



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ & ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ  
ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ**

## **ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ**

### **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Απόστολος Σ. Σούλας**

**Επιβλέπων :** Ευάγγελος Β. Χριστοφόρου  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιανουάριος 2024





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ & ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ  
ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

## ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ

### ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Απόστολος Σ. Σούλας

**Επιβλέπων :** Ευάγγελος Β. Χριστοφόρου  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 29<sup>η</sup> Φεβρουαρίου 2024.

.....  
Ευάγγελος Χριστοφόρου  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....  
Ιωάννης Γκόνογ  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....  
Χρήστος Χριστοδούλου  
Επικ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιανουάριος 2024

.....  
Απόστολος Σ. Σούλας

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Απόστολος Σούλας, 2024.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

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

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

## Περίληψη

Η δέσμευση και αποθήκευση άνθρακα μέσω της διεργασίας της πυρόλυσης θεωρείται ως μια πολλά υποσχόμενη και σημαντική τεχνολογία μετριασμού της κλιματικής αλλαγής. Η επεξεργασία της βιομάζας θεωρείται ως μια από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους που διατίθενται σήμερα για τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα από την ατμόσφαιρα. Με τη μέθοδο της πυρόλυσης ο οργανικός άνθρακας μετατρέπεται σε τρία κύρια προϊόντα, το βιο-εξανθράκωμα (biochar), το βιο-έλαιο (bio-oil) και το αέριο προϊόν πυρογενών αερίων (syngas).

Η πυρόλυση ως τεχνολογία δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα φιλοδοξεί για αποδοτικότητα δέσμευσης άνθρακα >70%, το οποίο αποτελεί το κατώτατο όριο απόδοσης. Έτσι καθίσταται αυτόματα μία από τις μεγαλύτερες τεχνολογίες αρνητικών εκπομπών άνθρακα.

Η τεχνολογία της πυρόλυσης είναι ήδη καθιερωμένη, για τη δέσμευση άνθρακα και την απομόνωση βιο-εξανθρακώματος σε εδάφη και αντίστοιχα βιοϋλικά και η διαδικασία αυτή παρουσιάζει ελάχιστους οικολογικούς κινδύνους. Η αύξηση της παγκόσμιας κλίμακας όσον αφορά την πυρόλυση ως μέθοδο δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα φαίνεται εφικτή εντός του χρονικού διαστήματος 10-30 ετών. Έτσι, η τεχνολογία αυτή θα μπορούσε να εξελιχθεί ως ένα αποτελεσματικό εργαλείο για την παγκόσμια διακυβέρνηση άνθρακα, φιλικό προς το περιβάλλον και παράλληλα εξυπηρετώντας τους στόχους αειφόρου ανάπτυξης.

## Λέξεις κλειδιά

άνθρακας, πυρόλυση, εξανθράκωμα, βιο-έλαιο



## **Abstract**

Pyrolysis carbon capture and storage is considered a promising and critical technology for sustainable energy production and at the same time a technology for climate change mitigation. The biomass processing is one of the most effective methods currently available for carbon capture and storage. The organic carbon is converted into three main products through the pyrolysis process: the solid product known as biochar, a liquid product known as bio-oil, and pyro gas, a composite gas product.

Pyrolysis as a carbon capture and storage method has up to 70% efficiency which is the minimum limit, that fact automatically makes pyrolysis one of the biggest carbon-negative technologies.

Pyrolysis technology is already established for carbon sequestration through biochar application in agriculture and construction materials without any ecological risk. The worldwide scale-up for pyrolysis carbon capture and storage technology seems feasible within 10-30 years. The application of that technology could become an effective tool for the global carbon government, environmentally friendly and at the same time serving the goals for a sustainable development.

## **Keywords**

Carbon, pyrolysis, biochar, biofuel





*Αφιέρωσεις*



## Πρόλογος - Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία, εκπονήθηκε κατά τη διάρκεια των προπτυχιακών σπουδών στο τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου με ειδικότητα στην Κατεύθυνση Ενέργειας, την περίοδο 2012-2023.

Στόχος της εργασίας είναι η διερεύνηση της παραγωγής καυσίμου και carbon black μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Ευάγγελο Χριστοφόρου, του τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για την άριστη συνεργασία μας, τη βοήθεια και τη διαρκή καθοδήγηση που μου παρείχε καθ'όλη τη διάρκεια της μελέτης και της συγγραφής της εργασίας μου και ειδικότερα για την υπομονή, την κατανόηση, τον ενθουσιασμό και τις επιστημονικές γνώσεις τις οποίες μου μετέδωσε με προθυμία.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες στο εργαστήριο Ηλεκτρονικών Αισθητήρων για τη στήριξη και τις συμβουλές που μου παρείχαν, όσες φορές χρειάστηκα τη βοήθειά τους.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου που πάντα είναι στο πλευρό μου και με στηρίζουν σε κάθε βήμα εξέλιξης.

## Contents

<b>Περίληψη</b>	<b>5</b>
<b>Abstract</b>	<b>7</b>
<b>Πρόλογος - Ευχαριστίες</b>	<b>11</b>
<b>Κατάλογος Σχημάτων</b>	<b>15</b>
<b>Κατάλογος Πινάκων</b>	<b>17</b>
<b>1 Εισαγωγή</b>	<b>19</b>
1.1 Σκοπός Εργασίας .....	19
1.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση .....	20
1.3 Δομή Εργασίας .....	23
<b>2 Φυσικοχημεία Πυρόλυσης</b>	<b>24</b>
2.1 Εισαγωγή .....	24
2.2 Αναλυτική Πυρόλυση .....	25
2.3 Παράγοντες Χημικής Θερμοδυναμικής .....	27
2.4 Παράγοντες Χημικής Κινητικής .....	30
2.4.1 Εισαγωγή .....	30
2.4.2 Μοντέλα Πυρόλυσης Στερεού Δείγματος .....	35
2.4.3 Κινητική Πυρόλυσης Ομοιογενών πολυμερών με Επαναλαμβανόμενη Δομή .....	42
<b>3 Τεχνολογίες Πυρόλυσης</b>	<b>50</b>
3.1 Εισαγωγή .....	50
3.2 Τύποι Πυρολυτών .....	50
3.2.1 Σταθερός αντιδραστήρας πυρόλυσης .....	51
3.2.2 Πυρόλυση μέσω φυσαλίδων .....	51
3.2.3 Κυκλοφορία ρευστοποιημένου πυρολύτη .....	51
3.2.4 Πυρολύτης μεγάλης ταχύτητας .....	56
3.2.5 Πυρολύτης Περιστρεφόμενου Κώνου .....	57
3.2.6 Πυρολύτης Κενού .....	57
<b>4 Παραγωγή Καυσίμου</b>	<b>58</b>
4.1 Εισαγωγή .....	58
4.2 Αξιοποίηση υπολειμματικής βιομάζας .....	60
4.3 Ενεργειακή αξιοποίηση .....	60
4.4 Περιβαλλοντικές εφαρμογές .....	61
4.5 Μετατροπή Βιομάζας .....	61
4.5.1 Θερμοχημική Μετατροπή .....	61
4.6 Χαρακτηριστικά προϊόντων πυρόλυσης .....	62
4.7 Επίδραση Πρώτης ύλης και Συνθηκών Λειτουργίας .....	63

4.8 Παραγωγή Εξανθρακώματος από Πυρόλυση Βιομάζας .....	64
4.9 Ιδιότητες.....	64
4.9.1 Φυσικές Ιδιότητες .....	66
4.10 Γενική ταξινόμηση καυσίμων .....	66
<b>5 Παραγωγή Καυσίμου</b> .....	<b>67</b>
5.1 Carbon Black .....	67
5.2 Κοινές Χρήσεις Carbon Black .....	67
5.3 Ιδιότητες Μαύρου Άνθρακα .....	68
5.3.1 Δομή .....	68
5.3.2 Επιφάνεια.....	68
5.3.3 Χημεία Επιφανειών .....	68
5.3.4 Αραιότητα της Ύλης .....	68
5.3.5 Πυκνότητα.....	69
5.3.6 Σχήμα Αδρανών .....	70
5.3.7 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες .....	70
5.3.8 Θερμική Αγωγιμότητα.....	70
5.4 Διαδικασίες Παραγωγής .....	70
5.4.1 Ταξινόμηση Διεργασιών Παραγωγής Αιθάλης .....	71
5.5 Carbon Black Reborn .....	72
5.6 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης .....	72
5.7 Αεροχρωματογραφία .....	72
<b>6 Βιβλιογραφία</b> .....	<b>74</b>



## Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1-1.	.....	32
Σχήμα 1-2.	.....	33
Σχήμα 5-1.	.....	69





## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1-1. Πυρόλυση κυτταρίνης.....	33
Πίνακας 1-2. ....	39
Πίνακας 1-3. Σύνοψη περιπτώσεων όπου είναι απλή η επίλυση για τον υπολογισμό απώλειας βάρους κατά την πυρόλυση.....	45



# 1 Εισαγωγή

## 1.1 Σκοπός Εργασίας

Η διαδικασία της πυρόλυσης ή πυρολυτική διαδικασία όπως είναι επίσης γνωστή, είναι μια διαδικασία κατά την οποία η αποδόμηση της βιομάζας είναι προϊόν της δράσης της θερμότητας χωρίς την ανάγκη οξυγόνου, δηλαδή συμβαίνει σε μια εντελώς ξηρή ατμόσφαιρα. Τα προϊόντα που σχηματίζονται ως αποτέλεσμα της πυρόλυσης μπορεί να είναι στερεά, υγρά και αέρια και αντιστοιχούν σε προϊόντα όπως ο άνθρακας, η πίσσα, αλλά και σε αέρια προϊόντα όπως οι ατμοί άνθρακα. Αυτή η διαδικασία μπορεί να συμβεί μόνη της στη φύση ή κατά τη διάρκεια της καύσης ή της αεριοποίησης.

Η πυρόλυση είναι μια θερμοχημική διαδικασία. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης υπάρχει έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες απουσία οξυγόνου. Η πυρόλυση είναι μια μορφή θερμόλυσης και μπορεί να οριστεί ως η θερμική αποσύνθεση που υφίσταται ένα υλικό απουσία οξυγόνου. Η αποσύνθεση που υφίσταται μπορεί να προκύψει από μια αρκετά περίπλοκη σειρά χημικών αντιδράσεων και διαδικασιών μεταφοράς θερμότητας και μάζας. Μπορεί επίσης να οριστεί ως τα βήματα που λαμβάνουν χώρα πριν την αεριοποίηση και την καύση.

Στο φαινόμενο της πυρόλυσης, όταν εμφανίζεται στην ακραία του μορφή, μόνο ο άνθρακας παραμένει ως υπόλειμμα και αυτό ονομάζεται απανθράκωση. Μέσω της πυρόλυσης μπορούμε να αποκτήσουμε διάφορα δευτερογενή προϊόντα που είναι χρήσιμα στον τεχνικό τομέα. Κάποια από τα προϊόντα της είναι τα  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_nH_m$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  και  $N$ .

Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι πυρόλυσης ανάλογα με τις φυσικές συνθήκες στις οποίες πραγματοποιείται. Οι τύποι αυτοί είναι η υδατική πυρόλυση και η πυρόλυση κενού. Ο όρος της υδατικής πυρόλυσης χρησιμοποιείται όταν είναι απαραίτητο να αναφερθεί η πυρόλυση που συμβαίνει παρουσία νερού, όπως η πυρόλυση ελαίων ή ο θερμικός αποπολυμερισμός οργανικών υπολειμμάτων σε βαριά ακατέργαστα έλαια. Η πυρόλυση κενού περιλαμβάνει τη θέρμανση οργανικών υλικών σε κενό για την επίτευξη χαμηλότερων σημείων βρασμού και την αποφυγή δυσμενών χημικών αντιδράσεων.

Η διαδικασία με την οποία λαμβάνει χώρα η πυρόλυση χωρίζεται σε τρία στάδια. Στο πρώτο στάδιο υπάρχει αργή αποσύνθεση με παραγωγή μικρών ποσοτήτων νερού, οξειδίων του άνθρακα, του υδρογόνου και του μεθανίου. Αυτή η αποσύνθεση συμβαίνει ως αποτέλεσμα της θραύσης των δεσμών λόγω της υψηλής θερμοκρασίας της διαδικασίας και της απελευθέρωσης αερίων που παγιδεύονται στον άνθρακα. Το δεύτερο στάδιο ονομάζεται ενεργό στάδιο θερμικής αποσύνθεσης. Η θερμοκρασία αυξάνεται σε αυτό το στάδιο και τα μόρια άνθρακα διασπώνται βαθύτερα, σχηματίζοντας συμπικνώσιμους υδρογονάνθρακες

και πίσσα. Αυτή η φάση αρχίζει στους 360 βαθμούς Κελσίου και τελειώνει όταν φτάσει σε θερμοκρασία περίπου 560 βαθμούς Κελσίου. Το τελικό στάδιο εμφανίζεται σε θερμοκρασίες άνω των 600 βαθμών Κελσίου και χαρακτηρίζεται από τη σταδιακή εξαφάνιση του υδρογόνου και άλλων ετεροατόμων.

Η πυρόλυση ως διαδικασία μπορεί να επιφέρει διάφορα οφέλη. Αρχικά η διαδικασία της πυρόλυσης μπορεί να χρησιμέψει ως λειτουργία αυτοκαθαρισμού και αποστείρωσης. Ακόμα όσον αφορά την παραγωγή και κατανάλωση της ηλεκτρικής ενέργειας, μέσω της πυρόλυσης επιτυγχάνεται η εξοικονόμηση ενέργειας σε όλα τα επίπεδα.

Η πυρόλυση είναι σημαντική, γιατί βοηθάει στον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που σχετίζεται με την αποτέφρωση. Βοηθάει επίσης στη μείωση της ποσότητας των εισερχόμενων απορριμμάτων και στη δημιουργία αποστειρωμένων απορριμμάτων, γεγονός που παρατείνει τη διάρκεια ζωής και βελτιώνει την ποιότητα του ΧΥΤΑ. Τέλος, είναι ένας τρόπος μετατροπής μέρους των απορριμμάτων σε αποθηκευμένο και μεταφερόμενο καύσιμο.

Όσον αφορά την πυρόλυση της λιγνίνης. Συστατικό του ξύλου, παράγει αρωματικές ενώσεις και υψηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα, περίπου 55% στην περίπτωση της κυτταρίνης και 20% στην περίπτωση που η δασική βιομάζα πυρολυθεί, οι ιδιότητές της έχουν πολύ σημαντική επίδραση στο προϊόν που προκύπτει. Για παράδειγμα, ο ρόλος της υγρασίας είναι να μειώνει την απόδοση της διαδικασίας απανθράκωσης επειδή απαιτείται θερμότητα για την εξάτμιση του νερού, καθώς και για την παραγωγή περισσότερο εύθραυστου άνθρακα από ό,τι όταν η βιομάζα έχει χαμηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία. Επομένως, συνίσταται η περιεκτικότητα σε υγρασία της βιομάζας να είναι κοντά στο 10%. Η πυκνότητα της αρχικής πρώτης ύλης επηρεάζει επίσης την ποιότητα του άνθρακα που θα σχηματιστεί από την πυρόλυση και τα υπολείμματα των δασών συνιστώνται για άνθρακα υψηλής ποιότητας.

Όπως είναι εύκολα κατανοητό, τα παραπάνω φέρουν σημαντικές και ενδιαφέρουσες πληροφορίες για την εξέλιξη του θεωρητικού και πειραματικού υποβάθρου όσον αφορά την πυρόλυση. Με αυτόν τον τρόπο δίνεται ένα βήμα για τη βελτίωση των τεχνολογιών της πυρόλυσης και συνάμα για την εκμετάλλευση των αγαθών που αυτή προσφέρει. Για τους παραπάνω λόγους, αποφανθεί η συγγραφή μιας βιβλιογραφικής διπλωματικής εργασίας, η οποία θα αποτελεί μια σημαντική αναβάθμιση της πληροφορίας όσον αφορά την πυρόλυση και τις εξελίξεις μέχρι σήμερα κάτι που διευκολύνει τη μελέτη επί του θέματος σε θεωρητικό και πρακτικό επίπεδο.

## **1.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση**

Στο παρόν υποκεφάλαιο θα ασχοληθούμε με έρευνες που έχουν διεξαχθεί κατά καιρούς όσον αφορά την πυρόλυση.

Το 2012 στο Ινστιτούτο Χημείας και Περιβαλλοντικής Μηχανικής, στο τμήμα Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων στο Πολυτεχνείο της Σλοβακίας, διεξήχθη μια έρευνα όσον αφορά την επίδραση της του μεγέθους των σωματιδίων και των κινητικών παραμέτρων στην πυρόλυση των ελαστικών. Μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους που μπορεί να επηρεάσει σημαντικά το κόστος της διαδικασίας πυρόλυσης ελαστικών είναι ο χρόνος που απαιτείται για τη θερμική αποσύνθεση του υλικού του ελαστικού. Σε αυτήν την έρευνα μελετήθηκαν η επίδραση των σωματιδίων όσον αφορά το μέγεθος και η κινητική της θερμικής αποσύνθεσης στον χρόνο πυρόλυσης. Οι παράμετροι της θερμικής αποσύνθεσης των ελαστικών εκτιμήθηκε χρησιμοποιώντας τρεις διαφορετικές προσεγγίσεις βασισμένες στη θερμοβαρυμετρία. Σε ξεχωριστά πειράματα, σωματίδια ελαστικών με διαφορετικά μεγέθη πυρολύθηκαν υπό ισοθερμικές συνθήκες σε αντιδραστήρα εργαστηριακής ροής σε διαφορετικούς χρόνους παραμονής των σωματιδίων στον αντιδραστήρα και τα δεδομένα που καταγράφηκαν χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της μετατροπής των ελαστικών κατά τη διάρκεια της θερμικής αποσύνθεσης. Έτσι αναπτύχθηκε ένα μαθηματικό μοντέλο πυρόλυσης ελαστικών λαμβάνοντας υπόψη την αγωγιμότητα θερμότητας στα σωματίδια ελαστικών. Και οι 3 τύποι εκτιμώμενων κινητικών παραμέτρων χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της μετατροπής συμπεριφοράς σε ισοθερμικές συνθήκες και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με πειραματικά δεδομένα που ελήφθησαν. Το μοντέλο χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του χρόνου πυρόλυσης σε αντιδραστήρα βιομηχανικής κλίμακας θερμοκρασίας.

Την ίδια χρονιά το τμήμα Χημείας και Βιομοριακής Μηχανικής του Πανεπιστημίου του Χονγκ Κονγκ σε συνεργασία με το τμήμα Βιοχημικών και Χημικών Μηχανικών του Πολυτεχνείου του Dortmund της Γερμανίας ασχολήθηκε με τη βελτιστοποίηση του μεγέθους των σωματιδίων στην πυρόλυση απορριμμάτων ελαστικών. Κατά την πυρόλυση των αποβλήτων ελαστικών, οι παράμετροι λειτουργίας, όπως η σύνθεση του ελαστικού, η θερμοκρασία διεργασίας, ο ρυθμός θέρμανσης και το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζουν το αποτέλεσμα της πυρόλυσης. Ορισμένες από αυτές τις παραμέτρους έχουν εξεταστεί προσεκτικά, αλλά το μέγεθος των σωματιδίων των απορριμμάτων ελαστικών συχνά αγνοείται. Στόχος της μελέτης των παραπάνω πανεπιστημίων ήταν να μελετηθεί η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στην πυρόλυση απορριμμάτων ελαστικών υπό διαφορετικές προσεγγίσεις θέρμανσης και να χρησιμοποιηθεί η βέλτιστη τεχνική για τον προσδιορισμό του βελτιστοποιημένου μεγέθους σωματιδίων για κάθε σενάριο. Στην παρούσα έρευνα, λοιπόν, τα σωματίδια αποβλήτων ελαστικών θεωρούνται σημαντικός παράγοντας για τον προσδιορισμό του μεγέθους της συνολικής χρησιμοποιούμενης ενέργειας καθώς και ο χρόνος ολοκλήρωσης της αντίδρασης πυρόλυσης. Πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων κατά τον χρόνο ολοκλήρωσης και της συνολικής χρήσης ενέργειας υπό διαφορετικές ταχύτητες θέρμανσης και υπό διαφορετικές επιχειρησιακές

στρατηγικές. Η ενέργεια τεμαχισμού που απαιτείται για τη μείωση των αποβλήτων σωματιδίων ελαστικών συμπεριλήφθηκε επίσης στον υπολογισμό της συνολικής ενέργειας κατανάλωσης. Η βελτιστοποίηση του μεγέθους των σωματιδίων πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο ενός αριθμού καθορισμένων μέγιστων χρόνων ολοκλήρωσης και ρυθμών θέρμανσης. Η μελέτη αυτή επιβεβαιώνει τον συμβιβασμό μεταξύ της συνολικής χρησιμοποιούμενης ενέργειας και του χρόνου ολοκλήρωσης. Δείχνει επίσης τον αντίκτυπο της χρήσης κάποιας βελτιστοποίησης και τεχνικές για τον προσδιορισμό του βελτιστοποιημένου μεγέθους σωματιδίων για διαφορετικές προσεγγίσεις θέρμανσης.

Το 2013 διεξήχθη μια έρευνα στη Σλοβακία, η οποία αφορούσε την πυρόλυση φυσικού βουταδιενίου, στυρολιο-βουταδιενίου καουτσούκ και ελαστικού, η οποία επικεντρωνόταν στη μοντελοποίηση κινητικών και μεταφορικών φαινομένων σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης και σε διαφορετικά σκευάσματα. Συγκεκριμένα, αναπτύχθηκε μοντέλο που αναγνωρίζει την κινητική και θερμική αγωγιμότητα της αντίδρασης κατά το τέλος του κύκλου ζωής των ελαστικών. Επίσης αναπτύχθηκε ένας αλγόριθμος για την εξαγωγή προεκθετικών παραγόντων, ενεργειών ενεργοποίησης, ενεργειών ενθαλπίας και παραμέτρων μεταφοράς. Η πυρόλυση διαφόρων σκευασμάτων σε διαφορετικούς όγκους παρακολουθούνταν με θερμοβαρυμετρία και διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, ενώ οι σχετικές θερμοδυναμικές ιδιότητες (πυκνότητα, ειδική θερμοχωρητικότητα, θερμική αγωγιμότητα και διάχυση) καθορίστηκαν χωριστά.

Το 2017 το τμήμα Μηχανικής Πολυμερών των Μηχανολόγων Μηχανικών του Πολυτεχνείου και του Πανεπιστημίου Οικονομικών της Βουδαπέστης σε συνεργασία με μια ομάδα ερευνητών Επιστήμης και Τεχνολογίας Συνθετικών στην Ουγγαρία μελέτησαν τη δομή και τις ιδιότητες του καουτσούκ στυρολιο-βουτένιο (SBR) με πυρολυτική και βιομηχανική αιθάλη. Για να αξιολογηθεί η απόδοση της πυρολυτικής αιθάλης (p CB), οι ερευνητές γέμισαν καουτσούκ στυρολιο-βουταδιενίου (SBR) και p CB και N330 βιομηχανική αιθάλη. Χρησιμοποιήθηκαν δύο αναλογίες p CB και N330. Αυτές ήταν 1/9 και 1/1. Η βιομηχανική αιθάλη (N330) επιλέχθηκε επειδή η ειδική της επιφάνεια ήταν κοντά σε εκείνη της πυρολυτικής αιθάλης (p CB). Η συνολική περιεκτικότητα των μειγμάτων σε πυρολυτική αιθάλη ήταν 0,30,45 και 60% κατ' όγκο. Μελετήθηκαν οι επιδράσεις των τύπων και των ποσοτήτων CB, όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες των γεμισμένων ελαστικών. Αυτές είναι η διασπορά, η συμπεριφορά σκλήρυνσης, η δυναμική, μηχανική και θερμική συμπεριφορά, η μηχανική εφελκυσμού και η θραύση. Η διασπορά της πυρολυτικής αιθάλης ήταν μεγαλύτερη από αυτήν της βιομηχανικής αιθάλης, ενώ επίσης η εφελκυστική αντοχή της βιομηχανικής αιθάλης ήταν μεγαλύτερη από αυτήν της πυρολυτικής αιθάλης. Η διατμητική αντοχή και η αντοχή θραύσης των καουτσούκ με πυρολυτική αιθάλη ήταν υψηλότερες συγκριτικά με τη βιομηχανική αιθάλη. Αυτό ενδεχομένως αποδίδεται στην ευρύτερη διασπορά της πυρολυτικής αιθάλης, συγκριτικά με την βιομηχανικής αιθάλη. Οι πιο

ρεαλιστικές τιμές τους δείκτες των μηχανικών χαρακτηριστικών προκύπταν από τον συνδυασμό πυρολυτικής και βιομηχανικής αιθάλης. Παράλληλα, συσχετίστηκαν η μηχανική απόδοση με το φαινομενικό μοριακό βάρος. Τέλος, βρέθηκε μια διατμητική τάση, κάτι το οποίο ενδεχομένως συνέβη λόγω πρόσθετης επίδρασης της διασποράς στην πυρολυτική αιθάλη.

Το 2021 σε πανεπιστήμιο της Κολομβίας, διεξήχθη έρευνα για τη χημική αναβάθμιση της ανακτημένης αιθάλης από πυρόλυση ελαστικών στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Αναλυτικά, η έρευνα ασχολούνταν με την ανακτημένη αιθάλη που προέρχεται από την πυρόλυση βιομηχανικής κλίμακας των ελαστικών στο τέλος του κύκλου ζωής τους, με στόχο την αύξηση των τεχνικών γνώσεων που πρέπει να θεωρούνται εναλλακτικές λύσεις αναβίωσης αιθάλης αντί της εκ νέου παραγωγής αιθάλης. Ένας κλασματικός παραγοντικός σχεδιασμός 2K-2 έδειξε ότι η συγκέντρωση οξέος έχει την υψηλότερη στατιστική επίδραση στη μείωση της τέφρας. Η απιονισμένη ανακτηθείσα αιθάλη που λαμβάνεται και από τα δύο οξέα μαζί με έναν άνθρακα αναφοράς (N550) χαρακτηρίστηκαν από στοιχειακές και εγγύς αναλύσεις, επιφάνεια, σύνθεση τέφρας και μορφολογία. Εκτός από τη μείωση της περιεκτικότητας σε τέφρα και την αύξηση της επιφάνειας, ο ανακτημένος μαύρος άνθρακας οδήγησε στην υψηλότερη παρουσία όξινων λειτουργικών ομάδων. Η αιθάλη αναμένονταν να προσφέρει τόσο καλύτερη αλληλεπίδραση πλήρωσης πολυμερούς όσο και απόδοση εντός καουτσούκ, σε σύγκριση με τη μη επεξεργασμένη ανακτημένη αιθάλη. Τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής παρέχουν σημαντικές γνώσεις, ώστε να ανοίξει ο δρόμος ανακύκλωσης ελαστικών που φτάνουν στο τέλος του κύκλου της ζωής τους, τόσο μέσω της πυρόλυσης, όσο και μέσω χημικών αναβαθμίσεων.

### **1.3 Δομή Εργασίας**

Η παρούσα εργασία αποτελείται από πέντε κεφάλαια. Συγκεκριμένα, το πρώτο κεφάλαιο αποτελεί το εισαγωγικό κεφάλαιο, ενώ ακολουθούν άλλα τέσσερα κεφάλαια, τα οποία αναφέρονται στη φυσική της πυρόλυσης, στις τεχνολογίες της πυρόλυσης, στην παραγωγή καυσίμου και στην παραγωγή carbon black αντίστοιχα.

## 2 Φυσικοχημεία Πυρόλυσης

### 2.1 Εισαγωγή

Η πυρόλυση αποτελεί φυσική διεργασία κατά την οποία οργανική ύλη υφίσταται θερμοχημική αποσύνθεση σε υψηλή θερμοκρασία, εν απουσία οξειδωτικών (π.χ. οξυγόνο, αέρας). Η πυρόλυση ως λέξη σημαίνει διάσπαση (λύση) μέσω θερμότητας (πυρ). Πυρολυτικές αντιδράσεις συνήθως λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 250-300°C, συνήθως σε εύρος 500-800°C. Το σημείο κλειδί κατά την πυρόλυση είναι η απουσία οξυγόνου γιατί υπό αυτές τις συνθήκες οι οργανικές ενώσεις που αποτελούν το θερμαινόμενο υλικό δεν μπορούν να καούν. Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί έντονες μοριακές δονήσεις που οδηγούν στη διάσπαση δεσμών (άνθρακα, υδρογόνου, κ.α.) και ως αποτέλεσμα μεγάλα και βαρέα μόρια διασπώνται εν γένει σε μικρότερα.

Η πυρόλυση συχνά λαμβάνει χώρα στη φύση, όπως για παράδειγμα κάτω από την επιφάνεια της Γης. Τα ορυκτά καύσιμα που εξάγονται από το έδαφος είναι, μεταξύ άλλων, προϊόντα πυρόλυσης η οποία εκτυλίχθηκε σε βάθος χρόνου (δισεκατομμυρίων ετών από την αποσύνθεση οργανικών υλών και έμβιων όντων κάτω από συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης σε αδρανές περιβάλλον. Επίσης, η διεργασία της πυρόλυσης χρησιμοποιούνταν ήδη από αρχαίους πολιτισμούς σε εφαρμογές όπως μεταλλουργία (π.χ. κατασκευή σπαθιών) και μαγείρεμα τροφών.

Σήμερα μέσα από την άνοδο της επιστήμης και της τεχνολογίας η διεργασία της πυρόλυσης αναπαράγεται ελεγχόμενα σε πρακτικό χρονικό ορίζοντα, τόσο σε εργαστηριακό όσο σε βιομηχανικό περιβάλλον. Συνδυάζεται με πολλές εφαρμογές στη χημική βιομηχανία όπως τη διαχείριση - παραγωγή οργανικών υλών (π.χ. αστικά απόβλητα - βιομάζα) και πλαστικών, και την παραγωγή ή και αναμόρφωση καυσίμων (π.χ. φυσικό αέριο). Ως είσοδο δέχεται εν γένει τόσο στερεά όσο και υγρά υλικά, και σκοπός είναι συνήθως η εκμετάλλευση ενεργειακού περιεχομένου, η παραγωγή καυσίμων και η επαναχρησιμοποίηση πόρων (π.χ. πλαστικά, σκουπίδια). Τα προϊόντα της πυρόλυσης, ανάλογα την εφαρμογή και το είδος πυρόλυσης, μπορεί να είναι στερεά όπως το κάρβουνο, υγρά όπως το συνθετικό καύσιμο βιο-ντίζελ (biodiesel), και αέρια όπως το φυσικό αέριο. Συχνά η πυρόλυση αποτελεί αναπόσπαστο βήμα σε σύνθετες διεργασίες καταλυτικής ή θερμικής μετατροπής όπως η αεριοποίηση (gasification).

Η διεργασία της πυρόλυσης είναι περίπλοκη και συνδυάζει στοιχεία πολλών πεδίων όπως η χημική Θερμοδυναμική, η μεταφορά μάζας/ορμής/θερμότητας και η οργανική Χημεία. Επίσης, όπως θα εξηγηθεί στη συνέχεια, υπάρχουν διαφορετικοί μηχανισμοί και τρόποι πυρόλυσης.



## 2.2 Αναλυτική Πυρόλυση

Εξ ορισμού, η αναλυτική πυρόλυση είναι ο χαρακτηρισμός υλικών (ή χημικών διεργασιών) μέσω χημικών αντιδράσεων αποσύνθεσης οι οποίες προκλήθηκαν από θερμική ενέργεια. Αποτελείται από συλλογή τεχνικών με σκοπό την εξαγωγή αναλυτικών πληροφοριών (π.χ. ποιοτικές, ποσοτικές, δομικές) για ένα δεδομένο δείγμα (sample). Η πυρόλυση από μόνη της, ως χημική διεργασία, δεν παρέχει αναλυτικές πληροφορίες εκτός και αν συνδυάζεται με κάποια τακτική μέτρησης και ανάλυσης των προϊόντων (π.χ. χρωματογραφία:CG, φασματοσκοπία μάζας:MS). Όταν μετράται μια ιδιότητα ενός υλικού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας κατά τη θέρμανση, η τεχνική συχνά καλείται θερμοαναλυτική. Σε αντίθεση με τις περισσότερες θερμοαναλυτικές τεχνικές (π.χ. θερμομετρία, θερμιδομετρία, διαφορική θερμική ανάλυση), η αναλυτική πυρόλυση ενδιαφέρεται και για τη χημική φύση των προϊόντων κατά τη θέρμανση.

Υπάρχουν πολλές εφαρμογές της αναλυτικής πυρόλυσης, και οι περισσότερες από αυτές σχετίζονται με ανάλυση πολυμερών ή σύνθετων υλικών. Αναλυτικές μετρήσεις των υλικών αυτών είναι δύσκολες έως και ακατόρθωτες σε κάποιες εφαρμογές. Για παράδειγμα, η ανάλυση αέριων πολυμερών είναι αρκετά δύσκολη, καθώς είναι συνήθως μη-πτητικά, έχουν χαμηλή διαλυτότητα στους περισσότερους διαλύτες ή αποσυντίθενται κατά τη θέρμανση. Καταλαβαίνει κανείς ότι η ευθύς εφαρμογή ισχυρών αναλυτικών εργαλείων μέτρησης (π.χ. χρωματογραφία, φασματοσκοπία μάζας) δε μπορεί να πραγματοποιηθεί για τα περισσότερα πολυμερή ή σύνθετα υλικά. Μέσω της πυρόλυσης τα υλικά αυτά διασπώνται συνήθως σε μικρότερα μόρια τα οποία μπορούν εύκολα να αναλυθούν μέσω CG/MS, και από το αποτύπωμα της πυρόλυσης μπορεί να προκύψουν χρήσιμες πληροφορίες για το αρχικό δείγμα. Στην αναλυτική πυρόλυση, αντί να προσαρμόζεται η αναλυτική διαδικασία για συγκεκριμένο δείγμα, γίνεται εκ των προτέρων προσαρμογή του δείγματος για μια αξιόπιστη αναλυτική τεχνική. Συνεπώς, η αναλυτική πυρόλυση είναι μια ειδική μεθοδολογία που αξιοποιεί αποδεδειγμένες αναλυτικές μεθόδους για την ανάλυση δειγμάτων που αρχικά δεν επιδέχονται κάποιας μεθόδου αναλυτικών μετρήσεων. Καταλαβαίνει κανείς ότι υπάρχουν δύο θέματα ενδιαφέροντος στην αναλυτική πυρόλυση:

- Η πυρολυτική διεργασία
- Η αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για ανάλυση προϊόντων

Σκοπός της αναλυτικής πυρόλυσης είναι η παροχή αναλυτικών πληροφοριών για το αρχικό δείγμα. Η πυρόλυση από μόνη της είναι απλά μια διεργασία που επιτρέπει τη μετατροπή του δείγματος σε άλλα συστατικά. Η θεώρηση ιδανικής θερμικής αποσύνθεσης, το ότι δεν υπάρχουν επιδράσεις καταλυτών, και η διάσπαση ή σχηματισμός χημικών δεσμών δεν έχουν ιδιαίτερη σημασία στα πλαίσια της αναλυτικής πυρόλυσης. Αντίθετα, ένα σύνολο συνθηκών όπως καλή αναπαραγωγιμότητα και ο σχηματισμός ευσταθών χημικών ενώσεων

είναι υψίστης σημασίας για την εξαγωγή σωστών αναλυτικών πληροφοριών. Για αυτό και οι εργαστηριακές συνθήκες διεξαγωγής πυρολυτικών αντιδράσεων παίζουν καθοριστικό ρόλο στο τελικό αποτέλεσμα της διεργασίας. Για τους λόγους αυτούς, σε πυρολυτικές διεργασίες πρέπει να πραγματοποιείται ακριβής έλεγχος παραμέτρων όπως θερμοκρασία, χρόνος παραμονής και ατμόσφαιρα. Όπως αναφέρθηκε, η πυρόλυση συνήθως εκτυλίσσεται σε αδρανή ατμόσφαιρα, αλλά συχνά αξιοποιείται η οξειδωτική (oxidative) ή η αναγωγική (reductive) πυρόλυση.

Συνήθως, η αναλυτική πυρόλυση διεξάγεται ως ταχεία πυρόλυση (flash pyrolysis), η οποία περιγράφεται από πολύ γρήγορους ρυθμούς αύξησης θερμοκρασίας (10,000 °C/sec). Μετά τη σταθεροποίηση στην τελική θερμοκρασία, η θερμοκρασία διατηρείται πρακτικά σταθερή (isothermal pyrolysis) και αυτό διευκολύνει σημαντικά την ανάλυση. Ειδικά είδη αναλυτικής πυρόλυσης είναι επίσης γνωστά. Ένα παράδειγμα είναι η κλασματοποιημένη πυρόλυση (fractionated pyrolysis) όπου το ίδιο δείγμα πυρολύεται σε διαφορετικές θερμοκρασίες για διαφορετικούς χρόνους παραμονής με σκοπό τη μελέτη ειδικών τμημάτων του δείγματος. Ένα ακόμα παράδειγμα είναι η σταδιακή (stepwise) πυρόλυση, όπου η θερμοκρασία αυξάνεται βηματικά και τα προϊόντα αναλύονται σε κάθε βήμα. Ένα άλλο ειδικό είδος αναλυτικής πυρόλυσης είναι γνωστό ως πυρόλυση προγραμματιζόμενη μέσω θερμοκρασίας (Temperature-programmed pyrolysis).

Γενικά, υπάρχουν πολλές αναλυτικές τεχνικές που σχετίζονται με την πυρόλυση όπως και πολλές βιβλιογραφικές πηγές που περιγράφουν τις τεχνικές αυτές (Moldoveanu, 1998). Μια τεχνική είναι η χρωματογραφία αερίων πυρόλυσης (Py-GC). Κατά την τεχνική αυτή, τα πτητικά προϊόντα οδηγούνται ευθέως σε ένα χρωματογράφο αερίων για διαχωρισμό και ανίχνευση. Το πτητικό τμήμα των προϊόντων είναι τα συστατικά που έχουν αρκετά μεγάλη τάση ατμών (vapor pressure) ώστε να γίνουν αντιληπτά από τον ανιχνευτή. Μια ακόμα συνήθης τεχνική είναι η χρωματογραφία αερίων – φασματομετρία μάζας (Py-GC/MS) όπου μετά το διαχωρισμό γίνεται on-line φασματική ανάλυση. Υπέρυθρη ανάλυση μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί παρόμοια με τη φασματομετρία μάζας (Py-GC/IR). Ο διαχωρισμός μέσω χρωματογραφίας αερίων μπορεί πολλές φορές να παραληφθεί (π.χ. Py-MS ή Py-IR).

### ***Αναλυτική Πυρόλυση σε Πολυμερή***

Η αναλυτική πυρόλυση βρίσκει ευρεία εφαρμογή στα φυσικά οργανικά πολυμερή (natural organic polymers) με χρησιμότητα στον χαρακτηρισμό, στην αναγνώριση και στην ποσοτικοποίηση πολυμερών. Φυσικά οργανικά πολυμερή και σύνθετα υλικά όπως το ξύλο, το έδαφος, βακτήρια και τα ζωικά κύτταρα είναι υποψήφια για ανάλυση μέσω αναλυτικής πυρόλυσης. Επί της αρχής δεν υπάρχει διαφορά στην αναλυτική πυρόλυση οργανικών πολυμερών και άλλων υλικών. Παρόλο που οι βασικές αρχές είναι ίδιες, υπάρχουν πολλοί

συγκεκριμένοι παράγοντες που διαφοροποιούν τις συνθήκες για την αναλυτική πυρόλυση οργανικών πολυμερών.

Η πιο σημαντική πληροφορία που εξάγεται είναι η χημική σύσταση κατά τη διάρκεια ή μετά το πέρας της πυρόλυσης. Η φύση και η ποσότητα των παραγόμενων συστατικών παρέχουν τις απαραίτητες πληροφορίες για το αρχικό δείγμα ως αποτύπωμα του δείγματος ή ως συσχέτιση (correlation) των προϊόντων αποσύνθεσης με τη χημική δομή του δείγματος. Για πολυμερή που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες (μονομερή) η συσχέτιση είναι αρκετά απλή, αλλά για μη επαναλαμβανόμενες δομικές αλυσίδες η κατανόηση της πολυμερικής δομής μέσα από τα προϊόντα πυρόλυσης είναι πολύ πιο δύσκολη.

Οι εφαρμογές της αναλυτικής πυρόλυσης στα φυσικά ή και στα συνθετικά πολυμερή ποικίλουν από την ανίχνευση πολυμερών (π.χ. ιατροδικαστική επιστήμη), στη διερεύνηση της μικροδομής πολυμερών ή στην ανίχνευση συστατικών στη δομή πολυμερών. Η εφαρμογή σε περίπλοκα πολυμερή βρίσκεται στο πεδίο κατηγοριοποίησης (classification) μικροοργανισμών και απολιθωμάτων. Επίσης, η αποσύνθεση πολυμερών κατά τη θέρμανση αποτελεί θέμα ενδιαφέροντος ως προς τις ιδιότητες πολυμερών σε πολλές πρακτικές εφαρμογές.

### 2.3 Παράγοντες Χημικής Θερμοδυναμικής

Η Θερμοδυναμική εν γένει ασχολείται με την αλληλεπίδραση μεταξύ θερμικής ενέργειας και μηχανικού έργου. Η χημική Θερμοδυναμική περιλαμβάνει την εφαρμογή μαθηματικών τεχνικών στη μελέτη ερωτήσεων από τη σκοπιά της Χημείας, όπως το κατά πόσο μια χημική αντίδραση ή διεργασία είναι αυθόρμητη. Εν γένει, η χημική Θερμοδυναμική προσφέρει ένα πλαίσιο ανάλυσης και κατανόησης των ενεργειακών μεταβολών και της ισορροπίας χημικών συστημάτων.

Όπως αναφέρθηκε, ένας κύριος σκοπός της χημικής Θερμοδυναμικής είναι ο ορισμός κριτηρίων για την εφικτότητα και το αυθόρμητο ενός μετασχηματισμού (Rosenberg & Klotz, 2008). Υπό αυτό το πρίσμα, η χημική Θερμοδυναμική χρησιμοποιείται συνήθως για την πρόβλεψη μετατροπής ενέργειας στις παρακάτω περιπτώσεις:

- Χημικές Αντιδράσεις
- Μίγματα και Διεργασίες Αλλαγής Φάσης
- Σχηματισμός Διαλυμάτων

Τα μεγέθη ενδιαφέροντος υπό το πρίσμα της χημικής Θερμοδυναμικής είναι, μεταξύ άλλων, η Εσωτερική Ενέργεια  $U$  [J], η Ενθαλπία  $H$  [J], η Εντροπία  $S$  [J/K], η Ελεύθερη ενέργεια Gibbs  $G$  [J] και το χημικό δυναμικό συστατικών  $\mu_i$  [J/mol]. Οι τιμές αυτών των μεγεθών είναι καταγεγραμμένες σε θερμοδυναμικούς πίνακες για διαφορετικές χημικές ουσίες και

θερμοδυναμικές συνθήκες. Μαζί με την εφαρμογή των νόμων της Θερμοδυναμικής οι τιμές και οι μεταβολές των μεγεθών αυτών επιτρέπουν την εξαγωγή αξιόπιστων προβλέψεων και πρακτικών συμπερασμάτων. Τα μεγέθη αυτά ονομάζονται εκτατικά γιατί είναι ευθέως ανάλογα με την ποσότητα. Υπάρχουν και τα εντατικά μεγέθη που δεν εξαρτώνται από την ποσότητα, όπως η θερμοκρασία και η πίεση, αλλά και ποσότητες (π.χ. ενθαλπία) εκπεφρασμένες ανά μονάδα μάζας, όγκου ή γραμμομορίων.

Η χημική ενέργεια είναι η ενέργεια που μπορεί να απελευθερωθεί κατά τη μετατροπή χημικών ουσιών μέσω μιας χημικής αντίδρασης. Η δημιουργία και η διάσπαση δεσμών περιλαμβάνει απορρόφηση ή απελευθέρωση ενέργειας, και η ενέργεια αυτή ισούται με τη διαφορά στη ενεργειακό περιεχόμενο μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων. Για κλειστά συστήματα, δηλαδή συστήματα που δεν επιτρέπουν ροή μάζας από και προς το περιβάλλον, η μεταβολή αυτή είναι μεταβολή εσωτερικής ενέργειας η οποία σχετίζεται με την ενέργεια δεσμών. Όμως σε πρακτικές εφαρμογές, όπως η πυρόλυση, οι διεργασίες εκτελούνται υπό σταθερή πίεση και τα συστήματα είναι ανοιχτά, για αυτό είναι πιο πρακτικό να μελετήσει κανείς μεταβολές στην ενθαλπία και όχι στην εσωτερική ενέργεια του συστήματος.

Η αυθόρμητη τάση ενός συστήματος είναι η μείωση της ελεύθερης ενέργειάς του και η αύξηση της εντροπίας. Στις περισσότερες περιπτώσεις η χημική Θερμοδυναμική μελετά εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας και διεργασίες(π.χ. χημικές αντιδράσεις, αλλαγές φάσης) οι οποίες παράγουν εντροπία, εκτός αν εκτυλίσσονται σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας ή οι μεταβολές λαμβάνουν χώρα ψευδο-στατικά. Ακόμα και σε ομογενή και συμπαγή συστήματα η ελεύθερη ενέργεια εξαρτάται από τη σύσταση, όπως και όλες οι εκτατικές ιδιότητες. Σε ανοιχτό σύστημα υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs υπολογίζεται ως εξής:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

1-1

Τόσο ο όρος ενθαλπίας όσο και ο όρος εντροπίας εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Σε χαμηλές θερμοκρασίες ο όρος ενθαλπίας κυριαρχεί, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες κυριαρχεί ο όρος εντροπίας.

Για μια χημική αντίδραση, οι μεταβολές σε μεγέθη όπως η ενθαλπία, η εντροπία και η ελεύθερη ενέργεια Gibbs μπορούν να υπολογιστούν μέσω των αντίστοιχων μεγεθών που αφορούν τα προϊόντα και τα αντιδρώντα, δηλαδή (standard state (°): P=100kPa):

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ_{products} - \sum \Delta H^\circ_{reactants}$$

$$\Delta S^\circ = \sum \Delta S^\circ_{products} - \sum \Delta S^\circ_{reactants}$$

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ_{products} - \sum \Delta G^\circ_{reactants}$$

Όπως αναφέρθηκε, υπάρχουν πίνακες θερμοδυναμικών ιδιοτήτων όπου αυτά τα μεγέθη είναι καταγεγραμμένα για διαφορετικές θερμοκρασίες, όπως υπάρχουν και αρκετές μέθοδοι παρεμβολής. Για τις περισσότερες οργανικές ενώσεις, οι αντιδράσεις αποσύνθεσης σε θερμοκρασία δωματίου χαρακτηρίζονται από αρνητική μεταβολή πρότυπης ενέργειας Gibbs άρα, θεωρητικά οι αντιδράσεις αυτές είναι αυθόρμητες. Όμως, όπως θα εξηγηθεί και στη συνέχεια, οι ρυθμοί αντίδρασης σε θερμοκρασία δωματίου είναι πολύ μικροί, και αυτό διασφαλίζει τη χημική ευστάθεια αυτών των ενώσεων. Το γεγονός αυτό επισημαίνει τη σημαντικότητα των παραγόντων κινητικής πέρα από τους θερμοδυναμικούς παράγοντες κατά τη μελέτη διεργασιών πυρόλυσης. Επιστρέφοντας στην Εξίσωση 1-1, κατά τη θερμοδυναμική ισορροπία θα ισχύουν το εξής:

$$\Delta H = T\Delta S \Leftrightarrow \Delta H^\circ = T\Delta S^\circ \Leftrightarrow T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$$

1-2

Για διεργασίες πυρόλυσης, η θερμοκρασία που ικανοποιεί την εξίσωση καλείται θερμοκρασία οροφής (ceiling temperature  $T_c$ ), η οποία θεωρείται το ανώτατο θερμοκρασιακό όριο στο οποίο η πυρόλυση μπορεί να βρεθεί σε ισορροπία. Φυσικά, η θεώρηση αυτή έγινε για ιδανικές συνθήκες, κυρίως για ιδανικά αέρια, και παρόλο που θεωρητικά ισχύει σε κάθε περίπτωση, η εφαρμογή της σε πολυμερή ή συμπυκνωμένα υγρά μπορεί να συνοδεύεται από επιρροές που είναι δύσκολο να ληφθούν υπόψιν. Επίσης, είναι δυνατόν στην προβλεπόμενη  $T_c$  οι ρυθμοί αντίδρασης να είναι αρκετά μικροί, οπότε σε πρακτικές εφαρμογές θεωρείται θερμοκρασία οροφής 50-100°C παραπάνω από τη θεωρητικά υπολογισμένη τιμή.

Από την Εξίσωση 1-1 μπορούμε μέσω αντικαταστάσεων, και λαμβάνοντας υπόψιν τη χημική σύσταση να φτάσουμε στην ακόλουθη σχέση:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i, \text{ όπου } \mu_i: \text{ Χημικό Δυναμικό συστατικού } i$$

1-3

Υπό αυτό το πρίσμα, το χημικό δυναμικό υπολογίζεται ως εξής:

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{n_{j \neq i}, T, P = const}$$

Δηλαδή, το χημικό δυναμικό ενός συστατικού- $i$  είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ανά μεταβολή γραμμομορίων του συστατικού- $i$ , κρατώντας σταθερή την πίεση, τη θερμοκρασία και την ποσότητα των υπόλοιπων συστατικών- $j \neq i$ . Κατά τη μελέτη του αυθόρμητου μιας χημικής αντίδρασης ή κατά τη μελέτη σύστασης ισορροπίας διαλύματος, το

χημικό δυναμικό φανερώνει την κατεύθυνση της διεργασίας καθώς τα συστατικά κινούνται προς τη σύσταση που ελαχιστοποιεί το χημικό τους δυναμικό.

Η σταθερά ισορροπίας (K) μιας αντίδρασης (π.χ.  $A \rightarrow B+C+D+\dots$ ) εξαρτάται από τις (γραμμομοριακές) συγκεντρώσεις των συστατικών και υπολογίζεται ως εξής:

$$K = \frac{[B][C][D] \dots}{[A]}$$

1-4

Από τη χημική Θερμοδυναμική είναι γνωστό ότι η ενέργεια Gibbs σχετίζεται με τη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης ως εξής:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K, \text{ όπου } R = 8.31451 \text{ J/mol/K}$$

1-5

Τόσο η  $\Delta G^\circ$  και η σταθερά K εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, και αφού η  $\Delta G$  συνήθως δεν είναι γνωστή για τη θερμοκρασία πυρόλυσης, η πρακτική αξιοποίηση της παραπάνω σχέσης είναι περιορισμένη. Όμως, η εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας από τη θερμοκρασία δείχνει πόσο σημαντικός είναι ο ακριβής έλεγχος της θερμοκρασίας ώστε να υπάρχει αναπαραγωγιμότητα (reproducibility). Εν γένει, η χρήση θερμοχημικών δεδομένων είναι περιορισμένη στην πρόβλεψη πιθανών μηχανισμών σε μια διεργασία πυρόλυσης.

## 2.4 Παράγοντες Χημικής Κινητικής

### 2.4.1 Εισαγωγή

Η χημική κινητική παίζει πολύ σημαντικό ρόλο σε διεργασίες πυρόλυσης καθώς τόσο θεωρητικοί όσο και πρακτικοί τομείς χρειάζονται πληροφορίες για την κινητική των αντιδράσεων. Μεταξύ άλλων, πρακτικές εφαρμογές που απαιτούν γνώση αυτών είναι η παραγωγή υδρογονανθράκων από κερογόνα (kerogens), η παραγωγή αερίων από κάρβουνο (coal) κατά την παραγωγή οπτάνθρακα (coke fabrication) και η πυρόλυση κυτταρίνης (cellulose). Οι συνέπειες των συμπερασμάτων που προκύπτουν από την κινητική της πυρόλυσης σχετίζονται κυρίως με την ορθή επιλογή εξοπλισμού, θερμοκρασίας και χρόνο παραμονής στο θάλαμο πυρόλυσης.

Για την καλύτερη κατανόηση προβλημάτων που σχετίζονται με τους παράγοντες κινητικής, θα εξεταστούν κάποιες βασικές έννοιες. Ο ρυθμός αντίδρασης με αντιδρώντα R και προϊόντα P ορίζεται ως ο ρυθμός μεταβολής της (γραμμομοριακής) συγκέντρωσης των συστατικών και εκφράζεται ως εξής:

$$-\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

Σε μια αντίδραση της μορφής  $A + B + C \rightarrow D + E + F$ , η αντίδραση θεωρείται αντίδραση 1<sup>ης</sup> τάξης αν ο ρυθμός αντίδρασης εξαρτάται γραμμικά από τη συγκέντρωση, δηλαδή αν:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

1-6

Υπάρχουν και αντιδράσεις μεγαλύτερης τάξης, όπως για παράδειγμα 2<sup>ης</sup> τάξης όπου ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

1-7

Κάποιες αντιδράσεις έχουν την μορφή, όπου ο εκθέτης  $n$  είναι ακέραιος ή δεκαδικός αριθμός:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

1-8

Για να κατανοηθεί η εξάρτηση της σταθεράς  $k$  (rate constant) από τη θερμοκρασία θεωρήθηκε ότι μια αντίδραση προκύπτει μέσα από τη σύγκρουση μορίων. Μετά τη σύγκρουση, προκύπτει μια ενδιάμεση ενεργοποιημένη κατάσταση (activated complex). Ο ρυθμός αντίδρασης εξαρτάται από την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των αντιδρώντων και της ενδιάμεσης ενεργοποιημένης κατάστασης (ενέργεια ενεργοποίησης  $E^\ddagger$ ). Επίσης, ο ρυθμός αντίδρασης εξαρτάται από τη συχνότητα συγκρούσεων ( $A_f$ ). Μέσα από αυτές τις υποθέσεις παρατηρήθηκε ότι συχνά ακολουθείται η εξίσωση Arrhenius για τη σταθερά αντίδρασης:

$$k = A_f e^{\frac{-E^\ddagger}{RT}}$$

1-9

Όσον αφορά την πυρόλυση, η γραμμομοριακή συγκέντρωση (π.χ. mol/L) δεν αποτελεί πάντα καλή επιλογή ως μεταβλητή ελέγχου. Ο υπολογισμός της γραμμομοριακής συγκέντρωσης μπορεί να αποτελεί πρόβλημα για πολλά δείγματα, και επίσης ισχύει ότι κατά την πυρόλυση συμβαίνουν πολλές διεργασίες αποσύνθεσης ταυτόχρονα. Σε αυτή την περίπτωση, πρέπει να αναλυθεί η κινητική της όλης διεργασίας. Μια πιο βολική παράμετρος ελέγχου αντιδράσεων πυρόλυσης είναι συχνά το βάρος του δείγματος το οποίο προκύπτει από πολλαπλασιασμό της γραμμομοριακής συγκέντρωσης με τον όγκο και το μοριακό βάρος του συστατικού ( $W_A = [A] \cdot V \cdot M_w$ ).

$$-\frac{dW}{dt} = kW \Leftrightarrow W(t) = W_0 e^{-kt}$$

1-10

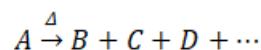
Επίσης, είναι πιθανόν μετά το πέρας της πυρόλυσης να υπάρχει εναπομένον μη-αποσυντεθειμένο υλικό (residue), και ανάλογα το βαθμό αντίδρασης η κινητική μπορεί να περιγράφεται ως εξής:

$$-\frac{dW}{dt} = k(W - W_f)^n \text{ όπου } n: \text{ όχι απαραίτητα ακέραιος}$$

1-11

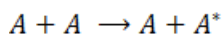
Εξισώσεις της μορφής 1-10 και 1-11 περιγράφουν την κινητική μεμονωμένης αντίδρασης ή συνολικής διεργασίας πυρόλυσης. Μετρήσεις της μεταβολής του βάρους σε ισόθερμες συνθήκες επιτρέπουν τον υπολογισμό της σταθεράς  $k$  και του δείκτη  $n$  που ταιριάζουν καλύτερα σε πειραματικά δεδομένα. Η σχέση του Arrhenius είναι επίσης εφαρμόσιμη για διάφορες τάξεις αντιδράσεων, και μόλις υπολογιστούν η σταθερά  $k$  και ο δείκτης  $n$ , η κινητική μπορεί να περιγραφεί σε μεγαλύτερο εύρος συνθηκών.

Η μέχρι τώρα θεώρηση αφορά μικρά μόρια σε αέρια φάση και πολλές από τις σχετιζόμενες αντιδράσεις είναι 1<sup>ης</sup> τάξης. Άρα περιμένει κανείς ότι αυτές είναι μονομοριακές (unimolecular) αντιδράσεις. Όμως, οι αντιδράσεις υποτίθεται λαμβάνουν χώρα μέσα από συγκρούσεις, άρα απαιτείται παρουσία άλλων μορίων και είναι απαραίτητη η κατανόηση εφαρμογής της έννοιας των συγκρούσεων σε μονομοριακές αντιδράσεις. Έστω ότι μελετάται η παρακάτω χημική αντίδραση, η οποία αφορά αέρια πιθανόν σε χαμηλή πίεση:



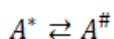
1

Για τέτοιου είδους αντίδραση απαιτείται ενέργεια μέσω σύγκρουσης με άλλο μόριο, δηλαδή:



2

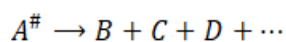
Όμως το ενεργοποιημένο (energized) μόριο δεν αντιδράει ακαριαία, και είναι πιθανόν να χάσει την ενέργειά του μέσω σύγκρουσης με άλλο μόριο. Ακολουθεί αναδιάταξη ενέργειας, κάτι που αποτυπώνεται ως εξής:



3



Κατά την εξέλιξη αυτής της διεργασίας, η επίκτητη ενέργεια μεταδίδεται σε δεσμούς που είναι αρκετά αδύναμοι ώστε να σπάσουν, και έτσι πραγματοποιείται τελικά η διεργασία αποσύνθεσης



4

Με βάση τις παραπάνω υποθέσεις, πολλές μονομοριακές αντιδράσεις μπορούν να μοντελοποιηθούν μέσα από εξισώσεις της μορφής 1-6 και 1-10 με ικανοποιητική ακρίβεια. Σε αυτή την περίπτωση, η ενέργεια ενεργοποίησης ( $E^{\#}$ ) ισούται με τη διαφορά ανάμεσα στην ενέργεια της ενεργοποιημένης κατάστασης ( $A^{\#}$ ) και του αρχικού μορίου (A).

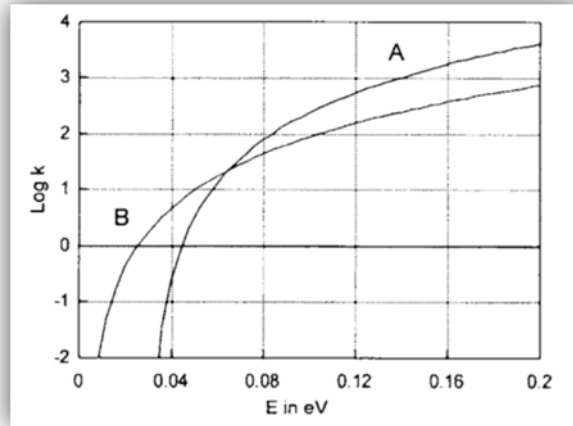
Η θεωρία μονομοριακών αντιδράσεων εφαρμόστηκε με επιτυχία στο ρυθμό διάσπασης ιόντων κατά την φασματομετρία μάζας, όπου η σταθερά  $k$  εξαρτάται από την εσωτερική ενέργεια των ιόντων. Μια απλοποιημένη εξίσωση υπολογισμού της σταθεράς  $k$  είναι η εξής:

$$k = A_f \frac{(E - E^{\#})^{s-1}}{E}$$

1-12

όπου  $A_f$ : συχνότητα συγκρούσεων,  $E$ : εσωτερική ενέργεια,  $E^{\#}$ : ενέργεια ενεργοποίησης και  $s$ : αριθμός ενεργών συγκρούσεων (# vibrational states)

Για διεργασίες πυρόλυσης, η ίδια θεώρηση μπορεί να εφαρμοστεί για μίγματα που προκύπτουν μετά την εξαέρωση (volatilization) του αρχικού δείγματος, όπου λαμβάνει χώρα περαιτέρω πυρόλυση στην αέρια φάση. Κατά την πυρόλυση πολυμερών, πυρόλυση μικρών μορίων που παράγονται στο 1<sup>ο</sup> βήμα μπορεί να λάβει χώρα ως 2<sup>ο</sup> βήμα. Στο Σχήμα 1-1 φαίνεται η σταθερά για δύο υποθετικές αντιδράσεις. Η καμπύλη A χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης και συχνότητα συγκρούσεων και αυτό σημαίνει ότι η αντίδραση B υπερτερεί μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ η καμπύλη A σε υψηλές.



Σχήμα 1-1

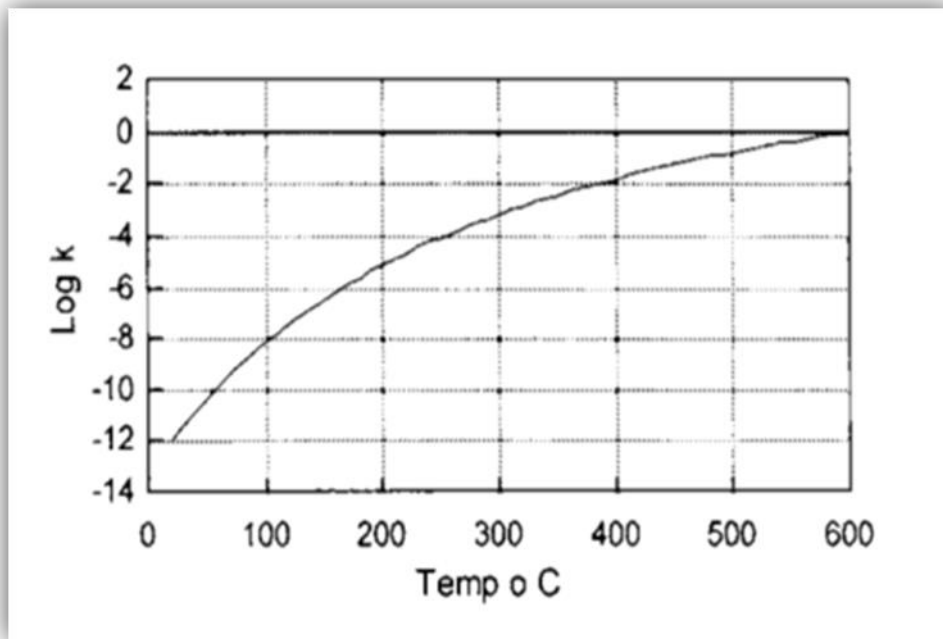
Όταν η πυρόλυση δε λαμβάνει χώρα σε αέρια φάση υπεισέρχονται διάφορα προβλήματα. Παρόλο που οι εξισώσεις 1<sup>ης</sup> τάξης της μορφής 1-9 ή 1-12 βρίσκουν εφαρμογή σε πολλές περιπτώσεις, είναι πιθανόν συχνά να προκύπτουν εσφαλμένα αποτελέσματα. Έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα ανάλυσης πυρόλυσης στερεών δειγμάτων, και τα περισσότερα περιγράφουν συνολικά (globally) τη διεργασία και προσαρμόζονται σε εργαστηριακά δεδομένα.

Όπως αναφέρθηκε, η εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης από τη θερμοκρασία παίζει πολύ σημαντικό ρόλο σε διεργασίες πυρόλυσης, και η εξίσωση 1-9 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατανόηση των συνηθισμένων παραμέτρων. Ως παράδειγμα, θεωρούμε πυρόλυση κυτταρίνης υποθέτοντας αντίδραση 1<sup>ης</sup> τάξης, εκτιμώντας τα μεγέθη  $E^{\#}=100.7 \text{ kJ/mol}$ ,  $A_i=9.6 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$  και καταλήγουμε στην παρακάτω εξίσωση:

$$-\frac{dW}{dt} = 9.6 \cdot 10^5 e^{\left(-\frac{100700}{8.3146T}\right)} \cdot W$$

1-13

Στο Σχήμα 1-2 φαίνεται η εξάρτηση της σταθεράς αντίδρασης πυρόλυσης κυτταρίνης από τη θερμοκρασία.



Σχήμα 1-2

Οι τιμές  $W/W_0$  μπορούν να μετρηθούν για διαφορετικές θερμοκρασίες (ισόθερμα) και διαφορετικούς χρόνους παραμονής. Ο Πίνακας 1-1 δείχνει τις τιμές αυτές καθώς και τη σταθερά αντίδρασης για διαφορετικές θερμοκρασίες, υποθέτοντας χρόνο παραμονής 10 δευτερόλεπτα. Ο Πίνακας 1-1 δείχνει πως η πυρόλυση της κυτταρίνης είναι αμελητέα στους 200°C, και στους 600°C η πυρόλυση είναι πρακτικά ολοκληρωμένη. Άρα, για εφαρμογή αναλυτικής πυρόλυσης κυτταρίνης μπορεί να προταθεί θερμοκρασία 600°C και χρόνος παραμονής (total heating time: THT) 10 sec.

Πίνακας 1-1. Πυρόλυση κυτταρίνης

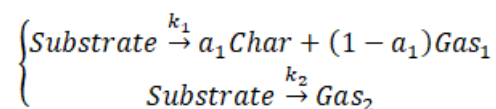
T [°C]	k [sec <sup>-1</sup> ]	W/W <sub>0</sub> %
200	7.34*10 <sup>-6</sup>	99.99
400	0.0147	86.01
500	0.1511	22.07
600	0.9084	0.01

#### 2.4.2 Μοντέλα Πυρόλυσης Στερεού Δείγματος

Όπως αναφέρθηκε, εξισώσεις της μορφής 1-10 χρησιμοποιούνται συχνά για την περιγραφή της ολικής διαδικασίας πυρόλυσης, όμως η εξίσωση αυτή αποτελεί προσέγγιση όταν η διεργασία αποτελείται από περισσότερες αντιδράσεις. Η πυρόλυση στερεών είναι περίπλοκη διεργασία, και η μοντελοποίηση μέσω αυτής της εξίσωσης μπορεί να δώσει

εσφαλμένα αποτελέσματα. Οι απλοποιημένες σχέσεις που ισχύουν για ομογενή συστήματα δε ταιριάζουν με εργαστηριακά δεδομένα από πυρόλυση στερεών δειγμάτων, για αυτό πρέπει να ληφθούν υπόψιν παράγοντες ετερογενών αντιδράσεων (αντιδράσεις που περιλαμβάνουν περισσότερες από μία φάσεις). Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές προσπάθειες μοντελοποίησης τέτοιων διεργασιών.

Μια τέτοια προσπάθεια (Zaror & Pyle, 1986) βασίζεται σε εξίσωση της μορφής 1-10 αλλά περιλαμβάνει 2 μονοπάτια (reaction paths) με πολύ σημαντικές αντιδράσεις στα πλαίσια πυρόλυσης. Στο ένα μονοπάτι σχηματίζονται τόσο πτητικά συστατικά (αέρια) όσο και στερεό κάρβουνο (char), ενώ το άλλο μονοπάτι αφορά μόνο σχηματισμό αερίου. Τα παραπάνω συνοψίζονται στις παρακάτω χημικές αντιδράσεις:



5

Αν θεωρήσουμε ως  $F=W/W_0$ : κλάσμα μάζας δείγματος που δεν αντέδρασε,  $C$ : κλάσμα μάζας στερεού προϊόντος ως προς το αρχικό  $W_0$ , και  $G$ : κλάσμα μάζας αερίου ως προς το αρχικό  $W_0$ , το σύστημα μπορεί να αναλυθεί μέσα από το παρακάτω σύστημα διαφορικών εξισώσεων:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dF}{dt} = -(k_1 + k_2)F \\ \frac{dC}{dt} = a_1 k_1 F \\ \frac{dG}{dt} = ((1 - a_1)k_1 + k_2)F \end{array} \right.$$

1-14

Όπου προφανώς ισχύει (αρχή διατήρησης της μάζας):

$$F + G + C = 1$$

1-15

Και λόγω της υπόθεσης ισόθερμης διεργασίας μπορεί κανείς να καταλήξει στη σχέση:

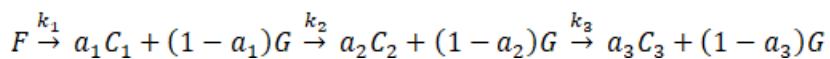
$$\frac{C}{G} = \frac{a_1 k_1}{(1 - a_1)k_1 + k_2}$$

1-16

Με χρήση των εξισώσεων 1-15 και 1-16, το σύστημα εξισώσεων 1-14 μπορεί να επαναδιατυπωθεί με 1 μόνο ανεξάρτητη μεταβλητή η οποία μπορεί παρακολουθείται πειραματικά. Το σύστημα 1-14 μπορεί αρχικά να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό των

σταθερών  $k_1$ ,  $k_2$  και  $a_1$  μέσω τεχνικών προσαρμογής σε πειραματικά δεδομένα που υποτίθεται ότι περιγράφονται από εξισώσεις της μορφής 1-14. Μόλις οι σταθερές υπολογιστούν, η ολοκληρωτική μορφή του συστήματος μπορεί να επιλυθεί για κάθε χρονική στιγμή, και αυτή η διαδικασία πράγματι έλαβε χώρα για ανάλυση πυρόλυσης κυτταρίνης (Zarog & Pyle, 1986). Σε πρακτική εφαρμογή, το μοντέλο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πλαίσια αναλυτικής πυρόλυσης για τον καθορισμό της ποσότητας αερίων που παράγονται. Φυσικά, δεδομένα αναλυτικής πυρόλυσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για προσαρμογή της κινητικής σε άλλες πρακτικές εφαρμογές.

Ένα πιο εκλεπτυσμένο μοντέλο βασίζεται στην υπόθεση ότι κατά την πυρόλυση πραγματοποιούνται περισσότερες από μια αντιδράσεις. Το μοντέλο αυτό εφαρμόστηκε με επιτυχία σε πυρόλυση κυτταρίνης (Font et al., 1995). Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η πυρόλυση ακολουθεί την παρακάτω διαδικασία:



6

Σε αυτό το πλαίσιο, F: κλάσμα μάζας δείγματος που δεν έχει αντιδράσει, C1, C2, C3: κλάσματα μάζας ενδιάμεσων στερεών προϊόντων, G: κλάσμα μάζας αερίου προϊόντος πυρόλυσης. Θεωρώντας αντιδράσεις 1<sup>ης</sup> τάξης και διατηρώντας τον ίδιο συμβολισμό για τα κλάσματα μάζας, το σύστημα μπορεί να περιγραφεί ως εξής:

$$\begin{cases} \frac{dF}{dt} = -k_1 F \\ \frac{dC_1}{dt} = a_1 k_1 F - k_2 C_1 \\ \frac{dC_2}{dt} = a_2 k_2 C_1 - k_3 C_2 \\ \frac{dC_3}{dt} = a_3 k_3 C_2 \end{cases}$$

1-17

Αν θεωρήσουμε ως  $W_r$  το κλάσμα μάζας υπολειπόμενου στερεού προϊόντος, τότε ισχύει:

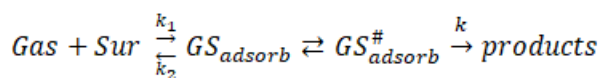
$$F + C_1 + C_2 + C_3 = W_r$$

1-18

Το σύστημα εξισώσεων 1-17, με χρήση της εξίσωσης 1-18 μπορεί να επιλυθεί αναλυτικά για γνωστά  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  και αυτό μπορεί να δώσει τις τιμές του υπολείμματος  $W_r$  οποιαδήποτε χρονική στιγμή. Αν είναι γνωστά η ενέργεια ενεργοποίησης και ο παράγοντας συχνότητας συγκρούσεων, οι σταθερές  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  μπορούν να υπολογιστούν μέσα από την εξίσωση Arrhenius. Οι τιμές των  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  μπορούν να προσαρμοστούν ώστε να συμφωνούν με πειραματικά δεδομένα σε επιλεγμένες θερμοκρασίες. Η εφαρμογή του παραπάνω

μοντέλου σε πυρόλυση κυτταρίνης (έως 350°C) θεώρησε τις τιμές:  $a_1=0.75$ ,  $a_2=0.99$ ,  $a_3=0.22$ ,  $E^{\#}_1=174$  kJ/mol,  $E^{\#}_2=178$ ,  $E^{\#}_3=179$ ,  $A_{f1}=7.2 \cdot 10^{13}$  (min<sup>-1</sup>),  $A_{f2}=1.9 \cdot 10^{14}$ ,  $A_{f3}=1.2 \cdot 10^{14}$ . Όπου παρατηρήθηκε εξαιρετική συμφωνία μεταξύ αποτελεσμάτων και πειραματικών δεδομένων (Font et al., 1995). Όμως, από τον μεγάλο αριθμό βελτιστοποιημένων παραμέτρων προκύπτει το ερώτημα αν η συμφωνία αποτελεσμάτων είναι τόσο καλή απλά λόγω της ευελιξίας του μοντέλου.

Ένα διαφορετικό μοντέλο (Alves & Figueiredo, 1989) έχει προσαρμοστεί από τη θεωρία κινητικής ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων. Η περίπτωση που μπορεί να προσαρμοστεί σε πυρολυτικές αντιδράσεις στερεού δείγματος αφορά ετερογενή καταλυτική, όπου το καθοριστικό για το ρυθμό αντίδρασης βήμα είναι επιφανειακή μονομοριακή αντίδραση 1<sup>ης</sup> τάξης. Για καταλυτική αντίδραση αερίου, η διεργασία μπορεί να αναλυθεί ως εξής:



7

Όπου Sur: επιφάνεια,  $GS^{\#}_{adsorb}$  το ενεργοποιημένο σύμπλοκο που προσροφάται στο ενεργό κέντρο της επιφάνειας του καταλύτη. Το καθοριστικό βήμα ως προς το συνολικό ρυθμό αντίδρασης τέτοιας μορφής μπορεί να θεωρηθεί η αποσύνθεση του ενεργοποιημένου συμπλόκου. Ο ρυθμός μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$v = -\frac{d}{dt} [products] = k[GS]$$

Όταν η καταλυτική επιφάνεια είναι κορεσμένη από αέρια μόρια ορίζουμε  $[GS]=C_A$  ως συγκέντρωση ενεργών περιοχών στην επιφάνεια του καταλύτη, οπότε:

$$v = kC_A$$

1-19

Η εξίσωση 1-19 δείχνει ότι ο ρυθμός αντίδρασης δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος αερίου αλλά καθορίζεται από τις ιδιότητες της καταλυτικής επιφάνειας. Η εκτίμηση της σταθεράς k μπορεί να προκύψει μέσα από τη σχέση:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-(\Delta H^{\#} - T\Delta S^{\#})}{RT}}$$

1-20

Όπου:

- $k_B$ : Σταθερά του Boltzmann
- $h$ : Σταθερά του Plank

- $(\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)$ : Ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης η οποία ισούται με τη διαφορά στην ελεύθερη ενέργεια μεταξύ των αντιδρώντων και του ενεργοποιημένου συμπλόκου.

Η ενθαλπία ενεργοποίησης σχετίζεται με την ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης ως εξής:

$$dH^\ddagger = E^\ddagger - nRT \text{ όπου } n: \text{ αριθμός mol}$$

1-21

Η παραπάνω θεώρηση μπορεί με λίγες τροποποιήσεις να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της κινητικής διεργασιών πυρόλυσης. Ο ρυθμός αντίδρασης που ορίστηκε στην Εξίσωση 1-19 μπορεί να αντικατασταθεί από ένα ανάλογο μέγεθος της μορφής:

$$v = - \frac{dW}{dt}$$

Αυτό μπορεί να γίνει με την ακόλουθη σχέση:

$$v = \frac{M_w S_a W}{N_A} v$$

1-22

Όπου:

- $M_w$ : Μοριακό βάρος (g/mol)
- $S_a$ : Ειδική ενεργή επιφάνεια (ανά μονάδα μάζας)
- $N_A$ : Αριθμός Avocado

Ο ρυθμός ( $v$ ) εκπεφρασμένος ως προς τη μάζα (και όχι τα mol) αποτελεί καλύτερη παράμετρο προς παρακολούθηση. Επίσης, η ποσότητα  $C_A$  (Εξίσωση 1-19) πρέπει να αντικατασταθεί από την ποσότητα  $C_M$  η οποία αποτελεί την επιφανειακή πυκνότητα μορίων που μπορούν να αποσυντεθούν. Οπότε, η Εξίσωση 1-22 γίνεται:

$$v = \frac{M_w S_a W}{N_A} k C_M$$

1-23

Λαμβάνοντας υπόψιν ότι ένα στερεό αποτελείται από στρώματα (layers) που μπορούν να αποσυντεθούν από το επιφανειακό στρώμα προς το κέντρο, κάθε στρώμα θεωρείται μέτωπο αντίδρασης (reaction front), μπορεί να θεωρηθεί το εξής:

$$\frac{M_w C_M}{N_A} = L \rho$$

1-24

Όπου:

- $L$ : Μέση απόσταση μεταξύ στρωμάτων (εκτίμηση π.χ. από κρυσταλλική δομή)

- $\rho$ : Πυκνότητα του υλικού

Οπότε, η Εξίσωση 1-23 γίνεται:

$$v = -\frac{dW}{dt} = kL\rho S_a W$$

1-25

Λόγω μεταβολής της σύνθεσης κατά την πυρόλυση, η ενεργός επιφάνεια  $S_a$  δεν είναι σταθερή, και στη γενική περίπτωση εξαρτάται από την απομένουσα μάζα ως  $S_a=f(W)$ . Υπάρχουν πολλές προτάσεις όσων αφορά τη μορφή, και μια έκφραση που χρησιμοποιείται συχνά είναι η εξής:

$$S_a(W) = a \left(\frac{W}{W_0}\right)^b, \text{ όπου } a, b \text{ σταθερές αλλά όχι απαραίτητα ακέραιοι}$$

1-26

Οπότε, ο ρυθμός αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$-\frac{dW}{dt} = k' \left(\frac{W}{W_0}\right)^b W$$

1-27

Μέσα από τη σχέση αυτή εξηγείται γιατί η τάξη αντίδρασης σε διεργασίες πυρόλυσης στερεών μπορεί να είναι μη-ακέραια. Η τροποποιημένη σταθερά αντίδρασης  $k'$  προκύπτει με συνδυασμό των εξισώσεων 1-20, 1-21, και 1-25 ως εξής:

$$k' = A_f e^{\frac{-E^\ddagger}{RT}}, \text{ όπου } A_f = L \rho a \left(\frac{k_B T}{h}\right) e^{\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} + 1\right)}$$

1-28

Η παραπάνω θεωρία έχει εφαρμοστεί σε διαφορετικές περιπτώσεις όπως πυρόλυση κυτταρίνης και ελαστικών (F. Shafizadeh, 1982).

Μια πιο εμπειρική προσέγγιση περιγραφής κινητικής αντιδράσεων πυρόλυσης στερεών (V. Swaminathan, 1981) είναι η χρήση παραμετρικών εξισώσεων. Η προσέγγιση αυτή καλύπτει όλες τις γνωστές κατηγορίες μηχανισμών πυρόλυσης στερεών δειγμάτων. Για ένα ετερογενές σύστημα, θεωρώντας ως  $F$  το κλάσμα μάζας συστατικού που δεν αντέδρασε ακόμα τη χρονική στιγμή  $t$ , η κινητική μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$\frac{dF}{dt} = -k f(F)$$

1-29

Όπου  $f(F)$  είναι μια γενική συνάρτηση της μορφής:



$$f(F) = F^m (1 - F)^n \left( \ln \frac{1}{1 - F} \right)^p$$

1-30

Οι όροι στην Εξίσωση 1-30 αναπαριστούν την επίδραση της κίνησης της διεπιφάνειας φάσης, τη διάχυση, την πυρηνοποίηση σε στερεή κατάσταση, κλπ. Στη βιβλιογραφία προτείνονται διάφορες τιμές για τις σταθερές m, n, p (V. Swaminathan, 1981). Μερικές περιπτώσεις αναγράφει ο Πίνακας 1-2.

Πίνακας 1-2

m	n	p	Process
0	0	0	Phase Boundary Reaction
0	1/2 - 2/3	0	Phase Boundary Reaction
0	1	0	Unimolecular decay
0.75 (<1)	0	0	Nucleation
1	0	0	Linear growth of nuclei
-1	0	0	Diffusion
0	0	-1	Diffusion
0.5<m<1	0.5<n<1	0	Nucleation
>1	<1	0	Linear growth of nuclei
0	1	1/2, 2/3, 3/4	Growth of nuclei
0	0	-1	Diffusion

Όπως φαίνεται και από την Εξίσωση 1-28, η εξάρτηση του της σταθεράς αντίδρασης από τη θερμοκρασία δεν είναι πάντα τόσο απλή όσο η εξίσωση Arrhenius με σταθερό συντελεστή συχνότητας συγκρούσεων ( $A_f$ ). Πολλές υπολογισμένες τιμές  $A_f$  διαφέρουν σημαντικά από εργαστηριακές μετρήσεις. Μια αιτία αυτής της διαφωνίας είναι ότι δεν είναι όλες οι μοριακές συγκρούσεις αποτελεσματικές και αυτό πρέπει να ληφθεί υπόψιν στους υπολογισμούς. Για αντιδράσεις πυρόλυσης στερεών έχουν προταθεί διάφορες εμπειρικές εξισώσεις περιγραφής όπου η γενική τους μορφή είναι η εξής:

$$\frac{dF}{dt} = -k(T) f(F) g(F, T)$$

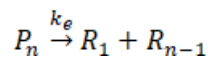
1-31

Ο δείκτης  $k(T)$  δίνεται από την Εξίσωση 1-9, η  $f(F)$  είναι εμπειρική σχέση της μορφής που παρουσιάζει η Εξίσωση 1-30, και η έμμεση (implicit) συνάρτηση  $g(F, T)$  προσαρμόζεται εμπειρικά σε εργαστηριακά δεδομένα, και λαμβάνει υπόψιν τις συζευγμένες μεταβολές σύστασης-θερμοκρασίας (συχνά θεωρείται  $g(F, T)=1$ ). Φυσικά υπάρχουν και πιο περίπλοκες εμπειρικές σχέσεις εκτίμησης της σταθεράς αντίδρασης.

### 2.4.3 Κινητική Πυρόλυσης Ομοιογενών πολυμερών με Επαναλαμβανόμενη Δομή

Η θερμική αποσύνθεση ομοιογενών πολυμερών με επαναλαμβανόμενη δομή έχει μελετηθεί αρκετά (Grassie, 1976) σχετικά με τη θερμική ευστάθεια των συνθετικών πολυμερών. Αναπτύχθηκε (Grassieker, 1971) μια εξίσωση κινητικής με βάση μελέτες των βημάτων που λαμβάνουν χώρα κατά την πυρόλυση που περιλαμβάνει μηχανισμό δημιουργίας ελεύθερων ριζών (free radical formation). Για πιο φυσικά πολυμερή όπως το λάστιχο η ανάλυση αυτή είναι άμεσα εφαρμόσιμη. Όμως, για πολυμερή με μη-επαναλαμβανόμενη δομή ή πολυμερή που ακολουθούν πιο περίπλοκους μηχανισμούς θερμικής αποσύνθεσης, η θεωρεία δεν περιγράφει αξιόπιστα τη διεργασία.

Η πυρόλυση επαναλαμβανόμενου πολυμερούς συχνά περιλαμβάνει τη δημιουργία μικρών πτητικών μορίων και υπόκειται σε μηχανισμό λύσης (scission) μοριακών αλυσίδων. Θεωρώντας ένα πολυμερές με βαθμό πολυμερισμού  $n$ , η αντίδρασης μοριακής λύσης αλυσίδας άκρης (end scission reaction) περιγράφεται ως εξής:



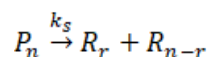
8

όπου  $P_n$ : αριθμός πολυμερικών μορίων με βαθμό πολυμερισμού  $n$ ,  $R_1$ : ρίζα με 1 μονομερή μονάδα,  $R_{n-1}$ : ρίζα με  $(n-1)$  μονομερείς μονάδες. Η χημική κινητική περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση 1<sup>ης</sup> τάξης:

$$\frac{dP_n}{dt} = k_e P_n$$

1-32

Στα περισσότερα πολυμερή, οι αντιδράσεις λύσης στην άκρη της αλυσίδας παίζουν σημαντικότερο ρόλο από τη λύση δεσμών σε τυχαία σημεία μιας αλυσίδας. Όμως, και οι αντιδράσεις τυχαίας λύσης πρέπει να ληφθούν υπόψιν, και περιγράφονται ως εξής:



9

Η κινητική για  $r=2,3,\dots$  περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

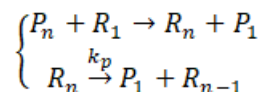
$$\frac{dP_n}{dt} = k_s(n-1)P_n$$

1-33

Σημειώνεται ότι στις αντιδράσεις 8 και 9 λαμβάνονται υπόψιν μόνο τα μακρομόρια που έχουν βαθμό πολυμερισμού  $n$ , όμως στην πραγματικότητα τα πολυμερή αποτελούνται από

μόρια με διαφορετικούς βαθμούς πολυμερισμού. Το γεγονός αυτό θα ληφθεί υπόψιν αργότερα στην ανάλυση.

Μετά την παραγωγή ριζών λαμβάνουν χώρα ενδομοριακές αντιδράσεις αλυσιδωτής μεταφοράς (intermolecular chain transfer reactions). Ειδική περίπτωση τέτοιων αντιδράσεων είναι η αντίδραση διάδοσης (propagation reaction) της μορφής:



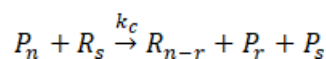
10

Η κινητική της εξαφάνισης ριζών  $R_n$  περιγράφεται ως εξής:

$$\frac{dR_n}{dt} = k_p R_n$$

1-34

Πιο γενικά είδη τέτοιων μηχανισμών μπορούν να γραφτούν ως το άθροισμα των τελευταίων δύο αντιδράσεων, δηλαδή:



11

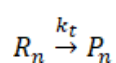
Η κινητική κάθε μηχανισμού διάδοσης (propagation) και μεταφοράς (chain transfer) μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{dP_n}{dt} = -k_c \frac{R}{V} (n-1)P_n + k_c \frac{R}{V} \sum_{j=n+1}^N P_j + k_c \frac{R_n}{V} \sum_{i=L}^N P_i$$

1-35

όπου ο 1<sup>ος</sup> όρος αφορά την εξαφάνιση του  $P_n$  από αρχικοποίηση μεταφοράς (transfer type initiation), ο 2<sup>ος</sup> όρος αφορά παραγωγή  $P_r$  και ο 3<sup>ος</sup> όρος λαμβάνει υπόψιν το σχηματισμό  $P_s$  μέσω τερματισμού αντιδράσεων μεταφοράς. Επίσης  $R$ : συνολικός αριθμός ριζών,  $V$ : όγκος δείγματος,  $R_n$ : αριθμός ριζών με βαθμό πολυμερισμού  $DP=n$ ,  $L$ : είναι ο  $DP$  του μικρότερου μη-πτητικού μορίου,  $N$ : μέγιστος  $DP$  δείγματος. Ο μηχανισμός διάσπασης μοριακών δεσμών τερματίζεται με έναν από τους παρακάτω τύπους αντιδράσεων:

- Τερματισμός 1<sup>ης</sup> τάξης:



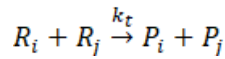
12

Με κινητική:

$$\frac{dP_n}{dt} = k_t R_n$$

1-36

- Τερματισμός 2<sup>ης</sup> τάξης (disproportionation):



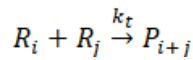
13

Με κινητική:

$$\frac{dP_n}{dt} = k_t \frac{R}{V} R_n$$

1-37

- Ανασχηματισμός 2<sup>ης</sup> τάξης (recombination):



14

Με κινητική:

$$\frac{dP_n}{dt} = k_t \frac{1}{2} \sum_{i+j=n}^N \frac{R_i R_j}{V}$$

1-38

Ο συνολικός ρυθμός μεταβολής αριθμού μακρομορίων με DP=n μπορεί να εκφραστεί αθροίζοντας τις Εξισώσεις 1-32, 1-33, 1-35 και μία από τις εξισώσεις 1-36, 1-37, 1-38. Το αποτέλεσμα μπορεί να απλοποιηθεί μέσω της σχέσης:

$$k_c \frac{R_n}{V} \sum_{n=i}^N n P_n = k_c R_n \frac{d_0}{M_w}$$

1-39

όπου  $d_0$ : πυκνότητα δείγματος,  $M_w$ : μοριακό βάρος μονομερούς μονάδας. Η τελική εξίσωση που περιγράφει την κινητική θερμικής αποσύνθεσης μακρομορίων  $P_n$  είναι η εξής:

$$\frac{dP_n}{dt} = k_e P_n + (n-1) \left( k_s + k_c \frac{R}{V} \right) P_n + k_c \left( \frac{d_0}{M_w} R_n + \frac{R}{V} \sum_{j=n+1}^N P_j \right) + k_t \beta R_n$$

1-40

Όπου  $\beta$ : λαμβάνει υπόψιν το βήμα τερματισμού και μπορεί να πάρει τις παρακάτω τιμές:

$$\beta = \begin{cases} 1, & \text{for 1}^{st} \text{ order} \\ \frac{R}{V}, & \text{for 2}^{nd} \text{ order disproportionation} \\ \frac{1}{2R_n} \sum_{i+j=n}^N \frac{R_i R_j}{V}, & \text{for 2}^{nd} \text{ order recombination} \end{cases}$$

1-41

Με παρόμοιο συλλογισμό και συσχετίσεις γίνεται να περιγραφεί και η κινητική ριζών  $R_n$  όπως μέσω της σχέσης:

$$\frac{dR_n}{dt} = k_e P_{n+1} + \left(2k_s + k_c \frac{R}{V}\right) \sum_{j=n+1}^N P_j + \left(k_c \frac{d_0}{M_w} + k_p + k_t \beta\right) R_n + k_p R_{n+1}$$

1-42

Οι Εξισώσεις 1-40 και 1-42 επιτρέπουν τον υπολογισμό απώλειας βάρους πολυμερούς κατά την πυρόλυση. Όμως, όπως ήδη αναφέρθηκε, τα πολυμερή αποτελούνται από μόρια με διαφορετικό βαθμό πολυμερισμού οπότε είναι απαραίτητο να εξαχθεί μια εξίσωση ολικής (global) κινητικής για όλους τους βαθμούς πολυμερισμού (π.χ.  $n=2,3,4,\dots$ ). Για το σκοπό αυτό είναι χρήσιμο να συμβολιστεί ως  $M_0$  το σύνολο των πολυμερικών μορίων με  $n>1$ , και ως  $M_1$  το σύνολο των μονομερών μορίων του δείγματος, δηλαδή:

$$M_0 = \sum_{n=2}^N P_n$$

1-43

$$M_1 = \sum_{n=2}^N n P_n$$

1-44

Ο λόγος  $x=M_1/M_0$  είναι ο μέσος βαθμός πολυμερισμού ο οποίος εξαρτάται από το χρόνο (όπως και τα  $M_0, M_1$ ). Οι αρχικές συνθήκες για το  $x$  είναι γνωστές για δεδομένα υλικά. Έτσι, και με τη βοήθεια της Εξίσωσης 1-44 μπορούμε να γράψουμε την εξίσωση ως προς το βάρος του πολυμερούς ( $W=M_w M_1$ ) η μεταβολή του οποίου βρίσκεται εύκολα μέσω της κινητικής  $M_1$  (μονομερείς μονάδες). Με βάση τον παραπάνω συμβολισμό και συλλογισμό, μπορεί κανείς να αθροίσει τις εξισώσεις της μορφής 1-40 σε όλο το εύρος μορίων ( $n=2,3,\dots$ ):

$$\frac{dM_0}{dt} = k_e M_0 + \frac{d}{dt} \left( \sum_{n=2}^N P_n \right) + k_s M_1 + \left( k_c \frac{d_0}{M_w} + k_t \beta \right) (R - R_1)$$

1-45

Παίρνοντας το άθροισμα των εξισώσεων της μορφής **1-42** και υποθέτοντας ότι η συγκέντρωση ριζών στη μόνιμη κατάσταση είναι σταθερή, προκύπτει:

$$0 = \left(2k_s + k_c \frac{R}{V}\right) M_1 + 2k_e \frac{M_1}{x} + \left(k_c \frac{d_0}{M_w} + k_t \beta\right) R$$

**1-46**

Αθροίζοντας τις εξισώσεις **1-45** και **1-46** προκύπτει:

$$\frac{dM_0}{dt} = \left(k_s + k_c \frac{R}{V}\right) M_1 + k_e M_1 - \left(k_c \frac{d_0}{M_w} + k_t \beta\right) R_1$$

**1-47**

όπου οι πρώτοι δύο όροι σχετίζονται με αύξηση μορίων μέσω αρχικοποίησης (initiation) και μεταφοράς (transfer) και ο τελευταίος όρος σχετίζεται με απώλειες τερματισμού  $R_1$  ακολουθούμενη από εξάτμιση  $P_1$ .

Για την κινητική  $M_1$ , οι εξισώσεις **1-40** και **1-42** πολλαπλασιάζονται επί  $n$ , υπολογίζονται τα αθροίσματα για όλους τους βαθμούς πολυμερισμού και οι εξισώσεις προστίθενται. Τελικά προκύπτει:

$$\frac{dM_1}{dt} = -\left(k_c \frac{d_0}{M_w} + k_t \beta\right) R_1 - k_p (R - R_1)$$

**1-48**

όπου ο 1<sup>ος</sup> όρος σχετίζεται με απώλειες βάρους λόγω τερματισμών  $P_1$  και ο 2<sup>ος</sup> όρος σχετίζεται με απώλειες βάρους λόγω ξετυλίγματος αλυσίδας (unzipping).

Η επίλυση των εξισώσεων **1-47**, **1-48** δεν είναι πάντα απλή, αν και υπάρχουν περιπτώσεις όπου πράγματι οι εξισώσεις επιλύονται εύκολα και για αυτό το λόγο ορίζονται επιπλέον παράμετροι που χαρακτηρίζουν πολυμερή. Μια παράμετρος είναι το μήκος κινηματικής αλυσίδας ( $\epsilon$ ) το οποίο αρχικά ορίστηκε για αντιδράσεις πολυμερισμού. Η παράμετρος αυτή μπορεί να οριστεί ως ο μέσος αριθμός μονομερών που αντιδρούν με ένα ενεργό κέντρο από τη δημιουργία του ως τον τερματισμό κατά τον πολυμερισμό. Με την ίδια λογική, για αντιδράσεις αποπολυμερισμού (depolymerization) ορίζεται το μήκος ξετυλίγματος (zip length:  $1/\gamma$ ). Η παράμετρος αυτή μπορεί να οριστεί ως ο μέσος αριθμός μονομερών που αποκόπτονται ανά αλυσίδα. Μικρή τιμή του  $1/\gamma$  σημαίνει ότι λίγα μονομερή αποκόπτονται αλλά όχι απαραίτητα ότι υπάρχει μικρή αποσύνθεση. Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να οριστεί ως εξής:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{\text{propability of propagation}}{\text{propability of transfer} + \text{propability of termination}} = \frac{k_p R}{k_t \beta R + k_c \frac{d_0}{M_w} R}$$

1-49

Με βάση τα παραπάνω, η Εξίσωση 1-48 μπορεί να αναδιατυπωθεί ως εξής:

$$\frac{dM_1}{dt} = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \frac{dM_0}{dt} - \left( \left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) k_s + k_c \frac{R}{V} \right) M_1 - \left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) k_e M_0$$

1-50

Η συμπεριφορά κατά τον αποπολυμερισμό εξαρτάται πολύ από τον αρχικό μέσο βαθμό πολυμερισμού ( $x_0$ ) και το λόγο της ποσότητας αυτής προς την παράμετρο  $1/\gamma$ . Αν ο αρχικός μέσος βαθμός πολυμερισμού είναι μεγάλος ( $x_0 > 1/\gamma$ ), τότε μόνο συγκεκριμένα τμήματα των αλυσίδων θα διασπαστούν, και το υπόλοιπο τμήμα θεωρείται πολυμερές μαζί με τις αλυσίδες που παρέμειναν ως έχει. Έτσι, ο μέσος βαθμός πολυμερισμού ( $x$ ) μειώνεται. Αντίθετα, αν ο αρχικός μέσος βαθμός πολυμερισμού είναι μικρός ( $x_0 < 1/\gamma$ ), κάποιες αλυσίδες θα διασπαστούν εντελώς σε μονομερή, ενώ άλλες θα παραμείνουν ως έχει διατηρώντας τον αρχικό βαθμό πολυμερισμού.

Η αρχική κατανομή μοριακού βάρους παίζει επίσης σημαντικό ρόλο και καθορίζει την πιθανότητα επίλυσης της κινητικής. Υπάρχουν λύσεις εφόσον το πολυμερές είναι κοντά σε μονοδιασπαρμένο (monodisperse) σύστημα ή όταν υπάρχει γνωστή κατανομή αρχικού μοριακού βάρους σε κλειστή μορφή. Μια τέτοια περίπτωση, γνωστή και ως «most probable type», όπου η κατανομή  $P_n$  εξαρτάται από το  $x$  ως εξής:

$$P_n = \frac{M_1}{x^2} \left(1 - \frac{1}{x}\right)^{n-1}$$

1-51

Λόγω της τυχαίας φύσης της διεργασίας, η Εξίσωση 1-51 δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα. Με βάση όλο τον παραπάνω συλλογισμό, μπορούν να κατασκευαστούν διάφορες εξισώσεις για αριθμό απωλειών σε μονομερή όπου η επίλυση είναι απλή. Ο πίνακας δείχνει μια σύνοψη τέτοιων εξισώσεων.

**Πίνακας 1-3. Σύνοψη περιπτώσεων όπου είναι απλή η επίλυση για τον υπολογισμό απώλειας βάρους κατά την πυρόλυση**

1/γ vs $x_0$	Αρχικοποίηση	Τερματισμός	Κατανομή Μοριακού Βάρους	Εξίσωση απωλειών βάρους ( $M_1=W/M_w$ )

$x_0 > 1/\gamma$ (short)	random	1 <sup>st</sup> order	any	$\frac{dM_1}{dt} = -2k_s \frac{1}{\gamma} M_1$
$x_0 > 1/\gamma$ (short)	random	disprop.	any	$\frac{dM_1}{dt} = -2k_s \frac{1}{\gamma} M_1$
$x_0 > 1/\gamma$ (short)	random	recombin.	most probable	$\frac{dM_1}{dt} = -4k_s \frac{1}{\gamma} M_1$
$x_0 < 1/\gamma$ (long)	random	any	monodisperse	$\frac{dM_1}{dt} = -k_s x_0 M_1$
$x_0 < 1/\gamma$ (long)	random	any	most probable	$\frac{dM_1}{dt} = -2k_s x M_1$
$x_0 > 1/\gamma$ (short)	end	1 <sup>st</sup> order	monodisperse	$\frac{dM_1}{dt} = -\frac{k_e}{x \gamma} M_1$
$x_0 > 1/\gamma$ (short)	end	1 <sup>st</sup> order	most probable	$\frac{dM_1}{dt} = -\frac{k_e}{x_0 \gamma} M_1$
$x_0 > 1/\gamma$ (short)	end	disprop.	monodisperse	$\frac{dM_1}{dt} = -\frac{k_e}{x \gamma} M_1$
$x_0 > 1/\gamma$ (short)	end	disprop.	most probable	$\frac{dM_1}{dt} = -\frac{k_e}{x_0 \gamma} M_1$
$x_0 > 1/\gamma$ (short)	end	recombin.	most probable	$\frac{dM_1}{dt} = -\frac{k_e}{2} M_1$
$x_0 < 1/\gamma$ (long)	end	any	any	$\frac{dM_1}{dt} = -k_e M_1$





## 3 Τεχνολογίες Πυρόλυσης

### 3.1 Εισαγωγή

Η τέχνη της αεριοποίησης και της πυρόλυσης της βιομάζας είναι τόσο παλιά όσο και ο φυσικός μας βίοτοπος. Και οι δύο διαδικασίες λειτουργούν από τις πρώτες μέρες της βλάστησης σε αυτόν τον πλανήτη. Η φλόγα που αναπηδά από δασικές πυρκαγιές είναι ένα παράδειγμα «φλεγόμενης πυρόλυσης». Σε έναν βάλτο μπορεί να διακρίνει κανείς παράδειγμα σχηματισμού αερίου μεθανίου μέσω αποσύνθεσης της βιομάζας. Οι άνθρωποι, ωστόσο, έμαθαν να εκμεταλλεύονται αυτές τις διαδικασίες πολύ αργότερα.

Αρχικά, η μεγάλης κλίμακας εφαρμογή της αεριοποίησης για τη βιομηχανία και την κοινωνία επικεντρώθηκε στον άνθρακα ως καύσιμο, ο οποίος χρησιμοποιούνταν για τον φωτισμό των δρόμων στις πόλεις και τον φωτισμό των σπιτιών των ευκατάστατων ανθρώπων. Η χρήση της αεριοποίησης ως τεχνολογία, αν και σχεδόν αρχαία όσο η καύση, δεν διαδόθηκε το ίδιο με την καύση, κατά τη διάρκεια της εκβιομηχάνισης, λόγω της άφθονης προσφοράς και των χαμηλών τιμών πετρελαίου και φυσικού αερίου.

Από τα παραπάνω διεξάγεται το συμπέρασμα πως η μελέτη των τεχνολογιών πυρόλυσης, θα βοηθούσε στην εξέλιξη των βιβλιογραφικών διαδικασιών όπως και στη βελτίωση της ποιότητας της παραγόμενης δουλειάς εργοστασίων, μηχανικών, αλλά και σχεδιαστών. Το παρόν κεφάλαιο πραγματεύεται την ανάλυση αυτών των τεχνολογιών.

### 3.2 Τύποι Πυρολυτών

Οι πυρολύτες χρησιμοποιούνται από την αρχαιότητα για την παραγωγή ξυλάνθρακα. Οι πρώιμοι λειτουργούσαν με πολύ αργό ρυθμό θέρμανσης και για μεγάλες περιόδους αντίδρασης για να μεγιστοποιηθεί η παραγωγή κάρβουνου. Αν ο στόχος ήταν να παραχθεί η μέγιστη ποσότητα υγρού ή αερίου, τότε ο ρυθμός θέρμανσης, η μέγιστη θερμοκρασία πυρόλυσης και η διάρκεια της πυρόλυσης έπρεπε να επιλεγούν ανάλογα. Οι παραπάνω παράγοντες, επίσης συνέβαλαν στην επιλογή του αντιδραστήρα.

Οι σύγχρονοι πυρολύτες ασχολούνται περισσότερο με αέρια και υγρά προϊόντα. Έχει αναπτυχθεί ένας αριθμός διαφορετικών τύπων αντιδραστήρων. Οι αντιδραστήρες αυτοί, με βάση τη λειτουργία επαφής αερίου – στερεού, μπορούν να ταξινομηθούν σε σταθερούς, ρευστοποιημένους και παρασυρόμενους, ενώ στη συνέχεια υπάρχουν και άλλες υποδιαιρέσεις ταξινόμησης, ανάλογα τη διαμόρφωση σχεδιασμού. Μερικά από τα κύρια είδη αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται είναι οι σταθεροί ή κινούμενοι, οι ρευστοποιημένοι, οι

κυκλικοί, η υψηλής ταχύτητας, οι αντιδραστήρες περιστρεφόμενου κώνου, οι αφαιρετικοί και οι κενοί.

### 3.2.1 Σταθερός αντιδραστήρας πυρόλυσης

Η πυρόλυση σε σταθερό αντιδραστήρα είναι ο παλαιότερος τύπος πυρόλυσης. Από εξωτερική πηγή ή από περιορισμένη καύση σε φούρνο, παρέχεται θερμότητα για τη θερμική αποσύνθεση της βιομάζας. Το προϊόν είναι πιθανό να ρέει έξω από τον πυρολύτη λόγω της επέκτασης του όγκου, ενώ ο άνθρακας παραμένει στον αντιδραστήρα. Στον σχεδιασμό ορισμένων αντιδραστήρων χρησιμοποιείται αέριο σάρωσης για την αποτελεσματική απομάκρυνση του αερίου προϊόντος από τον αντιδραστήρα. Αυτό το αέριο είναι αδρανές. Το κύριο προϊόν αυτού του τύπου πυρόλυσης είναι το κάρβουνο, λόγω του σχετικά αργού ρυθμού θέρμανσης και του μεγάλου χρόνου παραμονής του προϊόντος στην ζώνη πυρόλυσης.

### 3.2.2 Πυρόλυση μέσω φυσαλίδων

Ένα στρώμα καυτής άμμου με φυσαλίδες τροφοδοτείται από θρυμματισμένη βιομάζα (2-6mm). Ο αντιδραστήρας ρευστοποιείται από ένα αδρανές αέριο, όπως ανακυκλώμενα καυσαέρια. Η έντονη ανάμειξη στερεών αδρανών (συνήθως χρησιμοποιείται η άμμος) προσφέρει καλό και ομοιόμορφο έλεγχο θερμοκρασίας. Παρέχει επίσης υψηλή μεταφορά θερμότητας σε στερεή βιομάζα. Ο χρόνος παραμονής των στερεών είναι αρκετά μεγαλύτερος από τον χρόνο παραμονής των αερίων στον αντιδραστήρα.

Η απαιτούμενη θερμότητα για την πυρόλυση είναι πιθανό να παρέχεται είτε με καύση μέρους του παραγόμενου αερίου, είτε με καύση του άνθρακα σε ξεχωριστό θάλαμο. Στη δεύτερη περίπτωση, η θερμότητα που παράγεται μεταφέρεται στα στερεά του αντιδραστήρα. Το προϊόν της πυρόλυσης θα είναι στεγνό ξύλο υγροποιημένο σε ποσοστό 70-75%.

### 3.2.3 Κυκλοφορία ρευστοποιημένου πυρολύτη

Αρχικά για να συλλάβουμε την έννοια του παρόντος υποκεφαλαίου, θα κάνουμε μια αναφορά στις ρευστοποιημένες κλίνες. Μια διάταξη διαχωρισμού (ή και ένας ετερογενής χημικός αντιδραστήρας), σχεδιασμένη υπό το πρίσμα της τεχνολογίας των ρευστοποιημένων κλινών συνοδεύεται από πολλά λειτουργικά πλεονεκτήματα ως προς την απόδοσή της, αλλά και από πολλά σχεδιαστικά ρίσκα, τα οποία «...είναι προτιμότερο να ανατίθενται σε άλλους...» σύμφωνα με τα γραφόμενα ενός διακεκριμένου επιστήμονα, του Octave Levenspiel, του οποίου το όνομα συνδέεται με τη θεμελίωση και εξέλιξη της Χημικής Μηχανικής.

Μια στερεή (σταθερή) κλίνη σωματιδίων (fixed bed ή packed bed) μπορεί κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες να μεταπέσει σε κατάσταση ρευστοποίησης (fluidization), εάν

φυσικά το επιτρέπει ο σχεδιασμός του χώρου μέσα στον οποίο βρίσκονται τα σωματίδια, το μέγεθος και η μορφολογία των σωματιδίων, οι λειτουργικές παράμετροι (π.χ. ταχύτητα ροής της ρευστής φάσης) κλπ.

Με τον όρο ρευστοποιημένη κλίνη (fluidized bed) εννοούμε μια κλίνη σωματιδίων όπου αυτά δεν κατέχουν μια καθορισμένη θέση μέσα στον χώρο της κλίνης, αλλά με τη βοήθεια της ρευστής φάσης κινούνται τυχαία, ή σχεδόν τυχαία, και ασταμάτητα, έτσι ώστε μακροσκοπικά το σύστημα να συμπεριφέρεται ως μια νέα φάση με τη θερμοκρασία και τις συγκεντρώσεις των συστατικών να έχουν την ίδια τιμή σε όλο το χώρο της κλίνης, πράγμα εντελώς διαφορετικό από τη συμπεριφορά μιας σταθερής κλίνης.

Σημαντικά πλεονεκτήματα των ρευστοποιημένων κλινών σε σχέση με τις στερεές κλίνες είναι:

- Οι ισοθερμοκρασιακές συνθήκες λειτουργίας.
- Η κατά πολύ μικρότερη πτώση πίεσης που δημιουργείται σε σύγκριση με μια στερεά κλίνη που λειτουργεί με σωματίδια του ίδιου μεγέθους και κάτω από τις ίδιες συνθήκες ροής της ρευστής φάσης.
- Οι μεγάλοι συντελεστές μεταφοράς μάζας και θερμότητας που όπως παρατηρήθηκε πειραματικά συνοδεύουν το σχεδιασμό μιας ρευστοποιημένης κλίνης.
- Ένα από τα πλέον αξιοσημείωτα πλεονεκτήματα των ρευστοποιημένων κλινών από μηχανική άποψη είναι ότι επιτρέπουν τη συνεχή ανάκτηση – αναγέννηση – ανακύκλωση της στερεής φάσης δίχως να είναι απαραίτητη η διακοπή λειτουργίας της διεργασίας όταν απαιτείται αναγέννηση της στερεάς φάσης. Έτσι αν ο κορεσμός ή η απενεργοποίηση των στερεών σωματιδίων είναι μια γρήγορη διεργασία, οι ρευστοποιημένες κλίνες θα λύσουν τα χέρια του μηχανικού. Σε αυτήν την περίπτωση η επιλογή τους σε σχέση με τις στερεές κλίνες, σχεδόν επιβάλλεται.

Από την άλλη πλευρά υπάρχει ένα σημαντικό μειονέκτημα, το οποίο είναι ίσως και η αιτία της συχνής μεν αλλά όχι όσο θα έπρεπε διαδεδομένης χρήσης των ρευστοποιημένων κλινών σε βάρος των σταθερών: ο σχεδιασμός, αλλά κυρίως η κλιμάκωση μεγέθους (scale up) τέτοιων κλινών είναι δύσκολες και συνεπώς «είναι προτιμότερο να ανατίθενται σε άλλους» σύμφωνα με τα λόγια ενός μεγάλου ονόματος της θεμελίωσης και εξέλιξης της Χημικής Μηχανικής, του Octave Levenspiel. Επιπρόσθετα, η μοντελοποίηση και η προσομοίωση, τα οποία με τη σειρά τους θα βοηθήσουν στην ανάλυση και το σχεδιασμό αυτών των διεργασιών, είναι αρκετά δύσκολη.

Στον τομέα των φυσικών διαχωρισμών οι ρευστοποιημένες κλίνες μπορούν να συνδυαστούν με τη διεργασία της προσρόφησης, όπου τα στερεά σωματίδια που

αιωρούνται μέσα στην κλίνη αποτελούντο στερεό προσροφητή. Αντιλαμβανόμαστε τις δυνατότητες ενός τέτοιου συνδυασμού, ιδιαίτερα όταν είναι αναγκαίες οι απαιτήσεις γρήγορης αναγέννησης, μικρής πτώσης πίεσης ή και ισοθερμοκρασιακής λειτουργίας. Ωστόσο οι ρευστοποιημένες κλίνες χρησιμοποιούνται σε ευρύτερη κλίμακα στις χημικές διεργασίες, όταν δηλαδή θέλουμε να επιτελέσουμε μια χημική αντίδραση σε κλίνη στερεών σωματιδίων (καταλυτικά σωματίδια). Φυσικά υπάρχει η επιλογή των αντιδραστήρων σταθερής κλίνης (fixed bed reactors), ωστόσο η χρήση των αντιδραστήρων ρευστοποιημένης κλίνης (fluidized bed reactors) είναι αν όχι αναπόφευκτη, επιβαλλόμενη σε περιπτώσεις που:

- Η αντίδραση είναι ταχεία και άρα μας ενδιαφέρει η κατά το δυνατόν ελάττωση των φαινομένων αντίστασης στη μεταφορά μάζας και θερμότητας (όπως ήδη τονίσαμε οι ρευστοποιημένες κλίνες παρουσιάζουν υψηλούς συντελεστές μεταφοράς μάζας και θερμότητας).
- Ο καταλύτης απενεργοποιείται γρήγορα και επομένως η συχνή αναγέννηση – αντικατάστασή του είναι επιβεβλημένη.
- Οι ισοθερμικές συνθήκες είναι αναγκαίες. Ως γνωστό στους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης η μη – δυνατότητα ανάμιξης της στερεής φάσης δημιουργεί μια έντονη θερμοκρασιακή διαφορά κατά μήκος του αντιδραστήρα, ιδιαίτερα σε περίπτωση ισχυρά εξώθερμων αντιδράσεων. Όμως, πολλές αντιδράσεις είναι αναγκαίο να διενεργούνται σε σαφώς καθορισμένη θερμοκρασιακή περιοχή, όταν έξω από αυτήν ευνοούνται παράπλευρες ανεπιθύμητες αντιδράσεις (πχ διάσπαση του επιθυμητού προϊόντος, περαιτέρω αντίδρασή του, κλπ), με αποτέλεσμα τη σημαντική υποβάθμιση της εκλεκτικότητας.

Κατά τη διέλευση ενός ρευστού (υγρού ή αερίου) μέσα από μια κλίνη στερεών σωματιδίων μπορούμε να παρατηρήσουμε τα ακόλουθα:

- Σταθερή (στερεά) κλίνη σε μικρές παροχές της ρευστής φάσης.
- Ρευστοποιημένη κλίνη (διαφόρων μορφοποιήσεων) για ενδιάμεσες παροχές.
- Μετακινούμενη (ή μεταφερόμενη) κλίνη για μεγάλες παροχές.

Έτσι λοιπόν, καθώς ξεκινάμε από μικρές ταχύτητες ροής της ρευστής φάσης η κλίνη παραμένει σταθερή. Η πτώση πίεσης  $\Delta P$  του ρευστού κατά τη διέλευσή του από μια στερεά κλίνη μήκους  $L$  θα ακολουθεί τον νόμο του Dancy, που θέλει την εικονική ταχύτητα (superficial velocity) του ρευστού  $U_c$  και την πτώση πίεσης σε μια γραμμική σχέση:

$$U_c = k(-\Delta P/L) \quad (3 -1)$$

όπου, η σταθερά  $k$  στο νόμο του Dancy είναι μια συνάρτηση των χαρακτηριστικών του ρευστού, της κλίνης και της γεωμετρίας του συστήματος.

Η σχέση:

$$R_1/\rho U_c^2 = 150\text{Re}^{-1} + 1.75 \quad (3-2)$$

Είναι πολύ εύχρηστη για παρουσίαση σε λογαριθμικά διαγράμματα, μέσω των οποίων μπορούμε να προβούμε στην εκτίμηση της πτώσης πίεσης,  $\Delta P$ , σε στερεές κλίνες.

Επιστρέφοντας τώρα στην περιγραφή της πορείας προς τη ρευστοποίηση, Εάν συνεχίσουμε να αυξάνουμε την παροχή του ρευστού, θα παρατηρήσουμε τη στιγμή κατά την οποία η στερεή κλίνη αρχίζει να διογκώνεται και τα σωματίδια πλέον να μετακινούνται. Αυτό το σημείο το ονομάζουμε «σημείο έναρξης της ρευστοποίησης» και την εικονική ταχύτητα του ρευστού στην οποία άρχισε η ρευστοποίηση, την καλούμε “ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης,  $U_{mf}$ ”.

Εάν συνεχίσουμε να αυξάνουμε περαιτέρω του σημείου αυτού την ταχύτητα του ρευστού, τότε η κλίνη θα συνεχίσει να διαστέλλεται, η πτώση πίεσης θα κάνει μια μικρή κάμψη προς μικρότερες τιμές και κατόπιν θα διατηρηθεί σταθερή για ένα εκτεταμένο εύρος μεγάλων ταχυτήτων  $U_c$ .

Στην περιοχή τιμών της εικονικής ταχύτητας ( $U_c > U_{mf}$ ) και καθώς προχωράμε προς μεγαλύτερες τιμές της  $U_c$ , είναι δυνατόν η αρχική ομοιογένεια της ρευστοποιημένης κλίνης να παρέλθει, λόγω σχηματισμού φυσαλίδων ρευστής φάσης. Έχουμε δηλαδή τη σαφή εμφάνιση δύο φάσεων. Έτσι, όταν μιλάμε για ρευστοποίηση τη διακρίνουμε σε «σωματιδιακή» και «συναθροιστική». Σωματιδιακή όταν το ρευστό και τα σωματίδια εμφανίζονται ως αμιγής φάση, συναθροιστική όταν έχουμε τη δημιουργία φυσαλίδων. Οι φυσαλίδες, αρχικά θα είναι μικρές και θα γίνονται συνεχώς μεγαλύτερες, αυξανόμενου του  $U_c$  έως ότου καλύψουν όλη τη διάμετρο της κλίνης. Έχουμε πλέον φθάσει σε οριακή κατάσταση όπου σωματίδια θα παρασύρονται από το ρευστό και θα εγκαταλείπουν την κλίνη. Μιλάμε δηλαδή για μεταφερόμενη κλίνη, όπου πλέον περαιτέρω αύξηση της  $U_c$  οδηγεί σε ραγδαία πτώση της  $\Delta P$  λόγω απομάκρυνσης της στερεής φάσης που αντιστέκεται στη διέλευση του ρευστού.

Αξίζει να σημειωθεί ότι πριν φτάσουμε στην κατάσταση μεταφερόμενης κλίνης παρατηρείται μια μικρή αύξηση της  $\Delta P$ .

Θα αναπτύξουμε τις προσπάθειες μοντελοποίησης της συναθροιστικής ρευστοποίησης καθόσον είναι πιο συχνά εμφανιζόμενη περίπτωση σε πραγματικά συστήματα ρευστοποιημένων κλινών (υφίσταται σε μεγαλύτερο εύρος λειτουργικών παραμέτρων). Από την άλλη πλευρά στη σωματιδιακή ρευστοποίηση ο εσωτερικός χώρος της κλίνης μπορεί να αντιμετωπιστεί ως μία και μοναδική μικτή φάση, ως ομογενές δηλαδή σύστημα όπου η μαθηματική επεξεργασία και αντιμετώπιση του θέματος είναι πιο εύκολη. Οι προσπάθειες αυτές μοντελοποίησης του δύσκολου συστήματος ρευστοποιημένων κλινών χρονολογούνται κατά τη δεκαετία τοι 60. Πρώτοι ασχολούνται με το θέμα οι Davidson and Harrison και ακολουθούν οι προσπάθειες των Kunii and Levenspiel.

Στην περίπτωση συναθροιστικής ρευστοποίησης μπορούμε να διακρίνουμε δύο φάσεις. Οι Davison and Harrison αναπτύσσουν το «μοντέλο των δύο φάσεων», όπως ονομάστηκε, για τη φυσικοχημική περιγραφή του φαινομένου. Το μοντέλο βασίζεται στη σαφή διάκριση δύο φάσεων, τη φάση των φυσαλίδων (bubble) και τη φάση του αιωρήματος (emulsion). Στη φάση των φυσαλίδων δεχόμαστε ότι το ρευστό αυτών μένει στο εσωτερικό τους συνεχώς ανακυκλούμενο.

Καθώς το ρευστό στροβιλίζεται εντός της φυσαλίδας, διεισδύει ελάχιστα στην περιοχή του αιωρήματος σχηματίζοντας έτσι μια περιοχή που ονομάζεται «νέφος» (cloud). Κάθε φυσαλίδα, παρασύρει επίσης κατά την άνοδό της σημαντικό ποσό στερεών σωματιδίων, σε μια περιοχή στο κάτω μέρος αυτής που την ονομάζουμε «δίνη στερεών» (wake). Η ταχύτητα ανόδου  $U_{\phi}$  της φυσαλίδας, το πάχος του νέφους καθώς και ο ρυθμός ανακύκλωσης στο εσωτερικό αυτής, σύμφωνα με τον Davidson, εξαρτώνται από το μέγεθός της.

Με βάση το μοντέλο του Davidson και τα συμπεράσματα που προέκυψαν, οι Kunii and Levenspiel διαμόρφωσαν το «μοντέλο των τριών φάσεων» που βασίζεται στις παρακάτω επιπρόσθετες υποθέσεις:

- Οι φυσαλίδες έχουν το ίδιο σχήμα και είναι ομοιόμορφα κατανεμημένες σε όλο το εύρος της κλίνης.
- Τα στερεά ανέρχονται με τις δίνες και κατέρχονται μέσω της φάσης του αιωρήματος, συνεχώς μέσα στην κλίνη.
- Το αιώρημα, αλλά όχι οι φυσαλίδες, παραμένει στην ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης, ανεξάρτητα από την εκάστοτε επικρατούσα εικονική ταχύτητα.

Η ταχύτητα ανόδου των φυσαλίδων είναι:

$$U_{\phi} = U_c - U_{mf} + 0.71(g \cdot d_p)^{1/2} \quad (3-3)$$

Βασιζόμενοι τώρα στην εικονική αναπαράσταση του μοντέλου των τριών φάσεων, μπορούμε να γράψουμε ένα ισοζύγιο μάζας για το ρευστό ως ακολούθως:

$$U_c A = Q_{\phi} + Q_A \quad (3-4)$$

$$U_c = Q_{\phi}/A + Q_A/A \quad (3-5)$$

όπου:

$U_c$ : Η εικονική ταχύτητα του ρευστού.

$A$ : Η επιφάνεια διατομής της κλίνης κάθετα σε ροή.

$Q_{\phi}$ : Η παροχή ρευστού μέσω της ανοδικής κίνησης των φυσαλίδων (ρευστό εγκλωβισμένο μέσα σε φυσαλίδες και μεταφερόμενο από αυτές).

$Q_A$ : Η παροχή του ρευστού που μεταφέρεται μέσω του αιωρήματος.

Δηλαδή, η συνολική ροή του ρευστού είναι ίση με τη ροή στις φυσαλίδες συν τη ροή στο αιώρημα.

Όμως, εάν συμβολίσουμε με  $\delta$  το κλάσμα όγκου της κλίνης που κατακλύζεται από φυσαλίδες, τότε:

$$Q_{\phi}/A = \delta * U_{\phi} \quad (3-6)$$

Τέλος, εάν το ύψος της κλίνης κατά τη στιγμή έναρξης της ρευστοποίησης είναι  $L_{mf}$ , τότε το ύψος της εκτεταμένης κλίνης  $L_b$ , θα δίνεται από τη σχέση:

$$L_b = L_{mf}/(1 - \delta) \quad (3-7)$$

Το ρευστό λειτουργεί σε ειδική υδροδυναμική. Παρέχει καλό έλεγχο θερμοκρασίας και είναι ομοιόμορφο σε όλο το ύψος της μονάδας. Η επιφανειακή ταχύτητα αερίου σε ένα CFB (όπως ονομάζεται η τεχνολογία αυτή) είναι σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με αυτήν της τεχνοτροπίας των φυσαλίδων. Ο συνδυασμός υψηλής ταχύτητας με εξαιρετική ανάμιξη επιτρέπει ένα CFB να έχει μεγάλες αποδόσεις βιομάζας.

Κατά τη διαδικασία αυτή, το αέριο και τα στερεά κινούνται προς τα πάνω στον αντιδραστήρα με κάποιο βαθμό εσωτερικής αναρροής. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, ο χρόνος παραμονής των μέσων σωματιδίων βιομάζας να είναι μεγαλύτερος από αυτόν του αερίου στον αντιδραστήρα. Η διαφορά αυτή των χρόνων δεν είναι τόσο μεγάλη, όσο στην τεχνοτροπία με τις φυσαλίδες. Το κυριότερο πλεονέκτημα αυτού του συστήματος είναι ότι η απανθράκωση από τον αντιδραστήρα είναι εύκολη καθώς γίνεται μέσα σε ρευστό σε εξωτερική διάταξη. Η θερμότητα της καύσης μεταφέρεται στα αδρανή στερεά που ανακυκλώνονται στον αντιδραστήρα.

Η ταχεία θερμική πυρόλυση (RTP) είναι μια εμπορική διαδικασία που αναπτύχθηκε από την Ensyn. Πιθανότατα, η τεχνοτροπία αυτή προήλθε από τον εξαιρετικά γρήγορο πυρολύτη που αναπτύχθηκε στο Πανεπιστήμιο του Δυτικού Οντάριο του Καναδά. Η RTP, ως τεχνοτροπία χρησιμοποιεί έναν αντιδραστήρα ανύψωσης. Στη διαδικασία αυτή η βιομάζα εισάγεται σε ένα δοχείο και θερμαίνεται γρήγορα στους 500 βαθμούς Κελσίου από έναν ανεμοστρόβιλο που τροφοδοτείται με καυτή άμμο. Στη συνέχεια ψύχεται μέσα σε δευτερόλεπτα. Ο ρυθμός θέρμανσης είναι της τάξης των 100 βαθμών Κελσίου/s.

### 3.2.4 Πυρολύτης μεγάλης ταχύτητας

Κατά τη διαδικασία αυτή, ο υψηλός ρυθμός θέρμανσης και ο σύντομος χρόνος παραμονής στη ζώνη πυρόλυσης είναι δύο βασικά προαπαιτούμενα στοιχεία για υψηλή υγρασία. Κατά την γρήγορη πυρόλυση η ανάμιξη διαρκεί σχετικά πολύ λίγο (10 – 20ms), ενώ η παραμονή στον αντιδραστήρα διαρκεί 70 – 200ms. Επειδή η θερμοκρασία του αντιδραστήρα είναι χαμηλή (περίπου 650 βαθμούς Κελσίου) μπορεί να επιτευχθεί υγρασία έως και 90%. Το άζωτο (αδρανές αέριο) θερμαίνεται σε θερμοκρασία 100 βαθμούς Κελσίου άνω της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα και εισάγεται σε αυτόν, όπου «βομβαρδίζει» τη βιομάζα



που υπάρχει. Παράλληλα, είναι δυνατή η χρήση ενός στερεού φορέα θερμότητας στον αντιδραστήρα, ο οποίος θα θερμαίνεται εξωτερικά, όπως η άμμος. Λόγω της υψηλής ταχύτητας, έχουμε ως αποτέλεσμα εξαιρετικά υψηλό ρυθμό θέρμανσης στον αντιδραστήρα. Έτσι, η θέρμανση της βιομάζας γίνεται μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα. Κατά την πυρόλυση, το προϊόν απομακρύνεται από τον πυθμένα του αντιδραστήρα, προκειμένου να κατασταλούν μια σειρά από δευτερεύουσες αντιδράσεις. Η παραπάνω διαδικασία είναι ικανή να μεγιστοποιήσει την απόδοση της πυρόλυσης από άποψη υγρασίας.

### 3.2.5 Πυρολύτης Περιστρεφόμενου Κώνου

Σε αυτήν την διαδικασία τα σωματίδια βιομάζας τροφοδοτούνται στον πυθμένα ενός περιστρεφόμενου κώνου (360 – 960 στροφές/λεπτό) μαζί με περίσσεια στερεών σωματιδίων φορέα/θερμότητας. Η φυγόκεντρος δύναμη σπρώχνει τα σωματίδια στον υψηλής θερμοκρασίας τοίχο. Τα σωματίδια μεταφέρονται σπειροειδώς προς τα πάνω κατά μήκος του τοίχου. Λόγω της υψηλής ταχύτητας της ανάμιξης, η βιομάζα υφίσταται ταχεία θέρμανση (5000K/s) και πυρολύεται εντός του μικρού δακτυλίου. Το αέριο προϊόν που περιέχει ατμό βιοελαίου φεύγει μέσω ενός άλλου σωλήνα, ενώ το συμπαγές κάρβουνο και η άμμος χύνονται στο πάνω μέρος του χείλους του περιστρεφόμενου κώνου σε μια ρευστοποιημένη κλίση που περιβάλλει τον κώνο. Ο άνθρακας καίγεται στη ρευστοποιημένη κλίση και αυτή η καύση βοηθά στη θέρμανση του κώνου καθώς και τα στερεά που ανακυκλώνονται σε αυτόν για την παροχή θερμότητας για την πυρόλυση. Κάποια από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά αυτού του αντιδραστήρα είναι ο μικρός χρόνος παραμονής στερεών (0.5s) και ο μικρός χρόνος παραμονής στην αέρια φάση (0.3s). Η τεχνοτροπία αυτή παρέχει συνήθως ποσοστό υγρασίας 60 – 70%. Λόγω της σύνθετης γεωμετρίας της διάταξης, είναι πιθανό να εμφανιστούν ορισμένα προβλήματα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας.

### 3.2.6 Πυρολύτης Κενού

Ένας πυρολύτης κενού περιλαμβάνει έναν αριθμό στοιβαγμένων θερμαινόμενων κυκλικών πλακών. Η πάνω πλάκα είναι περίπου στους 200 βαθμούς Κελσίου ενώ η κάτω περίπου στους 400 βαθμούς Κελσίου. Η βιομάζα με την οποία τροφοδοτείται η επάνω πλάκα πέφτει σε χαμηλότερα επίπεδα και υφίσταται ξήρανση και πυρόλυση ενώ κινείται πάνω από τις πλάκες. Σε αυτό το είδος πυρόλυσης δεν απαιτείται η ύπαρξη κάποιου αερίου. Αν και ο ρυθμός θέρμανσης της βιομάζας είναι σχετικά αργός, ο χρόνος παραμονής του αμού στη ζώνη πυρόλυσης είναι μικρός. Ως αποτέλεσμα, το ποσοστό υγρασίας σε αυτή τη διαδικασία είναι σχετικά μέτριο περίπου 35 έως 50%, με υψηλή απόδοση άνθρακα. Ο παραπάνω σχεδιασμός πυρολύτη είναι πολύπλοκος, ειδικά δεδομένου του δυναμικού ρύπανσης της αντλίας κενού.

## 4 Παραγωγή Καυσίμου

### 4.1 Εισαγωγή

Με τον όρο βιοεξανθράκωμα καλείται το στερεό υπόλειμμα πλούσιο σε οργανικό άνθρακα που προκύπτει από τη θερμική αποσύνθεση της βιομάζας, σε συνθήκες πλήρους ή μερικής απώλειας του οξυγόνου. Η παραπάνω διαδικασία ονομάζεται πυρόλυση της βιομάζας. Τα προϊόντα της πυρόλυσης της βιομάζας είναι το βιοαέριο, το βιοέλαιο και το βιοεξανθράκωμα.

Τα χαρακτηριστικά της βιομάζας επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την απόδοσή της. Όσον αφορά τις φυσικές και χημικές ιδιότητες της βιομάζας ως πρώτη ύλη είναι σημαντικό να έχει γίνει σωστή κατανόησή τους, έτσι ώστε να προχωρήσουμε σε έναν αξιόπιστο σχεδιασμό διαχείρισης μάζας.

Η βιομάζα αναφέρεται σε οποιαδήποτε οργανικά υλικά που προέρχονται από ζώα ή φυτά. Είναι δύσκολο να υπάρξει ένας γενικός ορισμός ο οποίος να περιγράφει επακριβώς την έννοια της βιομάζας. Ο ορισμός που δίνουν τα Ηνωμένα έθνη είναι μη απολιθωμένα και βιοαποδομήσιμα οργανικά υλικά που προέρχονται από φυτά, ζώα και μικροοργανισμούς. Ένας τέτοιος οργανισμός επίσης περιλαμβάνει προϊόντα, υπο προϊόντα, υπολείμματα και απόβλητα από τη γεωργία, τη δασοκομία και συναφείς βιομηχανίες καθώς και από μη απολιθωμένα και βιοαποδομήσιμα οργανικά κλάσματα βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων.

Από βιοχημική άποψη η βιομάζα είναι μια σύνθετη ετερογενής οργανική ουσία που αποτελείται κυρίως από κυτταρίνη, λιγνίνη και ανόργανη ουσία (τέφρα) ανεξάρτητα από την προέλευσή της. Η βιομάζα των φυτών μπορεί να περιλαμβάνει διάφορα μέρη του όπως φύλλα, κλαδιά, ρίζες δέντρων, ριζώματα χλόης και διάφορα στελέχη του φυτού. Πρόσφατα έχουν αναγνωριστεί ως μέρος της βιομάζας των φυτών και τα φύκια. Από την άλλη πλευρά η βιομάζα των ζώων αποτελείται από μικρά έντομα έως τεράστια ζωικά απόβλητα, όπως κοπριά αγελάδας, απορρίματα πουλερικών, κοπριά αλόγων και κοπριά χοίρων.

Η τελική θερμοκρασία πυρόλυσης και η ποιότητα της πρώτης ύλης αποτελούν κομβικό παράγοντα στις χημικές και φυσικές ιδιότητες που θα έχουν τα βιοεξανθρακώματα που θα προκύψουν από την πυρόλυση.

Η παγκόσμια παραγωγή βιομάζας εκτιμάται να είναι μεγαλύτερη από 147 δισεκατομμύρια μετρικούς τόνους ετησίως και θεωρείται ως η μεγαλύτερη πηγή ανανεώσιμης ενέργειας που χρησιμοποιείται σήμερα. Είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή θερμότητας, ισχύος, αέριων/ υγρών καυσίμων, διάφορων υλικών και χημικών. Ως εκ τούτου η βιομάζα είναι πολύτιμος πόρος, ο οποίος, εάν αξιοποιηθεί με

βιώσιμο τρόπο, θα μπορούσε να συμβάλει ουσιαστικά στην κάλυψη των μελλοντικών ενεργειακών αναγκών.

Σύμφωνα με μελέτες, τα βιοεξανθρακώματα θα μπορούσαν να αποτελέσουν ένα προϊόν με πολλές εφαρμογές προς ενεργειακό και περιβαλλοντικό όφελος. Εκτεταμένες είναι οι αναφορές για τη χρήση του βιοεξανθρακώματος ως τροποποιητικό εδαφών που λόγω της χαρακτηριστικής πορώδους δομής του αυξάνει την ειδική επιφάνεια του εδάφους. Η παραπάνω διαδικασία λειτουργεί σε δείκτη προστασίας του υδροφόρου ορίζοντα και των εδαφών από ρύπους. Η σύγκριση της θερμογόνου δύναμης των βιοεξανθρακωμάτων με αυτή των γαιανθράκων, δηλώνει πως τα βιοεξανθρακώματα ενδεχομένως να μπορούσαν να λειτουργήσουν ως καύσιμα παραγωγής θερμότητας και ηλεκτρικής ισχύος.

Η γενική Παρασκευή του άνθρακα είναι απλή και συνήθως επιτυγχάνεται με την παροχή ενέργειας (θέρμανση) σε ένα πρόδρομο υλικό φυσικής ή συνθετικής προελεύσεως, με αποτέλεσμα την απανθράκωσή του.

Η δέσμευση και αποθήκευση άνθρακα μέσω της διεργασίας της πυρόλυσης, PyCCS θεωρείται ως μια πολλά υποσχόμενη και σημαντική τεχνολογία μετριασμού της κλιματικής αλλαγής. Η επεξεργασία της βιομάζας θεωρείται ως μια από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους που διατίθεται σήμερα για τη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα από την ατμόσφαιρα. Με τη μέθοδο της πυρόλυσης, ο οργανικός άνθρακας μετατρέπεται σε τρία κύρια προϊόντα, το βιο – εξανθράκωμα (biochar), το βιο – έλαιο (bio – oil) και το αέριο προϊόν πυρογενών αερίων (syngas). Η πυρόλυση ως τεχνολογία δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα CPyC(s) φιλοδοξεί για αποδοτικότητα δέσμευσης άνθρακα >70%, το οποίο αποτελεί το κατώτατο όριο απόδοσης, έτσι καθίσταται αυτόματα μια από τις μεγαλύτερες τεχνολογίες αρνητικών εκπομπών άνθρακα. Ο στερεός πυρογόνος άνθρακας (βιο – εξανθράκωμα) μπορεί να αποθηκευτεί εντός της χερσαίας βιόσφαιρας μέσω της κύριας εφαρμογής του στη γεωργία. Το βιο – λάδι μπορεί να δεσμεύσει άνθρακα και να αποθηκευτεί κυρίως σε εξαντλημένα κοιτάσματα πετρελαίου και φυσικού αερίου αλλά ακόμη και να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή προηγμένων υλικών. Το πυρογενές αέριο εναποτίθεται επίσης σε κατάλληλες γεωλογικές αποθήκες. Η τεχνολογία πυρόλυσης είναι ήδη καθιερωμένη για τη δέσμευση άνθρακα και την απομόνωση βιο – εξανθρακώματος σε εδάφη και αντίστοιχα σε βιολικά και η διαδικασία αυτή παρουσιάζει ελάχιστους οικολογικούς κινδύνους. Μάλιστα η χρήση του στερεού πυρογονικού άνθρακα στην αγροκαλλιέργεια βοηθά στον εμπλουτισμό του εδάφους με θρεπτικά συστατικά, μειώνοντας έτσι τη χρήση λιπασμάτων. Η αύξηση της παγκόσμιας κλίμακας όσον αφορά την πυρόλυση ως τεχνολογία δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα φαίνεται εφικτή εντός του διαστήματος των 10 – 30 χρόνων. Έτσι η τεχνολογία αυτή θα μπορούσε να εξελιχθεί ως ένα εργαλείο για την παγκόσμια διακυβέρνηση άνθρακα, φιλικό προς το περιβάλλον και παράλληλα εξυπηρετώντας τους στόχους της αειφόρου ανάπτυξης.

## 4.2 Αξιοποίηση υπολειμματικής βιομάζας

Στις αναπτυσσόμενες χώρες, η αξιοποίηση της βιομάζας είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την παραγωγή ενέργειας, κάτι που καθιστά τη βιομάζα αρκετά σημαντική, καθώς μέσω αυτής ως πρώτη ύλη, καλύπτεται το 90% των ενεργειακών αναγκών αυτών των χωρών. Στις χώρες του Δυτικού πολιτισμού, η θέση της βιομάζας συνεχίζει να είναι τόσο υψηλή και μάλιστα η μετατροπή της βιομάζας σε ενέργεια συμβαίνει με πολύ υψηλότερη απόδοση συγκριτικά με τις αναπτυσσόμενες χώρες.

Η παραγωγή ενέργειας μέσω βιομάζας έχει αποκτήσει τόσο πανελλαδικό, όσο και διεθνές βεληνεκές. Η τεχνογνωσία που έχει αναπτυχθεί σήμερα καλύπτει θέματα που σχετίζονται με τη χρήση καυσίμων βιομάζας για την παραγωγή θερμότητας ή/και ηλεκτρισμού και για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Οι μέθοδοι ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας προκειμένου να την μετατρέψουν σε προϊόντα ενεργειακώς αναβαθμισμένα και κατάλληλα για χρήση σε ενεργειακούς σκοπούς, μπορούν να χωριστούν σε βιοχημικές και θερμοχημικές διεργασίες.

Τα προϊόντα της θερμοχημικής μετατροπής της βιομάζας χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές, οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι η οικιακή χρήση (θέρμανση), η παραγωγή θερμότητας για βιομηχανική χρήση, η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, η παραγωγή υγρού καυσίμου για την κίνηση των οχημάτων και η παραγωγή βιοαερίου.

Η πυρόλυση είναι μία από τις διαδικασίες μέσω της οποίας προκύπτει ενέργεια από τη βιομάζα μεταξύ της καύσης, της αεριοποίησης και της παραγωγής βιοαερίου.

## 4.3 Ενεργειακή αξιοποίηση

Η βιομάζα ήταν πιθανότατα η πρώτη αξιοποιήσιμη πηγή ενέργειας από τον άνθρωπο. Ωστόσο, η ζήτησή της ως πρωτογενής ύλη για παραγωγή ενέργειας δεν ξεπερνάει σήμερα το 22%. Η θέση της βιομάζας ως πηγή ενέργειας ανά τον κόσμο ποικίλλει ανάλογα τις γεωγραφικές και κοινωνικοοικονομικές συνθήκες της εκάστοτε περιοχής. Για παράδειγμα αποτελεί το 90% της πρωτογενούς πηγής ενέργειας στο Νεπάλ, αλλά μόνο το 0.1% στη Μέση Ανατολή. Γενικά η χρήση της βιομάζας ως καύσιμο βρίσκεται σε άνοδο περισσότερο στις αναπτυγμένες χώρες παρά στις αναπτυσσόμενες.

Διεθνώς η καύση είναι η τεχνολογία που χρησιμοποιείται περισσότερο προκειμένου να παραχθεί ενέργεια από τη βιομάζα, ενώ η αεριοποίηση και η πυρόλυση βρίσκονται ακόμα σε ερευνητικό επίπεδο. Συγκεκριμένα, οι εφαρμογές που υπάρχουν σήμερα στον ελληνικό χώρο για την μετατροπή της βιομάζας είναι η θέρμανση με καύση βιομάζας σε λέβητες ζεστού νερού, η παραγωγή ενέργειας σε βιομηχανίες, η μικτή καύση βιομάζας με λιγνίτη και

η τηλεθέρμανση. Τέλος, να σημειωθεί πως η Ελλάδα προκειμένου να μειώσει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου κατά 55% έως το 2030 και να φτάσει στο καθαρό μηδέν έως το 2050 σκοπεύει να τερματίσει τη χρήση του λιγνίτη έως το 2028. Η πληροφορία αυτή όπως και άλλες ανάλογες τονίζουν την αναγκαιότητα για την εξέλιξη και των υπόλοιπων διεργασιών παραγωγής ενέργειας από τη βιομάζα, όπως είναι η αεριοποίηση και η πυρόλυση.

#### **4.4 Περιβαλλοντικές εφαρμογές**

Η βιομάζα λόγω της φύσης της αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας φιλικότερη προς το περιβάλλον σε σχέση με την παραγωγή θερμότητας και ισχύος από τα ορυκτά καύσιμα και το πετρέλαιο των οποίων τα αποθέματα ολοένα και εξαντλούνται. Επιπλέον, η επιλογή του γαιάνθρακα για την παραγωγή θερμότητας και ισχύος είναι λιγότερο ελκυστική γιατί αν και υπάρχουν πολλά αποθέματα, αυτά συνοδεύονται και από τεράστιες εκπομπές CO<sub>2</sub>, το οποίο είναι επιβλαβές για το περιβάλλον.

Εκτεταμένες είναι οι έρευνες και οι μελέτες περί αξιοποίησης των βιοεξανθρακωμάτων για την παραγωγή απορροφητικών μέσων με παρόμοιες ιδιότητες με αυτές του ενεργού άνθρακα, ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε στοιχειακό οργανικό άνθρακα και τα επίπεδα που κυμαίνεται η ειδική επιφάνειά τους.

#### **4.5 Μετατροπή Βιομάζας**

Η ογκώδης και άμορφη μορφή της βιομάζας είναι ένα σημαντικό εμπόδιο για την ταχεία μετατροπή της από ορυκτό σε καύσιμο. Σε αντίθεση με ένα υγρό ή ένα αέριο, η βιομάζα δε μπορεί να αποθηκευτεί ή να μεταφερθεί εύκολα, με αποτέλεσμα να προκύπτουν προβλήματα κατά τη διαχείριση της. Η παραπάνω πληροφορία αποτελεί ένα σημαντικό κίνητρο για τη μετατροπή της στερεής βιομάζας σε υγρή κάτι που μπορεί να γίνει μέσω της βιοχημίας (ζύμωση) ή της θερμοχημίας (πυρόλυση, αεριοποίηση).

##### **4.5.1 Θερμοχημική Μετατροπή**

Στη θερμοχημική μετατροπή ολόκληρη η βιομάζα μετατρέπεται σε αέρια και έπειτα είτε συντίθενται οι επιθυμητές χημικές ουσίες, είτε χρησιμοποιείται απευθείας. Η σύνθεση Fischer – Tropsh του αερίου σύνθεσης σε υγρά καύσιμα μεταφοράς είναι ένα παράδειγμα θερμοχημικής μετατροπής. Η παραγωγή θερμικής ενέργειας είναι ο κύριος μοχλός για αυτή τη διαδικασία μετατροπής, η οποία διακρίνεται σε τέσσερις πιο ειδικές διαδικασίες που είναι η καύση, η πυρόλυση, η αεριοποίηση και η υγροποίηση.

Σε αντίθεση με την καύση, η πυρόλυση λαμβάνει χώρα σε πλήρη απουσία οξυγόνου, εκτός από περιπτώσεις που επιτρέπεται η μερική καύση για την παροχή της θερμικής ενέργειας που απαιτείται για αυτή τη διαδικασία. Η πυρόλυση είναι μια θερμική αποσύνθεση

της βιομάζας σε αέριο, υγρό και στερεό. Υπάρχουν τρεις παραλλαγές τις πυρόλυσης, οι οποίες είναι η ήπια, η αργή και η γρήγορη πυρόλυση.

Στην πυρόλυση, τα μεγάλα μόρια υδρογονανθράκων της βιομάζας διασπώνται σε μικρότερα μόρια. Η γρήγορη πυρόλυση παράγει κυρίως υγρό καύσιμο, γνωστό ως βιοέλαιο, η αργή πυρόλυση παράγει τόσο αέριο όσο και στερεό άνθρακα. Η πυρόλυση είναι πολλά υποσχόμενη για τη μετατροπή της βιομάζας αποβλήτων σε χρήσιμα υγρά καύσιμα. Σε αντίθεση με την καύση, δεν είναι εξώθερμη.

#### **4.6 Χαρακτηριστικά προϊόντων πυρόλυσης**

Κατά την πυρόλυση προκύπτουν οι τρεις γενικές κατηγορίες προϊόντων οι οποίες είναι τα αέρια προϊόντα (βιοαέριο), τα υγρά προϊόντα και το στερεό υπόλειμμα ή βιοεξανθράκωμα.

Τα αέρια προϊόντα από τα ελαφριά πτητικά συστατικά των οποίων το μοριακό βάρος είναι μικρό και δεν συμπυκνώνονται στο διάλυμα της ισοπροπανόλης, όπως μονοξειδίο του άνθρακα, μεθάνιο, υδρογόνο, αιθάνιο, αιθυλένιο, μικρές ποσότητες οργανικών αερίων μεγαλύτερου μοριακού βάρους και υδρατμούς. Ο σχεδιασμός των συστημάτων πυρόλυσης προβλέπει τη χρήση των αερίων της πυρόλυσης για παραγωγή ενέργειας, ενώ εκτεταμένες είναι οι έρευνες για παραγωγή αερίου σύνθεσης από τα αέρια της πυρόλυσης, αλλά για οικονομικούς λόγους δεν καθίσταται εφικτή, καθώς θα απαιτούσε εκτεταμένη αναμόρφωση και μετάπτωση.

Το σημείο ζέσεως στα πτητικά συστατικά, των οποίων το βαρύ κλάσμα αποτελεί τα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης, δίνει στα πτητικά συστατικά την ικανότητα συμπύκνωσης σε διάλυμα ισοπροπανόλης. Με τον όρο βαρύ κλάσμα πτητικών συστατικών εννοείται ένα σύνθετο μείγμα νερού και εγγενών ρητινών, ενδιάμεσων υδρογονανθράκων, φαινόλων, αρωματικών ενώσεων, αλδευδών, αλλά και τα σύνθετα μίγματα νερού και των προϊόντων συμπύκνωσης ή των παραγώγων των παραπάνω ουσιών. Το βιοέλαιο, το οποίο είναι το υγρό προϊόν της πυρόλυσης, περιέχει αρκετές φορές ίχνη σωματιδίων ανόργανης ύλης. Η περιεκτικότητα των ελαίων πυρόλυσης σε εξανθρακώματα είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την περιεκτικότητά τους σε ανόργανη ύλη. Τα βιοέλαια έχουν θερμογόνο δύναμη, η οποία αυξάνεται, όταν το οξυγόνο και το νερό μειώνονται σε αυτά.

Στα βιοεξανθρακώματα διακρίνουμε δύο μέρη, το οργανικό και το ανόργανο. Το μέρος που ενδιαφέρει για την πυρόλυση είναι το οργανικό μέρος λόγω της περιεκτικότητάς του σε ανθρακούχο υπόλειμμα, δηλαδή της περιεκτικότητάς του σε περισσότερο άνθρακα σε σχέση, με την αρχική ύλη (βιομάζα). Ο άνθρακας αυτός χαρακτηρίζεται ως μόνιμος υπό κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας κατά την πυρόλυση. Για παράγειασμα είναι πιθανή η περιεκτικότητα αυτού του άνθρακα σε πτητικά σε θερμοκρασίες μικρότερες των 800 βαθμών Κελσίου. Το βιοεξανθράκωμα ποπυ προκύπτει, από την πυρόλυση συνήθως δε συμμετέχει στον σχηματισμό συσσωματωμάτων. Η κοκκομετρία τροφοδοσίας του συστήματος

πυρόλυσης, η φθορά της πρώτης ύλης από τον αντιδραστήρα, καθώς και οι συνθήκες λειτουργίας υπό τις οποίες ο αντιδραστήρας ενεργοποιείται είναι μερικοί παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται το μέγεθος σωματιδίων του εξανθρακώματος ή βιοεξανθρακώματος. Το βιοεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμη ύλη για την παραγωγή ενέργειας σε κατάλληλους λέβητες ή κλιβάνους, καθώς και για την παραγωγή ενεργού άνθρακα, όταν διαθέτει το κατάλληλο μέγεθος πόρων και μεγάλη ειδική επιφάνεια.

#### **4.7 Επίδραση Πρώτης ύλης και Συνθηκών Λειτουργίας**

Οι σημαντικότεροι παράγοντες της πρώτης ύλης και των συνθηκών λειτουργίας, που επικρατούν στον αντιδραστήρα και επηρεάζουν τη σύνθεση και την απόδοση του παραγόμενου από την πυρόλυση προϊόντος είναι διάφοροι.

Η περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε υγρασία απαιτεί ποσότητα ενέργειας υψηλής θερμοκρασίας μέσα στον αντιδραστήρα προκειμένου να εξατμιστεί όλη η υγρασία που εμπεριέχεται στη βιομάζα πριν την εισαγωγή του στον αντιδραστήρα. Η υγρασία επηρεάζει την τροφοδοσία του δείγματος, με συνέπεια την απώλεια και προσκόλλησή του στις διατάξεις εισόδου του αντιδραστήρα και την παρεμπόδιση σταθερής ροής τροφοδοσίας. Επίσης, η υγρασία λόγω του περιεχομένου οξυγόνου που έχει στη μοριακή σύνθεσή της επιδρά αρνητικά και στη θερμογόνο δύναμη της βιομάζας ή φυλάσσεται σε σιλό ή εγκαταστάσεις που δεν επιτρέπουν την είσοδο της υγρασίας.

Το ποσοστό της ανόργανης ύλης, ή τέφρας δρα αρνητικά στη θερμογόνο δύναμη του βιοεξανθρακώματος και κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης επηρεάζει τις αντιδράσεις σχηματισμού του βιοεξανθρακώματος, διότι περιέχει ανόργανες ενώσεις, όπως το Κ και το Ca, που συντελούν στην αποσύνθεση της βιομάζας.

Τα εξανθρακώματα, που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια αυτών των αντιδράσεων, μεταβαίνουν στα παραγόμενα έλαια της πυρόλυσης ως λεπτά ακυρωμένα σωματίδια.

Η κοκκομετρία της βιομάζας παίζει καθοριστικό ρόλο στην ικανότητά του να θερμαίνεται ταχέως σε ένα περιβάλλον σταθερής ροής θερμότητας, καθώς το μέγεθος και το σχήμα τους επηρεάζει τον ρυθμό μεταφοράς μάζας και κατανομής της θερμότητας στην τροφοδοσία εντός του αντιδραστήρα πυρόλυσης.

Ο ρόλος του φέροντος αερίου είναι η μεταφορά των πτητικών συστατικών προς την έξοδο του αντιδραστήρα και η ομοιόμορφη κατανομή της θερμότητας μέσα σε αυτό. Πρέπει να είναι τέτοια η σύστασή του, ώστε να είναι αδρανές και να μην αντιδρά με ενώσεις της βιομάζας.

Η θερμοκρασία πυρόλυσης που συνεισφέρει στις αποδόσεις του παραγόμενου βιοαερίου και βιοεξανθρακώματος, όπου με αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης το δείγμα αποπτηκοποιείται, με αποτέλεσμα η ποσότητα του εξανθρακώματος να εμπλουτίζει περισσότερο σε άνθρακα και τέφρα.

## 4.8 Παραγωγή Εξανθρακώματος από Πυρόλυση Βιομάζας

Το εξανθράκωμα ή βιοεξανθράκωμα (biochar) είναι ένα πλούσιο σε άνθρασα στερεό και πορώδες υλικό παραγόμενο μετά από θέρμανση της βιομάζας σε μέτρια θερμοκρασία κάτω από περιορισμένη ποσότητα ή πλήρους απουσίας οξυγόνου στην ατμόσφαιρα. Η θερμοχημική διεργασία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή που περιλαμβάνει την αργή ή γρήγορη πυρόλυση, συμβατική ή αστραπιαία απανθράκωση και την αεριοποίηση. Η αργή πυρόλυση, η οποία περιλαμβάνει τη θερμική επεξεργασία, μέσω της αργής θέρμανσης σε χαμηλές με μέτριες θερμοκρασίες (450 με 650 βαθμούς Κελσίου) σε ατμόσφαιρα χαμηλής συγκέντρωσης οξυγόνου ή πλήρους απουσίας του, έχει το πλεονέκτημα της συγκράτησης σχεδόν, της μισής ποσότητας πρώτης ύλης του άνθρακα, σε σταθερό βιοεξανθράκωμα.

Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες, των βιοεξανθρακωμάτων επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από δύο παράγοντες, την σύνθεση της πρώτης ύλης, καθώς και της διεργασίας που ακολουθείται.

## 4.9 Ιδιότητες

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος παίζουν καθοριστικό ρόλο για την επικείμενη χρήση του. Ανάλογα με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων από την πυρόλυση βιοεξανθρακωμάτων, κάποια βιοεξανθρακώματα, είναι καταλληλότερα για αγροτικές χρήσεις ως λιπάσματα ή τροποποιητικά εδαφών, ενώ κάποια άλλα είναι πιο κατάλληλα για κατακράτηση των ρυπαντών του εδάφους μέσω της προσροφητικής τους ικανότητας.

Η ποσότητα του βιοεξανθρακώματος που θα παραχθεί από τη διεργασία της πυρόλυσης (απόδοση βιοεξανθρακώματος), καθώς και οι φυσικές, χημικές και βιολογικές του ιδιότητες, εξαρτώνται από το είδος της αρχικής βιομάζας που υπόκειται σε πυρόλυση και από τις διάφορες παραμέτρους της πυρόλυσης, όπως η θερμοκρασία, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, και ο χρόνος παραμονής στον φούρνο πυρόλυσης. Τα βιοεξανθρακώματα που παρήχθησαν από πυρόλυση βιομάζας έδειξαν ότι η απόδοσή τους μειώθηκε με αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Επίσης, με αύξηση της θερμοκρασίας τα βιοεξανθρακώματα εμπλουτίστηκαν σε βαρέα μέταλλα, όπως Pb, Zn, Ni, Cd, Cu και Cr.

Η κοκκομετρία της βιομάζας επιδρά στην απόδοση του προϊόντος πυρόλυσης και σύνθεσής του. Το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερη απόδοση βιοαερίου με μικρότερη παραγωγή βιοελαίου και εξανθρακώματος. Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων οδήγησε σε αύξηση της περιεκτικότητας του βιοαερίου σε H<sub>2</sub> και CO, όπως



και αύξηση της τέφρας και του στοιχειακού οργανικού άνθρακα που περιέχονται στο εξανθράκωμα.

Όσον αφορά το pH των βιοεξανθρακωμάτων, αυτό φαίνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης. Η αύξηση της τιμής του pH με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης σχετίζεται άμεσα με την αύξηση του ποσοστού της περιεχόμενης τέφρας και κατ' επέκταση των αλκαλικών στοιχείων των βιοεξανθρακωμάτων.

Επίσης, η θερμοκρασία της πυρόλυσης επιδρά και στα δομικά χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος και πιο συγκεκριμένα η ειδική επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων αυξάνεται όσο η θερμοκρασία της πυρόλυσης αυξάνει, όπως έχει αναφερθεί από άλλους ερευνητές. Η πορώδης δομή παίζει σημαντικό ρόλο στη χρήση του για την προσρόφηση των ρυπαντών του εδάφους αυξάνοντας την ειδική επιφάνεια και την κατακράτηση εδαφικού νερού.

Το ενεργειακό περιεχόμενο του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος παίζει καθοριστικό ρόλο στην αξιοποίησή του στις διάφορες διεργασίες με την τιμή της θερμογόνου δύναμης βιομάζας και τις συνθήκες της πυρόλυσης που επικρατούν στον αντιδραστήρα, όπως η θερμοκρασία πυρόλυσης και η πίεση μέσα στον αντιδραστήρα. Η τιμή της θερμογόνου δύναμης εξαρτάται από την περιεκτικότητα του βιοεξανθρακώματος σε στοιχειακό οργανικό άνθρακα και στοιχειακό οξυγόνο, η περιεχόμενη υγρασία και τέλος η περιεκτικότητα σε ανόργανη ύλη ή τέφρα που δε συνεισφέρει στην ενεργειακή απόδοση του δείγματος. Επίσης, η Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (ΑΘΔ) του βιοεξανθρακώματος είναι σαφώς μεγαλύτερη από εκείνη της βιομάζας, λόγω του γεγονότος της αποπτικοποίησης του προκύπτοντος βιοεξανθρακώματος και εμπλουρισμού του σε οργανική ύλη, η περιεκτικότητα της οποίας διαφέρει για κάθε δείγμα ανάλογα με την θερμοκρασία της πυρόλυσης και την ποιότητα της βιομάζας.

Η οργανική ύλη στα βιοεξανθρακώματα, που παρήχθησαν από πυρόλυση δείγματος λυματολάσπης, έδειξε να μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία πυρόλυσης από 500 έως 700 βαθμούς Κελσίου. Με αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, η επί τοις εκατό ποσοστιαία περιεκτικότητα των βιοεξανθρακωμάτων σε στοιχειακό H, N και O, η πολικότητα του βιοεξανθρακώματος και το μέγεθος των κρυστάλλων μειώθηκαν.

Επιπροσθέτως, η μετατροπή δείγματος λυματολάσπης μέσω της πυρόλυσης σε βιοεξανθρακώματα είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση σε πολυκυκλικούς, αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) και της φυτο – τοξικότητάς τους. Μετά τη διεργασία της πυρόλυσης παρατηρείται αύξηση της περιεκτικότητας των ιχνοστοιχείων στο βιοεξανθράκωμα όπως Pb, Cb, Zn, Cu, Ni και Cr.

Πειράματα πυρόλυσης σε δείγματα λυματολάσπης για ένα εύρος θερμοκρασιών που κυμαίνεται μεταξύ 300 και 700 βαθμών Κελσίου ήταν όξινο, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης ήταν βασικό.

Όσον αφορά τα χαρακτηριστικά των ΑΣΑ, μελέτες έδειξαν ότι, η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης επέφερε μείωση στην απόδοση του βιοεξανθρακώματος με την περιεκτικότητα της τέφρας να παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστη μετατρέποντας το βιοεξανθράκωμα σε αλκαλικό. Η δομή έγινε πορώδης και οι συγκεντρώσεις των επιφανειακά ενεργών στοιχείων παρέμειναν σε χαμηλά επίπεδα. Τέλος, για τη μέγιστη ανάκτηση ενέργειας και απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, η βέλτιστη θερμοκρασία πυρόλυσης ήταν 900 βαθμοί Κελσίου.

#### **4.9.1 Φυσικές Ιδιότητες**

Ορισμένες φυσικές ιδιότητες της βιομάζας επηρεάζουν τη διαδικασία της πυρόλυσης. Για παράδειγμα, η διαπερατότητα είναι ένας φυσικός παράγοντας στην πυρόλυση. Η υψηλή διαπερατότητα επιτρέπει στα αέρια της πυρόλυσης να παγιδεύονται στους πόρους, αυξάνοντας τους χρόνους παραμονής στη ζώνη αντίδρασης. Έτσι, αυξάνεται η δυνατότητα για δευτερογενείς ρωγμές για την παραγωγή κάρβουνου.

### **4.10 Γενική ταξινόμηση καυσίμων**

Η ταξινόμηση είναι ένα σημαντικό μέσο για την αξιολόγηση των ιδιοτήτων ενός καυσίμου. Καύσιμα που ανήκουν σε μια συγκεκριμένη ομάδα έχουν παρόμοια συμπεριφορά ανεξάρτητα από τον τύπο καταγωγής τους. Έτσι, όταν μια νέα βιομάζα εξετάζεται για αεριοποίηση ή άλλη θερμοχημική μετατροπή, μπορεί κανείς να ελέγξει την ταξινόμησή της και από τις ιδιοτήτές της, ώστε να κάνει μια υπόθεση για το καύσιμο που προκύπτει.

Υπάρχουν τρεις κατηγορίες κατάταξης καυσίμων, εάν τα ταξινομήσουμε σύμφωνα με τη χημική τους σύσταση. Αυτές είναι σύμφωνα με ατομικές αναλογίες, σύμφωνα με αναλογία συστατικών και σύμφωνα με τη λιγνοκυττρίνη.

## 5 Παραγωγή Καυσίμου

### 5.1 Carbon Black

Ο μαύρος άνθρακας είναι ένα υλικό που παράγεται από την ατελή καύση λιθανθρακόπισσας, φυτικής ύλης ή προϊόντων πετρελαίου, συμπεριλαμβανομένου του μαζούτ, της ρευστής πίσσας που προέρχεται από την πυρόλυση και της πυρόλυσης αιθυλενίου σε περιορισμένη παροχή αέρα. Είναι το αερόλυμα που συμβάλλει περισσότερο στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (με συνέπεια την άνωδο της θερμοκρασίας του πλανήτη μας). Όπως υποδηλώνει το όνομά του, ο μαύρος άνθρακας είναι ένα σκοτεινό σωματίδιο που απορροφά πολύ αποτελεσματικά το ηλιακό φως. Ο μαύρος άνθρακας είναι μια μορφή παρακρυσταλλικού άνθρακα που έχει υψηλή αναλογία επιφάνειας προς όγκο, αν και χαμηλότερη από αυτή του ενεργού άνθρακα. Ο μαύρος άνθρακας χρησιμοποιείται ως χρωστική και πληρωτικό ενισχυτικό σε ελαστικά και άλλα προϊόντα από καουτσούκ. Ακόμα χρησιμοποιείται για την προστασία των χρωστικών, αλλά και την αποτροπή της φθοράς των πλαστικών.

Ο μαύρος άνθρακας (CB) είναι ένας όρος που αναφέρεται σε μια ομάδα βιομηχανικών υλικών προϊόντων. Έχει ως βασική μορφή τα σφαιρικά σωματίδια κολλοειδούς μεγέθους και η παραγωγή του επιτυγχάνεται με τη θερμική αποσύνθεση των υδρογονανθράκων και την καύση. Ως εκ τούτου, το CB παίζει σημαντικό ρόλο στην ενίσχυση των υλικών από καουτσούκ, όσον αφορά τις μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Η δυναμική του μαύρου άνθρακα αναφέρεται κυρίως σε δύο- πράγματα. Αρχικά στο ότι αποτελεί φυσικό και ευέλικτο προϊόν πλήρωσης υλικών και δεύτερον στην κατασκευή του από πολυμερείς συνδέσμους. Στη Ε.Ε. χρησιμοποιείται ως χρωστική τροφίμων όταν παράγεται από φυτική ύλη. Οι μεγαλύτερες εκπομπές μαύρου άνθρακα δημιουργούνται λόγω καύσης γεωργικής γης και πυρκαγιών, λόγω πετρελαιοκίνητων οχημάτων, λόγω καύσεων για τη θέρμανση κατοικιών, αλλά και λόγω βιομηχανικών καύσεων.

Η τρέχουσα αξιολόγησή του από τον Διεθνή Οργανισμό Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) είναι ότι η αιθάλη είναι πιθανώς καρκινογόνος για τον άνθρωπο. Η βραχυπρόθερμη έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις σκόνης αιθάλης μπορεί να προκαλέσει δυσφορία στην ανώτερη αναπνευστική οδό.

### 5.2 Κοινές Χρήσεις Carbon Black

Η πιο κοινή χρήση (κατά 70%) της αιθάλης είναι ως χρωστική ουσία και ενισχυτικό προϊόν στα ελαστικά αυτοκινήτων. Ο μαύρος άνθρακας βοηθάει επίσης στη μεταφορά θερμότητας μακριά από το πέλμα και την περιοχή του ιμάντα του ελαστικού μειώνοντας τη θερμική ζημιά και αυξάνοντας τη διάρκεια ζωής του ελαστικού. Ακόμα ο μαύρος άνθρακας θεωρείται ασφαλής αντικατάσταση του μετάλλου λιθίου στις μπαταρίες λιθίου. Περίπου το 20% της παγκόσμιας παραγωγής αξιοποιείται για την κατασκευή εύκαμπτων σωλήνων και άλλων ειδών από καουτσούκ. Το υπόλοιπο 10% της χρήσης αιθάλης προέρχεται από χρωστική σε μελάνια, επιστρώσεις και πλαστικά, καθώς και ως αγωγίμο πρόσθετο σε μπαταρίες ιόντων λιθίου.

Η αιθάλη προστίθεται στο πολυπροπυλένιο επειδή απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία, η οποία διαφορετικά προκαλεί την υποβάθμιση του υλικού. Τα σωματίδια μαύρου άνθρακα χρησιμοποιούνται επίσης σε ορισμένα απορροφητικά υλικά, σε φωτοτυπικά μηχανήματα και γραφίτη εκτυπωτών λέιζερ και σε άλλα μελάνια και χρώματα. Λόγω της υψηλής αντοχής χρωματισμού και σταθερότητας της αιθάλης, γίνεται χρήση της στον χρωματισμό ρητινών και μεμβρανών. Ο μαύρος άνθρακας έχει χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές για ηλεκτρονικά. Ένας καλός αγωγός του ηλεκτρισμού, η αιθάλη χρησιμοποιείται ως πληρωτικό αναμεμειγμένο σε πλαστικά, ελαστομερή, μεμβράνες, κόλλες και χρώματα. Τέλος, χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε καπάκια και σωλήνες καυσίμων.

### **5.3 Ιδιότητες Μαύρου Άνθρακα**

Η περίπλοκη δομή της αιθάλης που παρατηρήθηκε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δείχνει ότι ο μαύρος άνθρακας αποτελείται ως επί τω πλείστον από σφαιρικά σωματίδια συντηγμένα μεταξύ τους.

Τα σφαιρικά σωματίδια έχουν διαφορετικά μεγέθη. Τα σωματίδια που συνδέονται ως αλυσίδα ονομάζονται «δομή». Τέλος ομάδες όπως αυτή του υδροξυλίου και του καρβοξυλίου βρίσκονται στην επιφάνεια του CB.

#### **5.3.1 Δομή**

Η αύξηση του μεγέθους της δομής μειώνει το μαύρο χρώμα της ουσίας. Επίσης ο μαύρος άνθρακας με μεγαλύτερη δομή εμφανίζει καλύτερη αγωγιμότητα.

#### **5.3.2 Επιφάνεια**

Η επιφάνεια παίζει σημαντικό ρόλο στο ρυθμό παραγωγής CB και στην ταξινόμησή του. Για μη πορώδη CB, οι τιμές παρουσιάζουν μια συνολική αντίστροφη συσχέτιση με το μέγεθος σωματιδίου. Ωστόσο, δε συνίσταται η προσπάθεια πρόβλεψης της μιας ιδιότητας από την άλλη.

#### **5.3.3 Χημεία Επιφανειών**

Υπάρχουν πολλές χημικές ομάδες στην επιφάνεια του CB. Η συγγένεια του CB με το χρώμα ή τα μελάνια αλλάζει ανάλογα με το είδος και την ποσότητα των χημικών ομάδων.

#### **5.3.4 Αραιότητα της Ύλης**

Ο χαρακτηρισμός του πορώδους της αιθάλης είναι απαραίτητος από θεωρητική και πρακτική άποψη. Το πορώδες μπορεί να επηρεάσει της μετρήσεις της επιφάνειας και για τη μέτρηση άλλων χαρακτηριστικών. Μπορεί επίσης να επηρεάσει ορισμένες εφαρμογές και ιδιότητες αυξάνοντας την αποτελεσματικότητα του CB. Θεωρητικά το πορώδες είναι επίσης

απαραίτητο στην κατανόηση της μικροδομής. Πολλά βιβλία είναι διαθέσιμα, τα οποία περιέχουν πληροφορίες για την ανάλυση του πορώδους.

Τα πορώδη του μαύρου άνθρακα μπορούν να χωριστούν σε δύο τύπους, το ανοιχτό και το κλειστό πορώδες. Το πορώδες μπορεί να έχει τη μορφή μικρών πόρων της τάξης των νανομέτρων απροσδιορίστου σχήματος και να παρέχει ή όχι στην επιφάνεια πρόσβαση σε εσωτερικά κενά. Αν τα εσωτερικά κενά δεν είναι προσβάσιμα στην επιφάνεια αντιπροσωπεύουν κλειστό πορώδες.

Ένας τύπος πορώδους είναι διαθέσιμος σε μικρά μόρια αερίου και επηρεάζει την επιφάνεια μέτρησης με δύο μεθόδους. Η πρώτη μέθοδος είναι η μέτρηση της πρόσθετης εσωτερικής επιφάνειας και η δεύτερη μέθοδος η μέτρηση του συνολικού αριθμού αδρανών ανά μονάδα βάρους που αυξάνεται από την αφαίρεση του οξειδωτικού άνθρακα. Ένας δεύτερος τύπος πορώδους υπάρχει στον πιο διαταραγμένο πυρήνα των σωματιδίων CB, είναι γενικά κλειστό στην επιφάνεια, ιδιαίτερα μετά από θερμική επεξεργασία του CB σε υψηλή θερμοκρασία. Οι κύριες μέθοδοι για τον προσδιορισμό του βαθμού πορώδους σε αιθάλη βασίζονται σε τεχνικές πυκνότητας και προσρόφησης αερίου. Η πορομετρία υδραργύρου δε λαμβάνεται υπόψη ως μια βιώσιμη μέθοδος ειδικά για μικρού μεγέθους σωματίδια αιθάλης, επειδή οι πολύ υψηλές πιέσεις που απαιτούνται μπορεί να οδηγήσουν σε συμπίεση του δείγματος.

### 5.3.5 Πυκνότητα

Η πυκνότητα του CB και άλλων υλικών μπορεί να έχει πολλά διαφορετικά νοήματα. Οι τιμές που βασίζονται στη μικροκρυσταλλικότητα είναι συνήθως αποδεκτές ως η πραγματική πυκνότητα του υλικού.

Άλλες κοινώς χρησιμοποιούμενες διαδικασίες βασίζονται σε μετρήσεις λήκυθος με χρήση ηλίου ή διαφορετικού υγρού. Επιπλέον, υπάρχει «χύδην πυκνότητα» που αναφέρεται συνήθως στην πυκνότητα συσκευασίας του CB καθώς διατίθεται για εμπορική χρήση. Όλες αυτές οι διάφορες πτυχές της πυκνότητας είναι σημαντικές και βέβαια παρέχουν επίσης πληροφορίες σχετικά με τον τύπο του πορώδους.

Όσον αφορά τις μετρήσεις ακτινών x, οι πυκνότητες που βασίζονται στη περίθλαση των ακτινών x προέρχονται από την ατομική απόσταση εντός της μονάδας κυψέλης ενός υλικού, και επομένως είναι ανεξάρτητες του πορώδους και άλλων επιδράσεων. Οι πυκνότητες των ακτινών x σχηματίζουν ένα ευρύ φάσμα αιθάλης μαζί με γραφίτη. Όλες οι αιθάλες έχουν αναλυθεί πριν και μετά τη θέρμανση σε αδρανή ατμόσφαιρα σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 2500 έως 2800.

### 5.3.6 Σχήμα Αδρανών

Τα μεγέθη του μαύρου άνθρακα διαφέρουν ως προς τη μορφή συγκεκριμένων σφαιρικών σωματιδίων που υπάρχουν στους θερμικούς μαύρους άνθρακες των ομαδοποιημένων και ελαστικών τύπων που είναι κοινοί σε όλες τις άλλες τάξεις.

Η παρουσία αυτών των πιο περίπλοκων σχημάτων δημιουργεί εσωτερικά κενά σε κάθε δεδομένη μαζική δειγματοληψία αιθάλης. Δεν αποτελεί έκπληξη λοιπόν το γεγονός ότι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μέθοδοι για τη «δομή» μέτρησης CB έχουν βασιστεί στον εσωτερικό όγκο κενού χρησιμοποιώντας ογκομετρικές ή απορροφητικές μετρήσεις κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης.

Η απορροφητική ικανότητα μιας αιθάλης σχετίζεται κυρίως με το σχήμα των αδρανών (δηλαδή πόσο ανοιχτά είναι αυτά). Υψηλή απορρόφηση μπορεί να επιτευχθεί είτε με μεγάλο μέγεθος σωματιδίων (πολύ μεγάλα κενά) είτε με μικρό μέγεθος σωματιδίων (μεγαλύτερος αριθμός μικρότερων κενών).

Μια μέθοδος για τη μέτρηση της απορρόφησης λαδιού από τον μαύρο άνθρακα περιγράφηκε από τους Sweitzer και Goodrich το 1944. Προστέθηκε με σταγονόμετρο λινέλαιο σε 1g δείγματος CB και αναμείχθηκε με μια σπάτουλα χρησιμοποιώντας μέτρια πίεση. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας παρατηρήθηκε στο μικροσκόπιο πως σχηματίστηκαν πέλλετ που σταδιακά αυξάνονταν σε μέγεθος και μειώνονταν σε αριθμό όσο αυξάνονταν η ποσότητα λαδιού που προστίθονταν. Όσο μεγαλύτερη είναι η απορρόφηση λαδιού ανά μονάδα βάρους του μαύρου άνθρακα, τόσο μεγαλύτερη είναι η έκταση της δομής του αδρανούς. Η απορρόφηση συμβαίνει εντός των διακλαδώσεων των αδρανών και μεταξύ των αδρανών που έρχονται σε επαφή σε ένα τρισδιάστατο δίκτυο.

### 5.3.7 Ηλεκτρονικές Ιδιότητες

Το CB είναι ημιαγωγός και χρησιμοποιείται σε πολλά προϊόντα λόγω της ηλεκτρικής αγωγιμότητάς του (αντρίστροφη αντίσταση). Πολλοί ερευνητές έχουν αναθεωρήσει τις ηλεκτρικές ιδιότητες του CB σε πολυμερή σύνθετα υλικά.

### 5.3.8 Θερμική Αγωγιμότητα

Η θερμική αγωγιμότητα ενός υλικού είναι τυπικά η ποσότητα ροής θερμότητας ανά μονάδα επιφάνειας ή μήκους σε σταθερή κατάσταση σε μια θερμοκρασιακή βαθμίδα.

## 5.4 Διαδικασίες Παραγωγής

Το CB παράγεται με την καύση πετρελαίου ή αερίου με μεγάλη ποσότητα οξυγόνου στο εσωτερικό κλιβάνου. Οι τοίχοι του κλιβάνου είναι επενδυμένοι με τούβλα και γίνονται πολύ ζεστοί λόγω του οξυγόνου και του λαδιού που καίγεται. Μεταβάλλοντας την ποσότητα λαδιού και αέρα, η εσωτερική θερμοκρασία του κλιβάνου μπορεί να τροποποιηθεί, γεγονός που

επιτρέπει τον χειρισμό του μεγέθους σωματιδίων αιθάλης που παράγονται. Ο χρόνος που απαιτείται για την παραγωγή CB από λάδι είναι τόσο σύντομος που δε μπορεί να παρατηρηθεί από ανθρώπινο μάτι.

#### 5.4.1 Ταξινόμηση Διεργασιών Παραγωγής Αιθάλης

Είναι κρίσιμο να ταξινομηθούν από χημικής άποψης οι διαδικασίες παραγωγής CB σε δύο κύριες ομάδες ατελούς καύσης και θερμικής αποσύνθεσης υδρογονανθράκων, ανάλογα με την απουσία ή εμφάνιση οξυγόνου. Η διαδικασία της ατελούς καύσης, που ονομάζεται θερμική οξειδωτική αποσύνθεση, είναι μακράν η πιο σημαντική διαδικασία. Όσον αφορά την ποσότητα, η δεύτερη διαδικασία, δηλαδή η θερμική αποσύνθεση υδρογονανθράκων απουσία οξυγόνου, παίζει πολύ οριορισμένο ρόλο. Στην πράξη οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή CB μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με τα κριτήρια που παρουσιάζονται στο παρακάτω Σχήμα.

Manufacturing process	Raw material	Manufacturing method	Explanation
<b>Incomplete combustion</b>	Aromatic hydrocarbon oil	Oil furnace	This is currently the most common method
	Mineral/vegetable oils	Lampblack	Oldest industrial method
	Natural gas	Channel	Flames contact the lower surface of a channel (an H-shaped steel beam)
		Gas furnace	Useful for fine-particle carbon black
<b>Thermal decomposition</b>	Acetylene	Acetylene decomposition	As this is a heat-generation reaction, continuous production is possible
	Natural gas	Thermal	Combustion and thermal decomposition are repeated in cycles

Σχήμα 5-1

## 5.5 Carbon Black Reborn

Τα τελευταία χρόνια γίνονται αναφορές όσον αφορά τη δομή και τη χημεία του μαύρου άνθρακα για την αξιοποίηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Το Carbon Black (CB) είναι ένα από τα πιο άφθονα παραγόμενα νανοδομημένα υλικά άνθρακα.

Πρόσφατα επιστημονικά ευρήματα αναφέρουν πολλές χρήσεις του CB που παρουσιάζουν τρέχον ενδιαφέρον όπως οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και η δέσμευση άνθρακα. Τον τελευταίο καιρό έρχονται στο επιστημονικό προσκήνιο έρευνες που κάνουν λόγο στη χρήση και τον ρόλο του CB σε ανανεώσιμες και περιβαλλοντικές εφαρμογές που σχετίζονται με τις σύγχρονες παγκόσμιες προκλήσεις που επικεντρώνονται ειδικά στην καθαρή ενέργεια. Η βασική πρόσφατη έρευνα για τη δομή και τη χημεία του CB συμπεριλαμβανομένων των χρήσεών του ως πρόδρομων ουσιών για κβαντικές κουκκίδες γραφενίου και κοίλες σφαίρες άνθρακα, συζητείται σε σχέση με συσκευές ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, ηλεκτροχημική αποθήκευση ενέργειας και περιβαλλοντική αποκατάσταση. Η χημεία της επιφάνειας του CB σχετίζεται με αυτή των γραφικών και στροβιλωτικών ανθράκων μέσω του κυρίαρχου εξαγωνικού πλέγματος άνθρακα από θραύσματα γραφενίου που αποτελούν τις βασικές δομικές μονάδες του. Κατά συνέπεια, σύγχρονες μέθοδοι επεξεργασίας πολυμερών μπορούν να οδηγήσουν στη δημιουργία αυτής της νανοδομής σε άφθονη ποσότητα. Επιπλέον, οι πρόσφατες πρόοδοι στην ηλεκτρονική μικροσκοπία που διευρενούν τη δομή του CB και τις ηλεκτρονικές και φυσικοχημικές του ιδιότητες στα νανοςύνθετα, ενίσχυσαν τις προσπάθειες για εναλλακτικές χρήσεις του μαύρου άνθρακα. Το CB έχει τη δυνατότητα να αναδειχθεί ως βασικός παράγοντας στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και τις περιβαλλοντικές εφαρμογές.

## 5.6 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) είναι ένα είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που δίνει μια εικόνα ενός δείγματος σαρώνοντας την επιφάνεια του δείγματος με μια στασιμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με τα άτομα του δείγματος παράγει διάφορα σήματα που περιέχουν πληροφορίες για την τοπογραφία και τη σύνθεση του δείγματος επιφανειών. Η δέσμη των ηλεκτρονίων σαρώνεται σε μοτίβο σάρωσης ράστερ και συνδυάζεται με το σήμα που ανιχνεύεται για να παραχθεί μια εικόνα.

## 5.7 Αεροχρωματογραφία

Για την αναλυτική χημεία ως προς τον χαρακτηρισμό αερίων, η αέρια χρωματογραφία (GC) είναι πολύ χρήσιμη για την ανάλυση και τον διαχωρισμό ενώσεων που θα μπορούσαν να εξατμιστούν χωρίς αποσύνθεση. Οι ειδικές χρήσεις του GC περιλαμβάνουν τον έλεγχο καθαρότητας της ουσίας ή των διαχωρισμό των διαφορετικών συστατικών ενός μείγματος. Σε συγκεκριμένες περιπτώσεις η GC θα μπορούσε να βοηθήσει στην ταυτοποίηση



ενώσεων. Τέλος, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί GC για την Παρασκευή καθαρών ενώσεων από ένα μείγμα.

## 6 Βιβλιογραφία

- [1] Alves, S. S., & Figueiredo, J. L. (1989). Kinetics of cellulose pyrolysis modelled by three consecutive first-order reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 17(1), 37–46. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(89\)85004-1](https://doi.org/10.1016/0165-2370(89)85004-1)
- [2] Deanin, R. D. (1978). Aspects of degradation and stabilization of polymers, H. H. G. Jellinek, Ed., Elsevier, Oxford and New York, 1978, 690 pp. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 16(9), 482–483. <https://doi.org/10.1002/pol.1978.130160911>
- [3] F. Shafizadeh. (1982). Introduction to pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 3(4), 283–305. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(82\)80017-X](https://doi.org/10.1016/0165-2370(82)80017-X)
- [4] Font, R., Marcilla, A., García, A. N., Caballero, J. A., & Conesa, J. A. (1995). Kinetic models for the thermal degradation of heterogeneous materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 32, 29–39. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(94\)00834-N](https://doi.org/10.1016/0165-2370(94)00834-N)
- [5] Grassie, N. (1976). *Comprehensive chemical kinetics: (Volume 14, Degradation of Polymers)* Edited by C. H. Bamford and C. F. H. Tipper Elsevier, Amsterdam, 1975, 562 pp. \$83.50. *Polymer*, 17(3), 262. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(76\)90116-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(76)90116-6)
- [6] Grassie, N. (1971). *Thermal stability of polymers, vol. 1: Edited by R. T. Conley* Marcel Dekker, New York, 1970, 644 pp., £21.75. *Polymer*, 12(9), 600. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(71\)90040-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(71)90040-1)
- [7] Junqing Xu, Jiaxue Yu, Jianglin Xu, Chenliang Sun, Wenzhi He, Juwen Huang, Guangming Li, "High - value utilization of waste tires: A review with focus on modified carbon black from pyrolysis, ELSEVIER, Science of the Total Environment, 20 June 2020
- [8] K. Papadakis, H. Gernhauser, A.V. Bridgwater, S. Gu, "CFD modelling of the fast pyrolysis of an in - flight cellulosic particle subjected to convective heat transfer", BIOMASS & ENERGY, ELSEVIER, 20 June 2008.
- [9] Moldoveanu, S. C. (1998). *Analytical Pyrolysis of Natural Organic Polymers*. Elsevier.
- [10] Prabir Basu, "Biomass Gasification and Pyrolysis", ELSEVIER, 2021, ISBN 978-12-374988-8.
- [11] Rolando Zazi Vigouvoux, "Pyrolysis of BIOMASS", KUNGL TEKNISKA HOGSKOLAN, ISSN 1104-3466.
- [12] Rosenberg, R. M., & Klotz, I. M. (2008). *Chemical Thermodynamics: Basic Concepts and Methods*.
- [13] Shadha Khalid Jebur, "Carbon black production, analyzing and characterization", MISSOURI S&T Library and Learning Resources, Spring 2018.
- [14] V. Swaminathan. (1981). A generalized computer program for determining the kinetic mechanism of solid-state reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 3(2), 131–135. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(81\)80014-9](https://doi.org/10.1016/0165-2370(81)80014-9)
- [15] Xi Yu, Mohamed Hassan, Raffaella Ocone, Yassir Makkari, "A CFD study of biomass pyrolysis in a downer reactor equipped with a novel gas - solid separator: part II Thermochemical performance and products.
- [16] Zaror, C. A., & Pyle, D. L. (1986). Competitive reactions model for the pyrolysis of lignocellulose: A critical study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 10(1), 1–12. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(86\)85015-X](https://doi.org/10.1016/0165-2370(86)85015-X)