

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑΣ ΚΑΥΣΗΣ ΑΠΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΩΝ ΥΓΡΟΠΟΙΗΣΗΣ ΦΑΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ

Π. Αμάραντος^{1,*}, Π. Γραμμέλης¹, Ε. Παχατουρίδου¹, Ε. Ηρακλέους^{1,2}, Α.Α. Λάμπας¹, Γ.Γ. Σταυρόπουλος³

¹ Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ), Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

² Σχολή Επιστημών Τεχνολογίας, Διεθνές Πανεπιστήμιο Ελλάδος, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

³ Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

(*amarantos@certh.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι ορυκτοί άνθρακες και ο λιγνίτης χρησιμοποιούνται κατά κόρον σαν καύσιμα για την παραγωγή ενέργειας. Μια από τις διεργασίες αναβάθμισης των ορυκτών ανθράκων και των λιγνιτών είναι η υγροποίηση τους. Τα δείγματα θερμαίνονται σε ατμόσφαιρα υδρογόνου σε υψηλές πιέσεις παρουσία διαλυτών και παράγονται υγρά και αέρια προϊόντα ενώ απομένει και το στερεό υπόλειμμα, το απανθράκωμα. Στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν οι ιδιότητες των απανθρακωμάτων που τα καθιστούν περισσότερο ή λιγότερο κατάλληλα για καύση ώστε να χρησιμοποιηθούν μελλοντικά σε βιομηχανικές μονάδες παραγωγής ενέργειας. Σύμφωνα με τις τιμές του δείκτη καύσης και της ενέργειας ενεργοποίησης, το απανθράκωμα από την διεργασία υγροποίησης με διαλύτες τετραλίνη και πετρελαϊκό κλάσμα C₉, αποδείχθηκε το πλέον κατάλληλο για καύση. Επίσης, φάνηκαν ενδείξεις συσχετισμού μεταξύ της καταλληλότητας της καύσης με τους λόγους O/C και H/C που χαρακτηρίζουν το βαθμό γραφιτικοποίησης των απανθρακωμάτων.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αυξανόμενη ζήτηση και παράλληλα η μείωση των αποθεμάτων πετρελαίου, έχει στρέψει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας στην αναζήτηση και αξιοποίηση εναλλακτικών πηγών ενέργειας για παραγωγή υγρών καυσίμων. Μια από τις κυριότερες πηγές ενέργειας είναι ο γαιάνθρακας, αντιπροσωπεύοντας το 27.6% της παραγωγής πρωτογενούς ενέργειας για το έτος 2017^[1]. Παρουσιάζει επίσης, μεγάλο δείκτη παγκόσμιων αποθεμάτων/παραγωγή, καθώς και υπάρχει σε αφθονία ευρύτερα σε όλον τον κόσμο^[2]. Ο άνθρακας μπορεί να υγροποιηθεί είτε άμεσα μέσω της διεργασίας υγροποίησης (DCL: Direct Coal Liquefaction), είτε έμμεσα μέσω της αεριοποίησης σε αέριο σύνθεσης (syngas) και στην συνέχεια της μετατροπής σε καύσιμα μέσω της αντίδρασης Fischer-Tropsch. Η τελευταία διεργασία είναι ήδη εμπορική από τη δεκαετία του 1950^[3]. Η διεργασία άμεσης υγροποίησης του άνθρακα (DCL) λαμβάνει χώρα στους 450-500°C, υπό πίεση 15-30 MPa σε ατμόσφαιρα H₂, παρουσία κατάλληλου διαλύτη και καταλύτη. Ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης διευκολύνει τη μεταφορά θερμότητας και μάζας κατά τη διάρκεια της χημικής αντίδρασης, ενώ οι καταλύτες χρησιμοποιούνται για την αύξηση της ταχύτητας των επιθυμητών αντιδράσεων, όπως της πυρόλυσης, της υδρογόνωσης κ.α.^[4]. Η διεργασία αναπτύχθηκε τη δεκαετία του 1930 και κατά τη διάρκεια των πετρελαϊκών κρίσεων (δεκαετία του 1970) αναπτύχθηκαν πολλές εμπορικές διεργασίες, οι οποίες εγκαταλείφθηκαν λόγω της διαθεσιμότητας φθηνού αργού πετρελαίου. Η μόνη σημαντική εμπορική δραστηριότητα σήμερα είναι η μονάδα DCL στην Κίνα, η οποία λειτουργεί από το 2008^[5].

Παρ' όλα αυτά μια σειρά από ζητήματα παραμένουν προς περαιτέρω διερεύνηση. Ένα από αυτά είναι η χρήση των στερεών απανθρακωμάτων που προκύπτουν ως παραπροϊόν από τις διεργασίες που προαναφέρθηκαν. Η προφανής χρήση των απανθρακωμάτων είναι η καύση για παραγωγή ενέργειας. Σε αυτό το πλαίσιο, η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην διερεύνηση των παραμέτρων που επηρεάζουν την ικανότητα καύσης σειράς απανθρακωμάτων υγροποίησης φαίων ανθράκων. Τα δείγματα παράχθηκαν με διάφορους διαλύτες και μείγματα αυτών, στους

450°C και σε πίεση υδρογόνου 40 atm. Για την διερεύνηση της καταλληλότητας τους ως προς την καύση, διεξήχθησαν πειραματικές δοκιμές σε διάταξη TGA/DTA η οποία δίδει σειρά παραμέτρων που χαρακτηρίζουν την καύση. Βάσει αυτών των παραμέτρων υπολογίζεται ο δείκτης καύσης που καταδεικνύει τον βαθμό καταλληλότητας του υλικού όσον αφορά την καύση. Παράλληλα γίνεται συσχέτιση των δεικτών καύσης με τα χαρακτηριστικά του καυσίμου. Επιπλέον με χρήση κινητικού μοντέλου υπολογίζονται οι κινητικές σταθερές των απανθρακωμάτων οι οποίες επίσης συσχετίζονται με την καταλληλότητα για καύση των δειγμάτων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σαν πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν τα απανθρακώματα από δοκιμές υγροποίησης φαιών ανθράκων που πραγματοποιήθηκαν στο ερευνητικό κέντρο UNICRE στην Τσεχία στο πλαίσιο του Ευρωπαϊκού Προγράμματος DIRPRIMCOAL. Τα πειράματα υγροποίησης έγιναν στους 420 °C σε πίεση υδρογόνου 34,4 bar. Το αρχικό δείγμα φαιού άνθρακα (ΦΑ) ήταν βάρους 40g, ενώ προστίθετο και 100g διαλύτη. Επιλεχτήκαν τέσσερις διαλύτες. Η κωδικοποίηση των δειγμάτων των απανθρακωμάτων που προέκυψαν από την υγροποίηση των δειγμάτων αυτών παρατίθεται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Κωδικοποίηση ονοματολογίας δειγμάτων απανθρακωμάτων.

Απανθράκωμα & Διαλύτης	Κωδική Ονομασία
Απανθράκωμα από υγροποίηση ΦΑ χωρίς διαλύτη	BC (Brown Coal)
Απανθράκωμα από υγροποίηση ΦΑ με διαλύτη Τετραλίνη	BC+Tetralin
Απανθράκωμα από υγροποίηση ΦΑ με διαλύτη ελαφρύ έλαιο-LCO	BC+LCO
Απανθράκωμα από υγροποίηση ΦΑ με υδρογονωμένο ελαφρύ έλαιο-HLCO	BC+HLCO
Απανθράκωμα από υγροποίηση ΦΑ με διαλύτη κλάσμα C9	BC+C9

Για τον χαρακτηρισμό των πρώτων υλών εφαρμόσθηκε μια σειρά αναλύσεων βάσει των προδιαγραφών ASTM και ISO: ASTM D2961, "Standard Test Method for Single-Stage Total Moisture Less than 15 % in Coal, ASTM D7582, "Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis" and the ISO 1171, "Solid mineral fuels-Determination of ash", ASTM D5373, "Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal". Τα πειράματα καύσης διεξήχθησαν σε θερμοζυγό NETZSCH STA 449 F5 Jupiter. Χρησιμοποιήθηκαν 20 mg δείγματος διαστάσεων 150-250μm τα οποία θερμάνθηκαν στους 110°C με σταθερό ρυθμό θέρμανσης (10°C/min) υπό ροή αέρα 100 ml/min και παρέμειναν εκεί για 15 λεπτά. Στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξήθηκε έως τους 1100°C όπου και διατηρήθηκε για 15 λεπτά.

Για την ποσοτική και ποιοτική ανάλυση της αντίδρασης καύσης απαιτείται η εφαρμογή ενός μοντέλου δεδομένου ότι οι αντιδράσεις των στερεών καυσίμων είναι αρκετά πολύπλοκες. Ένα σχετικά απλό μοντέλο που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιβλιογραφία είναι αυτό των ανεξαρτήτων παράλληλων αντιδράσεων^[6]. Για κάθε δομικό συστατικό του άνθρακα, που αντιπροσωπεύει ένα σύνολο συστατικών που αντιδρούν με τον ίδιο μηχανισμό, ο ρυθμός μπορεί να γραφεί ως:

$$\frac{d\alpha_j}{dt} = A_j \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{R \cdot T}\right) \cdot g(P_{O_2}) \cdot f(\alpha_j) \quad (1)$$

Όπου α_j είναι η προεκθετική σταθερά του συστατικού j , E_j η ενέργεια ενεργοποίησης, (gP_{O_2}) είναι η συνάρτηση εξάρτησης του ρυθμού από τη μερική πίεση του οξυγόνου και α_j είναι ο βαθμός μετατροπής που ορίζεται ως: $\alpha_j = m_{0,i} - m_i / m_{0,i} - m_{char,i}$. Για την συνάρτηση g λαμβάνεται: $g(P_{O_2}) = P_{O_2}$, ενώ για τον βαθμό μετατροπής f : $f(\alpha_j) = (1 - \alpha_j)^{n_j}$, με n_j να είναι η τάξη της αντίδρασης.

Έτσι ο ολικός ρυθμός αντίδρασης δίδεται από:

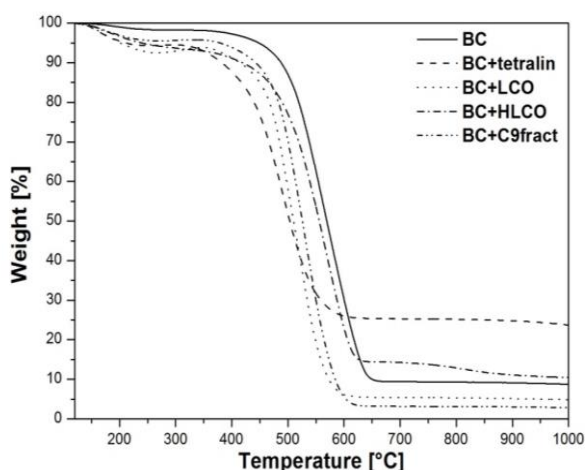
$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_j \left[c_j \left(\frac{d\alpha_j}{dt} \right) \right] \quad j = 1, \dots, N \quad (2)$$

Ο υπολογισμός των παραμέτρων της κινητικής της αντίδρασης προκύπτει από ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης και υπολογισμό της απόκλισης μεταξύ των πειραματικών και προσομοιωμένων καμπυλών DTG.

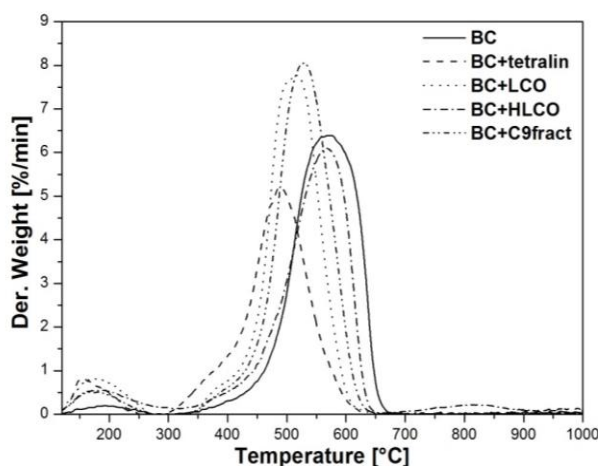
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Πειραματικά αποτελέσματα

Στα Σχήματα 1 και 2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών TGA/DTG. Διακρίνονται δύο περιοχές απώλειας βάρους. Η πρώτη αντιστοιχεί σε διάστημα θερμοκρασιών μεταξύ 25 και 250°C, όπου απομακρύνονται η υγρασία και τα υπολείμματα διαλυτών και πτητικών συστατικών. Η δεύτερη περιοχή είναι μεταξύ 350 και 670°C στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση καύσης. Οι απώλειες βάρους, όπως υπολογίζονται από το Σχήμα 1, αντιστοιχούν με 100% βαθμό μετατροπής των υλικών, όπως προκύπτει από σύγκριση των ποσοστών τέφρας και βαθμών μετατροπής (Πίνακες 2 και 3).



Σχήμα 1. Θερμοβαρυντική ανάλυση απανθρακωμάτων (TGA).



Σχήμα 2. Διαφορική θερμοβαρυντική ανάλυση απανθρακωμάτων (DTG).

Πίνακας 2. Στοιχειακή ανάλυση απανθρακωμάτων.

Δείγμα	Υγρασία+Διαλύτες (%κ.β.)	Τέφρα (% επί ξηρού)	C	H	N	S	O	O/C	H/C
BC	3.63	6.09	83.04	4.21	1.73	0.23	4.70	0,056	0,0506
BC+Tetralin	33.17	24.01	63.81	3.95	1.40	0.51	6.32	0,099	0,0619
BC+LCO	18.98	4.21	86.99	4.06	0.74	0.24	3.76	0,043	0,0466
BC+LCOH	11.31	10.88	78.60	4.64	1.17	0.24	4.47	0,059	0,0568
BC+C9fract	15.01	3.27	86.98	4.33	0.79	0.15	4.48	0,051	0,0498

Το γεγονός αποδεικνύει την πλήρη καύση των υλικών η οποία είναι μια πρώτη θετική ένδειξη για την καταλληλότητα τους σαν καύσιμα. Στην βιβλιογραφία για την διερεύνηση της καταλληλότητας καύσης εφαρμόζεται ένας δείκτης δραστηριότητας της καύσης που ορίζεται ως εξής^[7]:

$$S = (da/dt)_{\max} (da/dt)_{\text{mean}} / T_{\text{ign}}^2 T_{\text{B/O}} \quad (3)$$

Όπου: $(da/dt)_{max}$ =μέγιστος ρυθμός καύσης, $(da/dt)_{mean}$ =μέσος ρυθμός καύσης, T_{ign} = θερμοκρασία έναυσης, $T_{B/O}$ =θερμοκρασία τερματισμού της καύσης.

Ο δείκτης S έχει σαν βάση την εξίσωση Arrhenius και λαμβάνει υπ' όψη παραμέτρους που έχουν αλληλοσυγκρουόμενη επίδραση στην δραστηριότητα της καύσης άλλα συνδυαζόμενοι δίδουν, εν τέλει, μια εκτίμηση της καταλληλότητας των υλικών για καύση. Οι τιμές των προαναφερθέντων παραμέτρων και του δείκτη καύσης φαίνονται στον Πίνακα 3. Την μεγαλύτερη δραστηριότητα και επομένως σαν πιο κατάλληλο δείγμα για καύση σε σχέση με τον καθαρό BC παρουσιάζει το απανθράκωμα που έχει παραχθεί από την υγροποίηση του BC με διαλύτη το κλάσμα C_9 . Η υψηλή τιμή του S οφείλεται πρωτίστως και κυρίως στις υψηλές τιμές των ρυθμών, μέγιστου και μέσου. Ακολουθεί το δείγμα με τετραλίνη με μικρές διαφοροποιήσεις στα θερμοκρασίες αλλά με σημαντικά μειωμένους ρυθμούς (Πίνακας 3).

Χαμηλότερη δραστηριότητα, ακόμη και από αυτήν του BC έχουν τα δείγματα με LCO και HLCO των οποίων οι παράμετροι δρουν διαφορετικά στον υπολογισμό του S με κύριο παράγοντα τον μειωμένο μέσο ρυθμό. Έγινε μια προσπάθεια συσχετισμού των δραστηριοτήτων με διάφορους παράγοντες, με πλέον προφανή την στοιχειακή ανάλυση. Τα δείγματα διαφοροποιούνται σημαντικά μεταξύ τους κύρια στα ποσοστά στοιχειακού άνθρακα τα οποία όμως δεν φαίνεται να συνδέονται ποσοτικά με τις δραστηριότητες (Πίνακες 2 και 3).

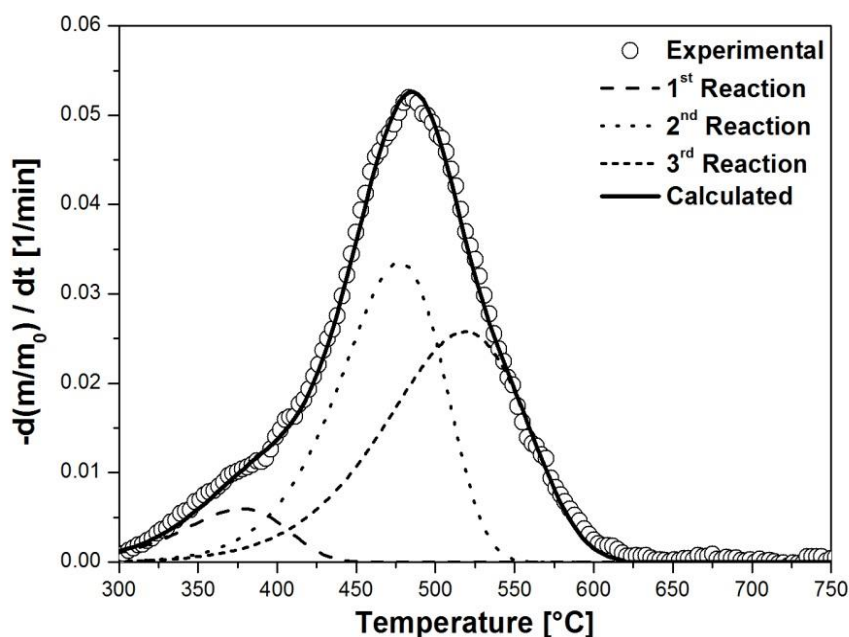
Πίνακας 3. Χαρακτηριστικά καύσης.

Δείγμα	Θερμοκρασία έναυσης (°C)	Θερμοκρασία τερματισμού (°C)	Μέγιστος ρυθμός (%/min)	Μέσος ρυθμός (%/min)	Δείκτης καύσης, S	Βαθμός μετατροπής (%κ.β.)
BC	397.1	660	6.37	0.040	2,79E-09	91.49
BC + Tetralin	344.6	600	5.11	0.045	4,03E-09	78.30
BC + LCO	395.1	610	7.77	0,015	1,44E-09	95.40
BC + HLCO	362.4	640	6.09	0.015	1,20E-09	89.83
BC + C_9 fract	387.0	630	8.04	0.070	6,96E-09	97.34

Αν η σύσταση δεν υπεισέρχεται, ο επόμενος παράγων που πρέπει να διερευνηθεί είναι η "κρυσταλλική" δομή των απανθρακωμάτων. Ένας πρώτος προσεγγιστικός δείκτης του βαθμού γραφτιτικοποίησης της δομής των ανθρακούχων υλικών είναι οι λόγοι H/C και O/C ^[8]. Όσο μικρότεροι είναι οι δύο αυτοί λόγοι τόσο πιο γραφτιτικοποιημένη είναι η ανθρακική δομή και λιγότερο δραστικά τα δείγματα. Οι τιμές αυτών των δύο παραμέτρων είναι υψηλότερες για το δείγμα με τετραλίνη ενώ διαφοροποιούνται σε μικρό βαθμό για τα υπόλοιπα δείγματα με εξαίρεση το BC-HLCO. Επιπλέον, άλλοι παράγοντες πρέπει να διερευνηθούν όπως για παράδειγμα η πορώδης δομή και το στάδιο που ελέγχει την κινητική της καύσης.

Αποτελέσματα προσομοίωσης

Για την προσομοίωση και ανάλυση των πειραμάτων TGA/DTG χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο των ανεξαρτήτων παραλλήλων αντιδράσεων δεδομένου ότι η καύση των απανθρακωμάτων μπορεί να θεωρηθεί ότι λαμβάνει χώρα με πολλαπλές παράλληλες αλλά και ανταγωνιστικές αντιδράσεις. Γενικά είναι αποδεκτό ότι σύνθετα υλικά όπως οι άνθρακες και τα απανθρακώματα είναι μίγματα πολλών συστατικών με διαφορετικές δραστηριότητες^[7]. Κατά την εφαρμογή του μοντέλου παρουσιάστηκαν τρεις κορυφές που αναλύουν ικανοποιητικά τις πειραματικές καμπύλες DTG και αντιστοιχούν σε τρεις ψευδο-αντιδράσεις τριών διαφορετικών συνόλων συστατικών. Ενδεικτικά παρατίθεται το διάγραμμα DTG για το δείγμα BC-tetralin (Σχήμα 3).



Σχήμα 3. Προσομοίωση καμπύλης DTG δείγματος BC-tetralin.

Το πρώτο μείγμα συστατικών καίγεται σε θερμοκρασίες μεταξύ 300-500°C, το δεύτερο μεταξύ 400-600 °C και το τρίτο στην περιοχή 400-700°C περίπου. Το τελευταίο είναι αυτό που συνεισφέρει στο μέγιστο βαθμό στην αντίδραση καύσης ενώ το πρώτο στο μικρότερο. Συγκρίνοντας τις τιμές των κινητικών σταθερών που υπολογίσθηκαν από το μοντέλο (Πίνακας 4), προκύπτει ότι η πρώτη ψευδοαντίδραση παρουσιάζει την υψηλότερη τάξη αντίδρασης ενώ έχει την χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Αντίθετα η δεύτερη και κυρίως η τρίτη έχουν την υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης.

Εξάιρεση αποτελεί το δείγμα BC+C9 του οποίου η πρώτη αντίδραση έχει την υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης, ενώ η δεύτερη τη μικρότερη. Δεδομένου ότι οι ενέργειες ενεργοποίησης συνδέονται άμεσα με τους ρυθμούς καύσης και με την T_{ign} που είναι η ελάχιστη θερμοκρασία για την έναρξη της αντίδρασης καύσης, οι δύο αυτές παράμετροι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγηση της καταλληλότητας των απανθρακωμάτων ως προς την καύση. Από τους Πίνακες 3 και 4 προκύπτει ότι οι τιμές των T_{ign} και E παρουσιάζουν τη μικρότερη τιμή στο δείγμα με τετραλίνη, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με το συμπέρασμα που προέκυψε από τις αντίστοιχες τιμές του δείκτη καύσης (Πίνακας 3), που δείχνουν το δείγμα αυτό να έχει πολύ καλά χαρακτηριστικά καύσης. Ακόμη, δεδομένου ότι η δεύτερη και κυρίως η τρίτη αντίδραση συνεισφέρουν σημαντικά στην συνολική αντίδραση καύσης, οι ενέργειες ενεργοποίησης υποδεικνύουν σαν επόμενο καταλληλότερο το δείγμα BC+C9. Τα δύο άλλα δείγματα έχουν υψηλότερες E και επομένως μειωμένη τάση για ικανοποιητική καύση.

Πίνακας 4. Κινητικές σταθερές απανθρακωμάτων.

Δείγμα	A	E	C	n	Dev.
	(1/min atm)	(kJ/mol)	(%)	(-)	(%)
BC					
1 st fraction	2.70×10 ⁶	99.3	22.2	1.73	0.08
2 nd fraction	1.12×10 ¹²	184.4	32.7	0.48	
3 rd fraction	2.09×10 ¹⁰	166.6	44.0	0.28	
BC + Tetralin					
1 st fraction	8.82×10 ⁷	104.2	19.7	0.71	0.06
2 nd fraction	4.30×10 ⁹	138.2	41.7	0.27	
3 rd fraction	2.76×10 ⁷	113.0	33.0	0.21	
BC + LCO					
1 st fraction	6.12×10 ⁸	115.1	10.0	0.68	0.13
2 nd fraction	1.90×10 ¹⁹	276.8	15.8	0.25	
3 rd fraction	7.95×10 ⁸	134.1	73.1	0.19	
BC + HLCO					
1 st fraction	1.24×10 ⁸	112.8	6.8	0.27	0.16
2 nd fraction	1.70×10 ¹¹	173.6	46.2	0.55	
3 rd fraction	1.87×10 ¹⁴	231.3	42.9	0.44	
BC + C₉fract					
1 st fraction	9.31×10 ¹⁵	202.1	3.2	0.23	0.09
2 nd fraction	7.22×10 ¹⁰	159.9	40.9	0.19	
3 rd fraction	4.09×10 ¹⁰	165.3	47.6	0.18	

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη σύγκριση των δεικτών καύσης προέκυψαν σαν πιο κατάλληλα για καύση τα απανθρακώματα από την υγροποίηση φαιών ανθράκων με διαλύτη το κλάσμα C₉ και τετραλίνη. Τα άλλα δείγματα αποδείχθηκαν λιγότερο κατάλληλα ακόμη και από αυτό του καθαρού BC. Η προσομοίωση των πειραμάτων έδωσε αφ' ενός τις αριθμητικές τιμές των κινητικών σταθερών των τριών ψευδοαντιδράσεων και αφ' ετέρου επιβεβαίωσε την καταλληλότητα ως προς την καύση που είχε προσδιοριστεί με τη μέθοδο του δείκτη καύσης.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία υλοποιήθηκε με χρηματοδότηση από το RFCS στο πλαίσιο του Grant Agreement No 709493.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] BP Energy Outlook 2040. London: BP. <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/energy-outlook.html>.
- [2] BP Statistical Review of World Energy 2015. London: BP Statistical Review of World Energy. <http://www.bp.com/statisticalreview>.
- [3] S. Vasireddy, B. Morreale, A. Cugini, C. Song, J.J. Spivey. Energy Environ. Sci. 4 (2011) 311-345.
- [4] H. Shui, Z. Cai, C. Xu. Energies 3(2) (2010) 155-170.
- [5] Z. Liu, S. Shi, Y. Li. Eng. Sci., 65 (2010) 12-17.
- [6] P. Grammelis, P. Basinas, A. Malliopoulou, G.P. Sakellariopoulos. Fuel 88 (2009) 195-205.
- [7] C.Z. Song, J.H. Wen, Y.Y. Li, H. Dan, X.Y. Shi, S. Xin. Adv. Engin. Res. (AER) 105 (2017) 490-494.
- [8] W. Huo, Z. Zhou, X. Chen, Z. Dai, G. Bioresource Techn. 159 (2014) 143-149.