τα κάτω, με την ίδια δηλαδή κατεύθυνση ροής της βιομάζας. Μια ουσιώδης διαφορά αυτής της διάταξης είναι ότι η συντελούμενη σ' αυτή διεργασία μπορεί να καύσει μέχρι και το 99,9% της σχηματιζόμενης πίσσας. Βιομάζα με χαμηλή περιεκτικότητα υγρασίας (< 20%) και αέρας ή οξυγόνο αναφλέγονται στη ζώνη αντιδράσεων στο πάνω μέρος του αντιδραστήρα. Η φλόγα προωθεί την μετατροπή της βιομάζας στη ζώνη αυτή του αντιδραστήρα αφήνοντας ένα προϊόν 5% με 15% κ.β. κωκ και καυτά καυσάεργια. Το

μίγμα των καυσαερίων ρέει προς τα κάτω και αντιδρά με το κωκ σε θερμοκρασίες μεταξύ 800°C και 1.200°C, παράγοντας περισσότερο μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, ενώ τα παραγόμενα αέρια ψύχονται σε θερμοκρασίες κάτω των 800°C. Τέφρα και κωκ που δεν έχει μετατραπεί περνούν μέσα από τη σχάρα στον πυθμένα της κλίνης και διατίθενται προς απόρριψη [46,49].

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

- Μέχρι και το 99,9% της πίσσας που σχηματίζεται καταναλώνεται, με αποτέλεσμα να απαιτείται ελάχιστος ή και καθόλου καθαρισμός της πίσσας
- Μεταλλικά στοιχεία παραμένουν στο κωκ και στην τέφρα, μειώνοντας έτσι την ανάγκη για διαχωρισμό με κυκλώνα
- Δοκιμασμένη, απλή και χαμηλού κόστους διεργασία
- Τα μειονεκτήματα της αεριοποίησης με ροή αερίου ρεύματος προς τα κάτω είναι:
- Απαιτείται ξήρανση της τροφοδοσίας έτσι ώστε η περιεκτικότητα σε υγρασία να είναι κάτω του 20%
- Το αέριο σύνθεσης που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία, με αποτέλεσμα να απαιτείται ένα δευτερεύον σύστημα ανάκτησης θερμότητας
- Το 4% – 7% του άνθρακα της τροφοδοσίας δεν μετατρέπεται



Σχήμα 5.5: Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης με ροή αερίου ρεύματος προς τα κάτω (fixed-bed downdraft)



### 5.6.3 Αεριοποίηση σε ρευστοποιημένη κλίνη φυσαλίδας (Bubbling Fluidized-Bed)

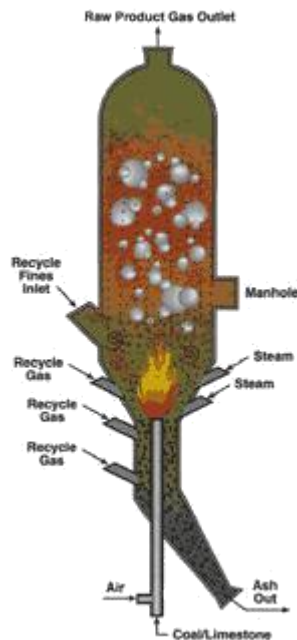
Οι περισσότεροι αεριοποιητές βιομάζας που βρίσκονται υπό ανάπτυξη υιοθετούν έναν εκ των δύο τύπων διατάξεων ρευστοποιημένης κλίνης: ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδας και ρευστοποιημένης κλίνης κυκλοφορίας. Ένας αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδας αποτελείται από ψιλά, αδρανή σωματίδια άμμου ή αλουμίνας, τα οποία επιλέγονται με βάση το μέγεθος, την πυκνότητα και τα θερμικά τους χαρακτηριστικά. Καθώς όλο και περισσότερο αέριο (οξυγόνο, αέρας ή υδρατμός) ωθείται διαμέσου των αδρανών σωματιδίων, επιτυγχάνεται ένα σημείο όπου η δύναμη τριβής μεταξύ των σωματιδίων και του αερίου αντισταθμίζει το βάρος των στερεών σωματιδίων. Σ' αυτό το σημείο - κατάσταση ελάχιστης ρευστοποίησης - σχηματίζονται «φυσαλίδες» στη κλίνη και η ροή του αερίου γίνεται μέσω καναλιών, με συνέπεια τα σωματίδια να παραμένουν στον αντιδραστήρα. Τότε η κλίνη βρίσκεται σε «κατάσταση βρασμού» ("boiling state"). Τα σωματίδια σε ρευστοποιημένη κατάσταση τείνουν να τεμαχίζουν τη βιομάζα που τροφοδοτείται στην κλίνη και εξασφαλίζουν αποτελεσματική μεταφορά θερμότητας σ' όλη την έκταση του αντιδραστήρα. Το Σχήμα 5.6 παρουσιάζει μια τέτοια κλίνη σε «κατάσταση βρασμού».

Τα πλεονεκτήματα της αεριοποίησης σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδας είναι [46,49]:

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

Μειονέκτημα της αεριοποίησης σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδας:

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



Σχήμα 5.6: Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης φουσαλίδας (bubbling fluidized-bed)

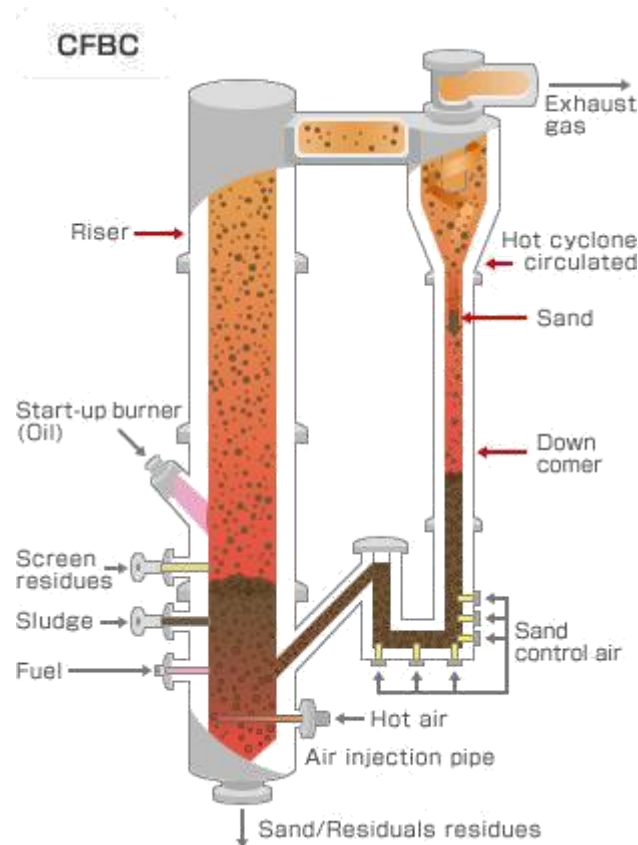
#### 5.6.4 Αεριοποίηση σε ρευστοποιημένη κλίνη κυκλοφορίας (Circulating Fluidized-Bed)

Οι αεριοποιητές αυτού του τύπου λειτουργούν σε ταχύτητες αερίου υψηλότερες από αυτή του ελάχιστου σημείου ρευστοποίησης, με αποτέλεσμα την παράσυρση των σωματιδίων στο αέριο ρεύμα εξόδου. Το αέριο μαζί με τα σωματίδια που συμπαρασύρει εξέρχεται από την κορυφή του αντιδραστήρα, τα σωματίδια διαχωρίζονται από το υπόλοιπο αέριο ρεύμα σ' έναν κυκλώνα και επιστρέφουν στον αντιδραστήρα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.7.

Τα πλεονεκτήματα αεριοποίησης σε ρευστοποιημένη κλίνη κυκλοφορίας είναι [46,49]:

- Κατάλληλη για ταχείες αντιδράσεις
- Δυνατότητα υψηλών ρυθμών μεταφοράς θερμότητας εξαιτίας της υψηλής θερμοχωρητικότητας του υλικού της κλίνης
- Επιτυγχάνονται υψηλοί ρυθμοί μετατροπής ταυτόχρονα με χαμηλή ποσότητα πίσσας και χαμηλή ποσότητα άνθρακα που δεν έχει μετατραπεί
- Τα μειονεκτήματα αεριοποίησης σε ρευστοποιημένη κλίνη κυκλοφορίας είναι [46,49]:
- Δημιουργείται διαβάθμιση θερμοκρασίας στην κατεύθυνση ροής του στερεού
- Το μέγεθος των σωματιδίων του καυσίμου καθορίζει την ελάχιστη ταχύτητα μεταφοράς· υψηλές ταχύτητες μπορούν να οδηγήσουν σε διάβρωση του εξοπλισμού

- Ανταλλαγή θερμότητας λιγότερο αποδοτική απ' ό τι στην αεριοποίηση με ρευστοποιημένη κλίνη φυσαλίδας



Σχήμα 5.7: Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης κυκλοφορίας (circulating fluidized-bed)

### 5.6.5 Αεριοποίηση ροής με παράσυρση (entrained flow – EF)

Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι αντιδραστήρων ροής με παράσυρση:

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

Οι αεριοποιητές ροής με παράσυρση (Σχήμα 5.8), τυπικά λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες, 1.200 – 1.500°C, στις οποίες η τροφοδοσία μετατρέπεται σχεδόν πλήρως σε αέριο σύνθεσης, ακόμη και για μικρούς χρόνους παραμονής μερικών μόλις δευτερολέπτων. Σ' έναν αεριοποιητή επικαθίσεων σκουριάς τα συστατικά που σχηματίζουν την τέφρα τήκονται μέσα στον αεριοποιητή. Αυτά τα τηγμένα σωματίδια στερεοποιούνται πάνω στα πιο ψυχρά τοιχώματα και σχηματίζουν μια στρώση επικαθίσεων η οποία είναι σε στερεή κατάσταση κοντά στο τοίχωμα και σε υγρή στην εσωτερική της πλευρά. Αυτές οι επικαθίσεις σκουριάς χρησιμεύουν ως ένα

προστατευτικό στρώμα για το τοίχωμα. Η υγρή σκουριά απομακρύνεται από το κάτω μέρος του αεριοποιητή. Γενικά, ένα «καθαριστικό» (fluxing) υλικό προστίθεται προκειμένου να παραχθεί υγρή σκουριά με το σωστό ιξώδες στη δοσμένη θερμοκρασία.

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

Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται τυπικές συνθέσεις αερίου σύνθεσης που παράγεται από αεριοποίηση ροής με παράσυρση τύπου επικαθίσεων. Για λόγους σύγκρισης, στον πίνακα περιέχονται επίσης συνθέσεις αερίου προϊόντος που προκύπτουν από τον πιο συνηθισμένο τύπο αεριοποιητή άμεσης αεριοποίησης, αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης κυκλοφορίας (CFB). Η επίδραση των υψηλότερων θερμοκρασιών αεριοποίησης στις αποδόσεις των συστατικών του αερίου σύνθεσης όπως στο υδρογόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα είναι εμφανής [48].

*Πίνακας 5.2: Τυπικές συνθέσεις αερίου σύνθεσης της άμεσης αεριοποίησης ξυλώδους βιομάζας από ρευστοποιημένη κλίνη και κλίνη EF*

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

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

- Παραγωγή αερίου σύνθεσης σε μεγάλη κλίμακα και με υψηλή απόδοση:  
Υπάρχουν αρκετοί εμπορικοί αεριοποιητές EF που λειτουργούν σε μεγάλη κλίμακα ~700 MW. Οι αεριοποιητές αυτού του τύπου λειτουργούν σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες 1.200°C – 1.500°C προκειμένου να διασφαλιστεί ότι η βιομάζα μετατρέπεται πλήρως (>99,5% μετατροπή του άνθρακα της

βιομάζας) και παρουσιάζουν υψηλές μετατροπές της βιομάζας σε αέριο σύνθεσης.

- Ευελιξία στην τροφοδοσία:

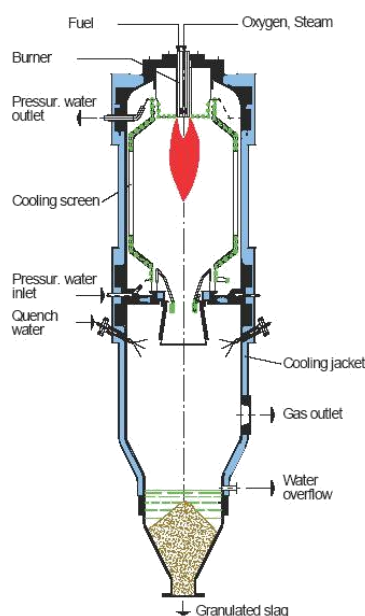
Οι αεριοποιητές επικαθίσεων ΕΦ μπορούν να μετατρέψουν όλους τους τύπους βιομάζας και η ευελιξία στο είδος της τροφοδοσίας επεκτείνεται από τα ορυκτά καύσιμα στο λιθάνθρακα και στα υπολείμματα πετρελαίου. Οι αεριοποιητές αυτού του τύπου είναι κατάλληλοι για τροφοδοσία ξύλου, βιομάζας πλούσιας σε αλκαλικά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

- Απλός καθαρισμός του αερίου:

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

- Ελάχιστα απόβλητα και ανακύκλωση μεταλλικών στοιχείων:

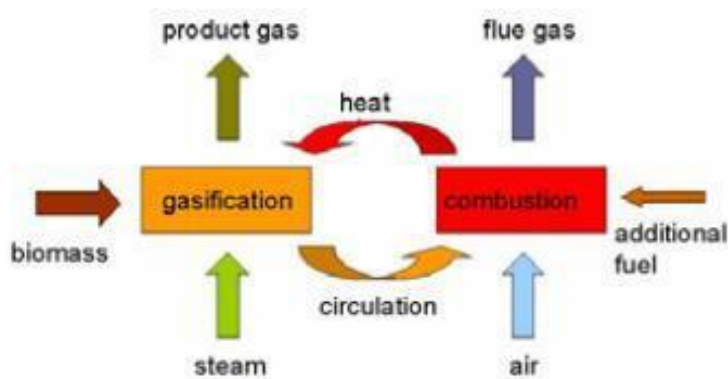
Τα μεταλλικά στοιχεία από τη βιομάζα ανακτώνται στη σκουριά και στην ιπτάμενη τέφρα. Η σκουριά μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν δομικό υλικό σε αντίθεση με άλλες διεργασίες, π.χ. αεριοποίηση σε χαμηλές θερμοκρασίες, που ευνοούν τη δημιουργία τέφρας που περιέχει άνθρακα η οποία πρέπει να απορρίπτεται ως χημικό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



Σχήμα 5.8: Αντιδραστήρας αεριοποίησης ροής με παράσυρση (entrained flow)

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

Η αεριοποίηση απαιτεί θερμότητα προκειμένου να παραχθεί αέριο, και αυτή προέρχεται συνήθως από την καύση τμήματος του καυσίμου που έχει αεριοποιηθεί. Με αέρα, ως μέσο καύσης, η άμεση αεριοποίηση παράγει ένα χαμηλής θερμογόνου δύναμης αέριο αραιωμένο σε άζωτο. Η έμμεση αεριοποίηση παράγει ένα μέσης θερμογόνου δύναμης αέριο μέσω διαχωρισμού των θερμικών απαιτήσεων της διεργασίας, σε κατανάλωση στην ενδόθερμη δράση της αεριοποίησης, και σε παραγωγή θερμότητας στην εξώθερμη δράση της καύσης (combustion). Η καύση δηλαδή προσφέρει την απαιτούμενη θερμότητα προκειμένου να διεξαχθεί η αεριοποίηση. Η μόνη υπάρχουσα ποσότητα αζώτου στο αέριο προϊόν της αεριοποίησης μπορεί να προέλθει από το άζωτο της βιομάζας της τροφοδοσίας. Στην έμμεση αεριοποίηση περιλαμβάνονται δύο αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης (Σχήμα 5.10). Η βιομάζα εισέρχεται στον πρώτο αντιδραστήρα όπου αεριοποιείται παρουσία υδρατμού και το κωκ που παράγεται μεταφέρεται στο δεύτερο αντιδραστήρα όπου καίγεται παρουσία αέρα προκειμένου να παραχθεί θερμότητα. Η θερμική ενέργεια μεταφέρεται μέσω του υλικού της κλίνης, συνήθως άμμος, στον αντιδραστήρα όπου λαμβάνει χώρα η αεριοποίηση. Τα καυσάερια και το αέριο προϊόν της αεριοποίησης εξέρχονται από διαφορετικές εξόδους. Το Σχήμα 5.9 περιγράφει σχηματικά το σκεπτικό της διαδικασίας.



Σχήμα 5.9: Διεργασία της αεριοποίησης δίδυμης κλίνης

Ο Χυ και η ομάδα του [51] πραγματοποίησαν μια μελέτη προκειμένου να αποκαλυφθεί ο πιο αποδοτικός συνδυασμός τύπων ρευστοποιημένων κλινών για τη διεργασία της αεριοποίησης δίδυμης κλίνης. Οι δοκιμές τους έδειξαν ότι ο συνδυασμός ενός αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδας (bubbling fluidized bed) και μιας μονάδας καύσης ρευστοποιημένης κλίνης κυκλοφορίας (circulating fluidized bed) είναι ο πλέον αποδοτικός.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τρία παραδείγματα πρακτικής εφαρμογής αεριοποίησης δίδυμης κλίνης. Ένα παράδειγμα αεριοποίησης δίδυμης κλίνης είναι η τεχνολογία SilvaGas. Η SilvaGas κατασκευάστηκε από την Battelle των ΗΠΑ με την υποστήριξη της FERCO και του NREL. Αποτελείται από δύο αντιδραστήρες

ρευστοποιημένης κλίνης κυκλοφορίας με δυναμικότητα αεριοποίησης βιομάζας 40 MW. Δεύτερο παράδειγμα αεριοποίησης δίδυμης κλίνης αποτελεί η τεχνολογία FICFB η οποία αναπτύχθηκε στο τεχνολογικό πανεπιστήμιο της Βιέννης. Η τεχνολογία αυτή αποτελείται από έναν αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης φουσαλίδας και μια μονάδα καύσης ρευστοποιημένης κλίνης κυκλοφορίας. Η εγκατάσταση είναι δυναμικότητας 8 MW και λειτουργεί ως ολοκληρωμένη αεριοποίηση συνδυασμένου κύκλου. Τμήμα του παραγόμενου αερίου χρησιμοποιείται για την παραγωγή ντίζελ Fischer-Tropsch και συνθετικού φυσικού αερίου. Τρίτο παράδειγμα έμμεσης αεριοποίησης αποτελεί η τεχνολογία MILENA. Η τεχνολογία αυτή αποτελείται από έναν αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης κυκλοφορίας και μια μονάδα καύσης ρευστοποιημένης κλίνης φουσαλίδας. Πρόκειται για μια εγκατάσταση εργαστηριακής κλίμακας, δυναμικότητας 24 kW, που αναπτύχθηκε από το κέντρο ενεργειακών ερευνών της Ολλανδίας (ECN). Η εφαρμογή αυτή αναπτύχθηκε για την παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου και προγραμματίζεται επίσης η δημιουργία μιας πιλοτικής μονάδας δυναμικότητας 800 kW.

Ο Πίνακας 5.3 παρουσιάζει την περιεκτικότητα του παραγόμενου αερίου από τις τρεις τεχνολογίες έμμεσης αεριοποίησης που μόλις αναφέρθηκαν. Το 1 %κ.ο. του C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> στην εφαρμογή της MILENA περιλαμβάνει και τα ποσοστά C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> και C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> [52].

Πίνακας 5.3: Σύνθεση αερίου προϊόντος από τρεις τεχνολογίες αεριοποίησης δίδυμης κλίνης

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

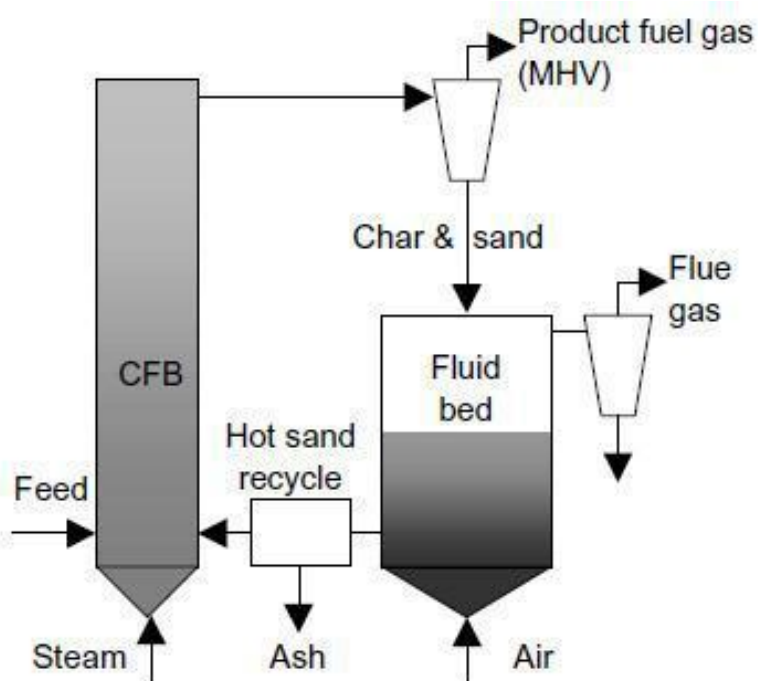
Ο Πίνακας 5.4 που ακολουθεί παρουσιάζει κάποια σημαντικά χαρακτηριστικά των διεργασιών παραγωγής συνθετικού φυσικού αερίου με τις τεχνολογίες αεριοποίησης SilvaGas, FICFB και MILENA. Η πρώτη στήλη για τη SilvaGas παρουσιάζει την αποδοτικότητα της διεργασίας χωρίς την παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου και με απώλειες θερμότητας.

Πίνακας 5.4: Σημαντικά χαρακτηριστικά της διεργασίας παραγωγής συνθετικού φυσικού αερίου (SNG) μέσω διαφόρων τεχνολογιών αεριοποίησης σε δίδυμη κλίνη

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

Κυριότερα χαρακτηριστικά της αεριοποίησης δίδυμης κλίνης [53]:

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



Σχήμα 5.10: Τύπος αεριοποίησης δίδυμης κλίνης



Στους Πίνακες 5.5, 5.6 που ακολουθούν παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα χαρακτηριστικά των έξι τεχνολογιών αεριοποίησης που περιγράφονται παραπάνω [53].

*Πίνακας 5.5: Χαρακτηριστικά διαφόρων τεχνολογιών αεριοποίησης*

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

Πίνακας 5.6: Χαρακτηριστικά διαφόρων τεχνολογιών αεριοποίησης

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

## 5.7 Ζώνες της διεργασίας της αεριοποίησης

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

Τέσσερις διακριτές διεργασίες λαμβάνουν χώρα στον αεριοποιητή καθώς η βιομάζα αεριοποιείται. Οι τέσσερις αυτές διεργασίες διεξάγονται σε τέσσερις διαφορετικές ζώνες σ' έναν αντιδραστήρα αεριοποίησης. Αυτές οι ζώνες καθώς και οι σημαντικότερες χημικές αντιδράσεις που διεξάγονται σ' αυτές, περιγράφονται αναλυτικότερα παρακάτω για έναν αεριοποιητή με ροή αερίου ρεύματος προς τα πάνω [54,55].

#### 1. Ξήρανση (Drying)

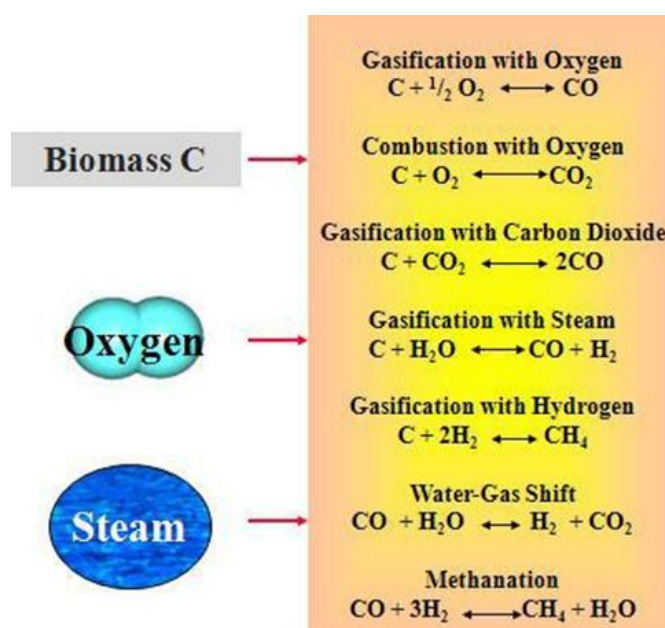
Η βιομάζα κατά την τροφοδότηση της στον αεριοποιητή, περιέχει υγρασία που κυμαίνεται μεταξύ 5% και 35%. Σε θερμοκρασίες πάνω από τους 100°C, η υγρασία της βιομάζας απομακρύνεται και μετατρέπεται σε υδρατμό. Κατά το στάδιο της ξήρανσης η βιομάζα δεν υφίσταται καμία αποσύνθεση.

#### 2. Πυρόλυση (Pyrolysis)

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

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

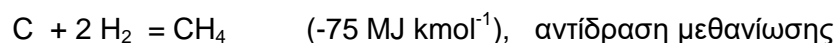
Οι σημαντικότερες χημικές αντιδράσεις της διεργασίας αεριοποίησης παρουσιάζονται σχηματικά στο Σχήμα 5.11 [54].



Σχήμα 5.11: Σημαντικότερες χημικές αντιδράσεις της διεργασίας της αεριοποίησης

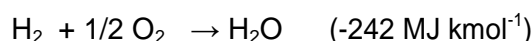
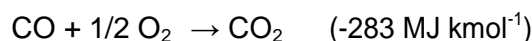
### 3. Αναγωγή (Reduction)

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



#### 4. Καύση - Οξείδωση (Oxidation)

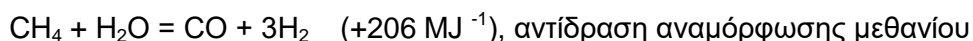
Στη ζώνη αυτή λαμβάνει χώρα μερική καύση ή οξείδωση. Τα πτητικά προϊόντα των παραπάνω σταδίων και μέρος του άνθρακα που περιέχεται στο κωκ αντιδρούν με οξυγόνο και σχηματίζουν διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα και με τον τρόπο αυτό παρέχουν την απαιτούμενη θερμότητα για τις αντιδράσεις που διεξάγονται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



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

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

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

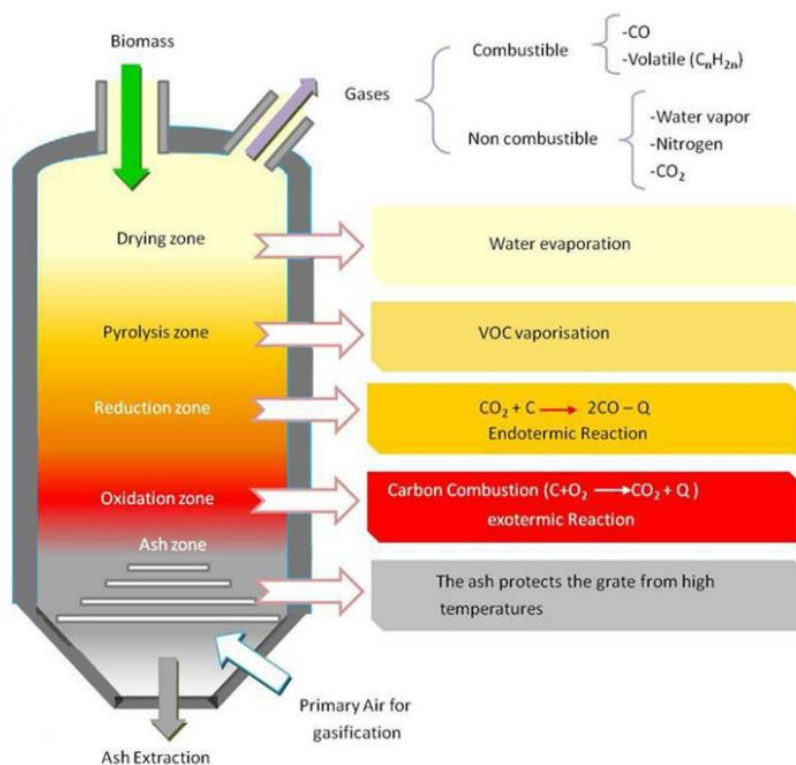


Η αντίδραση water gas shift (wgs) είναι εξώθερμη και ευνοείται στη ζώνη της αναγωγής, περιοχή χαμηλότερης θερμοκρασίας απ' αυτήν της ζώνης οξείδωσης. Αντίθετα, η αναμόρφωση του μεθανίου με υδρατμό σαν ενδόθερμη αντίδραση ευνοείται στη ζώνη της οξείδωσης.

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

Η βιομάζα τροφοδοτείται στο πάνω μέρος του αεριοποιητή, κινείται προς τα κάτω και αποτελεί μια κινούμενη κλίνη σωματιδίων. Ο αέρας (οξειδωτικό) εισέρχεται από το κάτω μέρος του αεριοποιητή και κινείται προς τα πάνω. Καθώς η βιομάζα κατέρχεται

μέσα στον αεριοποιητή περνά από τις τέσσερις ζώνες που προαναφέρθηκαν. Στην πρώτη ζώνη της κλίνης, η βιομάζα ξηραίνεται από το ρεύμα των ανερχόμενων καυτών αερίων και απελευθερώνει την υγρασία της. Καθώς η βιομάζα συνεχίζει να κινείται προς τα κάτω, η θερμοκρασία της αυξάνεται, πυρολύεται με αποτέλεσμα την απελευθέρωση πτητικών αερίων και την μετατροπή της σε κωκ. Στο τρίτο στάδιο της αναγωγής, μέρος του άνθρακα του κωκ αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα και με υδρατμό για την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου. Σ' αυτή τη ζώνη του αντιδραστήρα γίνεται στην ουσία η αεριοποίηση της βιομάζας σε μίγμα υδρογόνου, υδρογονανθράκων και οξειδίων του άνθρακα. Τέλος, στην κατώτερη ζώνη, αυτή της οξείδωσης, ο υπόλοιπος άνθρακας του κωκ που δεν αντέδρασε αντιδρά με το οξυγόνο του αέρα που τροφοδοτεί το κάτω μέρος του αεριοποιητή και ανέρχεται, παράγοντας διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα. Λόγω της εξώθερμης φύσης των αντιδράσεων αυτών, είναι η μοναδική ζώνη στην οποία εκλύεται θερμότητα στον αντιδραστήρα. Το διοξείδιο του άνθρακα και η θερμότητα που απελευθερώνονται σε αυτό το στάδιο είναι αναγκαία για την διεξαγωγή των αντιδράσεων και των διεργασιών που γίνονται στις άλλες ζώνες του αεριοποιητή. Οι ενδόθερμες αντιδράσεις του σταδίου της αναγωγής, προκειμένου να διεξαχθούν, απαιτούν τη θερμότητα που απελευθερώνεται κατά τη διεξαγωγή των αντιδράσεων της οξείδωσης. Στο Σχήμα 5.12 που ακολουθεί φαίνονται οι ζώνες της διεργασίας της άμεσης αεριοποίησης με αέρα σ' έναν αντιδραστήρα με ροή αερίου ρεύματος προς τα πάνω.



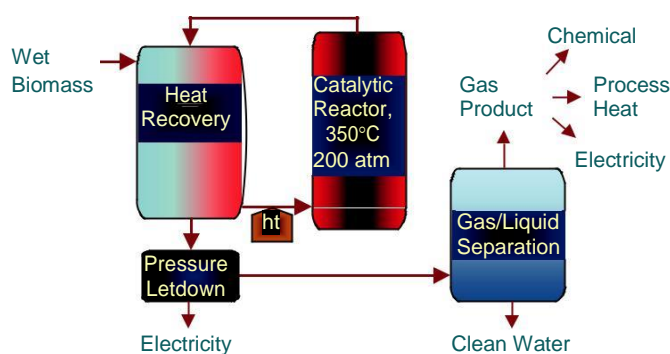
Οι Σχήμα 5.12: Οι τέσσερις διαφορετικές ζώνες της αεριοποίησης σ' έναν αεριοποιητή με ροή αερίου ρεύματος προς τα πάνω (updraft gasifier)

## 6. ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ

### 6.1 Εισαγωγή

Η αεριοποίηση της βιομάζας με θερμικές μεθόδους που περιλαμβάνουν πυρόλυση ή και μερική οξείδωση είναι γνωστή ως μέθοδος παραγωγής αερίου καυσίμου ή αερίου σύνθεσης, αποτελούμενου από οξείδια του άνθρακα και υδρογόνο. Τυπικές μέθοδοι χρησιμοποιούν μια τροφοδοσία ξηρής βιομάζας με συνήθως <10% κ.β. υγρασία. Μεγάλο μέρος της πηγής της βιομάζας αποτελείται από υλικό με υψηλότερα επίπεδα υγρασίας, συνηθέστερα 50% κ.β. και μερικά αποτελούνται από υγρή βιομάζα ή βιομάζα σε υδάτινη ιλύς με υγρασία 85% κ.β. ή περισσότερο. Για την αποτελεσματική επεξεργασία μιας τέτοιας πηγής απαιτείται διαφορετική τεχνολογία και η αεριοποίηση σε ένα πεπιεσμένο υδατικό περιβάλλον είναι μια υπό ανάπτυξη έννοια σε όλο τον κόσμο.

Η αεριοποίηση μπορεί να εφαρμοστεί σε μια σειρά λειτουργικών θερμοκρασιών και πιέσεων. Η πρώιμη έρευνα προσδιόρισε το υπερκρίσιμο νερό ως σημαντικό μέσο λειτουργίας με τις συνθήκες λειτουργίας σε υπερκρίσιμη κατάσταση να είναι οι πιο σημαντικές παραμέτροι. Νεότερες έρευνες έδειξαν ότι το υποκρίσιμο νερό ωφελεί στην αύξηση της αποτελεσματικότητας της αεριοποίησης όταν εκτελείται με ενεργούς καταλύτες. Το σχήμα 6.1 είναι ένα διάγραμμα ροής του βασικού συστήματος για την καταλυτική αεριοποίηση συνεχούς ροής. Σε αυτό το σχήμα δίνεται έμφαση στη σημασία της ανάκτησης θερμότητας για αποδοτική λειτουργία. Η μόνη είσοδος είναι η βιομάζα υδάτινης ιλύος και ένας απλός διαχωρισμός αερίου καυσίμου και νερού ακολουθεί την καταλυτική επεξεργασία. Πρόσφατη έρευνα απέδειξε την σημαντικότητα της κατάστασης που βρίσκεται το νερό κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης [56].



Σχήμα 6.1: Καταλυτική αεριοποίηση σε υποκρίσιμες συνθήκες

Η χρήση καταλυτών στην αεριοποίηση της βιομάζας αποτελεί το αντικείμενο αυτής της ενότητας. Μια έρευνα από τον Kruse [57] παρέχει μια επισκόπηση της αεριοποίησης βιομάζας χωρίς τη χρήση ετερογενών μεταλλικών καταλυτών. Η θερμοκρασία που χρησιμοποιείται στη λειτουργία της αεριοποίησης της βιομάζας

μπορεί να έχει αρκετές σημαντικές επιπτώσεις. Στην ανασκόπηση του Osada και της ομάδας του [58] εντοπίζονται τρεις περιοχές θερμοκρασίας για την αεριοποίηση:

Περιοχή 1: (500-700°C υπερκρίσιμο νερό). Καταλύτης ενεργοποιημένου άνθρακα χρησιμοποιείται για την αποφυγή σχηματισμού άνθρακα ενώ η παρουσία αλκαλικού καταλύτη διευκολύνει την αντίδραση μετατόπισης νερού-αερίου.

Περιοχή 2 (374-500°C, υπερκρίσιμο νερό). Η βιομάζα υδρολύεται και μεταλλικοί καταλύτες διευκολύνουν την αεριοποίηση.

Περιοχή 3 (κάτω από 374°C, υποκρίσιμο νερό). Η υδρόλυση της βιομάζας είναι αργή και απαιτούνται καταλύτες για το σχηματισμό αερίου.

Όταν λειτουργούν σε ένα σύστημα το οποίο φτάνει σε θερμοδυναμική ισορροπία, η προκύπτουσα σύνθεση αερίου προϊόντος θα προσδιορίζεται από την πίεση και τη θερμοκρασία. Η λειτουργία σε υποκρίσιμη θερμοκρασία έχει ως αποτέλεσμα ένα αέριο προϊόν υψηλότερης περιεκτικότητας σε μεθάνιο και χαμηλότερης περιεκτικότητας σε υδρογόνο [59]. Η μερική πίεση του νερού στο σύστημα θα επηρεάσει επίσης τη σύνθεση του προϊόντος αερίου. Ένας ενεργός καταλύτης για την αεριοποίηση των δομών βιομάζας θα είναι επίσης ένας ωφέλιμος καταλύτης για την αναμόρφωση του μεθανίου. Η χρήση ενός καταλύτη μπορεί να επιτρέψει λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες ενώ παράλληλα θα είναι επωφελής για την κινητική του συστήματος. Η χρήση χαμηλής θερμοκρασίας θα επηρεάσει επίσης τα μηχανικά συστήματα για τον έλεγχο της αντίδρασης. Η λειτουργία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες οδηγεί σε χαμηλότερο κόστος λόγω λειτουργίας σε χαμηλότερες πιέσεις, οδηγώντας σε μικρότερη φθορά στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, γεγονός που επιτρέπει τη χρήση λιγότερο δαπανηρών κραμάτων.

## **6.2 Πρώιμες εξελίξεις στην καταλυτική αεριοποίηση**

Η έρευνα του Modell είναι από τις πρώτες που περιγράφει την αεριοποίηση. Αυτή η έρευνα ισχυρίζεται μια δραματική επίδραση πάνω από το κρίσιμο σημείο του νερού, όπου δεν παράγονται στερεά υποπροϊόντα. Τα αποτελέσματα από δοκιμές με μια σειρά καταλυτών (Πίνακας 6.1) δείχνουν ελάχιστη επίδραση του καταλύτη.

Ιδιαίτερα αξιοσημείωτο είναι ότι υπήρξε πολύ λίγη σύνθεση μεθανίου, παρά τις αρχικές εκτιμήσεις που ανέμεναν την παραγωγή αερίου υψηλής θερμογόνου δύναμης λόγω της υψηλότερης περιεκτικότητας σε μεθάνιο που προτάθηκαν με υπολογισμούς θερμοδυναμικής ισορροπίας. Κάτω από το κρίσιμο σημείο του νερού, στους 350 °C, η απόδοση του αερίου ήταν ασήμαντη, με ή χωρίς καταλύτη νικελίου. Από την χαμηλή απόδοση μεθανίου και την αεριοποίηση προκύπτει ότι ο καταλύτης δεν ήταν ενεργός. Ο μεικτός καταλύτης που περιείχε οξείδιο του νικελίου με κράματα αλουμίνας και λευκόχρυσου επίσης δεν εμφάνισε σχεδόν καθόλου δραστικότητα [61].

Πίνακας 6.1: Αεριοποίηση υδατανθράκων [60]

Πρώτη Ύλη	Καταλύτης	Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (Mpa)	Χρόνος (h)	Υγρό	Αέριο	Στερεό (% κ.β.)	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Γλυκόζη	Κανένας	200	13.6	2	69.1	0.03	29.8	δεν αναλύθηκε				
Γλυκόζη	Ni	200	13.6	2	61.6	απ/στο	απ/στο	δεν αναλύθηκε				
Γλυκόζη	Ni	250	40	2	74.2	0.2	απ/στο	δεν αναλύθηκε				
Γλυκόζη	Κανένας	300	83	2	33.9	0.3	39.0	δεν αναλύθηκε				
Γλυκόζη	Ni	300	83	2	47.3	0.3	28.3	δεν αναλύθηκε				
Γλυκόζη	Ni	350	165	1	απ/στο	απ/στο	11.0	δεν αναλύθηκε				
Γλυκόζη	Κανένας	374	218	1	77.8	8.2	—	25.8	1.3	34.4	38.5	—
Γλυκόζη	Ni	374	218	1	86.8	10.0	—	30	1.5	42	27	—
Γλυκόζη	Μικτός	374	218	0,5	65.0	20.2	—	45.1	3.2	38.5	12.5	0.7
Γλυκόζη	Μικτός	374	218	0.5	70.8	23.2	—	43.1	2.9	40.6	12.6	0.8
Κυτταρίνη	Μικτός	374	218	0.5	77.47	18.31	—	14.5	1.5	19.7	64.2	0.1

Μεταγενέστερη εργασία από την ομάδα του Elliott [62] έδειξε ότι η χρήση ενεργών καταλυτών μπορεί να διευκολύνει την αεριοποίηση της βιομάζας, ακόμη και κάτω από το κρίσιμο σημείο του νερού. Η αρχική τους εργασία συνέκρινε την αεριοποίηση της βιομάζας κάτω και πάνω από το κρίσιμο σημείο του νερού με και χωρίς καταλύτες. Οι πρώτες ύλες βιομάζας περιελάμβαναν κυτταρίνη, λιγνίνη, ολοκυτταρίνη (κυτταρίνη και ημικυτταρίνη) και αλεύρι ελάτου Douglas. Σε πειράματα παρτίδων που χρησιμοποιούν καταλύτη νικελίου με και χωρίς προστιθέμενο συν-καταλύτη ανθρακικού νατρίου, αξιολογήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας από 350°C έως 450°C. Σημειώθηκαν σημαντικές βελτιώσεις όταν χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης νικελίου, οδηγώντας σε υψηλότερες αποδόσεις αερίου και υψηλότερα επίπεδα μεθανίου στο αέριο προϊόντος. Στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζονται αποτελέσματα που δείχνουν πολύ υψηλότερα επίπεδα αεριοποίησης και μεθανίου και μειωμένα επίπεδα μονοξειδίου του άνθρακα σε σύγκριση με αυτά που αναφέρθηκαν από τον Modell. Η υψηλότερη αεριοποίηση είναι αξιοσημείωτη, διότι επιτυγχάνεται με ξύλο, μια πιο σύνθετη και λιγότερο δραστική πρώτη ύλη σε σύγκριση με τη γλυκόζη ή την κυτταρίνη.

Οι ερευνητές δεν ανέφεραν αξιοσημείωτες αλλαγές κατά τη διέλευση του κρίσιμου σημείου του νερού, αλλά μόνο τον αναμενόμενο αυξημένο ρυθμό στην αεριοποίηση ως αποτέλεσμα της υψηλότερης θερμοκρασίας. Τα διπλώματα ευρεσιτεχνίας Sealock και Elliott [63] περιγράφουν περαιτέρω τα αποτελέσματα καταλυτικής αεριοποίησης διαφορετικών μορφών βιομάζας, παρουσία καταλυτών νικελίου προωθημένων ή μη με αλκάλια. Το δίπλωμα ευρεσιτεχνίας αξιώνει τον σχηματισμό αερίου καυσίμου που αποτελείται κυρίως από μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Αναφέρουν επίσης ότι το καίσιο φαίνεται να είναι πιο δραστικό από το κάλιο ή το νάτριο, όπως αποτιμήθηκε από την μετατροπή βιομάζας σε αέριο (κυμαίνεται από 68% έως 79% ακολουθώντας τη σειρά Cs > K > Na).



Μία επιπλέον σημαντική εξέλιξη στον τομέα της καταλυτικής αεριοποίησης ήταν η ανάπτυξη σταθερών καταλυτικών συστημάτων κάτω από συνθήκες αντίδρασης. Ο Elliott και οι συνεργάτες του [64] ήταν οι πρώτοι που αναγνώρισαν το πρόβλημα και έδωσαν λύσεις. Όπως φαίνεται στην έρευνά τους, μια σειρά υλικών με βάση αλουμίνα και σίλικα, τα οποία χρησιμοποιούνται συνήθως στη βιομηχανία επεξεργασίας πετρελαίου, ήταν λιγότερο χρήσιμα για την αεριοποίηση. Χρησιμοποιώντας μια σειρά εμπορικών καταλυτών στην έρευνά τους διαπίστωσαν ότι το διοξείδιο του πυριτίου, η αλουμίνα (εκτός από α-αλουμίνα), διάφορα κεραμικά υλικά, ορυκτά όπως διατομίτης, και άλλες σίλικες-αλουμίνες ήταν ασταθείς σε ένα περιβάλλον θερμού υγρού νερού. Από τα διαφορά υλικά που αξιολογήθηκαν, οι δραστικοί φορείς που εντοπίστηκαν περιελάμβαναν άνθρακα, μονο-κλινική ζirkονία ή τιτάνια και α-αλουμίνα.

Πίνακας 6.2: Καταλυτική αεριοποίηση αλεύρου ξύλου [62].

Πρώτη Ύλη	Καταλύτης	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (h)	Αέρια Ποσότητα (%) C που χρησιμοποιήθηκε	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Άλευρο ξύλου	—	350	1	15					
Άλευρο ξύλου	Ni/Na	350	1	42	39	12	49	0	1
Άλευρο ξύλου	Ni/Na	370	1	—	38	15	46	0	1
Άλευρο ξύλου	Ni/Na	380	1	—	34	16	49	0	1
Άλευρο ξύλου	—	400	1	19	—	—	—	—	—
Άλευρο ξύλου	Ni/Na	400	1	67	35	24	41	0	1

### 6.3 Ανάπτυξη βασικών μετάλλων κατάλυσης για αεριοποίηση

Από τα πρώτα αποτελέσματα καταλυτικής αεριοποίησης κατέστη φανερό ότι βασικά μέταλλα όπως νικέλιο, κοβάλτιο και μολυβδαίνιο δεν εμφανίζουν υψηλή δραστηριότητα αεριοποίησης. Ο Elliott και η ομάδα του [64] έκαναν πιο λεπτομερή αξιολόγηση άλλων βασικών μετάλλων για τον προσδιορισμό της δραστηριότητας. Η μελέτη τους έδειξε ότι μόνο το νικέλιο σε ανηγμένη μορφή είχε σημαντική δραστηριότητα. Ο χαλκός και το κοβάλτιο παρουσίασαν επίσης μικρή δραστηριότητα, όπως αποδεικνύεται από τα χαμηλά επίπεδα παραγωγής μεθανίου. Άλλοι καταλύτες που περιέχουν βολφράμιο, μολυβδαίνιο, ψευδάργυρο ή χρώμιο δεν επέδειξαν σημαντική ενεργότητα. Περαιτέρω δοκιμές [64] έδειξαν ότι άλλα ανενεργά βασικά μέταλλα ήταν το ρήνιο, ο κασσίτερος και ο μόλυβδος. Ένα κοινό αποτέλεσμα ήταν η οξειδωση του μετάλλου στο σύστημα. Το νικέλιο και ο χαλκός ήταν τα μόνα βασικά μέταλλα που βρέθηκαν να παραμένουν στη μεταλλική τους μορφή μετά τις καταλυτικές δοκιμές. Το νικέλιο βρέθηκε να είναι δραστικό σε πολυάριθμες μελέτες, με διαφορετική ωστόσο διάρκεια ζωής ανάλογα με τον φορέα. Δεν προκαλεί έκπληξη το γεγονός ότι το νικέλιο είναι καταλυτικά πιο ενεργός καταλύτης, καθώς είναι γνωστή η καταλυτική του δραστηριότητα κατά την αντίδραση αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων με ατμό

καθώς και κατά τη σύνθεση μεθανίου από υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα [61].

Ο Minowa και οι συνεργάτες του [65] αξιολόγησε επίσης αρκετές συνθέσεις καταλύτη νικελίου κατά την αεριοποίηση γλυκόζης και κυτταρίνης. Διάφοροι φορείς, όπως διατομίτης και σίλικά-αλουμίνα χρησιμοποιήθηκαν σε πειράματα μικρής διάρκειας (1 ώρα), μη επιτρέποντας τη διεξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων αναφορικά με τη σταθερότητα των καταλυτών.

Η πρώτη αναφορά από την ομάδα του Vogel [66] ήταν η χρήση νικελίου υποστηριζόμενου σε α-αλουμίνα σε σύγκριση με το νικέλιο Raney. Επιτεύχθηκαν υψηλές αποδόσεις μεθανίου και σχεδόν πλήρης αεριοποίηση του ξύλου σε θερμοκρασίες από 370 °C έως 420 °C. Ο καταλύτης νικελίου Raney ήταν σαφώς πιο δραστήσιος χωρίς ωστόσο να παρουσιάζει την απαιτούμενη σταθερότητα καθώς απενεργοποιείται με την πάροδο του χρόνου σε πείραμα διάρκειας 50 ωρών [66].

Η χρήση νικελίου σε σχηματισμό σπινελίου αλουμίνας-μαγνησίας σε ένα μικρό αντιδραστήρα συνεχούς ροής αναφέρθηκε από τον Pedersen [67]. Οι δοκιμές εκτελέστηκαν σε περίοδο 100 ωρών και έδειξαν δραματική απώλεια της δραστηριότητας με την πάροδο του χρόνου.

Σταθερά κράματα νικελίου αναπτύχθηκαν από την ομάδα του Elliott [64] δια εμποτισμού. Αυτά τα κράματα κατοχυρώθηκαν με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το 1998 και το 1999 [68]. Τα πιο ενεργά κράματα ήταν αυτά με χαλκό, άργυρο και κασσίτερο, σε περιεκτικότητα 1% κ.β., ενώ το ρουθίνιο ήταν επίσης ενεργό και είχε το πρόσθετο πλεονέκτημα υψηλής καταλυτικής δραστηριότητας, όπως θα συζητηθεί παρακάτω. Αυτοί οι σταθεροποιημένοι καταλύτες είχαν υψηλή δραστηριότητα (99,0% μείωση COD = 1,7 LHSV) σε αποδεδειγμένη διάρκεια ζωής > 6 μηνών σε εργαστηριακή δοκιμή επεξεργασίας 10% κ.β. φαινόλης σε νερό στους 350°C [69].

Ένας άλλος σταθερός καταλύτης νικελίου έχει αναφερθεί από την ομάδα του Miura [70] και περιλαμβάνει νικέλιο διεσπαρμένο σε ένα υπόστρωμα άνθρακα. Ο προκύπτων καταλύτης είχε υψηλή περιεκτικότητα σε νικέλιο (47%) διεσπαρμένο σε άνθρακα υψηλής επιφάνειας 1,70 m<sup>2</sup>/g και πυκνότητας 1,21 g/cm<sup>3</sup>. Σε μία δοκιμή 50 ωρών συνεχούς επεξεργασίας 0.2% φαινόλης σε νερό, η δραστηριότητα ήταν σχεδόν σταθερή, αλλά ήταν φανερή η συσσωμάτωση του νικελίου [71].

## **6.4 Ανάπτυξη καταλυτών ευγενών μετάλλων**

Παρόλο που το μεικτό καταλητικό σύστημα καταλύτη Modell [60, 61], περιελάμβανε ένα ευγενές μέταλλο, πλατίνα, δεν υπήρχε ένδειξη της χρησιμότητάς του ως καταλύτη για την αεριοποίηση. Οι δοκιμές με ενώσεις φαινολικού μοντέλου από την ομάδα του Elliott έδειξαν ότι η πλατίνα και το παλλάδιο είχαν πολύ χαμηλή δραστηριότητα για αεριοποίηση στους 350°C ενώ το ρουθίνιο και το ρόδιο είχαν ικανοποιητικά επίπεδα δραστηριότητας. Μεταγενέστερα, άλλα αποτελέσματα έδειξαν ότι ακόμη και το ιρίδιο είχε δραστηριότητα, αλλά όχι ο άργυρος [64]. Το ρουθίνιο

έδειξε μακροπρόθεσμη σταθερότητα όταν χρησιμοποιείται στην αεριοποίηση της φαινόλης ως ένωση μοντέλο. Ιδιαίτερα ωφέλιμη ήταν η χρήση της ρουτιλικής μορφής τιτανίας ως υπόστρωμα, με αποδεδειγμένη δραστικότητα για πάνω από 3000 ώρες.

Έχουν διεξαχθεί μεταγενέστερες έρευνες σε διάφορα εργαστήρια. Η ομάδα του Osada [73] ανέφερε την αεριοποίηση αλκυλ-φαινόλων με διάφορους καταλύτες ευγενών μετάλλων στους 400°C. Τα αποτελέσματά τους επιβεβαίωσαν ότι το ρουθίνιο και το ρόδιο ήταν τα πιο δραστικά με αξιοσημείωτη παραγωγή αερίου με υψηλά επίπεδα μεθανίου μετά από μόλις 15°C, ενώ η πλατίνα και το παλλάδιο δεν παράγουν σχεδόν κανένα αέριο με χαμηλότερα επίπεδα μεθανίου και υψηλότερα επίπεδα υδρογόνου. Μελέτησαν επίσης τη σταθερότητα τριών καταλυτών ρουθινίου στους 400°C χρησιμοποιώντας λιγνίνη ως υλικό τροφοδοσίας και βρήκαν ότι ο καταλύτης που υποστηρίζεται σε τιτάνια (ανάταση) είναι σταθερός. Ο καταλύτης που υποστηρίζεται σε άνθρακα έδειξε ελαφρές ενδείξεις ανάπτυξης μεταλλικών κρυστάλλων με αποτέλεσμα την απώλεια δραστικότητας. Ένας καταλύτης με βάση την αλουμίνα καταστράφηκε κατά την διάρκεια της διαδικασίας καθώς η αλουμίνα άλλαξε φάση από γ- σε α- και το ρουθίνιο διαλύθηκε στο νερό [74].

Η ομάδα του Vogel [75] συγκρίνει την κατάλυση ρουθινίου με νικέλιο χρησιμοποιώντας το συνθετικό υγροποιημένο μίγμα ξύλου ως πρώτη ύλη. Ο καταλύτης σκελετικού μεταλλικού νικελίου βρέθηκε να συσσωματώνεται ταχέως στους 400°C, ακόμη και όταν σταθεροποιείται με ρουθίνιο, ενώ ένας καταλύτης Ru σε άνθρακα ήταν σταθερός για 220 ώρες δοκιμών. Επιπλέον, οι δοκιμές με προστιθέμενο θειικό άλας (4 έως 16 ppm θειικό νάτριο) έδειξαν ότι η δηλητηρίαση του καταλύτη προέκυψε ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Ο σχηματισμός ενός σταθερού συμπλόκου θειικού Ru III προτάθηκε ως ο μηχανισμός απενεργοποίησης.

Άλλα, φαινομενικά αντίθετα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί σε υψηλότερες και χαμηλότερες θερμοκρασίες χρησιμοποιώντας απλά σάκχαρα ή αλκοόλες ως πρώτη ύλη σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Ο Cortright και η ομάδα του [76] έχουν αναφέρει ότι ο λευκόχρυσος είναι χρήσιμος καταλύτης σε χαμηλή θερμοκρασία (225-265 °C) για την παραγωγή υδρογόνου (με ελάχιστο μεθάνιο) από απλές οξυγονούχες ενώσεις, συμπεριλαμβανομένης της γλυκόζης, της γλυκερίνης ή της μεθανόλης σε χαμηλή συγκέντρωση 1% κατά βάρος. Περαιτέρω αποτελέσματα ισχυρίζονται ότι η δραστικότητα διαφόρων μετάλλων για την αεριοποίηση αιθυλενογλυκόλης (σε βάση παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα προσαρμοσμένη για μετρήσεις χημικής απορρόφησης CO) στους 210 °C έχουν την εξής κατάταξη: Pt-Ni> Ru> Rh ~ Pd> Ir [77]. Ωστόσο, σε βάση συνολικής αεριοποίησης άνθρακα ανά ποσότητα καταλυτικού μετάλλου, η ιεραρχία είναι κάπως διαφορετική: Ru >> Pt> Rh ~ Ni> Pd. Το επίπεδο μετατροπής σε αυτά τα πειράματα στους 210 - 225°C, με υψηλότερη συγκέντρωση αιθυλενογλυκόλης (10% κ.β.), είναι αρκετά χαμηλό, αλλά δεν προσδιορίζεται η ταχύτητα χώρου. Ο Byrd και η ομάδα του [78] έχουν αναφέρει ότι στους 700 °C το ρουθίνιο πάνω στην αλουμίνα καταλύει την αεριοποίηση της γλυκόζης (<5% κατά βάρος) σε υδρογόνο με χαμηλότερο επίπεδο μεθανίου σε σχέση απουσία καταλύτη. Εν τω μεταξύ, ο Potic [79] αναφέρει ότι ρουθίνιο σε φορέα τιτανίας είναι δραστικό κατά την αεριοποίηση στους 600°C και προωθεί τον σχηματισμό μεθανίου με μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα και υψηλότερων υδρογονανθράκων.

## **6.5 Ανάπτυξη καταλυτών ενεργού άνθρακα κατά την αεριοποίηση**

Η ομάδα του Antal εντόπισε τον ενεργό άνθρακα ως καταλύτη για την αεριοποίηση σε συνθήκες υπερκρίσιμου νερού (600°C). Ο Xu και η ομάδα του [80] περιγράφουν τη χρήση πολλών τύπων ξυλάνθρακα ως καταλύτες για την αεριοποίηση τροφοδοσίας βιομάζας και χημικών αποβλήτων. Με τη γλυκόζη 1.2M, ένας χρόνος παραμονής 34s (22.2 WHSV) καταλήγει σε 80% αεριοποίηση άνθρακα χωρίς καταλύτη και 103% αεριοποίηση με τον καταλύτη άνθρακα. Στα 16 WHSV, η αποτελεσματικότητα αεριοποίησης άνθρακα στους 600°C ήταν ανεξάρτητη από την πίεση λειτουργίας με 99% να επιτυγχάνεται είτε στα 34.5 MPa είτε στα 25.5 MPa. Ωστόσο, η αεριοποίηση πέφτει από 98% στους 600°C σε μόνο 51% στους 500°C με πρώτη ύλη γλυκόζης 1.0 M που έχει υποστεί επεξεργασία σε 13.5 WHSV. Απενεργοποίηση του καταλύτη άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε στην αεριοποίηση παρατηρήθηκε μετά από λιγότερο από 4 ώρες λειτουργίας. Η λειτουργία με στροβιλισμό στην είσοδο επέτρεψε τη λειτουργία σε σχεδόν 100% για έως και 6 ώρες.

Οι δοκιμές με πιο σύνθετα ρεύματα βιομάζας έδειξαν μειωμένους ρυθμούς αντίδρασης. Υψηλότερες θερμοκρασίες (650 έως 715°C) χρησιμοποιήθηκαν για να επιτευχθούν υψηλές μετατροπές (91 έως 106%) με άμυλο καλαμποκιού και πριονίδι σε πολλούς αμύλου αραβοσίτου. Σε αυτά τα πειράματα, η ροή τροφοδοσίας σταμάτησε τελικά με την συσσώρευση άνθρακα και τέφρας στη ζώνη θερμάνσεως του αντιδραστήρα. Τα μέταλλα που υπάρχουν στο τοίχωμα του αντιδραστήρα Hastelloy φαίνεται να καταλύουν τις αντιδράσεις. Τέτοιοι σωλήνες από κράμα νικελίου δεν είναι κατάλληλοι μακροπρόθεσμα για χρήση σε αυτές τις συνθήκες επεξεργασίας [81].

Πιο πρόσφατες εργασίες που αναφέρθηκαν από την ομάδα του Matsumura [82] παρουσιάζουν αποτελέσματα με καταλύτη εναιωρούμενου ενεργοποιημένου άνθρακα με προ-επεξεργασμένο υλικό τροφοδότησης κοπριάς κοτόπουλου. Αναφέρθηκε αποτελεσματική λειτουργία του αντιδραστήρα έως τις 4 ώρες λειτουργίας στους 600°C και 25MPa.

## **6.6 Αποτελέσματα αεριοποίησης βιομάζας με καταλύτες νικελίου**

Η αεριοποίηση της βιομάζας έχει καταδειχθεί σε ένα υδροθερμικό περιβάλλον με ενεργούς καταλύτες σε ένα εύρος θερμοκρασιών, τόσο πάνω όσο και κάτω από το κρίσιμο σημείο του νερού. Οι πραγματικές πρώτες ύλες βιομάζας έχουν υποστεί επεξεργασία ως πολλοί ύδατος πάνω από έναν ετερογενή καταλύτη τόσο σε συστήματα ανακυκλωμάτων παρτίδας όσο και σε συστήματα συνεχούς ροής. Τα πρώτα αποτελέσματα σε έναν αντιδραστήρα παρτίδας (batch) έδειξαν ότι μια μεγάλη

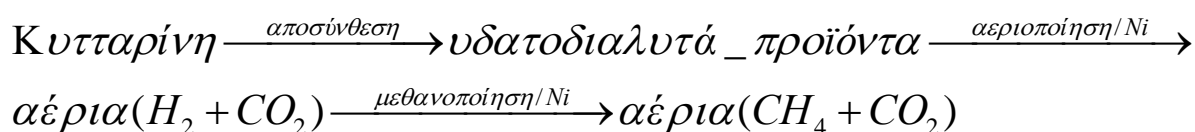
ποικιλία πρώτων υλών βιομάζας υψηλής περιεκτικότητας σε υγρασία (~ 10% κ.β. ξηρά στερεά) θα μπορούσε να μετατραπεί σε αέριο σύνθεσης που περιέχει υψηλό επίπεδο μεθανίου. Τα δεδομένα στον Πίνακα 6.3 δείχνουν υψηλή μετατροπή στα 15 min στους 400°C και σημαντική απόδοση μεθανίου παρουσία καταλύτη νικελίου. Αλλά αυτά τα αποτελέσματα, χρησιμοποιώντας έναν καταλύτη νικελίου υποστηριζόμενο σε αλουμίνιο-διοξείδιο του πυριτίου, καταδεικνύουν μόνο βραχυπρόθεσμη καταλυτική δραστηριότητα. Να σημειωθεί ότι η προσθήκη αλκαλίων είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του μεθανίου και την αύξηση του υδρογόνου [59].

Πίνακας 6.3: Καταλυτική αεριοποίηση υγρής βιομάζας [83].

Πρώτη Ύλη	Αέρια Ποσότητα (%) C που χρησιμοποιήθηκε	CH <sub>4</sub> (scf/lb)	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	C <sub>2</sub> <sup>+</sup> (% κ.β.)
Κυτταρίνη	97.6	5.5	3.9	43.2	47.8	0	3.7
Σόργο	94.6	5.5	9.5	38.4	50.5	0	1.6
Ηλιοτρόπιο	87.8	5.1	5.0	45.7	45.5	0	2.4
Napier γρασίδι	100.8	5.2	6.9	40.6	51.1	0	1.4
Καλαμπόκι	72.9	1.5	20.1	16.3	62.0	0	1.3
Υάκινθος του νερού	73.1	4.0	11.3	35.9	49.6	0.8	0.9
Φαιοφύκη	78.8	2.9	7.1	41.9	48.4	0	1.5
Ψευδοτσούγκα	49.8	2.6	21.6	29.0	47.6	0	1.8
Σταφυλόφυλλο	44.5	3.1	9.6	40.2	47.7	0	1.0
Χρησιμοποιημένα σιτηρά	55.7	3.9	9.6	43.1	44.2	0	1.4
Απορρίμματα πατάτας	46.4	2.0	27.6	20.4	50.2	0	1.8

Περαιτέρω μελέτες [84] έδειξαν ότι η εναπόθεση πίσσας στον καταλύτη αποτελεί την κύρια αιτία απενεργοποίησης. Τα αποτελέσματα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (350°C) με έναν περισσότερο δραστικό (και πιο σταθερό) καταλύτη Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, επιβεβαίωσαν την καταλυτική αεριοποίηση ορισμένων κονιαμάτων βιομάζας επεξεργασίας τροφίμων όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.4.

Ο μηχανισμός αεριοποίησης κυτταρίνης μελετήθηκε επίσης σε αυτή τη χαμηλότερη θερμοκρασία από τους Minowa και Ogi [65] και προτάθηκε ένα απλοποιημένο σχήμα αντίδρασης:



Στην ίδια μελέτη, μια σειρά υποστρωμάτων καταλύτη αλουμίνας και πυρίτιδας-αλουμίνας αξιολογήθηκε και βρέθηκε ότι έχει σημαντική επίδραση στη δραστηριότητα. Ωστόσο, η μεταβολή της δραστηριότητας αποδόθηκε όχι μόνο στο είδος του υποστρώματος αλλά και στο μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη.

Η αποσύνθεση της κυτταρίνης μέσω υδρόλυσης σε υδατοδιαλυτά προϊόντα μελετήθηκε με και χωρίς προσθήκη αλκαλίων στο μείγμα αντίδρασης. Αποτιμήθηκε η αποσύνθεση της κυτταρίνης σε υδάτινα προϊόντα, γλυκόζη, αέρια, πίσσες και άνθρακα, σε θερμοκρασίες ακόμη και κάτω από τη θερμοκρασία αντίδρασης στους 350°C. Έχει αναγνωριστεί ο ρόλος του αλκαλίου για τη σταθεροποίηση του σχηματισμού ελαίου μέσω της αναστολής του σχηματισμού του άνθρακα. Η μελέτη των συνθηκών αντίδρασης στους 200°C παρείχε περαιτέρω γνώση του μηχανισμού αντίδρασης και διασαφηνίστηκε ο ρόλος του καταλύτη νικελίου για την αεριοποίηση των ενδιάμεσων παραγώγων και της σύνθεσης μεθανίου [85].

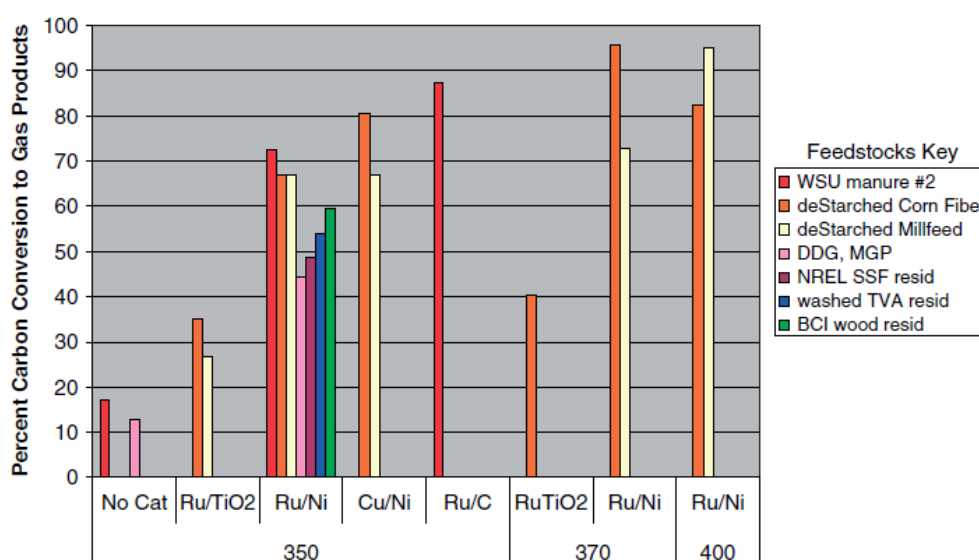
Η ομάδα του Vogel [65] μελέτησε επίσης την αεριοποίηση πάνω και κάτω από το κρίσιμο σημείο του νερού παρουσία καταλυτών νικελίου. Χρησιμοποιώντας ξύλο 10% έως 30% κατά βάρος ως πρώτη ύλη, επιτυγχάνεται υψηλή μετατροπή της βιομάζας με αποτέλεσμα το χαμηλής περιεκτικότητας οργανικό υλικό στο προϊόν ύδατος (έως και 200 ppm οργανικού άνθρακα). Ένα άλλο σημαντικό συμπέρασμα αυτής της μελέτης ήταν το εύρημα μιας πολύ υψηλότερης δραστηριότητας χρησιμοποιώντας νικέλιο Raney έναντι νικελίου που υποστηρίζεται σε α-αλουμίνα. Με βάση θερμοδυναμικούς υπολογισμούς, θα μπορούσε να επιτευχθεί θερμική απόδοση 70%. Οι μεταγενέστερες μελέτες επιβεβαίωσαν αυτά τα πρώιμα αποτελέσματα, όπου οι καταλύτες Raney στους 400 °C για 90 min οδήγησαν σε απόδοση μεθανίου 0.33 g/g ξύλου και το αέριο προϊόν περιείχε 49% μεθάνιο κατ όγκο [67]. Η XPS ανάλυση του καταλύτη νικελίου πριν και μετά τη χρήση έδειξε μια ελάχιστη ποσότητα εναπόθεσης άνθρακα την ίδια στιγμή που η ποσότητα του ανηγμένου νικελίου αυξήθηκε και το οξειδίο μειώθηκε υποδηλώνοντας μικρή απενεργοποίηση του καταλύτη. Ο Vogel [75] ανέφερε επίσης δοκιμές αεριοποίησης ξύλου με διάφορους καταλύτες νικελίου με πρόσμιξη άλλων μετάλλων, όπως Ru, Cu, και Mo.

Πίνακας 6.4: Καταλυτική αεριοποίηση απόβλητων ιλύων βιομάζας [86].

Πρώτη Ύλη	COD που μετατράπηκε (%)	Υπόλειμμα COD (ppm)	H <sub>2</sub> (scf/lb)	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>
				(% κ.β.)				
Καλαμπόκι DAF	84.6	18750	11.0	35.7	50.4	0	0	2.4
Πυρήνα μήλων	97.1	5800	6.4	40.3	51.4	0	0	1.8
Φλούδα σπόρων μήλων	98.4	4100	5.4	35.9	57.0	0	0	1.7
Ξύσμα πατάτας	99.8	290	6.2	54.2	38.7	0	0	0.8
Κομμάτι πατάτας	99.7	475	7.0	45.9	45.4	0	0	1.4
Φλούδα πατάτας	99.2	680	10.0	43.1	45.1	0	0	1.8
Κίτρινο κρεμμύδι	99.7	650	15.0	34.2	48.9	0	0	1.8

## 6.7 Αποτελέσματα αεριοποίησης βιομάζας με καταλύτες ρουθηνίου

Ο Elliott [87] συνέκρινε την αεριοποίηση βιομάζας σε αναδύόμενο αντιδραστήρα batch χρησιμοποιώντας και σταθεροποιημένους καταλύτες νικελίου και ρουθηνίου. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.2, ο πιο δραστικός καταλύτης ήταν ρουθίνιο σε υπόστρωμα άνθρακα. Τα στοιχεία με την ένδειξη "No Cat" δείχνουν την περιορισμένη μετατροπή της βιομάζας (κοπριά από γαλακτοκομικά προϊόντα ή αποξηραμένους κόκκους αποστάξεως) απουσία καταλύτη. Τα αποσυντεθειμένα προϊόντα δημιουργήθηκαν από υπολείμματα επεξεργασίας τροφίμων από υγρή άλεση καλαμποκιού και ξηρή άλεση σίτου. Τα δείγματα NREL SSF, TVA και BCI ήταν υπολείμματα υδρολυμένης ζύμωσης βιομάζας. Τα αποτελέσματα ήταν μετά από 4 ώρες στην θερμοκρασία που δίνεται στο κάτω μέρος του Σχήματος 6.2 (σε βαθμούς Κελσίου).



Σχήμα 6.2: Αεριοποίηση σε παρτίδες αντιδραστηρίων διάφορων πρώτων υλών βιομάζας.

Ο Osada και η ομάδα του [88] έχει ερευνήσει επίσης μια σειρά καταλυτών και τροφοδοσίας βιομάζας σε ένα μικρό αντιδραστήρα batch. Μετά από 15 λεπτά στους 400°C (37,1MPa) η απόδοση αεριοποίησης είναι 3,7% χωρίς καταλύτη, 5,5% με καταλύτη Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 31,1% με καταλύτη Ru/TiO<sub>2</sub>. Για την κυτταρίνη προέκυψε το ίδιο μοτίβο, 11,3% κ.β. καταλύτης, 17,3% με Νί και 74,4% με Ru. Στην παρούσα έρευνα συγκρίθηκε ένα εύρος καταλυτών για την αεριοποίηση της λιγνίνης με αποτελέσματα όπως δίδονται στον Πίνακα 6.5 [89].

Πίνακας 6.5: Αποτελέσματα αεριοποίησης λιγνίνης με διάφορους καταλύτες [89].

Καταλύτης	Μέταλλο (% κ.β.)	Ποσότητα καταλύτη (g)	Απόδοση παραγωγής (%C ως αέριο)	TON*
Ru/TiO <sub>2</sub>	2	0.375	39.0	108
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0.150	43.4	89
Ru/C	5	0.150	46.9	69
Rh/C	5	0.161	31.4	45
Pt/C	5	0.288	29.1	68
Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	0.720	20.6	47
Pd/C	5	0.158	13.9	33
Pd/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0.158	6.0	21
Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17	0.300	4.8	6

\*TON=

(mol αερίου σύνθεσης)  
/(mol επιφανειακών  
ατόμων μετάλλου).

Λεπτομερέστερες μελέτες που σχετίζονται με την επίδραση του θείου στους καταλύτες ρουθηνίου αναφέρθηκαν από την ομάδα του Osada [90]. Για όλους τους καταλύτες που παρατίθενται στον Πίνακα 6.5, η προσθήκη στοιχειακού θείου στο μέσο αντίδρασης προκάλεσε σημαντική πτώση του ρυθμού TON (περίπου στο 1/10). Επιπλέον, η μορφή του θείου είχε μικρή διαφορά καθώς τα αποτελέσματα με καταλύτη Ru/C με θειικό οξύ, θειοφαίνιο, 4-υδροξυθειοφαινόλη, 4-μεθυλοθειοφαινόλη ή 2-μεθυλο-1-προπανοθειόλη ήταν παρόμοια. Παρουσία θείου, ο καταλύτης Ru / C απέκτησε θείο και στις δύο μορφές S<sup>2-</sup> και SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, οι συνδυασμοί των οποίων με το Ru επιβεβαιώθηκαν. Σε μια σχετική μελέτη το ρουθίνιο στον καταλύτη πιτανίας κατεργάστηκε με διαβροχή σε υδατικό θειικό οξύ και ξηράνθηκε. Αυτός ο κατεργασμένος με μεγάλη περιεκτικότητα σε θείο καταλύτης περιείχε 3,7 γραμμομόρια S ανά γραμμομόριο Ru και είχε ως αποτέλεσμα απόδοση άνθρακα μόνο 21,0% μετά από 3 ώρες σε σύγκριση με 97,7% για τον φρέσκο καταλύτη. Καταλυτικά πειράματα έδειξαν ότι η αεριοποίηση της 4-προπυλικής φαινόλης σταμάτησε ουσιαστικά (η αεριοποίηση του άνθρακα μειώθηκε από 97,9% σε 2,2%) από την επεξεργασία με θείο, ενώ η αποσύνθεση φορμαλδεΰδης και η δραστηριότητα της αντίδρασης water gas shift δεν επηρεάστηκαν. Τέλος, επιχειρήθηκε η αναγέννηση των καταλυτών που έχουν δηλητηριαστεί με θείο. Η επεξεργασία με νερό (250 - 300°C, 3 - 10 ώρες) βελτίωσε την καταλυτική δραστηριότητα και οι αναλύσεις θείου έδειξαν ότι περίπου τα τρία τέταρτα του S απομακρύνθηκαν. Η υπερκρίσιμη επεξεργασία νερού ήταν λιγότερο αποτελεσματική καθώς τα είδη θείου ήταν πιο διαλυτά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου δεν ήταν ωφέλιμη για την αναγέννηση.



## 7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑΣ

### 7.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία σε πειραματικό επίπεδο εξετάστηκε η αεριοποίηση βιομάζας (ελαιοπυρήνας, Σχήμα 7.1) σε καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης χρησιμοποιώντας ως μέσο αεριοποίησης  $\text{CO}_2$ . Στα πειράματα αεριοποίησης χρησιμοποιήθηκε τόσο πρωτογενής ελαιοπυρήνας (OK) όσο και τα βιο-εξανθρακώματα αυτού τα οποία προέκυψαν κατόπιν θερμικής επεξεργασίας υπό ροή  $\text{N}_2$  στους  $300^\circ\text{C}$  (OK300) και  $500^\circ\text{C}$  (OK500). Ως καταλύτης σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε  $\text{CeO}_2$  σε κατά βάρος αναλογία 1/5 (100 mg καυσίμου + 20 mg καταλύτη), ενώ ως μέσο αεριοποίησης χρησιμοποιήθηκε καθαρό  $\text{CO}_2$ . Τα πειράματα αεριοποίησης έλαβαν χώρα στο θερμοκρασιακό εύρος  $300 - 900^\circ\text{C}$ . Η ανάλυση των αντιδρώντων και προϊόντων πραγματοποιήθηκε μέσω αέριας χρωματογραφίας.



Σχήμα 7.1: Ελαιοπυρήνας

## 7.2 Χημικά χαρακτηριστικά καυσίμου

Στον Πίνακα 7.1 αποτυπώνεται η προσεγγιστική ανάλυση των καυσίμων σε όρους % κ.β. περιεκτικότητας σε υγρασία, τέφρα, πτητική ύλη και σταθερός άνθρακας. Είναι εμφανές ότι στα βιο-εξανθρακώματα η περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι σημαντικά υψηλότερη σε σύγκριση με τα πρωτογενή καύσιμα, ενώ η περιεκτικότητα σε υγρασία και πτητική ύλη μειώνονται σημαντικά.

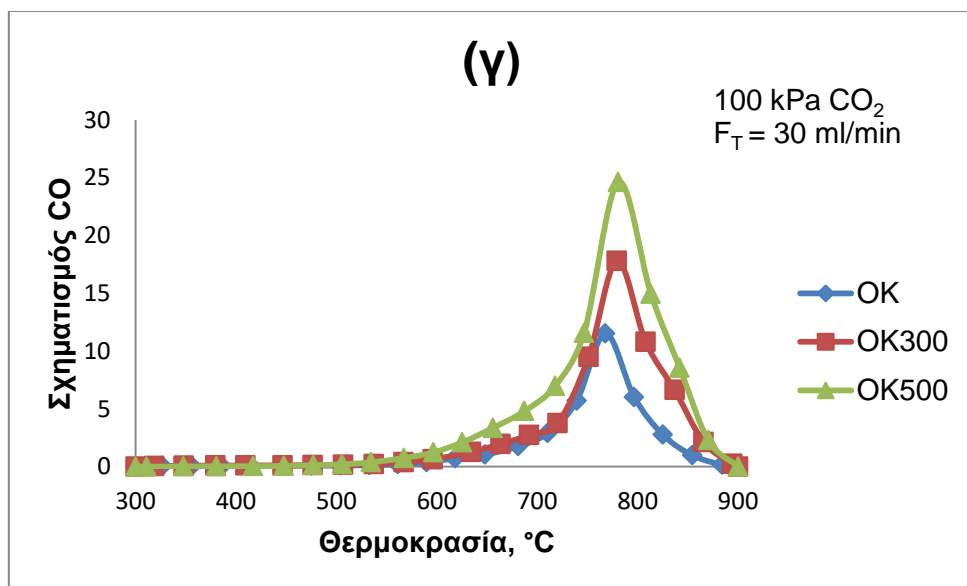
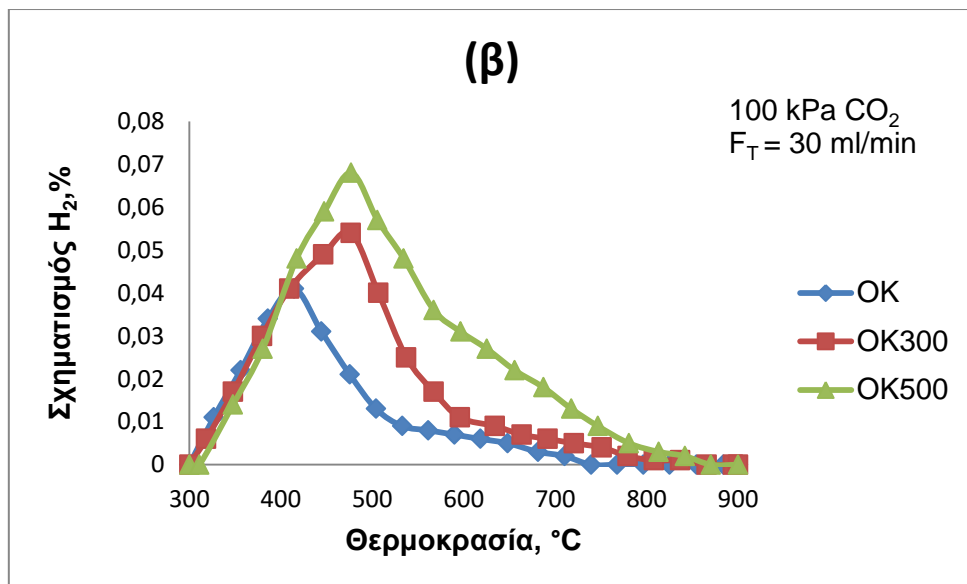
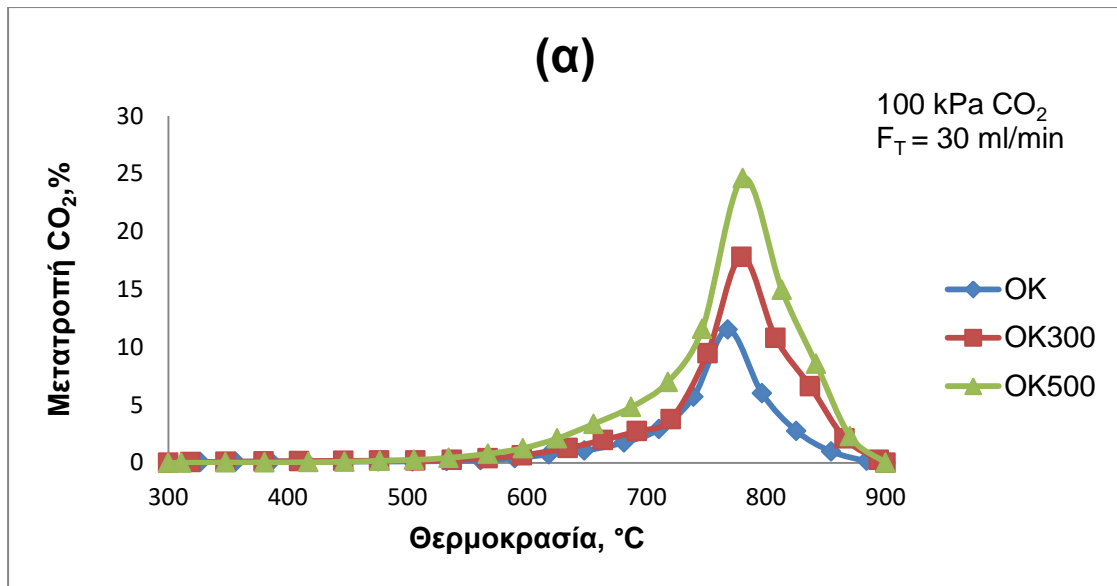
Πίνακας 7.1: Χημική ανάλυση στο σημείο μηδενικής φόρτισης των διαφόρων δειγμάτων

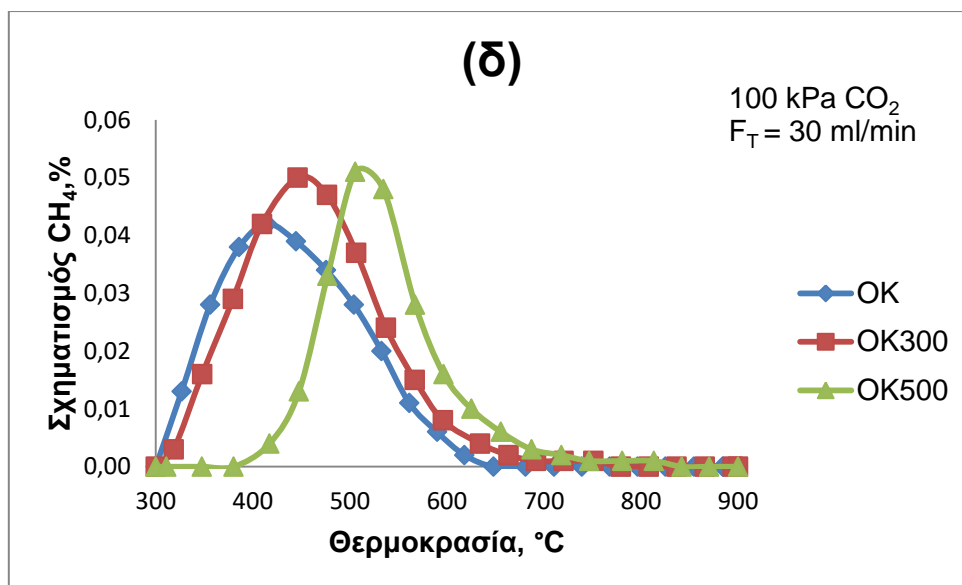
Προσεγγιστική ανάλυση (wt%)			
	OK	OK300	OK500
Υγρασία	7.4	4.0	4.5
Τέφρα	2.9	3.9	6.4
Πτητική Ύλη (d.b.)	75.8	54.3	15.0
Σταθερός Άνθρακας	13.9	37.8	74.1

## 7.3 Πειράματα αεριοποίησης

### 7.3.1 Πειράματα με μέσο αεριοποίησης CO<sub>2</sub> απουσία καταλύτη

Στα διαγράμματα του Σχήματος 7.1 παρουσιάζεται η μετατροπή του CO<sub>2</sub> και η % συγκέντρωση των παραγόμενων αέριων προϊόντων (CO, H<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) ως προς την θερμοκρασία κατά την διεργασία αεριοποίησης των δειγμάτων με CO<sub>2</sub>. Σε όλες τις περιπτώσεις, το CO ήταν το κυριότερο παραγόμενο προϊόν, με την συγκέντρωσή του να αυξάνει ραγδαία σε θερμοκρασίες άνω των 700°C, όπου ευνοείται η αντίστροφη αντίδραση Boudouard. Σε χαμηλές και ενδιάμεσες θερμοκρασίες παρατηρήθηκε η παραγωγή μικρών ποσοτήτων H<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>, η οποία πιθανόν να προέρχεται από την εναπομένουσα πτητική ύλη των δειγμάτων και από αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση. Αξίζει να σημειωθεί η σημαντική αύξηση της δραστηριότητας αεριοποίησης των καυσίμων με αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας πυρόλυσης, με την υψηλότερη απόδοση να επιδεικνύεται από το δείγμα OK500.

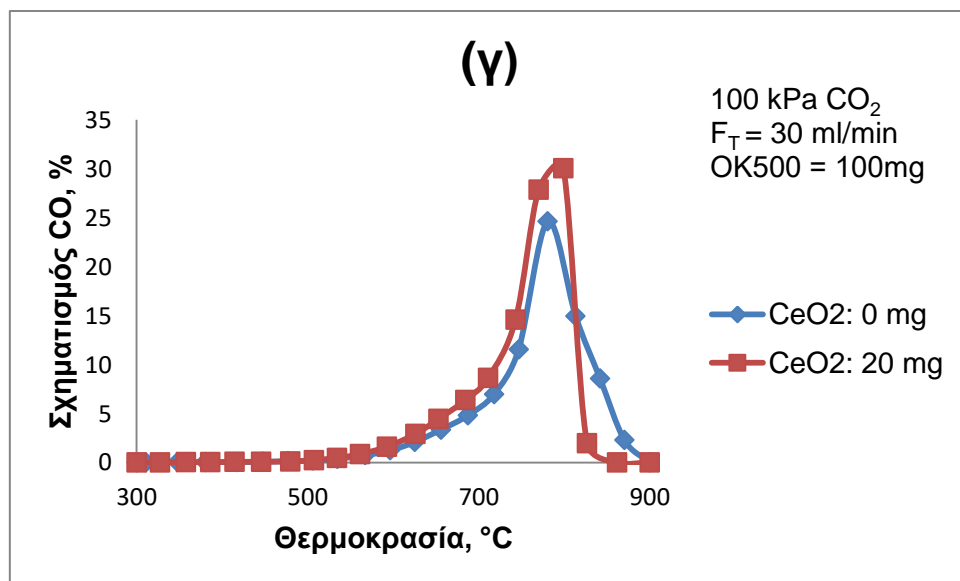
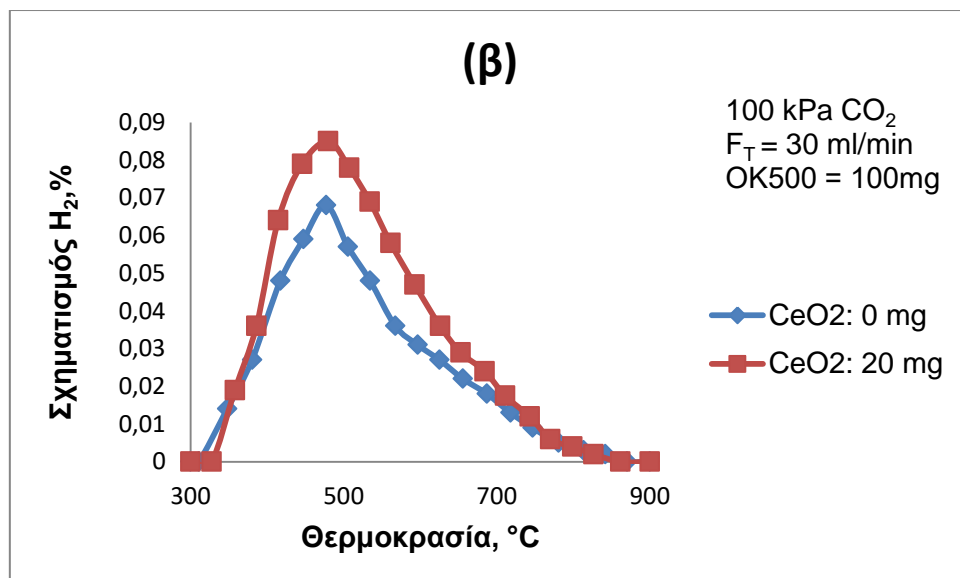
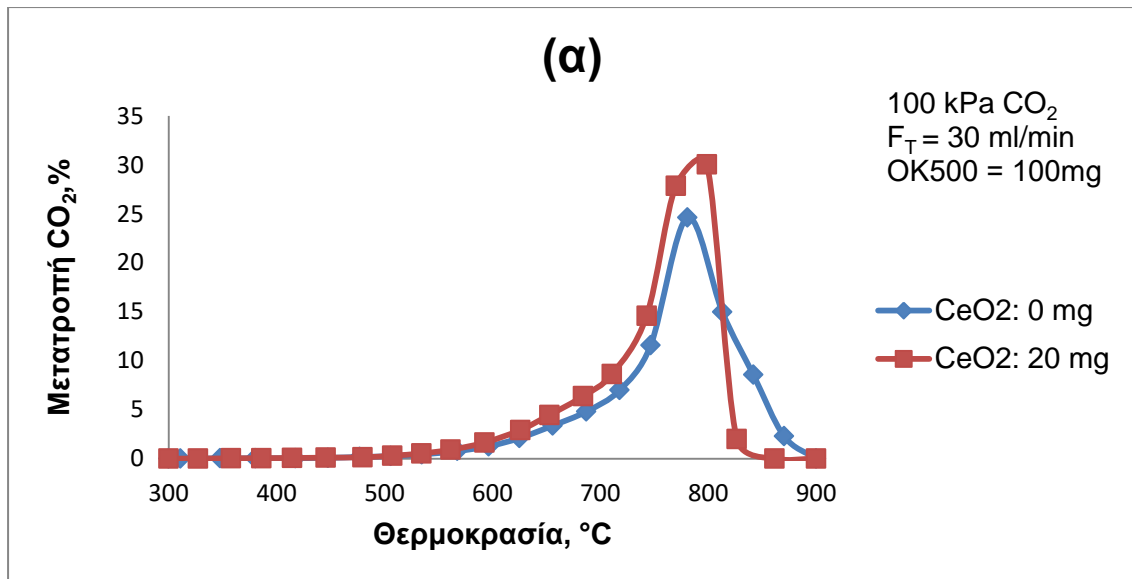


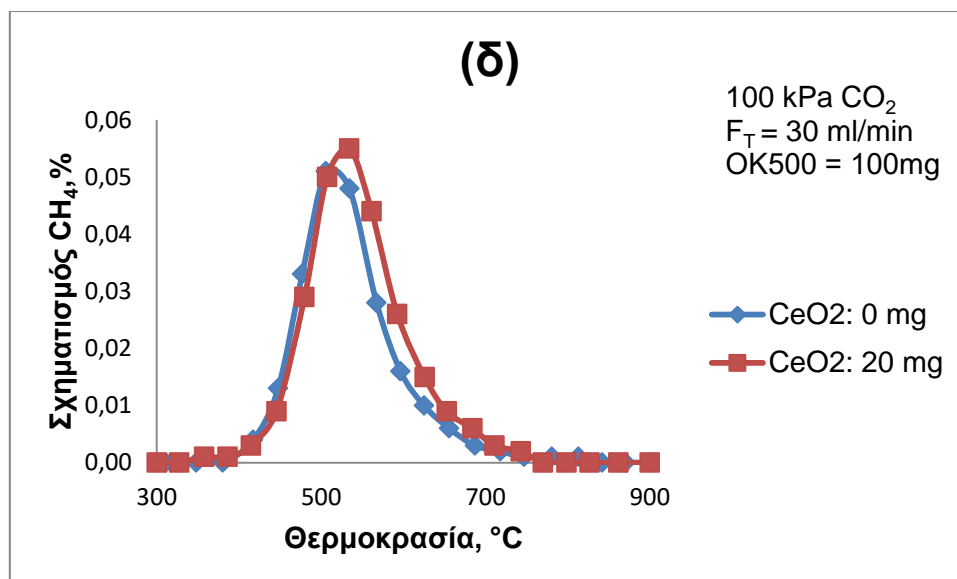


Σχήμα 7.1: Επίδραση της κατεργασίας ελαιοπυρήνα στην μετατροπή του CO<sub>2</sub> και στο σχηματισμό των αερίων προϊόντων. Τροφοδοσία: 100 mg ελαιοπυρήνα, ροή CO<sub>2</sub>=30 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

### 7.3.2 Πειράματα με μέσο αεριοποίησης CO<sub>2</sub> παρουσία καταλύτη CeO<sub>2</sub>

Στη συνέχεια εξετάστηκε η δυνατότητα περαιτέρω βελτίωσης της απόδοσης αεριοποίησης με χρήση καταλύτη CeO<sub>2</sub>. Η προσθήκη καταλύτη (20 mg) στο καύσιμο (100 mg) πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του εμποτισμού χρησιμοποιώντας ως διαλύτη εξάνιο. Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται η επίδραση της προσθήκης καταλύτη στην αεριοποίηση του δείγματος OK500 που εμφάνισε τα βέλτιστα χαρακτηριστικά. Στον Πίνακα 7.2 αποτυπώνεται συνοπτικά η επίδραση του καταλύτη στην μετατροπή του CO<sub>2</sub> και στην παραγωγή των προϊόντων. Είναι εμφανές ότι η προσθήκη CeO<sub>2</sub> βελτιώνει ελαφρώς την απόδοση αεριοποίησης οδηγώντας σε μια αύξηση ~10% της παραγωγής προϊόντων.





Σχήμα 7.2: Επίδραση της προσθήκης καταλύτη στην μετατροπή του CO<sub>2</sub> και στο σχηματισμό των αερίων προϊόντων. Τροφοδοσία: 100 mg ελαιοπυρήνα, 20 mg CeO<sub>2</sub>, ροή CO<sub>2</sub>=30 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

Πίνακας 7.2: Κατανάλωση CO<sub>2</sub> και σχηματισμός προϊόντων κατά την αεριοποίηση του OK500 με CO<sub>2</sub>

	Κατανάλωση CO <sub>2</sub> (mmol)	Σχηματισμός H <sub>2</sub> (mmol)	Σχηματισμός CO (mmol)	Σχηματισμός CH <sub>4</sub> (mmol)
<b>0 mg CeO<sub>2</sub></b>	15,85	0,092	15,79	0,040
<b>20 mg CeO<sub>2</sub></b>	17,86	0,122	17,79	0,045

## 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

### 8.1 Συμπεράσματα

Η αεριοποίηση βιομάζας μικρής κλίμακας είναι μια τεχνολογική επιλογή που είναι στο κέντρο του ενδιαφέροντος κατά τα τελευταία χρόνια. Το ζήτημα σταθερότητας του εφοδιασμού και της διαθέσιμης φθηνής πρώτης ύλης, οι επιπτώσεις της χρήσης των ορυκτών καυσίμων στην κλιματική αλλαγή, η πολιτική για αλλαγές στο θεσμικό πλαίσιο που επιβάλλουν την εναρμόνιση των ΑΠΕ και η πρόσφατη ανάπτυξη της τοπικής παραγωγής ενέργειας μέσω των τεχνολογιών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, παρέχουν πραγματικές ευκαιρίες για την ανάπτυξη των συστημάτων αεριοποίησης βιομάζας μικρής κλίμακας. Η αεριοποίηση βιομάζας με καταλυτική αναβάθμιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παροχή σύγχρονων ενεργειακών υπηρεσιών και όχι μόνο για βασικές ανάγκες και παραγωγικές εφαρμογές, αλλά αυτή η πτυχή της χρήσης βιομάζας δεν έχει αξιοποιηθεί ακόμη στο έπακρον.

Βάση των παραπάνω στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η αεριοποίηση του ελαιοπυρήνα (ΟΚ). Η ανασκόπηση της διεθνούς επιστημονικής βιβλιογραφίας που αφορά στη θερμοχημική μετατροπή του ελαιοπυρήνα έκανε φανερό ότι σε διεθνές επίπεδο οι ερευνητικές εργασίες που αφορούν στην ενεργειακή του αξιοποίηση μέσω της αεριοποίησης, στην προκατεργασία του και στην βελτιστοποίηση της διεργασίας καθώς και στον καθαρισμό του αερίου αεριοποίησης είναι λιγοστές. Ο ελαιοπυρήνας μετά από την ανάλυση της ποιοτικής και στοιχειακής του σύστασης φάνηκε ότι διαθέτει τα κατάλληλα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά για την αξιοποίηση του μέσω της θερμοχημικής οδού και συγκεκριμένα της αεριοποίησης. Η πειραματική μελέτη αεριοποίησης του ελαιοπυρήνα πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρες, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση των κυριότερων λειτουργικών παραγόντων στην απόδοση και σύσταση προϊόντων, με έμφαση στο παραγόμενο αέριο.

Αρχικά στα πειράματα εξετάστηκε ως βιομάζα ελαιοπυρήνας χωρίς καμία θερμική επεξεργασία. Στη συνέχεια εξετάστηκε ως βιομάζα επεξεργασμένος ελαιοπυρήνας στους 300°C και στους 500°C. Σε όλα τα πειράματα που διεξάχθηκαν το μέσο αεριοποίησης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το CO<sub>2</sub>. Παρατηρώντας τα αποτελέσματα των πειραμάτων βγήκε το συμπέρασμα ότι ο ελαιοπυρήνας εμφανίζει την μεγαλύτερη παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα (CO) όταν έχει προ-επεξεργαστεί στους 500°C, κυρίως λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας του σε άνθρακα. Το CO σε σχέση με τα υπόλοιπα παραγόμενα αέρια έχει την μεγαλύτερη βαρύτητα διότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε κυψέλη καυσίμου. Τα εναπομείναντα αέρια που παράχθηκαν σε πολύ μικρότερες ποσότητες σε σχέση με το CO ήταν το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>) και το υδρογόνο (H<sub>2</sub>). Στο επόμενο στάδιο των πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση καταλύτη, χρησιμοποιώντας αρχικά CeO<sub>2</sub>. Τα πειράματα αυτά έδειξαν ότι η απόδοση αεριοποίησης μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω με χρήση καταλύτη. Ωστόσο, προς την κατεύθυνση βελτιστοποίησης, απαιτείται συστηματική έρευνα αναφορικά με την επίδραση της μεθόδου παρασκευής του μίγματος καταλύτη/καυσίμου όσο και της

ανάπτυξης καινοτόμων καταλυτικών υλικών υψηλά δραστικών και σταθερών κατά τη διεργασία της αεριοποίησης.

## **8.2 Μελλοντικές προτάσεις για έρευνα**

Περαιτέρω εμβάθυνση και εξειδίκευση σε θέματα ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας μέσω της αεριοποίησης που θα μπορούσαν να αποτελέσουν προτάσεις μελλοντικής έρευνας είναι:

- Η επίδραση της υγρασίας βιομάζας στην αεριοποίηση,
- Χρήση διαφορετικού μέσου αεριοποίησης (π.χ. ατμός ή αέρας)
- Εμβάθυνση της καταλυτικής δράσης μετάλλων στην αεριοποίηση
- Καταλυτική διάσπαση ανεπιθύμητων παραπροϊόντων αερίου αεριοποίησης εξωτερικά της κλίνης.
- Αεριοποίηση προκειμένου να μελετηθεί σε βάθος ο μηχανισμός αυτοκαταλυτικής επίδραση συστατικών τέφρας βιομάζας
- Χρήση διαφορετικών καταλυτών (π.χ. δολομίτης, ολιβίνη, κλπ)
- Αεριοποίηση σύμμεικτης βιομάζας με απορρίμματα



## 9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] **BP**, επίσημη ιστοσελίδα: <http://www.bp.com/>
- [2] <http://www.allaboutenergy.gr/Petroleum.html>
- [3] **ΔΕΠΑ ΑΕ**, επίσημη ιστοσελίδα: <http://www.depa.gr/>
- [4] <http://ideesekpaidefsis.weebly.com>
- [5] <http://www.allaboutenergy.gr/>
- [6] <https://www.agroenergy.gr/>
- [7] **ΡΑΕ**, επίσημη ιστοσελίδα: [www.rae.gr](http://www.rae.gr)
- [8] <http://ec.europa.eu/>
- [9] <http://www.energia.gr/>
- [10] **ΛΑΓΗΕ**, επίσημη ιστοσελίδα: [www.lagie.gr](http://www.lagie.gr)
- [11] <http://stats.oecd.org/glossary/detail.asp?ID=4603%20http://stats.oecd.org/glossary/detail.asp?ID=4807>
- [12] **OECD**, Biofuel Support Policies: An Economic Assessment. OECD and the International Energy Agency. Paris, France, (2008)
- [13] UN ([http://cdm.unfccc.int/EB/023/eb23\\_repan18.pdf](http://cdm.unfccc.int/EB/023/eb23_repan18.pdf))
- [14] **Κάρναβος Ν. - Λάμπας Α. - Μαρνέλλος Γ, Κ. Αθανασίου**, “Βιοκαύσιμα-Αειφόρος Ενέργεια”, Εκδόσεις Α. Τζιόλα & Υιοί Α.Ε (2014)
- [15] **McKendry P**, “Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresource Technology”, 83, 37–46, (2002)
- [16] **Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG**, “An overview of chemical composition of biomass.” Fuel, 89, 913-933, (2010)
- [17] **Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG, Morgan TJ**, “An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass.” Fuel, 94, 1-33, (2012)
- [18] <http://www.biomassfutures.eu/>
- [19] **Nhuchhen DR, Abdul Salam PA**, “Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: A new approach.” Fuel 99 (2012) 55–63, (2012)
- [20] **BEE** , επίσημη ιστοσελίδα: [www.eu-bee.info/](http://www.eu-bee.info/)

[21] **Karampinis E, Nikolopoulos N, Nikolopoulos A, Grammelis P, Kakaras E**, "Numerical investigation Greek lignite/cardoon co-firing in a tangentially fired furnace. *Applied Energy*", 97, 514–524, (2012)

[22] **Κομπελίτου Μ. & Κοσκινά Ε.**, «*Η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας από ξυλεία*», (2004).

[23] **Γελεγένης, Ι. & Αξαόπουλος, Π.**, «*Πηγές Ενέργειας. Συμβατικές και Ανανεώσιμες*», Αθήνα, Σύγχρονη Εκδοτική, (2005)

[24] **East Tennessee State University**,

Επίσημη ιστοσελίδα: <http://www.etsu.com/Europ/AFB/html/bioguide.htm>

**Bioguide**, "Pan-European Good Practice Guidelines, Biomass for Energy." ALTENER programme, EU. (February 1999)

[25] **Commission of the European Communities**, "Industrial Heat and Power Generation From Biomass or Residues / European technologies / Selection Guide", EC –ASEAN COGEN programme, (1996)

[26] **Wilen, C. and Rautalin, A.**, "Dust Explosion Risks and Spontaneous Ignition in Biomass-Fueled Integrated Combined Cycle Power Production", In: *Energy from Biomass and Wastes XVII, IGT Conference*, Orlando, Florida, (1998)

[27] **Brammer, J.G. and Bridgwater, A.V.**, "Drying technologies for an integrated gasification bio-energy plant". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (1999).

[28] **Perry, H.R. and Green, D. (eds).**, "*Perry's chemical engineers", handbook*, 6<sup>th</sup> Edition, Mc Graw Hill. (1984).

[29] **Walas, S.M. (ed.)**, "*Chemical Process Equipment: Selection and Design*", Butterworth-Heinemann, USA, (1990).

[30] **AEBIOM**, "European Bioenergy Outlook", (2012)

Διαθέσιμο

στο:

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

[31] **Demirbas, A.**, "Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues", *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 31, pp. 171-192, (2005)

[32] **Vamvouka D. & Zografos D.**, "Predicting the behavior of ash from agricultural wastes using combustion", *Fuel*, vol. 83, no.14-15, pp. 295-304, (2004)

[33] **Χαβιαρόπουλος Π.**, «Πρόσφατες ενεργειακές εξελίξεις στις ΑΠΕ, RENES: Εθνικό Συνέδριο Εφαρμογή των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας - Προτεραιότητες σε Συνθήκες Απελευθερωμένης Αγοράς», (2001)

- [34] **Arvelakis S., Vourliotis P., Kakaras E., Koukios E. G.**, “Effect of leaching on the ash behavior of wheatstraw and olive residue during fluidized bed combustion”, *Biomass and Bioenergy*, vol. 20, pp. 459-470, (2001)
- [35] **Scala F. & Chirone R.**, “Fluidized bed combustion of alternative solid fuels”, *Exp. Therm. Fluid Science*, vol. 28, pp. 691-699, (2004)
- [36] **Α. Μπουσδέκης**, «Αξιοποίηση βιομάζας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στα ελληνικά νησιά», Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, (2012)
- [37] **Goldstein I. S. (ed.)**, “*Organic Chemicals from Biomass*”, CRC, Florida, USA, (1979).
- [38] **Stassen, H.E.**, “*Small scale Biomass Gasifiers for heat and power: A global Review*”, Energy Series, World Bank, (1995).
- [39] **Bridgwater, A.V. and Evans, G.D.**, “An Assessment of Thermochemical Conversion Systems for Processing Biomass and Refuse.” ETSU, UK, (1993)
- [40] **Encinar, J.M., Beltran, F.J., Ramiro, A., Gonzalez, J.F.**, “Pyrolysis/Gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: influence of variables”, *Fuel Processing Technology*, vol. 55, pp.219-233, (1998)
- [41] **Αποστολάκης Μ., Κυρίσης Σ., Σούτερ Χ.**, «Το ενεργειακό δυναμικό της βιομάζας – Γεωργικών και δασικών υποπροϊόντων», (έρευνα στον ελληνικό χώρο), ΕΛ.ΚΕ.ΠΑ., Ινστιτούτο Τεχνολογικών Εφαρμογών, (1987)
- [42] **Φρυδά Α.**, «Ανάπτυξη προηγμένων συστημάτων ηλεκτροπαραγωγής με αξιοποίηση βιομάζας», Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, (2006)
- [43] **Bridgwater A.V., Grassi G., Gosse G., DosSantos G.**, “Biomass for Energy and Industry”, 5th E.C Conference, Applied Science, Lisbon, pp.2489, (1989)
- [44] **McKendry P.**, Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bio resource Technology*, 83, 47–54, (2002)
- [45] **Phillips S., Aden A., Jechura J., Dayton D. and Eggeman T.**, “*Thermochemical Ethanol via Indirect Gasification and Mixed Alcohol Synthesis of Lignocellulosic Biomass*”, NREL/TP-510-41168, (April 2007)
- [46] **Ciferno P. Jared, Marano J. John**, “*Benchmarking Biomass Gasification Technologies for Fuels, Chemicals and Hydrogen Production*”, (June 2002)
- [47] **Boerrigter H., Rauch R.**, “*Review of applications of gases from biomass gasification*”, ECN-RX--06-066, (June 2006)
- [48] **Dr. Sadaka S.**, “Gasification”, Associate Scientist, Center for Sustainable Environmental Technologies Adjunct Assistant Professor, Department of Agricultural and Biosystems Engineering, Iowa State University.

- [49] **Bridgwater A.V., Evans G.D.**, “*An Assessment of Thermochemical Conversion Systems for Processing Biomass and Refuse*”, Energy Technology Support Unit (ETSU) on behalf of the Department of Trade, ETSU B/T1/00207/REP, (1993)
- [50] **Drift A., Boerrigter H., Coda B., Cieplik M.K., Hemmes K.**, “*Entrained flow gasification of biomass, ash behaviour, feeding issues, system analyses*”, Energy research Centre of the Netherlands, ECN-C--04-039, (April 2004)
- [51] **Xu Guangwen, Murakami Takahiro, Suda Toshiyuki, Matsuzawa Yoshiaki, Tani Hidehisa**, “*The superior technical choice for dual fluidized bed gasification*”, Ind. Eng. Chem. Res., 45, (2006)
- [52] **Bengtsson K.**, “*Twin-Bed Gasification Concepts for Bio-SNG Production*”, Department of Chemical Engineering, Lund University, (2007)
- [53] **Puig-Arnavat Maria, Bruno Joan, Coronas Alberto**, “*Review and analysis of biomass gasification models*”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14, 2841–2851, (2010)
- [54] <http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/index.html>
- [55] **Shen Laihong, Gao Yang, Xiao Jun**, “*Simulation of hydrogen production from biomass gasification in interconnected fluidized beds*”, Biomass and Bioenergy, 32, pp 120-127, (2008)
- [56] **Matsumura Y, Minowa T, Potic B, Kersten SAR, Prins W, van Swaaij WPM et al.**, “*Biomass gasification in near- and supercritical water: status and prospects*”, Biomass Bioenergy 29:269–292, (2005)
- [57] **Kruse A**, “*Hydrothermal gasification of biomass*”, Biofuels Bioprod Bioref (in press).
- [58] **Osada M, Sato T, Watanabe M, Shirai M and Arai K**, “*Catalytic gasification of wood biomass in subcritical and supercritical water*”, Combust Sci Technol 177:1–16 (2005)
- [59] **Butner RS, Elliott DC and Sealock Jr LJ**, “*Effect of catalyst type and concentration on thermal gasification of high-moisture biomass feedstocks*”, Biotechnol Bioeng XXVIII (Biotechnology and Bioengineering Symposium 17):169–177, (1986)
- [60] **Modell M Reid C and Amin SI**, “*Gasification Process*”, PTO, Massachusetts Institute of Technology, MA, USA. 4,113,446, (1978).
- [61] **Modell M**, “*Gasification and liquefaction of forest products in supercritical water in Fundamentals of thermochemical biomass conversion*”, ed by Overend RP, Milne TA and Mudge LK, London, Elsevier Applied Science Publishers, pp. 95–120, (1985)
- [62] **Elliott DC and Sealock, Jr LJ**, “*Low temperature gasification of biomass under pressure in Fundamentals of thermochemical biomass conversion*”. Ed by Overend

RP, Milne TA, Mudge LK London, Elsevier Applied Science Publishers, pp. 937–950, (1985)

[63] **Sealock Jr LJ and Elliott DC**, “Method for the catalytic conversion of lignocellulosic materials”, USPTO, USA, Battelle Memorial Institute. 5,019,135, (1991)

[64] **Elliott DC, Sealock Jr LJ and Baker EG**, “Chemical processing in high-pressure aqueous environments, 2. Development of catalysts for gasification”, *Ind Eng Chem Res* 32:1542–1548, (1993)

[65] **Minowa T and Ogi T**, “Hydrogen production from cellulose using a reduced nickel catalyst”, *Catal Today* 45:411–416, (1998)

[66] **Vogel F and Hildebrand F**, “Catalytic hydrothermal gasification of woody biomass at high feed concentrations”, *Chem Eng Trans* 2:771–777, (2002)

[67] **Waldner MH and Vogel F**, “Renewable production of methane from woody biomass by catalytic hydrothermal gasification”, *Ind Eng Chem Res* 44:4543–4551, (2005)

[68] **Pedersen K**, “Production of hydrogen by pressurized thermal gasification of wet biomass”, IEA Meeting on Small Stationary Reformers for Hydrogen Production and Biomass to Hydrogen Production, Hammersmith, London, UK, Danish Technological Institute, Department of Chemical Technology, Aarhus, Denmark. (2001)

[69] **Elliott DC and Sealock Jr LJ**, “Nickel/ruthenium catalyst and method for aqueous phase reactions”, USPTO. USA, Battelle Memorial Institute, (1998)

[70] **Vogel F, Waldner MH and De Boni E**, “Efficient production of synthetic natural gas from biomass by hydrothermal gasification”, Joint 20th AIRAPT - 43th EHPRG. Karlsruhe, Germany (2005)

[71] **Nakagawa H, Namba A, Kato T, Chin T and Miura K**, “Hydrothermal dewatering of brown coal and catalytic hydrothermal gasification of the organic compounds dissolving in the water using a novel Ni/Carbon catalyst”, *Fuel* 83:719–725, (2004).

[72] **Sharma A, Saito I, Nakagawa H and Miura K**, “Effect of carbonization temperature on the nickel crystallite size of an Ni/C catalyst for catalytic hydrothermal gasification of organic compounds”, *Fuel* 86:915–920, (2007)

[73] **Sato T, Osada M, Watanabe M, Shirai M and Arai K**, “Gasification of alkylphenols with supported noble metal catalysts in supercritical water”, *Ind Eng Chem Res* 42:4277–4282, (2003)

[74] **Osada M, Sato O, Arai K and Shirai M**, “Stability of supported ruthenium catalysts for lignin gasification in supercritical water”, *Energ Fuel* 20:2337–2343, (2006)

- [75] **Waldner MH, Krumeich F and Vogel F**, "Synthetic natural gas by hydrothermal gasification of biomass selection procedure towards a stable catalyst and its sodium sulfate tolerance", *J Supercrit Fluid* 43:91–105, (2007)
- [76] **Cortright RD, Davda RR and Dumesic JA**, "Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water", *Nature* 418:964–967, (2002)
- [77] **Davda RR, Shabaker JW, Huber GW, Cortright RD and Dumesic JA**, "Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts", *Appl Catal B:Environ* 43:13–26, (2003)
- [78] **Byrd AJ, Pant KK and Gupta RB**, "Hydrogen production from glucose using Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in supercritical water", *Ind Eng Chem Res* 46:3574–3579, (2007)
- [79] **Potic B**, "Gasification of biomass in supercritical water", Enschede, The Netherlands, University of Twente. PhD:147, (2006)
- [80] **Xu X, Matsumura Y, Stenberg J and Antal Jr MJ**, "Carbon-catalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water", *Ind Eng Chem Res* 35:2522–2530, (1996)
- [81] **Antal jr MJ, Allen SG, Schulman D, Xu X and Divilio RJ**, "Biomass gasification in supercritical water", *Ind Eng Chem Res* 39:4040–4053, (2000)
- [82] **Matsumura Y, Hara S, Minowa T, Noda Y and Shimizu Y**, "Catalyst-slurry supercritical water gasification (CS-SCWG) as a new wet biomass gasification technology", *15th European Biomass Conference and Exhibition: From Research to Market Deployment*, Berlin, V2.1.I.60.,(2007)
- [83] **Sealock Jr LJ, Elliott DC, Butner RS and Neuenschwander GG**, "Low-temperature conversion of high-moisture biomass", Topical Report January 1984–January 1988, PNL-6726, Richland, Washington, Pacific Northwest Laboratory:111 (1988)
- [84] **Yoshida T, Oshima Y and Matsumura Y**, "Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water", *Biomass Bioenerg* 26:71–78 (2004)
- [85] **Minowa T and Fang Z**, "Hydrogen production from biomass by low temperature catalytic gasification in *Progress in thermochemical biomass conversion*" Ed by Bridgwater AV, Blackwell Science Ltd, Oxford, UK, pp 396–404, (2001)
- [86] **Elliott DC and Hart TR**, "Low-temperature catalytic gasification of food processing wastes", 1995 Topical Report. #PNNL-11246, Richland, Washington, Pacific Northwest National Laboratory:21, (1996).
- [87] **Elliott DC**, "Low-temperature catalytic gasification research at Battelle Pacific Northwest", *NEDO Workshop on Biomass Gasification in Supercritical Water*, Honolulu, Hawaii, (2002)

- [88] **Osada M, Sato T, Watanabe M, Adschiri T and Arai K**, “Low-temperature catalytic gasification of lignin and cellulose with a ruthenium catalyst in supercritical water”, *Energ Fuel* 18:327–333, (2004)
- [89] **Osada M, Sato T, Watanabe M, Arai K and Shirai M**, “Water density effect on lignin gasification over supported noble metal catalysts in supercritical water”, *Energ Fuel* 20:930–935, (2006)
- [90] **Osada M, Hiyoshi N, Sato O, Arai K and Shirai M**, “Effect of sulfur on catalytic gasification of lignin in supercritical water”., *Energ Fuel* 21:1400–1405, (2007)