



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ  
ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΤΙΛΙΑΣ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ  
ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ ΚΑΙ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

**ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ  
ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ ΚΑΙ  
ΨΥΞΗΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ  
ΑΝΤΩΝΙΟΣ Γ. ΝΑΖΟΣ

Πειραιάς 2021

## Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Δρ. Σιδηράς Δημήτριος / Επιβλέπων

Καθηγητής,

Σχολή Ναυτιλίας και Βιομηχανίας

Τμήμα Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας

Πανεπιστήμιο Πειραιά

Δρ. Καραλέκας Δημήτριος

Καθηγητής,

Σχολή Ναυτιλίας και Βιομηχανίας

Τμήμα Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας

Πανεπιστήμιο Πειραιά

Δρ. Σιοντόρου Χριστίνα

Αναπλ/τρια Καθηγήτρια,

Καθηγητής,

Σχολή Ναυτιλίας και Βιομηχανίας

Τμήμα Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας

Πανεπιστήμιο Πειραιά

# Εξεταστική Επιτροπή

Δρ. Σιδηράς Δημήτριος / Επιβλέπων

Καθηγητής  
Πανεπιστήμιο Πειραιώς  
Σχολή Ναυτιλίας και Βιομηχανίας  
Τμήμα Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας

Δρ. Καραλέκας Δημήτριος

Καθηγητής  
Πανεπιστήμιο Πειραιώς  
Σχολή Ναυτιλίας και Βιομηχανίας  
Τμήμα Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας

Δρ. Σιοντόρου Χριστίνα

Αναπλ/τρια Καθηγήτρια  
Πανεπιστήμιο Πειραιώς  
Σχολή Ναυτιλίας και Βιομηχανίας  
Τμήμα Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας

Δρ. Γεωργακέλλος Δημήτριος

Καθηγητής  
Πανεπιστήμιο Πειραιά  
Σχολή Οικονομικών, Επιχειρηματικών και  
Διεθνών Σπουδών  
Τμήμα Οργάνωσης & Διοίκησης Επιχειρήσεων

Δρ. Τόπακας Ευάγγελος

Αναπληρωτής Καθηγητής  
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο  
Σχολή Χημικών Μηχανικών  
Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών  
Διαδικασιών

Δρ. Μπούκος Νικόλαος

Δ/ντης Ερευνών  
ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος  
Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης & Νανοτεχνολογίας

Δρ. Ψωμόπουλος Κων/νος

Καθηγητής  
Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής  
Σχολή Μηχανικών  
Τμήμα Ηλεκτρολόγων και Ηλεκτρονικών  
Μηχανικών

# Ευχαριστίες

Η Διδακτορική διατριβή αυτή δεν θα είχε δημιουργηθεί και ολοκληρωθεί χωρίς την συμβολή και υποστήριξη από μία ομάδα επιστημόνων. Επικεφαλής της ομάδας και επιβλέπων της διατριβής μου ήταν ο Καθηγητής Δημήτριος Σιδηράς και στον οποίο θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου καθώς και την ειλικρινή μου ευγνωμοσύνη για τη συνεχή υποστήριξη της διδακτορικής μου διατριβής, για την υπομονή του, την ηθική του υποστήριξη και την μετάδοση της επιστημονικής του γνώσης. Η καθοδήγησή του με βοήθησε σε όλη τη διάρκεια της έρευνας και της συγγραφής αυτής της διατριβής. Εκτός από τον επιβλέποντα μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω την αναπληρώτρια καθηγήτρια Χριστίνα Σιοντόρου που υποστήριζε συνεχώς το έργο μου μεταδίδοντάς μου τις επιστημονικές και ερευνητικές γνώσεις της. Επίσης θέλω να ευχαριστήσω την κ. Αγγελική Γεροντή για τη εργαστηριακή-πειραματική γνώση που μου μετέδωσε. Στην ομάδα συμμετείχε και η Δρ. Δωροθέα Πολίτη στην οποία εκφράζω τις ευχαριστίες μου για την ανταλλαγή επιστημονικών απόψεων και για τη συνεργασία. Οι ειλικρινείς ευχαριστίες μου απευθύνονται και στον Δρ. Παναγιώτη Γραμμέλη, Διευθυντή Ερευνών στο Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων του ΕΚΕΤΑ (ΕΚΕΤΑ/ΙΔΕΠ) για την άψογη επιστημονική συνεργασία και για την συμμετοχή του Ινστιτούτου που ηγείται. Επιπλέον εκφράζω τις ευχαριστίες μου και στους κ.κ. Δρ, Μπούκο Νικόλαο, Ερευνητής και Δρ. Ηλία Σακκελή του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Επιπλέον, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους συναδέλφους μου διδακτορικούς φοιτητές του εργαστηρίου προσημείωσης βιομηχανικών διεργασιών για τη διαρκή και αποτελεσματική συνεργασία τους.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την κατανόηση και την ενθάρρυνσή τους καθ' όλη τη διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής.

## Πίνακας περιεχομένων

<b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ</b>	<b>VI</b>
<b>ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ</b>	<b>IX</b>
<b>ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ – ΣΥΜΒΟΛΑ</b>	<b>XI</b>
<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b>	<b>1</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b>	<b>3</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>5</b>
<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	<b>7</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup> ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ</b>	<b>9</b>
<b>1.1. Σύσταση και δυναμικό βιομάζας</b>	<b>9</b>
1.1.1. Εισαγωγή	9
1.1.2. Σύσταση της βιομάζας	9
1.1.3. Δυναμικό της βιομάζας	19
1.1.4. Σύσταση και δυναμικό βιομάζας στην Ελλάδα	20
<b>1.2. Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας</b>	<b>23</b>
1.2.1. Εισαγωγή	23
1.2.2. Θερμοχημική μετατροπή	25
<b>1.3. Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας στην Ελλάδα</b>	<b>32</b>
<b>1.4 Εφαρμογές βιομάζας σε συστήματα Θέρμανσης και Ψύξης</b>	<b>32</b>
<b>1.5 Εφαρμογές βιομάζας σε συστήματα Θέρμανσης και Ψύξης στην Ελλάδα</b>	<b>37</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup> ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ</b>	<b>39</b>
<b>2.1 Προκατεργασίες Λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας</b>	<b>39</b>
2.1.1 Φυσικές Μέθοδοι	40
2.1.2 Χημικές Μέθοδοι	44
2.1.3 Φυτικοχημικές Μέθοδοι	48
2.1.4 Βιολογικές Μέθοδοι	51
<b>2.2 Διεργασίες βελτίωσης θερμικής απόδοσης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας</b>	<b>53</b>
<b>2.3 Ενεργειακή αξιοποίηση προκατεργασμένης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας</b>	<b>57</b>

<b>2.4 Αξιοποίηση λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας σε συστήματα Θέρμανσης – Ψύξης</b>	<b>62</b>
<b>2.5 Τεχνολογίες χρήσης βιομάζας για θέρμανση</b>	<b>66</b>
2.5.1 Καύση	66
2.5.2 Αεριοποίηση	71
<b>2.6 Τεχνολογίες χρήσης βιομάζας για ψύξη</b>	<b>73</b>
2.6.1 Ψύξη με απορρόφηση	73
2.6.2 Ψύξη με προσρόφηση	74
2.6.3 Ψύξη με αφύγρανση	75
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup> ΞΗΡΗ ΚΑΙ ΥΓΡΗ ΦΡΥΞΗ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΟΥ ΒΙΟΜΑΖΑΣ</b>	<b>76</b>
<b>3.1 Εισαγωγή</b>	<b>76</b>
3.1.1 Αρχικές μελέτες	77
<b>3.2 Ξηρή φρύξη (Dry Torrefaction-DT)</b>	<b>78</b>
3.2.1 Οξειδωτική και μη οξειδωτική ξηρή φρύξη	82
<b>3.3 Υγρή φρύξη (Wet Torrefaction -WT)</b>	<b>83</b>
<b>3.4 Όξινα καταλυόμενη υγρή φρύξη (Acid Catalyzed Wet Torrefaction, ACWT)</b>	<b>86</b>
<b>3.5 Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (HHV)</b>	<b>87</b>
<b>3.6 Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις</b>	<b>88</b>
3.6.1 Εκτίμηση κύκλου ζωής (Life Cycle Assessment – LCA)	89
3.6.2 Εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου	90
3.6.3 Καθαρή ενεργειακή ανάλυση (Net energy analysis)	91
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΦΡΥΞΗΣ</b>	<b>93</b>
<b>4.1 Severity Factor - Κινητικά μοντέλα</b>	<b>93</b>
4.1.1 Εισαγωγή	93
4.1.2 Προεπεξεργασία αραιού οξέος της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας	95
4.1.3 Απλά κινητικά μοντέλα πρώτης τάξης αραιού οξέος για την υδρόλυση βιομάζας	96
4.1.4 Μοντελοποίηση υγρής- ξηρής φρύξης	102
4.1.5 Συντελεστής συνδυασμένης σοβαρότητας σε υγρή φρύξη με καταλύτη από οξύ για ενίσχυση της Αξίας θέρμανσης από άχυρο κριθαριού	106

4.1.6 Συντελεστής συνδυασμένης σοβαρότητας σε ξηρή φρύξη για ενίσχυση της Αξίας θέρμανσης από άχυρο κριθαριού και σιταριού	107
<b>4.2 Μέθοδος επιφανειακής απόκρισης – (Response Surface Methodology, RSM)</b>	<b>108</b>
4.2.1 Εισαγωγή	108
4.2.2 Μεθοδολογία επιφανειακής απόκρισης	109
4.2.3 Λειτουργία μοντέλου	110
4.2.4 Σχεδιασμός πειραμάτων	111
4.2.5 Βελτιστοποίηση μέσω της μεθόδου σχεδιασμού πειραμάτων Box-Behnken (BB)	112
4.2.5 Στατιστική μέθοδος για την επίδραση των μεταβλητών φρύξης σε όξινο περιβάλλον	116
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ</b>	<b>117</b>
<b>5.1 Άχυρο Κριθαριού – Σύσταση και ιδιότητες, Άχυρο Σιταριού - Σύσταση και ιδιότητες</b>	<b>117</b>
<b>5.2 Διαδικασίες προκατεργασίας</b>	<b>118</b>
5.2.1 Διαδικασία υγρής φρύξης (ACWT)	118
5.2.2 Διαδικασία ξηρής Φρύξης (Torrefaction)	119
<b>5.3 Πειραματικές Διατάξεις Μέτρησης Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης (HHV) – Θερμιδόμετρο</b>	<b>122</b>
<b>5.4 Αναλύσεις Χημικές – Μικροσκοπικές</b>	<b>125</b>
5.4.1 Χημική ανάλυση	125
5.4.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM)	126
<b>5.5 Υπολογισμός Ανωτέρας Θερμογόνου Δύναμης (HHV)</b>	<b>126</b>
5.5.1 Συγκέντρωση και επεξεργασία πειραματικών δεδομένων – αποτελεσμάτων	126
<b>5.6 Κινητικά μοντέλα-Στατιστική μέθοδος</b>	<b>127</b>
5.6.1 Συντελεστής συνδυασμένης σοβαρότητας σε ACWT για ενίσχυση της HHV του άχυρου κριθαριού	127
5.6.2 Συνδυασμένος Συντελεστής σοβαρότητας σε DT για ενίσχυση της HHV σε άχυρο κριθαριού και σιταριού	128

5.6.3 Στατιστική μέθοδος ανάλυσης (RSM) σε ACWT (για την επίδραση των μεταβλητών της ACWT)	129
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup> ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b>	<b>131</b>
<b>6.1 Υγρή φρύξη ή Όξινη Υδρόλυση</b>	<b>131</b>
6.1.1 Άχυρο κριθαριού	131
6.1.2 Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης	139
6.1.3 Προσομοίωση με βάση RSM	141
6.1.4 Βελτιστοποίηση	145
6.1.5 Αποτελέσματα Scanning electron microscopy (SEM)	145
<b>6.2 Ξηρή φρύξη</b>	<b>147</b>
6.2.1 Άχυρο κριθαριού	147
6.2.2 Άχυρο σιταριού	163
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>ο</sup> ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ</b>	<b>170</b>
<b>Συμπεράσματα</b>	<b>170</b>
<b>Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα</b>	<b>172</b>
<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>174</b>



## Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1 Δομή της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας [1]	10
Σχήμα 1.2 Η δομική μονάδα της κυτταρίνης [1]	11
Σχήμα 1.3 Ενδο- και διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου στο μόριο της κυτταρίνης [1]	11
Σχήμα 1.4 Η δομή της ημικυτταρίνης [1]	13
Σχήμα 1.5 Η δομή της ξυλάνης και των παραγώγων της [1]	13
Σχήμα 1.6 Η δομή της λιγνίνης [1]	15
Σχήμα 1.7 Κατανομή της ετήσιας παραγωγής βιομάζας, σε τόνους, ανά κατηγορία γεωργικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα [5]	21
Σχήμα 1.8 Ετήσιες ποσότητες βιομάζας ανά πηγή στην Ελλάδα [5]	21
Σχήμα 1.9 Δυναμικό της ξυλώδους βιομάζας στην Ελλάδα ανά Περιφέρεια [5]	22
Σχήμα 1.10 Τεχνικά διαθέσιμο δυναμικό γεωργικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα [23]	22
Σχήμα 2.1: Καύση βιομάζα σε εσχάρα [110]	69
Σχήμα 2.2 Σχηματικό διάγραμμα ενός τυπικού συστήματος καύσης σε ρευστοποιημένη κλίνη [111]	71
Σχήμα 2.3 Απλοποιημένο διάγραμμα ψύξης με απορρόφηση [40]	74
Σχήμα 3.1 Ταξινόμηση της φρύξης (Torrefaction)	77
Σχήμα 3.2 Διάγραμμα ροής αντιδραστήρα υγρής φρύξης	85
Σχήμα 3.3 Ιδιότητες ως καύσιμο της ακατέργαστης βιομάζας, της κατεργασμένης με φρύξη βιομάζας και του άνθρακα.	88
Σχήμα 3.4 Ο κύκλος ζωής της βιομάζας με φρύξη.	89
Σχήμα 4.1 Τρισδιάστατη επιφάνεια απόκρισης και το αντίστοιχο διάγραμμα περιγράμματος για την αντοχή του τσιμέντου, όπου $x_1$ είναι η θερμοκρασία πύρωσης ( $^{\circ}$ C) και $x_2$ ο χρόνος παραμονής (mins).	109
Σχήμα 5.1 (a,b) Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου τύπου αυτοκλειστού 3,75 L Parr 4553	118
Σχήμα 5.2 Φούρνος αποξήρανσης	119
Σχήμα 5.3 Πειραματική ρύθμιση της διαδικασίας ξηρής φρύξης (Torrefaction) : ( α ) Φούρνος Nuve Muffle (Εσωτερικές διαστάσεις: 210W × 300D × 110Hmm) εξοπλισμένο με ηλεκτρική θέρμανση και γεννήτρια αζώτου και ( β ) άχυρο κριθαριού σε κεραμικό πυρίμαχο δοχείο τοποθετημένο στον φούρνο	120
Σχήμα 5.4 (a) Συσκευή Parr 1341 Plain Jacket Bomb Calorimeter στο εργαστήριο (b) μέρη που αποτελούν την συσκευή.	123

Σχήμα 5.5 Τοποθέτηση σύρματος ανάφλεξης	124
Σχήμα 5.6 Προφίλ θερμοκρασίας σε σχέση με τον χρόνο κατά τη μέτρηση της HHV ενός τυπικού δείγματος καύσης	125
Σχήμα 6.1 Τα προφίλ θερμοκρασίας (a) και πίεσης (b) της προεπεξεργασίας με ACWT σε σχέση με τον χρόνο (ισοθερμική περίοδος 40 λεπτά στους 160, 180 και 200 °C, αντίστοιχα)	134
Σχήμα 6.2 SRY του επεξεργασμένου με ACWT υλικού με επίδραση από το CSF	135
Σχήμα 6.3 HHV σε σχέση με CSF σε λογαριθμική μορφή	137
Σχήμα 6.4 Άχυρο κριθαριού με ACWT ( a ) παράγοντας ενίσχυσης (EF) και ( b ) απόδοση ενέργειας (EY) σε σχέση με CSF σε λογαριθμική μορφή	139
(c)	144
Σχήμα 6.5 HHV έναντι θερμοκρασίας-χρόνου ( a ), θερμοκρασίας-SA συγκέντρωσης ( b ) και χρόνου - συγκέντρωσης SA ( c )	144
Σχήμα 6.6 Αποτελέσματα SEM του αρχικού άχυρου κριθαριού σε μεγέθυνση ( a ) × 750, ( c ) × 7500 και ( e ) × 20.000 και υλικό επεξεργασμένο με ACWT σε μεγέθυνση ( b ) × 750, ( d ) × 7500 και ( f ) × 20.000	146
Σχήμα 6.7 Πειραματικό προφίλ θερμοκρασίας για ένα τυπικό πείραμα αντίδρασης άχυρου κριθαριού	151
Σχήμα 6.8 Απόδοση στερεού υπολείμματος άχυρου κριθαριού που έχει υποστεί φρύξη, σε σχέση με τον χρόνο ( a ), με τον Severity Factor ( b ) και με τον λογάριθμο του Severity Factor ( c )	154
Σχήμα 6.9 Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη στο Άχυρο κριθαριού με φρύξη σε σχέση με τον χρόνο (a), του συντελεστής σοβαρότητας (b) και του λογάριθμου του severity factor $R_0$ (c)	156
Σχήμα 6.10 Η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη καύσης του άχυρου κριθαριού με φρύξη σε σχέση με το ποσοστό απώλειας μάζας	157
Σχήμα 6.11 Άχυρο κριθαριού που έχει υποστεί φρύξη (Torrefied) σε σχέση με ( a ) τον συντελεστή απορρόφησης (EF), ( b ) την ενεργειακή απόδοση (EY) και το ποσοστό απώλειας της μάζας	158
Σχήμα 6.12 Σάρωση εικόνων Μικροσκοπίας Ηλεκτρονικής (SEM) εικόνων άχυρου κριθαριού που δεν έχουν υποστεί επεξεργασία στο ( a ) × 750 ( γ ) × 7500 και ( ε ) × 20.000 μεγέθυνση και άχυρο κριθαριού που έχει υποστεί φρύξη στο ( b ) × 750, ( d ) × 7500 και (στ) × 20.000 μεγέθυνση	159

Σχήμα 6.13 Παρουσίαση του τυπικού πειραματικού προφίλ θερμοκρασίας που δείχνει τον ρυθμό θέρμανσης	166
Σχήμα 6.14 Απόδοση μάζας άχυρου σίτου Torrefied σε σχέση με τον severity factor $R_0$	166
Σχήμα 6.15 HHV άχυρου σίτου καύσης σε σχέση με τον Severity Factor ( $R_0$ ), (a) σε μη λογαριθμική κλίμακα (b) σε λογαριθμική κλίμακα	168
Σχήμα 6.16 HHV άχυρου σίτου σε σχέση με το ποσοστό απώλειας μάζας	169

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1 Ειδή βιομάζας και η περιεκτικότητά τους σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη, εκχυλίσματα και τέφρα [19]	18
Πίνακας 1.2 Βασικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην διεργασία της αεριοποίησης [39]	29
Πίνακας 2.1 Μαθηματικές εξισώσεις που δείχνουν την σχέση μεταξύ της χημικής σύστασης και την ανώτερης θερμογόνου δύναμης (HHV) της βιομάζας	64
Πίνακας 2.2 Τύποι λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας και ανώτερη θερμογόνο δύναμή [103]	65
Πίνακας 3.1 a Τεχνολογίες και βιομηχανίες ξηρής φρύξης (DT)	80
Πίνακας 3.1 b Τεχνολογίες ξηρής φρύξης και παραγωγή	81
Πίνακας 3.2 Σύγκριση μη οξειδωτικής και οξειδωτικής φρύξης	83
Πίνακας 4.1 Κινητικά μοντέλα όξινης υδρόλυσης ανά τύπο βιομάζας και συνθήκες υδρόλυσης [215]	100
Πίνακας 4.2 Παραγοντικός σχεδιασμός RSM [7]	114
Πίνακας 5.1 Σύνθεση ακατέργαστου κριθαριού και άχυρου σίτου (κλάσμα μάζας % σε ξηρό στερεό).	117
Πίνακας 5.2 Κατάταξη σχεδιασμού πειραμάτων, χρόνος αντίδρασης, Severity Factor ( $R_0$ ) και ο λογάριθμος $R_0$ κατά την φρύξη του άχυρου κριθαριού	121
Πίνακας 6.1 Αποτελέσματα pH της υγρής φάσης του άχυρου κριθαριού πριν και μετά την προκατεργασία με ACWT	132
Πίνακας 6.2 Συντελεστής συνδυασμένης σοβαρότητας (CSF) σε λογαριθμική μορφή ( $\log R_0^*$ ), ανώτερη θερμογόνο δύναμη (HHV) και απόδοση στερεού υπολείμματος (SRY) άχυρου κριθαριού, που υποβλήθηκε σε επεξεργασία με ACWT	133
Πίνακας 6.3 Προσεγγιστική (Proximate) και τελική (Ultimate) ανάλυση του πρωτότυπου και του ACWT (σε βελτιστοποιημένες συνθήκες με βάση το HHV) άχυρο κριθαριού	137
Πίνακας 6.4 Συντελεστές RSM και τιμές P, T και F για το πολυωνυμικό μοντέλο	142
Πίνακας 6.5 Βέλτιστες συνθήκες (Set Point) για μέγιστη τιμή της HHV, όπως προβλέπεται από το πολυωνυμικό μοντέλο RSM	145
Πίνακας 6.6 Παρουσίαση του χρόνου, του severity factor ( $R_0$ ) και του $\log R_0$ για το σχεδιασμό των πειραμάτων για την φρύξη του άχυρου κριθαριού	150

Πίνακας 6.7 Οι παράμετροι και η εκτίμηση τυπικού σφάλματος (SEE) των τριών μοντέλων για την απόδοση στερεού υπολείμματός (% w / w) κατά τη φρύξη άχυρου κριθαριού	152
Πίνακας 6.8 Οι παράμετροι και το τυπικό σφάλμα εκτίμησης (SEE) των τριών μοντέλων για την Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη (MJ / kg) της καύσης του άχυρου κριθαριού	156
Πίνακας 6.9 Η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (HHV), η απόδοση των στερεών υπολειμμάτων (SRY), ο παράγοντας ενίσχυσης (EF) και η ενεργειακή απόδοση (EY) για ορισμένα ακατέργαστα και κατεργασμένα με φρύξη λιγνοκυτταρινικά υπολείμματα	161
Πίνακας 6.10 Σύνθεση ακατέργαστου και κατεργασμένου με φρύξη άχυρου κριθαριού	162
Πίνακας 6.11 Χρόνος φρύξης άχυρου σίτου, συντελεστής σοβαρότητας $R_0$ και $\log R_0$	164
Πίνακας 6.12 Απόδοση στερεών υπολειμμάτων (% w / w) κατά τη διάρκεια της φρύξης σε σχέση με τον παράγοντα σοβαρότητας	165
Πίνακας 6.13 Ανώτερη θερμογόνος Δύναμη (HHV) για διαφορετικές συνθήκες φρύξης	167

## Συντομογραφίες – Σύμβολα

ANOVA	Statistical analysis of variance – Ανάλυση διακύμανσης
BBD	Box–Behnken Designs
CCD	Central Composite Design
C <sub>ij</sub>	Concentrations expressed in w/w units based on initial quantity of dry component in the reacting system – Συγκεντρώσεις σε w/w επί ξηρού.
CSF	Combined severity factor – Συνδυασμένος συντελεστής σοβαρότητας
DF	Degrees of Freedom – Βαθμοί ελευθερίας
DOE	Design of experiments – πειραματικός σχεδιασμός
E	Activation energy (kJ/mol) – Ενέργεια ενεργοποίησης
F	Roughly a signal to noise ratio for the model
HHV	Higher Heating Value – Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη
k	Reaction rate constant (min <sup>-1</sup> )
MS	Mean Square
P	Value for the term
R	Universal gas constant (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
R <sub>0</sub> <sup>*</sup>	Combined severity factor (including pH effect for non-isothermal reaction conditions)
R <sup>2</sup>	Coefficient of determination factor
R <sub>0</sub>	Severity parameter
RSM	Response surface methodology – Μέθοδος επιφανειακής απόκρισης
SA	Sulfuric acid
SEE	Standard Error of Estimate
SF	Severity Factor – Συντελεστής Σοβαρότητας
SigF	Significance of F
SS	Sum of squares

t	Reaction time
T	The T statistic for the term
Torrefaction	Φρύξη ή ήπια πυρόλυση
Tref	Reference temperature (usually 100 °C)
UWS	Untreated wheat straw – Ακατέργαστο άχυρο σιταριού

## Πρόλογος

Η εργασία αυτή που έγινε στο πλαίσιο της διδακτορικής διατριβής μου, πραγματοποιήθηκε από τον Ιούλιο 2016 έως τον Μάρτιο 2021 και υποβάλλεται για κρίση στο Τμήμα Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας στη Σχολή Ναυτιλιακών και Βιομηχανικών Σπουδών του Πανεπιστημίου Πειραιά. Το αντικείμενο της διδακτορικής διατριβής είναι Διεργασίες Ενεργειακής Αξιοποίησης Βιομάζας για Εφαρμογές Θέρμανσης και Ψύξης . Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε έχοντας ως κύριος στόχο να συμβάλλει στις ερευνητικές προσπάθειες που γίνονται τα τελευταία χρόνια, με έντονο ενδιαφέρον στην Ευρώπη αλλά και σε παγκόσμιο επίπεδο, στη θεματική περιοχή της εναλλακτικής χρήσης της βιομάζας ως ενεργειακός πόρος και ως εναλλακτική επιλογή σε συστήματα θέρμανσης και ψύξης αντί των ορυκτών καυσίμων. Η εργασία αυτή επικεντρώθηκε στην σύγκριση και στην βελτιστοποίηση μίας απλής και εύκολα εφαρμόσιμης μεθοδολογίας προκατεργασίας για την επαύξηση της Ανωτέρας θερμογόνου Δύναμης μιας συγκεκριμένης κατηγορίας βιομάζας με την άμεση ενεργειακή αξιοποίηση της σε συστήματα θέρμανσης και ψύξης. Πιο συγκεκριμένα, η παρούσα διδακτορική διατριβή περιλαμβάνει τις πειραματικές διαδικασίες και τις θεωρητικές προσεγγίσεις σχετικά με τη διεργασία της προκατεργασίας για καύση συγκεκριμένων ειδών βιομάζας.



## Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Επιστημονικά περιοδικά και Συνέδρια

Δημοσιεύσεις σε Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά με Impact Factor (Web of Science – WoS)

- Sidiras, D.K., **Nazos, A.G.**, Giakoumakis, G.E., Politi, D.V. (2020) Simulating the effect of torrefaction on the heating value of barley straw. *Energies* 13(3),736. <https://doi.org/10.3390/en13030736> (Impact Factor 2019 2.702 – Open Access).

- **Nazos, A.**; Grammelis, P.; Sakellis E.; Sidiras, D. (2020) Acid Catalyzed Wet Torrefaction for Enhancing Heating Value of Barley Straw. *Energies*, 13(7), 1693. <https://doi.org/10.3390/en13071693> (Impact Factor 2019 2.702 – Open Access).

Δημοσιεύσεις σε Πρακτικά Διεθνών Επιστημονικών Συνεδρίων cited στο Scopus.

- I. Salapa, P. Haralampous, G. Giakoumakis, **A. Nazos**, D. Sidiras, Torrefaction of barley straw for the co-production of energy and adsorbent materials, 4th International Conference on Chemical and Polymer Engineering (ICCPE'18) August 16 - 18, 2018, Madrid, Spain. Proceedings of the 4th World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering (MCM'18). Paper No. ICCPE 108, pp. 108.1-108.7, DOI: 10.11159/iccpe18.108

- **Nazos, A.G.**, Sidiras, D.K. Enhancing the heating value of pretreated barley straw. European Biomass Conference and Exhibition Proceedings 2018 (26th EUBCE), pp. 668-674

- **A. Nazos**, D. Sidiras, Torrefaction for Enhancing the Heating Value of Barley Straw. 27th European Biomass Conference and Exhibition. Lisbon, Portugal, 27-30 May 2019, pp. 1180-1184.

- **A. Nazos**, G. Giakoumakis, D. Sidiras, Wheat Straw Torrefaction for Improving the Heating Value of the Produced Solid Fuel. 28th European Biomass Conference and Exhibition. e-EUBCE 2020. VIRTUAL. 6-9 July 2020.

- **Antonios G. Nazos**, Dorothea V. Politi, Dimitrios K. Sidiras, Torrefied Wheat Straw as Adsorbent of Methylene Blue from Wastewater, 29th European Biomass Conference and Exhibition. e-EUBCE 2021. VIRTUAL. 26-29 April 2021

## Εκτεταμένη Περίληψη

Πολλές πρόσφατες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στη θερμικά προκατεργασμένη λιγνοκυτταρινούχο βιομάζα με σκοπό την υποκατάσταση των ορυκτών καυσίμων. Οι μελέτες αυτές ασχολήθηκαν με την αποδοτικότερη χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, για την διασφάλιση βιώσιμων πρότυπων στην παραγωγή και στην κατανάλωση, πετυχαίνοντας έτσι την εκπλήρωση των Στόχων με αρ. 7 και αρ. 12 της Βιώσιμης Ανάπτυξης σύμφωνα με την ατζέντα των Ηνωμένων Εθνών για το 2030. Η χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και ιδιαίτερα της βιομάζας είναι σημαντική λόγω των οικονομικών συντελεστών, καθώς η χρήση χαμηλού κόστους πηγών ενέργειας είναι πιο ελκυστική, ενισχύοντας έτσι τη διατήρηση ενός καθαρού περιβάλλοντος. Οι θερμικές εφαρμογές είναι οι πιο συνηθισμένες και καθιερωμένες χρήσεις της βιομάζας παγκοσμίως. Έχουν αναπτυχθεί αρκετά συστήματα θέρμανσης και ψύξης, με βάση τη βιομάζα, τα οποία είναι εμπορικά διαθέσιμα και οικονομικώς ανταγωνιστικά. Η βιομάζα χρησιμοποιείται με διάφορους τρόπους για την θέρμανση. Τα συστήματα θέρμανσης καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα οικιακής θέρμανσης, από μια μονοκατοικία με λέβητες λίγων kW, έως εγκαταστάσεις λεβήτων πολλών kW στη βιομηχανία και την τηλεθέρμανση. Οι θερμικές μονάδες μεγάλης ισχύος μπορούν να συνδυάσουν τα 'κύκλα ισχύος' για την συμπαραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ισχύος (CHP). Καινοτόμες τεχνολογίες όπως είναι ο Οργανικός Κύκλος Rankine (ORC) και η αεριοποίηση, μας προσφέρουν επίσης μια αποτελεσματική συμπαραγωγή.

Η παρούσα διατριβή συμβάλλει στην έρευνα αυτή διερευνώντας την αύξηση της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης (HHV) του άχυρου κριθαριού και σιταριού, μέσω της υγρής και της ξηρής φρύξης, για να χρησιμοποιηθούν αυτά ως στερεό καύσιμο σε συστήματα θέρμανσης και ψύξης. Συγκεκριμένα, στη διαδικασία της υγρής φρύξης διερευνάται η επίδραση του χρόνου, της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του οξέος. Επιπλέον, για την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων εφαρμόστηκαν καινοτόμα κινητικά μοντέλα χρησιμοποιώντας έναν παράγοντα σοβαρότητας (Severity Factor, R0) ο οποίος συνδυάζει την επίδραση του χρόνου αντίδρασης, της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του οξέος, στην περίπτωση μιας μη ισοθερμοκρασιακής διεργασίας. Ειδικότερα, η δυνατότητα βελτίωσης της HHV του άχυρου κριθαριού πραγματοποιήθηκε με (i) Ξηρή φρύξη, η οποία καλείται και απλά φρύξη, σε κλίβανο, και (ii) Καταλυόμενη από Οξύ Υγρή Φρύξη (ACWT), ή όξινη υδρόλυση ή υδροθερμική επεξεργασία καταλυόμενη από οξύ, που πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου τύπου αυτοκλείστου 3,75 L Parr 4553. Επίσης, μελετήθηκε το άχυρο σιταριού όσον αφορά την βελτίωση της

HHV. Σε όλες τις περιπτώσεις, χρησιμοποιήθηκε θερμιδόμετρο Parr 1341 Plain Jacket Bomb για τη μέτρηση της HHV των δειγμάτων. Επίσης, τα δείγματα μελετήθηκαν με τη χρήση της τελικής (Ultimate) και προσεγγιστικής (Proximate) ανάλυσης, καθώς και με μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM).

Όσον αφορά την προκατεργασία με ACWT, εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικές προσεγγίσεις προσομοίωσης: (α) ο συνδυασμένος συντελεστής σοβαρότητας (CSF) και (β) η μεθοδολογία επιφανειακής απόκρισης (RSM) σύμφωνα με τον σχεδιασμό των πειραμάτων (DoE) κατά Box – Behnken. Εξετάστηκαν οι παράμετροι της ACWT, όπως η συγκέντρωση του θεικού οξέος (SA), η θερμοκρασία και ο χρόνος. Όσον αφορά στην προκατεργασία με ξηρή φρύξη, μελετήθηκαν διάφορες πειραματικές συνθήκες, χρησιμοποιώντας πολλούς συνδυασμούς θερμοκρασίας και χρόνου σε έναν κλίβανο (Nuve Muffle Furnace). Επιπλέον, εφαρμόστηκαν καινοτόμα κινητικά μοντέλα για την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιώντας τον CSF, ο οποίος συνδυάζει την επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου στη διεργασία της φρύξης.

Συμπερασματικά, η προκατεργασία με ACWT και ξηρή φρύξη των άχυρων κριθαριού και σιταριού αύξησε σημαντικά την HHV, στις βέλτιστες συνθήκες προκατεργασίας, με αποτέλεσμα την παραγωγή στερεού καυσίμου προερχόμενου από βιομάζα, το οποίο κρίθηκε κατάλληλο για χρήση σε συστήματα θέρμανσης και ψύξης, στο πλαίσιο της έννοιας της κυκλικής οικονομίας μηδενικών αποβλήτων.

## Summary

Numerous recent studies have focused on thermally pretreated lignocellulosic biomass as a substitute of fossil fuels. These studies deal with the efficient use of the renewable energy sources, to ensure sustainable consumption and production patterns, by achieving Sustainable Development Goals no. 7 and no. 12 of the United Nations 2030 Agenda. The use of renewable energy sources and especially biomass is important due to economic factors, since the use of low-cost energy sources is more attractive, enhancing the preservation of a clean environment. Thermal applications are the most common and traditional uses of biomass worldwide. Several biomass-based heating and cooling systems have been developed, which are already commercially available and economically competitive. Biomass is used in various of ways for heating production. Heating applications cover the whole range, from small scale heating of a single room and a few kW boilers for domestic heating, to multi kW boilers for industry and district heating. Large-scale units can be combined with power cycles for combined heat and power (CHP) generation. Innovative technologies such as the Organic Rankine Cycle (ORC) and gasification also offer efficient cogeneration.

This thesis contributes to this research by investigating the enhancement of the barley and wheat straw Higher Heating Value (HHV), via wet and dry torrefaction pretreatment, to be used as solid fuel in heating and cooling systems. In particular, the effect of time, temperature and acid concentration on wet torrefaction process is investigated. In addition, innovative kinetic models were applied to fit the experimental data using a severity factor (R0) that combines the effect of reaction time, temperature and acid concentration in the case of a non-isothermal process. Especially, the possibility of improving the HHV of barley straw with (i) Dry Torrefaction, so called torrefaction, in a furnace, and (ii) Acid Catalyzed Wet Torrefaction (ACWT), so called acid hydrolysis or acid catalyzed hydrothermal treatment, in a Parr 4553 3.75 L batch reactor, was examined. Wheat straw was also studied as regards HHV enhancement. In all cases, a Parr 1341 Plain Jacket Bomb Calorimeter was used to measure the HHV of the samples. These samples were also studied using Ultimate and Proximate Analysis, and scanning electron microscope (SEM).

As regards the ACWT pretreatment, two different simulation approaches were applied: (a) Combined Severity Factor (CSF) and (b) Response Surface Methodology (RSM) based on the Box – Behnken design of experiments (DoE). Sulfuric acid (SA) concentration, temperature and time were the ACWT parameters examined herein. As regards the Dry Torrefaction pretreatment, various experimental conditions were studied using a Nuve

Muffle Furnace, with numerous sets of temperature and residence time. In addition, innovative kinetic models were applied to adapt the experimental data using CSF, which combines the effect of temperature and time on the torrefaction process.

In conclusion, the barley and wheat straw HHV, pretreated via ACWT and dry torrefaction was significantly increased at optimal pretreatment conditions, resulting to the production of a biomass-based solid fuel, appropriate for heating and cooling systems feeding, within the zero-waste circular economy concept.

## Εισαγωγή

Η βιομάζα είναι ένας ευέλικτος ενεργειακός πόρος που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως βιώσιμος ενεργειακός πόρος σε στερεά, υγρά και αέρια μορφή πηγών ενέργειας. Η πρώτη ύλη της λιγνοκυτταρίνης περιλαμβάνει βασικά ξυλώδεις πρώτες ύλες (μαλακά ξύλα και σκληρά ξύλα), γεωργικά κατάλοιπα και ποώδη ή αστικά στερεά απόβλητα. Αυτή η πρώτη ύλη είναι άφθονη, χαμηλού κόστους και η διαθεσιμότητά της δεν επηρεάζει τη χρήση της γης. Ορισμένα πιλοτικά και ενεργά βιοδιυλιστήρια, για την παραγωγή αιθανόλης σε λειτουργία στην Ευρώπη και τις ΗΠΑ, χρησιμοποιούν τα υπολείμματα ξύλου, το χόρτο, το άχυρο δημητριακών, το καλαμπόκι, ζαχαροκάλαμο κ.λπ. Τα τρία κύρια συστατικά της λιγνοκυτταρίνης είναι η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη, εκ των οποίων μόνο η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη περιέχουν σάκχαρα όπως γλυκόζη και ξυλόζη που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή αιθανόλης. Ωστόσο, η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη είναι πολυμερή από τα οποία τα σάκχαρα δεν είναι άμεσα διαθέσιμα για ζύμωση. Η διάσπαση αυτών των σύνθετων σακχάρων στις μονομερείς μορφές τους, τη γλυκόζη και την ξυλόζη, είναι απαραίτητη πριν από τη ζύμωση των σακχάρων σε αιθανόλη ή άλλα βιολογικά προϊόντα. Επί πλέον είναι ευρέως γνωστό, ότι η βιομάζα μπορεί να καεί σε μικρής κλίμακας λέβητες νερού - ατμού για παραγωγή θερμότητας ή σε μεγαλύτερους λέβητες για τη παραγωγή ηλεκτρισμού ή τριπαραγωγή θερμότητας ηλεκτρικής ενέργειας (CHP) και ψύξης ή και σε μεμονωμένα συστήματα ψύξης με απορρόφηση. Διάφορες μέθοδοι προκατεργασίας της βιομάζας για την επαύξηση της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης έχουν προταθεί κατά τη διάρκεια των ετών, καθεμία από τις οποίες έχει κάποια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Η διαδικασία προεπεξεργασίας άχυρου σιταριού και κριθαριού επιλέχθηκε και αξιολογήθηκε εδώ, στα πλαίσια της βιοδιυλιστικής διαδικασίας.

Η διδακτορική διατριβή αναπτύχθηκε σύμφωνα με την παρακάτω σύντομη και περιεκτική περιγραφή. Η διατριβή αποτελείται από δύο κύρια μέρη, το θεωρητικό και το πειραματικό. Το θεωρητικό μέρος περιλαμβάνει τα κεφάλαια 1 έως 4.

Πιο συγκεκριμένα στο κεφάλαιο 1 παρουσιάζεται μια εισαγωγή που αναφέρεται στη αξιοποίηση της βιομάζας επικεντρώνοντας στη σύσταση και το δυναμικό της βιομάζας σε Παγκόσμιο επίπεδο και στην Ελλάδα. Κατόπιν, αναλύονται εφαρμογές της βιομάζας σε συστήματα θέρμανσης και ψύξης.

Στο κεφάλαιο 2, εισάγεται η έννοια της θερμικής επεξεργασίας της βιομάζας. Ωστόσο, προκειμένου να επιτευχθεί ολική αξιοποίηση των βασικών λιγνοκυτταρινικών συστατικών (κυτταρίνη, ημικυτταρίνες και λιγνίνη) ένα κρίσιμο βήμα είναι η προεπεξεργασία. Οι

διαδικασίες προεπεξεργασίας κατηγοριοποιούνται και οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες περιγράφονται λεπτομερώς καθώς και οι τεχνολογίες χρήσης της βιομάζας για θέρμανση και ψύξη.

Στο κεφάλαιο 3, περιγράφεται η προτεινόμενη διαδικασία προεπεξεργασίας με ξηρή/υγρή φρύξη. Παρουσιάζεται η ενσωμάτωση της διαδικασίας προεπεξεργασίας σε εργοστάσιο βιοδιυλιστηρίου μαζί με βιβλιογραφική έρευνα σχετικά με διάφορα μείγματα διαλυτών/νερού και τα αποτελέσματα κλασματοποίησης.

Στο κεφάλαιο 4, περιγράφονται οι προσεγγίσεις για την προσομοίωση της διαδικασίας κλασματοποίησης. Το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης, ο παράγοντας σοβαρότητας και η Μεθοδολογία επιφανειακής απόκρισης. Επιπλέον, παρουσιάζονται τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα κινητικά και ισοθερμικά μοντέλα που προτείνονται για τη διευκρίνιση του μηχανισμού της φρύξης.

Το πειραματικό μέρος περιλαμβάνεται στα κεφάλαια 5 και 6. Πιο συγκεκριμένα, στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε πειράματα φρύξης και σε πειράματα καύσης. Επιπλέον, παρουσιάζεται επίσης η πειραματική διαδικασία, ο εργαστηριακός εξοπλισμός και οι αναλυτικές τεχνικές αυτών των πειραμάτων.

Στο κεφάλαιο 6, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διαδικασίας φρύξης οργανικών υλικών, όπως άχυρο σιταριού και κριθαριού. Η επίδραση των πιο σημαντικών παραμέτρων διαδικασίας διερευνάται σε μια προσπάθεια να επιτευχθεί η βελτιστοποίηση της διαδικασίας. Επιπλέον, η ικανότητα αύξησης της ανώτερης θερμογόνου δύναμης του ακατέργαστου άχυρου σιταριού και κριθαριού, μελετάται εκτενώς χρησιμοποιώντας διάφορες κινητικές και ισοθερμικές εξισώσεις και μοντέλα.

Τέλος, στο κεφάλαιο 7, παρουσιάζονται τα συμπεράσματα για κάθε προκατεργασία και υλικό καθώς και οι προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup> ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

## 1.1. Σύσταση και δυναμικό βιομάζας

### 1.1.1.Εισαγωγή

Η βιομάζα αποτελεί την πιο διαδεδομένη μορφή ανανεώσιμης ενέργειας. Η αξιοποίησή της μελετάται με ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των ανησυχιών που εγείρονται σχετικά με τα αποθέματα και τις επιπτώσεις της κατανάλωσης των ορυκτών καυσίμων, όπως η κλιματική αλλαγή, η υπερθέρμανση του πλανήτη και οι αρνητικές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία [1,2]. Η βιομάζα παράγεται από το διαθέσιμο ατμοσφαιρικό άνθρακα, το νερό και την ηλιακή ακτινοβολία μέσω της φωτοσύνθεσης, για αυτό θεωρείται η μόνη ανανεώσιμη πηγή οργανικού άνθρακα [3]. Λόγω της ετερογένειας των υλικών, της χρήσης και της προέλευσης, ο ορισμός της βιομάζας ποικίλλει. Παρόλα αυτά, η βιομάζα αποτελεί ένα σύνθετο ετερογενές μείγμα οργανικών και ανόργανων συστατικών που παράγεται από φυσικές και ανθρωπογενείς διαδικασίες [4]. Συγκεκριμένα, αφορά το βιοαποδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και υπολειμμάτων βιολογικής προέλευσης, δηλαδή γεωργικά (φυτικά και ζωϊκά) και δασικά υπολείμματα και σχετικών βιομηχανιών, όπως της αλιείας. Επιπλέον, στη βιομάζα συμπεριλαμβάνεται και το βιοαποδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων [5].

Η βιομάζα παρουσιάζει ορισμένα σημαντικά πλεονεκτήματα, με βασικότερο το γεγονός ότι είναι φιλική προς το περιβάλλον, αφού η καύσης της προς παραγωγή ενέργειας δεν επιβαρύνει την ατμόσφαιρα με διοξείδιο του άνθρακα, καθώς θεωρείται πως έχει απορροφήσει ίση και μεγαλύτερη ποσότητα αυτού στον κύκλο ζωής της [5]. Ακόμη βρίσκεται σε μεγάλη διαθεσιμότητα σε συνδυασμό με το χαμηλό της κόστος. Βεβαίως εμφανίζονται και μειονεκτήματα, όπως η ευρεία ποικιλία όσον αφορά τη σύσταση, τις ιδιότητες και την ποιότητά της, που συχνά είναι περιοριστικά για την χρήση της στη μαζική παραγωγή [4].

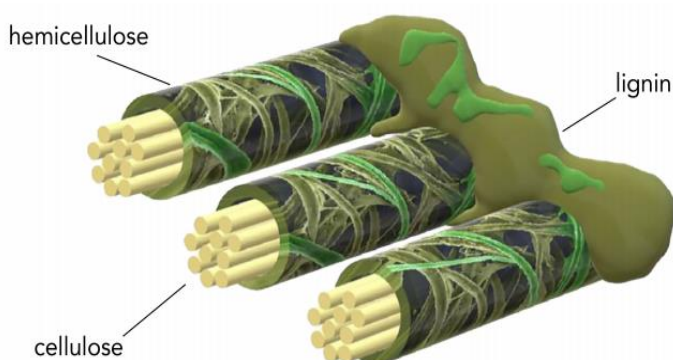
Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος της ακατέργαστης βιομάζας, που προέρχεται από αγροτικές και δασικές καλλιέργειες [6,7]. Δεν αφορά το βρώσιμο μέρος του φυτού, αλλά τα υπολείμματα αυτού κι έτσι όχι μόνο δεν επιβαρύνει το τμήμα των καλλιεργειών που προορίζονται για κατανάλωση, αλλά συμβάλλει και στην διαχείριση των απορριμμάτων [3].

### 1.1.2. Σύσταση της βιομάζας

Η σύσταση της βιομάζας ποικίλλει, διότι εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως τον τύπο της βιομάζας, την διαδικασία και τις συνθήκες ανάπτυξης [4]. Η λιγνοκυτταρινούχα



βιομάζα αποτελείται κυρίως από 30-40% κυτταρίνη, 15-35% ημικυτταρίνη και 10-20% λιγνίνη. Εκτός από τα τρία αυτά βασικά συστατικά, που τυπικά αποτελούν το 85-90%, εμπεριέχονται σε αυτή μικρές ποσότητες εκχυλισμάτων και ανόργανων συστατικών [2,7,8]. Είναι λογικό πως οι διαφορετικές χημικές δομές έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφορετικών χημικών ιδιοτήτων [9]. Η κατανόηση της συμπεριφοράς κάθε συστατικού σε διάφορες διεργασίες είναι καίριας σημασίας για την επίλυση του ζητήματος της ποικιλίας της σύστασης [8]. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η κυτταρίνη είναι περιτυλιγμένη με ημικυτταρίνη (20-35% σε ξηρή βάση) και λιγνίνη (5-30% σε ξηρή βάση) [7].

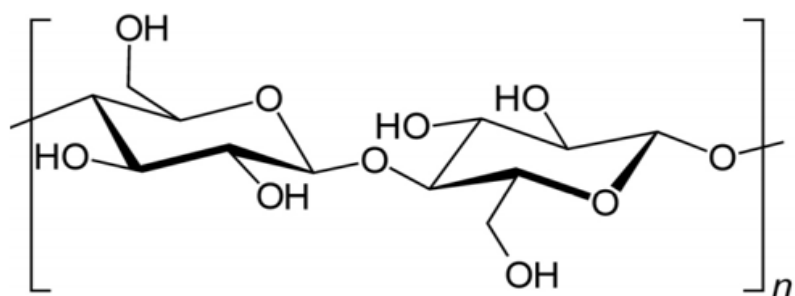


**Σχήμα 1.1** Δομή της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας [1]

Στη μικροσκοπική κλίμακα, το κυτταρικό τοίχωμα των φυτών αποτελείται από μικροίνες κυτταρίνης, οι οποίες είναι δέσμες μορίων κυτταρίνης επικαλυμμένες με ημικυτταρίνη, ενώ η λιγνίνη αποτίθεται μεταξύ των μικροινών, όπως φαίνεται στην Σχήμα 1.1. Τα μόρια αυτά είναι συνδεδεμένα είτε με μη ομοιοπολικούς δεσμούς είτε με ομοιοπολικούς διασταυρωμένους δεσμούς [10].

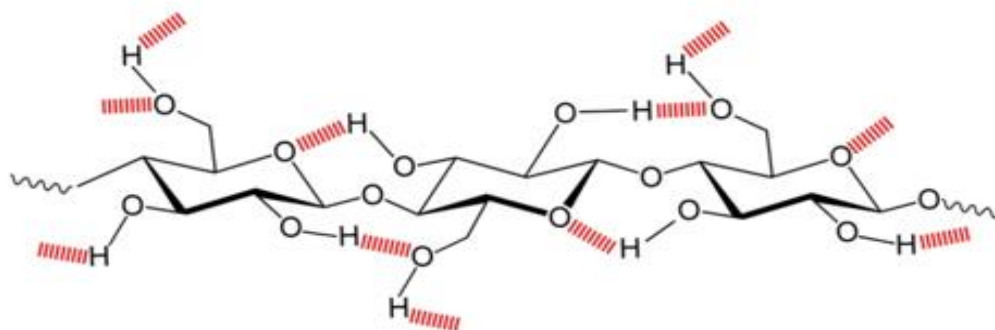
### **Κυτταρίνη**

Η κυτταρίνη, ένα γραμμικό πολυμερές, αποτελεί τη πιο άφθονη οργανική ουσία στην φύση ως βασικό συστατικό του τοιχώματος των φυτικών κυττάρων, καθώς καθορίζει την δομή του. Είναι ένας σύνθετος πολυσακχαρίτης με υψηλό μοριακό βάρος και περιέχει έως και 1000 μονάδες του μονομερούς D-γλυκόζη, συνδεδεμένες με β-1,4-γλυκοζιτικούς δεσμούς [1,11]. Επειδή η γλυκόζη στο μόριο έχει περιστραφεί κατά 180°, ως δομική μονάδα θεωρείται το μόριο της κελλοβιόζης (δηλαδή 4-ο-β-D-γλυκοπυρανοσουλ-D-γλυκοπυρανόζη) [1,7,12]. Ο μοριακός τύπος είναι  $(C_6H_{12}O_6)_n$ , όπου με n συμβολίζεται ο βαθμός του πολυμερισμού [1]. Η κυτταρίνη, όσον αφορά την κατά βάρος περιεκτικότητα, περιέχει 44,44% άνθρακα, 6,17% υδρογόνο και 49,39% οξυγόνο [7].



**Σχήμα 1.2** Η δομική μονάδα της κυτταρίνης [1]

Η σταθερότητα και η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης εξαρτάται κυρίως από την παρουσία υδροξυλομάδων [7]. Ειδικότερα, η δραστηριότητα και η μορφολογία των κυτταρινουχικών αλυσίδων ουσιαστικά επηρεάζονται από τις διαμοριακές δυνάμεις Van der Waals, αλλά κυρίως από τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ της υδροξυλικής ομάδας του άνθρακα C-3 και του οξυγόνου ενός γειτονικού μορίου. Λόγω της σημαντικά μεγάλης ισχύος του δεσμού αυτού, τα μόρια καθίστανται περισσότερο σταθερά και άκαμπτα, δηλαδή η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης είναι αρκετά υψηλή. Σε μερικές περιπτώσεις, η παρουσία πολλών διαμοριακών δεσμών μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία κρυσταλλικής δομής λόγω της μικρής απόστασης μεταξύ των μονομερών [1,2,13,14].



**Σχήμα 1.3** Ενδο- και διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου στο μόριο της κυτταρίνης [1]

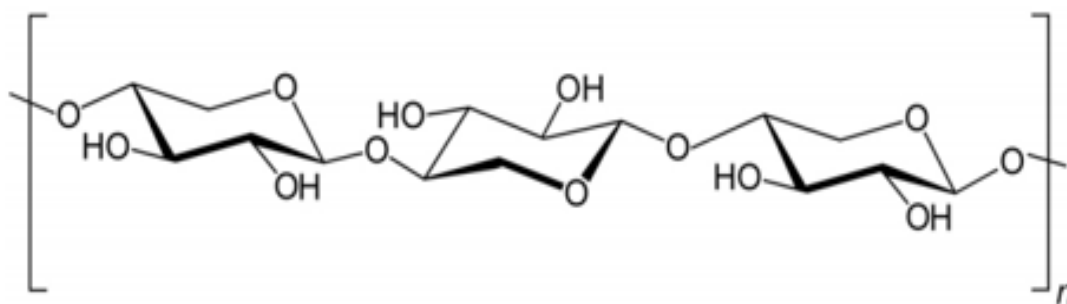
Στην κρυστάλλωση της κυτταρίνης εμφανίζεται το φαινόμενο του πολυμορφισμού, καθώς υπάρχουν πέντε είδη κρυσταλλικών μορφών. Κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, οι κρύσταλλοι κυτταρίνης μπορούν να μετατραπούν σε άλλες μορφές. Ο τύπος I είναι η κρυσταλλική μορφή της φυσικής κυτταρίνης, ενώ οι τύποι II, III, IV και X αφορούν την «τεχνητή» κυτταρίνη. Η κοινώς αποδεκτή κυτταρική δομή, τύπου I, διακρίνεται σε δύο επιμέρους κρυσταλλικές μορφές: την μορφή  $I_{\alpha}$ , που είναι τρικλινής, μετασταθής και κυρίαρχη σε θαμνώδη φυτά, και με προσθήκη θερμότητας μπορεί να μετατραπεί στην μορφή  $I_{\beta}$ , που είναι μονοκλινής, σταθερή και κυρίαρχη σε ψηλότερα φυτά [10,15]. Τα μόρια

κυτταρίνης έχουν ινώδη μορφή με λεία επιφάνεια, ενώ συχνά προστατεύονται με κυρώδη επικάλυψη [10]. Κάθε μικροίνα περιέχει περίπου 36 αλυσίδες γλυκόλης, οι οποίες διακρίνονται περαιτέρω σε τρεις ομάδες: τις πραγματικά κρυσταλλικές αλυσίδες, τις υποκρυσταλλικές αλυσίδες και τις μη κρυσταλλικές αλυσίδες. Από αυτές οι πρώτες αποτελούν το πιο ανθεκτικό μέρος της κυτταρίνης σε χημική και βιολογική υδρόλυση [7].

Η εναλλαγή της κρυσταλλικής με την άμορφη περιοχή της κυτταρίνης μπορεί να επηρεάσει την προσβασιμότητα των λειτουργικών ομάδων, τα οποία λαμβάνουν μέρος στις αντιδράσεις. Πράγματι, η δραστηριότητα της κυτταρίνης εξαρτάται από την δραστηριότητα της πρωτογενούς και της δευτερογενούς υδροξυλο-ομάδας που εμφανίζονται στον δακτύλιο. Συγκεκριμένα, οι πρωτογενείς υδροξυλο-ομάδες έχουν υψηλότερη δραστηριότητα από τις δευτερογενείς λόγω χαμηλότερης στερεοχημικής παρεμπόδισης. Μελέτες έχουν δείξει πως μακρομόρια κυτταρίνης στην κρυσταλλική τους μορφή εμφανίζουν κανονική και συντεταγμένη διάταξη, με αποτέλεσμα η πυκνότητα να είναι ίση με  $1,588 \text{ g/cm}^3$ . Αντίστροφα, στις άμορφες περιοχές οι αποστάσεις μεταξύ των μοριακών αλυσίδων είναι μεγαλύτερες λόγω της ακανόνιστης διευθέτησης των μακρομορίων, οδηγώντας σε μικρότερες τιμές της πυκνότητας στις περιοχές αυτές. Γενικά, το ποσοστό της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης κυμαίνεται από το 30% έως το 80%. Η άμορφη περιοχή της κυτταρίνης είναι το πιο εκτεθειμένο μέρος του μορίου και είναι το πρώτο που έρχεται σε επαφή με το ένζυμο κυτταρινάση, το οποίο οδηγεί στην υδρόλυση του μορίου. Όταν η κυτταρίνη υδρολυθεί πλήρως, παράγονται μόρια μονοσακχαρίτη D-γλυκόζης, ενώ με μερική υδρόλυση σχηματίζονται μόρια δισακχαρίτη κελλοβιόζης και άλλων μικρότερων πολυσακχαριτών. Αντίθετα, το κρυσταλλικό μέρος είναι υδρόφοβο, δηλαδή δεν απορροφά νερό και χρειάζεται να υποβληθεί σε μερσερισμό προκειμένου να ληφθεί υδρόφιλη κυτταρίνη [1].

### **Ημικυτταρίνη**

Η ημικυτταρίνη είναι ένα από τα βασικά συστατικά των φυτικών κυτταρικών τοιχωμάτων και αποτελείται από ετερογενείς διακλαδισμένους πολυσακχαρίτες και πολυουρανίδες. Είναι ισχυρά συνδεδεμένη στην πορώδη επιφάνεια των κυτταρινοειδών μικροϊνών. Το περιεχόμενο και η δομή της ημικυτταρίνης διαφέρει ανάλογα το τύπο του φυτού. Αυτά τα μη προσανατολισμένα σάκχαρα διατάσσονται με διάφορους υποκαταστάτες και σε διαφορετικές περιεκτικότητες, έχουν ακανόνιστο σχήμα και προσδίδουν σκληρότητα στο τοίχωμα. Η ημικυτταρίνη είναι θερμικά λιγότερο σταθερή από την κυτταρίνη και τη λιγνίνη και αποσυντίθεται μεταξύ  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  και  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , παράγοντας μη συμπυκνώσιμα αέρια, κάρβουνο, κετόνες, αλδεΐδες, οξέα και φουράνια [1,2,10].

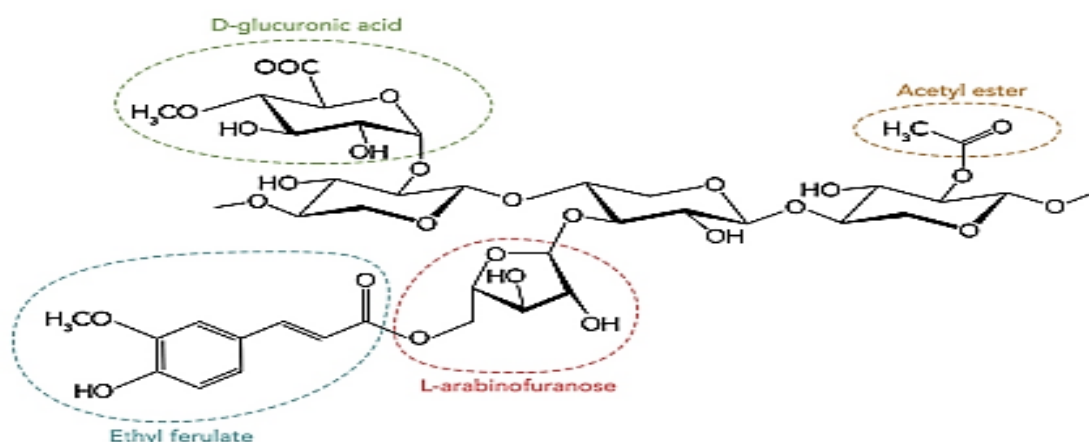


**Σχήμα 1.4** Η δομή της ημικυτταρίνης [1]

Στη φύση, η ημικυτταρίνη είναι άμορφη και έχει προσροφωτικές ιδιότητες, ενώ τείνει να σκληραίνει όταν αφυδατώνεται. Περιέχει παράπλευρες πολυμερικές αλυσίδες μικρού μήκους, που την καθιστούν σχετικά αποδομήσιμη σε όξινο περιβάλλον. Ενώ η κυτταρίνη συντίθεται από μόρια γλυκόζης συνδεδεμένα με β-1,4-γλυκοζιτικούς δεσμούς, η ημικυτταρίνη αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από σάκχαρα με πέντε άτομα άνθρακα (ξυλόζη και αραβινόζη) και έξι άτομα άνθρακα (γλυκόζη, γαλακτόζη, μανόζη και ραμνόζη) με μέσο μοριακό βάρος μικρότερο του 30.000. Οι διάφορες ομάδες μορίων που συνθέτουν την κυτταρίνη είναι οι ξυλάνες, μαννάνες, γαλακτάνες και αραβινογαλακτάνες. Οι πολυουρανίδες περιέχουν εξουρανικά οξέα και μεθοξυ-, ακετυλο-, και καρβοξυλικές ομάδες, ενώ θεωρούνται πιο ευαίσθητες σε χημική και βιολογική επεξεργασία [1,7].

### Ξυλάνη

Οι ξυλάνες είναι πολυσακχαρίτες που έχουν διαρθρωτική λειτουργία σε τοιχώματα φυτικών κυττάρων. Η βασική αλυσίδα της ξυλάνης είναι παρόμοια με αυτή της κυτταρίνης, μόνο που αποτελείται από το μονομερές D-ξυλόζη (αντί D-γλυκόζη) με ίχνη L-αραβινόζης. Οι ξυλάνες χαρακτηρίζονται από β-1,4 δεσμούς μεταξύ μορίων D-ξυλόζης και μορίων που φαίνονται στην Σχήμα 1.5.



**Σχήμα 1.5** Η δομή της ξυλάνης και των παραγώγων της [1]

Η φύση των διακλαδώσεων της αλυσίδας ποικίλλει: διακλαδώσεις που περιέχουν L-αραβινοφουρανόζη συνδέονται στις θέσεις O-3 των υπολειμμάτων D-ξυλόζης, ενώ τα D-γλυκουρονικό οξύ, ακετυλοεστέρες και 4-O-μεθυλο-D-γλυκουρονικό οξύ συνδέονται στις θέσεις 0-2. Άλλες ομάδες μπορούν να συνδεθούν σε άλλους υποκαταστάτες. Η αφθονία και η σύστασή τους στα φυτικά κύτταρα εξαρτάται από την προέλευση του φυτού. Για παράδειγμα, στην σκληρή ξυλεία και σε γεωργικά υπολείμματα είναι κυρίαρχη [1,11]. Οι ξυλάνες μπορούν να διαχωριστούν εύκολα σε όξινο και βασικό περιβάλλον [14].

### **Μαννάνες**

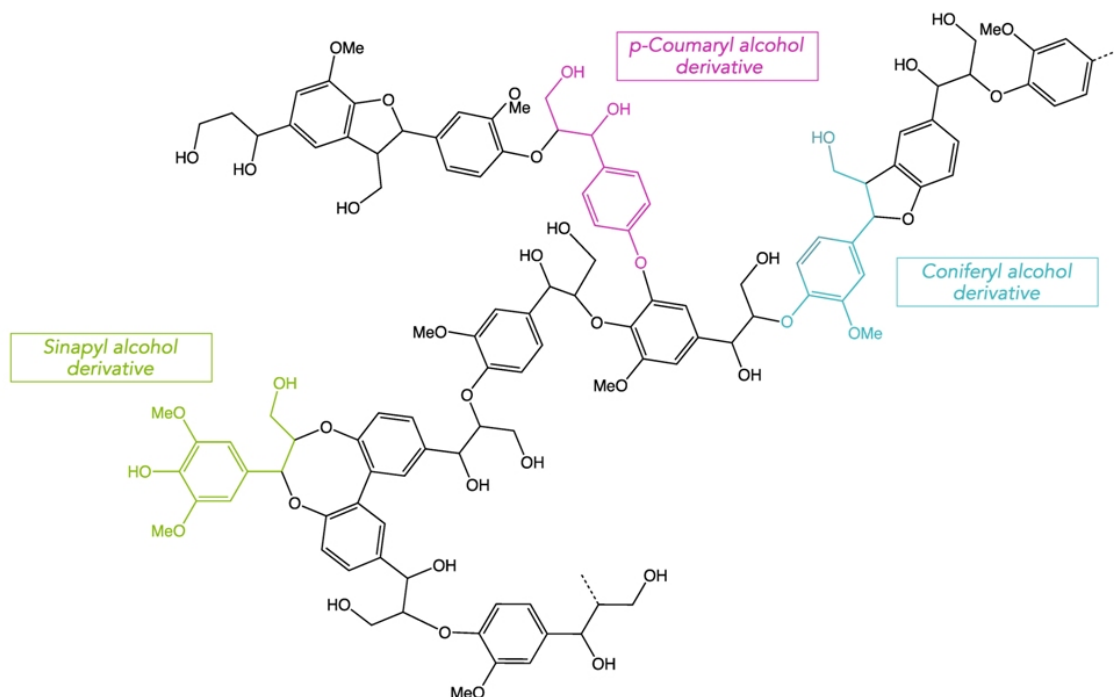
Η ημικυτταρίνη αποτελείται κυρίως από μαννάνες. Αυτές περιλαμβάνουν τη μαννάνη, τη γαλακτομαννάνη, τη γλυκομαννάνη μεταξύ άλλων. Οι μαννάνες αποτελούνται από υπολείμματα μαννόζης συνδεδεμένα με  $\beta$ -1,4 δεσμούς, ενώ οι γαλακτομαννάνες αποτελούνται από μόρια γαλακτόζης συνδεδεμένα με  $\beta$ -1,6 δεσμούς. Η κύρια αλυσίδα της γλυκομαννάνης συντίθεται από μόρια γλυκόζης και μαννάνης συνδεδεμένα με  $\beta$ -1,4 δεσμούς σε αναλογία 1:3, και το υπόλειμμα γαλακτόζης ως διακλαδισμένη αλυσίδα. Η εκχύλισή τους απαιτεί ισχυρά όξινο περιβάλλον [14]. Το γλυκουρονικό οξύ, που είναι κυρίαρχο στο κυτταρικό τοίχωμα, είναι υπολείμματα μαννόζης και γλυκορονικού οξέος συνδεδεμένα με  $\beta$ -1,4 και  $\beta$ -1,2 δεσμούς στην κύρια αλυσίδα αντίστοιχα [1,11].

### **Γαλακτάνη και αραβινογαλακτάνη**

Οι γαλακτάνες αποτελούνται από υπολείμματα γαλακτόζης συνδεδεμένα με  $\beta$ -(1,4) ή  $\beta$ -(1,3) δεσμούς με υπολείμματα γαλακτόζης, ως παράπλευρη αλυσίδα, να είναι προσαρτημένα στο O-6. Η αραβινογαλακτάνη είναι ένας πολυσακχαρίτης, που ο σκελετός της αποτελείται από γαλακτάνη με παράπλευρες αλυσίδες που περιέχουν μόρια γλυκόζης και αραβινόζης. Η γαλακτόζη και η αραβινόζη συνυπάρχουν σε αναλογία 6:1 [1,11].

### **Λιγνίνη**

Η λιγνίνη εμπεριέχεται και αυτή στα φυτικά κυτταρικά τοιχώματα. Ειδικότερα, μεγάλη συγκέντρωση εμφανίζεται στη μεσοκυττάρια στρώση και στο πρωτογενές τοίχωμα [16]. Λειτουργεί ως συνδετικό και ενισχυτικό μέσο που «πακετάρει» τις ίνες προκειμένου το φυτό να γίνει πιο συμπαγές και άκαμπτο και να βελτιωθεί η μηχανική αντοχή του. Η λιγνίνη, επίσης, επικαλύπτει τις ίνες, για αυτό προκειμένου να διαχωρισθεί η κυτταρίνη από φυτικά υλικά, η αποδόμηση της λιγνίνης είναι αναγκαία. Το περιεχόμενο σε λιγνίνη ποικίλλει ανάλογα με το φυτικό είδος (25-30% έως 50% για σκληρή ξυλεία) και την ηλικία του. Η στοιχειακή της κατά βάρος σύσταση είναι 61-65% άνθρακας, 5-6% υδρογόνο με το υπόλοιπο να θεωρείται οξυγόνο [1].



**Σχήμα 1.6** Η δομή της λιγνίνης [1]

Ο όρος λιγνίνη υποδηλώνει ένα πολύπλοκο άμορφο αρωματικό πολυμερές με ένα τρισδιάστατο δίκτυο, που αποτελείται από μόρια φαινυλοπροπανίου, που συνδέονται με αιθερικούς δεσμούς, δεσμούς άνθρακα-άνθρακα (C-C) και ομοιοπολικούς δεσμούς [1,10]. Η λιγνίνη φαίνεται να σχηματίζεται με ενζυμικό πολυμερισμό της κωνιφερυλικής αλκοόλης (G-μονάδα), συναυλικής αλκοόλης (S-μονάδα) και κουμαρυλικής αλκοόλης (H-μονάδα) [16,17].

Επιπλέον, στη δομή της λιγνίνης υπάρχουν πολλά πολικά μόρια, δηλαδή υδροξυλομάδες που επιτρέπουν τον σχηματισμό ισχυρών ενδομοριακών και διαμοριακών δεσμών υδρογόνου. Αυτά καθιστούν την λιγνίνη αδιάλυτη στους περισσότερους διαλύτες, ακόμη και στο ισχυρό θειικό οξύ, με εξαίρεση τα αλκαλικά διαλύματα. Συγκεκριμένα, η υψηλού μοριακού βάρους λιγνίνη είναι αδιάλυτη σε οξέα, ενώ η χαμηλού μοριακού βάρους λιγνίνη θεωρείται διαλυτή σε οξέα. Μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης η λιγνίνη διαχωρίζεται σε διαλυτή και αδιάλυτη, με τη δεύτερη να σχηματίζει ίζημα [1,10]. Όσον αφορά την θερμική της σταθερότητα, αυτή ποικίλλει καθώς η λιγνίνη αποτελείται από πολλές οξυγονούχες ομάδες με αποτέλεσμα η διάσπαση των αντίστοιχων δεσμών συμβαίνει σε διαφορετικά θερμοκρασιακά εύρη [2].

Ο ρόλος της λιγνίνης στην μεταφορά νερού, στη μηχανική στήριξη και στην βιοάμυνα για την ανάπτυξη των φυτών είναι γνωστός. Η λιγνίνη είναι υπεύθυνη για την

υδροφοβικότητα, που εξυπηρετεί την μεταφορά του νερού [12]. Η λιγνοποίηση προσφέρει την απαραίτητη μηχανική αντοχή που στηρίζει τα φυτά και την ικανότητα να αντέχουν σε ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες. Αποτελεί επίσης φυσικό και χημικό εμπόδιο ενάντια στην διείσδυση παρασίτων και παθογόνων μικροοργανισμών, στην μικροβιακή αποσύνθεση των κυτταρινικών ινών, στο οξειδωτικό στρες και στην υδρόλυση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης. Η λιγνίνη εμφανίζει υψηλή αντίσταση στη φυσική αποδόμηση και τη βιολογική πέψη σε αντίθεση με άλλα βιομόρια. Η υψηλή περιεκτικότητα σε λιγνίνη συμβάλλει στην σχετικά υψηλή θερμιδική αξία της βιομάζας, καθώς η λιγνίνη έχει περίπου 30% υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη [10,14].

### **Δευτερεύοντα οργανικά συστατικά – Εκχυλίσματα**

Μελέτες έχουν δείξει ότι διαφορετικά υποστρώματα βιομάζας μπορούν να περιέχουν σημαντικές ποσότητες δευτερευόντων οργανικών συστατικών, που μπορούν να επηρεάσουν τις μεθόδους επεξεργασίες. Συγκεκριμένα, τα εκχυλίσματα είναι συστατικά που διαχωρίζονται από τη βιομάζα με πολικούς και μη πολικούς διαλύτες, όπως το νερό, την αιθανόλη, το τολουένιο και μείγματα αυτών. Τα συστατικά αυτά περιλαμβάνουν κυρίως σακχαρίτες, πρωτεΐνες, έλαια, αρωματικά, λιπίδια, λίπη, φαινόλες, σε μικρότερο ποσοστό χλωροφύλλη, ρητίνες, τερπένια, τερπενοειδή, ακετύλια, οργανικά και ουρανικά οξέα, στερόλες και γλυκοζίτες [1,8,10]. Ο τύπος, η σύσταση και η ποσότητα των εκχυλισμάτων εξαρτάται από το είδος της βιομάζας και τους διαλύτες, όπως και το χρόνο εκχύλισης στις μεθόδους που χρησιμοποιούνται. Πειραματικές μελέτες δείχνουν πως η εκχύλιση με νερό και αιθανόλη μπορεί να απομακρύνει περίπου το 90% των εκχυλισμάτων, γεγονός που συμβάλλει στην μείωση της τέφρας, της αδιάλυτης λιγνίνης σε οξέα και των διαλυτών σακχάρων [10]. Παρακάτω γίνεται μικρή αναφορά σε δύο σημαντικά εκχυλίσματα, την πηκτίνη και το άμυλο.

### **Πηκτίνη**

Η πηκτίνη σχετίζεται με την φυτική ανάπτυξη, τη μορφογένεση, την άμυνα, την κυτταρική πρόσφυση, τη δομή και το πορώδες του τοιχώματος, την κυτταρική επικοινωνία, τη κυτταρική διαστολή και τη σύνδεση των ιόντων. Αποτελεί την πιο σύνθετη δομή πολυσακχαριτών στη φύση, ενώ συμμετέχει κατά σημαντικό ποσοστό στη σύσταση του πρωτογενούς τοιχώματος όλων των φυτικών κυττάρων [7,10].

### **Άμυλο**

Το άμυλο αποτελεί το βασικό απόθεμα υδαταθράκων σε βολβούς και σπόρους. Βρίσκεται σε μορφή κόκκων, οι οποίοι ανάλογα με την προέλευσή τους διαφέρουν ως προς το μέγεθος και τη μορφή. Η δομή του κόκκου είναι ψευδοκρυσταλλική, δεν υπάρχει δηλαδή

μια σαφής επαναλαμβανόμενη συμμετρία, αλλά εμφανίζει περισσότερο τη μορφή ενός θυσάνου από στενά «πλεγμένους» έλικες αμυλόξης και μόρια αμυλοπηκτικής με ένα κεντρικό σημείο έναρξης [18]. Στη φύση, το άμυλο υπάρχει σε δύο μορφές: περίπου 25-27% ως αμυλόξη, η οποία είναι διαλυτή σε θερμό νερό και περίπου 73-75% ως αμυλοπηκτική, που είναι αδιάλυτη στο νερό. Ο εμπειρικός τύπος του αμύλου είναι  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , όπου ο αριθμός n λαμβάνει τιμές από εκατοντάδες μέχρι μερικές χιλιάδες [1].

### **Αμυλόξη**

Τα μόρια αμυλόξης είναι μονές, μη διακλαδισμένες αλυσίδες με 350-1000 μόρια α-(1,4)-D-γλυκόζης, τα οποία λαμβάνουν μια ελικοειδή μορφή. Η αμυλόξη συναντάται σε τρεις διαφορετικούς τύπους, Α, Β και V. Οι Α και Β αφορούν άκαμπτες, δεξιόστροφες έλικες με έξι μόρια γλυκόζης σε κάθε στροφή, ενώ διαφέρουν στον τρόπο πακεταρίσματος των ελίκων. Η V μορφή παράγεται από διαδικασία συγκρυστάλλωσης [1,18]. Οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ ευθυγραμμισμένων αλυσίδων προκαλεί παλινδρόμηση και ελευθέρωση νερού, επιτρέποντας στις αλυσίδες να σχηματίσουν δίκλωνες υδροφοβικές δομές που εμφανίζουν αντοχή στις αμυλάσες. Αυτός είναι ο λόγος γιατί η αμυλόξη προσδίδει αντοχή στο άμυλο [1].

### **Αμυλοπηκτική**

Ως το βασικό συστατικό του αμύλου, η αμυλοπηκτική αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα μόρια στη φύση. Είναι διακλαδισμένη άλυσος με πλευρικές αλύσους 20-30 γλυκοζών και με μεγάλο μοριακό βάρος. Έχει α-(1,4) δεσμούς, ενώ οι διακλαδώσεις συνδέονται με α-(1,6) δεσμούς. Βρίσκεται κυρίως στο εξωτερικό του κόκκου του αμύλου [18]. Η αμυλοπηκτική αποτελείται από τρεις διαφορετικούς τύπους αλυσίδων: έναν μεγαλύτερο αριθμό «εξωτερικών» μη διακλαδισμένων αλυσίδων (Α-αλυσίδες) από εσωτερικές διακλαδισμένες αλυσίδες (Β-αλυσίδες). Η τρίτη αλυσίδα (C-αλυσίδα) είναι η μόνη που περιέχει μία αναγωγική ομάδα [1].

### **Ανόργανη ύλη**

Γενικά, η βιομάζα περιέχει και ανόργανες ουσίες (τέφρα) σε ίχνη, που είναι αναγκαίες για τα φυτικά κύτταρα, ενώ η ποσότητά τους ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο της πρώτης ύλης. Τα πιο συχνά στοιχεία είναι μέταλλα, όπως το ασβέστιο, το νάτριο, το κάλιο, το μαγνήσιο, ο φωσφόρος, το πυρίτιο, το αργίλιο και ο σίδηρος. Αυτά συνήθως απορροφώνται από το έδαφος και ως ιόντα κατανέμονται στα διάφορα μέρη του φυτού. Εκτός από τα διάφορα είδη κρυσταλλικών μετάλλων, η ανόργανη ύλη σε ποσοστό 7% ξηρού βάρους περιέχει άμορφες φάσεις φυσικής προέλευσης. Τα πιο συνήθη στερεά υπολείμματα στη βιομάζα είναι υδατοδιαλυτά κατάλοιπα, όπως χλωρικές,θειϊκές, οξαλικές, νιτρικές και



ανθρακικές ενώσεις, καθώς και οργανικά και ανόργανα άμορφα υλικά. Κατά τη ξήρανση στους 105 °C και τη θέρμανση σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, στοιχεία όπως ο άνθρακας, το υδρογόνο, το οξυγόνο, το άζωτο και το θείο εξατμίζονται λόγω των χημικών χαρακτηριστικών τους, ενώ η εναπομένουσα τέφρα περιέχει μεταλλικά στοιχεία με την μορφή οξειδίων [1,7].

### Ρευστή ύλη

Η ρευστή ύλη είναι ένα υδατικό διάλυμα της βιομάζας, που περιέχει διάφορα κατιόντα και ανιόντα. Η περιεχόμενη υγρασία αποτελεί το 10-60%, αλλά σε μερική είδη μπορεί να φτάσει ακόμα και το 90%.

Η σύσταση αυτής της ύλης εξαρτάται από την αρχική σύσταση της βιομάζας και οι εκτιμώμενες ποσοστιαίες τιμές σχετίζονται με το περιεχόμενο νερό στα ζωντανά κύτταρα. Γρήγορα αναπτυσσόμενες καλλιέργειες, για παράδειγμα, χαρακτηρίζονται από υψηλή υγρασία και περιέχουν στοιχεία που σχετίζονται με τη φυτική φυσιολογία, δηλαδή νάτριο, ασβέστιο, κάλιο, μαγνήσιο, άζωτο, φωσφόρο, χλώριο και θείο [1,10].

**Πίνακας 1.1** Ειδή βιομάζας και η περιεκτικότητά τους σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη, εκχυλίσματα και τέφρα [19]

Υλικό	Κυτταρίνη (%)	Ημικυτταρίνη (%)	Λιγνίνη (%)	Εκχυλίσματα (%)	Τέφρα (%)
Άλγη	20-40	20-50	-	-	-
Βαμβάκι	80-95	5-20	-	-	-
Γρασίδι	25-40	25-50	10-30		
Σκληρή Ξυλεία	45±2	30±5	20±4	0,6±0,2	5±3
Φλοιός	22-40	20-38	30-55	0,6±0,2	6±2
Μαλακή Ξυλεία	42±2	27±2	28±3	0,5±0,1	3±2
Φλοιός	18-38	15-33	30-60	0,8±0,2	-
Βλαστός	39-47	26-31	3-5	12-16	-
Καλαμποκιού					
Άχυρο Σίτου	37-41	27-32	13-15	11-14	-
Άχυρο Κριθαριού	31-45	27-38	14-19	2-7	-
Υπόλειμμα	32-48	19-24	23-32	1,5-5	-
Ζαχαροκάλαμου					
Μίσχος Ρυζιού	28-36	23-28	12-14	14-20	-

Στον Πίνακα 1.1 αναφέρονται ορισμένοι τύποι βιομάζας σε συνδυασμό με το περιεχόμενο τους σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη, εκχυλίσματα και τέφρα.

### 1.1.3. Δυναμικό της βιομάζας

Η συνολική βιομάζα σε παγκόσμιο επίπεδο που προέρχεται από τον τομέα της γεωργίας και της ξυλείας εκτιμάται στους 1,1 δις τόνους σε ξηρή βάση ετησίως σε ποσοστό 61% και 39% αντιστοίχως. Για τον πρώτο τομέα, οι γεωργικές καλλιέργειες είναι υπεύθυνες για το 47% και τα υπολείμματα που έχουν συλλεχθεί πάνω από το έδαφος για το 14%. Τα συλλεγμένα υπολείμματα διακρίνονται σε απόθεμα βόσκησης και καμένη βιομάζα. Περίπου το 50% της συνολικής βιομάζας που συλλέγεται πάνω από το έδαφος (2 δις τόνοι) παραμένει στο χώμα για τη διαχείριση του εδαφικού άνθρακα [20]. Σε παγκόσμιο επίπεδο, η ετήσια παραγωγή ξύλου εκτιμάται στα 3,7 δις  $m^3$  σε 10 τρις  $m^3$  δασώδους περιοχής [21]. Όσον αφορά την παγκόσμια παραγωγή δασικής βιομάζας, τα καυσόξυλα αποτελούν το 23%, η πρωτογενής ξυλώδης βιομάζας που προέρχεται από τη βιομηχανία ξυλείας αποτελεί το 8%, ενώ σε ίδιο ποσοστό βρίσκονται και οι όποιες απώλειες [20]. Η ετήσια παραγωγή της υπολογίζεται ότι είναι 357-551 εκατομμύρια τόνους σε ξηρή βάση [21].

Στα πλαίσια της Ευρωπαϊκής Ένωσης, το 2015, η συνολική βιομάζα στην ΕΕ υπολογίζεται στους 1,2 δις τόνους σε ξηρή βάση, που αποτελεί περίπου το 9% της παγκόσμιας παραγωγής βιομάζας [20,22]. Σύμφωνα με έκθεση του 2018 του Κοινού Κέντρου Ερευνών της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, η ετήσια παραγωγή γεωργικής βιομάζας για τα έτη 2006-2015 ανέρχεται κατά μέσο όρο στους 956 εκατομμύρια τόνους σε ξηρή βάση. Η τιμή αυτή περιλαμβάνει προϊόντα πρωτογενούς παραγωγής (σπόρους, φρούτα, βολβούς) και υπολείμματα καλλιεργειών σε ποσοστά 54% και 46% αντίστοιχα. Υπολείμματα από δημητριακά συμπεριλαμβανομένου του σίτου (145 εκατομμύρια τόνους ετησίως), αραβοσίτου (80 εκατομμύρια τόνους), κανόλα ( 54 εκατομμύρια τόνους) και κριθαριού (50 εκατομμύρια τόνους) συμβάλλουν κατά 74% στην συνολική παραγωγή υπολειμματικής βιομάζας [21].

Σύμφωνα με πιο πρόσφατα ευρωπαϊκά δεδομένα, το 67% προέρχεται από την γεωργικά και 33% από τα δασικά υπολείμματα. Το 2017 η γεωργική βιομάζα υπολογίζεται περίπου στους 927 εκατομμύρια τόνους σε ισοδύναμο ξηρής φυτικής βιομάζας. Η βιομάζα προέρχεται από συλλεγμένες καλλιέργειες (47%, 568 εκατομμύρια τόνους ξηρής βιομάζας), υπολείμματα αυτών (9%, 116 εκατομμύρια τόνοι), αποθέματα βόσκησης και εισαγόμενα γεωργικά προϊόντα (11%, 108 εκατομμύρια τόνους). Σχεδόν το 50% του ξηρού περιεχομένου των καλλιεργειών που παρήχθησαν στην ΕΕ το 2017 ήταν δημητριακά, και

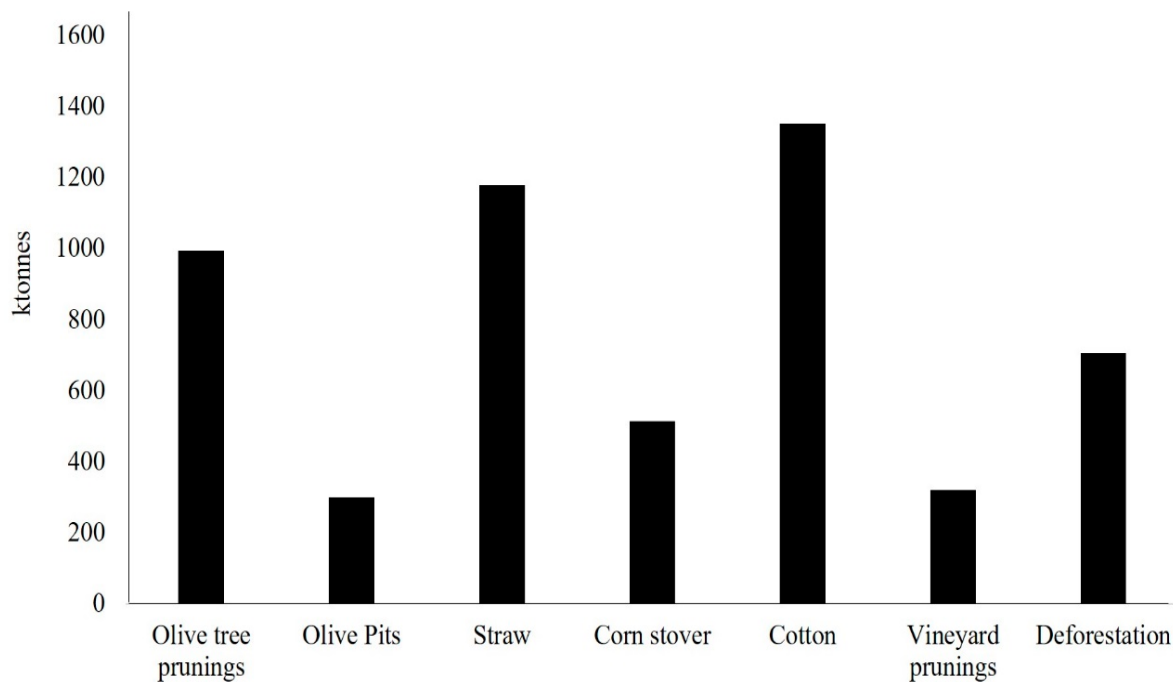
μόνο οι κτηνοτροφικές καλλιέργειες (27%) και οι καλλιέργειες ελαιούχων σπόρων (11%) ξεπερνούσαν το 10% του συνόλου των καλλιεργειών [20,22].

Το 2015 στις ευρωπαϊκές χώρες η δασική βιομάζα εκτιμήθηκε στους 370 εκατομμύρια τόνους ξηρής βάσης. Αυτή περιλαμβάνει πρωτογενείς και δευτερογενείς πηγές ξυλώδους βιομάζας. Οι πρώτες είναι η ξυλεία που αφαιρείται από τα δάση και άλλες ξυλώδεις περιοχές και εκτιμήθηκε στους 240 εκατομμύρια τόνους σε ξηρή βάση (ποσοστό 22% από το 33% που αφορά τα δασικά υπολείμματα). Οι δευτερογενείς προκύπτουν από επεξεργασία της πρωτογενούς σε τουλάχιστον μία βιομηχανία, δηλαδή περιλαμβάνει στερεά υπολείμματα, όπως θρύμματα και σωματίδια, άλλα υπολείμματα, όπως μαύρη αλυσίδα, φλοιούς και ξυλεία μετά την κατανάλωση (ποσοστό 11%). Το ποσοστό της ετήσιας υλοτομίας στην ΕΕ επί της καθαρής ετήσιας αύξησης της διαθέσιμης ξυλείας ήταν 78,5%. Οι εισαγωγές παραπροϊόντων ήταν 10 εκατομμύρια τόνοι ξηρής βάσης, ενώ οι εισαγωγές για την πρωτογενή ξυλώδη βιομάζα και του ξυλοπολτού ήταν 8,2 και 5,6 εκατομμύρια τόνοι σε ξηρή βάση [20,22].

Σχετικά με την αλιεία και τις υδατοκαλλιέργειες, η βιομάζα αυτή δε ξεπερνά τους 2 εκατομμύρια τόνους ξηρής βάσης ετησίως. Σύμφωνα με δεδομένα του 2011, η μεγαλύτερη πηγή είναι τα εισαγόμενα ψάρια και θαλασσινά (34%, 6,1 εκατομμύρια τόνοι) και ακολουθούν τα αλιευμένα ψάρια (33%, 5,2 εκατομμύρια τόνοι) και οι υδατοκαλλιέργειες (7%, 1,3 εκατομμύρια τόνοι). Το 14% αυτού του τύπου βιομάζας είναι άγνωστης προέλευσης [20,22].

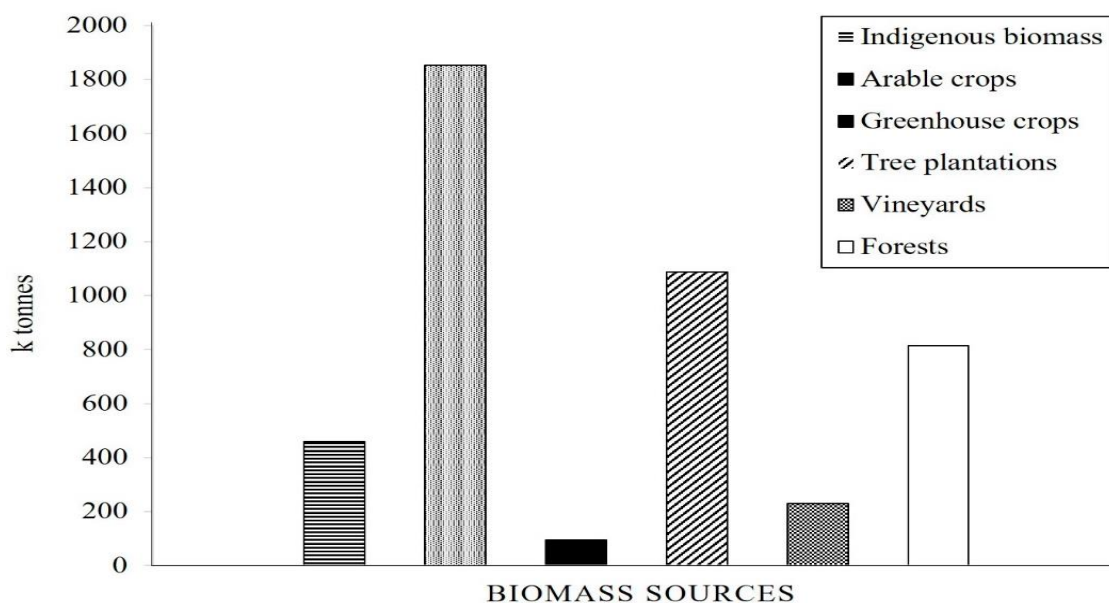
#### **1.1.4. Σύσταση και δυναμικό βιομάζας στην Ελλάδα**

Σύμφωνα με εκτιμήσεις του έτους 2007 του Υπουργείου Ανάπτυξης, η συνολική διαθέσιμη βιομάζα στην Ελλάδα είναι περίπου 7.500.000 τόνοι υπολειμμάτων γεωργικών καλλιεργειών και 2.700.000 τόνοι δασικών υπολειμμάτων υλοτομίας ετησίως. Η κατανομή της ετήσιας παραγωγής βιομάζας ανά είδος γεωργικών αποβλήτων (κλαδοδέματα ελιάς, ελαιοπυρήνες, άχυρα, υπολείμματα αραβοσίτου, στελέχη βαμβακιού, κλαδοδέματα αμπελιών και κλαδοδέματα δένδρων) φαίνεται στο Σχήμα 1.7.

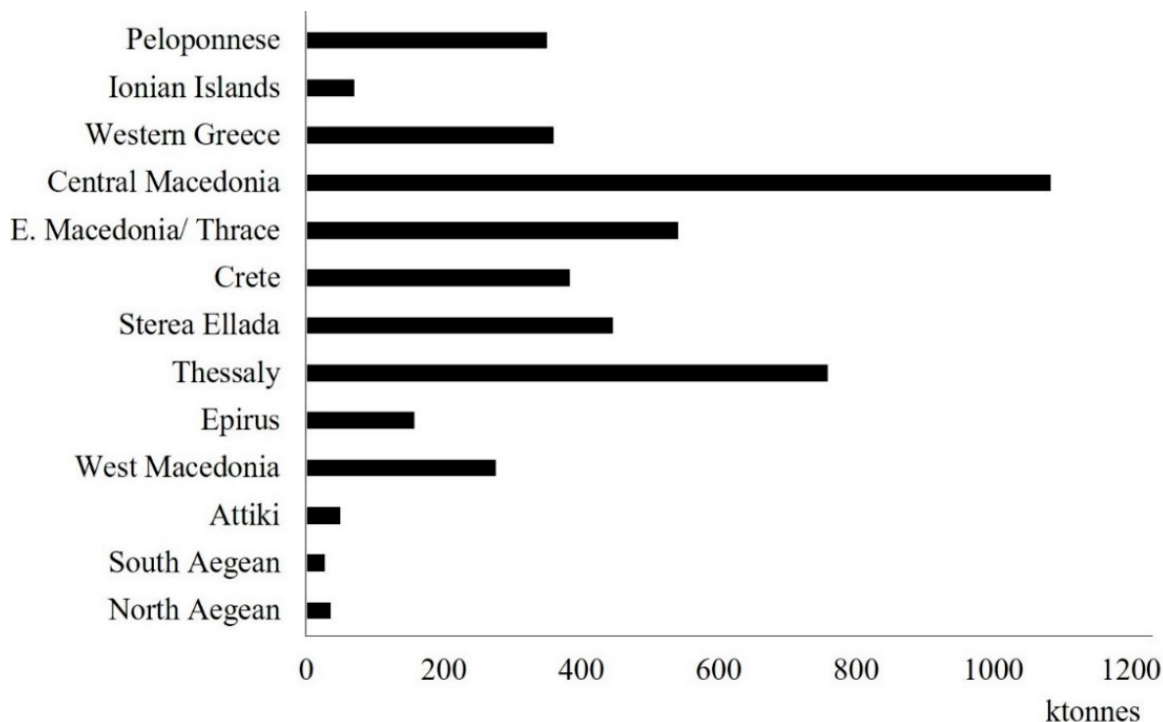


**Σχήμα 1.7** Κατανομή της ετήσιας παραγωγής βιομάζας, σε τόνους, ανά κατηγορία γεωργικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα [5]

Στο Σχήμα 1.8 παρουσιάζονται οι ετήσιες ποσότητες βιομάζας ανά πηγή στην ελληνική επικράτεια. Οι αροτραίες καλλιέργειες και οι φυτείες δέντρων βρίσκονται στις πρώτες θέσεις. Η ποσότητα της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας (φυτείες δένδρων, κλαδοδέματα αμπελιών και δάση) εκτιμάται περίπου στους 2.132.286 τόνους ετησίως. Στο Σχήμα 1.8 παρουσιάζεται το δυναμικό της ξυλώδους βιομάζας ανά διοικητική περιφέρεια [5].

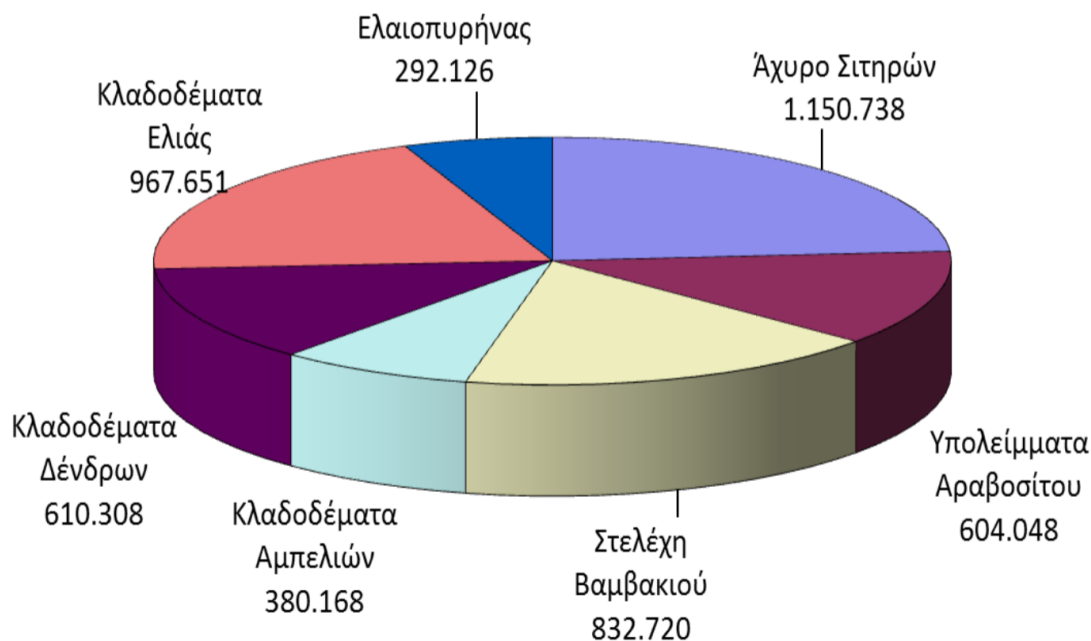


**Σχήμα 1.8** Ετήσιες ποσότητες βιομάζας ανά πηγή στην Ελλάδα [5]



**Σχήμα 1.9** Δυναμικό της ξυλώδους βιομάζας στην Ελλάδα ανά Περιφέρεια [5]

Σύμφωνα με παρουσίαση του ΚΑΠΕ του 2011, το τεχνικά διαθέσιμο δυναμικό των γεωργικών υπολειμμάτων είναι 4,9 εκατομμύρια τόνους ξηρής ουσίας ετησίως, με την κατανομή να φαίνεται στον Σχήμα 1.10. Το τεχνικά διαθέσιμο δυναμικό των καυσόξυλων και των κτηνοτροφικών αποβλήτων είναι 410000 τόνοι ξηρής ουσίας και 17 εκατομμύρια τόνους ετησίως [23].



**Σχήμα 1.10** Τεχνικά διαθέσιμο δυναμικό γεωργικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα [23]

Στο Φύλλο της Εφημερίδας της Κυβερνήσεως που αφορά το Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης Αποβλήτων που δημοσιεύτηκε στις 29 Σεπτεμβρίου του 2020 αναφέρεται πως για το έτος 2018 η παραγόμενη ποσότητα βιοαποβλήτων αστικού τύπου ήταν 2.447.047 τόνοι και τα βιομηχανικά μη επικίνδυνα απόβλητα (μέρος αυτών θεωρείται βιομάζα) 7.469.790 τόνοι. Τα γεωργοκτηνοτροφικά απόβλητα και συγκεκριμένα τα υπολείμματα καλλιεργειών, τα αποσυρόμενα φρούτα και λαχανικά και τα απόβλητα κτηνοτροφικής εκμετάλλευσης ήταν για το ίδιο έτος 2.297.336, 129.138 και 10.033.312 τόνους αντίστοιχα [24].

## **1.2. Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας**

### **1.2.1. Εισαγωγή**

Η βιομάζα αποτελεί μια Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργειας, η οποία ήδη από την αρχαιότητα αξιοποιούνταν για απλή, βέβαια, οικιακή χρήση. Σήμερα, ο ρόλος της βιομάζας όσον αφορά την ενεργειακή κατανάλωση έχει διευρυνθεί [25]. Συγκεκριμένα θεωρείται υποσχόμενη και βιώσιμη λύση για τα μείζονα περιβαλλοντικά ζητήματα, ενώ μπορεί να αποτελέσει και οδηγό οικονομικής ανάπτυξης για ανεπτυγμένες και μη χώρες λόγω της ευελιξίας της και της ικανότητάς της να ενσωματωθεί σε ένα εύρος ενεργειακών συστημάτων [25,26].

Με τον όρο βιοενέργεια χαρακτηρίζεται η ενέργεια που παράγεται από τη βιομάζα και έχει δεσμευτεί από τον ήλιο μέσω της φυσικής διαδικασίας της φωτοσύνθεσης. Θεωρείται χαμηλή σε άνθρακα, καθώς κατά την ανάπτυξη του φυτού δεσμεύεται διοξείδιο του άνθρακα στην οργανική ύλη, το οποίο κατά τη διάρκεια της καύσης αποδεσμεύεται ξανά στην ατμόσφαιρα [26]. Εκτός από τις μειωμένες εκπομπές ρύπων, η βιοενέργεια συμβάλλει στην βελτίωση της ενεργειακής ασφάλειας και του εμπορικού ισοζυγίου, καθώς τα εισαγόμενα ορυκτά καύσιμα αντικαθίστανται από εγχώρια βιομάζα, γεγονός που με τη σειρά του παρέχει τη δυνατότητα οικονομικής και κοινωνικής ανάπτυξης αγροτικών κοινοτήτων. Επιπλέον, αποτελεί τρόπο διαχείρισης υπολειμμάτων και αποβλήτων αμβλύνοντας το πρόβλημα της απόθεσής τους και κάνοντας καλύτερη χρήση των πρώτων υλών [27]. Όσο η χρησιμοποιούμενη ποσότητα της βιομάζας είναι ίση ή μικρότερη από αυτή που επαναπαύσσεται, τότε θεωρείται ανανεώσιμη επ' αόριστον. Η βιοενέργεια λαμβάνεται στις εξής μορφές: ηλεκτρισμό, θέρμανση-ψύξη και στερεά, υγρά και αέρια καύσιμα, τα οποία έχουν βιομηχανικές, αστικές και εμπορικές εφαρμογές [25].

Η βιο-ισχύς είναι ο ηλεκτρισμός που παράγεται από την καύση αποκλειστικά της βιομάζας ή αυτής σε συνδυασμό με άνθρακα, φυσικό αέριο ή άλλα καύσιμα, κάτι για το οποίο χρησιμοποιείται ο όρος μεικτή καύση (co-firing). Οι περισσότερες μονάδες βιο-ισχύος είναι συστήματα απευθείας καύσης όπου το καύσιμο καίγεται σε λέβητα προς παραγωγή

ατμού υψηλής πίεσης, ο οποίος διέρχεται από στροβίλους που είναι συνδεδεμένοι με γεννήτριες [25].

Τα βιοκαύσιμα μπορεί να είναι σε στερεή, υγρή ή αέρια φάση. Τα στερεά καύσιμα, συνήθως, χρησιμοποιούνται για την θέρμανση χώρων μέσω καύσης, ενώ τα υγρά και τα αέρια στον τομέα των μεταφορών και τις βιομηχανικές διεργασίες. Τα υγρά και τα αέρια καύσιμα παράγονται μέσω της ζύμωσης, της αεριοποίησης, της πυρόλυσης και της φρύξης [25]. Τα βιοκαύσιμα διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες ανάλογα με τη φύση της βιομάζας που χρησιμοποιείται για την παραγωγή. Συγκεκριμένα, τα πρώτης γενιάς βιοκαύσιμα, που έχουν ήδη εμπορική χρήση, παράγονται από πρώτες ύλες που σχετίζονται με την βιομηχανία τροφίμων, με τα σημαντικότερα παραδείγματα να είναι η βιοαιθανόλη από σακχαροκάλαμο και αμυλούχες καλλιέργειες, το βιοντίζελ από έλαια και βιοαέριο από άμυλο. Το γεγονός ότι η παραγωγή αυτών των βιοκαυσίμων έρχεται σε ανταγωνισμό με τις γεωργικές καλλιέργειες που προορίζονται για βρώση, οδήγησε στην ανάδειξη των βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς, που προέρχονται από καλλιέργειες μη εδωδιμων φυτών ή το βρώσιμο μέρος των καλλιεργειών των ειδών διατροφής, δηλαδή από γεωργικά, δασικά και βιομηχανικά απόβλητα και υπολείμματα, καθώς και από ενεργειακές καλλιέργειες. Τα βιοκαύσιμα τρίτης γενιάς που χρησιμοποιούν υδάτινους μικροοργανισμούς, όπως άλγες για παραγωγή βιοντίζελ και υδρογόνου, αναδείχθηκαν ως μία λύση για την μείωση της εδαφικής χρήσης. Τέλος τα βιοκαύσιμα τέταρτης γενιάς βρίσκονται ακόμα στο πρώιμο στάδιο της έρευνας, αλλά στοχεύουν στην μειωμένη εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα κατά την μετατροπή της βιομάζας από αυτή που χρειάστηκε για την ανάπτυξή της [28].

Η θέρμανση και η ψύξη μπορούν να προκύψουν από τον ατμό και την περισσευούμενη θερμότητα που προέρχονται από μονάδες παραγωγής βιοισχύος και βιοκαυσίμων. Ο συνδυασμός παραγωγής θερμότητας και ισχύος, γνωστός ως συμπαραγωγή, είναι η ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας από μία καύσιμη ύλη, συμπεριλαμβανομένου της βιομάζας [25].

Σε παγκόσμιο επίπεδο, η βιοενέργεια αποτελεί την πιο σημαντική ανανεώσιμη μορφή ενέργειας. Σύμφωνα με στατιστικά δεδομένα του Διεθνούς Συνδέσμου Βιοενέργειας για το έτος 2017, η βιοενέργεια αντιστοιχούσε στο 70% της ανανεώσιμης ενέργειας που καταναλώθηκε. Η συνεισφορά της μειώνεται με ένα μικρό ποσοστό (περίπου 0.5% - 1%) ετησίως κυρίως λόγω της μειωμένης χρήσης των παραδοσιακών πηγών βιομάζας. Σχετικά με την ηλεκτρική ενέργεια, οι ανανεώσιμες πηγές ευθύνονταν για το 25% του παραγομένου ηλεκτρισμού παγκοσμίως, με τον βιοηλεκτρισμό να αποτελεί την τρίτη μεγαλύτερη πηγή μετά την υδροηλεκτρική και την αιολική ενέργεια. Ειδικότερα παρήχθησαν 596 TWh

βιοισχύος παγκοσμίως με παρατηρούμενη αύξηση 4% σε σχέση με την προηγούμενη χρονιά. Η παραγωγή θερμότητας αντιστοιχεί στο 96% της ανανεώσιμης θέρμανσης παγκοσμίως. Το 2017, 1.08 EJ βιοθερμότητας παράχθηκαν παγκοσμίως, με την αύξηση από την προηγούμενη χρονιά να είναι περίπου 0.03 EJ. Το μερίδιο των βιοκαυσίμων στο τομέα των μεταφορών το 2017 ήταν περίπου 3%, με συνολική συνεισφορά ίση με 3.5 EJ. Συγκεκριμένα παράχθηκαν 138 δισεκατομμύρια λίτρα βιοκαυσίμων (βιοαιθανόλη, βιοντίζελ, HVO (Hydrogenated Vegetable Oil), κλπ). Συνολικά το 2017 αξιοποιήθηκαν 55.6EJ βιομάζας για ενεργειακούς σκοπούς. Το 86% ήταν στη μορφή πρωτογενών στερεών βιοκαυσίμων όπως θρυμμάτων ξύλου, πέλλετ, καυσοξύλων για μαγείρεμα και θέρμανση, ένας τρόπος χρήσης που είναι συχνά μη αποδοτικός και μη βιώσιμος, καθώς από τη μία υπάρχει ο κίνδυνος αποψίλωσης των δασών και από την άλλη η ατελής καύση οδηγεί στην εκπομπή ρύπων και σωματιδίων με επιπτώσεις στην ποιότητα του αέρα και την ανθρώπινη υγεία. Το 7% της βιομάζας χρησιμοποιήθηκε ως υγρά βιοκαύσιμα. Το βιοαέριο, τα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα αντιστοιχούσαν στο 2-3% [29].

Η ανάπτυξη σύγχρονων συστημάτων βιοενέργειας είναι σημαντική για την παροχή βιώσιμης, χαμηλής σε άνθρακα ενέργειας ανοίγοντας το δρόμο για την επίτευξη περιβαλλοντικών στόχων [29]. Σε διάφορες χώρες οι μακροπρόθεσμοι στόχοι και οι προοπτικές της βιοενέργειας είναι αρκετά φιλόδοξες και υπολογίζονται στο 20-30% της συνολικής απαίτησης σε ενέργεια [30]. Στο πλαίσιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης που οι στόχοι για την χρήση ΑΠΕ είναι αυστηρότεροι, σύμφωνα με διάφορα σενάρια που συμπεριλήφθηκαν και αναλύθηκαν σε έκθεση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για την βιώσιμη και βέλτιστη χρήση της βιομάζας εκτιμήθηκε ότι το έτος 2030 η βιοενέργεια θα καλύπτει περίπου το 14% των συνολικών ενεργειακών αναγκών [31].

Βέβαια η παραγωγή βιοενέργειας περιλαμβάνει μια σειρά διεργασιών, με τις οποίες η ακατέργαστη βιομάζα μετατρέπεται στο τελικό ενεργειακό προϊόν. Μάλιστα οι μέθοδοι και τεχνολογίες αξιοποίησης ποικίλλουν, για να ανταποκριθούν στα ποικίλα φυσικά χαρακτηριστικά και την χημική σύσταση των διαθέσιμων πρώτων υλών, όπως και τον ενεργειακό σκοπό. Συνήθως απαιτείται και προκατεργασία πριν τις βασικές μετατροπές, με εξαίρεση την απευθείας καύση βιομάζας προς παραγωγή θερμότητας. Οι βασικές μέθοδοι ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες: τις θερμοχημικές, τις βιοχημικές και τις φυσικοχημικές [27].

### **1.2.2. Θερμοχημική μετατροπή**

Στις θερμοχημικές μεθόδους η βιομάζα υποβάλλεται σε χημική αποσύνθεση με την επιβολή υψηλής θερμοκρασίας και συχνά υψηλής πίεσης [27,28]. Σε αυτές περιλαμβάνονται

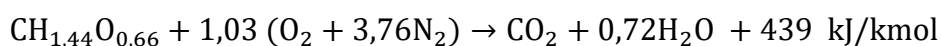


η καύση, η πυρόλυση, η αεριοποίηση και η υδροθερμική υγροποίηση [27]. Κάθε διεργασία λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένες συνθήκες οξειδωσης, θερμοκρασίας, ρυθμού θέρμανσης και χρόνου αντίδρασης για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, θερμότητας, καυσίμων ή/και χημικών [32].

### **Καύση**

Η καύση βιομάζας κυριαρχεί στην παραγωγή βιοενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο λόγω της απλότητας της διεργασίας και το γεγονός ότι είναι οικονομικά ανταγωνιστική σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα [27,32]. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή θερμότητας ή σε συνδυασμό με ατμό και άλλες τεχνολογίες είναι εφικτή η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή μηχανικού έργου [33,34]. Η καύση σχετίζεται με τον ρυθμό καύσης, την απαιτούμενη περίσσεια οξυγόνου για τέλεια καύση και τις θερμοκρασίες [35].

Η καύση, ουσιαστικά, είναι μια εξώθερμη αντίδραση των υδρογονανθράκων της βιομάζας με το οξυγόνο, που παρέχεται μέσω περίσσειας αέρα, προς παραγωγή θερμότητας, υδρατμών και διοξειδίου του άνθρακα στην περίπτωση της τέλει καύσης [28,32]. Συγκεκριμένα, ο άνθρακας μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο σε νερό [35]. Μια μέση χημική αντίδραση της καύσης της βιομάζας (μέσος μοριακός τύπος βιομάζας  $CH_{1,44}O_{0,66}$ ) είναι η ακόλουθη:



Βέβαια, μπορούν να παρατηρηθούν και άλλα προϊόντα: άκαυστοι ρύποι λόγω ατελούς καύσης, δηλαδή μη επαρκούς ποσότητας οξυγόνου, (μονοξείδιο του άνθρακα, απλούς υδρογονάνθρακες, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, πίσσα, αιθάλη, άκαυστο άνθρακα, αέριο υδρογόνο, υδροκυάνιο, αμμωνία και υποξείδιο του αζώτου), ρύπους από την πλήρη καύση (οξείδια του αζώτου, διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμούς), τέφρα και προσμείξεις λόγω της ποικιλίας της σύστασης των πρώτων υλών (σωματίδια τέφρας, όπως χλωριούχο κάλιο, διοξείδιο του θείου, υδροχλώριο, μέταλλα) [35,36]. Εξαιτίας της απελευθέρωσης αυτών των ρύπων, συχνά αποθαρρύνεται ή και απαγορεύεται η καύση βιομάζας και συνίστανται άλλες, περισσότερο φιλικές στο περιβάλλον διεργασίες με μικρότερες περιεκτικότητες βλαβερών ουσιών στα τελικά προϊόντα [32].

Η βιομάζα υποβάλλεται σε απευθείας καύση σε υψηλές θερμοκρασίες (800–1600 °C) με τη θερμοκρασία της φλόγας να υπερβαίνει τους 1650 °C εξαρτώμενη από την περιεχόμενη υγρασία, την θερμιδική αξία του καυσίμου και την αναλογία καυσίμου-αέρα [37]. Τα θερμά αέρια που παράγονται βρίσκονται σε θερμοκρασίες 800–1000°C [34].

Παράλληλα, η περίσσεια αέρα ψύχει το σύστημα, ενώ η απαίτηση σε αέρα εξαρτάται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του καυσίμου [35].

Η υγρασία που βρίσκεται στη βιομάζα απάγει μέρος της θερμότητας, με αποτέλεσμα η καταλληλότερη τροφοδοσία για την απευθείας καύση να είναι η βιομάζα που έχει υποστεί ξήρανση [28,33]. Η περιεχόμενη υγρασία ποικίλλει από 10-12% στα γεωργικά υπολείμματα έως και 50% για την ξυλώδη βιομάζα. Αν και είναι πιθανό να καεί οποιοσδήποτε τύπος βιομάζας, στην πραγματικότητα είναι εφικτό μόνο όταν η περιεχόμενη υγρασία είναι μικρότερη του 50% [34]. Σε αντίθετη περίπτωση περισσότερο κατάλληλες είναι οι βιοχημικές διεργασίες μετατροπής. Η αναλογία πτητικών ουσιών και σταθερού άνθρακα στη βιομάζα ποικίλλει με βάση την πηγή της [28]. Η καύση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάφορες κλίμακες χρησιμοποιώντας τον κατάλληλο εξοπλισμό, όπως λέβητες, φούρνους, στροβιλογεννήτριες και στροβίλους [37].

### **Πυρόλυση**

Η πυρόλυση είναι η θερμοχημική αποσύνθεση της οργανικής ύλης σε υψηλή θερμοκρασία απουσία οξυγόνου για την παραγωγή αέριων, υγρών και στερεών προϊόντων [32,38]. Ειδικότερα, τα αέρια προϊόντα είναι το μονοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο και μπορούν να χρησιμοποιηθούν μετά από κατάλληλη επεξεργασία για την θέρμανση του πυρολύτη ή για ηλεκτροπαραγωγή. Τα υγρά προϊόντα είναι νερό και βιοέλαιο, το οποίο εκτός από θέρμανση και ηλεκτροπαραγωγή μπορεί να αναβαθμιστεί σε καύσιμο μεταφοράς ή να μετατραπεί σε άλλο χημικό προϊόν [28]. Το εξανθράκωμα μπορεί να εφαρμοστεί αυτούσιο για την παραγωγή θερμότητας ή να λειτουργήσει ως εδαφοβελτιωτικό [33]. Η πυρόλυση θεωρείται αυτόνομη διεργασία ή μια πρόδρομη διεργασία της αεριοποίησης και της καύσης, καθώς ένα προϊόν της πυρόλυσης χρησιμοποιείται ως ενδιάμεσο υλικό στην παραγωγή άλλων πολύπλοκων προϊόντων [32].

Η πυρόλυση είναι μια ενδόθερμη διεργασία και διακρίνεται σε επιμέρους τύπους σύμφωνα με τις λειτουργικές συνθήκες, με σημαντικότερες την αργή πυρόλυση, την γρήγορη πυρόλυση, την flash πυρόλυση, καθεμία από τις οποίες πραγματοποιείται σε διαφορετικές θερμοκρασίες, πιέσεις και χρόνους αντιδράσεις και παράγει διαφορετικά προϊόντα [39]. Ανάλογα το μέσο όπου συμβαίνει η πυρόλυση, γίνεται και η κατηγοριοποίηση σε υδρο-πυρόλυση και υδρογονο-πυρόλυση. Επιπλέον, η φύση και η επιφάνεια της βιομάζας παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση της πυρόλυσης, με αποτέλεσμα να καθίσταται αναγκαία η προκατεργασία [28,40]. Συνοπτικά οι χαμηλότερες θερμοκρασίες επεξεργασίας και οι μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής των ατμών ευνοούν την παραγωγή εξανθρακώματος, οι υψηλές θερμοκρασίες και οι μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής των ατμών ευνοούν τα αέρια

προϊόντα, ενώ σε ήπιες θερμοκρασίες και μικρούς χρόνους παραμονής των ατμών λαμβάνεται υγρό προϊόν [28].

Στην αργή πυρόλυση παράγεται κυρίως εξανθράκωμα με αργή θέρμανση της βιομάζας σε μέτριες θερμοκρασίες και μεγάλους χρόνους παραμονής [37].

Η φρύξη είναι μια αργή πυρόλυση που πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες (230 – 300°C) απουσία οξυγόνου. Θεωρείται μια μορφή προκατεργασίας, γιατί απομακρύνει το νερό και πτητικές ουσίες από τη βιομάζα [28,39].

Η ανθρακοποίηση είναι μια αργή πυρόλυση, όπου η βιομάζα θερμαίνεται αργά σε θερμοκρασίες γύρω στους 400 °C απουσία οξυγόνου για αρκετές μέρες. Η μεγάλη διάρκεια της θέρμανσης επιτρέπει στους συμπτκνώσιμους ατμούς να μετατραπούν σε άνθρακα και μη συμπτκνώσιμα αέρια. Είναι η παλαιότερη μορφή πυρόλυσης και γενικά χρησιμοποιείται ως οικονομική εναλλακτική για την παραγωγή εξανθρακώματος [28].

Η γρήγορη πυρόλυση επιλέγεται για την παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων, όπως το βιοέλαιο (60-75% κατά βάρος), στερεού άνθρακα (15-25% κ.β.) και μη συμπτκνώσιμων αερίων (10-20% κ.β.) [39]. Πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 300-1300°C και εύρος πιέσεων από ατμοσφαιρική έως και 3 MPa με ατμό ή άλλα μη οξειδωτικά αέρα [28]. Το βιοέλαιο έχει υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο και ανακτάται από συμπτκνώσιμους ατμούς και αερόλυμα. Αποτελείται από ένα μείγμα νερού (30% κατά βάρος) και οξυγονούχων οργανικών ουσιών, όπως καρβοξυλικά οξέα, αλκοόλες, αλδεΐδες, εστέρες και σακχαρίτες μεταξύ άλλων [32,37]. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της γρήγορης πυρόλυσης είναι ότι το παραγόμενο υγρό, που παράγεται απευθείας, αποθηκεύεται και μεταφέρεται εύκολα, κάτι που το καθιστά εναλλακτικό καύσιμο [37].

Στην flash πυρόλυση η βιομάζα θερμαίνεται ταχέως σε θερμοκρασίες 600-1100 °C, υψηλότερες σε σχέση με τους άλλους τύπους πυρόλυσης, απουσία οξυγόνου. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή ακατέργαστου ελαίου, ισοδύναμο του αργού πετρελαίου, που επεξεργασμένο μπορεί να παράξει θερμότητα και ηλεκτρική ενέργεια [39]. Εν γένει, τα προϊόντα και οι αποδόσεις τους εξαρτώνται από τις υφιστάμενες συνθήκες, ενώ απαιτούνται και ειδικοί αντιδραστήρες [28,37].

### **Αεριοποίηση**

Η αεριοποίηση αποτελεί πρόσφατη μέθοδο επεξεργασίας, που θεωρείται αποδοτική και φιλική στο περιβάλλον για την παραγωγή ενέργειας [28,39]. Πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (600-1000°C) προς παραγωγή του αερίου σύνθεσης (syngas) υπό περιορισμένη παρουσία οξειδωτικών μέσων (οξυγόνο, αέρας, ατμός ή και μείγμα αυτών) [33]. Ο βασικός σκοπός της διεργασίας είναι η μεγιστοποίηση της απόδοσης των αερίων

προϊόντων και η ελαχιστοποίηση της απόδοσης του άνθρακα που δεν έχει αντιδράσει και των συμπυκνώσιμων υδρογονανθράκων. Η αεριοποίηση έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, καθώς είναι απαραίτητη για την παραγωγή υδρογόνου, θερμικής ισχύος και την σύνθεση χημικών και καυσίμων [37].

Το αέριο σύνθεσης είναι ένα μείγμα κυρίως μονοξειδίου του άνθρακα, υδρογόνου και μεθανίου σε συνδυασμό με διοξείδιο του άνθρακα και άζωτο. Μπορεί να υποστεί καύση για την παραγωγή θερμότητας ή/και ισχύος ή εναλλακτικά να αναμορφωθεί για παραγωγή υγρών καυσίμων, όπως αμμωνία και μεθανόλη, μέσω αντιδράσεων Fisher-Tropsch [28,33,35].

**Πίνακας 1.2** Βασικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην διεργασία της αεριοποίησης [39]

Αντίδραση	Θερμογόνος δύναμη
$2C + O_2 \leftrightarrow 2CO$	+246,4 kJ/mol
$C + O_2 \leftrightarrow CO_2$	+408,8kJ/mol
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	-206kJ/mol
$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$	-165kJ/mol
$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	-172kJ/mol
$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	-131kJ/mol

Η αεριοποίηση της βιομάζας πραγματοποιείται σε τέσσερα βήματα. Αρχικά απαιτείται θέρμανση και ξήρανση για την απομάκρυνση της περιεχόμενης υγρασίας με την απαιτούμενη ενέργεια να εξαρτάται από την σύσταση της βιομάζας. Υψηλότερη υγρασία έχει ως αποτέλεσμα την υψηλή συγκέντρωση  $CO_2$  και  $H_2O$  στο τελικό μείγμα, ενώ η χαμηλότερη υγρασία την υψηλότερη συγκέντρωση  $H_2$ ,  $CO$  και  $CH_4$ . Στην συνέχεια, η βιομάζα πυρολύεται στους  $300 - 500^\circ C$ , μετατρέποντας το 70-90% σε ατμούς και αέρια [32]. Ακολουθούν οι δευτερογενείς αντιδράσεις μεταξύ των στερεών προϊόντων της πυρόλυσης και των αερίων του μέσου σχηματίζοντας  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$  και  $CH_4$ . Τέλος ο άνθρακας αεροποιείται περαιτέρω υπό περιορισμένο αέρα, οξυγόνο ή αρμό για την παραγωγή αερίων καυσίμων [28]. Οι βασικές αντιδράσεις αναφέρονται στον Πίνακα 1.2.

## **Υδροθερμική Υγροποίηση**

Η υδροθερμική υγροποίηση πραγματοποιείται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (280 – 370°C και σε υψηλές πιέσεις (10 – 25MPa). Τα προϊόντα της είναι ένα βιο-έλαιο, παρόμοιο με το αργό πετρέλαιο, και παραπροϊόντα σε κάθε φάση. Αυτά θεωρούνται χημικά σταθερά, επειδή έχουν χαμηλό περιεχόμενο σε οξυγόνο. Ο βασικός στόχος της υγροποίησης είναι ότι παράγεται έλαιο με υψηλή αναλογία H/C [1]. Ακόμη, πλεονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι μπορεί να αξιοποιηθεί απευθείας η υγρή βιομάζα, αποφεύγοντας έτσι τις ενεργοβόρες και ακριβές προκατεργασίες [32].

## **Βιοχημική μετατροπή**

Οι βιοχημικές μέθοδοι είναι περισσότερο φιλικές προς το περιβάλλον σε σχέση με τις θερμοχημικές, ενώ θεωρούνται διεργασίες αντίστροφες της φωτοσύνθεσης. Σε αυτές αξιοποιούνται μικροοργανισμοί (ένζυμα και βακτήρια) για την αποσύνθεση της πρώτης ύλης και την παραγωγή υγρών και αέριων καυσίμων. Κυρίως χρησιμοποιούνται για την μετατροπή οργανικών αποβλήτων, τα οποία εμφανίζουν δυσκολίες στην επεξεργασία και το χειρισμό τους. Οι βασικότερες είναι η αναερόβια χώνευση και η ζύμωση. Μία πρόσφατη μέθοδος είναι φωτοβιολογική/φωτοχημική, η οποία απαιτεί την δράση της ηλιακής ακτινοβολίας προς παραγωγή υδρογόνου. Οι μεγάλοι χρόνοι επεξεργασίας που απαιτούνται αντισταθμίζονται με την μειωμένη ενεργειακή κατανάλωση [27,28].

## **Αναερόβια Χώνευση**

Η αναερόβια χώνευση αποτελεί την πιο γνωστή μέθοδο βιοχημικής μετατροπής και την λιγότερο ενεργοβόρα διεργασία μεταξύ των τεχνολογιών παραγωγής βιοενέργειας με μειωμένες, μάλιστα, εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου [41]. Περιγράφει μια σειρά βιολογικών αντιδράσεων σε ένα περιβάλλον με περιορισμένο οξυγόνο για την μετατροπή της οργανικής βιομάζας σε βιοαέριο [40]. Στην διεργασία συμμετέχουν διάφοροι μικροοργανισμοί και μπορεί να πραγματοποιηθεί σε πολλά περιβάλλοντα με συνηθέστερο τους χώρους υγειονομικής ταφής [42]. Η βιομάζα που χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία συνήθως είναι γεωργικά και αστικά στερεά απόβλητα, που παρουσιάζουν υψηλή περιεκτικότητα υγρασίας και τέφρας [28]. Συγκεκριμένα για την λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα η πολύπλοκη δομή της καθιστά την προκατεργασία της απαραίτητη [41].

Τα βασικά συστατικά του βιοαερίου είναι μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, κατά 65-70% και 30-35% αντίστοιχα, ενώ υπάρχουν και ίχνη άλλων αερίων όπως υδρόθειο και υδρατμοί. Το βιοαέριο έχει ενεργειακό περιεχόμενο 20-40% χαμηλότερο από την θερμογόνο δύναμη της πρώτης ύλης. Μπορεί να καεί για την παραγωγή θερμότητας και ισχύος, να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο μεταφοράς ή να αναμορφωθεί σε επίπεδα φυσικού αερίου για

τη διοχέτευσή του στο δίκτυο ως βιομεθάνιο [27,33]. Το βασικό παραπροϊόν της διεργασίας είναι ένα χώνευμα πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά, το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί ως λίπασμα, στην περίπτωση που η πρώτη ύλη δεν περιέχει επιμολύνσεις [27].

### **Ζύμωση**

Με τη διαδικασία της ζύμωσης, η βιομάζα υπό αναερόβιες συνθήκες μετατρέπεται αρχικά σε σάκχαρα χρησιμοποιώντας οξέα ή ένζυμα και τελικά με προσθήκη ζυμομυκήτων σε αλκοόλες, και κυρίως βιοαιθανόλη [32,40]. Η τροφοδοσία της ζύμωσης περιλαμβάνει γεωργικά προϊόντα, όπως ζαχαροκάλαμο, ζάχαρη από τεύτλα και άμυλο αραβοσίτου [28]. Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί, ώστε να αποφευχθεί η χρήση εδώδιμων φυτών, έχοντας, βέβαια, χαμηλότερη απόδοση [28,40]. Η ζύμωση είναι μια πλήρως εμπορευματοποιημένη διεργασία σε μεγάλης κλίμακας εργοστασιακές μονάδες για την παραγωγή αιθανόλης, η οποία χρησιμοποιείται ως καύσιμο υψηλής ποιότητας ή μπορεί να προστεθεί ως πρόσμιγμα στο ντίζελ, αφού προηγηθεί η απομάκρυνση του νερού με απόσταξη [28,33,40].

### **Φυσικοχημική Μετατροπή**

Με τις φυσικοχημικές μεθόδους η βιομάζα μετατρέπεται σε βιοκαύσιμα υψηλής πυκνότητας. Συγκεκριμένα φυτικά έλαια όπως το κραμβέλαιο και το ηλιέλαιο ευθύνονται για το 80-85% και το 10-15% της συνολικής παραγωγής βιοντίζελ παγκοσμίως. Το βιοντίζελ είναι ένα ανανεώσιμο, βιοδιασπώμενο και μη τοξικό καύσιμο, που παρουσιάζει παρόμοια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά με το ντίζελ [1]. Επίσης, εκτός από τα φυτικά έλαια, κατάλληλη τροφοδοσία θεωρούνται και έλαια που έχουν χρησιμοποιηθεί στο μαγείρεμα [33].

### **Μετεστεροποίηση**

Η μετεστεροποίηση ή αλλιώς αλκοόλυση είναι μια χημική διεργασία με την οποία μια αλκοόλη, όπως η μεθανόλη, συνδυάζεται με ένα φυτικό έλαιο και παράγει αλκυλεστέρες λιπαρών οξέων. Αυτοί είναι κατάλληλοι για χρήση ως καύσιμα μεταφοράς σε κινητήρα ντίζελ, αλλά εμφανίζουν μικρότερη ενεργειακή ικανότητα σε σχέση με την βιοαιθανόλη. Η διεργασία πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες (50-70°C) και σε ατμοσφαιρική πίεση [33].

### **Υδρογόνωση**

Η υδρογόνωση αποτελεί την χημική διεργασία προσθήκης υδρογόνου σε φυτικά έλαια προς παραγωγή υδρογονανθρακικών αλυσίδων. Αντίστοιχα με το προϊόν της μετεστεροποίησης, οι παραγόμενοι υδρογονάνθρακες μπορούν να αξιοποιηθούν ως καύσιμα σε κινητήρες ντίζελ [33].

Γενικά, το επιθυμητό ενεργειακό προϊόν σε συνδυασμό με την τεχνολογική ωριμότητα της διεργασίας, τον τύπο και το δυναμικό της βιομάζας καθορίζουν την μέθοδο μετατροπής [27].

### **1.3. Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας στην Ελλάδα**

Σύμφωνα με δεδομένα του Διεθνούς Οργανισμού Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας για το έτος 2017, η βιοενέργεια στην Ελλάδα κατέλαβε το 5,5% του συνολικού εφοδιασμού πρωτογενούς ενέργειας, ενώ η κατανάλωσή της εκτιμήθηκε ίση με 460.00TJ [43]. Βέβαια, με δεδομένα το εγχώριο δυναμικό, ιδιαίτερα όσον αφορά τη γεωργία, τη δασοκομία και την αλιεία που εκπροσωπούν το 4,7% της συνολικής Ακαθάριστης Προστιθέμενης Αξίας της χώρας, την ανάγκη αύξησης της ενεργειακής αυτονομίας και των περιβαλλοντικών στόχων της Ευρωπαϊκής Πράσινης Συμφωνίας, η προοπτική της βιομάζας για ενεργειακή αξιοποίηση είναι μεγάλη [44].

Από τις μεθόδους αξιοποίησης που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα, μόνο ορισμένες έχουν αναπτυχθεί στην Ελλάδα. Ειδικότερα, η καύση καυσόξυλων και πέλλετ είναι αρκετά διαδεδομένη επιλογή για την οικιακή θέρμανση, ενώ εφαρμόζεται και η αξιοποίηση αγροτικών και δασικών υπολειμμάτων για την κάλυψη της ανάγκης σε θερμότητα των βιομηχανιών. Πιο συγκεκριμένα, το έτος 2018 καταναλώθηκαν 2,5 εκατομμύρια τόνοι βιομάζας για την παραγωγή βιοθερμότητας, ποσότητα που ισοδυναμεί με 34,7 PJ [45]. Σχετικά με την παραγωγή βιοηλεκτρικής ενέργειας, η χρήση του βιοαερίου που προέρχεται από μονάδες αναερόβιας χώνευσης (ΧΥΤΑ, μονάδες επεξεργασίας λυμάτων και γεωργικές εγκαταστάσεις) είναι πολύ δημοφιλής με την παραγωγή που έφτασε τα 73,6MW το 2019 [46]. Παράλληλα, χρησιμοποιείται και η μέθοδος της αεριοποίησης για ηλεκτροπαραγωγή, ενώ έχουν δημιουργηθεί και μονάδες συμπαραγωγής θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση βιομάζας [45]. Αν και σε ευρωπαϊκές χώρες έχουν αναπτυχθεί μονάδες πυρόλυσης με σκοπό την παραγωγή βιοελαίου, στην Ελλάδα αυτό βρίσκεται προς το παρόν σε ερευνητικό στάδιο. Τέλος στο τομέα των βιοκαυσίμων, αν και δεν επιτεύχθηκε ο στόχος που είχε τεθεί για το 2020, η παραγωγή βιοντίζελ ανήλθε στα 131.000 χιλιόλιτρα που προήλθε από τη μετεστεροποίηση ελαιούχων σπόρων και βαμβακόσπορων [47].

### **1.4 Εφαρμογές βιομάζας σε συστήματα Θέρμανσης και Ψύξης**

Η παραγωγή βιοθερμότητας αποτελεί την πιο συνηθισμένη και την πιο παραδοσιακή χρήση της βιομάζας παγκοσμίως. Έχουν αναπτυχθεί αρκετά συστήματα θέρμανσης και ψύξης που βασίζονται στη βιομάζα, τα οποία είναι ήδη εμπορικά διαθέσιμα και οικονομικά

ανταγωνιστικά [27]. Παράλληλα εκπονούνται πολλές μελέτες για την αύξηση του αριθμού και την βελτίωση των μονάδων αξιοποίησης των βιολογικών υπολειμμάτων.

Ιδιαίτερα για την παραγωγή θέρμανσης, η βιομάζα χρησιμοποιείται ποικιλοτρόπως. Οι θερμαντικές εφαρμογές καλύπτουν όλο το εύρος· από σόμπες και φούρνους μικρής κλίμακας για την θέρμανση ενός δωματίου και λέβητες μερικών kW για οικιακή θέρμανση, μέχρι λέβητες πολλών kW για τη βιομηχανία και για τηλεθέρμανση. Οι μεγάλης κλίμακας μονάδες μπορούν να συνδυαστούν με κύκλα ισχύος για την συνδυασμένη παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας (CHP). Καινοτόμες τεχνολογίες, όπως ο οργανικός κύκλος Rankine (ORC) και η αεριοποίηση προσφέρουν, επίσης, τη δυνατότητα αποδοτικής συμπαραγωγής. Ακόμη, το βιοαέριο μπορεί να καεί απευθείας σε έναν λέβητα προς παραγωγή θερμότητας ή σε κινητήρα για συμπαραγωγή, ενώ το αναβαθμισμένο βιοαέριο (μεθάνιο) μπορεί να διοχετευθεί στο δίκτυο του φυσικού αερίου και να χρησιμοποιηθεί απευθείας από τους καταναλωτές σε λέβητες ή μικρά συστήματα CHP. Ένα μεγάλο μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας χρησιμοποιείται με σκοπό τη θέρμανση και την ψύξη σε λέβητες, συστήματα άμεσης θέρμανσης και κλιματισμούς [25].

Το 2018, το 49% της βιοθερμότητας στην ΕΕ χρησιμοποιήθηκε για οικιακή χρήση, το 26% από τη βιομηχανία και το 17% στην τηλεθέρμανση

Στον οικιακό τομέα, κυριαρχούν οι μικρού και μεσαίου μεγέθους συσκευές, των οποίων ο εκσυγχρονισμός και η σωστή συντήρηση είναι καθοριστικές για την μείωση των αέριων εκπομπών [48]. Συγκεκριμένα, οι παραδοσιακές σόμπες και φούρνοι για την θέρμανση του χώρου και το μαγείρεμα αποτελούν μια πολύ βασική εφαρμογή ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες χώρες. Χρησιμοποιούνται κατά βάση καυσόξυλα, που είναι μια οικονομική επιλογή, όμως η απόδοσή τους είναι χαμηλή. Επιπλέον, γίνεται και χρήση αεριοποιητών μικρού μεγέθους (10-500 kWth) και διαλείποντος έργου. Στις αναπτυγμένες χώρες, ιδιαίτερα όσον αφορά τη κτηριακή θέρμανση, οι σύγχρονες τεχνολογίες αξιοποίησης βιομάζας ανταγωνίζονται οικονομικά το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, που αποτελούν μια εύκολη και ευρέως διαθέσιμη επιλογή. Οι φιλικόι προς το χρήστη και το περιβάλλον, αποδοτικοί λέβητες πέλλετ συμβάλλουν σημαντικά στη θέρμανση των νοικοκυριών. Η επέκταση και η βελτίωση της χρήσης βιομάζας για θέρμανσης στις βιομηχανικές και τις αναπτυσσόμενες χώρες αντίστοιχα κρίνεται απαραίτητη [27].

Η τηλεθέρμανση και ψύξη, σε συνδυασμό με την παροχή θερμού νερού, μπορούν να ικανοποιήσουν τις σύγχρονες ενεργειακές ανάγκες με τις λιγότερο δυνατές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η πλειονότητα των δικτύων τηλεθέρμανσης χρησιμοποιεί μονωμένους σωλήνες που μεταφέρουν θερμό νερό σε θερμοκρασίες έως και 115 °C μακριά από τη εγκατάσταση



και στη συνέχεια επιστρέφουν το νερό πίσω για επαναθέρμανση [49]. Είναι μια βιώσιμη λύση τόσο για μικρές περιοχές όσο και για μεγαλύτερα αστικά κέντρα. Αν και είναι αποδεδειγμένες τεχνολογίες, η εφικτότητά τους εξαρτάται από πολλές τεχνοοικονομικές παραμέτρους. Η εφαρμογή αυτή είναι πολύ δημοφιλής σε χώρες της Βόρειας Ευρώπης. Στη Σουηδία, συγκεκριμένα, σχεδόν η βιομάζα συμβάλλει κατά περίπου 50% στη παραγωγή θερμότητας μεγάλης κλίμακας [25]. Τα δίκτυα τηλεθέρμανσης αυξάνουν την ενεργειακή απόδοση και επιτρέπουν την αύξηση του μεριδίου των ΑΠΕ σε τοπικό επίπεδο [48]. Βέβαια, το υψηλό κόστος των δικτύων διανομής και η δυσκολία διασφάλισης υψηλής απόδοσης είναι βασικά ζητήματα που εμποδίζουν την περαιτέρω ανάπτυξη. Το ενδιαφέρον για τα συστήματα συμπαραγωγής, συμπεριλαμβανομένου και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, θέρμανσης και ψύξης-τριπαραγωγή, αυξάνεται. Αυτή η εφαρμογή μπορεί να βελτιώσει τον τρόπο παροχής της ψύξης [27].

Οι βιομηχανικές διεργασίες είναι μια μεγάλη αγορά για τη βιοθερμότητα, όπου απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες (έως και 1500 °C). Αξιοποιείται ένας αυξημένος αριθμός λεβήτων μεγέθους 0,5-10 MW<sub>th</sub>, που απαιτούν μεγάλες ποσότητες θέρμανσης και μεγάλους όγκους βιομάζας. Πρέπει να σημειωθεί πως χρειάζεται προσαρμοσμένη εφαρμογή στις τεχνικές ανάγκες της κάθε βιομηχανίας, καθώς απαιτούνται διαφορετικές θερμοκρασίες, θερμικά φορτία, ποιότητες της παροχής θερμότητας, ενώ καθοριστικό ρόλο έχουν και οι χημικές αντιδράσεις [27,51]. Ωστόσο, παρόλη τη διαθεσιμότητα της βιομάζας, η αποκλειστική της χρήση δεν επαρκεί για την κάλυψη όλων των βιομηχανικών αναγκών [51].

### **Συμπαραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας**

Μια πολύ σημαντική, χαμηλού κόστους τεχνολογία βιοενέργειας είναι η συνδυασμένη παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού, είτε με μικτή καύση είτε με άλλα συστήματα [50]. Η καθιέρωσή της οφείλεται στην ανάγκη αύξησης της συνολικής απόδοσης μιας μονάδας ηλεκτροπαραγωγής αξιοποιώντας τις θερμικές απώλειες [27]. Πράγματι, η απόδοση ξεπερνάει το 70% και σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να φτάσει το 90% [52].

Υπάρχει πληθώρα συνδυασμών πρώτων υλών και τεχνολογίας μετατροπής για την συμπαραγωγή θερμότητας και ισχύος, που βρίσκονται σε διαφορετικά στάδια ανάπτυξης [27]. Ορισμένα συστήματα συμπαραγωγής είναι τα ακόλουθα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί αεροστροβίλος που παράγει ηλεκτρική ενέργεια και τα απαέρια του οδηγούνται σε λέβητα, με τον οποίο το νερό θερμαίνεται και διοχετεύεται σε σύστημα τηλεθέρμανσης. Η αξιοποίηση Οργανικού Κύκλου Rankine επιτρέπει την παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ως μέσο χρησιμοποιείται κάποια οργανική ένωση (τολουόλιο, ισοβουτένιο, ισοπεντάνιο) αντί νερού, που χρησιμοποιείται στον Κύκλο

Rankine, γιατί έχει μικρότερη θερμότητα εξάτμισης. Η θερμότητα παράγεται από την ψύξη του στροβίλου και των καυσαερίων. Η μονάδα συμπαραγωγής με κινητήρα Stirling βασίζεται στην ιδιότητα των αερίων να διαστέλλονται κατά τη θέρμανσή τους και να συστέλλονται κατά την ψύξη τους [53]. Για μικρής και μεγάλης κλίμακας μονάδες η χρήση αεριοποιητών φαίνεται να είναι πολύ αποδοτική [54].

Η οικονομική εφικτότητα της συμπαραγωγής δεν εξαρτάται μόνο από την απόδοση της διεργασίας, το πάγιο και λειτουργικό κόστος, αλλά και από την τοπική πρώτη ύλη (ποιότητα, τύπος, διαθεσιμότητα και κόστος βιομάζας) και την ενεργειακή ανάγκη [27]. Η συμπαραγωγή έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να εξοικονομήσει 30-40% της ενέργειας που καταναλώνεται σε σύγκριση με τη χωριστή παραγωγή ενέργειας και θερμότητας. Ωστόσο, για οικιακές και εμπορικές εφαρμογές θέρμανσης, η κλίμακα των μονάδων CHP συχνά περιορίζεται από τη συνολική τοπική ζήτηση θερμότητας, που πρακτικά σημάνει πως υπάρχει άμεση συσχέτιση με τα συστήματα τηλεθέρμανσης [27,50]. Σημαντικό ρόλο έχει και η διακύμανση των ενεργειακών αναγκών ανάλογα την εποχή, η οποία επηρεάζει σημαντικά τις οικονομικές αποδόσεις, εκτός αν ληφθεί υπόψη η τριπαραγωγή [27].

Η τηλεθέρμανση μέσω συστημάτων συμπαραγωγής έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε μικρότερες, αγροτικές περιοχές, όπου η βιομάζα είναι άμεσα διαθέσιμη. Υπάρχει και η εφαρμογή σε αστικά κέντρα για οικιακή, εμπορική ή βιομηχανική θέρμανση και για την παροχή θερμότητας σε μεγάλα κτήρια, όπως νοσοκομεία και σχολεία. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι μια μονάδα CHP μεγάλης κλίμακας σε μια αστική περιοχή της Βιέννης, όπου παράγονται 65 MW ενέργειας (15–23 MW ηλεκτρική και ~37 MW θερμική), που είναι ικανή να τροφοδοτήσει με ηλεκτρισμό 45000 νοικοκυριά και με θερμότητα 12000 νοικοκυριά [50].

### **Συμπαραγωγή ψύξης, θέρμανσης και ηλεκτρικής ενέργειας**

Τα συστήματα συνδυασμένης παραγωγής ψύξης, θέρμανσης και ηλεκτρικής ενέργειας (CCHP) μπορούν να ικανοποιήσουν τις ενεργειακές ανάγκες του καταναλωτή με αυξημένη ευελιξία, χαμηλότερες απώλειες, χαμηλότερο κόστος και λιγότερη περιβαλλοντική επιβάρυνση [39]. Βεβαίως είναι μια τεχνολογία που βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο και απαιτούνται περισσότερες μελέτες για την εύρεση των βέλτιστων λύσεων και στρατηγικών για την ανάπτυξη ολοκληρωμένων συστημάτων μικρής, μεσαίας και μεγάλης κλίμακας [55]. Το σύστημα CCHP ουσιαστικά αποτελεί ένα σύστημα CHP στο οποίο έχει προσαρτηθεί μονάδα ψύξης, κάτι που οδηγεί σε περισσότερες επιλογές ενεργειακών προϊόντων, αλλά και μεγαλύτερους χρόνους λειτουργίας. Ο Wegener et al. έχει συγκεντρώσει συστήματα CCHP μικρής κλίμακας αναλύοντας τις πιο συνηθισμένες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται.

Υποστηρίζει την προτίμηση των μικρής κλίμακας μονάδων σε σχέση με τις κεντρικές εγκαταστάσεις χαρακτηρίζοντάς τες πιο κερδοφόρες και αποδοτικές λόγω των μακρινών αποστάσεων για τη μεταφορά και την αδυναμία ανταπόκρισης στις άμεσες απαιτήσεις μεμονωμένων καταναλωτών και θεωρεί αναγκαία την κατασκευή τους για να καθοριστεί η πρακτική τους εφικτότητα. Στο άρθρο γίνεται αναφορά στις βασικές μηχανές ισχύος (μηχανές εσωτερικής καύσης, κυψελίδες καυσίμου, κινητήρας Stirling, ORC και μικρο-στροβίλους) και στις τεχνολογίες ψύξης (με απορρόφηση, με προσρόφηση και με αφύγρανση) [39].

Οι Caliano et al. μελέτησαν την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών κτηρίων με την εγκατάσταση ενός συστήματος CCHP, που αποτελείται από έναν αεριοποιητή που τροφοδοτείται με θρύμματα ξύλου, μια μηχανή εσωτερικής καύσης και ψύξη με απορρόφηση. Σημαντικό συμπέρασμα είναι ότι θεωρείται οικονομικά βιώσιμη η συνδυασμένη χρήση αποθήκευσης θερμικής ενέργειας και ψυχρής θερμικής ενέργειας για τους ζεστούς μήνες [56].

Ακόμη, έχει μελετηθεί η εφαρμογή συστημάτων συμπαραγωγής υποβοηθούμενη από ηλιακή ενέργεια σε διαφορετικές κλιματικές συνθήκες για θέρμανση, ψύξη, παροχή θερμού νερού και ηλεκτροπαραγωγή. Το σύστημα περιλαμβάνει ηλιακούς συλλέκτες με θερμοηλεκτρικούς μετατροπείς, λέβητα καύσης βιομάζας, αντιστρέψιμη αντλία θερμότητας / Οργανικός Κύκλος Rankine και ψύξη με απορρόφηση, καθώς και δεξαμενή αποθήκευσης θερμότητας. Με αυτό επιτυγχάνονται για το χειμώνα και το καλοκαίρι θερμοκρασίες 35–40 °C (θέρμανση χώρου) και 7–12 °C (ψύξη χώρου) αντίστοιχα, ενώ η θερμοκρασία του θερμού νερού είναι 50–60 °C [55].

### **Μικτή καύση**

Η μικτή καύση βιομάζας με ορυκτά καύσιμα για παραγωγή θερμότητας και ισχύος είναι πολύ δημοφιλής, ειδικά στην Βόρεια Ευρώπη, με πιο συνηθισμένη πρακτική της απευθείας μικτής καύσης της στερεής βιομάζας με τον άνθρακα σε λέβητες υπαρχόντων σταθμών ηλεκτροπαραγωγής. Αυτό αποδείχθηκε ότι είναι η πιο οικονομικά αποδοτική επιλογή για μεγάλης κλίμακας μονάδες για τη μετατροπή της βιομάζας σε ηλεκτρική ενέργεια και, όπου χρειάζεται, τηλεθέρμανση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι αυτή η προσέγγιση αξιοποιεί την υπάρχουσα υποδομή του εργοστασίου άνθρακα και συνεπώς απαιτεί μόνο μικρές τροποποιήσεις στα συστήματα προεπεξεργασίας και τροφοδότησης βιομάζας. Επίσης, επωφελείται από τη συγκριτικά υψηλότερη απόδοση μετατροπής αυτών των μονάδων. Παρόλη την εξέλιξη αυτής της εφαρμογής, οι ιδιότητες της βιομάζας δημιουργούν προβλήματα που μπορεί να επηρεάσουν τη λειτουργία και τη διάρκεια ζωής των

εγκαταστάσεων, ιδίως όταν χρησιμοποιείται μια πρώτη ύλη εκτός του ξύλου [27]. Η απόθεση άνθρακα στον καυστήρα και η διάβρωση λόγω της αλκαλικής φύσης της τέφρας της βιομάζας είναι σημαντικά ζητήματα [57]. Αυτό γενικά περιορίζει τη βιομάζα ως προς την ποσότητα και τον τύπο της. Η εναλλακτική επιλογή έμμεσης και παράλληλης μκτής καύσης έχει σχεδιαστεί για να αποφεύγει αυτά τα ζητήματα, αλλά δεν είναι οικονομική [27]. Η έμμεση καύση αφορά την αεριοποίηση της βιομάζας με το αέριο σύνθεσης να καίγεται είτε σε λέβητα καύσης άνθρακα ή φυσικού αερίου, ενώ στην παράλληλη αξιοποιείται ο ατμός από την χωριστή καύση της βιομάζας [58,59].

## **1.5 Εφαρμογές βιομάζας σε συστήματα Θέρμανσης και Ψύξης στην Ελλάδα**

Παρόλο που οι περισσότερες ευρωπαϊκές χώρες αξιοποιούν το ενεργειακό περιεχόμενο της βιομάζας ως κύρια πηγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας, στην Ελλάδα αυτή απορρίπτεται ανεξέλεγκτα στο περιβάλλον ή σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής, ενώ οι αγρότες συνήθως προχωρούν στην καύση της υπολειμματικής βιομάζας [5]. Βεβαίως, όσον αφορά τη θέρμανση, η βιομάζα χρησιμοποιείται με περισσότερο βιώσιμο και αποδοτικό τρόπο σε ορισμένα συστήματα, σε αντίθεση με την ψύξη, στην οποία δεν έχει βρει ακόμα εφαρμογή.

Στην θέρμανση κτηρίων και χώρων, η βιομάζα, εκτός από τα συμβατικά τζάκια, καίγεται σε λέβητες [60]. Για το έτος 2018 εκτιμήθηκε ότι για την οικιακή θέρμανση καταναλώθηκαν 2 εκατομμύρια τόνοι καυσόξυλων και 62 χιλιάδες τόνοι πέλλετ [44]. Επίσης, πυρήνες φρούτων και κελύφη αμυγδάλου χρησιμοποιούνται για την θέρμανση κατοικιών [61].

Σε περιοχές της Ελλάδας, όπου η βιομάζα είναι διαθέσιμη σε μεγάλες ποσότητες, αυτή χρησιμοποιείται ως καύσιμο σε ειδικά τροποποιημένους λέβητες για τη θέρμανση θερμοκηπίων [60]. Είναι μια οικονομική πρακτική, ενώ ήδη πάνω από το 10% της έκτασης των θερμοκηπίων τροφοδοτούνται με διάφορα είδη βιομάζας για την θέρμανσή τους. Παράδειγμα αποτελεί μια θερμοκηπιακή μονάδα στις Σέρρες, που με πρώτη ύλη το άχυρο σίτου παράγει 400000 kcal/h θερμική ισχύ [62].

Αγροτικές βιομηχανίες και βιομηχανίες επεξεργασίας ξύλου χρησιμοποιούν τα υπολείμματά τους για την κάλυψη των αναγκών τους. Το έτος 2018, καταναλώθηκαν 385 χιλιάδες τόνοι πυρήνων ελιάς, 60 χιλιάδες τόνοι αγροτικών υπολειμμάτων και 52 χιλιάδες τόνοι υπολειμμάτων βιομηχανίας ξύλου για βιομηχανική θέρμανση. Εκκοκκιστήρια, ελαιοτριβεία, ρυζόμυλοι και κονσερβοποιίες καίνε τα υπολείμματά τους (υπολείμματα εκκοκκισμού βαμβακιού, πυρήνες ελιάς, φλοιούς και σπόρους) για να καλύψουν τις

απαιτήσεις σε θέρμανση, ενώ μπορεί και με ένα μέρος τους να παραχθεί και ηλεκτρική ενέργεια [60]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το σύστημα συμπαραγωγής σε εκκοκκιστήριο του Νομού Βοιωτίας, όπου υποκαταστάθηκαν τα συμβατικά καύσιμα με βιομάζα. Σε αυτό τροφοδοτούνται ετησίως 40-50 χιλιάδες τόνοι βαμβακιού, από τους οποίους το 10% είναι τα υπολείμματα. Αυτά καίγονται σε λέβητα ισχύος 4.000.000 kcal/h με την πίεση του παραγόμενου ατμού να είναι 10 bar. Ο ατμός εκτονώνεται σε στρόβιλο, η γεννήτρια μετατρέπει το έργο αυτό σε 500 kW ηλεκτρικής ενέργειας και στη συνέχεια με εναλλάκτες θερμότητας ο αέρας θερμαίνεται σε θερμοκρασία 130 °C. Αυτό το θερμικό φορτίο αξιοποιείται για την ξήρανση του βαμβακιού. Μονάδες τηλεθέρμανσης, που χρησιμοποιούν βιομάζα, έχουν εγκατασταθεί στην Ελλάδα. Η πρώτη μονάδα βρίσκεται στη περιοχή Νυμφασία του Ν. Αρκαδίας και τροφοδοτείται με θρύμματα ξύλου καλύπτοντας, έτσι, τις θερμικές ανάγκες 80 κατοικιών και 600m<sup>2</sup> κοινοτικών χώρων [62].

Τέλος, το βιοαέριο που προέρχεται από την αναερόβια χώνευση σε μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων και χώρους υγειονομικής ταφής καίγεται σε μηχανές εσωτερικής καύσης για ηλεκτροπαραγωγή. Το θερμικό φορτίο των απαιριών και του ψυκτικού μέσου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τις ανάγκες θέρμανσης [60].

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup> ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

## 2.1 Προκατεργασίες Λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας

Η λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα, η πιο άφθονη φυσική βιομάζα παγκοσμίως, αποτελείται κυρίως από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη, συστατικά τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ενέργειας[63]. Όμως η κρυσταλλική φύση της κυτταρίνης, η οποία καλύπτεται από την ημικυτταρίνη, ο βαθμός πολυμερισμού, το μέγεθος των σωματιδίων και η ανθεκτικότητα των δεσμών λόγω της λιγνίνης, που λειτουργεί ως προστατευτική επικάλυψη δεν επιτρέπουν την πλήρη αξιοποίηση της βιομάζας [64]. Η προκατεργασία αποτελεί συνήθως καθοριστικό και αναγκαίο βήμα της συνολικής διεργασίας που στοχεύει στην υπέρβαση αυτών των εμποδίων. Ειδικότερα με τις διάφορες μεθόδους προεπεξεργασίας επιδιώκεται ο διαχωρισμός των λιγνοκυτταρινουχικών συστατικών, έτσι ώστε τα πολυμερή να διασπώνται σε μικρότερα τμήματα, για να παραχθούν με τις μεταγενέστερες διεργασίες μετατροπής προϊόντα προστιθέμενης αξίας με υψηλότερες αποδόσεις [64].

Έχουν μελετηθεί πολλές μέθοδοι προκατεργασίας με ορισμένες να εφαρμόζονται, ενώ αρκετές βρίσκονται ακόμη στο στάδιο της έρευνας [14]. Για την επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου, πρέπει να ληφθούν υπόψη παράγοντες όπως ο τύπος της βιομάζας, η οικονομική εφικτότητα της διεργασίας και οι περιβαλλοντικές συνέπειες [37,65].

Μια προκατεργασία χαρακτηρίζεται ως αποτελεσματική σύμφωνα με ορισμένα κριτήρια, όπως την αποφυγή μείωσης του μεγέθους, τη διατήρηση των κλασμάτων της ημικυτταρίνης, τον περιορισμό του σχηματισμού παρεμποδιστών εξαιτίας των προϊόντων αποδόμησης, την ελαχιστοποίηση των ενεργειακών απαιτήσεων και του κόστους. Επιπλέον, η προκατεργασία χρειάζεται να είναι αποδοτική για ένα μεγάλο εύρος πρώτων υλών και να ανακτά τα συστατικά και τα παραπροϊόντα σε χρήσιμες μορφές, ενώ ο καταλύτης συνδυαστικά με την αναγέννησή του και τη μέθοδο επεξεργασίας των αποβλήτων πρέπει να είναι οικονομικά ωφέλιμα [14,65].

Ιδιαίτερη μνεία πρέπει να γίνει στην καθοριστική σημασία του κόστους. Η προκατεργασία συνήθως αποτελεί το πιο ακριβό βήμα μιας διεργασίας, που μπορεί να αποτελέσει τουλάχιστον το 20% του συνολικού κόστους παραγωγής, ενώ επηρεάζει και το κόστος όλων των υπόλοιπων διεργασιών [37,65]. Για τον λόγο αυτό είναι σημαντικό να

αντισταθμίζεται η ελαχιστοποίηση του πάγιου και του λειτουργικού κόστους με τα αποτελέσματα της προκατεργασίας [7,14,66]. Ειδικότερα όσον αφορά τις ενεργειακές απαιτήσεις, αυτές πρέπει είτε να ελαχιστοποιηθούν είτε το σύστημα να λειτουργεί με τέτοιο τρόπο ώστε η παρεχόμενη ενέργεια να μπορεί να διατεθεί για περαιτέρω χρήση, όπως για παράδειγμα για δευτερογενή θέρμανση [14].

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η σύγκριση και η αξιολόγηση των μεθόδων είναι δύσκολη, καθώς πρέπει να ληφθούν υπόψη όλοι αυτοί οι παράγοντες. Τα ισοζύγια μάζας σε συνδυασμό με μια λεπτομερή οικονομική ανάλυση μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της προκατεργασίας για κάθε πρώτη ύλη. Ένα προσεγγιστικό μέτρο σύγκρισης αποτελεί ένας παράγοντας που ονομάζεται “συνδυασμένος παράγοντας σοβαρότητας” (combined severity factor, CSF), ο οποίος ορίζεται ως η συνδυασμένη επίδραση της θερμοκρασίας, της οξύτητας και της διάρκειας της προκατεργασίας [14].

Οι μέθοδοι προκατεργασίας μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σύμφωνα με τον τρόπο δράσης τους ως εξής: φυσικές, χημικές, βιολογικές και συνδυασμός αυτών (κυρίως φυσικοχημικές). Κάθε μέθοδος παρουσιάζει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.

### **2.1.1 Φυσικές Μέθοδοι**

Τα περισσότερα είδη λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας χρειάζεται να υποβληθούν σε φυσική ή μηχανική διεργασία με στόχο της μείωση του μεγέθους των σωματιδίων [65]. Αυτή η μείωση επιφέρει αύξηση της εκτιθέμενης επιφάνειας και του πορώδους, τα οποία με τη σειρά τους οδηγούν στην μείωση του βαθμού πολυμερισμού και της κρυσταλλικότητας και τη βελτίωση των φαινομένων μεταφοράς μάζας [65,67]. Διάφοροι τύποι κονιορτοποίησης, ακτινοβολίας και εξώθησης αξιοποιούνται για τον σκοπό αυτό. Αυτές οι μέθοδοι χαρακτηρίζονται από μικρότερη απόδοση και έχουν υψηλό κόστος, καθώς είναι ενεργοβόρες [64,68]. Οι ενεργειακές απαιτήσεις εξαρτώνται από το τελικό μέγεθος των σωματιδίων και την μείωση της κρυσταλλικότητας του υλικού. Στις περιπτώσεις όπου η μόνη διαθέσιμη επιλογή προκατεργασίας είναι η φυσική, η απαιτούμενη ενέργεια είναι υψηλότερη από το θεωρητικό ενεργειακό περιεχόμενο της βιομάζας [65]. Συνήθως χρησιμοποιείται ένας συνδυασμός φυσικών προκατεργασιών και άλλων μεθόδων [67].

### **Μηχανική Εξώθηση**

Η μηχανική εξώθηση υποβάλλει την λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα σε θέρμανση, ανάδευση και διάτμηση προκαλώντας φυσικές και χημικές τροποποιήσεις καθώς αυτή διέρχεται από τον εξωθητή [67]. Πιο συγκεκριμένα η κρυσταλλική και άμορφη κυτταρινουχική μήτρα της βιομάζας διασπάται λόγω των υψηλών θερμοκρασιών (>300°C)

και της διατμητικής τάσης που παράγεται από τους κινούμενους κοχλίες. Με την μέθοδο αυτή παράγονται αέρια προϊόντα και κάρβουνο [69]. Λόγω της υψηλής ενεργειακής κατανάλωσης, το κόστος είναι αυξημένο, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η εφαρμογή της στη βιομηχανία. Όμως είναι μια ελεγχόμενη μέθοδος, πολύ ευέλικτη σε τροποποιήσεις και τα σάκχαρα της πρώτης ύλης αποδομούνται ελάχιστα, ενώ μπορούν να ανακτηθούν εύκολα από κάθε τύπο βιομάζας ιδιαίτερα αν χρησιμοποιηθούν και χημικές μέθοδοι [37].

### **Κονιορτοποίηση**

Στόχος της κονιορτοποίησης είναι η ελάττωση του μεγέθους της βιομάζας και η αύξηση του εμβαδού της διαθέσιμης επιφάνειας [37]. Οι επιβαλλόμενες διατμητικές δυνάμεις συμβάλλουν στην αποδόμηση της κρυσταλλικής δομής της κυτταρίνης και στη μείωση του βαθμού πολυμερισμού [14,37]. Μερικές εφαρμοσμένες μέθοδοι είναι ο τεμαχισμός, η θραυσματοποίηση, η λείανση και η άλεση, όπου η θραυσματοποίηση μειώνει το μέγεθος στα 10-30 χιλιοστά, ενώ οι δύο τελευταίες στα 0,2-2 χιλιοστά [14,67]. Παρόλα αυτά, έχει αποδειχθεί ότι περαιτέρω μείωση του μεγέθους των σωματιδίων της βιομάζας σε λιγότερο από τα 0,4 χιλιοστά έχει μικρή επίδραση στο ρυθμό και την απόδοση της υδρόλυσης. Η θραυσματοποίηση αποσκοπεί στην διευκόλυνση των φαινομένων μεταφοράς θερμότητας και μάζας, ενώ η λείανση και η άλεση είναι αποτελεσματικότερες για την μείωση του μεγέθους [14].

Ειδικότερα, η άλεση θεωρείται συχνά το πρώτο βήμα της προκατεργασίας. Οι μέθοδοι άλεσης που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι με σφύρα, σε δικυλινδρικό μύλο, σε δονούμενο μύλο και σε κολλοειδή μύλο [67]. Ο τύπος και η διάρκεια της άλεσης εξαρτώνται από τον είδος της χρησιμοποιούμενης βιομάζας. Ορισμένοι παράμετροι για μια αποτελεσματική άλεση είναι το αρχικό μέγεθος και η περιεχόμενη υγρασία της βιομάζας σε συνδυασμό με τον ρυθμό παροχής, τη διάρκεια επεξεργασίας και τις παραμέτρους του μύλου. Η άλεση πλεονεκτεί έναντι των άλλων φυσικών προκατεργασιών, επειδή έχει μικρότερο χρόνο επεξεργασίας και έχει λιγότερες απαιτήσεις σε ενέργεια και νερό [37].

Γενικά, τα χαρακτηριστικά της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας και το επιθυμητό τελικό μέγεθος των σωματιδίων καθορίζουν την ισχύ που απαιτείται για την μηχανική κονιορτοποίηση [70]. Αυτό το μέγεθος είναι υψηλό, ιδιαίτερα για την σκληρή ξυλεία σε σχέση με τα γεωργικά υπολείμματα, και μάλιστα έχει ποσοτικοποιηθεί ως συνάρτηση του τελικού μεγέθους και της μείωσης από τους Cadoche et al [14,71]. Αναφορικά με την άλεση, οι υψηλές ενεργειακές της απαιτήσεις στη βιομηχανική κλίμακα και η αύξηση των ενεργειακών αναγκών, την καθιστούν οικονομικά ασύμφορη [14]. Η άλεση σε υγρό δίσκο έχει εμφανιστεί ως μια λύση για αυτό [67]. Πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει, επίσης, ότι η



άλεση μετά από χημική προκατεργασία μπορεί να μειώσει την κατανάλωση ισχύος για τον τεμαχισμό και την ανάμειξη, το κόστος του διαχωρισμού στερεών-υγρών, την αναλογία υγρών προς στερεά και επίσης δεν οδηγεί στην παραγωγή παρεμποδιστών [14].

### **Προκατεργασία με ακτινοβολία**

Ορισμένες καινοτόμες μορφές προκατεργασίας της βιομάζας χρησιμοποιούν μεθόδους που βασίζονται στην ακτινοβολία, όπως τους υπερήχους, τις ακτίνες γ, τις δέσμες ηλεκτρονίων, τα μικροκύματα και το παλμικό ηλεκτρικό πεδίο [72].

### **Υπέρηχοι**

Σε αυτήν την τεχνική, υπερηχητικά κύματα εφαρμόζονται σε ένα ρευστό που περιέχει λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα. Αυτά τα ακουστικά κύματα σχηματίζουν μικροκοιλότητες στη βιομάζα, προκαλώντας βαθμίδωση της πίεσης, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ωστικά κύματα, τα οποία παράγουν φυσαλίδες αερίου [37]. Αυτές αναπτύσσονται και διαλύονται απότομα όταν φτάσουν σε ένα κρίσιμο μέγεθος, μετατρέποντας την ηχητική σε μηχανική ενέργεια. Συγχρόνως παρατηρούνται υψηλές τιμές θερμοκρασίας (2000-5000K) και πίεσης (έως 1800 atm) και έντονες διατμητικές δυνάμεις, που οδηγούν στο σχηματισμό hot-spot στο υγρό και την παραγωγή ελεύθερων ριζών, οι οποίες προσβάλλουν χημικά την λιγνοκυτταρινουχική μήτρα [73,74]. Με τον τρόπο αυτό διακόπτεται η πολύπλοκη δομή της βιομάζας, μειώνεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης και αυξάνεται η διαθέσιμη επιφάνεια [73]. Η συχνότητα των υπερήχων είναι 10–100 kHz, που προκαλεί την αποδόμηση των πολυμερών της βιομάζας και μεγιστοποιεί το φαινόμενο του σχηματισμού κοιλοτήτων [37].

Η προεπεξεργασία με υπερήχους εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως είναι τα χαρακτηριστικά της βιομάζας, η συχνότητα και η διάρκεια των υπερήχων, η διαμόρφωση και η γεωμετρία του αντιδραστήρα, η κινητική και ο διαλύτης που αξιοποιείται [37].

Η μέθοδος αυτή είναι εφικτό να εφαρμοστεί σε μεγάλης κλίμακας διεργασίες [73]. Αν και είναι ακριβή, πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες για μικρό χρονικό διάστημα και θεωρείται και πράσινη τεχνολογία [37,74].

### **Ακτίνες γάμμα**

Η ακτινοβολία γάμμα που προκύπτει από τα ραδιοϊσότοπα έχει μελετηθεί ως προκατεργασία για τη βιομάζα. Η ιονίζουσα ακτινοβολία μπορεί να διεισδύσει εύκολα στη λιγνοκυτταρινουχική δομή προκαλώντας τροποποιήσεις της λιγνίνης και διασπώντας τους β-1,4-γλυκοζιτικούς δεσμούς, με αποτέλεσμα να διακόπτεται η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης και να αυξάνεται το εμβαδόν της επιφάνειας [68,74]. Για αυτήν την αποδόμηση της βιομάζας ουσιαστικά ευθύνονται οι ελεύθερες ρίζες που παράγονται από την ταχεία

μετατόπιση της απορροφημένης ενέργειας στα μόρια του κυτταρινουχικού υλικού [72]. Αυτή η μέθοδος είναι αναμφισβήτητα πολύ ακριβή για διεργασίες μεγάλης κλίμακας, ενώ ενέχει κινδύνους όσον αφορά το περιβάλλον και την ασφάλεια [68].

### **Δέσμη ηλεκτρονίων**

Η ακτινοβόληση με δέσμη ηλεκτρονίων φαίνεται να είναι αποτελεσματική για την απομάκρυνση της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης, καθώς αυτά τα συστατικά παρουσιάζουν μεγαλύτερη πιθανότητα να χτυπηθούν από αυτή [72]. Πιο συγκεκριμένα, η δέσμη ηλεκτρονίων, που προκύπτει από γραμμικό επιταχυντή, διασπά την δομή των πολυμερών του κυτταρικού τοιχώματος με διεργασίες, όπως η παραγωγή ελευθέρων ριζών, ο σχηματισμός σταυρωτής σύνδεσης ή τομή της αλυσίδας, αποκρυστάλλωση και/ή μείωση του βαθμού πολυμερισμού [74].

### **Μικροκύματα**

Η ακτινοβολία μικροκυμάτων αποτελεί δημοφιλή μέθοδο για την προκατεργασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας με την εμπορική διαθεσιμότητα των συστημάτων αυτών να αυξάνεται, αν και το κόστος είναι υψηλό [37,74,75]. Τα μικροκύματα επιλεκτικά δονούν τις πιο πολικές περιοχές της βιομάζας δημιουργώντας hot-spot που προκαλούν συγκρούσεις μεταξύ των σωματιδίων του ετερογενούς υλικού, με αποτέλεσμα να διασπάται η κρυσταλλική δομή [37,72]. Η απόδοση της διεργασίας εξαρτάται από την διηλεκτρική σταθερά της βιομάζας, που αν και για τη βιομάζα είναι σχετικά χαμηλή, η παρουσία σχετικής υψηλής περιεχόμενης υγρασίας και ανόργανων συστατικών συμβάλλει στην απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας [74]. Επιπλέον, η προσθήκη ήπιων βασικών αντιδραστηρίων φαίνεται να βελτιώνει την απόδοση των μικροκυμάτων για την αποτελεσματικότερη διάσπαση της βιομάζας [75]. Αυτή τη στιγμή υπάρχουν οι εξής τεχνολογίες προκατεργασίας της βιομάζας με μικροκύματα: η διαλυτόλυση υποβοηθούμενη από μικροκύματα σε ήπιες θερμοκρασίες (<200 °C), όπου αποπολυμερίζεται η βιομάζα προς παραγωγή χημικών προστιθέμενης αξίας, και η πυρόλυση της λιγνίνης υποβοηθούμενη από μικροκύματα απουσίας οξυγόνου και σε υψηλές θερμοκρασίες (>400 °C) για την μετατροπή της βιομάζας σε βιοέλαιο ή βιοαέρια. Ορισμένα από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι η απλότητα της διεργασίας, το μικρό κόστος συντήρησης, οι χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις, η γρήγορη μεταφορά θερμότητας σε μικρό χρονικό διάστημα και ο περιορισμένος σχηματισμός παρεμποδιστών και παραπροϊόντων [74,75].

### **Παλμικό ηλεκτρικό πεδίο**

Η διεργασία με παλμικό ηλεκτρικό πεδίο χρησιμοποιεί μια απλή συσκευή χωρίς κινούμενα μέρη που επεξεργάζεται τη βιομάζα μεταξύ δύο ηλεκτροδίων σε παλμούς τάσης

με την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου να παίρνει τιμές 0,1–80 kV/cm για πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Έχει ως αποτέλεσμα την διάσπαση της κυτταρικής μεμβράνης μέσω του σχηματισμού πόρων, που επιτρέπουν την μεταφορά μορίων από το περιβάλλον διάλυμα. Επιπλέον, συμβάλλει στην απομάκρυνση της λιγνίνης και λόγω του υψηλού ηλεκτρικού δυναμικού μπορεί να επηρεαστεί και η δομή του κυτταρικού τοιχώματος [72,74]. Σημαντικοί παράγοντες είναι η ένταση του πεδίου, η διάρκεια, ο αριθμός και ο τύπος των παλμών. Αυτή η μέθοδος δεν έχει χρησιμοποιηθεί ακόμα για την ανάκτηση των σακχάρων από τη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα. Όμως τα πλεονεκτήματά της, όπως το γεγονός ότι απαιτούνται ατμοσφαιρικές συνθήκες αφού υφίσταται παλμός για μικρό χρονικό διάστημα, με αποτέλεσμα να απαιτείται και λιγότερη ενέργεια, την καθιστούν πιθανή εναλλακτική [37,72].

### **2.1.2 Χημικές Μέθοδοι**

Οι χημικές προκατεργασίες στοχεύουν στη βελτίωση της βιοαποδόμησης της κυτταρίνης μέσω της απομάκρυνσης της λιγνίνης και/ή της ημικυτταρίνης και σε μικρότερο βαθμό στη μείωση του βαθμού πολυμερισμού και της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης [65]. Εμφανίζουν υψηλή επιλεκτικότητα και θεωρούνται γρήγορες, αλλά συνεπάγονται ακραίες συνθήκες αντίδρασης και έξοδα για την ανάκτηση των χημικών [64,68]. Σε σχέση με τις υπόλοιπες κατηγορίες προκατεργασιών, έχουν μελετηθεί περισσότερο [65]. Η επεξεργασία με χρήση χημικών, όπως οξέα, αλκαλικά διαλύματα, οργανικούς διαλύτες και ιοντικά υγρά θεωρείται πως επιδρά σημαντικά στη φυσική δομή της λιγνοκυτταρινουχικής βιομάζας.

#### **Προκατεργασία με οξύ**

Η προεπεξεργασία με οξύ χρησιμοποιείται συχνά για την κλασματοποίηση των συστατικών της λιγνοκυτταρινουχικής βιομάζας λόγω της ικανότητάς της να απομακρύνει την ημικυτταρίνη [65]. Ειδικότερα, το οξύ διασπά τους δεσμούς μεταξύ των πολυσακχαριτών και της λιγνίνης, η ημικυτταρίνη υδρολύεται στα μονομερή της και η κυτταρίνη καθίσταται διαθέσιμη για τις μεταγενέστερες μετατροπές [14,37]. Τα οξέα που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι το θειικό οξύ, το φωσφορικό οξύ, το υδροχλωρικό οξύ, το μυρμηκικό οξύ, το οξικό οξύ και το νιτρικό οξύ [7,37]. Η προεπεξεργασία με οξύ μπορεί να απαιτεί την χρήση αλκαλίου για την εξουδετέρωση του υδρολύματος [14].

Αυτή η χημική μέθοδος περιλαμβάνει τη χρήση συμπτυκνωμένων ή αραιωμένων οξέων υπό συνθήκες συνεχούς ανάδευσης και θερμοκρασίες 130-210°C, για να σπάσει η άκαμπτη δομή του λιγνοκυτταρινουχικού υλικού. Ανάλογα τις συνθήκες, η υδρόλυση μπορεί να υλοποιηθεί από λίγα λεπτά έως και κάποιες ώρες [65]. Τα συμπτυκνωμένα οξέα δεν προτιμώνται επειδή είναι διαβρωτικά, ενώ απαιτείται η ανάκτησή τους για να καταστεί η

διεργασία οικονομικά εφικτή [14]. Αν και η υδρόλυση με αραιό οξύ καταναλώνει μικρότερη ποσότητα οξέος, απαιτείται υψηλότερη θερμοκρασία για να επιτευχθεί ικανοποιητική απόδοση γλυκόζης από την κρυσταλλική κυτταρίνη. Πρόσφατα αποδείχθηκε ότι η υδρόλυση με αραιό οξύ επιτυγχάνει υψηλούς ρυθμούς αντιδράσεων σε σύντομο χρονικό διάστημα και βελτιώνει σημαντικά την υδρόλυση της κυτταρίνης [65]. Επιπλέον, μελετήθηκε και η προκατεργασία με χρήση αραιού οξέος σε δύο στάδια για την μεγιστοποίηση της ανάκτησης των σακχάρων και την ενίσχυση αποδόμησης της βιομάζας. Στο πρώτο στάδιο, σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας και χαμηλής συγκέντρωσης οξέος (χαμηλό CSF) προήχθη η υδρόλυση της ημικυτταρίνης, ενώ στο δεύτερο στάδιο (υψηλό CSF) υδρολύθηκε ποσότητα της εναπομένουσας κυτταρίνης προς γλυκόζη [14].

Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου σχετίζεται με παράγοντες, όπως η συγκέντρωση του οξέος, η ποσότητα των στερεών, ο χρόνος παραμονής και η θερμοκρασία [37]. Οι συνθήκες λειτουργίας πρέπει να προσαρμόζονται στη συγκεκριμένη χημική σύσταση και δομή των διαφόρων ειδών βιομάζας [65].

Αυτή η μέθοδος προτιμάται σε σχέση με άλλες μεθόδους, καθώς διασφαλίζει τη διάσπαση της λιγνοκυτταρινουχικής μήτρας επιτυγχάνοντας υψηλούς ρυθμούς αντιδράσεων, ενώ βελτιώνεται σημαντικά η υδρόλυση της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης μεταβάλλοντας τον παράγοντα βαρύτητας (CSF). Ωστόσο, σχηματίζονται παρεμποδιστές και παραπροϊόντα, με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας και να αυξάνεται το κόστος της ανάκτησης του οξέος [14,37]. Είναι μια τεχνολογία υψηλού κόστους σε σχέση με άλλες μεθόδους, ιδιαίτερα όσον αφορά τον εξοπλισμό που πρέπει να χαρακτηρίζεται από υψηλή αντοχή στη διάβρωση [14,68].

### **Προκατεργασία με βάση**

Η προκατεργασία με αλκάλια προκαλεί διόγκωση της βιομάζας, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η εσωτερική επιφάνεια, δηλαδή το πορώδες, και να μειώνεται ο βαθμός πολυμερισμό και η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης. Συγκεκριμένα, διαταράσσει τη δομή της λιγνίνης διασπώντας τους εστερικούς και γλυκοζιτικούς δεσμούς, καθιστώντας έτσι τους υδατάνθρακες ευπρόσιτους [14,65]. Η δραστηριότητα των υπόλοιπων πολυσακχαριτών αυξάνεται καθώς αφαιρείται η λιγνίνη. Το ακετύλιο και άλλα ουρονικά οξέα, τα οποία είναι αντικαταστάτες της ημικυτταρίνης και μειώνουν την προσβασιμότητα των ενζύμων στην επιφάνεια της κυτταρίνης, επίσης αφαιρούνται με αυτή τη μέθοδο. Ωστόσο, το μεγαλύτερο μέρος του αλκαλίου καταναλώνεται [14].

Η αλκαλική προεπεξεργασία γίνεται πιο αποτελεσματική σε βιομάζα με χαμηλή περιεκτικότητα σε λιγνίνη, όπως τα γεωργικά υπολείμματα. Τα αλκάλια που

χρησιμοποιούνται είναι το καυστικό νάτριο, το καυστικό κάλιο, το υδροξείδιο του ασβεστίου, η υδραζίνη και η άνυδρη αμμωνία [14]. Το υδροξείδιο του ασβεστίου αξιοποιείται περισσότερο, γιατί εκτός από την αποτελεσματική απομάκρυνση της λιγνίνης είναι ικανό να λειτουργεί σε διάφορες συνθήκες [37].

Η προκατεργασία αυτή θεωρείται απλή μέθοδος και παρόλο που εφαρμόζονται ήπιες συνθήκες τα αλκάλια είναι λιγότερο επιθετικά αντιδραστήρια (μη ρυπογόνα και μη διαβρωτικά χημικά) σε σχέση με τα όξινα διαλύματα, το αποτέλεσμα είναι αξιόπιστο [7,37]. Ωστόσο, το μεγαλύτερο μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ο μεγάλος χρόνος αντίδρασης καθώς απαιτεί πολλές ώρες έως 1 ημέρα για τη ολοκλήρωσή της και την ανάκτηση των χημικών [37,65]. Επιπλέον, απαιτείται η εξουδετέρωση για την απομάκρυνση της λιγνίνης και των σχηματιζόμενων παραπροϊόντων (άλατα, φαινολικά οξέα, φουρφουράλη και αλδεΐδες) πριν τις επόμενες διεργασίες.

### **Προκατεργασία με οργανικούς διαλύτες**

Η προκατεργασία Organosolv αξιοποιεί οργανικό διαλύτη ή μείγματα αυτών με νερό για να κλασματοποιήσουν τη λιγνοκυτταρινουχική βιομάζα σε καθαρές μορφές λιγνίνης, κυτταρίνης και ημικυτταρίνης, καθιστώντας ταυτόχρονα εύκολη την ανάκτηση και την επαναχρησιμοποίηση των διαλυτών [37]. Ειδικότερα, η ημικυτταρίνη παραλαμβάνεται σε υδατικό διάλυμα μαζί με παράγωγά της (όπως φουρφουράλη), η λιγνίνη διαλύεται στο υγρό και λαμβάνεται ως στερεό είτε με καθίζηση είτε με εξάτμιση του διαλύτη, ενώ η καθαρή κυτταρίνη παίρνει τη μορφή πολτού. Τις περισσότερες φορές, η προκατεργασία διεξάγεται σε υψηλές θερμοκρασίες (100–250°C) και οι οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως περιλαμβάνουν αλκοόλες, εστέρες, φαινόλες, ακετόνες, προπιονικό οξύ, διοξάνη, αμίνες και φορμαλδεΐδη [37]. Οι διαλύτες πρέπει να αποστραγγιστούν και να ανακτηθούν μέσω εξάτμισης και συμπύκνωσης, προκειμένου να ανακυκλωθούν και να μειωθεί το κόστος. Αυτό είναι πολύ απαραίτητο, επειδή ο διαλύτης μπορεί λειτουργήσει ανασταλτικά στις επόμενες διεργασίες [65]. Η διεργασία μπορεί να γίνει με ή χωρίς καταλύτη, ο οποίος μπορεί να είναι το υδροχλώριο, το θειικό οξύ και διάφορα οργανικά οξέα.

Η οργανική προκατεργασία με αλκοόλες απομακρύνει αποτελεσματικά τη λιγνίνη και οδηγεί σε σχεδόν πλήρη υδρόλυση της ημικυτταρίνης με υδρόλυση των εσωτερικών δεσμών της λιγνίνης, καθώς και των δεσμών μεταξύ της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης, υδρόλυση των γλυκοζιτικών δεσμών της ημικυτταρίνης και μερική υδρόλυση των γλυκοζιτικών δεσμών της κυτταρίνης [14]. Οι αλκοόλες με χαμηλά σημεία βρασμού όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη προτιμώνται καθώς έχουν χαμηλό κόστος και μπορούν να ανακτηθούν εύκολα [37].

Η Organosolv με οργανικά οξέα δρα με διάσπαση του υδρογονοκατιόντος για την επιτάχυνση της υδρόλυσης της κυτταρίνης και της απομάκρυνσης της λιγνίνης. Η προσθήκη καταλύτη δεν είναι απαραίτητη σε υψηλές θερμοκρασίες, επειδή τα οργανικά οξέα θα λειτουργήσουν ως καταλύτες για να σπάσουν το σύμπλεγμα λιγνίνης-υδατανθράκων. Η κινητική της διεργασίας ποικίλλει ανάλογα με τον οργανικό διαλύτη που επιλέγεται [14].

Σχετικά με τα πλεονεκτήματα της μεθόδου, η επιλεκτικότητα είναι υψηλή με την κυτταρίνη να διαχωρίζεται σε μια εξαιρετικά καθαρή μορφή με ελάχιστη αποικοδόμηση και η ημικυτταρίνη να κλασματοποιείται σε μεγάλο ποσοστό [14,37]. Η λιγνίνη, που απομακρύνεται, δεν περιέχει θείο, έχει χαμηλό μοριακό βάρος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως καύσιμο για την κάλυψη της απαιτούμενης ισχύος της προκατεργασίας είτε ως υλικό για παραγωγή βιοπλαστικών. Ακόμη, η προκατεργασία με οργανικούς διαλύτες θεωρείται η αποτελεσματικότερη μέθοδος για πρώτη ύλη που είναι πλούσια σε λιγνίνη, ενώ μπορεί να συνδυαστεί με άλλες τεχνικές για την βελτίωση της απόδοσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν απαιτείται σημαντική μείωση του μεγέθους της βιομάζας για να τροφοδοτηθεί σε τέτοιο σύστημα, εξοικονομώντας έτσι ενέργεια, ιδιαίτερα αν χρησιμοποιείται ξυλώδης βιομάζα. Στα μειονεκτήματα συγκαταλέγονται το κόστος των χημικών και του καταλύτη, και οι παράπλευρες αντιδράσεις που παράγουν παρεμποδιστές. Επίσης, η χρήση πτητικών οργανικών υγρών σε υψηλή θερμοκρασία είναι επικίνδυνοι για εγγενείς πυρκαγιές, εκρήξεις και γεννά ανησυχίες για το περιβάλλον, την υγεία και την ασφάλεια [14].

### **Προκατεργασία με ιοντικά υγρά**

Τα ιοντικά υγρά αποτελούν μια νέα προσέγγιση για την αποτελεσματική αξιοποίηση των λιγνοκυτταρινουχικών συστατικών, καθώς μπορούν να παίξουν σημαντικό ρόλο στη προκατεργασία και την κλασματοποίηση της βιομάζας [14,65]. Είναι ένας τύπος πράσινων διαλυτών, που οι ιδιότητές τους μπορούν να προσαρμοστούν στις απαιτήσεις της κάθε διεργασίας [65].

Τα ιοντικά υγρά αποτελούνται από οργανικά ή ανόργανα ανιόντα και οργανικά κατιόντα, που συμβάλλουν στην απομάκρυνση της λιγνίνης, την μείωση της κρυσταλλικότητας και την αύξηση του πορώδους της κυτταρίνης [37,65]. Οι βασικές τους ιδιότητες είναι ότι είναι υγρά σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100 °C και σε θερμοκρασία δωματίου, η υψηλή θερμική σταθερότητα, η υψηλή πολικότητα και η πολύ χαμηλή τάση ατμών τους. Διάφοροι τύποι ιοντικών υγρών που χρησιμοποιούνται περιλαμβάνουν πυριδίνιο  $[(C_5N)X_n]^+$ , ιμιδαζόλιο  $[(C_3N_2)X_n]^+$ , πυρρολιδίνιο  $[(C_4N)X_n]^+$ , φωσφόνιο  $[PX_4]^+$ , αμμώνιο  $[NX_4]^+$ , και σουλφόνιο  $[SX_3]^+$  ILs [37]. Ορισμένα ιοντικά υγρά που είναι

αποτελεσματικά για την διάλυση της βιομάζας είναι το [BMIM]Cl, το NMMO, το [AMIM]Cl και το [EMIM]Ac συνδυασμένο με αμμωνία [14,65].

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα έχει υψηλή διαλυτότητα στα ιοντικά υγρά. Ο ρυθμός υδρόλυσης κατά τη διάρκεια της προεπεξεργασίας επηρεάζεται από τη ποσότητα και τη θερμοκρασία της βιομάζας [37]. Με το πέρας της διεργασίας, η κυτταρίνη μπορεί να ανακτηθεί με προσθήκη νερού, αιθανόλης ή ακετόνης. Ο διαλύτης ανακτάται και επαναχρησιμοποιείται με μεθόδους, όπως ατμοποίηση, αντίστροφη ώσμωση, αλάτιση και ιοντοεναλλαγή [14].

Στα θετικά σημεία της μεθόδου, είναι απλή και λιγότερο απαιτητική σε ενέργεια λόγω ήπιων συνθηκών, καθώς και λόγω χαμηλής τοξικότητας δεν επιβαρύνει το περιβάλλον. Επίσης, μπορεί να επιτευχθεί ανάκτηση μεγαλύτερη του 99%. Από την άλλη, απαιτείται πλήρης ανακύκλωση, ώστε να καταστεί οικονομικά εφικτή η διεργασία, που με τη σειρά της είναι ενεργοβόρα [37,65].

Επειδή βρίσκεται σε αρχικό στάδιο ακόμη, απαιτείται πιο λεπτομερής έρευνα για την προκατεργασία με ιοντικά υγρά, ώστε να εξεταστεί η βιοσυμβατότητά τους, οι απαιτήσεις της αναγέννησης, τα τοξικολογικά δεδομένα, η δράση τους στην ημικυτταρίνη και τη λιγνίνη και η παραγωγή παρεμποδιστών [65].

### **2.1.3 Φυσικοχημικές Μέθοδοι**

Οι προκατεργασίες που συνδυάζουν τις φυσικές και τις χημικές διεργασίες ονομάζονται φυσικοχημικές μέθοδοι, ενώ παρατηρείται μείωση του χρόνου αντίδρασης και βελτίωση της αποτελεσματικότητας. Μερικές από τις πιο σημαντικές είναι η έκρηξη ατμού, η χρήση θερμού νερού, η έκρηξη ιών με αμμωνία, η έκρηξη υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα και η υγρή οξείδωση [65].

#### **Έκρηξη ατμού**

Η έκρηξη ατμού έχει μελετηθεί εκτενώς και αποτελεί την πιο συνηθισμένη φυσικοχημική μέθοδο προεπεξεργασίας της λιγνοκυτταρινουχικής βιομάζας [14]. Αναλυτικότερα, η πρώτη ύλη, που έχει υποβληθεί σε μια φυσική προκατεργασία, θερμαίνεται σε θερμοκρασίες 160-260°C σε έναν αντιδραστήρα που περιέχει κορεσμένο ατμό σε υψηλές πιέσεις (0,69-4,83MPa). Η παραμονή εκεί μπορεί να διαρκέσει για λίγα δευτερόλεπτα έως κάποια λεπτά, ενώ ακολουθεί εκρηκτική αποσυμπίεση λόγω της απότομης αλλαγής σε ατμοσφαιρική πίεση [14,37,65].

Οι ατμοί συμπυκνώνονται και διεισδύουν στη βιομάζα προκαλώντας αυτοϋδρόλυση . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό οργανικών οξέων από ακετυλομάδες που υπάρχουν μέσα στη βιομάζα. Αυτά τα οξέα ευθύνονται για τη διάσπαση της ημικυτταρίνης

και των γλυκοζιτικών δεσμών που υπάρχουν στη βιομάζα. Η λιγνοκυτταρινουχική μήτρα διαταράσσεται, καθώς η ημικυτταρίνη υδρολύεται παράγοντας γλυκόζη και ξυλόζη με τα οργανικά οξέα να λειτουργούν καταλυτικά, η λιγνίνη μετασχηματίζεται εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών και η κυτταρίνη είναι πιο προσιτή για επόμενη μετατροπή [37,65].

Η έκρηξη ατμού έχει ορισμένα πλεονεκτήματα: χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις, ελάχιστη χρήση χημικών, ελάχιστη αραίωση των σακχάρων που απελευθερώνονται και εφαρμογή σε ποικίλες πρώτες ύλες. Μπορεί να ανακτήσει πλήρως τα σάκχαρα με σχετικά χαμηλό κόστος και περιβαλλοντικό αντίκτυπο λόγω των ήπιων χημικών και συνθηκών που αξιοποιούνται, ενώ υπάρχει περιθώριο βελτιστοποίησης [65].

Ωστόσο, δεν μπορεί να επιτύχει πλήρη διάσπαση των δεσμών λιγνίνης - υδατανθράκων και έτσι, τα προϊόντα από την ημικυτταρίνη δεν ανακτώνται πλήρως. Επιπλέον, λόγω του σχηματισμού, παρεμποδιστών όπως φαινολικών οξέων και υποπροϊόντων αφυδάτωσης που προέρχονται από πεντόζες και εξόζες είναι αναγκαίος ο διαχωρισμός τους, με αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους (χρήση νερού και ενέργειας) και τη μείωση της απόδοσης [14,37]. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να επιλυθεί με τη χρήση καταλυτών, όπως το θειικό οξύ, το διοξείδιο του άνθρακα και του θείου [14].

### **Προκατεργασία με θερμό νερό**

Η προκατεργασία με θερμό νερό είναι μια υδροθερμική μέθοδος και αφορά την έκθεση της λιγνοκυτταρινουχικής βιομάζας σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Η διαφορά με την έκρηξη ατμού σχετίζεται με την φάση που βρίσκεται το νερό, γιατί σε αυτή την περίπτωση εφαρμόζονται τέτοιες πιέσεις ώστε να είναι υγρό [65]. Σε αυτή τη μέθοδο, εφαρμόζονται θερμοκρασίες 140–240 °C, ενώ έχει διαπιστωθεί πως το βέλτιστο pH έχεις εύρος τιμών 4-7 .

Το αποτέλεσμα είναι η υδρόλυση της ημικυτταρίνης με τα προϊόντα της να διαλύονται στην υγρή φάση, η λιγνίνη απομακρύνεται και οι ίνες της στερεής κυτταρίνης γίνονται πιο προσιτές, ενώ αποφεύγεται και ο σχηματισμός παρεμποδιστών που πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες [14,37].

Η προκατεργασία με θερμό νερό θεωρείται μια πράσινη τεχνολογία και έχει τη δυνατότητα να βελτιώσει την υδρόλυση της κυτταρίνης, το διαχωρισμό των σακχάρων και την ανάκτηση πεντοζών [37,65]. Επιπρόσθετα επιτυγχάνεται έως και 80% απομάκρυνση της ημικυτταρίνης, δεν απαιτείται μείωση του μεγέθους και εξουδετέρωση, αφού το νερό είναι ο μοναδικός διαλύτης. Είναι μια οικονομική μέθοδος που έχει τη δυνατότητα να αξιοποιηθεί σε μεγάλης κλίμακας μονάδες [65].



Βεβαίως παρουσιάζει και ορισμένα μειονεκτήματα, όπως ότι η ποσότητα του διαλυτοποιημένου προϊόντος είναι υψηλότερη, ενώ η συγκέντρωσή του είναι χαμηλότερη συγκριτικά με τη μέθοδο έκρηξης ατμού, ο χρόνος επεξεργασίας είναι μεγαλύτερος και απαιτούνται μεγάλες ποσότητες νερού, με αποτέλεσμα οι όγκοι του εξοπλισμού να είναι επίσης μεγάλοι και η ενεργειακή κατανάλωση για τη θέρμανση και την εξάτμιση του νερού να είναι υψηλότερη [14].

### **Έκρηξη ινών με αμμωνία**

Η έκρηξη ινών με αμμωνία (Ammonia Fiber Explosion) εκθέτει τη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα σε υγρή αμμωνία σε συνθήκες αυξημένης θερμοκρασίας και πίεσης για ένα χρονικό διάστημα και στη συνέχεια λαμβάνει χώρα μια απότομη αποσυμπίεση [65]. Η μέθοδος αυτή βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο, αλλά έχει επιδείξει θετικά αποτελέσματα, όπως την μείωση της περιεχόμενης λιγνίνης, τον μερικό αποπολυμερισμό της ημικυτταρίνης και την αποκρυστάλλωση της κυτταρίνης [14]. Κατά βάση 1 κιλό βιομάζας έρχεται σε επαφή 1-2 κιλά άνυδρης υγρής αμμωνίας και θερμαίνεται σε θερμοκρασία 60-90 °C και πίεση 3MPa για 10-60 λεπτά. Η απότομη αποσυμπίεση προκαλεί εξάτμιση της αμμωνίας, που είναι πτητική σε ατμοσφαιρική πίεση και συνακόλουθα πτώση της θερμοκρασίας του συστήματος. Η αμμωνία υπό πίεση επιφέρει τη διόγκωση της βιομάζας, αυξάνοντας την διαθέσιμη επιφάνεια, ενώ η κυτταρίνη αποκρυσταλλώνεται. Μια μικρή ποσότητα της ημικυτταρίνης διαλύεται και η δομή της λιγνίνης τροποποιείται και απομακρύνεται [14].

Αναφορικά με τα πλεονεκτήματα, το σύστημα επιτρέπει την ανάκτηση και την ανακύκλωση της αμμωνίας, κάνοντας πιο εφικτή την υλοποίηση μια συνεχούς βιομηχανικής διεργασίας. Με τις ήπιες συνθήκες και τον μικρό χρόνο παραμονής που εφαρμόζονται δεν παράγονται παραμποδιστές και παραπροϊόντα διευκολύνοντας έτσι τις μεταγενέστερες διεργασίες [14].

Παρόλα αυτά, το κόστος αγορά και το κόστος του συστήματος ανάκτησης της αμμωνίας είναι υψηλά, ενώ η αμμωνία εγείρει και περιβαλλοντικές ανησυχίες. Τέλος, η μέθοδος δεν είναι αποτελεσματική για βιομάζα πλούσια σε λιγνίνη [14,65].

### **Έκρηξη υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα**

Το υπερκρίσιμο CO<sub>2</sub> θεωρείται ένας πράσινος διαλύτης, δεν είναι εύφλεκτος και δεν εκπέμπει οργανικούς ατμούς. Η κρίσιμη πίεση και θερμοκρασία είναι 1071 psi και 31 °C αντίστοιχα. Σχετικά με το ρόλο του στην προκατεργασία της βιομάζας, το CO<sub>2</sub> απελευθερώνεται απότομα μέσω ενός ακροφυσίου σε υψηλή πίεση και διασπά τις δομές της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης στη βιομάζα, αυξάνοντας έτσι την επιφάνειά τους. Ο διαλύτης με το πέρασ της διεργασίας διαχωρίζεται εύκολα. Για την μεγιστοποίηση της

απόδοσης μπορούν να αλλάξουν ορισμένοι παράγοντες, όπως η πίεση, η θερμοκρασία και η παροχή του διαλύτη [37]. Η μέθοδος δεν είναι αποτελεσματική για ξηρή βιομάζα, καθώς έχει αποδειχθεί ότι η απόδοση αυξάνεται αναλογικά με την περιεχόμενη υγρασία της ακατέργαστης πρώτης ύλης [14]. Η μέθοδος μπορεί να γίνει αποτελεσματικότερη αν συνδυαστεί με τη μηχανική εξώθηση και τη χρήση ακτινοβολίας [37]. Είναι μια οικονομική μέθοδος λόγω του χαμηλού κόστους του διοξειδίου του άνθρακα και δεν παράγονται τοξικά προϊόντα. Επιπλέον, περιορίζονται οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου αφού αξιοποιείται το CO<sub>2</sub>. Το κόστος, βέβαια το εξοπλισμού είναι υψηλό, καθώς απαιτούνται συνθήκες υψηλής πίεσης, κάτι που είναι περιοριστικό για την εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα [14].

### **Υγρή οξείδωση**

Η υγρή υδρόλυση αφορά την προσθήκη ενός οξειδωτικού μέσου, όπως το οξυγόνο, το νερό ή το υπεροξείδιο του υδρογόνου στη βιομάζα για να ενισχυθεί η απομάκρυνση της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης [14]. Συνήθως, χρησιμοποιείται υπεροξείδιο του υδρογόνου ή νερό με παρουσία αέρα σε υψηλές θερμοκρασίες (>120 °C) για 30 λεπτά. Να σημειωθεί πως το νερό λειτουργεί ως οξύ που καταλύει αντιδράσεις υδρόλυσης όταν η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από 170 °C.

Η μέθοδος είναι απαραίτητη για βιομάζα που είναι πλούσια σε λιγνίνη. Η αποτελεσματικότητά της εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την πίεση του οξυγόνου και τον χρόνο αντίδρασης. Η λιγνίνη που υπάρχει στη βιομάζα οξειδώνεται, ενώ η ημικυτταρίνη διασπάται στα μονομερή της. Η κυτταρίνη επηρεάζεται λιγότερο από αυτήν τη μέθοδο καθώς δεν διασπάται πλήρως.[37]

Για τη μείωση της θερμοκρασίας της αντίδρασης προστίθενται ενώσεις, όπως αλκαλικό υπεροξείδιο και ανθρακικό νάτριο. Παράλληλα βελτιώνεται η αποικοδόμηση της ημικυτταρίνης και μειώνεται ο σχηματισμός των αναστολέων. Αυτή η προκατεργασία είναι ανέφικτη σε βιομηχανική κλίμακα καθώς το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι ακριβό και η αποθήκευση καθαρού οξυγόνου αποτελεί εμπόδιο λόγω της καύσιμης φύσης του [37].

### **2.1.4 Βιολογικές Μέθοδοι**

Η βιολογική προκατεργασία της λιγνοκυτταρινουχικής βιομάζας επιτυγχάνεται με τη χρήση μικροοργανισμών [37]. Είναι συγκριτικά πιο αργή διεργασία, όμως όσον αφορά τα πάγια και λειτουργικά κόστη είναι οικονομική, ενώ είναι μια τεχνολογία φιλική προς το περιβάλλον, αφού δεν παράγονται βλαβερά απόβλητα ούτε χρησιμοποιούνται επικίνδυνα χημικά [64,68].

Παρόλα αυτά, η μέθοδος έχει ερευνηθεί λιγότερο λόγω του χαμηλού βιομηχανικού ενδιαφέροντος και της περιορισμένης τεχνολογικής εξέλιξης. Στα μειονεκτήματα

συμπεριλαμβάνεται και η ανάγκη προσεκτικής ρύθμισης και ελέγχου των συνθηκών ανάπτυξης, καθώς και ο μεγάλος χώρος που απαιτείται για αυτό [65]. Ακόμη, οι μικροοργανισμοί καταναλώνουν ένα μέρος των υδατανθράκων [14].

Βέβαια, υπάρχει αυξανόμενο ακαδημαϊκό ενδιαφέρον για τη χρήση μικροοργανισμών, όπως βακτήρια και μύκητες [64]. Αυτά είναι ικανά να διασπάσουν το κυτταρικό τοίχωμα της βιομάζας και να τροποποιήσουν τη χημική σύσταση και τη δομή της.

### **Προκατεργασία με μύκητες**

Οι βιο-προκατεργασίες, προς το παρόν, ασχολούνται με τη δράση των μυκήτων, που είναι ικανοί να παράγουν ένζυμα που μπορούν να αποδομήσουν τη λιγνίνη, την ημικυτταρίνη και τις πολυφαινόλες [14]. Οι μύκητες αυτοί περιλαμβάνουν είδη ασκομυκήτων (*Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma*), βασιδιομυκήτων, όπως μύκητες λευκής σήψης (*Schizophyllum.*, *P. chrysosporium*) και καστανής σήψης (*Fomitopsis palustris*), καθώς και κάποια αναερόβια είδη (*Orpinomyces*) [64].

Οι μύκητες καστανής σήψης προσβάλλουν κυρίως την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη, ενώ η μύκητες λευκής σήψης την λιγνίνη με την παραγωγή ενζύμων, όπως την υπεροξειδάση της λιγνίνης, την πολυφαινολική οξειδάση, τις υπεροξειδάσες εξαρτημένες του μαγγάνιο και λακκάσες που αποδομούν την λιγνίνη [14,37].

Η εύρεση ενός μυκητιακού στελέχους που θα αποδομεί αποτελεσματικά την λιγνίνη με ταυτόχρονα ανάκτηση της κυτταρίνης αποτελεί μια πρόκληση [64].

### **Συλλογική μικροβιακή καλλιέργεια**

Η αξιοποίηση διάφορων ειδών μικροοργανισμών για την προκατεργασία της βιομάζας φαίνεται να είναι αποτελεσματική. Η μικροβιακή καλλιέργεια αποτελεί μια ομάδα διαφορετικών μικροοργανισμών, οι οποίοι αλληλεπιδρούν είτε συνεργατικά είτε ανταγωνιστικά. Για τον σχηματισμό της καλλιέργειας συνήθως χρησιμοποιούνται βακτήρια, όπως *Cytophaga* και *Cellulomonas*, και διάφοροι μύκητες, όπως οι *Penicillium*, *Aspergillus*, *Humicola* και *Tricoderma* [37]. Η επιλογή κατάλληλης μικροβιακής καλλιέργειας με διάφορες ενζυμικές συστάσεις και αποτελεσματική υδρολυτική ικανότητα είναι μια πρόκληση [64].

Αυτή η μέθοδος είναι φιλική προς το περιβάλλον, καθώς απαιτείται λιγότερη ενέργεια και δεν χρησιμοποιούνται χημικά αντιδραστήρια, και η προσαρμογή στην πρώτη ύλη είναι εφικτή. Παρόλα αυτά, η εφαρμογή σε μεγάλης κλίμακας μονάδες δεν είναι οικονομική, καθώς λόγω της ανάγκης αποστειρωμένου περιβάλλοντος τα λειτουργικά κόστη αυξάνονται [37].

## **Προκατεργασία με ένζυμα**

Στην ενζυμική προκατεργασία αξιοποιούνται καθαρά ένζυμα, τα οποία προέρχονται από τους ίδιους τους οργανισμούς. Η λακκάση, το υπεροξειδίο του μαγγανίου και το βερσατιλικό υπεροξειδίο χρησιμοποιούνται συχνά για τον σκοπό αυτό [76].

## **2.2 Διεργασίες βελτίωσης θερμικής απόδοσης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας**

Οι προκατεργασίες που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα σχετίζονται με την τροποποίηση της χημικής δομής και του μεγέθους της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας. Όμως ένα βασικό μειονέκτημα σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα είναι η χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα της βιομάζας. Αυτό σημαίνει πως απαιτούνται μεγαλύτεροι όγκοι για να παραχθεί η ίδια ποσότητα ενέργειας, κάτι που επιδρά στο συνολικό κόστος, αφού δημιουργεί περαιτέρω προβλήματα όσον αφορά τη διαχείριση, την μεταφορά και την αποθήκευση [27,50]. Επιπλέον, η υδροφιλικότητα της βιομάζας ευνοεί την βιοαποικοδόμησή της [68].

Το χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο της βιομάζας προκαλείται από την χαμηλή μαζική πυκνότητα, την περιεχόμενη υγρασία και την υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο [77]. Συνοπτικά, η ανώτερη θερμογόνος δύναμη αποτελεί την ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την πλήρη καύση της βιομάζας, ενώ η κατώτερη θερμογόνος δύναμη υπολογίζεται με την αφαίρεση της ενέργειας που απαιτείται για την εξάτμιση της περιεχόμενης υγρασίας [78]. Η βιομάζα περιέχει σχετικά λιγότερο άνθρακα και περισσότερο οξυγόνο. Η παρουσία του οξυγόνου μειώνει τη θερμογόνο δύναμη των μορίων και τους προσδίδει υψηλή πολικότητα, ενώ ο άνθρακας, και το υδρογόνο, αυξάνουν αυτό το μέγεθος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ενεργειακής απόδοσης της βιομάζας σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα, ενώ η πολικότητα ενός βιοκαυσίμου καθιστά δύσκολη την ανάμειξή του με αυτά [68]. Επιπλέον η λιγνίνη συνδέεται με τη θερμογόνο δύναμη, καθώς έχει αποδειχθεί ότι η ανώτερη θερμογόνος δύναμη της λιγνίνης είναι υψηλότερη από τις αντίστοιχες της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης. Παράλληλα, η θερμική απόδοση του καυσίμου μειώνεται με την αύξηση της υγρασίας. Η περιεχόμενη υγρασία της ακατέργαστης βιομάζας, που μπορεί να φτάσει και το 70%, επηρεάζει σημαντικά την ποιότητα της θερμοχημικής μετατροπής [78]. Η βέλτιστη τιμή για την υγρασία κυμαίνεται στα 8-10% [77].

Η χαμηλή θερμογόνος δύναμη και η μαζική πυκνότητα της βιομάζας βελτιώνονται μέσω θερμικής επεξεργασίας και συμπύκνωσης [79]. Διάφορες τεχνολογίες έχουν αναπτυχθεί, όπως η πελλετοποίηση, η φρύξη και η πυρόλυση, με τις οποίες η βιομάζα μετατρέπεται σε

εύκολα διαχειρίσιμα, πυκνότερα και πιο ομογενή (στερεά ή υγρά) καύσιμα, προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση και η αξιοπιστία των μεταγενέστερων διεργασιών [50].

### **Ξήρανση**

Στόχος της ξήρανσης είναι η μείωση της περιεχόμενης υγρασίας, κάτι που αυξάνει τη θερμογόνο δύναμη της βιομάζας, βελτιώνει την απόδοση των επόμενων διεργασιών και περιορίζει τις απώλειες λόγω αποδόμησης [52,80]. Η ξήρανση με φυσικό τρόπο, δηλαδή υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες, σε μεγάλα τεμάχια βιομάζας απαιτεί μεγαλύτερο χρόνο παραμονής, ενώ δεν επιτυγχάνεται σημαντική μείωση του ποσοστού της υγρασίας. Επειδή αυτή η τεχνική εξαρτάται από τις καιρικές συνθήκες, έχουν αναπτυχθεί συστήματα ξήρανσης, που συνεπακόλουθα έχουν και μεγαλύτερο κόστος [80].

### **Συμπύκνωση**

Η πιο απλή μορφή επεξεργασίας της βιομάζας είναι η συμπύκνωσή της σε στερεά βιοκάυσιμα [77,81]. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται μείωση του μεγέθους διευκολύνοντας τη μεταφορά και την επεξεργασία της και γίνεται εφικτή η σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα, καθώς αυξάνεται η θερμική απόδοση και η μηχανική αντοχή της [68,77,80]. Η συμπίεση που λαμβάνει χώρα απομακρύνει τα κενά μεταξύ και εντός των σωματιδίων και αυξάνει τη μαζική πυκνότητα σε τιμές άνω των  $700 \text{ kg/m}^3$  [77,79]. Η πελλετοποίηση ή θερμική εκβολή και η μπρικετοποίηση είναι οι βασικότερες μηχανικές διαδικασίες συμπύκνωσης [80,81].

### **Πελλετοποίηση**

Η πελλετοποίηση μπορεί να οριστεί ως η ξήρανση και η συμπίεση της βιομάζας υπό υψηλή πίεση για την παραγωγή κυλινδρικών τεμαχίων. Τα πέλλετ παράγονται συνήθως από υπολείμματα ξύλου, δηλαδή πριονίδια, γρασίδια και υπολείμματα τροφών. Η θερμική απόδοση της διεργασίας είναι 92,2% [82].

Η τροφοδοσία αποτελείται από μικρά σωματίδια (3-20mm) και η περιεχόμενη υγρασία δεν πρέπει να ξεπερνάει το 25%. Να σημειωθεί πως το νερό παίζει σημαντικό ρόλο στην συμπύκνωση. Αν η πρώτη ύλη είναι πολύ ξηρή ή πολύ υγρή, η απαιτούμενη πίεση αυξάνεται δραματικά [82].

Το πρώτο βήμα της διαδικασίας της πελλετοποίησης είναι η ξήρανση της βιομάζας ώστε το ποσοστό της περιεχόμενης υγρασίας να είναι 8-12% κατά βάρος. Η πρώτη ύλη θερμαίνεται στους 50-100 °C, με αποτέλεσμα, εκτός από την απομάκρυνση του νερού, να μαλακώνει και να πλαστικοποιείται η λιγνίνη συμβάλλοντας, έτσι, στη συγκόλληση. Ακολουθεί η άλεση, συνήθως σε σφυρόμυλο, για την μείωση του μεγέθους της βιομάζας και η έκλυση με ατμό, ο οποίος καλύπτει τα σωματίδια και βελτιώνει την μεταξύ τους συσσωμάτωση. Η εκβολή

πραγματοποιείται σε πρέσα επίπεδης μήτρας ή δακτυλίου σε θερμοκρασία 150°C. Στο τέλος, λόγω της αυξημένης πίεσης (περίπου 3500 bar) και των τριβών, αυξάνεται η θερμοκρασία, είναι απαραίτητη η ψύξη των πέλλετ πριν την έξοδό τους από την πρέσα, ώστε να εξασφαλιστεί η υψηλή αντοχή τους [68,80,82].

Τα πέλλετ έχουν μικρότερο όγκο και υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα σε σχέση με τα θρύμματα ξύλου. Είναι, λοιπόν, πιο αποτελεσματικά για την αποθήκευση, την μεταφορά και την ενεργειακή τους μετατροπή. Επιπλέον, με τη διαδικασία αυτή παράγεται ένα ομοιόμορφο και σταθερό καύσιμο και ελαχιστοποιείται η ποσότητα της σκόνης που παράγεται [82].

Για τους παραπάνω λόγους, τα πέλλετ χρησιμοποιούνται αρκετά στις αναπτυγμένες χώρες, κυρίως σε εφαρμογές θέρμανσης, όχι μόνο για οικιακή χρήση, αλλά και στη βιομηχανία. Η καθιέρωση ποιοτικών προτύπων συμβάλλει στην αύξηση της χρήσης τους και στο διεθνές τους εμπόριο. Το 2017, στις ευρωπαϊκές χώρες καταναλώθηκαν 24,1 εκατομμύρια τόνοι πέλλετ ξύλου με το 40% να αντιστοιχεί στην οικιακή θέρμανση [83]. Ωστόσο, τα πέλλετ έχουν την τάση να απορροφούν υγρασία κατά την μεταφορά και την αποθήκευσή τους, κάτι που μπορεί να ελαττώσει το ενεργειακό τους περιεχόμενο.

Σημαντικό είναι το κόστος της ξήρανσης και τροποποίησης της βιομάζας, κάτι που όμως αντισταθμίζεται τελικά από την ελάττωση του κόστους μεταφοράς και την αύξηση της θερμογόνου δύναμης [50].

### **Μπρικετοποίηση**

Η μπρικετοποίηση παράγει προϊόντα κυλινδρικής ή ορθογώνια διατομής με πάχος 6-9cm και μήκος 15-20cm. Λαμβάνει χώρα σε πρέσα ή εκβολές, με την πίεση να φτάνει τα 1000 και τα 1500 bar αντίστοιχα, με αποτέλεσμα η θερμοκρασία της βιομάζας να αυξάνεται βαθμιαία. Στις θερμοκρασίες 100-110°C μειώνεται η περιεχόμενη υγρασία λόγω εξάτμισης, στους 130-170°C τήκεται η λιγνίνη και στους 170-250°C λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις συμπύκνωσης. Η πυκνότητα της μπρικέτας μπορεί να φτάσει και τα 1000kg/m<sup>3</sup>. Η απαιτούμενη ενέργεια αποτελεί το 5-10% της θερμογόνου δύναμης της βιομάζας, αλλά μπορεί αυτή η τιμή να μειωθεί αν προηγηθεί ξήρανση και κονιορτοποίηση για τη μετατροπή της σε σκόνη. Είναι μια ενεργοβόρα διεργασία, αλλά σχετικά φθηνότερη από την πελλετοποίηση [68,80].

### **Φρύξη**

Η φρύξη αποτελεί μια αργή πυρόλυση υψηλής απόδοσης που πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 200-300°C και ατμοσφαιρική πίεση σε αναερόβιες συνθήκες. Είναι μια μορφή προκατεργασίας για την βελτίωση της ενεργειακής πυκνότητας και την ελάττωση της

υδροσκοπικότητας [68]. Ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα είναι 10-30 λεπτά, ενώ η πρώτη ύλη χρειάζεται να υποβληθεί σε άλεση για να μειωθεί το μέγεθος των σωματιδίων στα 4cm [81]. Η διεργασία ολοκληρώνεται με την ψύξη του στερεού προϊόντος σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 200°C [82].

Με αυτήν την διαδικασία η βιομάζα αναβαθμίζεται χημικά σε ένα ξηρό προϊόν που έχει παρόμοια εμφάνιση με το κάρβουνο και χαρακτηρίζεται από χαμηλή περιεχόμενη υγρασία λόγω της διάσπασης των υδροξυλομάδων και υψηλή θερμιδική αξία συγκριτικά με την ακατέργαστη βιομάζα [82]. Κατά μέσο όρο, η βιομάζα έπειτα από φρύξη περιέχει το 70% του αρχικού βάρους και το 90% του αρχικού ενεργειακού περιεχομένου (παράγοντας συμπίκνωσης 1,3-1,5) [81,82]. Η υγρασία περιορίζεται στο 1-6% κατά βάρος, ενώ παράλληλα μειώνεται και το περιεχόμενο σε πτητικές ουσίες [79,82]. Ακόμη, αυξάνεται η υδροφοβικότητα, επειδή σχηματίζονται μη πολικές, ακόρεστες δομές, που σημαίνει ότι διευκολύνεται η μεταφορά και η αποθήκευση, αφού δεν απορροφά σημαντική ποσότητα νερού και άρα δεν επηρεάζεται η θερμογόνος δύναμη [82]. Μειώνονται οι λόγοι οξυγόνο προς άνθρακα και υδρογόνο προς άνθρακα, καθώς υπάρχει σχετικά μεγαλύτερη απώλεια οξυγόνου και υδρόγνου σε σχέση με το άνθρακα [68,82].

Αναφορικά με τη χημική δομή, η φρύξη αποπολυμερίζει την ημικυτταρίνη, προκαλώντας μια χαλάρωση των δεσμών των ινών κυτταρίνης. Η δομή γίνεται πιο εύθραυστη, μειώνοντας έτσι την ενεργειακή απαίτηση για τη διαδικασία μείωσης του μεγέθους, που συχνά αποτελεί το πρώτο βήμα των διεργασιών μετατροπής [68].

Η φρύξη είναι μια ελαφρώς εξώθερμη διεργασία και για οικονομικούς λόγους είναι σημαντικό να χρησιμοποιηθεί δευτερογενώς αυτή η θερμότητα [81].

Η βιομάζα, μετά την φρύξη, μπορεί να μετατραπεί σε πέλλετ, μπρικέτες ή να κονιορτοποιηθεί, κάτι που αναμένεται να είναι πιο οικονομικό σε σχέση με τα συμβατικά πέλλετ [81]. Η κατώτερη θερμογόνος αξία αυξάνεται στα 19-22 MJ/kg, το ενεργειακό περιεχόμενο στα 13-18GJ/m<sup>3</sup> (20,4GJ/m<sup>3</sup> για το εξανθράκωμα) και η μαζική πυκνότητα στα 650-750kg/ m<sup>3</sup>, αύξηση 25-30% σε σχέση με τα συμβατικά πέλλετ [52,81,82].

Οι τεχνολογίες φρύξης βρίσκονται ακόμη σε πρώιμο στάδιο, όπως σύντομα θα είναι εμπορικά διαθέσιμες, καθώς η ομοιογένεια και η αυξημένη θερμική απόδοση είναι ιδανικές για τις τεχνολογίες μετατροπής, ενώ γίνεται εφικτή και η χρήση υπολειμμάτων από απομακρυσμένες περιοχές. Η θερμική απόδοση της φρύξης αγγίζει το 96%, ενώ σε συνδυασμό με την πελλετοποίηση μπορεί να φτάσει το 97% [82].

## **Πυρόλυση και Υδροθερμική Αναβάθμιση**

Η πυρόλυση, όπως αναφέρθηκε και στην Ενότητα 1.3, είναι η ελεγχόμενη θερμική αποσύνθεση της βιομάζας σε θερμοκρασία περίπου 500°C απουσία οξυγόνου και παράγει το βιοέλαιο, που είναι ένα μείγμα αερίου, και ένα εξανθράκωμα. Το βιοέλαιο, η παραγωγή του οποίου ευνοείται στη γρήγορη πυρόλυση, είναι οικονομικότερο στη διαχείριση, αποθήκευση και μεταφορά του σε σχέση με την ακατέργαστη βιομάζα. Παράλληλα, η ενεργειακή του πυκνότητα είναι υψηλότερη από αυτή των πέλλετ ή του προϊόντος της φρύξης.

Το βιοέλαιο μπορεί επίσης να παραχθεί κατά την υδροθερμική αναβάθμιση με την προσθήκη και άλλων διαλυτών εκτός του νερού, όπως την μεθανόλη, σε υψηλή πίεση (120-200 ατμόσφαιρες) και σε σχετικά ήπιες θερμοκρασίες (300-400°C). Σημαντικά πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι πως μπορεί να τροφοδοτηθεί απευθείας με υγρή βιομάζα και το παραγόμενο βιοέλαιο έχει μικρότερη διαλυτότητα στο νερό σε σχέση με το βιοέλαιο που παράχθηκε με την γρήγορη πυρόλυση.

Οι δυο αυτές μέθοδοι βρίσκονται ακόμα σε πρώιμο στάδιο, καθώς παρουσιάζονται οικονομικά και τεχνικά ζητήματα σχετικά με την ποιότητα, την συνέπεια και την μακροπρόθεσμη σταθερότητα του βιοελαίου, που τείνει να αποδομείται με το χρόνο.

Το ακατέργαστο βιοέλαιο δεν αποτελεί ιδανικό φορέα βιοενέργειας με την θερμική απόδοση να βρίσκεται στο 66%, για αυτό απαιτείται ένα επιπλέον βήμα αναβάθμισης. Περιέχει νερό σε ποσοστό 25% και αρκετό οξυγόνο, ενώ το ενεργειακό περιεχόμενο είναι περίπου 17MJ/kg, που ουσιαστικά αντιστοιχούν στο 40% της θερμογόνου δύναμης του ορυκτέλαιου [81,82].

## **2.3 Ενεργειακή αξιοποίηση προκατεργασμένης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας**

Η λιγνοκυτταρινική βιομάζα, ως η μια ανανεώσιμη πρώτη ύλη σε αφθονία και σε μεγάλη διαθεσιμότητα παγκοσμίως, παρουσιάζει τεράστιες δυνατότητες για τη βιώσιμη παραγωγή προϊόντων. Περίπου το ήμισυ του παγκόσμιου πληθυσμού εξαρτάται από τη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα ως κύρια πηγή ενέργειας, όμως αξιοποιείται κυρίως στην απευθείας καύση [84]. Η χρήση της, όμως, σε προηγμένες διεργασίες μπορεί να συμβάλλει σημαντικά, ιδιαίτερα στις βιομηχανικές περιοχές, στη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα και της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, αφού αυτή αποτελεί πηγή βιοενέργειας με ουδέτερο ισοζύγιο άνθρακα [3,85]. Έτσι αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική για τον περιορισμό των ορυκτών καυσίμων, και κυρίως του αργού πετρελαίου, καθώς μπορεί να



χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή βιοκαυσίμων, βιομορίων και βιοϋλικών. Επιπλέον, το βασικό συστατικό της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, η κυτταρίνη, θεωρείται ο καταλληλότερος υποκατάστατος πολυμερών βασισμένα στο πετρέλαιο λόγω των φιλικών προς το περιβάλλον ιδιοτήτων της, όπως η ανανεωσιμότητα, η βιοσυμβατότητα και η βιοαποικοδόμησή της [3].

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της λιγνοκυτταρινικής πρώτης ύλης είναι ότι αποτελεί το μη βρώσιμο τμήμα των φυτών και ως εκ τούτου η αξιοποίησή της δεν παρεμβαίνει στις προμήθειες τροφίμων. Ακόμη, τα δασικά, γεωργικά και αγροβιομηχανικά λιγνοκυτταρινούχια απόβλητα συσσωρεύονται σε μεγάλες ποσότητες ετησίως, τα οποία αντί να οδηγούνται στο έδαφος ή σε ΧΥΤΑ προκαλώντας περιβαλλοντικά προβλήματα, μπορούν να αξιοποιηθούν για την παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας. Από οικονομική άποψη, η λιγνοκυτταρινική βιομάζα μπορεί να παραχθεί γρήγορα και με χαμηλότερο κόστος σε σχέση με άλλες πρώτες ύλες και είναι, επίσης, σημαντικά φθηνότερη από το αργό πετρέλαιο [3].

Οι τυπικές προσεγγίσεις για τη χρήση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας περιλαμβάνουν την επεξεργασία συνδυαστικά με ορυκτά καύσιμα και την ενσωμάτωση βιοδιυλιστηρίου σε μια υπάρχουσα εργοστασιακή μονάδα. Αναφορικά με το πρώτο, τα πέλλετ ξύλου με και χωρίς να έχουν υποστεί διαδικασία φρύξης αναμειγνύονται με άνθρακα και τροφοδοτούνται σε συστήματα συμπαραγωγής. Όμως, με αυτό τον τρόπο περιορίζεται η αντικατάσταση της ορυκτής πηγής περίπου στο 10% στην περίπτωση που δεν έχουν τροποποιηθεί οι λέβητες. Η πλήρης αντικατάσταση ή υψηλή αναλογία βιομάζας θα απαιτεί συνεχή παροχή πρώτης ύλης και δαπανηρές τροποποιήσεις στις μονάδες επεξεργασίας. Από την άλλη πλευρά, το βιοδιυλιστήριο επιδρά θετικά στην ολοκλήρωση των θερμικών φορτίων και το κόστος των υποδομών και των πρώτων υλών, ενώ το αυξανόμενο ερευνητικό ενδιαφέρον για παραγωγή προϊόντων βιολογικής προέλευσης του προδίδει μεγάλη δυναμική [86,87].

Τα βιοδιυλιστήρια δεύτερης γενιάς αξιοποιούν την λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα.. Ως βιοδιυλιστήριο ορίζεται η εγκατάσταση που ενσωματώνει τις διαδικασίες μετατροπής και διαχωρισμού της βιομάζας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, θερμότητας, καυσίμων και βιοχημικών από όλα τα είδη βιομάζας κατά ένα κοινωνικοοικονομικά και περιβαλλοντικά βιώσιμο τρόπο [68,88]. Τα βιοκαύσιμα και τα βιοϋλικά περιλαμβάνουν βιοαλκοόλες, βιοϋδρογόνο, ελαστομερή, ίνες, ρητίνες, σάκχαρα, αντιβιοτικά, χρωστικές, βιταμίνες, πολυόλες, επιφανειοδραστικές ουσίες, έλαια, δεξτρίνες, αιθυλεστέρα, οργανικά οξέα και διαλύτες. Αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μεταφορές και ενέργεια, καθώς

και σε βιομηχανίες κλωστοϋφαντουργίας, κατασκευαστικές, φαρμακευτικές, χημικές, πλαστικών, επεξεργασίας ρύπων και τροφίμων μεταξύ άλλων [84].

Τα βιοδιυλιστήρια θεωρούνται ως ο ακρογωνιαίος λίθος μια πράσινης οικονομίας, στην οποία μια σειρά θερμοχημικών και βιολογικών μεθόδων που περιλαμβάνουν μη καταλυτικές και καταλυτικές τεχνολογίες μπορούν να αναπτυχθούν και να ολοκληρωθούν για την μετατροπή των οργανικών μορίων της βιομάζας σε άλλα βιοπροϊόντα [89]. Τα βιοδιυλιστήρια πρώτης γενιάς αξιοποιούν τις βρώσιμες καλλιέργειες (κυρίως σακχαροκάλαμο και αραβόσιτο), κάτι που δεν είναι βιώσιμο, αφού με αυτόν τον τρόπο δίνεται προτεραιότητα στην παραγωγή βιοενέργειας αντί τροφίμων. Από την άλλη, τα βιοδιυλιστήρια δεύτερης γενιάς που εκμεταλλεύονται την υπολειμματική βιομάζα, όπως ξύλα, γρασίδι ή μη βρώσιμες καλλιέργειες, εξαλείφοντας τον ανταγωνισμό τροφίμων έναντι ενέργειας και περιορίζει τις εδαφικές απαιτήσεις για την καλλιέργεια νέων φυτών. Αυτή η προσέγγιση περιλαμβάνει υβριδικές διαδικασίες που επιτρέπουν τη σύνθεση περισσότερων προϊόντων προστιθέμενης αξίας και σε αντίθεση με την καύση και ταφή, η αποτελεσματική αξιοποίηση των πρώτων υλών έχει αποδειχθεί ότι μειώνει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου κατά 50% και την απαίτηση σε ενέργεια από ορυκτά καύσιμα κατά 80% [84,86,87,90].

Η ολοκλήρωση διαφορετικών βιοδιυλιστηρίων επιτρέπει την αξιοποίηση της πρώτης ύλης παράγοντας την μέγιστη ποσότητα προϊόντων προστιθέμενης αξίας και την ελάχιστη ποσότητα αποβλήτων μετατρέποντάς τα σε χαμηλής αξίας προϊόντα. Τα ολοκληρωμένα βιοδιυλιστήρια χρησιμοποιούν διάφορους συνδυασμούς πρώτων υλών και τεχνολογιών για την παραγωγή ποικιλίας προϊόντων, με κύριο άξονα την παραγωγή βιοκαυσίμων με τα παράπλευρα προϊόντα να είναι χημικά ή άλλα υλικά, ισχύς και θερμότητα [68]. Ένα παράδειγμα βιοκαυσίμου δεύτερης γενιάς είναι η βιοβουτανόλη, που αποτελεί ένα αξιόπιστο υποκατάστατο των ορυκτών καυσίμων και χρησιμοποιείται για τη ανάμιξη με βενζίνη. Αν και η βουτανόλη παράγεται μέσω πετροχημικών μεθόδων, η υψηλή ζήτηση σε συνδυασμό με τον ρυθμό εξάντλησης και την υψηλή τιμή του πετρελαίου οδήγησαν την αναζήτηση μιας βιώσιμης πηγής για παραγωγή βουτανόλης. Η βιοβουτανόλη διαθέτει κάποια καλύτερα χαρακτηριστικά, όπως την υψηλότερη ενεργειακή περιεκτικότητα, τη χαμηλότερη τάση ατμών, την εύκολη ανάμειξη με βενζίνη σε οποιαδήποτε αναλογία και την ευκολία στη μεταφορά σε σύγκριση με τη βιοαιθανόλη. Οι προκλήσεις όσον αφορά την παραγωγή της είναι η μέθοδος προεπεξεργασίας, η παραγωγή ανεπιθύμητων διαλυτών και το κόστος παραγωγής, η χαμηλή αντοχή βουτανόλης σε μικρόβια με αποτέλεσμα τη χαμηλή απόδοση. Προκειμένου να ενισχυθεί η παραγωγή βιοβουτανόλης από λιγνοκυτταρινικές πρώτες ύλες,

εξετάζονται μέθοδοι αναφορικά με την αποτοξίνωση των αναστολέων, τη βελτίωση των στελεχών, την ολοκλήρωση και τη βελτιστοποίηση της διεργασίας [85]. Η ολοκλήρωσή των βιοδιυλιστηρίων είναι πολύ σημαντική για την αποδοτική και βιώσιμη μετατροπή της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, καθώς αυτή η προσέγγιση αντιμετωπίζει τα προβλήματα της χαμηλής απόδοσης, του υψηλού λειτουργικού κόστους και της υψηλής ενεργειακής κατανάλωσης στις διάφορες μεθόδους μετατροπής. Ωστόσο υπάρχουν ορισμένα ζητήματα που περιορίζουν τη δυνατότητα εφαρμογής σε εμπορική κλίμακα. Μερικές από αυτές τις προκλήσεις είναι το υψηλό πάγιο κόστος και ο περιορισμός των βιοδιυλιστηρίων να δέχονται έναν τύπο βιομάζας ή ένα προϊόν βιομάζας.

Η τεχνοοικονομική εφικτότητα εξαρτάται κυρίως από τη συνεχή παροχή των πρώτων υλών σε βιομηχανικές ποσότητες και την ικανότητα προσαρμογής στην ποικιλία ως προς την ποιότητα και την ποσότητα αυτών, διότι η παραγωγή βιομάζας είναι ευαίσθητη σε πολλούς παράγοντες συμπεριλαμβανομένου οικολογικών, οικονομικών και βιολογικών παραγόντων, όπως η προσβολή από παράσιτα, η ξηρασία και η πυρκαγιά [84,86,91]. Ακόμη, χρήζει αντιμετώπισης η ανάπτυξη εφοδιαστικών αλυσίδων βιομάζας, οι οποίες περιλαμβάνουν την μεταφορά, την ξήρανση, την αποθήκευση και τη συσκευασία της, διαδικασίες που διαφοροποιούνται ανάλογα με το είδος της βιομάζας [89]. Επιπρόσθετα, η θερμοχημική μετατροπή μπορεί να πραγματοποιηθεί με μείγματα διάφορων τύπων βιομάζας με μικρότερο βαθμό ομοιογένειας, σε αντίθεση με τη βιοχημική που απαιτεί υψηλή ομοιογένεια και ως εκ τούτου η κατάλληλη τροφοδοσία αποτελεί βασικό κριτήριο για την ανάπτυξη του βιοδιυλιστηρίου [91]. Ένα βιοδιυλιστήριο για να χαρακτηριστεί βιώσιμο θα πρέπει να μην εμποδίζει τη διατήρηση της αναγέννησης της βιομάζας και της βιοποικιλότητας, να έχει ελάχιστες περιβαλλοντικές επιπτώσεις και να λειτουργεί ευέλικτα για να προσαρμόζεται στη ζήτηση της αγοράς [86].

Το βιοδιυλιστήριο δεν είναι μια εντελώς νέα έννοια. Πολλές από τις παραδοσιακές τεχνολογίες μετατροπής βιομάζας, όπως η βιομηχανία ζάχαρης, αμύλου, χαρτοπολτού και χαρτιού, μπορούν (εν μέρει) να θεωρηθούν ως βιοδιυλιστήρια. Τα τελευταία χρόνια βρίσκονται σε εξέλιξη ερευνητικές προσπάθειες για τη διευκόλυνση της μετάβασης από το διυλιστήριο πετρελαίου στο βιοδιυλιστήριο, βασισμένο σε ανανεώσιμη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα.

Η μετατροπή της βιομάζας σε ένα βιοδιυλιστήριο χαρακτηρίζεται από ορισμένα βήματα. Αρχικά, σημαντική είναι η επιλογή της κατάλληλης βιομάζας εξαιτίας της μεγάλης ποικιλίας της σύστασής της σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη [68]. Αυτή εξαρτάται από διάφορα κριτήρια, όπως η δυνητική απόδοση ανά μονάδα έκτασης, οι κλιματικές συνθήκες, οι

απαιτούμενες γεωργικές εισροές, τα χαρακτηριστικά της βιομάζας και οι πιθανές χρήσεις [84]. Σε κάθε περίπτωση η αποτελεσματική προκατεργασία είναι αναγκαία, ώστε τα μόρια που απελευθερώνονται να είναι σε θέση να μετασχηματιστούν σε ένα πλήθος προϊόντων στις επακόλουθες διεργασίες [68]. Η κλασματοποίηση συγκεκριμένα θεωρείται το κέντρο του βιοδιωλιστηρίου και απαιτείται να είναι αποδοτική [84]. Με αυτή επωφελείται ένα ευρύ φάσμα μονάδων βιοεπεξεργασίας λόγω της ευκολίας και της βελτιωμένης αποδοτικότητας που συνδέεται με τη λιγότερη μεταβλητή πρώτη ύλη. Η ανάπτυξη και η εφαρμογή των τεχνολογιών κλασματοποίησης βρίσκονται σε πρώιμο στάδιο [87].

Τρεις προσεγγίσεις που συχνά ακολουθούνται είναι οι ακόλουθες. Πρώτον, η βιομάζα μπορεί να κλασματοποιηθεί στα συστατικά της, με επακόλουθη μετατροπή των συστατικών σε προϊόντα και ενέργεια. Αρχικά, η ανθεκτική λιγνίνη απομακρύνεται μέσω προεπεξεργασίας για να καταστούν η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη προσβάσιμες για υδρόλυση και ζύμωση για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Το υδρόλυμα ή τα υγρά απόβλητα της ζύμωσης μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή βιοαερίου ή βιοϋδρογόνου με αναερόβια χώνευση και φωτο/σκοτεινή ζύμωση. Πρόσφατα, μια μέθοδος με αναγωγική καταλυτική κλασματοποίηση, που είναι γνωστή και ως το πρώτο βιοδιωλιστήριο λιγνίνης, έχει προσελκύσει ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Η λιγνίνη εξάγεται από τη βιομάζα με διαλυτόλυση και με χρήση οξειδοαναγωγικών καταλυτών πραγματοποιείται αποπολυμερισμός και σταθεροποίηση. Με αυτό λαμβάνονται φαινολικές ομάδες και μονολιγκόλη, που χρησιμοποιούνται περαιτέρω ως πρώτη ύλη για προϊόντα προστιθέμενης αξίας, όπως αρωματικές ουσίες, πολυμερή, βιοκαύσιμα και φάρμακα. Δεύτερον, η βιομάζα μπορεί να αποδομηθεί μερικώς, να διαχωριστεί και να αναβαθμιστεί σε προϊόντα. Για παράδειγμα, το βιοέλαιο που παράγεται από την πυρόλυση μπορεί να αναβαθμιστεί βελτιώνοντας τις ιδιότητες του καυσίμου. Τρίτον, η βιομάζα με την αεριοποίηση μετατρέπεται πλήρως σε αέριο σύνθεσης. Αυτό αποτελεί πρόδρομη ένωση για την παραγωγή υδρογόνου σε χημικές βιομηχανίες ή μπορεί να μετατραπεί σε καύσιμα και οργανικές ενώσεις μέσω αντιδράσεων Fischer-Tropsch. Ωστόσο, η παρουσία μεθανίου και πίσσας στο αέριο σύνθεσης καθιστά την αεριοποίηση της βιομάζας οικονομικά ασύμφορη. Η καταλυτική αεριοποίηση βιομάζας φαίνεται να βελτιώνει την απόδοση της αεριοποίησης κατά 10%. Το αέριο που παράγεται μπορεί να καεί απευθείας ή να αναμειχθεί με άνθρακα σε μονάδες μεικτής καύσης για παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας .

Το 2012, η Ευρωπαϊκή Ένωση εισήγαγε μια στρατηγική βιοοικονομίας με κύριο κίνητρο την ανάπτυξη βιώσιμων βιοδιωλιστηρίων με βάση την οικονομικά αποδοτική μετατροπή της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας σε βιοπροϊόντα και βιοενέργεια. Έχει τεθεί ως στόχος τα

βιοκάυσιμα που προέρχονται από βιοδιυλιστήρια να αποτελούν το 25% των καυσίμων μεταφοράς έως το 2030. Ήδη έχουν αναπτυχθεί πολλές μονάδες που διαφέρουν ως προς την τροφοδοσία τους με τη στήριξη ευρωπαϊκών και ιδιωτικών χρηματοδοτήσεων, που έχουν ως σκοπό τη βελτιστοποίηση της απόδοσης και την ανάδειξη της αποτελεσματικότητάς τους [87,92]. Έτσι θα αυξηθεί η ανταγωνιστικότητά τους ως προς το κόστος, ώστε να διευκολυνθεί η επέκταση των εμπορικών εφαρμογών.

Η ανάπτυξη βιοδιυλιστηρίων μπορεί να προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα και στις αναπτυσσόμενες χώρες, αφού μπορούν να αποκτήσουν ενεργειακή αυτονομία σε εθνικό και τοπικό επίπεδο, καθώς και οικονομικά, οικολογικά και κοινωνικά οφέλη. Βεβαίως, η αξιοποίηση της βιομάζας θα πρέπει να γίνει με βιώσιμο τρόπο ώστε να μη διαταχθεί ο κύκλος της και το περιβάλλον [84].

## **2.4 Αξιοποίηση λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας σε συστήματα Θέρμανσης – Ψύξης**

Η συνεισφορά της βιοενέργειας στην θέρμανση και την ψύξη στο τομέα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι η μεγαλύτερη. Σύμφωνα με δεδομένα του ευρωπαϊκού προγράμματος S2Biom για το έτος 2016, η ποσότητα της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, που αξιοποιήθηκε για το σκοπό αυτό, ήταν 76 εκατομμύρια τόνοι ισοδύναμου πετρελαίου (Mtoe). Εκτιμήθηκε, επίσης, ότι η ζήτηση της ενέργειας στην ευρωπαϊκή αγορά θα φτάσει τους 128,9 Mtoe το έτος 2030, κάτι που συνεπάγεται τη χρήση 314 εκατομμύρια τόνων εγχώριας λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας ετησίως. Η παραγωγή θερμότητας, συνήθως με τη μορφή συμπαραγωγής με ηλεκτρισμό, από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα έχει φτάσει σε τεχνική ωριμότητα, που επιδέχεται, φυσικά, βελτίωση. Διάφορες τεχνολογίες έχουν εφαρμοστεί τόσο σε μεγάλη-κεντρική κλίμακα όσο και σε μικρότερη-αποκεντρωμένη κλίμακα. Ειδικά στο τομέα της καύσης, έχουν αναπτυχθεί συστήματα λεβήτων που λειτουργούν κυρίως με ξυλώδη βιομάζα, είτε δασική είτε ως βιομηχανικό υπόλειμμα, αλλά και με άχυρα. Η καινοτόμα χρήση βιομάζας «χαμηλότερης ποιότητας», όπως αγροτικά υπολείμματα, γρασίδι και φύλλα για την παραγωγή θερμότητας και/ή ηλεκτρικής ενέργειας έχει μεγάλη προοπτική. Η αεριοποίηση έχει αποδείξει την αποτελεσματικότητά της στη μικρή κλίμακα, συνήθως στη σύγκausη με άνθρακα, με την ενδιάμεση κλίμακα να μην έχει εφαρμοστεί εμπορικά. Η γρήγορη πυρόλυση βιομάζας φαίνεται να είναι έτοιμη για εμπορική χρήση, με το παραγόμενο έλαιο να μπορεί να αξιοποιηθεί για παραγωγή θερμότητας και ισχύος. Η εμπορική ωριμότητα και η εισαγωγή στην αγορά τεχνολογιών φρύξης έχει επιβραδυνθεί λόγω των σημαντικών προκλήσεων που σχετίζονται με τη βελτίωση της

ποιότητας και την ανθεκτικότητα των τελικών προϊόντων σε σύγκριση με τα συμβατικά πέλλετ [93].

Οι περισσότεροι πόροι λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας προέρχονται από θρύμματα ξύλου (πρωτογενές δασικό υπόλειμμα) και αγροτικά κλαδέματα [93]. Μία πρόσθετη πηγή είναι οι μη βρώσιμες λιγνοκυτταρινούχες καλλιέργειες. Αυτές είναι ακατάλληλες για κατανάλωση από ανθρώπους ή ζώα και καλλιεργούνται αποκλειστικά ή κυρίως με σκοπό την παραγωγή βιομάζας σε αγροτικό και όχι δασικό περιβάλλον για ενεργειακούς σκοπούς. Για αυτό είναι γνωστές και ως ενεργειακές καλλιέργειες. Εκτός από την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας, αξιοποιούνται και σε λιγότερο βαθμό για την παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς [94].

Οι ενεργειακές καλλιέργειες διακρίνονται σε πρώτο στάδιο σε γεωργικές και δασικές. Οι δασικές αποτελούνται από δύο είδη ευκαλύπτων (*Eucalyptus globulus* Labill., *Eucalyptus camaldulensis* Dehnh.) και την ψευδακακία (*Robinia pseudoacacia* L.). Οι γεωργικές καλλιέργειες διαχωρίζονται περαιτέρω σε πολυετείς και ετήσιες [95]. Σχεδόν όλες οι καλλιέργειες που λαμβάνονται υπόψη στον ορισμό αυτό είναι πολυετείς στη φύση, δηλαδή μπορούν να συλλεχθούν για διαδοχικά χρόνια χωρίς να απαιτείται η επανακαλλιέργεια ή σπορά τους [94]. Αυτές περιλαμβάνουν το switchgrass (*Panicum virgatum* L.), την αγριαγκινάρα (*Cynara cardunculus* L.), τον μίσχανθο (*Miscanthus x giganteus* GREEF et DEU) και το καλάμι (*Arundo donax* L.). Οι ετήσιες αφορούν το γλυκό και κυτταρινούχο σόργο (*Sorghum bicolor* L.), το κενάφ (*Hibiscus cannabinus* L.) και την ελαιοκράμβη (*Brassica napus*, *Brassica carinata*) [95].

Οι ενεργειακές καλλιέργειες παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα. Αρχικά, χαρακτηρίζονται από υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο και προσαρμόζονται σε ένα ευρύ φάσμα κλιματικών και εδαφικών συνθηκών. Μπορούν, μάλιστα, να καλλιεργηθούν με επιτυχία σε εδάφη που δεν είναι οικολογικά κατάλληλα για συμβατικές γεωργικές πρακτικές. Ακόμη, έχουν καλύτερη απόδοση σε εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου από τις αροτραίες καλλιέργειες λόγω των χαμηλότερων απαιτήσεων εισροών και την υψηλή ενεργειακή απόδοση ανά μονάδα γης. Όταν καλλιεργούνται σε εδάφη οριακής απόδοσης, δεν ανταγωνίζονται τις αροτραίες καλλιέργειες αμειψισποράς και μπορούν να επιτευχθούν ικανοποιητικές αποδόσεις [96]. Ως εκ τούτου, η καλλιέργεια ενεργειακών καλλιεργειών για παραγωγή ενέργειας πρέπει να εξεταστεί και να ενθαρρυνθεί σε μεγάλη κλίμακα.

Διάφοροι παράγοντες λαμβάνονται υπόψη κατά την επιλογή με σκοπό την βέλτιστη απόδοση. Σε αυτούς περιλαμβάνονται οι κλιματικές συνθήκες και η κατάσταση του εδάφους,

η αντοχή στην ξηρασία, οι απαιτήσεις σε θρεπτικά συστατικά, ο ρυθμός παραγωγής ανά μονάδα γης και οι ενεργειακές απαιτήσεις [85].

Η πλειοψηφία των ενεργειακών καλλιιεργειών παράγονται με συμβατικές τεχνικές. Στη συνέχεια, μπορούν να αποξηρανθούν, να τεμαχιστούν, να θρυμματιστούν ή να πελλετοποιηθούν με στόχο την παραγωγή στερεών καυσίμων, τα οποία μπορούν να καούν απευθείας σε μικρής κλίμακας λέβητες σε ειδικές μονάδες ή μπορούν να αναμειχθούν με άνθρακα για μικτή καύση σε συμβατικούς σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής. Οι κορυφαίες τεχνολογίες μετατροπής βιοενέργειας για ενεργειακές καλλιέργειες είναι οι λέβητες πέλλετ ή θρυμμάτων ξύλου που παράγουν θερμό νερό ή ατμό. Η κλίμακα αυτών κυμαίνεται από οικιακά έως και μεγάλα κεντρικά συστήματα που είτε παράγουν αποκλειστικά θερμότητα είτε συμπαράγουν και ηλεκτρική ενέργεια .

Αναφορικά με το ενεργειακό περιεχόμενο της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, αυτό εξαρτάται κατά κύριο λόγο από την στοιχειακή της σύσταση. Αυτή διαφέρει ανάλογα τον τύπο του εδάφους και τις γεωγραφικές συνθήκες. Συνεπώς η θερμογόνος δύναμη της βιομάζας ποικίλλει επίσης [97]. Τα σημαντικότερα στοιχεία των στερεών βιοκαυσίμων είναι ο άνθρακας, το οξυγόνο, το θείο, το άζωτο και το υδρογόνο. Ιδιαίτερα ο άνθρακας και το υδρογόνο συμβάλλουν στο ενεργειακό περιεχόμενο της βιομάζας, σε αντίθεση με το οξυγόνο που επιδρά αρνητικά και το άζωτο που έχει αμελητέα συμβολή. Η ξυλώδης βιομάζα, συμπεριλαμβανομένου του φλοιού, έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα σε σχέση με την ποώδη, για αυτό κάτω από ίδιες συνθήκες καύσης παρουσιάζει υψηλότερη θερμογόνο δύναμη [77].

**Πίνακας 2.1** Μαθηματικές εξισώσεις που δείχνουν την σχέση μεταξύ της χημικής σύστασης και την ανώτερης θερμογόνου δύναμης (HHV) της βιομάζας

<i>HHV (MJ/kg)</i>	Αναφορά
$HHV = -3,393 + 0,507x_C + 0,341x_H + 0,067x_N$	[98]
$HHV = 7,464 + 0,1545x_C + 0,00159x_C^2$	[99]
$HHV = 0,303x_C + 1,423x_H$	[100]
$HHV = 0,3491x_C + 1,1783x_H + 0,1005x_S - 0,0151x_N - 0,1034x_O - 0,0211x_{ash}$	[101]
$HHV = 0,350x_C + 1,01x_H - 0,0826x_O$	[102]

Αρκετά μαθηματικά μοντέλα έχουν αναπτυχθεί για την πρόβλεψη της θερμογόνου δύναμης της βιομάζας με βάση την χημική σύσταση. Ορισμένες από αυτές συνοψίζονται στο Πίνακα 2.1, όπου με HHV συμβολίζεται η ανώτερη θερμογόνος δύναμη,  $x_C$  το κλάσμα μάζας του άνθρακα,  $x_O$  το κλάσμα μάζας του οξυγόνου,  $x_H$  το κλάσμα μάζας του υδρογόνου,  $x_S$  το κλάσμα μάζας του θείου,  $x_N$  το κλάσμα μάζας του αζώτου και  $x_{ash}$  το κλάσμα μάζας της τέφρας [103].

**Πίνακας 2.2** Τύποι λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας και ανώτερη θερμογόνο δύναμή [103]

Υλικό	Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg)
Αγροτικά Υπολείμματα	
Μίσχος αραβοσίτου	17,6-18,5
Υπόλειμμα σακχαροκάλαμου	17,3-19,4
Άχυρο σίτου	16,1-18,9
Φλοιοί, κελύφη	15,8-20,5
Πυρήνες φρούτων	18,9-21,1
Ποώδεις Καλλιέργειες	
Μίσχανθος	18,1-19,6
Switchgrass	18,0-19,1
Μπαμπού	19,0-19,8
Ευλώδεις Καλλιέργειες	
Ψευδακακία	19,5-19,9
Ευκάλυπτος	19,0-19,6
Λεύκα	19,0-19,7
Ιτέα	18,6-19,7
Δασικά Υπολείμματα	
Σκληρή ξυλεία	18,6-20,7
Μαλακή ξυλεία	18,6-21,1
Αστικά Απόβλητα	
Αστικά στερεά απόβλητα	13,1-19,9



Η μαζική πυκνότητα της βιομάζας επιδρά στην ενεργειακή πυκνότητα στα στερεά βιοκαύσιμα, καθώς αυτή σε συνδυασμό με την κατώτερη θερμογόνο δύναμη καθορίζουν την ενεργειακή πυκνότητα της βιομάζας. Υψηλή μαζική πυκνότητα υποδηλώνει και υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα [77]. Είναι, δηλαδή, μια ουσιαστική παράμετρος για τον προσδιορισμό του δυναμικού της βιομάζας για την τελική της χρήση. Επιπλέον, η μαζική πυκνότητα μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας της υγρασίας και εξαρτάται από τη διαδικασία παραγωγής του καυσίμου [97]. Σύμφωνα με δεδομένα του Υπουργείου Ενέργειας των ΗΠΑ, στο Πίνακα 2.2 εμφανίζονται ορισμένα είδη λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας με την ανώτερη θερμογόνο δύναμη που παρουσιάζουν [103].

## **2.5 Τεχνολογίες χρήσης βιομάζας για θέρμανση**

### **2.5.1 Καύση**

#### **Τοπικά συστήματα**

Ως τοπικό σύστημα θέρμανσης θεωρείται μια συσκευή που τοποθετείται σε έναν χώρο, στον οποίο εκλύει άμεσα θερμότητα χωρίς την παρεμβολή μέσου μεταφοράς. Αν και χαρακτηρίζονται από απλότητα στη λειτουργία τους και οικονομική εγκατάσταση, δεν εξασφαλίζουν μια ομοιόμορφη θερμοκρασιακή κατανομή στον χώρο [104].

#### **Συμβατικά τζάκια**

Η άμεση καύση στερεής βιομάζας για οικιακή θέρμανση είναι η παλιότερη ενεργειακή τεχνολογία και ακόμη αντιστοιχεί στην μεγαλύτερη συμβολή της βιομάζας στην παγκόσμια αγορά ενέργειας. Η μεταφορά θερμότητας πραγματοποιείται με ακτινοβολία, όμως θερμαίνεται κυρίως ο χώρος που είναι εγκατεστημένα. Η συνηθέστερη πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται είναι κορμοί δέντρων, γεγονός που θέτει τον κίνδυνο της αποψίλωσης των δασών. Λόγω ατελούς καύσης, απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα βλαβερά αέρια και ενώσεις τόσο για το περιβάλλον όσο και για την ανθρώπινη υγεία, όπως το μονοξειδίο και το διοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του θείου και του αζώτου, υδρογονάνθρακες, αιωρούμενα σωματίδια (PM<sub>2.5</sub> και PM<sub>10</sub>) και πτητικές οργανικές ουσίες [105]. Τα παραδοσιακά τζάκια χαρακτηρίζονται από χαμηλό βαθμό απόδοσης (περίπου 10-15%) ενώ μεγάλο μέρος της παραγόμενης θερμότητας χάνεται στα καυσαέρια και μέσα από την τοιχοποιία [68,104].

#### **Ενεργειακά τζάκια**

Τα ενεργειακά τζάκια, λόγω της κλειστής εστίας καύσης, διοχετεύουν μεγαλύτερο μέρος της παραγόμενης θερμότητας στον περιβάλλοντα χώρο. Έτσι επιτυγχάνεται υψηλότερος βαθμός απόδοσης σε σύγκριση με τα συμβατικά τζάκια, ο οποίος είναι περίπου 80-85%. Επίσης με την τεχνολογία αυτή μειώνεται η κατανάλωση ξύλου και ελαχιστοποιούνται ο

παραγόμενος καπνός, ενώ προσφέρει τη δυνατότητα ελέγχου της καύσης και είναι περισσότερο ασφαλές. Τα ενεργειακά τζάκια διακρίνονται με βάση το είδος του φορέα της θερμότητας, ο οποίος μπορεί να είναι είτε αέρας είτε νερό [104]. Τέλος τα ενεργειακά τζάκια πρέπει να έχουν τη καλύτερη δυνατή απόδοση καύσης και να εξασφαλίζουν όσο το δυνατόν λιγότερες εκπομπές CO<sub>2</sub>.

### **Θερμάστρες ξύλου / πέλλετ**

Στις θερμάστρες καίγονται ξύλα ή πέλλετ για να παρέχουν θερμότητα σε μεμονωμένα δωμάτια ενός χώρου. Μπορούν ακόμη να εξοπλιστούν με ένα λέβητα με σκοπό την παροχή θερμού νερού. Οι σύμπες έχουν ισχύ περίπου 7kW και η απόδοση κυμαίνεται στο 60-80% [106]. Απαιτείται επαρκής ποσότητα αέρα και η μεταφορά της θερμότητας γίνεται με συναγωγή και ακτινοβολία. Ανάλογα με το καύσιμο διαπιστώνονται ορισμένες διαφορές στις συσκευές όσον αφορά το πώς πραγματοποιείται η καύση και τον τρόπο τροφοδοσίας του εκάστοτε καυσίμου. Όπως και τα ενεργειακά τζάκια, λειτουργούν είτε με διάχυση του θερμού αέρα είτε με θέρμανση του κυκλοφορόντος νερού [104].

### **Κεντρικά συστήματα**

Με τα κεντρικά συστήματα παράγεται θερμότητα μέσω της καύσης και η ενέργεια μεταφέρεται σε αέρα, νερό ή ατμό, που στη συνέχεια με αγωγούς διανέμεται στους χώρους [107]. Η σημαντικότερη τεχνολογία είναι οι λέβητες βιομάζας, με τους οποίους επιτυγχάνονται μεγαλύτεροι βαθμοί απόδοσης (τουλάχιστον 90%) λόγω της βελτίωσης της καύσης με δύο στάδια εισαγωγής αέρα. Αξιοποιούν κυρίως τεμάχια ξύλων, πέλλετ και θρύμματα ξύλου [104].

### **Λέβητας καυσόξυλου**

Η τεχνολογία αυτή έχει τη μικρότερη ικανότητα αυτοματισμού λόγω του όγκου των καυσόξυλων, για αυτό στις περισσότερες περιπτώσεις τροφοδοτούνται χειροκίνητα. Τα καυσόξυλα είναι εμπορικά διαθέσιμα και οικονομικά, καθώς δεν υφίστανται κάποια προκατεργασία με εξαίρεση τον τεμαχισμό. Οι λέβητες αυτοί, όμως, παρουσιάζουν μικρότερη απόδοση σε σχέση με τα άλλα είδη λεβήτων [108]. Η ισχύς των οικιακών λεβήτων ξύλου κυμαίνεται στα 20-50 kW [106].

### **Λέβητες πέλλετ**

Η βελτίωση της θερμικής απόδοσης με την διεργασία της πελλετοποίησης συμβάλλει στον αυξημένο βαθμό απόδοσης των λεβήτων πέλλετ. Η ισχύς τους κυμαίνεται στα 8-30kW [106]. Η αυτόματη λειτουργία μπορεί να επιτευχθεί με ρύθμιση της τροφοδοσίας και της καύσης. Συγκεκριμένα, η ρύθμιση της φόρτωσης καθοδηγείται από την θερμοκρασία του νερού της τροφοδοσίας και καθορίζει την τροφοδοσία του καυσίμου και του πρωτεύοντος

αέρα. Για την ρύθμιση της καύσης ευθύνεται το περιεχόμενο οξυγόνο και μονοξειδίου του άνθρακα στα απαέρια (ρύθμιση λάμδα), ώστε να καθοριστεί η ποσότητα του δευτερεύοντος αέρα. Έτσι επιτυγχάνονται μικρότερες εκπομπές καυσαερίων και υψηλότερη απόδοση. Σε ορισμένα συστήματα πραγματοποιείται και αυτόματη απομάκρυνση της τέφρας, κάτι που συμβάλλει στην περαιτέρω αύξηση της απόδοσης και την μείωση εκπομπών σκόνης [109].

### **Λέβητες θρυμματισμένου ξύλου**

Τα θρύμματα ξύλου έχουν μεγαλύτερο μέγεθος και είναι πιο ανομοιογενή από τα πέλλετ, με αποτέλεσμα να έχουν μικρότερη ενεργειακή πυκνότητα, να απαιτούνται μεγαλύτεροι χώροι αποθήκευσης και να υπάρχει μεγαλύτερος κίνδυνος έμφραξης των συστημάτων μεταφοράς. Οι λέβητες αυτοί παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες με τον προηγούμενο τύπο, καθώς οι λειτουργίες τους είναι αυτοματοποιημένες. Βέβαια, είναι μεγαλύτεροι όσον αφορά την ισχύ τους και το μέγεθός τους, ενώ θεωρούνται κατάλληλοι για μεγαλύτερες εγκαταστάσεις [104,108].

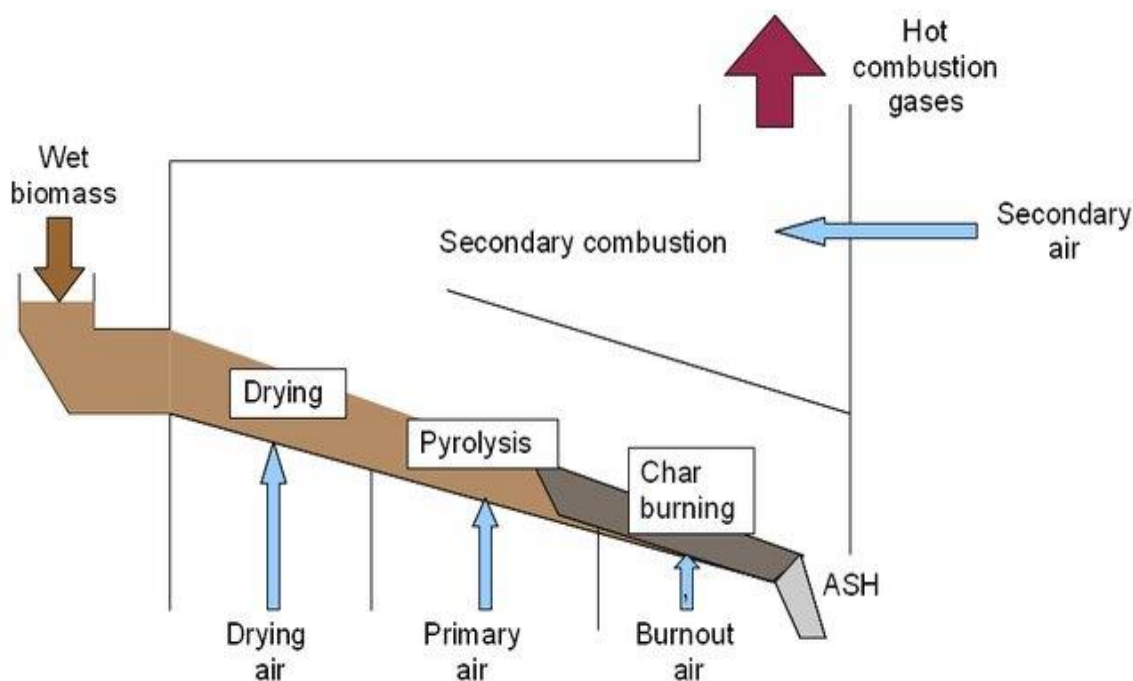
Για την επίτευξη υψηλότερων αποδόσεων έχουν αναπτυχθεί περισσότερο σύνθετες τεχνολογίες καύσης, όπως η καύση σε εσχάρα και σε ρευστοποιημένη κλίνη [68].

### **Καύση σε εσχάρα**

Η καύση σε εσχάρα (grate firing) αποτελεί την παλαιότερη και την πιο συνηθισμένη τεχνική, καθώς συνδυάζει την υψηλή απόδοση με μετριασμένο πάγιο και λειτουργικό κόστος. Είναι σε θέση να αξιοποιήσει καύσιμα με ποικίλες ιδιότητες κι έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως ως πηγή θερμότητας. Σε μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις καύσης βιομάζας εφαρμόζεται διαχωρισμός των διάφορων σταδίων θερμικής αποσύνθεσης του καυσίμου στη σχάρα, καθώς και σταδιακή καύση αέρα. Οι σχάρες μπορεί να είναι είτε κεκλιμένες είτε οριζόντιες. Η παροχή αέρα στη ζώνη σχάρας χωρίζεται σε τμήματα σύμφωνα με τις απαιτήσεις των επιμέρους σταδίων θερμικής αποσύνθεσης του καυσίμου και γίνεται με περιορισμένο ρυθμό, έτσι ώστε το καύσιμο να μην αναδεύεται και να μην υπάρχει σχετική κίνηση των στερεών καυσίμων [68,110].

Η διαδικασία καύσης βιομάζας αποτελείται από έναν αριθμό επιμέρους διαδικασιών υψηλής πολυπλοκότητας. Αφού το καύσιμο εισέλθει στον θερμό θάλαμο καύσης θα θερμανθεί με ισχυρή ακτινοβολία από τα τοιχώματα του φούρνου. Στο πρώτο μέρος της σχάρας η υγρασία εξατμίζεται σε σταθερή θερμοκρασία περίπου 100 °C. Μετά την απομάκρυνση της υγρασίας, η θερμοκρασία του καυσίμου ανεβαίνει γρήγορα στους 260 °C, το οποίο είναι το σημείο εκκίνησης της έκλυσης των πτητικών ουσιών του καυσίμου. Αφού απομακρυνθούν η υγρασία και οι πτητικές ουσίες, ξεκινά το τελικό στάδιο της καύσης του άνθρακα. Τα απαέρια καίγονται εν μέρει στην περιοχή πάνω από τη σχάρα με

αποτέλεσμα να σχηματίζεται μια μεγάλη φλόγα στο σημείο αυτό. Λόγω των συνθηκών καύσης με υψηλή περιεκτικότητα σε καύσιμα στη ζώνη σχάρας, μεγάλες ποσότητες άκαυστων συστατικών απομακρύνονται από την κλίνη και πρέπει να καούν στη συνέχεια στο δευτερεύοντα θάλαμο καύσης, όπου πρέπει να επιτευχθεί υψηλή ανάμιξη. Με αυτόν τον τρόπο ελαχιστοποιούνται οι εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογονανθράκων που προκύπτουν από την ατελή καύση [110]. Η τέφρα που απομένει συλλέγεται στο αντίθετο άκρο από την τροφοδοσία. Ένα σημαντικό μειονέκτημα αυτού του τύπου συστήματος είναι ότι πρέπει να διατηρηθεί ένα στρώμα τέφρας στη σχάρα για να προστατευθεί από τη θερμική υποβάθμιση. Η τέφρα βιομάζας μπορεί να έχει υψηλή περιεκτικότητα σε διοξείδιο του πυριτίου, το οποίο μπορεί να προκαλέσει μεγαλύτερη τριβή της σχάρας, με αποτέλεσμα το υψηλότερο κόστος συντήρησης της σχάρας. Ένα άλλο μειονέκτημα αυτού του τύπου καύσης είναι ότι μπορεί να υπάρχει σημαντική ποσότητα ιπτάμενης τέφρας και άκαυστου άνθρακα στα καυσαέρια, με αποτέλεσμα τη χαμηλότερη απόδοση καύσης και λέβητα και υψηλότερο κόστος ελέγχου των εκπομπών [68].



Σχήμα 2.1: Καύση βιομάζας σε εσχάρα [110]

### Καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη

Η καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη θεωρείται η καλύτερη τεχνολογία για την καύση καυσίμου χαμηλής ποιότητας και χαμηλής θερμογόνου δύναμης, και υψηλής περιεκτικότητας σε τέφρα και σε υγρασία. Έχει αναδειχθεί ως μια βιώσιμη εναλλακτική λύση και έχει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα καύσης. Σε κάθε δεδομένη στιγμή, σε σύγκριση με τη σταθερή κλίνη, υπάρχει μικρή ποσότητα καυσίμου

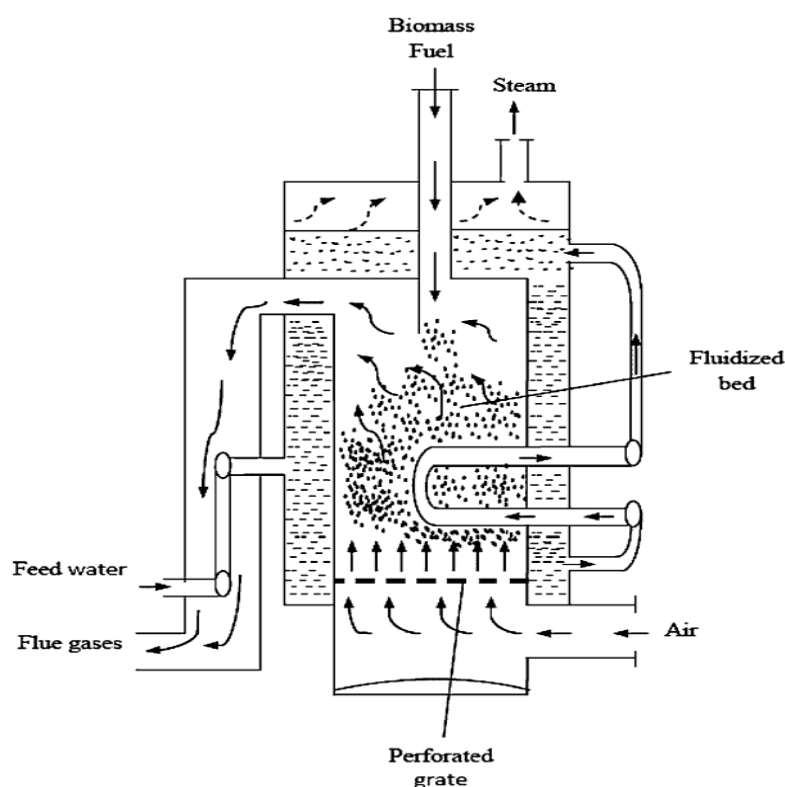
στο θάλαμο καύσης, που συμβάλλει στην αύξηση της απόδοσης (περίπου 84%). Ωστόσο, τα συστήματα ρευστοποιημένης κλίνης είναι ακριβότερα σε σύγκριση με της σταθερής κλίνης και είναι κατάλληλα μόνο για εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας [68,111].

Σε αυτόν τον τύπο συστήματος, τα σωματίδια βιομάζας τροφοδοτούνται σε μια κλίνη από σωματίδια χονδρικής άμμου που υπάρχουν στο κάτω μέρος του κλιβάνου. Ο αέρας διέρχεται μέσω αυτής της κλίνης με διεύθυνση προς τα πάνω, μέσω ομοιόμορφα κατανεμημένων διατρήσεων στις οποίες στηρίζεται αυτή η κλίνη. Η ταχύτητα αυτού του αέρα ρυθμίζεται ώστε να ρευστοποιηθούν οριακά τα σωματίδια καυσίμου στον αέρα πάνω από την κλίνη. Τα μεγάλα σωματίδια άμμου βοηθούν στην ανάμιξη του καυσίμου με τον αέρα και επίσης βελτιώνουν τη μεταφορά θερμότητας στο καύσιμο για την αρχική ξήρανση και την επακόλουθη ανάφλεξη. Η κρίσιμη ταχύτητα ρευστοποίησης, στην οποία λαμβάνει χώρα η ρευστοποίηση, είναι συνάρτηση του μεγέθους των σωματιδίων της βιομάζας, της πυκνότητας και της πτώσης της πίεσης κατά μήκος της κλίνης. Μια αύξηση της ταχύτητας του αέρα πέρα από την ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης προκαλεί το στρώμα να γίνει τυρβώδες και στη συνέχεια να κυκλοφορεί στο σύστημα. Οι βασικοί τύποι αυτής της τεχνολογίας, που είναι εμπορικά διαθέσιμοι, είναι η αναβράζουσα ρευστοποιημένη κλίνη και η ρευστοποιημένη κλίνη με ανακυκλοφορία. Το σύστημα μπορεί να λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση ή με υπερπίεση στον θάλαμο καύσης, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί αέρας ή οξυγόνο για την ρευστοποίηση [68].

Στην αναβράζουσα ρευστοποιημένη κλίνη (bubbling fluidized bed, BFB) το καύσιμο μεγέθους 1-10mm τροφοδοτείται στον θάλαμο καύσης. Ο ατμοσφαιρικός αέρας, ο οποίος αξιοποιείται και στην ρευστοποίηση και στην καύση, παρέχεται υπό πίεση, ενώ σε περιπτώσεις ολοκλήρωσης του συστήματος έχει προθερμαθεί από τα καυσαέρια. Η ταχύτητα του κυμαίνεται στα 1,2 - 3,7 m/s. Η κύρια παροχή αέρα γίνεται μέσω ακροφυσίων κάτω από την κλίνη, ενώ η δευτερεύουσα ροή αέρα εισέρχεται στον κλιβάνο πάνω από την κλίνη. Η αναλογία πρωτεύοντος προς δευτερεύοντα αέρα ρυθμίζει τη θερμοκρασία της κλίνης [68,111].

Στην ρευστοποιημένη κλίνη με ανακυκλοφορία (circulating fluidized bed, CFB) χρησιμοποιείται θρυμματισμένο καύσιμο (6-12mm) και ασβεστόλιθος σε κλιβάνο ή θάλαμο καύσης. Τα σωματίδια αιωρούνται σε ένα ρεύμα αέρα που κατευθύνεται προς τα πάνω (60-70% του συνολικού αέρα), το οποίο εισέρχεται στον πυθμένα του κλιβάνου μέσω ακροφυσίων διανομής αέρα. Η ταχύτητα του αέρα ρευστοποίησης κυμαίνεται στα 4-9m/s. Αυτό προκαλεί την κυκλοφορία του υλικού της κλίνης εντός του κλιβάνου, ενώ τα μικρότερα σωματίδια της βιομάζας παρασύρονται μαζί με τα καυσαέρια. Για τον λόγο αυτό,

πραγματοποιείται διαχωρισμός με κυκλώνα για να συλλεχθούν τα σωματίδια βιομάζας και άμμου και να επιστραφούν στην κλίνη. Όπως και στο BFB, υπάρχουν πρωτεύουσα και δευτερεύουσα παροχή αέρα. Η καύση πραγματοποιείται στους 840-900°C και τα καυσαέρια απομακρύνονται από τον κλίβανο με ταχύτητα 4-6 m/s. Αν και είναι ακριβότερο σύστημα, έχει μεγαλύτερη απόδοση καύσης και λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών μειώνονται σημαντικά οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου [68,111].



**Σχήμα 2.2** Σχηματικό διάγραμμα ενός τυπικού συστήματος καύσης σε ρευστοποιημένη κλίνη [111]

Στα θετικά σημεία, προσφέρει πολλαπλά οφέλη όπως την ευελιξία καυσίμου, την υψηλότερη απόδοση καύσης και τις μειωμένες εκπομπές επιβλαβών ρύπων όπως οξειδίων του θείου και του αζώτου. Οι λέβητες ρευστοποιημένης κλίνης έχουν μεγάλο εύρος χωρητικότητας 0,5 T/h έως και πάνω από 100 T/h [111].

### 2.5.2 Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση βιομάζας και η επακόλουθη καύση του αερίου σύνθεσης μπορούν να παράγουν θερμότητα για τις βιομηχανικές διεργασίες. Επειδή η παραγωγή αυτή θεωρείται χαμηλότερης αξίας εφαρμογή του αερίου σύνθεσης, συχνά η αεριοποίηση συνδυάζεται με δευτερεύουσα τεχνολογία με σκοπό την συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Η παραγωγή θερμότητας με αεριοποίηση είναι οικονομικότερη από την παραγωγή ισχύος, επειδή οι ποιοτικές απαιτήσεις του syngas δεν είναι τόσο περιορισμένες,

ενώ σε σύγκριση με την καύση απαιτείται ελάχιστος καθαρισμός του syngas. Η αεριοποίηση στερεάς βιομάζας σε έναν λέβητα αεριοποίησης βιομάζας κλειστής ζεύξης είναι μια εμπορικά διαθέσιμη τεχνολογία [79].

Οι αεριοποιητές διακρίνονται σε διαφορετικούς τύπους, όπως σταθερής κλίνης, ρευστοποιημένης κλίνης και εισερχόμενης ροής. Ο τελευταίος τύπος εμφανίζεται να έχει περιορισμένη εφαρμογή για τη βιομάζα. Η κατηγοριοποίηση γίνεται με διάφορα κριτήρια, όπως τον τρόπο με τον οποίο στηρίζεται η βιομάζα στο δοχείο του αντιδραστήρα, την κατεύθυνση ροής τόσο της βιομάζας όσο και του οξειδωτικού μέσου, και τον τρόπο με τον οποίο παρέχεται η θερμότητα [79,112].

Σε έναν αεριοποιητή σταθερής κλίνης, η κλίνη βιομάζας διατηρείται ακίνητη ενώ το μέτωπο της αντίδρασης περνά μέσα από αυτήν ή η κλίνη κινείται μέσα από την αντίδραση ή μπορεί να υποστεί μηχανική μετατόπιση [112]. Οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης αναπτύχθηκαν για εφαρμογές μικρότερης κλίμακας και είναι απλοί στη λειτουργία και τη συντήρησή τους. Υπάρχουν δύο διαμορφώσεις, στην μια εκ των οποίων τα αέρια κατευθύνονται προς τα πάνω ή, αλλιώς, τα στερεά σωματίδια και τα αέρια βρίσκονται σε ομοροή, ενώ στην άλλη τα αέρια κινούνται προς κάτω ή, αλλιώς, τα στερεά και τα αέρια βρίσκονται σε αντιροή. Η πρώτη περίπτωση είναι η παλιότερη και η πιο απλή μορφή αεριοποιητή, με αποτέλεσμα το σχετικά χαμηλό της κόστος, όμως σχηματίζονται μεγάλες ποσότητες πίσσας. Η πρώτη ύλη εισάγεται στην κορυφή του αντιδραστήρα και ο φορέας αεριοποίησης εισάγεται κάτω από τον αεριοποιητή. Το αέριο σύνθεσης εξάγεται από την κορυφή του αεριοποιητή. Παρόλου που ο αεριοποιητής αντιροής έχει την ίδια μηχανική διαμόρφωση με τον αεριοποιητή ομοροής, το οξειδωτικό μέσο και η βιομάζα εισάγονται στην κορυφή των αντιδραστήρων αυτών [79,112].

Οι αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης κατηγοριοποιούνται, όπως και στην περίπτωση της καύσης, σε αναβράζουσα ρευστοποιημένη κλίνη και ρευστοποιημένη κλίνη με ανακυκλοφορία. Ο πρώτος τύπος αποτελείται από λεπτά σωματίδια άμμου ή αλούμινας, ενώ η ταχύτητα του αέρα είναι η οριακή για την ρευστοποίηση. Στους αεριοποιητές με ανακυκλοφορία, τα παρασυρόμενα σωματίδια στο αέριο καταλήγουν στην κορυφή του αεριοποιητή, όπου και διαχωρίζονται με κυκλώνα και στη συνέχεια επιστρέφονται πίσω στην τροφοδοσία. Σε σύγκριση με την αναβράζουσα ρευστοποιημένη κλίνη, αυτή με ανακυκλοφορία προσφέρει υψηλότερα ποσοστά μετατροπής και απόδοσης [112].

## 2.6 Τεχνολογίες χρήσης βιομάζας για ψύξη

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος για την παραγωγή ψυχρών παροχών αξιοποιώντας πηγή θερμότητας, όπως τη βιομάζα, ονομάζεται θερμικά ενεργοποιημένη ψύξη. Ως τεχνικές κυριαρχούν η ψύξη με ρόφηση, δηλαδή η απορρόφηση και η προσρόφηση, και με αφύγρανση [113,114]. Ειδικότερα η βιομάζα σε συστήματα καύσης ή αεριοποίησης αποτελεί την πηγή του θερμικού φορτίου, το οποίο με εναλλάκτες θερμότητας μεταφέρεται σε άλλο ρεύμα, που με τη σειρά του βρίσκεται σε μορφή ατμού ή θερμού νερού. Στη συνέχεια, οι μονάδες ψύξης αξιοποιώντας την θερμότητα αυτή «δημιουργούν» το φαινόμενο της ψύξης του αέρα, ο οποίος με μονωμένους αγωγούς κυκλοφορεί σε διάφορα μέρη της εγκατάστασης. Αυτά τα συστήματα ψύξης θεωρούνται πιθανή εναλλακτική των συμβατικών συστημάτων κλιματισμού που καταναλώνουν σημαντική ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας ή φυσικού αερίου [115].

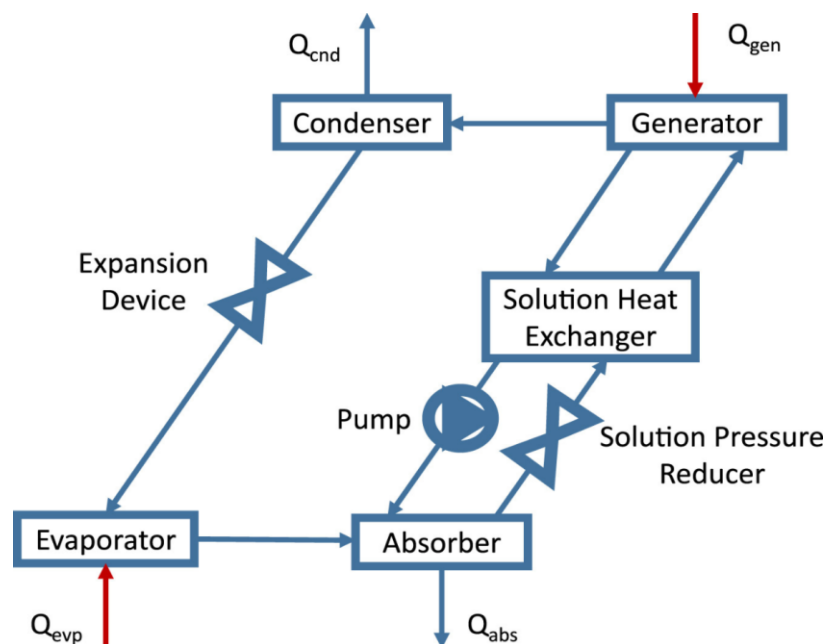
### 2.6.1 Ψύξη με απορρόφηση

Η ψύξη με απορρόφηση (Absorption chiller, AC) είναι ο πιο συνηθισμένος τύπος θερμικά ενεργοποιημένων ψυκτικών συστημάτων, και ιδιαίτερα οι ψύκτες βρωμιούχου λιθίου (LiBr)- νερού και νερού-αμμωνίας. Συνοπτικά, σε ψύκτες LiBr η εξάτμιση του χαμηλής πίεσης ψυκτικού μέσου (νερό) σε έναν εξατμιστήρα δεσμεύει θερμότητα και ως εκ τούτου ψύχει το περιβάλλον. Το νερό σε κατάσταση υγρού ατμού απορροφάται στη συνέχεια από το διάλυμα LiBr-άλατος στον απορροφητή, το μείγμα θερμαίνεται ξανά για να εξατμίσει το νερό και το νερό συμπυκνώνεται. Οι LiBr-AC αξιοποιούν θερμό νερό υπό πίεση σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 120°C ή αέρια με ελάχιστη θερμοκρασία 400°C. Τα πλεονεκτήματά τους είναι το χαμηλό πάγιο κόστος και ο υψηλός συντελεστής θερμικής απόδοσης.

Η βασική αρχή λειτουργίας είναι η ακόλουθη. Μια αντλία στέλνει ένα αραιωμένο διάλυμα LiBr από τον απορροφητή στη γεννήτρια, όπου το θερμαντικό μέσο που κυκλοφορεί μέσω εναλλάκτη θερμότητας το θερμαίνει στο σημείο βρασμού. Οι ατμοί του ψυκτικού μέσου (νερό) που απελευθερώνονται από το αραιωμένο διάλυμα, οδηγούνται στον εναλλάκτη θερμότητας του συμπυκνωτήρα, όπου συμπυκνώνονται σε υγρή κατάσταση μέσω απόρριψης της θερμότητας στο ρεύμα του νερού ψύξης. Λόγω του μερικού διαχωρισμού του διαλύματος LiBr-νερού κατά τη διάρκεια του βρασμού στη γεννήτρια, η συγκέντρωση του LiBr αυξάνεται. Αυτό το συμπυκνωμένο διάλυμα οδηγείται από τη γεννήτρια στον απορροφητή, όπου θα κυκλοφορεί στην επιφάνεια του κελύφους του εναλλάκτη του απορροφητή. Δεδομένου ότι το ψυκτικό μέσο κυκλοφορεί μέσω του κελύφους του



απορροφητή, υπάρχει χαμηλή τάση ατμών στο κοινό χώρο του εξατμιστήρα και του απορροφητή λόγω της υψηλής συγκέντρωσης διαλύματος LiBr. Σε αυτό το σημείο συναντά το ψυκτικό υγρό που προέρχεται από τον συμπυκνωτήρα. Έτσι, το συμπυκνωμένο διάλυμα απορροφά ατμούς του ψυκτικού από τον εξατμιστήρα, καθώς το υγρό ψυκτικό αλλάζει φάση και γίνεται ατμός, λαμβάνοντας ενέργεια από την εξάτμιση του ψυχρού νερού που κυκλοφορεί μέσω του ενάλλακτη του εξατμιστήρα. Αυτή, ακριβώς, η αποβολή θερμότητας έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ψυχρού νερού.



**Σχήμα 2.3** Απλοποιημένο διάγραμμα ψύξης με απορρόφηση [40]

Το συμπυκνωμένο διάλυμα επιστρέφει σε αραιωμένη κατάσταση, αφού απορροφάται ο ατμός του ψυκτικού. Σε αυτήν την σχετικά ψυχρότερη κατάσταση, το συμπυκνωμένο διάλυμα συλλέγεται στο δοχείο του απορροφητή και στη συνέχεια εξαναγκάζεται από την αντλία να επιστρέψει στη γεννήτρια για να βρεθεί σε κατάσταση ζέσης, ολοκληρώνοντας έτσι τον κύκλο ψύξης [115]. Η ψύκτες αμμωνίας-νερού λειτουργούν όπως οι LiBr, αλλά λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας εξάτμισης της αμμωνίας, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μικρής κλίμακας εφαρμογές και για την επίτευξη χαμηλότερων θερμοκρασιών.

### 2.6.2 Ψύξη με προσρόφηση

Μία άλλη τεχνολογία που εφαρμόζει πηγές χαμηλής θερμότητας είναι η ψύξη με προσρόφηση. Η βασική αρχή λειτουργίας είναι παρόμοια με την προηγούμενη, με τη διαφορά ότι το ψυκτικό μέσο απορροφάται μόνο στην επιφάνεια του προσροφητικού. Στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιείται silica gel, καθώς αυτός ο τύπος είναι εμπορικά

διαθέσιμος. Σε αντίθεση με το προηγούμενο είδος ψύξης, η ψύξη με προσρόφηση χαρακτηρίζεται από υψηλό κόστος και χαμηλό συντελεστή θερμικής απόδοσης. Παρόλα αυτά, επιλέγεται μερικές φορές για συστήματα τρι-παραγωγής μικρής κλίμακας.

### **2.6.3 Ψύξη με αφύγρανση**

Μία αναδύομενη τεχνολογία είναι η ψύξη με αφύγρανση, όπου ένα υγροσκοπικό υλικό αρχικά θερμαίνεται και ξηραίνεται, στη συνέχεια ψύχεται και τελικά επαναυγραίνεται. Κατά τη διάρκεια της επανυδάτωσης, η θερμοκρασία του υγρού μειώνεται πολύ. Συγκεκριμένα, η τεχνολογία βασίζεται στο γεγονός ότι η αισθητή και η λανθάνουσα θερμότητα μπορούν να αξιοποιηθούν ξεχωριστά. Η μονάδα ψύξης, η οποία μπορεί να είναι ένας εξατμιστήρας σε ένα παραδοσιακό κλιματιστικό, ένα ψυκτήρας εξάτμισης ή ένα ψυχρό εξατμιστήρας με εξωτερικούς σωλήνες, αφορά την αισθητή και το ξηραντικό αφαιρεί τη λανθάνουσα θερμότητα. Το ξηραντικό μέσο είναι στερεή ή υγρή και φυσική ή συνθετική ουσία, ικανή να απορροφήσει ή προσροφήσει υδρατμούς, λόγω της διαφοράς πίεσης υδρατμών μεταξύ του περιβάλλοντα αέρα και της επιφάνειας του ξηραντικού. Αυτή η προσέγγιση θεωρείται καλή επιλογή για οικιακά συστήματα λόγω του χαμηλού κόστους συντήρησης και του συνδυασμένου ελέγχου υγρασίας και θερμοκρασίας.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup> ΞΗΡΗ ΚΑΙ ΥΓΡΗ ΦΡΥΞΗ

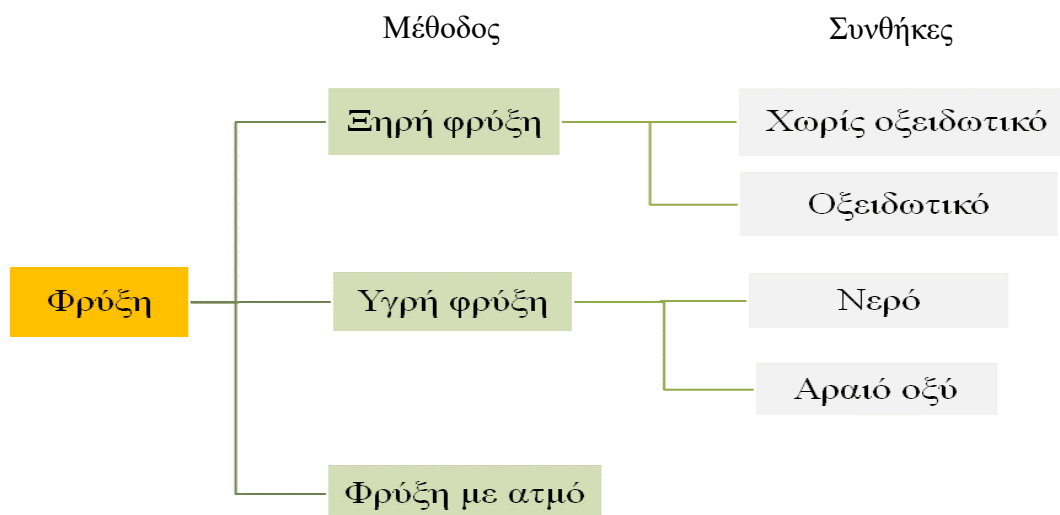
## ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΟΥ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

### 3.1 Εισαγωγή

Μια γενική χρήση οποιουδήποτε τύπου βιομάζας πιθανό να μην είναι καλή επιλογή ως μια βιώσιμη πηγή ενέργειας. Για παράδειγμα, η ταχεία αύξηση των καυσίμων που έχουν βάση τα τρόφιμα έχει επιβαρύνει τις προμήθειες τροφίμων σε ορισμένες χώρες. Η λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα από την άλλη πλευρά, είναι απαλλαγμένη από αυτό το πρόβλημα ως εναλλακτική πηγή βιοενέργειας. Η χρήση λιγνοκυτταρινικής βιομάζας έχει αυξηθεί σημαντικά στην παραγωγή βιο-ελαίων και συνθετικών χημικών. Η λιγνοκυτταρινική βιομάζα, παρά τα θετικά της χαρακτηριστικά, σχετίζεται με διάφορους περιορισμούς όπως η δομή της ετερογενούς φύσης της, οι μη ομοιόμορφες φυσικές ιδιότητες της, η χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα της, η υγροσκοπική φύση και η χαμηλή πυκνότητα όγκου. Αυτοί οι περιορισμοί δημιουργούν δυσκολίες στις διαδικασίες μεταφοράς, χειρισμού, αποθήκευσης και μετατροπής [116-121]. Αυτές οι ιδιότητες περιορίζουν τη χρήση βιομάζας για να αντικαταστήσουν τα ορυκτά καύσιμα για την παραγωγή ενέργειας. Ως εκ τούτου, η βιομάζα πρέπει να υποστεί προεπεξεργασία προτού μπορέσει να χρησιμοποιηθεί σε τυχόν θερμοχημικές μετατροπές. Η φρύξη (Torrefaction) εμφανίζεται ως μια μέθοδος προεπεξεργασίας που καταργεί πολλούς από τους παραπάνω περιορισμούς που σχετίζονται με την ακατέργαστη βιομάζα.

Η φρύξη είναι μια ήπια διαδικασία πυρόλυσης που χρησιμοποιείται για τη βελτίωση της ποιότητας καυσίμου της βιομάζας έτσι ώστε να γίνει ένα πιο κατάλληλο στερεό καύσιμο για λέβητες παραγωγής θερμότητας και σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με άνθρακα. Υπάρχει μια πιο σημαντική ποσότητα μελετών για τη ξηρή φρύξη (Dry torrefaction) σε σύγκριση με την υγρή (Wet torrefaction), αλλά τα τελευταία διάστημα ο αριθμός μελετών με υγρή διαδικασία έχει αυξηθεί σημαντικά. Τα προϊόντα που παράγονται και από τις δύο μεθόδους είναι υδρόφοβα, διαθέτουν χαμηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία, αυξημένη ενεργειακή πυκνότητα και αυξημένες τιμές θερμογόνου δύναμης. Η διαδικασία βελτιώνει την επεξεργασμένη βιομάζα σε αυτά τα χαρακτηριστικά, με συνέπεια να είναι πιο συγκρίσιμη με τα χαρακτηριστικά του άνθρακα. Η υγρή ή υδροθερμική φρύξη παράγει προϊόντα με περισσότερη ενεργειακή πυκνότητα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και σε χαμηλότερους χρόνους αντίδρασης σε σύγκριση με την ξηρή καταπόνηση, ωστόσο ο διαδικασίας κοστίζει λόγω της παρουσίας υψηλής πίεσης και στο αυξημένο κόστος μεταφοράς υγρής βιομάζας,

τα οποία περιορίζουν σήμερα την ανάπτυξη της υγρής φρύξης. Η εφαρμογή ξηρής και υγρής φρύξης εξαρτάται από το περιεχόμενο υγρασίας της βιομάζας. Η υγρή φρύξη προτιμάται για βιομάζα με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία. Εκτός από τις δύο παραπάνω μεθόδους, τη βιομάζα μπορεί επίσης να υποβληθεί σε επεξεργασία με ατμό για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του. Η ταξινόμηση των μεθόδων φρύξης παρουσιάζεται στο Σχ. 3.1.



**Σχήμα 3.1** Ταξινόμηση της φρύξης (Torrefaction)

### 3.1.1 Αρχικές μελέτες

Όπως περιγράφηκε νωρίτερα, τα καύσιμα στερεάς βιομάζας έχουν πολλά μειονεκτήματα, έτσι ώστε οι εφαρμογές τους στη βιομηχανία να είναι περιορισμένες. Την τελευταία δεκαετία, η καταπολέμηση έχει αναπτυχθεί ευρέως αφού αυτή η τεχνολογία μπορεί να προωθήσει αποτελεσματικά την ποιότητα καυσίμου του στερεού ουδέτερου από άνθρακα. Μια έρευνα για τον αριθμό των περιοδικών στο Web of Science (Sciencedirect.com) που πραγματοποιήθηκε στις 19 Ιανουαρίου 2020, χρησιμοποιώντας τη λέξη -κλειδί "torrefaction" based on the Abstract, Title, Keywords, αναφέρει ότι είχαν δημοσιευτεί περισσότερες από 1623 εργασίες. Η φρύξη και άλλες παρόμοιες τεχνολογίες θερμικής επεξεργασίας έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την επεξεργασία ξύλου [122,123], την παραγωγή κόκκων καφέ [124] και την ενίσχυση της γεύσης και τη βελτίωση των οργανοληπτικών ιδιοτήτων των τροφίμων [125]. Κατά την εξέταση των άρθρων, παρατηρείται παρόμοια εστίαση σε ερευνητικά σημεία, όπως οι επιδράσεις της φρύξης στις ιδιότητες της βιομάζας, η πυκνότητα ενέργειας και οι αποδόσεις στερεών και ενέργειας και στη συνέχεια ακολουθούμενη από τη βιομηχανική, περιβαλλοντική και γεωργική εφαρμογή βιομάζας με φρύξη, όπως είναι η καύση, η πυρόλυση, η υγροποίηση, η αεριοποίηση, και η απορρόφηση των ρύπων [126-130]. Πρόσφατα, περισσότερες μελέτες διερεύνησαν τους

μηχανισμούς αντίδρασης της φρύξης και την επίδραση στις δομές της βιομάζας [131-134] . Επιπλέον, αρκετές μελέτες προσπάθησαν να κατανοήσουν τις συμπεριφορές της θερμικής αποικοδόμησης της βιομάζας μέσω της κινητικής της φρύξης [135-138].

### **3.2 Ξηρή φρύξη (Dry Torrefaction-DT)**

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως η DT είναι μια θερμοχημική διεργασία που συμβαίνει σε θερμοκρασίες μεταξύ 200 και 300 ° C παρουσία ενός αδρανούς αερίου για χρόνο παραμονής 30-60 λεπτά. Κατά τη διαδικασία αυτή, η βιομάζα θερμαίνεται με ρυθμό περίπου 50 ° C ανά λεπτό [139].

Η αντίδραση αναφέρεται επίσης ως ήπια πυρόλυση [140] , χαμηλής θερμοκρασίας πυρόλυση [141], ή θερμική ανόρθωση [142,143]. Ο μηχανισμός της φρύξης βιομάζας έχει μελετηθεί από διαφορετικούς ερευνητές σε όλο τον πλανήτη [144,122-125] . Η αποικοδόμηση της ημικυτταρίνης κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας προκαλεί τη μεταβολή της φύσης της βιομάζας από υδρόφιλη σε υδρόφοβη [145]. Ο πολυμερισμός της κυτταρίνης έχει ως αποτέλεσμα τη διάχυση της υγρασίας και το σχηματισμό ομάδων καρβονυλίου και καρβοξυλίου, καθώς και το σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα [129]. Το χρώμα της βιομάζας κατά τη διάρκεια της φρύξης αλλάζει σε σκούρο καφέ [130]. Ωστόσο, η πορώδης επιφάνεια της βιομάζας δεν έχει σημαντική αλλαγή για χρόνους αντίδρασης κάτω από 15-60 λεπτά. Το προϊόν που έχει υποστεί φρύξη διατηρεί το πολύ 90% του αρχικού του ενεργειακού περιεχόμενου , ενώ χάνει το πολύ 30% της αρχικής του μάζας, το οποίο οφείλεται στη μερική απώλεια της πτητικής ύλης και της υγρασίας που περιέχονται στη βιομάζα [127,131]. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας φρύξης εμφανίζονται και τα διαφορετικά στάδια της απώλειας μάζας.

Η αρχική απώλεια μάζας συμβαίνει μετά από 100 ° C λόγω εξάτμισης του υγρασία που περιέχεται στη βιομάζα. Έπειτα, η αποδυνάμωση και η ανθρακοποίηση της ημικυτταρίνης συμβαίνει μόλις η θερμοκρασία φτάσει πάνω από τους 200 ° C [122] . Η αποικοδόμηση της ημικυτταρίνης αυξάνει την τιμή της HHV του προϊόντος που έχει διαλυθεί, ωστόσο το προϊόν γίνεται επίσης πιο εύθραυστο σε σύγκριση με την ακατέργαστη μορφή της βιομάζας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι επιδράσεις της αποικοδόμησης και της ανθρακοποίησης στην κυτταρίνη και τη λιγνίνη δεν είναι τόσο σημαντικές όσο η επίδραση που έχει η διαδικασία στην ημικυτταρίνη [122]. Επομένως η αυξημένη αναλογία λιγνίνης και κυτταρίνης στο διαλυμένο προϊόν προκαλεί και τη πιο εύθραυστη δομή. Η μάζα και η ενεργειακή απόδοση της παραγωγής μέσω φρύξης βασίζονται στη θερμοκρασία φρύξης, στο χρόνο παραμονής, στο μέγεθος σωματιδίων και στο τύπο της βιομάζας [139]. Ο Chen και ο

Κιο [133] πραγματοποίησαν πειράματα φρύξης για μπαμπού, ιτιά, κέλυφος καρύδας και ξύλο σε θερμοκρασία 240 ° C. Παρατήρησαν λοιπόν μια σχεδόν πλήρη υποβάθμιση της ημικυτταρίνης χωρίς καμία αποδόμηση της κυτταρίνης ή της λιγνίνης. Ο Kamdem et al. [134] μπόρεσαν να παρατηρήσουν ότι η αποικοδόμηση της ημικυτταρίνης ξεκινά στους 180 °C. Κατά τη διάρκεια της φρύξης, η βιομάζα θερμαίνεται λόγω μεταφοράς θερμότητας που συμβαίνει μεταξύ του περιβάλλοντος αερίου και της βιομάζας. Επομένως η βιομάζα πρέπει να τεμαχίζεται πρώτα ή να αλέθεται σε μικρότερα μεγέθη σωματιδίων για να αυξηθεί ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας. Το DT μπορεί να γίνει με χρήση ηλεκτρικής ενέργειας, αλλά συνιστώνται εναλλακτικές λύσεις ισχύος για την καλύτερη εμπορευματοποίηση της διαδικασίας. Η ενέργεια που περιέχεται στο αέρια που παράγονται κατά τη διάρκεια του DT μπορεί να καλύψουν τις ενεργειακές απαιτήσεις για ξήρανση, καθώς και την ίδια τη διαδικασία της φρύξης [131]. Ωστόσο, η ποσότητα θερμότητας που είναι διαθέσιμη στα αέρια εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε υγρασία των πρώτων υλών και τον βαθμό φρύξης. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να ελαχιστοποιηθεί η περιεκτικότητα σε υγρασία της βιομάζας κατά τη διαδικασία της ξήρανσης, προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η αποδοτικότητα του συνολικού συστήματος. Μία από τις επιλογές είναι ο συνδυασμός ενός θαλάμου καύσης/ αεριοποίησης με το σύστημα καύσης. Αυτό θα επιτρέψει τη χρήση της άχρηστης θερμότητας του συστήματος καύσης/αεριοποίησης ως θερμότητας στη διαδικασία της φρύξης προκειμένου να αντισταθμιστεί η ενέργεια που απαιτείται για την αποξήρανση της βιομάζας. Η φρύξη βελτιώνει επίσης την μυκητιακή αντίσταση, τη σταθερότητα των διαστάσεων, την απορρόφηση υδρατμών και την ανθεκτικότητα [134-138, 146,147,148]. Προκειμένου να εμπορευματοποιηθεί η διαδικασία DT, απαιτούνται περαιτέρω έρευνα για διαθέσιμες τεχνολογίες στην παρούσα αγορά. Η επισκόπηση των τεχνολογιών DT μπορεί να συνοψιστεί σε πίνακα μορφή όπως αναφέρεται στον πίνακα 3.1α και 3.1β .

**Πίνακας 3.1a** Τεχνολογίες και βιομηχανίες ξηρής φρύξης (DT)

Εταιρεία	Τύπος αντιδραστήρα	Περιγραφή
CDS-UK; Torr-Coal-NL; BIO3D-FR; EBES AG-AT; 4Energy Rotating drum Invest-BE; BioEndev/ETPC -SWE; Atmosclear SA-CH; Andritz, EarthCare Products-USA	Rotating Drum	Συνεχής αντιδραστήρας αποδεδειγμένης τεχνολογίας, αντιδραστήρας περιστρεφόμενου τυμπάνου άμεσης ή έμμεσης θέρμανσης που παράγεται από την ανάφλεξη των πτητικών από υπέρθερμο ατμό καυσαερίων, μεταβαλλόμενη θερμοκρασία, ταχύτητα, μήκος και γωνία του περιστρεφόμενου τυμπάνου, σωματίδια που αναμειγνύονται σωστά με περιστροφή τυμπάνου. περιορισμένη επεκτασιμότητα
BTG-NL; Biolake-NL; FoxCoal-NL; Agritech Producers -US	Screw reactor	Συνεχής αντιδραστήρας δοκιμασμένης τεχνολογίας με ένα ή περισσότερους κοχλίες που μεταφέρουν τη βιομάζα μέσα στον αντιδραστήρα που θερμαίνεται άμεσα ή έμμεσα. Φτηνός, περιορισμένη επεκτασιμότητα, αποτελεσματικός για βέλτιστη μεταφορά θερμότητας
CMI-NESA-BE; Wyssmont-USA	Multiple hearth furnace (MHF)	Συνεχής αντιδραστήρας πολλαπλών στρώσεων, η θερμοκρασία αυξάνεται με από 220-330 °C ομοιόμορφη & σταδιακή ανάμειξη των στρωμάτων βιομάζας, ξήρανση στο ανώτερο στρώμα και διάσπαση στα εσωτερικά στρώματα, θέρμανση με εσωτερικούς καυστήρες αερίου & έγχυσης αερίου. κλίμακα έως 8m.
Topell-NL	Torbed reactor	Τεχνολογία για καύση, κατά παρτίδες και συνεχή λειτουργία με διάμετρο 5-7 m, εγκατάσταση Torbed. Για τη φρύξη δοκιμάστηκε μόνο σε μικρή κλίμακα. μέσω μεταφοράς θερμότητας με παροχέτευση από κάτω με υψηλή ταχύτητα. Η υψηλή ροή θερμότητας χρειάζεται χαμηλότερο χρόνο παραμονής σε σχάρα (80 s), ευαίσθητο στη διακύμανση του μεγέθους των σωματιδίων.

Rotawave-UK	Microwave reactor	Θέρμανση μικροκυμάτων για φρύξη. Χαμηλή απόδοση καθαρής ενέργειας λόγω χρήσης ηλεκτρικής ενέργειας. Υψηλό λειτουργικό κόστος.
Andritz/ECN-NL; Thermiya-FR; Buhler-D	Compact moving bed	Συνεχής είσοδος βιομάζας στον αντιδραστήρα κλειστού δοχείου που κινείται από την πάνω προς τα κάτω αργά και φρύξη από αέριο μέσο. Τα προϊόντα εξέρχονται από τον πυθμένα και ψύχονται. από την κορυφή έχουμε πτητική έξοδο. μη ομοιόμορφο προϊόν λόγω ραβδώσεων.
Stramproy (NL), Agri-tech producers (USA)	Belt dryer	Αποδεδειγμένη τεχνολογία για ξήρανση βιομάζας που θρυμματίζεται, πορώδη ζώνη σε θερμό αέριο μέσο και παράγονται ομοιογενή προϊόντα, χρόνος παραμονής ελεγχόμενος από την ταχύτητα του ιμάντα. μειονέκτημα η απόφραξη/σχηματισμός πίσσας, δύσκολος έλεγχος θερμοκρασίας, χαμηλού κόστους
New Earth Eco Technology (USA)	Fixed bed	Αποδεδειγμένη τεχνολογία για τη φρύξη βιομάζας σε τμήμα σταθερής κλίνης/bed, θερμαίνεται με χρήση πτητικής ύλης από την πρώτη ύλη.

**Πίνακας 3.1b** Τεχνολογίες ξηρής φρύξης και παραγωγή

Εταιρεία	Τεχνολογία	Προμηθευτής	Ικανότητα παραγωγής (t/a)
3RAgroc carbon, Hungary	Rotary Kiln (3R Pyrolysis Biochar)	Άγνωστος	Άγνωστο
4Energy Invest. Amel (BE)	Unknown	Stramproy Green Tech. (NL)	40,000
Agri-Tech Producers LLC (US/SC)	Belt conveyor	Kuster Zima Corporation (US/SC)	Άγνωστο
Andritz (Austria)	Unknown	Unknown	50,000
Atmosclear (CH) Latvia, New Zealand, US	Rotary drum	CDS (UK)	50,000
BioEnergy Development O-vik (SWE)	Rotary drum	Άγνωστος	25,000-30,000
Biogreen Energy (FR)	Screw conveyor	ETIA (FR)	Άγνωστο



Biolake BV (NL) Eastern Europe	Screw conveyor	Άγνωστος	5000-10,000
CDS (UK)	Rotary Kiln	Άγνωστος	Άγνωστο
CMI (NESAs)	Multiple heath furnace	Άγνωστος	Άγνωστο
EBES AG (AT) Frohnleiten (AU)	Rotary drum	Andritz (T)	10,000
ECN (NL)	Moving bed	Άγνωστος	Unknown
FoxCoal B.V. Winschoten (NL)	Screw conveyor	Άγνωστος	35,000
Integro Earth Fuels, LLC (US/NC) Roxboro, NC	Turbodryer	Wyssmont (US/NC)	50,000
New Earth Renewable Energy Fuels, Inc. (US/WA)	Fixed bed/pyrovac	Pyrovac Group (CA/QU)	Άγνωστο
Rotawave Ltd. (UK) -Terrace , B.C., Canada	Microwave heating	Group's Vikoma	110,000
Stramproy Green Investment B.V. Sreenwijk (NL)	Oscillating belt conveyor	Stramproy Green Tech. (NL)	45,000
Thermya (FR) -San Sebastian (SP)	Moving bed	Lantec Group (SP)	20, 000
Topell Energy B.V. NL- Duiven (NL)	Torbed	Torftech Inc (UK)	60,000
Torr-Coal B.V.- Dilsen-Stokkem (BE)	Rotary drum	Άγνωστος	35,000
Torrefaction System Inc. (US)	Άγνωστο	Bepex International (US/MN)	Άγνωστο
Vattenfall (SWE)	Moving bed	Άγνωστος	Άγνωστο

### 3.2.1 Οξειδωτική και μη οξειδωτική ξηρή φρύξη

Σε μια μη οξειδωτική φρύξη χρησιμοποιούνται ως αέρια προσαγωγής, το άζωτο [131] και το διοξείδιο του άνθρακα [147] με το πρώτο να είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο αέριο και να εφαρμόζεται στα υλικά της βιομάζας όταν υποβάλλονται σε θερμική προεπεξεργασία. Όσον αφορά την οξειδωτική φρύξη, έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες με χρήση αέρα [148], καυσαερίων [148] και άλλων αερίων που περιέχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις οξυγόνου [120,150] ως αέρια προσαγωγής που χρησιμοποιούνται για την προεπεξεργασία της βιομάζας. Λόγω της παρουσίας οξυγόνου και των εξώθερμων αντιδράσεων που προέκυψαν κατά τη θερμική διεργασία, η οξειδωτική φρύξη έχει υψηλότερο ρυθμό αντίδρασης από αυτόν της μη-οξειδωτικής φρύξης [148], μειώνοντας έτσι το χρόνο διάρκειά της. Η χρήση αέρα ή καυσαερίων για τη φρύξη της βιομάζας μπορεί να μειώσει το κόστος λειτουργίας, επειδή δεν απαιτείται ο διαχωρισμός αζώτου από τον αέρα.

**Πίνακας 3.2** Σύγκριση μη οξειδωτικής και οξειδωτικής φρύξης

	Μη οξειδωτική φρύξη	Οξειδωτική φρύξη
<b>Πλεονεκτήματα</b>	Πιο εύκολος ο έλεγχος θερμοκρασίας  Υψηλότερες αποδόσεις στερεού και ενέργειας	Χαμηλότερο λειτουργικό κόστος (χωρίς κόστος διαχωρισμού N <sub>2</sub> )  Χαμηλότερη παροχή θερμότητας  Ταχύτερος ρυθμός αντίδρασης
<b>Μειονεκτήματα</b>	Υψηλότερες απαιτήσεις σε θερμότητα  Χαμηλότερο ποσοστό αντίδρασης  Το N <sub>2</sub> πρέπει να διαχωρίζεται από τον αέρα	Χαμηλότερη απόδοση στερεού και ενεργειακής απόδοσης (σε υψηλή θερμοκρασία φρύξης).  Πιο δύσκολη στον έλεγχο θερμοκρασίας

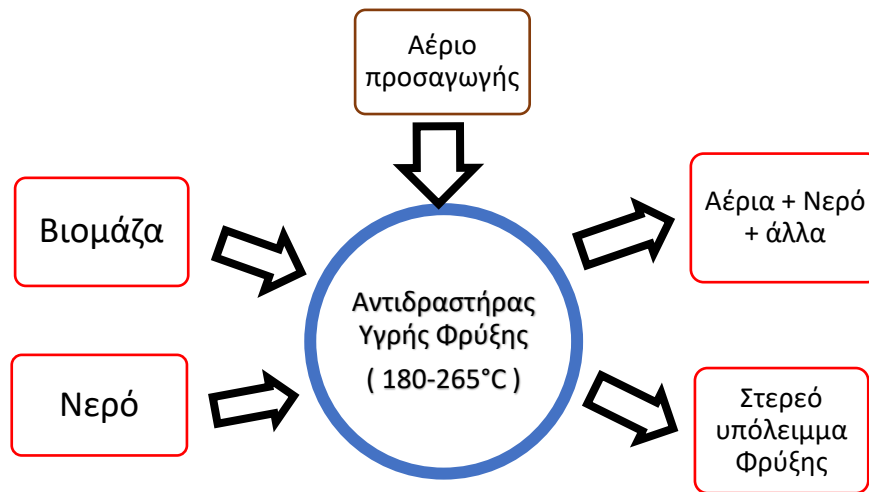
Οι ιδιότητες του καυσίμου, που προκύπτει από τη βιομάζα που έχει υποστεί φρύξη, από ένα αέριο που προσάγεται με χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου (<6 vol%) είναι παραπλήσιες με αυτές που προέρχονται από φρύξη με άζωτο [150]. Ωστόσο, η οξειδωτική φρύξη εξασφαλίζει χαμηλότερη απόδοση στερεού σε σύγκριση με τη μη οξειδωτική φρύξη [120,150,151]. Διαπιστώθηκε επίσης ότι η ανώτερη θερμογόνο δύναμη (HHV) της βιομάζας με φρύξη μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης οξυγόνου όταν η φρύξη γίνεται κάτω από τη θερμοκρασία των 300 °C, [152]. Η σύγκριση της οξειδωτικής και της μη οξειδωτικής διάβρωσης επισημαίνεται και παρουσιάζεται στον πίνακα 3.2.

### 3.3 Υγρή φρύξη (Wet Torrefaction -WT)

Η υγρή φρύξη είναι και αυτή μια διαδικασία θερμοχημικής μετατροπής που λαμβάνει χώρα στους 180-260 ° C σε υποκρίσιμη πίεση και με μικρό χρόνο παραμονής. Η υδροθερμική φρύξη χρησιμοποιεί νερό με υποκρίσιμες συνθήκες, το οποίο σημαίνει ότι το νερό παραμένει κάτω από το κρίσιμο σημείο των 374 ° C και πίεση 22,1 MPa (critical point). Το υποκρίσιμο νερό όταν είναι σε υγρή μορφή διατηρεί το θετικό χαρακτηριστικό

της διαλυτότητας λόγω του διηλεκτρικού του σημείου και της υψηλής πυκνότητας σε σύγκριση με όταν γίνει ατμός.

Η WT αναφέρεται επίσης ως υδροθερμική άνθρακοποίηση (Hydrothermal Carbonization, HTC) ή υδροθερμική φρύξη (Hydrothermal Torrefaction). Η WT ή HTC είναι μια άλλη διαδικασία θερμοχημικής μετατροπής επί της οποίας η υγρή λιγνοκυτταρική βιομάζα υποβάλλεται σε δοχείο νερού υπό υποκρίσιμη πίεση από 1 έως 250 MPa στους 180–260 ° C σε αδρανές περιβάλλον για χρόνο παραμονής από 5 λεπτά έως και αρκετές ώρες [153-155]. Υπάρχει μια άλλη μέθοδος φρύξης που χρησιμοποιεί ζεστό νερό, η οποία αναφέρεται ως μέθοδος Hot Water Extraction (HWE), auto-hydrolysis [156-158], hydrothermolysis [14,159-161], hot compressed water treatment [154,162], water hydrolysis [163], WT (Yan et al., 2010) [164], hydrothermal carbonization [153,165,166], aqueous fractionation, solvolysis or aquasolv [14], aqueous liquefaction [167], ή pressure cooking [168,169]. Κατά τη διάρκεια του WT, η ημικυτταρίνη που περιέχεται στη βιομάζα αποπολυμερίζεται μέσω της υδρόλυσης και μετατρέπεται σε μονομερή και ολιγομερή [170,171] με ελάχιστο αντίκτυπο στη λιγνίνη, η οποία κατά συνέπεια παράγει στερεό άνυδρο ξυλάνθρακα με μειωμένη περιεκτικότητα σε υγρασία ισορροπίας, σε σύγκριση με την ακατέργαστη βιομάζα [153,172]. Funke et al. [173] διεξήγαγε μια μελέτη που συγκρίνει και τους δύο τύπους WT με βάση την απόδοση ενέργειας και συνέκρινε την παραγωγή κάρβουνου από το συνδυασμό υδροθερμικής ενανθράκωσης (WT) με πυρόλυση. Η διαδικασία WT θεωρείται μη τοξική, καθώς διαθέτει φθηνότερο μέσο χημικών αντιδραστήρων σε σύγκριση με το DT, γεγονός που οδήγησε σε σημαντική αύξηση της έρευνας σχετικά με τον WT τα τελευταία χρόνια. Επίσης η διαδικασία WT είναι μη τοξική γιατί τα εισαγόμενα δείγματα περιλαμβάνουν βιομάζα, νερό και αδρανές αέριο, ωστόσο απαιτείται η χρήση καθαρού απεσταγμένου νερού, το οποίο δημιουργεί περιβαλλοντικό ζήτημα για τη χρήση ενός από τους πιο πολύτιμους πεπερασμένους πόρους της γης.



**Σχήμα 3.2** Διάγραμμα ροής αντιδραστήρα υγρής φρύξης

Τα υγρά παράγωγα της διαδικασίας WT αποτελούνται από νερό με ίχνη αλκαλικών ενώσεων, γεγονός που δημιουργεί ένα περιβαλλοντικό ζήτημα όσο αφορά τη διάθεση του νερού επεξεργασίας και το οποίο δεν έχει εξετασθεί επί του παρόντος σε ερευνητικές μελέτες για WT. Λόγω του ότι μόνο ένας μικρός αριθμός βιβλιογραφικών άρθρων εξηγεί τη διαδικασία WT, αναπτύχθηκε ένα διάγραμμα της διαδικασίας βασισμένο στον πειραματικό σχεδιασμό διαφόρων μελετών, δείτε το Σχ. 3.2 [166,167,174].

Το WT είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για τη βιομάζα που περιέχει μεγάλες ποσότητες υγρασίας, τυπικά πάνω από 50% (σε υγρή βάση) λόγω του ότι τα δείγματα αναμιγνύονται με νερό πριν από την αντίδραση WT. Η βιομάζα πρέπει να αναμιγνύεται με αρκετό νερό για να βυθιστεί πλήρως η στερεή βιομάζα (αναλογία ξηρής βιομάζας: νερό 1: 6) πριν από την αντίδραση WT [175]. Δεδομένου ότι η βιομάζα αναμιγνύεται με νερό, η διαδικασία WT δεν απαιτεί προκαταρκτική ξήρανση της ακατέργαστης βιομάζας. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, στη WT τα δείγματα βιομάζας κατεργάζονται με ζεστό συμπιεσμένο νερό μέσα σε έναν αντιδραστήρα σε υποκρίσιμες συνθήκες με κανονική θερμοκρασία λειτουργίας από 180 έως 260 °C και σε ένα αδρανές περιβάλλον, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης η θερμοκρασία ελέγχεται και η πίεση παρακολουθείται. Το εξαγόμενο από την κατεργασία στερεό προϊόν περιέχει, βιοάνθρακα, νερό, πτητικά οξέα, ζάχαρη και αέρια (κυρίως με τη μορφή CO<sub>2</sub>) [164].

Μετά το WT, το παραγόμενο βιοεξανθράκωμα (biochar) διαχωρίζεται από το νερό μέσω ενός φίλτρου και στη συνέχεια τοποθετείται σε ξηραντήρα για ψύξη και ξήρανση, μετά ο αποξηραμένος βιοεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για σφαιροποίηση ή για άλλες

πιο άμεσες εφαρμογές. Η θερμική ενέργεια που απαιτείται για την αντίδραση WT και για την ξήρανση μετά την WT μπορεί να εξοικονομηθεί από την ανάκτηση θερμότητας από τον αντιδραστήρα WT ή από τη θερμότητα των καυσαερίων καύσης. Το αδρανές περιβάλλον δημιουργείται με την παροχή αδρανών αερίων (N<sub>2</sub>/He) αφού πρώτα γεμίσει ο αντιδραστήρας με το μίγμα νερού και βιομάζας.

### **3.4 Όξινα καταλυόμενη υγρή φρύξη (Acid Catalyzed Wet Torrefaction, ACWT)**

Στην πρόσφατη βιβλιογραφία όπως αναφέρθηκε και παραπάνω υπάρχουν κυρίως δύο κατηγορίες φρύξης: η ξηρή φρύξη (DT) και η υγρή φρύξη (WT). Και οι δύο αυτές τεχνικές παράγουν καύσιμα βιομάζας με βελτιωμένες χημικές και φυσικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα χαρακτηριστικά μη επεξεργασμένης βιομάζας [176]. Παρόλα αυτά δεν βρέθηκαν αρκετές αναφορές σχετικά με την ACWT ή όξινα καταλυόμενη υδροθερμική κατεργασία (Acid Catalyzed Hydrothermal Treatment) ή όξινη υδρόλυση (Acid Hydrolysis). Θα μπορούσε όμως να θεωρηθεί ως υποκατηγορία του WT που χρησιμοποιεί, π.χ., το θειικό οξύ ως καταλύτη (δεν αυτοκαταλύεται από οργανικά οξέα που παράγονται κατά τη διάρκεια του WT).

Επομένως η προσθήκη θειικού οξέος [177], οξικού οξέος [178] και άλλων υλικών όπως το χλωριούχο λίθιο στο νερό [178] γίνεται για να ενισχυθεί η απόδοση της υγρής φρύξης. Η διαδικασία της υγρής φρύξης είναι παρόμοια με την προεπεξεργασία αραιού οξέος [179-181]. Συνεπώς, είναι πιθανό να παραχθούν ξυλόζη και γλυκόζη και να περιέχονται στα υγρά προϊόντα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Επιπλέον, η διαδικασία της αποικοδόμησης που πραγματοποιείται κατά την διαδικασία της υγρής φάσης με οξύ μαζί με την υψηλή πίεση μπορούν να επιτύχουν την ίδια βελτίωση της θερμογόνου δύναμης των καυσίμων με την διαδικασία της ξηρής φρύξης κάτω από πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες [177].

Επίσης ότι, σε σύγκριση με την ξηρή φρύξη, η υγρή φρύξη μπορεί να μας δώσει υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα σε παρόμοια απόδοση μάζας [182]. Μια άλλη έντονη διαφορά μεταξύ ξηρής και υγρής φρύξης είναι η περιεκτικότητα σε τέφρα στην κατεργασμένη με φρύξη βιομάζα. Η τέφρα θεωρείται ως αδρανές υλικό κατά τη διάρκεια της ξηρής φρύξης, με συνέπεια η περιεκτικότητα τέφρας που περιέχεται στο προϊόν να αυξάνεται αναλόγως μετά από τη φρύξη. Ωστόσο, η περιεκτικότητα σε τέφρα στη βιομάζα μπορεί να μειωθεί εάν προ-επεξεργασθεί με υγρή φρύξη [183,184]. Αυτό αποδίδεται στη διάλυση των ορυκτών που υπάρχουν στην τέφρα κατά την υδατική φάση. Η μειωμένη

περιεκτικότητα σε τέφρα μπορεί να αποτρέψει πιθανά προβλήματα όπως ο συσσωμάτωση, η αποσύνθεση, η διάβρωση, η ρύπανση και η σκωρία [184] που προκαλούνται σε διαδικασίες μετατροπής υδρογονανθράκων.

Πρόσφατα, οι Gan et al. [185] ανέπτυξε τη διεργασία μικροφυκών, μέσω ACWT με τη βοήθεια μικροκυμάτων (χρήση διαφόρων οξέων ως καταλυτών) για ταυτόχρονη παραγωγή ανθρακωμάτων και σακχάρων. Επιπλέον, στο ACWT η ανάκτηση και η ανακύκλωση του χρησιμοποιούμενου οξέος (π.χ., θειικό οξύ) είναι ζωτικής σημασίας. Σύμφωνα με τους Gan et al. [185] η διαβρωτική φύση του θειικού οξέος απαιτεί υψηλό οικονομικό κόστος επένδυσης για τον αντιδραστήρα προεπεξεργασίας, καθώς και μέτρα υψηλής ασφάλειας και χειρισμού λόγω της χρήσης οξέος. Επίσης, τα παραγόμενα υποπροϊόντα αναστέλλουν την παραγωγή βιοαιθανόλης από τα σάκχαρα στην υγρή φάση της ACWT και απαιτείται δαπανηρή μεταγενέστερη επεξεργασία αποβλήτων.

Σε πρόσφατα δημοσιευμένο έργο [186], έγινε μια προσπάθεια βελτιστοποίησης του HHV του άχυρου κριθαριού και εξετάστηκε η σκοπιμότητα του ACWT. Έτσι, το αντικείμενο αυτής της έρευνας ήταν η φρύξη του άχυρου κριθαριού με υδρόλυση οξέος χρησιμοποιώντας έναν αυτόκλειστο αντιδραστήρα. Οι συνθήκες προεπεξεργασίας ήταν ο χρόνος, η θερμοκρασία και η συγκέντρωση οξέος. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν δύο προσεγγίσεις για την προσομοίωση της αύξησης του HHV κατά τη διάρκεια των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν. Αυτές οι προσεγγίσεις ήταν (i) η Μεθοδολογία επιφανειακής απόκρισης (RSM) βασισμένη σε σχέδιο πειραμάτων Box -Behnken (DoE) και (ii) CSF. Το HHV του άχυρου κριθαριού που επεξεργασία με ACWT συγκρίθηκε με αυτό του μη επεξεργασμένου υλικού. Στη συνέχεια, οι συνθήκες του ACWT βελτιστοποιήθηκαν για τη μεγιστοποίηση του HHV του επεξεργασμένου άχυρου κριθαριού.

### **3.5 Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη (HHV)**

Η βιομάζα έχει ως κύρια στοιχεία τον άνθρακα (C), το υδρογόνο (H) και το οξυγόνο (O) τα οποία συμμετέχουν στη δημιουργία της ημικυτταρίνης, της κυτταρίνης και της λιγνίνης και μια μικρής ποσότητας αζώτου (N) και θείου (S). Κατά την καύση της βιομάζας, η μεγαλύτερη απελευθέρωση θερμότητας συμβαίνει κατά την οξείδωση του άνθρακα. Επίσης το υδρογόνο είναι μια κρίσιμη πηγή θερμότητας στην καύση της βιομάζας, αλλά το υδρογόνο στη βιομάζα βρίσκεται κυρίως είτε ως δεσμοί C-H είτε ως δεσμοί O-H. Το οξυγόνο που περιέχεται στη βιομάζα είναι ωφέλιμο για την καύση, αλλά όταν το περιεχόμενο οξυγόνο είναι υψηλό στη βιομάζα τότε μειώνει τη θερμογόνο δύναμη της. Ως εκ τούτου, η φρύξη χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των μη επιθυμητών στοιχείων (H και O) στα

στερεά προϊόντα, με συνέπεια να επιτυγχάνονται θερμοδικές τιμές κοντά σε αυτήν του άνθρακα (25-35 MJ kg<sup>-1</sup>) [187].

Ιδιότητες καυσίμων		
Ακατέργαστη Βιομάζα	Βιομάζα με Φρύξη	Άνθρακας
VM:67-85 wt %	VM:34-85 wt %	VM:0,9-50 wt %
FC:0,5-20 wt %	FC:13-45 wt %	FC:46-92 wt %
C:39-48 wt %	C: 45-68 wt %	C:64-92 wt %
O:37-50 wt %	O:11-45 wt %	O:1,0-25,0 wt %
O/C:0,4-0,8	O/C:0,1-0,7	HHV:25-35 MJ/kg
H/C:1,2-2,0	H/C:0,7-1,6	
HHV:15-20 MJ/kg	HHV:16-29 MJ/kg	

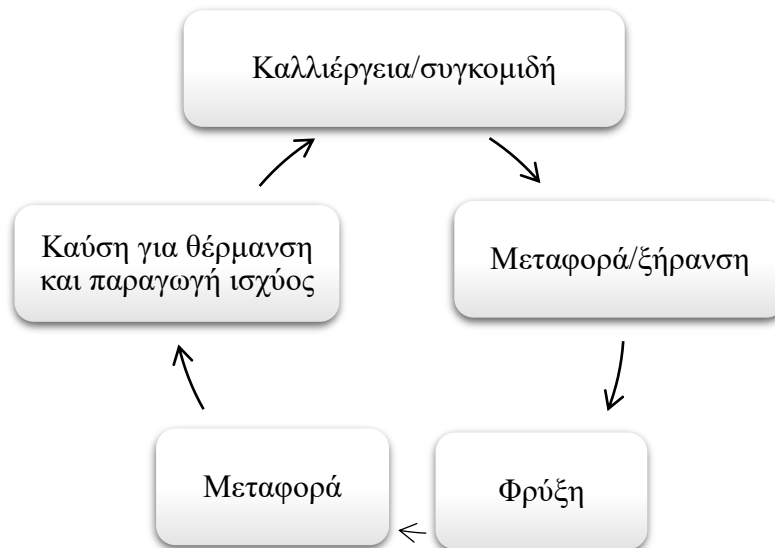
**Σχήμα 3.3** Ιδιότητες ως καύσιμο της ακατέργαστης βιομάζας, της κατεργασμένης με φρύξη βιομάζας και του άνθρακα.

Επιπλέον, η βιομάζα με υψηλότερη περιεκτικότητα σε τέφρα έχει χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη. Στη βιομάζα το περιεχόμενο σε άνθρακα, άζωτο και θείο είναι χαμηλότερο σε σύγκριση με αυτό του άνθρακα, ενώ τα περιεχόμενά του σε υδρογόνο και οξυγόνο είναι υψηλότερα. Τέλος, στη βιομάζα η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία μας οδηγεί σε χαμηλότερη θερμοδική αξία σε σύγκριση με αυτή του άνθρακα. Μια συγκεντρωμένη περίληψη των ιδιοτήτων της ακατέργαστης βιομάζας, της κατεργασμένης με φρύξη βιομάζας και του άνθρακα ως καύσιμα απεικονίζονται στην Εικ. 3.3.

### 3.6 Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις

Η φρύξη (Torrefaction) έχει κερδίσει μεγάλη προσοχή από την αναβάθμιση της βιομάζας όχι μόνο λόγω των εκ φύσεως οφελών αλλά και λόγω των πλεονεκτημάτων βιωσιμότητάς της. Πολλά από αυτά μπορούν να υπολογιστούν μέσω των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκύπτουν από τον κύκλο ζωής της βιομάζας με φρύξη, από την καλλιέργεια μέχρι την επεξεργασία και την καύση, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.4.

Η αξιολόγηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της φρύξης για διαφορετικές πρώτες ύλες βιομάζας είναι απαραίτητη για τη μείωση των υποκείμενων επιπτώσεων της διαδικασίας και της αλυσίδας εφοδιασμού της. Η προκύπτουσα αξιολόγηση και οι συστάσεις οδηγούν στον υγιή στρατηγικό σχεδιασμό της παραγωγής προϊόντων βιοενέργειας.



**Σχήμα 3.4** Ο κύκλος ζωής της βιομάζας με φρύξη.

Η εκτίμηση κύκλου ζωής (LCA) είναι μια γνωστή μεθοδολογία για τον εντοπισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των συστημάτων και των προϊόντων αυτών. Το LCA αναπτύχθηκε σύμφωνα με τα πρότυπα του Διεθνούς Οργανισμού Τυποποίησης (ISO) [188,189] και αποτελείται από τέσσερα κύρια στάδια.

### 3.6.1 Εκτίμηση κύκλου ζωής (Life Cycle Assessment – LCA)

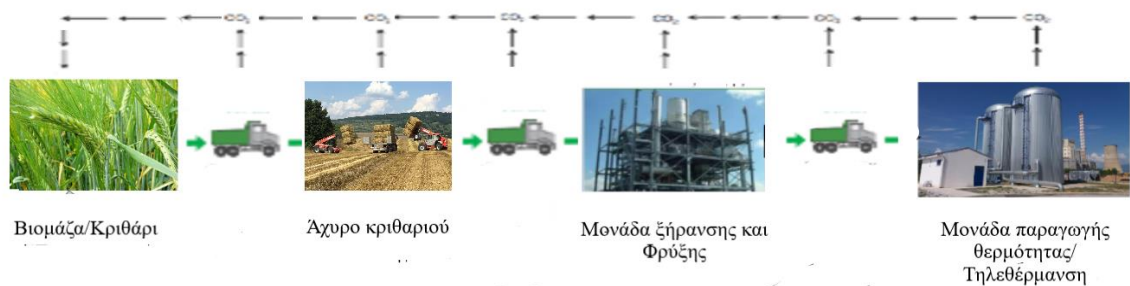
Πρώτον, ο καθορισμός του στόχου και του ορίου του συστήματος μας παρέχει πληροφορίες για τη λειτουργική μονάδα και το εύρος της αξιολόγησης. Δεύτερον, η απογραφή του συστήματος ή γνωστή ως απογραφή κύκλου ζωής (LCI) που περιλαμβάνει μια ολοκληρωμένη λογιστική καταγραφή όλων των ροών των υλικών και της ενέργειας των διαδικασιών που εμπλέκονται στο σύστημα ενδιαφέροντος. Επιπλέον, οι εισροές που παρακολουθούνται από το LCI περιλαμβάνουν πρώτες ύλες, προϊόντα, παραπροϊόντα και εκπομπές ρύπων. Τρίτον, η εκτίμηση επιπτώσεων του κύκλου ζωής (LCIA) ποσοτικοποιεί τις επιπτώσεις στις εισροές κάθε σταδίου διαδικασίας. Το LCIA παρέχει μια τιμή επίπτωσης στις απαιτούμενες εισροές για την παραγωγή της λειτουργικής μονάδας. Η κατανομή των συντελεστών στάθμισης για το προϊόν και τα παραπροϊόντα αποφασίζεται στο στάδιο LCIA. Οι χαρακτηριστικοί παράγοντες ορίζονται για τη μετατροπή των αποτελεσμάτων του LCI σε κατηγορίες επιπτώσεων που αντιπροσωπεύουν την περιβαλλοντική επιβάρυνση. Τέλος, το στάδιο ερμηνείας μας επιτρέπει τη συστηματική αξιολόγηση για ποσοτικοποίηση και αξιολόγηση μέσω αναγνώρισης των αποτελεσμάτων από τα στάδια LCI και LCIA. Το στάδιο της ερμηνείας παρέχει στους αξιολογητές να έχουν έγκυρα αποτελέσματα, τα οποία στη συνέχεια ανακοινώνονται με ορθό και ακριβή τρόπο. Τα τέσσερα στάδια της μεθοδολογίας



LCA μπορούν να επαναπροσδιοριστούν αλληλεπιδραστικά μεταβάλλοντας το όριο του συστήματος και πραγματοποιώντας μια ανάλυση ευαισθησίας [190].

### 3.6.2 Εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου

Η πλειοψηφία των μελετών έχει χρησιμοποιήσει ως βάση την ενέργεια για τη λειτουργική μονάδα (functional unit) ενός έργου LCA και ιδιαίτερα όπως είναι η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια και το ενεργειακό περιεχόμενο της βιομάζας που έχει υποστεί φρύξη. Με την υπάρχουσα ανομοιότητα των λειτουργικών μονάδων για κάθε μελέτη, παραμένει πρόκληση η σύγκριση των διαφορετικών μελετών που διεξήχθησαν σε διάφορα αποθέματα βιομάζας. Αυτό περιλαμβάνει τις διάφορες υποθέσεις που εφαρμόστηκαν, την αλυσίδα εφοδιασμού που εξετάστηκε και τις τεχνολογίες και τις ρυθμίσεις που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε μελέτη. Μια ανασκόπηση του LCA [190] προσπάθησε να συγκρίνει τον αντίκτυπο των πολυάριθμων μελετών LCA στη βιομάζα με φρύξη με άλλα προϊόντα βιοενέργειας με θερμοχημικές διεργασίες στο δυναμικό της υπερθέρμανσης του πλανήτη (GWP). Ο δείκτης GWP αντιπροσωπεύει την ισοδύναμη επίδραση ενός συγκεκριμένου αερίου του θερμοκηπίου με αυτόν του CO<sub>2</sub>, επιτρέποντας τη σύγκριση της επίδρασής του στο φαινόμενο του θερμοκηπίου [191]. Τα αποτελέσματα της επίδρασης της βιομάζας με φρύξη έδωσαν ένα δείκτη GWP που κυμαινόταν από ~0 kgCO<sub>2</sub> /MJ<sub>energy</sub> έως ~0.03 kgCO<sub>2</sub> /MJ<sub>energy</sub> με μέσο GWP ~0.008 kgCO<sub>2</sub> /MJ<sub>energy</sub>. Σε σύγκριση με την επίδραση στο δείκτη GWP άλλων θερμοχημικών διεργασιών, το εύρος και οι μέσες τιμές του GWP της βιομάζας με φρύξη είναι σχετικά χαμηλότερες. Παρά τη θετική επίδραση των εκπομπών της βιομάζας με φρύξη, μια αρνητική επίδραση για τις εκπομπές από τη βιομάζα μπορεί να συμβεί μέσω της παραπάνω ηλεκτρικής ενέργειας που μπορεί να παραχθεί από τη διαδικασία μετατροπής των βιοκαυσίμων, κυρίως λόγω της αυξημένης τιμής θερμογόνου δύναμης του παραγόμενου αερίου [192]. Ακόμα, η απορρόφηση του άνθρακα από τα φυτά μέσω της φωτοσύνθεσης μπορεί να αντισταθμίσει επαρκώς την επίδραση των εκπομπών κατά την καύση της βιομάζας με φρύξη. Επιπλέον, η αξιολόγηση των συμπαραγωγών της φρύξης δια μέσου της βιοδιύλισης και σχετικά με την κυκλική βιοοικονομία μπορεί να ενισχύσει τις περιβαλλοντικές επιδόσεις και την οικονομική βιωσιμότητα της βιομάζας με φρύξη [193]. Ωστόσο, περαιτέρω μελέτες που επικεντρώνονται ειδικά με τη φρύξη και με τις δυνατότητές της ως τεχνολογία αρνητικών εκπομπών (NET) πρέπει να αξιολογηθούν περαιτέρω σε μελλοντικές εργασίες [194].



**Σχήμα 3.5** Η εφοδιαστική αλυσίδα βιομάζας με κατεργασία φρύξης

Με τα αποτελέσματα των διαθέσιμων μελετών στη βιβλιογραφία σχετικά με το LCA της φρύξης, η επίπτωση από την φρύξη στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου είναι σχετικά χαμηλή σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες. Ωστόσο, οι δυνατότητές της για NET μπορούν να ενισχυθούν μέσω μιας μελέτης LCA που θα υπολογίζει συγκεκριμένα την απορρόφηση άνθρακα των φυτών στο στάδιο ανάπτυξης και λαμβάνοντας υπόψη την περίσσεια ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από το συμπαραγόμενο αέριο.

### 3.6.3 Καθαρή ενεργειακή ανάλυση (Net energy analysis)

Η καθαρή ενεργειακή ανάλυση είναι μια μεθοδολογία εκτίμησης για να ληφθούν υπόψη οι ενεργειακές δαπάνες και να ποσοτικοποιηθούν τα ενεργειακά κέρδη ενός ενεργειακού προϊόντος [195], όπως η βιομάζα με φρύξη. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η ενεργειακή ανάλυση του κύκλου ζωής χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του ενεργειακού περιεχομένου των βιοκαυσίμων [196]. Το καθαρό ενεργειακό κέρδος είναι το πλεόνασμα ενέργειας από μια διαδικασία μετατροπής που αντιπροσωπεύει την ενεργειακή δαπάνη και την ακαθάριστη ενέργεια με στόχο την υψηλότερη τιμή του [197]. Προηγούμενες εργασίες χρησιμοποίησαν την ανάλυση καθαρής ενέργειας για να εκτιμήσουν το καθαρό ενεργειακό κέρδος από τη βιομάζα με φρύξη. Μια μη οξειδωτική διάβρωση πραγματοποιήθηκε σε βιομηχανικό θάλαμο καυστήρων και αντιδραστηρίων στα κελύφη των φιστικιών, με αποτέλεσμα το καθαρό κέρδος ενέργειας να είναι από 17,15 έως 22,53 MJ/kg [198]. Επίσης ένα προεπεξεργασμένο με φρύξη κοτσάνι βαμβακιού μελετήθηκε και αξιολογήθηκε και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι φρύξη στο κοτσάνι βαμβακιού επέφερε υψηλότερη ενεργειακή απόδοση κατά 60% [199]. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε φρύξη σε καλαμπόκι για την εκτίμηση του καθαρού ενεργειακού ισοζυγίου του παραγόμενου στερεού ανθρακούχου προϊόντος, το οποίο τελικά απέδωσε σαν εκροή ενέργειας το 92,2% της ενέργειας εισροής [200]. Σε όλα τα παραπάνω το καθαρό ενεργειακό δυναμικό αξιολογήθηκε για να εκτιμηθεί η ενεργειακή ζήτηση για την παραγωγή καυσίμου που προέρχεται από τα απορρίμματα που έχουν υποστεί φρύξη [201]. Το καθαρό ενεργειακό ισοζύγιο κύκλου ζωής της βιομάζας μικροφυκών υπολογίστηκε για το αέριο που παράγεται από την φρύξη σε 6,48 MJ MJ<sup>-1</sup> [202]. Επίσης διάφοροι τύποι

βιομάζας έχουν αξιολογηθεί για να ποσοτικοποιήσουν τους καθαρούς δείκτες ενέργειας (NER) ενός μείγματος βιομάζας με φρύξη και του άνθρακα και τα αποτελέσματα έδειξαν ένα εύρος τιμών από 0,37 έως 0,42 [203]. Η ενεργειακή απόδοση του άχυρου ρυζιού και του ζαχαροκάλαμου από φρύξη ποσοτικοποιήθηκε για να αξιολογηθεί η επίπτωση που έχει ως διαδικασία προεπεξεργασίας της βιομάζας η φρύξη [204]. Η ενεργειακή ανάλυση του κύκλου ζωής πραγματοποιήθηκε για τη σύγκριση διαφόρων διαδικασιών μετατροπής, συμπεριλαμβανομένης και της φρύξης για την παραγωγή βιοενέργειας από άχυρο ρυζιού, όπου τα αποτελέσματα έδωσαν το λόγο της ενεργειακής απόδοσης προς την επένδυση από 4,13 έως 8,86 και τον καθαρό λόγο ενέργειας να κυμαίνεται από 3,13 έως 7,86 [205]. Σε μια ολοκληρωμένη προσέγγιση χρησιμοποιώντας την καθαρή ενεργειακή ανάλυση, αξιολογήθηκε η συνύπαρξη μεταξύ των περιβαλλοντικών και ενεργειακών επιδόσεων της βιομάζας με φρύξη και διαπιστώθηκε ότι η φρύξη είναι ένα καλό αυτόνομο σύστημα που θα μπορούσε να παράγει βιοενέργεια ενώ παράλληλα θα επιτυγχάνει και μηδενικές εκπομπές ρύπων [206]. Η καθαρή ενεργειακή ανάλυση επέτρεψε τον ποσοτικό προσδιορισμό του ενεργειακού περιεχομένου διαφόρων υλικών βιομάζας μέσω της φρύξης. Επιπλέον, η ενσωμάτωση της καθαρής ενεργειακής ανάλυσης με την αξιολόγηση του κύκλου ζωής [202,205] και η τεχνοοικονομική ανάλυση [196] μας παρέχει ένα εργαλείο αξιολόγησης πολλαπλών κριτηρίων για την φρύξη της βιομάζας, το οποίο μπορεί να σκιαγραφήσει τις βασικές αντισταθμίσεις για την ισορροπία μεταξύ του ενεργειακού περιεχόμενου, των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, και του κόστους.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΦΡΥΞΗΣ

## 4.1 Severity Factor - Κινητικά μοντέλα

### 4.1.1 Εισαγωγή

Η μοντελοποίηση των σύνθετων συστημάτων αντίδρασης, είτε ομοιογενών είτε ετερογενών είναι δυνατή μόνο όταν έχει καθοριστεί η διαδικασία όλων των στοιχειωδών βημάτων τους. Ωστόσο λίγες πολύπλοκες αντιδράσεις έχουν ένα γνωστό και σαφώς καθορισμένο σύνολο στοιχειωδών βημάτων. Η μοντελοποίηση τέτοιων πολύπλοκων συστημάτων είναι βασικά φαινόμενα προς μελέτη. Έτσι, τα εκτιμώμενα κινητικά μοντέλα δε λαμβάνουν υπόψη μόνο τους φυσικούς παράγοντες αλλά και τις συναρτήσεις που χρησιμοποιούνται για το εύρος των πειραματικών συνθηκών. Για να αντιμετωπίσουμε αυτήν την κατάσταση, σε βιομηχανικές εφαρμογές τέτοιων πολύπλοκων αντιδράσεων, έχουμε υιοθετήσει τη χρήση του Severity Factor (SF) με τον οποίο προσπαθούμε να αποδώσουμε με μία παράμετρο το αποτέλεσμα των διαφορετικών λειτουργικών μεταβλητών.

Για την μετατροπή της βιομάζας κατά την παραγωγή καυσίμων χρησιμοποιούμε μεγάλη ποικιλία διαδικασιών με πολλές απ' αυτές να περιλαμβάνουν μια αντίδραση υδρόλυσης ή αφυδάτωσης με χαμηλό pH στο αρχικό στάδιο. Θα αποκαλούμε προκατεργασία την περίπτωση της υδρόλυσης βιομάζας με οξύ πριν από την ενζυμική υδρόλυση και τη ζύμωση. Λόγω της ποικιλομορφίας των διαδικασιών μετατροπής, είναι δύσκολο να καθοριστεί ένα ενιαίο σύνολο στόχων. Για παράδειγμα, εάν η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα πρόκειται να μετατραπεί σε αιθανόλη μέσω προκατεργασίας με αραιό οξύ με ενζυμική υδρόλυση και ζύμωση, οι στόχοι της προκατεργασίας θα είναι η παραγωγή υψηλών αποδόσεων σακχάρων της ημικυτταρίνης και η βελτίωση της ενζυμικής πεπτικότητας των υπολειπόμενων στερεών, ώστε να πετύχουμε την επίτευξη υψηλών αποδόσεων γλυκόζης και την αποφυγή δημιουργίας βιολογικών παρεμποδιστών, όπως η φουρφουράλη και το οξικό οξύ. Δύο είναι τα βασικά πλεονεκτήματα των προκατεργασιών με χαμηλό pH, η άμεση διαθεσιμότητα των καταλυτών, όπως  $H_2SO_4$  και  $SO_2$  και οι υψηλές αποδόσεις του προϊόντος. Ωστόσο, το αρχικό κόστος των αντιδραστήρων και του σχετικού εξοπλισμού που χρησιμοποιείται για αντιδράσεις με χαμηλό pH είναι υψηλό λόγω της ανάγκης για υλικά ανθεκτικά στη διάβρωση. Επιπλέον, το στερεό και το υδρόλυμα που προκύπτουν από την προκατεργασία με χαμηλό pH αρκετά συχνά απαιτούν πλύσιμο ή εξουδετέρωση.

Οι προκατεργασίες αραιού οξέος είναι εξελισσόμενες διαδικασίες που γίνονται για να υποστηρίξουν τη μετατροπή της βιομάζας σε υδρογονάνθρακες με παρουσία στερεών καταλυτών. Κινητικά μοντέλα υδρόλυσης κυτταρίνης και ημικυτταρίνης σε συνθήκες χαμηλού pH θα παρουσιαστούν παρακάτω.

Ένα μοντέλο προκατεργασίας που χρησιμοποιεί μια σχέση γνωστή ως «Combined Severity Factor» (CS), ορίζεται παρακάτω [207,208]:

$$\log(CS) = \log \left[ t \exp \left( \frac{T-100}{14.75} \right) \right] - pH \quad (4.1)$$

όπου  $t$  είναι ο χρόνος σε λεπτά και  $T$  είναι η θερμοκρασία σε βαθμούς Κελσίου.

Αυτή η σχέση χρησιμοποιείται ως ένας τρόπος σύγκρισης των διαφορετικών συνθηκών προκατεργασίας που εμφανίζονται σε μια διεργασία. Η επιλογή των συνθηκών προκατεργασίας είναι ένα πολύπλοκο πρόβλημα που εξαρτάται από παράγοντες, όπως είναι οι στόχοι διεργασίας, τα είδη βιομάζας, το κόστος των αναλωσίμων χημικών, τα θέματα ασφάλειας και οι κανονισμοί ή η χημική διαθεσιμότητα. Προς το παρόν δεν είναι δυνατό να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες προκατεργασίας χωρίς την εκτεταμένη πειραματική εργασία και την ανάλυση του μηχανισμού των διεργασιών για να φτάσουμε στο συνολικό βέλτιστο σύστημα.

Μια εναλλακτική λύση είναι η χρήση μόνο θερμοχημικών διεργασιών για την αποδόμηση της βιομάζας, ενώ προτιμάται η χρήση αραιού οξέος σε μέτριες θερμοκρασίες. Σε αυτήν την περίπτωση, η κυτταρίνη είναι πολύ πιο ανθεκτική από την ημικυτταρίνη και οι θερμοχημικές διεργασίες συνήθως χρησιμοποιούν μια προσέγγιση δύο σταδίων. Σε πρώτο στάδιο το μεγαλύτερο μέρος της ημικυτταρίνης αποπολυμερίζεται και ακολουθείται από ένα δεύτερο στάδιο θερμοχημικής διάσπασης των πλούσιων σε γλυκάνη στερεών [209]. Αυτή η αλληλουχία των σταδίων επιτρέπει και στις δύο φάσεις να επικεντρώνονται στην εφαρμογή δύο διαφορετικών συνδυασμών χρόνου, θερμοκρασίας και συγκέντρωσης οξέος για τη μεγιστοποίηση των συνολικών συνδυασμένων αποδόσεων των σακχάρων από ημικυτταρίνη και κυτταρίνη. Οι αποδόσεις σακχάρων από την ημικυτταρίνη θα μεγιστοποιούνται με τον ίδιο τρόπο εάν εφαρμοζόταν για την προκατεργασία η ενζυμική υδρόλυση.

Ωστόσο, επειδή οι αποδόσεις γλυκόζης είναι περιορισμένες, εφαρμόζοντας τη θερμοχημική μετατροπή με αραιό οξύ λόγω της πιο ανθεκτικής κυτταρίνης, το ενδιαφέρον έχει μετατοπισθεί από τη μετατροπή της γλυκάνης σε γλυκόζη κατά την ζύμωση σε αιθανόλη ή σε άλλα προϊόντα, στην ανάλυση της γλυκόζης σε 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη και λεβουλινικό οξύ τα οποία μπορούν καταλυτικά να μετατραπούν σε καύσιμα και τα οποία είναι πιο αποδοτικά σε σχέση με τους συμβατικούς υδρογονάνθρακες [210,211]. Η υψηλή

απόδοση των τελικών προϊόντων είναι απαραίτητη, αν και όχι επαρκής προϋπόθεση για την οικονομική ανταγωνιστικότητα, καθώς οι υψηλές αποδόσεις αυξάνουν το κόστος λόγω περισσότερων προϊόντων. Προκειμένου να ικανοποιηθεί αυτό, πρέπει πρώτα να επιτευχθούν υψηλές αποδόσεις στα ενδιάμεσα στάδια.

Επομένως, είναι ζωτικής σημασίας να συντονιστούν οι συνθήκες αντίδρασης για να μεγιστοποιηθούν οι αποδόσεις των σακχάρων από την ημικυτταρίνη και την κυτταρίνη. Μολονότι θα ήταν ιδανικό, εάν τα κινητικά μοντέλα μπορούσαν να προβλέπουν με ακρίβεια τις συνθήκες αντίδρασης που θα μας έδιναν τις υψηλές αποδόσεις a priori, η μεταβλητότητα στη σύνθεση της βιομάζας και η διατήρηση των δύσκολων συνθηκών αντίδρασης καθιστά απαραίτητο να θεσπισθούν οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες αντίδρασης [212]. Όμως, προκύπτει μια ακριβή και εξαιρετικά χρονοβόρα διαδικασία για τη διεξαγωγή πολλών πειραμάτων τα οποία θα ορίζουν σαφώς τις συνθήκες που μεγιστοποιούν τις αποδόσεις.

Η ανάπτυξη του Severity Factor (SF) που συνδυάζει χρόνο και θερμοκρασία σε μια απλή μεταβλητή έγινε από τους Chornet και Overend [213] και κατέστησε δυνατή την εξήγηση, πως ένας χρόνος αντίδρασης και μία θερμοκρασία μας έδωσε τις υψηλότερες αποδόσεις σε σχέση με τον χρόνο που απαιτείται για να δώσει αντίστοιχες αποδόσεις σε διαφορετικές θερμοκρασίες, μειώνοντας έτσι δραματικά τον απαιτούμενο αριθμό πειραμάτων. Οι Chum et al., και Abatzoglou et al., επέκτειναν τη χρησιμότητα της προσέγγισης του παράγοντα σοβαρότητας για την υδρόλυση με αραιό οξύ της ημικυτταρινούχου βιομάζας συμπεριλαμβάνοντας και την επίδραση της συγκέντρωσης του οξέος εκτός από το χρόνο και θερμοκρασία [207,208].

Με την πάροδο των χρόνων έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετές προσεγγίσεις για να περιγράψουν τη διαδικασία κλασμάτωσης (fractionation). Μερικές από αυτές είναι το γενικευμένο ψευδο-πρώτο κινητικό μοντέλο [214], και ο συνδυασμένος συντελεστής σοβαρότητας [208] όπως και άλλων που θα αναλυθούν παρακάτω.

#### **4.1.2 Προεπεξεργασία αραιού οξέος της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας**

Παρόλο που η θερμική προεπεξεργασία με ζεστό νερό βελτίωσε την αφομοίωση των στερεών των εμπλουτισμένων με γλυκάνη τα οποία παράγονται με την απομάκρυνση μεγάλης ποσότητας της ημικυτταρίνης, βρέθηκε ότι η προσθήκη αραιού οξέος βελτιώνει ουσιαστικά τα ζάχαρα της ημικυτταρίνης, ενώ παράλληλα η γλυκάνη παραμένει σε υψηλά επίπεδα επεξεργάσιμη στα στερεά.

Αναφορά έγινε από τους Trajano και Wyman (2013) [215], οι οποίοι ανέπτυξαν την προκατεργασία με αραιό οξύ και προχώρησαν την αρχική έρευνα που είχε γίνει από τους Han και Callihan σε μια αρχική κατεργασία δύο σταδίων του ζαχαροκάλαμου σακχαρόζης

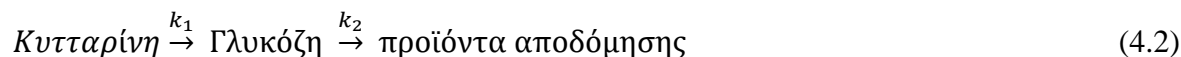
με 10-50%  $H_2SO_4$  για 15 λεπτά στους 121 °C με αραιώση σε 0,5- 2,0 %  $H_2SO_4$  και τη διατήρηση του μίγματος στους 121 °C από 15 λεπτά έως 2 ώρες [216]. Αν και τα αποτελέσματά τους οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι το οξύ στην προεπεξεργασία δεν ήταν τόσο αποτελεσματικό όσο η προεπεξεργασία με αλκάλια, άλλοι έδειξαν ότι η προκατεργασία με 0,9 w/w%  $H_2SO_4$  στους 100 °C για έως 5,5 ώρες αύξησε τις αποδόσεις σε ενζυμική υδρόλυση τέτοιων γεωργικών υπολειμμάτων, όπως το άχυρο σίτου, το άχυρο κριθαριού, το άχυρο ρυζιού, το άχυρο σόργου και τον καρπό καλαμποκιού [217].

Οι Grethlein και Converse εφάρμοσαν σε έναν κλειστό αντιδραστήρα συνεχούς ροής την προεπεξεργασία με συγκεντρώσεις 0,4-1,2%  $H_2SO_4$  στους 160 - 220 °C και χρόνους αντίδρασης 6.6 - 13.2 s [218,219] σε μια μεγάλη ποικιλία υλικών, όπως είναι το δημοσιογραφικό χαρτί, το καλαμποκάλευρο, η δρυς, το λευκό πεύκο, οι λεύκες και διάφορα σκληρά ξύλα. Υπέθεσαν δε ότι η αυξημένη ευαισθησία των διαφόρων υλικών που εξέτασαν στην ενζυμική υδρόλυση, όπως το καλαμπόκι και η βελανιδιά, θα μπορούσε να αποδοθεί στο μεγάλο μέγεθος των καρπών και στην επιφάνειά τους. Ορισμένες προσεγγίσεις προκατεργασίας με αραιωμένο οξύ κατοχυρώθηκαν με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας - συμπεριλαμβανομένης μιας πολύ παλιάς εφεύρεσης από τον Foody - στην οποία η λιγνοκυτταρίνη βιομάζα υποβλήθηκε σε επεξεργασία με 0,15-1,00 w/w%  $H_2SO_4$  [220]. Αν και ο αρχικός στόχος ήταν η επίτευξη υψηλών αποδόσεων γλυκόζης από τα πεπτικά ένζυμα (enzymatic digestion) των προκατεργασμένων στερεών, εντούτοις ο στόχος μετατοπίστηκε στη μεγιστοποίηση της ανάκτησης όσο το δυνατόν περισσότερου σακχάρου μέσω προκατεργασίας της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης και σε συνδυασμό με ενζυμική υδρόλυση [221].

#### **4.1.3 Απλά κινητικά μοντέλα πρώτης τάξης αραιού οξέος για την υδρόλυση βιομάζας**

Για να κατανοήσουμε τη βάση για τον συντελεστή συνδυασμένης σοβαρότητας, είναι χρήσιμο πρώτα να ελέγξουμε τα κινητικά μοντέλα που έχουν επιλεγεί και έχουν εφαρμοστεί, ώστε να περιγράψουν την ανάλυση των πολυσακχαριτών στη βιομάζα και την ανάκτηση των παραχθέντων σακχάρων. Ωστόσο, σύμφωνα με προηγούμενες κριτικές αυτών των μοντέλων, θα αναφέρουμε μόνο βασικά χαρακτηριστικά που σχετίζονται με τον συνδυασμένο παράγοντα σοβαρότητας στην αναφορά μας [212]. Τα αρχικά κινητικά μοντέλα αυτών των αντιδράσεων επικεντρώθηκαν κυρίως στη διάσπαση της κυτταρίνης για τον σχηματισμό γλυκόζης και για την περαιτέρω ζύμωση σε αιθανόλη [222]. Αυτή η έμφαση στην κυτταρίνη αντί της ημικυτταρίνης πιθανότατα να οφείλεται στην αδυναμία ζύμωσης της ξυλόζης που υπάρχει στην ημικυτταρίνη σε πολλούς τύπους της βιομάζας μέχρι να μετατραπεί σε αιθανόλη, ενώ η γλυκόζη από την κυτταρίνη θα μπορούσε να μετατραπεί σε

αιθανόλη με συμβατικό τρόπο ζύμωσης (yeast). Στα αρχικά μοντέλα, η διάσπαση της κυτταρίνης σε γλυκόζη καθώς και οι απώλειες από την μετατροπή της γλυκόζης σε 5-υδροξυμεθυλφουρφουράλη (5-HMF) και άλλα προϊόντα αποδόθηκε σαν διαδικασία, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση [222] :



όπου  $k_1$  και  $k_2$  είναι οι σταθερές ταχύτητας για την κυτταρίνη και την κατανομή της γλυκόζης, αντίστοιχα, ενώ τα προϊόντα αποδόμησης αναφέρονται σε 5-HMF, λεβουλινικό οξύ και άλλα προϊόντα που προκύπτουν από την αντίδραση γλυκόζης.

Επιπλέον, κάθε βήμα στην αλληλουχία της αντίδρασης θεωρήθηκε, όσον αφορά τη συγκέντρωση των παραγόντων που αντιδρούν, ότι ήταν πρώτης τάξεως και ότι οι αντιδράσεις αντιμετωπίστηκαν όλες σαν να ήταν ομοιογενείς. Έτσι, σύμφωνα με αυτές τις υποθέσεις, ο ρυθμός αποδόμησης της κυτταρίνης και ο ρυθμός συγκέντρωσης της γλυκόζης περιγράφεται με τις ακόλουθες εξισώσεις αντίστοιχα:

$$\frac{dC_c}{dt} = -k_1 C_c \quad (4.3)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = +k_1 C_c - k_2 C_G \quad (4.4)$$

όπου  $C_c$  και  $C_G$  είναι οι συγκεντρώσεις κυτταρίνης και γλυκόζης, αντίστοιχα, και  $t$  είναι ο χρόνος αντίδρασης. Οι σταθεροί κινητικοί δείκτες υποτίθεται ότι ακολουθούν την κατά Arrhenius εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία:

$$k_i = k_{i,0} C_a^n \exp \left[ \frac{-E_i}{RT} \right] \quad (4.5)$$

όπου  $k_{i,0}$  είναι ο συντελεστής συχνότητας για σταθερό δείκτη  $k_i$ ,  $C_a$  είναι η συγκέντρωση του όξινου καταλύτη που θεωρείται ότι παραμένει σταθερή, το  $n$  είναι μια δύναμη που συνήθως λαμβάνεται 1,  $E_i$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση,  $R$  είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων και  $T$  είναι η απόλυτη θερμοκρασία.

Τα περισσότερα κινητικά μοντέλα για την περιγραφή της αποδόμησης της ημικυτταρίνης έχουν επίσης δημιουργηθεί από το γενικό πλαίσιο της απλής σειράς αντίδρασης (1), της πρώτης τάξης κινητικών μοντέλων (2), των ομοιογενών συγκεντρώσεων (3), και εξάρτηση κατά Arrhenius του σταθερού δείκτη της θερμοκρασίας (4). Επιπλέον, για σκληρά ξύλα, χόρτα και υπολείμματα γεωργικών προϊόντων που είναι πλούσια σε ξυλάνη,



τα μοντέλα επικεντρώνονται συχνά μόνο σε αυτό το μέρος λόγω των δυσκολιών που επικρατούν για την ακριβή μέτρηση των άλλων συστατικών της ημικυτταρίνης.

Με αυτά τα δεδομένα, η ημικυτταρίνη διασπάται σε ξυλόζη και σε άλλα συστατικά σακχάρων και αυτό απεικονίζεται στην παρακάτω σειρά αντίδρασης:



Ο κινητικός δείκτης που περιγράφει την μετατροπή της ημικυτταρίνης σε ξυλόζη και στη συνέχεια την αποδόμηση της ξυλόζης σε φουρφουράλη -καθώς και άλλες ενώσεις που δεν μας ενδιαφέρουν- θα πάρει τις παρακάτω εκφράσεις:

$$\frac{dC_H}{dt} = -k_3 C_H \quad (4.7)$$

$$\frac{dC_X}{dt} = +k_3 C_H - k_4 C_X \quad (4.8)$$

με  $C_H$  και  $C_X$  να αντιπροσωπεύουν τις συγκεντρώσεις της ημικυτταρίνης και της ξυλόζης, αντιστοίχως, και  $k_3$  και  $k_4$  να είναι οι σταθερές ταχύτητας πρώτης τάξης για την κατανομή της ημικυτταρίνης και της ξυλόζης, αντίστοιχα, σύμφωνα με την εξ. (4.6). Ο ρυθμός των σταθερών δεικτών θεωρείται ότι ακολουθεί την κατά Arrhenius έκφραση στην Εξ. (4.5).

Αρκετά σημεία είναι αξιοσημείωτα για αυτά τα κινητικά μοντέλα. Πρώτον, το γεγονός ότι αν και οι πολυσακχαρίτες κυτταρίνη και ημικυτταρίνη είναι αδιάλυτες στο νερό, ενώ τα σάκχαρα είναι διαλυτά, οι αντιδράσεις θεωρούνται ότι συμβαίνουν σαν να είναι όλα τα συστατικά διαλυτά. Δεύτερον, ότι η συγκέντρωση των οξέων θεωρείται ότι παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη, ώστε να μπορεί να συνδυαστεί με τη σταθερά ρυθμού.

Ωστόσο, υπάρχουν επίσης μερικές σημαντικές διαφορές στην επίπτωση αυτών των μοντέλων για την μεγιστοποίηση στις αποδόσεις των σακχάρων που περιλαμβάνουν κυτταρίνη και ημικυτταρίνη. Στην περίπτωση της κυτταρίνης, οι αποδόσεις σε γλυκόζη αυξάνονται στο μέγιστο περίπου στο 70% των θεωρητικών υπολογισθέντων με την αύξηση της θερμοκρασίας στους περίπου 260 °C, αλλά περιορίζονται σε κάτω του 50% για χαμηλότερες θερμοκρασίες, οι οποίες θα μείωναν ουσιαστικά το σχηματισμό πύσσας και άλλων προϊόντων αποδόμησης που βλάπτουν τον εξοπλισμό και προκαλούν μεγαλύτερης διάρκειας λειτουργία. Αυτή η πτώση των αποδόσεων στις χαμηλότερες θερμοκρασίες προκύπτει από το γεγονός ότι η ενέργεια ενεργοποίησης για την υδρόλυση της κυτταρίνης είναι μεγαλύτερη από αυτήν που απαιτείται για την αποδόμηση της γλυκόζης. Όμως από την άλλη πλευρά, οι αποδόσεις της ξυλόζης από την υδρόλυση της ημικυτταρίνης μπορούν να φθάσουν περίπου το 85-90% του θεωρητικού μέγιστου και να παραμείνουν σχεδόν σταθερές σε ένα εύρος πιο «οικονομικών» θερμοκρασιών.

Η κατά παραδοχή σταθερά μέγιστης απόδοσης της ξυλόζης για ένα εύρος θερμοκρασιών προκύπτει από την αναλογία  $k_3$  προς  $k_4$  που θεωρούμε ότι παραμένει σχεδόν σταθερή.

### **Κινητικά μοντέλα υδρόλυσης βιομάζας με οξύ χαμηλού pH**

Για όσο σχεδόν μελετήθηκε η υδρόλυση της βιομάζας, υπήρξαν προσπάθειες για την ανάπτυξη κινητικών μοντέλων του συστήματος. Τέτοια μοντέλα ήταν δύσκολο να αναπτυχθούν λόγω της πολυπλοκότητας του συστήματος (αλληλεπιδράσεις μεταξύ στερών – υγρών της βιομάζας και της υδάτινης φάσης, οι προκλήσεις του προσδιορισμού κατά τη διάρκεια της αντίδρασης για την πιο αποτελεσματική συγκέντρωση οξέος, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης) αλλά και της πολυπλοκότητας της σύνθεσης αυτών των κλασμάτων (fractions). Εκτός από το περίπλοκο σχήμα της αντίδρασης, υπάρχουν επίσης και οι προκλήσεις στην αξιολόγηση και τη μοντελοποίηση της μεταφοράς μάζας και θερμότητας εντός του αντιδραστήρα και της βιομάζας. Τέλος, η ποικιλομορφία και το εύρος της βιομάζας και των συναφών χημικών δεσμών εντός της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης πιθανώς να περιορίζουν την έκταση στην οποία τα μοντέλα μπορούν να εφαρμοστούν με ακρίβεια. Ωστόσο, είναι ζωτικής σημασίας να αντιμετωπιστούν αυτές οι προκλήσεις λόγω της χρησιμότητας των κινητικών μοντέλων στην έρευνα και τη βιομηχανική παραγωγή.

Τα μοντέλα μάς παρέχουν ένα πλαίσιο μέσω του οποίου δοκιμάζουμε με αποτελεσματικό και στοχευμένο τρόπο τις αρχικές μας υποθέσεις. Τα αξιόπιστα κινητικά μοντέλα είναι επίσης ζωτικής σημασίας για την αναβάθμιση της προκατεργασίας, ώστε να περάσει από το εργαστήριο στην εμπορική παραγωγή. Τέλος, τα μοντέλα βοηθούν στον προσδιορισμό της βελτιστοποίησης της βιομάζας ως πρώτη ύλη και στη διαμόρφωση της επεξεργασίας της.

### **Σύνοψη κινητικών μοντέλων**

Με δεδομένο την εξαιρετικά εμπειρική φύση των κινητικών μοντέλων που έχουν αναπτυχθεί μέχρι σήμερα, οποιοσδήποτε σχεδιάζει να εφαρμόσει κινητικά μοντέλα στην αποδόμηση της βιομάζας με αραιά οξέα θα ήταν καλό να χρησιμοποιήσει ένα μοντέλο που ήδη έχει αναπτυχθεί για παρόμοια βιομάζα και συνθήκες υδρόλυσης. Για αυτό το λόγο, ο Πίνακας 4.1 συνοψίζει για ορισμένους τύπους βιομάζας και συνθηκών υδρόλυσης τους γενικούς τύπους των μοντέλων που έχουν εφαρμοστεί. Επιπλέον, υπό το πρίσμα της εμπειρικής τους φύσης, είναι ζωτικής σημασίας για την επικύρωση της ακρίβειάς τους να επιβεβαιώνονται τα μοντέλα με δεδομένα που συλλέγονται σε σχετικές συνθήκες. Επιπλέον, είναι ζωτικής σημασίας η επιβεβαίωση των μοντέλων, λόγω της εμπειρικής τους φύσης, να

γίνεται από τη συλλογή δεδομένων σύμφωνα με τις εκάστοτε συνθήκες επικυρώνοντας έτσι την ακρίβειά τους.

**Πίνακας 4.1** Κινητικά μοντέλα όξινης υδρόλυσης ανά τύπο βιομάζας και συνθήκες υδρόλυσης

Source	Biomass	Temperature (°C)	Acidifying agent	Model description
Abasaheed et al. [215]	Southern red oak	198-215	1-3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sequential hydrolysis of cellulose with intraparticle heat transfer
Abasaheed and Mansour [215]	Cellulose	T=180	0.4-2% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sequential hydrolysis of cellulose with intraparticle heat transfer
Abatzoglou et al. [207]	Cellulose	200-240	0.2-1.0 w/w% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sequential hydrolysis of cellulose with oligomer intermediates
Abatzoglou et al [207]	Corn stalk, alfa, Populus tremuloides, Betula papyrifera	100-240	0-1.8% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Severity parameter to predict xylan conversion
Aguilar et al. [215]	Sugar cane bagasse	100-128	2-6% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sequential hydrolysis of glucan and xylan; models for acetic acid and furfural
Antal et al. [215]	Xylose	250	0-20 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Detailed model of xylose dehydration
Assary et al. [215]	Glucose			Quantum mechanics modeling of glucose decomposition to levulinic acid
Brennan and Wyman [215]	Corn stover	180	0.5-1.0 w/w% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Mass transfer only models
Cahela et al. [215]	Southern red oak	140-160	0.037-0.056 w/v% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sequential hydrolysis of xylan with mass transfer effects
Canettieri et al. [215]	Eucalyptus grandis	130-160	0.65% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Biphasic, sequential hydrolysis of xylan
Carrasco and Roy [167]	Corn stover, poplar, wheat straw, bagasse, paper birch	80-260	0.5-4 w/w% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Biphasic, sequential hydrolysis of xylan with oligomer intermediates

Chang et al.[133]	Glucose	170-210	1-5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sequential destruction of glucose to levulinic acid
Chang et al.[233]	Wheat straw	190-230	1-5 w/w% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sequential destruction of cellulose to levulinic acid with parallel degradation path
Chum et al.[208]	Populus tremuloides	125-145	0.2-1.7 w/w% SO <sub>2</sub>	Severity parameter to predict xylan conversion
Converse et al. [218]	90% birch, 10% maple	160-265	0.2-2.4 w/w% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sequential hydrolysis of glucan and xylan
Esteghlalian et al. [215]	Corn stover, poplar, switchgrass	140-180	0.6-1.2 w/w% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Biphasic, sequential hydrolysis of xylan
Girisuta et al [215].	Glucose	140-200	0.05-1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sequential decomposition of glucose to levulinic acid
Girisuta et al. [215]	Microcrystalline cellulose	150-200	0.05-1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sequential decomposition of cellulose to levulinic acid
Girisuta et al. [215]	Water hyacinth	150-175	0.1-1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sequential decomposition of cellulose to levulinic acid; correction factor for biomass matrix
Hosseini and Shah [215]	Hemicellulose	T=160C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Xylooligomer depolymerization.
Jensen et al.[215]	Mixtures of switchgrass, balsam, red maple, aspen, basswood	175	0.5 w/w% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Biphasic, sequential hydrolysis of xylan
Kobayashi and Sakai [225]	Fagus crenata Blume	74-147	1-16% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Biphasic, sequential hydrolysis of xylan
Lloyd and Wyman [221]	Corn stover	140	0.68-1.0% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Depolymerization of xylan; Includes oligomer intermediates
Lu and Mosier [215]	Corn stover	150-170	0.05-0.2 MC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	Saeman sequential hydrolysis of xylan;

				biphasic, sequential hydrolysis of xylan
Maloney et al.[215]	Paper birch	100-170	0.04-0.18 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Biphasic, sequential hydrolysis of xylan; release of acetyl groups
Mok et al.[215]	Whatman paper no.1 and 42	190-225	5 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sequential hydrolysis of cellulose
Morinelly et al.[215]	Aspen, balsam, switchgrass	150-175	0.25-0.75 w/w% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sequential hydrolysis of xylan; includes oligomer intermediates
Nimlos et al.[215]	Xylose	160	0.2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Quantum mechanics Model of xylose dehydration
Rose et al. [215]	Furfural	150-169	0.1 M HCl	Pseudounimolecular destruction of furfural
Saeman [222]	Cellulose	170-190	0.4-1.6% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sequential hydrolysis of cellulose and monomers
Tillman et al.[215]	Aspen	95-169	0.83 w/w% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Biphasic, sequential hydrolysis of xylan with mass transfer of acid
Weingarten et al. [215]	Xylose	150-170	0.1 M HCl	Parallel dehydration of xylose
Williams and Dunlop [8]	Furfural	50-300	0.05-0.10 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Pseudounimolecular destruction of furfural.

#### 4.1.4 Μοντελοποίηση υγρής- ξηρής φρύξης

Η σχέση του severity factor που αναπτύχθηκε από τους Chornet και Overend αντιστάθμισε τη θερμοκρασία έναντι του χρόνου για την πρόβλεψη των συνθηκών που

οδηγούν σε παρόμοιες αποδόσεις κατά τη διάσπαση της ημικυτταρίνης στα σάκχαρα της, και είναι σύμφωνη με την ακόλουθη σχέση [213]

$$R_0 = t \exp\left\{\frac{(T - 100)}{14.75}\right\} \quad (4.9)$$

όπου το  $R_0$  είναι ο Severity Factor, το  $t$  είναι ο χρόνος σε λεπτά και  $T$  είναι η θερμοκρασία σε  $^{\circ}\text{C}$ . Η Εξ. ( 4.9 ) προβλέπει ότι η τιμή του  $R_0$  θα παραμείνει η ίδια εάν ο χρόνος  $t$  μειωθεί στο μισό για κάθε αύξηση  $10^{\circ}\text{C}$  της θερμοκρασίας . Επιπλέον, η Εξ. ( 4.9 ) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως γρήγορη ένδειξη του χρονικού διαστήματος στο οποίο θα πραγματοποιηθεί η αντίδραση για διαφορετική θερμοκρασία.

Η εξίσωση (4.9) έχει μερικές ομοιότητες με την ακόλουθη εξίσωση του συντελεστή  $H$  που αναπτύχθηκε για να συσχετίσει τον χρόνο με τη θερμοκρασία κατά την πολτοποίηση του ξύλου [223]:

$$H = \int_0^t \exp(43.2 - 16,115/T) dt \quad (4.10)$$

Ο συνδυασμένος συντελεστής σοβαρότητας αναπτύχθηκε από τους Chum et al. [224] και τους Abatzoglou et al. [207] για να συνδυάσει τις επιδράσεις της θερμοκρασίας, του χρόνου και της συγκέντρωσης του οξέος στην απαλλαγή της βιομάζας από την ημικυτταρίνη και για να διευκολύνει τις αντισταθμίσεις μεταξύ αυτών των τριών παραμέτρων. Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με την παραγωγή αυτής της νέας σχέσης παρουσιάζονται στις παραπάνω αναφορές [207,224] .

Εναλλακτικά, ο παράγοντας στην Εξ. (4.7) δίνει το ακόλουθο αποτέλεσμα για να περιγράψει την ανάλυση της ξυλάνης στη ημικυτταρίνη της βιομάζας:

$$\ln\left(\frac{C_H}{C_{H,0}}\right) = -k_3 t \quad (4.11)$$

στην οποία  $C_{H,0}$  είναι η αρχική συγκέντρωση ξυλάνης πριν από την αντίδραση. Η Εξ. (4.11) θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για να προβλέψει πώς μειώνεται η συγκέντρωση  $C$  της ξυλάνης σε σχέση με το χρόνο  $t$  αν είναι γνωστή η  $k_3$ . Επίσης θα μπορούσε να αναδιατυπωθεί και να περιλαμβάνει τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση σε οξύ με βάση την Εξ. ( 4.5) όπως:

$$\frac{C_H}{C_{H,0}} = \exp\left(k_{3,0} C_a \exp\left(\frac{-E_3}{RT}\right) t\right) \quad (4.12)$$

στο οποίο το  $n$  έχει οριστεί ίσο με 1 στην Εξ. ( 4.5). Αυτή η σχέση δείχνει σαφώς ότι η τιμή  $C_H / C_{H,0}$  μπορεί να έχει την ίδια τιμή σε μια σειρά συνδυασμών, της συγκέντρωσης οξέος, του χρόνου και της θερμοκρασίας ενώ παραμένουν αμετάβλητα τα  $k_{3,0}$  και  $E_3$ . Έτσι, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την Εξ. ( 4.12 ) για να συσχετίσουμε τις επιδράσεις του χρόνου, της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του οξέος. Επιπλέον, εάν ολοκληρώσουμε την Εξ. ( 4.8 ) αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την πρόβλεψη της συγκέντρωσης των σακχάρων ξυλόζης που παραμένουν στο διάλυμα ως αποτέλεσμα της διαδικασίας με τη σειρά των αντιδράσεων που εμφανίζεται στην Εξ. (4.6 ):

$$\frac{C_X}{C_{H,0}} = \frac{k_3}{k_4 - k_3} \{ \exp(k_3 t) - \exp(k_4 t) \} \quad (4.13)$$

Αντικαθιστώντας την έκφραση κατά Arrhenius από την Εξ. (4.5) στην Εξ. (4.13) το αποτέλεσμα είναι:

$$\frac{C_X}{C_{H,0}} = \frac{k_{3,0} C_a \exp\left(\frac{E_3}{RT}\right)}{k_{4,0} C_a \exp\left(\frac{E_4}{RT}\right) - k_{3,0} C_a \exp\left(\frac{E_3}{RT}\right)} \times \left\{ \exp\left(k_{3,0} C_a \exp\left(\frac{E_3}{RT}\right) t\right) - \exp\left(k_{4,0} C_a \exp\left(\frac{E_4}{RT}\right) t\right) \right\} \quad (4.14)$$

Επίσης, εάν η  $k_3$  είναι πολύ μεγαλύτερη από την  $k_4$  , έτσι ώστε ένα σημαντικό κλάσμα της ημικυτταρίνης να μετατραπεί σε ξυλόζη X και πριν προλάβει ένα σημαντικό κλάσμα της ξυλόζης X να υποβαθμιστεί, τότε η Εξ. (4.14) μπορεί να απλοποιηθεί σε:

$$\frac{C_X}{C_{H,0}} = \left\{ \exp\left(k_{3,0} C_a \exp\left(\frac{E_3}{RT}\right) t\right) - \exp\left(k_{4,0} C_a \exp\left(\frac{E_4}{RT}\right) t\right) \right\} \quad (4.15)$$

Επειδή η αντίδραση της ημικυτταρίνης σε ξυλόζη είναι πολύ πιο γρήγορη από την διάσπαση της ξυλόζης σύμφωνα με την Εξ. (4.6 ) και οι ενέργειες ενεργοποίησης των δύο αντιδράσεων είναι παρόμοιες, οι Εξ. (4.12) και ( 4.15) συσχετίζουν ικανοποιητικά τα δεδομένα της αποδόμησης της ημικυτταρίνης και της απόδοσης της ξυλόζης σε συνδυασμό με το χρόνο, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του οξέος. Η σχέση ( 4.15) μπορεί να απλοποιηθεί σε:

$$\frac{C_X}{C_{H,0}} = \exp\left(k_{3,0} C_a \exp\left(\frac{E_3}{RT}\right) t\right) \times \left\{ 1 - \exp\left\{ \left[ k_{4,0} C_a \exp\left(\frac{E_4}{RT}\right) - k_{3,0} C_a \exp\left(\frac{E_3}{RT}\right) \right] t \right\} \right\} \quad (4.16)$$

Επομένως, μπορούν να συνδυαστούν οι επιδράσεις του χρόνου, της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του οξέος στις παρακάτω δύο παραμέτρους που είναι ενταγμένες και στις Εξ. (4.15) και (4.16):

$$P_H = k_{3,0} C_a \exp\left(\frac{E_3}{RT}\right) t = \ln\left(\frac{C_H}{C_{H,0}}\right) \quad (4.17)$$

$$P_X = k_{4,0} C_a \exp\left(\frac{E_4}{RT}\right) t \quad (4.18)$$

Οι εξισώσεις ( 4.12 ) και ( 4.15 ) θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν εύκολα για τη συσχέτιση των αποδόσεων για τους διάφορους συνδυασμούς του χρόνου και της συγκέντρωσης οξέος. Αν όμως συμπεριληφθούν και οι επιπτώσεις της θερμοκρασίας τότε θα ήταν απαραίτητος και ο προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης για κάθε αντίδραση. Αν και είναι δυνατό να προσδιοριστούν οι ενέργειες ενεργοποίησης που ταιριάζουν σε συνθήκες σχετικά με την αποδόμηση ημικυτταρίνης σε αρκετές θερμοκρασίες, κάτι τέτοιο θα περιόριζε σημαντικά τη χρησιμότητα του Severity Factor. Ωστόσο, μπορούμε να αντικαταστήσουμε τον κανόνα των 10 βαθμών Κελσίου και να εισάγουμε την ενέργεια ενεργοποίησης:

$$\ln\left(\frac{C_H}{C_{H,0}}\right) \propto C_a t \exp\left(\frac{T-100}{14.75}\right) = C_a R_0 \quad (4.19)$$

$$\ln\left(\frac{C_X}{C_{H,0}}\right) \propto C_a t \exp\left(\frac{T-100}{14.75}\right) = C_a R_0 \quad (4.20)$$

Παρόλο που η χρήση της συγκέντρωσης οξέος σε αυτές τις εκφράσεις είναι ρεαλιστική για την ταχεία αναγνώριση των συνθηκών που δίνουν παρόμοια απόδοση, η διαδικασία με καταλύτη οξύ δίνεται με μεγαλύτερη ακρίβεια με αντικατάσταση της συγκέντρωσης ιόντων υδρογόνου με  $C_a$  στις παραπάνω εξισώσεις. Σε αυτήν την περίπτωση, η Εξ. (4.19) και (4.20) γίνονται:

$$\ln\left(\frac{C_H}{C_{H,0}}\right) \propto C_{H^+} t \exp\left(\frac{T-100}{14.75}\right) = C_{H^+} R_0 = CS \quad (4.21)$$

$$\ln\left(\frac{C_X}{C_{H,0}}\right) \propto C_{H^+} t \exp\left(\frac{T-100}{14.75}\right) = C_{H^+} R_0 = CS \quad (4.22)$$

στην οποία το CS είναι ο συνδυασμένος συντελεστής σοβαρότητας.

Σύμφωνα και με τον ορισμό του pH μπορούμε τις εξισώσεις ( 4.21 ) και (4.22 ) να τις ξαναγράψουμε ως:

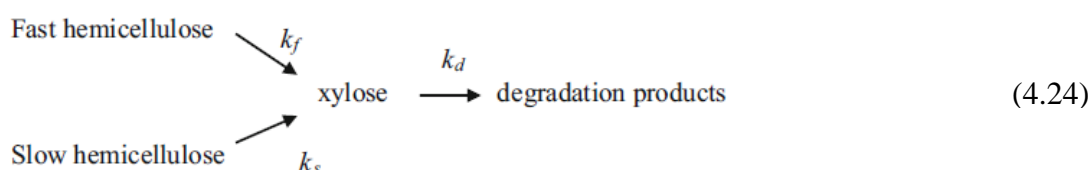
$$\log CS = \log R_0 - pH \quad (4.23)$$

Βρήκαμε τον συνδυασμένο Severity Factor (CS) που αναπτύχθηκε από τους Chum et al. και τους Abatzoglou et al. [207,224] καθώς και τον παράγοντα σοβαρότητας  $R_0$  που αναπτύχθηκε από τους Chornet και Overend [213] , για τη σύγκριση των συνολικών δεδομένων που παίρνουμε με διαφορετικές θερμοκρασίες, χρόνους και συγκεντρώσεις



οξέων, ώστε να εξηγήσουμε πως από ένα σύνολο συνθηκών αντίδρασης περνάμε σε ένα άλλο που θα πρέπει να δώσει παρεμφερή αποτελέσματα [207,224].

Ωστόσο, είναι σημαντικό να συνειδητοποιήσουμε ότι ο παράγοντας μπορεί να μην είναι πάντα ικανός να κάνει με ακρίβεια τέτοιες προβλέψεις. Για παράδειγμα, το ακόλουθο κινητικό μοντέλο αναπτύχθηκε από τους Kobayashi και Sakai [225], που χρησιμοποίησαν δύο σταθερές ρυθμού για να απεικονίσουν την αποδόμηση της ημικυτταρίνης, υποδηλώνοντας ότι ο CS θα μπορούσε να έχει περιορισμένο εύρος εφαρμογών σε ορισμένες περιπτώσεις [225] :



Στην Εξ. (4.24),  $k_f$  είναι ο σταθερός δείκτης για την διάσπαση ενός εύκολα υδρολυομένου τμήματος της ημικυτταρίνης (συνήθως περίπου το 65% του συνόλου), το  $k_s$  είναι ο σταθερός δείκτης για την διάσπαση του πιο ανθεκτικού κλάσματος (περίπου 35% του συνόλου), και  $k_d$  είναι ο σταθερός δείκτης για την αποδόμηση της ξυλόζης. Οι δύο παράμετροι των μοντέλων μπορούμε να πούμε ότι αντιπροσωπεύουν τους πολλαπλούς τύπους δεσμών στην ημικυτταρίνη οι οποίοι θα αναμενόταν να έχουν διαφορετικές ενέργειες ενεργοποίησης και επομένως να μην φαίνονται ως ομοιογενές υλικό. Παρ'όλα αυτά, αν και είναι σημαντικό να γνωρίζουμε τους περιορισμούς του συντελεστή συνδυασμένης σοβαρότητας, αυτός εξακολουθεί να μας παρέχει ένα πολύτιμο εργαλείο με το οποίο μπορούμε να παρουσιάσουμε γρήγορα την απόδοση βάσει ενός συνδυασμού της θερμοκρασίας, του χρόνου και της συγκέντρωσης οξέος σε αποδόσεις που βασίζονται σε ένα διαφορετικό συνδυασμό χρόνου, θερμοκρασίας και οξέος.

#### 4.1.5 Συντελεστής συνδυασμένης σοβαρότητας σε υγρή φρύξη με καταλύτη από οξύ για ενίσχυση της Αξίας θέρμανσης από άχυρο κριθαριού

Ο συντελεστής συνδυασμένης σοβαρότητας (Combined Severity Factor - CSF) εκφράζει το αποτέλεσμα των συνθηκών αντίδρασης (SA συγκέντρωση, χρόνος και θερμοκρασία) σε μια μόνο τεταγμένη, Ο CSF βασίστηκε στον όρο "Pfactor" ή «τεταγμένη αντίδρασης» όπως παρουσιάστηκε από τους Brasch and Free το 1965 και τους Overend and Chornet το 1987 [213] :

$$P \text{ factor} = [\exp((T - 100)/14.75)] \cdot t \quad (4.25)$$

όπου  $T$  είναι η θερμοκρασία και  $t$  είναι ο χρόνος της διαδικασίας.

Το 1990, οι Chum et al., και το 1992, οι Abatzoglou et al. [207,208], βελτίωσαν τον παραπάνω τύπο, περιλαμβάνοντας και τις επιπτώσεις που προκαλούνται από το πόσο όξινη ή βασική είναι η αντίδραση, εισάγοντας το pH και καταλήγοντας έτσι στην ακόλουθη εξίσωση:

$$R'_0 = 10^{-\text{pH}} \cdot t \cdot \exp[(T - 100)/14.75] \quad (4.26)$$

Η έννοια του CSF επιτρέπει τη σύγκριση ή και την ενοποίηση προκατεργασιών με διαφορετικές συνθήκες. Το CSF, χρησιμοποιήθηκε για όξινη υδρόλυση (χρησιμοποιήθηκε ως πρώτο βήμα πριν από την ενζυμική σακχαροποίηση) για δείγματα μαλακού ξύλου και καλαμποκιού, στη μελέτη των Lloyd and Wyman [221], καθώς και για δείγματα άχρου σιταριού από τους Kabel et al [226].

Ωστόσο, η τελευταία μελέτη είναι η μόνη που χαρακτηρίζεται από χαμηλό CSF, από όσα γνωρίζουμε. Συγκεκριμένα, ο CSF στη μελέτη των Kabel et al.[226] κυμαίνεται από -1,7 έως 1,5, ενώ σε αντίθεση στους Lloyd και Wyman [221] ο CSF κυμαίνεται από 0,4 έως 2,7. Ο CSF μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί και για μη ισοθερμικές κατεργασίες με οξύ. Βάσει προηγούμενων μελετών [227 -229], προκύπτει σημαντική διαφορά από την εξίσωση (4.25) που εκφράζει με περισσότερες λεπτομέρειες την αλλαγή της θερμοκρασίας με την πάροδο του χρόνου (συμπεριλαμβανομένης της περιόδου προθέρμανσης και ψύξης κατά τη διάρκεια της κοινώς χρησιμοποιούμενης ισοθερμικής περιόδου):

$$R_0^* = e^{-\text{pH}} \int_0^t \exp\left(\frac{(T - 100)}{14.45}\right) dt \quad (4.27)$$

Ένας παρόμοιος severity factor (χωρίς το pH) χρησιμοποιήθηκε από τους Aguado et al. [232] για υγρή φρύξη σε κλαδέματα αμυγδαλιάς. Από την άλλη πλευρά, ένας δείκτης σοβαρότητας (torrefaction severity index - TSI) χρησιμοποιήθηκε από τους Zhang et al. [233] για υπολλείματα καφέ και φρύξη υπολειμμάτων μικροάλης. Επίσης από τους Campbell et al. [234] αναφέρθηκαν διάφορες μέθοδοι του severity factor σε φρύξη, αλλά προτάθηκε η απόδοση της ξηρής μάζας ως severity factor υποθέτοντας ότι ήταν ο πιο αξιόπιστος μοναδικός δείκτης σοβαρότητας για μια εργαστηριακή πιλοτική μονάδα καύσης.

#### **4.1.6 Συντελεστής συνδυασμένης σοβαρότητας σε ξηρή φρύξη για ενίσχυση της Αξίας θέρμανσης από άχρο κριθαριού και σιταριού**

Στην περίπτωση της ξηρής φρύξης ο συντελεστής συνδυασμένης σοβαρότητας (CSF) για ισοθερμικές αντιδράσεις βασίζεται στον παράγοντα «P», ο οποίος παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 1965 από τους Brasch and Free [230], για την προ-υδρόλυση πολτοποίηση

πέυκης (*pinus radiata*), και στη συνέχεια εφαρμόστηκε το 1987 (με την ονομασία «τεταγμένη αντίδρασης») από τους Overend και Chornet [213] σε περίπτωση κλασμάτωσης των λιγνοκυτταρινικών με προκαταρκτικές επεξεργασίες με ατμό (όπως υγρή φρύξη). Ο παράγοντας «P» είχε μονάδες χρόνου και είχε ως εξής:

$$('P' \text{ factor}) = [\exp(T - 100)/14.75] \cdot t \quad (4.28)$$

όπου  $t$  είναι ο χρόνος αντίδρασης σε min και  $T$  είναι η θερμοκρασία αντίδρασης σε βαθμούς Κελσίου. Επιπλέον, στην περίπτωση της φρύξης με υψηλή ενεργειακή πυκνότητα στερεό καύσιμο, χρησιμοποιήθηκε ο ακόλουθος Severity Factor [231]:

$$SF = \log \left[ t \cdot e^{\frac{T_h - T_R}{14.75}} \right] \quad (4.29)$$

όπου  $t$  είναι ο χρόνος αντίδρασης σε min,  $T_h$  η θερμοκρασία αντίδρασης και  $T_R$  η θερμοκρασία αναφοράς, και οι δύο θερμοκρασίες σε βαθμούς Κελσίου.

Εκτός από τα παραπάνω, ένας συνδυασμένος συντελεστής σοβαρότητας για μη ισοθερμικές συνθήκες αντίδρασης εισήχθη επίσης και για την περίπτωση της αυτο-υδρόλυσης σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα για άχυρο σίτου [227].

## 4.2 Μέθοδος επιφανειακής απόκρισης – (Response Surface Methodology, RSM)

### 4.2.1 Εισαγωγή

Το RSM είναι ένας συνδυασμός χρήσιμων μαθηματικών και στατιστικών τεχνικών για τον καθορισμό των σχέσεων μεταξύ της απόκρισης των ανεξάρτητων μεταβλητών. Το RSM καθορίζει την επίδραση των ανεξάρτητων μεταβλητών στις διαδικασίες, είτε μεμονωμένα είτε σε συνδυασμό τους. Εκτός από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της επίδρασης των ανεξάρτητων μεταβλητών, αυτή η πειραματική μεθοδολογία δημιουργεί επίσης και ένα μαθηματικό μοντέλο.

Η γραφική απεικόνιση του μαθηματικού μοντέλου οδήγησε στον όρο Response Surface Methodology [235-237]. Στόχος λοιπόν είναι η βελτιστοποίηση μιας απόκρισης (μεταβλητή εξόδου) που επηρεάζεται από πολλές ανεξάρτητες μεταβλητές (μεταβλητές εισόδου) και αυτό πετυχαίνεται με ένα προσεκτικό σχεδιασμό πειραμάτων.

Αρχικά, η RSM αναπτύχθηκε για να μοντελοποιήσει τα πειραματικά αποτελέσματα [238] και στη συνέχεια επεκτάθηκε και στη μοντελοποίηση των αριθμητικών πειραμάτων. Η διαφορά είναι στον τύπο του σφάλματος που δημιουργείται από την απόκριση. Στα φυσικά πειράματα, η ανακρίβεια μπορεί να οφείλεται, για παράδειγμα, σε σφάλματα μέτρησης, ενώ στα πειράματα στους υπολογιστές, ο αριθμητικός θόρυβος είναι αποτέλεσμα ατελούς

σύγκλισης επαναληπτικών διαδικασιών, σφαλμάτων στρογγυλοποίησης ή διακριτικής αναπαράστασης συνεχών φυσικών φαινομένων [239-241]. Στην RSM, τα σφάλματα θεωρούνται τυχαία.

#### 4.2.2 Μεθοδολογία επιφανειακής απόκρισης

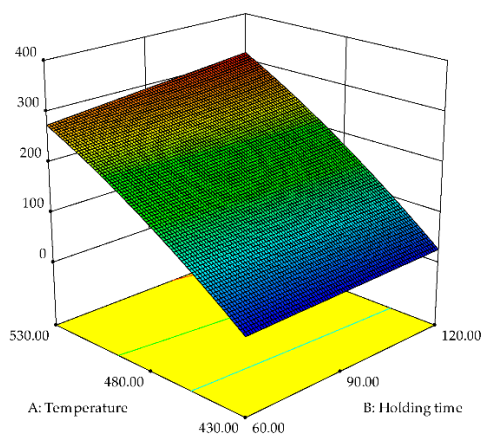
Η εφαρμογή του RSM στοχεύει στη βελτιστοποίηση του σχεδιασμού και στη μείωση του κόστους δαπανηρών μεθόδων ανάλυσης (π.χ. μέθοδος πεπερασμένων στοιχείων ή ανάλυση CFD) και των αντίστοιχων αριθμητικών στοιχείων τους. Το πρόβλημα μπορεί να προσεγγιστεί με συγκλίσεις που βελτιώνουν την επίτευξη της διαδικασίας βελτιστοποίησης, επειδή μειώνουν τις επιπτώσεις του θορύβου και επιτρέπουν τη χρήση αλγορίθμων που βασίζονται σε παραγώγους.

Ο Venter et al. (1996) [242] έχουν συζητήσει τα πλεονεκτήματα της χρήσης RSM για τον σχεδιασμό βελτιστοποίησης εφαρμογών.

Για παράδειγμα, στην περίπτωση της βελτιστοποίησης της θερμικής κατεργασίας σκλήρυνσης ενός μετάλλου, ο μελετητής θέλει να βρει τα επίπεδα θερμοκρασίας ( $x_1$ ) και το χρόνο ( $x_2$ ) που μεγιστοποιούν την σκλήρυνση ( $y$ ) του μετάλλου. Η αύξηση της σκλήρυνσης είναι συνάρτηση των επιπέδων θερμοκρασίας και χρόνου, ως εξής:

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (4.32)$$

όπου  $\varepsilon$  αντιπροσωπεύει το θόρυβο ή το σφάλμα που παρατηρείται πειραματικά στην απόκριση  $y$ . Η επιφάνεια που αναπαρίσταται καλείται επιφάνεια απόκρισης.



**Σχήμα 4.1** Τρισδιάστατη επιφάνεια απόκρισης για την αντοχή του μετάλλου, όπου  $A(x_1)$  είναι η θερμοκρασία πύρωσης ( $^{\circ}$  C) και  $B(x_2)$  ο χρόνος παραμονής (min).

Η απόκριση μπορεί να αναπαρασταθεί γραφικά, είτε στον τρισδιάστατο χώρο είτε ως γραφικές παραστάσεις που απεικονίζουν σε ένα επίπεδο σχήμα την επιφάνειας απόκρισης.

Τα περιγράμματα είναι καμπύλες σταθερής απόκρισης που σχεδιάζονται στο επίπεδο  $x_i x_j$ , διατηρώντας όλες τις άλλες μεταβλητές σταθερές. Κάθε περίγραμμα αντιστοιχεί σε ένα συγκεκριμένο ύψος της επιφάνειας απόκρισης, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.1.

### 4.2.3 Λειτουργία μοντέλου

Σε γενικές γραμμές η δομή της σχέσης μεταξύ των ανεξάρτητων μεταβλητών και της απόκρισης μας είναι ακόμα άγνωστη. Το βασικό βήμα στο RSM είναι να προσεγγίσουμε κατάλληλα την πραγματική μορφή της σχέσης μεταξύ των μεταβλητών και της απόκρισης. Οι πιο συνηθισμένες μορφές είναι πολυώνυμα πρώτης ή δεύτερης τάξης.

Η πολυπλοκότητα της διαδικασίας δεν περιορίζεται μόνο σε ένα πολυώνυμο, αλλά μπορεί να γενικευτεί με τη συμμετοχή οποιασδήποτε μαθηματικής σχέσης (π.χ. τριγωνομετρικές συναρτήσεις), ανάλογα με το πως αντιλαμβανόμαστε το πρόβλημα από την πλευρά της μηχανικής. Οι συντελεστές παλινδρόμησης που περιλαμβάνονται στο μοντέλο προσέγγισης ονομάζονται ρυθμιστικοί παράμετροι (tuning parameters) και υπολογίζονται με το ελάχιστο αθροίσματος των τετραγώνων των σφαλμάτων [238] :

$$G(\mathbf{a}) = \sum_{p=1}^P \left\{ w_p (F_p - \tilde{F}_p(\mathbf{a}))^2 \right\} \rightarrow \min \quad (4.33)$$

όπου  $w_p$  είναι ένας συντελεστής βαρύτητας που χαρακτηρίζει τη συμβολή των ακριβέστερων μετρήσεων στο σημείο  $p$ ,  $p = 1, \dots, P$ .

Η κατασκευή επιφανειακών μοντέλων απόκρισης είναι μια επαναληπτική διαδικασία. Μόλις ληφθεί ένα προσεγγιστικό μοντέλο, το πόσο εύκολη είναι η προσαρμογή θα καθορίσει και το εάν η λύση είναι ικανοποιητική. Εάν αυτό δεν συμβαίνει, η διαδικασία προσέγγισης ξεκινά ξανά και γίνονται περαιτέρω πειράματα ή το μοντέλο δημιουργείται με διαφορετικές παραμέτρους.

Για να μειωθεί το πλήθος των αναλύσεων κατά την εκτέλεση των προσομοιώσεων, τα δεδομένα ευαισθησίας θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία του μοντέλου, αν και δεν είναι πάντοτε διαθέσιμα με χαμηλό κόστος. Εάν, εκτός από τις τιμές αρχικής συνάρτησης  $F_p = F(x(p))$  η πρώτη παράγωγος για κάθε  $p$  όπου  $F_{p,i} = \frac{\partial}{\partial x_i} F_p$  ( $i = 1, \dots, N, p = 1, \dots, P$ ) είναι γνωστή τότε η σχέση (4.33) αντικαθίσταται από την ακόλουθη [243] :

$$G(a) = \sum_{p=1}^P \left\{ w_p \left( (F_p - \tilde{F}_p(a))^2 + \gamma \frac{\sum_{i=1}^N (F_{p,i} - \tilde{F}_p(a),i)^2}{\sum_{i=1}^N F_{p,i}^2} \right) \right\} \rightarrow \min \quad (4.34)$$

όπου  $\chi > 0$  είναι η παράμετρος που χαρακτηρίζει έναν βαθμό ανισότητας της συμβολής της απόκρισης και των δεδομένων ευαισθησίας.

Οι Van Keulen et al. (2004) [244] παρουσίασαν μια μεθοδολογία για την κατασκευή αποκρίσεων χρησιμοποιώντας και τις δύο τιμές λειτουργίας και τα παράγωγά τους σε μια σταθμισμένη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Οι συγγραφείς καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η χρήση παραγώγων παρέχει καλύτερη ακρίβεια και απαιτεί μειωμένο αριθμό δεδομένων.

#### 4.2.4 Σχεδιασμός πειραμάτων

Μια σημαντική πτυχή του RSM είναι ο σχεδιασμός των πειραμάτων, όπου συνηθίζεται η συντομογραφία ως DoE (Design of Experiments) [238]. Αυτές οι στρατηγικές αρχικά αναπτύχθηκαν για τη μοντελοποίηση φυσικών πειραμάτων, αλλά μπορούν επίσης να εφαρμοστούν και σε αριθμητικά πειράματα. Ο στόχος του DoE είναι η επιλογή των σημείων, όπου θα πρέπει να αξιολογηθεί η απόκριση.

Τα περισσότερα από τα κριτήρια για τον βέλτιστο σχεδιασμό των πειραμάτων συνδέονται με την διαδικασία μέσα από ένα μαθηματικό μοντέλο. Λόγω ότι αυτά τα μαθηματικά μοντέλα είναι πολυώνυμα με άγνωστη δομή, τα αντίστοιχα πειράματα σχεδιάζονται μόνο για κάθε συγκεκριμένο πρόβλημα. Η κατάλληλη επιλογή του σχεδιασμού των πειραμάτων θα έχει μεγάλη επίδραση στην ακρίβεια της προσέγγισης και της πολυπλοκότητας κατασκευής της επιφάνειας απόκρισης.

Σε ένα συνηθισμένο DoE, τα επιλεγμένα πειράματα διεξάγονται στα αρχικά στάδια της διαδικασίας, όταν είναι πιθανό πολλές από τις αρχικές μεταβλητές σχεδιασμού να έχουν μικρή ή καθόλου επίδραση στην απόκριση. Ο σκοπός για περαιτέρω διερεύνηση είναι να προσδιοριστούν οι μεταβολές του σχεδιασμού που έχουν μεγάλες επιπτώσεις.

Μια λεπτομερής περιγραφή του σχεδιασμού της θεωρίας των πειραμάτων μπορούμε να βρούμε στους Box και Draper (1987) [238], Myers and Montgomery (1995) [235] και Montgomery (1997) [245]. Ο Schoofs (1987) [246] έχει μελετήσει την εφαρμογή κοινών στρατηγικών για βελτιστοποίηση της δομής σε συνδυασμό και με τον πειραματικό σχεδιασμό.

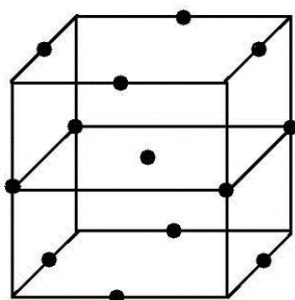
#### 4.2.5 Βελτιστοποίηση μέσω της μεθόδου σχεδιασμού πειραμάτων Box-Behnken (BB)

Η Box-Behnken (BB) είναι μια άλλη προσέγγιση στην μέθοδο της επιφανειακής απόκρισης, όπου το τελικό αποτέλεσμα είναι να βρεθούν οι βέλτιστες μεταβλητές για την παραγωγή της βέλτιστης απόκρισης / εξόδου. Σύμφωνα με τους Maran et al. (2013) [247], η μέθοδος των Box-Behnken θεωρείται μέθοδος, χωρίς να περιλαμβάνει το παραγοντικό ή το κλασματικό παραγοντικό σημείο που θα μπορούσε να αναγνωριστεί ως η μεταβλητή συνθήκη που βρίσκεται στο μέσο των ακμών του χώρου των μεταβλητών καθώς και στο κέντρο του χώρου.

Επίσης η σχεδίαση Box-Behnken είναι δευτέρου βαθμού με όλους τους παράγοντες σε 3 επίπεδα. Σ' αυτή τη μέθοδο, τα πειράματα σχεδιάζονται για τους μέσους των ακμών και όχι για τις κορυφές του κύβου, δηλαδή στην υψηλή ή χαμηλή στάθμη της κάθε μεταβλητής.

Οι σχεδιασμοί Box-Behnken είναι σφαιρικοί και συγκεκριμένα όλα τα σημεία τους βρίσκονται σε μια σφαίρα ακτίνας  $\sqrt{2}$ . Δεν περιλαμβάνουν τα σημεία που βρίσκονται στις κορυφές, αλλά βρίσκονται στα κέντρα των ακμών. Αυτό θεωρείται πλεονέκτημα έναντι των άλλων σχεδιασμών, λόγω ότι κάποιες φορές είτε για οικονομικούς είτε για λειτουργικούς λόγους είναι αδύνατο να συνδυάσουμε τις ακραίες τιμές των παραγόντων. Οι δοκιμές που απαιτούνται για την εύρεση του κεντρικού σημείου είναι τουλάχιστον 3 έως 5 και αυτό οφείλεται στη σφαιρικότητα του σχεδιασμού.

Το παρακάτω σχήμα απεικονίζει τη μέθοδο σχεδιασμού πειραμάτων των Box-Behnken για τρεις παράγοντες.



Ο αριθμός πειραμάτων που χρησιμοποιούν τη μέθοδο Box Behnken μπορούν να υπολογιστούν με:

$$N=2k(k-1)+C_p \quad (4.35)$$

όπου  $k$  είναι ο παραγοντικός αριθμός, ενώ το  $C_p$  είναι ο αριθμός των κεντρικών σημείων [245,248,249]. Επιπλέον, το κεντρικό σημείο συμβάλλει στην εκτίμηση του καθαρού σφάλματος καθώς και στον υπολογισμό των ενδιάμεσων επιπέδων της λειτουργίας

απόκρισης. Ως εκ τούτου, είναι δυνατή η εκτίμηση της απόδοσης του συστήματος εντός του εύρους που μελετήθηκε με την αναπαραγωγή του κεντρικού σημείου [250] .

Τα στάδια εφαρμογής του RSM είναι τα ακόλουθα:

- επιλογή των μεταβλητών απόκρισης
- επιλογή των παραγόντων και τα επίπεδά τους
- επιλογή του πειραματικού σχεδιασμού
- εκτέλεση των πειραμάτων και προσδιορισμός των απαντήσεων
- μαθηματική-στατιστική επεξεργασία των λαμβανόμενων πειραματικών δεδομένων μέσω της προσαρμογής μιας πολυωνυμικής συνάρτησης
- αξιολόγηση της φυσικής κατάστασης του μοντέλου
- εύρεση των βέλτιστων τιμών για κάθε μεταβλητή.

### **Ανάλυση σταδίων εφαρμογής του RSM**

#### **Επιλογή μεταβλητών απόκρισης**

Πρέπει να επιλεγεί μια μεταβλητή που να μπορεί να δώσει τις απαραίτητες πληροφορίες για την αξιολόγηση της απόδοσης μιας διαδικασίας και για να υποβληθεί στη διαδικασία βελτιστοποίησης. Αυτή η μεταβλητή αναφέρεται ως απόκριση και σύμφωνα με τον στόχο μπορεί να χρειαστεί να παρατηρήσουμε περισσότερες από μία αποκρίσεις [251] .

#### **Παράγοντες και επίπεδα παραγόντων**

Την απόκριση ενός συστήματος που μελετάται την επηρεάζουν πολλοί παράγοντες των οποίων μπορεί να είναι πρακτικά αδύνατο να εντοπιστούν και να ελεγχθούν οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις. Δεδομένου ότι ο αριθμός αυτών των παραγόντων μπορεί να είναι μεγάλος, είναι απαραίτητο να πραγματοποιούνται επιλεκτικά πειράματα, ώστε να προσδιοριστούν οι διάφορες πειραματικές μεταβλητές και πως οι αλληλεπιδράσεις τους επηρεάζουν τα πιο σημαντικά αποτελέσματα. Ο παραγοντικός και ο κλασματικά παραγοντικός σχεδιασμός Placket-Burman είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι σχεδιασμοί για να πετύχουμε αυτόν τον στόχο [251,252] .

#### **Η Επιλογή του πειραματικού σχεδιασμού**

Η γραμμική συνάρτηση είναι το απλούστερο μοντέλο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε RSM. Όμως , για την εφαρμογή του είναι απαραίτητο οι αποκρίσεις που παίρνουμε να ακολουθούν την παρακάτω εξίσωση:

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (4.36)$$



όπου  $k$  είναι ο αριθμός των μεταβλητών, το  $\beta_0$  είναι ο σταθερός όρος, το  $\beta_i$  αντιπροσωπεύει τους συντελεστές των γραμμικών παραμέτρων, το  $x_i$  είναι οι μεταβλητές και το  $\varepsilon$  είναι το υπόλειμμα (residual) που σχετίζεται με τα πειράματα.

Παρόλο που οι παραγοντικοί σχεδιασμοί δύο επιπέδων μπορούν να εκτιμήσουν τις επιδράσεις πρώτης τάξης στην περίπτωση ύπαρξης πρόσθετων σημαντικών επιδράσεων, όπως είναι η δεύτερη τάξη, τότε είναι ανεπαρκείς. Ως εκ τούτου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση της καμπυλότητας ένα κεντρικό σημείο στους παραγοντικούς σχεδιασμούς των δύο επιπέδων. Το επόμενο επίπεδο του πολυωνυμικού μοντέλου θα πρέπει να περιέχει επιπλέον όρους, προκειμένου να περιγράψει την αλληλεπίδραση μεταξύ των διαφορετικών πειραματικών μεταβλητών. Έτσι, ένα μοντέλο αλληλεπίδρασης δεύτερης τάξης θα έχει τους ακόλουθους όρους:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (4.37)$$

όπου το  $\beta_{ij}$  αντιπροσωπεύει τους συντελεστές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης.

Για να προσδιοριστεί ένα κρίσιμο σημείο (ελάχιστο, μέγιστο, σαγματικό σημείο), είναι απαραίτητο για την πολυωνυμική συνάρτηση, να περιλαμβάνει τετραγωνικούς όρους σύμφωνα με την εξίσωση που παρουσιάζεται παρακάτω:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (4.38)$$

Για να εκτιμηθούν οι παράμετροι στην Εξ. (4.38), ο πειραματικός σχεδιασμός πρέπει να διασφαλίσει ότι όλες οι μεταβλητές που μελετήθηκαν εκτελούνται τουλάχιστον σε τρία επίπεδα παραγόντων. Επομένως, διατίθενται δύο μοντέλα συμμετρικών επιφανειών απόκρισης.

**Πίνακας 4.2** Παραγοντικός σχεδιασμός RSM [7]

Design	Factor levels	Number of experiments
Central composite	5	$2^k + 2k + C_p$
Box-Behnken	3	$2k(k - 1) + C_p$
Full three level factorial	3	$3k$
Doehlert Matrix	Different for each factor	$k^2 + k + C_p$

$C_p$  is the number of center points;  $k$  is the number of factors

Μεταξύ των πιο γνωστών συμμετρικών σχεδίων δεύτερης τάξης είναι ο τρισδιάστατος σχεδιασμός, ο σχεδιασμός Box-Behnken [253], ο κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός [254] και ο σχεδιασμός Doehlert [255]. Τα σχέδια διαφέρουν μεταξύ τους σε σχέση με την πειραματική επιλογή σημείων, τον αριθμό των επιπέδων για τις μεταβλητές και τον αριθμό των διαδρομών και των μπλοκ. Τα κύρια χαρακτηριστικά τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2Αν και έχει εντοπιστεί μικρή βιβλιογραφία σχετικά με τη διαδικασία κλασμάτωσης και εφαρμογής του RSM, εντούτοις ο πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός έχει χρησιμοποιηθεί για τη βελτιστοποίηση της μετατροπής του πριονιδιού μετά από υγρή οξείδωση [256] και ο κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός για τη βελτιστοποίηση της οργανολυτικής (organosolv) προεπεξεργασίας στο περίβλημα των καρπών των φοινίκων [257].

#### **Αξιολόγηση του προσαρμοσμένου μοντέλου**

Το μαθηματικό μοντέλο που προκύπτει μετά την προσαρμογή της συνάρτησης στα δεδομένα μπορεί μερικές φορές να μην περιγράφει ικανοποιητικά την πειραματική διαδικασία που μελετάται. Ο πιο αξιόπιστος τρόπος για την αξιολόγηση της ποιότητας του μοντέλου είναι μέσω της ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA). Η βασική ιδέα του ANOVA είναι να συγκρίνουμε τη διακύμανση λόγω της κατεργασίας (αλλαγή στον συνδυασμό μεταβλητών επιπέδων) με τη διακύμανση των μετρήσεων των παραγόμενων αποκρίσεων [258]. Από αυτήν τη σύγκριση, είναι δυνατόν να εκτιμηθεί η σημασία της παλινδρόμησης που χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη των αποκρίσεων λαμβάνοντας υπόψη την προέλευση των μεταβλητών του πειράματος.

#### **Βέλτιστη θέση**

Η γραφική αναπαράσταση του μοντέλου είναι ο κατάλληλος τρόπος για να βρούμε τη βέλτιστη θέση. Δύο τύποι γραφημάτων μπορεί να αποδειχθούν χρήσιμοι: (α) η επιφάνεια απόκρισης στον τρισδιάστατο χώρο και (β) το γράφημα των περιγραμμάτων που είναι η προβολή της επιφάνειας σε επίπεδο, που αντιπροσωπεύεται ως γραμμές σταθερής απόκρισης. Σε αυτά τα γραφικά η απόκριση απεικονίζεται ως συνάρτηση δύο παραγόντων. Με βάση το καθορισμένο κριτήριο βελτιστοποίησης, η βέλτιστη ζητούμενη τιμή μπορεί να αντιστοιχεί σε μια ελάχιστη σε μια μέγιστη ή σε μια συγκεκριμένη τιμή, που μπορεί να βρεθεί με οπτική αξιολόγηση του γραφήματος. Σε περίπτωση που υπάρχουν τρεις ή περισσότερες μεταβλητές, τότε η γραφική απεικόνιση είναι δυνατή εάν μία ή περισσότερες μεταβλητές έχουν μια σταθερή τιμή [251,252].

#### 4.2.5 Στατιστική μέθοδος για την επίδραση των μεταβλητών φρύξης σε όξινο περιβάλλον

Το CCD είναι ένας κλασματικός σχεδιασμός πέντε επιπέδων, ο οποίος αποτελείται από ένα παραγοντικό σχέδιο δύο επιπέδων, από τον κεντρικό σχεδιασμό και από δύο αξονικούς σχεδιασμούς. Από την άλλη πλευρά, το BBD όπως αναφέρθηκε παραπάνω είναι ένας σφαιρικός, περιστρεφόμενος σχεδιασμός δεύτερης τάξης. Βασίζεται σε ένα ατελές παραγοντικό σχεδιασμό τριών επιπέδων, ο οποίος αποτελείται από το κεντρικό σημείο και τα μεσαία σημεία των ακμών ενός κύβου. Αν και το BBD μπορεί να προέρχεται από έναν κύβο, μπορεί να αναπαρασταθεί σφαιρικά, με τις ακμές του κύβου να μην καλύπτονται από το σχεδιασμό. Μπορεί να θεωρηθεί ως τρία αλληλοσυνδεόμενα παραγοντικά σχέδια μαζί με τα κεντρικά σημεία. Το BBD λέγεται ότι είναι ένα πιο οικονομικό και βιώσιμο εργαλείο από το CCD, επειδή ο πίνακας σχεδιασμού του δημιουργείται συνήθως με λιγότερους πληθυσμούς πειραμάτων. Το BBD απαιτεί έναν αριθμό πειράματος σύμφωνα με  $N = 2k(k-1) + C_p$ , όπου  $k$  είναι ο αριθμός των παραγόντων και το  $C_p$  είναι ο αριθμός των κεντρικών σημείων, ενώ το CCD απαιτεί  $N = k^2 + 2k + C_p$ .

Η μέθοδος BBD είναι πλεονεκτική σε σχέση με άλλες κοινές πειραματικές μεθόδους ή μεθόδους βελτιστοποίησης, γιατί εκτός του ότι απαιτεί έναν σχετικά μικρό αριθμό πειραμάτων, συγχρόνως επιτρέπει την εξερεύνηση των διαδραστικών επιδράσεων και την απεικόνιση των επιδράσεων του καθενός ξεχωριστά [252].

Επιπλέον η εκτέλεση μιας πολυωνυμικής παλινδρόμησης με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, όπως περιγράφεται από τους Box and Wilson [254], επιτρέπει την πρόβλεψη των βέλτιστων συνθηκών μέσω του RSM. Αναλυτικότερα, τα πιο σημαντικά βήματα για να σχεδιάσουμε ένα τρισδιάστατο γράφημα (RSM) που θα μας διευκολύνει για τον προσδιορισμό των βέλτιστων δεδομένων, θα είναι να συμπεριλάβουμε τον προσδιορισμό των μεταβλητών που επιδρούν καθώς και το εύρος τους, την επιλογή ενός τυχαίου σημείου ως αντιπροσωπευτικό της εισόδου στο δείγμα, την κωδικοποίηση των μεταβλητών, την εφαρμογή της τεχνικής ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA) και τη δοκιμή του αθροίσματος τετραγώνων (lack-of-fit).

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ

## 5.1 Άχυρο Κριθαριού – Σύσταση και ιδιότητες, Άχυρο Σιταριού - Σύσταση και ιδιότητες

Τα πειράματα προκατεργασίας πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας άχυρο κριθαριού (Barley straw) και άχυρο σίτου (Wheat straw). Η σύνθεσή τους παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1 [259].

**Πίνακας 5.1** Σύσταση ακατέργαστου κριθαριού και άχυρου σίτου (κλάσμα μάζας % σε ξηρό στερεό).

Συστατικά	Άχυρο Κριθαριού	Άχυρο Σιταριού
Κυτταρίνη	34,9	31,6
Ημικυτταρίνη	21	28,1
• Ξυλάνη	19,4	24,4
• Αραβινόζη	1,6	3,7
Λιγνίνη αδιάλυτη σε οξύ	19,2	19,1
Λιγνίνη διαλυτή σε οξύ	1,2	1
Τέφρα	5,03	5,7

### Άχυρο κριθαριού

Το άχυρο κριθαριού που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, προήλθε από το χωριό Καπαρέλι της Θήβας, Ελλάδα (38 ° 14 8 "N 23 ° 12 59" E). Το αρχικό άχυρο κόπηκε με το χέρι σε τεμάχια των 2 και 3 cm. Το συγκεκριμένο δείγμα θεωρήθηκε κατάλληλο επειδή με αυτόν τον τρόπο θα μπορούσε να επιτευχθεί ομοιογένεια κατά την ολοκλήρωση της διαδικασίας της ACWT. Η υγρασία του μη επεξεργασμένου άχυρου μετρήθηκε στο 6,0 % w/w με μια διαδικασία σύμφωνα με το πρότυπο UNE-EN ISO 18134-1: 2015.

### Άχυρο σιταριού

Το άχυρο σιταριού προήλθε και αυτό από την περιοχή της Θήβας, Βοιωτίας στην Ελλάδα και υποβλήθηκε σε κόψιμο με ψαλίδι και δημιουργήθηκαν έτσι μικρά τεμάχια των τριών (3,0) cm για την μετέπειτα επεξεργασία τους. Επίσης και αυτό το δείγμα θεωρήθηκε κατάλληλο διότι με αυτόν τον τρόπο θα μπορούσε να επιτευχθεί ομοιογένεια στο υλικό όταν ολοκληρωθεί η διαδικασία της φρύξης. Η υγρασία του άχυρου μετρήθηκε μέσω φούρνου αποξήρανσης και βρέθηκε 7,8 % w/w. Εν κατακλείδι, οι συνθήκες θέρμανσης που

εφαρμόστηκαν στις μετρήσεις υγρασίας άχυρου σιταριού και κριθαριού ήταν θερμοκρασία στους 105 °C για 1 ώρα σε φούρνο αποξήρανσης.

## 5.2 Διαδικασίες προκατεργασίας

### 5.2.1 Διαδικασία υγρής φρύξης (ACWT)

Για την πραγματοποίηση της επεξεργασίας ACWT, χρησιμοποιήθηκε ένας αντιδραστήρας Parr τύπου 4553 των 3,75 L, ( σχήμα 1 ) με ικανότητα επίτευξης θερμοκρασίας κατεργασίας έως 250 °C , ενώ τα προγραμματισμένα πειράματα έγιναν με προκαθορισμένες θερμοκρασίες στους 160 ή 180 ή 200 °C.



(a)



(b)

**Σχήμα 5.1** (a,b) Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου τύπου αυτοκλείστου 3,75 L Parr 4553

Για κάθε τιμή θερμοκρασίας, υπήρχε ένα σύνολο πειραμάτων που συνδυάζε τη διαφορετική συγκέντρωση οξέος και το χρόνο αντίδρασης. Πιο συγκεκριμένα, οι διαφορετικές συγκεντρώσεις SA που εφαρμόστηκαν ήταν 0,01, 0,0225 και 0,035 M σε συνδυασμό με χρόνους αντίδρασης τα 0, 20 ή 40 λεπτά για κάθε συγκέντρωση (περίοδοι ισοθερμικής αντίδρασης, μη συμπεριλαμβανομένης της περιόδου προθέρμανσης και ψύξης). Όταν το δείγμα ολοκλήρωσε τον προγραμματισμένο χρόνο αντίδρασης παρέμεινε στο δοχείο του αντιδραστήρα όπου στη συνέχεια ξεκίνησε η διαδικασία ψύξης η οποία συνεχίστηκε μέχρι η θερμοκρασία του δοχείου να πέσει στους περίπου 25 °C . Πρέπει να σημειωθεί ότι σε κάθε πείραμα, υπήρχε συνεχής ανάδευση του διαλύματος υγρό / στερεό στις 150 σ.α.λ., ενώ η προθέρμανση του δοχείου και η διάρκεια της διαδικασίας ψύξης δεν ελήφθη υπόψιν. Στη

συνέχεια μετά την διαδικασία ACWT ακολούθησε μια διαδικασία διαχωρισμού του υδρολύματος σε υγρό και σε στερεό και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της ξήρανσης του στερεού υπολείμματος.



**Σχήμα 5.2** Φούρνος αποξήρανσης

Συγκεκριμένα, τα δείγματα εκχυλίστηκαν από το υγρό διάλυμα χρησιμοποιώντας φίλτρο Whatman No. 3, πλύθηκαν και τελικά ξηράνθηκαν στους 105 °C χρησιμοποιώντας φούρνο αποξήρανσης (εικ.5.2). Η απόδοση του στερεού υπολείμματος (SRY) εκτιμήθηκε με σύγκριση του βάρους του στερεού δείγματος, πριν και μετά τη διαδικασία ACWT, δηλαδή, ως το κλάσμα δείγματος που χρησιμοποιείται για την υγρή φρύξη.

### **5.2.2 Διαδικασία ξηρής Φρύξης (Torrefaction)**

Η διαδικασία ξηρής φρύξης εφαρμόστηκε σε άχυρο κριθαριού μέσω ενός φούρνου Nuve Muffle. Η πειραματική συσκευή και η εγκατάσταση παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.3. Η θερμοκρασία του φούρνου ήταν σε θερμοκρασία δωματίου που αντιστοιχεί για χρόνο αντίδρασης στο μηδέν από τους συνολικά δεκαπέντε (15) χρόνους που μετρήθηκαν. Κάθε πείραμα είχε και ένα διαφορετικό χρόνο αντίδρασης. Ο χρόνος αντίδρασης μετρήθηκε αυξανόμενος κατά 2,5 λεπτά ξεκινώντας από τα 15 λεπτά και καταλήγοντάς στα 50 λεπτά (βλ. Πίνακα 5.1). Η καμπύλη αύξησης θερμότητας ήταν από 20 °C έως 300 °C.





(α)



(β)

**Σχήμα 5.3** Πειραματική ρύθμιση της διαδικασίας ξηρής φρύξης (Torrefaction) : ( α ) Φούρνος Nuve Muffle (Εσωτερικές διαστάσεις: 210W × 300D × 110Hmm) εξοπλισμένο με ηλεκτρική θέρμανση και γεννήτρια αζώτου και ( β ) άχυρο κριθαριού σε κεραμικό πυρίμαχο δοχείο τοποθετημένο στον φούρνο

**Πίνακας 5.2** Κατάταξη σχεδιασμού πειραμάτων, χρόνος αντίδρασης, Severity Factor ( $R_0$ ) και ο λογάριθμός  $R_0$  κατά την φρύξη του άχυρου κριθαριού

Count	t (min)	$R_0$	$\log R_0$
1	15	36010	4.56
2	17.5	332910	5.52
3	20	1724755	6.24
4	22.5	5098025	6.71
5	25	8922535	6.95
6	27.5	8949697	6.95
7	30	13005480	7.11
8	32.5	10659469	7.03
9	35	15435573	7.19
10	37.5	16313425	7.21
11	40	16032904	7.21
12	42.5	22099405	7.34
13	45	18959522	7.28
14	47.5	19904975	7.30
15	50	16903655	7.23

Ως εκ τούτου, το άχυρο κριθαριού τοποθετήθηκε σε μια κάψουλα πορσελάνης και τοποθετήθηκε εντός του φούρνου παραμένοντας μέχρι τον προγραμματισμένο χρόνο αντίδρασης. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας, αυτό αφαιρέθηκε από τον φούρνο και τελικά, τοποθετήθηκε σε ξηραντήριο για 15 λεπτά. Τότε, μετρήθηκε και το βάρος του δείγματος της κάψουλας. Η Ανωτέρα θερμογόνος δύναμη (HHV) του δείγματος μετρήθηκε πειραματικά χρησιμοποιώντας ένα αδιαβατικό θερμιδόμετρο Οβίδας οξυγόνου, το οποίο μετρά την θερμότητα που εκλύεται κατά την καύση του δείγματος και η οποία μεταφέρεται



στο νερό μέσα από την οβίδα οξυγόνου. Έτσι μπορεί να εκτιμηθεί με ακρίβεια η HHV μέσω της μέτρησης της αύξησης της θερμοκρασίας του νερού.

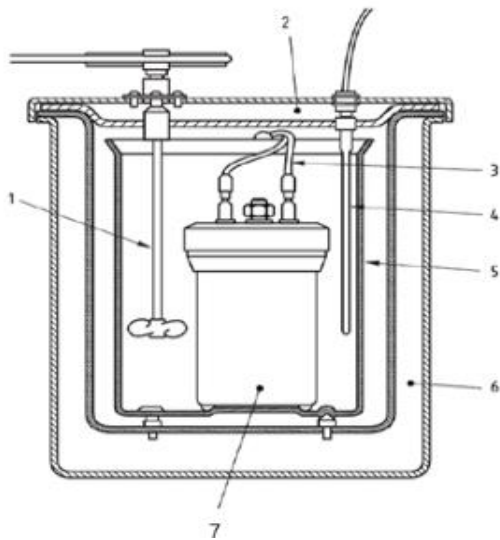
### **5.3 Πειραματικές Διατάξεις Μέτρησης Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης (HHV) – Θερμιδόμετρο**

#### **Θερμιδόμετρο Οβίδας Οξυγόνου**

Προκειμένου να ληφθούν οι απαραίτητες μετρήσεις, χρησιμοποιήθηκε μια συσκευή Parr 1341 Plain Jacket Bomb Calorimeter (σχ.5.4). Αναλυτικότερα, τα δείγματα ελήφθησαν μετά από κάθε προκατεργασία φρύξης για κάθε δεδομένο χρόνο, και για ζυγισμένες με ακρίβεια, ποσότητες υλικού στα περίπου 0,5 g. Στη συνέχεια, τα 0,5 g τοποθετήθηκαν στο δοχείο οξυγόνου και προσθέτοντας οξυγόνο με πίεση στα 25 bar και κατόπιν δημιουργήθηκε ανάφλεξη με ένα συγκεκριμένο μήκος σύρματος. Το δοχείο καύσης τοποθετήθηκε στο αδιαβατικό δοχείο θερμιδόμετρου, το οποίο περιείχε 2000 g αποσταγμένου νερού που αναδευόταν με σταθερή ταχύτητα ενώ η θερμοκρασία του νερού μετριόταν ανά λεπτό. Το νερό του δοχείου αναδευόταν αρκετά και με σταθερή ταχύτητα, ώστε να δίνονται κανονικά οι ενδείξεις του θερμομέτρου, κατά το χρόνο όπου η θερμοκρασία ανεβαίνει γρήγορα. Η συνεχής ανάδευση για 10 λεπτά δεν θα αυξήσει τη θερμοκρασία του θερμιδόμετρου πάνω από 0,01°C. Το σύρμα ανάφλεξης που χρησιμοποιήθηκε είχε μήκος 100 mm και διάμετρο 0,16 mm με υλικό από κράμα νικελίου-χρωμίου. Στη συνέχεια το σύρμα ανάφλεξης ενώθηκε με τους ακροδέκτες της κεφαλής της οβίδας (σχ. 5.5) και στη συνέχεια βιδώθηκε το κάλυμμα. Κατόπιν η οβίδα τοποθετήθηκε μέσα στο δοχείο του θερμιδόμετρου που περιέχει το αποσταγμένο νερό. Ο αναδευτήρας γυρίστηκε χειροκίνητα για να διασφαλιστεί ότι γυρίζει ελεύθερα. Μετά την περιστροφή του αναδευτήρα, χρησιμοποιήθηκε ο διακόπτης έναρξης του κινητήρα ώστε να κινηθεί ο μάντας κίνησης και να γυρίσει την τροχαλία του αναδευτήρα.

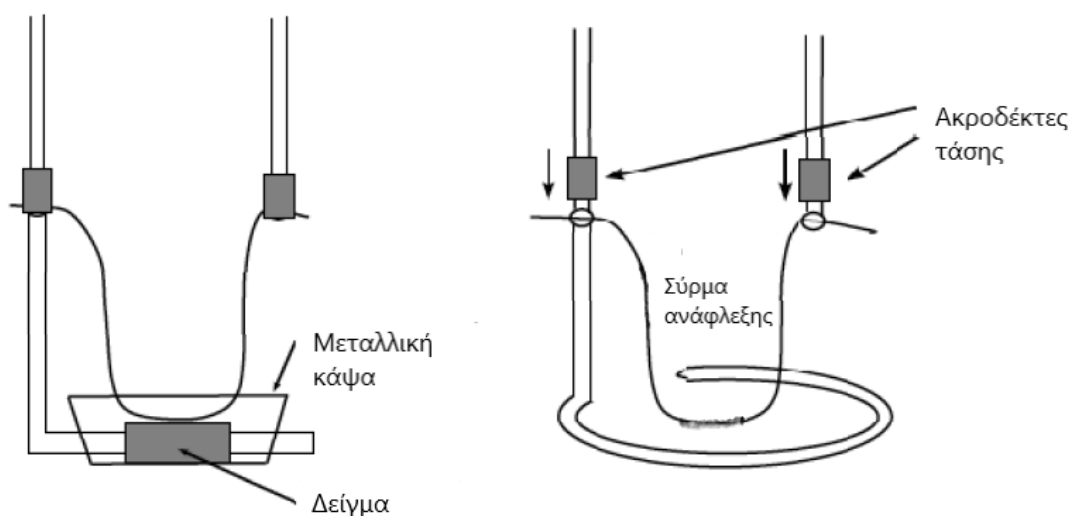


(a)



(b)

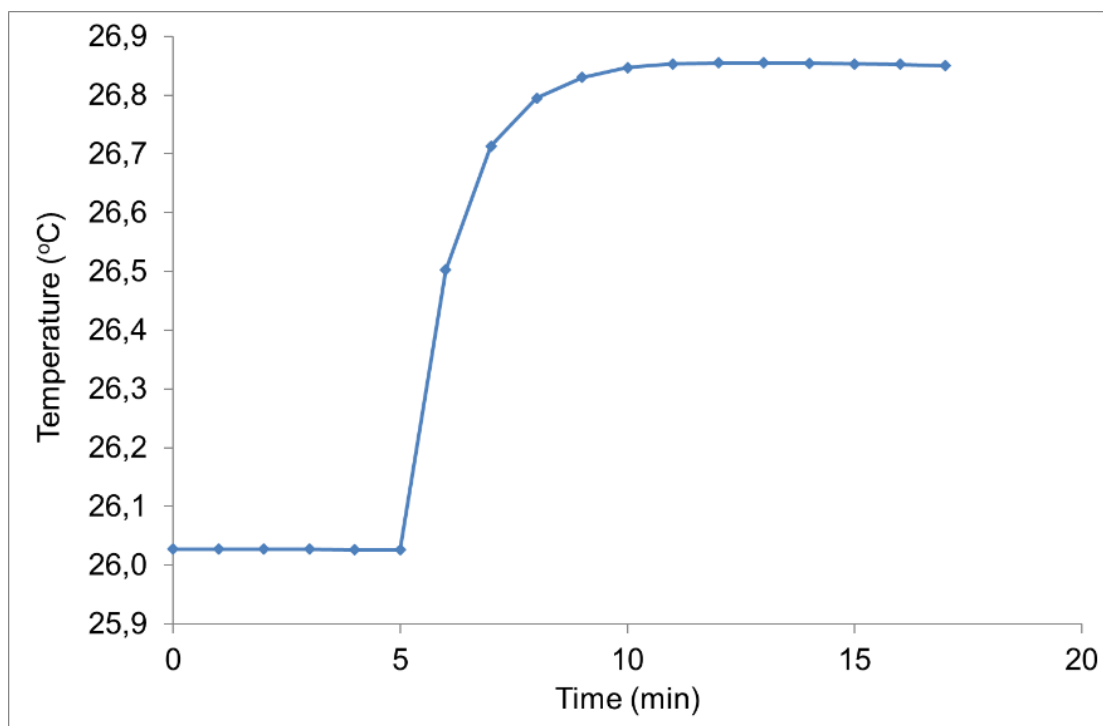
**Σχήμα 5.4** (a) Συσκευή Parr 1341 Plain Jacket Bomb Calorimeter στο εργαστήριο (b) μέρη που αποτελούν την συσκευή.



**Σχήμα 5.5** Τοποθέτηση σύρματος ανάφλεξης

Όσον αφορά τις ενδείξεις θερμοκρασίας, αυτές μετρήθηκαν χειροκίνητα με τη βοήθεια του 6775 Ψηφιακό θερμόμετρο Parq. Οι μετρήσεις έγιναν ανά λεπτό και προκειμένου να επιτευχθεί θερμική ισορροπία στο θερμιδόμετρο χρησιμοποιήθηκαν ως αρχική θερμοκρασία οι μετρήσεις των 5 πρώτων λεπτών. Πιο συγκεκριμένα, στην αρχή του έκτου λεπτού, πιάστηκε το κουμπί της ανάφλεξης και στη συνέχεια ελήφθησαν οι μετρήσεις της θερμοκρασίας για κάθε λεπτό μέχρις ότου η θερμοκρασία σταθεροποιηθεί. Η αύξηση της θερμοκρασίας ήταν έντονη κατά τα πρώτα λεπτά και επιβραδύνθηκε κατά την επίτευξη του σταδίου ισορροπίας. Το ισοδύναμο ενέργειας του θερμιδόμετρου καθορίστηκε από την τυποποίησή του στους  $10.104 \text{ J}^{\circ}\text{C}$ . Τα ισοδύναμα ενέργειας λόγω του σχηματισμού νιτρικού οξέος και θεικού οξέος δεν περιλαμβάνονται στους υπολογισμούς, ενώ η περιεκτικότητα σε υγρασία των δειγμάτων ήταν 6,0%. Σε αυτό το πλαίσιο, το διάγραμμα του Σχήματος 5.6 απεικονίζει το προφίλ θερμοκρασίας και πώς επηρεάζεται το τελευταίο κατά τη διάρκεια των διαφορετικών σταδίων που περιεγράφηκαν προηγουμένως.

Τα ακατέργαστα άχυρα κριθαριού και τα προεπεξεργασμένα δείγματα άχυρου κριθαριού που παρήχθησαν από την ACWT εξετάστηκαν για τον προσδιορισμό της HHV σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 1928: 2009 “Solid mineral fuels—Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method and calculation of net calorific value”.



**Σχήμα 5.6** Προφίλ θερμοκρασίας σε σχέση με τον χρόνο κατά τη μέτρηση της HHV ενός τυπικού δείγματος καύσης

## 5.4 Αναλύσεις Χημικές – Μικροσκοπικές

### 5.4.1 Χημική ανάλυση

#### Αναλυτική Μέθοδος

Η περιεκτικότητα σε υγρασία, πτητικές ύλες (Volatile Matter-VM), σταθερό άνθρακα (Fixed Carbon-FC), τέφρα, άνθρακα, υδρογόνο, άζωτο, θείο και σε οξυγόνο (προέκυψε από τη διαφορά) των μη επεξεργασμένων και των προεπεξεργασμένων δειγμάτων με ACWT προσδιορίστηκαν με την κατά προσέγγιση (proximate) και την απόλυτη (ultimate) στοιχειακή ανάλυση.

#### Τελική ανάλυση

Η συνολική ανάλυση (Proximate , Ultimate) μας παρέχει πληροφορίες για τις κύριες κατηγορίες στοιχείων που είναι σημαντικά για τη θερμική μετατροπή βιομάζας, όπως είναι η υγρασία, η πτητικές ύλες (VM), η τέφρα, ο άνθρακας κ.λπ. Η περιεκτικότητα υγρασίας των δειγμάτων μετρήθηκε με ξήρανση σύμφωνα με τη διαδικασία UNE-EN ISO 18134-1: 2015. Τα ποσοστά αζώτου, άνθρακα και υδρογόνου προσδιορίστηκαν σύμφωνα με το Πρότυπο UNE-EN ISO 16948: 2015, το VM από το UNE-EN ISO 18123: 2015, το θείο από UNE-ENISO 16994: 2015 και το οξυγόνο προκύπτει από τη διαφορά. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν από το Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογίας Ελλάδας / Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (CERTH/ CPERI), στο υποκατάστημα της

Πτολεμαΐδας. Τα δεδομένα της ανάλυσης για το άχυρο κριθαριού που δεν έχει υποστεί προκατεργασία αλλά και αυτού που έχει υποστεί επεξεργασία παρουσιάζονται σε πίνακα ως αποτελέσματα. Οι αναλύσεις έγιναν στο δείγμα που προέκυψε η βέλτιστη τιμή HHV σε συνθήκες φρύξης.

#### **5.4.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM)**

Χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) για την εξέταση των αλλαγών της επιφανειακής μορφολογίας του ακατέργαστου άχυρου κριθαριού σε σύγκριση με το άχυρο κριθαριού που έχει υποστεί επεξεργασία. Για το σκοπό αυτό το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ήταν ένα μεταβλητής πίεσης FEI Quanta Inspect (SEM) το οποίο ήταν εξοπλισμένο με έναν εξαιρετικά λεπτό αναλυτή EDAX EDS, το όργανο αυτό επιτρέπει τη μελέτη αγώγιμων και μη αγώγιμων επιφανειών. Η ηλεκτρονική μικροσκοπική σάρωση πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Νανοεπιστημών και Νανοτεχνολογίας, Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», Αθήνα,

### **5.5 Υπολογισμός Ανωτέρας Θερμογόνου Δύναμης (HHV)**

#### **5.5.1 Συγκέντρωση και επεξεργασία πειραματικών δεδομένων – αποτελεσμάτων**

Επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων

Για την επεξεργασία των πειραματικών μετρήσεων θα πρέπει καταρχήν να προσδιοριστούν οι εξής παράμετροι:

**a:** Χρόνος έναρξης θέρμανσης

**b:** Χρόνος στον οποίο η θερμοκρασία φτάνει το 60% της συνολικής της αύξησης

**c:** Χρόνος στην έναρξη της περιόδου σταθεροποίησης της θερμοκρασίας

**$\theta_a$ :** Θερμοκρασία που αντιστοιχεί στον χρόνο έναρξης θέρμανσης

**$\theta_c$ :** Θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο χρόνο c

**$r_1$ :** Ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της πεντάλεπτης περιόδου αναμονής πριν την έναρξη της θέρμανσης

**$r_2$ :** Ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της πεντάλεπτης περιόδου μετά το χρόνο c. Αν η θερμοκρασία μειώνεται αντί να αυξάνεται μετά τη χρονική στιγμή c, η παράμετρος r είναι αρνητική και η ποσότητα  $-r(c-b)$  γίνεται θετική και θα πρέπει να προστεθεί όταν υπολογίζεται η διόρθωση της αύξησης θερμοκρασίας.

**$c_1$ :** πρότυπο αλκαλικού διαλύματος (mL) που χρησιμοποιείται στην ογκομέτρηση του νιτρικού οξέος (για το πείραμά μας είναι 0).

**$c_2$ :** Περιεκτικότητα % του δείγματος σε θείο. (για το πείραμά μας είναι 0)

**$c_3$ :** Εκατοστά (cm) του σύρματος ανάφλεξης που αναλώθηκαν κατά τη θέρμανση

$W$ : Ενεργειακό ισοδύναμο του θερμοδομέτρου, υπολογιζόμενο κατά την προτυποποίηση. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί η τιμή 2426 cal/ °C

$m$ : Μάζα του δείγματος σε γραμμάρια (g) με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών σημείων

$e_1$ : Διόρθωση των θερμίδων θέρμανσης (calories) του σχηματισμού νιτρικού οξέος (HNO<sub>3</sub>). Αν για την ογκομέτρηση χρησιμοποιηθεί αλκαλικό διάλυμα 0,0709N τότε  $e_1=c_1$ . Για το πείραμά μας είναι 0

$e_2$ : Διόρθωση των θερμίδων θέρμανσης (calories) του σχηματισμού θειϊκού οξέος (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Ισούται με  $13,7 \cdot c_2 \cdot m$ . Για το πείραμά μας είναι 0

$e_3$ : Διόρθωση των θερμίδων θέρμανσης (calories) της καύσης του σύρματος. Ισούται με  $(2,3) \cdot (c_3)$ , όταν χρησιμοποιείται Parr 45C10 σύρμα νικελ-χρωμίου και  $(2,7) \cdot (c_3)$  όταν χρησιμοποιείται No.34B.&S σύρμα σιδήρου. Στο πείραμά μας χρησιμοποιείται Parr 45C10 σύρμα νικελ-χρωμίου.

Υπολογισμός της Αύξησης της Θερμοκρασίας

Χρησιμοποιήθηκε η σχέση:

$$t = t_c - t_a - r_1(b - a) - r_2(c - b) \quad (5.1)$$

Υπολογισμός Θερμότητας Καύσης (Heat Combustion)

Χρησιμοποιήθηκε η σχέση:

$$HHV = \frac{tW - e_1 - e_2 - e_3}{m} \left( \frac{cal}{g} \right) \quad (5.2)$$

## 5.6 Κινητικά μοντέλα-Στατιστική μέθοδος

### 5.6.1 Συντελεστής συνδυασμένης σοβαρότητας σε ACWT για ενίσχυση της HHV του άχυρου κριθαριού

Στην παρούσα εργασία εκφράσαμε τα αποτελέσματα των συνθηκών αντίδρασης (SA συγκέντρωση, χρόνος και θερμοκρασία) σε μια μόνο τεταγμένη εφαρμόζοντας τον Combined Severity Factor (CSF). Η έννοια του CSF βασίστηκε στον όρο "Pfactor" ή "τεταγμένη αντίδρασης" όπως παρουσιάστηκε από τους Brasch and Free το 1965 και τους Overend and Chornet το 1987 [213,230] :

$$P \text{ factor} = [\exp((T - 100)/14.75)] \cdot t \quad (5.3)$$

όπου  $T$  είναι η θερμοκρασία και  $t$  είναι ο χρόνος της διαδικασίας.

Η βελτιωμένη έκφραση του παραπάνω τύπου, όπως αναφέρθηκε στην παρ. 4.1.5, εισάγει το  $pH$  και η εξίσωση (5.3) λαμβάνει την ακόλουθη μορφή [207,208]:

$$R'_0 = 10^{-pH} \cdot t \cdot \exp[(T - 100)/14.75] \quad (5.4)$$

Έτσι λοιπόν όπως προαναφέρθηκε η έννοια του CSF επιτρέπει τη σύγκριση ή και την ενοποίηση προκατεργασιών με διαφορετικές συνθήκες. Το CSF έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε αντίστοιχες μελέτες προκατεργασίας βιομάζας [221,226].

Στην παρούσα εργασία, το pH μετρήθηκε στο υδρόλυμα που προέκυψε μετά από την προκατεργασία με όξινη υδρόλυση (ACWT). Επίσης το CSF είναι το  $R_0^*$  όπως εκφράζεται από την παρακάτω εξίσωση [227-229]:

$$R_0^* = e^{-pH} \int_0^t \exp\left(\frac{T-100}{14.45}\right) dt \quad (5.5)$$

### 5.6.2 Συνδυασμένος Συντελεστής σοβαρότητας σε DT για ενίσχυση της HHV σε άχυρο κριθαριού και σιταριού

Σε αυτή την περίπτωση επιλέχθηκε ο συντελεστής συνδυασμένης σοβαρότητας (CSF) για ισοθερμικές αντιδράσεις που βασίστηκε στον παράγοντα «P», και που παρουσιάστηκε στην παρ. 4.1.6. Ο παράγοντας «P» είχε μονάδες χρόνου και έχει την παρακάτω έκφραση :

$$('P' \text{ factor}) = [\exp(T - 100)/14.75] \cdot t \quad (5.6)$$

όπου t είναι ο χρόνος αντίδρασης σε min και T είναι η θερμοκρασία αντίδρασης σε βαθμούς Κελσίου. Επιπλέον, στην περίπτωση της φρύξης στερεού καυσίμου με υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, εφαρμόζεται ο παρακάτω Severity Factor [231]:

$$SF = \log \left[ t \cdot e^{\frac{T_h - T_R}{14.75}} \right] \quad (5.7)$$

όπου t είναι ο χρόνος αντίδρασης σε min,  $T_h$  η θερμοκρασία αντίδρασης και  $T_R$  η θερμοκρασία αναφοράς, και οι δύο θερμοκρασίες είναι σε βαθμούς Κελσίου. Εκτός από τα παραπάνω, ένας συνδυασμένος συντελεστής σοβαρότητας για μη ισοθερμικές συνθήκες αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε για την περίπτωση της υδρόλυσης σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα με άχυρο σίτου [227,232-234] που μας δίδεται από τον παρακάτω τύπο:

$$R_0^* = 10^{-pH} \cdot \int_0^t e^{\frac{T_\theta - 100}{14.75}} dt \quad (5.8)$$

όπου  $T_\theta$  είναι η θερμοκρασία αντίδρασης σε βαθμούς Κελσίου.

Σε αυτό το σημείο, πρέπει να σημειωθεί, για αυτή την εργασία, δεδομένου ότι οι κύριες μεταβλητές που χρησιμοποιούνται είναι ο χρόνος και η θερμοκρασία, το pH αφαιρέθηκε από την εξίσωση. Έτσι προέκυψε μια εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του Severity Factor για μη ισοθερμικές συνθήκες αντίδρασης και δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$R_0 = \int_0^t e^{\frac{T_\theta - 100}{14.75}} dt \quad (5.9)$$

Κατά συνέπεια, στην παρούσα εργασία, οι τιμές του συντελεστή σοβαρότητα υπολογίστηκαν σύμφωνα με την Εξίσωση (5.9).

### 5.6.3 Στατιστική μέθοδος ανάλυσης (RSM) σε ACWT (για την επίδραση των μεταβλητών της ACWT)

Το RSM χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ως δεύτερη μέθοδος (επιπλέον του CSF), για να συμπεριλάβει την επίδραση των μεταβλητών της ACWT (θερμοκρασία, χρόνος παραμονής και συγκέντρωση SA) για αύξηση της ανωτέρας θερμογόνου δύναμης (HHV) σε προκατεργασμένο άχυρο κριθαριού.

**Πίνακας 5.3** Πειραματικός σχεδιασμός Box – Behnken

Run	<i>T</i> ( <sup>o</sup> C)	<i>t</i> (min)	SA (mol/m <sup>3</sup> )
1	160	0	22.50
2	160	40	22.50
3	200	0	22.50
4	200	40	22.50
5	180	0	10.00
6	180	0	35.00
7	180	40	10.00
8	180	40	35.00
9	160	20	10.00
10	160	20	35.00
11	200	20	10.00
12	200	20	35.00
13	180	20	22.50
14	180	20	22.50
15	180	20	22.50



Το RSM βασίστηκε στη μέθοδο σχεδιασμού Box – Behnken DoE (BBD). Αυτή η συγκεκριμένη μέθοδος θεωρείται πιο αποτελεσματική από άλλες μεθόδους, όπως είναι ο κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός (CCD) και ο πλήρης παράγοντας σχεδιασμού τριών επιπέδων [252].

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο το BBD απαιτεί έναν αριθμό πειράματος σύμφωνα με τη σχέση  $N = 2k(k-1) + C_p$ , όπου  $k$  είναι ο αριθμός των παραγόντων και το  $C_p$  είναι ο αριθμός των κεντρικών σημείων, ενώ το CCD απαιτεί  $N = k^2 + 2k + C_p$ .

Πιο συγκεκριμένα, το CCD απαιτεί αριθμό πειράματος  $N = 18$  ενώ το BBD απαιτεί μόνο  $N = 15$  για  $k = 3$  και  $C_p = 3$ .

Έτσι λοιπόν ο αριθμός των πειραμάτων ορίσθηκαν στον αριθμό  $N = 15$ .

Τα πειράματα στην παρούσα εργασία σχεδιάζονται με το λογισμικό Quantum XL (SigmaZone) και παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2. Πρέπει να σημειωθεί ότι καθένα από τα 15 πειράματα πραγματοποιήθηκε δύο φορές και στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των αποτελεσμάτων.

Επιπλέον η εκτέλεση μιας πολυωνυμικής παλινδρόμησης με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων όπως περιγράφηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο θα μας επιτρέψει την πρόβλεψη των βέλτιστων συνθηκών μέσω του RSM. Επομένως τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας προσαρμόστηκαν στην ακόλουθη εξίσωση με  $A$  την θερμοκρασία,  $B$  το χρόνο και  $C$  τη συγκέντρωση (SA):

$$HHV = a + a_1A + a_2B + a_3C + a_{11}A^2 + a_{22}B^2 + a_{33}C^2 + a_{12}AB + a_{13}AC + a_{23}BC$$

Όπου  $a$ ,  $a_{xx}$  είναι οι σταθερές και συντελεστές του μοντέλου αντίστοιχα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup> ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 6.1 Υγρή φρύξη ή Όξινη Υδρόλυση

#### 6.1.1 Άχυρο κριθαριού

Τα αποτελέσματα προσδιορίστηκαν βάσει της σύνθεσης του στερεού υπολείμματος που προέκυψε μετά την προκατεργασία του άχυρου κριθαριού και σύμφωνα με τις αντίστοιχες συνθήκες. Οι μάζες προσδιορίστηκαν αμέσως μετά την υδρόλυση.

Προσομοίωση με βάση το συνδυασμένο Severity Factor (CSF).

Στον παρακάτω Πίνακα 6.1 δίδονται τα αποτελέσματα του pH της υγρής φάσης του άχυρου κριθαριού πριν και μετά την προκατεργασία με ACWT το οποίο εξαρτάται κυρίως από τη συγκέντρωση του οξέος (SA). Τα αποτελέσματα συμφωνούσαν με την αναμενόμενη περιοχή τιμών. Επίσης, στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζονται η HHV και το SRY του άχυρου κριθαριού μετά την προκατεργασία με ACWT. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η προκατεργασία με ACWT είχε ήπια επίδραση στο άχυρο κριθαριού όσον αφορά το SRY. Επιπλέον, στον Πίνακα 6.2, παρουσιάζεται πως επηρεάζεται η HHV από τις συνθήκες προκατεργασίας με ACWT. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι υπήρξε μια σοβαρή αύξηση της HHV για υψηλή θερμοκρασία και για τη μέγιστη συγκέντρωση SA, ενώ μετρήθηκε η HHV για το μη επεξεργασμένο άχυρο κριθαριού και ο μέσος όρος της HHV ήταν 17,6 MJ / Kg. Ο μέσος όρος προέκυψε από τα αποτελέσματα δύο μετρήσεων της HHV. Το CSF που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία εμπεριέχει την επίδραση της θερμοκρασίας, του χρόνου αντίδρασης και της συγκέντρωσης SA.

Στο σχήμα 6.1a παρουσιάζεται η συσχέτιση της θερμοκρασίας αντίδρασης με τον χρόνο αντίδρασης. Η ισοθερμική περίοδος στους 160, 180 και 200 °C ήταν 40 λεπτά. Στο σχήμα 6.1b παρουσιάζεται η πίεση κατά την διάρκεια της αντίδρασης σε σχέση με τον χρόνο για το ίδιο πείραμα. Ο Πίνακας 6.2 δείχνει τις τιμές CSF που υπολογίζονται για τις συγκεκριμένες συνθήκες με ACWT. Τα αποτελέσματα του CSF σε λογαριθμική μορφή κυμαίνονταν από -0,70 έως 2,61, εμπεριέχοντας την επίδραση της θερμοκρασίας, του χρόνου και της συγκέντρωσης SA. Η συνδυασμένη αύξηση της θερμοκρασίας, του χρόνου και της συγκέντρωσης SA οδήγησε σε υψηλότερες τιμές του CSF.

Η έρευνα σχετικά με την προεπεξεργασία άχυρου [259] έδειξε ότι οι σοβαρές υδρολυτικές καταστάσεις οδηγούν στην αποδόμηση της κυτταρίνης και των ημικυτταρινών, σπάζουν την λιγνοκυτταρίνη, μειώνουν το περιεχόμενο τέφρας και αλλάζουν τη στοιχειακή σύνθεση του προκατεργασμένου υλικού. Σε μια άλλη σχετική εργασία, των Angles et al. [260] χρησιμοποίησε το CSF (ονομάζεται επίσης συντελεστής βαρύτητας) για την υδρόλυση

του μαλακού ξύλου με έκρηξη ατμού σε θερμοκρασίες από 176 έως 231 °C και για χρόνο αντίδρασης από 2,5 έως 5,5 λεπτά. Στην εργασία αυτή το CSF διαφοροποιήθηκε από  $\log R_0^* = 2.6$  σε  $\log R_0^* = 4.6$ . Επιπλέον, στη μελέτη των Chornet και Overend [213] το CSF ήταν 2,6 - 4,2. Επίσης αναφέρθηκε για τις σοβαρές υδρολυτικές συνθήκες, μειωμένη απόδοση σακχάρου και βαθμός πολυμερισμού.

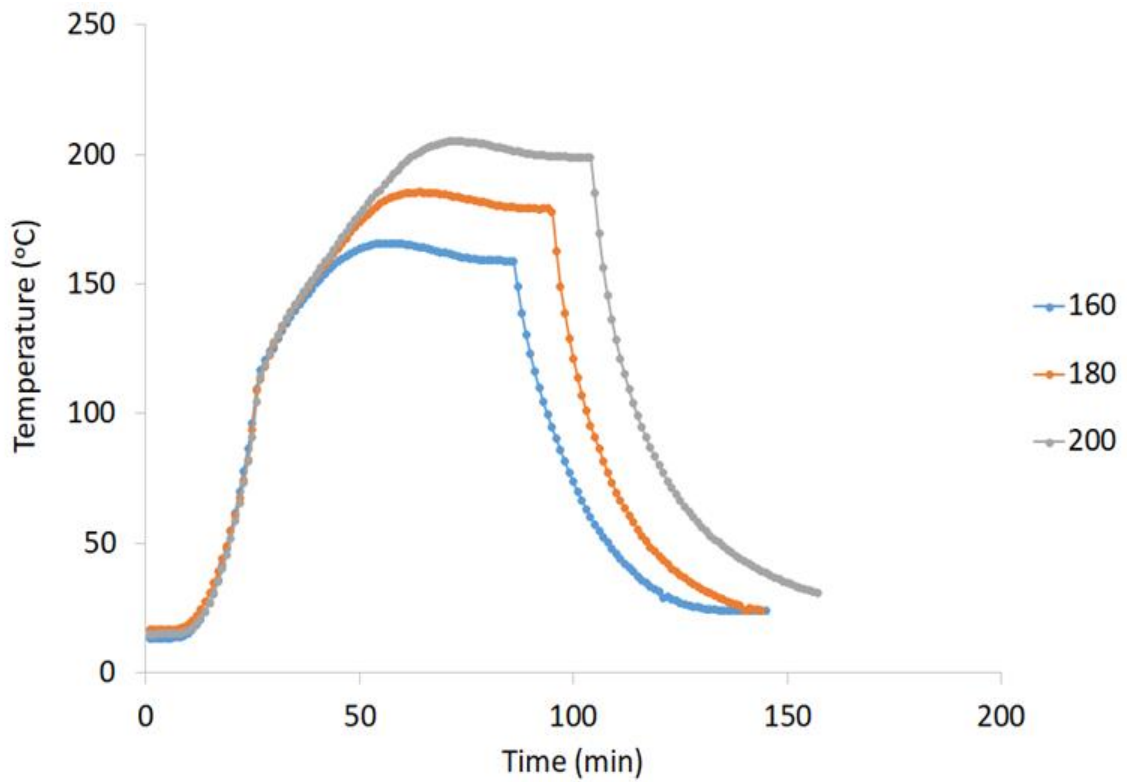
**Πίνακας 6.1** Αποτελέσματα pH της υγρής φάσης του άχυρου κριθαριού πριν και μετά την προκατεργασία με ACWT

<b>Run</b>	<b>T (°C)</b>	<b>t (min)</b>	<b>SA (mol/m<sup>3</sup>)</b>	<b>pH before</b>	<b>pH after</b>
1	160	0	22.50	1.85	2.37
2	160	40	22.50	1.74	2.30
3	200	0	22.50	1.74	2.05
4	200	40	22.50	1.74	2.40
5	180	0	10.00	2.80	3.97
6	180	0	35.00	1.79	1.93
7	180	40	10.00	3.31	3.53
8	180	40	35.00	1.73	1.89
9	160	20	10.00	3.31	4.02
10	160	20	35.00	1.75	1.80
11	200	20	10.00	3.10	3.64
12	200	20	35.00	1.79	1.90
13	180	20	22.50	1.88	2.60
14	180	20	22.50	2.14	2.63
15	180	20	22.50	2.14	2.65

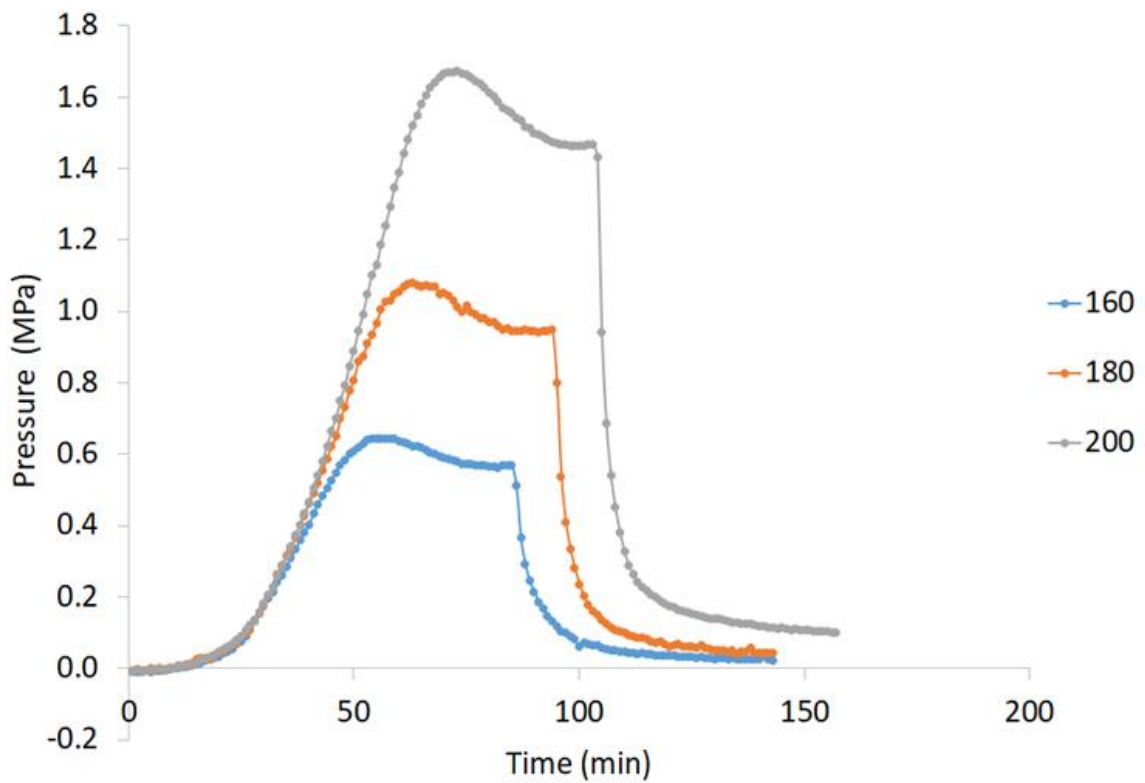
Οι Toussaint et al. [261] και Heitz et al. [262] απέδειξαν ότι μια υψηλότερη θερμοκρασία και μεγαλύτερος χρόνος αντίδρασης (δηλαδή, αυξημένο CSF) οδηγεί σε μεγαλύτερη ανάκτηση κυτταρίνης, σε μεγαλύτερη προσβασιμότητα (accessibility) και πεπτικότητα (digestibility) σε συνδυασμό με την υψηλότερη απομάκρυνση λιγνίνης. Αυτό είχε συνέπεια να ακολουθήσει μια αυξημένη αποικοδόμηση της ημικυτταρίνης.

**Πίνακας 6.2** Συντελεστής συνδυασμένης σοβαρότητας (CSF) σε λογαριθμική μορφή ( $\log R_0^*$ ), ανώτερη θερμογόνο δύναμη (HHV) και απόδοση στερεού υπολείμματος (SRY) άχρου κριθαριού, που υποβλήθηκε σε επεξεργασία με ACWT

<b>Run</b>	<b>T (°C)</b>	<b>t (min)</b>	<b>SA (mol/m<sup>3</sup>)</b>	<b>logR<sub>0</sub><sup>*</sup></b>	<b>SRY % wt.</b>	<b>HHV (MJ/kg)</b>
<b>1</b>	160	0	22,50	0,36	48,00	19,17
<b>2</b>	160	40	22,50	2,40	50,30	23,44
<b>3</b>	200	0	22,50	1,89	47,40	20,10
<b>4</b>	200	40	22,50	1,12	44,70	22,17
<b>5</b>	160	20	10,00	-0,62	54,00	19,43
<b>6</b>	160	20	35,00	2,57	50,00	21,78
<b>7</b>	200	20	10,00	0,58	47,50	20,13
<b>8</b>	200	20	35,00	2,61	49,00	24,27
<b>9</b>	180	0	10,00	-0,69	59,20	19,53
<b>10</b>	180	0	35,00	1,52	47,40	19,71
<b>11</b>	180	40	10,00	-0,29	60,50	20,47
<b>12</b>	180	40	35,00	1,43	49,50	20,42
<b>13</b>	180	20	22,50	1,31	47,00	20,48
<b>14</b>	180	20	22,50	1,30	50,10	20,28
<b>15</b>	180	20	22,50	1,26	48,20	20,43



(a)

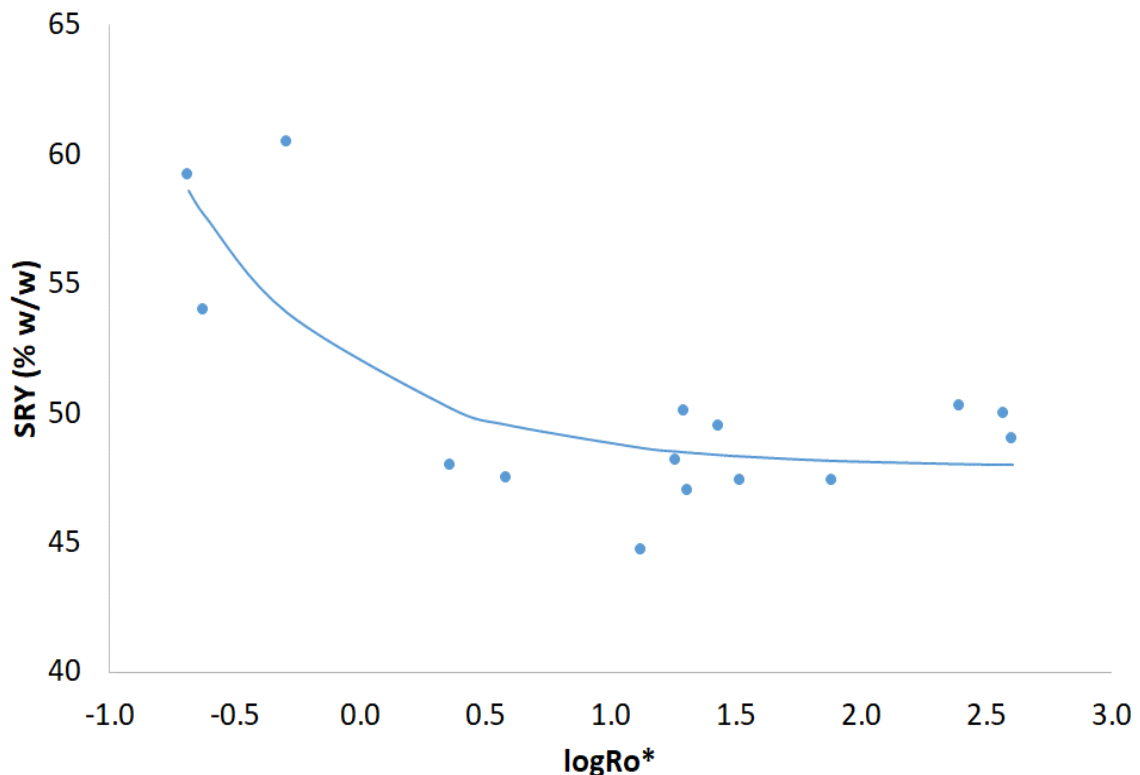


**Σχήμα 6.1** Τα προφίλ θερμοκρασίας (a) και πίεσης (b) της προεπεξεργασίας με ACWT σε σχέση με τον χρόνο (ισοθερμική περίοδος 40 λεπτά στους 160, 180 και 200 °C, αντίστοιχα)

Ο Demirbas [263] σε σχετική εργασία του αναφέρει ότι η HHV ενός λιγνοκυτταρινούχου καυσίμου εξαρτάται από τη λιγνίνη, τη κυτταρίνη και από το ποσοστό της ημικυτταρίνης. Διαπίστωσε επίσης ότι η ολοκυτταρίνη (holocellulose) είχε HHV που ήταν 18,60 MJ/kg, ενώ η λιγνίνη είχε HHV που ήταν από 23,26–25,58 MJ/kg. Κατά συνέπεια, ο HHV των λιγνοκυτταρινικών καυσίμων βελτιώνεται όταν η περιεκτικότητα σε λιγνίνη αυξάνεται. Οι αλλαγές στη στοιχειακή σύνθεση των λιγνοκυτταρινικών λόγω ACWT επηρεάζουν την HHV του στερεού υπολείμματος. Σύμφωνα με τους Semhaoui et al. [264] η διαλυτοποίηση των ημικυτταρινών εξαρτάται από τη σοβαρότητα της κατεργασίας (CSF) και γίνεται σημαντική για θετικές τιμές του CSF. Τα αποτελέσματα του CSF δείχνουν ότι η συγκέντρωση οξέος που οδήγησε σε αρνητικά επίπεδα τιμής του CSF ήταν ανεπαρκής για τη διαλυτοποίηση των ημικυτταρινών. Στην παρούσα εργασία, η συσχέτιση μεταξύ  $\log R_0^*$  και SRY % w/w (ξηρή βάση) βρέθηκε εφαρμόζοντας μια μη γραμμική παλινδρόμηση, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$SRY = 3.857 \exp(-1.480x) + 47.92 \quad (6.1)$$

όπου  $x = \log R_0^*$ , και το τυπικό σφάλμα της εκτίμησης (SEE) ήταν ίσο με 2,8885.



Σχήμα 6.2 SRY του επεξεργασμένου με ACWT υλικού με επίδραση από το CSF

Στο σχήμα 6.2, το ποσοστό SRY μειώνεται σημαντικά όταν αυξάνεται το CSF. Αυτή η μείωση καθίσταται αμελητέα για σχετικά υψηλές τιμές του  $\log R_0^*$ . Το SRY εμφανίζει υψηλότερες τιμές για  $\log R_0^*$ , περίπου 0,36, ενώ για πιο σοβαρές συνθήκες  $2,30 < \log R_0^* < 2,60$  έδωσε χαμηλότερες τιμές SRY. Η μείωση του SRY μπορεί να αποδοθεί στην ταχεία υδρόλυση των ημικυτταρίνων από το άχυρο κριθαριού, ενώ αυτή η μείωση περιορίζεται από την αντίσταση του κλάσματος λιγνίνης στην υδρόλυση και από την αργή υδρόλυση του κλάσματος κρυσταλλικής κυτταρίνης. Επιπλέον, ορισμένα από τα παραγόμενα διαλυτά προϊόντα αποδόμησης της ζάχαρης (φουρφουράλη και 5-υδροξυμεθυλο-φουρφουράλη) μπορεί να υποβαθμιστούν περαιτέρω σε αδιάλυτα υποπροϊόντα (χουμικές ουσίες κ.λπ.).

Στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζονται οι τιμές HHV και SRY, ενώ η σχέση μεταξύ της HHV και του  $\log R_0^*$  στη ACWT εξήχθη χρησιμοποιώντας μια πολυωνυμική συνάρτηση δευτέρου βαθμού που αποτυπώνεται στο Σχήμα 6.3.

Η επικρατέστερη εξίσωση μεταξύ πολλών άλλων ήταν η εξής:

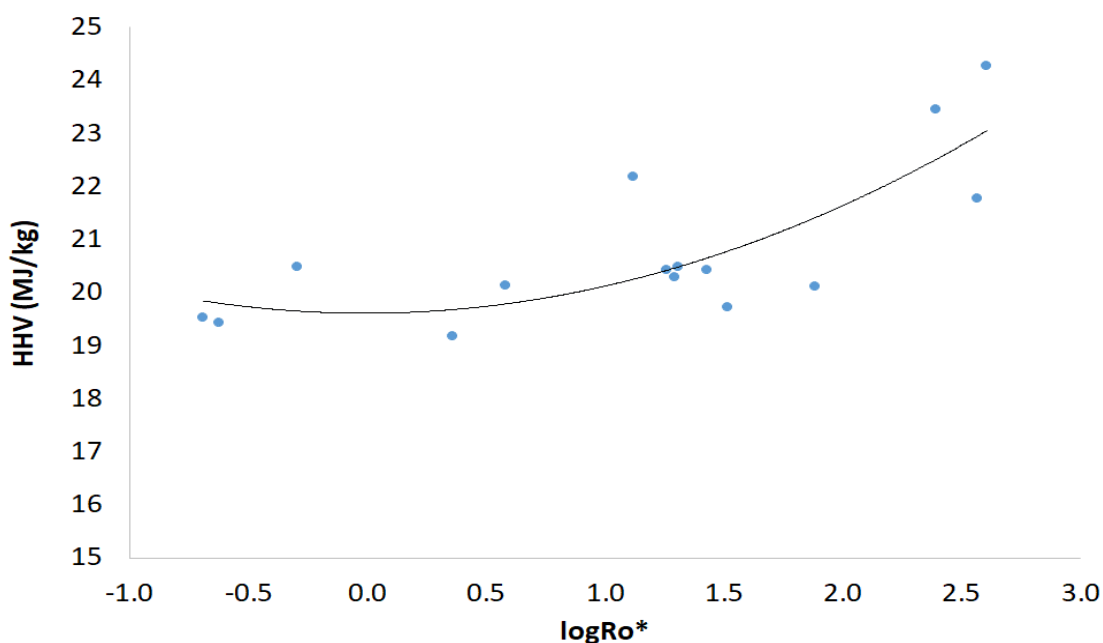
$$HHV = 0,5028x^2 + 0,0087x + 19,613 \quad (6.2)$$

όπου  $x = \log R_0^*$ .

Ο συντελεστής συσχέτισης ήταν  $R = 0,7891$  και ο SEE ήταν 5,097.

Η αύξηση της HHV μπορεί να εξηγηθεί από την αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα στο υλικό της ACWT, καθώς και από την μείωση του ποσοστού τέφρας. Επιπλέον, μπορεί να εξηγηθεί από την αύξηση του ποσοστού λιγνίνης και ότι το ποσοστό ημικυτταρίνης μειώνεται σε σχέση με το προεπεξεργασμένο άχυρο κριθαριού.

Ο Πίνακας 6.3 δείχνει τη συνολική περιεκτικότητα σε τέφρα από άχυρο κριθαριού με ACWT σε σύγκριση με το μη επεξεργασμένο. Μια μείωση της περιεκτικότητας σε τέφρα παρατηρήθηκε η οποία από 8,4 για το κατεργασμένο άχυρο μειώθηκε στο 5,5% κ.β. μετά την κατεργασία. Σε αυτό το σημείο, το CSF της ACWT ήταν  $\log R_0^* = 2,87$ . Ο Öhman et. al. [265] παρατήρησαν επίσης τη μείωση της περιεκτικότητας σε τέφρα στα κατάλοιπα της υδρόλυσης. Επιπλέον, ο Jenkins et. al. [266] βρήκε επίσης ότι η άνυδρη βιομάζα είχε μειωμένη τη συγκέντρωση της τέφρας. Η όξινη υδρόλυση διαταράσσει τη δομή της λιγνοκυτταρίνης.



**Σχήμα 6.3** HHV σε σχέση με CSF σε λογαριθμική μορφή

**Πίνακας 6.3** Προσεγγιστική (Proximate) και τελική (Ultimate) ανάλυση του πρωτότυπου και του ACWT (σε βελτιστοποιημένες συνθήκες με βάση το HHV) άχυρο κριθαριού

		<b>Original Barley Straw</b> (% wt. dry basis)	<b>ACWT Barley Straw at optimized conditions based on HHV</b> (% wt. dry basis)	<b>Methods</b>
<i>Proximate analysis</i>	Moisture	6.00	5.10	ISO 18134-1
	Volatile Matter	74.30	72.30	ISO 18123
	Ash	8.40	5.50	ISO 18122
	Fixed Carbon	17.30	22.20	by difference
<i>Ultimate analysis</i>	C	45.53	52.51	ISO 16948
	H	5.50	5.79	ISO 16948
	N	0.99	0.85	ISO 16948
	S	0.12	0.14	ISO 16994
	O	47.86	40.71	by difference



Ως αποτέλεσμα, τα μεταλλικά στοιχεία που ανιχνεύτηκαν στη βιομάζα, απελευθερώθηκαν στο υγρό επεξεργασίας. Επομένως, η μείωση της περιεκτικότητας σε τέφρα μπορεί να αποδοθεί στην διατάραξη της δομής των κυττάρων και στην υδάτινη επεξεργασία. Επομένως μια μείωση της συνολικής περιεκτικότητας σε τέφρα μπορεί να επιτευχθεί κατά την εφαρμογή όξινης υδρόλυσης πετυχαίνοντας τη διάλυση των μεταλλικών στοιχείων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας.

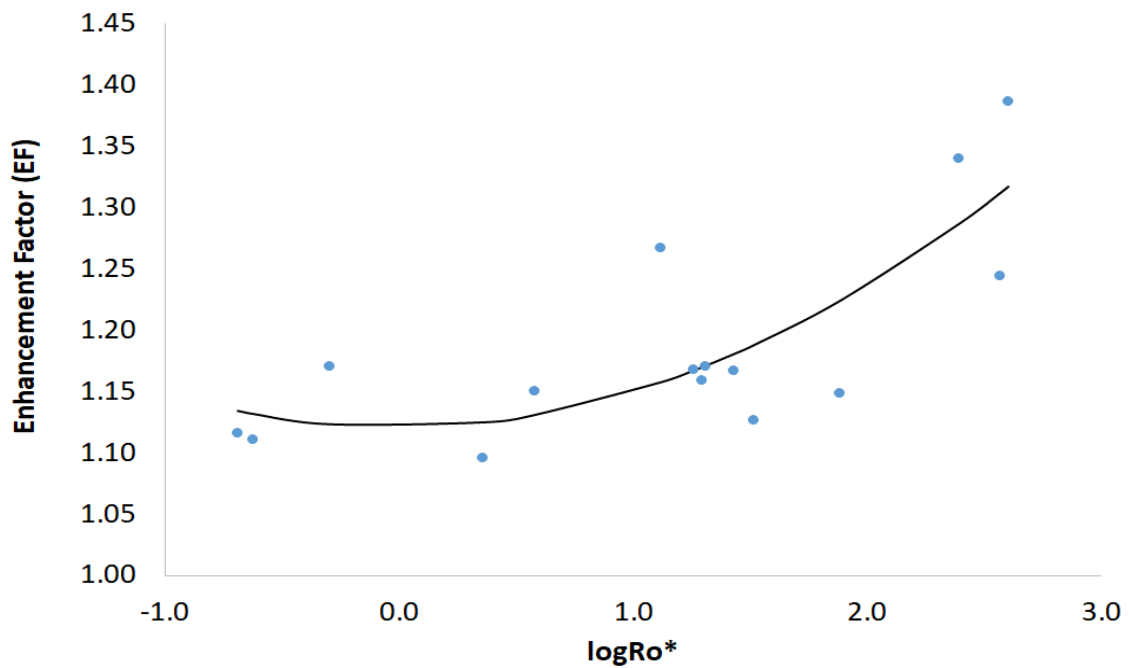
Στην παρούσα εργασία, η περιεκτικότητα σε θείο αυξήθηκε από 0,12% για το ακατέργαστο άχυρο κριθαριού σε 0,14% μετά από την προκατεργασία (βλ. Πίνακα 6.3). Η διαφορά που προέκυψε δεν είναι σημαντική, επομένως η όξινη υδρόλυση μπορεί να εφαρμοστεί σε λιγνοκυτταρίνη με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο, όπως είναι το άχυρο κριθαριού [266]. Ο παράγοντας ενίσχυσης (Enhancement Factor-EF) ορίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$EF = HHV_t / HHV_0 \quad (6.3)$$

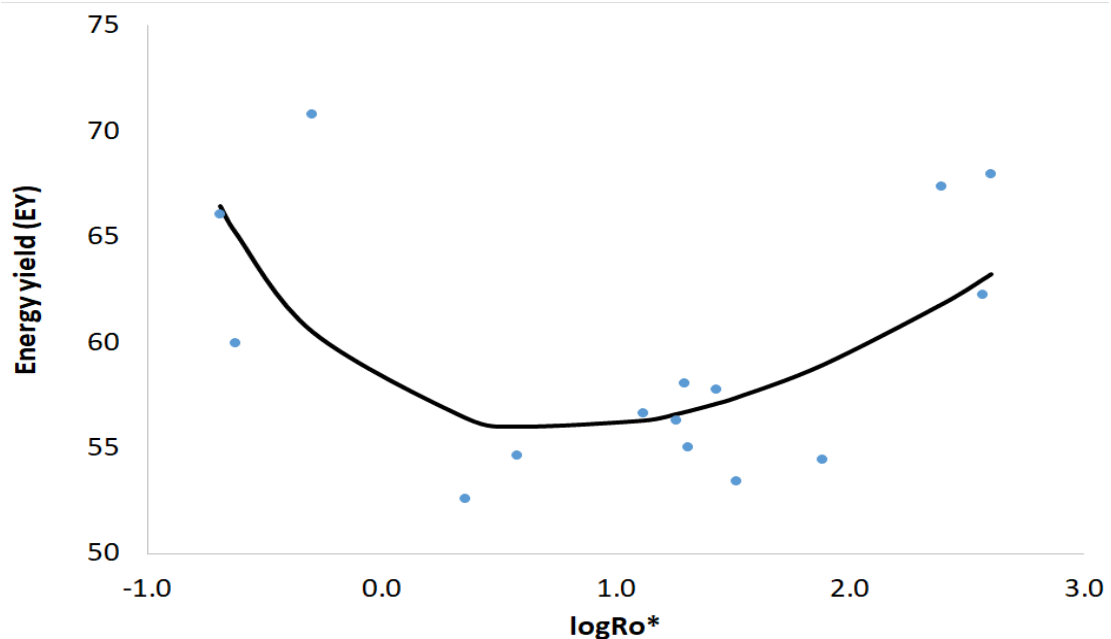
όπου  $HHV_t$  αντιπροσωπεύει την HHV για προκατεργασμένο άχυρο κριθαριού με ACWT και  $HHV_0$  την HHV για το ακατέργαστο άχυρο. Η ενεργειακή απόδοση (Energy Yield - EY) υπολογίζεται ως εξής:

$$EY = EF \cdot SRY \quad (6.4)$$

Στο σχήμα 6.4 παρουσιάζονται ο παράγοντας ενίσχυσης (EF) και η ενεργειακή απόδοση (EY) του προκατεργασμένου με ACWT άχυρου κριθαριού σε σχέση με τον CSF σε λογαριθμική μορφή. Εμφανίστηκαν οι καμπύλες που αντιπροσωπεύουν τις υπολογισμένες τιμές των EF και EY (δηλαδή, των θεωρητικών τιμών) από την εφαρμογή των Εξισώσεων (6.1) και (6.2) αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας τις ίδιες παραμέτρους όπως στο Σχήμα 6.4. Επιπλέον, στο Σχήμα 6.4a μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το EF αυξάνεται όταν το CSF αυξάνεται. Στο σχήμα 6.4b, το EY δείχνει βελτιωμένες τιμές είτε για χαμηλές τιμές CSF είτε για υψηλότερες τιμές CSF, αλλά όχι για μέτριες συνθήκες. Πρέπει να αναφερθεί ότι λαμβάνοντας υπόψη και τα σχήματα 6.3 και 6.4, έχουμε υψηλό HHV, EF και EY μόνο για υψηλές τιμές CSF, δηλαδή για σοβαρές συνθήκες. Η αύξηση του EF είναι αποτέλεσμα της αύξησης του HHV, όπως φαίνεται και από την Εξίσωση (6.3). Η αρχική μείωση του EY μπορεί να εξηγηθεί από τη σημαντική μείωση του SRY και την ασήμαντη αύξηση του EF για σχετικά χαμηλές τιμές του CSF. Από την άλλη πλευρά, η επακόλουθη αύξηση της EY μπορεί να εξηγηθεί από τη σημαντική αύξηση του EF σε σύγκριση με την αμελητέα μείωση SRY σε υψηλότερες τιμές του CSF.



(a)



(b)

**Σχήμα 6.4** Άχυρο κριθαριού με ACWT ( a ) παράγοντας ενίσχυσης (EF) και ( b ) απόδοση ενέργειας (EY) σε σχέση με CSF σε λογαριθμική μορφή

### 6.1.2 Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

Τα τελικά αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης του άχυρου κριθαριού παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3 .Ο σκοπός της στοιχειακής ανάλυσης ήταν κυρίως να προσδιοριστεί εάν εμφανίστηκε άνθρακας κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του άχυρου με την διαδικασία ACWT. Στο άχυρο κριθαριού που δεν έχει υποστεί κατεργασία, ο

άνθρακας και το οξυγόνο ήταν 45,53% και 47,86%, αντίστοιχα. Μετά την προκατεργασία με ACWT σε συνθήκες θερμοκρασίας 200 °C, συγκέντρωσης 0,0035 N SA και 25 λεπτά χρόνου αντίδρασης, η περιεκτικότητα σε άνθρακα αυξήθηκε σε 52,51% (βέλτιστες συνθήκες) και το οξυγόνο μειώθηκε στο 40,71%. Οι Zanzi et al. [267], Angles et al.[260] και Iroba et al. [268] κατέληξαν σε παρόμοια αποτελέσματα από την τελική ανάλυση της λιγνοκυτταρινούχου πρώτης ύλης της επεξεργασμένης με WT βιομάζας. Η περιεκτικότητα σε C κατά την διαδικασία με ατμό αυξάνεται ενώ η λιγνίνη συμπυκνώνεται και ανθρακοποιείται. Η συμπύκνωση της λιγνίνης προέκυψε από την απώλεια του H<sub>2</sub>O και τη μείωση του περιεχομένου O<sub>2</sub>. Αναφέρθηκαν επίσης απώλειες H<sub>2</sub> και O<sub>2</sub> λόγω του σχηματισμού του H<sub>2</sub>O, CO και CO<sub>2</sub>. Η παρατηρούμενη αυξημένη της περιεκτικότητας σε N<sub>2</sub> μειώθηκε λόγω της αυξανόμενης θερμοκρασίας και του χρόνου WT. Η αλλαγή στον περιεχόμενο C, H<sub>2</sub> και O<sub>2</sub> ήταν σημαντική. Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την υδρολυτική επεξεργασία γενικά παράγουν πτητικά και αέρια με χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα έως ότου εξατμιστούν, αυξάνοντας έτσι την ενεργειακή πυκνότητα του υπολείμματος του υλικού καθιστώντας το έτσι πιο πλούσιο. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την παρούσα τελική και προσεγγιστική ανάλυση συνάδουν με τα παραπάνω αποτελέσματα της βιβλιογραφίας, αποδεικνύοντας ότι η ανθρακοποίηση συμβαίνει σε υψηλότερες θερμοκρασίες και χρόνους σε συνδυασμό με την αποδόμηση της ολοκυτταρίνης και την καταστροφή του λιγνοκυτταρινούχου υλικού. Η αύξηση της HHV του προκατεργασμένου άχυρου σε σχέση με την αύξηση των τιμών του υδρογόνου, του άνθρακα και του θείου, καθώς και η μείωση του οξυγόνου, συμφωνούν με προηγούμενες μελέτες [263]. Στην παρούσα εργασία, υπολογίστηκαν οι HHV των δειγμάτων άχυρου κριθαριού που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με ACWT χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα σε C, H και N και παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3.

Σύμφωνα με τον Friedl et al. [269] χρησιμοποιήθηκε για αυτούς τους υπολογισμούς η εξίσωση:

$$HHV = 3.55C^2 - 232C - 2230H + 51.2C \cdot H + 131N + 20600 \quad (6.5)$$

Η HHV για το άχυρο κριθαριού που δεν είχε υποστεί προκατεργασία και για αυτό που είχε υποστεί προκατεργασία με ACWT, εκτιμήθηκε από την Εξίσωση (6.5), σε 18,1 και 21,0 MJ/kg, αντίστοιχα. Η πειραματικά μετρημένη HHV για το άχυρο κριθαριού που δεν είχε υποστεί κατεργασία ήταν 17,5 και 24,3 MJ/kg για το επεξεργασμένο με ACWT. Κατά συνέπεια, η εκτιμώμενη HHV ήταν πολύ κοντά στις πειραματικές μετρήσεις. Επιπλέον, το εκτιμώμενο EF ήταν 1,16, το οποίο δεν ήταν τόσο κοντά στο πειραματικό που ήταν 1,39.

### 6.1.3 Προσομοίωση με βάση RSM

Σε αυτήν την εργασία πραγματοποιήσαμε 15 πειραματικές δοκιμές, όπως απαιτεί το σχέδιο Box – Behnken. Τα αποτελέσματα προσαρμόστηκαν από ένα μοντέλο RSM χρησιμοποιώντας μια πολυωνυμική εξίσωση δεύτερης τάξης. Οι μεταβλητές του μοντέλου ήταν, A η θερμοκρασία, B ο χρόνος και C η συγκέντρωση SA. Στο προτεινόμενο πολυώνυμο εφαρμόστηκαν τα πειραματικά δεδομένα στη διεργασία με ACWT. Οι παράμετροι της εξίσωσης εκτιμήθηκαν με ανάλυση πολλαπλών γραμμικών παλινδρομήσεων. Το επίπεδο βεβαιότητας ήταν 99%. Επίσης βρέθηκαν και οι βέλτιστες συνθήκες για προκατεργασία του άχυρου κριθαριού με ACWT. Η πολυωνυμική εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε εδώ ήταν ως εξής:

$$HHV = 20.397 + 1.18A + 0.585B + 0.4138C + 0.2775AB - 0.38AC - 0.0575BC + 1.0967A^2 - 1.1008B^2 + 0.7367C^2 \quad (6.6)$$

Με την επίλυση αυτού του μοντέλου χρησιμοποιώντας μια μερική διαφορική εξίσωση (partial differential equation - PDE), αναπτύχθηκαν τρία τρισδιάστατα γραφήματα. Στον Πίνακα 6.4 καταγράφεται η επίδραση των τριών ανεξάρτητων μεταβλητών A, B και C στις μεταβλητές απόκρισης P, T και F, όπως παρουσιάζονται από την Ανάλυση Διακύμανσης ή Ανάλυση Διασποράς (ANOVA), η οποία είναι μια στατιστική μέθοδος πειραματικού σχεδιασμού στο RSM. Ο συντελεστής διακύμανσης ( $R^2$ ) ισούται με 0,9035 το οποίο δείχνει επαρκή προσαρμογή της εξίσωσης (6.5) στα πειραματικά δεδομένα. Οι Joglekar και May [270] έδειξαν ότι απαιτείται το  $R^2 > 0,80$  για να είναι αξιόπιστο ένα μοντέλο στηριγμένο στις παραμέτρους του. Το  $R^2$  του μοντέλου που παρουσιάζεται εδώ, έδειξε ότι αντιπροσωπεύει επαρκώς την ακριβή σχέση μεταξύ των προβλεπόμενων και παρατηρούμενων τιμών του με τις θεωρούμενες μεταβλητές. Όταν η  $R^2$  έχει τιμή 0,9035 τότε αυτό δείχνει ότι 90,3% της μεταβλητότητας εξηγείται από το μοντέλο και μόνο το 9,70% οφείλεται στην τύχη. Η ανάλυση παλινδρόμησης του μοντέλου έδειξε ότι η επίδραση της μεταβλητής θερμοκρασίας ήταν σημαντική, ενώ η μεταβλητή συγκέντρωσης χρόνου και SA δεν είχε επίδραση στη ACWT.

Η Ανάλυση Διακύμανσης ή Ανάλυση Διασποράς (ANOVA) του δείκτη απόδοσης, συμπεριλαμβανομένης της τιμής της πιθανότητας P-value, της τιμής της κατανομής F ή όπως αλλιώς καλείται F-στατιστική ή F-τιμή, καθώς και η τιμή της T-κατανομής, ή T-στατιστική ή T-τιμή, δείχνει ότι η υψηλή τιμή της F μας επιβεβαιώνει ότι το προτεινόμενο μοντέλο είναι έγκυρο και επιπλέον οι χαμηλές τιμές P δείχνουν ότι το μοντέλο είναι σημαντικό.

**Πίνακας 6.4** Συντελεστές RSM και τιμές P , T και F για το πολυωνυμικό μοντέλο

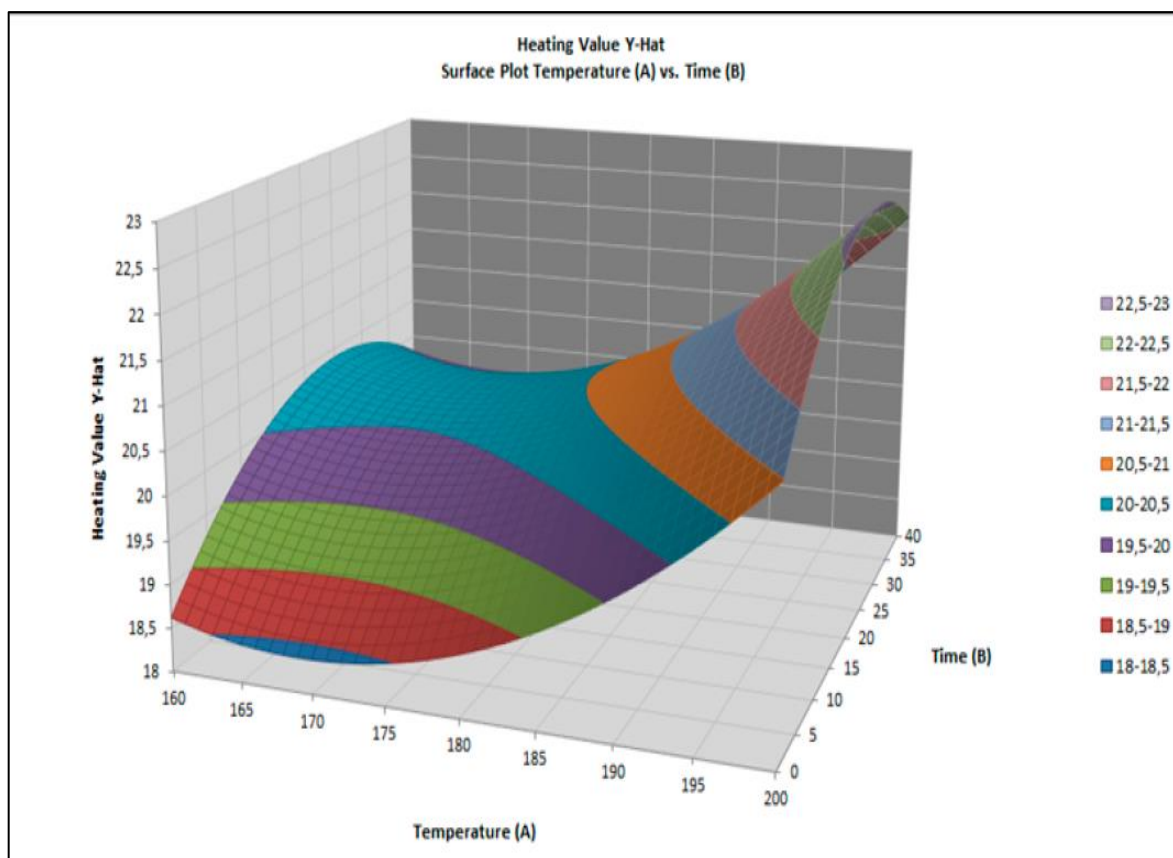
<b>Factor</b>	<b>Name</b>	<b>Coefficients</b>	<b>P</b>	<b>T</b>	<b>F</b>
Const	Constant	20.40	0.0000	45.76	-
A	Temperature	1.184	0.0075	4.336	18.81
B	Time	0.5850	0.0850*	2.143	4.593
C	SA concentration	0.4137	0.1900*	1.515	2.230
AB	-	0.2775	0.5044*	0.7189	0.5168
AC	-	-0.3800	0.3701*	-0.9844	0.9691
BC	-	-0.0575	0.8874*	-0.149	0.0222
AA	-	1.097	0.0413	2.729	7.450
BB	-	-1.101	0.0408	-2.739	7.507
CC	-	0.7366	0.1262*	1.833	3.361

Η αυξημένη τιμή της F στην αντίστοιχη θερμοκρασία, η οποία ήταν υψηλότερη σε σύγκριση με τις άλλες δύο μεταβλητές, σημαίνει ότι αυτή η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης έχει πολύ ισχυρή επίδραση στο πείραμα. Η κατάλληλη τιμή T (4.3368) δίνει την αναλογία σήματος προς θόρυβο και γενικά είναι επιθυμητό όταν η τιμή είναι μεγαλύτερη από 4 [271]. Ακόμα όταν το P γίνεται μικρότερο από 0,05, δείχνει επίσης τη σημασία των όρων του μοντέλου. Από την άλλη πλευρά, εάν οι τιμές αυτές είναι άνω του 0,10 τότε σημαίνει ότι αυτοί οι όροι δεν είναι σημαντικοί. Επιπλέον, το άθροισμα τετραγώνων (SS) ήταν ίσο με 27,90 όπως μας το έδωσε το RSM, οι βαθμοί ελευθερίας (DF) για την παλινδρόμηση ήταν 9 και 5 για το υπόλοιπο, επίσης ένα μέσο τετράγωνο (MS) με 3,100 για την παλινδρόμηση και

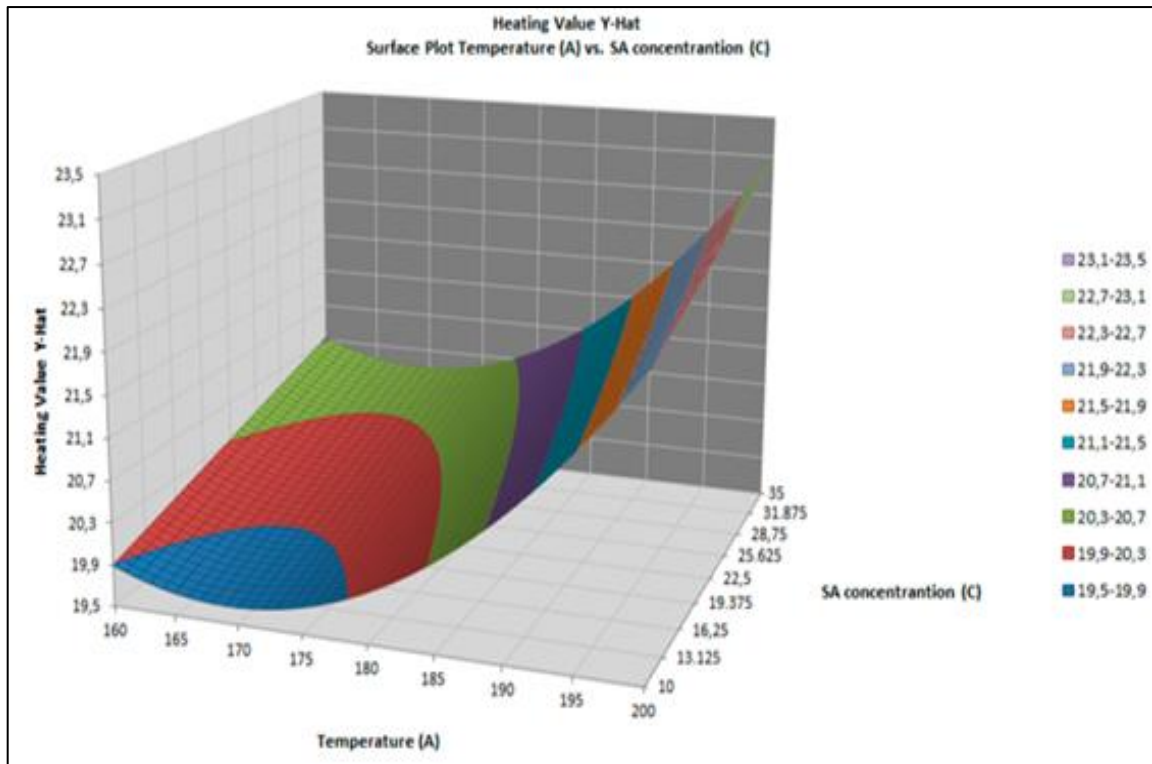
0,5960 για το υπόλοιπο και μια σημαντικότητα του F (SigF) ίση με 0,0421. Η ανάλυση ANOVA μας έδωσε τιμές εντός του εύρους των πειραματικών τιμών, επιβεβαιώνοντας έτσι ότι το μοντέλο RSM μπορεί να προσομοιώσει το HHV του άχυρου κριθαριού που έχει υποστεί επεξεργασία με ACWT.

Στο σχήμα 6.5, παρουσιάζονται τρία τρισδιάστατα γραφήματα απεικονίζουν τα αποτελέσματα RSM ως συνάρτηση των δύο ανεξάρτητων μεταβλητών, ενώ η τρίτη μεταβλητή θα παραμένει σταθερή. Οι συνθήκες με θερμοκρασία 180 °C, χρόνο αντίδρασης 20 λεπτά και συγκέντρωση SA 22,5 mM επιλέχθηκαν ως σταθερές τιμές καθώς ο συνδυασμός τους δίνει μια μέτρια τιμή της HHV.

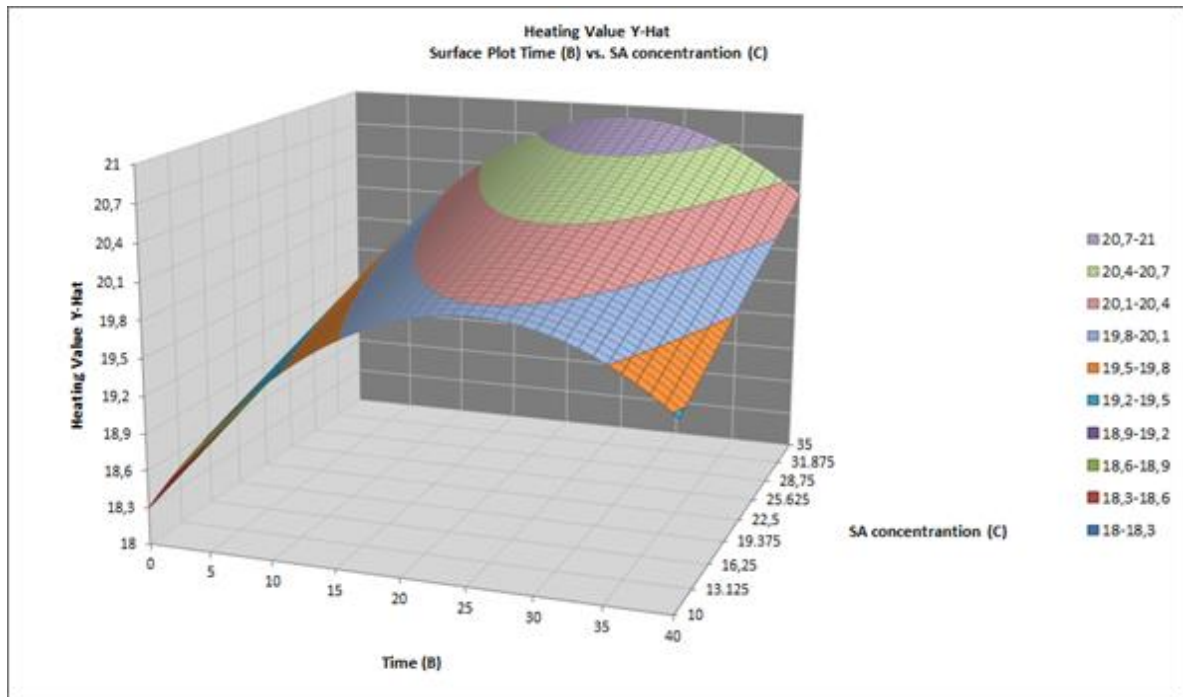
Οι σχέσεις μεταξύ του χρόνου και της θερμοκρασίας, της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης SA και του χρόνου και της συγκέντρωσης SA παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.5a – c, αντίστοιχα. Από τις απεικονίσεις αυτές φαίνεται ότι δεν υπήρχε σημαντική επίδραση του συνδυασμού των μεταβλητών ξεχωριστά, δηλαδή του χρόνου αντίδρασης και της συγκέντρωσης του θεικού οξέος στην τιμή απόκρισης.



(a)



(b)



(c)

Σχήμα 6.5 HHV έναντι θερμοκρασίας-χρόνου ( a ), θερμοκρασίας-SA συγκέντρωσης ( b ) και χρόνου - συγκέντρωσης SA ( c )

#### 6.1.4 Βελτιστοποίηση

Οι βέλτιστες συνθήκες κατά την επεξεργασία του άχρου κριθαριού με ACWT καθορίστηκαν χρησιμοποιώντας το εμπορικό λογισμικό Quantum XL. Τα ευρήματα ήταν συγκρίσιμα με αυτά της μεθοδολογίας CSF. Η υψηλότερη τιμή της HHV επιτεύχθηκε πειραματικά στο αναμενόμενο από το καθορισμένο σημείο του λογισμικού Quantum XL και αυτό επιτυγχάνεται σε σχετικά σοβαρές συνθήκες προεπεξεργασίας (200 °C, 20 λεπτά και για συγκέντρωση 35 mol/m<sup>3</sup> SA) (Πίνακας 6.5). Υπό αυτές τις βέλτιστες συνθήκες, εκτιμήθηκαν ο  $\log R_0^* = 2,87$  και το  $SRY = 38\%$ . Το πειραματικό αποτέλεσμα συμφώνησε με την βέλτιστη τιμή που προβλέπεται από το μοντέλο RSM δίνοντας την τιμή της  $HHV=25,5$  MJ /kg.

**Πίνακας 6.5** Βέλτιστες συνθήκες (Set Point) για μέγιστη τιμή της HHV, όπως προβλέπεται από το πολυωνυμικό μοντέλο RSM

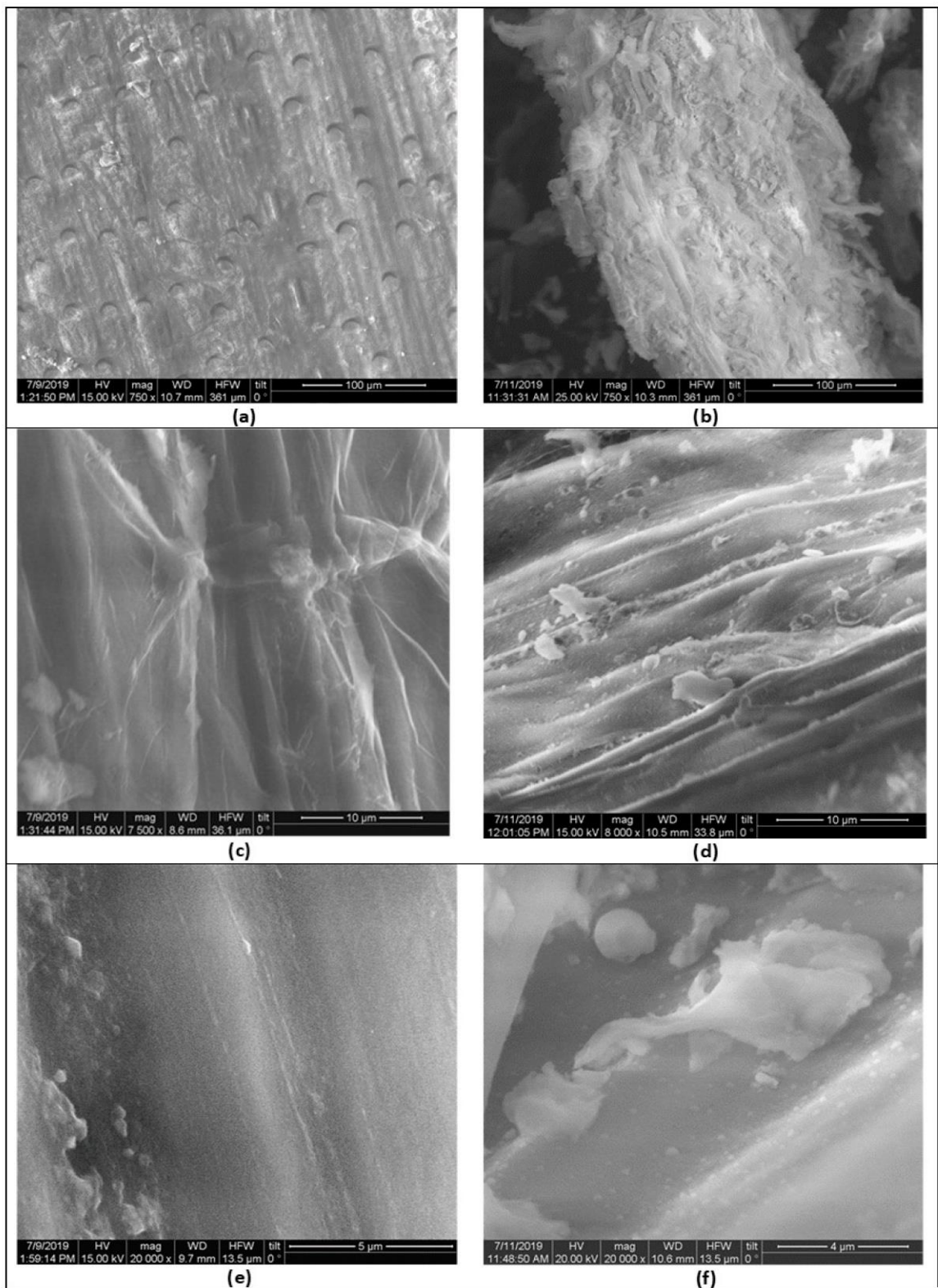
Name	Factor	Range		Set point
		Low	High	
Temperature	A	160	200	200
Time	B	0	40	25
SA concentration	C	10	35	35

Και οι δύο προσεγγίσεις προσομοίωσης (μεθοδολογία CSF και RSM) παρείχαν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με το CSF και ακριβείς πειραματικές παραμέτρους για τη βελτιστοποίηση της HHV του άχρου κριθαριού που έχει υποστεί επεξεργασία με ACWT.

#### 6.1.5 Αποτελέσματα Scanning electron microscopy (SEM)

Η επιφάνεια του στερεού υπολείμματος του άχρου κριθαριού που δεν έχει υποστεί επεξεργασία (Σχήμα 6.6a, c, e) και η επιφάνεια του στερεού υπολείμματος του άχρου κριθαριού που έχει υποστεί επεξεργασία με ACWT μελετήθηκαν με SEM (σχήμα 6.6b, d, f), προκειμένου να παρατηρηθούν οι φυσικές αλλαγές στη δομή του άχρου κριθαριού. Παρατηρήθηκε ότι μία πορώδης δομή της επιφάνειας του στερεού υπολείμματος δημιουργείται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας με ACWT λόγω της παραγωγής πτητικών ουσιών. Καθώς η διαδικασία συνεχιζόταν, οι πόροι και οι ρωγμές εμφανίζονταν πιο έντονα





**Σχήμα 6.6** Αποτελέσματα SEM του αρχικού άχυρου κριθαριού σε μεγέθυνση ( a ) × 750, ( c ) × 7500 και ( e ) × 20.000 και υλικό επεξεργασμένο με ACWT σε μεγέθυνση ( b ) × 750, ( d ) × 7500 και ( f ) × 20.000

στην επιφάνεια του στερεού υπολείμματος. Η πορώδης δομή και οι ρωγμές του στερεού υπολείμματος φαίνονται με σαφήνεια στις εικόνες του SEM. Όταν η θερμοκρασία αυξάνεται στους 200 °C, η διαδικασία της υδρόλυσης μπαίνει στη δεύτερη φάση και απελευθερώνονται σταδιακά περισσότερα οργανικά υλικά. Αποτέλεσμα αυτού είναι η μεγάλη απώλεια μάζας και ο σχηματισμός των κυριότερων προϊόντων της υδρόλυσης. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, οι πτητικές ουσίες εξατμίζονται σταδιακά, δημιουργώντας έτσι πόρους και μετατρέποντας την επιφάνεια του στερεού υπολείμματος σε κοίλη. Η επιφάνεια του άχυρου βρέθηκε να έχει στην υψηλότερη θερμοκρασία υδρόλυσης πιο ακανόνιστες πορώδεις δομές και επίσης παρατηρούνται αλλαγές στη μορφολογία της επιφάνειας (Σχήμα 6.6b, d, f). Αυτά τα στοιχεία δείχνουν ότι η δομή του βιοκαυσίμου που έχει υποστεί ACWT υποβαθμίζεται ή καίγεται λόγω της υψηλής θερμοκρασίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό στερεών καταλοίπων με μια ακανόνιστη δομή, καταστρέφοντας έτσι την ομοιομορφία του. Το στερεό υπόλειμμα, που δημιουργήθηκε από υψηλή θερμοκρασία, είναι πιο εύθραυστο σε σύγκριση με το άχυρο που δεν έχει υποστεί επεξεργασία και δεν αντέχει σε πίεση λόγω της εύθραυστης δομής του.

## 6.2 Ξηρή φρύξη

### 6.2.1 Άχυρο κριθαριού

Τα κινητικά μοντέλα της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης (HHV) που αφορούν το άχυρο κριθαριού που δεν έχει υποστεί προκατεργασία με φρύξη μελετήθηκαν εκτενώς χρησιμοποιώντας το ISO 1716: 2018 [272]. Για το σκοπό αυτό, η εξίσωση καύσης που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της HHV είναι η παρακάτω:

$$HHV = (t W - e_1 - e_2 - e_3) / m \quad (6.7)$$

Όπου η HHV υπολογίζεται από την καύση, «m» αντιπροσωπεύει τη μάζα του δείγματος σε γραμμάρια,  $e_1$  αναφέρεται σε έναν διορθωτικό συντελεστή σχετικά με τη θερμότητα που προκύπτει από τον σχηματισμό νιτρικού οξέος,  $e_2$  είναι ένας διορθωτικός συντελεστής σχετικά με τη θερμότητα που προκύπτει από τον σχηματισμό θειικού οξέος και  $e_3$  είναι ένας συντελεστής διόρθωσης θερμίδων ή θερμότητας που προκύπτει από την καύση του σύρματος ανάφλεξης. Για τη συγκεκριμένη περίπτωση μας, τόσο ο  $e_1$  όσο και ο  $e_2$  λαμβάνονται ίσοι με μηδέν αφού δεν χρησιμοποιήθηκε ούτε νιτρικό οξύ ούτε θειικό οξύ. Επιπλέον, το W είναι η ενέργεια του ισοδύναμου του θερμιδόμετρου, το οποίο προσδιορίζεται σύμφωνα με την τυποποίηση και τέλος το t είναι η καθαρή διορθωμένη αύξηση θερμοκρασίας, μετά από περαιτέρω ανάλυση των παραπάνω μεταβλητών.

Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι ακόλουθες:

$$t = t_c - t_a - r_1 (b - a) - r_2 (c - b) \quad (6.8)$$

$$e_3 = 2.3 c_3 \quad (6.9)$$

$$W = 10,104 J/^{\circ} C \quad (6.10)$$

Όπου  $a$  είναι ο χρόνος που γίνεται η έναρξη πυροδότησης της καύσης,  $b$  είναι η στιγμή που η θερμοκρασία φτάνει το 60% της συνολικής αύξησης και  $c$  είναι ο χρόνος στην αρχή της περιόδου κατά την οποία ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας είναι σταθερός. Στη συνέχεια, το  $t_a$  είναι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στον χρόνο έναρξης θέρμανσης και  $t_c$  είναι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο χρόνο  $c$ , το  $r_1$  είναι ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της πεντάλεπτης περιόδου αναμονής πριν την έναρξη της θέρμανσης και  $r_2$  είναι ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της πεντάλεπτης περιόδου μετά το χρόνο  $c$ . Αν η θερμοκρασία μειώνεται αντί να αυξάνεται μετά τη χρονική στιγμή  $c$ , η παράμετρος  $r$  είναι αρνητική και η ποσότητα  $-r(c-b)$  γίνεται θετική και θα πρέπει να προστεθεί όταν υπολογίζεται η διόρθωση της αύξησης θερμοκρασίας. Τέλος,  $e_3$  είναι η διόρθωση των θερμίδων θέρμανσης (calories) της καύσης του σύρματος. Ισούται με  $2,7 * C_3$ , όταν χρησιμοποιείται Part 45C10 σύρμα νικελ-χρωμίου και  $2,7 * C_3$  όταν χρησιμοποιείται No.34B & S σύρμα σιδήρου. Στο πείραμά μας χρησιμοποιείται Part 45C10 σύρμα νικελ-χρωμίου, όπου  $c_3$  είναι το μήκος του σύρματος ανάφλεξης που καταναλώθηκε κατά την καύση. Χρησιμοποιήθηκε ο Severity Factor για να ενσωματωθούν τα αποτελέσματα των χρόνων αντίδρασης και της θερμοκρασίας και να αποδοθούν σε μία μεταβλητή κατά τη διάρκεια της προκατεργασίας με φρύξη.

Σε αυτό το πλαίσιο, ο «συντελεστής συνδυασμένης σοβαρότητας» για ισοθερμικές αντιδράσεις βασίστηκε στον παράγοντα «P», που παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 1965 από τους Brasch and Free [230], για την προ-υδρόλυση της ακτινωτής πεύκης (*pinus radiata*) σε πολτοποίηση Kraft, και στη συνέχεια το 1987 (με την ονομασία «τεταγμένη αντίδρασης») εφαρμόστηκε από τους Overend και Chornet [213] στην περίπτωση κλασμάτωσης των λιγνοκυτταρινικών με προεπεξεργασίες με ατμό (όπως υγρή φρύξη). Ο παράγοντας «P» έχει μονάδες χρόνου και εκφράζεται ως εξής:

$$(P' \text{ συντελεστής}) = [\exp (T - 100) / 14,75] \cdot t \quad (6.11)$$

όπου  $t$  είναι ο χρόνος αντίδρασης σε min και  $T$  είναι η θερμοκρασία αντίδρασης σε βαθμούς Κελσίου. Επιπλέον, στην περίπτωση της φρύξης για υψηλής ενεργειακής πυκνότητας στερεό καύσιμο των ταχέως αναπτυσσόμενων ειδών δέντρων, έχει χρησιμοποιηθεί ο ακόλουθος Severity Factor [231] :

$$SF = \log \left[ t \cdot e^{\frac{T_h - T_R}{14.75}} \right] \quad (6.12)$$

όπου  $t$  είναι ο χρόνος αντίδρασης της αντίδρασης σε min,  $T_h$  η θερμοκρασία αντίδρασης και  $T_R$  η θερμοκρασία αναφοράς και οι δύο σε βαθμούς Κελσίου. Εκτός από τα παραπάνω, επίσης ένας συνδυασμένος συντελεστής σοβαρότητας είχε εισαχθεί για μη ισοθερμικές συνθήκες αντίδρασης για την περίπτωση της αυτο-υδρόλυσης σε αυτόκλειστο για άχυρο σίτου [227] :

$$R_0^* = 10^{-pH} \cdot \int_0^t e^{\frac{T_\theta - 100}{14.75}} dt \quad (6.13)$$

όπου  $T_\theta$  είναι η θερμοκρασία αντίδρασης σε βαθμούς Κελσίου. Σε αυτό το σημείο, πρέπει να σημειωθεί ότι σε αυτή τη μελέτη, επειδή οι κύριες μεταβλητές που χρησιμοποιούνται είναι ο χρόνος και θερμοκρασία, το pH αφαιρέθηκε από την εξίσωση και εφαρμόστηκε ο απλοποιημένος Severity Factor, που χρησιμοποιείται για μη ισοθερμικές συνθήκες αντίδρασης ο οποίος δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$R_0 = \int_0^t e^{\frac{T_\theta - 100}{14.75}} dt \quad (6.14)$$

Ένας παρόμοιος Severity Factor χρησιμοποιήθηκε και από τον Aguado et al. [232] για γρήγη φρύξη στα κλαδέματα της αμυγδαλιάς. Από την άλλη πλευρά, ένας δείκτης σοβαρότητας χρησιμοποιήθηκε από τους Zhang et al. [233] για φρύξη των αλεσμένων κόκκων καφέ και των υπολειμμάτων των μικροφυκών.

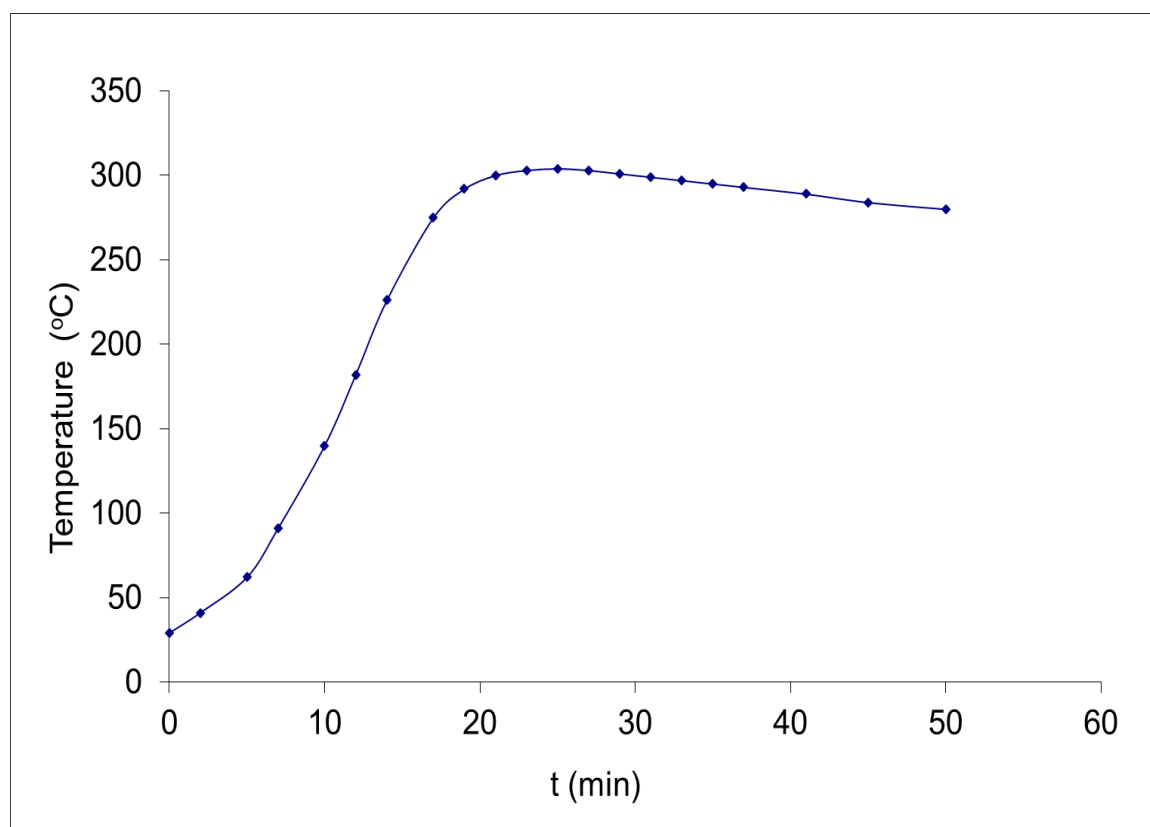
Αρκετές μέθοδοι αναφοράς σοβαρότητας της φρύξης αναφέρθηκαν από τους Campbell et al. [234], ενώ η απόδοση της ξηρής μάζας προτάθηκε ως δείκτης σοβαρότητας, υποθέτοντας ότι ήταν ο πιο αξιόπιστος μοναδικός δείκτης σοβαρότητας για εργασία εργαστηριακής και μικράς κλίμακας. Κατά συνέπεια, στην παρούσα εργασία, οι τιμές του Severity Factor εξήχθησαν σύμφωνα με την Εξίσωση (6.14) και για καθένα από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν παρέχονται στον Πίνακα 6.6. Επομένως, χρησιμοποιείται η σταδιακή μείωση της μάζας του δείγματος δοκιμής από το χρόνο έναρξης ( $m_0$ ) έως το τέλος του κάθε πειράματος ( $m_i$ ), με την παράμετρο της απόδοσης στερεών υπολειμμάτων να δείχνει το ποσοστό της απώλειας μάζας σε σχέση με το χρόνο της φρύξης.

**Πίνακας 6.6** Παρουσίαση του χρόνου, του severity factor ( $R_0$ ) και του  $\log R_0$  για το σχεδιασμό των πειραμάτων για την φρύξη του άχυρου κριθαριού

Count	t (min)	$R_0$	$\log R_0$
1	15	36010	4.56
2	17.5	332910	5.52
3	20	1724755	6.24
4	22.5	5098025	6.71
5	25	8922535	6.95
6	27.5	8949697	6.95
7	30	13005480	7.11
8	32.5	10659469	7.03
9	35	15435573	7.19
10	37.5	16313425	7.21
11	40	16032904	7.21
12	42.5	22099405	7.34
13	45	18959522	7.28
14	47.5	19904975	7.30
15	50	16903655	7.23

Σε αυτό το πλαίσιο, το διάγραμμα του Σχήματος 6.7 απεικονίζει το προφίλ θερμοκρασίας και πώς είναι επηρεασμένο το τελευταίο κατά τα χρονικά στάδια που περιεγράφηκαν νωρίτερα. Ένα παράδειγμα του προφίλ θερμοκρασίας σε διαφορετικούς χρόνους του μονωμένου – φούρνου (muffle furnace) κατά τη διάρκεια της φρύξης στους 300 °C παρουσιάζεται σε αυτό το σχήμα. Ο χρόνος προθέρμανσης στην περίπτωση των 300 °C ήταν περίπου 25 λεπτά, η αρχική θερμοκρασία στον φούρνο ήταν περίπου 30 °C, δηλαδή ο

φούρνος ήταν κρύος (όχι προθερμασμένος). Παρόμοιες μετρήσεις θερμοκρασίας έγιναν για κάθε ένα χρόνο φρύξης στο φούρνο.



**Σχήμα 6.7** Πειραματικό προφίλ θερμοκρασίας για ένα τυπικό πείραμα αντίδρασης άχυρου κριθαριού

Επιπλέον, το Σχήμα 6.8 που ακολουθεί απεικονίζει το ποσοστό της απώλειας μάζας επί του ποσοστού απόδοσης των στερεών υπολειμμάτων κατά τη διαδικασία της φρύξης σε σχέση με την επίδραση του χρόνου (Σχήμα 6.8a), του Severity Factor (Σχήμα 6.8b), και του λογάριθμου του παράγοντα σοβαρότητας (Σχήμα 6.8c). Το τελευταίο δείχνει ταχεία μείωση για μικρές τιμές Severity Factor που σταδιακά σχεδόν σταθεροποιείται για υψηλότερες τιμές Severity Factor. Αυξημένη απώλεια μάζας συμβαίνει επίσης όταν η θερμοκρασία της φρύξης αυξάνεται λόγω της αφαίρεσης της υγρασίας με αποτέλεσμα τη διάσπαση της ημικυτταρίνης και τη δημιουργία  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  και άλλων υδρογονανθράκων.

Τέλος, οι ακόλουθες εξισώσεις περιγράφουν την εκθετική σχέση μεταξύ της απόδοσης ( $y$ ) και του χρόνου ( $t$ ) ή του Severity Factor ( $R_0$  ή  $\log R_0$ ), συμπεριλαμβανομένων των παραμέτρων που δίνονται στον Πίνακα 6.7 στην εξίσωση:

$$\text{Μοντέλο A1: } y = y_e + (y_0 - y_e) \exp(-kt) \quad (6.15)$$

όπου  $y_e$  είναι η τιμή για το  $y$  σε άπειρο χρόνο, το  $y_0$  είναι η τιμή για το  $y$  σε μηδενικό χρόνο και το  $k$  είναι το ψευδο-κινητική σταθερά πρώτης τάξης.

$$\text{Μοντέλο A2: } y = y_e + (y_0 - y_e) \exp(-kR_0) \quad (6.16)$$

Πρέπει να αναφερθεί ότι το μοντέλο A3 περιγράφεται με την ίδια εξίσωση (6.16) με το μοντέλο A2, αλλά οι παράμετροι του υπολογίστηκαν χωρίς να ληφθεί υπόψη για το  $y$  η πειραματική τιμή σε μηδενικό χρόνο. Η εκτίμηση του τυπικού σφάλματος (SEE) για αυτά τα μοντέλα δέντρων παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.7, δείχνοντας ότι η καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα ήταν για το Μοντέλο A3.

**Πίνακας 6.7** Οι παράμετροι και η εκτίμηση τυπικού σφάλματος (SEE) των τριών μοντέλων για την απόδοση στερεού υπολείμματος (% w / w) κατά τη φρύξη άχυρου κριθαριού

	model A1	model A2	model A3
$y_0$	101.10	80.23	70.58
$k$	0.0450	$1.739 \cdot 10^{-7}$	$7.778 \cdot 10^{-8}$
$y_e$	36.76	45.32	38.35
SEE	3.637	7.183	2.596

Η εφαρμογή αυτών των τριών μοντέλων απεικονίζεται στο σχήμα 6.8a, b και c για τα μοντέλα A1, A2 και A3, αντίστοιχα. Επιπλέον, το Σχήμα 6.9 δείχνει την Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη (HHV) του άχυρου κριθαριού με καύση σε σχέση με τον χρόνο αντίδρασης της φρύξης (Σχήμα 6.9a) με το Severity Factor (Σχήμα 6.9b) και με το λογάριθμο του Severity Factor (Σχήμα 6.9c). Για τον σκοπό αυτό, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα που εξήχθησαν, ο βέλτιστος χρόνος που δίνει τη μέγιστη απόδοση (HHV = 21,3 MJ/kg) ήταν τα 47,5 λεπτά, όπου το HHV αυξάνεται κατά 21,7%. Από την άλλη πλευρά, η Ανωτέρα θερμογόνο Δύναμη για το άχυρο κριθαριού που δεν υποβλήθηκε σε επεξεργασία μετρήθηκε συνολικά τρεις φορές με τη μέση τιμή να είναι 17,5 MJ / kg και την τυπική απόκλιση 0,17 (1,0%). Επομένως υπάρχει αύξηση της HHV σε εντατικές συνθήκες. Σε τελική ανάλυση, οι ακόλουθες εξισώσεις περιγράφουν τη σχέση μεταξύ της HHV και του

χρόνου (t) ή του Severity Factor ( $R_0$  ή  $\log R_0$ ) με τις παραμέτρους εξίσωσης που δίνονται στον Πίνακα 6.8 :

$$\text{Μοντέλο B1: } HHV = HHV_e - [(HHV_e - HHV_0)^{-1} + k_1 t]^{-1} \quad (6.17)$$

όπου  $HHV_e$  είναι η τιμή για  $HHV$  σε άπειρο χρόνο,  $HHV_0$  είναι η τιμή για  $HHV$  σε μηδενικό χρόνο και το  $k_1$  είναι η ψευδο-κινητική σταθερά δεύτερης τάξης.:

$$\text{Μοντέλο B2: } HHV = HHV_e - [(HHV_e - HHV_0)^{-1} + k_1 R_0]^{-1} \quad (6.18)$$

Πρέπει να αναφερθεί ότι το μοντέλο B3 περιγράφεται από την ίδια εξ. (6.18), όπως το μοντέλο B2, αλλά οι παράμετροί του εκτιμήθηκαν χωρίς να ληφθεί υπόψη η πειραματική τιμή για τη  $HHV$  σε χρόνο μηδέν.

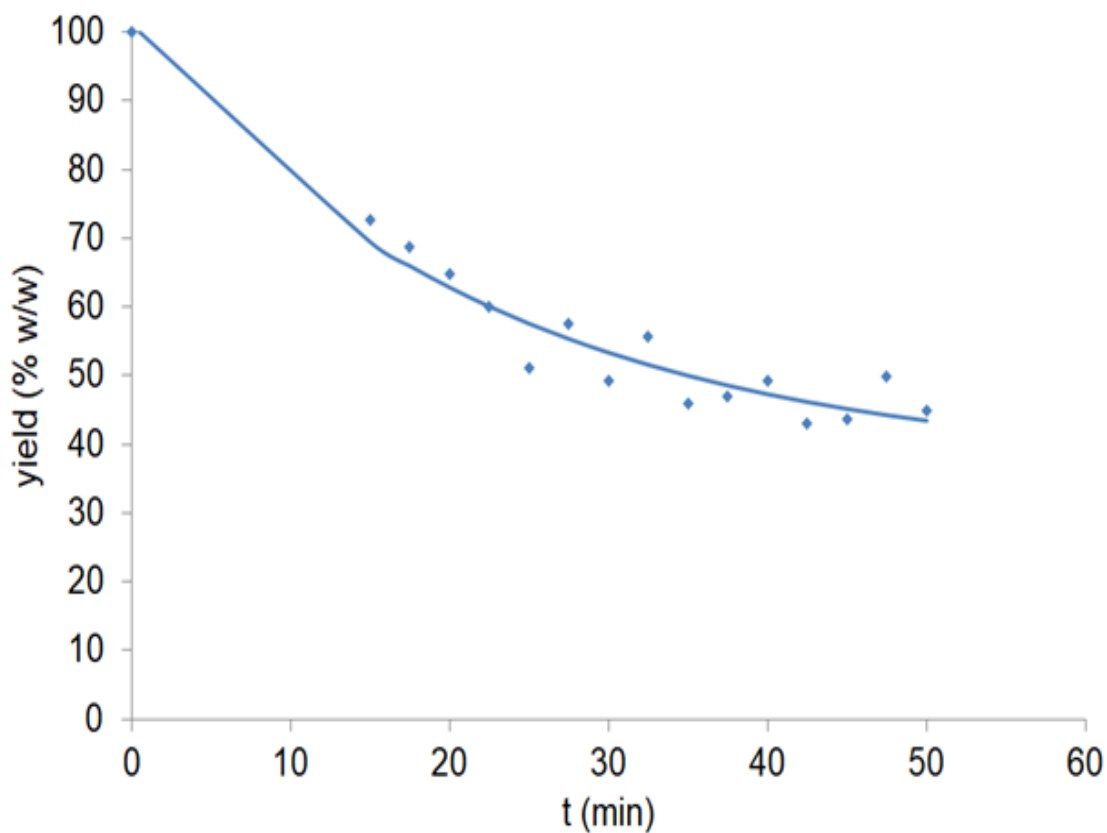
Στο σχήμα 6.11, παρουσιάζεται ο παράγοντας ενίσχυσης του άχυρου κριθαριού (EF) και η απόδοση ενέργειας (EY) έναντι του ποσοστού απώλειας μάζας. Ο παράγοντας ενίσχυσης (EF) δίνεται από

$$(EF) = HHV_t / HHV_u \quad (6.19)$$

όπου  $HHV_t$  είναι το  $HHV$  για άχυρο και  $HHV_u$  είναι το  $HHV$  για άχυρο χωρίς κατεργασία.

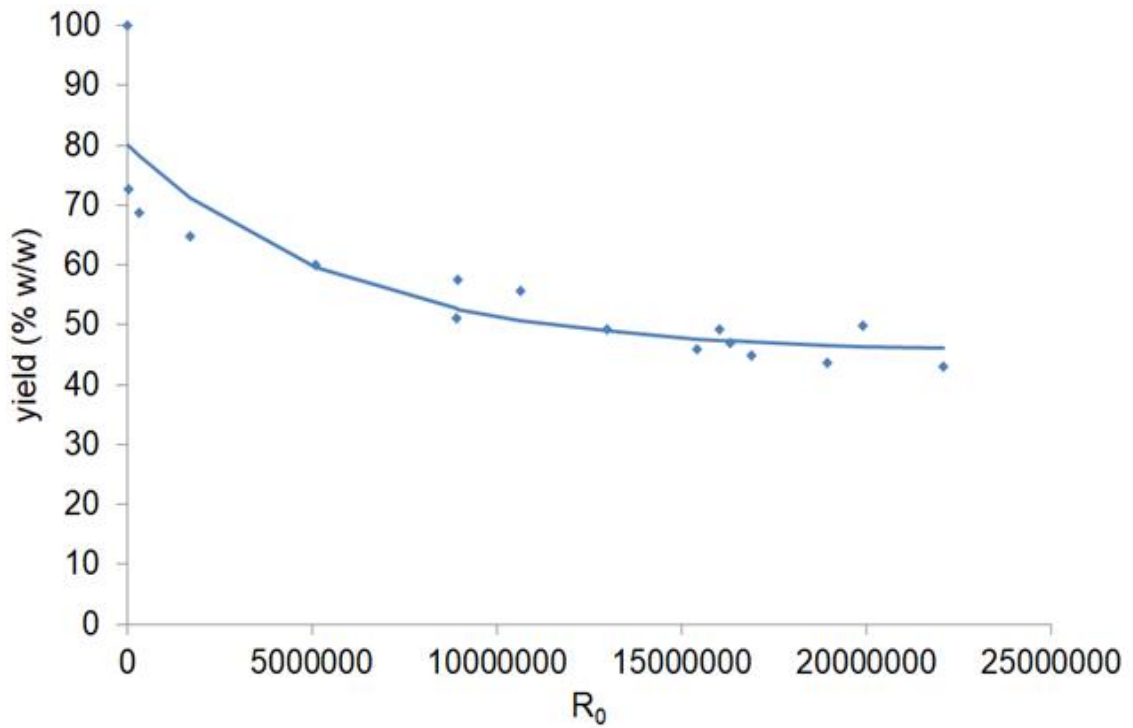
Η ενεργειακή απόδοση (EY) δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$(EY) = (EF) \cdot y \quad (6.20)$$

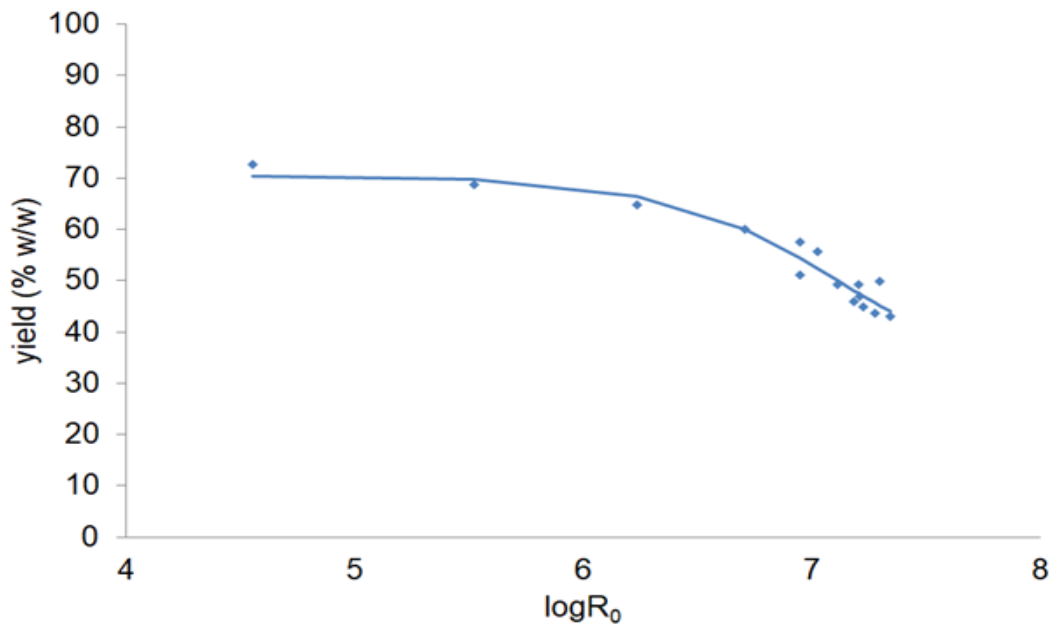


(a)



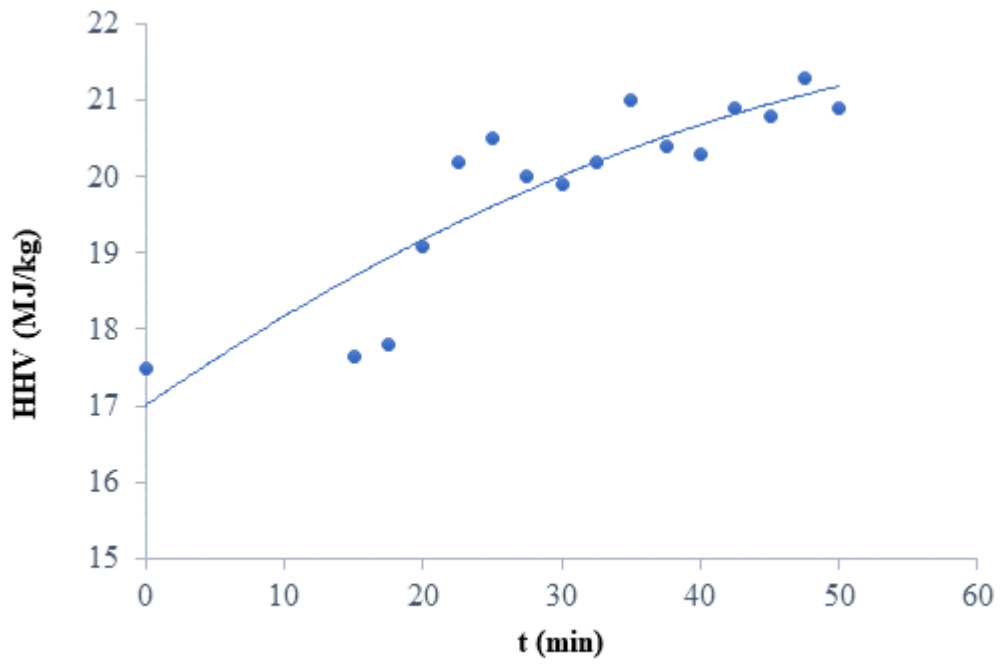


(b)

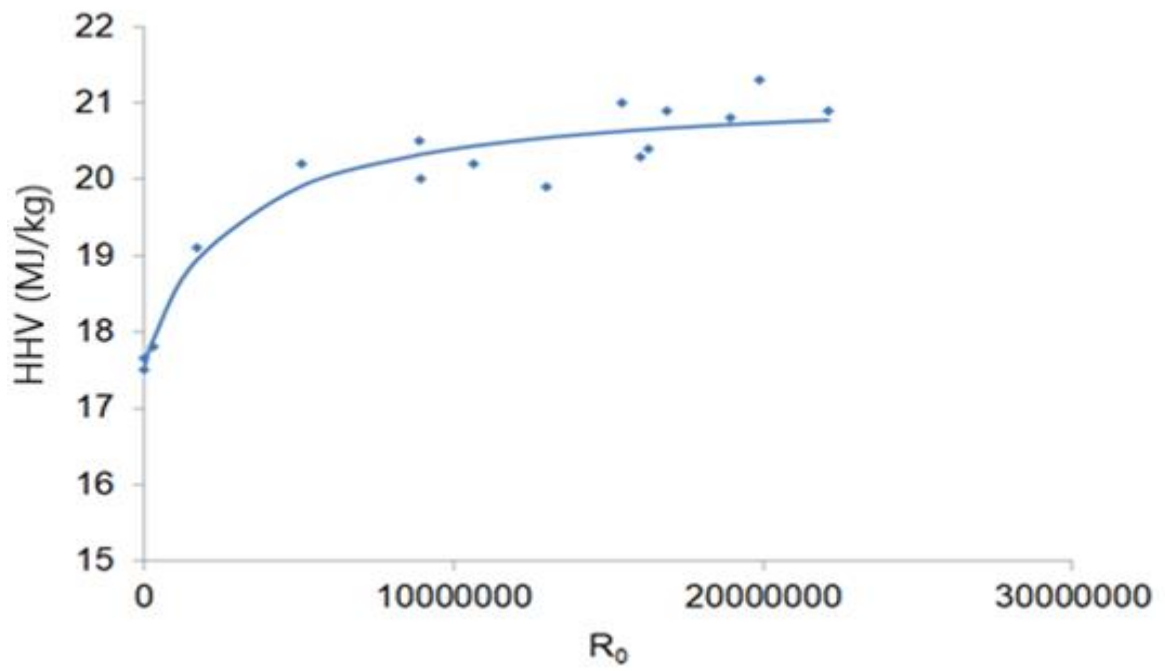


(c)

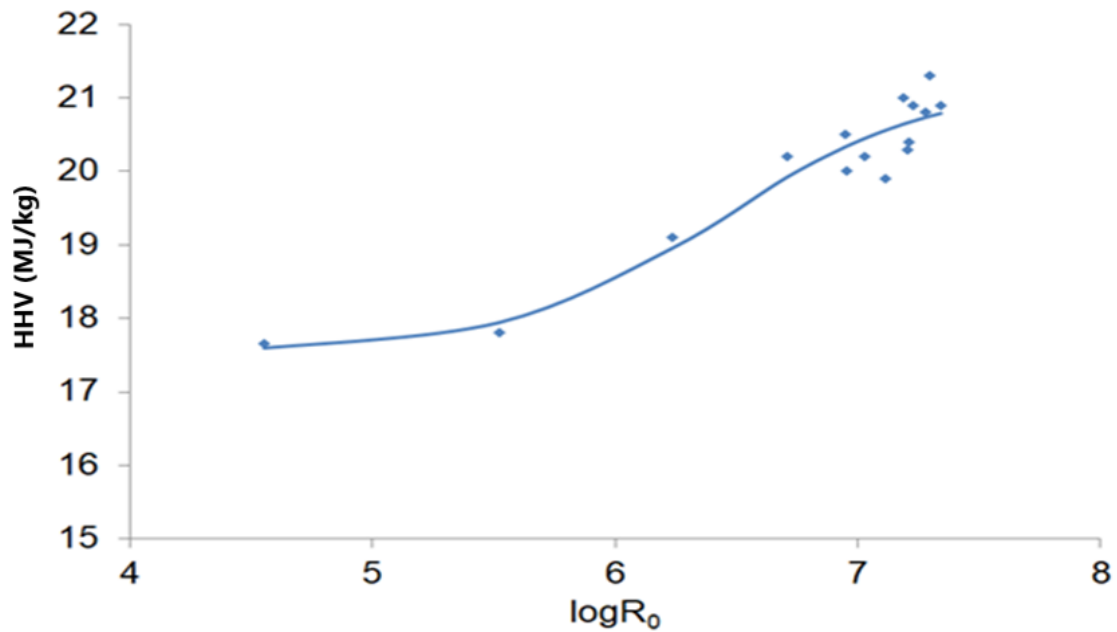
**Σχήμα 6.8** Απόδοση στερεού υπολείμματος άχυρου κριθαριού που έχει υποστεί φρύξη, σε σχέση με τον χρόνο ( a ), με τον Severity Factor ( b ) και με τον λογάριθμο του Severity Factor ( c )



(a)



(b)



(c)

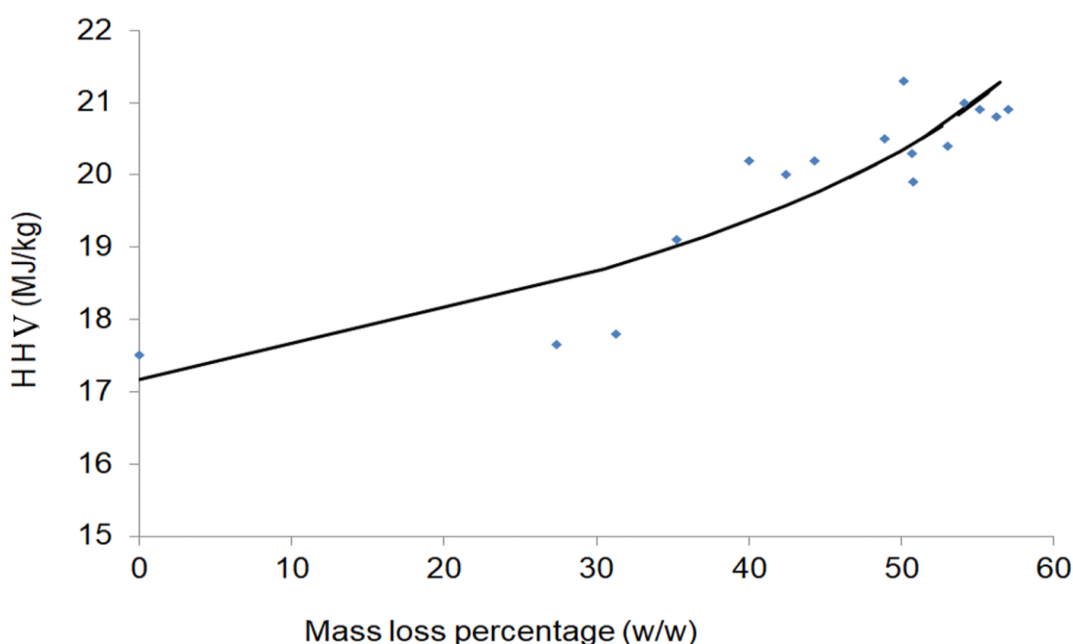
**Σχήμα 6.9** Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη στο Άχυρο κριθαριού με φρύξη σε σχέση με τον χρόνο (a), του συντελεστής σοβαρότητας (b) και του λογάριθμου του severity factor  $R_0$  (c)

**Πίνακας 6.8** Οι παράμετροι και το τυπικό σφάλμα εκτίμησης (SEE) των τριών μοντέλων για την Ανώτερη Θερμογόνου Δύναμη (MJ / kg) της καύσης του άχυρου κριθαριού

	model B1	model B2	model B3
HHV <sub>0</sub>	17.11	17.53	17.55
k <sub>1</sub>	0.0006334	1.020·10 <sup>-7</sup>	1.000·10 <sup>-7</sup>
HHV <sub>ge</sub>	30.87	21.18	21.19
SEE	0.6182	0.3344	0.3479

Οι τιμές SEE για αυτά τα δενδρικά μοντέλα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.8, δείχνοντας ότι η καλύτερη εφαρμογή για τα πειραματικά δεδομένα ήταν για το μοντέλο B2. Η εφαρμογή αυτών των τριών μοντέλων απεικονίζεται στο Σχήμα 6.9 a – c για τα μοντέλα B1, B2 και B3, αντίστοιχα. Το σχήμα (6.10) απεικονίζει τη σχέση μεταξύ της Ανώτερης Θερμογόνου δύναμης της καύσης άχυρου κριθαριού και το ποσοστό απώλειας μάζας του

υλικού λόγω της αντίδρασης. Η θεωρητική καμπύλη εκτιμήθηκε χρησιμοποιώντας μοντέλα A1 και B1 σε συνδυασμό. Επιπλέον, τα μοντέλα A2 και B2 θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία για τα πειραματικά δεδομένα. Η μέγιστη Ανώτερη Θερμογόνο δύναμη της καύσης άχυρου κριθαριού αναμένεται να είναι στο μέγιστο ποσοστό απώλειας μάζας υλικού, δηλαδή στις πιο σοβαρές συνθήκες φρύξης. Θα μπορούσαν να επιλεγούν συνθήκες για μια μέτρια φρύξη, που θα είχαμε και τη μείωση της απώλειας μάζας άχυρου κριθαριού, αλλά θα μας έδινε μια χαμηλότερη Ανώτερη Θερμογόνο δύναμη από την καύση του υλικού.

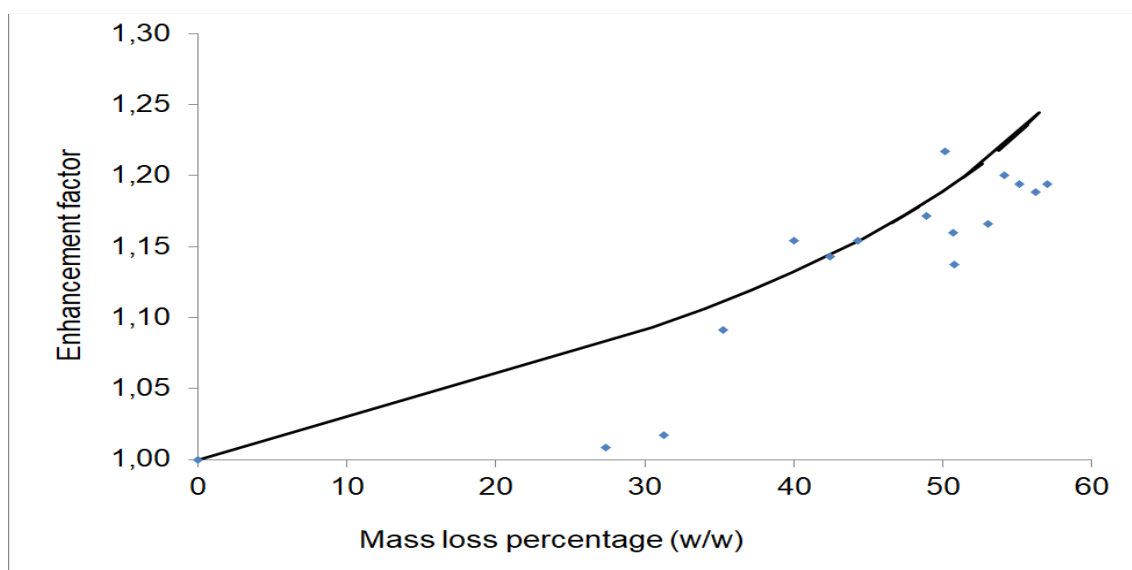


**Σχήμα 6.10** Η Ανώτερη Θερμογόνο δύναμη καύσης του άχυρου κριθαριού με φρύξη σε σχέση με το ποσοστό απώλειας μάζας

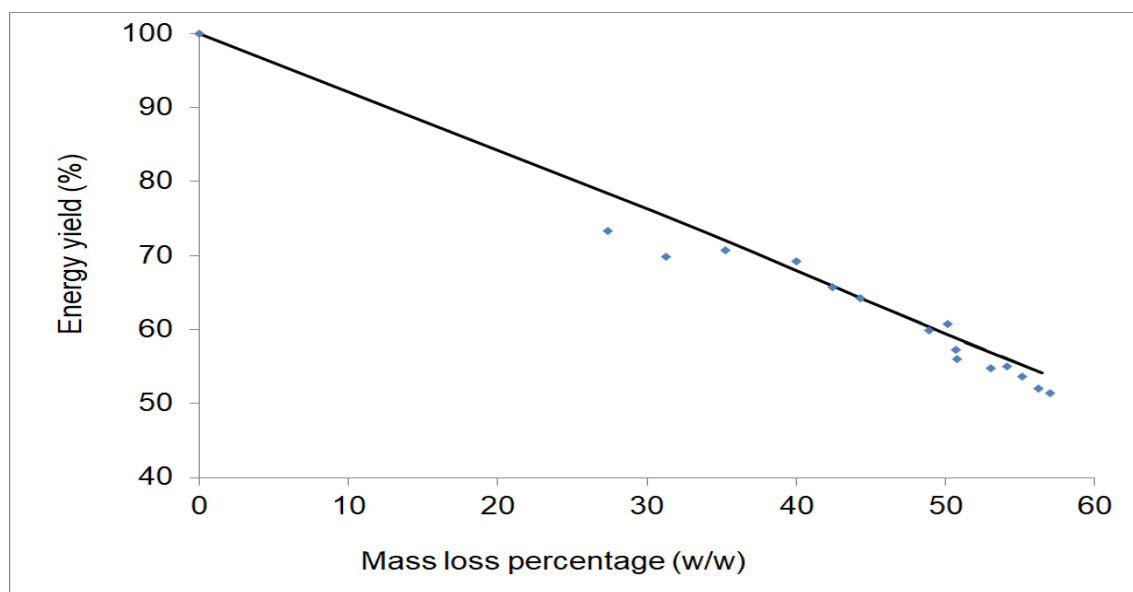
Σύμφωνα με το σχήμα 6.11a ο παράγοντας ενίσχυσης (Enhancement Factor) αυξάνεται όταν μειώνεται η απώλεια μάζας, ενώ σύμφωνα με σχήμα 6.11b, η ενεργειακή απόδοση μειώνεται σχεδόν γραμμικά με την μείωση της απώλειας μάζας. Οι θεωρητικές καμπύλες είναι ίδιες με τα παραπάνω περιγραφόμενα μοντέλα A1 και A2, και τις εξισώσεις (6.16) και (6.18) αντίστοιχα. Δεν προέκυψε ανάγκη επανεκτίμησης των παραμέτρων του μοντέλου.

Στο σχήμα 6.8 φαίνονται οι εικόνες σάρωσης του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) στο άχυρο κριθαριού που δεν έχει υποστεί φρύξη σε μεγέθυνση (a)  $\times 750$ , (c)  $\times 7500$  και (e)  $\times 20.000$  και στο ακατέργαστο άχυρο κριθαριού σε μεγέθυνση (b)  $\times 750$ , (d)  $\times 7500$  και (f)  $\times 20.000$ . Παρατηρούμε ότι η επίδραση της φρύξης στην τοπολογία του άχυρου είναι η τραχύτητα της επιφάνειας. Το αποτέλεσμα μπορεί να προτρέψει τη χρήση άχυρου κριθαριού

για την παραγωγή προσροφητικών (υποκατάστατο ενεργού άνθρακα χαμηλού κόστους). Αυτό θα μπορούσε να είναι μια εναλλακτική χρήση για το άχυρο ως υλικό παραγωγής ενέργειας (υποκατάστατο άνθρακα).

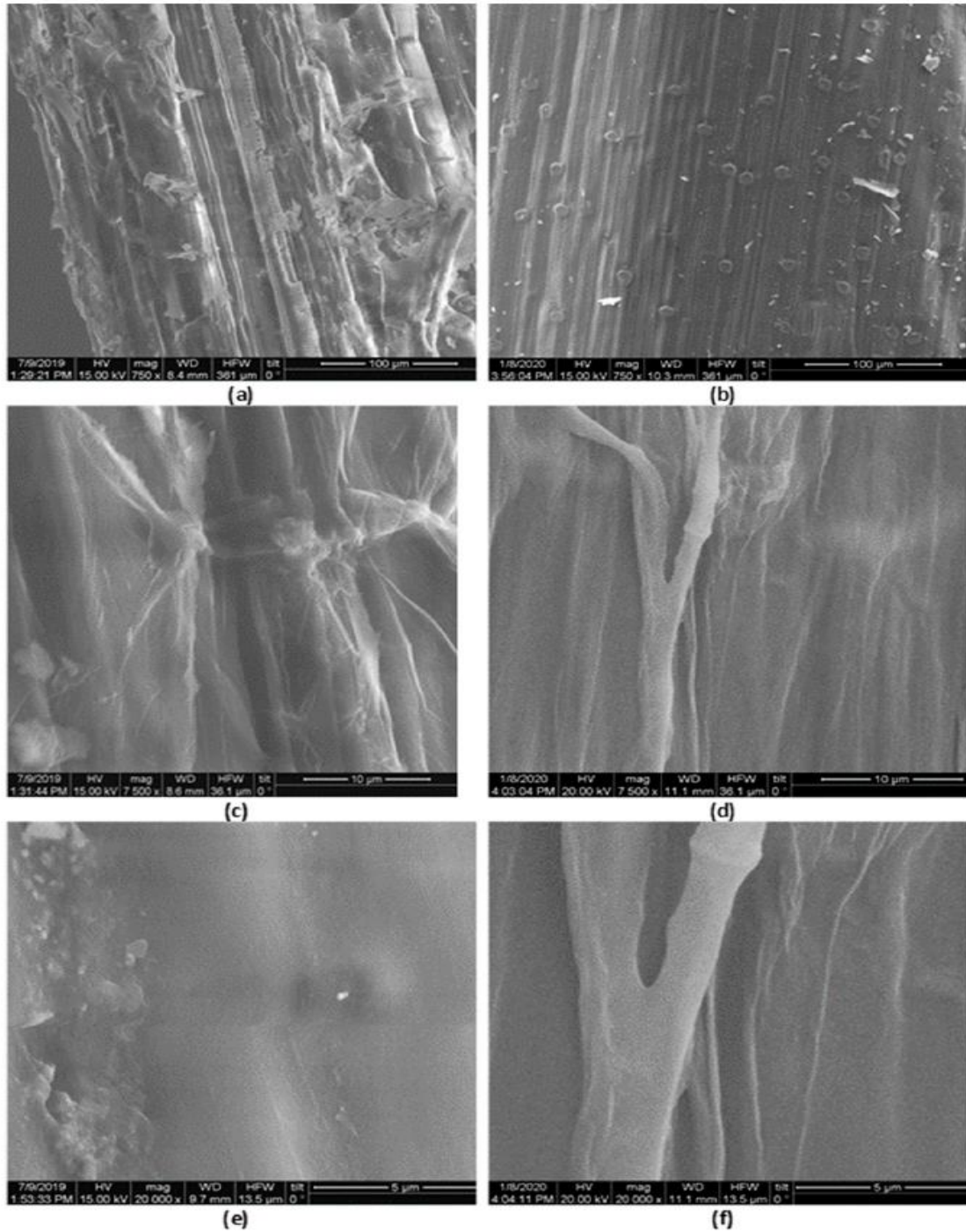


(a)



(b)

**Σχήμα 6.11** Άχυρο κριθαριού που έχει υποστεί φρύξη (Torrefied) σε σχέση με ( a ) τον συντελεστή απορρόφησης (EF), ( b ) την ενεργειακή απόδοση (EY) και το ποσοστό απώλειας της μάζας



**Σχήμα 6.12** Σάρωση εικόνων Μικροσκοπίας Ηλεκτρονικής (SEM) εικόνων άχυρου κριθαριού που δεν έχουν υποστεί επεξεργασία στο ( α )  $\times 750$  ( γ )  $\times 7500$  και ( ε )  $\times 20.000$  μεγέθυνση και άχυρο κριθαριού που έχει υποστεί φρύξη στο ( β )  $\times 750$ , ( δ )  $\times 7500$  και ( στ )  $\times 20.000$  μεγέθυνση

## Στοιχειακή Ανάλυση

Η Proximate και η Ultimate ανάλυση μας παρέχει πληροφορίες για τις κύριες κατηγορίες που είναι σημαντικές για τη θερμική μετατροπή της βιομάζας όπως είναι η υγρασία, η πτητική ύλη (VM), η τέφρα, ο άνθρακας κ.λπ. Η περιεκτικότητα σε υγρασία των δειγμάτων μετρήθηκε με ξήρανση σύμφωνα με τη διαδικασία UNE-EN ISO 18134-1: 2015, τα ποσοστά αζώτου, άνθρακα και υδρογόνου καθορίστηκαν σύμφωνα με το πρότυπο UNE-EN ISO 16948: 2015, το VM από το UNE-EN ISO 18123: 2015, το θείο από το UNE-EN ISO 16994: 2015 και το οξυγόνο με τη διαφορά. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν από το Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογίας Ελλάδας / Ινστιτούτο Χημικών Διαδικασιών και Ενεργειακών Πόρων (CERTH / CPERI). Τα κατά proximate και τα ultimate δεδομένα ανάλυσης για ακατέργαστο και διαβρωμένο άχυρο κριθαριού παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.10. Οι συνθήκες φρύξης ήταν για τη βέλτιστη τιμή της HHV.

Στον Πίνακα 6.9, παρουσιάζονται σύμφωνα με τις πρόσφατες βιβλιογραφίες, η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (HHV), η απόδοση των στερεών υπολειμμάτων (SRY), ο παράγοντας ενίσχυσης (EF) και η ενεργειακή απόδοση (EY) για ορισμένα ακατέργαστα και κατεργασμένα με φρύξη λιγνοκυτταρινικά υπολείμματα.

Αυτές οι τιμές της HHV (πίν. 6.9) είναι συγκρίσιμες με τις τιμές που βρέθηκαν στην παρούσα μελέτη όσον αφορά το άχυρο κριθαριού που δεν έχει υποστεί επεξεργασία [273], αλλά υπάρχουν σημαντικές διαφορές όταν χρησιμοποιήθηκε άλλο λιγνοκυτταρινικό υλικό. Επιπλέον, η τιμή EF του άχυρου κριθαριού [274] ήταν παρόμοια με τα ευρήματα της παρούσας εργασίας, ενώ η τιμή της EY [274] ήταν χαμηλότερη σε σύγκριση με αυτήν της παρούσας εργασίας. Από την άλλη πλευρά, τα περισσότερα από τα λιγνοκυτταρινικά υλικά που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.9 έχουν υψηλότερες τιμές EY (73,7-98,9%) σε σύγκριση με το 60,7% που βρήκαμε στην παρούσα εργασία.

Οι υψηλές τιμές EY προέκυψαν λόγω της υψηλής απόδοσης EY και / ή της υψηλής απόδοσης των στερεών υπολειμμάτων. Οι υψηλότερες τιμές της HHV των δειγμάτων άχυρου κριθαριού μπορούν να υπολογιστούν από την περιεκτικότητα σε C, H και N (βλέπε Πίνακα 6.10) σε ξηρή βάση, χρησιμοποιώντας την ακόλουθη έκφραση, όπως προκύπτει από τους Friedl et al. [269] για βιομάζα φυτικής προέλευσης:

$$HHV = 3.55C^2 - 232C - 230H + 51.2C \cdot H + 131N + 20600 \quad (6.21)$$

**Πίνακας 6.9** Η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (HHV), η απόδοση των στερεών υπολειμμάτων (SRY), ο παράγοντας ενίσχυσης (EF) και η ενεργειακή απόδοση (EY) για ορισμένα ακατέργαστα και κατεργασμένα με φρύξη λιγνοκυτταρινικά υπολείμματα

Materials	HHV (MJ/kg)	Solid residue yield, y (% wt.)	Enhancement factor, EF	Energy yield, EY (%)	References
Almond-tree pruning	17.6				[275]
Almond-tree pruning pretreated by wet torrefaction	24	57.1	1.36	77.9	[275]
Barley straw	17.7				[274]
Barley straw torrefied	21.5	44.1	1.21	53.6	[274]
Barley straw	17.5				This study
Barley straw torrefied	21.3	49.9	1.22	60.7	This study
Eucalyptus grandis	20.1				[276]
Eucalyptus grandis torrefied	25.0	65.2	1.24	81.0	[276]
Herbal medicine wastes	19				[277]
Herbal medicine wastes torrefied	20.3	82.1	1.07	87.7	[277]
Microalga residue	12.7				[233]
Microalga residue torrefied	17.3	68.0	1.36	92.6	[233]
Spent coffee grounds	21.8				[233]
Spent coffee grounds torrefied	29.8	72.4	1.37	98.9	[233]
Spruce	20.3				[234]
Spruce char	21.2	91.5	1.04	95.6	[234]
Wheat straw	17.8				[274]
Wheat straw torrefied	20.5	64	1.15	73.7	[274]
Wheat straw	19				[234]
Wheat straw char	20.1	84.8	1.06	89.7	[234]
Willow	20.1				[234]
Willow char	21.2	87.1	1.05	91.9	[234]



Οι τιμές της HHV υπολογίστηκαν στην παρούσα εργασία σύμφωνα με την Εξίσωση (6.21) για το άχυρο κριθαριού που δεν έχει υποστεί προκατεργασία και για αυτό που έχει υποστεί φρύξη. Το αποτέλεσμα ήταν 18,1 και 22,4 MJ / kg, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι πολύ κοντά στις πειραματικές τιμές που εμφανίζονται στον Πίνακας 6.9. Το EF ήταν 1,24 πολύ κοντά στο πειραματικό, δηλαδή το 1,22. Η φρύξη (ξηρή ή υγρή, απουσία οξυγόνου ή όχι, υπό ατμοσφαιρική πίεση ή όχι) της λιγγοκυτταρινικής βιομάζας είναι μια διαδικασία προεπεξεργασίας που χρησιμοποιείται για να ξεπεραστούν τα μειονεκτήματα της χρήσης βιομάζας ως καύσιμο, όπως είναι η χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα, η υψηλή υγρασία και το περιεχόμενο οξυγόνο [176,278].

**Πίνακας 6.10** Σύνθεση ακατέργαστου και κατεργασμένου με φρύξη άχυρου κριθαριού

Percentages (% wt. dry basis)	Untreated barley straw	torrefied barley straw	Analytical Method
Proximate analysis (wt. %)			
Moisture Content	6.0	3.5	ISO 18134-1
Volatile Matter	74.3	62.5	ISO 18123
Ash	8.4	16.1	ISO 18122
Ultimate analysis (wt. %)			
Carbon	45.5	57.5	ISO 16948
Hydrogen	5.5	4.1	ISO 16948
Nitrogen	0.99	1.6	ISO 16948
Oxygen	47.9	36.4	by difference
Sulfur	0.11	57.5	ISO 16994

Η φρύξη αυξάνει την ενεργειακή πυκνότητα, την υδροφοβία και μειώνει την ενεργειακή απαίτηση της βιομάζας. Οι περιβαλλοντικές και οικονομικές πτυχές της διαδικασίας της φρύξης και των προϊόντων αυτής, καθώς και οι διάφορες εφαρμογές των προϊόντων της φρύξης, έχουν ληφθεί υπόψη σε μελέτες από διάφορους ερευνητές. Η ανταγωνιστικότητα του κόστους των υλικών που έχουν υποστεί φρύξη είναι ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα της διαδικασίας αυτής. Η ενσωμάτωση της φρύξης με άλλες διαδικασίες την καθιστά οικονομικά πιο βιώσιμη από ό, τι ως αυτόνομη διαδικασία επεξεργασίας [278].

### 6.2.2 Άχυρο σιταριού

Τα κινητικά μοντέλα της Ανωτέρας Θερμογόνου Δύναμης του άχυρου σιταριού, που δεν έχει υποβληθεί σε επεξεργασία, έχουν μελετηθεί εκτενώς χρησιμοποιώντας το ISO 1716: 2018 [272]. Για το σκοπό αυτό, η Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη που προκύπτει από την καύση, μετρήθηκε ακολουθώντας την μεθοδολογία και την διαδικασία όμοια με την αναφορά στην παράγραφο 6.1.2

Χρησιμοποιήθηκε επίσης ένας severity factor ο οποίος συμπεριλαμβάνει τα αποτελέσματα των χρόνων αντίδρασης και των θερμοκρασιών σε μία μόνο μεταβλητή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Σε αυτό το πλαίσιο επιλέχθηκε, ένας Combined Severity Factor "συντελεστής συνδυασμένης σοβαρότητας" για ισοθερμικές αντιδράσεις [279] σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο :

$$R_0' = 10^{-pH} \cdot t \cdot e^{\frac{T-100}{14.75}} \quad (6.22)$$

όπου "t" είναι ο χρόνος αντίδρασης σε min και "T" είναι η θερμοκρασία αντίδρασης σε βαθμούς Κελσίου. Επιπλέον, όπως και σε άλλες σχετικές μελέτες, χρησιμοποιήθηκε ο ακόλουθος SF – Severity Factor [213] :

$$SF = \text{Log} \left[ t \cdot e^{\left( \frac{T_h - T_R}{14.75} \right)} \right] \quad (6.23)$$

όπου "t" είναι ο χρόνος αντίδρασης της αντίδρασης σε min, "T<sub>h</sub>" η θερμοκρασία αντίδρασης και "T<sub>R</sub>" η θερμοκρασία αναφοράς και οι δύο σε βαθμούς Κελσίου. Εκτός από τα παραπάνω, χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες της μελέτης, ένας Combined Severity Factor για μη ισοθερμικές συνθήκες αντίδρασης [227]:

$$R_0^* = 10^{-pH} \cdot \int_0^t e^{\frac{T_\theta - 100}{14.75}} dt \quad (6.24)$$

όπου "T<sub>θ</sub>" είναι η θερμοκρασία αντίδρασης σε βαθμούς Κελσίου.

Σε αυτό το σημείο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι δεδομένου ότι σε αυτή την εργασία οι κύριες μεταβλητές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο χρόνος και η θερμοκρασία, το pH αφαιρέθηκε από την εξίσωση με συνέπεια ο απλοποιημένος συντελεστής σοβαρότητας που χρησιμοποιήθηκε για τις μη ισοθερμικές συνθήκες αντίδρασης να ακολουθεί την παρακάτω εξίσωση:

$$R_0 = \int_0^t e^{\frac{T_\theta - 100}{14.75}} dt \quad (6.25)$$

Για τον σκοπό αυτό, ο severity factor υπολογίστηκε σύμφωνα με την Εξ. (6.25) και για καθένα από τα πειράματα που εκτελέστηκαν και δίδονται στον Πίνακα 6.11.

**Πίνακας 6.11** Χρόνος φρύξης άχυρου σίτου, συντελεστής σοβαρότητας  $R_0$  και  $\log R_0$

Time (min)	$R_0$	$\log R_0$
15	8.69E+04	4.94
20	5.11E+07	7.71
25	7.67E+08	8.88
30	1.64E+09	9.22
35	2.74E+09	9.44
40	2.55E+09	9.41
45	2.77E+09	9.44
50	2.89E+09	9.46

Ως αποτέλεσμα, ο Πίνακας 6.12 μας παρέχει τη σταδιακή μείωση της μάζας του δείγματος δοκιμής από τον χρόνο έναρξης ( $m_0$ ) έως το τέλος κάθε πειράματος ( $m_t$ ) με την παράμετρο απόδοσης να δείχνει τον ρυθμό συρρίκνωσης της μάζας με την πάροδο του χρόνου.

**Πίνακας 6.12** Απόδοση στερεών υπολειμμάτων (% w / w) κατά τη διάρκεια της φρύξης σε σχέση με τον παράγοντα σοβαρότητας

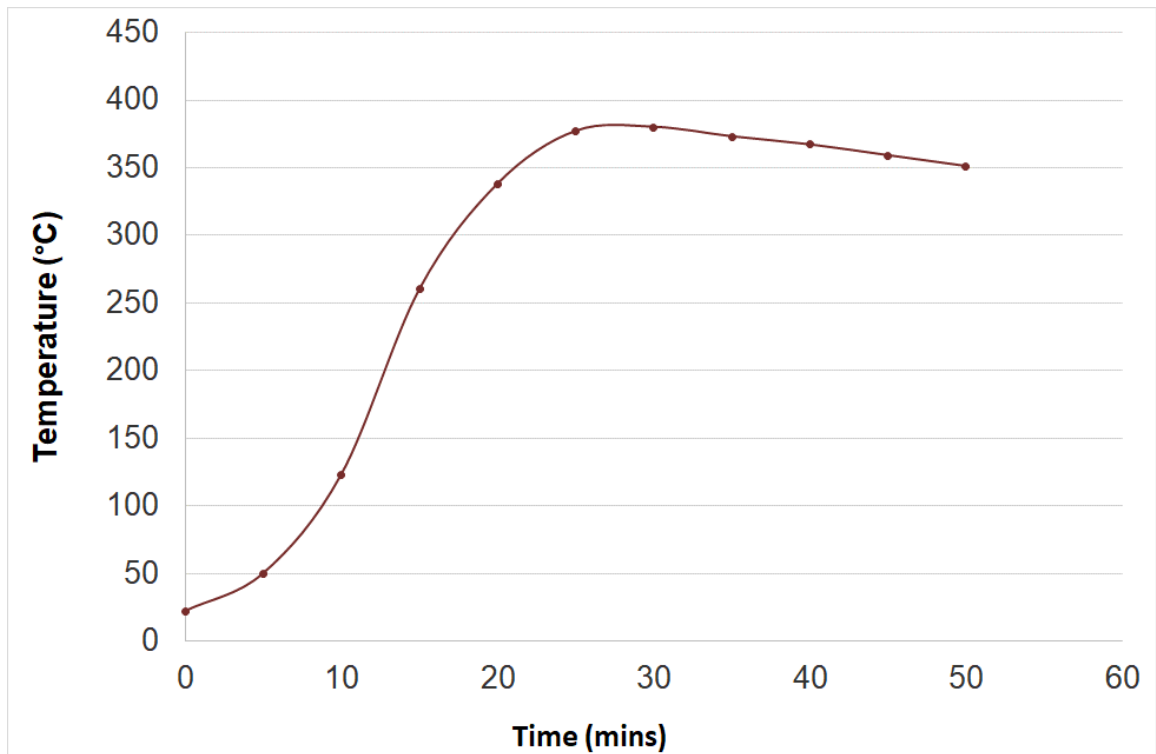
$R_0$	$\log R_0$	Yield (% w/w)
08.69E+04	4.94	60.66
5.11E+07	7.71	63.80
7.67E+08	8.88	50.83
1.64E+09	9.22	49.72
2.74E+09	9.44	21.41
2.55E+09	9.41	26.72
2.77E+09	9.44	32.04
2.89E+09	9.46	31.07

Σε αυτό το πλαίσιο, το διάγραμμα του Σχ. 6.13 δείχνει το προφίλ θερμοκρασίας και πώς επηρεάζεται το τελευταίο κατά τα χρονικά στάδια που περιγράφονται παραπάνω. Ένα παράδειγμα προφίλ θερμοκρασίας σε διαφορετικούς χρόνους του φούρνου Nuve Muffle κατά τη διάρκεια της αντίδρασης στους 350 °C φαίνεται στο σχήμα 6.13.

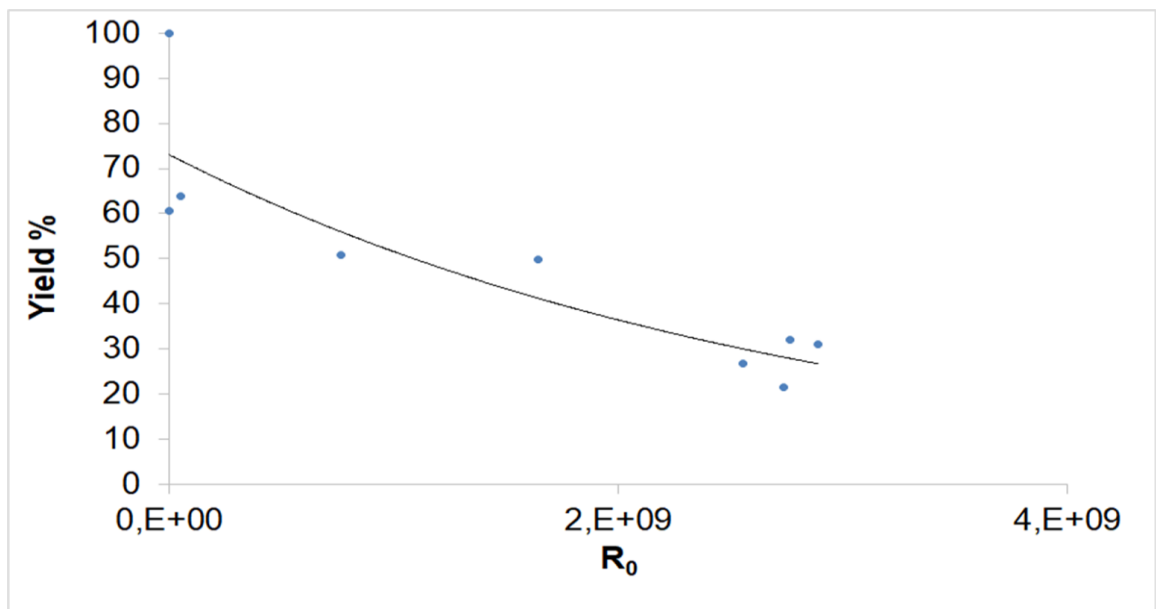
Η αρχική θερμοκρασία στον κλίβανο ήταν περίπου 22 °C και ο χρόνος που χρειάστηκε για τη μεταφορά της θερμότητας από την αρχική θερμοκρασία στην τελική θερμοκρασία του αντιδραστήρα (380 °C) ήταν περίπου 25 λεπτά. Παρόμοιες μετρήσεις θερμοκρασίας ελήφθησαν σε κάθε χρόνο φρύξης εντός του κλιβάνου Nuve Muffle.

Επιπλέον, στο Σχ. 6.14, απεικονίζεται η σχέση του ρυθμού απώλειας μάζας, κατά τη διαδικασία της φρύξης, με τη τιμή του  $R_0$  (severity factor) και την επίδραση του στη μείωση του ρυθμού απόδοσης μάζας, με το τελευταίο να δείχνει ταχεία μείωση όσο αυξάνει το  $R_0$  που σταδιακά σταθεροποιείται για υψηλότερα ποσοστά  $R_0$

Μια πιο σημαντική απώλεια βάρους συμβαίνει όταν η θερμοκρασία της φρύξης αυξάνεται λόγω απομάκρυνσης υγρασίας και την παραγωγή H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> και άλλων υδρογονανθράκων σε όλη την κατανομή της ημικυτταρίνης.



**Σχήμα 6.13** Παρουσίαση του τυπικού πειραματικού προφίλ θερμοκρασίας που δείχνει τον ρυθμό θέρμανσης



**Σχήμα 6.14** Απόδοση μάζας άχυρου σίτου Torrefied σε σχέση με τον severity factor  $R_0$ . Για τον σκοπό αυτό, η ακόλουθη εξίσωση περιγράφει την εκθετική σχέση μεταξύ αποτελεσματικότητας και  $R_0$  με τον συντελεστή συσχέτισης να είναι  $R^2 = 0,8339$ :

$$yield\% = 73.08 * exp[(-3E - 10) * x] \quad (6.26)$$

όπου x είναι ο Severity Factor  $R_0$ .

Επιπλέον, ο παρακάτω Πίνακας 6.13 δείχνει την αύξηση της Ανώτερης Θερμογόνου δύναμης ( $\Delta HHV$ ) καύσης για διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης. Για τον σκοπό αυτό, σύμφωνα με τα ληφθέντα αποτελέσματα, ο ιδανικός χρόνος που δίνει την υψηλότερη απόδοση ( $\Delta HHV\%$ ) είναι τα 50 λεπτά, όπου το HHV αυξάνεται περίπου κατά 35,0%. Ταυτόχρονα, μετρήθηκε επίσης -συνολικά 3 φορές- και η Ανώτερη Θερμογόνος δύναμη καύσης για άχυρο σίτου που δεν έχει υποστεί επεξεργασία με τη μέση τιμή να είναι 16,6 MJ / kg και την τυπική απόκλιση να κυμαίνεται στο 0,17 (1,0%).

Κατά συνέπεια, το Σχ. 6.15 δείχνει τη σχέση μεταξύ της Ανώτερης Θερμογόνου δύναμης καύσης και του Severity Factor. Παρατηρούμε ότι η ισχυρή φρύξη δίνει το βέλτιστο αποτέλεσμα δεδομένου ότι η μέγιστη HHV αντιστοιχεί σε 50 λεπτά του χρόνου φρύξης.

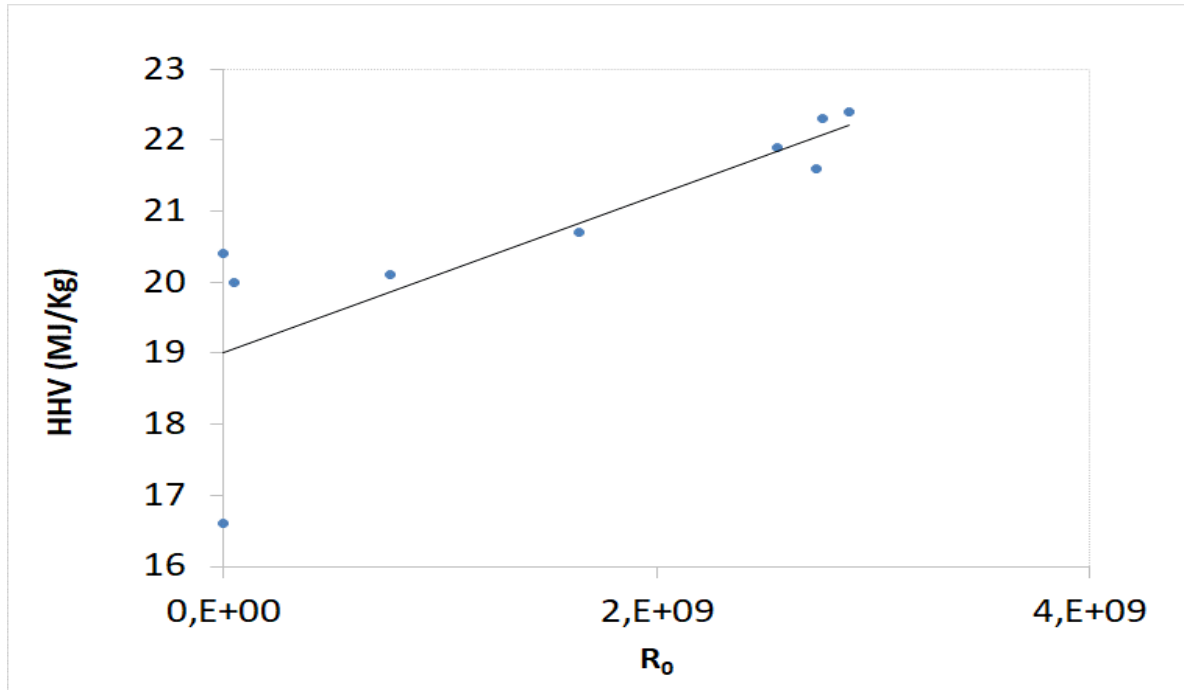
Επομένως, υπάρχει αύξηση του HHV στις έντονες συνθήκες. Ταυτόχρονα, η σχέση μεταξύ των δύο παραμέτρων δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση μαζί με τον προκύπτοντα συντελεστή συσχέτισης  $R^2 = 0,673$ :

$$HHV = 1E-9x + 19,01 \quad (6.27)$$

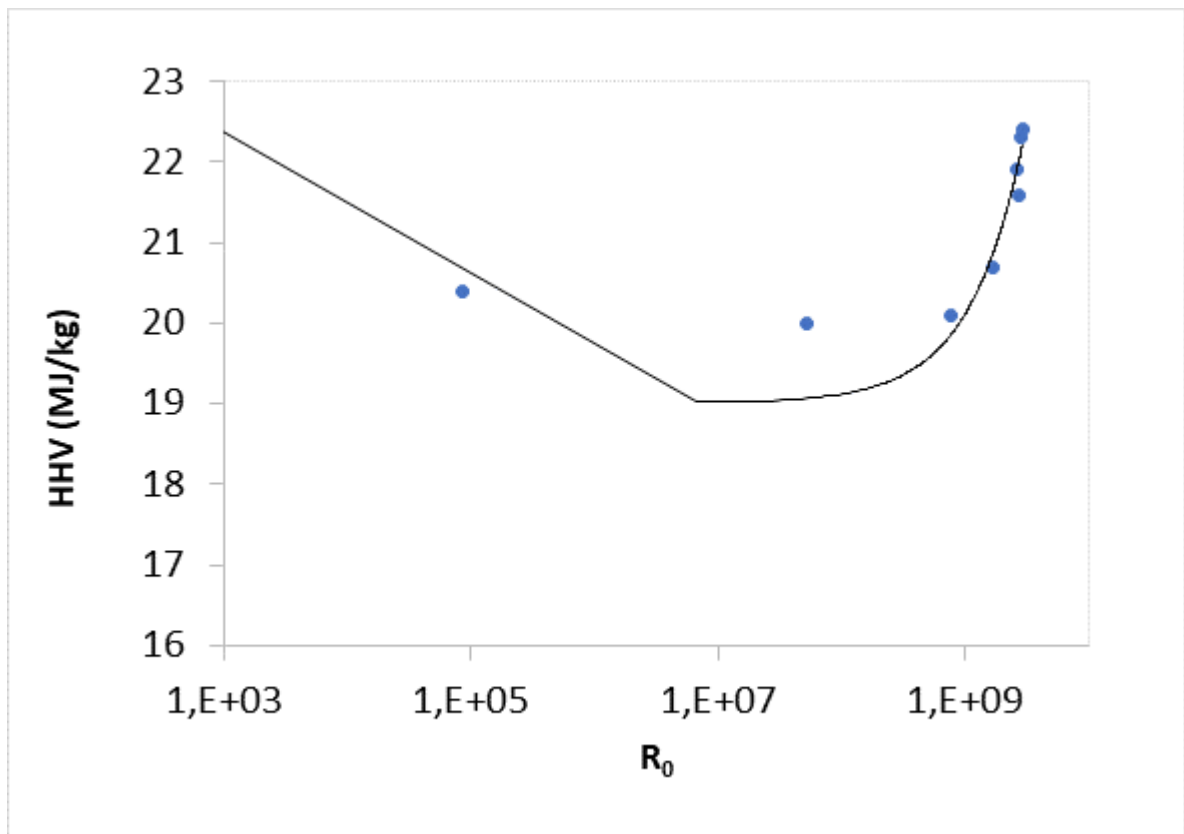
όπου x είναι ο Severity Factor  $R_0$ .

**Πίνακας 6.13** Ανώτερη θερμογόνος Δύναμη (HHV) για διαφορετικές συνθήκες φρύξης

$\log R_0$	$R_0$	HHV (MJ/kg)	$\Delta HHV$ (%)
8.69E+04	4.94	20.40	22.89
5.11E+07	7.71	20.00	20.48
7.67E+08	8.88	20.10	21.08
1.64E+09	9.22	20.7	24.70
2.74E+09	9.44	21.6	30.12
2.55E+09	9.41	21.9	31.93
2.77E+09	9.44	22.3	34.34
2.89E+09	9.46	22.4	34.94

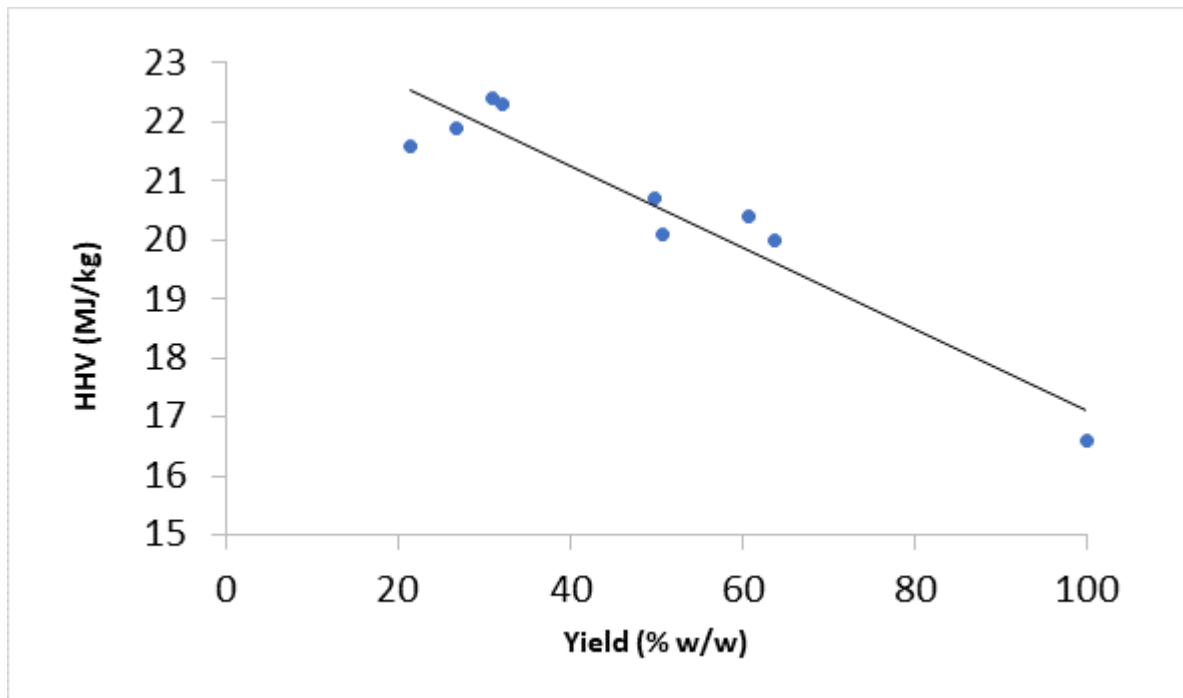


(a)



(b)

Σχήμα 6.15 HHV άχρου σίτου καύσης σε σχέση με τον Severity Factor (R<sub>0</sub>), (a) σε μη λογαριθμική κλίμακα (b) σε λογαριθμική κλίμακα



**Σχήμα 6.16** HHV άχυρου σίτου σε σχέση με το ποσοστό απώλειας μάζας

Τέλος, το Σχ. 6.16 δείχνει την σχέση μεταξύ της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης και του ρυθμού απώλειας μάζας. Η κινητική εξίσωση που περιγράφει την πρώτη δίνεται παρακάτω. Σε αυτήν την περίπτωση, ο συντελεστής συσχέτισης βρέθηκε να είναι  $R^2 = 0,9057$ :

$$\text{HHV} = -0,0691x + 24,02 \quad (6.28)$$

όπου  $x$  είναι η απόδοση (% w / w).

Συμπερασματικά, η φρύξη (torrefaction) είναι μια από τις διαδικασίες προεπεξεργασίας που χρησιμοποιούνται για να ξεπεράσουν τα μειονεκτήματα της χρήσης βιομάζας ως καυσίμου, όπως χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα, υψηλή υγρασία και περιεχόμενο οξυγόνου. Η αντίδραση της φρύξης αυξάνει την ενεργειακή πυκνότητα, την υδροφοβία και μειώνει την ενεργειακή απαίτηση της βιομάζας.

Πρέπει να λάβουμε υπόψη τις περιβαλλοντικές και οικονομικές πτυχές της διαδικασίας φρύξης των συσσωματωμάτων (pellets), καθώς και τις διάφορες εφαρμογές των προϊόντων φρύξης. Η ανταγωνιστικότητα κόστους των pellets με φρύξη είναι μία από τις σημαντικότερες ανησυχίες της διαδικασίας φρύξης. Η ενσωμάτωση της φρύξης με άλλες διεργασίες την καθιστά οικονομικά πιο βιώσιμη από ό, τι ως αυτόνομη διαδικασία [231,278, 380,281].



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>ο</sup> ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

## Συμπεράσματα

Σε αυτή τη διατριβή, αποδείχθηκε ότι η ACWT έχει τη δυνατότητα να μετατρέψει τη βιομάζα, όπως π.χ. το άχυρο κριθαριού, σε στερεό καύσιμο με βελτιωμένες θερμικές, χημικές και φυσικές ιδιότητες σε σχέση με το ακατέργαστο υλικό. Τα αποτελέσματα ελήφθησαν μετά την επεξεργασία του άχυρου κριθαριού με ACWT σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, τύπου αυτοκλείστου 3,75 L, τα οποία έδειξαν σημαντικές βελτιώσεις, όπως είναι η αυξημένη HHV και η χαμηλότερη περιεκτικότητα σε τέφρα.

Επιπλέον, η ACWT είναι κατάλληλη για την παραγωγή καυσίμων φιλικότερων στο περιβάλλον που προέρχονται από τη λιγνοκυτταρινούχο βιομάζα. Στα πλαίσια των διεργασιών σε ένα βιοδιωλιστήριο για την παραγωγή, μέσω της όξινης υδρόλυσης, σακχάρων από ζύμωση, το άχυρο κριθαριού λαμβάνεται ως ένα στερεό υποπροϊόν το οποίο κατόπιν υπόκειται σε προκατεργασία με ACWT, με αποτέλεσμα την αύξηση της HHV. Οι μεθοδολογίες προσομοίωσης που εφαρμόστηκαν κατά τη διαδικασία ACWT ήταν δύο και έγιναν με επιτυχία: (i) η προσέγγιση μέσω συνδυασμένου παράγοντα σοβαρότητας (Combined Severity Factor, CSF) και (ii) η μέθοδος επιφανειακής απόκρισης (Response Surface Methodology, RSM).

Η πρώτη μεθοδολογία δίνει το CSF ή  $R_o^*$  (το οποίο μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους συνδυασμούς χρόνου, θερμοκρασίας και συγκέντρωσης οξέος) για τη βελτιστοποίηση της HHV, του EF και του EY, ενώ η δεύτερη μεθοδολογία καθόρισε με ακρίβεια τις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες (χρόνο, θερμοκρασία και συγκέντρωση οξέος). Οι βέλτιστες συνθήκες της προεπεξεργασίας με ACWT ήταν η θερμοκρασία 200 °C, ο χρόνος 25 λεπτά (όσον αφορά μόνο την ισοθερμική περίοδο) και η συγκέντρωση 35 mM διαλύματος SA. Τα αποτελέσματα σε αυτές τις συνθήκες για την παραγωγή προκατεργασμένου άχυρου κριθαριού, έδειξαν την HHV ίση με 24,3 MJ/kg, EF = 1,39 και EY = 68% κατά βάρος σε ξηρή βάση. Η παραπάνω μέθοδος προσομοίωσης, η οποία συνδύασε και τις δύο μεθοδολογικές προσεγγίσεις, μπορεί ενδεχομένως να χρησιμοποιηθεί στη μοντελοποίηση/προσομοίωση και στη βελτιστοποίηση διαφόρων διαδικασιών θερμικής, χημικής και θερμοχημικής επεξεργασίας βιομάζας.

Επιπλέον, η ξηρή φρύξη της βιομάζας είναι μια αρκετά υποσχόμενη διαδικασία για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών της βιομάζας, ως εναλλακτική ανανεώσιμη πηγή ενέργειας

σε σχέση με τη χρήση ορυκτών καυσίμων. Η διαδικασία αυτή μπορεί να εγείρει το ενδιαφέρον των επενδυτών σύμφωνα με τεχνοοικονομικές μελέτες, Life Cycle Assessment (LCA) και Net Energy Analysis, που θα γίνουν σε αυτόν τον τομέα. Από αυτή την άποψη, η πιθανή ανάπτυξη τεχνολογιών μετατροπής θερμότητας της βιομάζας, όπως είναι η καύση, είναι ελπιδοφόρα όσον αφορά τη χρήση νέων μορφών βιομάζας, δηλαδή πιο φιλική προς το περιβάλλον, πιο άφθονη και πιο οικονομική, όπως συμβαίνει με το άχυρο κριθαριού. Το γεγονός ότι τα τελευταία χρόνια έχουν αυξηθεί σημαντικά οι σχετικές δημοσιεύσεις για αυτό το θέμα, υποδηλώνει το έντονο ακαδημαϊκό και βιομηχανικό ενδιαφέρον.

Στην παρούσα διατριβή, διερευνήθηκαν οι συνθήκες φρύξης για την αύξηση της Ανώτερης θερμογόνου δύναμης (HHV) καύσης για το άχυρο κριθαριού. Για τον σκοπό αυτό εφαρμόστηκε μια ολοκληρωμένη μεθοδολογία με επίκεντρο την επίδραση των παραμέτρων της θερμοκρασίας και του χρόνου. Η προβολή των αποτελεσμάτων έδειξε ότι οι πιο έντονες συνθήκες επεξεργασίας είναι και οι βέλτιστες για τη μεγιστοποίηση της αύξησης της HHV κατά την καύση του άχυρου κριθαριού.

Σύμφωνα με αυτά τα πειραματικά αποτελέσματα, ο βέλτιστος χρόνος ήταν τα 47,5 λεπτά με τη μέγιστη τιμή της HHV να είναι ίση με 21,3 MJ/kg, όπου η HHV αυξήθηκε κατά 21,7% σε σχέση με το ακατέργαστο άχυρο, για  $R_0 = 1,99 \cdot 10^7$  και κατά συνέπεια με  $\log R_0 = 7,3$ . Από την άλλη πλευρά, και σύμφωνα με τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν, η μέγιστη τιμή της HHV κατά την καύση του άχυρου κριθαριού αναμενόταν να είναι στο μέγιστο ποσοστό απώλειας μάζας του υλικού, δηλαδή στις πιο σοβαρές συνθήκες προεπεξεργασίας. Θα μπορούσαν να επιλεγούν μέτριες συνθήκες φρύξης για να μειωθεί η απώλεια μάζας του κριθαριού, αλλά θα είχαμε αφενός αύξηση της HHV κατά την καύση του υλικού σε σύγκριση με το μη επεξεργασμένο υλικό, αφετέρου θα προέκυπτε χαμηλότερη τιμή της HHV σε σύγκριση με τις βέλτιστες συνθήκες. Η αύξηση της HHV αντισταθμίζει την απώλεια ενέργειας λόγω απώλειας μάζας κατά την υγρή φρύξη.

Όσον αφορά τη διαδικασία φρύξης του άχυρου σιταριού στην παρούσα διδακτορική διατριβή, ερευνήθηκαν οι συνθήκες που επιφέρουν αύξηση της HHV κατά την καύση του υλικού. Εφαρμόστηκε μια ολοκληρωμένη μεθοδολογία, όπου οι κύριοι παράγοντες επίδρασης ήταν η θερμοκρασία και ο χρόνος. Τα αποτελέσματα καθόρισαν τις συνθήκες για τη μεγιστοποίηση της ανώτερης θερμογόνου δύναμης. Η μέγιστη τιμή της HHV του άχυρου σιταριού ήταν 22,4 MJ/kg στα 50 λεπτά (τελική θερμοκρασία 350 °C), δηλαδή 35% υψηλότερη σε σύγκριση με το άχυρο χωρίς επεξεργασία, με Severity Factor  $R_0 = 2,89E + 09$ .

Εν κατακλείδι, συνάγεται ότι η προκατεργασία με ACWT και η ξηρή φρύξη των άχυρων κριθαριού και σιταριού αύξησε σημαντικά την HHV, στις βέλτιστες συνθήκες προκατεργασίας, με αποτέλεσμα την παραγωγή ενός στερεού καυσίμου προερχόμενου από βιομάζα, το οποίο κρίθηκε σαν κατάλληλο για χρήση σε συστήματα θέρμανσης και ψύξης, στο πλαίσιο της έννοιας της κυκλικής οικονομίας μηδενικών αποβλήτων.

## **Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα**

Η διατριβή αυτή παρέχει μια προσέγγιση για μια πιο αποτελεσματική εκμετάλλευση της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας μέσω της επαύξησης της Ανώτερης Θερμογόνου Δύναμης (HHV) στο πλαίσιο της καλύτερης ενεργειακής εκμετάλλευσης και προκειμένου να μειωθεί η κατανάλωση ορυκτών καυσίμων έτσι ώστε να μειωθεί η περιβαλλοντική επίπτωσή τους στην αύξηση του CO<sub>2</sub> μέσω των συστημάτων θέρμανσης και ψύξης. Ωστόσο, ορισμένα επί μέρους σημεία μπορούν να διερευνηθούν σε μελλοντικές μελέτες για περαιτέρω βελτιστοποίηση του ενεργειακού περιεχομένου της βιομάζας.

Τα βασικότερα από αυτά αναφέρονται παρακάτω:

- Θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και άλλοι οργανικοί διαλύτες όπως οξικό οξύ, μυρμηκικό οξύ, γλυκερόλη κ.λπ. και τα πειραματικά τους αποτελέσματα να τεθούν σε σύγκριση με αυτά που παρουσιάζονται εδώ. Θα ήταν επίσης επωφελής ο προσδιορισμός των παραμέτρων της διαδικασίας με τη μεγαλύτερη επιρροή προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία. Εκτός από τη θερμοκρασία, τον χρόνο αντίδρασης και τη συγκέντρωση του καταλύτη (εξετάστηκε στην παρούσα εργασία) θα μπορούσαν επίσης να διερευνηθούν η συγκέντρωση του διαλύτη, το μέγεθος των σωματιδίων και η αναλογία υγρού προς στερεό.
- Άλλα λιγνοκυτταρινικά υλικά όπως κοτσάνι βαμβακιού, κλαδέματα δέντρων, άχυρο ρυζιού, πριονίδι κ.λπ. θα μπορούσαν να διερευνηθούν με πειραματικές μετρήσεις που σχετίζονται με την πιθανή χρήση τους για παραγωγή ενεργειακά αξιοποιήσιμης βιομάζας.
- Να χρησιμοποιηθεί όσο το δυνατόν περισσότερο η ανακύκλωση των πτητικών αερίων (torgas). Υπολογισμός της ενέργειας που σχετίζεται με τα συμπυκνώσιμα και τα μη συμπυκνώσιμα προϊόντα που παράγονται κατά τη διάρκεια της φρύξης και τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής τους για τη βελτίωση της συνολικής απόδοσης της διαδικασίας. Η μεγιστοποίηση της καύσης των πτητικών αυτών αέριων στο λέβητα ταυτόχρονα με τη βιομάζα θα μειώσει τις ενεργειακές ανάγκες κατά τη διαδικασία της

ξήρανσης. Μέρος των αερίων αυτών χρησιμοποιείται για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών στον αντιδραστήρα πυρόλυσης.

- Να πραγματοποιηθούν αναλύσεις ενέργειας και εξέργειας σε μια εγκατάσταση διεργασίας φρύξης για να μπορούμε να παρέχουμε πρόσθετες πληροφορίες σχετικά με τη βελτιστοποίηση των συνθηκών λειτουργίας.
- Να γίνει βελτιστοποίηση των διαδικασιών της φρύξης με βάση τις ενέργειες ενεργοποίησης που απαιτούνται για την αποδόμηση της κυτταρίνης, των ημικυτταρινών και της λιγνίνης.
- Κατανόηση της διαδικασίας φρύξης σε μοριακό επίπεδο με τον εντοπισμό διαφορετικών λειτουργικών ομάδων και ενεργειών που σχετίζονται με τη διάσπαση των δεσμών.
- Μελέτες για μικρές αλλαγές στη δομή της βιομάζας σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας.
- Κατανόηση της συμπεριφοράς αποθήκευσης της βιομάζας με φρύξη όσο αφορά τις εκπομπών επιβλαβών αερίων και της αυτανάφλεξης σε διαφορετικές θερμοκρασίες αποθήκευσης
- Θα πρέπει να διεξαχθούν περαιτέρω αναλύσεις LCA ώστε να διερευνηθεί η φιλικότητα των τεχνολογιών ACWT και DT ως προς το περιβάλλον.
- Θα πρέπει να διεξαχθούν περαιτέρω οικονομοτεχνικές αναλύσεις για να διερευνηθεί και η οικονομική βιωσιμότητα των ACWT και DT.

## Βιβλιογραφία

1. Tursi, A., 2019. A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Research Journal*, 6(2), pp.962-979.
2. Pasangulapati, V., Ramachandriya, K., Kumar, A., Wilkins, M., Jones, C. and Huhnke, R., 2012. Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. *Bioresource Technology*, 114, pp.663-669.
3. Isikgor, F. and Becer, C., 2015. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry*, 6(25), pp.4497-4559.
4. Vassilev, S., Baxter, D., Andersen, L. and Vassileva, C., 2010. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89(5), pp.913-933.
5. Alatzas, S., Moustakas, K., Malamis, D. and Vakalis, S., 2019. Biomass Potential from Agricultural Waste for Energetic Utilization in Greece. *Energies*, 12(6), p.1095.
6. Basu, P., 2013. Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction - practical design and theory. 2nd ed. Elsevier Inc., 551 pp.
7. Salapa, I., 2018. Optimization of biomass exploitation within a framework of process combination. Ph.D. University of Piraeus.
8. Williams, C., Westover, T., Emerson, R., Tumuluru, J. and Li, C., 2016. Sources of Biomass Feedstock Variability and the Potential Impact on Biofuels Production. *BioEnergy Research*, 9(1), pp.1-14.
9. Yokoyama, S., 2008. The Asian Biomass Handbook: A guide for biomass production and utilization. The Japan Institute of Energy, Tokyo, Japan, 326 pp.
10. Vassilev, S., Baxter, D., Andersen, L., Vassileva, C. and Morgan, T., 2012. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*, 94, pp.1-33.
11. Sorek, N., Yeats, T., Szemenyei, H., Youngs, H. and Somerville, C., 2014. The Implications of Lignocellulosic Biomass Chemical Composition for the Production of Advanced Biofuels. *BioScience*, 64(3), pp.192-201.
12. Zoghlami, A. and Paës, G., 2019. Lignocellulosic Biomass: Understanding Recalcitrance and Predicting Hydrolysis. *Frontiers in Chemistry*, 7.
13. Mohan, D., Pittman, C. and Steele, P., 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20(3), pp.848-889.

14. Agbor, V., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A. and Levin, D., 2011. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotechnology Advances*, 29(6), pp.675-685.
15. Sun, X., Sun, R., Fowler, P. and Baird, M., 2004. Isolation and characterisation of cellulose obtained by a two-stage treatment with organosolv and cyanamide activated hydrogen peroxide from wheat straw. *Carbohydrate Polymers*, 55(4), pp.379-391.
16. Φιλίππου, Ι., 2014. Χημεία και Χημικά Προϊόντα Ξύλου. Λιγνίνη.
17. Zhang, X., Yang, W. and Blasiak, W., 2011. Modeling Study of Woody Biomass: Interactions of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin. *Energy & Fuels*, 25(10), pp.4786-4795.
18. Ταούκης, Π. and Ωραιοπούλου, Β., 2019. Επιστήμη και Τεχνολογία Τροφίμων. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, pp.1-29.
19. Saini, J., Saini, R. and Tewari, L., 2014. Lignocellulosic agriculture wastes as biomass feedstocks for second-generation bioethanol production: concepts and recent developments. *3 Biotech*, 5(4), pp.337-353.
20. Popp, J., Kovács, S., Oláh, J., Divéki, Z. and Balázs, E., 2021. Bioeconomy: Biomass and biomass-based energy supply and demand. *New Biotechnology*, 60, pp.76-84.
21. Antar, M., Lyu, D., Nazari, M., Shah, A., Zhou, X. and Smith, D., 2021. Biomass for a sustainable bioeconomy: An overview of world biomass production and utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 139, p.110691.
22. Gurría Albusac, P., González Hermoso, H., Ronzon, T., Tamošiūnas, S., López-Lozano, R., García-Condado, S., Ronchetti, G., Guillén Garcia, J., Cazzaniga, N., Jonsson, K., Henrik, R., Banja, M., Fiore, G., Camia, A., M'barek, R., 2017. EU Biomass flows. European Commission, Joint Research Centre. <http://data.europa.eu/89h/34178536-7fd1-4d5e-b0d4-116be8e4b124>
23. Χρήστου, Μ., 2017. Δυναμικό βιομάζας στην Ελλάδα και προοπτικές.
24. 2020. ΦΕΚ, Α' 185, 29/9/2020. Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης Αποβλήτων 2020 - 2030.
25. Williams, C., Dahiya, A. and Porter, P., 2020. Chapter 1 - Introduction to bioenergy and waste to energy. In: *Bioenergy*, 2nd ed. pp.5-44.
26. Röder, M. and Welfle, A., 2019. 12 - Bioenergy. In: *Managing Global Warming: An Interface of Technology and Human Issues*, 1st ed. Elsevier Inc., pp.378-398.
27. Bauen, A., Berndes, G., Junginger, M., Londo, M., Vuille, F., Ball, R., Bole, T., Chudziak, C., Faaij, A., & Mozaffarian, H., 2009. Bioenergy: a sustainable and reliable energy source. A review of status and prospects. *IEA Bioenergy*. pp. 1-108

28. Pande, M. and Bhaskarwar, A., 2012. Biomass Conversion to Energy. Biomass Conversion, pp.1-90.
29. 2019. Global Bioenergy Statistics 2019. World Bioenergy Association (WBA), pp.1-58.
30. IEA Bioenergy, 2007. Potential Contribution of Bioenergy to the World's Future Energy Demand. IEA Bioenergy, pp.1-12.
31. European Commission, 2017. Sustainable and optimal use of biomass for energy in the EU beyond 2020. Final Report., PricewaterhouseCooper, Brussels.
32. Fortner, B., 2021. Biomass Conversion Technology Overview | Nexus PMG. [online] Nexus PMG. Available at: <<https://nexuspmg.com/biomass-conversion-technology-overview/>> [Accessed 15 July 2021].
33. Davis, S.C., Hay, W., Pierce, J., 2014. Biomass in the energy industry: an introduction.
34. McKendry, P., 2002. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. Bioresource Technology, 83(1), pp.47-54.
35. Demirbas, A., 2005. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. Progress in Energy and Combustion Science, 31(2), pp.171-192.
36. Nussbaumer, T., 2003. Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction. Energy & Fuels, 17(6), pp.1510-1521.
37. Haq, I., Qaisar, K., Nawaz, A., Akram, F., Mukhtar, H., Zohu, X., Xu, Y., Mumtaz, M., Rashid, U., Ghani, W. and Choong, T., 2021. Advances in Valorization of Lignocellulosic Biomass towards Energy Generation. Catalysts, 11(3), p.309.
38. Demirbas, A. and Arin, G., 2002. An Overview of Biomass Pyrolysis. Energy Sources, 24(5), pp.471-482.
39. Panwar, N., Kothari, R. and Tyagi, V., 2012. Thermo chemical conversion of biomass – Eco friendly energy routes. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16(4), pp.1801-1816.
40. Wegener, M., Malmquist, A., Isalgué, A. and Martin, A., 2018. Biomass-fired combined cooling, heating and power for small scale applications – A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 96, pp.392-410.
41. Paul, S. and Dutta, A., 2018. Challenges and opportunities of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion. Resources, Conservation and Recycling, 130, pp.164-174.
42. Chynoweth, D., Owens, J. and Legrand, R., 2001. Renewable methane from anaerobic digestion of biomass. Renewable Energy, 22(1-3), pp.1-8.

43. International Renewable Energy Association (IRENA), 2020. Energy Profile of Greece. [online] IRENA, pp.1-4.
44. European Commission, 2021. Statistical Factsheet Greece. [online] European Union, pp.1-17. Available at: <[https://ec.europa.eu/info/sites/default/files/food-farming-fisheries/farming/documents/agri-statistical-factsheet-el\\_en.pdf](https://ec.europa.eu/info/sites/default/files/food-farming-fisheries/farming/documents/agri-statistical-factsheet-el_en.pdf)> [Accessed 20 July 2021].
45. Damatis, N., 2021. Greek Bioenergy Status and Potential.
46. Spyridonidis, A., Vasiliadou, I., Akratos, C. and Stamatelatou, K., 2020. Performance of a Full-Scale Biogas Plant Operation in Greece and Its Impact on the Circular Economy. *Water*, 12(11), p.3074.
47. Ζαφείρης, Χ., 2020. Ο Ρόλος της Βιοενέργειας Μετά την Πανδημία στις Πράσινες Επενδύσεις. [online] Available at: <<https://www.energia.gr/article/166637/o-rolos-ths-vioenergeias-meta-thn-pandhmia-stis-prasines-ependyseis>> [Accessed 5 August 2021].
48. Bioenergy Europe, 2020. Policy Brief: Biomass for Heat. Bioenergy Europe Statistical Report 2020. pp.1-2.
49. Vallios, I., Tsoutsos, T. and Papadakis, G., 2009. Design of biomass district heating systems. *Biomass and Bioenergy*, 33(4), pp.659-678.
50. Krigstin, S., Levin, R. and Wetzel, S., 2012. Bioenergy for the urban environment. *Metropolitan Sustainability*, pp.556-584.
51. Lenz, V., Szarka, N., Jordan, M. and Thrän, D., 2020. Status and Perspectives of Biomass Use for Industrial Process Heat for Industrialized Countries. *Chemical Engineering & Technology*, 43(8), pp.1469-1484.
52. Laco, P. and Koyama, M., 2015. Biomass for Heat and Power: Technology Brief. International Renewable Energy Association, pp.1-28.
53. Sipilä, K., 2016. Cogeneration, biomass, waste to energy and industrial waste heat for district heating. *Advanced District Heating and Cooling (DHC) Systems*, pp.45-73.
54. Patuzzi, F., Prando, D., Vakalis, S., Rizzo, A., Chiamonti, D., Tirlir, W., Mimmo, T., Gasparella, A. and Baratieri, M., 2016. Small-scale biomass gasification CHP systems: Comparative performance assessment and monitoring experiences in South Tyrol (Italy). *Energy*, 112, pp.285-293.
55. Palomba, V., Borri, E., Charalampidis, A., Frazzica, A., Karellas, S. and Cabeza, L., 2021. An Innovative Solar-Biomass Energy System to Increase the Share of Renewables in Office Buildings. *Energies*, 14(4), p.914.



56. Caliano, M., Bianco, N., Graditi, G. and Mongibello, L., 2017. Design optimization and sensitivity analysis of a biomass-fired combined cooling, heating and power system with thermal energy storage systems. *Energy Conversion and Management*, 149, pp.631-645.
57. Sami, M., Annamalai, K. and Wooldridge, M., 2001. Co-firing of coal and biomass fuel blends. *Progress in Energy and Combustion Science*, 27(2), pp.171-214.
58. Demirbaş, A., 2003. Sustainable cofiring of biomass with coal. *Energy Conversion and Management*, 44(9), pp.1465-1479.
59. Ctc-n.org. 2017. Biomass combustion and co-firing for electricity and heat | Climate Technology Centre & Network | Tue, 04/25/2017. [online] Available at: <<https://www.ctc-n.org/technologies/biomass-combustion-and-co-firing-electricity-and-heat>> [Accessed 17 August 2021].
60. Center for Renewable Energy Sources (CRES). 2021. Biomass. [online] Available at: <[http://www.cres.gr/kape/energeia\\_politis/energeia\\_politis\\_biomass\\_uk.htm](http://www.cres.gr/kape/energeia_politis/energeia_politis_biomass_uk.htm)> [Accessed 21 August 2021].
61. Χρήστου, Μ., 2006. Δυναμικό Βιοενέργειας στην Ελλάδα.
62. Center for Renewable Energy Sources (CRES). Biomass Guide. Available online: [http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass\\_guide.pdf](http://www.cres.gr/energy-saving/images/pdf/biomass_guide.pdf) (accessed on 14 August 2021).
63. Wang, F., Ouyang, D., Zhou, Z., Page, S., Liu, D. and Zhao, X., 2021. Lignocellulosic biomass as sustainable feedstock and materials for power generation and energy storage. *Journal of Energy Chemistry*, 57, pp.247-280.
64. Sharma, H., Xu, C. and Qin, W., 2017. Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuels and Bioproducts: An Overview. *Waste and Biomass Valorization*, 10(2), pp.235-251.
65. Menon, V. and Rao, M., 2012. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(4), pp.522-550.
66. MOSIER, N., 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 96(6), pp.673-686.
67. Haghghi Mood, S., Hossein Golfeshan, A., Tabatabaei, M., Salehi Jouzani, G., Najafi, G., Gholami, M. and Ardjmand, M., 2013. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, pp.77-93.

68. Baskar, C., Baskar, S. and Dhillon, R., 2012. Biomass conversion. Berlin: Springer, pp.1-484.
69. Kumar, A. and Sharma, S., 2017. Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review. *Bioresources and Bioprocessing*, 4(1).
70. Kumar, P., Barrett, D., Delwiche, M. and Stroeve, P., 2009. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(8), pp.3713-3729.
71. Cadoche, L. and López, G., 1989. Assessment of size reduction as a preliminary step in the production of ethanol from lignocellulosic wastes. *Biological Wastes*, 30(2), pp.153-157.
72. Loow, Y., Wu, T., Yang, G., Md. Jahim, J., Teoh, W. and Mohammad, A., 2016. Role of energy irradiation in aiding pretreatment of lignocellulosic biomass for improving reducing sugar recovery. *Cellulose*, 23(5), pp.2761-2789.
73. Hassan, S., Ravindran, R., Jaiswal, S., Tiwari, B., Williams, G. and Jaiswal, A., 2020. An evaluation of sonication pretreatment for enhancing saccharification of brewers' spent grain. *Waste Management*, 105, pp.240-247.
74. Hassan, S., Williams, G. and Jaiswal, A., 2018. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 262, pp.310-318.
75. Purkait, M. and Haldar, D., 2021. *Lignocellulosic Biomass to Value-Added Products*. 1st ed. San Diego: Elsevier, pp.1-240.
76. Ravindran, R. and Jaiswal, A., 2016. A comprehensive review on pre-treatment strategy for lignocellulosic food industry waste: Challenges and opportunities. *Bioresource Technology*, 199, pp.92-102.
77. Shojaeiarani, J., Bajwa, D. and Bajwa, S., 2019. Properties of densified solid biofuels in relation to chemical composition, moisture content, and bulk density of the biomass. *BioRes.*, 14(2), pp.4996-5015.
78. Khan, A., de Jong, W., Jansens, P. and Spliethoff, H., 2009. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, 90(1), pp.21-50.
79. Malico, I., Nepomuceno Pereira, R., Gonçalves, A. and Sousa, A., 2019. Current status and future perspectives for energy production from solid biomass in the European industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 112, pp.960-977.
80. Πανόπουλος, Κ., 2005. Ολοκληρωμένος σχεδιασμός θερμοχημικών Διεργασιών ενεργειακής αξιοποίησης βιομάζας. Ph.D. ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ.

81. IEA Bioenergy, 2013. Thermal Pre-treatment of Biomass for Large-scale Applications. pp.1-24.
82. Uslu, A., Faaij, A. and Bergman, P., 2008. Pre-treatment technologies, and their effect on international bioenergy supply chain logistics. Techno-economic evaluation of torrefaction, fast pyrolysis and pelletisation. *Energy*, 33(8), pp.1206-1223.
83. Vicente, E., Vicente, A., Evtyugina, M., Tarelho, L., Almeida, S. and Alves, C., 2020. Emissions from residential combustion of certified and uncertified pellets. *Renewable Energy*, 161, pp.1059-1071.
84. Kudakasseril Kurian, J., Raveendran Nair, G., Hussain, A. and Vijaya Raghavan, G., 2013. Feedstocks, logistics and pre-treatment processes for sustainable lignocellulosic biorefineries: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25, pp.205-219.
85. Samuel Dahunsi, O. and Enyinnaya, M., 2019. The Bioenergy Potentials of Lignocelluloses. *Energy Conversion - Current Technologies and Future Trends*,.
86. Özdenkçi, K., De Blasio, C., Muddassar, H., Melin, K., Oinas, P., Koskinen, J., Sarwar, G. and Järvinen, M., 2017. A novel biorefinery integration concept for lignocellulosic biomass. *Energy Conversion and Management*, 149, pp.974-987.
87. FitzPatrick, M., Champagne, P., Cunningham, M. and Whitney, R., 2010. A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. *Bioresource Technology*, 101(23), pp.8915-8922.
88. Dahmen, N., Lewandowski, I., Zibek, S. and Weidtmann, A., 2019. Integrated lignocellulosic value chains in a growing bioeconomy: Status quo and perspectives. *GCB Bioenergy*, 11(1), pp.107-117.
89. Ahorsu, R., Medina, F. and Constantí, M., 2018. Significance and Challenges of Biomass as a Suitable Feedstock for Bioenergy and Biochemical Production: A Review. *Energies*, 11(12), p.3366.
90. Vu, H., Nguyen, L., Vu, M., Johir, M., McLaughlan, R. and Nghiem, L., 2020. A comprehensive review on the framework to valorise lignocellulosic biomass as biorefinery feedstocks. *Science of The Total Environment*, 743, p.140630.
91. Singhvi, M. and Gokhale, D., 2019. Lignocellulosic biomass: Hurdles and challenges in its valorization. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 103(23-24), pp.9305-9320.
92. Bbi.europa.eu. 2021. Bio-based Industries Joint Undertaking (BBI JU) | Launching the circular bio-based economy. [online] Available at: <<https://www.bbi.europa.eu/projects>> [Accessed 25 August 2021].

93. S2Biom, 2016. D8.2 Vision for 1 billion dry tonnes lignocellulosic biomass as a contribution to biobased economy by 2030 in Europe. Delivery of sustainable supply of non-food biomass to support a “resource-efficient” Bioeconomy in Europe. pp.1-38.
94. Khawaja, C. and Janssen, R., 2014. Sustainable supply of non-food biomass for a resource efficient bioeconomy. Munich: WIP - Renewable Energies, pp.1-55.
95. Cres.gr. 2021. Ενεργειακές καλλιέργειες - ΚΑΠΕ - Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας. [online] Available at: <<http://www.cres.gr/services/istos.chtm?prnbr=24819&locale=el>> [Accessed 7 September 2021].
96. Bioenergy Europe, 2019. BIOMASS FOR ENERGY: AGRICULTURAL RESIDUES & ENERGY CROPS. BIOENERGY EXPLAINED. pp.1-8.
97. Mishra, R. and Mohanty, K., 2018. Characterization of non-edible lignocellulosic biomass in terms of their candidacy towards alternative renewable fuels. Biomass Conversion and Biorefinery, 8(4), pp.799-812.
98. Callejón-Ferre, A., Velázquez-Martí, B., López-Martínez, J. and Manzano-Agugliaro, F., 2011. Greenhouse crop residues: Energy potential and models for the prediction of their higher heating value. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15(2), pp.948-955.
99. García, R., Pizarro, C., Lavín, A. and Bueno, J., 2014. Spanish biofuels heating value estimation. Part I: Ultimate analysis data. Fuel, 117, pp.1130-1138.
100. Anastasakis, K. and Ross, A., 2015. Hydrothermal liquefaction of four brown macroalgae commonly found on the UK coasts: An energetic analysis of the process and comparison with bio-chemical conversion methods. Fuel, 139, pp.546-553.
101. Parikh, J., Channiwala, S. and Ghosal, G., 2007. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials. Fuel, 86(12-13), pp.1710-1719.
102. Shi, H., Mahinpey, N., Aqsha, A. and Silbermann, R., 2016. Characterization, thermochemical conversion studies, and heating value modeling of municipal solid waste. Waste Management, 48, pp.34-47.
103. Boundy, R. and Davis, S., 2010. Biomass Energy Data Book: Edition 3.
104. WE-Qualify, 2016. ENOTHTA 5: Τεχνολογίες συστημάτων βιομάζας και αρχές λειτουργίας τους. Εγκεκριμένο εκπαιδευτικό πρόγραμμα Εγκαταστατών μικρής κλίμακας λεβήτων και θερμοστρών βιομάζας. CYPRUS ENERGY AGENCY, pp.1-45.

105. Fernandes, A., Alves, C., Gonçalves, C., Tarelho, L., Pio, C., Schimdl, C. and Bauer, H., 2011. Emission factors from residential combustion appliances burning Portuguese biomass fuels. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(11), p.3196.
106. Cse.org.uk. 2021. Biomass heating | Centre for Sustainable Energy. [online] Available at: <<https://www.cse.org.uk/advice/renewable-energy/biomass-heating>> [Accessed 3 September 2021].
107. Martínez, D., Ebenhack, B. and Wagner, T., 2018. Chapter 8 - Residential and commercial sector energy efficiency. In: *Energy EfficiencyQ Concepts and Calculations*. pp.227-269.
108. Τσεπελίδου, Α., 2013. ΧΡΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΓΙΑ ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΣΤΟ ΑΣΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ: ΤΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ. Διπλωματική. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
109. Obernberger, I., Thek, G., 2002. THE CURRENT STATE OF AUSTRIAN PELLET BOILER TECHNOLOGY.
110. Strzalka, R., Erhart, T. and Eicker, U., 2013. Analysis and optimization of a cogeneration system based on biomass combustion. *Applied Thermal Engineering*, 50(2), pp.1418-1426.
111. Saidur, R., Abdelaziz, E., Demirbas, A., Hossain, M. and Mekhilef, S., 2011. A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), pp.2262-2289.
112. Ahmad, A., Zawawi, N., Kasim, F., Inayat, A. and Khasri, A., 2016. Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, pp.1333-1347.
113. Deng, J., Wang, R. and Han, G., 2011. A review of thermally activated cooling technologies for combined cooling, heating and power systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(2), pp.172-203.
114. Mujahid Rafique, M., Gandhidasan, P., Ibrahim, N. and Bahaidarah, H., 2017. Recent Developments in Liquid Desiccant-Based Cooling Systems. *Encyclopedia of Sustainable Technologies*, pp.441-453.
115. Agricultural Utilization Research Institute, 2016. Biomass for Cooling System Technologies: A Feasibility Guide. Center for Urban and Regional Affairs (CURA), pp.1-27.

116. Arias, B., Pevida, C., Feroso, J., Plaza, M. G., Rubiera, F. & Pis, J. J. (2008), "Influence of Torrefaction on the Grindability and Reactivity of Woody Biomass," *Fuel Processing Technology*, 89 169-175.
117. Phanphanich, M. & Mani, S. (2011). "Impact of Torrefaction on the Grindability and Fuel Characteristics of Forest Biomass," *Bioresorce Technology*, 102 1246-1253.
118. Medic, D., Darr, M., Shah, A., Potter, B. & Zimmerman, J. (2011). "Effects of Torrefaction Process Parameters on Biomass Feedstock Upgrading," *Fuel*, 91 (1) 147-154.
119. Uemura, Y., Omar, W., Othman, N. A., Yusup, S. & Tsutsui, T. (2013). "Torrefaction of Oil Palm EFB in the Presence of Oxygen," *Fuel*, 103 156-160.
120. Wannapeera, J., Fungtammasan, B., & Worasuwanarak, N. (2011). "Effects of Temperature and Holding Time during Torrefaction on the Pyrolysis Behaviors of Woody Biomass," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(1) 99-105.
121. Candelier K , Thevenon M-F , Petrissans A , Dumarcay S , Gerardin P , Petrissans M . Control of wood thermal treatment and its effects on decay resistance: a review. *Annals of Forest Science* 2016; 73 :571–83 .
122. Hubbe MA , Lucia LA . Bioresources –an online scientific journal devoted to lignocellulosic materials for new end uses and new capabilities. *BioResources* 2007; 1 :2.
123. Clifford MN , Willson KC . Chemical and Physical Aspects of Green Coffee and Coffee Products. In: Clifford MN, editor. *Coffee: Botany, Biochemistry and Production of Beans and Beverage* . Boston, MAUS: Springer; 1985. p. 305–74 .
124. Murthy KV, Ravi R, Bhat KK, Raghavarao KSMS. Studies on roasting of wheat using fluidized bed roaster. *Journal of Food Engineering* 2008; 89 :336–42.
125. Bui H-H, Tran K-Q, Chen W-H. Pyrolysis of microalgae residues - A Kinetic study. *Bioresource Technology* 2015; 199 :362–6.
126. Van der Stelt MJC, Gerhauser H, Kiel JHA, Ptasinski KJ. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and Bioenergy* 2011; 35 :3748–62.
127. Chew JJ, Doshi V. Recent advances in biomass pretreatment –Torrefaction fundamentals and technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2011; 15 :4212–22.

129. Gan YY, Ong HC, Show PL, Ling TC, Chen W-H, Yu KL, et al. Torrefaction of microalgal biochar as potential coal fuel and application as bio-adsorbent. *Energy Conversion and Management* 2018; 165 :152–62.
130. Pilon G, Lavoie J-M. Characterization of switchgrass char produced in torrefaction and pyrolysis conditions. 2011. 2011;6:16.
131. Chen W-H, Kuo P-C. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. *Energy* 2010; 35 :2580–6.
132. Chen W-H, Lu K-M, Tsai C-M. An experimental analysis on property and structure variations of agricultural wastes undergoing torrefaction. *Applied Energy* 2012; 100 :318–25.
133. Zheng A, Zhao Z, Chang S, Huang Z, Wang X, He F, et al. Effect of torrefaction on structure and fast pyrolysis behavior of corncobs. *Bioresource Technology* 2013; 128 :370–7.
134. Khazraie Shoulaifar T, DeMartini N, Willför S, Pranovich A, Smeds AI, Virtanen TAP, et al. Impact of torrefaction on the chemical structure of birch wood. *Energy & Fuels* 2014; 28 :3863–72.
135. Prins MJ, Ptasiński KJ, Janssen FJ. Torrefaction of wood: Part 1. Weight loss kinetics. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. 2006; 77 :28–34.
136. Chen W-H, Kuo P-C. Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis. *Energy* 2011; 36 :6451–60.
137. Bates RB, Ghoniem AF. Biomass torrefaction: Modeling of volatile and solid product evolution kinetics. *Bioresource Technology* 2012; 124 :460–9.
138. Bach Q-V, Chen W-H, Chu Y-S, ØSkreiberg. Predictions of biochar yield and elemental composition during torrefaction of forest residues. *Bioresource Technology* 2016; 215 :239–46.
139. Patel M, Zhang X, Kumar A. Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016; 53 :1486–99.
140. Liu C, Duan X, Chen Q, Chao C, Lu Z, Lai Q, et al. Investigations on pyrolysis of microalgae *Diplosphaera* sp. MM1 by TG-FTIR and Py-GC/MS: Products and kinetics. *Bioresour Technol* 2019; 294 :122126.

141. Bridgeman TG, Jones JM, Shield I, Williams PT. Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties. *Fuel* 2008; 87 :844–56.
142. Peng X , Ma X , Lin Y , Guo Z , Hu S , Ning X , et al. Co-pyrolysis between microalgae and textile dyeing sludge by TG–FTIR: Kinetics and products. *Energy Conversion and Management* 2015; 100 :391–402.
143. Shuping Z, Yulong W, Mingde Y, Chun L, Junmao T. Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae *Dunaliella tertiolecta* using thermogravimetric analyzer. *Bioresource Technology* 2010; 101 :359–65.
144. Biswas B, Singh R, Kumar J, Khan AA, Krishna BB, Bhaskar T. Slow pyrolysis of prot, alkali and dealkaline lignins for production of chemicals. *Bioresource technology* 2016; 213 :319–26.
145. Cai W, Liu R. Performance of a commercial-scale biomass fast pyrolysis plant for bio-oil production. *Fuel* 2016; 182 :677–86.
146. Bach Q-V, Chen W-H. Pyrolysis characteristics and kinetics of microalgae via thermogravimetric analysis (TGA): A state-of-the-art review. *Bioresource Technology* 2017; 246 :88–100.
147. Thanapal SS, Chen W, Annamalai K , Carlin N , Ansley RJ , Ranjan D . Carbon Dioxide Torrefaction of Woody Biomass. *Energy & Fuels* 2014; 28 :1147–57.
148. Chen W-H , Lu K-M , Liu S-H , Tsai C-M , Lee W-J , Lin T-C . Biomass torrefaction characteristics in inert and oxidative atmospheres at various superficial velocities. *Bioresource Technology* 2013; 146 :152–60.
149. Mei Y , Liu R , Yang Q , Yang H , Shao J , Draper C , et al. Torrefaction of cedar-wood in a pilot scale rotary kiln and the influence of industrial flue gas. *Bioresource Technology* 2015; 177 :355–60 .
150. Wang C , Peng J , Li H , Bi XT , Legros R , Lim CJ , et al. Oxidative torrefaction of biomass residues and densification of torrefied sawdust to pellets. *Bioresource Technology* 2013; 127 :318–25 .
151. Basu P , Dhungana A , Rao S , Acharya B . Effect of oxygen presence in torrefied. *Journal of the Energy Institute* 2013; 86 :171–6 .
152. Kuo P-C , Wu W , Chen W-H . Gasification performances of raw and torrefied biomass in a downdraft fixed bed gasifier using thermodynamic analysis. *Fuel* 2014; 117 :1231–41.



153. Funke A, Ziegler F. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioprod Biorefin* 2010;4:160–77.
154. Xiao LP, Shi ZJ, Xu F, Sun RC. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresour Technol* 2012;118:619–23.
155. Mumme J, Eckervogt L, Pielert J, Diakite M, Rupp F, Kern J. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. *Bioresour Technol* 2011;102:9255–560.
156. Amidon TE, Wood CD, Shupe AM, Wang Y, Graves M, Liu S. Biorefinery conversion of woody biomass to chemicals, energy and materials. *J Biobased Mater Bioenergy* 2008;2:100–20.
157. Hsu WE, Schwalds W, Schwald J, Shields JA. Chemical and physical changes required for producing dimensionally stable wood-based composites, Part 1: steam pretreatment. *Wood Sci Technol* 1988;22:281–9.
158. Schwald W, Brownell HH, Saddler JN. Enzymatic hydrolysis of steam treated aspen wood: influence of partial hemicellulose and lignin removal prior to pretreatment. *J. Wood Chem Technol* 2011;8(4):543–60.
159. Hill C. Wood modification. Chemical, thermal and other processes. Chichester: Wiley; 2006.
160. Bobleter D, Bonn G, Prutsch W. Steam explosion-hydro thermolysis organosolv A comparison. In: Focher, et al., editors. Steam explosion techniques. Fundamentals and industrial applications. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers; 1991. p. 59–82.
161. Bobleter O, Bonn G. The hydrothermolysis of cellobiose and its reaction product D-glucose. *Carbohydr Res* 1983;124:185–93.
162. Kobayashi N, Okada N, Hirakawa A, Sato T, Kobayashi J, Hatano S, Mori S. Characteristics of solid residues obtained from hot-compressed-water treatment of woody biomass. *Ind Eng Chem Res* 2008;48(1):373–9.
163. Harris EE. Wood hydrolysis, vol 2, 2nd edn. In: Wise LE, Jahn EC, editors. Wood chemistry. New York: Reinhold Publishing Corporation; 1952.
164. Yan W, Hastings JT, Acharjee TC, Coronella CJ, Vasquez VR. Mass and energy balances of wet torrefaction of lignocellulosic biomass. *Energy Fuel* 2010;24:4738–42.

165. Libra JA, Ro KS, Kammann C, Funke A, Berge ND, Neubauer Y, et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* 2011;2(1):89–124.
166. Hoekman SK, Broch A, Robbins C. Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass. *Energy Fuels* 2011;25(4):1802–10.
167. Heitz M, Carrasco F, Rubio M, Chauvette G, Chornet E, Jaulin L, Overend RP. Generalized correlations for the aqueous liquefaction of lignocellulosic. *Can J Chem Eng* 1986;64:647–50.
168. Suchsland O, Woodson GE, McMillin CW. Effect of cooking conditions on fiber bonding in dry formed binder less hardboard. *Forest Prod J* 1987;37(11/ 12):66–9.
169. Weil JR, Sarikaya A, Rau SL, Goetz J, Ladisch CM, Brewer M, Hendrickson R, Ladisch MR. Pretreatment of corn fiber by pressure cooking in water. *Appl Biochem Biotechnol* 1998;73:1–17.
170. Garrote G, Dominguez H, Parajo JC. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. *Holz Roh Werkst* 1999;57:191–202.
171. Ibbett R, Gaddipati S, Davies S, Hill S, Tucker G. The mechanisms of hydrothermal deconstruction of lignocellulose: new insights from thermal– analytical and complementary studies. *Bioresour Technol* 2011;102:9272–8.
172. Bridgwater AV, Peacocke GVC. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable Sustainable Energy Rev* 2000;4(1):1–73.
173. Funke A, Reeb F, Kruse A. Experimental comparison of hydrothermal and vapothermal carbonization. *Fuel Proc Technol* 2013;115:261–9.
174. Kumar S. Hydrothermal treatment for biofuels: lignocellulosic biomass to bioethanol, biocrude, and biochar. Alabama: Auburn University; 2010 [PhD dissertation].
175. Kambo H. Hydrothermal carbonization and densification of biomass. Guelph, ON, Canada: University of Guelph; 2014 [MAsc thesis].
176. Bach, Q.-V.; Skreiberg, Ø. Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: A review and comparison with dry torrefaction. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, 54, 665–677.
177. Chen W-H , Ye S-C , Sheen H-K . Hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse via wet torrefaction in association with microwave heating. *Bioresource Technology* 2012; 118 :195–203 .

178. Lynam JG , Coronella CJ , Yan W , Reza MT , Vasquez VR . Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 2011; 102 :6192–9 .
179. Wu K-T , Tsai C-J , Chen C-S , Chen H-W . The characteristics of torrefied microalgae. *Applied Energy* 2012; 100 :52–7 .
180. Chen WH , Tu YJ , Sheen HK . Impact of dilute acid pretreatment on the structure of bagasse for bioethanol production. *International Journal of Energy Research* 2010; 34 :265–74 .
181. Chen W-H , Tu Y-J , Sheen H-K . Disruption of sugarcane bagasse lignocellulosic structure by means of dilute sulfuric acid pretreatment with microwave-assisted heating. *Applied Energy* 2011; 88 :2726–34 .
182. Yan W , Acharjee TC , Coronella CJ , Vásquez VR . Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 2009; 28 :435–40 .
183. Bach Q-V , Tran K-Q , ØSkreiberg , Trinh TT . Effects of wet torrefaction on pyrolysis of woody biomass fuels. *Energy* 2015; 88 :443–56 .
184. Bach Q-V, Chen W-H, Lin S-C, Sheen H-K, Chang J-S. Wet torrefaction of microalga *Chlorella vulgaris* ESP-31 with microwave-assisted heating. *Energy Conversion and Management*.
185. Gan, Y.Y.; Ong, H.C.; Chen, W.H.; Sheen, H.K.; Chang, J.S.; Chong, C.T.; Ling, T.C. Microwave-assisted wet torrefaction of microalgae under various acids for coproduction of biochar and sugar. *J. Clean. Prod.* 2020, 253, 119944.
186. Sidiras, D.K.; Nazos, A.G.; Giakoumakis, G.E.; Politi, D.V. Simulating the Effect of Torrefaction on the Heating Value of Barley Straw. *Energies* 2020, 13, 736.
187. Matin SS , Chelgani SC . Estimation of coal gross calorific value based on various analyses by random forest method. *Fuel* 2016; 177 :274–8 .
188. ISO. 14040:2006 Environmental management –Life cycle assessment –Principles and framework. In: Standardization IOF, editor.2006. p. 20-.
189. ISO. 14044:2006 Environmental management –Life cycle assessment –Requirements and guidelines. 2006. p. 46-.
190. Ubando AT , Rivera DRT , Chen WH , Culaba AB . A comprehensive review of life cycle assessment (LCA) of microalgal and lignocellulosic bioenergy products from thermochemical processes. *Bioresource Technology* 2019; 291 :121837 .

191. Harvey LDD . A guide to global warming potentials (GWPs). *Energy Policy* 1993; 21 :24–34 .
192. Tsalidis GA , Discha FE , Korevaar G , Haije W , de Jong W , Kiel J . An LCA-based evaluation of biomass to transportation fuel production and utilization path- ways in a large port’s context. *International Journal of Energy and Environmental Engineering* 2017; 8 :175–87 .
193. Ubando AT , Felix CB , Chen W-h . Biorefineries in circular bioeconomy: A comprehensive review. *Bioresource Technology* 2019 122585- .
194. Fajardy M , Mac Dowell N . Can BECCS deliver sustainable and re- source efficient negative emissions? *Energy and Environmental Science* 2017; 10 :1389–426
195. Sgouridis S , Carbajales-dale M , Csala D , Chiesa M , Bardi U . Comparative net energy analysis of renewable electricity and carbon capture and storage. *Nature Energy* 2019; 4 :456–65 .
196. Poulidikidou S , Heyne S , Grahn M , Harvey S . Lifecycle energy and greenhouse gas emissions analysis of biomass-based 2-ethylhexanol as an alternative transportation fuel. *Energy Science & Engineering* 2019; 7 :851–67 .
197. Evans DG . ENERGY ANALYSIS AS AN AID TO PUBLIC DECISION MAKING. *Energy: Money. Materials and Engineering: Pergamon* 1982 T1-23-T1-36.
198. Kadam R , Pawar A , Panwar NL . Environmental Effects Experimental investigation on non-oxidative biomass torrefaction system. . *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 2020; 00 :1–12 .
199. Ibrahim HG , Sanogo O , Daho T , Ouiminga SK , Kouldiati J . Thermodynamic Quasi-Equilibrium Model for the Energetic Performances Analysis of the Air and Air –Steam Gasification of Raw and Pretreated Cotton Stalks by Torrefaction and Carbonization. *Waste and Biomass Valorization* 2017; 10 :985–1002 .
200. Vakalis S , Heimann R , Talley A , Heimann N , Baratieri M . Introduction to fric- tional pyrolysis (FP) –An alternative method for converting biomass to solid carbonaceous products. *Fuel* 2016; 175 :49–56 .
201. Stepien P , Serowik M , Koziel JA , Bialowiec A . Waste to Carbon: Estimating the Energy Demand for Production of Carbonized Refuse-Derived Fuel. *Sustainability (Switzerland)* 2019; 11 :1–17 .
202. Khoo HH , Koh CY , Shaik MS , Sharratt PN . Bioenergy co-products derived from microalgae biomass via thermochemical conversion - Life cycle energy balances and CO<sub>2</sub> emissions. *Bioresource technology* 2013; 143 :298–307 .

203. Kabir R , Kumar A . Comparison of the energy and environmental performances of nine biomass / coal co-firing pathways. *Bioresource Technology* 2012; 124 :394–405.
204. P-t Chiueh, K-c Lee, F-s Syu, S-l Lo. Implications of biomass pretreatment to cost and carbon emissions: Case study of rice straw and Pennisetum in Taiwan. *Bioresource Technology* 2012; 108 :285–94.
205. Shie JL, Chang CY, Chen CS, Shaw DG, Chen YH, Kuan WH, et al. Energy life cycle assessment of rice straw bio-energy derived from potential gasification technologies. *Bioresource Technology* 2011; 102 :6735–41.
206. Li W, Wright MM. Negative Emission Energy Production Technologies: A Techno-Economic and Life Cycle Analyses Review. *Energy Technology* 2019; 1900871:1–10.
207. Abatzoglou, N.J., Chornet, E., Belkacemi, K., and Overend, R.P. (1992) Phenomenological kinetics of complex systems: the development of a generalized severity parameter and its application to lignocellulosic fractionation. *Chemical Engineering Science*, 47 (5), 1109–1122.
208. Chum, H.L., Johnson, D.K., Black, S.K., and Overend, RP. (1990) Pretreatment-catalyst effects and the combined severity parameter. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 24/25 (1), 1–14.
209. Wright JD, Wyman CE 1988 Overview of acid hydrolysis of lignocellulosics to liquid fuels. Report SERI/SP-231-3245
210. Cai CM, Nagane N, Kumar R, Wyman CE (2014) Coupling of metal halides with a co-solvent to achieve co-production of furfural and HMF from lignocellulosic biomass. Paper presented at American Chemical Society, Division of Energy Fuels 59(1):352.
211. Li N, Tompsett GA, Zhang T, Shi J, Wyman CE, Huber GW (2011) Renewable gasoline from aqueous phase hydrodeoxygenation of aqueous sugar solutions prepared by hydrolysis of maple wood. *Green Chem* 13(1):91–101.
212. Jacobsen S, Wyman C (2000) Cellulose and hemicellulose hydrolysis models for application to current and novel pretreatment processes. *Appl Biochem Biotechnol* 84–86(1):81–96.
213. Overend, R.; Chornet, E. Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* 1987, 321, 523–536.
214. Sidiras, D., Koukios, E., 2004. Simulation of acid catalysed organosolv fractionation of wheat straw. *Bioresour. Technol.* 94(1), 91-98.
215. Trajano HL, Wyman CE (2013) Fundamentals of biomass pretreatment at low pH. Wiley, Chichester, pp 103–128

216. Han YW, Callihan CD (1974) Cellulose fermentation. Effect of substrate pretreatment on microbial growth. *Appl Microbiol* 27(1):159–165.
217. Sciamanna AF, Freitas RP, Wilke CR (1977) Composition and utilization of cellulose for chemicals from agricultural residues. LBL Technical Report LBL-5966, California University, Berkeley and Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, CA.
218. Grethlein HE, Converse AO (1991) Common aspects of acid prehydrolysis and steam explosion for pretreating wood. *Biores Technol* 36:77–82.
219. Knappert DR, Grethlein HE, Converse AO (1980) Partial acid hydrolysis of cellulosic materials as a pretreatment for enzymatic hydrolysis. In: *Biotechnology bioengineering symposium, XXII*, pp 1449–1463.
220. Foody P (1984) Method for increasing the accessibility of cellulose in lignocellulosic materials, particularly hardwoods agricultural residues and the like. US Patent 4461648.
221. Lloyd TA, Wyman CE (2005) Combined sugar yields for dilute sulfuric acid pretreatment of corn stover followed by enzymatic hydrolysis of the remaining solids. *Bioresour Technol* 96 (18):1967–1977.
222. Saeman JF (1945) Kinetics of wood hydrolysis – decomposition of sugars in dilute acid at high temperature. *J Ind Eng Chem* 37:43–52.
223. Rydholm SA (1985) *Pulping processes*. Robert Krieger Publishing, Malabar
224. Chum HL, Johnson DK, Black SK (1990) Organosolv pretreatment for enzymic hydrolysis of poplars. 2. Catalyst effects and the combined severity parameter. *Ind Eng Chem Res* 29 (2):156–162
225. Kobayashi T, Sakai Y 1956 Wood saccharification with strong sulfuric acid. IV. Hydrolysis rate of pentosan in dilute sulfuric acid. *Mokuzai Toka Shingikai Hokoku*, No. 5, p 1.
226. Kabel, M.A.; Bos, G.; Zeevalking, J.; Voragen, A.G.J.; Schols, H.A. Effect of pretreatment severity on xylan solubility and enzymatic breakdown of the remaining cellulose from wheat straw. *Bioresour. Technol.* 2007, 98, 2034–2042.
227. Sidiras, D.; Batzias, F.; Ranjan, R.; Tsapatsis, M. Simulation and optimization of batch autohydrolysis of wheat straw to monosaccharides and oligosaccharides. *Bioresour. Technol.* 2011, 102, 10486–10492.
228. Weinwurm, F.; Turk, T.; Denner, J.; Whitmore, K.; Friedl, A. Combined liquid hot water and ethanol organosolv treatment of wheat straw for extraction and reaction modeling. *J. Clean. Prod.* 2017, 165, 1473–1484.

229. Ferreira, S.L.C.; Bruns, R.E.; Ferreira, H.S.; Matos, G.D.; David, J.M.; Brandão, G.C.; da Silva, E.G.P.; Portugal, L.A.; dos Reis, P.S.; Souza, A.S.; et al. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Anal. Chim. Acta* 2007, 597, 179–186.
230. Brasch, D.J.; Free, K.W. Prehydrolysis-kraft pulping of *Pinus radiata* grown in New Zealand. *Tappi* 1965, 48, 245–248.
231. Kim, Y.H.; Na, B.I.; Ahn, B.J.; Lee, H.W.; Lee, J.W. Optimal condition of torrefaction for high energy density solid fuel of fast growing tree species. *Korean J. Chem. Eng.* 2015, 32, 1547–1553
232. Aguado, R.; Cuevas, M.; Perez-Villarejo, L.; Martínez-Cartas, M.L.; Sanchez, S. Upgrading almond-tree pruning as a biofuel via wet torrefaction. *Renew. Energy* 2020, 145, 2091–2100.
233. Zhang, C.; Ho, S.-H.; Chen, W.-H.; Xie, Y.; Liu, Z.; Chang, J.S. Torrefaction performance and energy usage of biomass wastes and their correlations with torrefaction severity index. *Appl. Energy* 2018, 220, 598–604
234. Campbell, W.A.; Coller, A.; Evitts, R.W. Comparing severity of continuous torrefaction for five biomass with a wide range of bulk density and particle size. *Renew. Energy* 2019, 141, 964–972.
235. R.H. Myers, D.C. Montgomery *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed experiments* Wiley, New York (1995)
236. M. Farooq Anjum, Imran Tasadduq, Khaled Al-Sultan, *Response surface methodology: A neural network approach*, *European Journal of Operational Research*, Volume 101, Issue 1, 1997, Pages 65-73, ISSN 0377-2217
237. Baş, D., Boyacı, İ.H., 2007. Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. *J. Food Eng.* 78, 836–845. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.11.024
238. Box, G. E. P., & Draper, N. R. (1987). *Wiley series in probability and mathematical statistics. Empirical model-building and response surfaces.* John Wiley & Sons.
239. Giunta, A. A. , Balabanov, V., Haim, D., Grossman, B., Mason, W. H. , Watson, L. T. , and Haftka, R. T. , 1997, “Multidisciplinary Optimization of a Supersonic Transport Using Design of Experiments Theory and Response Surface Modeling,” *Aeronaut. J.* 0001-9240, 101(1008), pp. 347–356.
240. D. H. Van Campen, R. Nagtegaal and A. J. G. Schoofs, ‘Approximation methods in structural optimization using experimental designs for multiple responses’, in H.

- Eschenauer, J. Koski and A. Osyczka (eds.), *Multicriteria Design Optimization*, Springer, Berlin, 1990, pp. 205–228
241. Toropov V., van Keulen F., Markine V. and de Doer H. 1996, "Refinements in the Multi-Point Approximation Method to Reduce the Effects of Noisy Structural Responses," *Proceedings 6th AIAA/USAF/NASA/ISSMO Symposium on Multidisciplinary Analysis and Optimization*, Vol. 2, AIAA, Bellevue, WA, September 4–6, AIAA-96-4087-CP
242. Gerhard Venter, Raphael Haftka and James Starnes, Jr.. "Construction of response surfaces for design optimization applications," AIAA 1996-4040. 6th Symposium on Multidisciplinary Analysis and Optimization. September 1996.
243. Toropov, V.V., Filatov, A.A. & Polynkin, A.A. Multiparameter structural optimization using FEM and multipoint explicit approximations. *Structural Optimization* 6, 7–14 (1993). <https://doi.org/10.1007/BF01743169>
244. Van Keulen, F., Vervenne, K. Gradient-enhanced response surface building. *Struct Multidisc Optim* 27, 337–351 (2004).
245. D.C. Montgomery, *Design and analysis of experiments*, 4th ed., Wiley, New York, 1997
246. Schoofs, A., et al. "I. Computation of Bell Profiles Using Structural Optimization." *Music Perception: An Interdisciplinary Journal*, vol. 4, no. 3, 1987, pp. 245–254. JSTOR,
247. J. Prakash Maran, S. Manikandan, K. Thirugnanasambandham, C. Vigna Nivetha, R. Dinesh, Box–Behnken design based statistical modeling for ultrasound-assisted extraction of corn silk polysaccharide, *Carbohydrate Polymers*, Volume 92, Issue 1, 2013, Pages 604-611, ISSN 0144-8617,
248. G.E.P. Box, W.G. Hunter, J.S. Hunter, *Statistics for experimenters*, Wiley, New York, 1997.
249. H.S. Ferreira, A.C.N. Santos, L.A. Portugal, A.C.S. Costa, M. Miró, S.L.C. Ferreira, Pre-concentration procedure for determination of copper and zinc in food samples by sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry., *Talanta*. 77 (2008) 73–6.
250. E. Hamed, A. Sakr, Application of multiple response optimization technique to extended release formulations design, *J. Control. Release*. 73 (2001) 329–338. doi:10.1016/S0168-3659(01)00356-X.
251. Luciana Vera Candioti, María M. De Zan, María S. Cámara, Héctor C. Goicoechea, Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function



- in analytical methods development, *Talanta*, Volume 124,2014,Pages 123-138,ISSN 0039-9140,
252. Bezerra, M.A., Santelli, R.E., Oliveira, E.P., Villar, L.S., Escalera, L.A., 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* 76, 965–977.
253. Box, G.E.P., Behnken, D.W., 1960. *Technometrics* 2, 455.
254. Box, G.E.P.; Wilson, K.B. On the experimental attainment of optimum conditions. *J. R. Stat. Soc. Ser. B* 1951,13, 1–45.
255. Doehlert, D.H. 1970. *Appl. Stat.* 19, 231.
256. Ayeni, A.O., Banerjee, S., Omoleye, J.A., Hymore, F.K., Giri, B.S., Deshmukh, S.C., Pandey, R.A., Mudliar, S.N., 2013. Optimization of pretreatment conditions using full factorial design and enzymatic convertibility of shea tree sawdust. *Biomass and Bioener.* 48, 130–138.
257. Goh, C. S., Tan, H. T., Lee, K. T, Brosse, N., 2011. Evaluation and optimization of Organosolv pretreatment using combined severity factors and response surface methodology. *Biomass Bioener.* 35, 4025-4023.
258. S. Vieira, R. Hoffman, 1989, *Estatística Experimental*, Editora Atlas S.A., São Paulo, p. 179.
259. Salapa, I.; Katsimpouras, C.; Topakas, E.; Sidiras, D. Organosolv pretreatment of wheat straw for efficient ethanol production using various solvents. *Biomass Bioenergy* 2017, 100, 10–16.
260. Angles, M.N.; Reguant, J.; Garcia-Valls, R.; Salvado, J. Characteristics of lignin obtained from steam-exploded softwood with soda/anthraquinone pulping. *Wood Sci. Technol.* 2003, 37, 309–320.
261. Toussaint, B.; Exco er, G.; Vignon, M.R. Effect of steam explosion treatment on the physico-chemical characteristics and enzymic hydrolysis of poplar cell wall components. *Anim. Feed Sci. Technol.* 1991, 32, 235–342.
262. Heitz, M.; Capek-Menard, E.; Koeberle, P.G.; Gagne, J.; Chornet, E.; Overend, R.P.; Taylor, J.D.; Yu, E. Fractionation of *Populus tremuloides* at the pilot plant scale: Optimization of steam pretreatment conditions using the STAKE II technology. *Bioresour. Technol.* 1991, 35, 23–32.
263. Demirbas, A. Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals. *Energy Convers. Manag.* 2001, 42, 1357–1378.

264. Semhaoui, I.; Maugard, T.; Zarguili, I.; Rezzoug, S.A.; Zhao, J.M.Q.; Toyir, J.; Nawdali, M.; Maache-Rezzoug, Z. Eco-friendly process combining acid-catalyst and thermomechanical pretreatment for improving enzymatic hydrolysis of hemp hurds. *Bioresour. Technol.* 2018, 257, 192–200.
265. Öhman, M.; Boman, C.; Hedman, H.; Eklund, R. Residential combustion performance of pelletized hydrolysis residue from lignocellulosic ethanol production. *Energy Fuels* 2006, 20, 1298–1304.
266. Jenkins, B.M.; Bakker, R.R.; Wei, J. On the properties of washed straw. *Biomass Bioenergy* 1996, 10, 177–200.
267. Zanzi, R.; Ferro, D.T.; Torres, A.; Soler, P.B.; Bjornbom, E. Biomass Torrefaction. In *Proceedings of the 2nd World Biomass Conference on Biomass for Energy Industry and Climate Protection, Rome, Italy, 10–14 May 2004*; InWorld Biomass Conference-CD-ROM Edition; WIP: Munich, Germany; Florence, Italy, 2004; pp. 859–862.
268. Iroba, K.L.; Tabil, L.G.; Sokhansanj, S.; Dumonceaux, T. Pretreatment and fractionation of barley straw using steam explosion at low severity factor. *Biomass Bioenergy* 2014, 66, 286–300.
269. Friedl, A.E.; Padouvas, H.R.; Varmuza, K. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. *Anal. Chim. Acta* 2005, 544, 191–198.
270. Joglekar, A.; May, A. Product excellence through design of experiments. *Cereal Foods World* 1987, 32, 211–230.
271. Cao, G.; Ren, N.; Wang, A.; Lee, D.J.; Guo, W.; Liu, B.; Feng, Y.; Zhao, Q. Acid hydrolysis of corn stover for biohydrogen production using *Thermo-anaerobacterium thermo-saccharolyticum* W16. *Int. J. Hydrogen Energy* 2009, 34, 7182–7188.
272. International Organization for Standardization ISO 1716:2018 Reaction to Fire Tests for Products— Determination of the Gross Heat of Combustion (Calorific Value). 2018. Available online: <https://www.iso.org/standard/70177.html>.
273. Repellin, V.; Govin, A.; Rolland, M.; Guyonment, R. Energy Required for Fine Grinding of Torrefied Wood. *Biomass Bioenergy* 2010, 34, 923–930.
274. Satpathy, S.K.; Tabil, L.G.; Meda, V.; Naik, S.N.; Prasad, R. Torrefaction of wheat and barley straw after microwave heating. *Fuel* 2014, 124, 269–278.
275. Silveira, E.A.; Gustavo, L.; Galva, O.; Sa, I.A.; Silva, B.F.; Macedo, L.; Rousset, P.; Caldeira-Pires, A. Effect of torrefaction on thermal behavior and fuel properties of *Eucalyptus grandis* macro-particulates. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2019, 138, 3645–3652.

276. Xin, S.; Huang, F.; Liu, X.; Mi, T.; Xu, Q. Torrefaction of herbal medicine wastes: Characterization of the physicochemical properties and combustion behaviors. *Bioresour. Technol.* 2019, 287, 121408.
277. Nhuchhen, D.R.; Basu, P.; Acharya, B. A Comprehensive Review on Biomass Torrefaction. *Int. J. Renew. Energy Biofuels* 2014, 2014, 1–56.
278. Cahyanti, M.N.; Doddapaneni, T.R.K.C.; Kikas, T. Biomass torrefaction: An overview on process parameters, economic and environmental aspects and recent advancements. *Bioresour. Technol.* 2020, 301, 122737.
279. F. R. Amin, H. Khalid, H. Zhang, S. Rahman, R. Zhang, G. Liu, C. Chen, Pretreatment methods of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion, *AMB Express*, 2017, Vol. 7, pp. 1-12.
280. K. Manatura. Inert torrefaction of sugarcane bagasse to improve its fuel properties. *Case Studies in Thermal Engineering*. Volume 19, June 2020, 100623
281. L. J. R. Nunes, J. C. O. Matias. Biomass Torrefaction as a Key Driver for the Sustainable Development and Decarbonization of Energy Production. *Sustainability* 2020, 12, 922