

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ



**ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ
ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
Οργάνωση και Διοίκηση Βιομηχανικών Συστημάτων
Ειδίκευση : Συστήματα Διαχείρισης Ενέργειας &
Προστασίας Περιβάλλοντος

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΔΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΟΥ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΖΥΜΩΣΙΜΩΝ ΠΡΟΣ ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗ ΣΑΚΧΑΡΩΝ**

ΑΡΧΟΝΤΟΠΟΥΛΟΣ ΚΟΜΝΗΝΟΣ
ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : Δ. ΣΙΔΗΡΑΣ

ΜΑΡΤΙΟΣ 2010

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του ΜΠΣ "Διαχείριση Συστημάτων Ενέργειας και Προστασίας Περιβάλλοντος" και ασχολείται με τη παραγωγή βιοαιθανόλης από ζυμώσιμα σάκχαρα που προέρχονται από την κατεργασία λιγνοκυτταρινούχου βιόμαζας.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω κάποιους ανθρώπους που συνεισέφεραν ουσιαστικά στην προσπάθειά μου. Πρώτα απ' όλα, τον καθηγητή κ. Φραγκίσκο Μπατζιά που με εμπιστεύθηκε και μου προσέφερε τη δυνατότητα ενασχόλησης στο Εργαστήριο Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών καθώς και τον επίκουρο καθηγητή κ. Δημήτριο Σιδηρά ο οποίος μου έδωσε τη δυνατότητα να ασχοληθώ με ένα θέμα ιδιαίτερου ενδιαφέροντος και γόνιμου προβληματισμού στον τομέα των εναλλακτικών μορφών ενέργειας και συγκεκριμένα των βιοκαυσίμων. Με τις πολύτιμες συμβουλές τους και πάνω απ' όλα με την υπομονή που έδειξαν, καταφέρα να ολοκληρώσω την παρούσα εργασία. Επίσης, δε θα μπορούσα να παραλείψω την κα. Χριστίνα Σιοντόρου για την αμέριστη συμπαράσταση κατά τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας. Τέλος, θεωρώ απαραίτητο να ευχαριστήσω κάποιους φίλους και συμφοιτητές, τον Βασίλειο Γκορίτσα και τον Ανδρέα Κάνταρο για τη συνεργασία μας κατά τη διάρκεια χρήσεως των μετρητικών διατάξεων και την μεγάλη κατανόηση τους τον τελευταίο ένα χρόνο.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ενέργεια αυτή τη στιγμή βρίσκεται στο επίκεντρο των συζητήσεων της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Τα τελευταία τριάντα χρόνια η Ευρωπαϊκή Ένωση πέρασε από τρεις ενεργειακές κρίσεις και πρόσφατα, με την ανεξέλεγκτη άνοδο των τιμών του πετρελαίου καθίσταται σαφές πως το ενεργειακό είναι μείζον ζήτημα και είναι επιτακτική πλέον η ανάγκη λήψης μέτρων. Έτσι λοιπόν, τον Οκτώβριο του 2005 οι Ευρωπαίοι αρχηγοί των κρατών μελών συμφώνησαν ότι πρέπει να υιοθετήσουν μία κοινή ενεργειακή πολιτική. Λίγους μήνες αργότερα, στις αρχές του 2006 δόθηκε η Πράσινη Βίβλος για την ενεργειακή ασφάλεια που πρακτικά αποτελεί ένα κείμενο ομπρέλα των ενεργειακών δράσεων της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Βασικοί στόχοι της είναι η ενεργειακή ασφάλεια, η μείωση της ενεργειακής ζήτησης, η διεθνής συνεργασία, η προώθηση νέων καθαρότερων τεχνολογιών και η μείωση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης από τα ορυκτά καύσιμα. Τα βιοκαύσιμα άπτονται του πρώτου και των δύο τελευταίων και για αυτό κατανοούμε πόσο σημαντικά είναι και πόσο καθοριστικός είναι ο ρόλος τους. Η παρούσα διπλωματική εργασία συνιστά μία εισαγωγή στα βιοκαύσιμα και πιο συγκεκριμένα στην αξιοποίηση λιγνοκυτταρινούχου βιόμαζας για την παραγωγή ζυμωσιμων σακχάρων τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αιθανόλης.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια εισαγωγή στα βιοκαύσιμα και πιο συγκεκριμένα στο βιοντήζελ και τη βιοαιθανόλη καθώς και στις πηγές προέλευσης αυτών ενώ παρατίθεται και το σχετικό νομοθετικό πλαίσιο που διέπει τη χρήση αυτών. Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στην περίπτωση της Βραζιλίας και στην παραγωγή βιοαιθανόλης από την πρώτη πετρελαϊκή κρίση τη δεκαετία του 70. και στο πρόγραμμα PROALCOOL για την εναλλακτική χρήση βιοαιθανόλης σε μαζική κλίμακα. Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς και οι μέθοδοι παραγωγής αυτών. Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι μηχανισμοί όξινης υδρόλυσης και τα κινητικά μοντέλα που τα περιγράφουν ενώ στο κεφάλαιο πέντε γίνεται περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας. Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων στα οποία χρησιμοποιήθηκαν πρώτες ύλες όπως πριονίδι ακατέργαστο και άχυρο παρατίθενται αναλυτικά στο κεφάλαιο έξι ενώ η εργασία κλείνει με τα συμπεράσματα και τις προτάσεις για μελλοντική έρευνα στο κεφάλαιο επτά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ-ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ

1.1 Ιστορικά στοιχεία .	7
1.2 Βιοαιθανόλη.	9
1.2.1 Παραγωγή βιοαιθανόλης.	11
1.2.2 Πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοαιθανόλης.	14
1.2.3 Κόστος παραγωγής βιοαιθανόλης.	14
1.2.4 Ιδιότητες βιοαιθανόλης ως καύσιμο.	15
1.3 Βιοντίζελ .	15
1.3.1 Παραγωγή βιοντίζελ.	19
1.3.2 Καλλιέργειες για την παραγωγή βιοντίζελ .	19
1.3.3 Κύριες καλλιέργειες παραγωγής βιοελαίων.	21
1.3.4 Λοιπές καλλιέργειες παραγωγής βιοελαίων.	22
1.3.5 Χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια .	26
1.3.6 Κόστος παραγωγής βιοντίζελ.	26
1.3.7 Ιδιότητες βιοντίζελ ως καύσιμο.	27
1.4 Ευρωπαϊκό νομοθετικό πλαίσιο για τα βιοκαύσιμα.	29
Βιβλιογραφία πρώτου κεφαλαίου	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΗΣ ΒΡΑΖΙΛΙΑΣ

2.1 Ιστορική αναδρομή.	29
2.2 Το πρόγραμμα Proalcool.	33
2.3 Τα μειονεκτήματα του προγράμματος Proalcool.	35
2.4 Τα κίνητρα του προγράμματος Proalcool.	36
2.5 Επίδραση στην ενεργειακή ισορροπία.	36
2.6.1 Αντίκτυπος στην εθνική οικονομία.	38
2.6.2 Χρήση της γης-Ωθηση στη γεωργία.	38
2.7 Επιδράσεις στο περιβάλλον.	39
2.8 Η βιοαιθανόλη στη Βραζιλία σήμερα.	42
2.9 Το βιοντίζελ στη Βραζιλία.	44
2.10 Η κατάσταση στην Ελλάδα .	46
2.11. Το θεσμικό πλαίσιο στην Ελλάδα .	47
2.12 Βιοαιθανόλη και περιβάλλον	47
2.13 Άλλα περιβαλλοντικά και κοινωνικά ζητήματα από την παραγωγή βιοκαυσίμων	48

Βιβλιογραφία δεύτερου κεφαλαίου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΓΕΝΙΑΣ

3.1 Εισαγωγή στα βιοκαύσιμα 2 ^{ης} γενιάς.	54
3.2 Δεύτερης γενιάς βιοντίζελ από βιομάζα .	57
3.3 Δεύτερης γενιάς βιοαιθανόλη από κυτταρίνη.	60
3.4 Στάδια Παραγωγής Βιοαιθανόλης.	62
3.4.1 Παραγωγή Βιοαιθανόλης από Σακχαρούχα Υλικά.	63
3.4.2 Τεχνολογία της Υδρόλυσης.	63
3.4.3 Κυτταρίνη.	64
3.4.4 Λιγνίνη .	69
3.4.5 Προκατεργασία λιγνοκυτταρινούχων υλικών .	70
3.4.6 Υδρόλυση κυτταρίνης και ημικυτταρίνης.	70
3.4.7 Δομή Κυτταρινούχων Προϊόντων.	71
3.4.8 Δομή Αμυλούχων Προϊόντων.	72
3.4.9 Διαχωρισμός & Ανάκτηση Αιθανόλης.	73
3.4.10 Συμβατικές Μέθοδοι Διαχωρισμού & Ανάκτησης Αιθανόλης.	73
3.4.11 Βιομηχανική παραγωγή αιθανόλης.	80
Βιβλιογραφία τρίτου κεφαλαίου	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 Γενικά για την όξινη υδρόλυση	75
4.2.1 Υδρόλυση κυτταρινούχων με πυκνό οξύ	77
4.2 Υδρόλυση κυτταρινούχων με αραιό οξύ	79
4.3 Μηχανισμοί όξινης υδρόλυσης	84
4.3.1 Όξινη αποικοδόμηση γλυκοζιτικού δεσμού.	89
4.3.2 Όξινη αποικοδόμηση σακχάρων.	94
4.3.3 Κινητικά μοντάλα όξινης υδρόλυσης.	95
Βιβλιογραφία τέταρτου κεφαλαίου	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

98

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1. Αποτελέσματα μετρήσεων	214
6.2. . Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα	247
6.3 Αποτελέσματα από κινητικό μοντέλο υδρόλυσης κυτταρινούχων υλικών	259

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	272
--------------------------------	-----

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΡΑΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ-ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ

1.1 Ιστορικά στοιχεία

Η χρήση υγρών βιοκαυσίμων στις μεταφορές δεν αποτελεί εγχείρημα των τελευταίων δεκαετιών. Η ιστορία των βιοελαίων ως καύσιμα κίνησης ξεκινά πριν από ένα αιώνα, όταν ο Δρ. Rudolf Diesel κατασκεύασε τον Αύγουστο του 1893 τον ομώνυμο κινητήρα, χρησιμοποιώντας ως καύσιμο για τη λειτουργία του το αραχιδέλαιο (φυστικέλαιο). Ο Δρ. Rudolf Diesel παρουσίασε την καινοτόμο μηχανή του στην παγκόσμια έκθεση του 1900 στο Παρίσι η οποία λειτούργησε με φυστικέλαιο, και είχε κάνει τη δήλωση: "η μηχανή diesel μπορεί να κινηθεί με τα φυτικά έλαια και θα μπορούσε να βοηθήσει αρκετά στην ανάπτυξη της γεωργίας των χωρών που την χρησιμοποιούν". Λίγα χρόνια αργότερα, το 1912, ο Δρ. Rudolf Diesel προφητικά δήλωσε: "Η χρήση φυτικών ελαίων σαν καύσιμα μηχανών φαίνεται ασήμαντη σήμερα. Όμως τέτοια έλαια μπορεί να γίνουν με την πάροδο του χρόνου τόσο σημαντικά όσο είναι σήμερα το πετρέλαιο και το κάρβουνο". Τελικά καθιερώθηκε το πετρέλαιο (diesel) αφού υπερείχε σε ποσοτική διαθεσιμότητα πρώτης ύλης αλλά και ως οικονομικότερη και ευκολότερη παραγωγή από αυτή των φυτικών ελαίων.

Ο Nikolaus August Otto εφηύρε τον κινητήρα Otto με σκοπό να λειτουργεί με χρήση αιθανόλης. Ο Henry Ford σχεδίασε το αυτοκίνητο Ford Model T να χρησιμοποιεί ως καύσιμο αποκλειστικά αιθανόλη.

Κατά την περίοδο του δεύτερου παγκοσμίου πολέμου «ο άξονας» αντιμετώπιζε έλλειψη υγρών καυσίμων (κυρίως πετρελαίου) για την πραγματοποίηση των μεγαλεπήβολων στόχων του, οπότε στράφηκε σε επιστημονικές έρευνες για την αντικατάσταση του πετρελαίου από φυτικά έλαια.

Η ανακάλυψη κοιτασμάτων πετρελαίου στην Αμερική μείωσε σημαντικά την τιμή του πετρελαίου στρέφοντας τις αυτοκινητοβιομηχανίες στη χρήση καυσίμων πετρελαϊκής προέλευσης στα οχήματά τους. Μέχρι το δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο τα βιοκαύσιμα χρησιμοποιούνταν ως εναλλακτικό καύσιμο του πετρελαίου στα οχήματα. Μετά το τέλος του πολέμου όμως το προερχόμενο από την Μέση Ανατολή φτηνό πετρέλαιο μείωσε κατακόρυφα τη ζήτηση για τα βιοκαύσιμα. Η πετρελαϊκή κρίση του 1973 και 1979 ανανέωσε το ενδιαφέρον για τα βιοκαύσιμα γεγονός που διήρκεσε μέχρι το 1996 όποτε η τιμή

του πετρελαίου μειώθηκε σημαντικά. Ο υπερδιπλασιασμός της τιμής του πετρελαίου στο διάστημα 1998-2006 καθώς και οι απαιτήσεις σε περιβαλλοντικά θέματα που πηγάζουν από το πρωτόκολλο του Κιότο οδήγησαν στην εδραίωση μιας πολλά υποσχόμενης βιομηχανίας παραγωγής βιοκαυσίμων σε παγκόσμια κλίμακα.

1.2 Βιοαιθανόλη

1.2.1 Παραγωγή βιοαιθανόλης

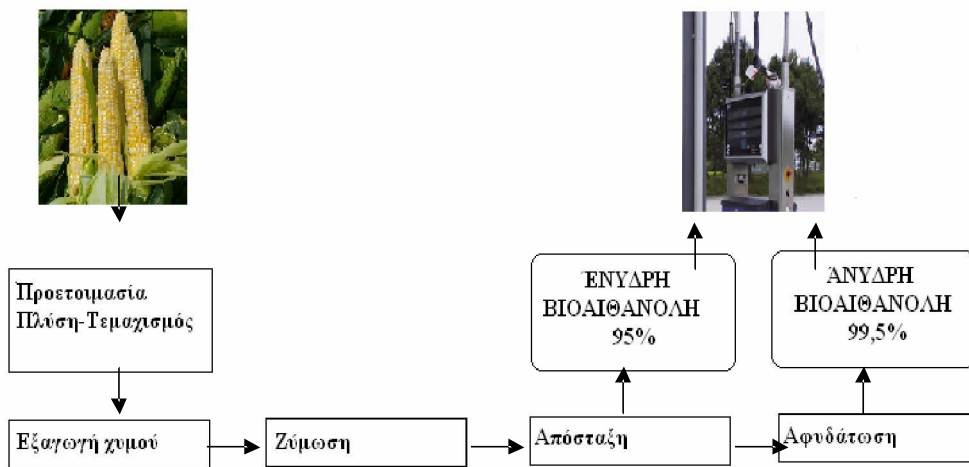
Η βιοαιθανόλη παρασκευάζεται με μετατροπή βιομάζας μέσω της διεργασίας της ζύμωσης και περιέχει 35% οξυγόνο. Η διεργασία παραγωγής αποτελείται από τη μετατροπή της βιομάζας σε σάκχαρα, τη ζύμωση των σακχάρων σε βιοαιθανόλη και τέλος τον καθαρισμό της. Η παραγωγή βιοαιθανόλης από άμυλο (δημητριακά, καλαμπόκι) ή σάκχαρα (ζαχαροκάλαμο, ζαχαρότευτλα, γλυκό σόργο) είναι απλή και γίνεται μέσω αλκοολικής ζύμωσης. Τα εργοστάσια παραγωγής βιοαιθανόλης είναι ουσιαστικά τεράστια αποστακτήρια.

Στην περίπτωση που πρώτη ύλη είναι το ζαχαροκάλαμο ή το γλυκό σόργο, τα στελέχη τους (καλάμια) θρυμματίζονται και στο αλεσμένο προϊόν γίνεται αποχύμωση (μηχανικά με πίεση) και με την προσθήκη ζεστού νερού γίνεται εκχύλιση και συλλογή του υδατικού σακχαρούχου διαλύματος.

Σε αντίθεση με το ζαχαροκάλαμο και το σόργο που λαμβάνεται απευθείας ο σακχαρούχος χυμός των βλαστών, στα σιτηρά (σιτάρι, κριθάρι, καλαμπόκι) απαιτείται προσθήκη ακριβών ενζύμων (αμυλάσες) για τη διάσπαση (υδρόλυση) του αμύλου σε σάκχαρα. Το άμυλο αποτελείται από μακριές αλυσίδες μορίων γλυκόζης, γεγονός που το καθιστά κατάλληλο ώστε να υποστεί ζύμωση και να παραχθεί βιοαιθανόλη. Κατά την διαδικασία παραγωγής βιοαιθανόλης απαιτείται υδρόλυση του αμύλου ώστε να διασπαστεί σε σάκχαρα ικανά να υποστούν ζύμωση. Η διεργασία αυτή ονομάζεται σακχαροποίηση και επιβαρύνει το κόστος παραγωγής.

Η ζύμωση του σακχαρούχου διαλύματος γίνεται σταδιακά σε τεράστιες δεξαμενές (ζυμωτήρες) με την προσθήκη κατάλληλων σακχαρομυκήτων, συνήθως στελέχη του *Saccharomyces cerevisiae*. Στο τελικό προϊόν της ζύμωσης γίνεται καθαρισμός με φυγοκέντριση ή διήθηση και το υγρό οδηγείται στην τελική δεξαμενή όπου γίνεται διαχωρισμός και ανάκτηση της καθαρής βιοαιθανόλης. Με τη ζύμωση παράγεται βιοαιθανόλη που περιέχει σημαντική ποσότητα νερού. Ακολουθεί απόσταξη της βιοαιθανόλης, που απομακρύνει το μεγαλύτερο μέρος του νερού παράγοντας ένα μίγμα με 95% βιοαιθανόλη και 5% νερό. Αυτό το μίγμα ονομάζεται ένυδρη βιοαιθανόλη. Αν το νερό που έχει απομείνει (5%) απομακρυνθεί τότε προκύπτει η άνυδρη

βιοαιθανόλη που είναι κατάλληλη για να αναμιχθεί με βενζίνη. Η διαδικασία παραλαβής της βιοαιθανόλης είναι το τελευταίο στάδιο παραγωγής και περιλαμβάνει απόσταξη και αφυδάτωση με θέρμανση. Το τελευταίο αυτό στάδιο είναι από τα πλέον ενεργοβόρα άρα και πιο δαπανηρά στάδια της παραγωγικής διαδικασίας και αποτελεί κρίσιμο παράγοντα της βιομηχανικής παραγωγής βιοαιθανόλης



Πίνακας 1 :Διάγραμμα ροής της παραγωγής βιοαιθανόλης

1.2.2 Πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοαιθανόλης

Για την παραγωγή της βιοαιθανόλης χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη το ζαχαροκάλαμο στη Βραζιλία, ο αραβόσιτος στις ΗΠΑ, δημητριακά (σιτάρι, κριθάρι κ.α.) και ζαχαρότευτλα στην ΕΕ. Επίσης το γλυκό σόργο είναι μια νέα και πολλά υποσχόμενη καλλιέργεια για παραγωγή βιοαιθανόλης και παραγώγων της μέσω ζύμωσης των σακχάρων που περιέχονται στο φυτικό χυμό του. Αυτό αποκτά ιδιαίτερη αξία για περιοχές μη τροπικές όπου το ζαχαροκάλαμο δεν ευδοκιμεί, όπως είναι η Ευρώπη. Σύμφωνα με έρευνα του 2003, 61% της παγκόσμιας παραγωγής βιοαιθανόλης είναι από το ζαχαρότευτλο, το ζαχαροκάλαμο και τη μελάσα.

Ζαχαροκάλαμο: Το ζαχαροκάλαμο ανήκει στην τάξη Λεπυρανθή και στην οικογένεια αρωστώδη. Πρωτοεμφανίστηκε και καλλιεργήθηκε στα νησιά του Νότιου Ειρηνικού και από

πολλούς θεωρείται ότι πατρίδα του είναι η νήσος Νέα Γουινέα. Το φυτό αναπτύσσεται κατά συστάδες και παράγει έναν αριθμό καλαμιών που το ύψος τους είναι από 2 έως 7 μέτρα. Η καλλιέργεια του ζαχαροκάλαμου γίνεται για την εξαγωγή της ζάχαρης. Τα υπολείμματα της καλλιέργειας και της επεξεργασίας του ζαχαροκάλαμου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοαιθανόλης.

Αραβόσιτος : Ο αραβόσιτος (*Zea mays*) είναι σιτηρό της οικογένειας των αγραστωδών και κατάγεται από την Αμερικάνικη ήπειρο. Τα τελευταία δεκαπέντε χρόνια, ο αραβόσιτος χρησιμοποιείται και ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαιθανόλης, με κυριότερη παραγωγό χώρα τις Η.Π.Α. Οι αποδόσεις σε σπόρο (% του συνολικού βάρους του υπέργειου τμήματος του φυτού-δείκτης συγκομιδής) κυμαίνονται 35-50%. Από ένα στρέμμα αραβόσιτο παράγονται 240-360 λίτρα βιοαιθανόλης.

Ζαχαρότευτλα: Τα ζαχαρότευτλα (*Beta vulgaris*) είναι ένας διετής τύπος τεύτλου, το οποίο καλλιεργείται εμπορικά λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των ριζών του σε σάκχαρα. Οι ρίζες των τεύτλων περιέχουν μέχρι 20% σάκχαρα, καθιστώντας το τη δεύτερη πιο σημαντική πηγή σακχάρων μετά από το ζαχαροκάλαμο. Τα τελευταία χρόνια, τα ζαχαρότευτλα χρησιμοποιούνται και σαν πρώτη ύλη για παραγωγή βιοαιθανόλης. Η Γαλλία είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός βιοαιθανόλης από ζαχαρότευτλα στον κόσμο. Όσον αφορά τις ενεργειακές εκτιμήσεις, από ένα στρέμμα ζαχαρότευτλα παράγονται 550-700 λίτρα βιοαιθανόλης.

Γλυκός σόργος : Το γλυκό σόργο (*Sorghum bicolor* L.Moench) είναι ένα μονοετές φυτό, με μεγάλη φωτοσυνθετική ικανότητα, υψηλές αποδόσεις σε βιομάζα, υψηλό ποσοστό σε διαλυτά σάκχαρα και κυτταρίνες και σχετικά χαμηλές απαιτήσεις σε άρδευση και λίπανση. Η αναλογία σε σάκχαρα, ποικίλει από 9-13,2% επί του χλωρού βάρους των στελεχών, οι δε αποδόσεις με βάση την παραγωγή φτάνουν τους 1,2 τόνους ανά στρέμμα. Σύμφωνα με πειραματικά δεδομένα, που βασίζονται στο χλωρό βάρος των στελεχών και στην περιεκτικότητά τους σε σάκχαρα, μπορεί να εξασφαλιστεί, θεωρητικά, παραγωγή 700-900 λίτρα βιοαιθανόλης ανά στρέμμα.

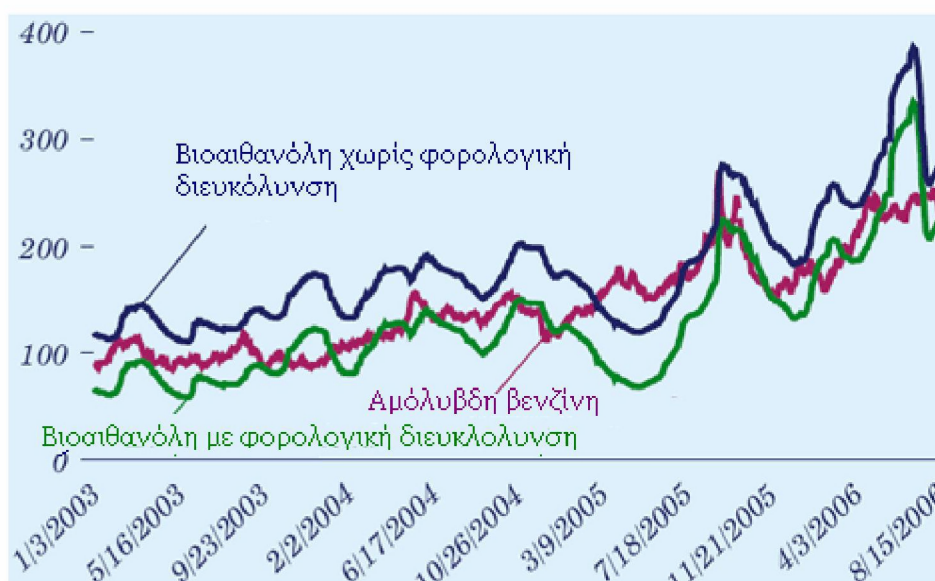
Σιτάρι-Κριθάρι : Το σιτάρι και το κριθάρι είναι ετήσια φυτά, τα οποία ανήκουν στην οικογένεια των δημητριακών. Το σιτάρι θεωρείται παγκοσμίως ως το σημαντικότερο φυτό μεταξύ των άλλων δημητριακών. Το κριθάρι χρησιμοποιείται κυρίως ως ζωοτροφή και στην παραγωγή αλκοολούχων ποτών. Τα τελευταία χρόνια υπάρχει έντονη δραστηριότητα στη χρήση σιταριού και κριθαριού ως πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Ο δείκτης συγκομιδής και των δύο τύπων κυμαίνεται από 30-56%. Από ένα στρέμμα σιτάρι παράγεται κατά μέσο όρο 150-800 κιλά σπόρος με αντίστοιχη παραγωγή 45-240 λίτρα βιοαιθανόλη.

1.2.3 Κόστος παραγωγής βιοαιθανόλης

Το κόστος των πρώτων υλών είναι ένας σημαντικός παράγοντας στο κόστος παραγωγής των βιοκαυσίμων. Στη Βραζιλία, οι πρώτες ύλες καλύπτουν τα δύο τρίτα του συνολικού κόστους της παραγωγής βιοαιθανόλης. Τόσο οι σακχαρούχες, όσο και οι αμυλούχες ύλες αποτελούν βασικά συστατικά της ανθρώπινης διατροφής και για το λόγο αυτό είναι πιο ακριβές από μία τρίτη εναλλακτική, αυτή των κυτταρινικών ουσιών. Τα κυτταρινικά υλικά, όπως είναι το ξύλο και τα ινώδη φυτά, αποτελούν μία σαφέστατα φθηνότερη επιλογή πρώτης ύλης, όντας σε αφθονία και μη συμμετέχοντας στην ανθρώπινη διατροφική αλυσίδα. Βέβαια, η διαθέσιμη τεχνολογία διάσπασης αυτών των κυτταρινικών υλικών σε σάκχαρα εξακολουθεί να είναι ακριβή. Επίσης, η καλλιέργεια και μεταφορά των κυτταρινικών πρώτων υλών στα αντίστοιχα εργοστάσια βιοαιθανόλης αυξάνει σημαντικά το κόστος.

Πέρα από τα παραπάνω, μία σημαντική παρατήρηση που πρέπει να γίνει όσον αφορά τη σύγκριση του κόστους βενζίνης και βιοαιθανόλης, είναι ότι η βιοαιθανόλη έχει 67% του ενεργειακού περιεχομένου (θερμογόνος δύναμης, κατ' όγκο) της βενζίνης. Οπότε, η βιοαιθανόλη είναι οικονομικά συμφέρουσα προς τους καταναλωτές, όταν η τιμή πώλησης της είναι αρκετά χαμηλότερη από αυτή της βενζίνης. Σύμφωνα με το E.I.A (Energy Information Association) το κόστος παραγωγής της βιοαιθανόλης από καλαμπόκι στις ΗΠΑ, τον Ιούλιο του 2007, ήταν 1,25 \$/γαλόνι.

Πίνακας 2 Τιμές βιοαιθανόλης και βενζίνης στις ηνωμένες Πολιτείες (cent/γαλόνι)



(Πηγή: Energy Information Association, official energy statistics from the U.S government)

Σύμφωνα με το σύλλογο UNICA (Brazilian Sugarcane Industry Association), η Βραζιλία παράγει ακόμη φθηνότερη βιοαιθανόλη, με μέσο κόστος παραγωγής 0,75 \$/γαλόνι (2007). Η Βραζιλία είναι η μοναδική χώρα παγκοσμίως όπου πλέον η βιοαιθανόλη που παράγεται από ζαχαροκάλαμο είναι ήδη ανταγωνιστική έναντι των ορυκτών υγρών καυσίμων.

Για την ΕΕ, όπου η βιομηχανία βιοαιθανόλης είναι λιγότερο αναπτυγμένη, η παραγόμενη βιοαιθανόλη γίνεται ανταγωνιστική της βενζίνης για τιμές πετρελαίου 90 € ανά βαρέλι, ενώ υπολογίζεται ότι η έρευνα και η τεχνολογική ανάπτυξη στον τομέα των βιοκαυσίμων θα επιφέρει μείωση κόστους κατά 30% μετά το έτος 2010. Οι κύριες παραγωγοί βιοαιθανόλης είναι η Ισπανία και η Σουηδία, με τον Ισπανικό όμιλο Abengoa να ηγείται στην Ευρώπη.

1.2.4 Ιδιότητες βιοαιθανόλης ως καύσιμο

Η βιοαιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μίγμα 5% με βενζίνη σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο ποιότητας EN 228. Η χρήση τέτοιου μίγματος δεν απαιτεί μετατροπή του κινητήρα. Κάποιοι κατασκευαστές οχημάτων προδιαγράφουν ως μέγιστη περιεκτικότητα βιοαιθανόλης σε μίγμα με βενζίνη το 5% κατ' όγκο, ενώ άλλοι προδιαγράφουν σαν μέγιστο ποσοστό το 10%. Αν αυτό το όριο ξεπεραστεί τότε δεν ισχύουν οι εγγυήσεις του οχήματος.

Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί 100% βιοαιθανόλη σε τροποποιημένους κινητήρες με ηλεκτρική ανάφλεξη παρ' όλο που για την αντιμετώπιση του προβλήματος της εκκίνησης σε χαμηλές θερμοκρασίες απαιτείται η χρήση ενός μικρού ποσοστού πτητικού καυσίμου συνήθως βενζίνης.

Μίγμα 5% βιοαιθανόλης με βενζίνη κατ' όγκο σημαίνει 3,4% κατά αναλογία ενέργειας, εφόσον το ενεργειακό περιεχόμενο της βιοαιθανόλης είναι περίπου τα δύο τρίτα αυτού της βενζίνης. Η χρήση οχημάτων πολλαπλών καυσίμων (flexible fuelled vehicles, FFVs), που είναι ειδικά σχεδιασμένα για τη χρήση βιοαιθανόλης σε διάφορες συγκεντρώσεις, είναι μια εναλλακτική προσέγγιση. Η Ford διαθέτει ένα μοντέλο FFV Focus βιοαιθανόλης στη Σουηδία. Η Saab και η Volvo σχεδιάζουν να κυκλοφορήσουν FFVs βιοαιθανόλης, που θα μπορούν να λειτουργούν με μίγμα 85% βιοαιθανόλης και 15% βενζίνη.

Η βιοαιθανόλη όταν αναμιγνύεται με βενζίνη αυξάνει σημαντικά τον αριθμό οκτανίου των καυσίμων. Μερικές χώρες χρησιμοποιούν τη βιοαιθανόλη ως ένα ενισχυτή του αριθμού οκτανίου με σκοπό τη σταδιακή αντικατάσταση του μόλυβδου στη βενζίνη. Η βιοαιθανόλη μεταφέρεται από έναν αποκλειστικό αγωγό επειδή οποιοδήποτε ίχνος νερού στον αγωγό θα

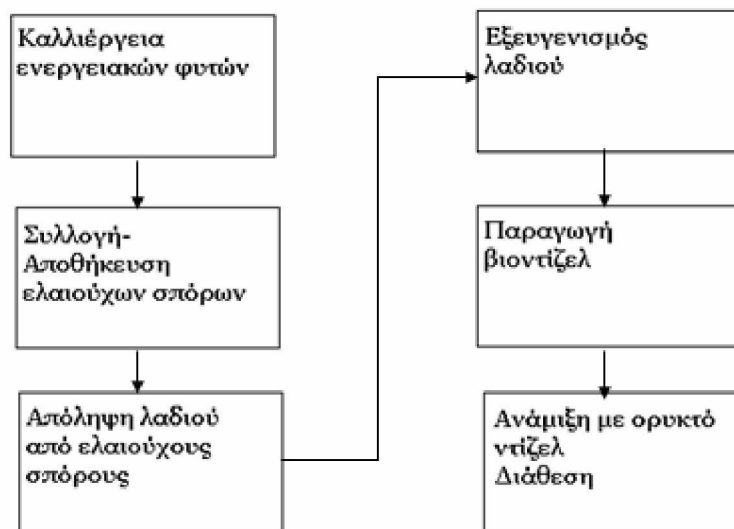
μολύνει τη βιοαιθανόλη, με αποτέλεσμα να πρέπει να ακολουθηθεί μία ακριβή διαδικασία διαχωρισμού του νερού από τη βιοαιθανόλη. Η ανάγκη αποφυγής της μόλυνσης της με το νερό είναι και ένας από τους λόγους που αναμιγνύεται με βενζίνη στα τερματικά και αναμιγνύεται πριν από τη φόρτωση σε φορτηγά που πηγαίνουν να γεμίσουν τα πρατήρια καυσίμων. Αυτό καθιστά τη μεγάλης απόστασης μεταφορά της βιοαιθανόλης πολύ ακριβή, καθώς οι αγωγοί μεταφοράς δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν, επομένως μεταφέρεται με φορτηγά. Δεν υπάρχει αγωγός μεταφοράς της βιοαιθανόλης στις Ηνωμένες Πολιτείες. Στη Βραζιλία, τρεις αγωγοί χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά της βιοαιθανόλης.

1.3 Βιοντίζελ

1.3.1 Παραγωγή βιοντίζελ

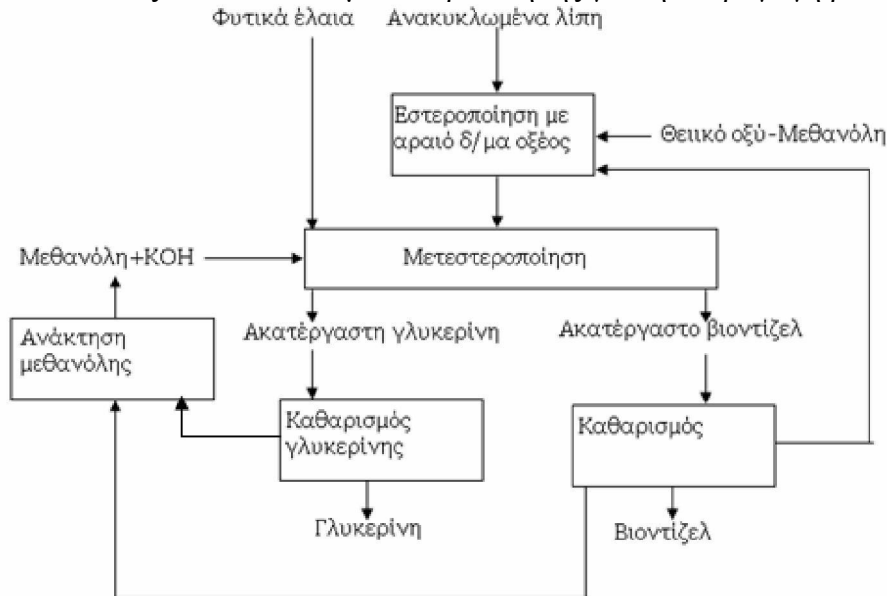
Το βιοντίζελ είναι μεθυλεστέρας που παράγεται με μετεστεροποίηση των φυτικών ελαίων και παραγωγή εστέρων των τριγλυκεριδίων. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ακόμη φθηνότερου βιοντίζελ, εκτός από ελαιούχοι σπόροι, και μεταχειρισμένα φυτικά έλαια (τηγανέλαια) ή και ζωικά λίπη (όπως απόβλητα σφαγείων). Η εξαγωγή του ελαίου από τους σπόρους γίνεται μηχανικά ή χημικά. Το βιοντίζελ έχει θερμογόνο δύναμη 15% μικρότερη από αυτή του πετρελαίου. Ένα γενικό σχήμα της παραγωγικής αλυσίδας βιοντίζελ δίνεται στο σχήμα .

Πίνακας 3: Διαγραμματική απεικόνιση παραγωγής βιοντίζελ



Το πιο διαδεδομένο βιοντίζελ στην Ευρώπη παράγεται από κραμβέλαιο και ονομάζεται RME (Rapeseed Methyl Ester) ντίζελ, ενώ στις Η.Π.Α. κυριαρχεί το βιοντίζελ που παράγεται από σογιέλαιο. Γενικά η ονομασία που χρησιμοποιείται για το βιοντίζελ ανεξάρτητα από την πηγή προέλευσης του είναι FAME (Fatty Acid Methyl Ester).

Πίνακας 4: Διαδικασία μετεστεροποίησης για την παραγωγή βιοντίζελ



Ενώ η μηχανή ντίζελ σχεδιάστηκε αρχικά να λειτουργεί με φυτικά έλαια, αναπτύχθηκε και τροποποιήθηκε ώστε να είναι απολύτως συμβατή και αποδοτική χρησιμοποιώντας ως καύσιμο ντίζελ. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα η χρήση καθαρών φυτικών ελαίων στις υπάρχουσες μηχανές ντίζελ να είναι αδύνατη. Οπότε θα έπρεπε είτε να γίνουν αλλαγές στις μηχανές ντίζελ είτε να γίνουν αλλαγές στο καύσιμο (φυτικό έλαιο). Με δεδομένο ότι το βιοντίζελ θα μπορούσε να αντικαταστήσει όχι περισσότερο από 10% της παραγωγής του ντίζελ, οι ερευνητές αποφάσισαν να τροποποιήσουν τα φυτικά έλαια ώστε να είναι συμβατά με τις υπάρχουσες μηχανές ντίζελ.

Η διεργασία μετατροπής που επιλέχθηκε ήταν η μετεστεροποίηση, δηλαδή ο μετασχηματισμός ενός εστέρα σε άλλο. Για να καταλάβουμε την χρησιμότητα της μετεστεροποίησης ας εξετάσουμε κάποιες ιδιότητες των φυτικών ελαίων ως καυσίμου. Ένα πρόβλημα που παρουσιάζει το φυτικό έλαιο ως καύσιμο σε σύγκριση με το ντίζελ είναι ότι είναι πολύ πιο παχύρευστο. Αυτό οφείλεται στην ουσία γλυκερίνη που αποτελεί βασικό συστατικό στην χημική δομή του φυτικού ελαίου. Για

την ακρίβεια κάθε μόριο φυτικού ελαίου αποτελείται από τρεις αλυσίδες λιπαρών οξέων ενωμένες με ένα μόριο γλυκερίνης. Μάλιστα το ποσοστό της γλυκερίνης σε ένα μόριο φυτικού ελαίου είναι γύρω στο 20% ανάλογα με το φυτό από το οποίο προέρχεται. Τώρα μπορούμε να προχωρήσουμε στην ανάλυση της διεργασίας της μετεστεροποίησης. Η μετεστεροποίηση περιλαμβάνει την διάσπαση κάθε μορίου φυτικού ελαίου σε τρεις αλυσίδες λιπαρών οξέων και ένα χωριστό

μόριο γλυκερίνης. Κατά την διάρκεια της διεργασίας, προστίθεται αλκοόλη και κάθε αλυσίδα λιπαρών οξέων ενώνεται με ένα μόριο αλκοόλης δημιουργώντας τρεις μονο-αλκυλεστέρες. Αυτές οι αλυσίδες αλκυλεστέρων είναι ουσιαστικά ότι ονομάζεται βιοντίζελ. Η αλκοόλη που χρησιμοποιείται είναι είτε μεθανόλη είτε αιθανόλη. Αν και προέρχεται από ορυκτά καύσιμα και είναι πιο επικίνδυνη χημική ουσία, η μεθανόλη προτιμάται από την αιθανόλη λόγω του χαμηλότερου κόστους της και του γεγονότος ότι παράγει πιο προβλέψιμη αντίδραση. Για αυτό τον λόγο ταυτίζουμε το βιοντίζελ με μεθυλεστέρες αντί για αλκυλεστέρες για την δημιουργία των οποίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιαδήποτε αλκοόλη. Στην όλη διεργασία απαραίτητη είναι η χρήση καταλύτη που θα ξεκινήσει την αντίδραση μεταξύ του φυτικού ελαίου και της αλκοόλης. Οι δυο κυριότεροι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) και το υδροξείδιο του καλίου (KOH). Το υδροξείδιο του νατρίου, γνωστό ως καυστική σόδα, είναι το πιο δημοφιλές εξαιτίας της χαμηλότερης τιμής του. Στο τέλος της διαδικασίας το βιοντίζελ υπόκειται σε καθαρισμό ώστε να απομακρυνθούν ίχνη αλκοόλης, καταλύτη και γλυκερίνης. Στην περίπτωση που ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ χρησιμοποιηθούν μαγειρεμένα φυτικά έλαια δημιουργούνται κάποια προβλήματα από την περιεκτικότητα τους σε ελεύθερα λιπαρά οξέα που αντιμετωπίζονται με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας καταλύτη. Σίγουρα υπάρχουν λίγες τεχνικές διαφοροποιήσεις στην όλη διεργασία για μεγάλης κλίμακας βιομηχανική λειτουργία, αλλά η γενική διαδικασία μετεστεροποίησης είναι η ίδια.

Αξίζει να αναφερθεί ότι το βιοντίζελ είναι πολύ εύκολο να παρασκευαστεί και σε επίπεδο ατομικό, δηλαδή ως οικιακό βιοντίζελ. Είναι διαθέσιμος στην αγορά φθηνός εξοπλισμός παραγωγής βιοντίζελ (αξίας 1500 ευρώ περίπου) ώστε να είναι δυνατή η παραγωγή σε επίπεδο φάρμας. Έτσι μπορεί ο κάθε γεωργός που καλλιεργεί ενεργειακά φυτά (πχ ελαιοκράμβη, ηλιάνθο) να παρασκευάζει το δικό του καύσιμο για την κίνηση των γεωργικών μηχανημάτων και οχημάτων, μία πρακτική που χρησιμοποιείται κατά κόρον από τους Αμερικάνους αγρότες.

1.3.2 Καλλιέργειες για την παραγωγή βιοντίζελ

Σήμερα το βιοντίζελ πρώτης γενιάς παράγεται κυρίως από ελαιούχους σπόρους καλλιερειών

όπως η ελαιοκράμβη, η σόγια και ο ηλίανθος, από δένδρα όπως ο φοίνικας και η καρύδα, αλλά μπορεί να παραχθεί και από θάμνους όπως η jatropa. Τα παραγόμενα φυτικά λάδια μετατρέπονται με κατάλληλη επεξεργασία σε βιοντίζελ. Ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα της διαδικασίας της μετεστεροποίησης είναι ότι χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη έλαια με διάφορες

πηγές προέλευσης, παράγεται βιοντίζελ με ελάχιστες διαφορές όσον αφορά τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά ως καύσιμο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοντίζελ διάφορα παρθένα φυτικά έλαια, χρησιμοποιημένα τηγανητά λάδια, ζωικά λίπη ακόμα και μίγματα των παραπάνω.

Υπάρχουν εκατοντάδες φυτά που παράγουν έλαια ικανά να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ. Σημαντικά κριτήρια για την επιλογή των καταλληλότερων φυτών για αυτή την χρήση είναι η μέση απόδοση τους σε λίτρα ελαίου καθώς και αν είναι ανταγωνιστική η χρήση τους αυτή σε σχέση με άλλες χρήσεις που μπορούν να έχουν. Παρακάτω αναφέρονται τα πιο δημοφιλή φυτά που χρησιμοποιούνται στην παγκόσμια βιομηχανία βιοκαυσίμων.

Πίνακας 5 :Φυτά από τα οποία παράγονται βιοκαύσιμα με τις αποδόσεις τους

	%		
	Τυπική	Ελάχιστη	Μέγιστη
Αραχίδα	47,5	36,1	44,4
Σόγια	17,5	16	19,4
Ελαιοκράμβη	39	40	43
Ηλίανθος	42	36,2	43,9
Βαμβάκι	-	13	18
Αποξηραμένη καρύδα	63,5	-	-
Σπόροι φοίνικα	46	-	-
Λινάρι	37	29,7	38,5
Ρετινολαδιά	47	45	46
Καλαμπόκι	48	35	-
Αγριαγκινάρα	-	15	25
Σπόρος καπνόφυτων	-	38	40
Τοματόσπορος	30	-	-
Jatropa	-	-	40

1.3.3 Κύριες καλλιέργειες παραγωγής βιοελαίων

Ελαιοκράμβη : Η ελαιοκράμβη (Oilseed rape, rapeseed) είναι ετήσιο φυτό, πολλαπλασιάζεται με σπόρο και καλλιεργείται κυρίως ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ελαίου και σε μικρότερη έκταση για τα φύλλα της (για ανθρώπινη κατανάλωση, ζωοτροφή και λίπανση). Η ελαιοκράμβη καλλιεργείται στις περισσότερες χώρες της Ευρώπης, στον Καναδά, στην Ρωσία και γενικά σε χώρες με εύκρατο κλίμα. Θεωρείται παγκοσμίως ως τρίτο σημαντικότερο ελαιοπαραγωγό φυτό, μετά τη σόγια και το φοινικέλαιο. Ο σπόρος της έχει κατά μέσο όρο μεγάλη περιεκτικότητα σε λάδι (30-50%) και η πίτα της είναι πλούσια σε πρωτεΐνη (10-45%) και για αυτό χρησιμοποιείται στην κτηνοτροφία. Παράγει 119 λίτρα έλαιο ανά στρέμμα, απόδοση που θεωρείται πολύ υψηλή για καλλιεργήσιμο καρπό. Η ελαιοκράμβη ως πρώτη ύλη αναπαριστά το 84% της παγκόσμιας παραγωγής βιοντίζελ και είναι απόλυτα κυρίαρχη στον ευρωπαϊκό χώρο.

Σόγια : Η σόγια (Soybean) παράγοντας 44,6 λίτρα ελαίου ανά στρέμμα δεν συμπεριλαμβάνεται στα πιο αποδοτικά φυτά για την παραγωγή ελαίων. Ένα ακόμη μειονέκτημα της, ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ, είναι οι πολλές και σημαντικές εναλλακτικές της χρήσεις. Παρ' όλα αυτά αποτελεί την κύρια πρώτη ύλη για βιοντίζελ στις Η.Π.Α. λόγω της τεράστιας παραγωγής της στη συγκεκριμένη χώρα.

Ηλιάνθος: Ο ηλιάνθος (*Helianthus annuus*) είναι μονοετής καλλιέργεια, κατάγεται από την Κ. και Ν. Αμερική και μεταφέρθηκε στην Ευρώπη από Ισπανούς εξερευνητές. Η καλλιέργεια του ηλιάνθου έγινε δημοφιλής το 18ο αιώνα. Ο σπόρος του ηλιάνθου περιέχει 30%-45% έλαιο. Η Ρωσία παράγει τις μεγαλύτερες ποσότητες ηλιόσπορου και ακολουθείται από την Ανατολική Ευρώπη, την Αργεντινή και την ΕΕ. Οι χώρες που εξάγουν τις μεγαλύτερες ποσότητες ηλιέλαιου είναι η Αργεντινή, οι Η.Π.Α. και η Ανατολική Ευρώπη. Η ΕΕ παράγει 2,7 εκατ. τόνους ηλιόσπορου/έτος και εισάγει 1,6 εκατ. τόνους. Η Ιταλία που είναι η τρίτη μεγαλύτερη παραγωγός βιοντίζελ στην Ευρώπη, χρησιμοποιεί σαν πρώτη ύλη κυρίως ηλιάνθο, με το 10% της παραγωγής βιοντίζελ της Ε.Ε. να προέρχεται από το συγκεκριμένο φυτό.

1.3.4 Λοιπές καλλιέργειες παραγωγής βιοελαίων

Αγριαγκινάρα : Η αγριαγκινάρα (*Cynara cardunculus L.*) είναι το κοινό γαϊδουράγκαθο. Είναι πολυετές φυτό της Μεσογειακής ζώνης και ήταν γνωστή στους αρχαίους Αιγυπτίους, Έλληνες και Ρωμαίους. Σήμερα αυτοφύεται σε πολλά μέρη

του κόσμου αλλά τα τελευταία 15 χρόνια μελετάται συστηματικά από τους επιστήμονες και φαίνεται ότι είναι ένα πολλά υποσχόμενο ενεργειακό φυτό για τις χώρες της Μεσογείου για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας από τη βιομάζα του. Εκτός από τη βιομάζα που είναι το κύριο προϊόν της καλλιέργειας, ο σπόρος της αγριαγκινάρας περιέχει μέχρι 25% λάδι που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή βιοντίζελ. Η καλλιέργεια παράγει 100-200 κιλά σπόρου ανά στρέμμα που μεταφράζεται σε μέγιστη παραγωγή 50 λίτρων βιοκαυσίμου ανά στρέμμα.

Σουσαμιά : Η σουσαμιά (*Sesamum indicum*), είναι μονοετές φυτό και ο σπόρος του περιέχει μέχρι 50% έλαιο (ανάλογα με την ποικιλία). Το φυτό καλλιεργούνταν από τους Πέρσες από το 4000 π.Χ. Σήμερα καλλιεργείται σε τροπικές και υπό-τροπικές περιοχές, κυρίως στην Ινδία, την Κίνα, το Σουδάν, τη Νιγηρία το Μεξικό και τη Γουατεμάλα. Οι αποδόσεις κυμαίνονται μεταξύ 150-200 κιλών ανά στρέμμα.

Λινάρι : Το λινάρι (*Linus usitatissimum*) είναι μονοετής καλλιέργεια και κατάγεται από τη Μεσόγειο. Καλλιεργείται κυρίως σε Ευρώπη, Καναδά, Αργεντινή και ΗΠΑ, για την ίνα και το σπόρο του. Στην Ελλάδα αν και είχε πρωτοκαλλιεργηθεί λινάρι τον 5ο αιώνα π.χ., σήμερα δεν καλλιεργείται. Οι μέσες αποδόσεις είναι περίπου 100-400 κιλά σπόρος στο στρέμμα (ΗΠΑ) και ο σπόρος του περιέχει 34-37% έλαιο. Η απόδοσή του σε βιομάζα είναι 0,5-0,7 τόνοι το στρέμμα.

Ρετινολαδιά : Η ρετινολαδιά (*Ricinus communis*) είναι φυτό πολυετές, αλλά καλλιεργείται ως ετήσιο φυτό επειδή είναι πολύ ευαίσθητο στον παγετό. Στα τροπικά κλίματα μπορεί να φθάσει ως και 12 μέτρα ύψος. Οι σπόροι, οι βλαστοί και τα φύλλα είναι δηλητηριώδη. Καλλιεργείται από αρχαιοτάτων χρόνων στην Ινδία για τους σπόρους του, που περιέχουν 50-55% λάδι. Οι μέσες αποδόσεις είναι περίπου 90-270 κιλά σπόρος στο στρέμμα. Η παγκόσμια παραγωγή σε ρετινολάδο ή κικινέλαιο φθάνει το ένα εκατομμύριο τόνους. Οι χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή είναι η Ινδία, η Κίνα, η Βραζιλία και οι χώρες της πρώην Σοβ. Ένωσης.

Αραχίδα : Η αραχίδα (*Arachis hypogaea*) δηλαδή η γνωστή φιστικιά, είναι μονοετής καλλιέργεια και κατάγεται από τη Βραζιλία. Οι Ίνκας καλλιεργούσαν το φυτό από το 3000 π.Χ. Στην Ευρώπη ήρθε από τους πρώτους Ισπανούς και Πορτογάλους εξερευνητές και στη συνέχεια διαδόθηκε στις υπόλοιπες χώρες. Σε πολλές χώρες, όπως η Κίνα, η Ινδία, η Δ. Αφρική, η Ιαπωνία, η Κορέα και οι Η.Π.Α. είναι ένα από τα κυριότερα ελαιούχα φυτά μεγάλης

καλλιέργειας. Οι καρποί της αραχίδας περιέχουν 48-58% λάδι και η απόδοση της καλλιέργειας σε βιοκαύσιμο ξεπερνά τα 100 λίτρα ανά στρέμμα. Όπως προαναφέρθηκε, ο Rudolf Diesel χρησιμοποίησε το αραχιδέλαιο (φυστικέλαιο) ως καύσιμο για τη λειτουργία του ομώνυμου κινητήρα του.

Ελαιοδοτικά δένδρα και θάμνοι : Εκτός βέβαια από τα ελαιούχα φυτά ευρείας καλλιέργειας, για παραγωγή βιοντίζελ χρησιμοποιούνται και τροπικά φυτά όπως ο φοίνικας, η καρύδα και η *jatropha*.

Φοίνικας : Ο φοίνικας βρίσκεται στην κορυφή των ελαιο-παραγωγικών φυτών με απόδοση 595 λίτρα ανά στρέμμα. Χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή σαπουνιών, κεριών, μαργαρίνης και μαγειρικών ελαίων. Το βιοντίζελ που παράγεται από φοινικέλαιο παρουσιάζει σημαντικά προβλήματα όσον αφορά την συμπεριφορά του σε χαμηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να αποφεύγεται σε χώρες με ψυχρό κλίμα. Το φοινικέλαιο αποτελεί την κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ στη Μαλαισία.

Καρύδα : Σχετικά με την παραγωγή λαδιού από την καρύδα (*Cocos nucifera*), η ψίχα αρχικά αποξηραίνεται μέχρι η υγρασία να φθάσει 5-7%. Στη συνέχεια από την αποξηραμένη ψίχα (*copra*) λαμβάνεται το λάδι. Απαιτούνται 5.000 καρύδες για την παραγωγή 1 τόνου αποξηραμένης ψίχας. Από ένα κιλό αποξηραμένης καρυδόψιχας παραλαμβάνονται 650 γραμμάρια λαδιού. Κύριες παραγωγικές χώρες είναι οι Ινδονησία, Φιλιππίνες, Ινδία και Βραζιλία.

Jatropha : Κλείνοντας, αξίζει να αναφερθεί και ένα αμφιλεγόμενο, εν δυνάμει ενεργειακό φυτό, η *jatropha* (*Jatropha curcas*), που είναι θάμνος με μεγάλους ελαιούχους σπόρους περιεκτικότητας σε λάδι μέχρι 40% και μπορεί να αποτελέσει πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ. Η *jatropha* είναι ένα εξαιρετικά ανθεκτικό φυτό σε δυσμενείς συνθήκες (ξηροθερμικές & άγονες). Παρακάτω βλέπουμε τα φυτά που μόλις αναφέρθηκαν

Ελαιοκράμβη



Σόγια



Ηλιανθος



Αγριαγκινάρα



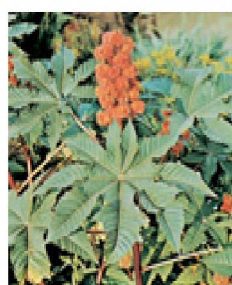
Σουσαμιά



Λινάρι



Ρετινολαδιά



Αραχίδα



Φοίνικας



Καρύδα



Jatropha



Σχήμα 1 φυτά παραγωγής βιοελαίων

1.3.5 Χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια

Στον ανεπτυγμένο κόσμο, ο εθισμός των κοινωνιών στο γρήγορο έτοιμο φαγητό δημιουργεί τεράστιες ποσότητες χρησιμοποιημένων μαγειρικών λαδιών που θα μπορούσαν να αποτελέσουν μια πολύ φτηνή πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ. Ένα από τα πιο γνωστά παραδείγματα είναι το McDiesel στο Graz της Αυστρίας, το οποίο πήρε το όνομά του από την αλυσίδα εστιατορίων McDonald's από τα οποία συλλέγονται τα τηγανέλαια.

Ωστόσο υπάρχουν ορισμένα προβλήματα που πρέπει να ξεπεραστούν ώστε να γίνει ευρέως αποδεκτή η χρήση τους. Απαιτείται ιδιαίτερη μεταχείριση σε αυτά τα έλαια τόσο πριν όσο και μετά την διαδικασία της μετεστεροποίησης. Το γεγονός ότι το βιοντίζελ που παράγεται με αυτή την πρώτη ύλη δεν ικανοποιεί τα ποιοτικά κριτήρια που απαιτούνται για τη χρήση του ως καυσίμου είναι ένα ζήτημα προς προβληματισμό, αν αναλογιστεί κανείς τα οφέλη που μπορούν να προκύψουν από ένα τέτοιο εγχείρημα.

Ζωικά λίπη : Τα ζωικά λίπη αποτελούν μια άφθονη και πολύ φτηνή πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ. Το βιοντίζελ που παράγεται από ζωικά λίπη έχει σαν πλεονέκτημα τις χαμηλές εκπομπές οξειδίων του αζώτου (NOx) σε σχέση με τις υπόλοιπες μορφές βιοντίζελ και σαν μειονέκτημα την κακή συμπεριφορά του σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο προβληματισμός στην Ευρώπη ως προς την μεταχείριση των άρρωστων ζώων δίνει μεγάλες προοπτικές για την χρήση των λιπών τους για την παραγωγή βιοντίζελ.

1.3.6 Κόστος παραγωγής βιοντίζελ

Σχετικά με το κόστος παραγωγής του βιοντίζελ, τα δεδομένα ποικίλουν ανάλογα με την πρώτη ύλη και τη μέθοδο παραγωγής. Το βιοντίζελ από ζωικά λίπη έχει το χαμηλότερο κόστος παραγωγής. Το βιοντίζελ που παράγεται από καλλιέργειες (ελαιούχοι σπόροι) έχει υψηλότερο κόστος, ενώ αναμένεται να μειωθεί μελλοντικά κατά 0.1-0.3 \$.

Για την ΕΕ το παραγόμενο βιοντίζελ γίνεται ανταγωνιστικό έναντι του πετρελαίου κίνησης σε τιμές πετρελαίου περίπου 60 ευρώ ανά βαρέλι. Το κόστος παραγωγής της καλλιέργειας αντιπροσωπεύει περίπου το 80% του τελικού κόστους παραγωγής του βιοντίζελ στην Ευρώπη. Η υψηλή τιμή του βιοντίζελ σε σχέση με το «φθηνό» ντίζελ, είναι το σημαντικότερο εμπόδιο στην ανάπτυξη της αγοράς του στις Η.Π.Α. Σήμερα το γαλόνι κοστίζει 1 \$ ακριβότερα σε

σχέση με το ντίζελ κίνησης στα πρατήρια, ενώ η συνεχώς αυξανόμενες τιμές της σόγιας δρουν αρνητικά.

Η πλέον ελπιδοφόρος προσέγγιση για τη μείωση του κόστους παραγωγής βιοντίζελ στο κοντινό μέλλον, είναι η χρησιμοποίηση πιο φτηνής πρώτης ύλης όπως για παράδειγμα να χρησιμοποιηθούν οι ποσότητες της χαλασμένης σόγιας, το ζωικό λίπος του βοδινού και χοιρινού κρέατος, το τηγανισμένο λίπος και τα χρησιμοποιημένα λάδια εστιατορίων και άλλα παρόμοια υποπροϊόντα. Σε αυτήν την περίπτωση όμως παρουσιάζονται προβλήματα συλλογής, αποθήκευσης και ομοιογένειας της πρώτης ύλης.

1.3.7 Ιδιότητες βιοντίζελ ως καύσιμο

Ο λόγος ύπαρξης του βιοντίζελ είναι κυρίως η αντικατάσταση όσο το δυνατόν μεγαλύτερου ποσοστού ντίζελ στον τομέα των μεταφορών. Είναι λοιπόν απαραίτητο να εξετάσουμε τις ιδιότητες του βιοντίζελ ως καυσίμου κίνησης, συγκρίνοντας το αναπόφευκτα με το ντίζελ.

Το βιοντίζελ έχει το εξαιρετικά χρήσιμο χαρακτηριστικό να μπορεί να αναμιγνύεται σε οποιοδήποτε ποσοστό με το ντίζελ. Τα μίγματα αυτά συμβολίζονται με το γράμμα B ακολουθούμενο από το ποσοστό περιεκτικότητας του μίγματος σε βιοντίζελ. Το πιο διαδεδομένο καύσιμο που περιέχει βιοντίζελ στην Ευρώπη αυτή τη στιγμή είναι το B5 ενώ στις Η.Π.Α. διατίθεται και το B20 παρουσιάζοντας σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη. Υπάρχουν βέβαια και χώρες όπου χρησιμοποιείται στα οχήματα καθαρό βιοντίζελ B100 όπως η Γερμανία.

Το βιοντίζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιαδήποτε σύγχρονη μηχανή ντίζελ χωρίς να απαιτούνται ιδιαίτερες τροποποιήσεις στη μηχανή, σε αντίθεση με άλλα καύσιμα όπως το συμπιεσμένο φυσικό αέριο (CNG) για το οποίο απαιτούνται υψηλού κόστους μετατροπές στις υπάρχουσες μηχανές καθώς και δημιουργία νέων υποδομών. Μάλιστα το B5 μπορεί να χρησιμοποιείται σε όλες τις μηχανές χωρίς καμία απολύτως τροποποίηση σε αυτές.

Το βιοντίζελ έχει εξαιρετικές λιπαντικές ιδιότητες και λιπαίνοντας τα κινούμενα μέρη της μηχανής, αυξάνει την διάρκεια ζωής της. Συγκρίνοντας το με το ντίζελ, έχει υψηλότερο αριθμό κετανίου γεγονός που σε συνδυασμό με την υψηλή περιεκτικότητά του σε οξυγόνο (10%) οδηγεί σε πιο αποδοτική (7%) καύση του. Από την άλλη πλευρά το ενεργειακό περιεχόμενο του βιοντίζελ είναι χαμηλότερο κατά 10-12% σε σχέση με το ντίζελ, με αποτέλεσμα η χρήση του βιοντίζελ να οδηγεί σε μείωση κατά 5% σε ροπή, ισχύ και αποδοτικότητα καυσίμου στις μηχανές ντίζελ. Οι συγκεκριμένες αρνητικές επιπτώσεις στην συμπεριφορά των αυτοκινήτων δύσκολα γίνονται αισθητές από τους οδηγούς. Το βιοντίζελ είναι ελάχιστα τοξικό και έχει υψηλό σημείο ανάφλεξης (flash point) με αποτέλεσμα να είναι πολύ πιο ασφαλές σε σχέση με το ντίζελ σε θέματα μεταφοράς και αποθήκευσης. Για να υπάρξει ανάφλεξη στο βιοντίζελ η

θερμοκρασία πρέπει να ξεπεράσει τους 126°C. Αντίθετα η θερμοκρασία ανάφλεξης για το ντίτζελ είναι 52°C γεγονός που αποτελεί έναν από τους λόγους που θεωρείται επικίνδυνο υλικό. Πειράματα έχουν δείξει ότι σε μείγματα βιοντίτζελ-ντίτζελ το σημείο ανάφλεξης αυξάνεται αναλογικά με την αύξηση του ποσοστού του βιοντίτζελ στο μείγμα.

Γενικά οι κανόνες και οι διαδικασίες που διέπουν την αποθήκευση του βιοντίτζελ είναι όμοιοι με αυτούς που ισχύουν για το ντίτζελ. Αυτό συνεπάγεται ότι δεν απαιτούνται σημαντικές αλλαγές σε θέματα υποδομών. Το βιοντίτζελ πρέπει να αποθηκεύεται σε καθαρό, ξηρό, σκοτεινό περιβάλλον μέσα σε δεξαμενές φτιαγμένες από χάλυβα, αλουμίνιο, φθοριούχο πολυαιθυλένιο, φθοριούχο πολυπροπυλένιο ή Teflon. Σε σύγκριση με το ντίτζελ, το βιοντίτζελ είναι πιο επιρρεπές σε ανάπτυξη βακτηρίων και μούχλας λόγω της οργανικής του φύσης. Επομένως είναι απαραίτητο μερικές φορές, ιδιαίτερα σε θερμά κλίματα, να προστίθενται στο αποθηκευμένο βιοντίτζελ μικρές ποσότητες χημικών ουσιών (biocides) ώστε να περιορίζεται η ανάπτυξη αυτών των μολυσματικών οργανισμών. Τέλος ο ιδανικός χρόνος αποθήκευσης του βιοντίτζελ θα πρέπει να περιορίζεται στους 6 μήνες, όπως και στο ντίτζελ. Σε αυτό το σημείο θα εξετάσουμε κάποιες ιδιότητες του βιοντίτζελ που έχουν αρνητικές επιπτώσεις στη λειτουργία των μηχανών ντίτζελ.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες οι μηχανές ντίτζελ αντιμετωπίζουν λειτουργικά προβλήματα. Χρησιμοποιώντας ως καύσιμο ντίτζελ, σε θερμοκρασία περίπου -7°C αντιμετωπίζουν δυσκολίες στην εκκίνηση τους. Σε ακόμη χαμηλότερες θερμοκρασίες (γύρω στους -9.5°C) σταματούν να λειτουργούν. Τα ίδια προβλήματα παρουσιάζονται και όταν χρησιμοποιείται ως καύσιμο βιοντίτζελ, αλλά δυστυχώς σε ψηλότερες θερμοκρασίες. Υπάρχουν διαφορές στις θερμοκρασίες που παρατηρούνται αυτά τα προβλήματα ανάλογα με την πηγή προέλευσης του βιοντίτζελ. Λύση σε αυτό το πρόβλημα δίνεται με τροποποιήσεις στο καύσιμο (είτε ντίτζελ, είτε βιοντίτζελ) κατά την χειμερινή περίοδο. Μια άλλη λύση είναι η χρησιμοποίηση μείγματος ντίτζελ-βιοντίτζελ με μικρό ποσοστό βιοντίτζελ κατά την χειμερινή περίοδο και με μεγαλύτερο ποσοστό κατά την καλοκαιρινή περίοδο.

Σε παλιές μηχανές ντίτζελ δημιουργούνται πολλά προβλήματα από τη χρήση βιοντίτζελ λόγω της υψηλής διαλυτικής του ικανότητας. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε τροποποιήσεις στις μηχανές ντίτζελ που κατασκευάστηκαν πριν το 1994 ώστε να αποτρέπονται φθορές σε ορισμένα μέρη των μηχανών. Οι καινούριες μηχανές χρησιμοποιούν νέα ειδικά υλικά με αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αυτές ακόμη και καθαρό βιοντίτζελ χωρίς να παρουσιάζονται προβλήματα.

Ο πιο σημαντικός παράγοντας για την καθιέρωση του βιοντίτζελ ως καυσίμου κίνησης ήταν να γίνει αποδεκτό από τους κατασκευαστές αυτοκινήτων και να κερδίσει την εμπιστοσύνη των καταναλωτών. Έτσι δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στον έλεγχο ποιότητας του βιοντίτζελ. Στην

Ευρώπη δημιουργήθηκε το πρότυπο DIN EN 14214 που είναι σε ισχύ από τον Μάρτιο του 2004, ενώ στις Η.Π.Α. ισχύει από το 2001 το πρότυπο ASTM D 6751. Τα δυο αυτά πρότυπα είναι αποδεκτά από τις αυτοκινητοβιομηχανίες με αποτέλεσμα να χορηγούνται εγγυήσεις σε αυτοκίνητα που χρησιμοποιούν βιοντίζελ που έχει τις προδιαγραφές που προβλέπονται από τα πρότυπα.

Το βιοντίζελ μπορεί να έχει χρήσεις, σε πετρελαιοκίνητα (ντιζελοκίνητα) οχήματα κάθε είδους: μικρά και μεγάλα, ιδιωτικής ή επαγγελματικής χρήσης (λεωφορεία, φορτηγά κ.λπ.), στα μέσα μαζικής μεταφοράς, σε γεωργικά μηχανήματα, σε συστήματα κεντρικής θέρμανσης, σε ντιζελοκινητήρες θαλάσσης.

Το Thames Voyager, το τραίνο του γνωστού Βρετανού Richard Branson, είναι το πρώτο βιοντίζελ τραίνο, το οποίο έχει κατασκευαστεί έτσι ώστε να λειτουργεί με μίγμα βιοντίζελ σε ποσοστό ανάμιξης 20%. Οι εκπομπές των ρύπων του πρόκειται να είναι μειωμένες κατά 14%. Επίσης, το αεροσκάφος του ίδιου επιχειρηματία, ήταν το πρώτο που λειτούργησε με βιοντίζελ, σηματοδοτώντας με τον τρόπο αυτό τη μεγάλη σημασία του καυσίμου.

1.4 Ευρωπαϊκό νομοθετικό πλαίσιο για τα βιοκαύσιμα

Στην Ε.Ε. σήμερα υπάρχουν πολλές πολιτικές, οδηγίες, πρότυπα και κανόνες που σχεδιαστήκαν ώστε να ενεργοποιήσουν και να υποστηρίξουν την βιομηχανία βιοκαυσίμων. Το 2003 η Ευρωπαϊκή Επιτροπή υιοθέτησε την Οδηγία για την Προώθηση των Βιοκαυσίμων (2003/30) που καλεί τα κράτη-μέλη της να αυξήσουν το ποσοστό των βιοκαυσίμων στις μεταφορές στο 2% το 2005 και στο 5,75% το 2010. Οι στόχοι αυτής της κοινοτικής οδηγίας ήταν η μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου ώστε να ανταποκριθεί η Ε.Ε. στις απαιτήσεις του πρωτοκόλλου του Κιότο καθώς και η ενίσχυση της ενεργειακής ασφάλειας της Ευρώπης με την μείωση της εξάρτησης της από το εισαγόμενο πετρέλαιο. Τον ίδιο χρόνο το συμβούλιο των υπουργών της Ε.Ε. υιοθέτησε μια νέα κοινοτική οδηγία για την ενεργειακή φορολογία (2003/96).. Η φορολόγηση των καυσίμων στην Ε.Ε. είναι πολύ υψηλή. Οι φόροι συνιστούν περίπου το 50% της λιανικής τιμής πώλησης του ντίζελ στις περισσότερες χώρες της Ευρώπης. Το γεγονός αυτό έδινε τη δυνατότητα για έμμεση επιδότηση της παραγωγής βιοκαυσίμων μέσω της ολικής ή μερικής φοροαπαλλαγής τους. Μέχρι την υιοθέτηση της οδηγίας τα κράτη μέλη έπρεπε να ζητήσουν την άδεια από την ΕΕ για να προβούν σε φοροαπαλλαγές στα βιοκαύσιμα και οι διαδικασίες ήταν αποτρεπτικές και χρονοβόρες. Με την δημοσίευση και την εφαρμογή της οδηγίας όμως τα κράτη μέλη είχαν το δικαίωμα να απαλλάξουν τα βιοκαύσιμα μερικώς ή ολικώς από την φορολογία για μια περίοδο 6 χρόνων, ξεκινώντας από το 2004, καθιστώντας τα με αυτό τον τρόπο ανταγωνιστικά απέναντι στα

ορυκτά καύσιμα.

Σε αντίθεση με άλλες χώρες που έδωσαν έμφαση στην παραγωγή βιοαιθανόλης, η Ευρώπη εστίασε το ενδιαφέρον της στην παραγωγή βιοντίζελ. Σημαντικό ρόλο στην αύξηση της χρήσης βιοντίζελ στην Ε.Ε. έπαιξε η οδηγία για την ποιότητα των καυσίμων. Η οδηγία αυτή είχε ως αποτέλεσμα σημαντικές αλλαγές στην τεχνολογία των μηχανών ντίζελ που βελτίωσαν την ενεργειακή αποδοτικότητα τους και μείωσαν τις εκπομπές ρύπων. Το νέο πρότυπο καυσίμων EN 14214 που τέθηκε σε εφαρμογή στα τέλη του 2003 δημιούργησε το πλαίσιο με το οποίο διασφαλιζόταν η ποιότητα του παραγόμενου βιοντίζελ και επέτρεψε στις αυτοκινητοβιομηχανίες να δώσουν εγγυήσεις για τα αυτοκίνητα που το χρησιμοποιούσαν. Οι καταναλωτές μπορούσαν πλέον να χρησιμοποιούν άφοβα το βιοντίζελ ως καύσιμο στα οχήματα τους γεγονός που συντέλεσε στην ραγδαία αύξηση της κατανάλωσης τους. Παράλληλα η κοινοτική οδηγία 85/538/EC επιτρέπει την προσθήκη βιοντίζελ σε ποσοστό λιγότερο από 5% στο ντίζελ καθώς και την προσθήκη μέχρι 15% ETBE στην βενζίνη χωρίς να χρειάζεται οι καταναλωτές να είναι ενήμεροι για αυτή την προσθήκη. Αυτό βέβαια δεν ισχύει για μίγματα με ποσοστό βιοντίζελ μεγαλύτερο του 5%.

Το 2005 η Ευρωπαϊκή Επιτροπή εξέδωσε το σχέδιο δράσης για τη βιομάζα που περιλαμβάνει αρκετές ενέργειες που αφορούν τα βιοκαύσιμα. Σύμφωνα με αυτό:

- Η οδηγία του 2003 για την προώθηση των βιοκαυσίμων θα αναθεωρηθεί και θα εξεταστεί αν οι στόχοι που τέθηκαν για την εισαγωγή των βιοκαυσίμων στην αγορά καυσίμων της Ε.Ε. θα πρέπει να γίνουν υποχρεωτικοί. Επίσης θα εξεταστούν και οι στόχοι για την προώθηση των βιοκαυσίμων που έχει θέσει το κάθε κράτος μέλος. Διαδικασίες πιστοποίησης της βιωσιμότητας θα εισαχθούν και θα εφαρμοστούν σε όλο το μήκος της αλυσίδας παραγωγής των βιοκαυσίμων.
- Τα κράτη μέλη θα ενθαρρύνουν την προώθηση των βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς.
- Θα προταθεί νομοθετικό πλαίσιο που θα προωθεί την αγορά οχημάτων που θα είναι συμβατά με καύσιμα υψηλής περιεκτικότητας σε βιοκαύσιμα.
- Τροποποιήσεις στις υπάρχουσες προδιαγραφές του βιοντίζελ θα προταθούν ώστε να είναι αποδεκτή η χρήση μεγαλύτερου φάσματος πρώτων υλών σε σχέση με σήμερα (κραμβέλαιο) καθώς και η αντικατάσταση της μεθανόλης με αιθανόλη κατά τη διεργασία της εστεροποίησης.
- Παράγοντες που περιορίζουν το περιεχόμενο βιοκαυσίμων στα πετρελαιοειδή καύσιμα θα εξεταστούν.
- Θα ενθαρρυνθεί μέσω των διεθνών εμπορικών συμφωνιών, που ήδη υπάρχουν,

η πρόσβαση των αναπτυσσομένων χωρών στην Ευρωπαϊκή αγορά βιοκαυσίμων.

□ Μέσω του πλαισίου των παγκοσμίων εμπορικών διαπραγματεύσεων θα πρέπει να διευθετηθούν η ενδογενής παραγωγή και οι εισαγωγές βιοκαυσίμων.

□ Τέλος η βιομηχανία πετρελαίου θα πρέπει να δικαιολογήσει τις πρακτικές που σχετίζονται με τη χρήση βιοκαυσίμων στα μίγματα και θα μπορούσαν να θεωρηθούν εμπόδια στην διάδοση των βιοκαυσίμων.

Στα πλαίσια της αναθεώρησης της κοινοτικής οδηγίας του 2003 η Ευρωπαϊκή Επιτροπή δημοσίευσε τον Ιανουάριο του 2007 την αναφορά της για την πρόοδο της χρήσης των βιοκαυσίμων στα κράτη μέλη της Ε.Ε.

Η αναφορά κατέληξε στα εξής συμπεράσματα:

A. Σύμφωνα με τον έλεγχο που ορίστηκε στο άρθρο 4(2) της οδηγίας για τα βιοκαύσιμα, οι λόγοι που ο στόχος της οδηγίας για το 2010 δεν είναι πιθανόν να επιτευχθεί δεν μπορούν να χαρακτηριστούν «δικαιολογημένοι» ή «συσχετιζόμενοι με νέα επιστημονικά στοιχεία».

B. Το Ευρωπαϊκό συμβούλιο και κοινοβούλιο μπορούν να είναι βέβαιοι ότι αυξημένη χρήση των βιοκαυσίμων θα οδηγήσει σε ουσιαστική ασφάλεια στον εφοδιασμό με ενεργεία της Ευρώπης καθώς και σε οφέλη, όσον αφορά στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Η αυξημένη χρήση των βιοκαυσίμων είναι ο μόνος τρόπος, προς το παρόν διαθέσιμος, να μειωθεί η σχεδόν απόλυτη εξάρτηση σε πετρέλαιο του τομέα των μεταφορών. Επίσης, αποτελεί έναν από τους λίγους τρόπους για σημαντική μείωση των εκπομπών του αερίου του θερμοκηπίου σε αυτό τον τομέα.

Γ. Η Ε.Ε. πρέπει να κάνει ένα βήμα παραπάνω στις πολιτική της για την προώθηση των βιοκαυσίμων ώστε να στείλει καθαρό μήνυμα όσον αφορά τις προθέσεις της για μείωση της εξάρτησης από το πετρέλαιο στις μεταφορές.

Δ. Τα περιβαλλοντικά οφέλη από την πολιτική της Ε.Ε. για τα βιοκαύσιμα μπορούν να αυξηθούν περαιτέρω και οι περιβαλλοντικές ανησυχίες να ελαχιστοποιηθούν μέσω ενός απλού συστήματος κίνητρων που θα αποθαρρύνει τη μετατροπή γης υψηλής βιοποικιλότητας σε γη για καλλιέργεια πρώτων υλών για βιοκαύσιμα, θα αποθαρρύνει τη χρήση μη αποδοτικών σχετικά με το περιβάλλον τεχνολογιών για την παραγωγή βιοκαυσίμων και τέλος θα ενθαρρύνει τη χρήση βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς. Το σύστημα θα πρέπει να σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο που να αποφεύγονται διακρίσεις μεταξύ εγχώριων και εισαγόμενων βιοκαυσίμων ώστε να μη λειτουργεί ως εμπόδιο στην ανάπτυξη του εμπορίου σε αυτό τον τομέα.

E. Το σύστημα θα πρέπει να σχεδιαστεί έτσι ώστε να μη μειώνει τα οφέλη που

πηγάζουν από την ασφάλεια ενεργειακού εφοδιασμού που στοχεύει η χρήση των βιοκαυσίμων. Τα οφέλη αυτά προκύπτουν από την διαφοροποίηση των ενεργειακών πηγών, των τύπων βιομάζας και των περιοχών εισαγωγής. Επομένως, το σύστημα δεν θα πρέπει να ευνοεί κάποιο συγκεκριμένο είδος βιοκαυσίμου αλλά να ενθαρρύνει φιλικές προς το περιβάλλον πρακτικές παραγωγής βιοκαυσίμων όλων των τύπων. Για την αύξηση του ποσοστού των βιοκαυσίμων από το 1%, που σημειώθηκε το 2005, στο 10%, η αναφορά θεωρεί ότι στην Ε.Ε. πρέπει να γίνουν οι παρακάτω ενέργειες:

- α. Να τροποποιηθεί η οδηγία για την ποιότητα καυσίμων και το πρότυπο ντίζελ ώστε να είναι επιτρεπτή η χρήση καυσίμων με υψηλό ποσοστό περιεκτικότητας βιοκαυσίμων.
- β. Να ενσωματωθούν στα νέα οχήματα αλλαγές που θα επιτρέπουν τη χρήση μιγμάτων υψηλού ποσοστού βιοκαυσίμων.
- γ. Να καταστούν διαθέσιμα τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς.
- δ. Να ξεκινήσει η καλλιέργεια ξυλείας και να αναπτυχθεί περαιτέρω η καλλιέργεια ελαιοκράμβης.
- ε. Να ληφθούν μετρά που να διασφαλίζουν ότι η χρήση βιοκαυσίμων θα έχει θετικές επιδράσεις προς το περιβάλλον. Στην αναφορά σημειώνεται ότι το μερίδιο των βιοκαυσίμων στην αγορά της Ε.Ε. μπορεί να φτάσει το 10% το 2020 με περιορισμένη χρήση βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς. Παρά το γεγονός αυτό, είναι προφανές ότι η ανάπτυξη των βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς θα διευκολύνει παρά πολύ την επίτευξη αυτού του στόχου και θα επιτρέψει την υιοθέτηση υψηλοτέρων στόχων για το μέλλον.

Τον Μάρτιο του 2007 το συμβούλιο της Ευρώπης υιοθέτησε την πρόταση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής και έθεσε ως δεσμευτικό στόχο για τα κράτη μέλη, την κατανάλωση βιοκαυσίμων σε ποσοστό 10% το 2020 υπό τις προϋποθέσεις ότι η παραγωγή τους μπορεί να γίνει με

βιώσιμο τρόπο, τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς θα είναι εμπορικά διαθέσιμα και ότι η οδηγία για την ποιότητα καυσίμων θα τροποποιηθεί.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**Κεφάλαιο 1**

1. Dubi, Marc A, et al. (2007). "Acid-Catalyzed Transesterification of Canola Oil to Biodiesel under Single- and Two-Phase Reaction Conditions". American Chemical Society. Retrieved
2. Biodiesel, Growing a New Energy Economy, Greg Pahl
3. Διημερίδα με θέμα "Τα βιοκαύσιμα και ο αναπτυξιακός τους ρόλος για τη βιομηχανία και τον αγροτικό τομέα", διοργάνωση τεχνικό επιμελητήριο Ελλάδας
4. Ημερίδα με θέμα: Σύγχρονες εξελίξεις στον ενεργειακό τομέα και επιπτώσεις στο περιβάλλον, διοργάνωση Ένωση Ελλήνων Χημικών
5. www.biodiesel.org
6. www.cres.gr
7. www.wikipedia.org

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Η περίπτωση της Βραζιλίας

2.1 Ιστορική αναδρομή

Η Βραζιλία είναι η χώρα που πέτυχε σε μεγάλη κλίμακα τη χρήση της βιοαιθανόλης στον τομέα των μεταφορών. Αυτό το επίτευγμα είναι αποτέλεσμα προσπάθειας που άρχισε πριν από 70 περίπου χρόνια.

Το 1931 στη Βραζιλία χρησιμοποιήθηκε βενζίνη αναμεμιγμένη κατά 5% με άνυδρη βιοαιθανόλη, πρακτική που έγινε υποχρεωτική το 1938. Από τότε έγιναν σημαντικά βήματα στην προσπάθεια εισαγωγής της βιοαιθανόλης και των μιγμάτων βενζίνης-βιοαιθανόλης στις μεταφορές στη Βραζιλία.

Η πρώτη πετρελαϊκή κρίση στις αρχές της δεκαετίας του '70 οδήγησε την κυβέρνηση στην προώθηση της χρήσης και παραγωγής της βιοαιθανόλης δημιουργώντας ένα πρόγραμμα, το Proalcool. Από το 1980 οι αυτοκινητοβιομηχανίες κατασκευάζουν αυτοκίνητα που καίνε αποκλειστικά βιοαιθανόλη. Αυτό κατέστησε τη Βραζιλία μία από τις ελάχιστες χώρες στον κόσμο, που διαχώρισε την αυτοκινητοβιομηχανία της από την εξάρτηση της από το πετρέλαιο.

2.2 Το πρόγραμμα Proalcool

Η πρώτη πετρελαϊκή κρίση του 1973-1974, που τετραπλασίασε την τιμή του αργού πετρελαίου, οδήγησε την κυβέρνηση της Βραζιλίας στην εντατικοποίηση της παραγωγής και χρήσης της βιοαιθανόλης. Έτσι δημιουργήθηκε το πρόγραμμα Proalcool μέσω του διατάγματος Decree 76593 στις 14 Νοεμβρίου το 1975. Από τη στιγμή που άρχισε να εφαρμόζεται το Εθνικό Πρόγραμμα Αλκοόλης, Proalcool, το 1975, η βιομηχανία βιοαιθανόλης ήρθε αντιμέτωπη και ξεπέρασε διάφορες δυσκολίες. Μέχρι εκείνη τη χρονική στιγμή, η Βραζιλία εισήγαγε τα 4/5 του πετρελαίου που καταλάωνε.

Στόχος του Proalcool ήταν η χρήση βιοαιθανόλης προς αντικατάσταση μέρους της βενζίνης και η αύξηση της παραγωγής βιοαιθανόλης για βιομηχανική χρήση. Οι κατευθυντήριες γραμμές του Proalcool ορίστηκαν από έναν αριθμό οργάνων που συντονίστηκαν από το Ινστιτούτο Ζάχαρης και Αλκοόλης, μια κυβερνητική υπηρεσία που ήταν μέρος του Υπουργείου βιομηχανικής ανάπτυξης και εμπορίου. Με τη θέσπιση του Proalcool, έγινε υποχρεωτική η χρήση οχημάτων βιοαιθανόλης στον επίσημο στόλο της κυβέρνησης. Στην αρχή οι υπάρχουσες μηχανές βενζίνης τροποποιούνταν ώστε να λειτουργούν με βιοαιθανόλη. Έπειτα η αναλογία

συμπίεσης αυξήθηκε ώστε να αξιοποιηθεί ο υψηλός αριθμός οκτανίου της βιοαιθανόλης. Στο πέρασμα του χρόνου οι μετατροπές

εξελίχθηκαν ώστε να αντιμετωπιστούν τεχνικά προβλήματα όπως η διάβρωση των μερών του αυτοκινήτου από το νερό της βιοαιθανόλης και οι δυσκολίες στην εκκίνηση των μηχανών σε χαμηλές θερμοκρασίες. Από το 1975 ως το 1979 (πρώτη φάση), η κυβέρνηση προσανατολίστηκε τόσο στη διεύρυνση των διυλιστηρίων όσο και στην αύξηση του ποσοστού της βιοαιθανόλης στο μίγμα με βενζίνη. Οι κύριοι στόχοι ήταν η ενίσχυση της ενεργειακής ασφάλειας και η σταθεροποίηση της παραγωγής βιοαιθανόλης.

Το 1979, 104 διυλιστήρια βιοαιθανόλης ήταν σε λειτουργία. Αυτή η μεγάλη εξάπλωση ήταν άμεσο αποτέλεσμα εξαιρετικά ελκυστικών κινήτρων με τη μορφή οικονομικών διευκολύνσεων που δόθηκαν για την κατασκευή διυλιστηρίων. Η κυβέρνηση πρόσφερε επιχορηγήσεις που έφταναν το 75% για τέτοια σχέδια. Τα κίνητρα αυτά οδήγησαν στην εμφάνιση μεγάλων παραγωγών καθώς και στη γρήγορη αύξηση των εκτάσεων καλλιέργειας

ζαχαροκάλαμου. Η μη ανταγωνιστικότητα της καλλιέργειας βρώσιμων καρπών μετά την θέσπιση των κινήτρων του Proalcool ανάγκασε τους ιδιοκτήτες μικρών τέτοιων εκτάσεων να τις πουλήσουν σε μεγάλους γαιοκτήμονες που διέθεταν φυτείες ζαχαροκάλαμου γύρω από αυτές.

Με τη δεύτερη πετρελαϊκή κρίση του 1979 η κυβέρνηση επέκτεινε το Proalcool ώστε να προωθήσει την ένυδρη βιοαιθανόλη ως αυτόνομο καύσιμο κίνησης. Η κυβέρνηση έδωσε φορολογικά κίνητρα για την αγορά αυτοκινήτων που θα λειτουργούν με ένυδρη βιοαιθανόλη καθώς και επιχορήγησε την τιμή της βιοαιθανόλης με στόχο να διασφαλίσει ότι η λιανική τιμή της θα είναι το πολύ ίση με το 65% της λιανικής τιμής της βενζίνης. Αυτό το μέτρο καθιστούσε την ένυδρη βιοαιθανόλη φτηνότερη από την βενζίνη υπολογίζοντας ακόμη και την χαμηλότερη οικονομία καυσίμου που χαρακτηρίζει την βιοαιθανόλη.

Από το 1980 (δεύτερη φάση), η κυβέρνηση της Βραζιλίας συνέχισε την έγκριση των επιδοτήσεων του ζαχαροκάλαμου και των συσχετιζόμενων επενδύσεων. Επίσης, οι αυτοκινητοβιομηχανίες άρχισαν να παράγουν αυτοκίνητα που δέχονταν αποκλειστικά βιοαιθανόλη. Από τα μέσα της δεκαετίας του 1980 τα περισσότερα αυτοκίνητα κατασκευάζονταν στη Βραζιλία και χρησιμοποιούσαν αποκλειστικά βιοαιθανόλη. Στο διάστημα 1983-1988, το μερίδιο των αυτοκινήτων που λειτουργούσαν με ένυδρη βιοαιθανόλη ήταν το 90% των συνολικών πωλήσεων αυτοκινήτων. Το 1988 στην αγορά καυσίμων η βιοαιθανόλη αποτελούσε το 57% της συνολικής κατανάλωσης καυσίμου.

Το 1988, η παγκόσμια τιμή ζάχαρης ανέβηκε σημαντικά οδηγώντας την κυβέρνηση στο να απελευθερώσει τις εξαγωγές ζάχαρης. Οι καλλιεργητές ζαχαροκάλαμου στράφηκαν στην

παραγωγή ζάχαρης με συνέπεια να εμφανιστεί σοβαρό έλλειμμα βιοαιθανόλης στην αγορά στο δεύτερο μισό του 1989. Το έλλειμμα αυτό κλόνησε την εμπιστοσύνη των καταναλωτών ως προς στην διασφάλιση του εφοδιασμού βιοαιθανόλης και έθεσε υπό αμφισβήτηση το Proalcool. Η κυβέρνηση της Βραζιλίας αναγκάστηκε να στραφεί σε εισαγωγές βιοαιθανόλης για να καλύψει την ζήτηση και η Βραζιλία έγινε ο μεγαλύτερος εισαγωγέας βιοαιθανόλης στον κόσμο.

2.3 Τα μειονεκτήματα του προγράμματος Proalcool

Παρά τις θετικές επιδράσεις του προγράμματος, το Proalcool παρουσίαζε κάποιες αδυναμίες κατά την πρώτη κυρίως δεκαετία της εφαρμογής του. Στις αρνητικές συνέπειες περιλαμβάνονται, η μόλυνση των υδάτων από την vinasse (υγρό κατάλοιπο της διύλισης της βιοαιθανόλης, πλούσιο σε ποτάσα και οργανικά υλικά), η μόλυνση του αέρα από την καύση των γεωργικών υπολειμμάτων και ο ανταγωνισμός με τα άλλα αγροτικά προϊόντα.

Η εκβολή της vinasse σε χείμαρρους ήταν πηγή σημαντικής περιβαλλοντικής αταστροφής. Το 1979 η ποσότητα vinasse που παραγόταν αντιστοιχούσε στα λύματα που θα παρήγαγαν 145 εκατομμύρια άνθρωποι. Επίσης, πριν κοπεί το ζαχαροκάλαμο, ακολουθούσαν μία τακτική που περιλάμβανε την καύση των γεωργικών υπολειμμάτων. Συνέπεια αυτής της πρακτικής ήταν οι περιοχές να καλύπτονται από τεράστια σύννεφα μαύρου καπνού. Ο νόμος περί ιδιοκτησίας γης στη Βραζιλία είχε πολλές αδυναμίες με αποτέλεσμα οι διαμάχες μεταξύ των ιδιοκτητών γης να είναι συχνό φαινόμενο. Η αιτία που προκαλούσε τις διαμάχες ήταν η απόκτηση γης όπου υπήρχαν συνθήκες ανάπτυξης ζαχαροκάλαμου η οποία ήταν περιζήτητη λόγω των ελκυστικών κινήτρων που παρείχε η κυβέρνηση.

2.4 Τα κίνητρα του προγράμματος Proalcool

1. Επιδοτήσεις στον αγροτικό και βιομηχανικό τομέα

Μία σημαντική κρατική διευκόλυνση προς όλους όσους δραστηριοποιούνταν γύρω από τη βιοαιθανόλη ήταν η χαμηλή πίστωση. Η κυβέρνηση της Βραζιλίας προσέφερε πίστωση σε αγροτικές και βιομηχανικές επενδύσεις με πολύ ευνοϊκούς όρους.

2. Προστασία από εισαγωγές βιοαιθανόλης

Η κυβέρνηση της Βραζιλίας διασφάλισε ότι η παραγωγή της βιοαιθανόλης θα εμπορευματοποιούνταν σε ελκυστική τιμή και οι εισαγωγές δε θα επιτρέπονταν υπό κανονικές συνθήκες. Με τον τρόπο αυτό οι επιχειρηματίες που επρόκειτο να ασχοληθούν με το ζαχαροκάλαμο είχαν εγγυήσεις ότι εφόσον επενδύσουν στην επέκταση της βιοαιθανόλης, θα

είχαν αντίκρισμα και στην αγορά.

3. Επιχορηγήσεις προς τους καταναλωτές

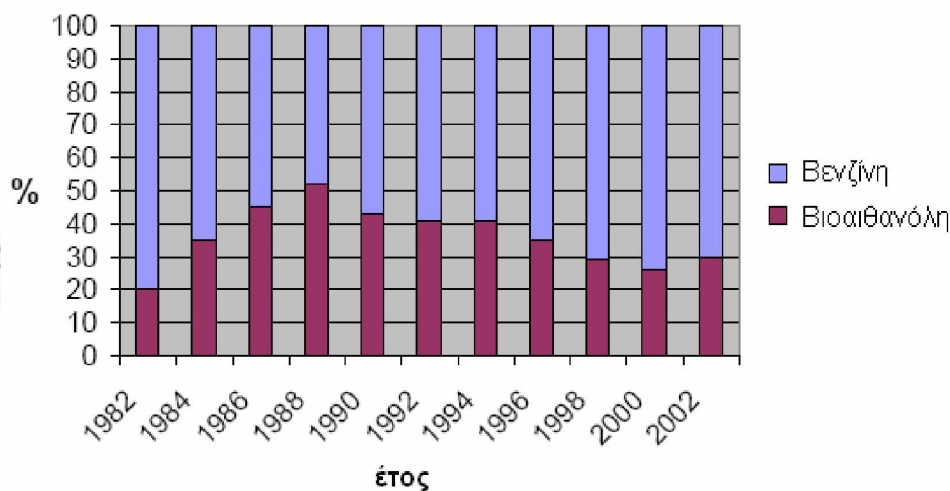
Για να υπάρχει εξασφάλιση στην κατανάλωση βιοαιθανόλης, όλα τα πρατήρια βενζίνης υποχρεώθηκαν να εγκαταστήσουν αντλίες βιοαιθανόλης και οι τιμές της ήταν αισθητά χαμηλότερες από αυτές της βενζίνης. Με τα παραπάνω μέτρα αυξήθηκαν και οι πωλήσεις των αυτοκινήτων βιοαιθανόλης.

4. Κίνητρα στην έρευνα στο αντικείμενο της βιοαιθανόλης

Πολλά πανεπιστήμια, ερευνητικά ιδρύματα και εταιρίες επιδοτήθηκαν ώστε να αναλάβουν να ερευνήσουν θέματα όπως η βιοτεχνολογία για γενετική βελτίωση ή εφαρμοσμένη μηχανική για την ανάπτυξη των κινητήρων.

2.5 Επίδραση στην ενεργειακή ισορροπία

Η κυβέρνηση της Βραζιλίας παρ' όλες τις δυσκολίες και τα εμπόδια που αντιμετώπισε, κατάφερε να κάνει τη βιοαιθανόλη ένα σημαντικό υποκατάστατο της βενζίνης. Ανάλογα με το έτος, η βιοαιθανόλη έφτασε ποσοστά μεγαλύτερα από 50% στο μερίδιο της με τη βενζίνη. Οι διακυμάνσεις των ποσοστών της βιοαιθανόλης στο μίγμα αποτελούν ένα πρόβλημα, αλλά γίνονται προσπάθειες για τη σταθεροποίησή τους. Μολαταύτα, στην περίοδο από το 1975 μέχρι το 2002, η χρήση της βιοαιθανόλης ως καύσιμο βοήθησε στην αντικατάσταση 210 εκατομμυρίων τόνων βενζίνης. Μερικό βιοαιθανόλης και βενζίνης στο ενεργειακό μίγμα



Πίνακας 6 : Μερικό βιοαιθανόλης και βενζίνης στο ενεργειακό μίγμα

(Πηγή: www.premia-eu.org)

2.6.1 Αντίκτοπος στην εθνική οικονομία

Η Βραζιλία εξοικονόμησε 55 δισεκατομμύρια δολάρια από τις εισαγωγές ελαίων από το 1973 μέχρι το 2003. Στην παρούσα φάση, το ποσό των χρημάτων που εξοικονομείται αντισταθμίζει το ποσό των επιδοτήσεων για τη στήριξη της βιοοιθανόλης. Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα είναι αυτό του 1996 όπου πληρώθηκαν 2 δισεκατομμύρια δολάρια παραπάνω ώστε να καλυφθεί το υψηλότερο κόστος της βιοοιθανόλης έναντι της βενζίνης. Παρ' όλα αυτά η συνολική ετήσια αποταμίευση της χώρας ήταν 4,9 δισεκατομμύρια δολάρια. Κάτω από αυτό το πρίσμα γίνεται τους. Πέρα από αυτό, τα οικονομικά οφέλη εκτείνονται και στο γεγονός ότι η Βραζιλία εξάγει βιοοιθανόλη βελτιώνοντας έτσι πολλούς οικονομικούς δείκτες. Το πιο ενδιαφέρον είναι ότι η Βραζιλία είναι η πρώτη χώρα σε εξαγωγές βιοοιθανόλης. Το 2007 εξήγαγε 3,5327 τόνους, που αντιστοιχούν στο 20% της εγχώριας παραγωγής και στο 50% των παγκόσμιων εξαγωγών. Από το 2004 κύριοι αποδέκτες των εξαγωγών είναι οι Η.Π.Α, Νησιά Καραϊβικής, Τζαμάικα, Ελ Σαλβαδόρ, Κόστα Ρίκα, Τρινιντάντ και Τομπάγκο, Μεξικό, Ευρωπαϊκή Ένωση, Ολλανδία, Σουηδία, Ιαπωνία, Νιγηρία, Κορέα, Ινδία

Πίνακας 7: Εξαγωγές βιοοιθανόλης 2005-2007

	2007	%	2006	%	2005	%
Η.Π.Α	932,75	26,4	1.777,43	51,9	270,97	10,5
Νησιά Καραϊβικής	910,29	25,8	530,55	15,5	554,15	21,4
Τζαμάικα	308,97		131,54		133,39	
Ελ Σαλβαδόρ	224,40		181,14		157,85	
Κόστα Ρίκα	170,37		91,26		126,69	
Τρινιντάντ και Τομπάγκο	158,87		71,58		36,12	
Μεξικό	42,21		50,24		100,10	
Ευρωπαϊκή Ένωση	1.004,17	28,4	587,31	17,1	530,73	20,5
Ολλανδία	808,56		346,61		259,40	
Σουηδία	116,47		204,61		245,89	
Ιαπωνία	364,00	10,3	225,40	6,6	315,39	12,2
Νιγηρία	122,88		42,68		118,44	
Κορέα	66,69		92,27		216,36	
Ινδία	0		10,07		410,76	15,8
Σύνολο εξαγωγών	3.532,67	100	3.426,86	100	2.592,29	100

Ένα άλλο έμμεσο αλλά εξίσου θετικό αποτέλεσμα στην οικονομία της Βραζιλίας είναι η μείωση του δείκτη της ανεργίας, ο οποίος παραμένει σε χαμηλά επίπεδα εδώ και αρκετά χρόνια. Στα τέλη της δεκαετίας του 90 οι εργάτες στην καλλιέργεια του ζαχαροκάλαμου στην πολιτεία του Σάο Πάολο αμείβονταν με μισθούς που ήταν 80% υψηλότεροι σε σχέση με τους μισθούς εργατών που απασχολούνταν σε άλλες καλλιέργειες. Οι υψηλοί μισθοί των εργατών οδήγησαν στην εκβιομηχάνιση της καλλιέργειας ζαχαροκάλαμου. Τέλος, με την παραγωγή της βιοαιθανόλης προάγεται η δημιουργία νέων αγορών που επιτρέπουν επενδύσεις στον αγροτικό τομέα, στα έργα εγκατάστασης και στην τεχνολογία των οχημάτων.

2.6.2 Χρήση της γης-Ωθηση στη γεωργία

Οι καλλιέργειες ζαχαροκάλαμου για παραγωγή βιοαιθανόλης καλύπτουν μόνο το 4,8% των εκτάσεων που προορίζονται για καλλιέργεια τροφίμων (καλαμπόκι, σόγια, ρύζι) ή το 0,4% του εδάφους της Βραζιλίας. Για το λόγο αυτό δεν υφίσταται ανταγωνισμός μεταξύ τροφίμων και ενεργειακών καλλιεργειών. Σε σύγκριση με άλλες χώρες, το ποσοστό αυτό είναι ιδιαίτερα χαμηλό. Στην πολιτεία του Σάο Πάολο εντοπίζονται οι μεγαλύτερες εκτάσεις καλλιέργειας ζαχαροκάλαμου (15 εκατομμύρια ha). Στην ευρύτερη αυτή περιοχή οι συνθήκες ανάπτυξης του ζαχαροκάλαμου είναι πολύ φιλικές και για αυτό το Σάο Πάολο είναι η μεγαλύτερη και η χαμηλότερου κόστους παραγωγός βιοαιθανόλης στην Βραζιλία.

Από τη δεκαετία του 1970 μέχρι αυτή του 1990, η ανάπτυξη της τεχνολογίας καθώς και η εντατικοποίηση της παραγωγής βιοαιθανόλης είχαν ως αποτέλεσμα η απόδοση της παραγωγής να ανέβει από 0,367 σε 0,904 m³/ha. Το σύστημα παραγωγής βιοαιθανόλης της Βραζιλίας απαρτίζεται, περίπου, από 400 βιομηχανικές μονάδες, οι οποίες προμηθεύονται ζαχαροκάλαμο από 60.000 παραγωγούς.

Σύμφωνα με στοιχεία του υπουργείου γεωργίας της Βραζιλίας, το 2004-2005 η παραγωγή της νότιο-κεντρικής Βραζιλίας ανήλθε στα 22,05 εκατομμύρια τόνους ζάχαρης σημειώνοντας 7,8% αύξηση από το 2003-2004. Η παραγωγή της βιοαιθανόλης αυξήθηκε κατά 3,6%. Αντίστοιχα αύξηση στην παραγωγή ζάχαρης, της τάξης του 7%, παρατηρήθηκε το 2005-2006.

2.7 Επιδράσεις στο περιβάλλον

Έχουν ανακύψει πολλοί προβληματισμοί, σε περιβαλλοντικό επίπεδο, όσον αφορά την τακτική της καύσης των αγρών πριν από το θερισμό. Η καύση έχει ως σκοπό να

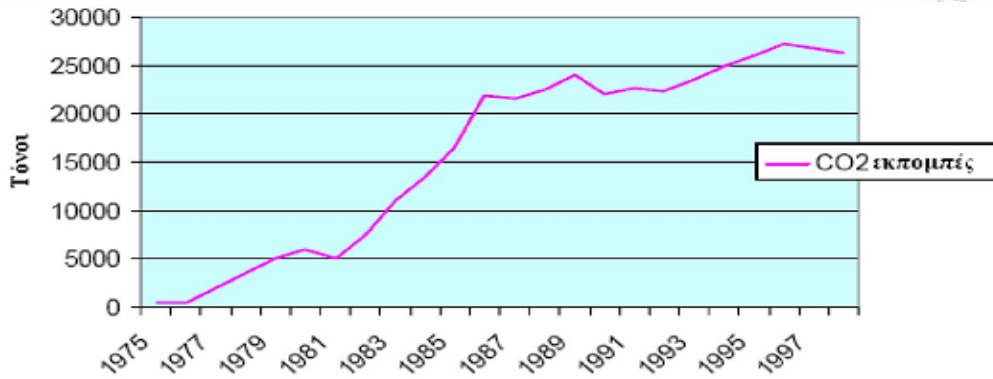
απομακρύνει τα φύλλα, να σκοτώσει τα φίδια, εάν υπάρχουν, καθώς και να λιπώνει με τέφρα, γενικότερα να βελτιώσει την παραγωγικότητα. Παρ' όλο που το CO₂ που προέρχεται από την καύση ανακυκλώνεται, περιβαλλοντικά προβλήματα εξακολουθούν να υπάρχουν λόγω των άλλων σωματιδίων που εκπέμπονται. Από την άλλη, η ιδιοκτησία και χρήση αυτοκινήτων αυξάνεται συνεχώς με αποτέλεσμα την άνοδο των εκπομπών CO₂. Για το λόγο αυτό η παραγωγή και χρήση βιοαιθανόλης αποτελεί ένα σημαντικό εναλλακτικό καύσιμο που συμβάλει ενεργά στη μείωση των εκπομπών CO₂. Η βιοαιθανόλη στον τομέα των μεταφορών στη Βραζιλία προσφέρει σχεδόν πλήρη απορρόφηση του CO₂ που εκπέμπεται από τα οχήματα. Για να γίνει η αποτίμηση των εκπομπών CO₂ πρέπει να συμπεριλάβουμε και κάποιες άλλες πτυχές της διαδικασίας παραγωγής της βιοαιθανόλης. Υπάρχει ανεκμετάλλευτη ποσότητα bagasse (υπόλειμμα εκχύλισης σακχάρου) που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά στην συμπαραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτό θα επέφερε μείωση της χρήσης του πετρελαίου που είναι ένας από τους σημαντικότερους εκπομπούς CO₂. Η αποψίλωση μεγάλων εκτάσεων για την καλλιέργεια ζαχαροκάλαμου δεν πρέπει να αποτελεί μία εναλλακτική για τη μείωση των εκπομπών CO₂ καθώς ενέχει αρνητικές επιπτώσεις για το περιβάλλον.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι εκπομπές CO₂ που αποφευχθήκαν από την υποκατάσταση της βενζίνης από βιοαιθανόλη στο διάστημα 1975-1998

Πίνακας 8

	Υποκατάσταση βενζίνης (10³ m³)	Εκπομπές CO₂ που αποφευχθήκαν (10³ t)
Άνυδρη βιοαιθανόλη	55.230	126.484
Ένυδρη βιοαιθανόλη	112.189	258.484
Σύνολο	167.419	384.993

(Πηγή: www.premia-eu.org)

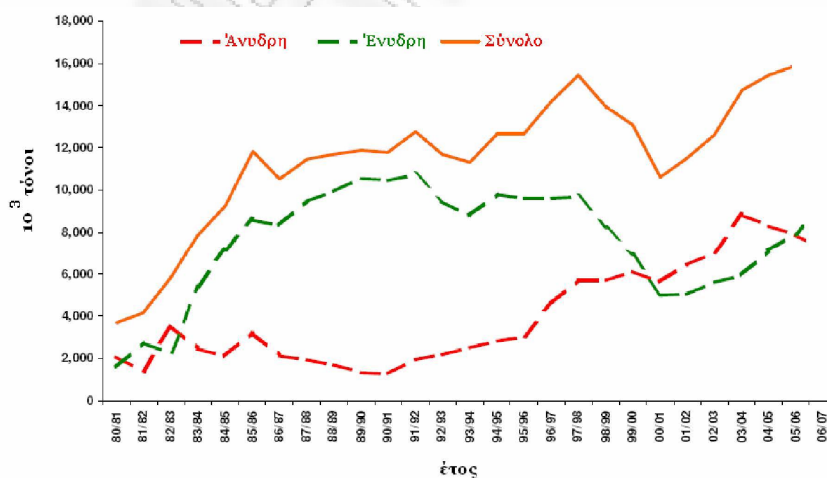


(Πηγή: www.premia-eu.org)

Σχήμα 3 : εκπομπές CO2 των ετών 1975-1998

2.8 Η βιοαιθανόλη στη Βραζιλία σήμερα

Η Βραζιλία είναι η δεύτερη μεγαλύτερη παραγωγός βιοαιθανόλης και η μεγαλύτερη εξαγωγέας βιοαιθανόλης παγκοσμίως. Η βιομηχανία βιοαιθανόλης στην Βραζιλία είναι ο αδιαμφισβήτητος ηγέτης παγκοσμίως. Η βιοαιθανόλη από ζαχαροκάλαμο στην Βραζιλία είναι το πρώτο ανανεώσιμο καύσιμο που ανταγωνίζεται οικονομικά τα ορυκτά καύσιμα που χρησιμοποιούνται στις μεταφορές. Η εξέλιξη της παραγωγής βιοαιθανόλης από το 1980 μέχρι το 2006, φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 9: Παραγωγή βιοαιθανόλης στη Βραζιλία (Πηγή: petrobras/the Brazilian national petroleum company)

Στον πίνακα φαίνεται η παραγωγή της βιοαιθανόλης από το 2004 ως το 2007.

Πίνακας 9

Παραγωγή βιοαιθανόλης (2004-2007)			
(χιλιάδες τόνοι)			
2004	2005	2006	2007
15.098	15.999	16.998	18.997

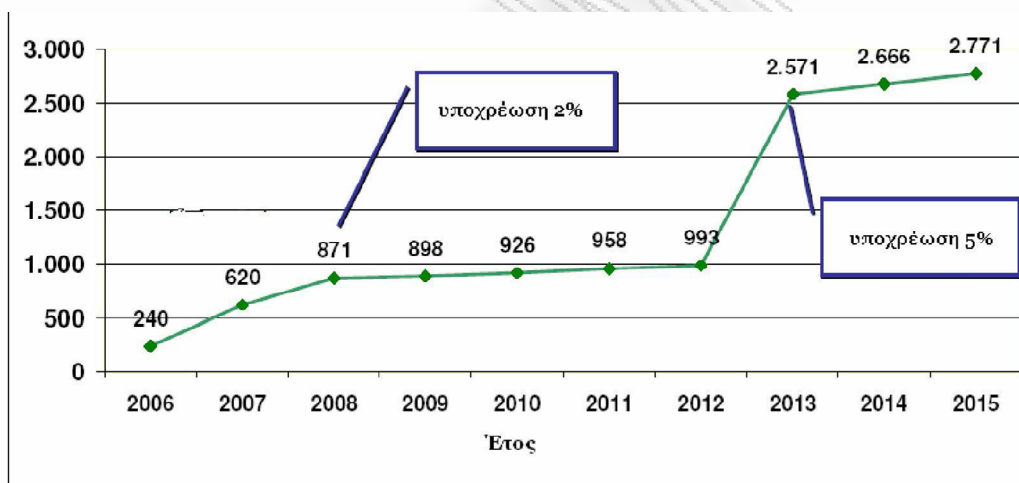
(Πηγή: www.wikipedia.org)

Η νότιο-κεντρική περιοχή της Βραζιλίας είναι η χαμηλότερου κόστους περιοχή παραγωγής ζαχαροκάλαμου και βιοαιθανόλης στον κόσμο. Σε αυτήν την περιοχή αντιστοιχεί το 85% της βραζιλιάνικης παραγωγής βιοαιθανόλης και ζαχαροκάλαμου. Η πολιτεία του Σάο Πάολο είναι η μεγαλύτερη και η χαμηλότερου κόστους παραγωγός βιοαιθανόλης στην Βραζιλία. Στη Βραζιλία η ζάχαρη και η βιοαιθανόλη παράγονται σε ολοκληρωμένο επίπεδο. Σήμερα υπάρχουν 306 εργοστάσια που παράγουν 55 εκατομμύρια τόνους ζάχαρης ή βιοαιθανόλης. Η παραγωγή κάθε προϊόντος εξαρτάται από τις σχετικές τιμές. Για παράδειγμα, όταν αυξάνονται οι τιμές της ζάχαρης, οι παραγωγοί μπορούν να στρέψουν την παραγωγή ζαχαροκάλαμου από βιοαιθανόλη σε ζάχαρη. Επίσης, η παραγωγική διαδικασία περιλαμβάνει 100 εκατομμύρια τόνους bagasse που χρησιμοποιείται ως καύσιμο στην παραγωγή ενέργειας και θερμότητας. Σε αντίθεση με το πρόγραμμα Proalcool, σήμερα η διαδικασία παραγωγής της ζάχαρης και της βιοαιθανόλης, δε στηρίζεται σε κυβερνητικά προγράμματα οικονομικής στήριξης, όπως επιδοτήσεις. Η μόνη κρατική παρέμβαση επί του θέματος είναι η υποχρεωτική χρήση βενζίνης που περιέχει βιοαιθανόλη σε κάποιο ποσοστό. Αυτή η υποχρέωση στηρίζεται περισσότερο σε περιβαλλοντικούς λόγους, παρά σε οικονομικούς. Το μέλλον της βιοαιθανόλης στη Βραζιλία είναι πολλά υποσχόμενο. Ο συνδυασμός της τεχνολογικής ανάπτυξης, των αυξανόμενων τιμών πετρελαίου καθώς και της εμπειρίας που έχει αποκτηθεί τα τελευταία 35 χρόνια στην παραγωγή και χρήσης της προσφέρουν σημαντικές ευκαιρίες για επενδύσεις που θα ωθήσουν την αγορά σε ακόμη καλύτερα αποτελέσματα. Τέλος, να αναφέρουμε ότι η Βραζιλία αποτελεί χώρα πρότυπο στην παραγωγή βιοαιθανόλης καθώς είναι η πρώτη χώρα που επιχείρησε την παραγωγή βιοαιθανόλης σε μεγάλη κλίμακα και η πρώτη που συνάντησε και αντιμετώπισε τις διάφορες προκλήσεις που προήλθαν από αυτό το εγχείρημα. Η ιστορική εξέλιξη της βιομηχανίας ζαχαροκάλαμου και βιοαιθανόλης στην Βραζιλία προσφέρει πολύτιμα μαθήματα στις άλλες χώρες που επιθυμούν την εισαγωγή της βιοαιθανόλης στο ενεργειακό τους ισοζύγιο.

2.9 Το βιοντίζελ στη Βραζιλία

Το 2002, η κυβέρνηση της Βραζιλίας ξεκίνησε να κάνει μία μελέτη (the Research & Technology Development PROBIODIESEL National Network) με σκοπό να εισάγει το βιοντίζελ στην εγχώρια παραγωγή της και να το καταστήσει οικονομικά βιώσιμο. Το 2003, με υπουργική εντολή, εκτιμήθηκε η δυνατότητα παραγωγής βιοντίζελ και δόθηκαν συστάσεις για την υλοποίηση του προγράμματος. Στις 6 Δεκεμβρίου του 2004 ανακοινώθηκε το εθνικό πρόγραμμα βιοντίζελ της Βραζιλίας και επετράπη η χρήση μίγματος βιοντίζελ 2%. Το Μάιο του 2005, σύμφωνα με το νόμο Decree 5448, τέθηκε ως εθνικός στόχος μέχρι το 2012 να φτάσουν στο 2% και μετά το 2013 στο 5%. Τον Οκτώβριο του 2006 το Petrobras (the Brazilian national petroleum company), ανακοίνωσε ότι τελικά θα πετύχουν το στόχο του 5% το 2010, αντί το 2013.

Πίνακας 10 Απαιτήσεις σε βιοντίζελ (τόνοι/χρόνο)



(Πηγή: petrobras/the Brazilian national petroleum company)

Το 2005 υπήρχαν 3 εργοστάσια παραγωγής βιοντίζελ, δυναμικότητας 45,6 χιλιάδων τόνων το χρόνο. Ως πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντίζελ, χρησιμοποιείται σογιέλαιο (αποτελεί το 95% της παραγωγής ελαίων), το καστορέλαιο (ρετσινόλαδο), ηλιέλαιο και φοινικέλαιο. (Πηγή: ABIOVE-Brazilian Association of Vegetable Oil Industries).

2.10 Η κατάσταση στην Ελλάδα

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται οι παραγωγές διαφόρων ειδών που καλλιεργούνται στην Ελλάδα, κατάλληλες για την παραγωγή βιοκαυσίμων καθώς και οι αποδόσεις τους.

Πίνακας 11 Αποδόσεις βιοκαυσίμων από Ελληνικές καλλιέργειες

Βιοκαύσιμο	Πρώτη ύλη	Απόδοση (κλά/στρ.)	Απόδοση σε βιοκαύσιμο (λίτρα/στρ.)
Βιοντίζελ	Ηλίανθος	120-300	43-75
	Ελαιοκράμβη	120-300	43-90
	Βαμβάκι	120-160	18-25
	Σόγια	160-240	29-44
Βιοαθανόλη	Σιτάρι	150-800	45-240
	Αραβόσιτος	900	270
	Τεύτλα	6.000	600
	Σόργο	7.000-10.000	675-900

(Πηγή ΚΑΠΕ)

Στην Ελλάδα τέσσερις τύποι ελαιοφόρων φυτών καλλιεργούνται, κυρίως για τους σπόρους τους, ο αραβόσιτος, το σησάμι, η σόγια και ο ηλίανθος. Οι τρεις τύποι καλλιεργούνται σε σχετικά μικρές εκτάσεις, ενώ ο ηλίανθος σε σχετικά μεγαλύτερες εκτάσεις στα βόρεια τμήματα της χώρας. Τα φυτά αυτά χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον για εξαγωγή ελαίου και για βρώσιμους σπόρους. Τα τελευταία χρόνια η καλλιέργεια αραβόσιτου, σησαμιού και σόγιας, παρουσιάζει σημαντική μείωση, ενώ η καλλιέργεια ηλίανθου παρουσιάζει αυξητική τάση από το 1993. Η κράμβη βρίσκεται ακόμα σε δοκιμαστικής κλίμακας καλλιέργειες.

2.11ο θεσμικό πλαίσιο στην Ελλάδα

Αναφορικά με την εναρμόνιση της ελληνικής νομοθεσίας με την οδηγία 2003/30/EK, ψηφίστηκε ο Ν.3423/2005 «Εισαγωγή στην Ελληνική Αγορά των Βιοκαυσίμων και των Άλλων Ανανεώσιμων Καυσίμων», οποίος τέθηκε σε ισχύ στις 13 Δεκεμβρίου 2005. Με το νόμο αυτό, μεταξύ άλλων:

α) συμπληρώνεται και τροποποιείται κατάλληλα ο Ν.3054/2002 «Οργάνωση της αγοράς

πετρελαιοειδών και άλλες διατάξεις», ώστε να συμπεριλάβει και τα βιοκαύσιμα, μαζί με τα υπόλοιπα πετρελαιοειδή προϊόντα, στη λειτουργία και τον έλεγχο της ελληνικής αγοράς καυσίμων

β) καθιερώνεται το «Πρόγραμμα Κατανομής Ποσοτήτων Βιοκαυσίμων» έως την 31η Δεκεμβρίου 2010 για τη ρύθμιση των διαδικασιών και της μεθοδολογίας κατανομής των ποσοτήτων αποφορολογημένων αυτούσιων βιοκαυσίμων σε ετήσια βάση

γ) θεσπίζεται υποχρεωτικότητα των διυλιστηρίων να παραλαμβάνουν τις αποφορολογημένες ποσότητες αυτούσιων βιοκαυσίμων που συμμετέχουν στην κατανομή κάθε έτους και προορίζονται για ανάμιξη με τα αντίστοιχα συμβατικά ορυκτά καύσιμα

δ) εισάγεται ο θεσμός της Άδειας Διάθεσης Βιοκαυσίμων

ε) καθορίζεται εθνικός στόχος έως την 31η Δεκεμβρίου 2010 σε ποσοστό 5,75% υπολογιζόμενου του ενεργειακού περιεχομένου του συνόλου της βενζίνης και του πετρελαίου κίνησης που διατίθενται προς χρήση στις μεταφορές .

Επίσης, τροπολογία για την προώθηση της βιοαιθανόλης κατατέθηκε στο νομοσχέδιο με τίτλο «Θεσμικό πλαίσιο έρευνας και τεχνολογίας» (Φεβρουάριος του 2008). Στόχος της τροπολογίας είναι ικανή ποσότητα βιοαιθανόλης να διατεθεί ως καύσιμο κίνησης στην ελληνική αγορά, προκειμένου να καταστεί εφικτή η επίτευξη του στόχου διείσδυσης των βιοκαυσίμων στο 5,75% για το 2010 και στο 10% για το 2020. Συγκεκριμένα, προβλέπεται ότι κατά τη χρονική περίοδο 2010-2016 διατίθεται ως καύσιμο κίνησης στην ελληνική επικράτεια, αυτούσια, σε μίγμα με βενζίνες ή μέσω μετατροπής της σε συστατικά βενζινών, βιοαιθανόλη παραγόμενη κατά προτεραιότητα από ενεργειακές καλλιέργειες, η οποία απορροφάται υποχρεωτικά από τα διυλιστήρια της χώρας.

Με δεύτερη τροπολογία στο νομοσχέδιο με τίτλο «Θεσμικό πλαίσιο έρευνας και τεχνολογίας» καταργείται η απαλλαγή των βιοκαυσίμων και ανανεώσιμων καυσίμων από τον Ειδικό Φόρο Κατανάλωσης. Έτσι θα υπόκεινται σε φορολόγηση 293 ευρώ για κάθε 1.000 λίτρα κατά το έτος 2008 και 302 ευρώ κατά το έτος 2009.

2.12 Βιοαιθανόλη και περιβάλλον

Κύρια πλεονεκτήματα της βιοαιθανόλης σε σχέση με τη βενζίνη είναι ότι θεωρητικά μπορεί να είναι ουδέτερα σε CO₂, κατά την καύση τους εκπέμπονται μικρότερες ποσότητες ρύπων, είναι βιοαποδομήσιμη, πρακτικά δεν παράγουν οξείδια του θείου, συμβάλλει στην αειφορία, δεν περιέχει επικίνδυνους αρωματικούς υδρογονάνθρακες, όπως για παράδειγμα βενζένιο το οποίο είναι καρκινογόνο, πλεονεκτεί και στις εκπομπές μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα

Ειδικότερα, η προσθήκη 5% βιοαιθανόλης σε βενζίνη μειώνει κατά 7% τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Από τη χρήση 100% βιοαιθανόλης προκύπτει μείωση 50-60% υπολογισμένη σε πλήρη κύκλο ζωής, σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα. Τα οφέλη που προκύπτουν από την χρήση μιγμάτων είναι προφανώς μικρότερα. Για παράδειγμα από τη χρήση μίγματος 5% προκύπτει καθαρή μείωση 2,5-3%. Έρευνες στη Γαλλία δείχνουν ότι μίξη βιοαιθανόλης κατά 5-7% με βενζίνη μειώνει τις εκπομπές CO κατά 15-40% με αντίστοιχες μελέτες στις Η.Π.Α. να δείχνουν μείωση κατά 11-30%. (Biofuels and their environmental performance, panorama 2007, I.F.P) Η μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά 50-60% προκύπτει εάν η βιοαιθανόλη παράγεται από ζαχαρότευτλα και σιτάρι. Εάν χρησιμοποιούνται κυτταρινούχα υλικά η καθαρή μείωση μπορεί να είναι μεγαλύτερη – ίσως και μέχρι 75-80%. Αυτό συμβαίνει γιατί απαιτείται λιγότερη ενέργεια για την καλλιέργεια τέτοιων φυτών καθώς επίσης και από το γεγονός ότι κατά την φάση της παραγωγής χρησιμοποιούνται διεργασίες ενεργειακά πιο αποδοτικές, που επιτρέπουν και τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Επίσης η χρήση της βιοαιθανόλης ως καύσιμο οδηγεί σε μείωση της φωτοχημικά σχηματιζόμενης αιθαλομίχλης στην ατμόσφαιρα.

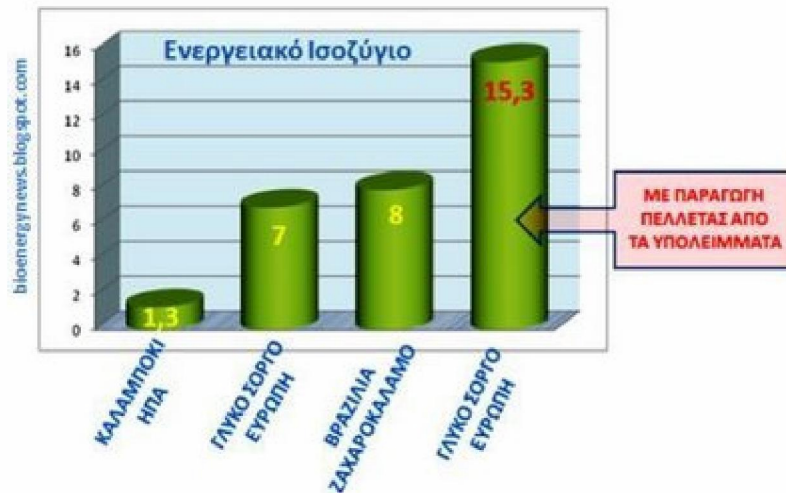
Εκτός από τη μείωση της μη σημειακής ρύπανσης που οφείλεται στις εκπομπές αέριων ρύπων, η βιοαιθανόλη δεν προκαλεί σημαντική σημειακή ρύπανση, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση ατυχημάτων ή διαρροών πετρελαιοειδών, διότι έχει πολύ χαμηλή τοξικότητα σε σχέση με τα πετρελαιοειδή και είναι άμεσα βιοαποδομήσιμη στο νερό και το έδαφος. Εστιάζοντας στις καθαρές εκπομπές CO₂ από τη χρήση βιοαιθανόλης ως καύσιμο, δηλαδή λαμβάνοντας υπόψη το σύνολο των εκπομπών κατά την παραγωγή (καλλιέργεια & βιομηχανία) και την καύση, τα αποτελέσματα ποικίλουν ανάλογα με την πρώτη ύλη και τη μέθοδο παραγωγής. Στο μοντέλο των Η.Π.Α., δηλαδή την παραγωγή βιοαιθανόλης από καλαμπόκι, η μείωση CO₂ είναι μόνο 15-25% σε σχέση με τη βενζίνη. Αντιθέτως, η αιθανόλη που παράγεται ζαχαροκάλαμο με το βραζιλιάνικο μοντέλο, συντελεί σε μείωση μέχρι και 90% των εκπομπών CO₂ σε σχέση με τη βενζίνη. Τέλος η χρήση κυτταρινικής βιοαιθανόλης μειώνει τις εκπομπές CO₂ κατά 70-90%, ενώ στην περίπτωση που κατά την παραγωγική διαδικασία γίνει και συμπαραγωγή θερμότητας – ηλεκτρισμού από τη βιομάζα, τότε οι εκπομπές CO₂ είναι μηδενικές (100% μείωση). Αλλαγές στις εκπομπές των αερίων θερμοκηπίου ανά χιλιόμετρο οχήματος, ως αποτέλεσμα της αντικατάστασης της βενζίνης από βιοαιθανόλη φαίνεται στον παρακάτω πίνακα, όπου τα στοιχεία έχουν ληφθεί από πρόσφατες έρευνες. Η βιοαιθανόλη από το καλαμπόκι είναι η λιγότερο ικανοποιητική όσον αφορά τη μείωση των εκπομπών των αερίων θερμοκηπίου, ενώ κάποιες έρευνες τη δείχνουν να παρουσιάζει αύξηση στις εκπομπές. Το μεγαλύτερο κέρδος στη μείωση των εκπομπών

επιτυγχάνεται από το ζαχαροκάλαμο της Βραζιλίας ή πρώτες ύλες όπως κυτταρινικά απόβλητα

Πίνακας 12 :Αλλαγή στον κύκλο ζωής των εκπομπών των αερίων θερμοκηπίου ανά χλμ, από τη χρήση βιοαιθανόλης αντί βενζίνης

Πρώτες ύλες	Τοποθεσία	Αλλαγή	Πηγή
Σιτάρι	Ηνωμένο Βασίλειο	-47%	Armstrong and others 2002
Ζαχαρότευτλα	Βόρεια Γαλλία	-35% -56%	Armstrong and others 2002
Καλαμπόκι, E90	Η.Π.Α.,2015	10%	Delucchi 2003
Καλαμπόκι , E10	Η.Π.Α.	-1%	Wang and others 1999
Καλαμπόκι, E85	Η.Π.Α.	-14% -19%	Wang and others 1999
Κυτταρίνη, E85	Η.Π.Α.,2005	-68% -102%	Wang and others 1999
Μελάσα, E85	Αυστραλία	-51% -24%	Beer and others 2001
Υπολείματα ξυλείας, E85	Αυστραλία	-81%	Beer and others 2001
Μελάσα, E10	Αυστραλία	1% 3%	Beer and others 2001
Σάκχαρο, άνυδρη βιοαιθανόλη	Βραζιλία	-87% -95%	Macedo and others 2004
Σάκχαρο, άνυδρη βιοαιθανόλη	Βραζιλία	-91% -96%	Macedo and others 2004

Ένα άλλο σημαντικό θέμα είναι το ενεργειακό ισοζύγιο της αλυσίδας παραγωγής βιοαιθανόλης, δηλαδή την ποσότητα ενέργειας (εισροές) που δαπανάται κατά την παραγωγική διαδικασία και προέρχεται από ορυκτά καύσιμα σε σχέση με την τελική ενέργεια που παρέχει η αιθανόλη (εκροές).



Σχήμα 4 Ενεργειακό ισοζύγιο της παραγωγής βιοαιθανόλης

Και στο ενεργειακό ισοζύγιο, το αμερικάνικο μοντέλο έχει τις χειρότερες επιδόσεις, αφού καταναλώνεται 1 μονάδα ορυκτού καυσίμου για να παραχθούν μόνο 1,3 μονάδες βιοαιθανόλης, δηλαδή 1 λίτρο βενζίνης για παραγωγή βιοαιθανόλης που ισοδυναμεί με 1,3 λίτρα βενζίνης. Ο Macedo και άλλοι (2004) μελέτησαν την κατανάλωση ενέργειας και τις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου για τη βιοαιθανόλη από το ζαχαροκάλαμο. Δυο σενάρια μελετήθηκαν, το πρώτο έλαβε τη μέση κατανάλωση της ενέργειας και τα υλικά στη βιομηχανία βιοαιθανόλης και το δεύτερο θεώρησε τη βέλτιστη πρακτική στον τομέα που συντελεί στις χαμηλότερες εκπομπές. Θεώρησαν ως δεδομένο ότι μία απευθείας σύγκριση ανάμεσα στις μηχανές βιοαιθανόλης, gasohol (βενζίνη με 10% βιοαιθανόλη) και βενζίνης δεν είναι εφικτή, και για αυτό υπέθεσαν ότι δεν υπάρχει αλλαγή στην οικονομία των καυσίμων όταν αναμιγνύεται άνυδρη βιοαιθανόλη σε βενζίνη (E25 στη Βραζιλία) με τη λογική ότι η ισοδυναμία 1:1 είναι αποδεκτή. Για την ένυδρη βιοαιθανόλη, η μελέτη υπέθεσε ότι 1 λίτρο ένυδρης βιοαιθανόλης είναι ισοδύναμο με 0,7 λίτρα βενζίνης. Τα καθαρά αποθέματα εκπομπών αερίων θερμοκηπίου κυμαίνονταν από 87% ως 96%, ανάλογα με το σενάριο και τον τύπο της βιοαιθανόλης.

Η πιο πολυδιαφημισμένη συζήτηση πάνω στην ανάλυση του κύκλου ζωής των εκπομπών των αερίων θερμοκηπίου έλαβε χώρα στις Η.Π.Α.. σχετικά με την ενέργεια που απαιτείται για την ανάπτυξη, συγκομιδή, μεταφορά και απόσταξη στη διαδικασία παραγωγής βιοαιθανόλης από καλαμπόκι.

Ουσιαστική σημασία στην ισορροπία της καθαρής ενέργειας έχουν οι υποθέσεις σχετικά με το πώς αποδίδει η κατανάλωση ενέργειας ανάμεσα στη βιοαιθανόλη και τα παραπροϊόντα της καθώς και η χρήση λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων και ζιζανιοκτόνων. Μία μελέτη του 2002 που

διενεργήθηκε από τη U.S Department of Agriculture (U.S.D.A) κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η βιοαιθανόλη από καλαμπόκι παράγει 34% παραπάνω ενέργεια από αυτή που χρειάζεται για να παραχθεί (Sharougi και άλλοι 2002).

Σε μία άλλη μελέτη της U.S.D.A και πάλι, όπου χρησιμοποιήθηκαν στοιχεία από το 2001, αυτό το ποσοστό ανήλθε στο 67% (Sharougi και άλλοι 2004). Σε αντίθεση με τις παραπάνω μελέτες, σύμφωνα με τον Pimentel για να παραχθούν 10,6δισεκατομμύρια λίτρα βιοαιθανόλης, οι Η.Π.Α. χρησιμοποιούν περίπου 3,3 εκατομμύρια εκτάρια εδάφους, τα οποία απαιτούν κατόπιν ογκώδεις ενεργειακές εισαγωγές για λίπανση, αντιμετώπισης ζιζανίων και συγκομιδής του καλαμποκιού (Pimentel 2003).

Οι Pimentel και Patzek (2005), χρησιμοποιώντας στοιχεία και από τις 50 πολιτείες και συμψηφίζοντας όλες τις ενεργειακές εισαγωγές (συμπεριλαμβανομένης της κατασκευής και επισκευής αγροτικών μηχανημάτων και του εξοπλισμού ζύμωση-απόσταξης) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η παραγωγή βιοαιθανόλης δεν παράσχει όφελος καθαρής ενέργειας. Διατείνονται ότι πιθανότερα απαιτεί περισσότερη ενέργεια από ορυκτά καύσιμα για να παραχθεί από ότι θα παράγει. Στους υπολογισμούς τους, η παραγωγή βιοαιθανόλης από καλαμπόκι απαιτεί 1,29 γαλόνια ορυκτών καυσίμων ανά γαλόνι βιοαιθανόλης που θα παράγεται, και η παραγωγή ενός γαλονιού ντίζελ από σόγια απαιτεί 1,27 γαλόνια από ορυκτά καύσιμα. Επιπλέον, λόγω της σχετικά χαμηλής ενεργειακής πυκνότητας της βιοαιθανόλης, περίπου τρία γαλόνια της βιοαιθανόλης απαιτούνται για να αντικαταστήσουν δύο γαλόνια βενζίνης και κατέληξαν ότι κάθε λίτρο βιοαιθανόλης απαιτεί 29% παραπάνω ενέργεια από ορυκτά καύσιμα, σε σύγκριση με αυτή που παράγουν.

Το Agronne National Laboratory υπολόγισε ότι η βιοαιθανόλη που παράγεται από καλαμπόκι μείωσε την κατανάλωση ενέργειας ορυκτών καυσίμων κατά 26% και η βιοαιθανόλη που παράγεται από κυτταρινική βιομάζα κατά 90%.

Οι διαφορές αυτές στο κέρδος ή στην απώλεια της καθαρής ενέργειας που υπολογίζεται από τους διάφορους μελετητές, αποδίδονται στις διαφορετικές υποθέσεις που γίνονται σχετικά με τη χρήση ενέργειας για την καλλιέργεια του καλαμποκιού, την παραγωγή νιτρικών λιπασμάτων και την παραγωγή βιοαιθανόλης (Wang 2005).

Αντιθέτως, στο βραζιλιάνικο μοντέλο καταναλώνεται 1 μονάδα ορυκτού καυσίμου για να παραχθούν 8 μονάδες βιοαιθανόλης από ζαχαροκάλαμο, με προοπτική για 9-13 μονάδες ισοδύναμου βενζίνης όταν γίνεται αξιοποίηση και των στερεών παραπροϊόντων της βιομηχανίας και χρησιμοποιηθούν αυτά για παραγωγή ενέργειας (πχ ηλεκτροπαραγωγή, πελλέτες κ.α). Στην κυτταρινική αιθανόλη το ενεργειακό ισοζύγιο κυμαίνεται από 2 ως 36 ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής.

Αξίζει να γίνει αναφορά και για το ενεργειακό ισοζύγιο της παραγωγής βιοαιθανόλης από γλυκό σόργο. Η τυπική ενεργειακή αποδοτικότητα (ενεργειακές εκροές/ενεργειακές εισροές) είναι περίπου 7, ενώ για την περίπτωση που γίνεται παραγωγή βιοαιθανόλης από τα σάκχαρα και συμπαραγωγή στερεών καυσίμων (πελλέτες) από τα υποπροϊόντα της καλλιέργειας (υπολείμματα) τότε η αποδοτικότητα είναι 15.

2.13 Άλλα περιβαλλοντικά και κοινωνικά ζητήματα από την παραγωγή βιοκαυσίμων

Για την παραγωγή βιοκαυσίμων υπάρχουν και κάποιες παράπλευρες περιβαλλοντικές επιπτώσεις που δε σχετίζονται με την ατμοσφαιρική ρύπανση, αλλά με άλλα όπως με τη μόλυνση του εδάφους και του νερού. Υπάρχει μεγάλος προβληματισμός για το τι θα συμβεί στην κατανάλωση ενέργειας όταν το καλαμπόκι, η ζάχαρη και η παραγωγή των άλλων καρπών αυξηθεί για να καλύψει την εκτενή χρήση των βιοκαυσίμων. Μελέτη του ιδρύματος Worldwatch που δημοσιεύτηκε τον Ιούνιο του 2006 δείχνει ότι, για την παραγωγή των πιο ευρέως διαθέσιμων βιοκαυσίμων σήμερα, η Βραζιλία θα χρειαστεί μόνο 3% του γεωργικού εδάφους της για να παράγει το 10% της συνολικής κατανάλωσης καυσίμων της, όμως για την κάλυψη του ίδιου ποσοστού συνολικών καυσίμων, οι Η.Π.Α. θα πρέπει να «δεσμεύσουν» το 30% της καλλιεργήσιμης γης τους και η ΕΕ το 72%. Κάποιοι υποστηρίζουν όττα πιο γόνιμα εδάφη με μεγάλο δείκτη βροχοπτώσεων, είναι αυτά που θα χρησιμοποιηθούν πρώτα. Όσον αφορά τα λιγότερο γόνιμα και ξηρά εδάφη που θα χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοκαυσίμων, οι απαιτήσεις για λιπάσματα και άρδευση θα αυξηθούν μεταβάλλοντας έτσι την ισορροπία της ενέργειας.

Στην περίπτωση του καλαμποκιού, η παραγωγή δύναται να αυξηθεί με τη χρήση καινούργιων υβριδίων καλαμποκιού, αλλά έτσι αυξάνονται και οι απαιτήσεις σε νιτρικά λιπάσματα και ζιζανιοκτόνα. Η ευρεία και εντατική καλλιέργεια των ενεργειακών φυτών υποστηρίχθηκε από πολλούς ότι οδηγεί σε μονοκαλλιέργεια, υποβάθμιση των χρήσεων γης και σημαντικές επιπτώσεις στη βιοποικιλότητα (απομάκρυνση πουλιών και εντόμων), στην παροχή νερού (λόγω αυξημένων απαιτήσεων στην άρδευση των ενεργειακών καλλιεργειών) και στην ποιότητα του εδάφους.

Η μεγάλης κλίμακας παραγωγή που απαιτείται για να δώσει ικανοποιητικές ποσότητες συγκομιδής ενθαρρύνει τις βιομηχανικές μεθόδους μονοκαλλιέργειας καλαμποκιού και σόγιας με περιβαλλοντικές παρενέργειες. Η παραγωγή καλαμποκιού οδηγεί σε μεγαλύτερη εδαφολογική διάβρωση από οποιαδήποτε αμερικανική καλλιέργεια. Οι αγρότες στις

κεντροδυτικές πολιτείες έχουν εγκαταλείψει την αμειψισπορά (εναλλαγή καλλιεργειών) ώστε να καλλιεργήσουν αποκλειστικά καλαμπόκι και σόγια, που αυξάνουν τη μέση εδαφολογική διάβρωση από 2,7 τόνους/στρέμμα ετησίως σε 19,7 τόνους (Pimentel, 1995).

Η παραγωγή σόγιας στις Η.Π.Α. συνοδεύεται από ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά διάβρωσης, ειδικότερα σε περιοχές όπου δεν εφαρμόζονται βραχυπρόθεσμοι κύκλοι αμειψισποράς. Η απώλεια εδαφικής κάλυψης υπολογίζεται να είναι κατά μέσο όρο 16 τόνους ανά εκτάριο σόγιας στις δυτικές περιοχές των Η.Π.Α. Υπολογίζεται επίσης ότι στη Βραζιλία και την Αργεντινή η απώλεια γόνιμου εδάφους κυμαίνεται κατά μέσο όρο μεταξύ 19-30 τόνους ανά εκτάριο, ανάλογα με τις πρακτικές διαχείρισης, το κλίμα και την κλίση. Οι γενετικά τροποποιημένες ποικιλίες σόγιας με ανθεκτικότητα σε ζιζανιοκτόνα έχουν αυξήσει τη δυνατότητα μεγαλύτερης παραγωγής σόγιας για τους αγρότες, με συνέπεια πολλοί από αυτούς να έχουν αρχίσει να καλλιεργούν σε ευαίσθητα εδάφη, επιρρεπή στη διάβρωση (Jason, 2004).

Η μονοκαλλιέργεια σόγιας στη λεκάνη του Αμαζονίου έχει καταστήσει άγονο ένα μεγάλο μέρος του εδάφους. Τα φτωχά εδάφη απαιτούν περισσότερη λίπανση με βιομηχανικά λιπάσματα ώστε να φτάσουν σε ανταγωνιστικά επίπεδα παραγωγικότητας. Στη Βολιβία, η παραγωγή σόγιας επεκτείνεται ανατολικά σε περιοχές όπου τα εδάφη είναι ήδη υποβαθμισμένα. Ένα εκατομμύριο στρέμματα υποβαθμισμένων εδαφών όπου προηγουμένως καλλιεργούνταν σόγια έχουν τώρα αφηθεί για βόσκηση βοοειδών οδηγώντας σε περαιτέρω υποβάθμιση (Fearnside, 2001).

Η χρήση λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων, που βασίζονται σε ενώσεις του αζώτου, του θείου και της αμμωνίας αυξάνει την οξύτητα του εδάφους και των νερών, δημιουργώντας παράλληλα σε αυτό συνθήκες ευτροφισμού. Η εγκατάλειψη της αμειψισποράς που αναφέραμε παραπάνω, έχει αυξήσει την ευπάθεια στα παράσιτα, και επομένως απαιτεί υψηλότερες εισροές φυτοφαρμάκων από τις περισσότερες καλλιέργειες (στις Η.Π.Α., περίπου 41% όλων των ζιζανιοκτόνων και το 17% όλων των εντομοκτόνων εφαρμόζεται στο καλαμπόκι, Pimentel και Lehman, 1993). Η καλλιέργεια καλαμποκιού περιλαμβάνει γενικά τη χρήση του ζιζανιοκτόνου Ατραζίνη, γνωστό για ενδοκρινικές διαταράξεις. Χαμηλές δόσεις τέτοιων ουσιών μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα ανάπτυξης παρεμποδίζοντας τις ορμονικές λειτουργίες στα βασικά σημεία ανάπτυξης ενός οργανισμού (Hayes και άλλοι, 2002).

Η Βραζιλία είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός του ζαχαροκάλαμου στον κόσμο, και παράγει 60% της παγκόσμιας βιοαιθανόλης από ζαχαροκάλαμο το οποίο καλλιεργείται σε 3 εκατομμύριο εκτάρια. Η μονοκαλλιέργεια ζαχαροκάλαμου καταναλώνει από μόνη της 13% της εφαρμογής ζιζανιοκτόνου στη χώρα. Οι μελέτες που πραγματοποιήθηκαν το 2002 από το EMBRAPA

(Ίδρυμα Γεωργικής Έρευνας της Βραζιλίας) επιβεβαίωσαν την μόλυνση των υδάτων που συνδέθηκε με τη χρήση φυτοφαρμάκων στο υδροφόρο ορίζοντα του Guarani, για την καλλιέργεια ζαχαροκάλαμου στην επικράτεια του Σάο Πάολο.

Το καλαμπόκι απαιτεί μεγάλα ποσά χημικού αζωτούχου λιπάσματος, που συνεισφέρει σημαντικά στη ρύπανση εδάφους και ποτάμιων υδάτων και είναι υπεύθυνο για τη "Νεκρή Ζώνη" στον κόλπο του Μεξικού. Τα μέσα ποσοστά εφαρμογής νιτρικών αλάτων στο αμερικανικό καλλιεργήσιμο έδαφος κυμαίνονται από 120 έως 550 κιλά αζώτου ανά εκτάριο. Η ανεπαρκής απορρόφηση των αζωτούχων λιπασμάτων από τις καλλιέργειες οδηγεί στην απορροή άζωτου, συνήθως στα επιφανειακά ύδατα ή στα υπόγεια νερά. Η μόλυνση των υδροφόρων στρωμάτων από τα νιτρικά άλατα είναι διαδεδομένη και σε επικίνδυνα υψηλά επίπεδα σε πολλές αγροτικές περιοχές. Στις Η.Π.Α., υπολογίζεται ότι περισσότερο από 25% των φρεατίων πόσιμου νερού περιέχουν επίπεδα νιτρικών αλάτων υψηλότερα από το όριο ασφάλειας των 45 μέρη ανά εκατομμύριο (Conway και Pretty, 1991).

Στο μεγαλύτερο ποσοστό της η σόγια στις Η.Π.Α. είναι μεταλλαγμένη, κατασκευασμένη από τη Monsanto ώστε να είναι ανθεκτική στο ζιζανιοκτόνο τους, παρασκευαζόμενο από τη συστημική χημική ουσία, glyphosate (30,3 εκατομμύρια εκτάρια Roundup-Ready σόγια καλλιεργήθηκαν το 2006, περισσότερο δηλαδή από 70% της εσωτερικής συγκομιδής). Η εμπιστοσύνη στην ζιζανιοκτόνο-ανθεκτική σόγια οδηγεί σε μια αύξηση των προβλημάτων σχετικά με την ανθεκτικότητα ζιζανίων και τη φυσική απώλεια βλάστησης. Λαμβάνοντας υπόψη την πίεση της βιομηχανίας να αυξήσει τη χρήση ζιζανιοκτόνου, το Roundup θα χρησιμοποιείται σε όλο περισσότερα ποσοστά γης. Η ανθεκτικότητα στο glyphosate έχει ήδη τεκμηριωθεί σε αυστραλιανούς πληθυσμούς πολλών ετήσιων ζιζανίων (ryegrass, quackgrass, birdsfoot trefoil and *Cirsium arvense*). Στην Iowa, οι πληθυσμοί του ζιζανίου *amaranthus rudis* έδειξε σημάδια καθυστερημένης εκβλάστησης που το επέτρεψε να προσαρμοστεί καλύτερα στους πρώιμους ψεκασμούς, το ζιζάνιο velvetleaf έδειξε ήδη ανθεκτικότητα στο glyphosate, και η παρουσία μιας ανθεκτικής ποικιλίας του ζιζανίου horseweed έχει ήδη τεκμηριωθεί στο Delaware. Ακόμη και στις περιοχές όπου η ανθεκτικότητα ζιζανίων δεν έχει παρατηρηθεί, οι επιστήμονες έχουν σημειώσει αυξήσεις στην παρουσία των ισχυρότερων ειδών ζιζανίων, όπως το Nightshade στο Illinois και το Water Hemp στην Iowa (Certeira και Duke, 2006, Altieri 2004).

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Κεφάλαιο 2

1. Directive 2003/30/EC of May 2003 on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport
2. Member States' Reports in the frame of Directive 2003/30/EC, 2004, 2005, and 2006 reports
3. Pelkmans L, Portouli E, Papageorgiou A, Georgopoulos P. Impact assessment of measures towards the introduction of biofuels in the European Union. Report of Work Package 4 of the PREMIA project; 2006.
4. EurObserv'ER. Biofuels Barometer-5.38 Mtoe consumed in 2006 in the EU; May 2007.
5. VIEWLS. Environmental and economic performance of biofuels. Report for the project VIEWLS (clear views on clean fuels); April 2005
6. CONCAWE, EUCAR, JRC. Well-to-wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context, WELL-to-WHEELS report, Version 2b; May 2006.
7. Biofuel support policies in Europe: Lessons learnt for the long way ahead Tobias Wiesenthal Guillaume Leduc , Panayotis Christidis, Burkhard Schade , Luc Pelkmans , Leen Govaerts , Panagiotis Georgopoulos
8. ESMAP, Potential for biofuels for transport in developing countries
9. United Nations, Sustainable bioenergy: A framework for decision makers
10. Greg Pahl , Biodiesel Growing a New Energy Economy
11. Biofuels Research Advisory Council (BIOFRAC), 2006. Biofuels in the European Union: A Vision for 2030 and Beyond. europa.eu.int/comm/research/energy/S)
12. Directive 2003/96/EC of 27 October 2003 on Restructuring the Community Framework for the Taxation of Energy Products and Electricity
13. European Environment Agency (EEA), 2005. How Much Biomass Can Europe Use Without Harming the Environment www.eea.eu.int/S
14. Tsoutsos, T.D., Stamboulis, Y.A., 2005. The sustainable diffusion of renewable energy technologies as an example of an innovation-focused policy. *Technovation* 25, 753–761.
15. Transport biofuels in the European Union: The state of play Lorenzo Di Lucia_, Lars J. Nilsson
16. EC (European Commission), 2007a. Biofuels Progress Report—Report on the progress made in the use of biofuels and other renewable fuels in the Member States on the

European Union, Brussels, January 2007.

17. IEA (International Energy Agency), 2007. World Energy Outlook. International Energy Agency, OECD, Paris.
18. European Commission. Green paper: a European strategy for sustainable, competitive and secure energy. COM; 105 final. Brussels: Commission of the European Communities; 2006
19. European Commission, European Environment Agency. Energy and environment in the European Union. Tracking progress towards integration. EEA Report No. 8/2006. Copenhagen; 2006.
20. International Energy Agency (IEA). Biofuels For Transport: A International Perspective. 9, rue de la Feodeoration, 75739 Paris, cedex 15, France 2004. Available from: www.iea.org.
21. ANFAVEA (Associaç-a Nacional dos Fabricantes de Ve'culos Automotores), 2007. www.anfavea.com.br/anuario.htmlS.
22. BEN (Brazilian Energy Balance), 2007. MME – Ministry of Mines and Energy, Bras' lia, DF, Brazi
23. Petrobra' s (Petro' leo Brasileiro S.A.), 2007. Plano Estrate' gico Petrobra' s 2020, Premissas Corporativas.
24. Biofuels in Europe Panorama 2007 ifp
25. Biofuels Worlwide Panorama 2007 ifp
26. www.premia-eu.org, website of the PREMIA project
27. www.ethanolrfa.org , Renewable Fuels Association
28. www.doe.gov, Departmant of Energy
29. www.nrel.gov, National Renewable Energy Laboratory
30. www.biodiesel.org NBB National Biodiesel Board
31. www.ebb-eu.org, European Biodiesel Board

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο Βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς

3.1 Εισαγωγή στα βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς

Σήμερα η παραγωγή των βιοκαυσίμων (βιοαιθανόλη και βιοντίζελ) βασίζεται σε φυσικοχημικές διεργασίες καθώς και στη βιοτεχνολογία. Αυτά τα βιοκαύσιμα χαρακτηρίζονται ως τυπικά βιοκαύσιμα ή βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς. Η έρευνα και η τεχνολογία των βιοκαυσίμων δημιουργεί τα πρωτοποριακά βιοκαύσιμα ή βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς. Τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς είναι τα βιοκαύσιμα που παράγονται με πρωτοποριακές διεργασίες και από περισσότερους τύπους βιομάζας από ότι τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς. Τα κυριότερα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα. Στα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς ανήκουν τα συνθετικά βιοκαύσιμα που παράγονται από θερμοχημικές και καταλυτικές διεργασίες όπως πυρόλυση, εξαερίωση, και Fischer-Tropsch. Επίσης στην κατηγορία αυτή ανήκει και η βιοαιθανόλη που παράγεται από λιγνοκυτταρινικό υλικό, το οποίο δύσκολα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σήμερα. Το υδρογόνο από αέριο σύνθεσης καθώς και το βιοαέριο αποτελούν τα κύρια αέρια βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς.

Πίνακας 13 Πρωτοποριακά βιοκαύσιμα ή βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς

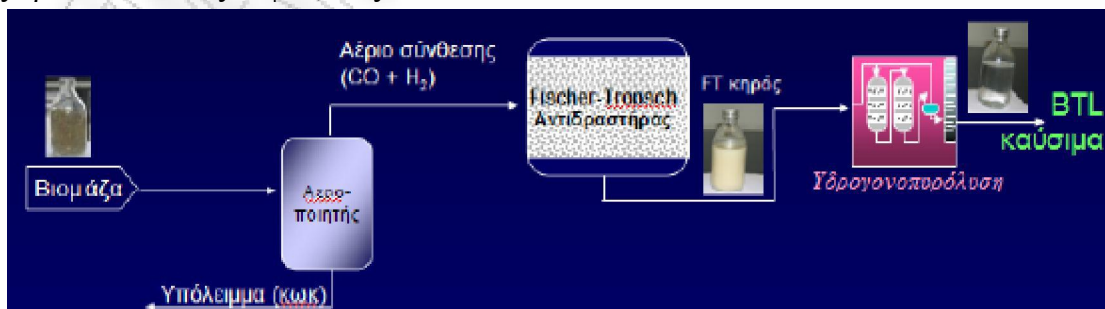
Τύπος Βιοκαυσίμου	Ονομασία	Διεργασία
Συνθετικά βιοκαύσιμα	Fischer-Tropsch Βιοντίζελ	Εξαέρωση, wgs, σύνθεση, HDC
	Αλκοόλη από αέριο σύνθεσης	Εξαέρωση, σύνθεση
	HTU ντίζελ	HTU, HDO, διύλιση
	Ντίζελ πυρόλυσης	Πυρόλυση, HDO, διύλιση
Βιομεθανόλη	Μεθανόλη	Εξαέρωση, wgs, σύνθεση
Βιοαιθανόλη	Αιθανόλη από κυτταρίνη	Υδρόλυση, Ζύμωση, απόσταξη
Βιο-MTBE	MTBE	Σύνθεση
Βιοδιμέθυλαιθέρας	DME	Εξαέρωση, wgs, σύνθεση

Τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς θεωρούνται τόσο από τους ερευνητές όσο και από τους τεχνολογικούς αναλυτές ως μία πολλά υποσχόμενη απάντηση που αναμένεται να αλλάξει το ενεργειακό αλλά και κατ' επέκταση το οικονομικό-πολιτικό τοπίο της Ευρώπης αλλά και ολόκληρου του πλανήτη. Αναμένεται να βελτιώσουν τις επιδόσεις των βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς αναφορικά με τους τομείς αποδοτικότητας, κόστους και συνδυασμένης μακροχρόνιας προστασίας του περιβάλλοντος και της γεωργίας, καθώς αξιοποιούν παραπροϊόντα και απόβλητα ως πρώτες ύλες.

3.2 Δεύτερης γενιάς βιοντίζελ από βιομάζα

Η έρευνα για την παραγωγή δεύτερης γενιάς βιοντίζελ, έχει στραφεί πλέον σε μεθόδους παραγωγής του βιοντίζελ από κάθε είδος βιομάζα (συμπεριλαμβανομένης και αυτής από φύκη), με υψηλό βαθμό απόδοσης, υψηλή ποιότητα προϊόντος, που να μην υποβαθμίζεται με το χρόνο, να βελτιώνει τη λειτουργία των υπαρχόντων μηχανών ντίζελ και με κόστος παραγωγής κάτω από την τιμή του ορυκτού πετρελαίου ντίζελ. Μέθοδοι παραγωγής πετρελαίου ντίζελ από ορυκτό άνθρακα υπήρχαν ήδη από την εποχή του Β' Παγκοσμίου Πολέμου, όταν οι Γερμανοί ανέπτυξαν τη μέθοδο Fischer-Tropsch για την παραγωγή πετρελαίου ντίζελ με αεριοποίηση του ορυκτού κάρβουνου. Τα τελευταία χρόνια γίνεται μεγάλη προσπάθεια από τους επιστήμονες να προσαρμόσουν τη μέθοδο Fischer-Tropsch στην παραγωγή βιοντίζελ από βιομάζα.

Η διεργασία παραγωγής βιοκαυσίμων με τη μέθοδο Fischer-Tropsch είναι μια διεργασία μετατροπής βιομάζας σε υγρά καύσιμα (Biomass To Liquid ή BTL). Η βιομάζα έρχεται σε επαφή με αέρα και πυρολύεται. Το παραγόμενο αέριο και κωκ περνάει στη συνέχεια στον αεροποιητή και το παραγόμενο βιοαέριο σύνθεσης, αφού καθαριστεί και αποθειωθεί, διέρχεται μέσα από αντιδραστήρα Fischer-Tropsch. Εκεί το βιοαέριο σύνθεσης ($\text{CO} + \text{H}_2$) αντιδρά καταλυτικά και συνθέτει ένα μίγμα αλειφατικών υδρογονανθράκων που αποτελείται από ελαφρούς υδρογονάνθρακες (C_1 και C_4), νάφθα (C_5 και C_{11}), ντίζελ (C_{12} και C_{20}) και κηρό ($>\text{C}_{20}$). Η απόδοση της αντίδρασης Fischer-Tropsch εξαρτάται από τον καταλύτη που χρησιμοποιείται και τις παραμέτρους λειτουργίας, ωστόσο η απόδοση σε υγρά προϊόντα (νάφθα, ντίζελ και FT-κηρό) ανέρχεται στο 95%. Η παραγόμενη νάφθα και ντίζελ αποτελούν βιοκαύσιμα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν αναλόγως με τα αντίστοιχα ορυκτά καύσιμα. Ο FT-κηρός ωστόσο πυρολύεται με τη βοήθεια υδρογόνου και το παραγόμενο προϊόν δίνει ένα εύρος προϊόντων όπως νάφθα, ντίζελ κτλ.



Σχήμα 5 :Παραγωγή F-T βιοντίζελ

Η συγκεκριμένη διεργασία BTL (Biomass To Liquid) βρίσκεται σήμερα σε πιλοτικό στάδιο. Σήμερα οι υπάρχουσες τεχνολογίες Fischer-Tropsch και οι παρεμφερείς τους, παράγουν βιοντίζελ από βιομάζα με κόστος επένδυσης υψηλό, που ανεβάζει το κόστος του προϊόντος πάνω από την τιμή του φορολογημένου ορυκτού ντίζελ. Όμως, καθώς η τεχνολογία προχωρά, έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι οι οποίες ανεβάζουν τον βαθμό απόδοσης πάνω από το 80% ενώ ταυτόχρονα ρίχνουν το κόστος του παραγόμενου βιοντίζελ (σχεδόν από κάθε είδος βιομάζας) στα όρια οικονομικής εκμετάλλευσης ευρείας κλίμακας.

Κλασικό παράδειγμα δεύτερης γενιάς βιοντίζελ είναι το SunDiesel, ένα νέο συνθετικό BTL βιοκαύσιμο (Biomass-To-Liquid) που παράγεται με παραλλαγή της μεθόδου Fischer-Tropsch. Η συγκεκριμένη τεχνολογία αναπτύχθηκε από τις εταιρίες Shell και Choren και ήδη κατασκευάζεται πιλοτικό εργοστάσιο στην ανατολική Γερμανία. Το εργοστάσιο θα παράγει ετησίως 15.000 τόνους SunDiesel από βιομάζα, με πρώτη ύλη πριονίδι, τεμαχίδια ξύλου και άχυρο. Ήδη ανακοινώθηκε για το 2009 η κατασκευή και δεύτερου εργοστασίου δυναμικότητας 200.000 τόνων.

Το BTL δεν περιέχει θείο ή αρωματικές ενώσεις και παράγει κατά την καύση του στον κινητήρα 90% λιγότερο διοξείδιο του άνθρακα από ότι το ορυκτό πετρέλαιο, 30%-50% λιγότερα σωματίδια και υδρογονάνθρακες, 90% λιγότερο μονοξείδιο του άνθρακα και 35% λιγότερα οξείδια του αζώτου, χωρίς μετατροπές στους υπάρχοντες κινητήρες. Η έρευνα για την παραγωγή δεύτερης γενιάς βιοντίζελ, εκτός από τη βιομάζα, έχει στραφεί και στην ανάπτυξη τεχνολογιών παραγωγής του βιοντίζελ από φύκη και φυτοπλαγκτόν.

Αρχικά, για το σκοπό αυτό μελετήθηκαν μικροάλγη με μεγάλη περιεκτικότητα σε έλαια όπως είδη του γένους *Nannochloropsis* με περιεκτικότητα 60% σε λιπίδια, ενώ πλέον η έρευνα επεκτείνεται σε διάφορα είδη που είναι ιδιαίτερα παραγωγικά σε βιομάζα και αναπτύσσονται σε

μεγάλο εύρος περιβαλλοντικών συνθηκών. Η εταιρεία Bio Fuel Systems που βρίσκεται στην Αλικάντε της Ισπανίας, ανακοίνωσε τη δυνατότητα βιομηχανικής παραγωγής βιοντίζελ από φυτοπλαγκτόν που αναπτύσσεται σε ειδικές δεξαμενές. Προς το παρόν το κυρίως πρόβλημα της μεθόδου είναι το ραφινάρισμα αλλά οι επιστήμονες της εταιρίας θεωρούν ότι σύντομα θα έχουν λύσει το πρόβλημα και η εταιρία θα παράγει βιοντίζελ με κόστος 0,25 ευρώ το λίτρο.

Παρόμοιες μεθόδους έχει αναπτύξει και η εταιρεία GreenFuel Technologies Corporation, για παραγωγή βιοντίζελ και βιοαιθανόλης από άλγη (φύκια). Σύμφωνα με τη μέθοδο που ανέπτυξε η εταιρεία, είναι δυνατή η παραγωγή βιομάζας από άλγη με εξαιρετικά υψηλούς ρυθμούς που φτάνουν τα 174 g/m²/d (γραμμάρια βιομάζας ανά τετραγωνικό μέτρο ανά ημέρα). Για λόγους σύγκρισης αναφέρεται ότι τα καλλιεργούμενα φυτά έχουν μέγιστο

ρυθμό ανάπτυξης 40-60 g/m² ανά ημέρα (φυτά C4), ενώ οι C3 καλλιέργειες 20-40 g/m² ανά ημέρα. Η εταιρία υπολογίζει ότι θεωρητικά μπορούν να παράγονται 4.500 λίτρα βιοκαυσίμου ανά στρέμμα το χρόνο. Σήμερα 18 εταιρείες δραστηριοποιούνται παγκοσμίως στην παραγωγή βιοκαυσίμων από φύκια.

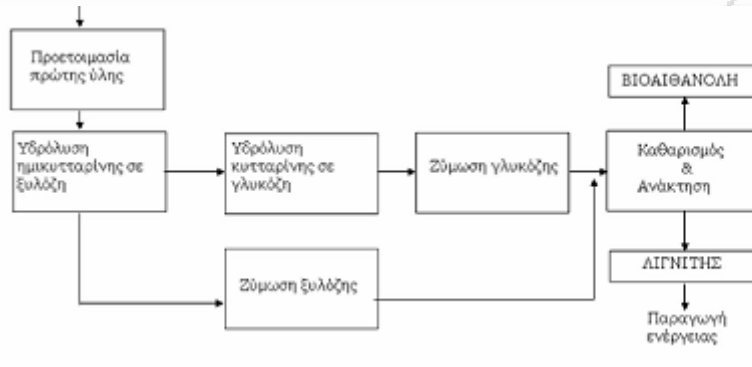
Είναι προφανές ότι με τη συνεχή πρόοδο της τεχνολογίας και την ανάπτυξη σε βιομηχανικό επίπεδο της παραγωγής βιοντίζελ δεύτερης γενιάς, με πρώτη ύλη τη βιομάζα, θα μειωθεί ο ανταγωνισμός για καλλιεργούμενες εκτάσεις και άλλες αγροτικές πρώτες ύλες. Με πρώτες ύλες φύκη, φυτοπλαγκτόν ή κυτταρίνη θα γίνει φθηνή η βιομηχανική παραγωγή βιοντίζελ από γεωργικά υπολείμματα (άχυρο κτλ), πριονίδια, οικιακά απορρίμματα και προϊόντα χαρτιού καθώς και από μη διατροφικά φυτά με πολύ μεγάλη στρεμματική παραγωγή βιομάζας όπως ινώδες σόργο, καλάμι, αγριαγκινάρα και κεχρί.

3.3 Δεύτερης γενιάς βιοαιθανόλη από κυτταρίνη

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει έντονη ερευνητική δραστηριότητα για την παραγωγή δεύτερης γενιάς βιοαιθανόλης αλλά σε βιομηχανική κλίμακα βρίσκεται προς το παρόν σε πιλοτικό στάδιο. Στην περίπτωση που επαληθευτεί η οικονομικότητα της παραγωγής βιοαιθανόλης από λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες (που φυσικά είναι θέμα χρόνου), θα γίνει ιδιαίτερα φθηνή η βιομηχανική παραγωγή βιοαιθανόλης από γεωργικά υπολείμματα (άχυρο, βαμβακοστελέχη κτλ), υπολείμματα υλοτομίας (πχ πριονίδια), οικιακά απορρίμματα και προϊόντα χαρτιού καθώς και από μη διατροφικά φυτά με πολύ μεγάλη στρεμματική παραγωγή βιομάζας όπως ινώδες σόργο, καλάμι, αγριαγκινάρα και κεχρί (switch grass).

Η νέα αυτή μέθοδος βασίζεται στην αξιοποίηση της κυτταρίνης και ημικυτταρίνης. Επειδή δεν είναι δυνατή η απευθείας ζύμωση των πολυσακχαριτών αυτών, πρέπει να γίνει διάσπασή τους σε απλά σάκχαρα. Βέβαια, στην πραγματικότητα η ιδέα δεν είναι και τόσο νέα, αλλά σήμερα γίνεται ιδιαίτερα σημαντική λόγω της ενεργειακής και περιβαλλοντικής ανασφάλειας που μαστίζει τον πλανήτη. Συγκεκριμένα, για πρώτη φορά αναπτύχθηκε το 1898 στη Γερμανία μέθοδος παραγωγής βιοαιθανόλης από κυτταρίνη σε εμπορική κλίμακα. Οι επιστήμονες τότε παρήγαγαν αιθανόλη από ξύλο, μέσω υδρόλυσης με οξέα, της κυτταρίνης προς γλυκόζη. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο ήταν δυνατή η παραγωγή 7,6 λίτρων βιοαιθανόλης ανά 100 κιλά ξύλου. Οι Γερμανοί επιστήμονες σύντομα βελτίωσαν τη μέθοδο, ώστε ήταν δυνατή (πριν έναν αιώνα) η βιομηχανική παραγωγή 22 λίτρων βιοαιθανόλης ανά 100 κιλά ξύλου (τριπλασιασμός απόδοσης). Σήμερα παρόμοιες μέθοδοι αναπτύσσονται ή βελτιώνονται

από τους επιστήμονες ανά τη γη. Το πρώτο στάδιο της παραγωγής περιλαμβάνει υδρόλυση της κυτταρίνης με τη χρήση οξέος (πχ θειικό οξύ) ή ενζύμων και παραγωγή μίγματος γλυκόζης και ξυλόζης. Στη συνέχεια τα σάκχαρα ζυμώνονται και παράγεται βιοαιθανόλη.



Σχήμα 6 : Διάγραμμα ροής παραγωγής βιοαιθανόλης από λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες

Η ενζυμική υδρόλυση γίνεται με ένζυμα (κυτταρινάσες) που παράγονται από μύκητες, βακτήρια και πρωτόζωα. Τελευταία γίνεται μεγάλη έρευνα για ανάπτυξη οικονομικών μεθόδων υδρόλυσης και εφαρμογή τους σε βιομηχανική κλίμακα. Η μέθοδος υδρόλυσης με χρήση οξέων είναι ακριβή ενώ σχετικά με τη χρήση ενζύμων, η παραγωγή τους είναι επίσης ακριβή ενώ δεν έχει επιβεβαιωθεί η αποτελεσματικότητα σε βιομηχανικό επίπεδο. Πρόσφατες μελέτες δείχνουν ότι ο μύκητας *Trichoderma reesei* μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή των περισσότερων ενζύμων που απαιτούνται. Προς το παρόν με την υπάρχουσα τεχνολογία μόνο το 45% του ενεργειακού περιεχομένου της βιομάζας μετατρέπεται σε αιθανόλη οπότε αναζητούνται λύσεις για μεγιστοποίηση της απόδοσης. Επειδή οι περισσότερες λύσεις βρίσκονται στη φύση, πολλές έρευνες στηρίζονται στους τερμίτες και στην ιδιότητά τους να τρέφονται με κυτταρίνη (ξύλο) την οποία διασπούν κατά την πέψη μέσω ενζύμων που παράγουν στο πεπτικό τους σύστημα. Έτσι με βάση τους σχετιζόμενους με τους τερμίτες μικροοργανισμούς (μικροχλωρίδα πεπτικού), μεταφέρονται γονίδια τους σε νέους οργανισμούς με στόχο τη φθηνή μαζική παραγωγή ενζύμων για βιομηχανική χρήση στην παραγωγή κυτταρινικής βιοαιθανόλης.

Στην Ευρώπη ξεκίνησε το 2004 να λειτουργεί πιλοτικά στη Σουηδία μονάδα παραγωγής βιοαιθανόλης από δασικά υπολείμματα, άχυρο και άλλα κυτταρινούχα υπολείμματα, ενώ

τέτοιες μονάδες λειτουργούν επίσης στην Ισπανία και τη Δανία. Επίσης έχει αναπτυχθεί μια νέα τεχνολογία ενζυμικής υδρόλυσης στον Καναδά όπου και έχει ξεκινήσει βιομηχανική παραγωγή βιοαιθανόλης από δασικά υπολείμματα και άχυρο ενώ πιλοτική παραγωγή γίνεται και σε άλλες χώρες (Βραζιλία και ΗΠΑ). Συγκεκριμένα, η Καναδική εταιρεία βιοτεχνολογίας IOGEN, είναι η πρώτη παγκοσμίως που άρχισε να παράγει και να εμπορεύεται κυτταρινική αιθανόλη, τον Απρίλιο του 2004. Η εταιρεία χρησιμοποιεί για την ενζυματική υδρόλυση της κυτταρίνης το μύκητα *Trichoderma reesei*.

Μεγάλη επίσης έρευνα γίνεται και στον τομέα παραγωγής βιοαιθανόλης από άλγη (φύκια) τα οποία αποτελούν μια εξαιρετικά παραγωγική πηγή βιομάζας και μάλιστα χωρίς τη χρήση αγροτικών εκτάσεων. Ήδη αρκετές εταιρείες και ερευνητικά κέντρα αναπτύσσουν ή βελτιώνουν μεθόδους φυκοκαλλιέργειας και παραγωγής βιοκαυσίμου.

Τέλος, έρευνα γίνεται και για την παραγωγή βιοαιθανόλης από φυτά όπως το γλυκό σόργο και το ζαχαροκάλαμο, με ταυτόχρονη ζύμωση (one-step) σακχάρων και κυτταρίνης. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιούνται μίγματα καλλιεργειών μικροοργανισμών, όπως για παράδειγμα μίγμα *Fusarium oxysporum* και στελεχών *Saccharomyces cerevisiae*. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο η παραγωγή αλκοόλης από την καλλιέργεια του σόργου ανέρχεται σε 1000-1100 λίτρα/στρέμμα όταν με απλή ζύμωση του σακχαρούχου χυμού αναμένονται αποδόσεις 650-900 λίτρα/στρέμμα. Με παρόμοιες τεχνικές η στρεμματική απόδοση βιοαιθανόλης από καλαμπόκι αναμένεται να διπλασιαστεί με αξιοποίηση της κυτταρίνης του βλαστού και των φύλλων του.

3.4 Στάδια Παραγωγής Βιοαιθανόλης

Η παραγωγή αιθανόλης από βιομάζα περιλαμβάνει τα εξής τρία στάδια:– επεξεργασία των πρώτων υλών για παρασκευή σακχαρούχου χυμού / σακχαροδιαλύματος, με συγκέντρωση σακχάρων περίπου 15-16%.

– ζύμωση του σακχαρούχου διαλύματος προς διάλυμα αιθανόλης συγκεντρώσεως περίπου 7.5-8% v/v.

– διαχωρισμό της αιθανόλης (95% v/v) και στη συνέχεια - αν είναι αναγκαίο- αφυδάτωση του προϊόντος (99.5% v/v). Η επεξεργασία των πρώτων υλών για παρασκευή σακχαροδιαλύματος διαφέρει ανάλογα με την πρώτη ύλη. Η πρώτη ύλη, ανάλογα με το είδος των υδατανθράκων που περιέχει χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες:

- τα σακχαρούχα υλικά (π.χ μελάσσα-παραπροϊόν της βιομηχανία σακχάρους, σακχαροκάλαμο, σακχαρότευτλα, γλυκύ σόργο κ.α), στα οποία οι υδατάνθρακες βρίσκονται σε μορφή μονό- είτε ολιγοσακχαριτών.
- τα αμυλούχα υλικά (πατάτα, αραβόσιτος, δημητριακά κ.ά), στα οποία ο υδατάνθρακες βρίσκονται στη μορφή του αμύλου
- τα κυτταρινούχα υλικά (ξύλο, άχυρο, στελέχη φυτών, αγροτικά παραπροϊόντα κ.ά), στα οποία οι υδατάνθρακες βρίσκονται στη μορφή τη κυτταρίνης,
- τα απόβλητα διαφόρων βιομηχανιών (τροφίμων, ζύθου κλπ) και τα υγρά της χημικής πολτοποίησης του ξύλου, για παραγωγή χαρτιού, με τη μέθοδο του θειώδους οξέος (spent sulphite liquors)

3.4.1 Παραγωγή Βιοαιθανόλης από Σακχαρούχα Υλικά

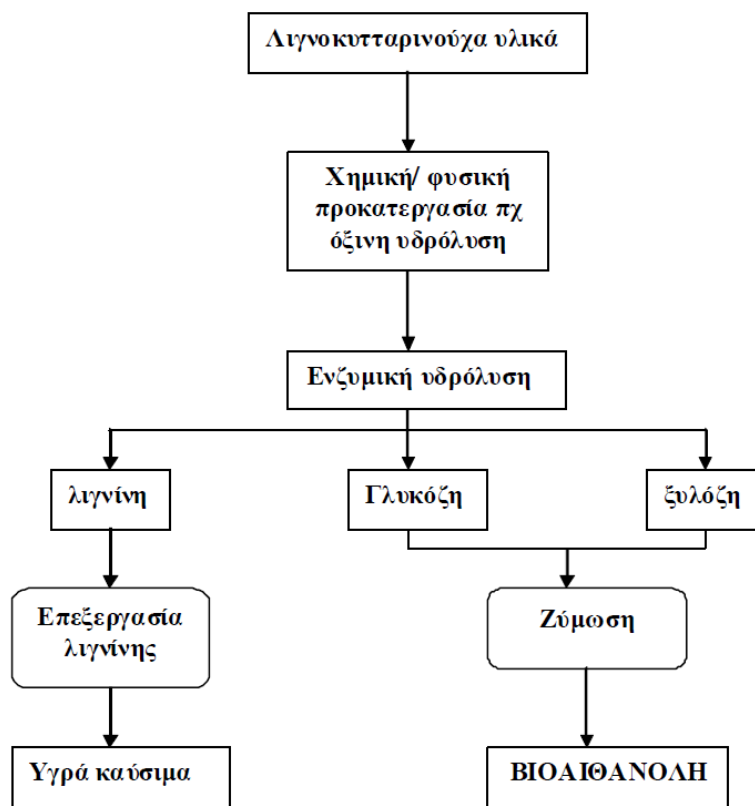
- Η απλούστερη μέθοδος παραλαβής του σακχαροδιαλύματος είναι η μέθοδος από τα σακχαρούχα υλικά.
- Το διάλυμα προλαμβάνεται με απλές φυσικές διεργασίες.
- Τα κύρια στάδια παραγωγής αιθανόλης από σακχαρούχα υλικά είναι:
 - προετοιμασία, πλύσιμο, τεμαχισμός πρώτης ύλης
 - εκχύλιση ή συμπίεση πρώτων υλών, παραγωγή σακχαροδιαλύματος.
 - ζύμωση σακχαροδιαλύματος, παραγωγή αλκοολούχου διαλύματος.
 - απόσταξη, παραγωγή αιθανόλης.
 - αφυδάτωση, παραγωγή άνυδρης αιθανόλης.

3.4.2 Τεχνολογία της Υδρόλυσης

Η παραγωγή σακχαρούχου χυμού από αμυλούχες πρώτες ύλες είναι περισσότερο σύνθετη. Το άμυλο μετατρέπεται (υδρολύεται) σε ζυμώσιμα (απλά) σάκχαρα (Ο-γλυκόζη, Ο-μαννόζη και μαλτόζη) Μετά από μηχανική και θερμική προκατεργασία, το άμυλο υδρολύεται (σακχαροποιείται) με οξέα ή ένζυμα.

Η παραγωγή σακχαρούχου χυμού από λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες παρουσιάζει πρόσθετα προβλήματα. Σημαντικό ρόλο για το είδος των προκατεργασιών έχουν ο βαθμός

κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης και το ποσοστό των ημικυτταρινών και της λιγνίνης. Με τον όρο λιγνοκυτταρινούχα αναφερόμαστε στις υπολειμματικές της βιομάζας όπως είναι τα υπολείμματα γεωργικών καλλιεργειών (στελέχη, κλαδιά, φύλλα, άχυρο, κτλ), τα υπολείμματα επεξεργασίας γεωργικών προϊόντων (υπολείμματα εκκοκισμού βαμβακιού, πυρηνόξυλο, πυρήνες φρούτων κλπ) και η βιομάζα δασικής προέλευσης (υπολείμματα επεξεργασίας ξύλου κλπ.) Η σύσταση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών διαφοροποιείται ανάλογα με την προέλευσή της. Σε γενικές γραμμές όμως αποτελούνται από κυτταρίνη (45% επί του ξηρού βάρους), ημικυτταρίνη (~30%), και λιγνίνη (25% επί του ξηρού βάρους).



Σχήμα 7 : Μετατροπή λιγνοκυτταρίνης σε βιοαιθανόλη

3.4.3 ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ

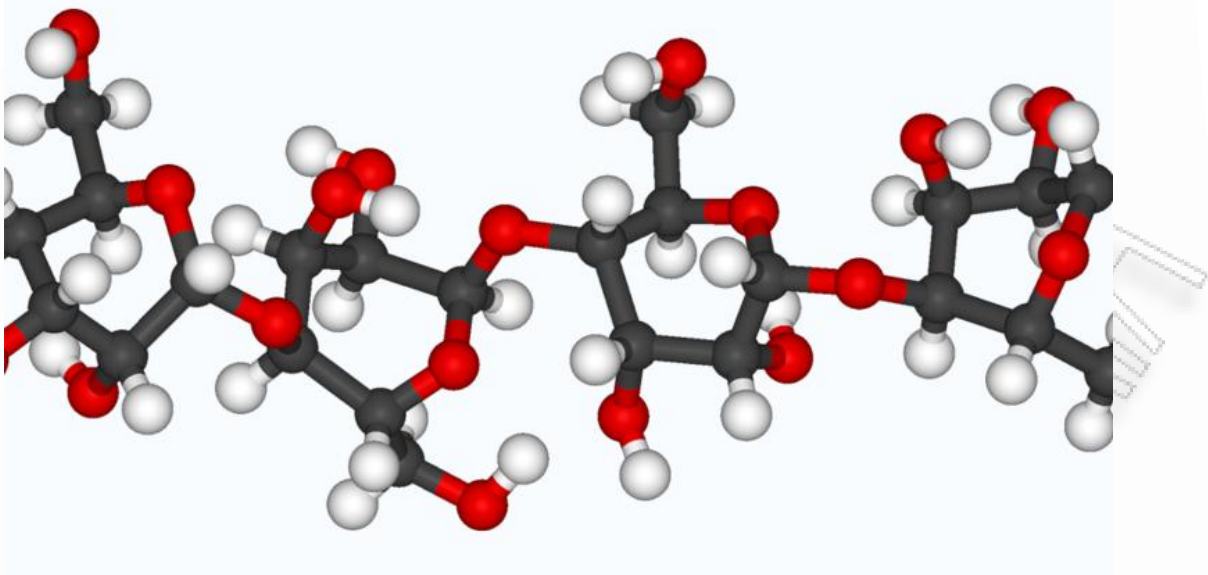
Η κυτταρίνη (cellulose) είναι η πιο διαδεδομένη από τις υπάρχουσες στην φύση οργανικές ενώσεις, με παρουσία που εκτιμάται τουλάχιστον στο 1/3 της συνολικής φυτικής ύλης στον κόσμο. Είναι το κύριο συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων των ανώτερων φυτών και έχει πάρει το όνομα της για αυτό το λόγο. Η ύπαρξη της στην ανώτερη τάξη του φυτικού βασιλείου

είναι αποδεδειγμένη, αλλά υπάρχουν στοιχεία ότι υπάρχει και σε αρκετά κατώτερα είδη. Οι ανάγκες της σύγχρονης βιομηχανίας για απεριόριστες ποσότητες κυτταρίνης την φέρνει αντιμέτωπη με υλικά που προέρχονται από διαφορετικές φυτικές πηγές. Ξυλώδης ύλη, βαμβάκι, άχυρο, βλαστοί (κοτσάνια), εσωτερικοί φλοιοί, φλοιοί σπόρων κ.λ.π. Η ετήσια παραγωγή γεωργικών υπολειμμάτων, κυρίως άχυρου, είναι σημαντική πηγή κυτταρίνης. Ειδικότερα, τα άχυρα των δημητριακών χρησιμοποιούνται από καιρό στην βιομηχανία χαρτιού. Το άχυρο σιταριού, κριθαριού και ρυζιού, οι βλαστοί και τα κότσαλα του καλαμποκιού συγκεντρώνουν το ενδιαφέρον μας ως πηγές κυτταρίνης.

Μακροσκοπικά, τα κυτταρινούχα υλικά αποτελούνται από κύτταρα επιμήκη, τις ίνες (fibers). Η κυτταρίνη σχηματίζει έναν βασικό σκελετό, που περιβάλλεται από άλλες ουσίες, όπως οι ημικυτταρίνες και η λιγνίνη. Στο ξύλο, το πολυμερές μακρομόριο της κυτταρίνης έχει μήκος τουλάχιστον 5000nm και συντίθεται από 10000 περίπου μονάδες ανυδρογλυκόζης. Τα κυτταρινικά μακρομόρια είναι διευθετημένα σε μικροινίδια σε αναλογία 15-40 μακρομόρια ανά μικροινίδιο. Τα μικροινίδια έχουν σχήμα μάλλον παραλληλεπίπεδο με πλάτος 10-20nm και μήκος όσο αυτό των κυτταρινικών μακρομορίων. Μερικά μικροινίδια ενωμένα μεταξύ τους σχηματίζουν τα κυτταρινικά ινίδια, τα οποία με την σειρά τους ενώνονται με την βοήθεια των άμορφων ημικυτταρινών και της λιγνίνης σχηματίζοντας τα κύτταρα ή ίνες.

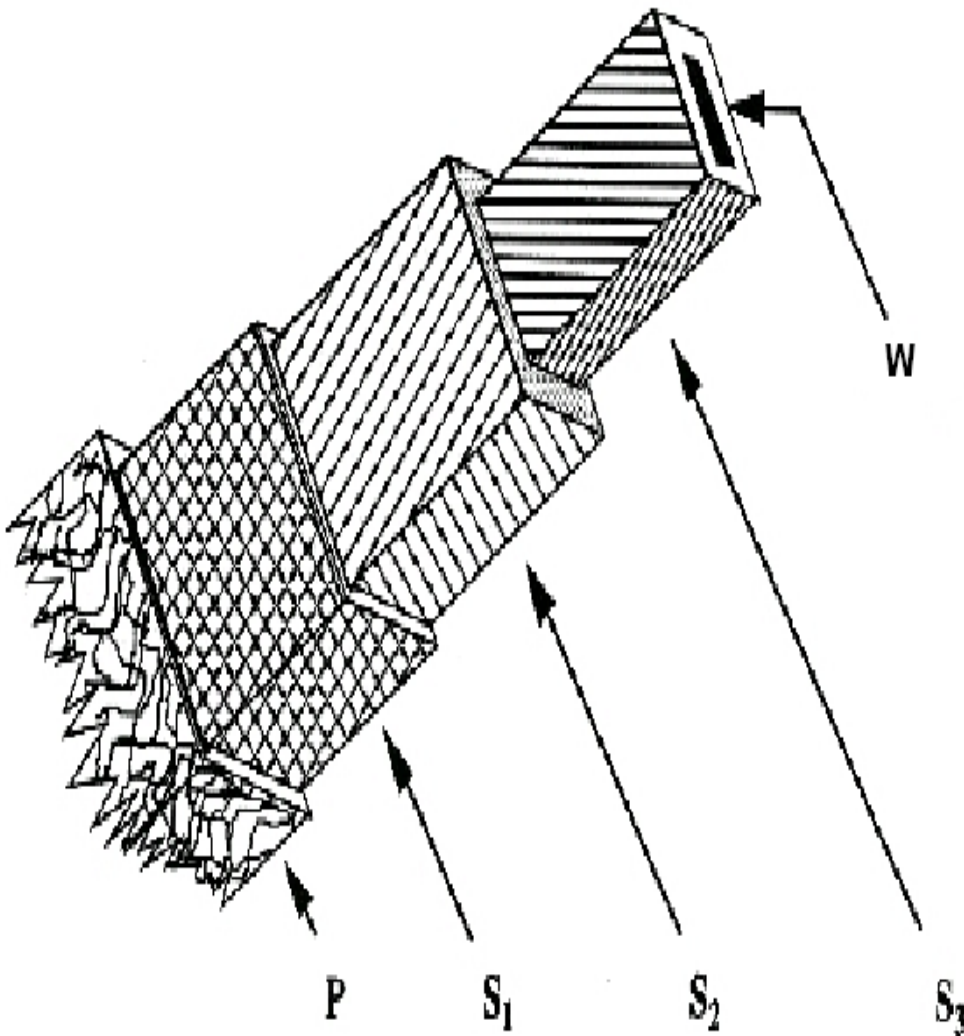
Ένα ινίδιο εξωτερικά θυμίζει μακρύ ραβδί, ενώ εσωτερικά έχει ελικοειδή δομή, δηλαδή μοιάζει με τυλιγμένη κορδέλα, καθώς η αλυσίδα των κύριων δεσμών του κυτταρινικού μακρομορίου καθλώνεται σε ορισμένα σημεία λόγω των έντονων συνεκτικών δυνάμεων που δέχεται διερχόμενη από τους κρυσταλλίτες, τους οποίους σχηματίζει.

Συμφώνα με μια τέτοια διάταξη, τα μόρια της κυτταρίνης βρίσκονται σε ένα επίπεδο κάθετο στον άξονα της κορδέλας και έχουν την αλυσίδα τους παράλληλη με τον άξονα του ινιδίου.



Σχήμα 8 : Τρισδιάστατη απεικόνιση κυτταρίνης (μαύρο: άνθρακας, κόκκινο: οξυγόνο, λευκό: υδρογόνο)

Αν πάρουμε μια τυπική ίνα και παρατηρήσουμε την εγκάρσια τομή της, θα διακρίνουμε το πρωτοταγές κυτταρικό τοίχωμα, που αποτελείται από ινίδια κυτταρίνης και μεγάλα ποσά μη κυτταρινικών ουσιών (ημικυτταρίνη, λιγνίνη), έπειτα ένα παχύ εσωτερικό τοίχωμα.



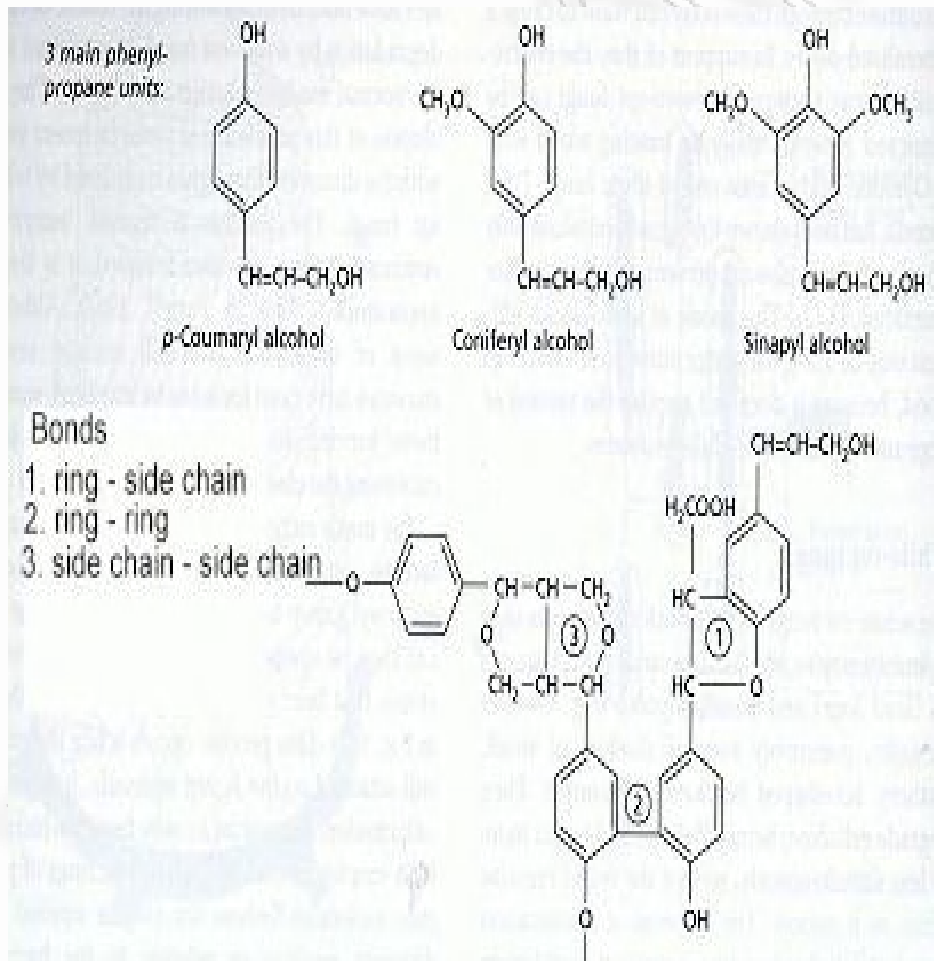
Σχήμα 9 Αναπαράσταση ίνας ξύλου: (P) Πρωτοταγές κυτταρικό τοίχωμα, (S1) Εξωτερική στοιβάδα δευτεροταγούς τοιχώματος, (S2) Μέσο δευτεροταγές κυτταρικό τοίχωμα, (S3) Εσωτερική στοιβάδα κυτταρικού τοιχώματος, (W) Αυλός.

3.4.4 ΛΙΓΝΙΝΗ

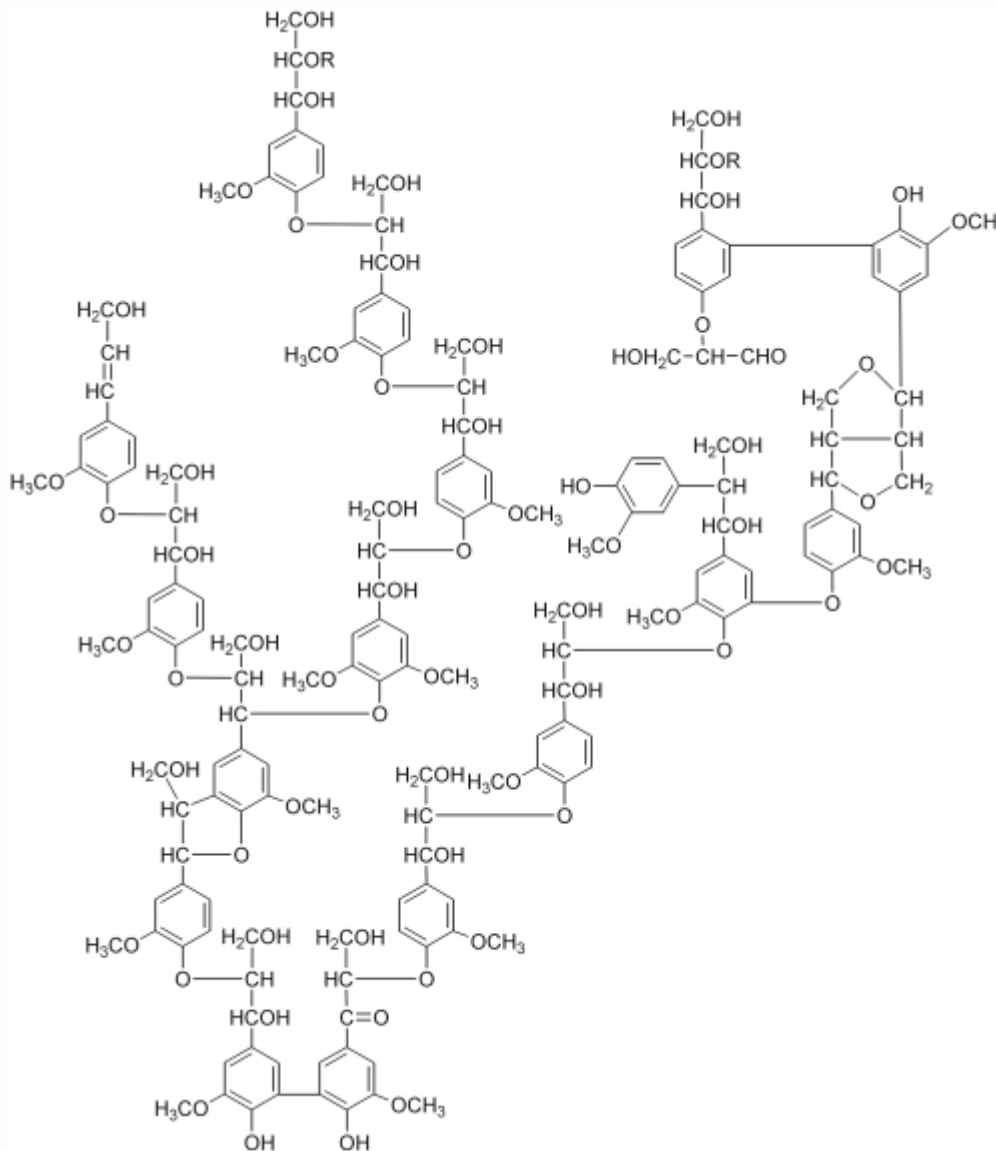
Η λιγνίνη (Lignin) είναι το συστατικό του κυτταρικού τοιχώματος που δεν είναι πολυσακχαρίτης και που είναι αδιάλυτο σε 72% θειικό οξύ, κατά τον Klason. Είναι η δεύτερη σε ποσότητα μετά την κυτταρίνη πολυμερής ουσία στον φυτικό κόσμο και παίζει σημαντικό ρόλο στην κατασκευή των κυττάρων των κυτταρινούχων υλικών. Το συστατικό το οποίο συγκρατεί τις ίνες της κυτταρίνης μαζί είναι η πολυμερής ουσία της λιγνίνης. Οι συγκολλητικές ιδιότητες της λιγνίνης είναι τόσο σημαντικές ώστε είναι δυνατόν με κατάλληλη κατεργασία να συγκολλήσει κομματάκια ξύλου.

Η λιγνίνη αποτελείται βασικά από ομάδες φαινυλοπροπανίου όπου το φαινύλιο έχει άλλοτε την μορφή γουαιακόλης και άλλοτε συριγγόλης. Στο ξύλο των κωνοφόρων δέντρων βρίσκουμε αποκλειστικά μονάδες γουαιακυλπροπυλίου (ποσοστό λιγνίνης 25-35%), ενώ στα αγγειόσπερμα όπως τα άχυρα, βρίσκουμε το μεικτό τύπο γουαιακύλ- και συριγγύλ- προπυλίου (ποσοστό λιγνίνης 15-25%).

Η χημική σύσταση της λιγνίνης, η οποία είναι μια άμορφη πολυμερής οργανική ουσία, είναι πολύπλοκη. Οι δομικές μονάδες του πολυμερούς της λιγνίνης είναι η p-κουμαρική αλκοόλη, η κωνιφερική αλκοόλη και η σιναπική αλκοόλη. Οι ουσίες αυτές είναι οι πρόδρομοι των άλλων επιμέρους ουσιών που συμμετέχουν στην δομή της λιγνίνης.



Σχήμα 10: Λιγνίνη κατά Adler



Σχήμα 11 :Συντακτικός τύπος Λιγνίνης

3.4.5 Προκατεργασία λιγνοκυτταρινούχων υλικών

Η ιδιαίτερη περίπλοκη δομή των λιγνοκυτταρινούχων υλικών καθιστά πολύ δύσκολη την αποκοδόμησή τους από τους μικροοργανισμούς ,για αυτό το λόγο υπόκεινται σε κάποιες διεργασίες που έχουν σα στόχο την απομάκρυνση της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης ,τη μείωση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης και την αύξηση του πορώδους του υλικού.

Είδος μεθόδου	Μέθοδοι
Φυσικές	Μηχανική κονιορτοποίηση, ακτινοβολήση, έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία (πυρόλυση, έκρηξη ατμού)
Φυσικοχημικές	Έκρηξη ατμού με προσθήκη οξέων, αμμωνίας, διοξείδιο του άνθρακα.
Χημικές	Οξονόλυση, όξινη υδρόλυση, αλκαλική υδρόλυση, οξειδωτικά, αναγωγικά, οργανικοί διαλύτες
Βιολογικές	Μύκητες λευκής σήψης

Πίνακας 14: Μέθοδοι προκατεργασίας λιγνοκυτταρινούχων υλικών

Στην παρούσα περίπτωση, μπορούμε να εφαρμόσουμε μηχανική κονιορτοποίηση για να επιτύχουμε την αύξηση της ειδικής επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων του υλικού, έπειτα να ακολουθήσει μια όξινη υδρόλυση με αραιό οξύ όπως θειικό οξύ για την απομάκρυνση της λιγνίνης.

3.4.6 Υδρόλυση κυτταρίνης και ημικυτταρίνης

Μετά το στάδιο της προκατεργασίας ακολουθεί το στάδιο της υδρόλυσης, (σακχαροποίηση) στο οποίο διασπάται η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη προς απλούστερα σάκχαρα (όπως εξόζες και πεντόζες αντίστοιχα). Τα σάκχαρα αυτά μπορούν στη συνέχεια να ζυμωθούν για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μέθοδοι για την υδρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών είναι η όξινη υδρόλυση, που πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας αραιό ή πυκνό οξύ και η ενζυμική υδρόλυση που λαμβάνει χώρα με τη βοήθεια υδρολυτικών ενζύμων όπως η κυτταρινάση (cellulose GC220).

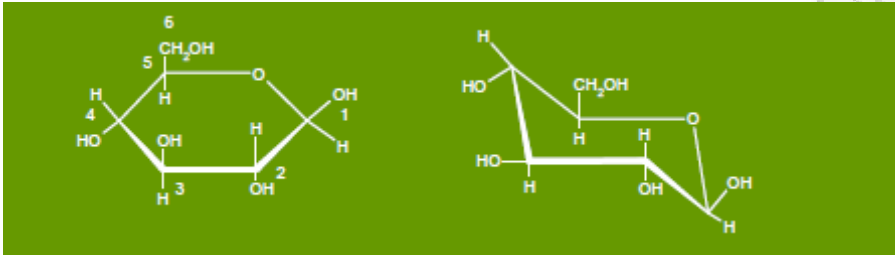
Στη συγκεκριμένη διαδικασία, θα προτιμήσουμε τη δεύτερη μέθοδο, διότι με τη μέθοδο αυτή προκύπτει καθαρό διάλυμα σακχάρων έτοιμο για ζύμωση, επιτυγχάνεται υψηλότερη απόδοση σε γλυκόζη και τέλος αποφεύγουμε τη διάσπαση της ημικυτταρίνης σε 'ενοχλητικά' για τη ζύμωση προϊόντα όπως οι φουρφουράλες.

Τα αμυλούχα υλικά υδρολύονται σε pH 1.8-2.0 υπό πίεση (ατμού) 2 atm για 20-30 min. Για να υδρολυθεί η κυτταρίνη, απαιτείται πενταπλάσια πίεση ατμού (10 atm) και συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου περίπου 10 φορές μεγαλύτερη από την απαιτούμενη για την υδρόλυση του αμύλου.

Οι διαφορές στις συνθήκες υδρόλυσης μεταξύ αμύλου και κυτταρίνης οφείλονται στους β-γλυκοζιτικούς δεσμούς της κυτταρίνης.

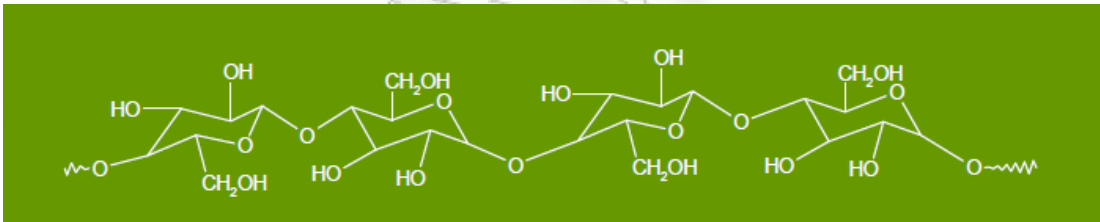
3.4.7 Δομή Κυτταρινούχων Προϊόντων

Η κυτταρίνη είναι πολυμερές της β-D-ανδρογλυκοκυρανόζης



Σχήμα 12

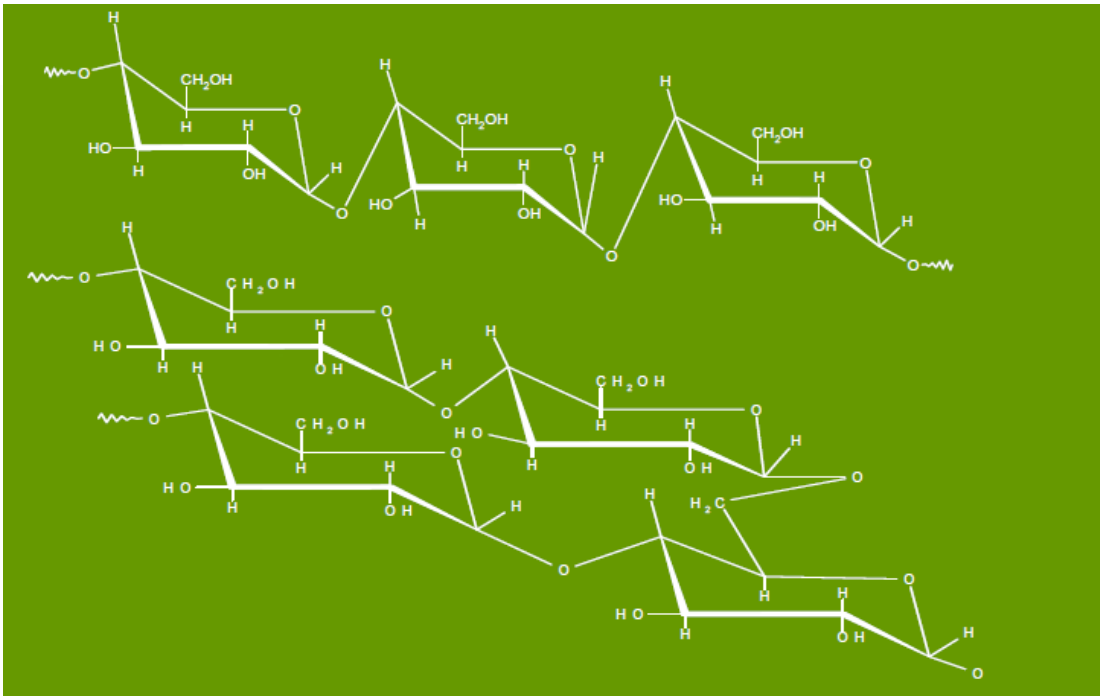
Οι ανδρογλυκοκυρανόζες, είναι ενωμένες μεταξύ τους με β-(1,4)- γλυκοζιτικούς δεσμούς. Κυτταρίνες από διάφορες πηγές περιέχουν από 600 έως 5000 μονάδες D-Γλυκόζης



Σχήμα 13

3.4.8 Δομή Αμυλούχων Προϊόντων

Το άμυλο αποτελείται κατά 20% από αμυλόζη, και κατά 80% από αμυλοπηκτίνη.



Σχήμα 14

Είναι ένζυμα που παράγονται από μύκητες, βακτήρια και διάφορα πρωτόζωα προκαλούν αποικοδόμηση και υδρόλυση της κυτταρίνης και του αμύλου. Τα ένζυμα διάσπασης της κυτταρίνης ονομάζονται κυτταρινάσες και ανάλογα με τον τρόπο δράσης τους διακρίνονται σε:

- υδρολάσες
- οξειδάσες
- λυάσες
- β-γλυκουδρολυάσες
- ενδολυάσες
- εξωλυάσες

Τα ένζυμα που αποικοδομούν το άμυλο ονομάζονται αμυλάσες

3.4.9 Διαχωρισμός & Ανάκτηση Αιθανόλης

Η διεργασία απομόνωσης του προϊόντος ζύμωσης, από το αλκοολούχο διάλυμα, είναι πολύπλοκη και πολυδάπανη διεργασία. Ο διαχωρισμός της αλκοόλης (95% v/v) και στη συνέχεια η αφυδάτωση του προϊόντος (100% v/v) είναι από τα πλέον ενεργοβόρα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας. Αποτελεί κρίσιμο ανασταλτικό παράγοντα στην εμπορική ανάπτυξη

της παραγωγής βιοαιθανόλης και για αυτό το λόγο έχουν γίνει προσπάθειες, προκειμένου να μειωθεί η ενεργειακή κατανάλωση κατά το διαχωρισμό αιθανόλης με αποστακτικές στήλες αλλά και να αναπτυχθούν νέες μέθοδοι διαχωρισμού.

3.4.10 Συμβατικές Μέθοδοι Διαχωρισμού & Ανάκτησης Αιθανόλης

Οι κυριότερες μη-συμβατικές μέθοδοι ανάκτησης της αιθανόλης από υδατικά διαλύματα, είναι οι εξής η εκχύλιση υγρού-υγρού, η χρήση μεμβρανών / αντίστροφη όσμωση, η ρευστή εκχύλιση σε υπερκρίσιμες συνθήκες και η προσρόφιση σε στερεά υλικά.

3.4.11 Βιομηχανική παραγωγή αιθανόλης

Η παραγωγή της αιθανόλης από κόκκους αξιοποιεί μόνο το άμυλο το οποίο είναι ένα άφθονο και χαμηλής τιμής συστατικό. Επιπλέον, μια ποικιλία από υψηλής αξίας παραπροϊόντα διατροφής παράγεται από την εναπομένουσα πρωτεΐνη, ιχνοστοιχεία, βιταμίνες και ίνες και πωλούνται ως υψηλής αξίας διατροφή για την κτηνοτροφία. Τα αρχικά παραπροϊόντα από την διεργασία υγρής άλεσης περιλαμβάνουν γλυκαντικά, αραβοσιτέλαιο και αλευρόμαζα. Τα παραπροϊόντα από την ξηρή διεργασία άλεσης περιλαμβάνουν κόκκους από ξηρή απόσταξη και μάζα αραβοσίτου. Το εμπόριο των παραπροϊόντων προσθέτει εκπληκτική οικονομική βιωσιμότητα στην οικιακή βιομηχανία αιθανόλης. Η αιθανόλη που παράγεται από κυτταρινούχα προϊόντα βιομάζας αντί από παραδοσιακή πρώτη ύλη (καλλιέργειες αμύλου) ονομάζεται βιοαιθανόλη. Τα οκτώ βήματα της διεργασίας παραγωγής της αιθανόλης είναι τα εξής:

1. Άλεσμα: Η πρώτη ύλη διέρχεται διαμέσου σφαιρών αλέσματος οι οποίες την κονιοποιούν σε οκτώδη μάζα.
2. Υγροποίηση: Η μάζα αναμιγνύεται με νερό και αμυλάση και διέρχεται σε βραστήρες υψηλής θερμοκρασίας (120 – 150°C) και κατόπιν παραμονή σε χαμηλότερη θερμοκρασία (95 °C) όπου το άμυλο υγροποιείται. Η θερμότητα εφαρμόζεται για την επίτευξη της υγροποίησης. Οι υψηλές θερμοκρασίες μειώνουν τα επίπεδα βακτηρίων στον πολτό.
3. Σακχαροποίηση: Ο πολτός από τους βραστήρες ψύχεται και ένα δεύτερο ένζυμο (γλυκοαμυλάση) προστίθεται για τη μετατροπή του υγροποιημένου αμύλου σε ζυμώσιμα σάκχαρα (δεξτρόζη).

4.Ζύμωση: Στον πολτό προστίθεται μαγιά για τη ζύμωση των σακχάρων σε αιθανόλη και διοξείδιο

του άνθρακα (CO₂). Χρησιμοποιώντας μια συνεχή διεργασία, ο ζυμωμένος πολτός αφήνεται σε ροή ή διαφυγή μέσω ορισμένων ζυμωτήρες μέχρις ότου ο πολτός ζυμωθεί πλήρως και απομακρυνθεί μέχρι την τελική δεξαμενή. Στην ασυνεχή διεργασία της ζύμωσης, ο πολτός παραμένει σε ένα ζυμωτήρα για περίπου 48 ώρες πριν την έναρξη της διεργασίας της απόσταξης.

5.Απόσταξη:Ο ζυμωμένος πολτός, ο οποίος λέγεται 'μπύρα' ('beer') περιέχει 10% αλκοόλη καθώς και μη ζυμώσιμα στερεά από τα κελιά αραβοσίτου και μαγιάς. Ο πολτός αντλείται σε συνεχή ροή σε ένα σύστημα απόσταξης πολλαπλών στήλων όπου η αλκοόλη απομακρύνεται από την κορυφή της τελικής στήλης με απόδοση περίπου 96% και το υπόλειμμα του πολτού, το οποίο ονομάζεται απόσταγμα, μεταφέρεται από τη βάση της στήλης στην περιοχή επεξεργασίας των παραπροϊόντων.

6.Αφυδάτωση: Η αλκοόλη από την κορυφή της στήλης διέρχεται μέσω συστήματος αφυδάτωσης όπου απομακρύνεται η εναπομείνουσα ποσότητα νερού. Οι περισσότερες μονάδες αιθανόλης χρησιμοποιούν ένα μοριακό κόσκινο για τη σύλληψη και του τελευταίου μορίου νερού το οποίο

περιέχεται στην αιθανόλη. Το αλκοολούχο προϊόν του σταδίου αυτού της διεργασίας ονομάζεται άνυδρη (καθαρή, χωρίς νερό) αιθανόλη και είναι περίπου 200 αλκοολικών βαθμών.

7.Διεργασία μη πόσης (denaturing):Το καύσιμο αιθανόλης καθίσταται μη πόσιμο με την προσθήκη μικρής ποσότητας (2% – 5%) βενζίνης ή κάποιου προϊόντος παρόμοιας σύστασης, προκειμένου να καταστεί ακατάλληλο για ανθρώπινη κατανάλωση.

8.Παραπροϊόντα: Τα δύο κυρίως παραπροϊόντα όπως το διοξείδιο του άνθρακα και οι κόκκοι από

την απόσταξη δημιουργούνται κατά την παραγωγή της αιθανόλης. Το διοξείδιο του άνθρακα απομακρύνεται σε μεγάλες ποσότητες κατά τη διάρκεια της ζύμωσης.

Πολλές μονάδες αιθανόλης συλλέγουν το διοξείδιο του άνθρακα, απομακρύνουν την υπολειπόμενη αλκοόλη, το συμπιέζουν και το πωλούν για χρήση σε ανθρακούχα ποτά και αναψυκτικά ή για ταχεία ψύξη κρεάτων. Οι υγροί και ξηροί κόκκοι από την απόσταξη περιέχουν πρωτεΐνη και άλλα θρεπτικά υλικά, οπότε καθίστανται

υψηλής αξίας συστατικά διατροφής με χρήση στην κτηνοτροφία. Επιπλέον,ορισμένες μονάδες αιθανόλης παράγουν ένα σιρόπι το οποίο πωλούνσυμπληρωματικά ή σε συνδυασμό με τους κόκκους από την απόσταξη. Η παραγωγή αιθανόλης είναι μια μη υπογόνος διεργασία η οποία προσθέτει αξία στην πρώτη ύλη τροφοδοσίας μετατρέποντάς την σε πιο πολύτιμα προϊόντα.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΡΑΙΑΣ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**Κεφάλαιο 3**

1. Ετήσια απογραφή αερίων θερμοκηπίου στην Ευρωπαϊκή Κοινότητα 1990-2005 και έκθεση απογραφής 2007.
2. Εθνικό σχέδιο στρατηγικής αγροτικής ανάπτυξης (ΕΣΑΑ) της Ελλάδας για την 4η Προγραμματική περίοδο (2007-2013)
3. 3η Εθνική Έκθεση σχετικά με την προώθηση της χρήσης των βιοκαυσίμων ή των άλλων ανανεώσιμων καυσίμων για μεταφορές στην Ελλάδα την περίοδο 2005-2010
4. Μελέτη Κ. Λόη Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο
5. The latest Greek statute laws and its consequences to the Greek renewable energy source market, Lazarou, Pyrgioti, Agoris
6. Biofuel activity in Greece (2007),Sekliziotis
7. Biodiesel in Greece, M.Christou ,Center for Renewable Energy Sources-cres
- 8.The legal framework and support measures for bioenergy in Greece, M.Christou, Center for Renewable Energy Sources-cres
9. www.cres.gr
10. www.paseges.gr
11. Βιοκαύσιμα και βιοδιυλιστήρια, Στ. Μπεζεργιάννη, Άγγελος Λάμπας, Σ.Βουτετάκης και Ι.Βάσαλος, Ε.Κ.Ε.Τ.Α-Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης
12. Ημερίδα με θέμα: Σύγχρονες εξελίξεις στον ενεργειακό τομέα και επιπτώσεις στο περιβάλλον,διοργάνωση Ένωση Ελλήνων Χημικών
13. Status and perspectives of biomass to liquid fuels in the European Union, Kavalon and S.D Peteves
14. Second generation biofuels: heavy focus on biomass to liquids, greenCar Congress
15. www.wikipedia.org
16. Έρευνα για τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς, Κ.Τριανταφυλλίδης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

Όξινη Υδρόλυση Κυτταρινούχων Υλικών

4.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΟΞΙΝΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ

Ο Braconnot, το 1918, πρωτοπροσπάθησε να υδρολύσει κυτταρίνη με πυκνό θειικό οξύ.[122] Τα τελευταία εκατό χρόνια πολυάριθμοι ερευνητές ασχολήθηκαν με την χημεία και την τεχνολογική χρησιμοποίηση της όξινης υδρόλυσης (acid hydrolysis). Σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές των κυτταρινούχων λαμβάνει χώρα όξινη υδρόλυση. Η ετερογενής σύσταση των λιγνοκυτταρινούχων, που αποτελούνται από κυτταρίνη, με πρωτοταγή, δευτεροταγή και τριτοταγή υδροξύλια, ημικυτταρίνες με ακεταλικές και εστερικές ομάδες, και λιγνίνη, με φαινολικές, αλκοολικές και ψευδο-όξινες ομάδες, οι γέφυρες υδρογόνου μεταξύ των δραστικών ομάδων, και την μερικώς κρυσταλλική και μερικώς άμορφη δομή της κυτταρίνης, επιτρέπουν αναρίθμητες πιθανότητες αντίδρασης [180].

Μέχρι σήμερα, η όξινη υδρόλυση έχει εφαρμοστεί σε εμπορική κλίμακα μόνο στο ξύλο, και η διεργασία έχει προσανατολιστεί στην παραγωγή αιθανόλης και ζωοτροφών. Οι μόνες σε λειτουργία βιομηχανικές εγκαταστάσεις είναι σήμερα στη ΕΣΣΔ (USSR), ενώ έχουν χρησιμοποιηθεί παλιότερα στις ΗΠΑ (USA), στην Ευρώπη και την Ιαπωνία, κάτω από ειδικές συνθήκες, πολέμου ή τοπικών οικονομικών συνθηκών. Μετά τον 2^ο Παγκόσμιο Πόλεμο, η παραγωγή αιθανόλης με ζύμωση αντικαταστάθηκε με την φθηνότερη καταλυτική παραγωγή αιθανόλης από αιθυλένιο. Υπάρχει όμως σήμερα ενδιαφέρον για την όξινη υδρόλυση αγροτικών παραπροϊόντων και στερεών αποβλήτων γενικά [58].

Όπως θα δούμε αναλυτικότερα παρακάτω, κατά την υδρόλυση με οξέα η κυτταρίνη μετατρέπεται σε γλυκόζη. Στις συνθήκες αυτές, οι β-γλυκοζιτικοί δεσμοί των μοριακών αλυσίδων της κυτταρίνης διασπώνται με προσθήκη νερού, και έτσι σχηματίζονται κλάσματα με βραχύτερες αλυσίδες, αλλά με απaráλλακτη βασική δομή. Στο ένα από τα νεοσχηματιζόμενα άκρα των αλυσίδων βρίσκεται μια αλδεΐδομάδα που έχει αναγωγική ισχύ. Οι ημικυτταρίνες σχηματίζουν μίγμα σακχάρων και παραγώγων τους. Κατά την υδρόλυση των κυτταρινούχων με οξέα σχηματίζονται σε μεγάλο ποσοστό, οι μονοσακχαρίτες που αντιστοιχούν στην γλυκάνη και την ξυλάνη και σε μικρό ποσοστό στην μαννάνη, τη γαλακτάνη και την αραβινάνη,

ανάλογα με το είδος του κυτταρινούχου υλικού. Για την κατανόηση του μηχανισμού της υδρόλυσης, είναι απαραίτητη η μελέτη της υδρόλυσης του κάθε συστατικού χωριστά καθώς και των προϊόντων υδρολύσεώς τους [180]. Η εκτεταμένη έρευνα και τα τεχνολογικά επιτεύγματα στην περιοχή της όξινης υδρόλυσης έχουν οδηγήσει στη δημιουργία διαφόρων τύπων όξινης υδρόλυσης. Παρόλα αυτά, οι αποδόσεις των επιθυμητών προϊόντων παραμένουν χαμηλές. Γι' αυτό σε όλο τον κόσμο γίνεται έρευνα για την βελτίωση της αποτελεσματικότητας της όξινης υδρόλυσης. Μια ξεκάθαρη συστηματοποίηση των μεθόδων υδρόλυσης διευκολύνει την συγκριτική του αξιολόγηση και την επιλογή της αποτελεσματικότερης διαδικασίας. Ο ρυθμός της αντίδρασης υδρολυτικής σχάσης των γλυκοζιτικών δεσμών των πολυσακχαριτών και η απόδοση σε μονοσακχαρίτες εξαρτάται από την χημική κινητική και τους μακροκινητικούς παράγοντες, που είναι σχετικοί με την τεχνολογική μέθοδο υδρόλυσης και τον τεχνολογικό εξοπλισμό. Λαμβανομένων υπόψιν των κινητικών παραμέτρων, η όξινη υδρόλυση μπορεί να ταξινομηθεί βάσει της ετερογένειας φάσεων (ετερογενής ή ομογενής υδρόλυση), της έκτασης της αντίδρασης των πολυσακχαριτών (υδρόλυση των εύκολα ή δύσκολα υδρολύσιμων πολυσακχαριτών), της ενεργότητας του καταλύτη (αυτοϋδρόλυση, υδρόλυση με ασθενή οργανικά ή ανόργανα οξέα, με ισχυρά οξέα, με άλατα), της συγκέντρωσης του καταλύτη (υδρόλυση με αραιό ή πυκνό οξύ), και της θερμοκρασίας (υδρόλυση χαμηλής θερμοκρασίας με ψύξη, θερμοκρασίας δωματίου, αυξημένης, και υψηλής θερμοκρασίας). Λαμβανομένων υπόψιν των μακροκινητικών και τεχνικών χαρακτηριστικών, η όξινη υδρόλυση μπορεί να συστηματοποιηθεί βάσει της κατάστασης της φάσης μεταξύ των υδρολυόμενων σωματιδίων (υδρόλυση αέριας ή υγρής φάσης), του μεγέθους των υδρολυόμενων σωματιδίων (σκόνη ή τεμαχίδια), του είδους της πρώτης ύλης (ξύλο κωνοφόρων ή φυλλοβόλων, φυτικά απόβλητα αγροτικής παραγωγής), της σχέσης υγρής προς στερεά φάση (υψηλή ή χαμηλή), του τύπου του αντιδραστήρα (διαλείποντος, ημιδιαλείποντος ή συνεχούς έργου), και της πολλαπλότητας των σταδίων. Η συστηματοποίηση των μεθόδων υδρόλυσης μπορεί να επεκταθεί βάσει των προκατεργασιών της κυτταρινούχου πρώτης ύλης, της χρήσης νέων καταλυτών, και της πολυσταδιακής βιοδιύλισης (bio-refining) [81] της πρώτης ύλης [77].

Με την όξινη υδρόλυση μπορούμε να κλασματώσουμε [81] τα λιγνοκυτταρινούχα στα τρία βασικά συστατικά τους: ημικυτταρίνες, κυτταρίνη, λιγνίνη. Κατά την (προ)υδρόλυση των ημικυτταρινών λαμβάνεται ξυλόζη, από την οποία μπορούν να παρασκευαστούν: οργανικά οξέα και ξυλοζίτες, ξυλιτόλη και φουρφοουράλη. Από την κυτταρίνη παρασκευάζεται χαρτομάζα ή με υδρόλυση λαμβάνεται γλυκόζη, από την οποία παρασκευάζονται αιθανόλη, βουτανόλη, ακετόνη, οξικό οξύ, 2,3-βουτανοδιόλη, γαλακτικό οξύ, μονοκυτταρική πρωτεΐνη, υδροξυμεθυλοφουρφοουράλη, φρουκτόζη και σορβιτόλη. Από την λιγνίνη, που παραμένει στο

στερεό υπόλειμα της υδρόλυσης παρασκευάζονται: καύσιμα, χαμηλού μοριακού βάρους χημικά, πρόσθετα διαλυτικών, ρητίνες, προσροφητικά υλικά και προϊόντα άνθρακα. Είναι λοιπόν σκόπιμο να εξετασθεί η χημική μετατροπή της βιομάζας εκείνης, η οποία δεν μπορεί να χρησιμοποιήσει ως τρόφιμο [127].

4.2.1 ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΜΕ ΠΥΚΝΟ ΟΞΥ

Η υψηλής κρυσταλλικότητας κυτταρίνη και οι άμορφες ημικυτταρίνες διαλύονται πλήρως στο 72%θειικό οξύ ή 42% υδροχλωρικό οξύ, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο αποπολυμερισμός των πολυσακχαριτών (polysaccharides) ευνοεί τον σχηματισμό ολιγοσακχαριτών (oligosaccharides) με επικρατέστερη την κελλοτετρόζη (cellotetrose), που δεν αποικοδομούνται στο πυκνό οξύ (concentrated acid) σε μονοσακχαρίτες (monosaccharides). Για την μετατροπή τους σε μονοσακχαρίτες χρειάζεται δεύτερο στάδιο. Το διάλυμα ολιγομερών αραιώνεται σε χαμηλή περιεκτικότητα σε οξύ, και θερμαίνεται στους 100 με 120° C για 1 ως 4,5 h [140]. Στις συνθήκες αυτές τα ολιγομερή μετατρέπονται σε μονοσακχαρίτες, οι οποίοι δεν αποικοδομούνται γρήγορα στις συγκεκριμένες συνθήκες. Είναι σημαντικό το ότι οι αλυσίδες της κυτταρίνης διαλύονται στο πυκνό οξύ, και μετά υδρολύονται με ομογενή αντίδραση (homogeneous reaction) προς ολιγομερή [58].

Η κινητική της υδρόλυσης της κυτταρίνης μπορεί να παρακολουθηθεί συναρτήσει του μοριακού της βάρους. Η κυτταρίνη σχηματίζει ενώσεις με το υδατικό διάλυμα πυκνού οξέος. Η σύσταση για το θειικό οξύ είναι: $(C_6H_{10}O_5 \cdot 4H_2O \cdot H_2SO_4)_n$. Προσδιορίζοντας την κλίση της καμπύλης του ιξώδους του διαλύματος κατά την υδρόλυση μπορεί να υπολογιστεί η πτώση του μοριακού και συνεπώς ο ρυθμός της υδρολυτικής αποικοδόμησης. Για κλάσματα της κυτταρίνης πάνω από κελλοτριόζη, ο ακραίος δεσμός αποικοδομείται σύμφωνα με την σταθερά ταχύτητας υδρόλυσης της κελλοβιόζης, και οι άλλοι δεσμοί σύμφωνα με την σταθερά της αρχικής κυτταρίνης περίπου. Η ενέργεια ενεργοποίησης της υδρόλυσης βρέθηκε για την κελλοβιόζη 27300, για την κελλοτριόζη 28600, για την κελλοτετραόζη 28900, και για την κυτταρίνη 29800 Kcal/mol. Μπορεί να γίνει επιπλέον η παραδοχή ότι όλοι οι δεσμοί των πολυσακχαριτών είναι στερεοχημικά ισότιμοι [180].

Η κυτταρίνη είναι εντελώς διαλυτή στο άνυδρο υδροφθόριο. Τα αραιά διαλύματα της κυτταρίνης σ'αυτό περιέχουν κυρίως φθοριούχο α-D-γλυκοπυρανόζη. Αυξανόμενης της περιεκτικότητας προκύπτουν μεγαλύτερα ποσά μίγματος ολιγοσακχαριτών. Εξατμίζοντας το

HF προκύπτει υπόλειμμα ολιγοσακχαριτών ενωμένων με οξύ, που είναι εντελώς υδατοδιαλυτό. Το άμυλο, η D-γλυκόζη, η 1, 4-β-D-ξυλόζη και η D-ξυλόζη δίνουν παρόμοια προϊόντα. Η διαλυτοποίηση των υδατανθράκων είναι γρήγορη και ποσοτική. Στην αδιάλυτη λιγνίνη οι αρυλαιθερικές αλυσίδες δεν διασπώνται, αλλά υφίσταται εκτεταμένη συμύκνωση [33].

Κατά την υδρόλυση της κυτταρίνης και του ξύλου με υπερσυμπυκνωμένο υδροχλωρικό οξύ, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η καταστροφή της κρυσταλλικής δομής της κυτταρίνης επιτρέπει την εύκολη υδρόλυση της. Όταν η σχέση υγρό προς στερεό είναι χαμηλή, και το μέγεθος των σωματιδίων του υλικού είναι μεγάλο, τότε η διάχυση ελέγχει τον ρυθμό υδρόλυσης επιβραδύνοντας τον, και η υδρόλυση δεν γίνεται πλήρης [51]. Ανάλογο πρόβλημα δημιουργείται κατά την όξινη υδρόλυση κυτταρίνης με πυκνόθειικό οξύ. Ο τρόπος και ο ρυθμός υδρόλυσης διαφέρουν για μικρή και για μεγάλη ποσότητα οξέος [53]. Για να επιτευχθεί μια εμπορική μονάδα υδρόλυσης, θα χρειαστεί γενικά κάποια μηχανική προκατεργασία και κάποια ιοντική τροποποίηση του υδρολύοντος υγρού [51].

Πλήρης καταστροφή της κρυσταλλικής δομής της κυτταρίνης επιτυγχάνεται με τα πυκνά οξέα, είτε λόγω διόγκωσης, είτε κυρίως λόγω διαλυτοποίησης. Έτσι γίνεται δυνατή η υδρόλυση σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε σύντομο χρονικό διάστημα. Η απόδοση σε γλυκόζη είναι ποσοτική, καθώς η καταστροφή είναι ασήμαντη. Η υδρόλυση με πυκνό οξύ μπορεί να γίνει με πάνω από 40% υδροχλωρικό και 60%θειικό οξύ, ή 100% τριφθοροοξικό οξύ. Μπορεί να γίνει και με πυκνό φωσφορικό, φορμικό ή υδροφθορικό οξύ. Το υδροχλωρικό και τοθειικό οξύ είναι τα φθηνότερα, αλλά η ανάκτηση του υδροχλωρικού είναι ευκολότερη. Όμως η ανάκτηση του υδροχλωρίου κοστίζει το 35% του κόστους λειτουργίας μίας εγκατάστασης υδρόλυσης ξύλου, και απαιτεί το 40% του συνολικού κεφαλαίου [50].

Το κόστος τουθειικού οξέος σε εμπορική κλίμακα δεν μπορεί να ισοσκελιστεί από τις μεγάλες αποδόσεις σε γλυκόζη. Μόνο μία μονάδα στην Ιαπωνία λειτουργεί, ανακτώντας τοθειικό οξύ μεθειικό ασβέστιο και παράγοντας γύψο. Η διαδικασία απαιτεί ανθεκτικούς στην διάβρωση αντιδραστήρες με υψηλό κόστος [58]. Λόγω της πτητικότητας του υδροχλωρικού οξέος αναπτύχθηκε το 1937 στη Γερμανία η μέθοδος Bergius, όπου η ανάκτηση του γινόταν με εκτόνωση σε κενό [50, 58, 122, 180]. Μετά τον δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο, η μέθοδος αυτή τροποποιήθηκε από τον Schoenemann στις εγκαταστάσεις του Reinau. Η εγκατάσταση δεν λειτουργεί, παρά την μεγαλύτερη από 90% απόδοση σε γλυκόζη, γιατί το κόστος ήταν υψηλό [58, 180]. Η μέθοδος με αέριο υδροχλωρικό μελετήθηκε στην Ιαπωνία από τους Kusama και Ishii το 1966, και στην ΕΣΣΔ από τους Chalov και Leshchuk το 1962, αλλά εξαιτίας του κόστους ανάκτησης δεν ξεπέρασαν την pilot plant (δοκιμαστική κλίμακα) [50]. Την μέθοδο τροποποίησαν ο Sharkov και οι συνεργάτες του το 1969 [58]. Στην Ιαπωνία, όπου το 1948

αναπτύχθηκε η μέθοδος που είναι γνωστή ως "Hokkaido process" σε μεταγενέστερη μέθοδο με πυκνόθειικό οξύ, του Oshima το 1965, η ανάκτηση γινόταν με διάχυση μέσω ημιπερατής μεμβράνης ή με εξουδετέρωση για παραγωγή γύψου [50, 180]. Η κυτταρινούχος ουσία πρέπει να είναι ξηρή γιατί η υγρασία της αραιώνει το οξύ. Κρίνοντας από εγκαταστάσεις που κατασκευάστηκαν σχετικά πρόσφατα στην Σοβιετική Ένωση, η παραδοσιακή υδρόλυση με πυκνό οξύ είναι ακόμη η σπονδυλική στήλη της βιομηχανίας υδρόλυσης [58].

4.2.2 ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΜΕ ΑΡΑΙΟ ΟΞΥ.

Γιά να ελαχιστοποιηθεί η χρήση του οξέος, πρέπει η συγκέντρωση να κρατηθεί χαμηλή. Στην οικονομική περιοχή 0,5-2,0% οξύ στην υδατική φάση, η υδρόλυση της κρυσταλλικής κυτταρίνης δεν επιτυγχάνεται σε χρήσιμους ρυθμούς, παρά μόνο στην περιοχή των 180 °C τουλάχιστον. Ακόμη, η αντίδραση παραμένει ετερογενή (heterogeneous) σε όλη την περιοχή της υδρόλυσης. Υδατοδιαλυτοί μονοσακχαρίτες σχηματίζονται στο αραιό διάλυμα οξέος (dilute acid solution) και υπόκεινται σε παραπέρα όξινα καταλυόμενη αποικοδόμηση, όπως θα δούμε εκτενέστερα παρακάτω [58].

Έχουν σχεδιαστεί διεργασίες που χρησιμοποιούν 0,5-1,5% θειικό οξύ σε υψηλές θερμοκρασίες, 180-240 °C. Σε αυλώτους αντιδραστήρες, η διάρκεια της αντίδρασης κυμαίνεται από λίγα λεπτά μέχρι λίγα δευτερόλεπτα, ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης. Όταν η αντίδραση γίνεται σε ένα στάδιο και σε υψηλή θερμοκρασία, τότε τα σάκχαρα από τις πεντοζάνες μετατρέπονται σε φουρφοουράλη. Η απόδοση σε γλυκόζη δεν ξεπερνά το 55%, και σχηματίζονται μεγάλα ποσά από προϊόντα καταστροφής, ανεπιθύμητα για την βιομετατροπή σε αιθανόλη. Οι διεργασίες αυτές έχουν το πλεονέκτημα ότι κατεργάζονται υψηλές συγκεντρώσεις λιγνοκυτταρινούχων και παράγουν υδρολύματα με υψηλές συγκεντρώσεις γλυκόζης, αν και λόγω υγρού προς στερεό κάτω από 5:1 δημιουργούν τεχνικά προβλήματα. Για να διασωθεί η ξυλόζη (από τις πεντοζάνες) για παραπέρα μετατροπή της, απαιτείται να διαιρεθεί η διεργασία σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο είναι η προϋδρόλυση [80] των ημικυτταρινών με αραιό θειικό οξύ ή υδροχλωρικό ή οξικό οξύ σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Το δεύτερο στάδιο, σε υψηλές θερμοκρασίες για την υδρόλυση της κυτταρίνης μπορεί να λάβει χώρα σε αυλωτό αντιδραστήρα εμβολικής ροής [122].

Η υδρόλυση των πεντοζανών μπορεί να γίνει σε πολύ χαμηλό λόγο υγρού προς βιομάζα (2,5-15 ml/g), με καταλύτη θειικό οξύ, στην περιοχή 125-155° C. Η μεταφορά θερμότητας μπορεί να διευκολυνθεί με ανάμειξη αδιάλυτου λαδιού στο σύστημα αντίδρασης. Βρέθηκε ότι ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις σε πολύ το ελέγχον στάδιο (rate- controlling step) είναι η χημική αντίδραση (chemical reaction), και όχι η μεταφορά μάζας. Στις συνθήκες αυτές έχει σημασία η

ποσότητα οξέος ανά μονάδα βιομάζας. Είναι επίσης απαραίτητη μια ποσότητα οξέος για να υπερκαλύψει την ικανότητα εξουδετέρωσης (neutralizing property) της βιομάζας [61].

Η υδρόλυση των ημικυτταρινών μπορεί να γίνει και με στερεό υπεροξύ (solid sureacid), όπως το Nafion (ρητίνη υπερφθοριωμένου σουλφονικού οξέος). Το βασικό πλεονέκτημα εδώ είναι το ότι το υδρόλυμα δεν περιέχει προϊόντα καταστροφής (decomposition products) των παραγόμενων μονοσακχαριτών. Η κινητική υδρόλυσης των ημικυτταρινών δεν διαφέρει από την αντίστοιχη των συνηθισμένων αραιών οξέων. Στους 130 °C αρχίζουν να εμφανίζονται προβλήματα διάχυσης [73].

Κατεργασία άχυρου σιταριού (wheat straw) με τριφθοροοξικό οξύ (TFA) δίνει απόδοση σε ξυλόζη 80% επί της ξυλάνης των ημικυτταρινών του άχυρου. Η κυτταρίνη είναι σχεδόν απρόσβλητη στις ίδιες συνθήκες, όπως φαίνεται από τις αποδόσεις σε γλυκόζη. Η αποικοδόμηση της ξυλόζης είναι ασήμαντη σε σχέση με αυτήν που αντιστοιχεί στην ίδια κανονικότητα υδροχλωρικού οξέος. Το 10% της λιγνίνης μετατρέπεται σε υδατοδιαλυτά κλάσματα. Η ζύμωση έδειξε ότι η παραγόμενη κατά την υδρόλυση φουρφουράλη και τα τοξικά παραπροϊόντα της λιγνίνης δεν είναι σε ποσά ικανά να παρεμποδίσουν την παραγωγή αιθανόλης [38]. Και κατά την υδρόλυση των βολβών του αρτόδενδρου της Ιερουσαλήμ (Jerusalem artichoke) με θειικό οξύ σε pH 3 με 4, και θερμοκρασία 120-150 °C, με αποδόσεις πάνω από 95% σε σάκχαρα, ο σχηματισμός της 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλης (5-HMF) λόγω καταστροφής στα υδρολύματα δεν ξεπέρασε τα όρια τοξικότητας (1g. kg) για παραπέρα ζύμωση [104]. Από τα υδρολύματα κυτταρινούχων αιωρημάτων με αραιό θειικό οξύ είναι δυνατή και η παραγωγή μικροβιακής μάζας [31].

Είναι δυνατή η παραγωγή των φυτικών υδατανθράκων κατά την υδρόλυση των αγροτικών παραπροϊόντων με αραιό θειικό οξύ και χαμηλή σχέση υγρό προς στερεό, στους 140-160 °C. Η υδρόλυση μπορεί να γίνει σε υδρολυτήρες (hydrolyzers) διαλείποντος έργου (batch process) ή συνεχούς έργου (continuous process), ακόμη και σε χαμηλής δυναμικότητας εγκαταστάσεις, που λειτουργούν είτε σε ατμοσφαιρική είτε σε υψηλή πίεση [87]. Το άχυρο των δημητριακών, αν και χρησιμεύει σαν τροφή των βοοειδών κλπ, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην βιομηχανική παραγωγή. Βέβαια η βιομηχανική του χρήση παρουσιάζει προβλήματα: υπάρχει εποχιακά, συλλέγεται δύσκολα, έχει μεγάλη υγρασία, αποθηκεύεται και μεταφέρεται δύσκολα λόγω του μεγάλου όγκου του, έχει μικρή πυκνότητα στον υδρολυτήρα, και φιλτράρεται δύσκολα [39]. Κατά την θέρμανση της φυτικής ύλης στους υδρολυτήρες (διαλείποντος ή συνεχούς έργου), η μεταφορά θερμότητας δημιουργεί αρκετά προβλήματα. Η μοντελοποίηση της δυναμικής συμπεριφοράς της θέρμανσης, επιτρέπει τον προσδιορισμό της κατανομής της θερμοκρασίας

στον υδρολυτήρα και προσδιορίζει την διακύμανση της θερμοκρασίας μεταξύ στερεάς και υγρής φάσης, βοηθώντας έτσι στην επίλυση των προβλημάτων [7,26].

Έχουν εντοπιστεί στους υδρολυτήρες πολλά τεχνολογικά προβλήματα, όπως η διάβρωση λόγω της παρουσίας οξέος σε υψηλές θερμοκρασίες, η τροφοδοσία και η διακίνηση των στερεών και η ομοιόμορφη κατανομή τους. Το σημαντικότερο, όμως, είναι η επίδραση του τύπου του αντιδραστήρα στην παραγωγή ζυμώσιμων εξοζών, δηλαδή στην συγκέντρωσή τους στο υδρόλυμα, στην ποιότητα αυτού, και στο ενεργειακό και οικονομικό κόστος. Ο αντιδραστήρας τύπου percolator (κλίνη διαβροχής ημιδιαλείποντος έργου ομοροής ή αντιροής), φαίνεται να έχει κάποια πλεονεκτήματα [55, 173].

Κατά την λειτουργία του percolator, προϊόντα της σύστασης του φυτού (οξικό και ουρανικό οξύ, φορμαλδεύδη, κλάσμα υδατοδιαλυτής λιγνίνης) περνούν στο διάλυμα, μαζί με τα σάκχαρα, καθώς και τα προϊόντα καταστροφής των σακχάρων (φουρφουράλη, υδροξυμεθυλοφουρφουράλη, φορμικό, και λεβουλινικό οξύ). Τα πρώτα εξαρτώνται από την σύσταση του κυτταρινούχου υλικού, ενώ τα τελευταία, τα προϊόντα καταστροφής, εξαρτώνται από τις παραμέτρους της διεργασίας: τις σταθερές υδρόλυσης, το χρόνο διάβασης του στερεού μέσω του υγρού (percolation time), την θερμοκρασία. Η δυναμική σχηματισμού αυτών των ουσιών έχει μεγάλη σημασία, γιατί επιδρά αρνητικά στην ποιότητα του υδρόλυματος [111].

Η λειτουργία των ήδη υπαρχόντων υδρολυτήρων μπορεί να επηρεαστεί σημαντικά από την αύξηση του ρυθμού διέλευσης υγρού μέσω του στερεού (percolation rate). Αύξηση του ρυθμού αυτού έχει ως άμεση συνέπεια την μείωση του χρόνου υδρόλυσης, αλλά εκείνου και της παραμονής των σχηματιζόμενων σακχάρων στο χώρο αντίδρασης. Η μείωση του βαθμού υδρόλυσης μπορεί να αποφευχθεί με αύξηση της θερμοκρασίας υδρόλυσης, η οποία επιταχύνει την αντίδραση. Αυτό βέβαια δεν σημαίνει πως θα αυξηθεί η απόδοση σε σάκχαρα [143]. Ημείωση του χρόνου της διεργασίας με αύξηση της ταχύτητας της χημικής δράσης, περιορίζεται από την διάχυση (diffusion) των σακχάρων κατά την υδρόλυση διαβροχής (percolation). Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει πολύ γρηγορότερα τον ρυθμό της χημικής δράσης παρά την μεταφορά μάζας. Για να απαντηθεί το ερώτημα σε ποιο βαθμό η διάχυση περιορίζει την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης, πρέπει να μελετηθεί η κινητική της υδρολυτικής δράσης σε σχέση με την ταχύτητα διάχυσης των σχηματιζόμενων σακχάρων. Σε συγκεκριμένες εγκαταστάσεις μονάδας υδρόλυσης, όπως αναφέρθηκε από τον Sapotnitskii το 1987, βρέθηκε ότι δεν υπάρχει όριο στην αύξηση της θερμοκρασίας υδρόλυσης [144].

Στις μονάδες υδρόλυσης μεγάλης δυναμικότητας, όπου η υδρόλυση του ξύλου και των αγροτικών υπολειμάτων λαμβάνει χώρα σε αντιδραστήρες όγκου 18 ως 160 m³, η εκροή ελαττώνονται αυξανόμενου του όγκου της μονάδας. Η έλαττωση της εκροής οφείλεται στον

μειωμένο ειδικό ρυθμό διέλευσης, στην ανομοιόμορφη κατανομή της πυκνότητας της πρώτης ύλης ως προς το ύψος της μονάδας, και στην αναντιστοιχία μεταξύ των ειδικών ρυθμών διέλευσης και της πυκνότητας των ζωνών της πρώτης ύλης. Η μέση πυκνότητα αυτής αυξάνει αυξανόμενου του ύψους της μονάδας [161].

Εργασίες που ξεκίνησαν το 1920 κατέληξαν το 1930 στην κατασκευή pilot plant στην Γερμανία σύμφωνα με την τεχνολογία που πήρε την ονομασία “Scholler – Tornesch” Είναι διαλείπωντος έργου και χρησιμοποιεί θειικό οξύ στου 170 °C [50, 58, 122, 180]. Μετά τον Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο Η μέθοδος Madison αναπτύχθηκε στις ΗΠΑ σε πιλοτική κλίμακα, με αντιδραστήρα 0,76m³, για την όξινη υδρόλυση ξύλου, με αραιό θειικό οξύ. Το υλικό δεν χρειαζόταν να ξηρανόταν, όπως στην περίπτωση του πυκνού θειικού οξέος. Ήταν διαδικασία ημιδιαλείπωντος έργου, όπου το πριονίδι έμενε τρεις ώρες στον αντιδραστήρα, καθώς περνούσε θερμό θειικό οξύ, και συλλεγόταν στην βάση του αντιδραστήρα. Η θερμοκρασία λειτουργίας ήταν 180 °C και η συγκέντρωση του οξέως 0,5% επί της υγρής φάσης. Με κάποιες βελτιώσεις προέκυψε η μέθοδος TVA (Tennessee Valley Authority Process) με 5,6 m³ αντιδραστήρα. Η συγκέντρωση των υδρολυμάτων ήταν μόνο 3-5% σε αναγωγικά σάκχαρα, δηλαδή πολύ χαμηλή για ζύμωση. Αυτό είναι το βασικό μειονέκτημα της μεθόδου με αντιδραστήρα διαβροχής κλίνης [50, 58, 122, 180]. Εγκαταστάσεις με ανάλογες διαδικασίες προς αυτά λειτουργούν μέχρι σήμερα στην ΕΣΣΔ και την Βραζιλία [50]. Αυξάνοντας τον χρόνο επαφής ανέβασαν την απόδοση σε αναγωγικά σάκχαρα στο 50 με 65% (German Scholler Process). Με αυτήν την τεχνική κατασκευάστηκε το 1944-1947 στο Springfield, (Oregon, USA) πλήρους μεγέθους μονάδα, 58,8 m³, αλλά ποτέ δεν λειτούργησε πλήρους μεγέθους μονάδα, 58,8 m³, αλλά ποτέ δεν λειτούργησε εμπορικά. Ο σχηματισμός παραπροϊόντων απανθράκωσης, αν δεν αποφευχθεί, μπορεί να δημιουργήσει πρόβλημα καθαρισμού των αντιδραστήρων [58]. Βελτιωμένοι αντιδραστήρες τύπου percolator χρησιμοποιούνται στην ΕΣΣΔ, με συνδιασμό οριζοντίων και κατακόρυφων στοιχείων για ταχύτερους ρυθμούς διέλευσης [58, 180].

Κατά την όξινη υδρόλυση είναι προτιμότερη μια συνεχής διεργασία από μια διαλείπωντος έργου, γιατί για δεδομένη δυναμικότητα απαιτεί σημαντικά μικρότερο όγκο αντιδραστήρα και συνεπώς μικρότερο κεφάλαιο. Η συνεχής μέθοδος έχει εφαρμοστεί για κυτταρινούχα απόβλητα στους 220-230 °C με 1% οξύ, από τον Porteous το 1967, και τους Thompson και Grethlein το 1979 [50, 57, 58]. Στην εποχή μας είναι απαραίτητη η ανάκτηση και πιθανή όξινη υδρόλυση των κυτταρινούχων αποβλήτων των προερχόμενων από απορρίματα και παλαιόχαρτο [58]. Στις διαδικασίες συνεχούς έργου έχουν επινοηθεί αυλωτοί αντιδραστήρες εμβολικής ροής (plug flow reactors) και εξωθητήρες με δίδυμους κοχλίες (twin-screw extruders), όπου το οξιμισμένο αιώρημα θερμαίνεται τάχιστα στην επιθυμητή θερμοκρασία και δίνει την μέγιστη απόδοση σε

γλυκόζη σε μικρό χρόνο αντίδρασης [50]. Σ' αυτή τη βάση αναπτύχθηκε το Georgia Tech Process το 1983, που προκατεργάζεται το ξύλο με εκτόνωση με ατμό και κατόπιν το υδρολύει με θειικό οξύ. Αυλωτοί αντιδραστήρες σε δοκιμαστική κλίμακα υπάρχουν σήμερα στο Solar Research Institute και στο Πανεπιστήμιο του Sherbrook του Καναδά [6].

Στην ΕΣΣΔ γίνονται μελέτες πάνω στην όξινη υδρόλυση δύο σταδίων (two-step acid hydrolysis), το 1981,. Το ξύλο υδρολύεται με αραιό θειικό οξύ σε δύο αντιδραστήρες περιοδικής δράσης. Έτσι πετυχαίνονται συνθήκες καταλληλότερες για την υδρόλυση των εύκολα και δύσκολα υδρολυόμενων πολυσακχαριτών του ξύλου, χωρίς σημαντική αποικοδόμηση. Η διεργασία δύο σταδίων επιτρέπει τον διαχωρισμό υψηλής ποιότητας υδρολυμάτων πεντοζών και εξοζών, και αυξάνει σημαντικά την απόδοση σε αναγωγικά σάκχαρα, ενώ μειώνει το κόστος θέρμανσης [90]. Ανάλογο process μελετάται ταυτόχρονα στις ΗΠΑ για υδρόλυση αγροτικών παραπροϊόντων με αραιό θειικό οξύ. Η ανακύκλωση του οξέους στο στάδιο της προϋδρόλυσης αυξάνει την συγκέντρωση των σακχάρων κατά 259% και ελαττώνει το κόστος λειτουργίας κατά 20% [2]. Η διεργασία αυτή σε συνδιασμό με την παραπέρα ζύμωση των υδρολυμάτων προς αλκοόλη, βάσει προμελέτης για 75700m³ αιθανόλη το χρόνο από βλαστούς καλαμποκιού, θα φέρει ετήσιο κέρδος το 40% της επένδυσης [2, 28]. Μια υπό κατασκευή, το 1988, πιλοτική μονάδα στην Γαλλία θα εφαρμόσει το Bertin Process, όπου η υδρόλυση του λιγνοκυτταρινούχου υλικού θα γίνεται με θερμό θειικό οξύ, σε δύο συνεχούς διέλευσης αντιδραστήρες αντορροής (continuous percolation counter current reactors). Στον πρώτο θα γίνεται προϋδρόλυση (130⁰ C, 0,5% w/w θειικό οξύ στο υγρό), και στον δεύτερο υδρόλυση (200 C, 0,25% w/w θειικό οξύ στο υγρό). Η απόδοση σε σάκχαρα θα είναι πάνω από 80% και η μονάδα θα κατεργάζεται 200 Kg/h κυτταρινούχου αποβλήτου [133].

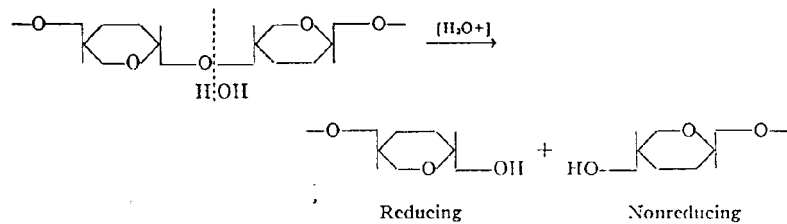
Η υδρόλυση με αραιό θειικό οξύ σε δύο στάδια των γεωργικών παραπροϊόντων, και γενικότερα των κυτταρινούχων στερεών αποβλήτων, φαίνεται να είναι η περισσότερα υποσχόμενη κατεύθυνση έρευνας στον τομέα της όξινης υδρόλυσης των κυτταρινούχων υλικών, και έχει τις περισσότερες πιθανότητες βιομηχανικής εφαρμογής.

4.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΟΞΙΝΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ.

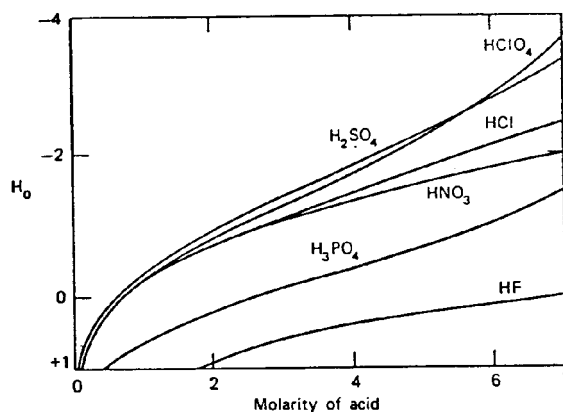
4.3.1 Όξινη αποικοδόμηση γλυκοζιτικού δεσμού.

Το μόριο της κυτταρίνης είναι ευαίσθητο στα οξέα. Η όξινη υδρόλυση έχει μελετηθεί εκτεταμένα και οι μετρήσεις του ρυθμού αντίδρασης έχουν συντελέσει στην διαμόρφωση των θεωριών για την δομή του μορίου της κυτταρίνης, καθώς και στην δομή της ίνας του πολυμερούς. Η αντίδραση μπορεί να απεικονιστεί απλά, όπως στο Σχήμα 2-6. Συγκεκριμένα, προστίθεται ένα μόριο νερού στον γλυκοζιτικό δεσμό, με αποτέλεσμα το σπάσιμο της αλυσίδας με την αντίστοιχη αύξηση στην αναγωγική ισχύ του προϊόντος αποικοδόμησης [106].

Η φύση της αντίδρασης δείχνει ότι πρόκειται για περίπτωση πρωτοτροπικής κατάλυσης. [19] Τα πρώτα ποσοτικά αποτελέσματα αυτού του τύπου είναι του Gibbons, ο οποίος διερεύνησε την ομογενή όξινη υδρόλυση της μεθυλικής κυτταρίνης. Ο ίδιος σύγκρινε τους ρυθμούς υδρόλυσης της κυτταρίνης σε θειικό οξύ (51% H₂SO₄, 18 ° C), και της μεθυλοκυτταρίνης σε υδροχλωρικό οξύ (1,81 N HCL, 50 ° C), και βρήκε ότι αντιστοιχούν στην ίδια καμπύλη αντίδρασης πρώτης τάξης όταν πολλαπλασιαστούν με έναν κατάλληλο συντελεστή. Έτσι του φάνηκε σωστό να επεκτείνει τα συμπεράσματα από την μεθυλική κυτταρίνη [17] στην κυτταρίνη [106].

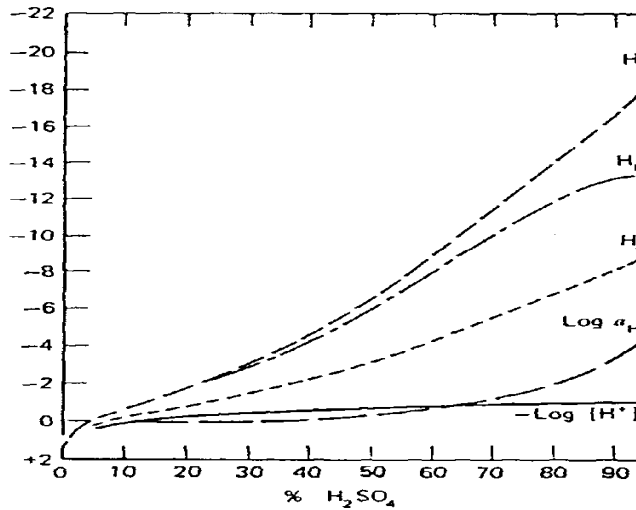


Οξινή υδρόλυση της κυτταρίνης [106].



Συνάρτηση οξύτητας H₀ [19].

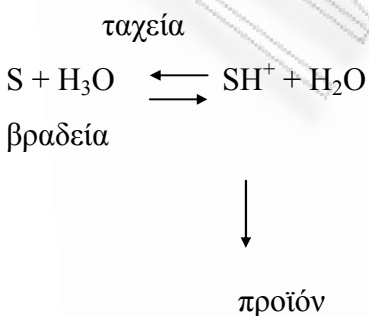
Σχήμα 16



Σχήμα 17: Η ποικιλία των διαφόρων συναρτήσεων οξύτητας για διαλύματα θεικού οξέος [19].

Η αντίδραση φάνηκε να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης (first – order kinetics) στην περιοχή που έγιναν οι μετρήσεις. Η σχέση των σταθερών ταχύτητας δεν ήταν γραμμική ως προς την συγκέντρωση (concentration) ή την ενεργότητα (activity) του οξέος, αλλά εκείνη των λογαρίθμων τους ως προς την συνάρτηση οξύτητας (acidity function) κατά Hammett H_0 [17, 19, 106]. Ο Hammett είχε παρατηρήσει το ίδιο κατά την υδρόλυση του σακχαροκάλαμου. [106]

Η χρήση της σταθεράς του Hammett Σχήμα 2-7 και Σχήμα 2-8 [19] στηρίζεται στην παραδοχή ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι ιοντικού τύπου (ionization type) [19, 106]. Αυτό μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



Ο ρυθμός σχηματισμού του ενδιάμεσου ιόντος (SH^+) υποτίθεται πως είναι πολύ ταχύς συγκρινόμενος με την αποικοδόμηση του ώστε να υπάρχει ισορροπία μεταξύ S και SH^+ . Ο ρυθμός ν δίνεται από την σχέση:

$$V = k_1 C_{\text{SH}^+} = k_2 a_s a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \frac{1}{f_{\text{SH}^+}} = k_2 C_s A_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \frac{1}{f_{\text{SH}^+}} \quad (2.1)$$

Όπου f ο συντελεστής ενεργότητας (activity coefficient). Ο λόγος f_S/f_{SH^+} είναι ίδιος με τον λόγο f_S/f_{SH^+} στο αντίστοιχο σύστημα δείκτη που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της οξύτητας [19], τη σχέση:

$$H_o = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \frac{f_H}{f_{\text{SH}^+}} \quad (2.2)$$

Συνεπώς η ειδική σταθερά ταχύτητας $k = V/C_S$ θα είναι ίση με:

$$\log k + H_o = \log k_2 \quad (2.3)$$

Τοιουτοτρόπως η γραφική παράσταση του $\log k$ ως προς το H_o οφείλει να είναι ευθεία γραμμή [106].

Η οξύτητα κατά Hammett (H_o) δεν είναι τίποτα άλλο από την επέκταση της κλίμακας του pH, η οποία είναι ικανοποιητική για αραιά διαλύματα οξέων, σε πυκνά ισχυρών οξέων όπως το H_2SO_4 [19]. Η σχέση (1.3) για αραιά διαλύματα οξέων γίνεται:

$$\log k + \text{pH} = \log k_2 \quad (2.4)$$

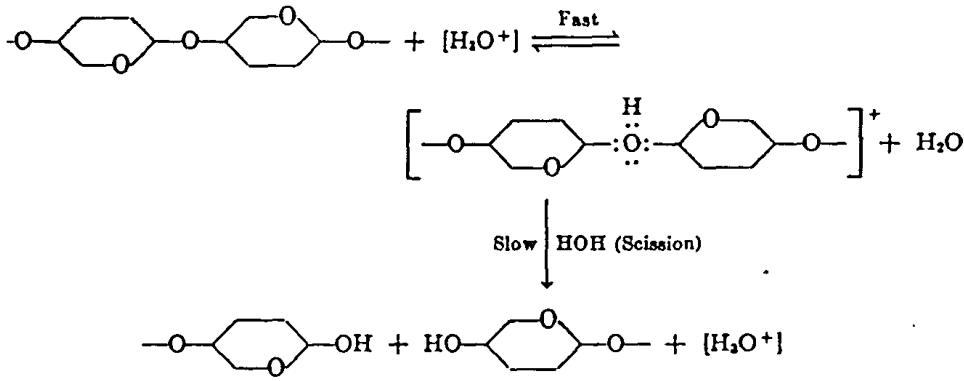
Και σ' αυτή την περίπτωση η γραφική παράσταση του $\log k$ ως προς το pH πρέπει να είναι ευθεία γραμμή.

Όταν η παραπάνω θεωρία εφαρμόζεται στην υδρόλυση της μεθυλικής κυτταρίνης, η γραμμική συσχέτιση μεταξύ $\log k$ και είναι θαυμάσια. Άρα, είναι δικαιολογημένο να υποτεθεί ότι η υδρόλυση και της μεθυλικής κυτταρίνης και της κυτταρίνης είναι του αυτού τύπου, καταλυόμενες από υδρογονοϊόν, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2-9 [106].

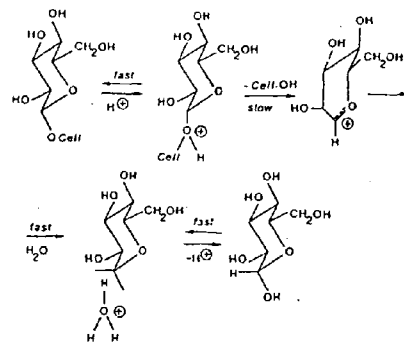
Στην πραγματικότητα η υδρόλυση της κυτταρίνης είναι αρκετά πιο πολύπλοκη. Κατά την υδρόλυση με αραιά οξέα, το σύστημα είναι ετερογενές, και η αντίδραση ελέγχεται από την ικανότητα του αντιδραστηρίου να προσπελάσει την πολύπλοκη δομή της κρυσταλλικής, της μεσόμορφης και της άμορφης κυτταρίνης. Η παραπάνω θεωρία ισχύει για μονομερείς ενώσεις, των οποίων όλες οι περιοχές είναι εξίσου διαθέσιμες για αντίδραση, με το βραδύτερο στάδιο να ελέγχει το ρυθμό αντίδρασης. Ισχύει για ομογενεί διαλύματα όπου τα φυσικά χαρακτηριστικά της δομής της ίνας δεν δρουν περιοριστικά [106].

Αναλυτικότερα, ο μηχανισμός υδρόλυσης δίνεται στο Σχήμα 2-10, όπου Cell σημαίνει μια μακρά αλυσίδα β-γλυκοζιτικών μονάδων. Στην αρχή της υδρόλυσης, το γλυκοζιτικό οξυγόνο πρωτονιώνεται ταχέως. Το ελέγχον την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο είναι ο μετασχηματισμός του μορίου της γλυκόζης από την διαμόρφωση κλίνης στην διαμόρφωση ημιανακλίντρου, συνοδευόμενη από την απομάκρυνση του Cell από την μονάδα της γλυκόζης. Τα επόμενα στάδια είναι η γρήγορη προσθήκη νερού και η ταχεία αναγέννηση του πρωτονίου. Η ενέργεια περιστροφής, η οποία απαιτείται για τον μετασχηματισμό του δακτυλίου, φαίνεται να είναι ο ελέγχων παράγοντας του ρυθμού υδρόλυσης. Η βραδεία υδρόλυση της κυτταρίνης εξηγείται από την σταθερότητα των γλυκοζιτικών δακτυλίων, οι οποίοι κρατούνται σταθερά στην κρυσταλλική δομή, όπως προσδιορίζεται από τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλίων και των ατάμων υδρογόνου των γειτονικών αλυσίδων. Γι' αυτό, οι ρυθμοί υδρόλυσης της άμορφης κυτταρίνης και των ημικυτταρινών είναι πολύ ταχύτεροι [122].

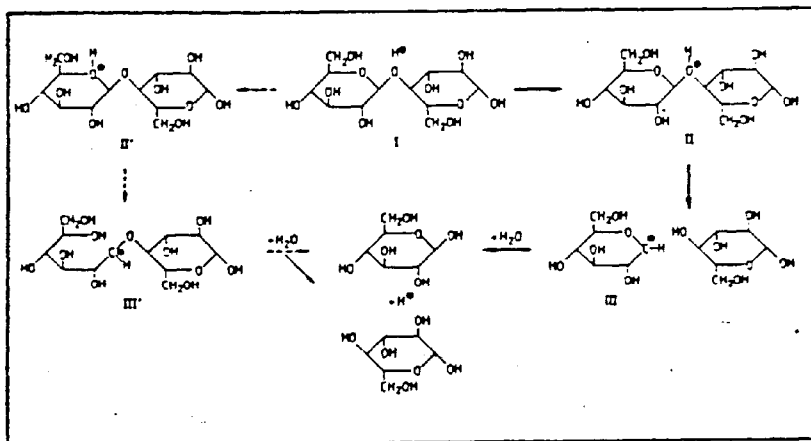
Κατά την ομογενή υδρόλυση ενός δισακχαρίτη όπως η κελλοβιόζη, είναι δυνατός ο μηχανισμός μέσω πρωτονιώσεως οξυγόνου του δακτυλίου, αλλά είναι ολιγότερος σημαντικός σε σχέση με τον παραπάνω μηχανισμό. (Σχήμα 2-11) [6].



Σχήμα 18: Ο μηχανισμός της όξινης υδρόλυσης του β-γλυκοζιτικού δεσμού της κυτταρίνης [106].



Σχήμα 2-10 : Υδρόλυση κυτταρίνης μέσω κυκλικού καρβοκατιόντος [122].



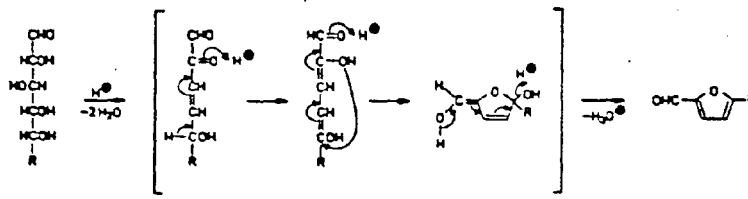
Σχήμα 1-11 : Μηχανισμός υδρόλυσης δισακχαρίτη [6].

Σχήμα 19 : α) Υδρόλυση κυτταρίνης μέσω κυκλικού καρβοκατιόντος , β) Μηχανισμός υδρόλυσης δισακχαρίτη

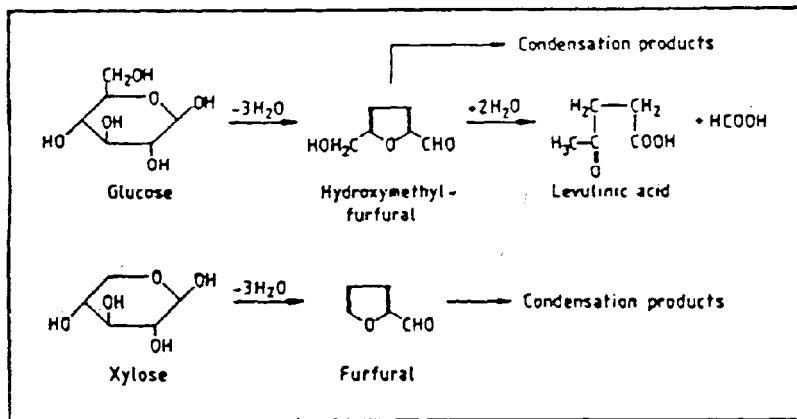
Η ενέργεια ενεργοποίησης (activation energy) της ομογενούς όξινης υδρόλυσης της κυτταρίνης (με πυκνό οξύ) βρέθηκε περίπου 28 Kcal / mol, και αυτό συνηγορεί στο ότι το βραδύτερο στάδιο, που ελέγχει την ταχύτητα της αντίδρασης, είναι χημική δράση, και όχι φυσικό φαινόμενο όπως η διάχυση. Ο ρυθμός υδρόλυσης της κελλοβιόζης είναι ταχύτερος από αυτόν της κελλοτετραόζης, και ο ρυθμός υδρόλυσης της τελευταίας είναι ταχύτερος αυτού της κυτταρίνης [106].

4.3.2 Όξινη αποικοδόμηση σακχάρων

Τα σάκχαρα, στις συνθήκες της υδρόλυσης με αραιό οξύ, αποικοδομούνται. Έτσι και τα σάκχαρα τα προερχόμενα από την όξινη υδρόλυση των ημικυτταρινών και της κυτταρίνης των κυτταρινούχων υλικών αποικοδομούνται, καταλυόμενα από το υδρογονοκατιόν του οξέος. Ο μηχανισμός αποικοδόμησης δίνεται στο Σχήμα 2-12, για πεντόζες και εξόζες. Μια γενικότερη εικόνα των δράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την όξινη αποικοδόμηση των σακχάρων δίνεται στο Σχήμα 2-13 [6]. Μια γενικότερη εικόνα των δράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την όξινη αποικοδόμηση των σακχάρων δίνεται στο Σχήμα 2-13 [6].



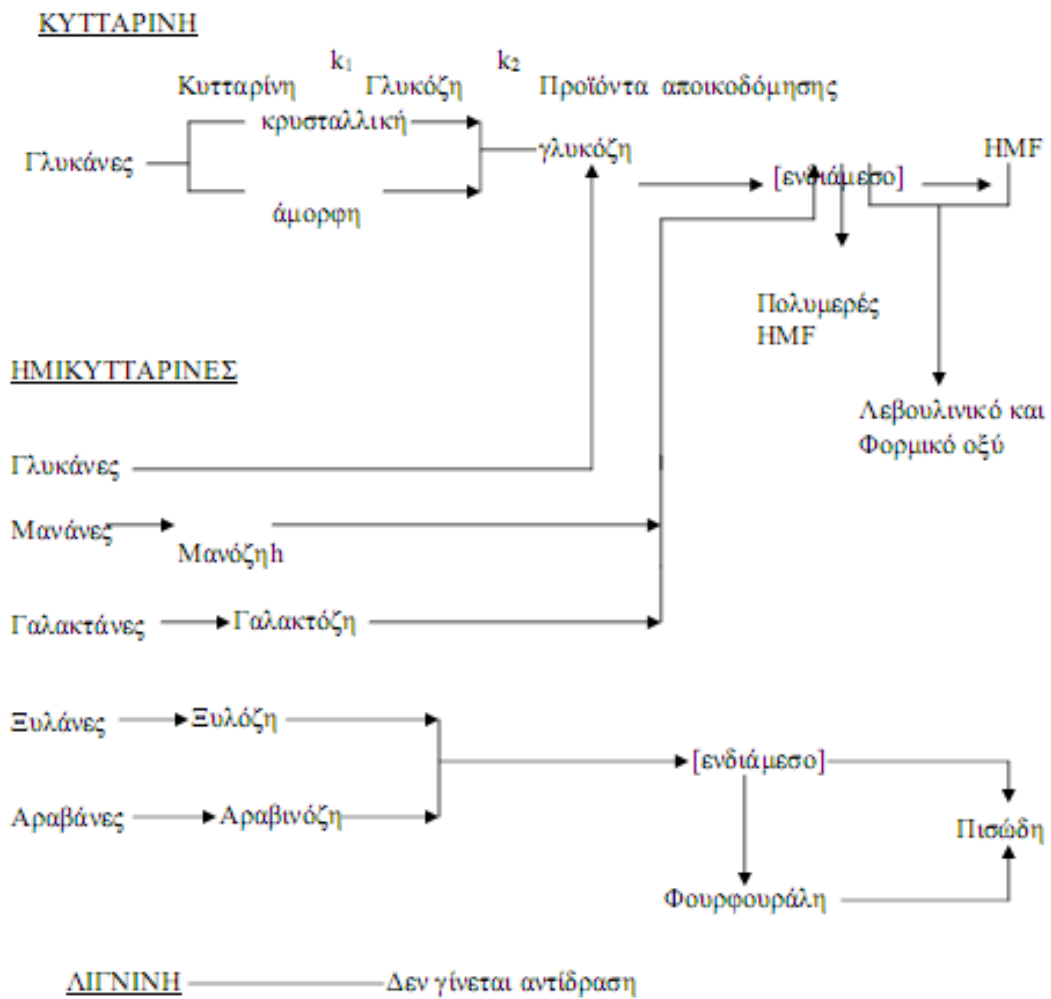
Σχήμα 2-12 : Μηχανισμός όξινης αποικοδόμησης σακχάρων (R=H για τις πεντόζες, και R=CH₂OH για τις εξόζες) [6].



Σχήμα 20 : α)Οξινή υδρόλυση σακχάρων και β)Αντιδράσεις κατά την όξινη αποικοδόμηση των σακχάρων

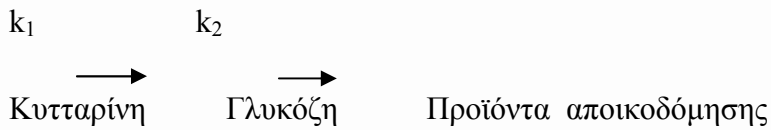
4.4 **ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΟΞΙΝΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ.**

Όπως φαίνεται από τις προηγούμενες παραγράφους, η υδρόλυση κυτταρινούχου υλικού με πυκνό οξύ είναι ομογενής, οπότε η περιγραφή της δεν παρουσιάζει ιδιαίτερα προβλήματα. Η υδρόλυση όμως με αραιό οξύ είναι ετερογενείς, και η μοντελοποίησή της έχει απασχολήσει πάρα πολλούς ερευνητές. Το σύνολο των κυριωτέρων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την όξινη υδρόλυση ενός τυπικού λιγνοκυτταρινούχου υλικού [58] είναι :



όπου HMF η υδροξυμεθυλοφουρφουράλη. Μια απλουστευμένη κάπως αλλά λειτουργικότερη άποψη του συνόλου των αντιδράσεων δίνεται στο Σχήμα 2-14, όπου επισημαίνεται η σημαντική παρουσία χημικών στερεών [15, 16].

Στα σχήματα αυτά των αντιδράσεων υδρόλυσης ως βασικό εργαλείο μοντελοποίησης χρησιμοποιείται το κινητικό μοντέλο του Saeman [139]. Το 1945, διατυπώθηκε για την υδρόλυση της κυτταρίνης το εξής κινητικό μοντέλο δυο διαδοχικών αντιδράσεων πρώτης τάξης :



Οι διαφορικές εξισώσεις του μοντέλου αυτού είναι :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (2.5)$$

$$-\frac{dC_B}{dt} = -k_2 C_B + k_1 C_A \quad (2.6)$$

όπου C_A η συγκέντρωση της κυτταρίνης, C_B η συγκέντρωση των αναγωγικών σακχάρων, K_1 η σταθερά ταχύτητας της υδρόλυσης της κυτταρίνης προς σάκχαρα, K_2 η σταθερά ταχύτητας αποικοδόμησης σακχάρων, και t ο χρόνος.

$$k_i = p_i C_i^{n_i} e^{\left(\frac{-E_i}{RT}\right)}, \quad (i = 1,2), \quad (2.7)$$

όπου p_i συντελεστής, n_i εκθέτης της συγκέντρωσης του οξέος C , E_i η ενέργεια ενεργοποίησης, και T η απόλυτη θερμοκρασία αντίδρασης.

Η επίλυση των διαφορικών εξισώσεων (2-5) και (2-6), για σταθερή θερμοκρασία T και συγκέντρωση οξέος C , και για μηδενική αρχική συγκέντρωση αναγωγικών σακχάρων, δίνει τις ακόλουθες εκφράσεις για την μη υδρολυθείσα C_A κυτταρίνη και τα αναγωγικά σάκχαρα C_B αντίστοιχα, εκφρασμένα σαν κλάσμα βάρους της αρχικής συγκέντρωσης κυτταρίνης :

$$C_A = e^{-k_1 t} \quad (2.8)$$

$$C_B = \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) \cdot (e^{(-k_1 t)} - e^{(-k_2 t)}) \quad (2.9)$$

Μπορεί εύκολα να αποδειχθεί ότι η μέγιστη απόδοση σε αναγωγικά σάκχαρα $C_{B, \max}$ για δοσμένες συνθήκες θερμοκρασίας και συγκέντρωση οξέος, είναι :

$$C_{B, \max} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\left(\frac{k_2}{k_2 - k_1} \right)} \quad (2.10)$$

και ότι ο βέλτιστος χρόνος t_{opt} σε σχέση με την μέγιστη αυτήν απόδοση είναι :

$$t_{\text{opt}} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} \quad (2.11)$$

Ο Saeman προσδιόρισε τις σταθερές του μοντέλου του για όξινη αποικοδόμηση καθαρής γλυκόζης, και για όξινη υδρόλυση σκόνης ξύλου από έλατο, θεωρώντας την μόνο κυτταρίνη. Τα πειράματα του έγιναν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου αλλά θεωρήθηκαν κατά προσέγγιση ισοθερμοκρασιακά (170-190° C, 0,4-0,6% θειικό οξύ) [139]. Η Brennan[6] επανέλαβε αργότερα τα πειράματα με την ίδια πρώτη ύλη σε υψηλότερες θερμοκρασίες (238-254° C, 0,9-1,7% H₂SO₄) και προσδιόρισε νέες, διαφορετικές τιμές των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου αυτού.

Το μοντέλο του Saeman [139] χρησιμοποίησε και ο Grethlein [56, 57, 58] για την υδρόλυση χαρτιού από απορρίμματα με αραιό θειικό οξύ. Θεώρησε και αυτός την υδρόλυση ομογενή, αλλά για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων σχεδίασε τα πειράματα σε ανισόθερμες συνθήκες (διαλείποντος έργου) [56]. Ο συνεργάτης του Fagan [35] έκανε το ίδιο, αλλά στους 240° C αντί για 180° C. Ο άλλος του συνεργάτης, ο Thompson [170] εφάρμοσε με επιτυχία το ίδιο μοντέλο σε ισοθερμοκρασιακό αυλωτό αντιδραστήρα συνεχούς έργου, με πρώτη ύλη χαρτί εφημερίδας (180-240° C, 0,5-2,0% H₂SO₄). Ο Santini [142], στην βιοχημική μετατροπή απορριμάτων προς αλκοόλη, χρησιμοποίησε για την περιγραφή του καθενός σταδίου όξινης υδρόλυσης το μοντέλο του Saeman και τις τιμές που προσδιόρισε ο Fagan [35] για τις κινητικές παραμέτρους τους.

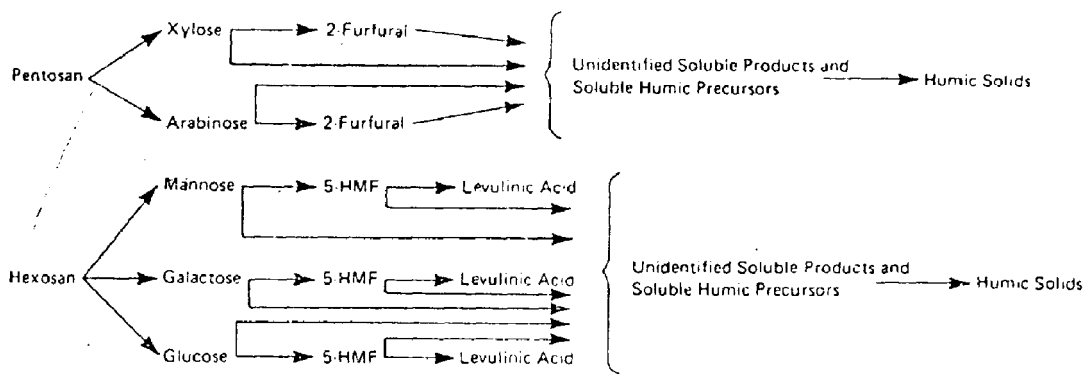
Το μοντέλο του Saeman με τις ίδιες παραμέτρους χρησιμοποίησε ο Greenwald [55] με τους συνεργάτες του για την συγκριτική μελέτη της απόδοσης διαφόρων τύπων αντιδραστήρων (

κινούμενης κλίνης ομορροής και αντιρροής, αυλωτού εμβολικής ροής, percolator), και ο Sondhi [134] με τους δικούς του συνεργάτες για την τεχνοοικονομική αριστοποίηση της σακχαροποίησης της κυτταρίνης με όξινη υδρόλυση.

Οι Church και Wooldridge [27] μελέτησαν σε ισοθερμοκρασιακό αυλωτό αντιδραστήρα εμβολικής ροής την υδρόλυση (200-225°C, 1-3% θειικό οξύ), σκόνης ξύλου, χαρτιού εφημερίδας, αχύρου σιταριού, και καλαμιού. Χρησιμοποίησαν το μοντέλο του Saeman τροποποιημένο, ώστε η αρχική τιμή των σακχάρων να μην είναι μηδενική. Αυτό ήταν αναγκαίο, λόγω του ότι το αρχικό μοντέλο γενικά παραλείπει την υδρόλυση της άμορφης κυτταρίνης, η οποία θεωρείται ότι γίνεται ταχύτατα [56]. Για την περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων, κρίθηκε απαραίτητο είτε να τροποποιηθούν οι παράμετροι του Saeman, είτε να προσδιορισθούν νέες τιμές τους [27].

Οι κινητικές παράμετροι (συντελεστής p_i , εκθέτης οξέος n_i , και ενέργεια ενεργοποίησης E_i) της υδρόλυσης της κυτταρίνης με αραιό θειικό οξύ σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως προσδιορίστηκαν από τους παραπάνω ερευνητές, δίνονται στον Πίνακα 2-1. Η περιοχή συνθηκών υδρόλυσης (θερμοκρασία, συγκέντρωση οξέος), καθώς και η χρησιμοποιηθείσα πρώτη ύλη έχουν προαναφερθεί στο κείμενο.

First Stage – Hemicellulose Hydrolysis



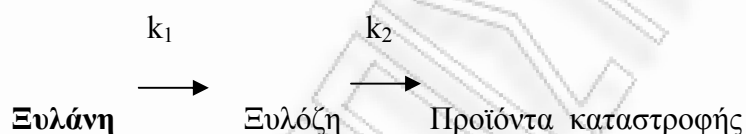
Σχημα 21: το σύνολο των δράσεων σε κάθε στάδιο του μοντέλου όξινης υδρόλυσης [16].

ΠΙΝΑΚΑΣ 16

Κινητικές παράμετροι υδρόλυσης της κυτταρίνης με αραιό θειικό οξύ σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ερευνητές	$p_1 \cdot 10^{-16}$ (min^{-1})	$p_2 \cdot 10^{-14}$ (min^{-1})	E_1 (cal/mol)	E_2 (cal/mol)	n_1	n_2
Saeman(139)	17,3	2,38	42.900	32.870	1,34	1,02
Grethlein(57)	280	4,90	45.100	32.800	1,78	0,56
Fagan(35)	280	4,90	45.100	32.800	1,78	0,55
Thompson(170)	12,2	3,79	42.500	32.700	1,16	0,69
Church(27)	4,4	0,028	42.900	30.000	1,00	1,80
Church(27)	17,3	2,38	44.000	33.400	1,34	1,02
Brennan(6)	0,00144	0,000384	33.717	20.988	1,16	0,57
Abatzoglou(1)	12,0	3,80	42.620	32.800	1,30	0,70
Bhandari(22)	27,1	2,01	45.300	32.800	2,74	1,80

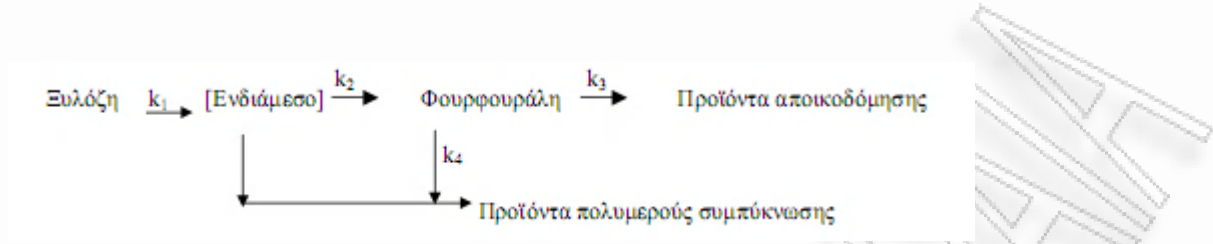
Ένας σημαντικός αριθμός ερευνητών χρησιμοποίησε το μοντέλο του Saeman και για την υδρόλυση των ημικυτταρινών των κυτταρινούχων υλικών, ως εξής:



Ο Wright [182] το χρησιμοποίησε για να αξιολογήσει την όξινη υδρόλυση βιομάζας σε διάφορους τύπους αντιδραστήρων, οι Koukios [79], Gonzale [52], και Ranganathan [129] για την περιγραφή της κινητικής όξινης υδρόλυσης των ημικυτταρινών του αχύρου σιταριού, οι Ladisch [85], και Bhandari [22] για την κινητική σακχαροποίησης καλαμποκιάς με θειικό οξύ, και ο Juanbaro [67] έκανε το ίδιο με πρώτη ύλη σακχαροκάλαμο. Και ο Grethlein [57], όταν συμπεριέλαβε την κινητική της όξινης υδρόλυσης της ξυλάνης κατά την υδρόλυση του χαρτιού εφημερίδας, χρησιμοποίησε και πάλι το μοντέλο Saeman.

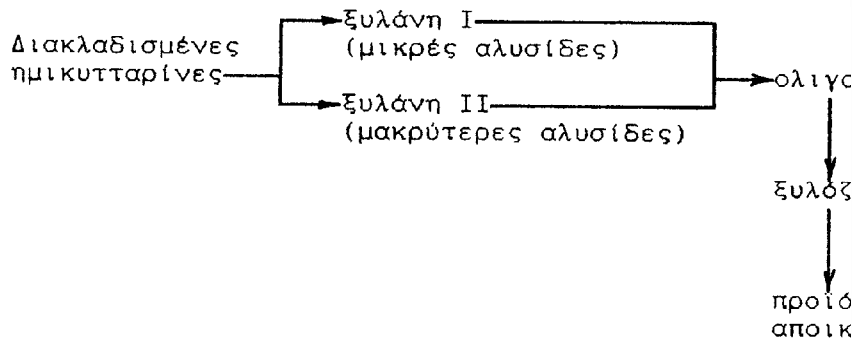
Στις συνθήκες όξινης υδρόλυσης των ημικυτταρινών, η αποικοδόμηση της ξυλόζης δίνεται από πιο πολύπλοκα μοντέλα, όπως φαίνεται και στα προαναφερθέντα γενικά σχήματα όξινης υδρόλυσης λιγνοκυτταρινούχων υλικών [15, 16, 58], λαμβάνοντας υπόψιν τον σχηματισμό αλλά και την αποικοδόμηση της φουρφουράλης. Χρησιμοποιείται ευρέως το μοντέλο του

Dunlop και άλλων ερευνητών [165], για την καταλυόμενη με οξύ σε υδατική φάση μετατροπή της ξυλόζης σε φουρφουράλη, ως εξής :



Ο ρυθμός παραγωγής της φουρφουράλης στην υδατική φάση μπορεί να υπολογισθεί συναρτήσει των συγκεντρώσεων της ξυλόζης και της φουρφουράλης, με την παραδοχή ότι έχει αποκατασταθεί ισορροπία για το ενδιάμεσο.

Για την όξινη υδρόλυση των ημικυτταρινών, συχνά, για το απλουστευμένο μοντέλο του Saeman [139], συνιστάται εκείνο του Mehlberg [22], ως ακολούθως :



Η διακλαδισμένες ημικυτταρίνες δίνουν ταχύτατα εύκολα υδρολύσιμη ξυλάνη I και δύσκολα υδρολύσιμη ξυλάνη II. Τα ολιγομερή που προκύπτουν κατά την υδρόλυση των ξυλανών υδρολύονται τόσο ταχύτερα προς μονομερή ξυλόζη, όσο μικρότερος είναι ο βαθμός πολυμερισμού τους. Η σχέση ξυλάνης I προς ξυλάνη II, και η κατανομή μοριακών βαρών των ολιγομερών είναι δύσκολο να προσδιοριστούν [22]. Είναι σκόπιμο να θεωρηθεί ότι η ξυλάνη αποτελείται από δύο κλάσματα τα οποία αντιδρούν ακολουθώντας ομογενή κινητική πρώτης τάξης. Γενικότερα, είναι δόκιμη η παραδοχή ότι οι ημικυτταρίνες αποτελούνται από ένα γρήγορα υδρολύσιμο και ένα αργά υδρολύσιμο τμήμα [95, 96].

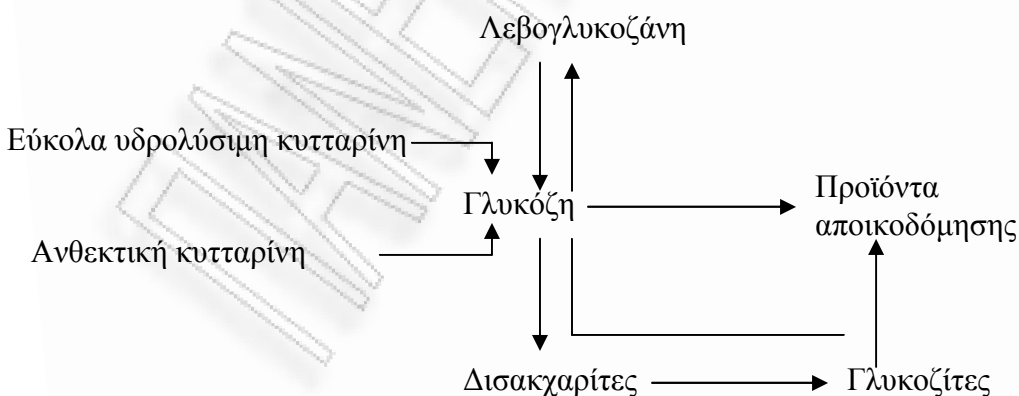
Ο Saeman [139] και οι μετέπειτα ερευνητές, που δέχθηκαν το μοντέλο του, είχαν παρατηρήσει την ύπαρξη υδατοδιαλυτών ολιγοσακχαριτών και κατά την όξινη υδρόλυση της κυτταρίνης. Οι

Abatzoglou et all [1] τροποποίησαν το μοντέλο του Saeman, θεωρώντας ότι τα ολιγομερή προκύπτουν μόνο από τον αποπολυμερισμό της κυτταρίνης, ως εξής :



Οι κινητικές παράμετροι του τροποποιημένου μοντέλου προσδιορίστηκαν για την όξινη υδρόλυση μηχανικά προκατεργασμένης κυτταρίνης εμπορίου (200-240° C, 0,2-1% θειικό οξύ). Η αποικοδόμηση των ολιγοσακχαριτών βρέθηκε 2 με 3 φορές ταχύτερη από αυτήν της κυτταρίνης [1].

Ένα πληρέστερο, αλλά και αρκετά πιο πολύπλοκο κινητικό μοντέλο διαμορφώθηκε από τον Conner [29], και εφαρμόστηκε στην περίπτωση της σακχαροποίησης προϋδρολυμένης κόκκινης βαλανιδιάς (210 και 230° C, 0,8% θειικό οξύ). Η μεταφορά θερμότητας σύμφωνα με τον νόμο του Newton, και η απενεργοποίηση του οξέος λόγω της τέφρας λήφθηκαν σοβαρά υπόψιν. Οι πολυάριθμες κινητικές σταθερές του μοντέλου δεν προσδιορίστηκαν, αλλά έγινε χρήση τιμών της ήδη υπάρχουσας σχετικής βιβλιογραφίας [29]. Οι διαφορικές εξισώσεις που αποτελούν την μαθηματική έκφραση του μοντέλου του Conner, μπορούν να ολοκληρωθούν μόνο αριθμητικά, ώστε να προσδιορισθούν, οι συγκεντρώσεις των ενδιάμεσων προϊόντων ως συνάρτηση των συνθηκών σακχαροποίησης (θερμοκρασία και συγκέντρωση οξέος) και του χρόνου. Το μοντέλο Conner είναι το εξής :



Είχε ήδη αποδειχθεί από τον Philipp και τους συνεργάτες του [123] ότι η όξινη υδρόλυση της κυτταρίνης μπορεί να περιγραφεί από δύο παράλληλες αντιδράσεις, πρώτης τάξης, του

κρυσταλλικού και του άμορφου συστατικού. Είναι βέβαια παραδοχή το ότι το γρήγορα υδρολυόμενο μέρος αντιπροσωπεύει το μέτρο των εύκολα προσβαλλόμενων (αμόρφων) περιοχών, ενώ το αργά υδρολυόμενο μέρος αντιπροσωπεύει μόνο τους κανονικούς κρυσταλλίτες [150].

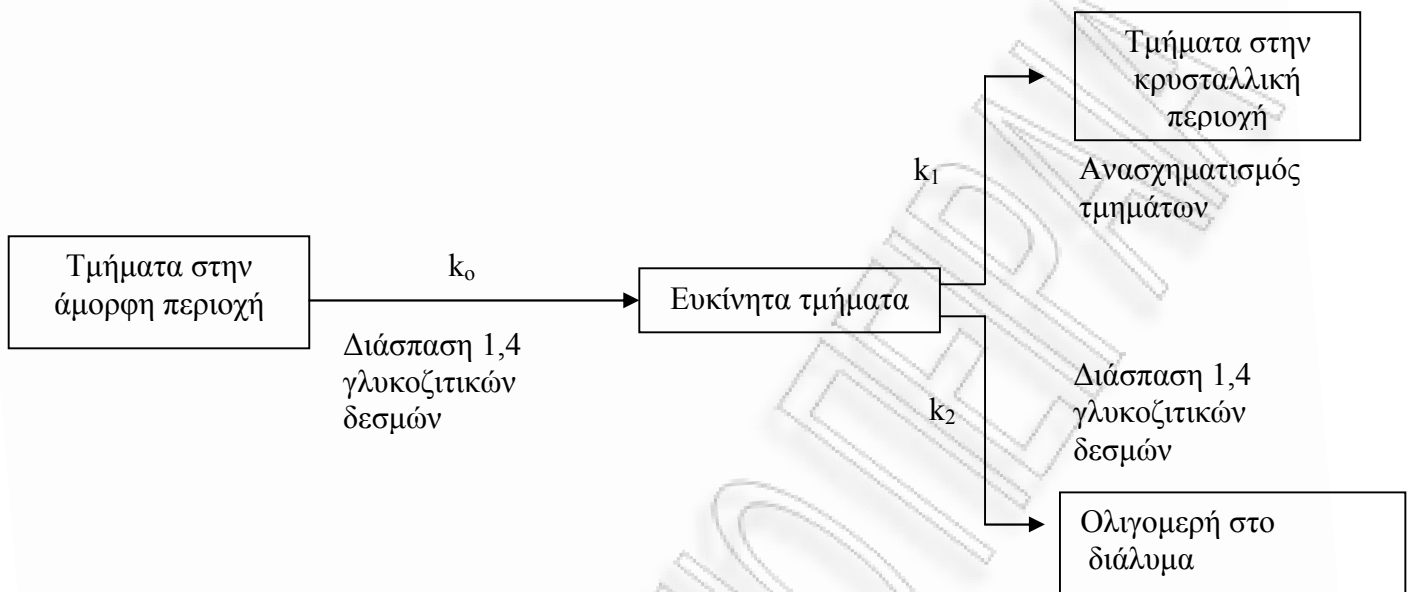
Το μοντέλο του Saeman τροποποιήθηκε από πολλούς ερευνητές [20, 24, 99], ώστε να περιλαμβάνει και την επίδραση της μεταφοράς μάζας κατά την προσομοίωση της όξινης υδρόλυσης της κυτταρίνης ή των ημικυτταρινών. Στην εξίσωση (2-6) έγινε προσθήκη ενός όρου που αντιστοιχεί στην διάχυση των ολιγο- και μονοσακχαριτών από την στερεά φάση της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας στην υδατική φάση του συστήματος της αντίδρασης. Το ισοζύγιο μάζας για τα σάκχαρα στην στερεά φάση είναι :

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = k_1 C_A - k_2 C_B + \frac{D_e \theta^2 C_{B,υγρό}}{\theta y^2} \quad (2.12)$$

Όπου D_e ο συντελεστής διάχυσης των σακχάρων μέσα στην στερεά φάση. Το αντίστοιχο ισοζύγιο μάζας στην υγρή φάση ποικίλει ανάλογα με τις επιμέρους παραδοχές του κάθε ερευνητή [24,99].

Κατά την προϋδρόλυση άχυρου κριθαριού σε αυτόκλειστο με αραιό οξύ (120-140° C, 2% H₂SO₄, στερεό / υγρό 1/10), για σωματίδια διαφόρων κοκομετριών, προέκυψε ότι η αντίδραση είναι εντελώς ανεξάρτητη της διάχυσης των σακχάρων στην στερεά φάση, και συνεπώς ο ρυθμός σακχαροποίησης των ημικυτταρινών ελέγχεται από την χημική δράση [99]. Η χημική δράση είναι το ελέγχον στάδιο και της υδρόλυσης των ημικυτταρινών βλαστών καλαμποκιού σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (95° C, 0,45-4% H₂SO₄), όπου η μεταφορά μάζας και θερμότητας δεν επηρεάζουν τον ρυθμό υδρόλυσης [85]. Για την σχετική υδρόλυση των ημικυτταρινών σε αντιδραστήρα διαβροχής είναι χρήσιμο να συμπεριληφθεί η μεταφορά μάζας κατά τον σχεδιασμό και την βελτιστοποίηση του αντιδραστήρα [24]. Για μεγάλο μέγεθος σωματιδίων ξύλου, και για τον ίδιο τύπο αντιδραστήρα, η διάχυση των σχηματιζομένων σακχάρων δεν είναι πλήρης σε υψηλές θερμοκρασίες (170-200° C), γιατί η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει ταχύτερα τον ρυθμό της χημικής δράσης από ότι τον ρυθμό μεταφοράς μάζας [144].

Κατά την όξινη ετερογενή υδρόλυση κυτταρίνης βαμβακιού, (60-80° C, 1-4 N HCL) παρατηρήθηκε ανακρυστάλλωση [178] κατά την υδρόλυση. Δηλαδή, καθώς λάμβανε χώρα



γρήγορη υδρόλυση της άμορφης περιοχής και αργή υδρόλυση της κρυσταλλικής περιοχής, ένα μέρος των διασπόμενων αλυσίδων της άμορφης περιοχής επανασυνδέονταν, σχηματίζοντας κρυσταλλική περιοχή. Με βάση αυτήν την παρατήρηση, διαμορφώθηκε το εξής σχηματικό μοντέλο για την ανακρυστάλλωση των άμορφων περιοχών :

Για την ετερογενή όξινη υδρόλυση της κυτταρίνης έχει προταθεί και ένα μοντέλο πολλαπλής γραμμικής συσχέτισης τεσσάρων μεταβλητών [8]. Η εξαρτημένη μεταβλητή είναι είτε ο λογάριθμος του χρόνου ημιζωής (half life), log (HL) είτε ο λογάριθμος της σχετικής ταχύτητας αντίδρασης (relative reaction velocity), log (10r/N). Οι ανεξάρτητες μεταβλητές είναι ποσότητες ανάλογες του δείκτη κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης (IO), της ενεργότητας του νερού στο οξύ της υδρόλυσης a_{H_2O} , και της θερμοκρασίας υδρόλυσης ($t^{\circ}C$). Το μοντέλο είναι το εξής :

$$\log(HL) = a + b_2 IO + b_3 a_{H_2O} + b_4 \frac{1}{t^{\circ}C} \quad (2.13)$$

$$\log\left(\frac{10r}{N}\right) = a + b_2 \frac{1}{IO} + b_3 \frac{1}{a_{H_2O}} + b_4 t^{\circ}C \quad (2.14)$$

Το μοντέλο είχε καλή γραμμική συσχέτιση κατά την υδρόλυση διαφόρων ποιοτήτων κυτταρίνης (90-100° C, 5-10 N H₂SO₄). Ανάλυση ευαισθησίας έδειξε ότι ο δείκτης

κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης είναι η σημαντικότερη ανεξάρτητη μεταβλητή [8]. Οι αταξίες της κυτταρινικής δομής παίζουν σημαντικό ρόλο στον ρυθμό της όξινης υδρόλυσης [44]. Για να περιγραφεί η υδρόλυση αλεσμένων σε σφαιρόμυλο ποιοτήτων κυτταρίνης προστέθηκε στο μοντέλο και όρος ανάλογος του λογαρίθμου του χρόνου άλεσης, και του αντιστρόφου του, στις σχέσεις (2-13) και (2-14) αντίστοιχα [176]. Το μοντέλο εφαρμόστηκε επιτυχώς στην μελέτη της υδρόλυσης δέκα διαφορετικών ποιοτήτων κυτταρίνης [177].

Ανάλογο μαθηματικό μοντέλο παραγοντικού σχεδιασμού δευτέρας τάξης χρησιμοποιήθηκε κατά την μελέτη της διακύμανσης του δείκτη κρυσταλλικότητας συναρτήσει τεσσάρων παραμέτρων της όξινης υδρόλυσης της κυτταρίνης [138]. Το μαθηματικό μοντέλο, που προτάθηκε για την συνάρτηση του δείκτη κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης Y , είναι :

$$Y = b_0 + \sum_i b_i x_i + \sum_{i < j} b_{ij} x_i x_j \quad (2.15)$$

Όπου b_0 , b_i , b_{ij} , συντελεστές συσχέτισης, x_i η συγκέντρωση του θεικού οξέος (0-20 g οξύ/g κυτταρίνη) x_2 η θερμοκρασία (40-100° C), x_3 ο χρόνος αντίδρασης (1-5 h), και x_4 ο λόγος υγρό / στερεό (50-150 ml διαλύτη/g κυτταρίνης) [138].

Η υδρόλυση της κυτταρίνης με μικρές ποσότητες πυκνού θεικού οξέος φαίνεται να ακολουθεί την εξής αμφίδρομη αντίδραση πρώτης τάξης :



Όσον αφορά την κυτταρίνη, παραλείποντας την αντίδραση μεταξύ κυτταρίνης και θεικού οξέος [53].

Όξινη υδρόλυση σε ομογενές σύστημα λαμβάνει χώρα όταν κυτταρίνη διαλυθεί πλήρως σε πυκνό φωσφορικό οξύ και υδρολυθεί στη συνέχεια με υδροχλωρικό οξύ (50° C, 4-16% HCL) [167]. Αν η σταθερά ταχύτητας πρώτης τάξης της διάσπασης του δεσμού κατά την όξινη υδρόλυση k_c είναι ανεξάρτητη του βαθμού πολυμερισμού (DP) της κυτταρίνης n , ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης της κυτταρίνης C_n με DP εκφράζεται από την ισότητα :

$$\frac{dC_n}{d\theta} = -k_c (n-1)C_n + 2k_c \sum_{x=n+1}^N C_x \quad (2.16)$$

Όπου C_k η συγκέντρωση της κυτταρίνης με $DP \times \geq n+1$, N ο μέγιστος DP της χρησιμοποιούμενης κυτταρίνης, και θ ο χρόνος αντίδρασης. Προκύπτει ότι ο μέσου αριθμού βαθμός πολυμερισμού DP_n δίνεται από την σχέση :

$$DP_n = \frac{1}{[1 - (1 - \frac{1}{N})e^{-k_c\theta}]}$$
 (2.17)

Αν, κατά την αποικοδόμηση της κυτταρίνης σε ετερογενείς συνθήκες, ληφθεί υπόψη η ενεργειακή ανομοιομορφία των γλυκοζιτικών δεσμών [62], τότε ο βαθμός πολυμερισμού DP δίνεται από την ισότητα :

$$\frac{1}{LODP} - \frac{1}{DP} = A \cdot e^{-kt}$$
 (2.18)

Όπου A συντελεστής, K σταθερά ταχύτητας, t ο χρόνος αντίδρασης, και $LODP$ (levelling-off degree of polymerization) ο βαθμός πολυμερισμού, ο οποίος προκύπτει μετά από πρακτικά πλήρη υδρόλυση του άμορφου μέρους της κυτταρίνης [107]. Για αραιά ανόργανα οξέα (όπως 0,3-3 % HCL στους 76-96 °C) $LODP > 10$. Ένας από τους αποφασιστικούς παράγοντες, ο οποίος αλλάζει την σταθερότητα των γλυκοζιτικών δεσμών σε όξινα μέσα, είναι η αλλαγή της ηλεκτρονικής του κατάστασης κάτω από την επίδραση των ενδ- και έξω-αλυσιδικών δεσμών υδρογόνου [62].

Για την υδρόλυση της κυτταρίνης βαμβακιού με 0,5 M $KHSO_4$ στους 40-60 ° C εξετάστηκε το μοντέλο :

$$\frac{1}{DP_{O(t)}} - \frac{1}{DP_{O(0)}} = k \cdot t$$
 (2.19)

Όπου $DP_{n(t)}$ ο μέσου αριθμού βαθμός πολυμερισμού μετά από χρόνο αντίδρασης t , και k η σταθερά ταχύτητας, [101,102]. Βάσει όμως των πειραματικών τους αποτελεσμάτων προέκυψε η ανάγκη να τροποποιηθεί το μοντέλο αυτό ως εξής :

$$\frac{1}{DP_{O(t)}} = \frac{1}{DP_{O(0)}} - \log\left[x_0 \cdot e^{-k_1 t} + \frac{1}{x_0} \cdot e^{-k_2 t}\right] \quad (2.20)$$

Το X_0 εκφράζει το γραμμομοριακό κλάσμα των ταχύτερα υδρολυομένων δεσμών ως προς το συνολικό αριθμό δεσμών, και k_1 και k_2 είναι οι σταθερές ταχύτητας της γρήγορης και της αργής αντίδρασης, αντίστοιχα. Οι σταθερές ταχύτητας των δύο παράλληλων μηχανισμών υδρολυτικής αποικοδόμησης διαφέρουν κατά ένα παράγοντα της τάξης του 10^5 . Οι ευρεθείσες σχετικά υψηλές ενέργειες ενεργοποίησης (20 και 24 Kcal/mol, αντίστοιχα, για την γρήγορη και την αργή δράση) του μορίου της κυτταρίνης (δηλαδή stressed bonds) ως την πιο πιθανή αιτία για την ταχύτερη αντίδραση σχέσης των δεσμών [101, 102].

Συνοψίζοντας, μπορούμε να πούμε, ότι τα κινητικά μοντέλα της όξινης υδρόλυσης των πολυσακχαριτών (κυτταρίνη και ημικυτταρίνες) των κυτταρινούχων υλικών προσομοιώνουν το πολύπλοκο αντιδρών σύστημα βάσει απλών παραδοχών, ανάλογα με τον σκοπό για τον οποίο πρόκειται να χρησιμοποιηθούν. βασικά χαρακτηριστικά της κυτταρίνης, σε σχέση με την όξινη υδρόλυση, είναι η συγκέντρωσή της στο κυτταρινούχο υλικό, ο βαθμός κρυσταλλικότητας και ο βαθμός πολυμερισμού της. Σκοπός ενός κινητικού μοντέλου είναι να περιγράψει όσο το δυνατόν ακριβέστερα τα περισσότερα από τα χαρακτηριστικά αυτά. Ο ρόλος των ολιγοσακχαριτών είναι σημαντικός κατά την υδρόλυση των ημικυτταρινών και της προκατεργασμένης (μειωμένης κρυσταλλικότητας) κυτταρίνης. Το πολύπλοκο σύστημα των αντιδράσεων αποικοδόμησης των σακχάρων αποτελεί αντικείμενο παραπέρα έρευνας, ειδικότερα όταν ενδιαφέρει η παρουσία της φουρφουράλης, υδροξυμεθυλοφουρφουράλης, και των προϊόντων πολυμερισμού τους.

Κεφάλαιο τέταρτο

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Δ. ΣΙΔΗΡΑΣ, επ. Καθ., Διδακτορική διατριβή στη ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΩΝ ΓΙΑ ΤΗ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΤΗΣ ΟΞΙΝΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ, 1990, ΕΜΠ.
2. ABATZOGLOU, N., BOUCHARD, J., CHORNET, E and OVEREND, P. P., Dilute Acid Depolymerization of cellulose in Aqueous Phase: Experimental Evidence of the Significant Presence of Soluble Oligomeric Intermediates. *Can. J. Chem. Eng.* 64 (1986) 781-786.
3. ACKERSON, M., ZIORBO, M., and GADDY, J. L.. Tow-Stage Acid Hydrolysis of Biomass. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 11 (1981) 103-113.
4. ADLER, Y. P., MARKOVA, E. V. and GRANOVSKY, Y. V. , *The Design of Experiments to Find Optimal Conditions*. Mir, Moscow, 1971.
5. ALL-ANI, F., and SMITH, J. E., Effect of Chemical Pretreatments on the Fermentation and Digestibility of Bagasse by *Phanerochaete chrysosporium*. *J. Sci. Food Agric.* 42 (1988) 19-28.
6. ALMIN, K. E., ERIKSSON, K. E., and PETTERSON, B. A., Determination of the Molecular Weight Distribution of Cellulose on Calibrated Gel Columns. *J. Appl. Polym. Sci.* 16 (1972) 2583-2594.
7. ΑΜΠΙΑΤΖΟΓΛΟΥ, Ν., Προσομοίωση και Λειτουργία Αυλωτού Αντιδραστήρα για την Υδρόλυση Κυτταρίνης με Αραιό Οξύ. Διδακτορική Διατριβή. ΕΜΠ. Αθήνα 1989.
8. ANTOKOLSKII, A. E., SYROEZHIN, V. F., and FROLOV, V. F., On the Kinetics of Heating Vegetable Matter During Hydrolysis. *Hydrol, Wood Chem. USSR.* 2 (1982) 22-29.
9. ANT-WUORINEN, O. A., and VISAPAA, A., Heterogeneous Acid Hydrolysis of Cellulose. Part IV. The Interdependence of the Rate of Hydrolysis, Hydrolysis Conditions and the State of Order of Cellulose. *Pap. Puu* 23 (11) (1970) 765-779.
10. ARONOVSKY, S. I., and CORTNER, R. A., The Cooking Process IX. Pulping Wood with Alcohols and Other Organic Reagents. *Ind. Eng. Chem.* 28 (11) (1936) 1270-1276.
11. ATALLA, R. H., and WHITMORE, R. E., The Influence of Elevated Temperatures on Structure in the Isolation of Native Cellulose. *J. Polym. Sci. : Polym. Letters Edn.* 16 (1978) 601-605.
12. AUSTIN, L. G. Understanding Ball Mill Sizing. *Ind. Chem. Pross. Des. Develop.* 12 (2) (1973) 121-129.
13. AVGERINOS, G. C., and WANG, D. I. C., Selective Solvent Delignification for Fermentation Enhancement. *Biotechnol. Bioeng.* Vol. 25 (1983) 67-83.
14. AZZAM, A. M., Saccharification of Bagassa Cellulose Pretreated with $ZnCl_2$ and HCL. *Biomass* 12 (1987) 71-77.
15. BASCH, A., WASSERMAN, T., and LEWIN, M., Near Infrared Spectrum of Cellulose: A New Method for Obtaining Crystallinity Ratios. *J. Polym. Sci. Pol. Chem. Edn.* 12 (1974) 1143-1150.
16. BAUGH, K. D., and McCARTY, P. L., Thermochemical Pretreatment of Lignocellulose to Enhance Methane Fermentation: I. Monosaccharide and Furfural Hydrothermal Decomposition and Product Formation Rates. *Biotechnol. Bioeng.* 31 (1988) 50-61.
17. BAUGH, K. D., LEVY, J. A. and McCARTY, P. L., Thermochemical Pretreatment of Lignocellulose to Enhance Methane Fermentation: II. Evaluation and Application of Pretreatment Model. *Biotechnol. Bioeng.* 31 (1988) 62-70.
18. BeMILLER, J. N., Acid-Catalyzed Hydrolysis of Glycosides. *Advan. Carbohydr. Chem. Biochem.* 22 (1967) 25-108.
19. BELUZA, Y. M., BYKOV, V. A., EPSHTEIN, Y. V., ZHORIN, V. A., IVANOV. V., and ENIKOLOPIAN, V. A., Change in Hydrolyzability of Cellulose – Containing Materials as a Result of the Combined Effect of High Pressure. *Hydr. Wood Chem. USSR.* 4 (1986) 17-22.
20. BENDER, M. L., *Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins*. Wiley – Interscience, New York, 1971.

21. BERDNIKOV, V. V., LOSKUMOV, G. M., WOCMAKOVIIY, N. L., and CVEDEKIO, L. M., Possible Mathematical Models of Percolation Hydrolysis. *Kompleksn Peperad Rastit Syrya*. 1610 (1972) 97-103 (in Russian).
22. BERGER, W., KECK, M., and PHILIPP, B., On the Mechanism of Cellulose Dissolution in Non – Aqueous Solvents, Especially in O – Basic Systems. *Cellulose Chem. Technol.* 22 (1988) 387-397. BHANDARI, N., MACDONALD, D. G. and BAKHSHI, N. N., Kinetic Studies of Corn Stover Saccharification using Sulphuric Acid. *Biotechnol. Bioeng.*, 26 (1984) 320-327.
23. BREUIL, C., and SADDLER, J. N., Comparison of 3,5 – dinitrosalicylic Acid and Nelson – Somogyi Methods of Assaying for Reducing Sugars and Determining Cellulase Activity. *Enzyme and Microb. Technol.* 7 (1985) 327-332.
24. CAHELA. D. R., LEE, Y. Y., and CHAMBERS, R. P., Modeling of Percolation Process in Hemicelluloses Hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng.* 25 (1983) 3-17.
25. CHEN, L. F., and GONG, C. S., Enzymatic Hydrolysis of Cellulose Pretreated with Zinc Chloride and Hydrochloric Acid. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 12 (1982) 57-65.
26. CHERNOV, B. P. and KUZNETSOV, A. T., The Nonstationary Temperature Field in a Lined Hydrolyzer. *Hydrol. Wood Chem. USSR* 4 (1982) 41-45.
27. CHURCH, J. A. and WOOLDRIDGE, D., Continuous High – Solids Acid Hydrolysis of Biomass in a 1½ - in. Plug Flow Reactor. *Ind, Enq. Chem. Prod. Res. Dev.* 20 (1981) 371-378.
28. CLAUSE, E. C., and GADDY, J. L., Economic Analysis of Bioprocess to Produce Ethanol from Corn Stover. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 13 (1983) 495-510.
29. CONNER, A. H., WOOD, B. F., HILL, C. G., and HARRIS, J. F., Kinetic Model for the Dilute Sulfuric acid Saccharification of Lignocellulose. *J. Wood Chem. Techn.* 5 (4) (1985) 461-489.
30. COWLING, E. B., Physical and Chemical Constraints in the Hydrolysis of Cellulose and Lignocellulosic Materials. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 5 (1975) 163-181.
31. DAVEY, G., and BRUCE, J., Production of Microbial Biomass on the Products of Mild Acid Hydrolysis of Piggery Slurry. *Biotechnol. Bioeng.* 25 (1983) 647-658.
32. DAVID, C., DARO, A., and MONNOYE, D., Utilization of Waste Cellulose. I. Gamma Irradiation and Hydrolysis with Dilute Sulfuric Acid. *Eur. Polym. J.* 16 (12) (1980) 1159-1166.
33. DEFAYE, J., GADELLE, A., PAPADOPOULOS, J., and PEDERSEN, C., Hydrogen Fluorid Saccharification of Cellulose and Lignocellulosic Materials. *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* 37 (1983) 653-670.
34. ERNST, L. K., BYKON, V. A, ZHUKOV, N. A., KOROTKOV, V.V., GEL'FAND, E. D., and UTKIN, G. K., Production of Carbohydrate Feed Supplements from Wood Materials in Hot Milling Plants. *Hydrol. Wood Chem. USSR.* 7 (1983) 1-6.
35. FAGAN, R. D., GRETHLEIN, H. E., CONVERSE, A. O., and PORTEOUS, A., Kinetics of the Acid Hydrolysis of Cellulose found in Paper Refuse. *Environ. Sci. Technol.* 5 (6) (1971) 545-547.
36. FAN, L. T., LEE, Y. H. and BEARDMORE, D. H., Mechanism of the enzymatic hydrolysis of cellulose: Effect of Major Structural Features of Cellulose on Enzymatic Hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng.* 22(1980) 177-199.
37. FAN, L. T., GHARPURAY, M.M., and LEE, Y. H., Evaluation of Pretreatments for Enzymatic Conversion of Agricultural Residues. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 11 (1981) 29-45.
38. FANTA, G. F., ABBOTT, T. P., HERMAN, A. I., BURR, R. C., and DOANA, W. M., Hydrolysis of Wheat Straw Hemicellulose With Trifluoroacetic Acid. Fermentation of Xylose with *Pachysolen tannophilus*. *Biotechnol. Bioeng.* 26 (1984) 1122-1125.
39. FILATOVA, A. M., KHOMENKO, N. D., EREMENKO, Y. S., NIKOLAEVA, N. S., ISAIKINA, N. I., and SHKARBANOV, N. A., Potential for Industrial Processing of Straw from Grain Crops. *Hydrol. Wood Chem. USSR.* 4 (1984) 4246.
40. FINK, H. P., and PHILIPP. B., Models of Cellulose Physical Structure from the Viewpoint of the Cellulose I → II Transition. *J. Appl. Polym. Sci.* 30 (1985) 3779-3790.
41. FOCHER, B., MARZETTI, A., and CATTANEO, M., Effects of Structural Features of Cotton Cellulose on Enzymatic Hydrolysis. *J. Appl. Polym. Sci.* 26 (1981) 1989-1999.

42. FOCHER, B., MARZETTI, A., and SARTO, V., Cellulosic Materials: Structure and Enzymatic Hydrolysis Relationships. *J. Appl. Polym. Sci.* 29 (1984) 3329-3338.
43. FOX, D. J., GRAY, P. P., DUNN, N. W., and MARSDEN, W. L., An Explanation of the Discrepancy between the Results of h. p. l. c. and DNS Assays in the Analysis of Lignocellulosic Hydrolysates. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 34B (1984) 171-175.
44. FROELANDER, U., HARTLER, N., and NYREN, J., Misaligned Zones in Cellulose Fibres – Part 4. Their influence on the rate of hydrolysis. *Cellulose Chem. Technol.* 3 (1969) 499-506.
45. ΓΑΛΑΝΟΥ, Σ. Δ., *Χημεία Τροφίμων και Ευφραντικών*. Τομ. 2, εκδ.2^η, Αθήνα 1947, σελ. 180-185.
46. GEL'FANT, E. D., A Method of Determining Concentration of Pentoses in Hydrolysis Media. *Hydrol. Wood Chem. USSR.* 4 (1987) 53-55.
47. GEL'FAND, E. D., Determination of Easily Hydrolyzable Polysaccharides and Pentosans in Plant Materials. *C. A.* 110 (14) (1989) 116922w.
48. GERT, E. V., SHISHONOK, M. V., KAPUTSKII, F. N., and ZUBETS, O. V., Manufacture of Powdered Cellulose in the Presence of Nitric Acid. *C. A.* 110 (16) (1989) 137309.
49. GHARPURAY, M. M., LEE, Y. H., and FAN, L. T., Structural Modification of Lignocellulosics by Pretreatments to Enhance Enzymatic Hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng.* 25 (1983) 157-152.
50. GOLDSTEIN, I. S., Hydrolysis of Cellulose by Acids. *NATO Adv. Sci. Inst. Ser., Ser. A.* 67 (1983) 559-566.
51. GOLDSTEIN, I. S., PEREIRA, H., PITTMAN, J. L., STROUSE, B. A., and SCARINGELLI, F. P., The Hydrolysis of Cellulose with Superconcentrated Hydrochloric Acid. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 13 (1983) 17-25.
52. GONZALEZ, G., LOPEZ – SANTIN, J., CAMINAL, G., and SOLA, C., Dilute Acid Hydrolysis of Wheat Straw Hemicellulose at Moderate Temperature: A Simplified Kinetic Model. *Biotechnol. Bioeng.* 28 (1986) 288-293.
53. GOTO, K., SAKAI, Y., KAMIYAMA, Y., and KOBAYASHI, T., The Rate of Cellulose Hydrolysis by Small Amount of Concentrated Sulfuric Acid. *Agr. Biol. Chem.* Vol. 35 (1) (1971) 111-114.
54. GREELY, J. J. and TRIPP, V. W. The Effect of Humidity on the Crystallinity of Cellulose. *Textile Res. J.*, 41 (1971) 371-373.
55. GREENWALD, C. G., NYSTROM, J. M., and LEE, L. S., Yield Predictions for Various Types of Acid Hydrolysis Reactors. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 13 (1983) 27-29.
56. GRETHLEIN, H. E. The Acid Hydrolysis of Refuse. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 5 (1975) 303-318.
57. GRETHLEIN, H. E. Comparison of the Economics of Acid and Enzymatic Hydrolysis of Newsprint. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 20 (1978) 503-525.
58. GRETHLEIN, H. E. Chemical Breakdown of Cellulosic Materials. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 28 (1978) 296-308.
59. GROHMANN, K., TORGET, R., and HIMMEL, M., Optimization of Dilute Acid Pretreatment of Biomass. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 15 (1985) 59-79.
60. HALL, J. W., and TUCKER, D. M., Automated Determination of Glucose Using Glucose Oxidase and Potassium Ferrocyanide. *Anal. Biochem.* 26 (1968) 12-17.
61. HORWATH, J. A., MUTHARASAN, R., and GROSSMANN, E. D., Pentosan Hydrolysis in a Concentrated Slurry System. *Biotechnol. Bioeng.* 25 (1983) 19-32.
62. IVANOV, V. I., AFANAS'EV, V. A., and SARYBAEVA, R. I., Energetic Nonuniformity of Glycosidic Bonds and the Kinetics of Acid Degradation of Cellulose. Translated from *Doklady Akademii Nauk SSSR.* 196 (2) (1971) 380-382.
63. JAYME, G., Determination and significance of cellulose crystallinity. *Cellulose. Chem. Technol.* 9 (5) (1975) 477-492.

64. JIALUAN, Y., YUGUI, Q., JIAXIANG, C., BAOZHEN, Y., and RUAQUN, Y., Mathematical Model of Kraft Batch Cooking of Amur Silver Grass for Computer Controlling. Proceedings of 1988 International Non – Wood Fiber Pulping and Papermaking Conference. Beijing 1988. pp. 449-458.
65. JIWEI, C., DAZHEN, Z., YULIN, W., JUMSUO, W., RUIZHANG, Z., and ZNONGREN, S., A Preliminary Study of Organosolv Pulping Wheat Straw with Acid – Acetate Process. Proceedings of 1988 International Non – Wood Fiber Pulping and Papermaking Conference. Beijing 1988. pp. 180-186.
66. JOHNSON, N. L., and LEONE, F. C., *Statistics and Experimental Design in Engineering and Physical Science*. Vol.1. John Willey. New York, 1977.
67. JUANBARO, J., and PUIGJANET, L., Saccharification of Concentrated Brewing Bagasse Slurries with Dilute Sulfuric Acid for Producing Aceton – Butanol by Clostridium Acetobutylicum. *Biotechnol. Bioeng.* 28 (1986) 1544-1554.
68. KAPUTSKII, F. N., GERT, E. V., BOBROVSKII, A. P., and BASHMAKOV, L. A., Influence of the Conditions of Brief Interaction with Nitrogen Dioxide on the Structure and the Degree of Polymerization of Cellulose. *J. Appl. Chem. USSR.* 52 (1978) 861-864.
69. KAPUTSKII, F. N., GERT, E. V., BOBROVSKII, A. P., and SHISHONOK, M. V., Some Features of the Influence of Liquid Nitrogen Oxides on the Degree of Order and Accessibility of the Structure of Various Cellulose Materials. *J. Appl. Chem. USSR.* 53 (1980) 709-713.
70. KAPUTSKII, V. E., KAPUTSKII, F. N., SHASHKOVA, T. L., and MECHKOVSKII, S. A., Swelling of Cellulose and of Monocarboxy – cellulose in binary solutions. *J. Appl. Chem. USSR.* 47 (1974) 2353-2357.
71. KATRIB, F., CHAMBAT, G., and JOSELEAU, J. P., Isolation of Lignin Complexes by Use of an Organic Solvent of Cellulose. *Cellulose. Chem. Technol.* 22 (1988) 155-161.
72. KESLEY, R. G., and SHAFIZADEH, F., Enhancement of Cellulose Accessibility and Enzymatic Hydrolysis by Simultaneous Wet Milling. *Biotechnol. Bioeng.* 22 (1980) 1025-1036.
73. KIM, S. B., and LEE, Y. Y., Hydrolysis of Hemicellulose by solid Superacid. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 15 (1985) 81-89.
74. KIPRIANOV, A. I., DEMCHENKO, E. A., ROMANOVSKAYA, C. S., PANKINA, E. I., SEREMETEW, V. A., DIKUM, P. P., and KOSTENKO, L. D., Acid pretreatment and pyrolysis of wood. *C. A* 110 (16) (1989) 137305.
75. KLIMENTOV, A. S., FEDOROV, A. L., KOTEL'NIKOVA, N. E., PETROPAVLOVSKII, G. A., VOLKOVA, L. A., and ERSHOV, B. G., Radiation Induced Conversions of Cotton Cellulose. Translated from *Zhurnal Prikladnoi Khimii* 54 (1981) 686-690.
76. KLIMOVA, Z. K., A Method of Improving the Efficiency of the Pentose Hydrolysis Process. *Hydrol. Wood Chem. USSR.* 7 (1980) 1-6.
77. KHOL'KIN, A. I., General Principles of Classification of Hydrolysis Methods. *Hydrol. Wood Chem. USSR.* 5 (1986) 12-15.
78. ΚΟΥΚΙΟΣ, Ε. Γ., Η παραγωγή χαρτοπολλτού σε συνδυασμό με την παραλαβή ζυμωσίμων σακχάρων από τα ελληνικά άχυρα. Διδακτορική Διατριβή. ΕΜΠ. Αθήνα 1975.
79. ΚΟΥΚΙΟΣ, Ε. Γ., Modeling the Effects of Acid Pretreatment on the lignocellulosic Complex. Paper presented at AIChE National Meeting, New Orleans, November 1981.
80. ΚΟΥΚΙΟΣ, Ε. Γ., and VALKANAS, G. N., Process for Chemical Separation of the Three Main Components of Lignocellulosic Biomass. *Ind. Chem. Prod. Res. Dev.* 21 (1982) 309-314.
81. ΚΟΥΚΙΟΣ, Ε. Γ., Biomass Refining: A Non – waste Approach. In *Economics of Ecosystem Management*, ed. D. Hall, N. Myers and N. Margaris. Junk, Dordrecht, 1985.
82. ΚΟΥΚΙΟΣ, Ε. Γ., Reaction Engineering Aspects of the Prehydrolysis Stage in Biomass Aspects of the Prehydrolysis Stage in Biomass Refining. Proceedings of the 5th Conference on Applied Chemistry, Unit Operations and Processes (405th Event of the European Federation of Chemical Engineering) Efce Publications Series. No. 74, Vol. 1. Balatonfured, Hungary, September 1989. pp. 19-26.

83. KOULLAS, D. P., TSIMAS, S. G. and KOUKIOS, E. G. Pretreatment of Lignocellulosic Materials: The Effect of Ball Milling on Wheat Straw Physical Properties. *Cell. Chem. Technol.*, in press.
84. KULKARNI, M. P., and LOKHANDE, H. T., Synergism and Swelling in Morpholine Ethylenediamine – Treated Cotton Cellulose. *Text. Res. J.* 45 (1975) 108-109.
85. LADISCH, M. R., Engineering Scale – up of Acid Catalyzed Conversion of Hemicellulose to Fermentable Sugars. Paper presented at Symposium Biomass Conversion into Chemicals, American Chemical Society Carbohydrate Division. 178th National Meeting. Washington, D. C., 1979.
86. LADISCH, C. M., CHIASSON, C. M., and TSAO, G. T., Acid and Enzymatic Hydrolysis of Pretreated Cellulosic Materials as an Analytic Tool. *Text. Res. J.* 52 (1982) 423-433.
87. LEVANOVA, V. P., KOROL'KOV, I. I., FORSOV, V. I., DUDNIK, G. L., and KATSY, G. D., Production of Vegetable Carbohydrate Feed by Hydrolysis of Agricultural Crop Wastws. *Hydrol. Wood Chem. USSR.* 4 (1987) 12-15.
88. LIANG, W. Z., ZHOU, F. C., XIAO, X. R., and WANG, Z. H., Organosolv Pulping Characteristics of Wheat Straw. Proceedings of 1988 International Non – Wood fiber Pulping and Papermaking Conference. Beijing 1988. p p. 271-279.
89. LITOVSKI, Z., and BOSHKONA, T., Alkaline Straw Pulping with Tar Addition. Determination of the H – factor. *Cellulose Chem. Technol.* 21 (1987) 397-400.
90. LIVANOVA, R. P., KRAEV, L. N., KOROTKOV, N. V., and TKACHEVA, L. A., Industrial tests of a two – stage wood hydrolysis regime. *Hydrol. Wood Chem. USSR.* 2 (1981) 27-32.
91. LOKHANDE, H. T., Swelling Behavior of Cotton Fibers in Morpholine and Piperidine. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 22 (1978) 1243-1253.
92. MACIEL, G. E., KOLODZIEJSKI, W. L., BERTRAN, M. S., and DALE, B. E., ¹³C NMR and Order in Cellulose. *Macromolecules* 15 (2) (1982) 686-687.
93. MAGISTER, G., LOTH, F., and PHILIPP, B., Untersuchungen zum Einfluss der Fasermorphologie auf den Heterogenen Hydrolytischen abbau von Cellulose. *Cellulose Chem. Technol.* 9 (5) (1975) 471-476.
94. MAKARENKO, M. V., GERT, E. V., and KAPUTSKII, F. N., Accessibility of the Structure of Cotton Cellulose Modified by Nitrogen Oxides in Acetic Acid. *J. Appl. Chem. USSR.* 55 (11) (1982) 2298-2302.
95. MALONEY, M. T., CHAPMAN, T. W., and BAKER, A. J., Dilute Acid Hydrolysis of Paper Birch: Kinetics Studies of Xylan and Acetyl – Group Hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng.* vol. 27 (1985) 355-361.
96. MALONEY, M. T., and CHAPMAN, T. W., An Engineering Analysis of the Production of Xylose by Dilute Acid Hydrolysis of Hardwood Hemicellulose. *Biotechnol. Prog.* 2 (4) (1986) 192-202.
97. MARK, H., Fifty Years of Cellulose Research. *Cellulose Chem. Technol.* 14 (1980) 569-581.
98. MARRINAN, H. J., and MANN, J., A Study by Infra – Red Spectroscopy of Hydrogen Bonding in Cellulose. *J. Appl. Chem.* 4 (1954) 204-211.
99. MARTON, G., KOVACS, M., OREOPOULOU, V., and KOUKIOS, E. G., Modelling of Biomass Fractionation by Prehydrolysis – Delignification. *Chem. Eng. Sci.* 43 (8) (1988) 1807-1812.
100. MARX – FIGINI, M., On the Biosynthesis of Cellulose in Higher and Lower Plants. *J. Polym. Sci.: Part C* 28 (1969) 57-67.
101. MARX – FIGINI, and COUN – MATUS, M., On the Kinetics of Hydrolytic Degradation of Native Cellulose. *Makromol. Chem.* 182 (1981) 3603-3616.
102. MARX – FIGINI, M., and COUN – MATUS, M., Kinetics of the Hydrolytic Degradation of Native Cellulose, and its Structural Aspects. *Ekman Days 1981, Int. Symp. Wood Pulping Chem.* 5 (1981) 87-90.

103. MATTE, J. F., and DOUCET, J., Recent Developments in Lignin Utilization as Wood Adhesive: a Review. *Cellulose. Chem. Technol.* 22 (1988) 71-78.
104. MAZON, P., SAEZ, F., MARTINEZ, J. M., BALLESTEROS, M., FERRO, A., SORIANO, P., CABANAS, A., and CARRASCO, J. E., Acid hydrolysis of Jerusalem Artichoke Tubers for Subsequent Ethanol Production. *Energy from Biomass* 4. Proceedings of the Third Contractors' meeting. Ed. G. Grassi, D. Pirwitz, and H. Zibetta, Elsevier Applied Science, Paestum, 1988.
105. MACDONALD, D. G., BAKHSHI, N. N., MATHEWS, J. F., ROYCHOWDHURY, A., BAJPAI, P., and MOO – YOUNG, M., Alkali Treatment of Corn Stover to Improve Sugar Production by Enzymatic Hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng.* vol. 25 (1983) 2067-2076.
106. McBURNEY, L. F., Kinetics of degradation reactions. In *Cellulose and cellulose derivatives* – 1. ed. E. Ott, H. M. Spurlin and M. W. Grafflin. 2nd edn. Interscience Publishers, New York, 1956, pp. 99-130.
107. MULLER, U., K., and ZOLLINGER, H., The Temperature Dependence of the Rate of Crosslinking with Formaldehyde and of the Hydrolysis of Cotton Cellulose. *Text. Res. J.* 46 (1976) 880-886.
108. MILLER, G. L., Use the Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugars. *Anal. Chem.* 31 (3) (1959) 426-428.
109. MILLETT, M. A., BAKER, A. J., and SATTER, L. D., Pretreatments to Enhance Chemical, Enzymatic, and Microbiological Attack of Cellulosic Materials. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 5 (1975) 193-219.
110. MILLETT, M. A., EFFLAND, M. J., and CAULFIELD, D. F., Influence of fine grinding on the hydrolysis of cellulosic materials – Acid vs Enzymatic. *Adv. chem. Ser.*, 181 (1979) 71-89.
111. NEMIROVSKII, V. D., SHAKHANOVA, R. K., GORBATOVSKAYA, N. V., KOCHUBEI, L. N., MALYKH, M. A., and KOSTENKO, V. G., Chemical Composition of Wood Hydrolyzates as a Function of Hydrolysis Conditions and Original Raw Material. *Hydrol. Wood Chem. USSR.* 3 (1987) 13-15.
112. NICKERSON, R. F., Hydrolysis and Catalytic Oxidation of Cellulosic Materials. *Ind. Eng. Chem., Anal. Edn.*, 13 (6) (1941) 423-426.
113. NISHIMURA, H., and SARKO, A., Mercerization of Cellulose. III. Changes in Crystallite Sizes. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 33 (1987) 855-866.
114. NISHIMURA, H., and SARKO, A., Mercerization of Cellulose. IV. Mechanism of Mercerization Crystallite Sizes. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 33 (1987) 867-874.
115. O' CONNOR, R. T., DuPRE, E. F., and McCALL, E. R., Infrared Spectrophotometric Procedure for Analysis of Cellulose and Modified Cellulose. *Anal. Chem.* 29 (7) (1957) 998-1005.
116. OGURA, K., and SOBUE, H., Changes in Morphology with Milling of the Commercial Microcrystalline Cellulose. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 14 (1970) 1390-1393.
117. ΟΙΚΟΝΟΜΙΔΗΣ, Δ. Γ., Η παραλαβή ζυμωσίμων σακχάρων εκ του αχύρου εν συνδιασμό προς την παραγωγή χαρτομάζης. Διδακτορική Διατριβή. ΕΜΠ. Αθήνα 1977.
118. OKANO, T., and SARKO, A., Mercerization of Cellulose. II. Alkali – Cellulose Intermediates and a Possible Mercerization Mechanism *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 30 (1985) 325-332.
119. OREOPOULOU, V., ECONOMIDES, D. G., and KOUKIOS, E. G., Delignification of Prehydrolyzed Straw by One – Step, High – Consistency Chlorination. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25 (1986) 463-469.
120. OTT, E., SPURLIN, H. M., and GRAFFLIN, M. W., *Cellulose and cellulose derivatives*. Part I. 2nd edn. Interscience Publishers, New York, 1956.
121. PANNIR SELVAM, P. V., CHOSE, T. K., and CHOSH, P., Catalytic Solvent Delignification of Agricultural Residues: Inorganic Catalysts. *Process Biochem.* 18 (3) (1983) 13-15.
122. PARISI, F., Advances in Lignocellulosics Hydrolysis and in the Utilization of the Hydrolyzates. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 38 (1981) 53-63.

123. PHILIPP, H. J., NELSON, M. L., and ZIIFLE, H. M., Crystallinity of Cellulose Fibers as Determined by Acid Hydrolysis. *Textile Research J.* 17 (1947) 585-596.
124. PHILIPP, B., JACOBIAN, V., and LOTH, F., Influence of Cellulose Physical Structure on Thermohydrolytic, Hydrolytic, and Enzymatic Degradation of Cellulose. *Adv. Chem. Ser.* 181 (1979) 126-143.
125. PHILIPP, B., DAN. D. C., and FINK, H. P., Acid and Enzymatic Hydrolysis of Cellulose in Relation to its Physical Structure. *Ekman – Days 1981, Int. Symp. Wood Pulping Chem.* 4 (1981) 79-83.
126. PHILIPP, B., DAN. D. C., and FINK, H. P., Comparative Studies in Acid and Enzymic Hydrolysis of Cellulose Different Structure. *Plast. Kautsch.* 28 (9) (1981) 481-485.
127. PHILIPPS, J. A., It need not be “feedstock or food”. *Chemtech*, June 1985, pp. 377-381.
128. PORUBOVA, A. T., and SAPOTNITSKI, S. A., Hydrolysis of Wood by Freezing it in Dilute Sulfuric Acid. *Hydrol. Wood Chem. USSR.* 7 (1986) 26-27.
129. RANGANATHAN, S., MACDONALD, D. G., and BAKOSHI, N. N., Kinetic Studies of Wheat Straw Hydrolysis Using Sulfuric Acid. *Canad. J. Chem. Eng.* 63 (1985) 840-844.
130. RAY, P. K., On the Degree of Crystallinity in Jute and Mesta Fibers in Different States of Purifications and Moisture Conditions. *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 2593-2600.
131. RAY, P. K., The Effect of Humidity on Crystallinity of Cellulose. *Text. Res. J.* 41 (1971) 994.
132. RAY, P. K., and BANDYOPADHYAY, S. B., Some Observations on the Concept of the Degree of Crystallinity in Cellulose Fibers with Reference to Moisture Effects. *J. Appl. Polym. Sci.* 19 (1975) 729-733.
133. RAYMOND, B., FRONTERE, L. and JACQUINOT, B., Bertin Process for the Acid Hydrolysis of Ligno Cellulosic Wastes. *Energy from Biomass 4.* Proceedings of the third Contractors’ Meeting. Ed. G. Grassi, D. Pirwitz, and H. Zibetta, Elsevier Applied Science, Paestum, 1988.
134. ROBERTS, R. S., SONDHI, D. K., BERY, M. K., COLCORD, A. R., and O’ NEIL, D. J., Process Optimization for Saccharification of Cellulose by Acid Hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 10 (1980) 125-134.
135. ROSENBAUM, E. J., *Physical chemistry.* ACC Meredith Corporation, New York 1970.
136. ROSEVEARE, W. E., Characterization of Celluloses by Hydrolysis. *Ind. Eng. Chem.* 44 (1) (1952) 168-172.
137. ROWLAND, S. P., Selected Aspects of Structure Accessibility of Cellulose as they Relate to Hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 5 (1975) 183-191.
138. ROZMARIN, G., UNGUREANU, V., and STOLERU, A., A Study on the Supermolecular structure of Cellulose carried out by Means of Acid Hydrolysis. *Cellulose Chem. Technol.* 11 (1977) 523-530.
139. SAEMAN, J. F., Kinetics of wood saccharification: Hydrolysis of Cellulose and Decomposition of Sugars in Dilute Acid at High Temperature. *Ind. Eng. Chem.*, 37 (1945) 42-52.
140. SAEMAN, J. F., BUBL, J. L. and HARRIS, E. E., Quantitative Saccharification of wood and Cellulose. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17 (1) (1945) 35-37.
141. SAIED, I. B. J. and KOUKIOS, E. G., The Effects of Prehydrolysis and Oxygen Availability on Soda – Oxygen Delignification of Wheat Straw. *Cellulose. Chem. Technol.* 22 (1988) 335-340.
142. SANTINI, G. S., and VAUX, W. G., Biochemocal Conversion of Refuse to Ethyl Alcohol. *AIChE Symp. Ser.* 72 (158) (1976) 99-103.
143. SAPOTNISKII, E. S., and DMITRIEV, E. E. Effect of Percolation Rate on Sugar Yield in Percolation Hydrolysis of Wood. *Hydrol. Wood. Chem. USSR.* 6 (1987) 1-5.
144. SAPOTNISKII, E. S., and KONOVALOVA, O. N., Importance of Sugar Diffusion during Percolation Hydrolysis of Raw Material. *Hydrol. Wood. Chem. USSR.* 2 (1987) 7-15.

145. SAPOTNISKII, E. S., and PORUBOVA, A. T., Hydrolysis of Wood after Freezing in Water. *Hydrol. Wood. Chem. USSR*. 3 (1985) 11-14.
146. SARKANEN, K. V., and TILLMAN, D. A., *Progress in Biomass Conversion Volume 2*. Academic Press. New York 1980.
147. SARYBAEVA, R. I, VASIL'KOVA, T. V., AFANAS'EV, V. A., and EL'TEKOV, Y. A., Sorption Properties of Powdered Cellulose Modified with Lewis Acids. Translated from *Doklady Akademii Nauk SSSR* Vol. 263 (3) (1982) 649-651.
148. SEGAL, L., GREELY, J. J., MARTIN, A. E. and CONRAD, C. M., An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. *Textile Res. J.* 29 (1959) 786-795.
149. SHAFFER, P. A. and SOMOGYI, M., Copper – Iodometric Reagents for Sugar Determination. *J. Biol. Chem.* 100 (1933) 695-713.
150. SHINOUDA, H. G., Kinetic Study on the Heterogeneous Hydrolysis of Cellulosic Fibres. *Cellulose Chem. Technol.* 10 (1976) 479-486.
151. SHINOUDA, H. G., KINAWI, A., and ABDEL – MOTELEB, M. M., X – Ray Diffraction and Iodine Adsorption of Acid Modified Cellulose Fibers. *Markomol. Chem.* 179 (1978) 455-462.
152. SHINOUDA, H. ABDEL – MOTELEB, M. M., Hydrolysis of Egyptian Medicated Cotton by HCL – FeCL₃ Reagent. *J. Polym. Science* Vol. 18 (1980) 3455-3461.
153. SIDIRAS, D. K. and KOUKIOS, E. G., Acid Saccharification of Ball – Milled Straw. *Biomass*. 19 (1989), in print.
154. SIDIRAS, D. K. and KOUKIOS, E. G., Dilute – Acid Hydrolysis of Amorphous and Crystalline Cellulose. Proceedings of the 5th Conference on Applied Chemistry, Unit Operations and Processes (405th Event of the European Federation of Chemical Engineering) Efce Publications Series, No. 74, Vol. 2. Balatonfured, Hungary, September 1989. pp.125-132.
155. SIDIRAS, D. K. and KOULLAS, D. P., VGENOPOULOS, A. G. and KOUKIOS, E. G., Effect of Various Pretreatments on Cellulose Crystallinity. Proceedings of the 5th Conference on Applied Chemistry, Unit Operations and Processes (405th Event of the European Federation of Chemical Engineering) Efce Publications Series, No. 74, Vol. 2. Balatonfured, Hungary, September 1989. pp.149-156.
156. SIDIRAS, D. K. and KOUKIOS, E. G., Optimizing Acid Catalyzed Organosolv Fractionation of Wheat Straw. Paper presented at 5th European Conference: BIOMASS for Energy and Industry, Lisbon, Portugal, October 1989.
157. SIMIONESCU, C., and VASILIU – OPREA, C., Kinetics of Mechanochemical Decomposition of Cellulose by Vibratory Milling. *Cellul. Chem. Technol.* 3 (4) (1969) 361-381.
158. SINNER, M., SIMATUPUNG, M. H. and DIETRICH, H. H., Automated quantitative analysis of wood carbohydrates by borate complex ion exchange chromatography. *Wood Sci. Technol.*, 9 (1975) 307-322.
159. SKVORTSOV, S. V., Radiation Pretreatment of Cellulose – Containing Feedstocks to Improve the Efficiency of their Subsequent Enzymatic Hydrolysis (A Survey). *Hydrol. Wood Chem. USSR* 4 (1986) 23-30.
160. SOLAR, R., REINPRECHT, L., KACIK, E., MECLER, L. and HORSKY, D., Comparison of Some Physico – Chemical and Chemical Properties of Carbohydrate and Lignin Part of Contemporary and Subfossil Oak Wood. *Cellulose Chem. Technol.* 21 (1987) 513-521.
161. SOLOV'EV, V. N., Causes of Reduced output of High – Capacity Units. *Hydrol. Wood Chem. USSR*. 5 (1987) 27-34.
162. SOMOGYI, M., A New Reagent for the Determination of Sugars. *J. Biol. Chem.* 160 (1945) 61-68.
163. SOMOGYI, M., Notes on sugar determination. *J. Biol. Chem.* 195 (1952) 19-23.
164. SPRINGER, E. L., Drying Produces Easily Hydrolyzed Cellulose. *Cellulose Chem. Technol.* 17 (1983) 525-529.

165. SPROULL, R. D., BIENKOWSKI, P. R., and TSAO, G. T., Production of Furfural from Corn Stover Hemicelluloses. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 15 (1985) 561-575.
166. SULTANKULOVA, A. S., X – ray diffraction studies of powdered celluloses modified with Lewis Acids. *C. A.* 110 (8) (1989) 5970c.
167. TANAKA, M., MORITA, T., TANIGUCHI, M., MATSUNO, R., and KAMIKUBO, T., Saccharification of Cellulose by Combined Hydrolysis with Acid and Enzyme. *J. Ferment. Technol.* 58 (6) (1980) 517-524.
168. TANAKA, M., ROBINSON, C. W., and MOO – YOUNG, M., Chemical and Enzymic Pretreatment of Corn Stover to Produce Soluble Fermentation Substrates. *Biotechnol. Bioeng.* 27 (1985) 362-368.
169. TASSINARY, T., MACY, C., SPANO, L., and RYU, D. Y., Energy Requirements and Process Desing Considerations in Compression – Milling Pretreatment of Cellulose Wastes for Enzymatic Hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng.* 22 (1980) 1689-1705.
170. THOMPSON, D. R., DAVID, R., and GRETHLEIN, H. E., Desing and Evaluation of a Plug Flow Reactor for Acid Hydrolysis of Cellulose. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 18 (3) (1979) 166-169.
171. TIRTOWIDJOJO, S., SARKANEN, K. V., PLA, F., and McCARTHY, J. L., Kinetics of Organosolv Delignification in Batch – and Flow – Through Reactors. *Holzforchung* 42 (3) (1988) 177-183.
172. TRIPP, V. W., Measurement of Crystallinity. *High Polym.* 5 (4) (1971) 305-323.
173. TSOUTSOS, T. D., and KOUKIOS, E. G., Comparison of Various Types of Acid Hydrolysis Reactors for Alcohol Fuel Production. Proceedings of the 5th Conference on Applied Chemistry, Unit Operations and Processes (405th Event of the European Federation of Chemical Engineering) Efce Publications Series, No. 74, Vol. 2, Balatonfured, Hungary, September 1989. pp. 118-124.
174. VENKATRAMAN, A., SUBRAMANIAN, D. R., and MANJUNATH, B. R., The Effect of Multiple Swelling Treatment with Ethylenediamine on Cotton Cellulose. *J. Appl. Polym. Sci.* 21 (1977) 1621-1628.
175. VENKATRAMAN, A., SUBRAMANIAN, D. R., and JACOB, S., Effect of Low Concentration Alkali on Modified and Decrystallized cotton Cellulose Structures. *Cellulose Chem. Technol.* 21 (1987) 475-482.
176. VISAPAA, A., Heterogeneous Acid Hydrolysis of Cellulose. Part V. The Effect of Ball – Milling on the Hydrolisability. *Pap. Puu* 53 (7) (1971) 397-408.
177. VISAPAA, A., Heterogeneous Acid Hydrolysis of Cellulose. Part VI. The interdependence of the rate of hydrolysis upon the conditions of hydrolysis and the state of order with ten different qualities of cellulose. *Pap. Puu* 54 (1972) 353-364.
178. WATANABE, H., ISHIHARA, M., OKAMURA, K. and OKAMOTO, H., On rate of Crystallization by Heterogeneous hydrolysis of cellulose. *In Proceedings 21st Annual Meeting, Japan Wood Research Society, Nagoya University, 1971, pp. 376-383. (in Japanese).*
179. WEISHENG, L., HANGIANG, Z., FENGMEI, C., and JIE, C., Organosolv Pulping of Bagasse with Ethanol – Water System. Proceedings of 1988 International Non – Wood Fiber Pulping and Papermaking conference. Beijing 1988. pp. 281-301.
180. WENZL, H. F. J., *The Chemical Technology of Wood.* Academic Press. New York 1970.
181. WHISTLER, R. L., *Methods in Carbohydrate Chemistry.* Vol. III: Cellulose. Academic Press. New York 1963.
182. WRIGHT, J. D., and D’AGINCOURT, C. G., Evaluation of Sulfuric Acid Hydrolysis Process for Alcohol Fuel Production. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 14 (1984) 105-123.
183. ZERONIAN, S. H., and CABRADILLA, K. E., Action of Alkali Metal Hydroxides on Cotton. *J. Appl. Polym. Sci.* 16 (1972) 113-128.

184. ZERONIAN, S. H., and COOLE, M. L., ALGER, K. E., and CHANDLER, J. M., Studies on the Water Sorption Isotherms of Celluloses and their use for Determining cellulose crystallinities. *J. Appl. Polym. Sci.* 27 (1983) 1053-1069.
185. ZERONIAN, S. H., and RYU, H. S. Properties of Cotton Fibers Containing the Cellulose IV Crystal Structure. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 33 (1987) 2587-2604.
186. ZHANG, L. M., WANG, Z. H., and LIANG, W. Z., Mechanism of Ethanol – Water Delignification. Proceedings of 1988 International Non – Wood Fiber Pulping and Papermaking conference. Beijing 1988. pp. 479-486.
187. ZHUKOV, N. A., and CHARUSHIVA, N. L., Change in Particle – Size Composition of Wood – Fiber Material During Hot Grinding in the Presence of an Acid Catalyst. *C. A.* 110 (1989) 25568u.

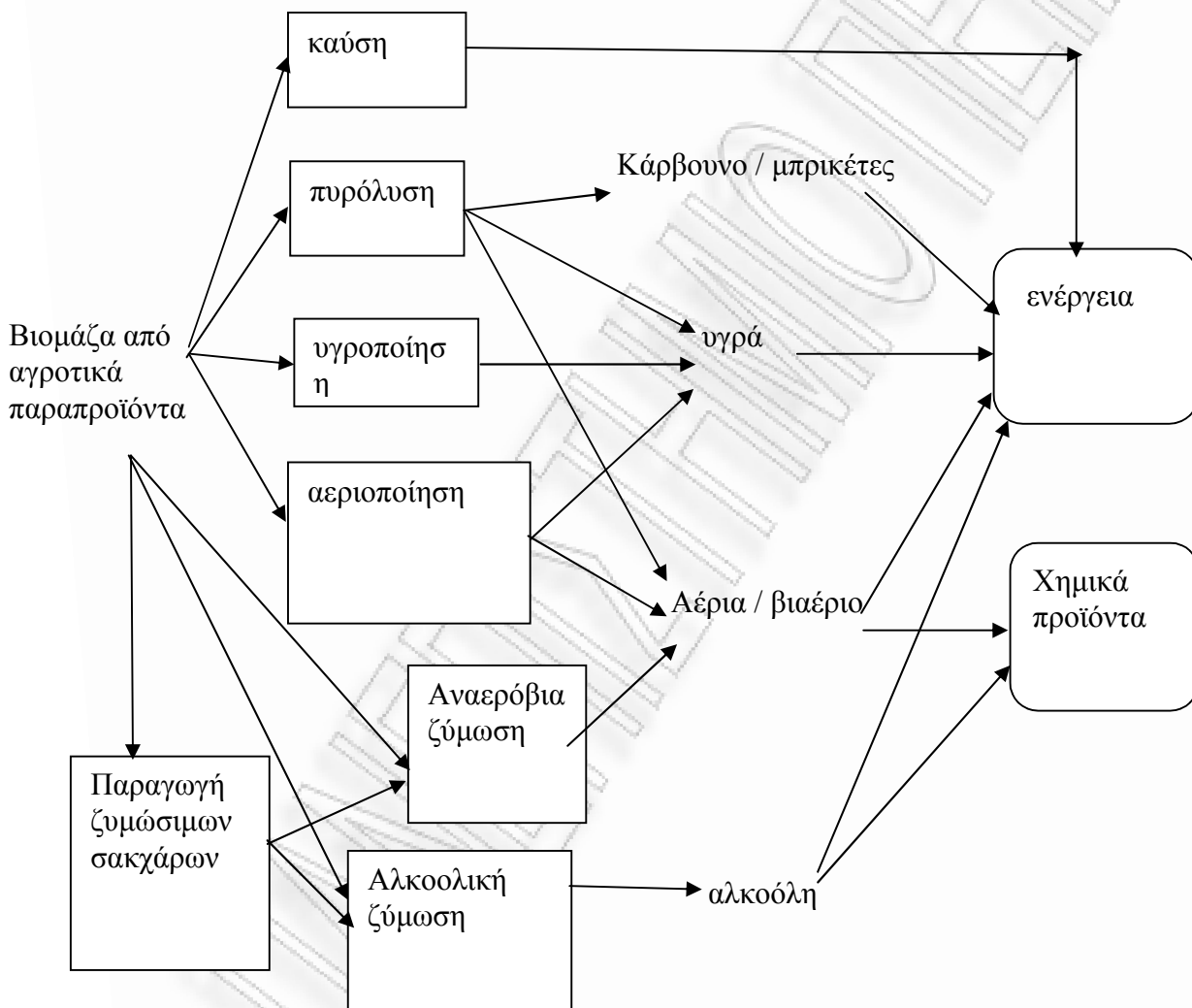
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ : Πειραματική διαδικασία

Τις τελευταίες δεκαετίες εμφανίζεται ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τις τεχνολογίες των ανανεώσιμων πηγών υλικών και ενέργειας. Γίνονται σημαντικές προσπάθειες για την έρευνα, ανάπτυξη και βιομηχανική εφαρμογή τεχνολογιών κλασμάτωσης των συστατικών των βιολογικών πόρων, καθώς και προκατεργασίας τους που να αντιμετωπίζει τα προβλήματα χημικής ή / και βιολογικής τους μετατροπής σε χρήσιμα προϊόντα. Έμφαση δίνεται στην επεξεργασία των λιγνοκυτταρινούχων υλικών (άχυρα, ξύλο κλπ) με στόχο την αξιοποίηση των τριών βασικών συστατικών (κυτταρίνη, ημικυτταρίνες, λιγνίνη). Βιομηχανικές διεργασίες επεξεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών, που αποτελούν αντικείμενο έντονων ερευνητικών προσπαθειών και εκτεταμένων βιομηχανικών εφαρμογών σε διεθνές επίπεδο είναι η όξινη υδρόλυση, η απολιγνίνωση, η άλεση και η χρήση διαλυτών.

Η κυτταρίνη είναι η πιο διαδεδομένη από τις υπάρχουσες στη φύση οργανικές ενώσεις, ανέρχεται τουλάχιστον στο 1/3 της συνολικής φυτικής ύλης στον κόσμο, και είναι το κύριο συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων των ανώτερων φυτών. Οι συνεχώς αυξανόμενες ανάγκες της σύγχρονης βιομηχανίας για μεγάλες ποσότητες κυτταρίνης την φέρνει αντιμέτωπη με υλικά που προέρχονται από πολλές διαφορετικές φυτικές πηγές. Η ετήσια παραγωγή γεωργικών υπολειμμάτων, άχυρου κυρίως, αποτελεί σημαντική πηγή κυτταρίνης η οποία δεν έχει αξιοποιηθεί επαρκώς στην Ελλάδα. Ειδικότερα τα άχυρα των δημητριακών χρησιμοποιούνται από καιρό στη βιομηχανία χαρτιού.

Η φυσικοχημική και βιοχημική διεργασία αποικοδόμησης της κυτταρίνης είναι το κυριότερο εμπόδιο για την οικονομικά βελτιστοποιημένη βιομηχανική μετατροπή των λιγνοκυτταρινούχων υλικών σε χρήσιμα προϊόντα. Για αξιοποίηση των υδατανθράκων που περιέχονται στο ξύλο και στα αγροτικά παραπροϊόντα, με την βιομηχανική διεργασία «σακχαροποίησης - ζύμωσης», η νέα βιομηχανία βιοαιθανόλης πρέπει να χρησιμοποιήσει κάποιες κατεργασίες που να καταστρέφουν την δομή των κυτταρινούχων συστατικών. Από τις πολλές φυσικές και χημικές βιομηχανικές διεργασίες που έχουν μελετηθεί για την βελτίωση της σακχαροποίησης των λιγνοκυτταρινούχων, είτε με ένζυμα είτε με οξέα, η άλεση σε σφαιρόμυλο είναι η πλέον υποσχόμενη άμεση δομική μετατροπή της κυτταρίνης.

Η αυτουδρόλυση λιγνοκυτταρινούχου υλικού, είναι ετερογενής αντίδραση και η προσομοίωσή της έχει απασχολήσει πάρα πολλούς ερευνητές. Στο Εργαστήριο είναι εφικτή η πειραματική προσομοίωση της βιομηχανικής χημικής διεργασίας της αυτουδρόλυσης μονοσακχαριτών, ολιγοσακχαριτών, κυτταρίνης, ξυλάνης, ημικυτταρινών, άχυρου σιταριού και πολλών άλλων λιγνοκυτταρινούχων υλικών σε εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (αυτόκλειστο). Η ανάγκη βελτιστοποίησης της απόδοσης της αυτουδρόλυσης λιγνοκυτταρινούχων υλικών εντάσσεται στο γενικότερο πλαίσιο της αξιοποίησης της βιομάζας για την παραγωγή προσροφητικών μέσων.



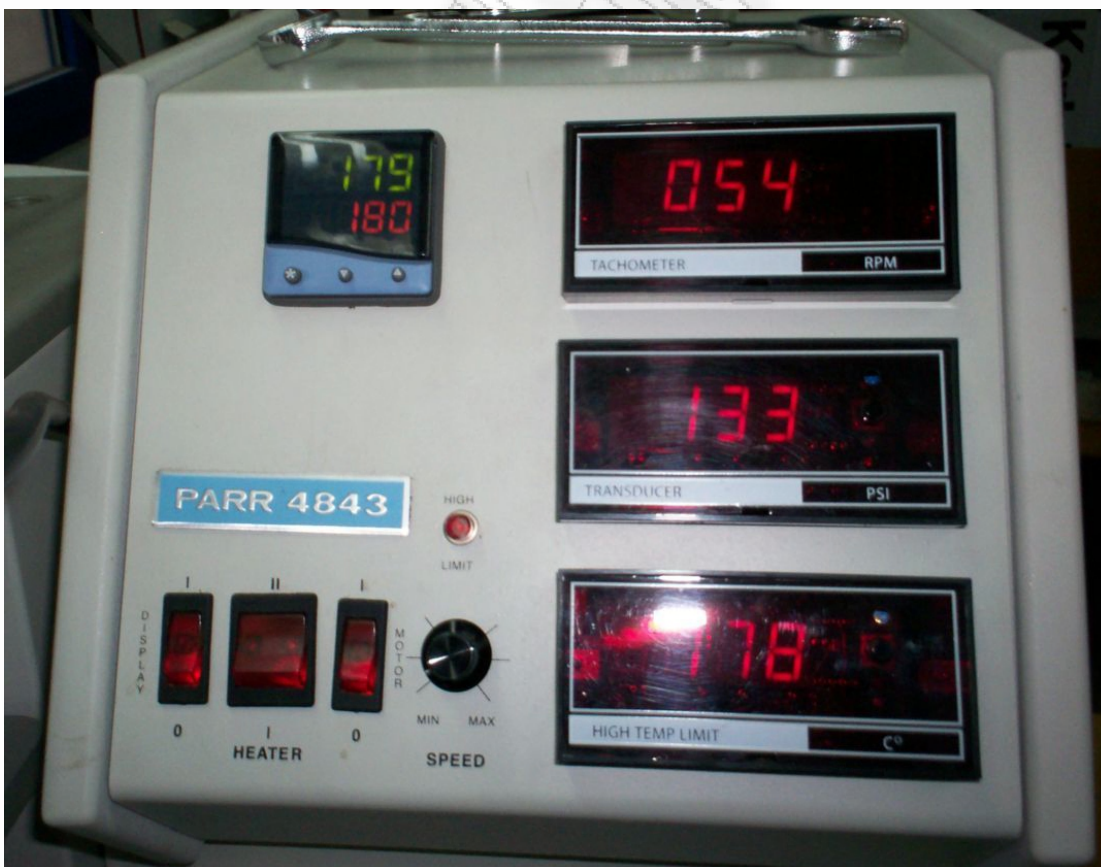
Σχήμα 5.1: Διάγραμμα διεργασιών αξιοποίησης βιομάζας.

Ο Εξοπλισμός και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής:

- Άχυρο απροκατέργαστο
- Μεταλλικός αντιδραστήρας χωρητικότητας 3,75 λίτρων με κάθετο αναδευτήρα και σπιράλ ψυκτήρα
- 2 θερμοζεύγη, ηλεκτρικός θερμαντικός μανδύας και πιεσόμετρο
- Πίνακας ελέγχου οργάνων (controller) με δυνατότητα μεταφοράς δεδομένων στον Η/Υ με κατάλληλο λογισμικό.

Η αλληλουχία ενεργειών στον μεταλλικό αντιδραστήρα για την τροποποίηση του άχυρου ως προσροφητικό υλικό είναι οι εξής:

1. Για να ανοίξουμε την ηλεκτρική παροχή πατάμε το κουμπί **MAIN POWER** πίσω αριστερά στον *CONTROLLER PARR 4843* ώστε από την θέση '0' να πάει στην θέση 'I'.



Εικόνα 5.1: Οθόνη ελέγχου CONTROLLER PARR 4843

2. Για να ανάψουν οι φωτεινές ενδείξεις στον *CONTROLLER PARR 4843* πατάμε το κουμπί **DISPLAY** ώστε από την θέση '0' να πάει στην θέση 'I'.
3. Πατάμε το κουμπί **HIGH LIMIT RESET** πίσω στη μέση στον *CONTROLLER*, για να σβήσει το λαμπάκι **HIGH LIMIT** που έχει ανάψει και να εμφανιστούν οι σωστές ενδείξεις στις οθόνες στην πρόσοψη του *CONTROLLER*.
4. Ανοίγουμε αρκετά την παροχή του νερού ψύξης (βρύση στην μέση του πάγκου αριστερά) και ελέγχουμε οπτικά την ροή στον πλαστικό σωλήνα στον νεροχύτη αριστερά.
5. Ανοίγουμε το κομπρεσέρ στο υπόγειο: (i) πατάμε το πράσινο επίπεδο κουμπί ώστε η ένδειξη στην ψηφιακή οθόνη να γίνει 'ON', και (ii) πατάμε το φωτεινό κουμπί ώστε να ανάψει. Η πίεση του αέρα πρέπει να ανέβει από το 0 στις 8,8 atm (βλέπε ψηφιακή ένδειξη πάνω δεξιά στο κομπρεσέρ, αναλογική ένδειξη στο μανόμετρο μπροστά χαμηλά στο κομπρεσέρ, αναλογική ένδειξη στο μανόμετρο μπροστά χαμηλά στον κίτρινο σωλήνα στον τοίχο αριστερά της πόρτας μπαίνοντας στο Εργαστήριο). Η βάνα στον κίτρινο σωλήνα πεπιεσμένου αέρα που συνδέεται εν τον σωλήνα του αυτοκλειστου πρέπει να παραμένει ανοιχτή (κάθετη θέση).
6. Με τον μοχλό αριστερά κατεβάζουμε πνευματικά το δοχείο του αυτοκλειστου (δεν πρέπει να είναι βιδωμένο ή ασφαλισμένο με τα 'κλιπς').
7. Τοποθετούμε στο δοχείο 2 L διαλύματος π.χ. 0,045 N H₂SO₄ (25 mL διαλύματος 3,6 N H₂SO₄ και το υπόλοιπο νερό) και 200 g πριονίδι (π.χ. πεύκου) ή 400 g ελαιοπυρήνα κοκ.
8. Αναδεύουμε με γυάλινο ραβδί μέχρι ομοιογενοποίησης του αιωρήματος.
9. Με τον μοχλό αριστερά ανεβάζουμε πνευματικά το δοχείο του αυτοκλειστου (πρέπει αν το ευθυγραμμίσουμε καθέτως πλήρως ώστε να εφαρμόσει ακριβώς στο σταθερό καπάκι του αντιδραστήρα).
10. Τοποθετούμε το 'κολάρο' και ασφαλίζουμε τα δυο 'κλιπς' (εμπρός και πίσω).

11. Βιδώνουμε χαλαρά τις 10 βίδες και τις σφίγγουμε αντιδιαμετρικά ανά δυο με το ειδικό δυναμόκλειδο (το δυναμόκλειδο το αφήνουμε πάντα στην ένδειξη 25 που είναι ήδη ρυθμισμένο).
12. Με τον μοχλό αριστερά κατεβάζουμε πνευματικά την βάση όπου στηρίζεται το δοχείο του αυτοκλείστου και την τοποθετούμε τέρμα δεξιά.
13. Ανεβάζουμε τον μανδύα με την θερμαντική αντίσταση έτσι ώστε να αγκαλιάσει όλο το δοχείο. Για να κινηθεί πάνω / κάτω κρατάμε τραβηγμένο το μικρό μοχλό ασφαλείας στο στέλεχος / άξονα του και (με τα δυο χέρια) τον κινούμε εντελώς κάθετα (αν δεν είναι εντελώς κάθετη η κίνηση δεν κινείται πάνω / κάτω). Δεν ασκούμε μεγάλη δύναμη αλλά φροντίζουμε να τον κινούμε εντελώς κάθετα. Όταν φτάσει στην ανώτατη θέση αφήνουμε τον μοχλό ασφαλείας.
14. Ρυθμίζουμε την επιθυμητή θερμοκρασία αντίδρασης στην οθόνη πάνω αριστερά στον *CONTROLLER PARR 4843* πατώντας το κουμπί * και αλλάζοντας την ένδειξη με τα δυο κουμπιά με τα βελάκια που δειχθούν πάνω και κάτω. Πατάμε ξανά το κουμπί *



Εικόνα 5.2: Εικόνα του αυτόκλειστου όπου διακρίνονται το δοχείο, η βάση του δοχείου και ο θερμαντικός μανδύας που περιβάλλει το δοχείο.

15. Ενεργοποιούμε την μηχανική ανάδευση πατώντας τον διακόπτη **MOTOR** από το 0 στο I, και γυρίζοντας το περιστρεφόμενο κουμπί **MIN – MAX SPEED** ώστε στην οθόνη **TACHOMETER RPM** πάνω δεξιά στον **CONTROLLER PARR 4843** να εμφανιστεί η επιθυμητή ταχύτητα ανάδευσης (π.χ. 150 rpm).

16. Ανοίγουμε τον H/Y τον συνδεδεμένο μέσω data logger με το αυτόκλειστο και κάνουμε διπλό κλικ στο εικονίδιο Datalog (με την εικόνα της Parr).
17. Επιλέγουμε Logging on > select file και δίνουμε όνομα αρχείου π.χ. 011107.csv. Πατάμε Enter και μετά Logging on.
18. Πατάμε αμέσως το κουμπί **HEATER** στη θέση II για έναρξη γρήγορης θέρμανσης (θα έπρεπε να ήταν στην μεσαία θέση δηλαδή κλειστή η θερμαντική αντίσταση).
19. Παρακολουθούμε την θερμοκρασία αντίδρασης στον *CONTROLLER* (στην οθόνη πάνω αριστερά και στην οθόνη **HIGH TEMPERATURE LIMIT C°**) και στο παράθυρο του λογισμικού καταγραφής και παρακολούθησης ενδείξεων στον H/Y.
20. Παρακολουθούμε την πίεση του αντιδραστήρα στον *CONTROLLER* (στην οθόνη **TRANSDUCER PSI**) στο μεγάλο κυκλικό αναλογικό μανόμετρο στο αυτόκλειστο (δείχνει ένδειξη από 0 – 137 bar ή 0 - 2000 psi) και στο παράθυρο του λογισμικού καταγραφής και παρακολούθησης ενδείξεων στον H/Y.
21. Όταν η θερμοκρασία φτάσει στην επιθυμητή τιμή αρχίζουμε να μετράμε τον χρόνο αντίδρασης (ο χρόνος μέχρι το σημείο αυτό είναι ο χρόνος προθέρμανσης).
22. Όταν φθάσουμε τον επιθυμητό χρόνο αντίδρασης, για να ενεργοποιήσουμε την ψύξη, ρυθμίζουμε την θερμοκρασία αντίδρασης στους 25 °C στην οθόνη πάνω αριστερά στον *CONTROLLER PARR 4843* πατώντας το κουμπί * και αλλάζοντας την ένδειξη με τα δυο κουμπιά με τα βελάκια που δειχθούν πάνω και κάτω. Πατάμε ξανά το κουμπί *.
23. Ταυτόχρονα πατάμε αμέσως το κουμπί **HEATER** στη μεσαία θέση ώστε να κλείσει η θερμαντική αντίσταση.
24. Κατεβάζουμε τελείως κάτω τον μανδύα με την θερμαντική αντίσταση και τον σπρώχνουμε τέρμα αριστερά. Για να κινηθεί πάνω / κάτω κρατάμε τραβηγμένο το μικρό μοχλό ασφαλείας στο στέλεχος / άξονα του.

25. Όταν η θερμοκρασία πέσει στους 25 °C περίπου κλείνω (i) το κουμπί **DISPLAY** ώστε από την θέση 'I' να πάει στην θέση '0', (ii) τον διακόπτη **MOTOR** από το I στο 0, (iii) το κουμπί **MAIN POWER** πίσω αριστερά στον *CONTROLLER PARR 4843* ώστε από την θέση 'I' να πάει στην θέση '0'.
26. Τερματίζουμε το λογισμικό (που έχει αποθηκεύσει όλες τις ενδείξεις) και κλείνουμε τον Η/Υ.
27. Κλείνουμε την βάνα του νερού ψύξης (βρύση στην μέση του πάγκου αριστερά).
28. Με τον μοχλό αριστερά ανεβάζουμε πνευματικά την βάση όπου πρέπει να στηρίζεται το δοχείο του αυτοκλείστου και την τοποθετούμε ακριβώς κάτω από αυτό.
29. Ελέγχουμε προσεκτικά με το χέρι αν κρύωσε το κολάρο (το δοχείο μπορεί να έχει κρυώσει πλήρως αλλά το κολάρο μπορεί να καίει επικίνδυνα).
30. Ξεβιδώνουμε τις 10 βίδες.
31. Απασφαλίζουμε τα δυο 'κλιπς' (εμπρός και πίσω) και βγάζουμε το 'κολάρο' από το δοχείο.
32. Με τον μοχλό αριστερά κατεβάζουμε πλήρως πνευματικά την βάση με το δοχείο του αυτοκλείστου και την σπρώχνουμε τέρμα δεξιά.



Εικόνα 5.3: Εικόνα του αυτόκλειστου αμέσως μετά το τέλος της αντίδρασης. Διακρίνεται το ανοιχτό δοχείο εντός της βάσης του και το δείγμα άχυρου που έχει υποστεί αντίδραση.

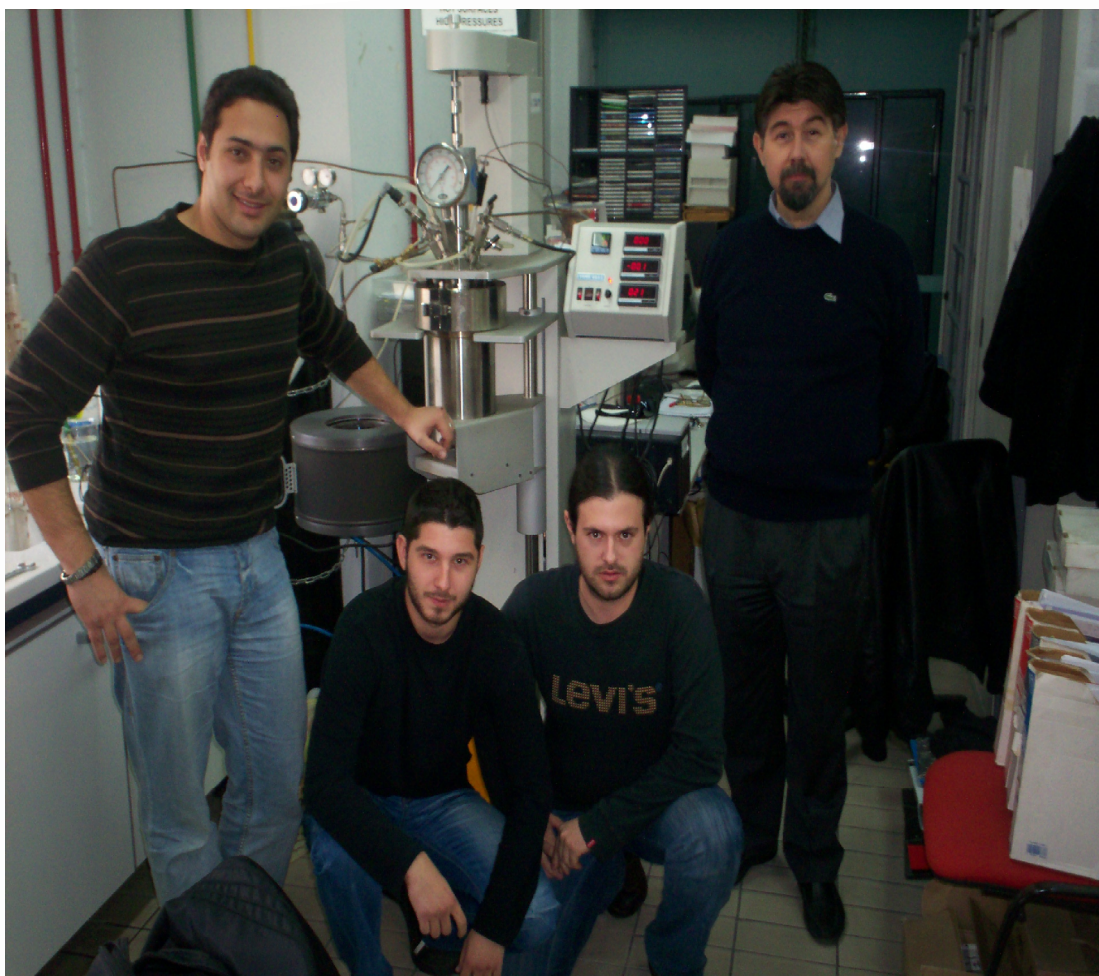
33. Αδειάζουμε χειροκίνητα το δοχείο στην πλαστική λεκάνη (με τα δυο χέρια γιατί είναι πολύ βαρύ) και στέλνουμε το περιεχόμενο για διήθηση υπό κενό σε ηθμό Buchner και εκπλήσσει του στερεού υπολείμματος με άφθονο νερό.



Εικόνα 5.4: Ηθμός Buchner όπου γίνεται η διήθηση του υλικού. Παρατηρείται ο σωλήνας υποπίεσης ο οποίος βοηθάει στην επιτάχυνση της διαδικασίας.

34. Πλένουμε προσεκτικά με νερό το δοχείο και όλα τα εξαρτήματα που ήταν εμβαπτισμένα στα αντιδραστήρια στο εσωτερικό του δοχείου (σπείρα ψύξης, θήκη θερμοζευγών ,πτερύγια αναδευτήρα).

35 Κλείνουμε το κομπρεσέρ στο υπόγειο: (i) πατάμε το κόκκινο επίπεδο κουμπί που είναι κάτω από το πράσινο ώστε η ένδειξη στην ψηφιακή οθόνη να γίνει 'OFF', και (ii) πατάμε το φωτεινό κουμπί ώστε να σβήσει.



Εικόνα 5.5: Ομάδα εργασίας του αυτόκλειστου αντιδραστήρα στο Πανεπιστήμιο Πειραιώς υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Δημήτρη Σιδηρά

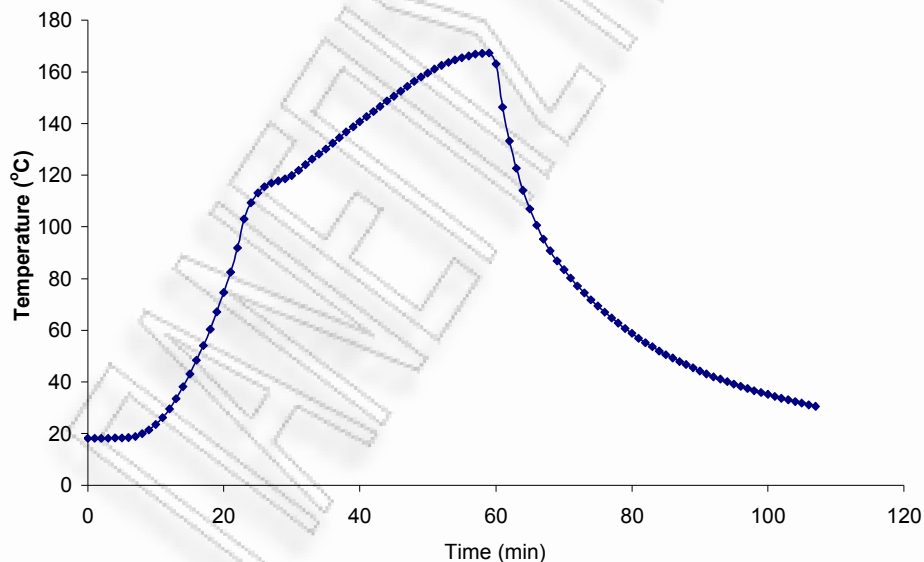
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

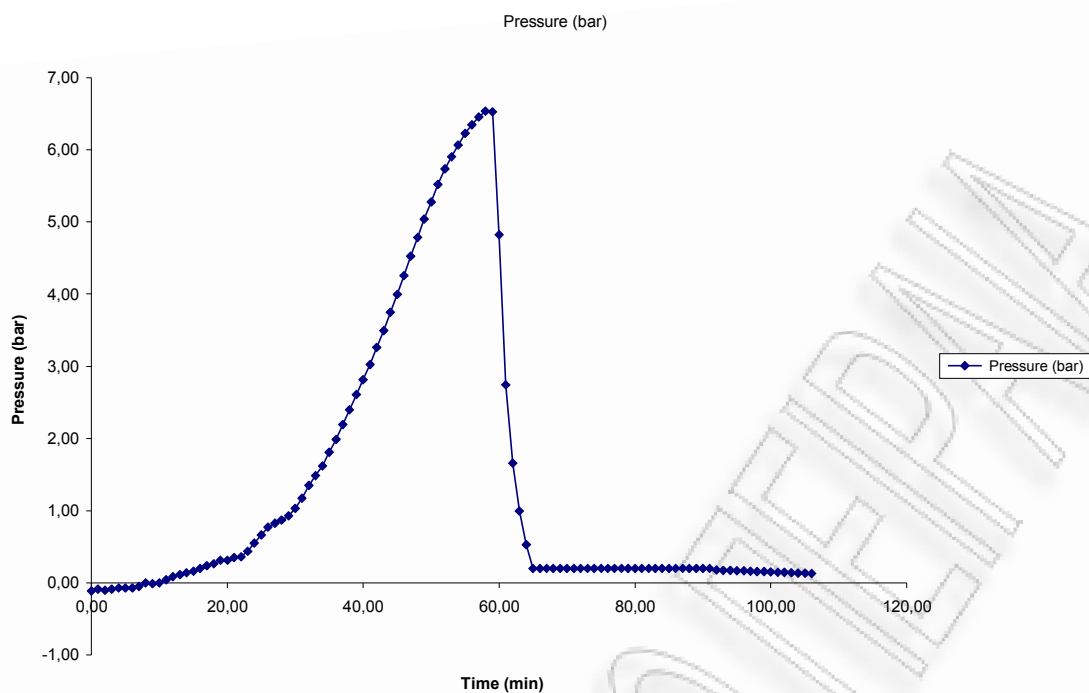
Όξινη υδρόλυση αχύρου σιταριού (H₂SO₄ 0,045N) στους 160⁰C με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=0min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m ₁) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m ₂) gr	y%
100,0	50,0	53,91
92,06	49,63	53,9%

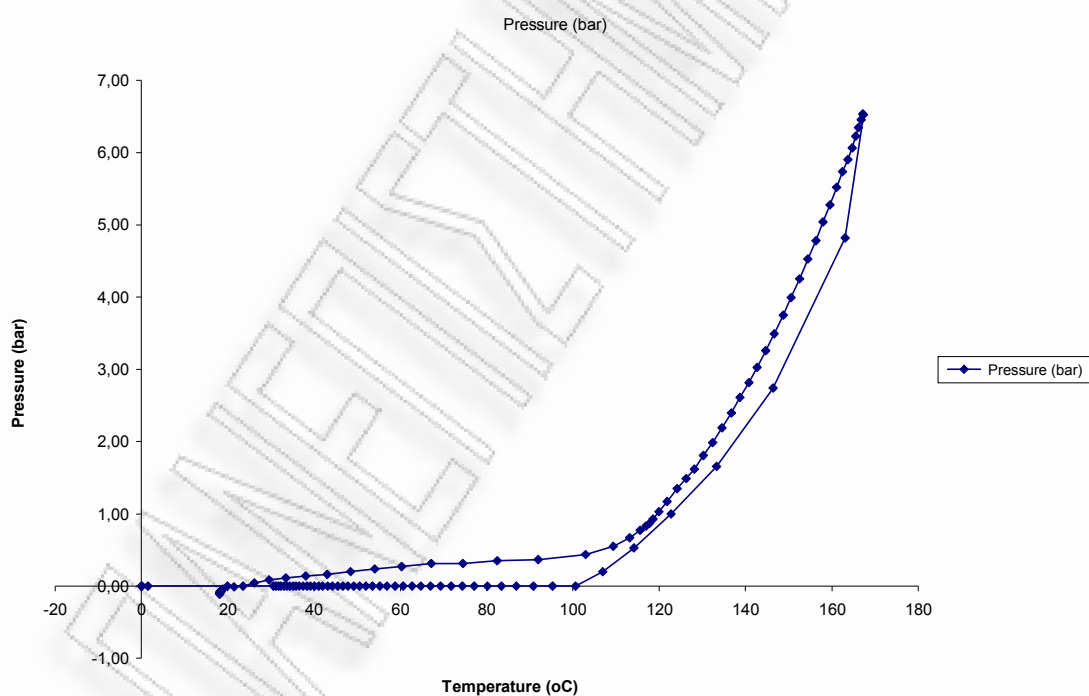
ΚΑΨΑ : gr	38,3209			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,3194	0,9985		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y ₂)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,3131	0,9922	0,0063	0,6%



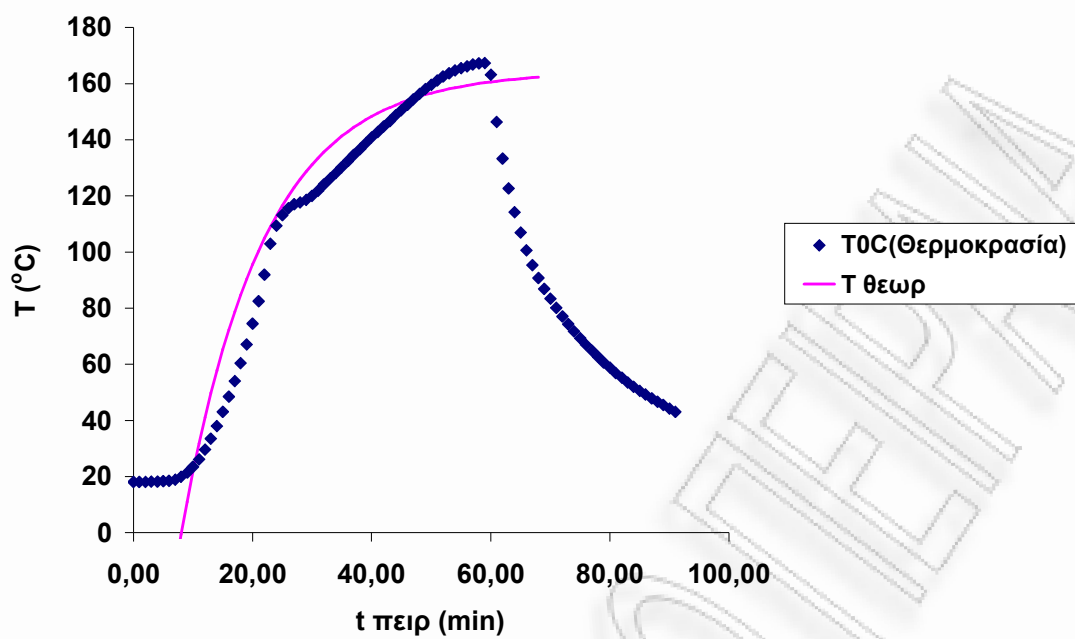
Σχήμα 6.1: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



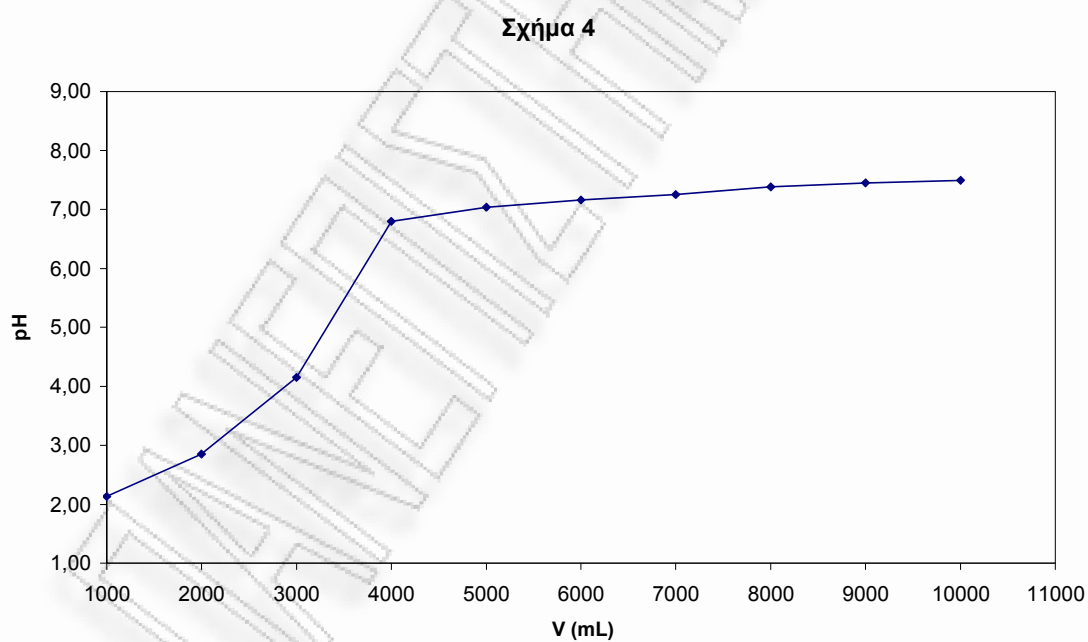
Σχήμα 6.2: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 6.3: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.4: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

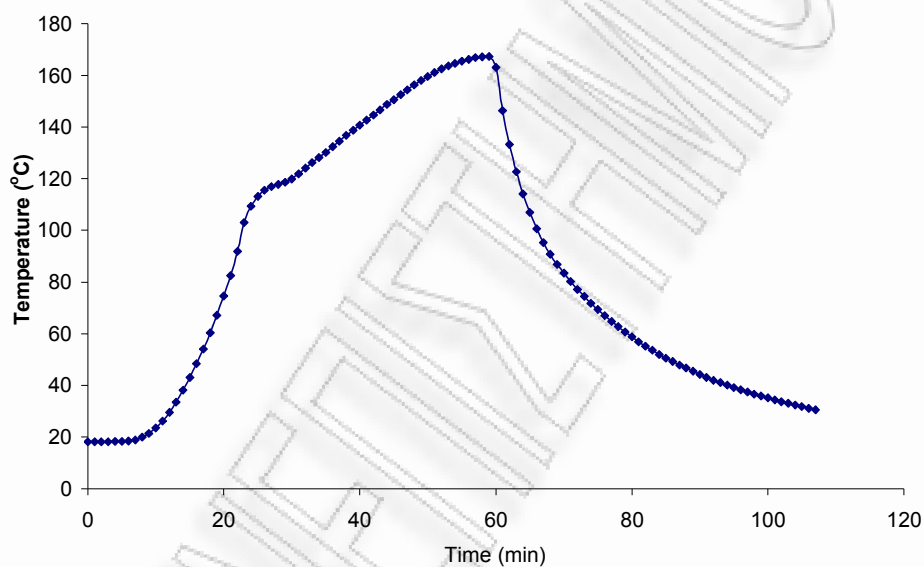


Σχήμα 6.5: Διάγραμμα όγκου-PH

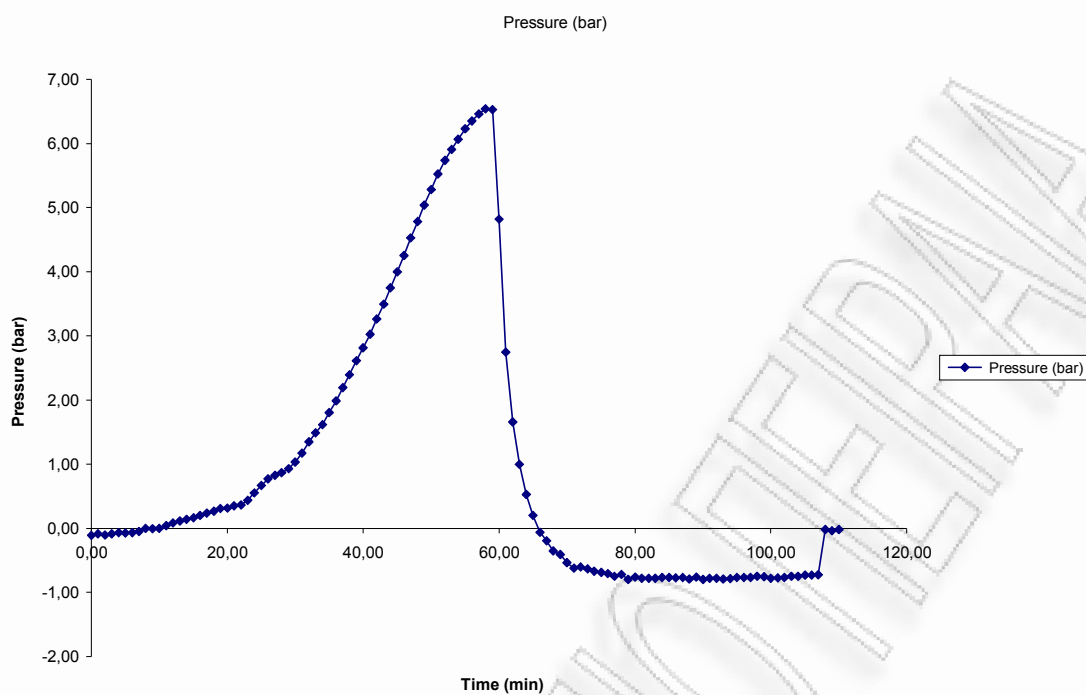
Όξινη υδρόλυση αχύρου (H₂SO₄ 0.045N) στους 160⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 10min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	y%
100,0	49,3	53,43
92,0626301	49,1914155	53,4%

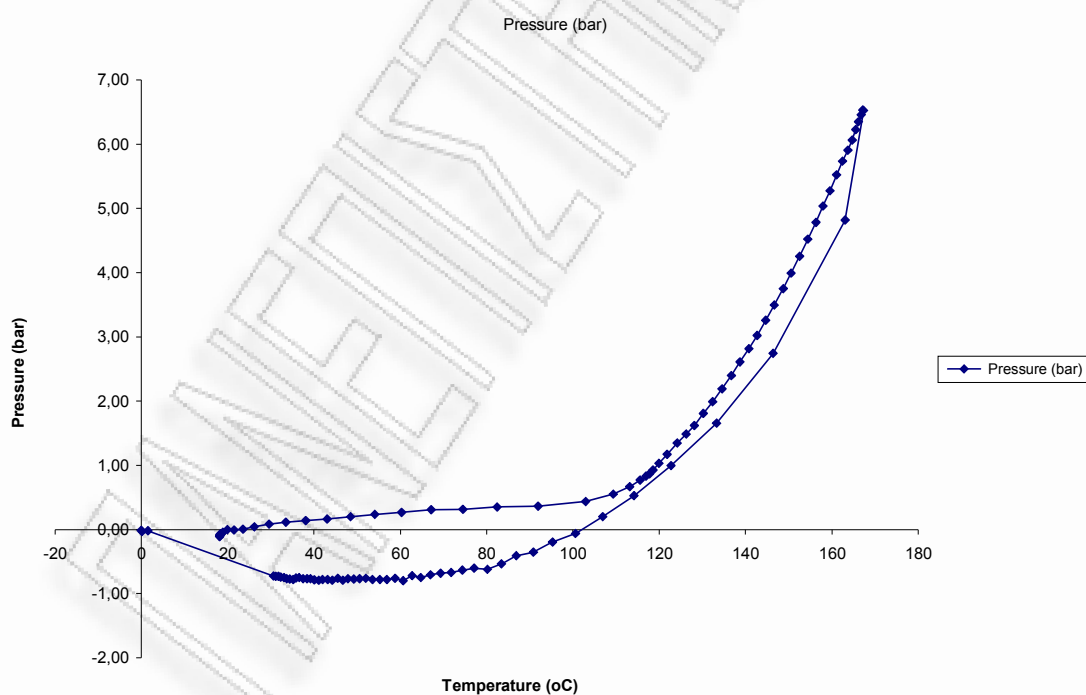
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,6303	1,0088	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,6291	1,0076	0,0012 0,1%



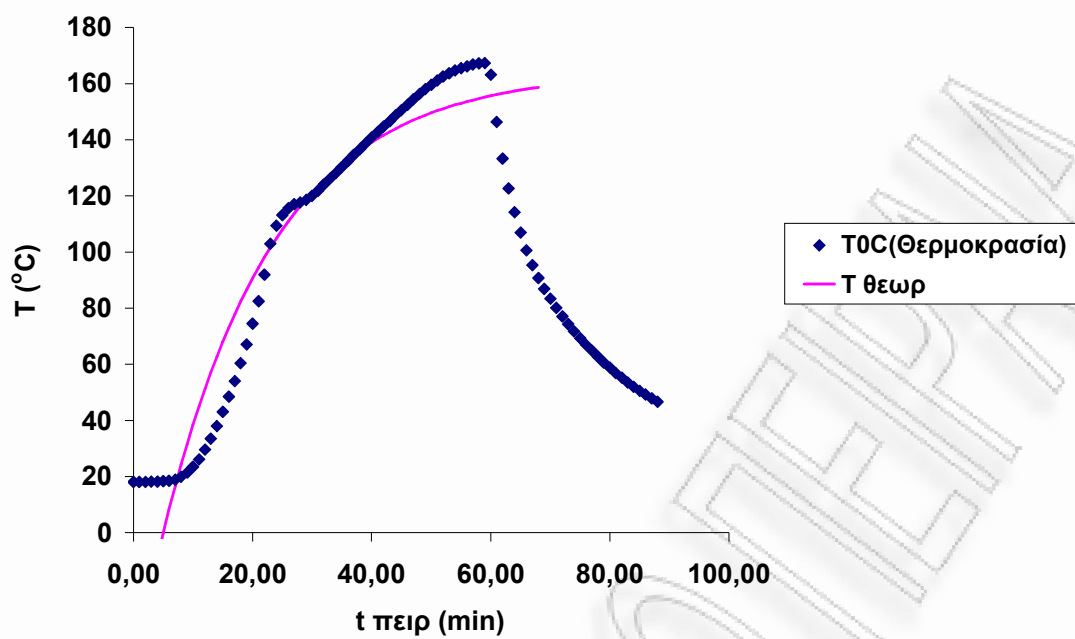
Σχήμα 6.6: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



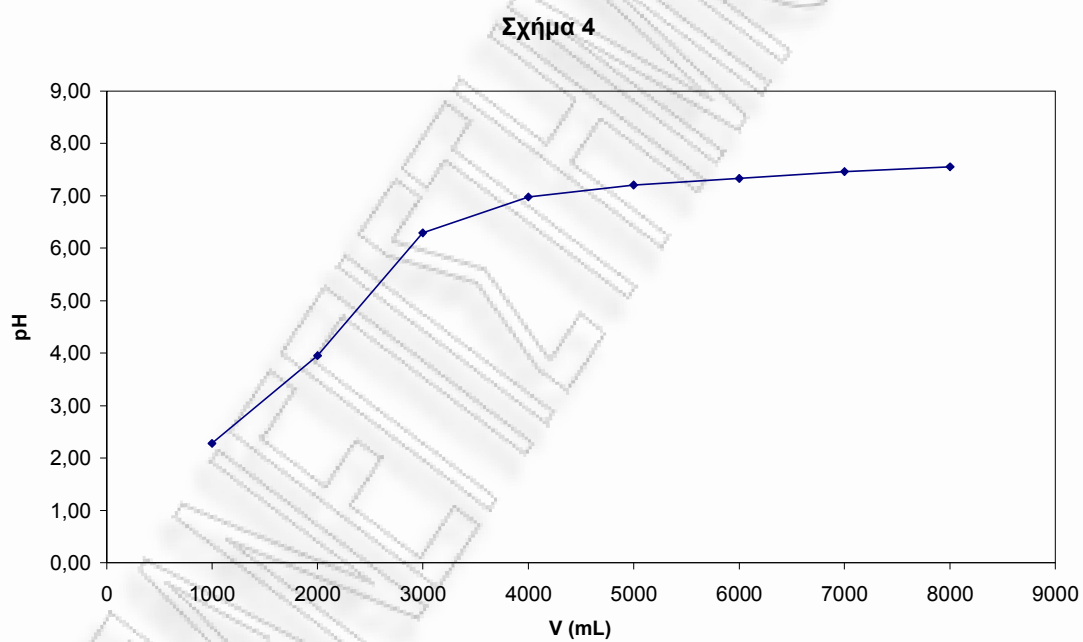
Σχήμα 6.7: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 6.8: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.9: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



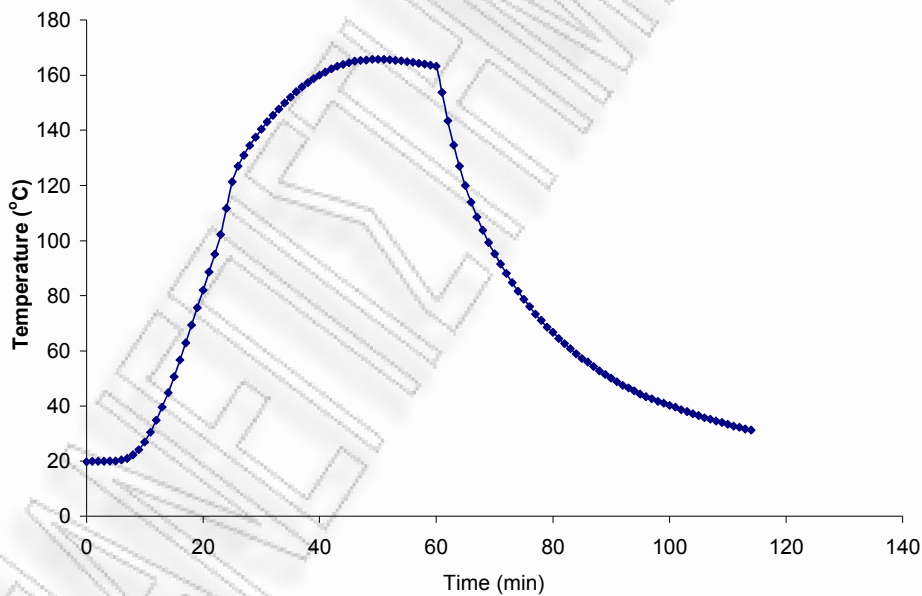
Σχήμα 6.10: Διάγραμμα όγκου-PH

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΡΡΑΙΑ

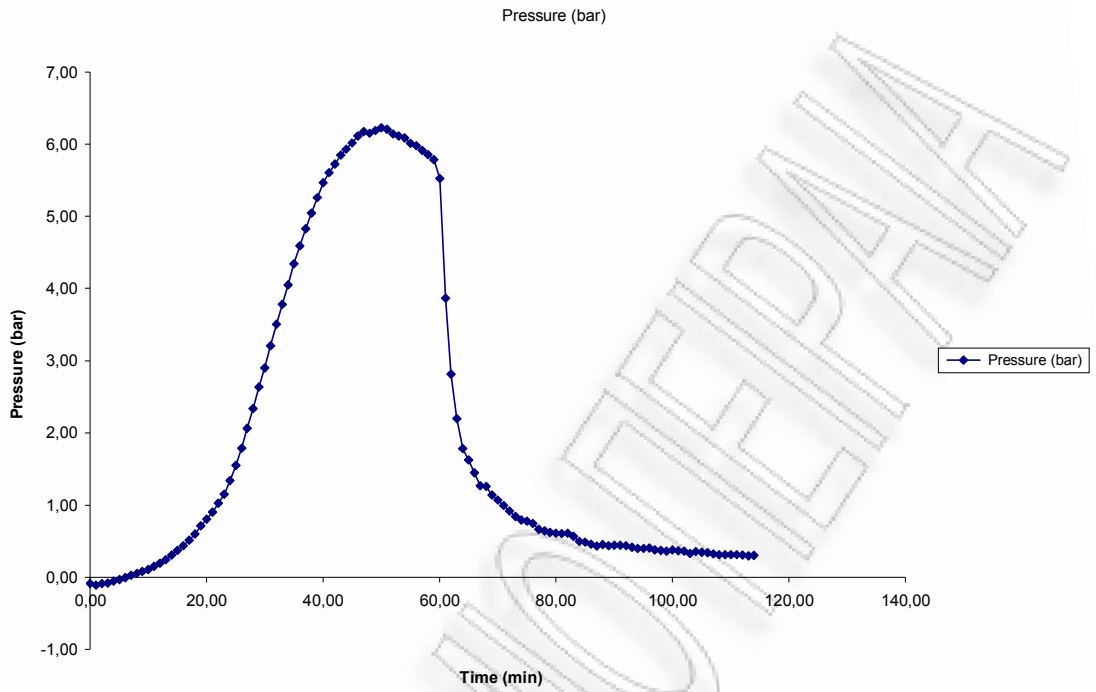
Όξινη υδρόλυση αχύρου (H₂SO₄ 0.045N) στους 160⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 20min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	γ%
100,0	48,2	51,90
92,0626301	47,77694	51,9%

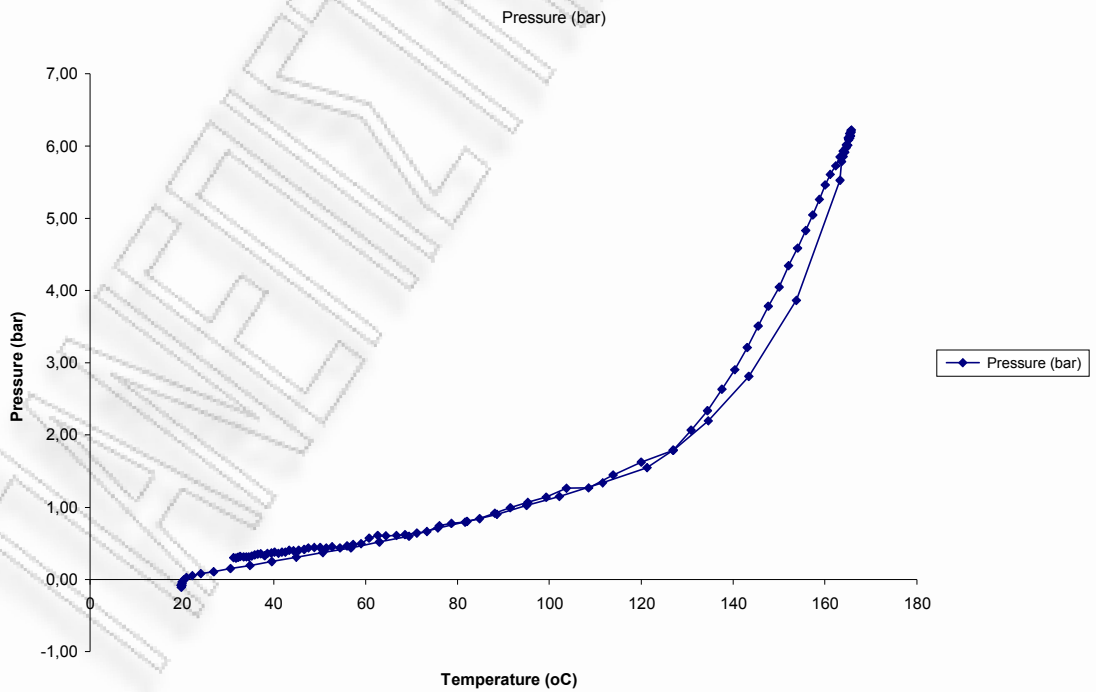
ΚΑΨΑ : gr	38,4536			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,4562	1,0026		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,4474	0,9938	0,0088	0,9%



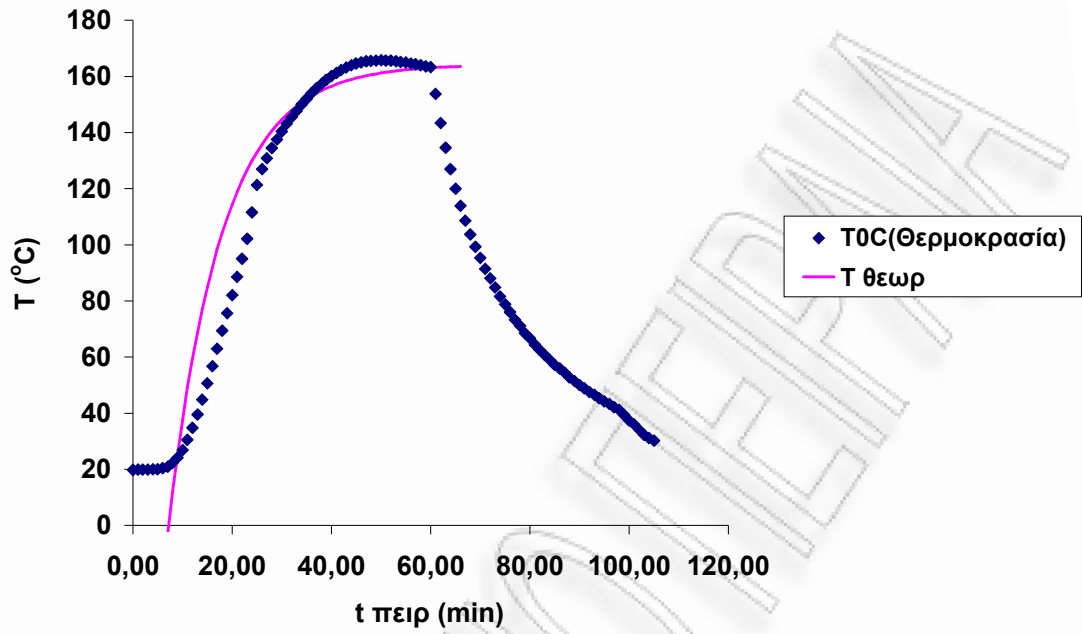
Σχήμα 6.11: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.12: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

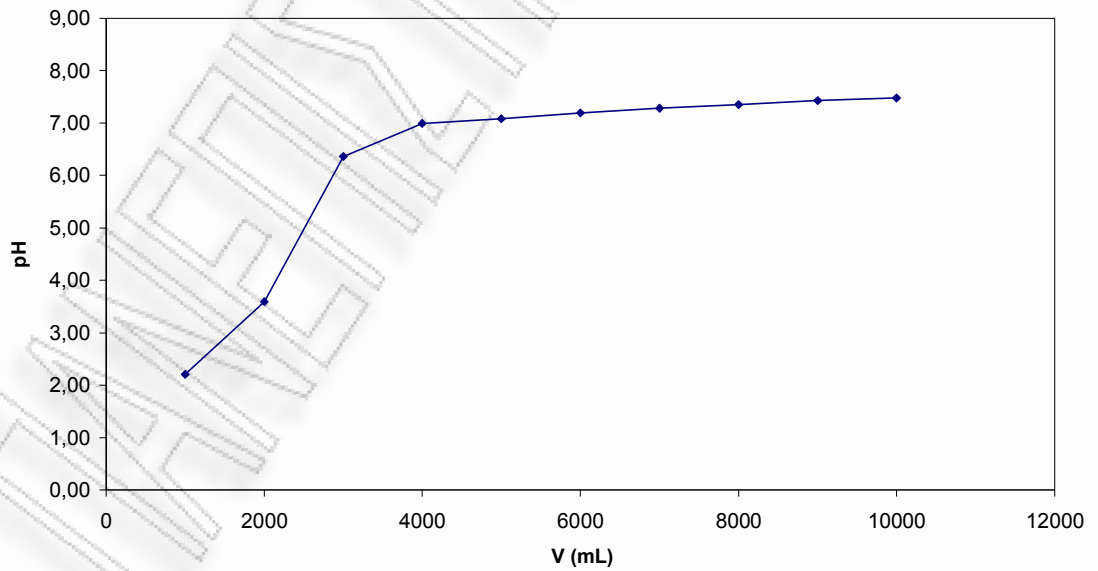


Σχήμα 6.13: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.14: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4

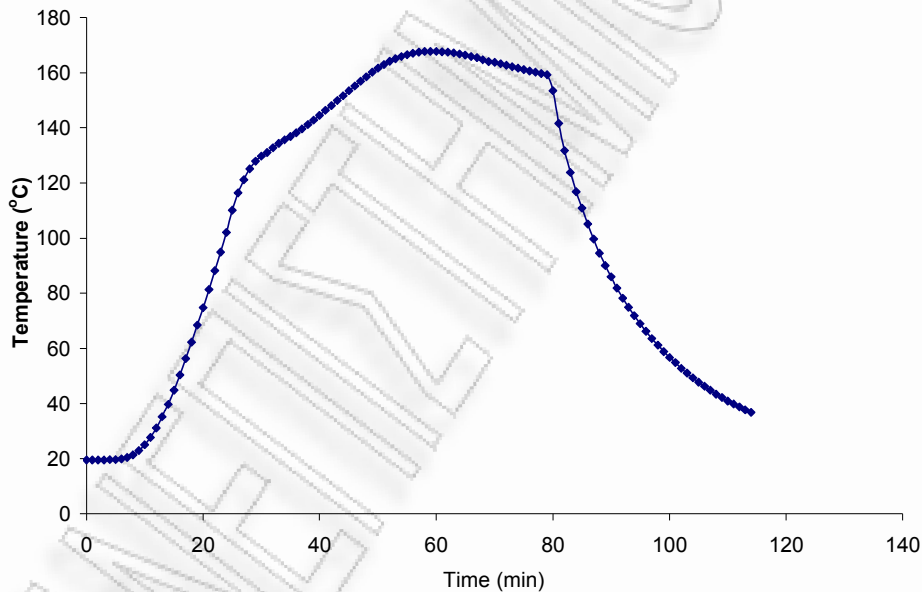


Σχήμα 6.15: Διάγραμμα όγκου-PH

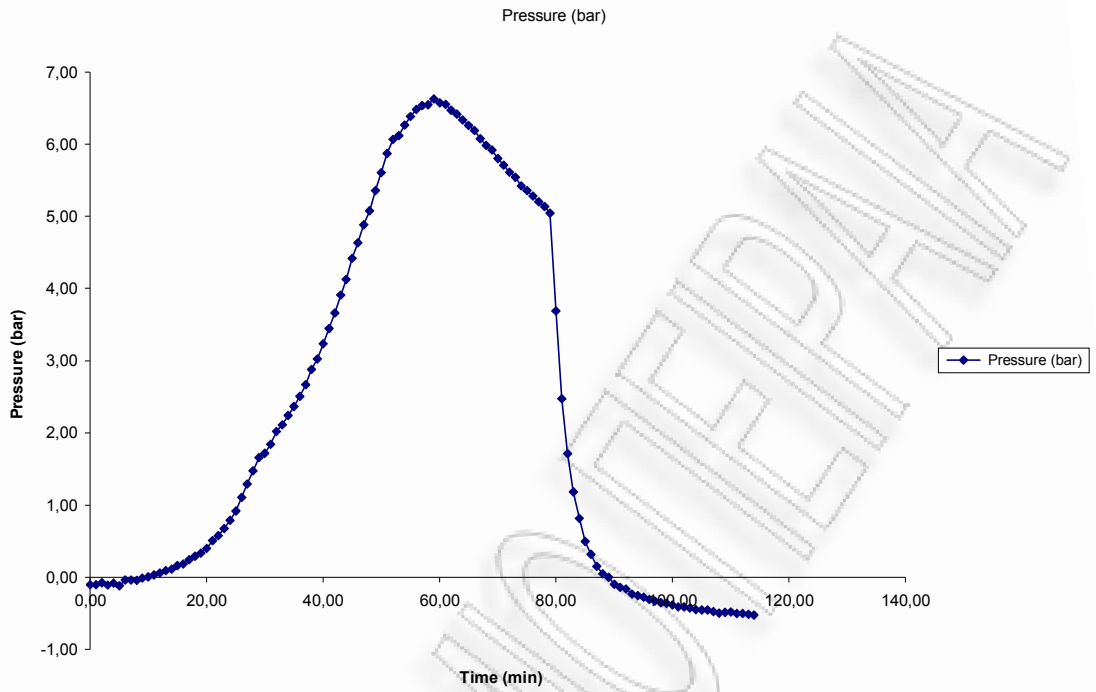
Όξινη υδρόλυση αχύρου (H_2SO_4 0.045N) στους $160^{\circ}C$ με ισοθερμοκρασιακή παραμονή $t=30min$

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	y%
100,0	45,1	47,98
92,0626301	44,1716334	48,0%

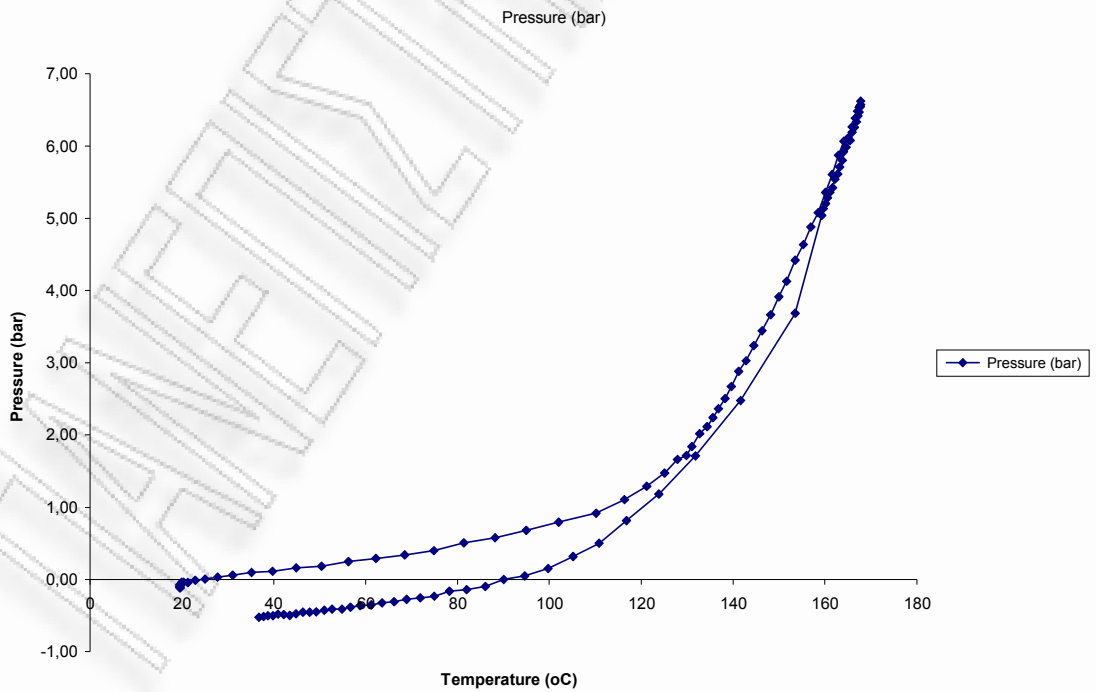
ΚΑΨΑ : gr	39,6788			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,6804	1,0016		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 oC 2h: gr	40,6600	0,9812	0,0204	2,0%



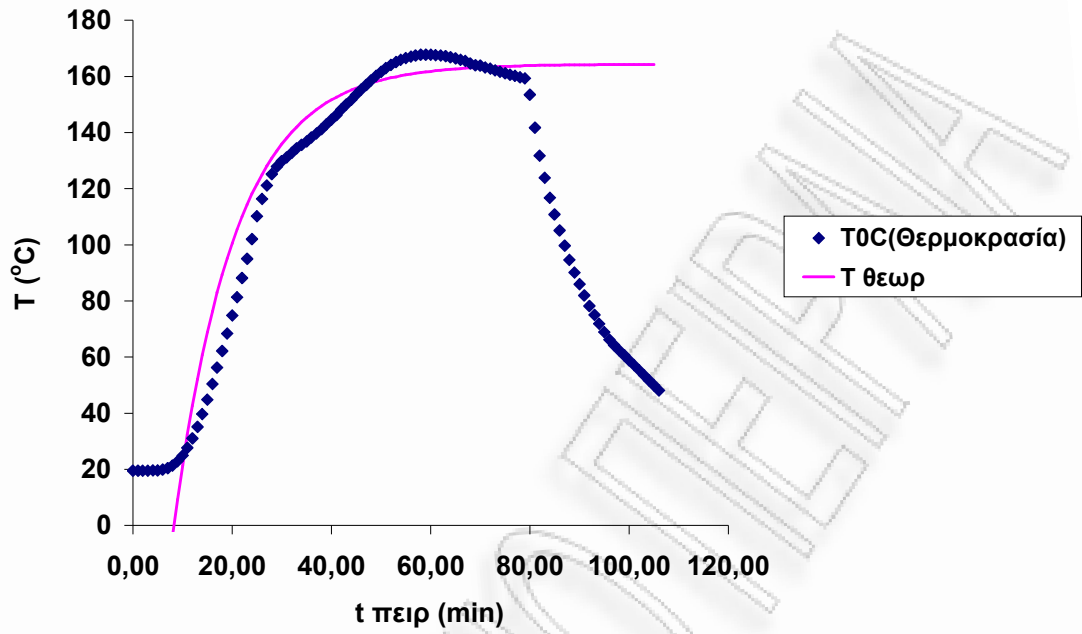
Σχήμα 6.16: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.172: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

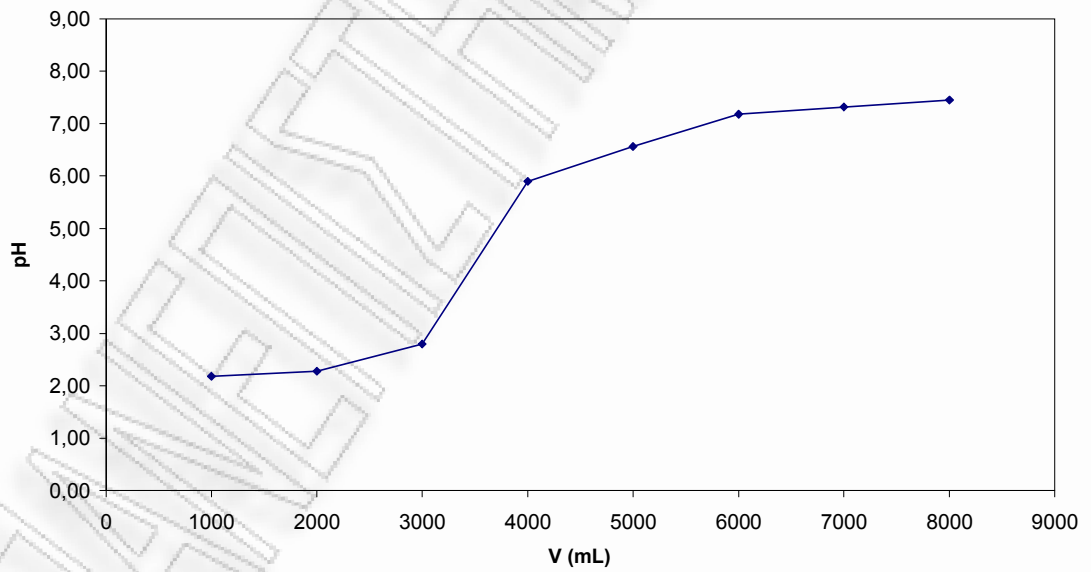


Σχήμα 6.18: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.19: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4

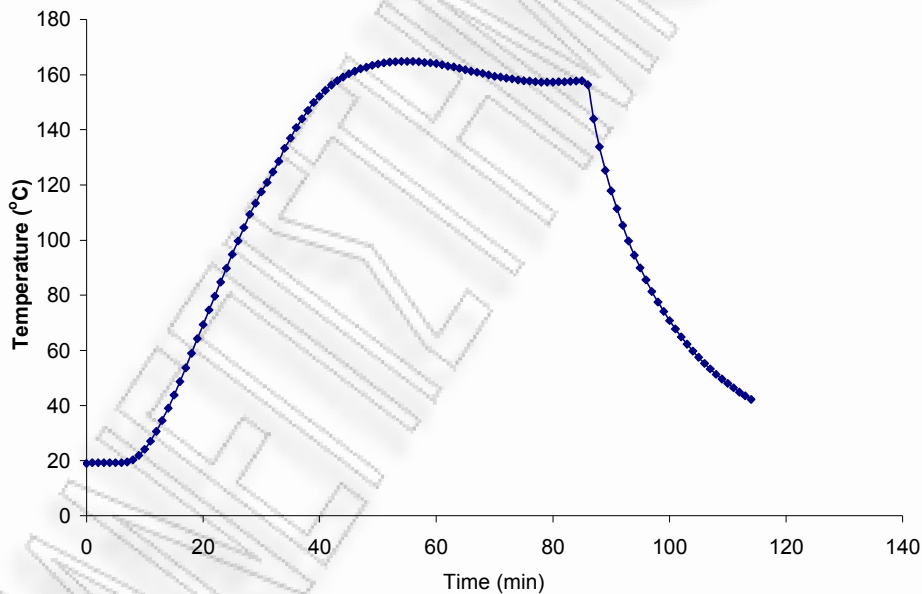


Σχήμα 6.20: Διάγραμμα όγκου-PH

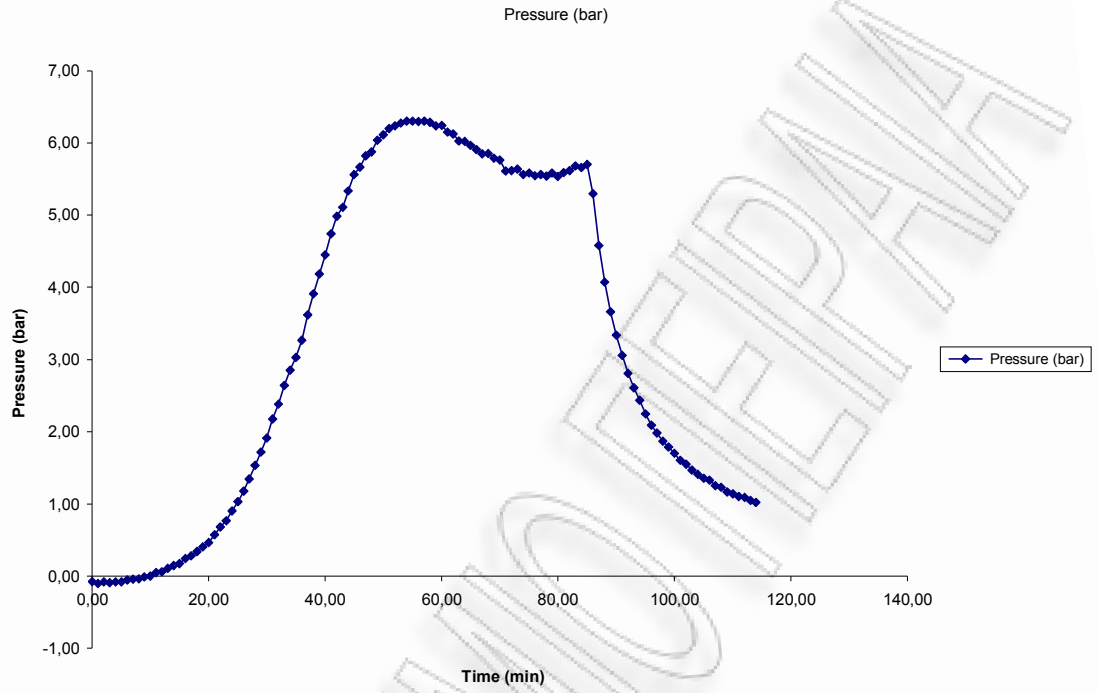
Όξινη υδρόλυση αχύρου (H_2SO_4 0.045N) στους $160^{\circ}C$ με ισοθερμοκρασιακή παραμονή $t=40min$

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	γ%
100,0	44,0	47,17
92,0626301	43,4274355	47,2%

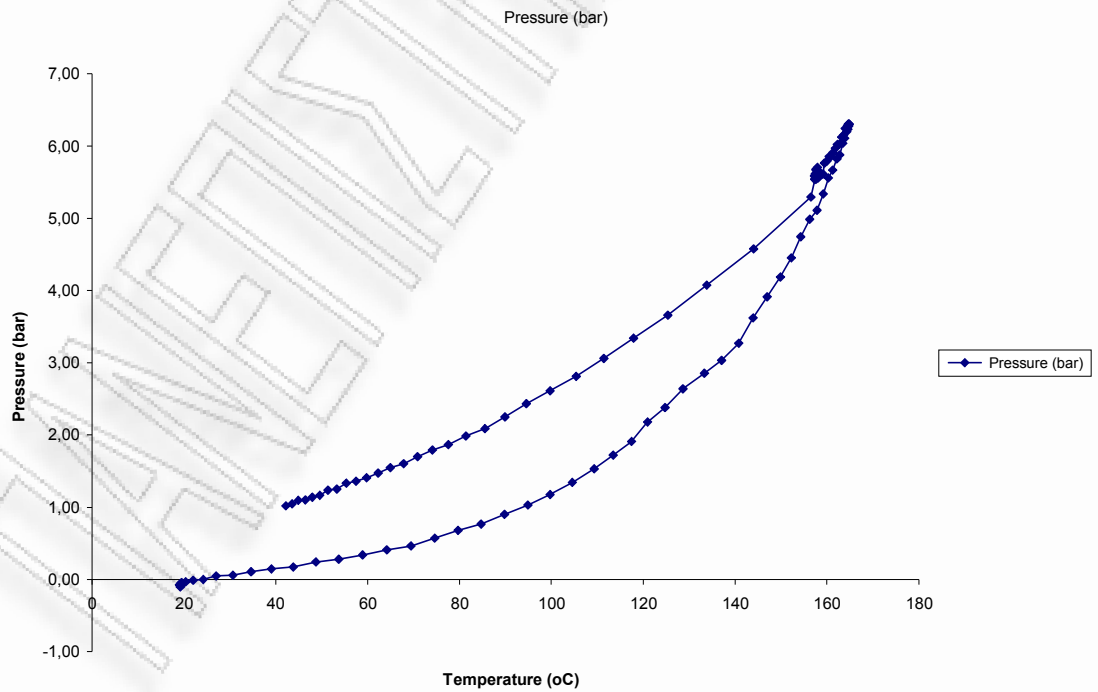
ΚΑΨΑ : gr	37,5338			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	38,5656	1,0318		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ $120^{\circ}C$ 2h: gr	38,5531	1,0193	0,0125	1,2%



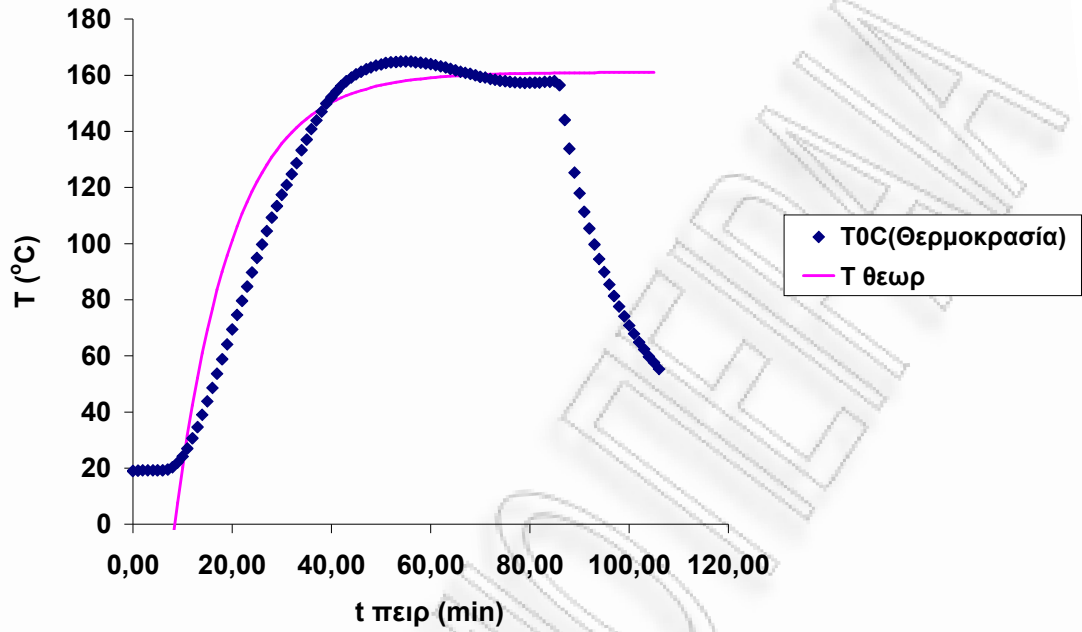
Σχήμα 6.21: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.22: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

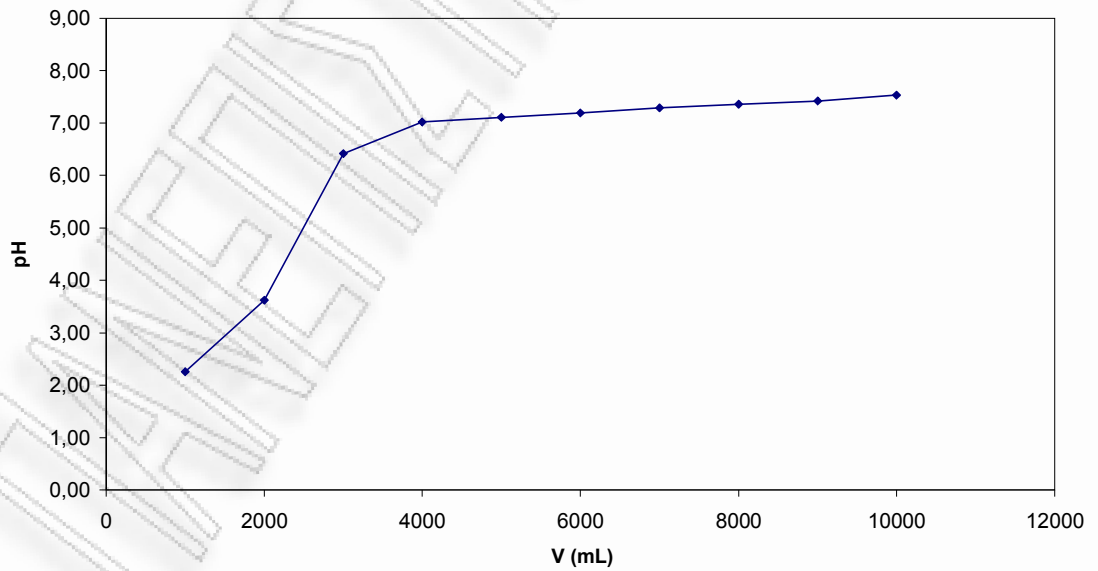


Σχήμα 6.23: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.24: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4

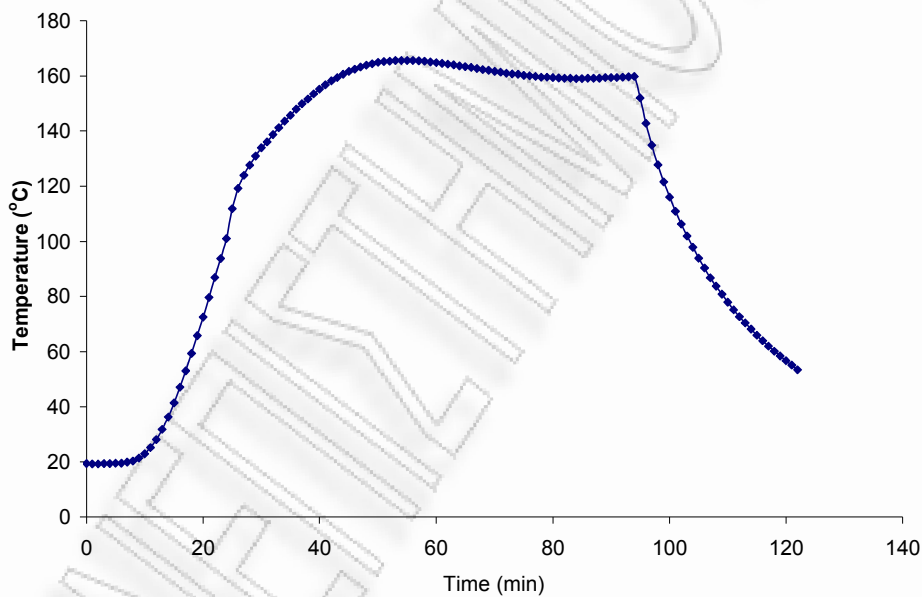


Σχήμα 6.25: Διάγραμμα όγκου-PH

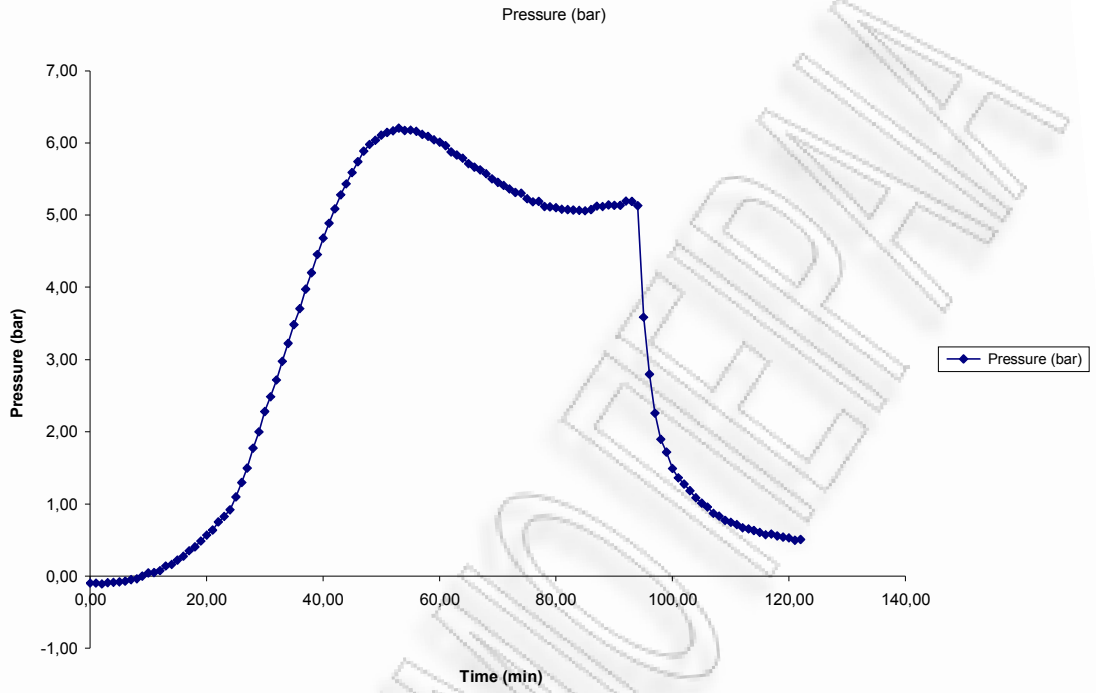
Όξινη υδρόλυση αχύρου (H_2SO_4 0.045N) στους 160^0C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή $t=50min$

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	y%
100,0	42,1	45,17
92,0626301	41,5800901	45,2%

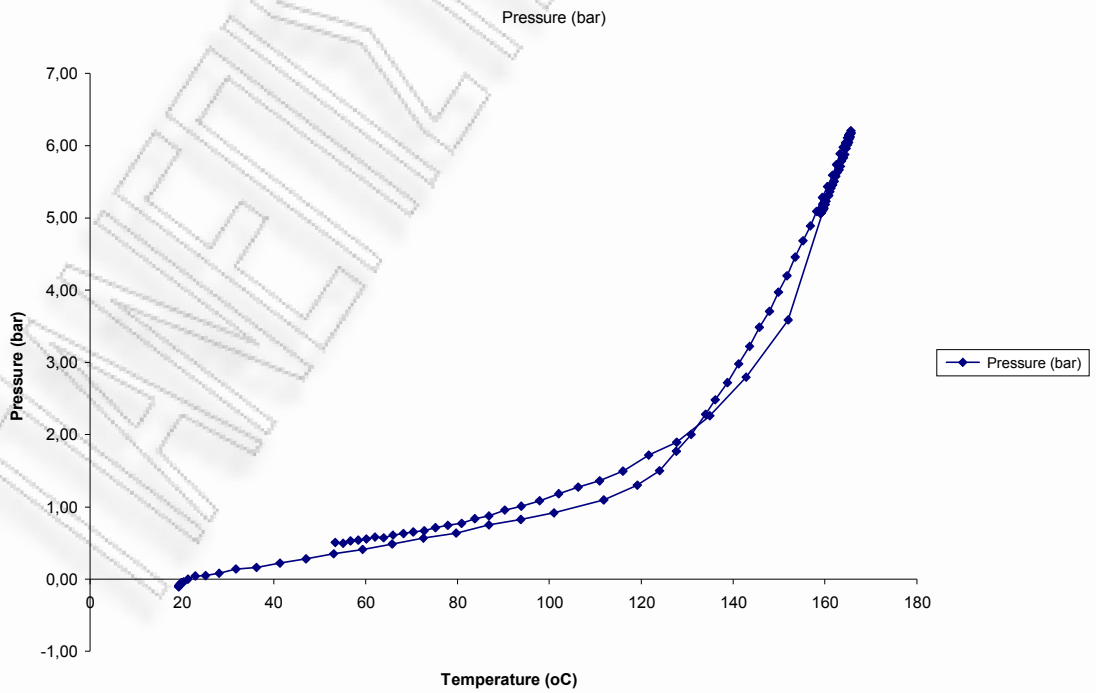
ΚΑΨΑ : gr	37,5381			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	38,5699	1,0318		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 oC 2h: gr	38,5574	1,0193	0,0125	1,2%



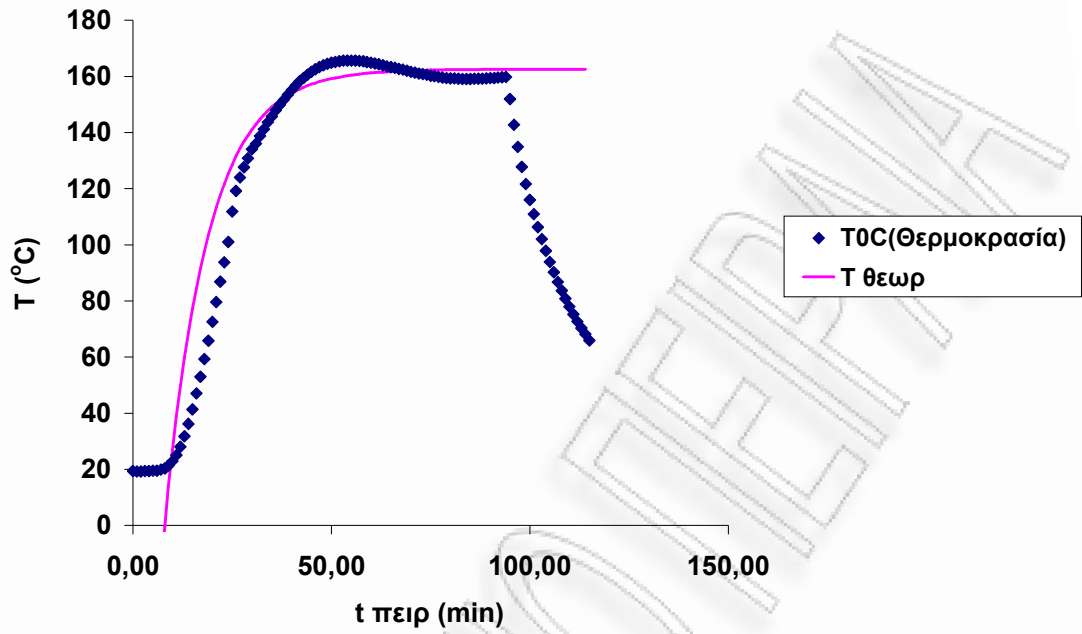
Σχήμα 6.26: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



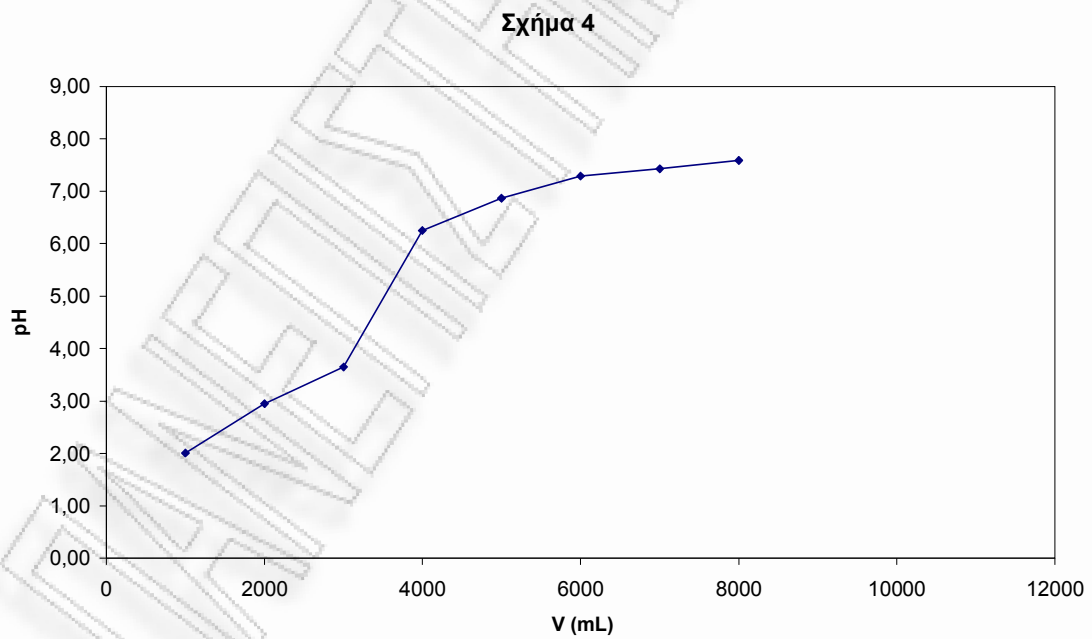
Σχήμα 6.27: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 6.28: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.29: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



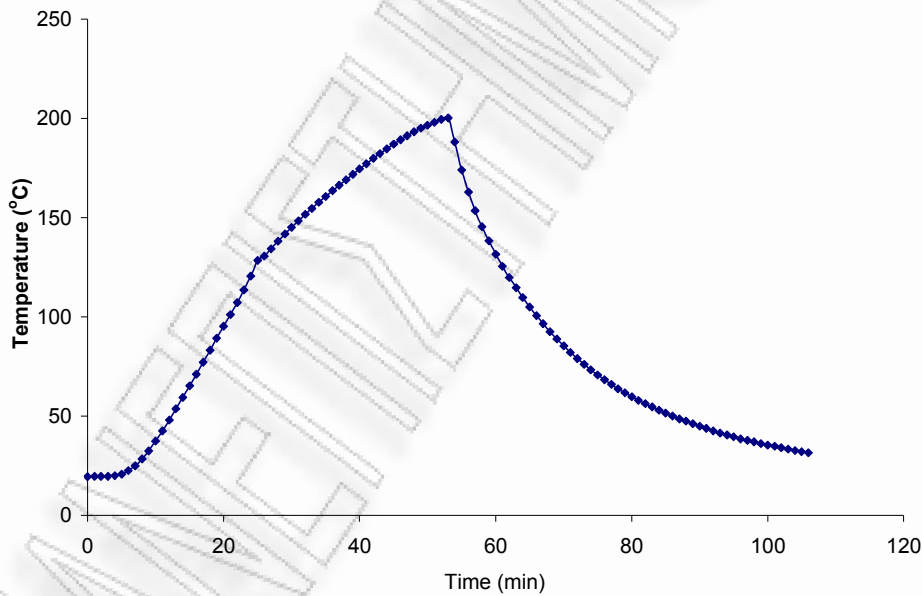
6.30: Διάγραμμα όγκου-PH

Σχήμα

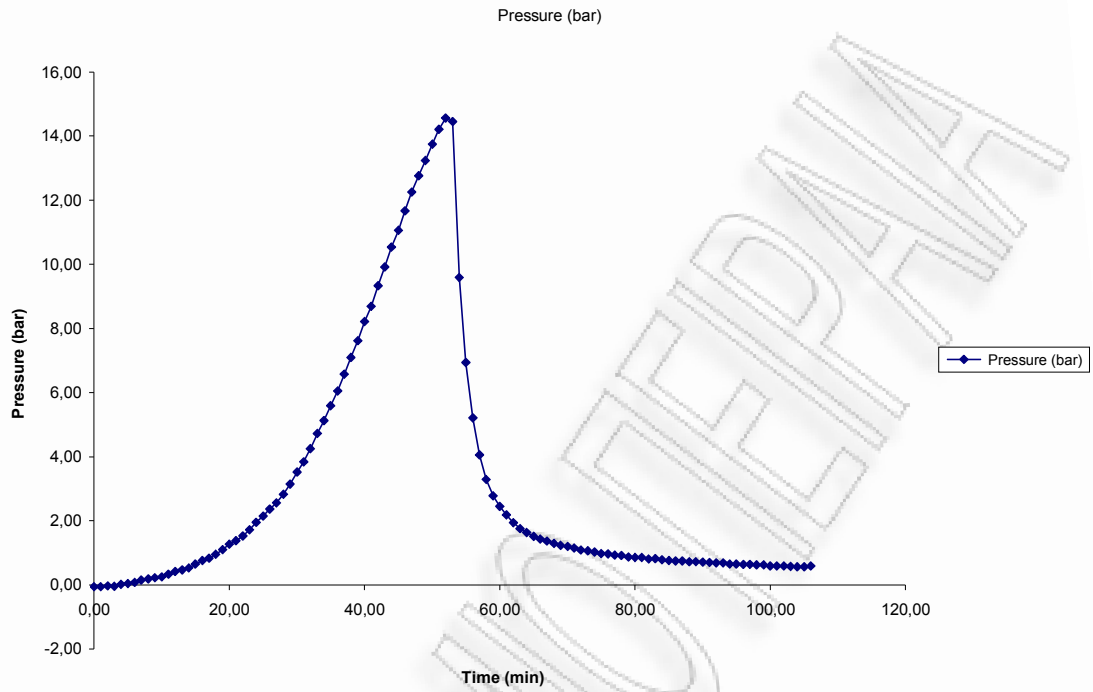
Όξινη υδρόλυση αχύρου (H₂SO₄ 0.045N) στους 200⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 0min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	y%
100,0	33,2	36,05
91,2520503	32,8970097	36,1%

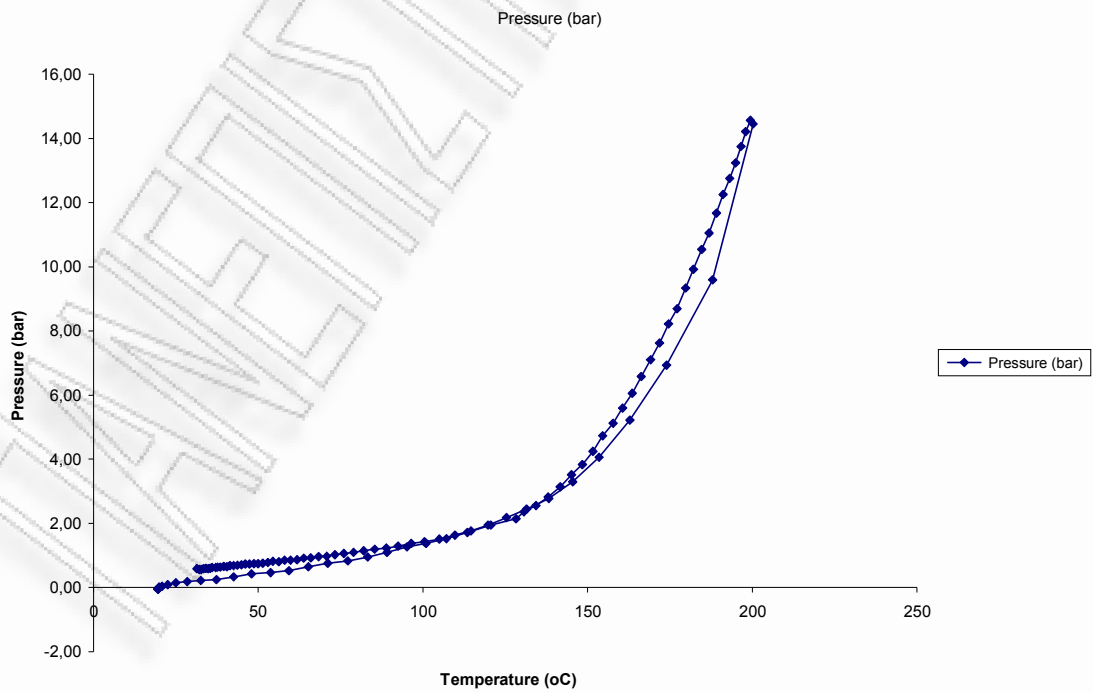
ΚΑΨΑ : gr	39,6711			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,7011	1,03		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,6917	1,0206	0,0094	0,9%



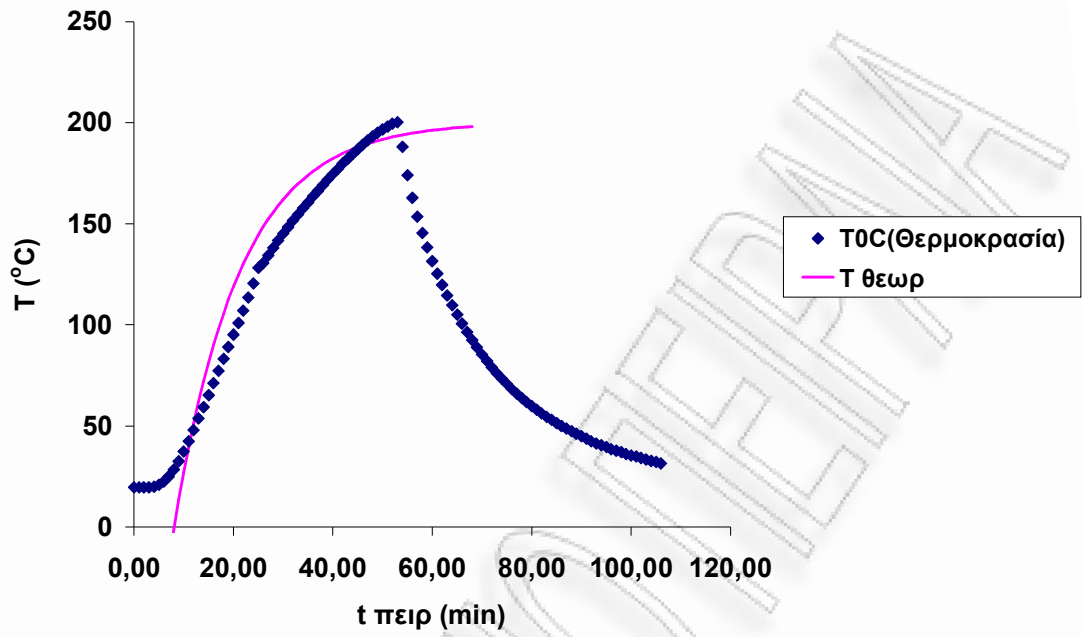
Σχήμα 6.31: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



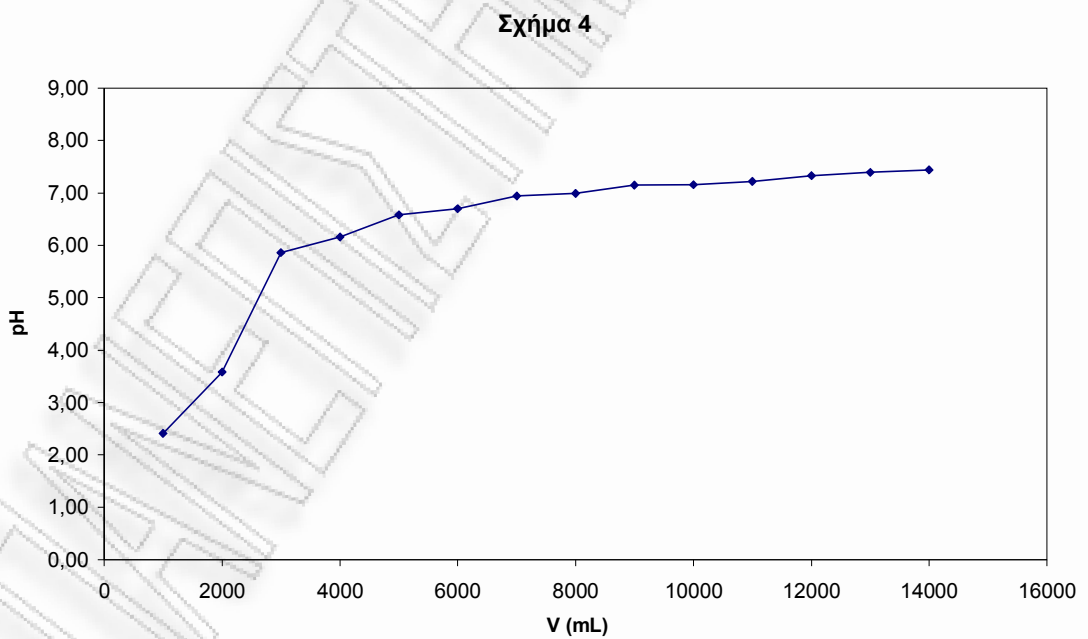
Σχήμα 6.32: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 6.33: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.34: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

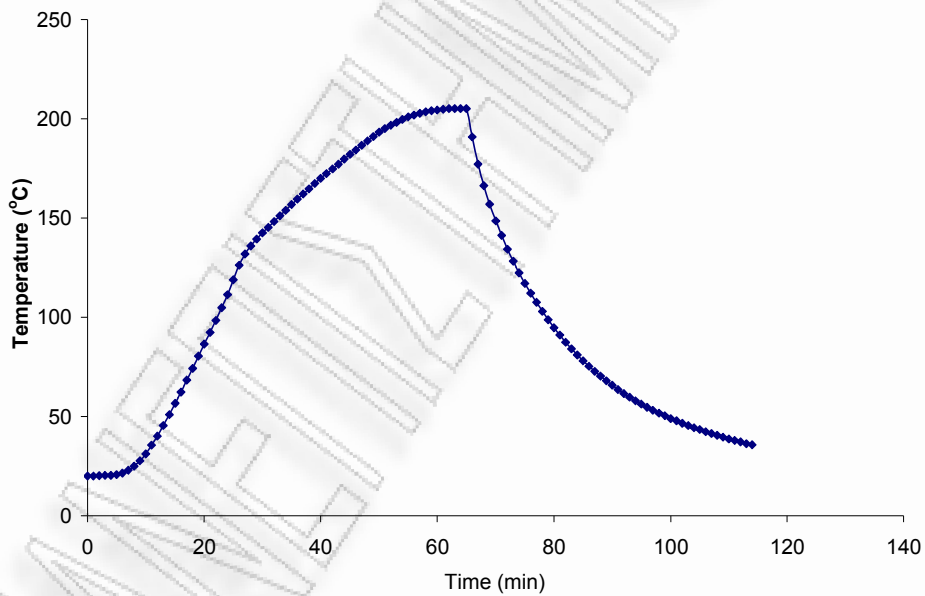


Σχήμα 6.35: Διάγραμμα όγκου-PH

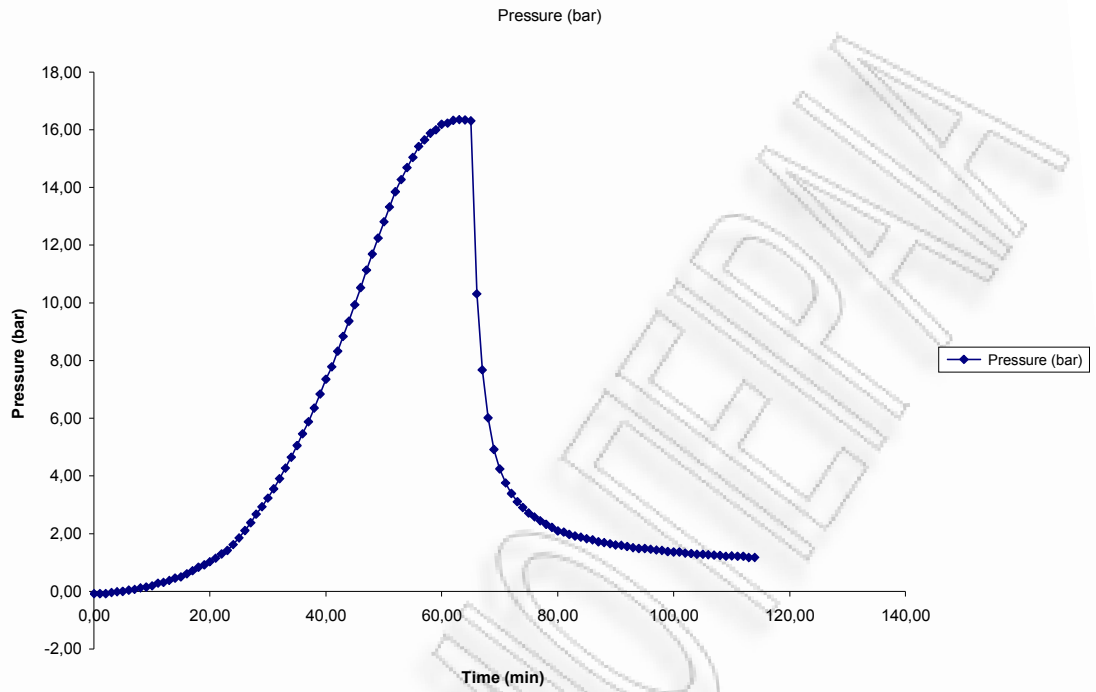
Όξινη υδρόλυση αχύρου (H₂SO₄ 0.045N) στους 200⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 10min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	a%
100,0	32,8	35,44
91,2520503	32,342965	35,4%

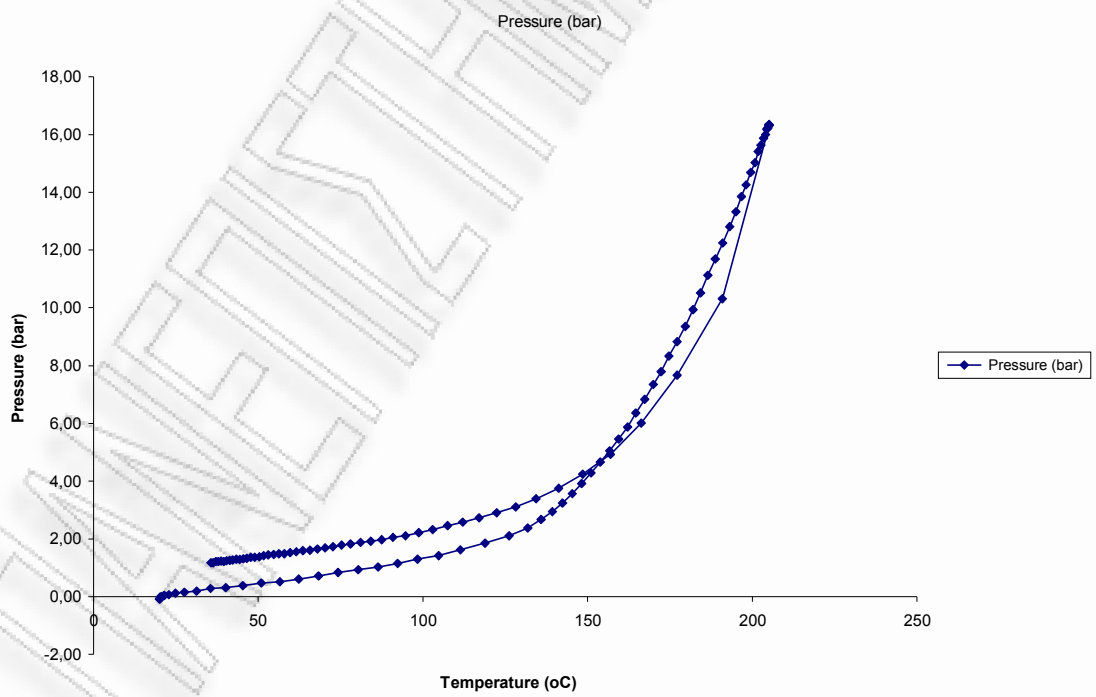
91,2520503	32,342965	35,4%	
ΚΑΨΑ : gr	39,4311		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,4638	1,0327	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,4491	1,018	0,0147 1,4%



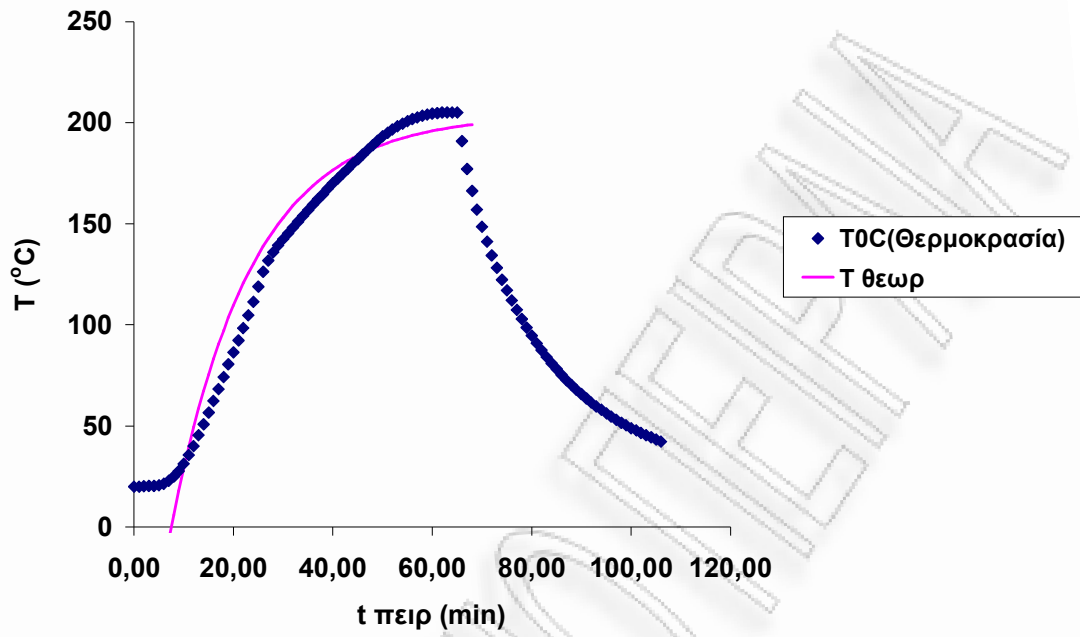
Σχήμα 6.36: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



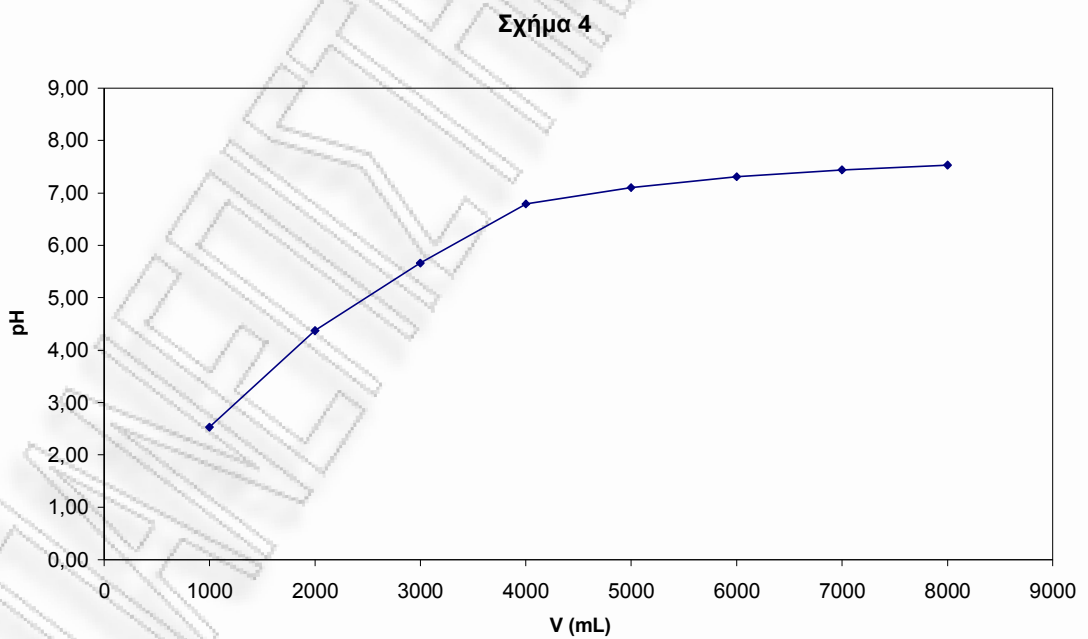
Σχήμα 6.37: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 6.38: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.39: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

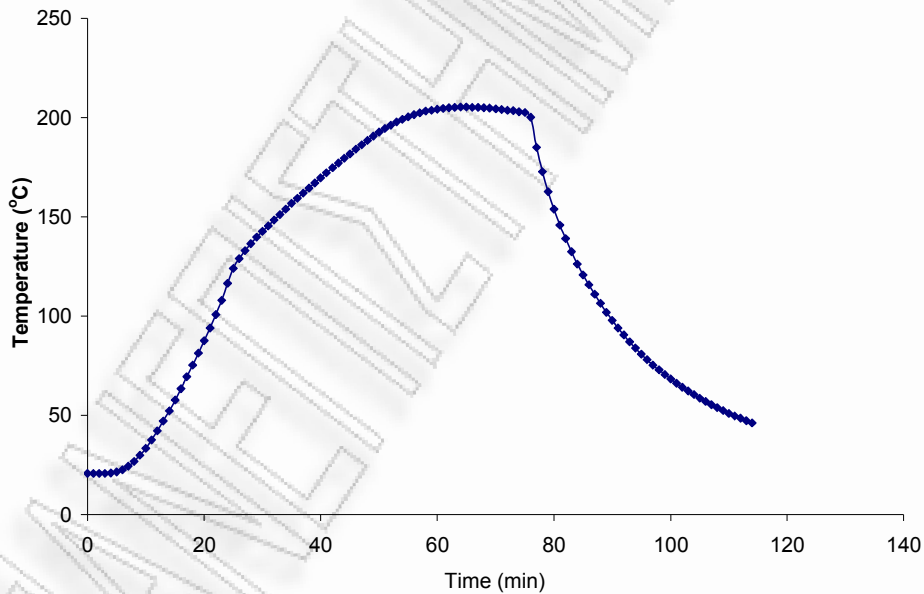


Σχήμα 6.40: Διάγραμμα όγκου-PH

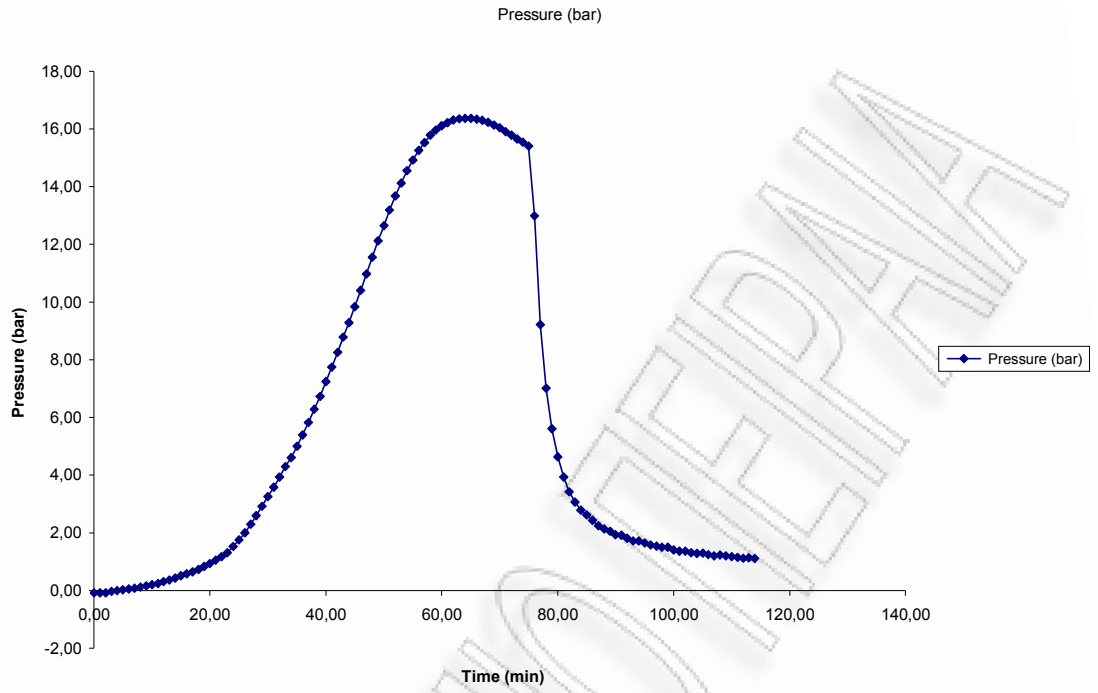
Όξινη υδρόλυση αχύρου (H_2SO_4 0.045N) στους $200^{\circ}C$ με ισοθερμοκρασιακή παραμονή $t=20min$

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	a%
100,0	33,0	35,99
91,2520503	32,8426183	36,0%

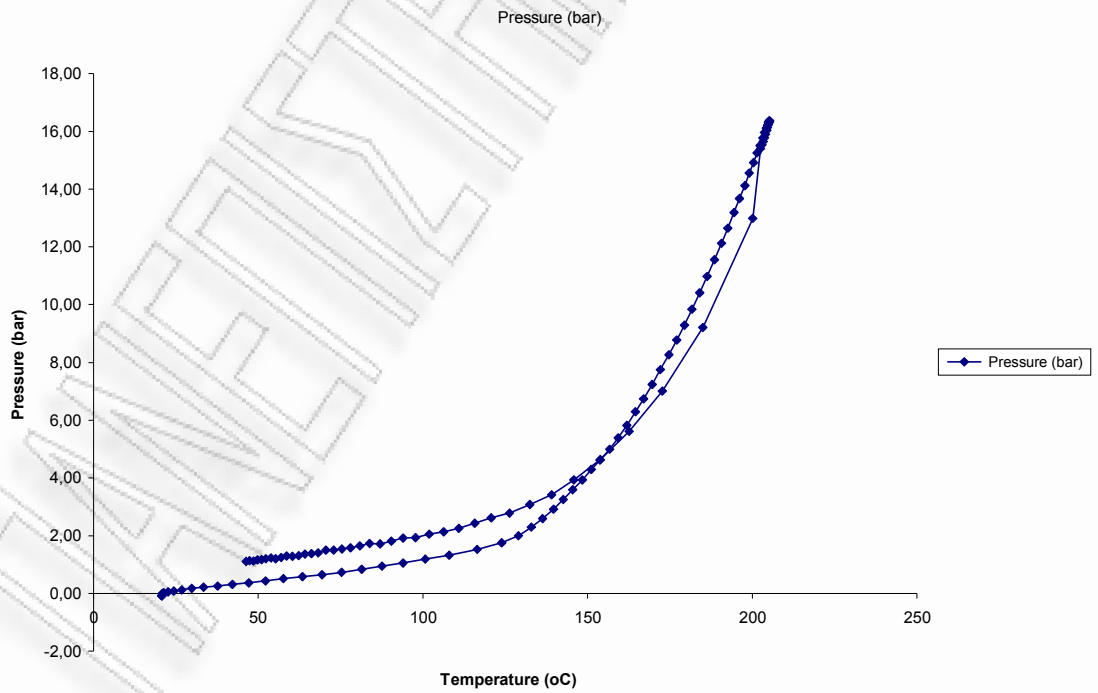
ΚΑΨΑ : gr	39,1393			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,1793	1,04		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,1734	1,0341	0,0059	0,6%



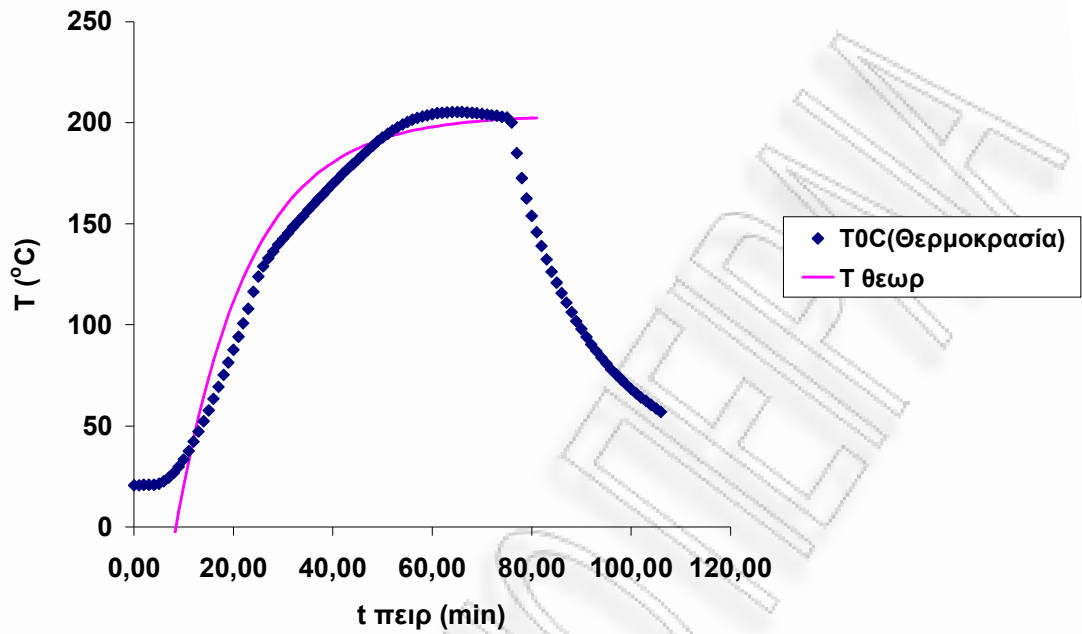
Σχήμα 6.41: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



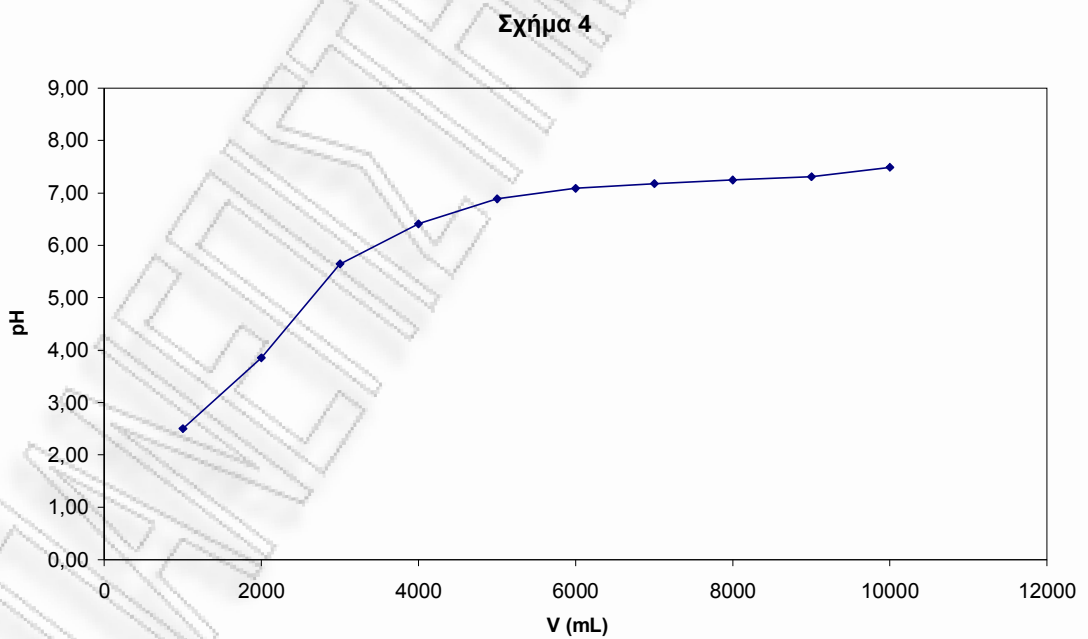
Σχήμα 6.42: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 6.43: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.44: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

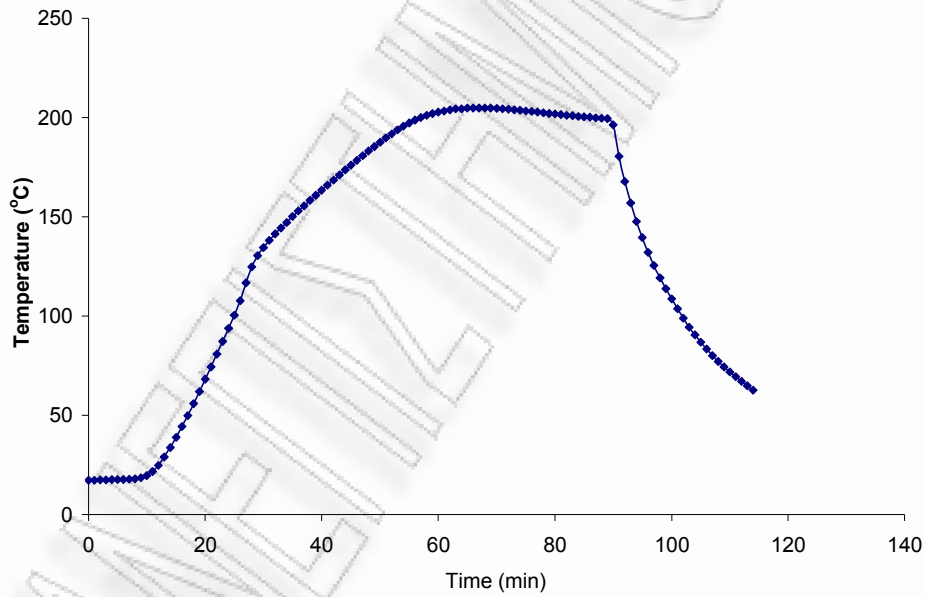


Σχήμα 6.45: Διάγραμμα όγκου-PH

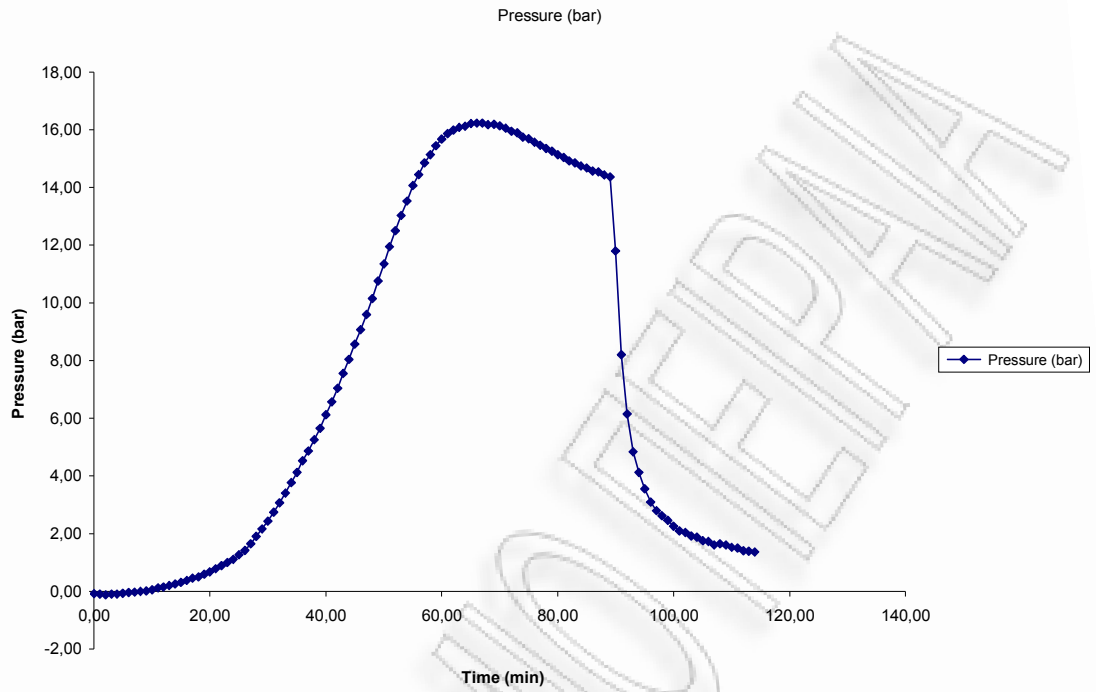
Όξινη υδρόλυση αχύρου (H₂SO₄ 0.045N) στους 200⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 30min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	y%
100,0	30,5	33,19
91,2520503	30,2878456	33,2%

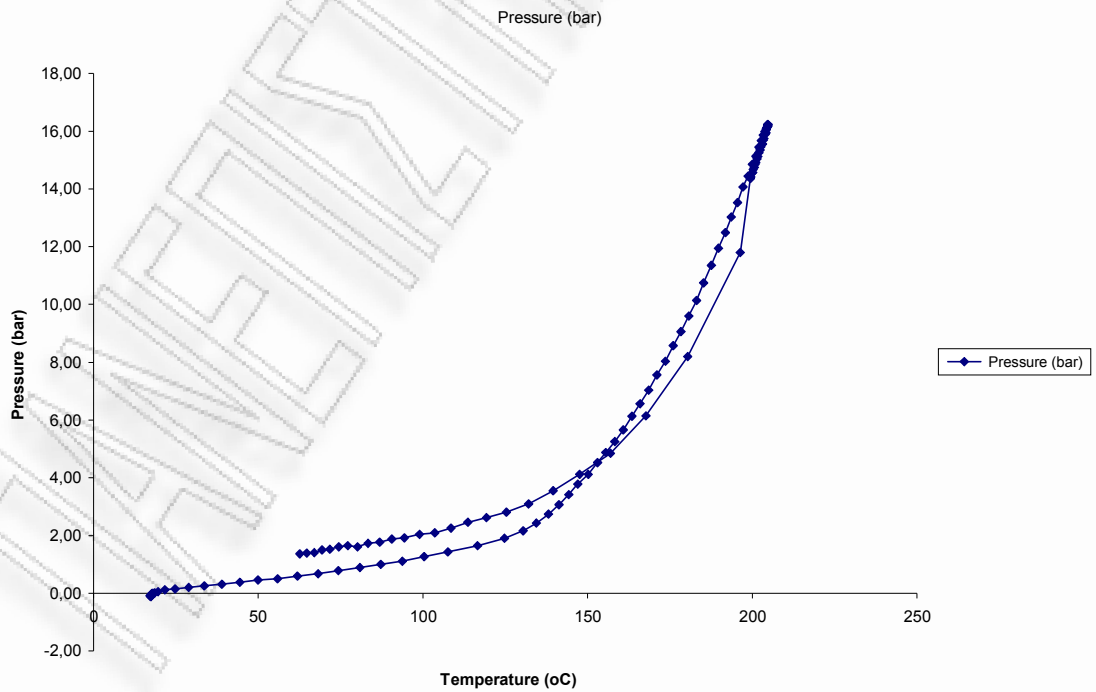
ΚΑΨΑ : gr	39,1507			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,1923	1,0416		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,1837	1,033	0,0086	0,8%



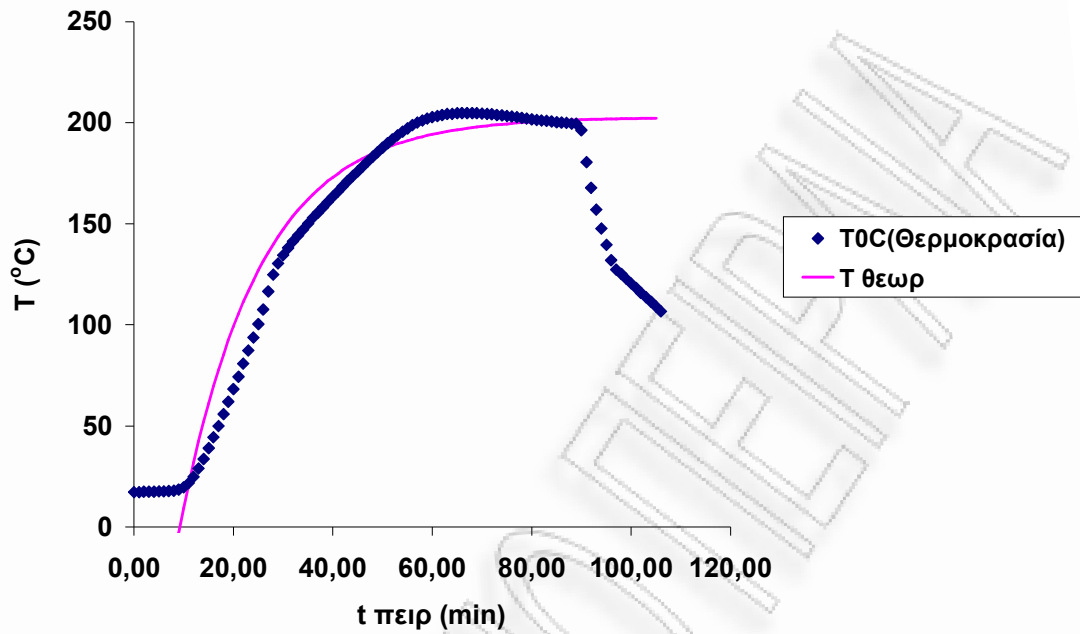
Σχήμα 6.46: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.47: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

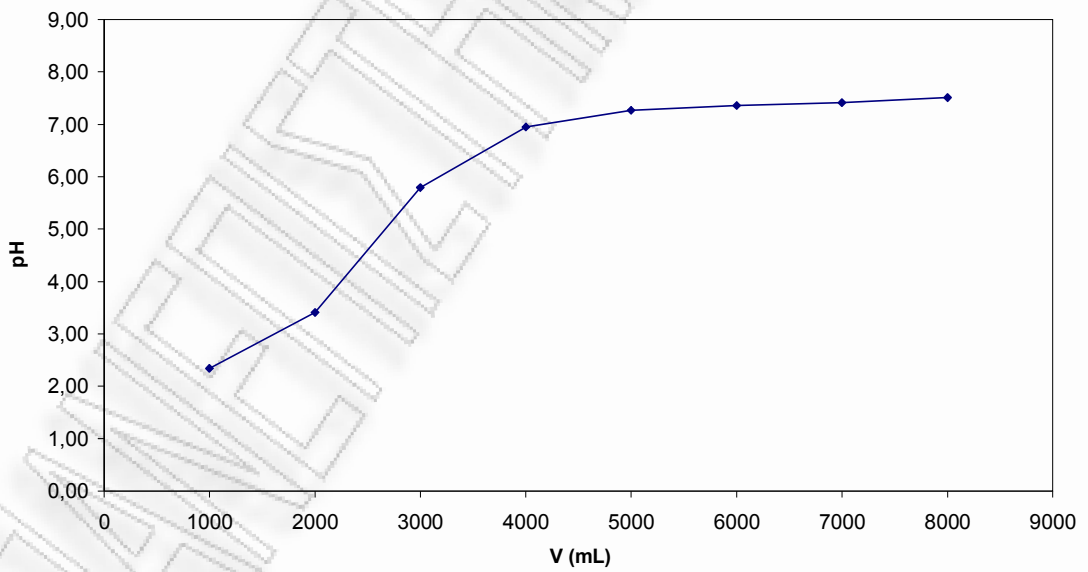


Σχήμα 6.48: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.49: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4

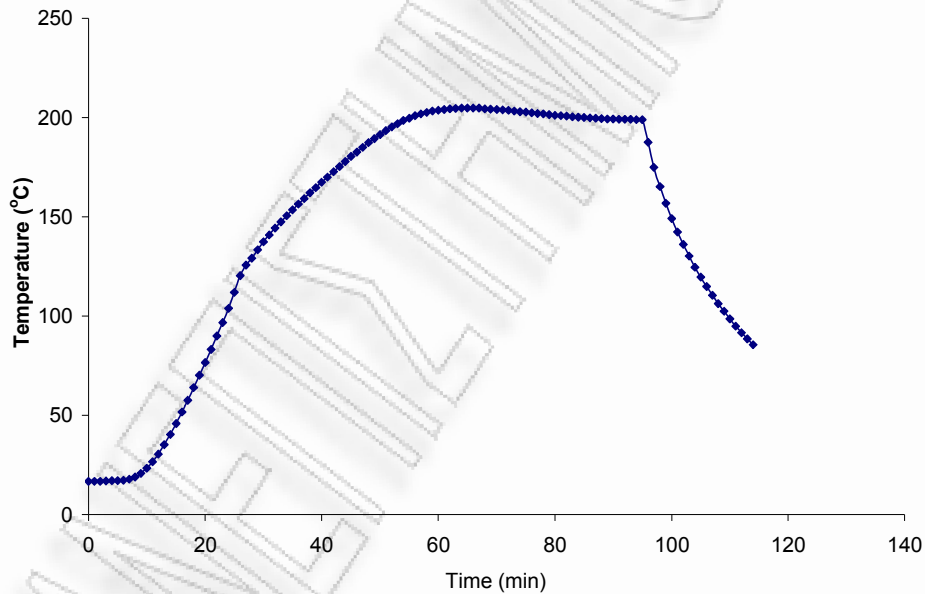


Σχήμα 6.50: Διάγραμμα όγκου-PH

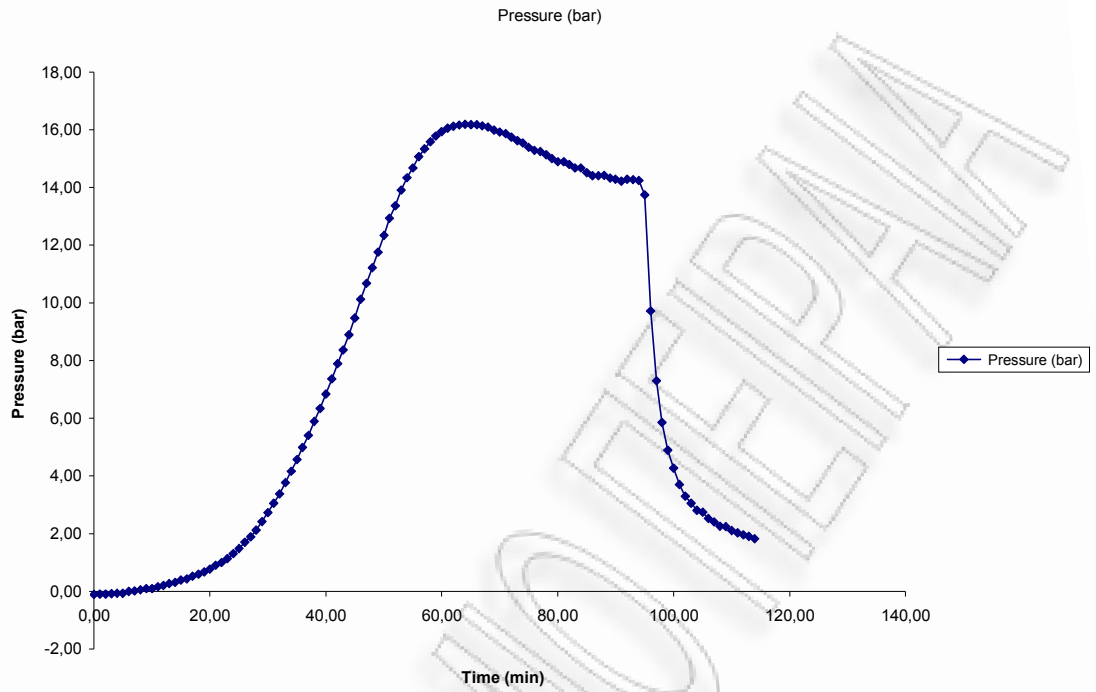
Όξινη υδρόλυση αχύρου (H₂SO₄ 0.045N) στους 200⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 40min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	a%
100,0	28,9	31,06
91,2520503	28,3390572	31,1%

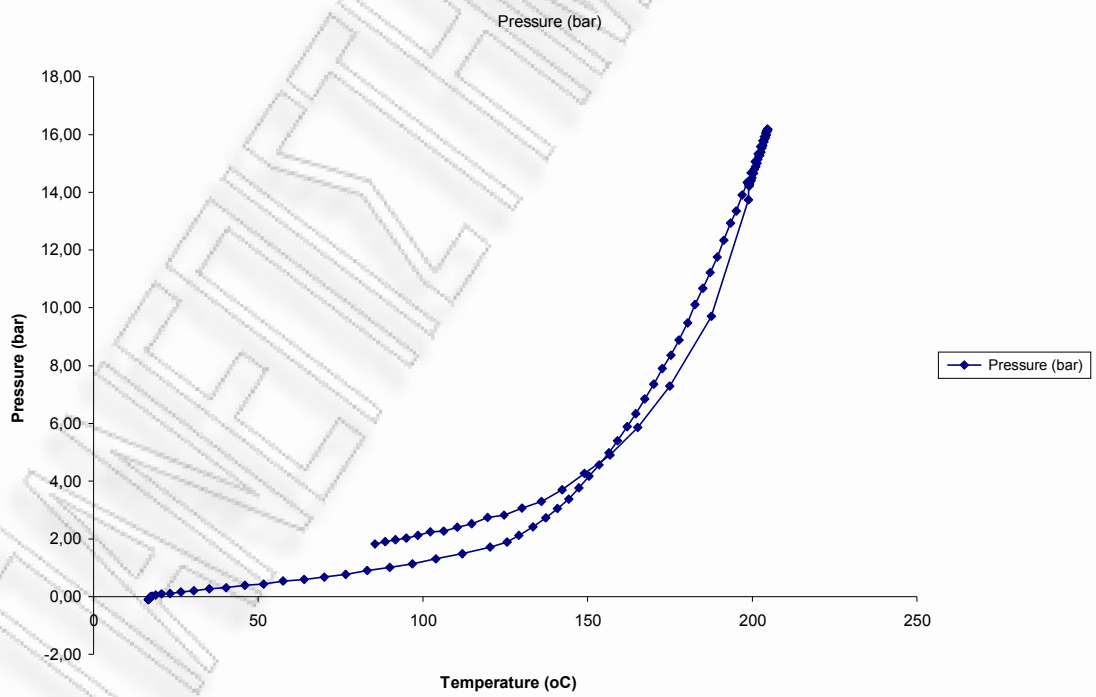
ΚΑΨΑ : gr	38,4816			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,4914	1,0098		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,4718	0,9902	0,0196	1,9%



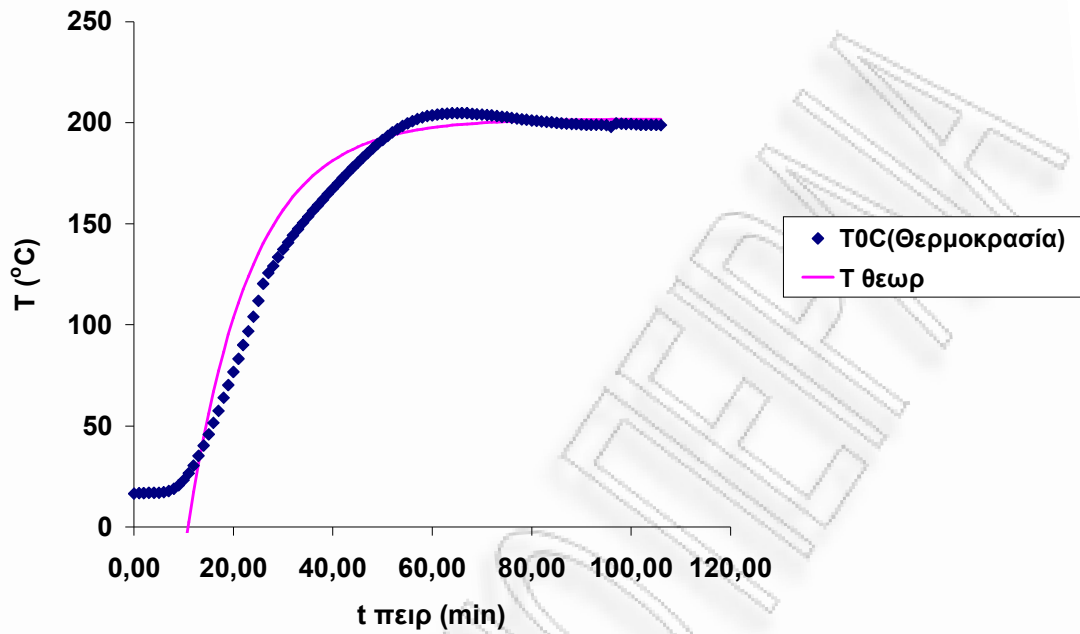
Σχήμα 6.51: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.52: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

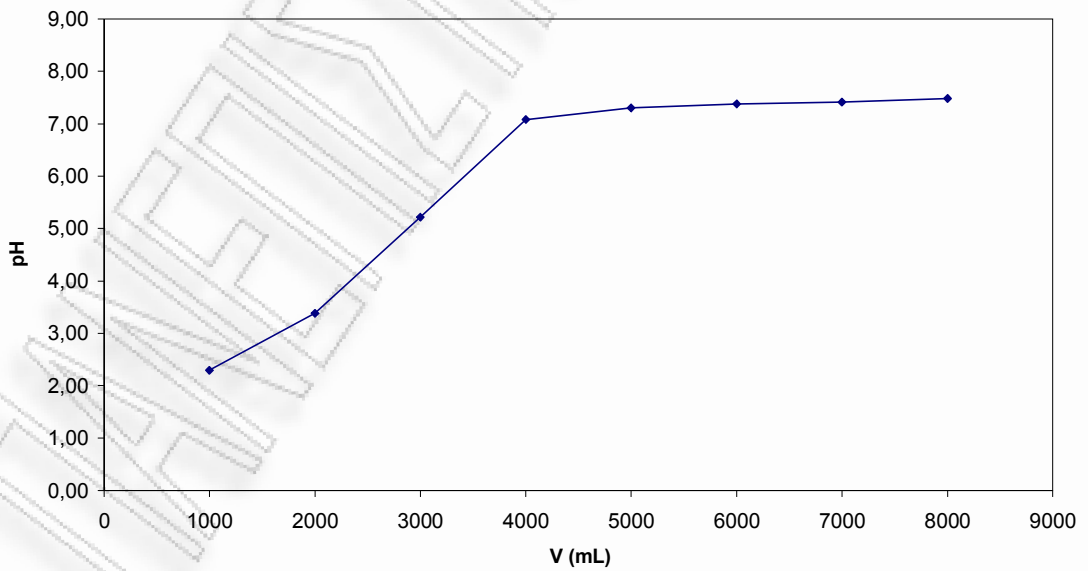


Σχήμα 6.53: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.54: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4

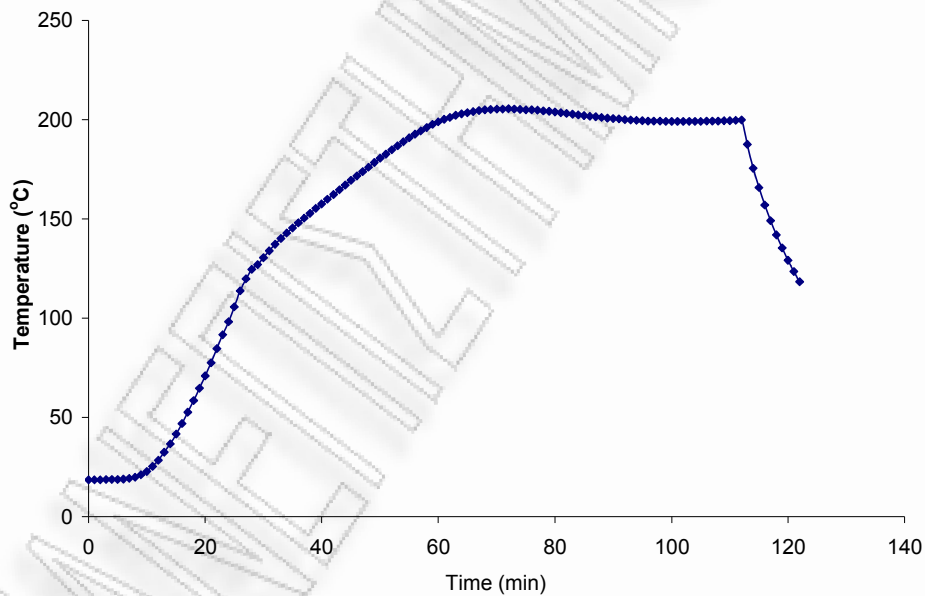


Σχήμα 6.55: Διάγραμμα όγκου-PH

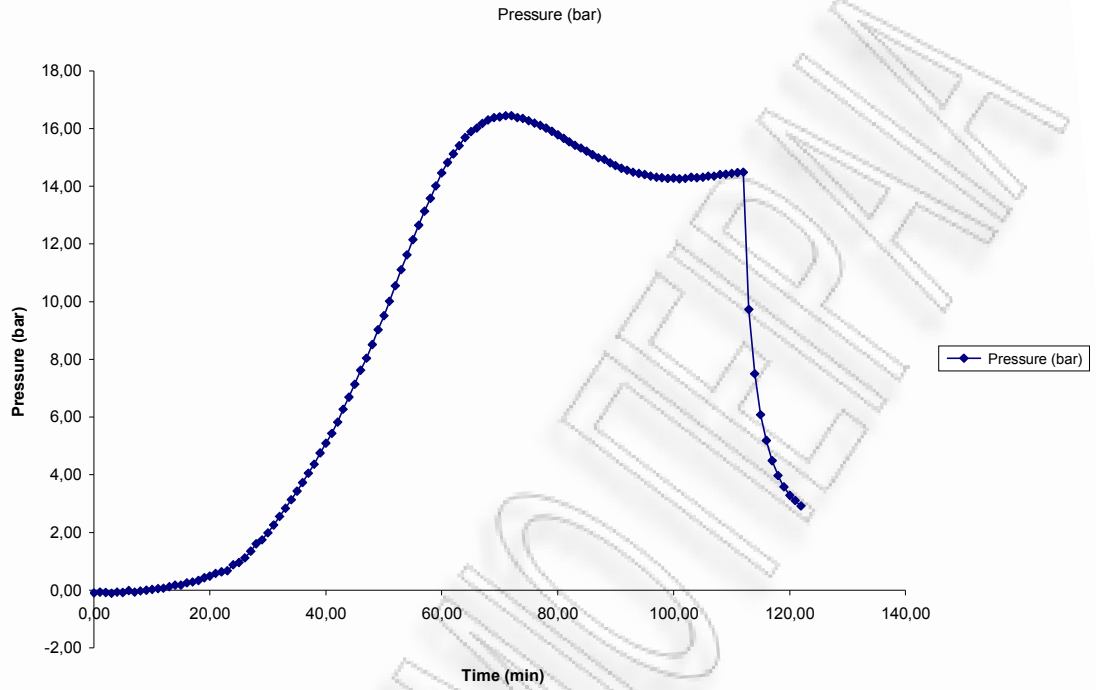
Όξινη υδρόλυση αχύρου (H₂SO₄ 0.045N) στους 200⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 50min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	a%
100,0	26,7	28,79
91,2520503	26,2686867	28,8%

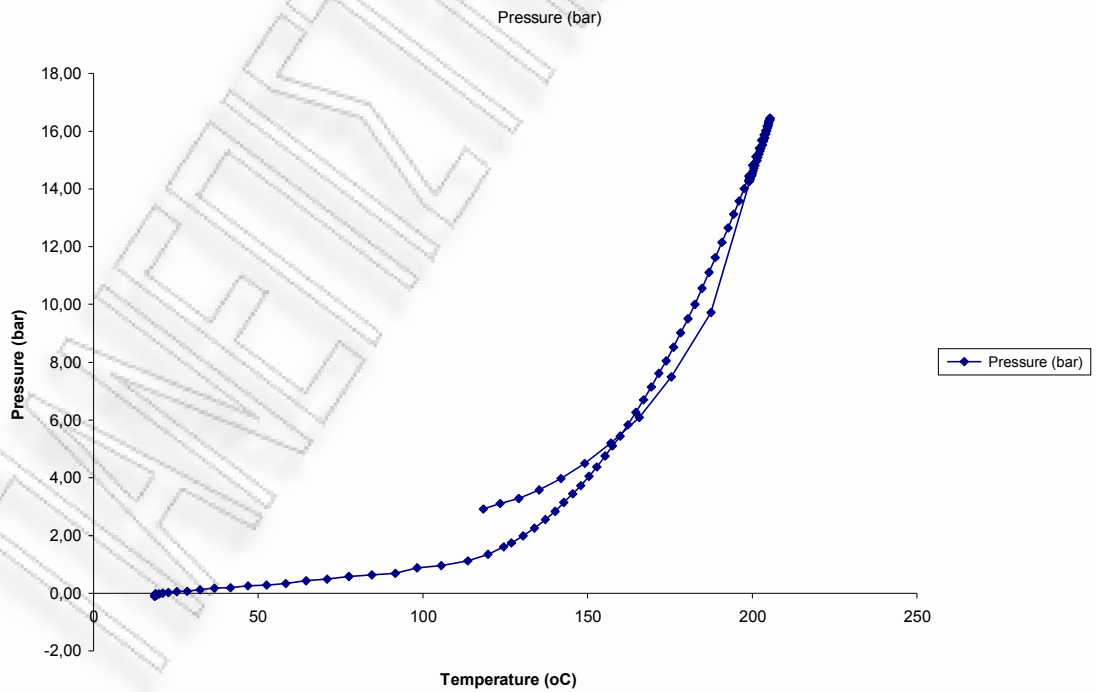
ΚΑΨΑ : gr	39,5286			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,6243	1,0957		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,6066	1,078	0,0177	1,6%



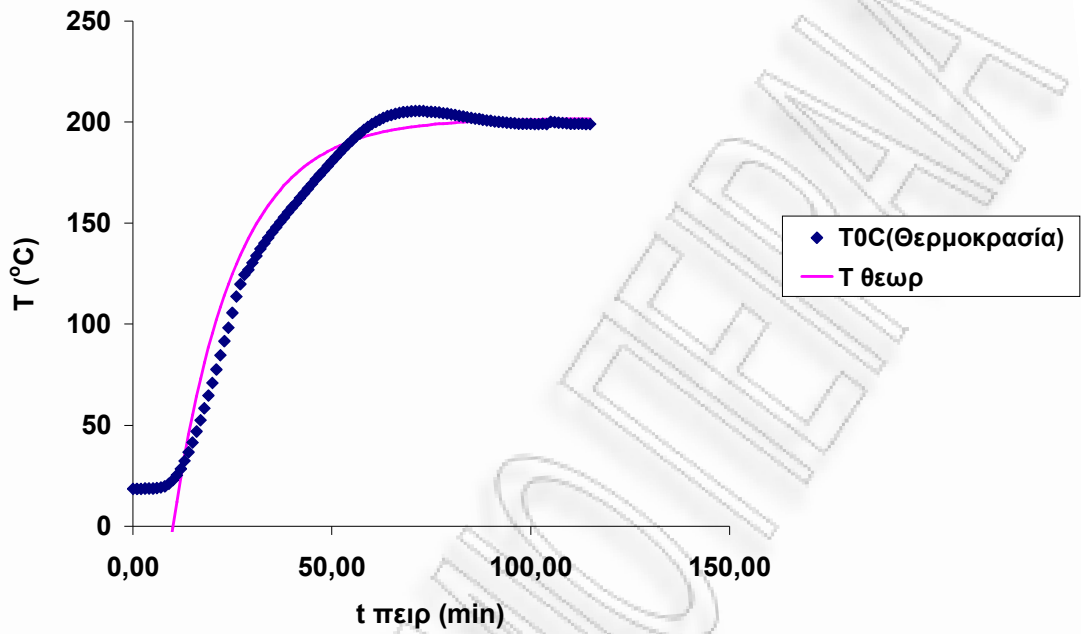
Σχήμα 6.56: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.57: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

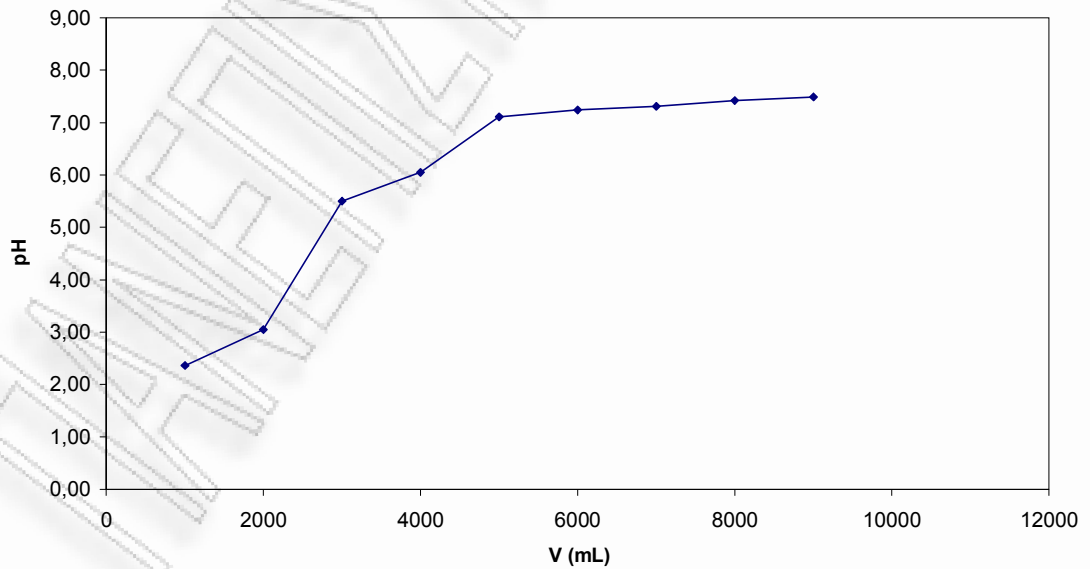


Σχήμα 6.58: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.59: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

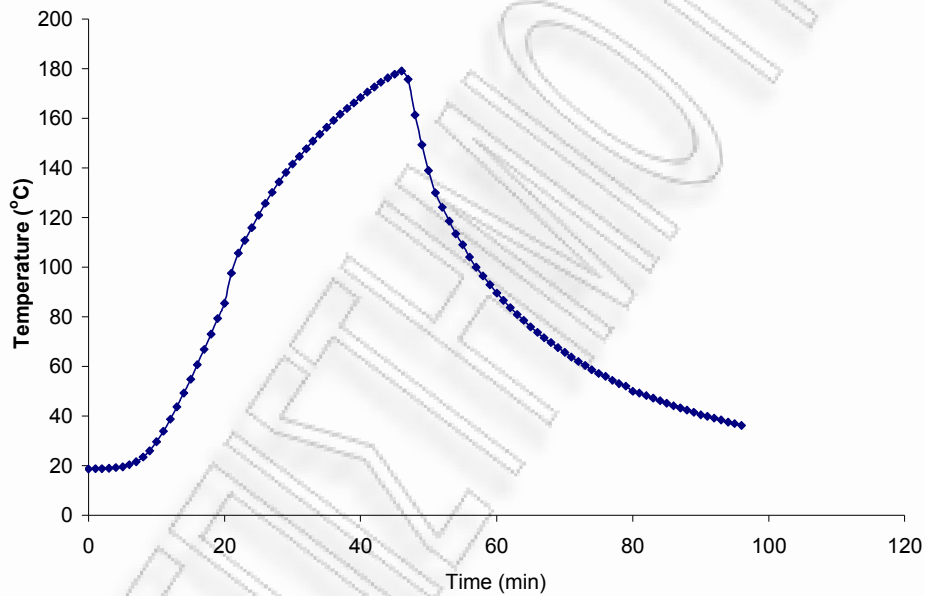
Σχήμα 4



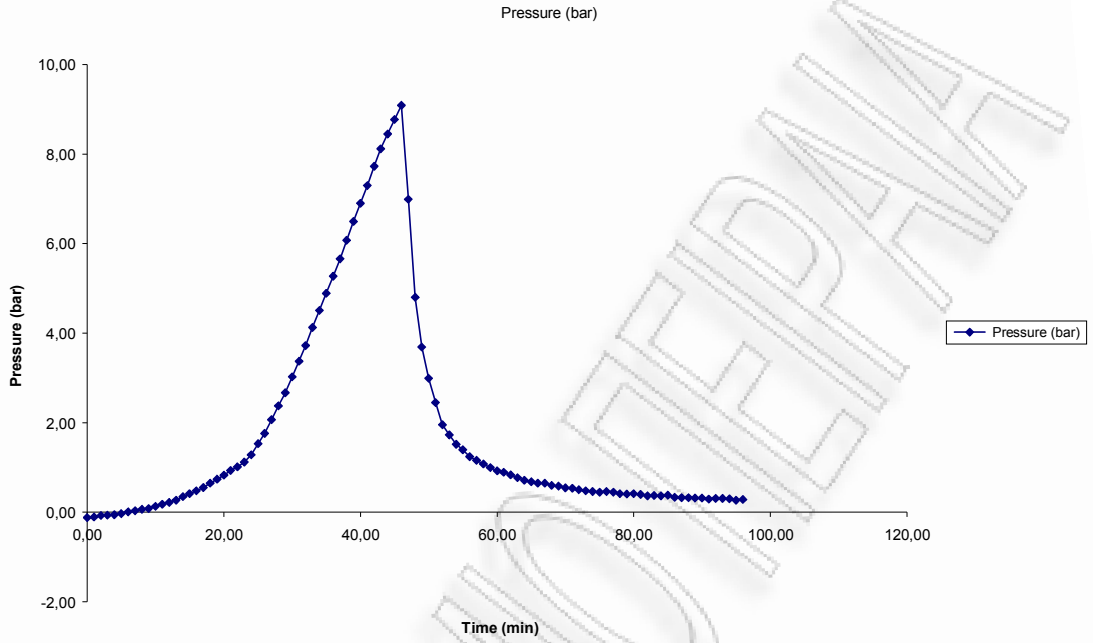
Σχήμα 6.60: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη υδρόλυση αχύρου (H_2SO_4 0.045N) στους $180^{\circ}C$ με ισοθερμοκρασιακή παραμονή $t=0min$

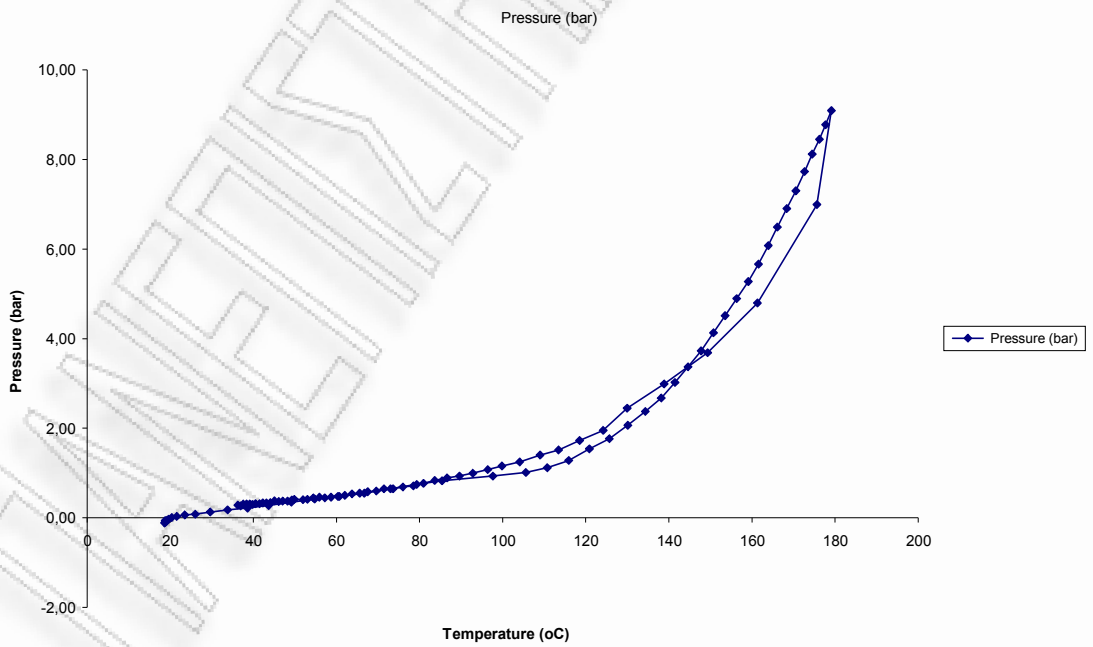
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (ml) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	γ%		
100,0	53,3	57,25		
91,15181338	52,181317	57,2%		
ΚΑΨΑ : gr	39,5219			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,5409	1,019		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,5197	0,9978	0,0212	2,1%



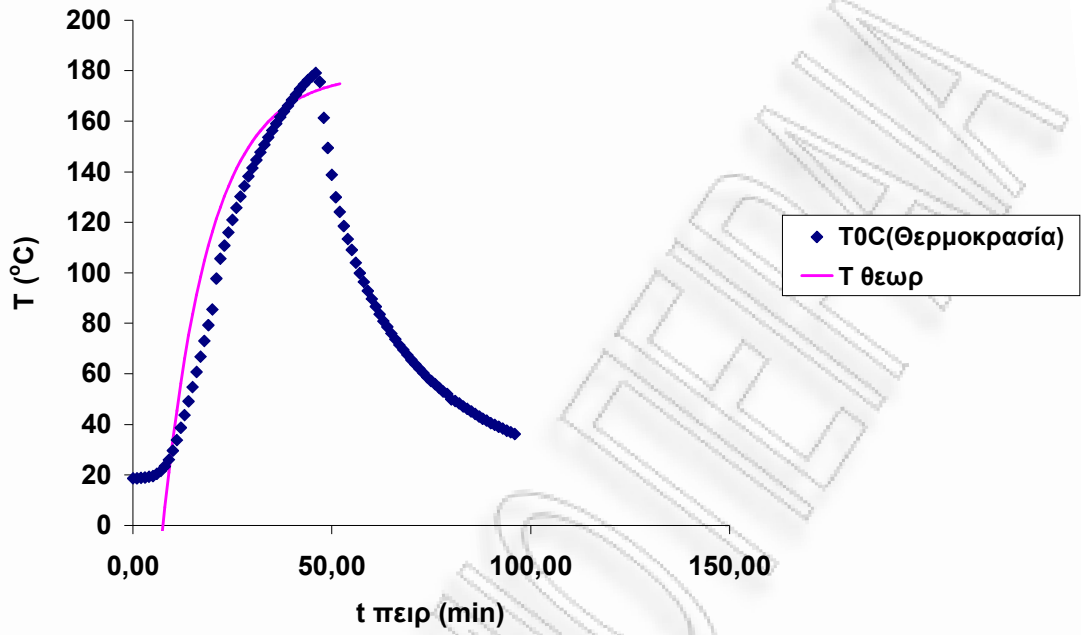
Σχήμα 6.61: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.62: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

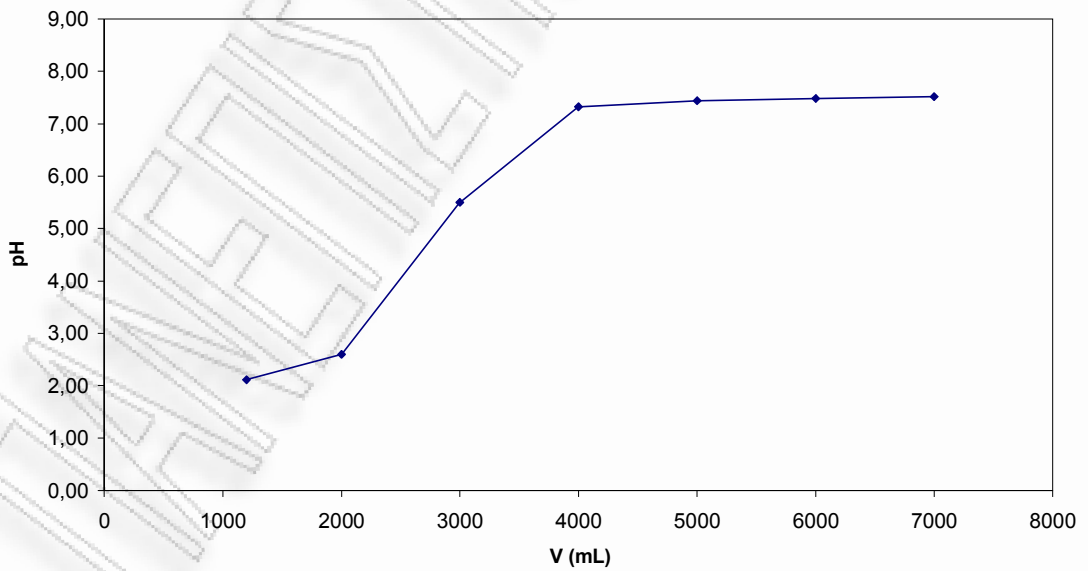


Σχήμα 6.63: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.64: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

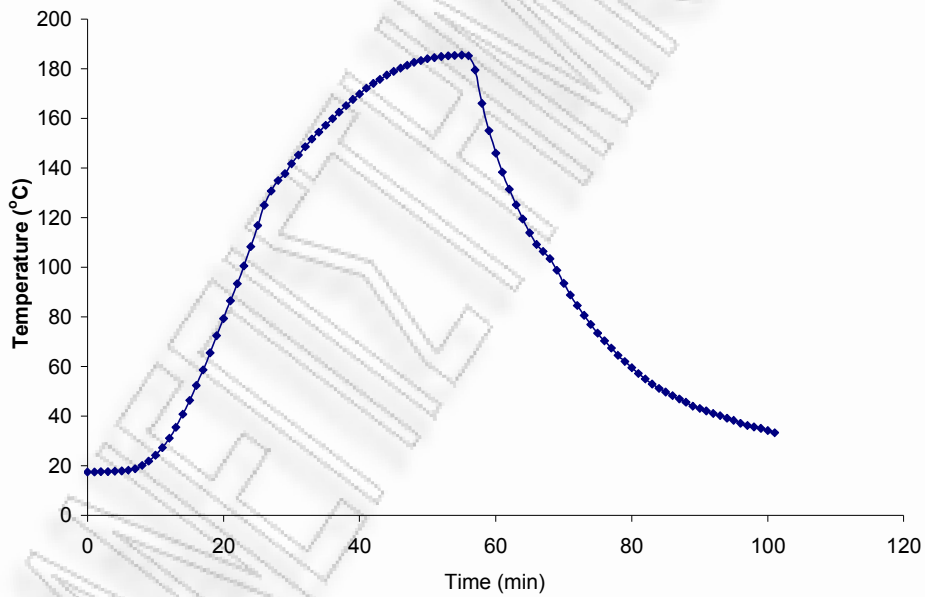
Σχήμα 4



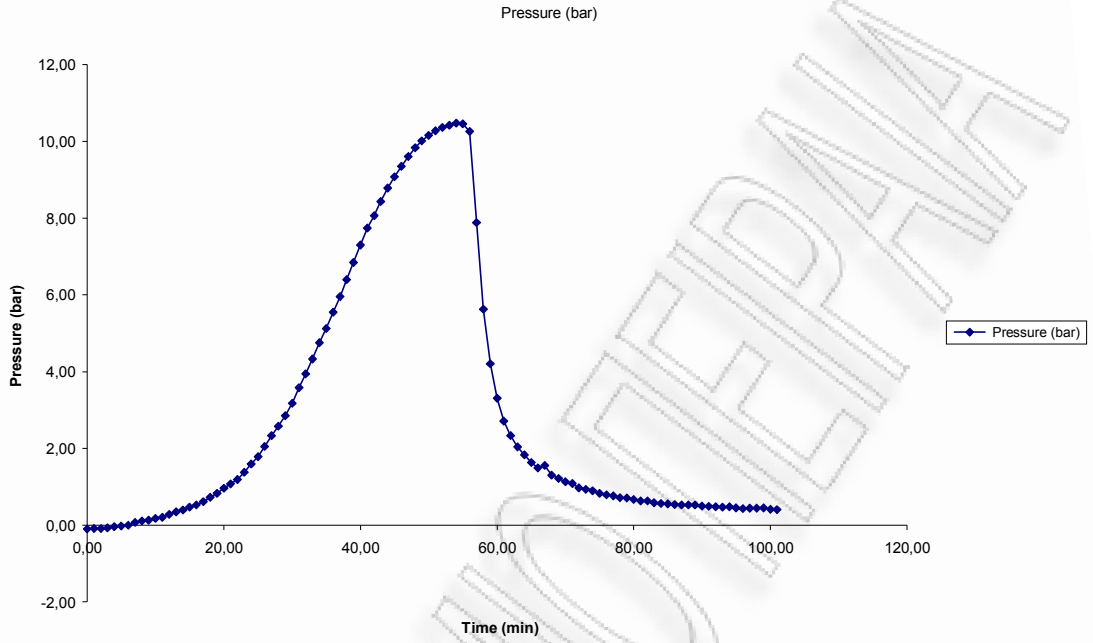
Σχήμα 6.65: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη υδρόλυση αχύρου (H₂SO₄0.045N) στους 180⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 10min

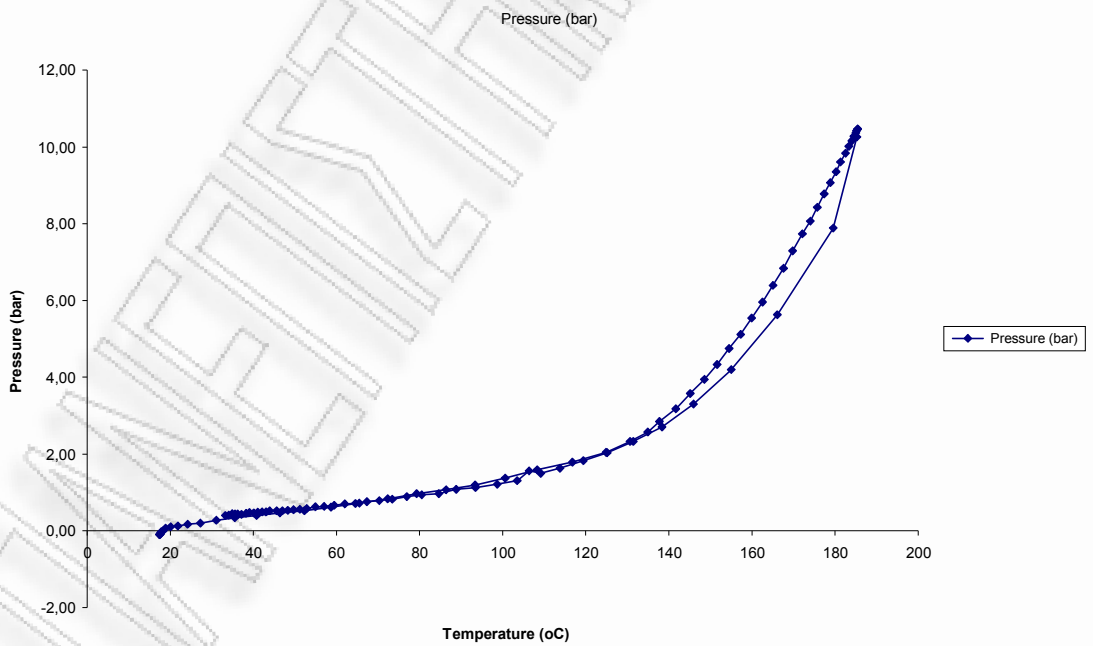
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		y%
100,0	53,1		57,14
91,15181338	52,0872221		57,1%
ΚΑΨΑ : gr	38,3141		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,3260	1,0119	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	39,3067	0,9926	0,0193 1,9%



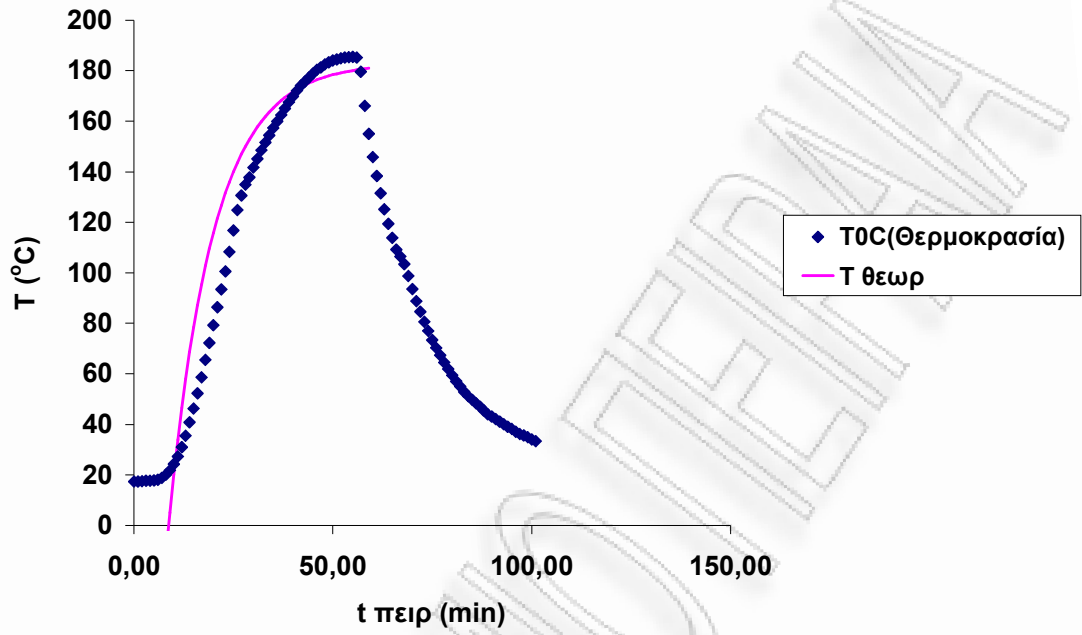
Σχήμα 6.66: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.67: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

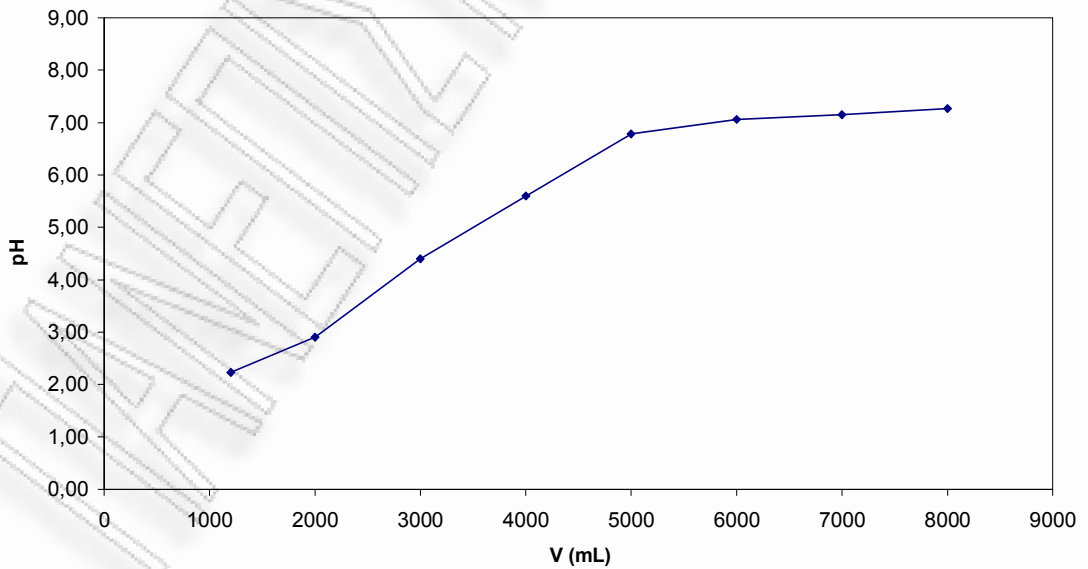


Σχήμα 6.68: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.69: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

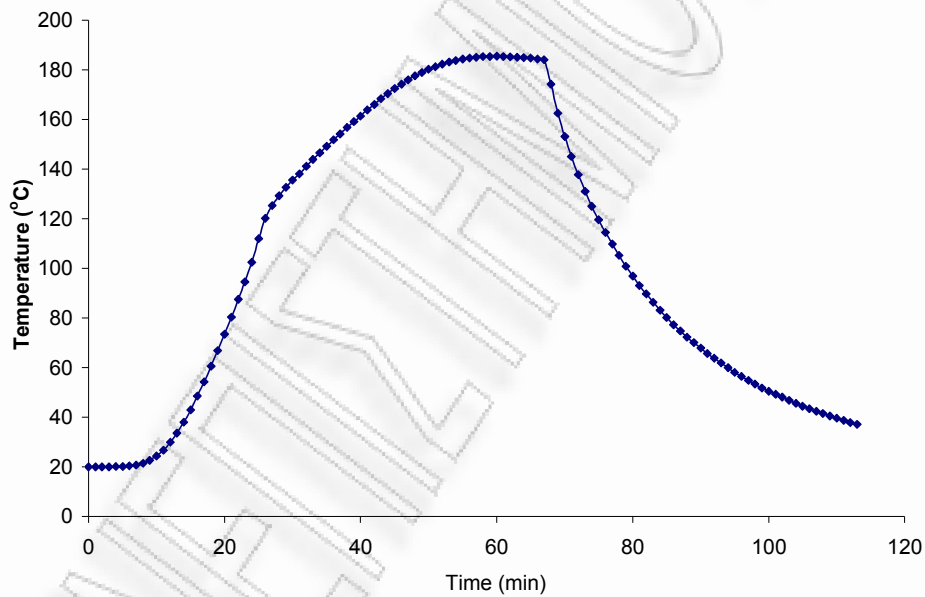
Σχήμα 4



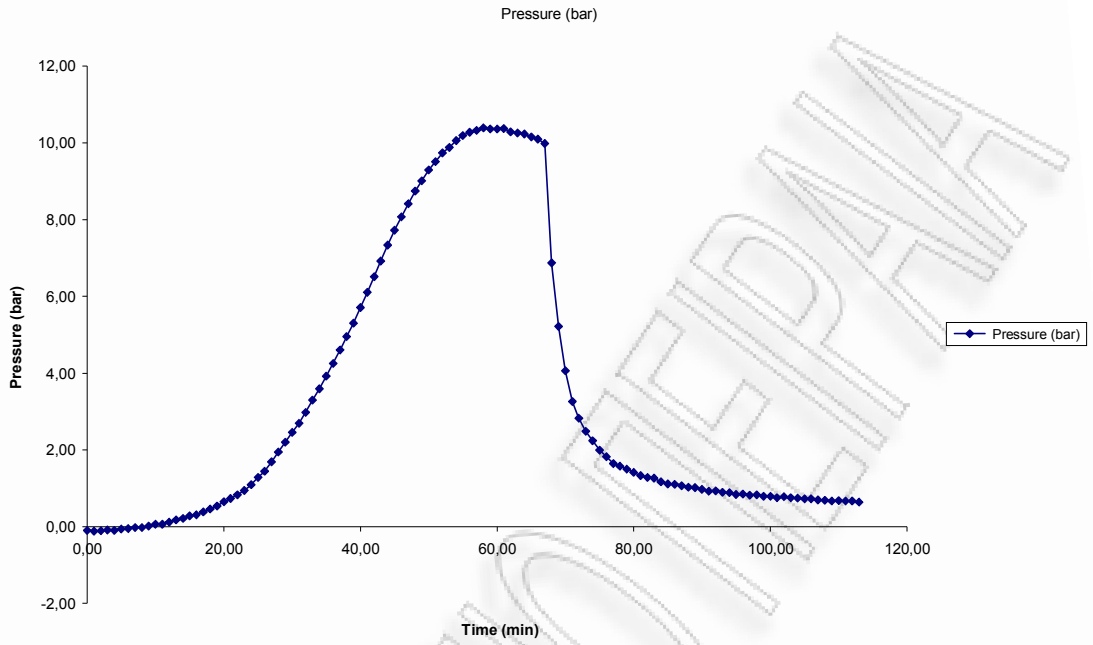
Σχήμα 6.70: Διάγραμμα όγκου-PH

**Όξινη υδρόλυση αγύρου ($H_2SO_4 0.045N$) στους 180^0C με
ισοθερμοκρασιακή παραμονή $t= 20min$**

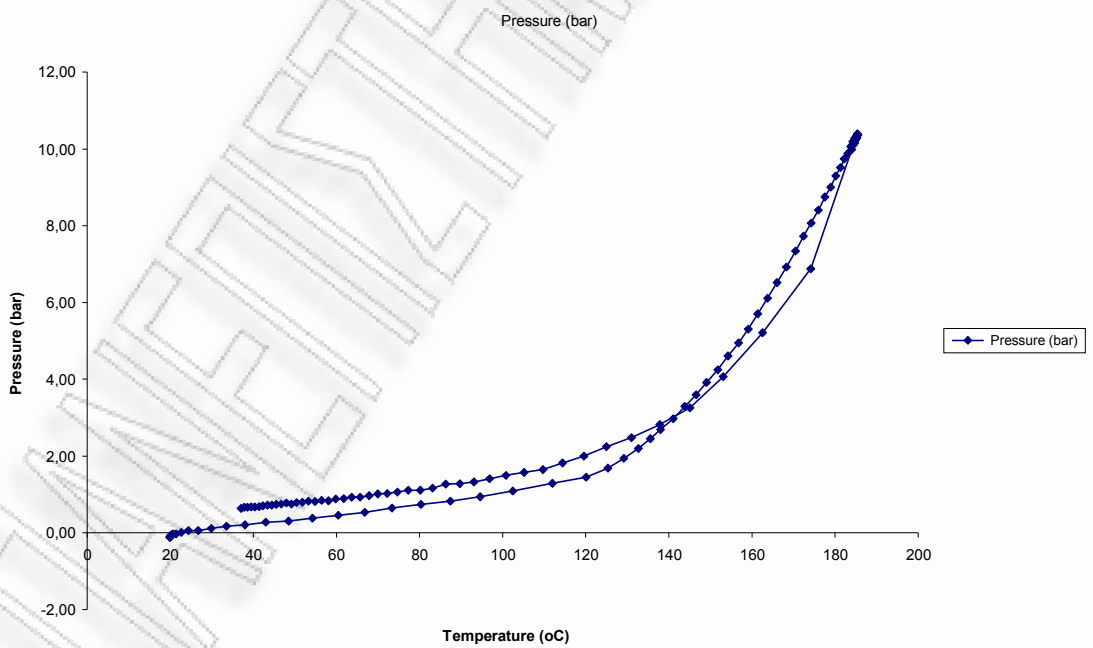
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (ml) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	γ%		
100,0	42,6	46,18		
91,15181338	42,0958652	46,2%		
ΚΑΨΑ : gr	39,4310			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,4637	1,0327		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,4510	1,02	0,0127	1,2%
	,			



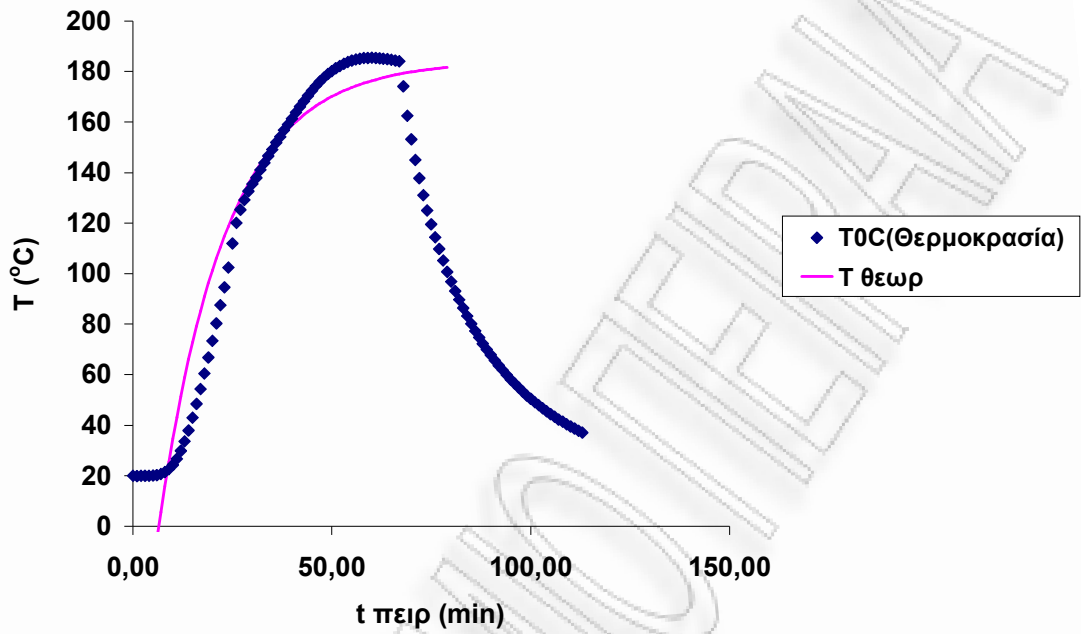
Σχήμα 6.71: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.72: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

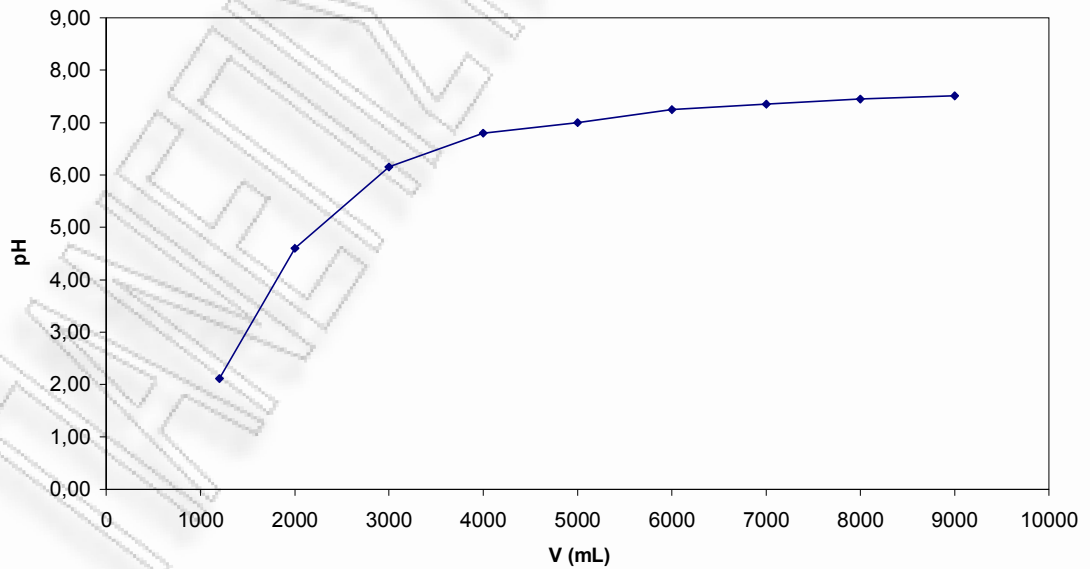


Σχήμα 6.73: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.74: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

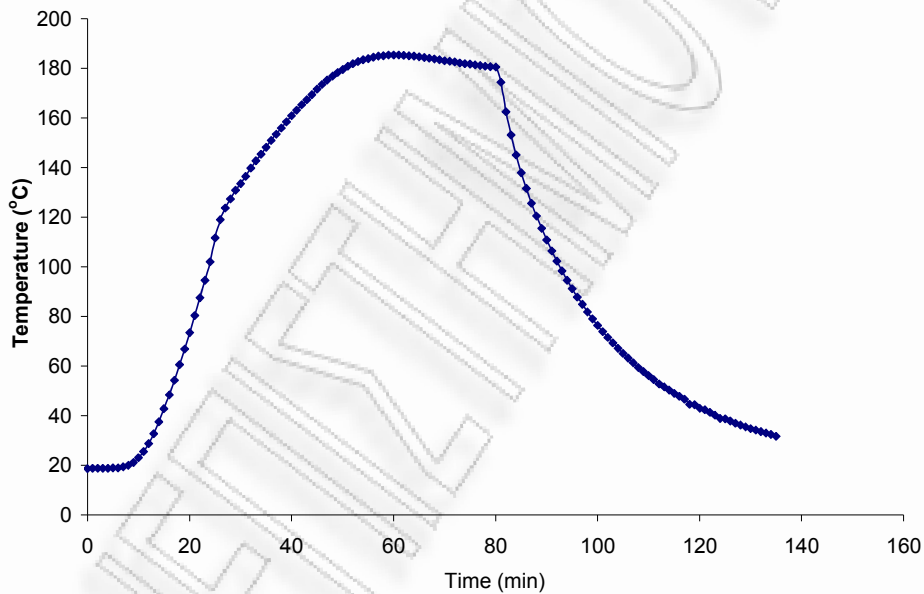
Σχήμα 4



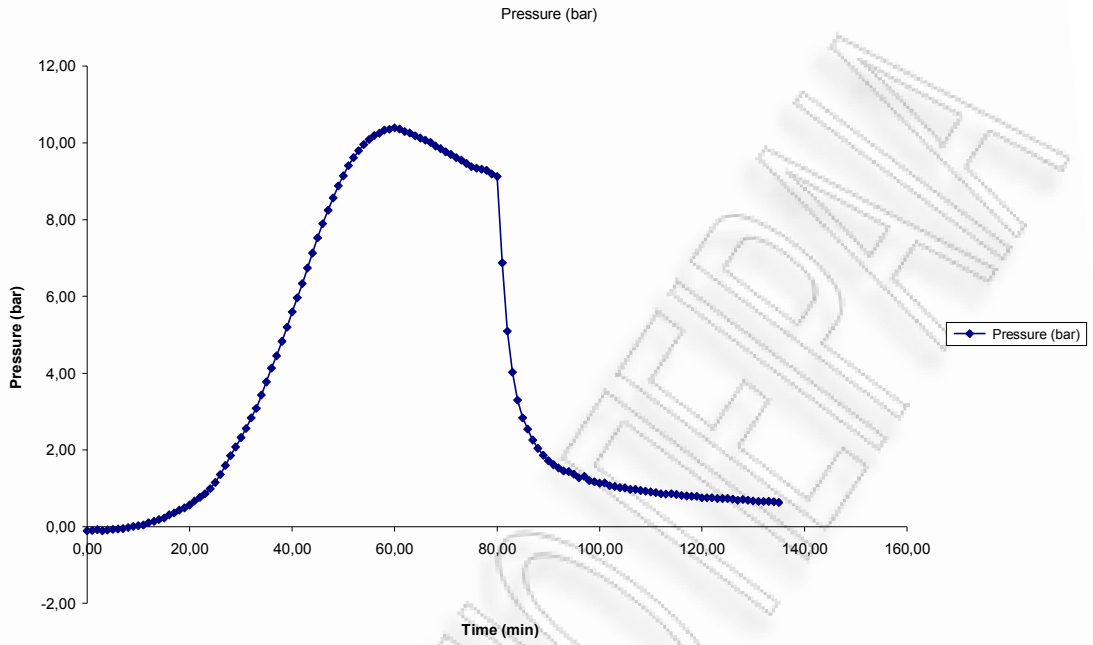
Σχήμα 6.75: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη υδρόλυση αχύρου (H_2SO_4 0.045N) στους $180^{\circ}C$ με ισοθερμοκρασιακή παραμονή $t=30min$

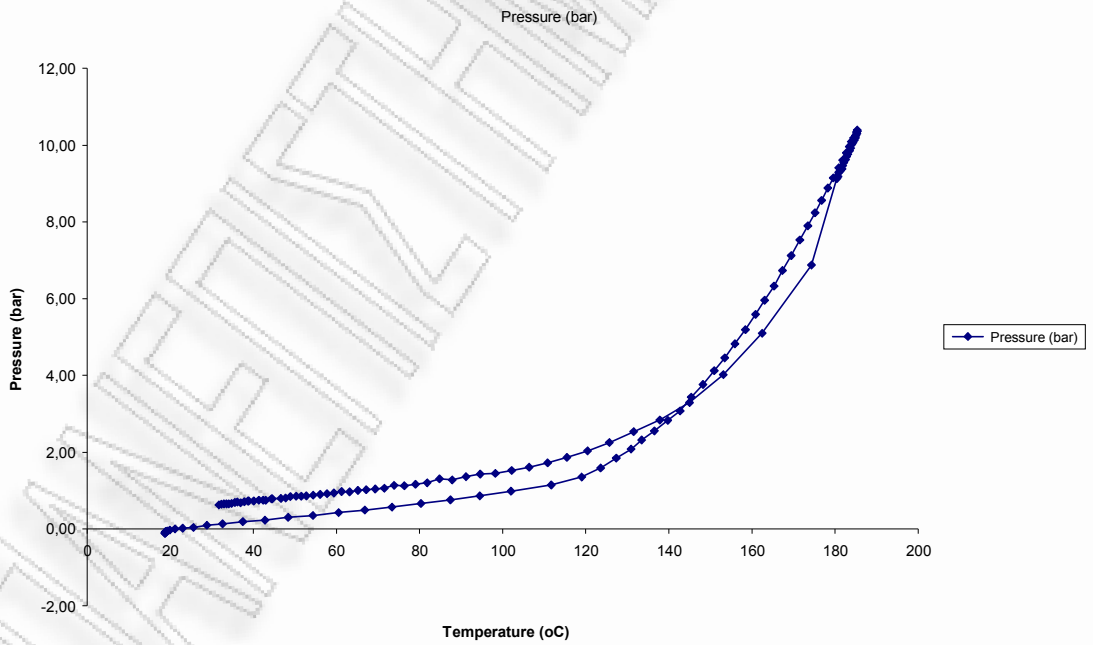
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	γ%		
100,0	41,5	44,67		
91,15181338	40,7217814	44,7%		
ΚΑΨΑ : gr	39,1393			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,1413	1,002		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,1218	0,9825	0,0195	1,9%



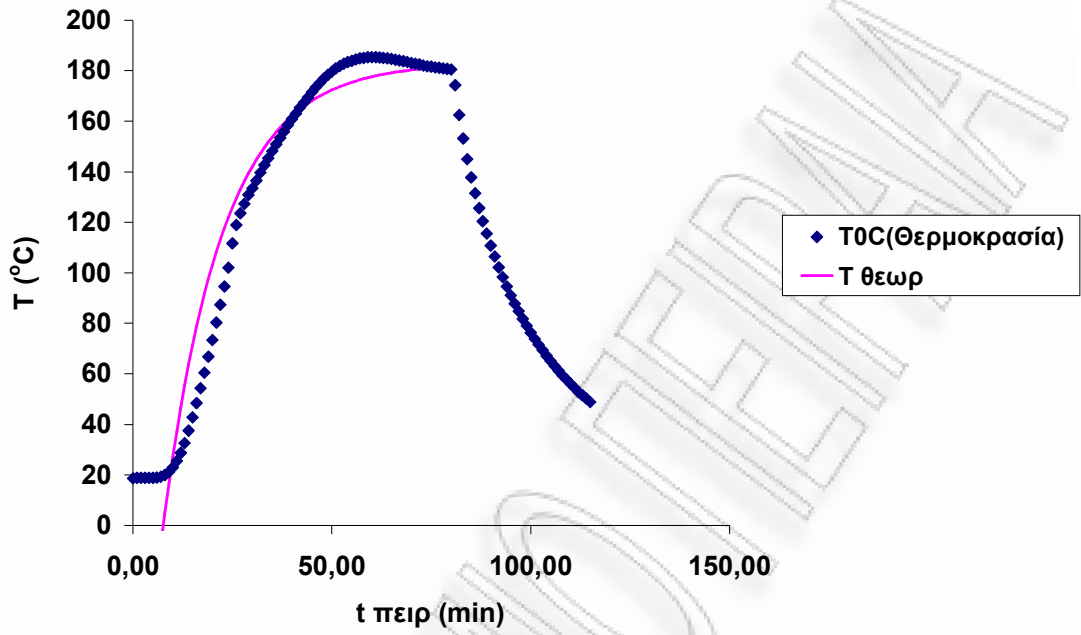
Σχήμα 6.76: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.77: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

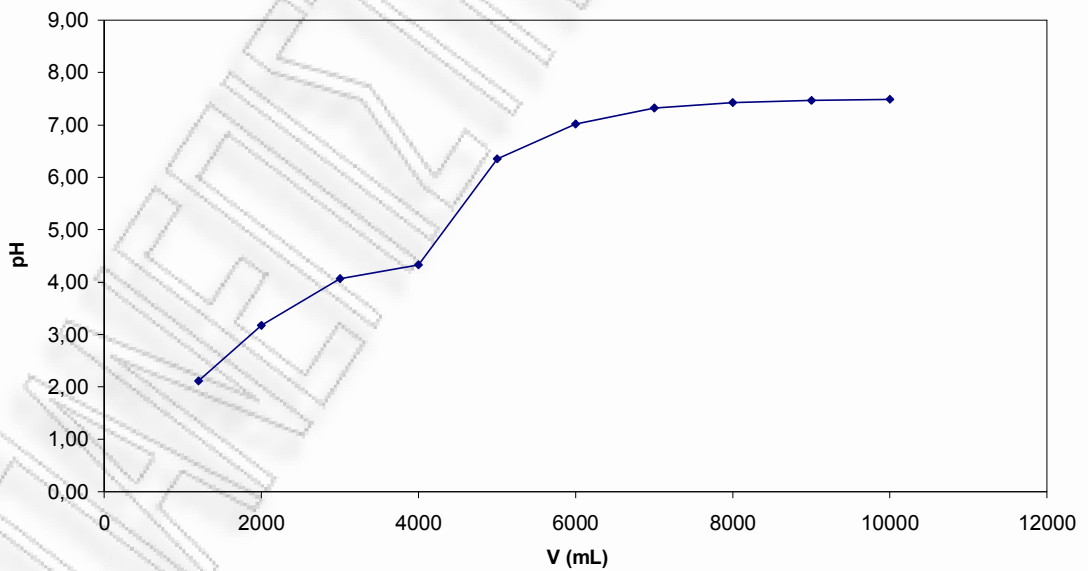


Σχήμα 6.78: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.79: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

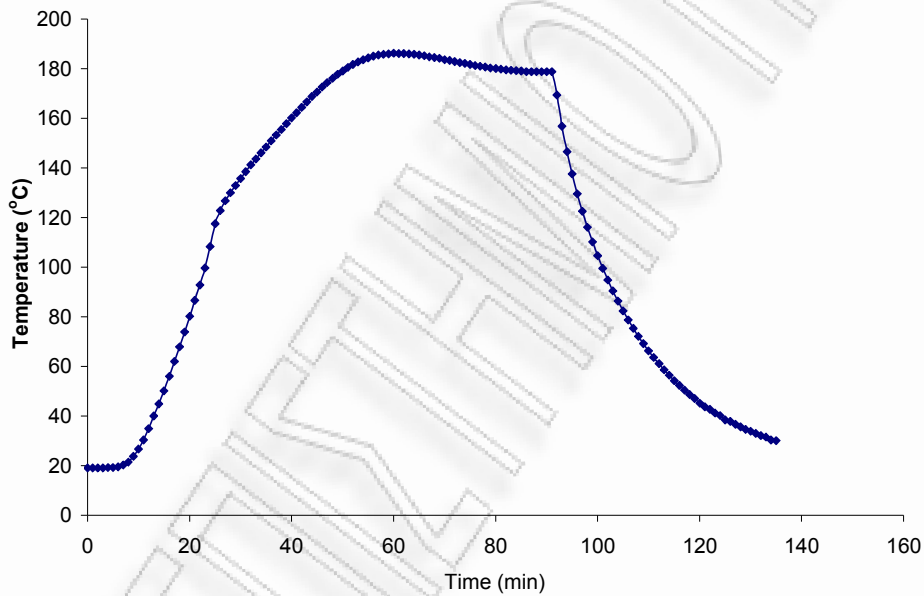
Σχήμα 4



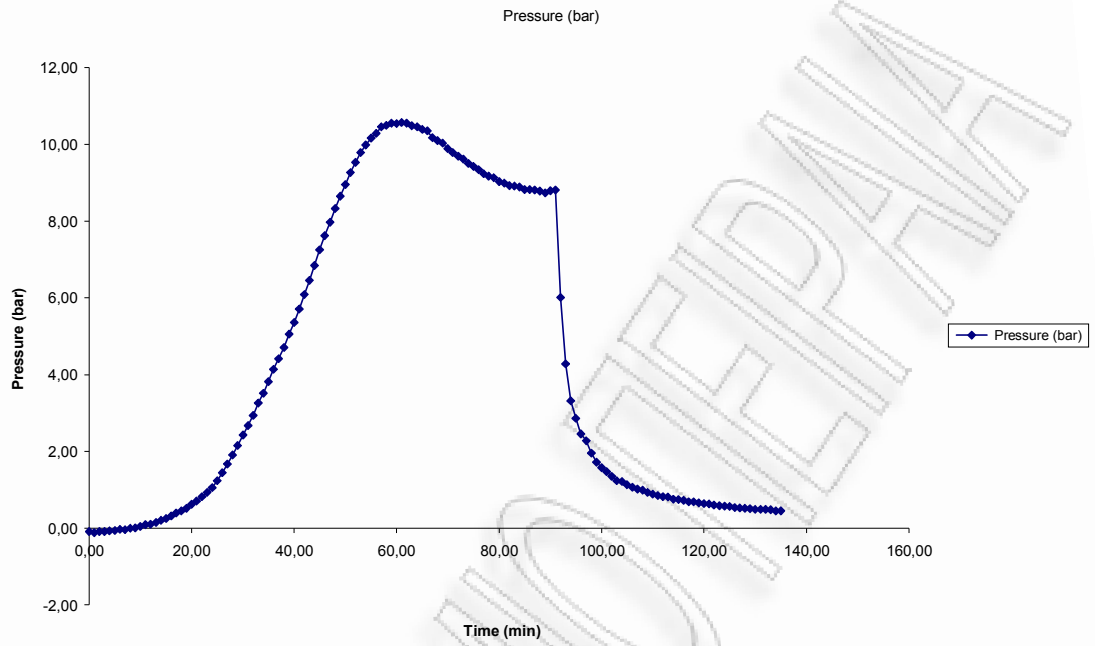
Σχήμα 6.80: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη υδρόλυση αχύρου ($H_2SO_4 0.045N$) στους $180^{\circ}C$ με ισοθερμοκρασιακή παραμονή $t=40min$

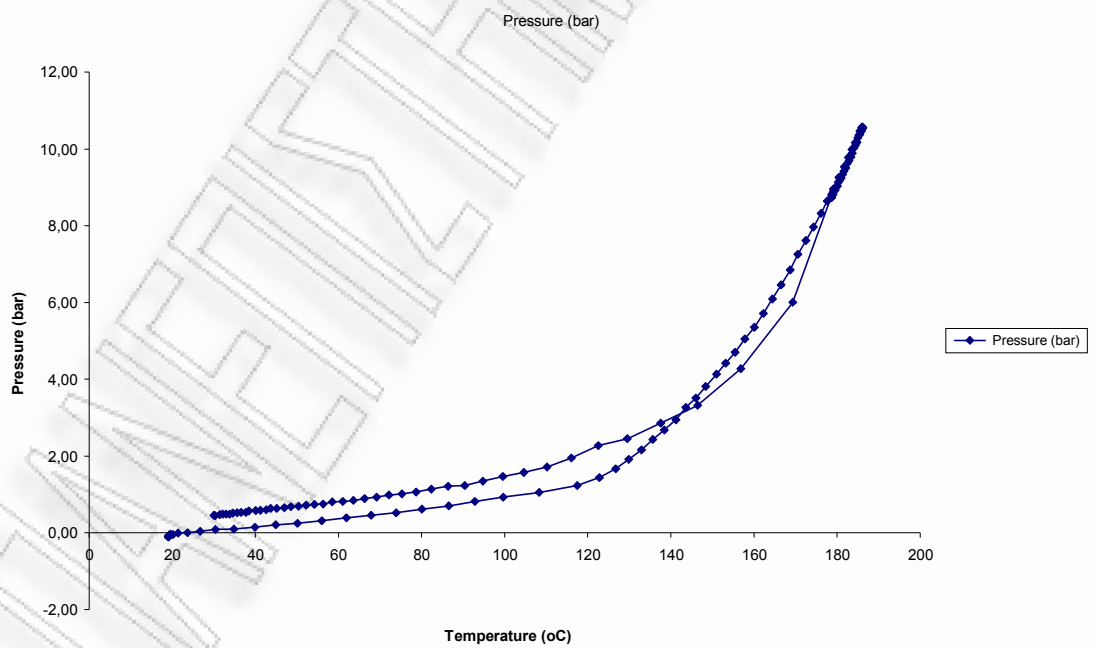
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (ml) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	γ%		
100,0	40,2	43,54		
91,15181338	39,6871086	43,5%		
ΚΑΨΑ : gr	39,3321			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,3427	1,0106		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,3308	0,9987	0,0119	1,2%



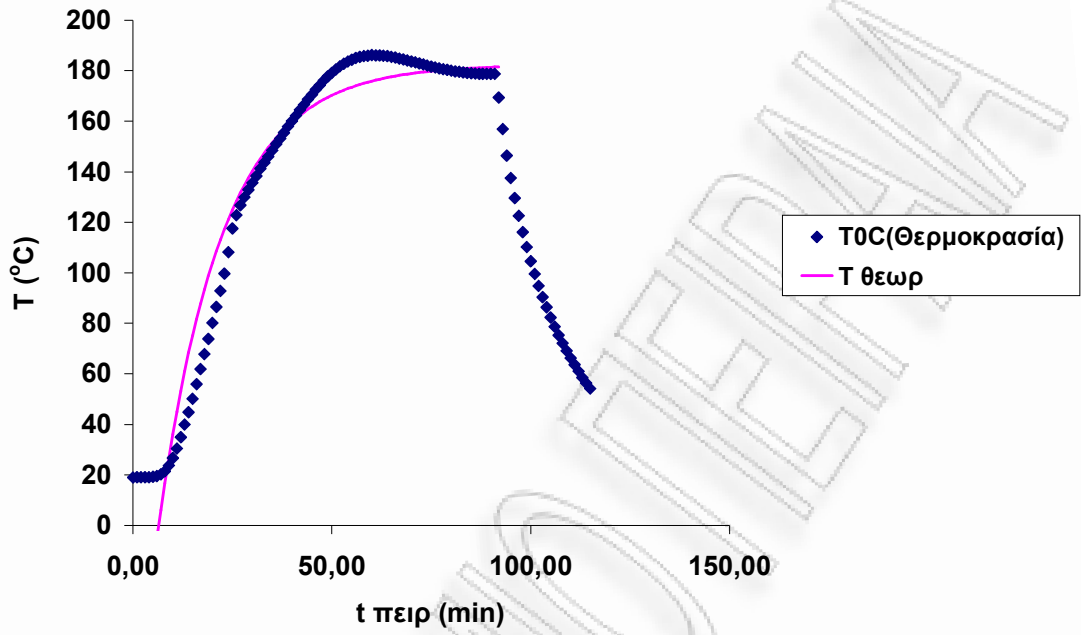
Σχήμα 6.81: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.82: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

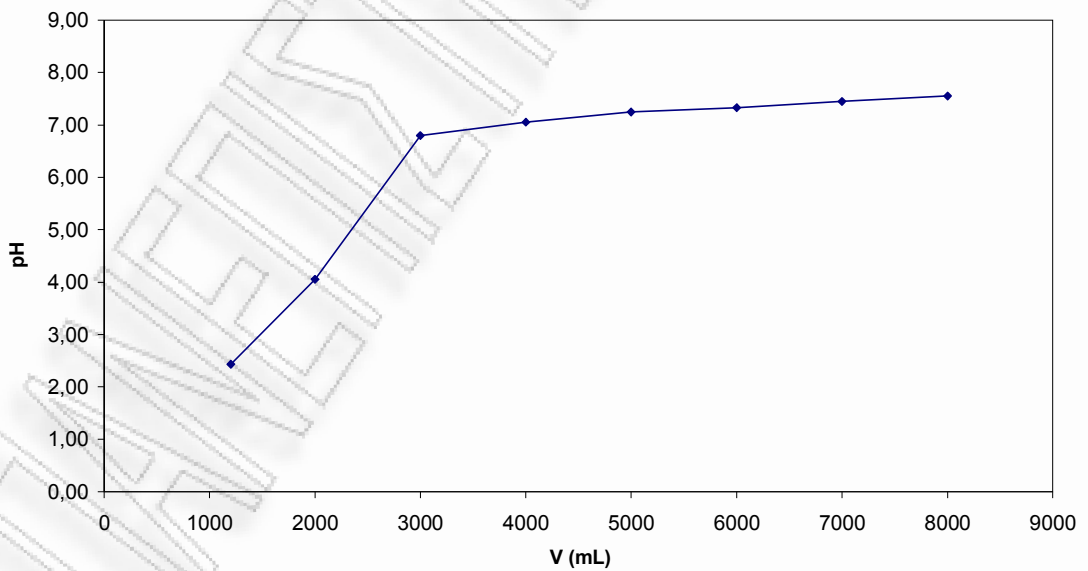


Σχήμα 6.83: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.84: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

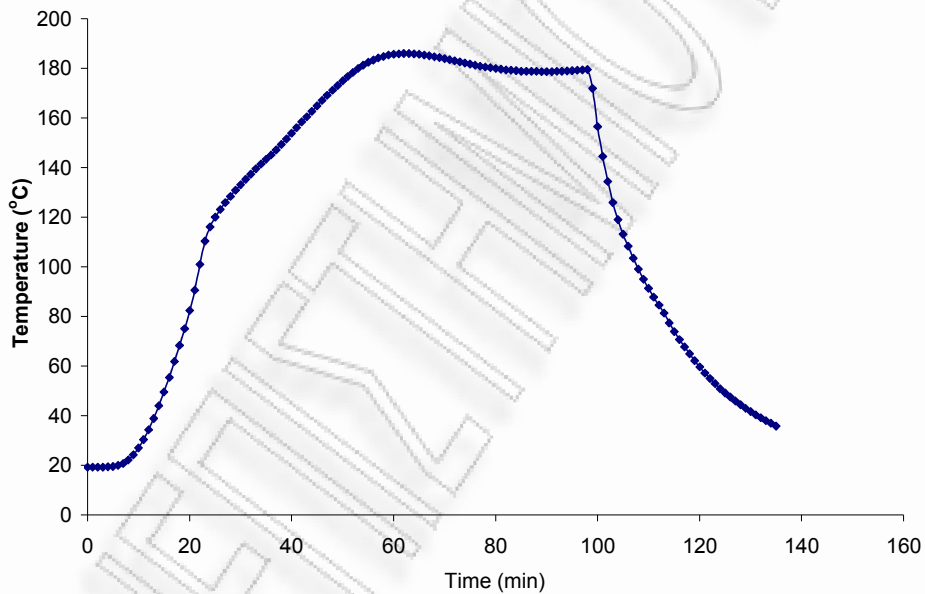
Σχήμα 4



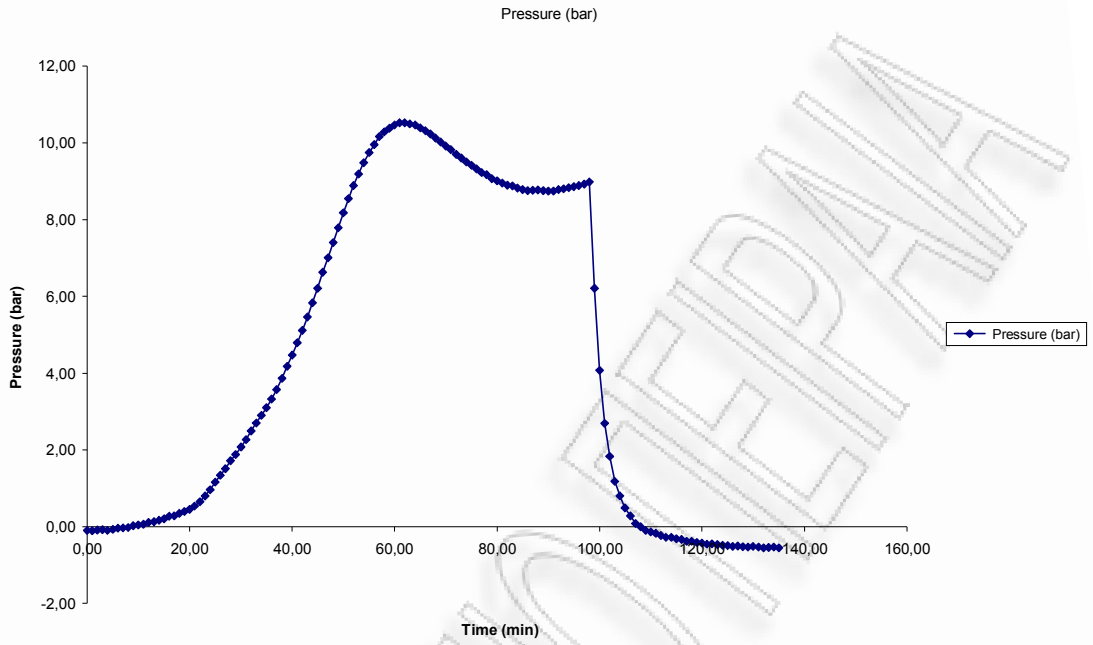
Σχήμα 6.85: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη υδρόλυση αχύρου (H₂SO₄ 0.045N) στους 180⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 50min

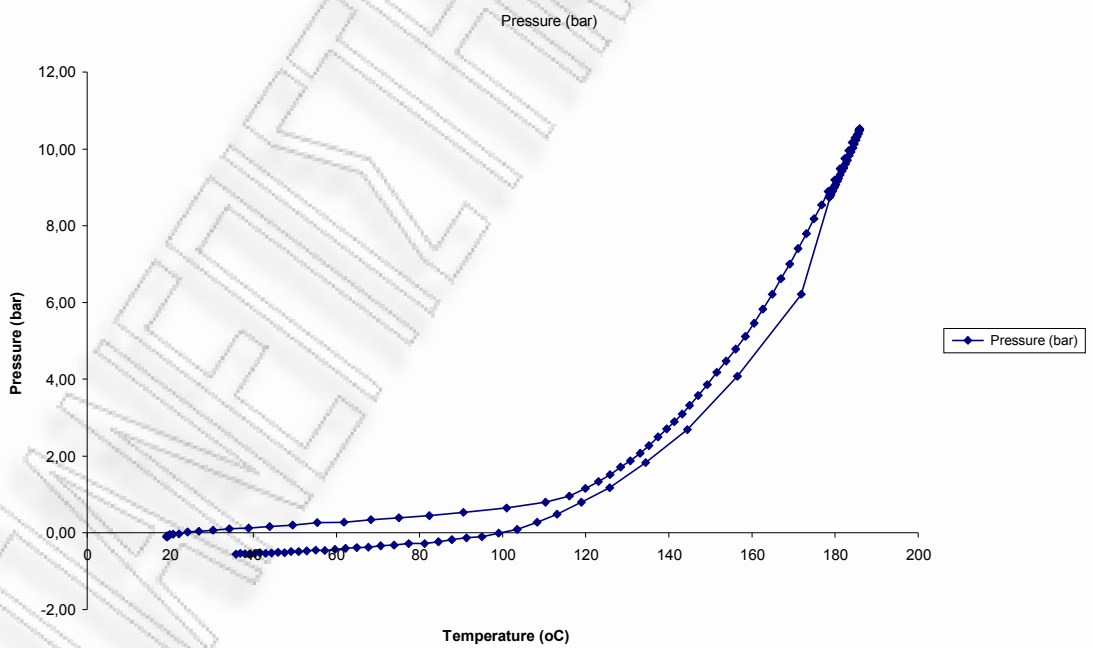
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΑΧΥΡΟ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	y%	
100,0	40,9	44,48	
91,15181338	40,5432486	44,5%	
ΚΑΨΑ : gr	39,1345		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,3418	1,2073	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	40,3301	1,1956	0,0117 1,0%



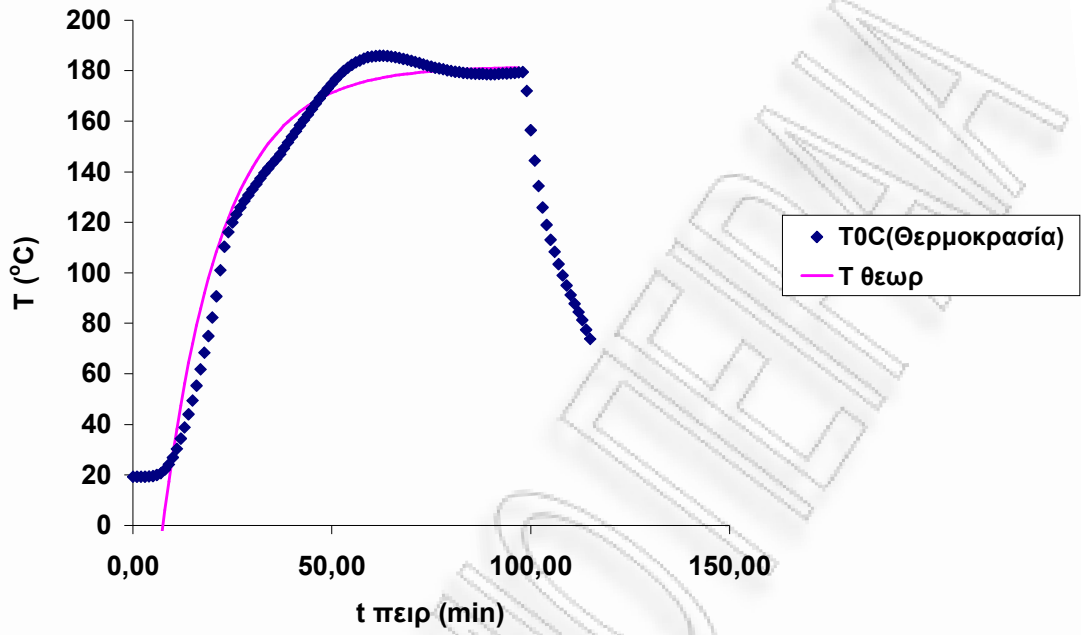
Σχήμα 6.86: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.87: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

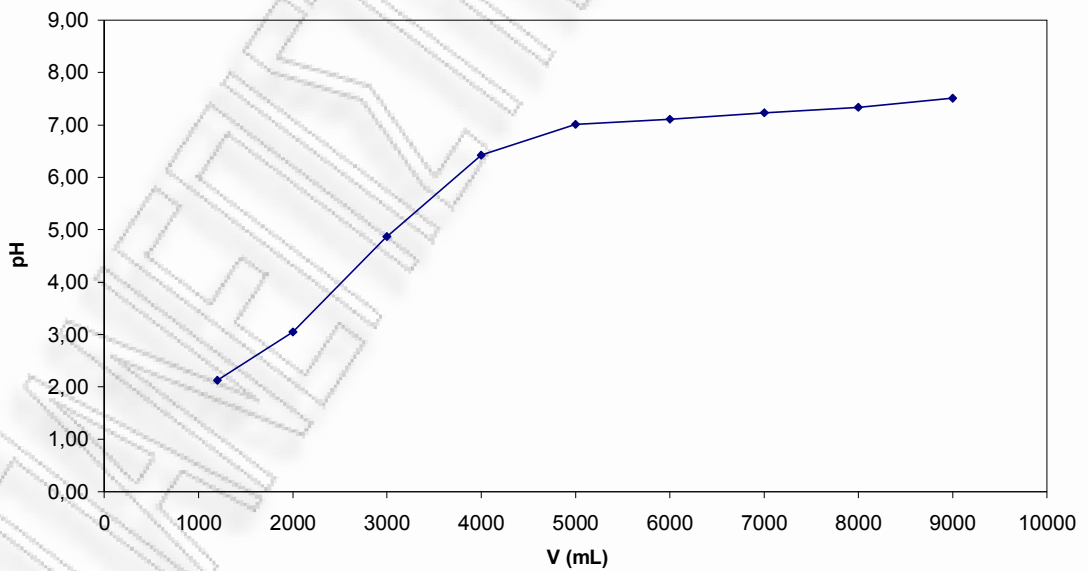


Σχήμα 6.88: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.89: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

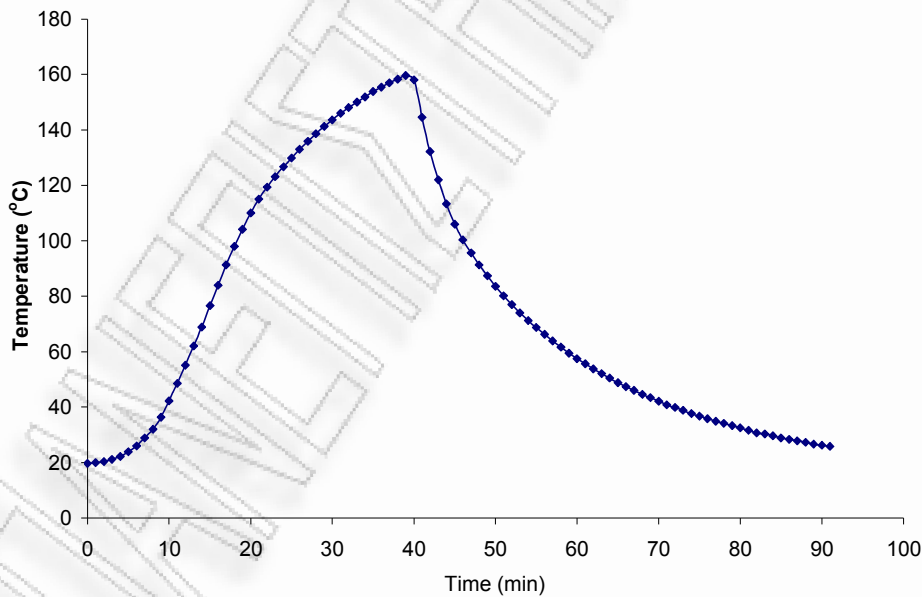
Σχήμα 4



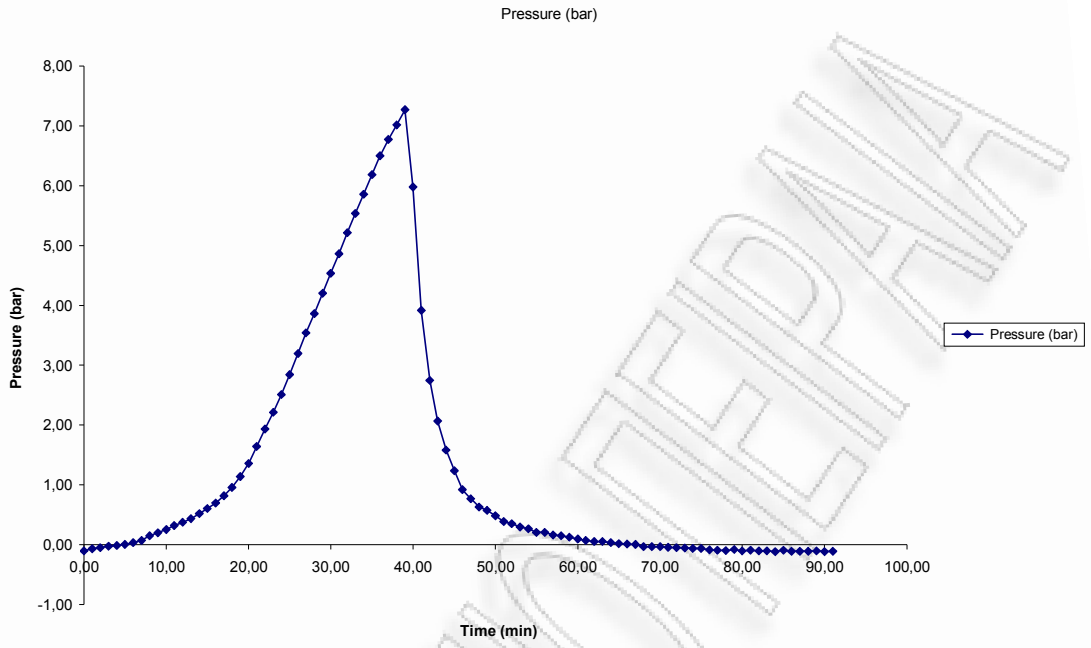
Σχήμα 6.90: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη υδρόλυση οξιάς (0,05N H₂SO₄) στους 160⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 0min

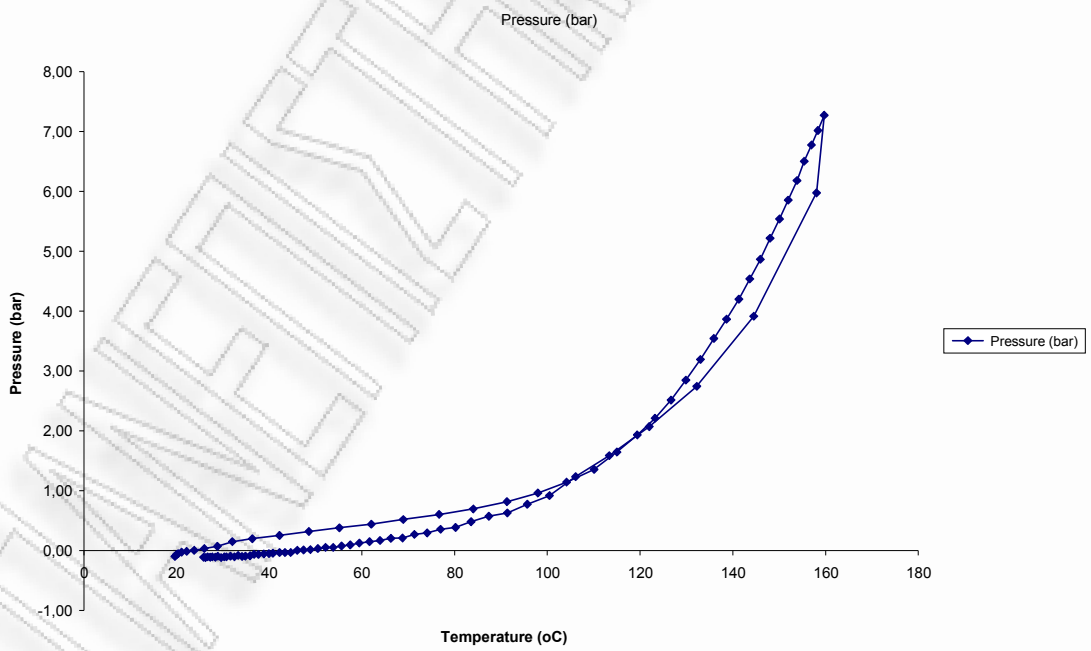
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		y%
200,0		137,2		69,15
184,1252602		127,331807		69,2%
ΚΑΨΑ : gr	53,9439			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	54,8373	0,8934		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	54,7728	0,8289	0,0645	7,2%
ΚΑΨΑ : gr	53,0629			
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	54,1678	1,1049		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1)
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	54,0801	1,0172	0,0877	7,9%



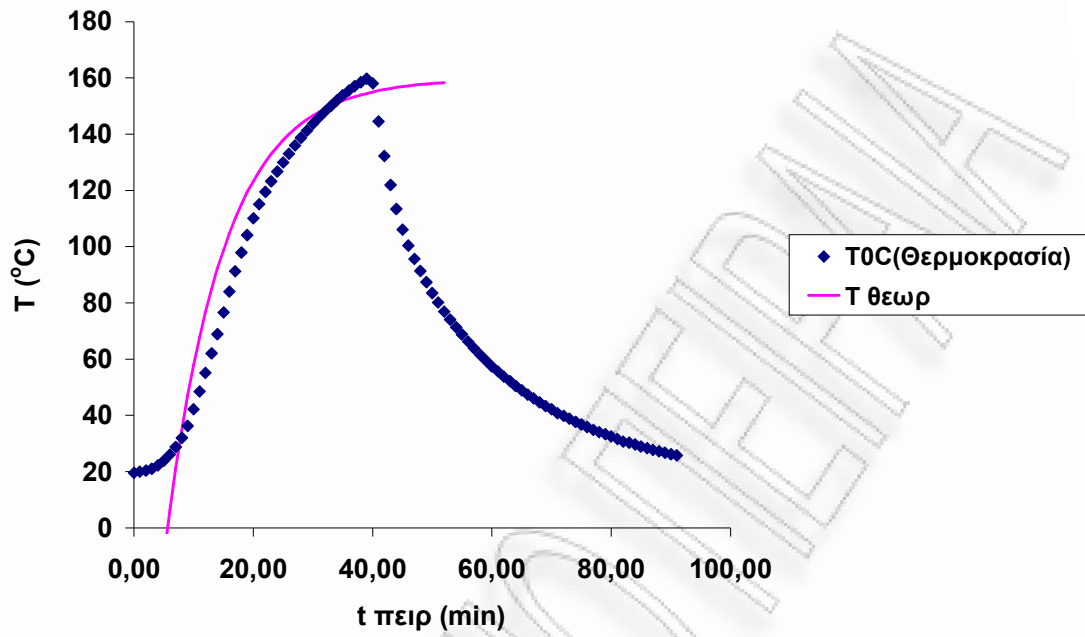
Σχήμα 6.121: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.122: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

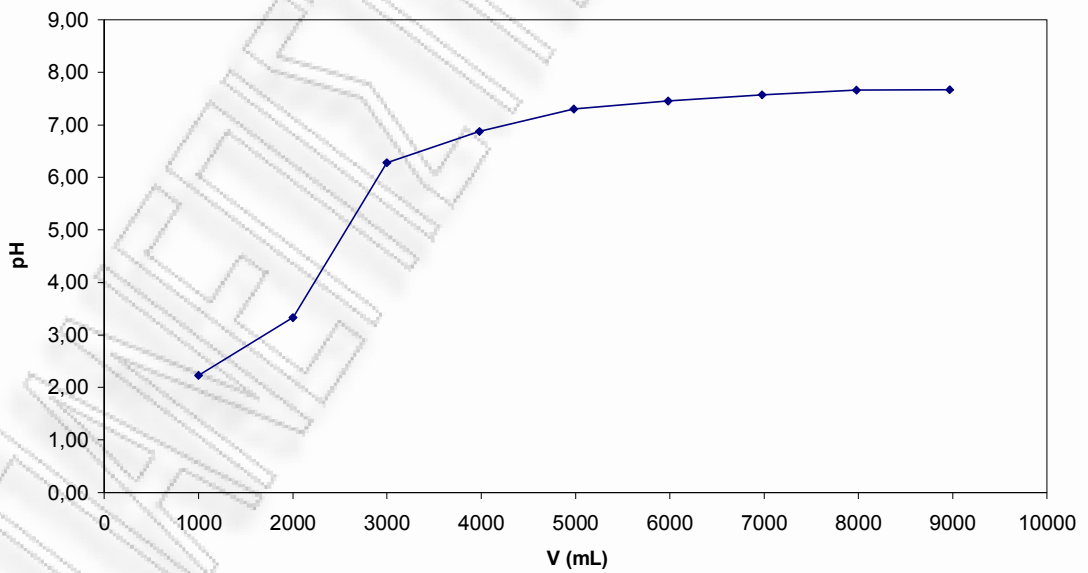


Σχήμα 6.123: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.124: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

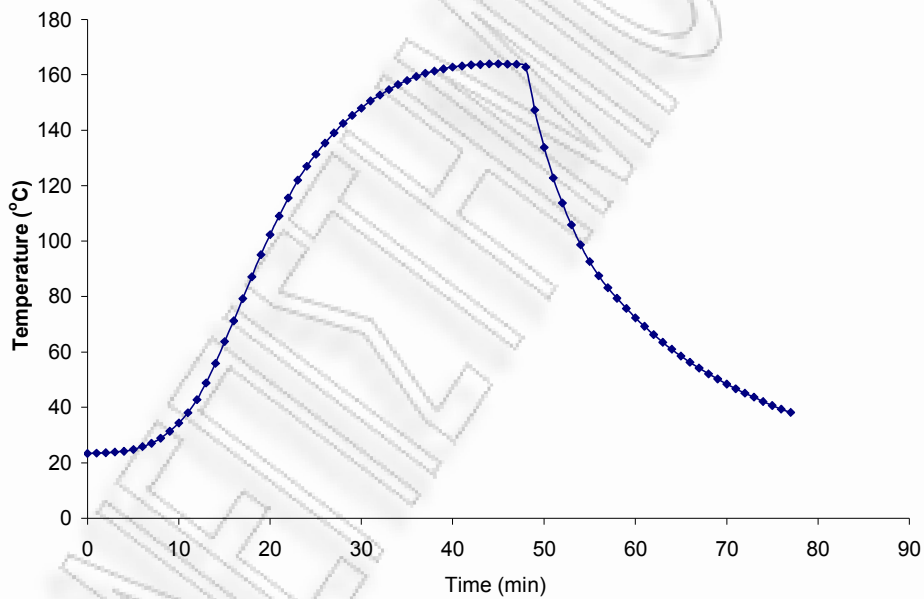
Σχήμα 4



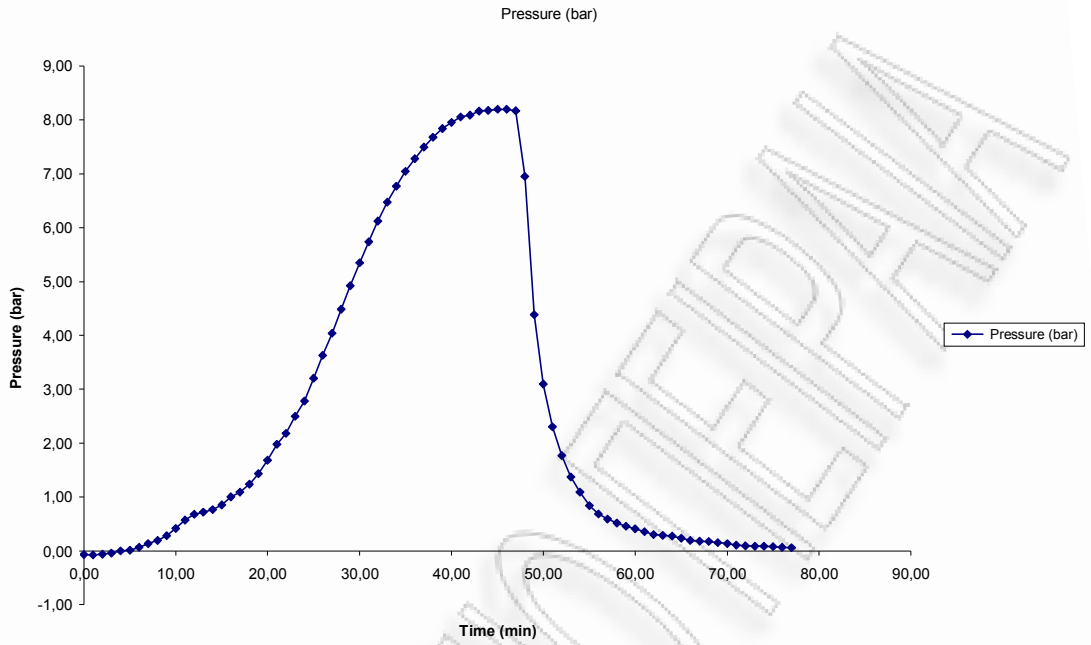
Σχήμα 6.125: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη υδρόλυση οξιάς (0,05N H₂SO₄) στους 160⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 10min

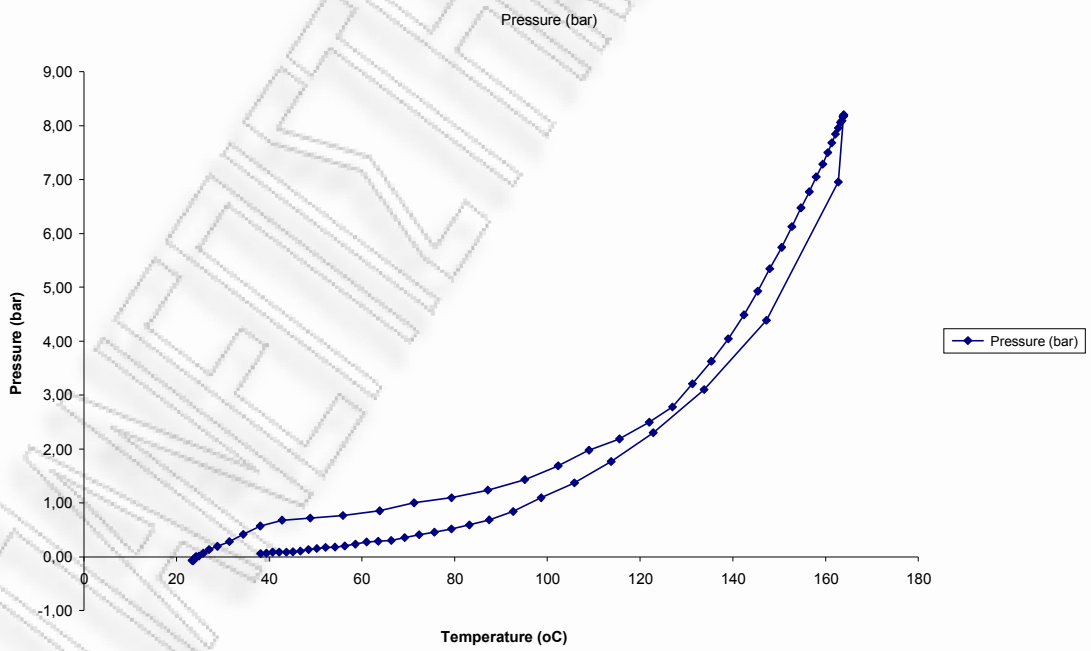
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	γ%
200,0		114,0	57,97
184,1252602		106,740275	58,0%
ΚΑΨΑ : gr	54,1860		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	55,1264	0,9404	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	55,0669	0,8809	0,0595 6,3%



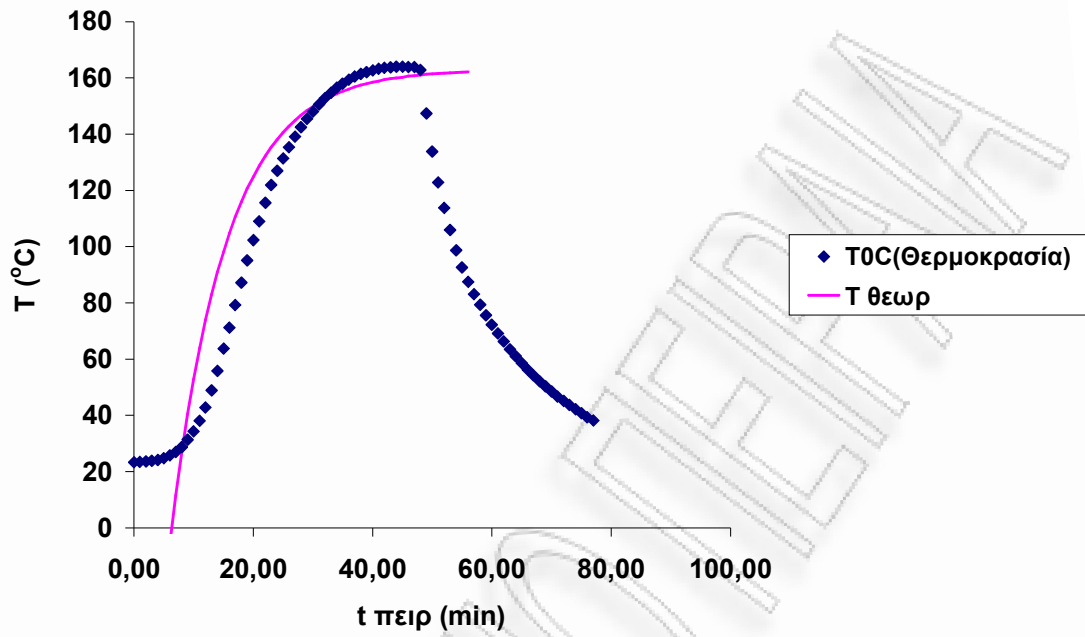
Σχήμα 6.126: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.127: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

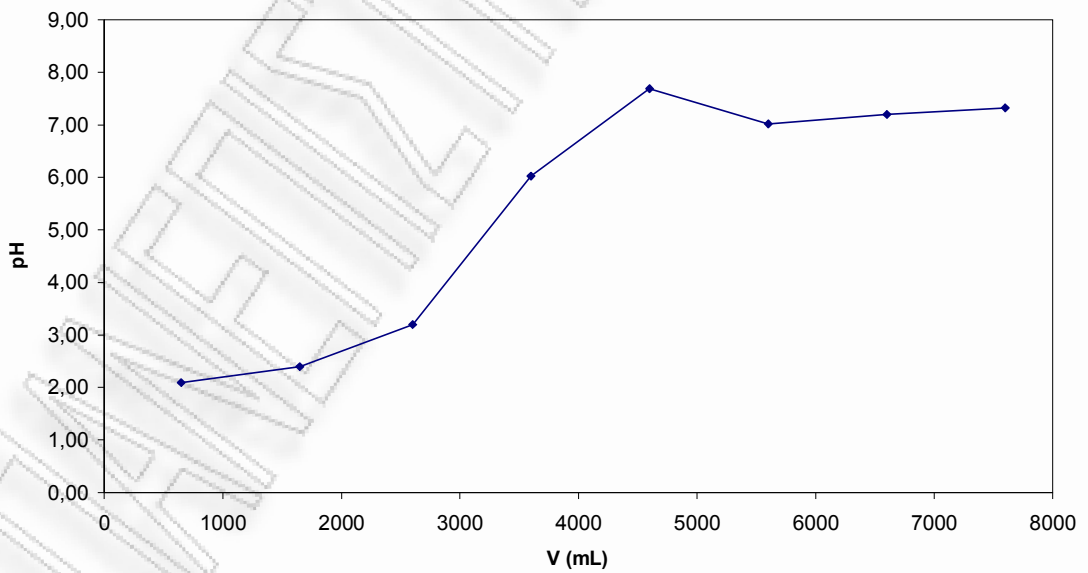


Σχήμα 6.128: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.129: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

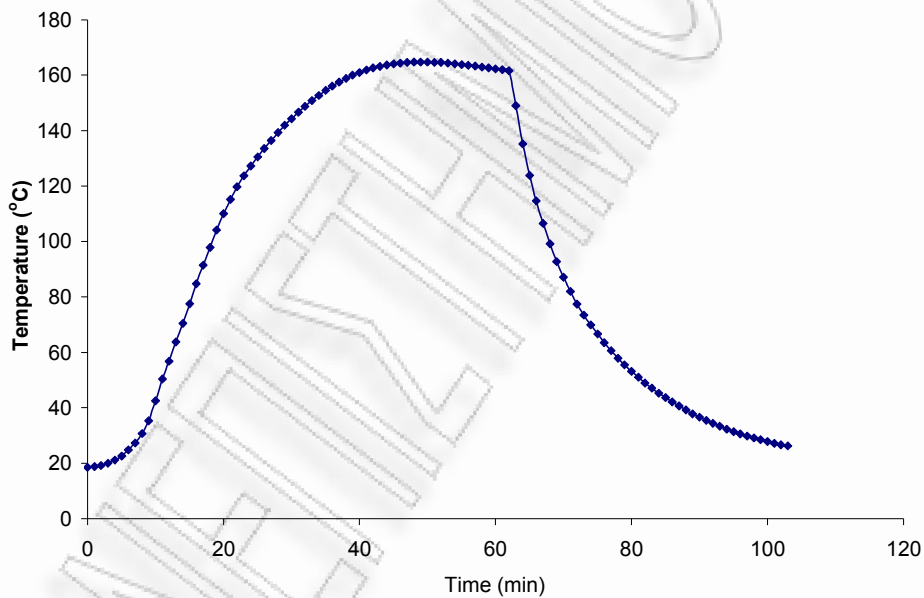
Σχήμα 4



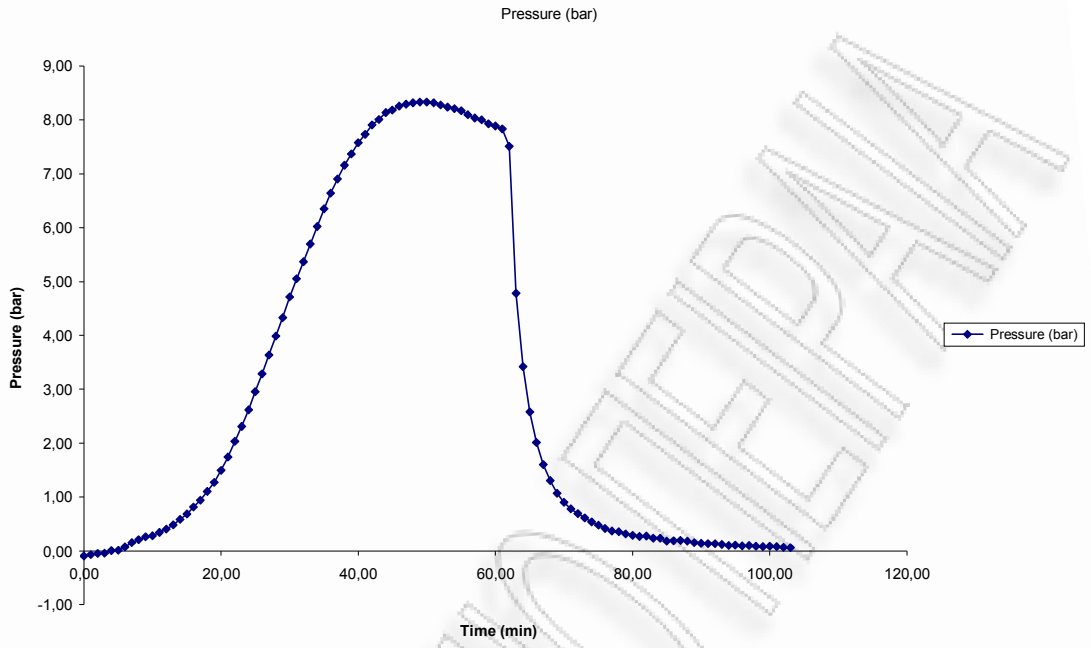
Σχήμα 6.130: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη υδρόλυση οξιάς (0,05N H₂SO₄) στους 160⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 20min

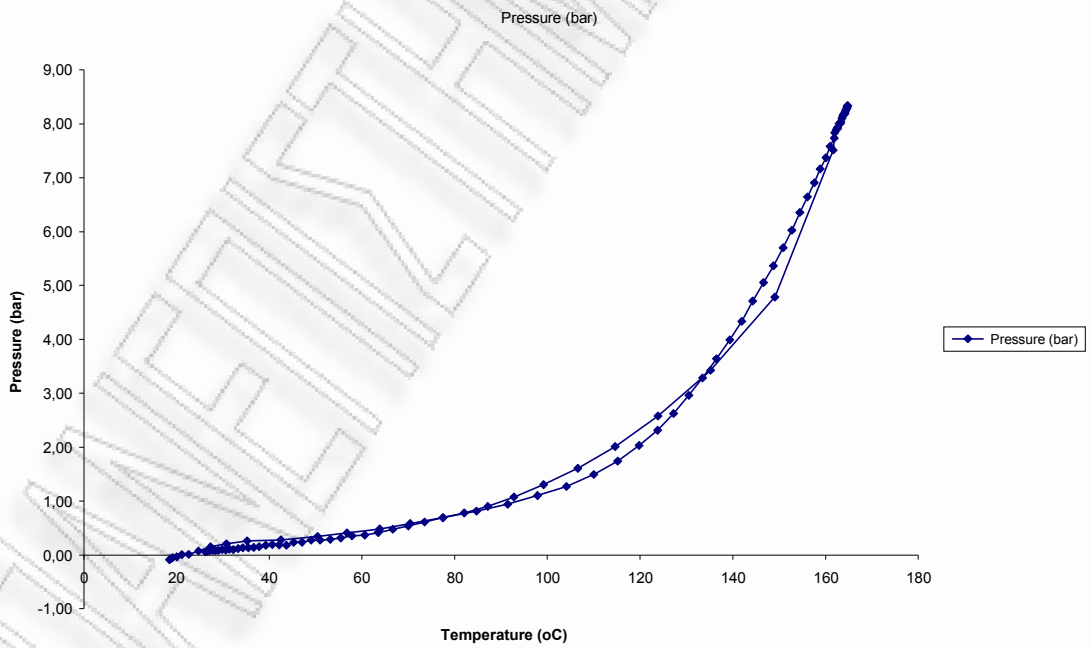
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	y%
200,0	127,5	64,93
184,1252602	119,560768	64,9%
ΚΑΨΑ : gr	53,0739	
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	54,0478	0,9739
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	53,9873	0,9134
		0,0605
		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2) 6,2%



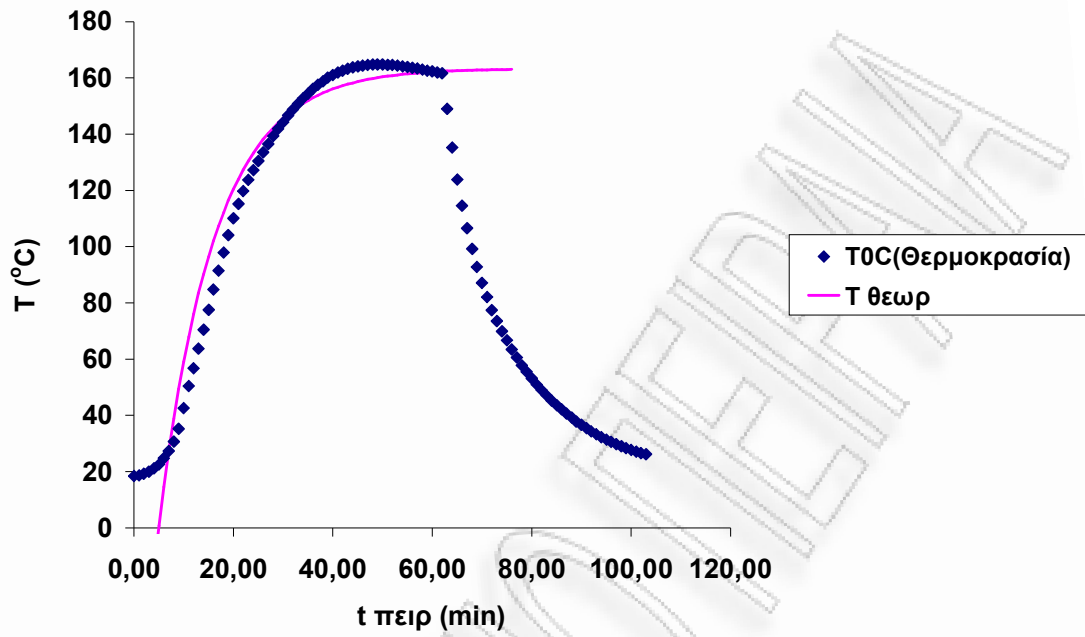
Σχήμα 6.131: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



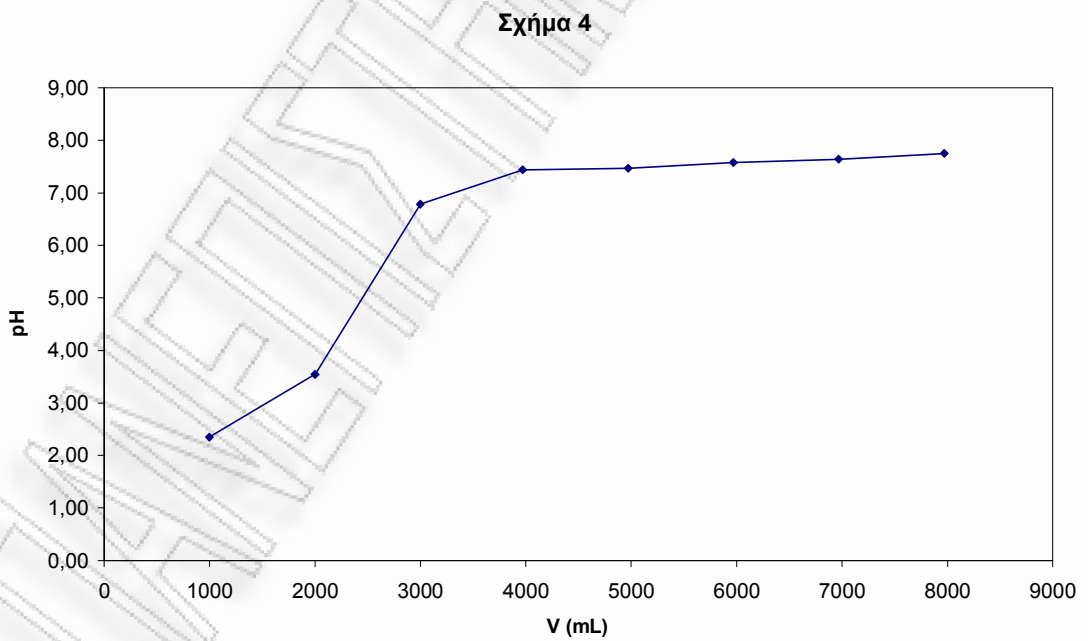
Σχήμα 6.132: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 6.133: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



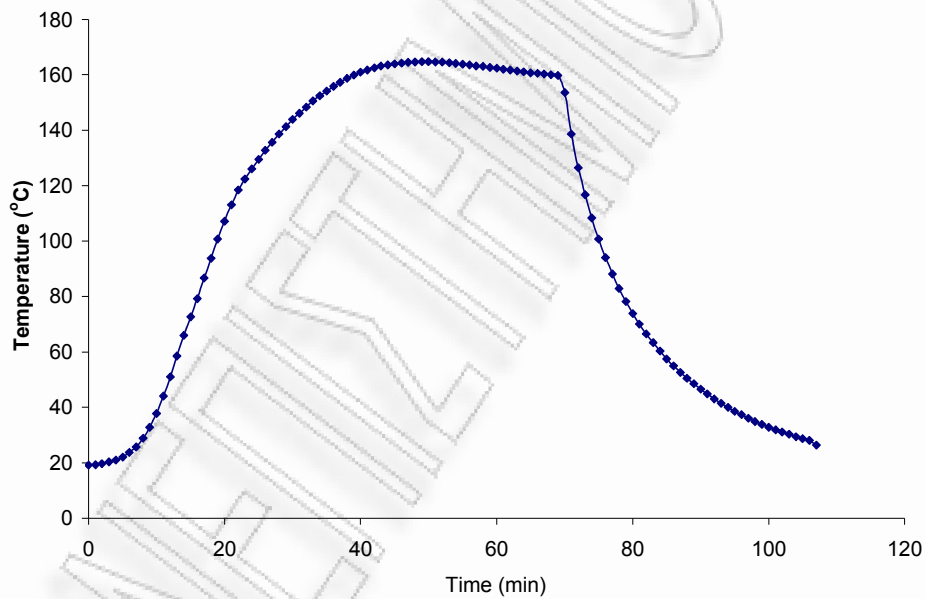
Σχήμα 6.134: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



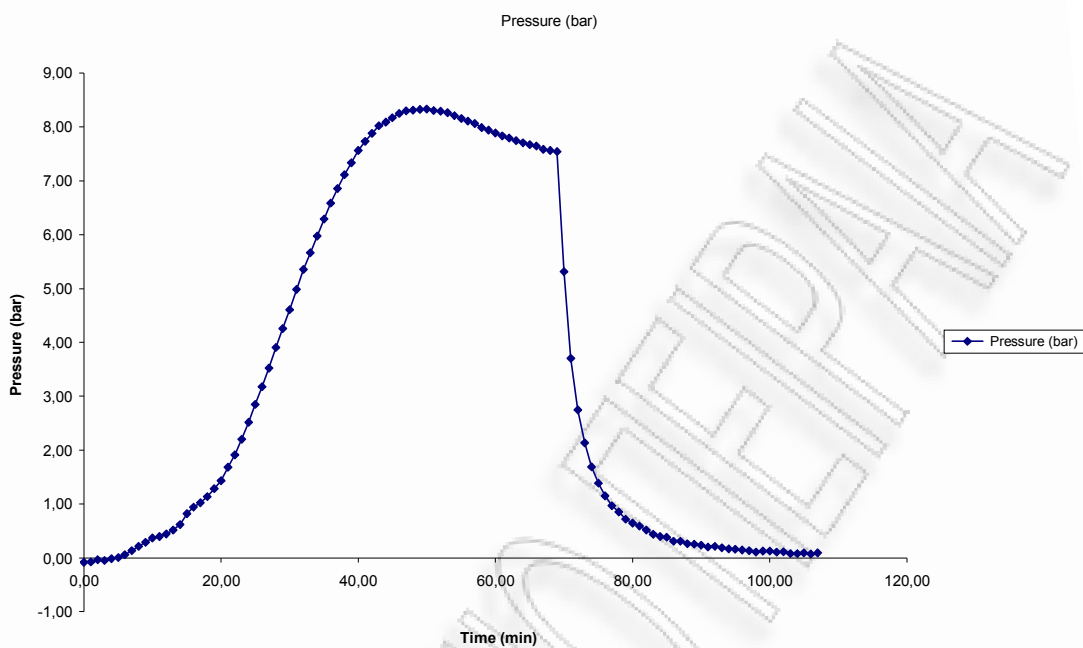
Σχήμα 6.135: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη υδρόλυση οξιάς (0,05N H₂SO₄) στους 160⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 30min

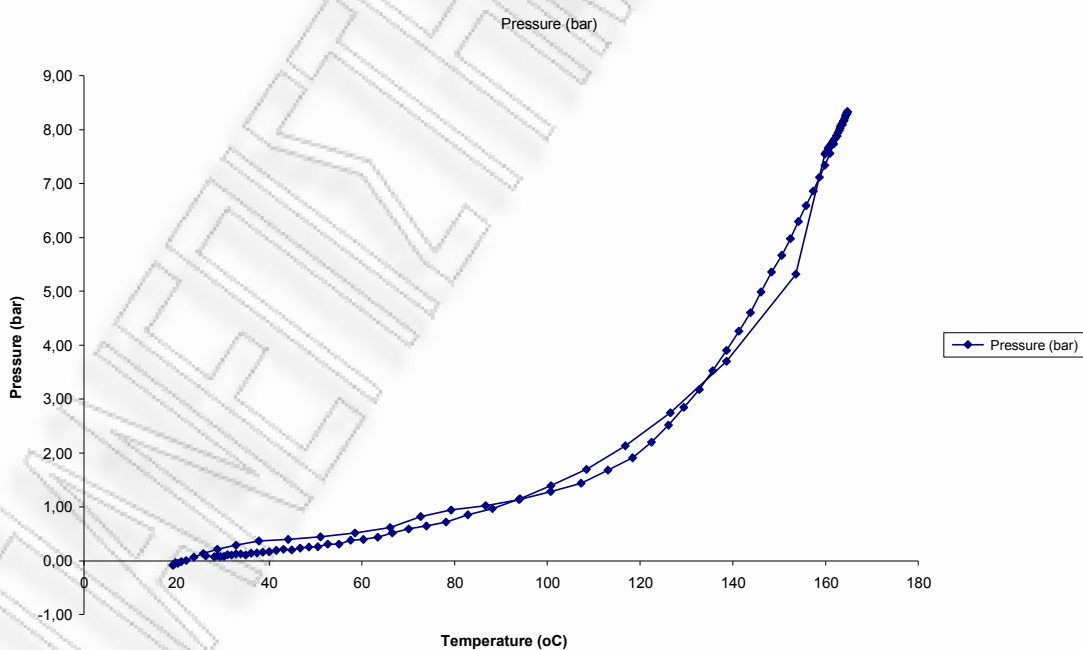
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	Υ%
200,0	97,8	49,69
184,1252602	91,4899471	49,7%
ΚΑΨΑ : gr	55,5677	
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	56,4190	0,8513
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	56,3644	0,7967
		0,0546
		6,4%



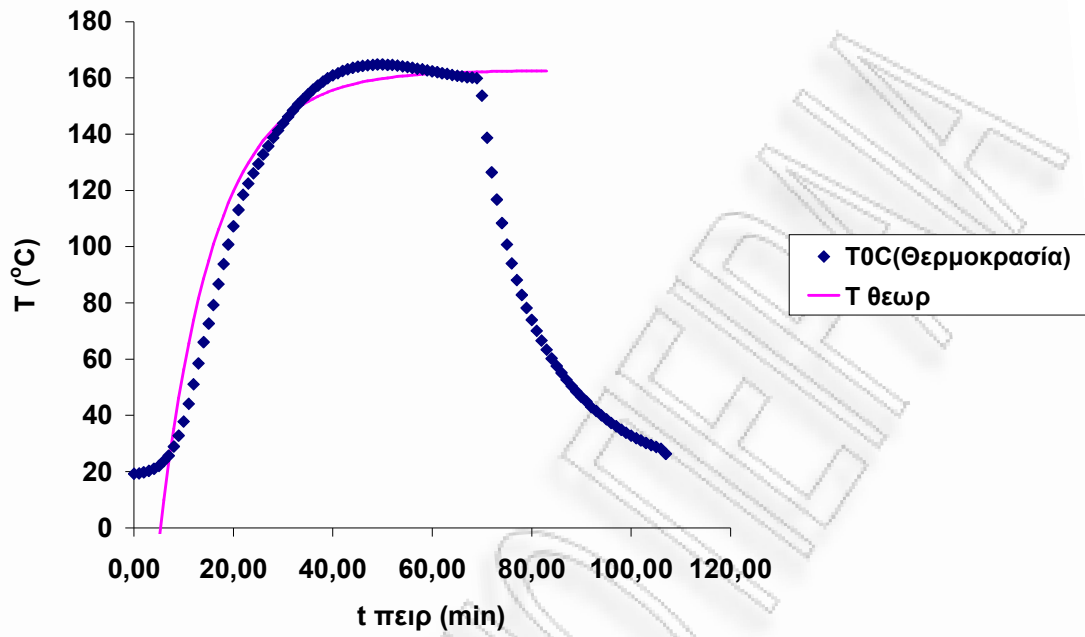
Σχήμα 6.136: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.137: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

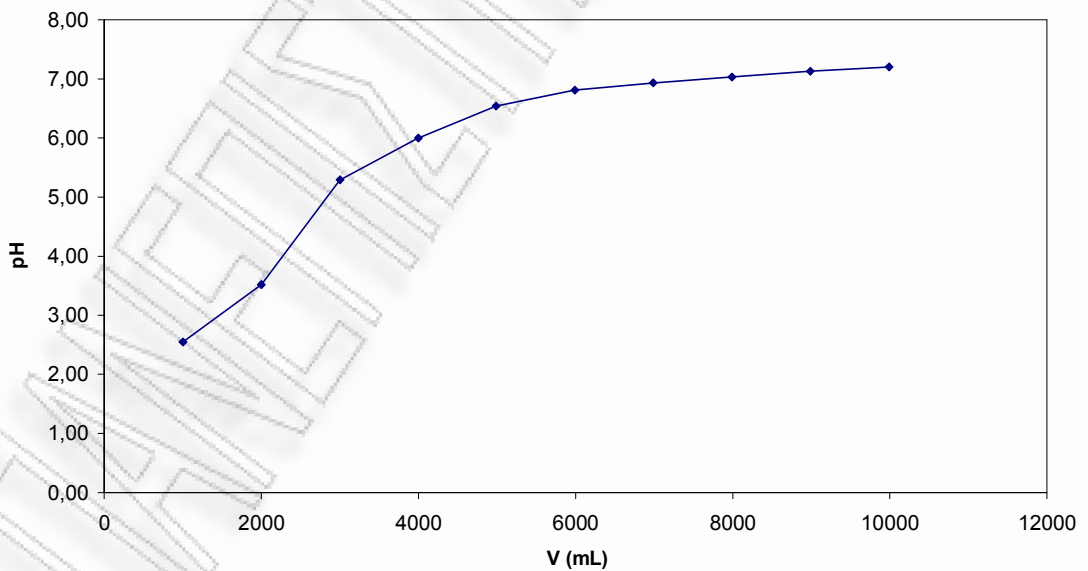


Σχήμα 6.138: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.139: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

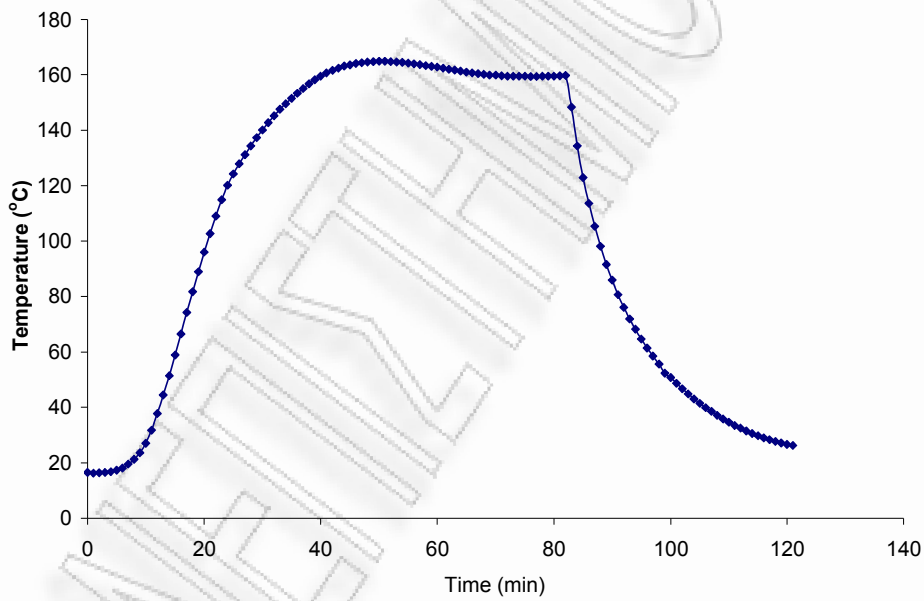
Σχήμα 4



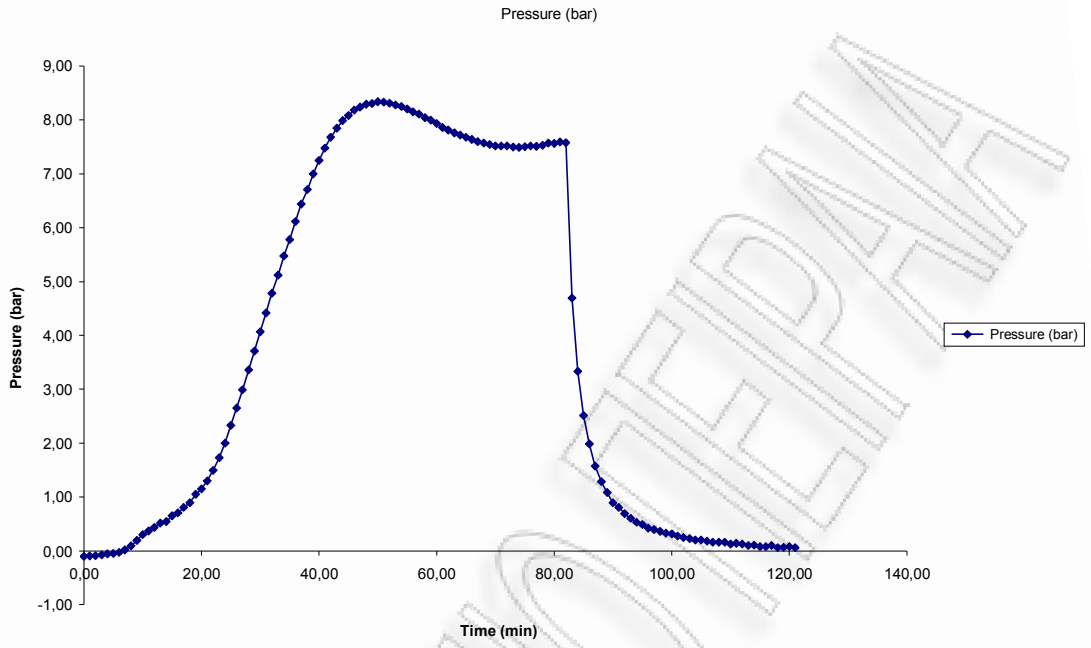
Σχήμα 6.140: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη υδρόλυση οξιάς ((0,05N H₂SO₄) στους 160⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 40min

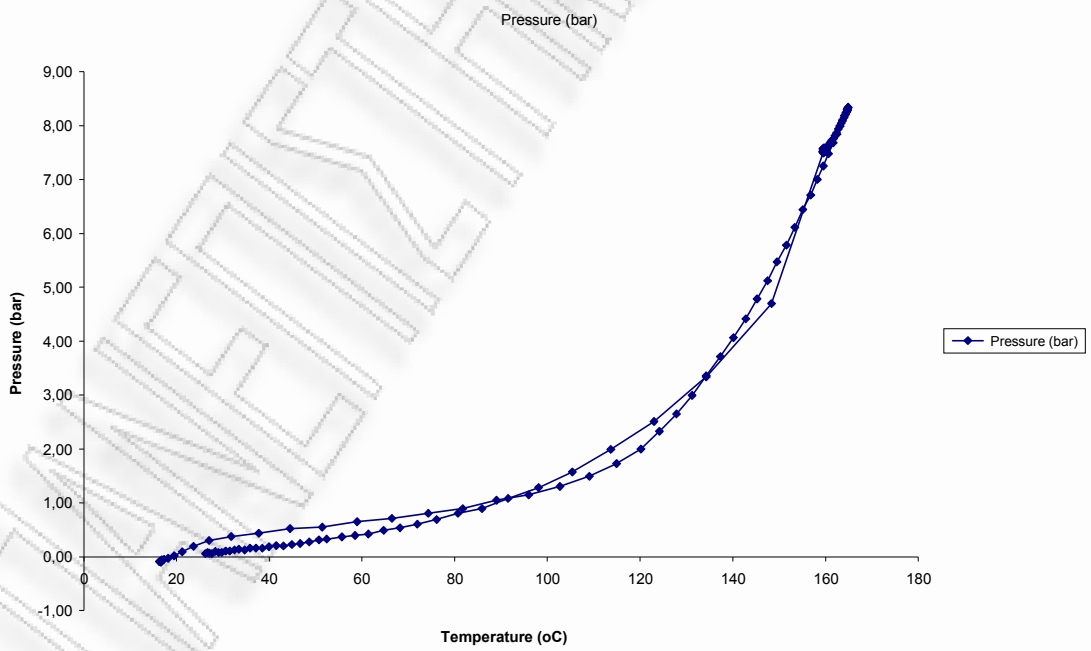
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	y%
200,0	104,6	51,18
184,1252602	94,2269185	51,2%
ΚΑΨΑ : gr	29,0050	
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	30,3235	1,3185
ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	30,1932	1,1882
		0,1303
		9,9%



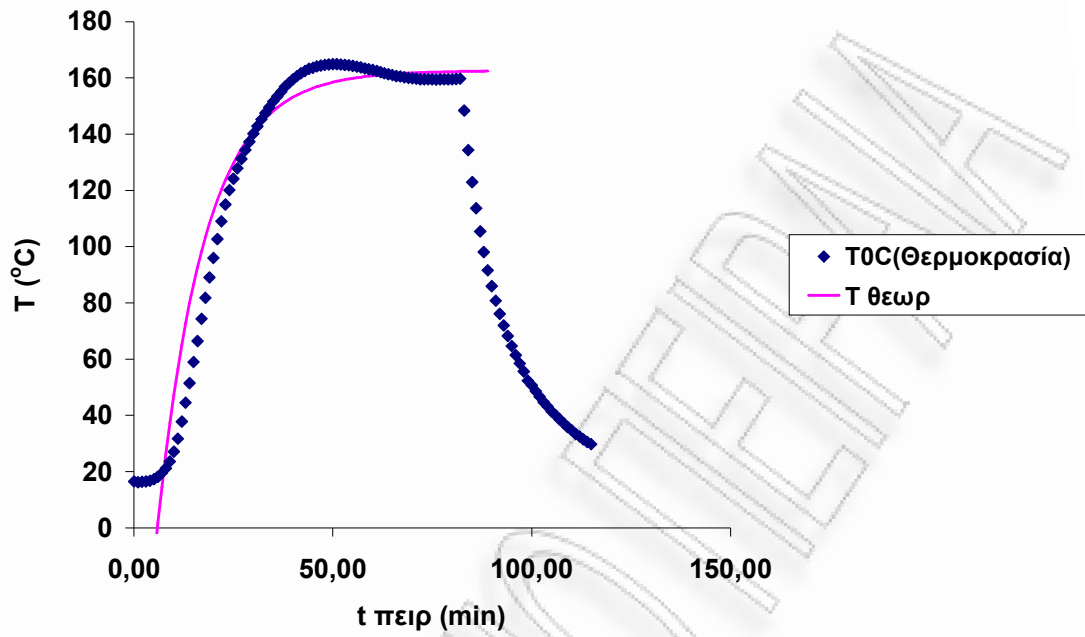
Σχήμα 6.141: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



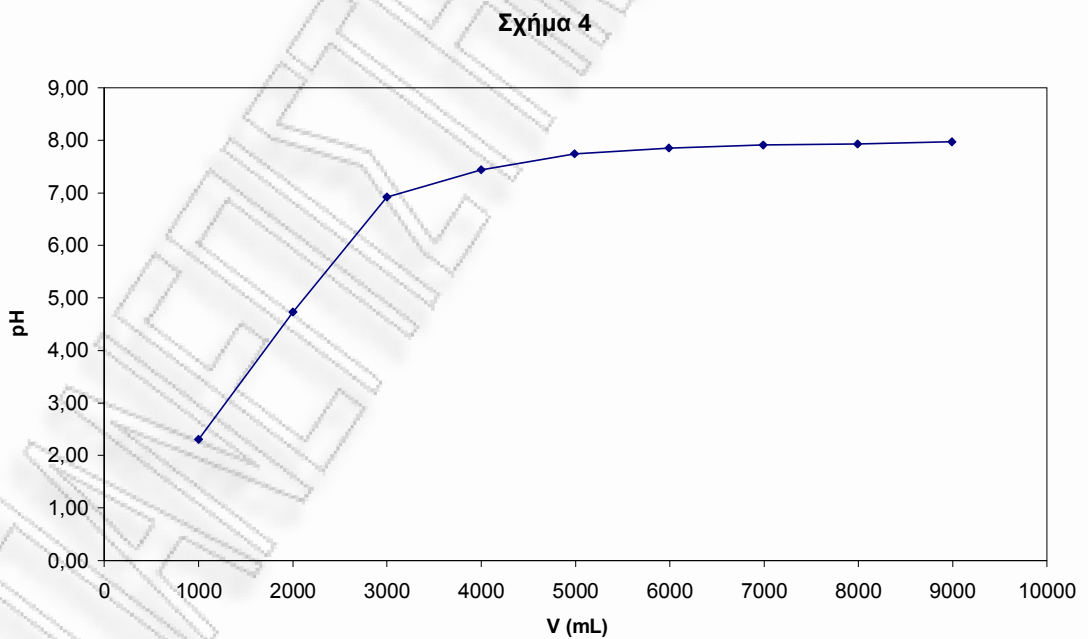
Σχήμα 6.142: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 6.143: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



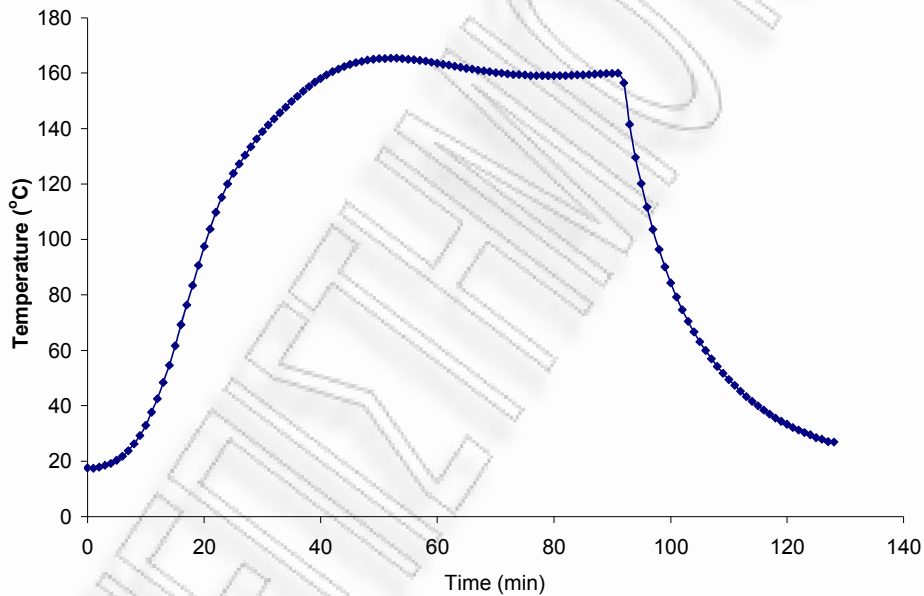
Σχήμα 6.144: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



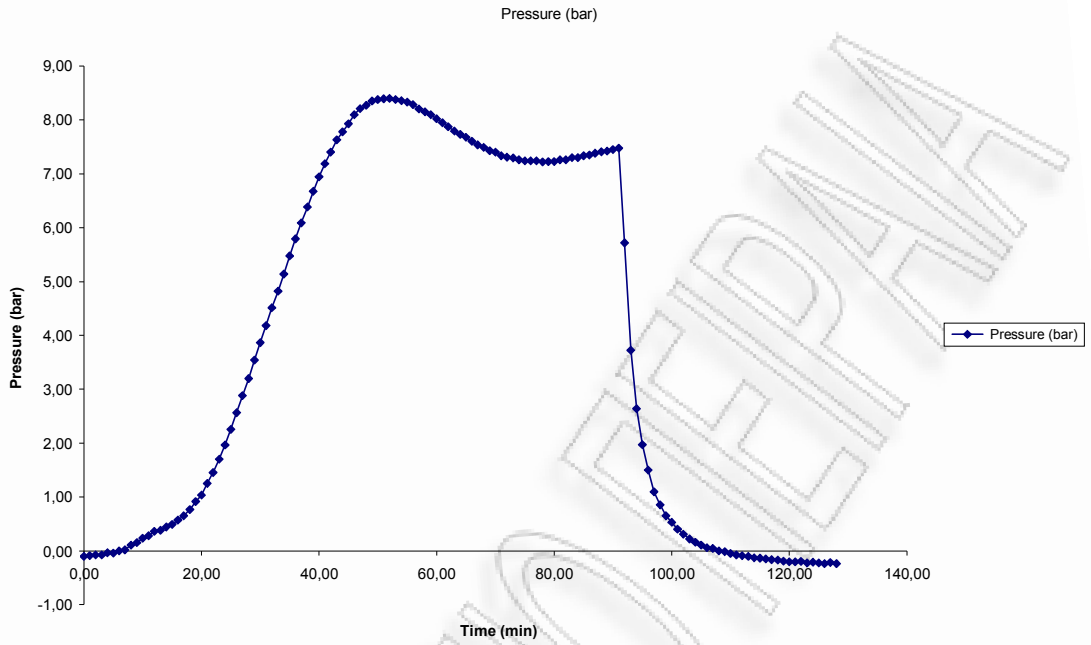
Σχήμα 6.145: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη υδρόλυση οξιάς (0,05N H₂SO₄) στους 160⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 50min

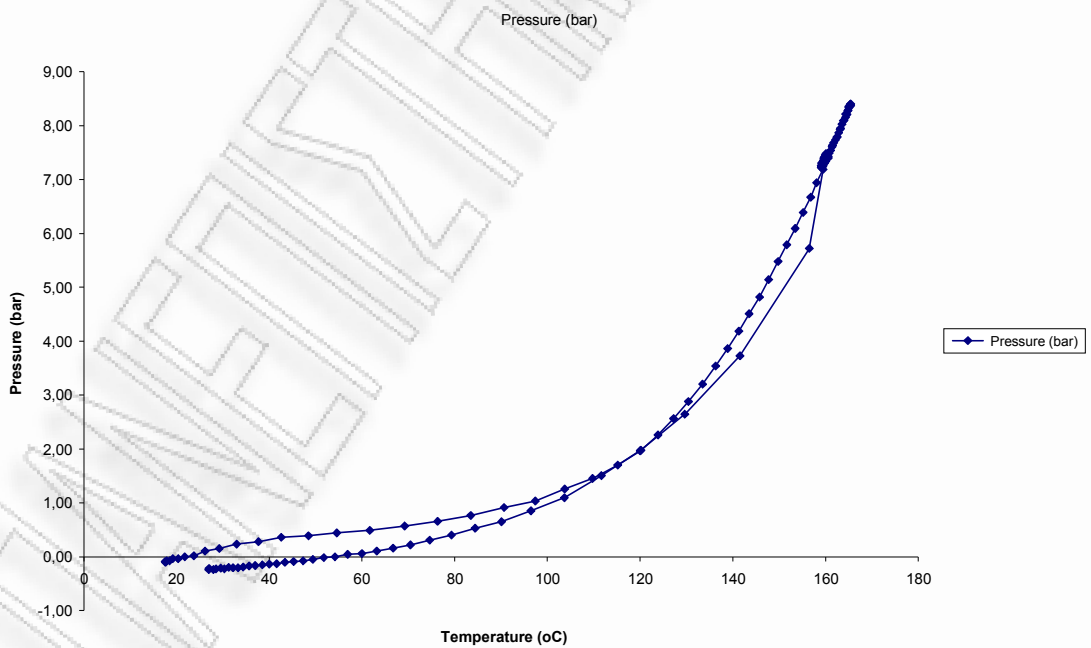
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	y%
200,0		120,0	58,18
184,1252602		107,126749	58,2%
ΚΑΨΑ : gr	28,1954		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	29,1183	0,9229	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	29,0195	0,8241	0,0988 10,7%



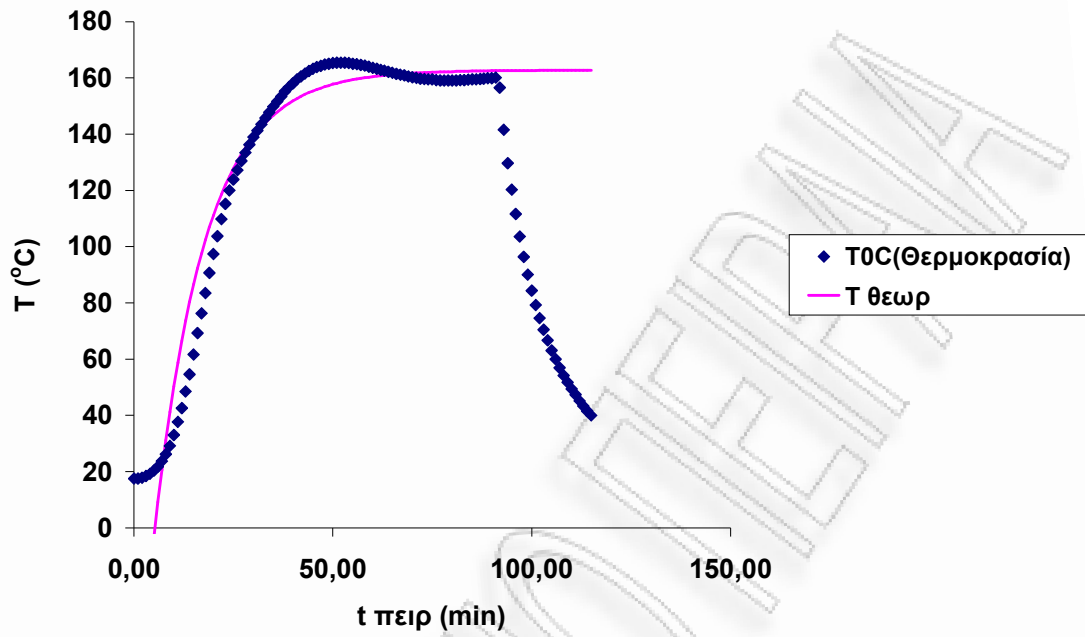
Σχήμα 6.146: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



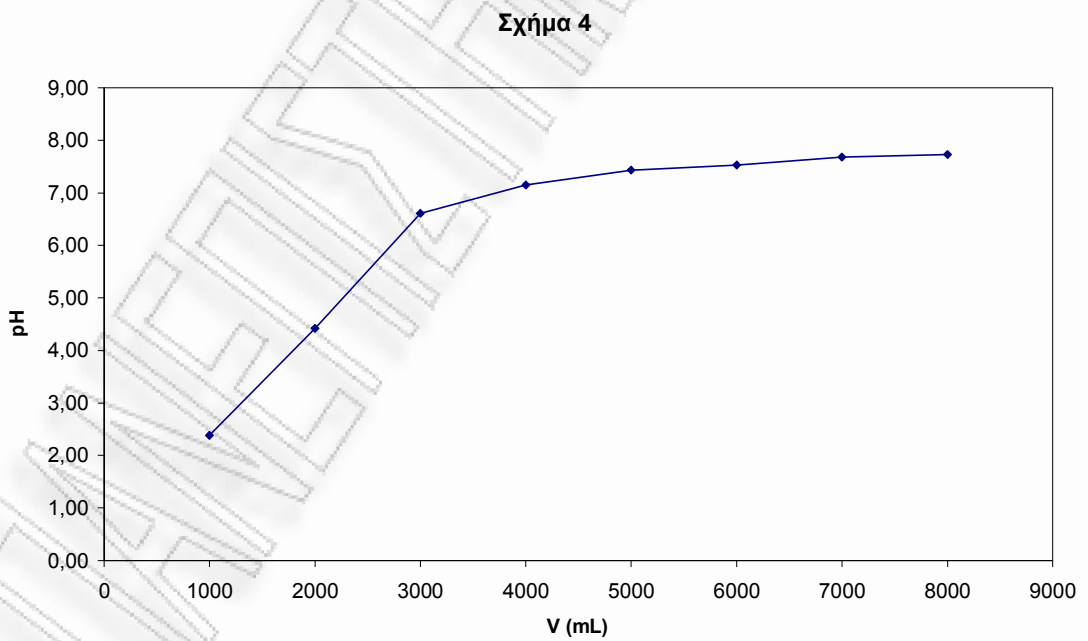
Σχήμα 6.147: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 6.148: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.149: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

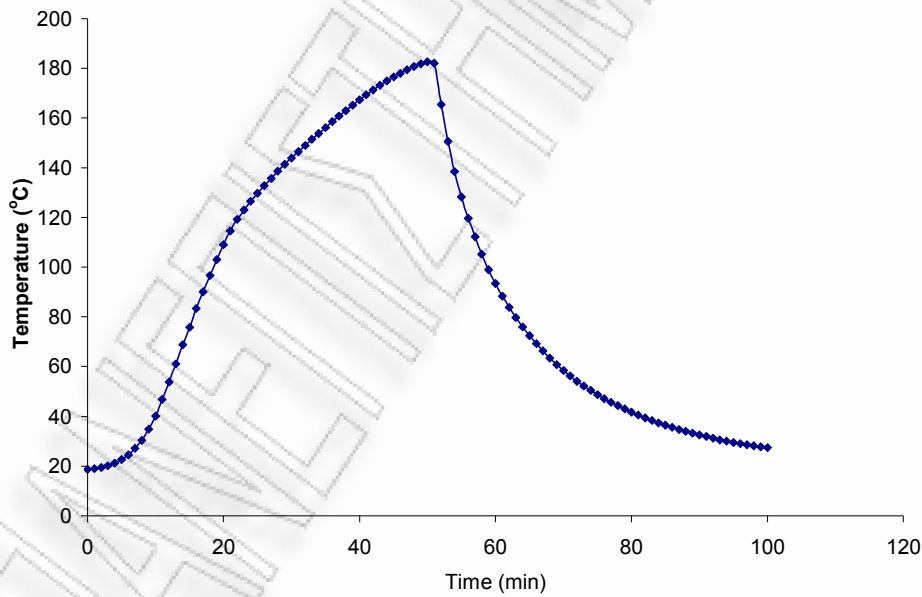


Σχήμα 6.150: Διάγραμμα όγκου-PH

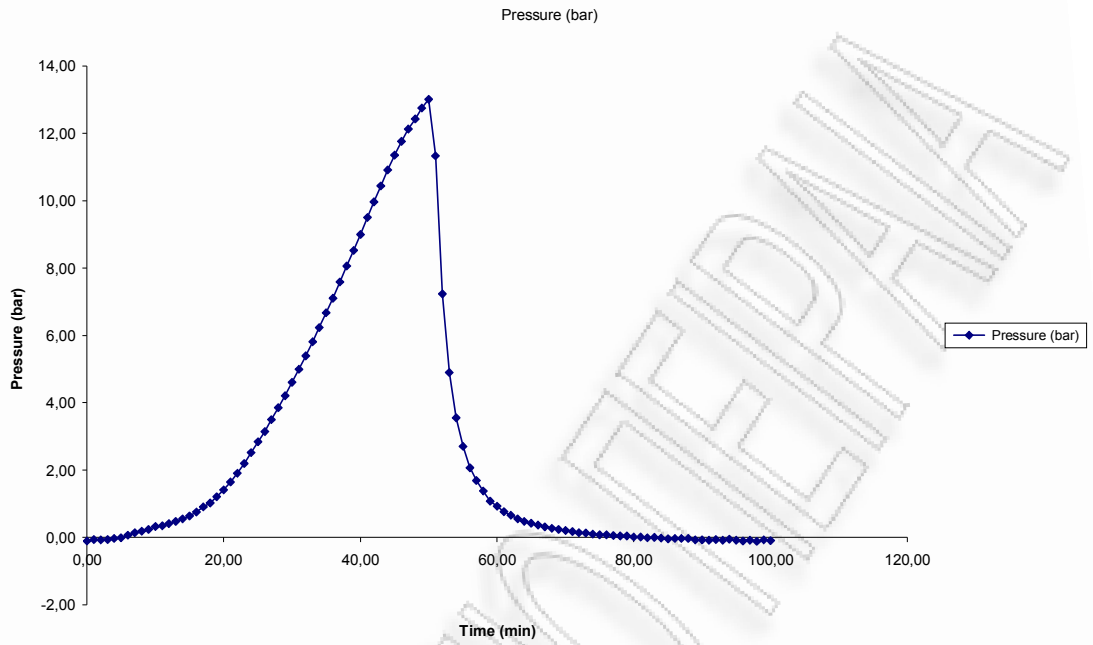
Όξινη υδρόλυση οξιάς (0,05N H₂SO₄) στους 180⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 0min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	y%	
200,0	105,96	106,0	52,54	
184,1252602		96,7419794	52,5%	

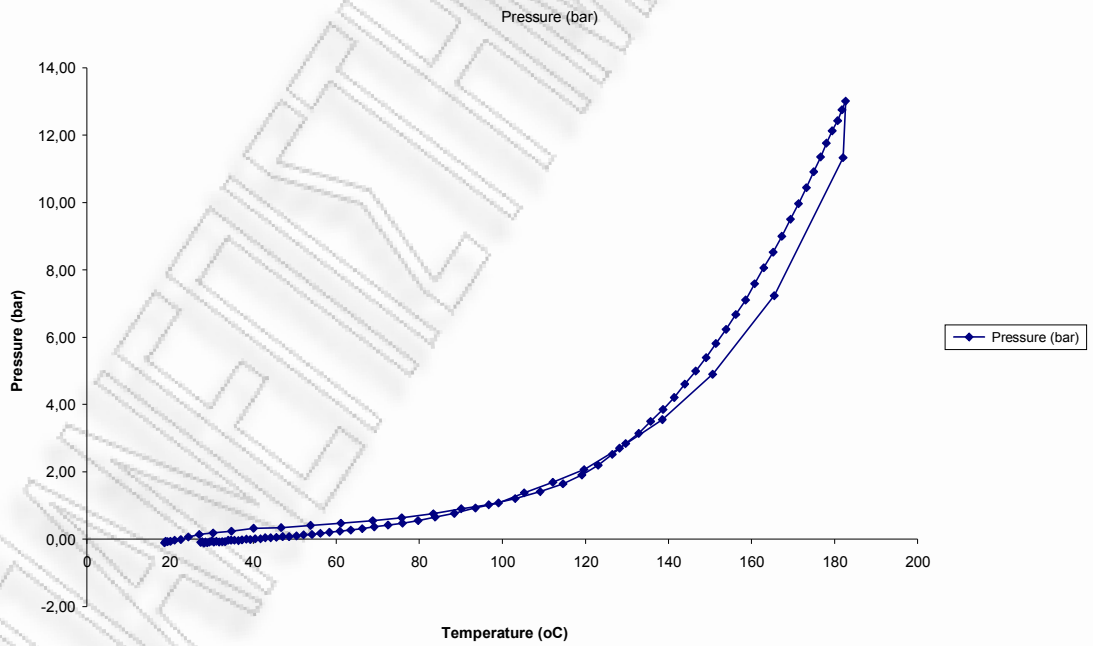
ΚΑΨΑ : gr	53,5535			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	54,3386	0,7851		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	54,2703	0,7168	0,0683	8,7%



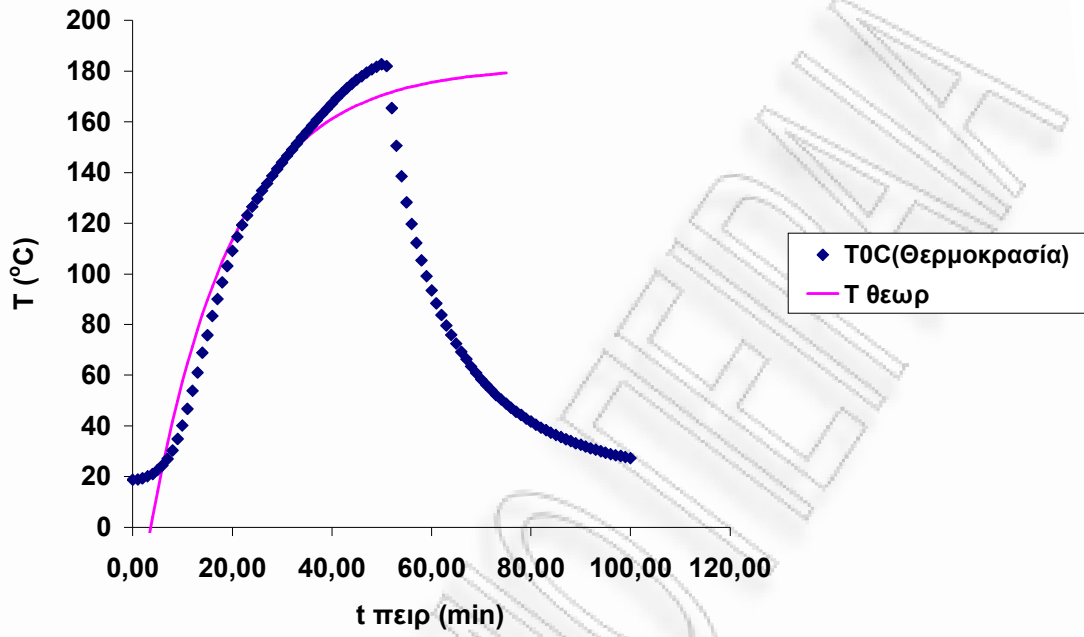
Σχήμα 6.91: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.92: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

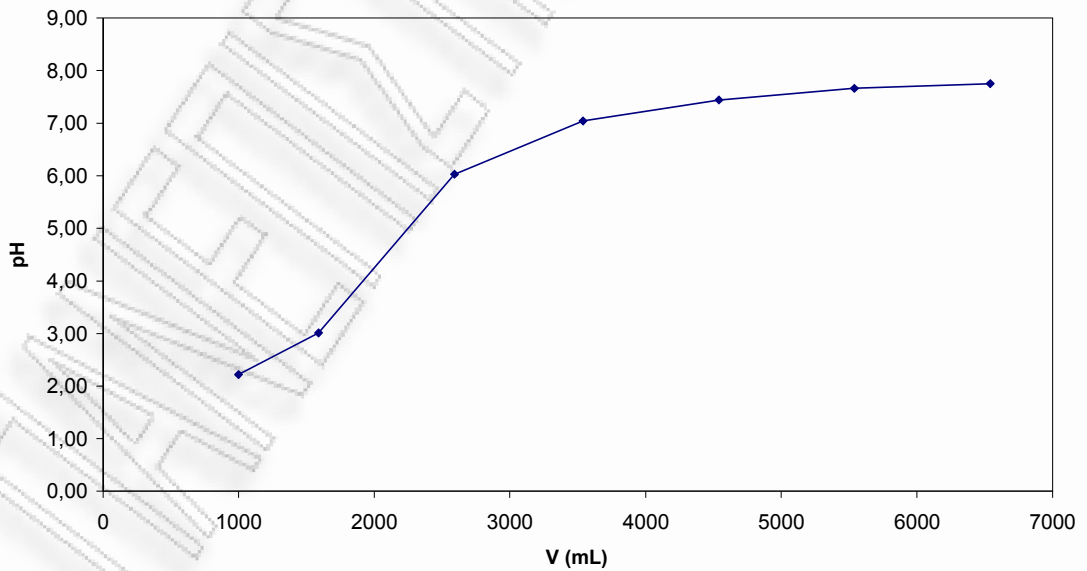


Σχήμα 6.93: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.94: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4

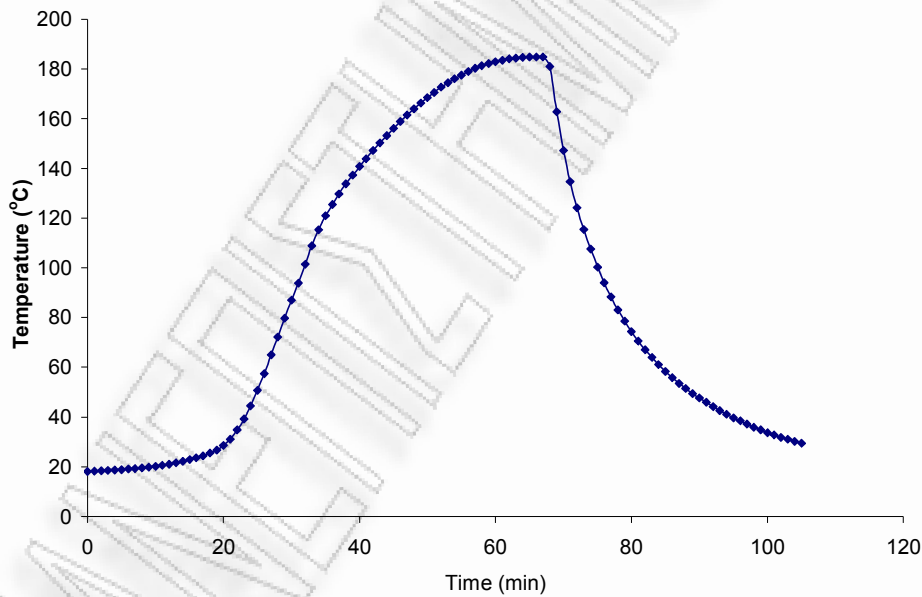


Σχήμα 6.95: Διάγραμμα όγκου-PH

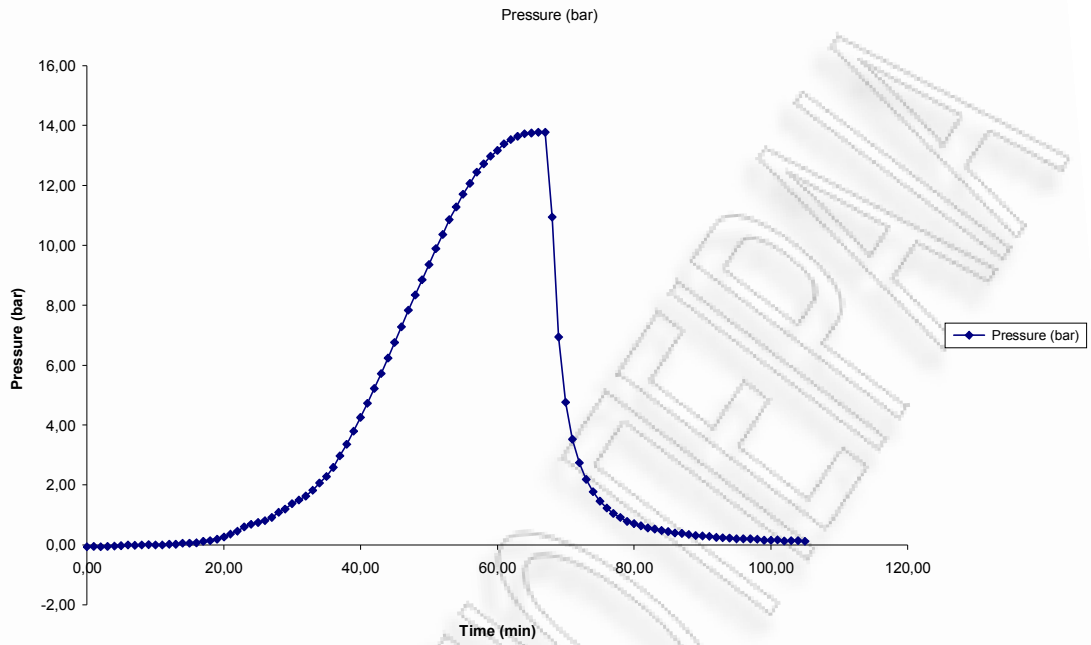
Όξινη υδρόλυση οξιάς (0,05N H₂SO₄) στους 180⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 10min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (ml) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	y%
200,0	100.89	99,9	39,28
184,1252602		72,330315	39,3%

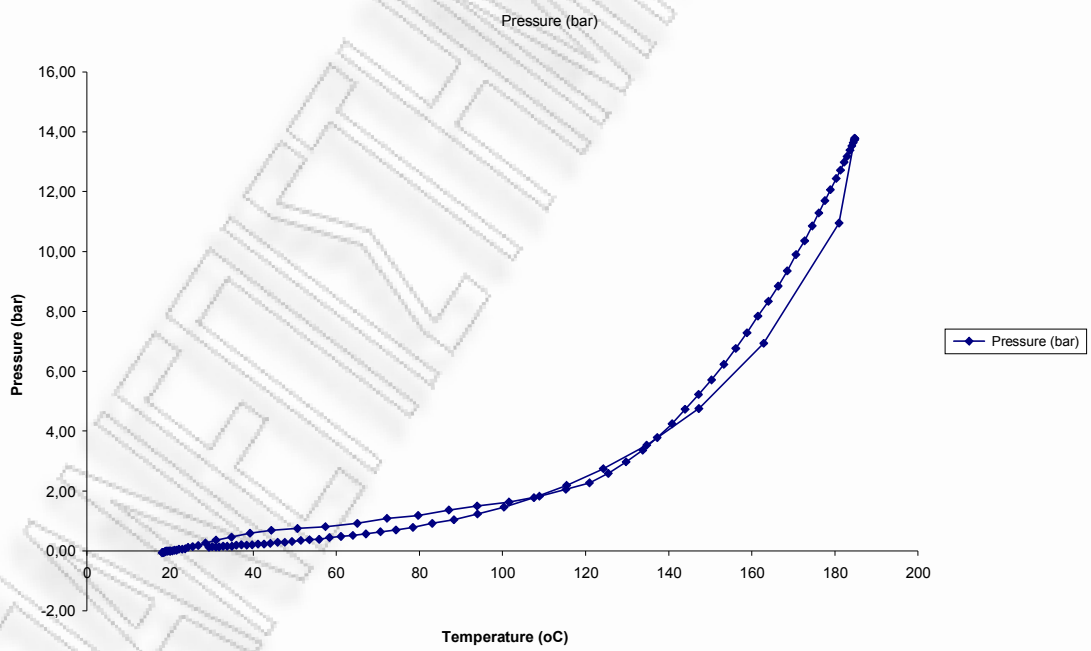
ΚΑΨΑ : gr	55,5701			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	56,5287	0,9586		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	56,2645	0,6944	0,2642	27,6%



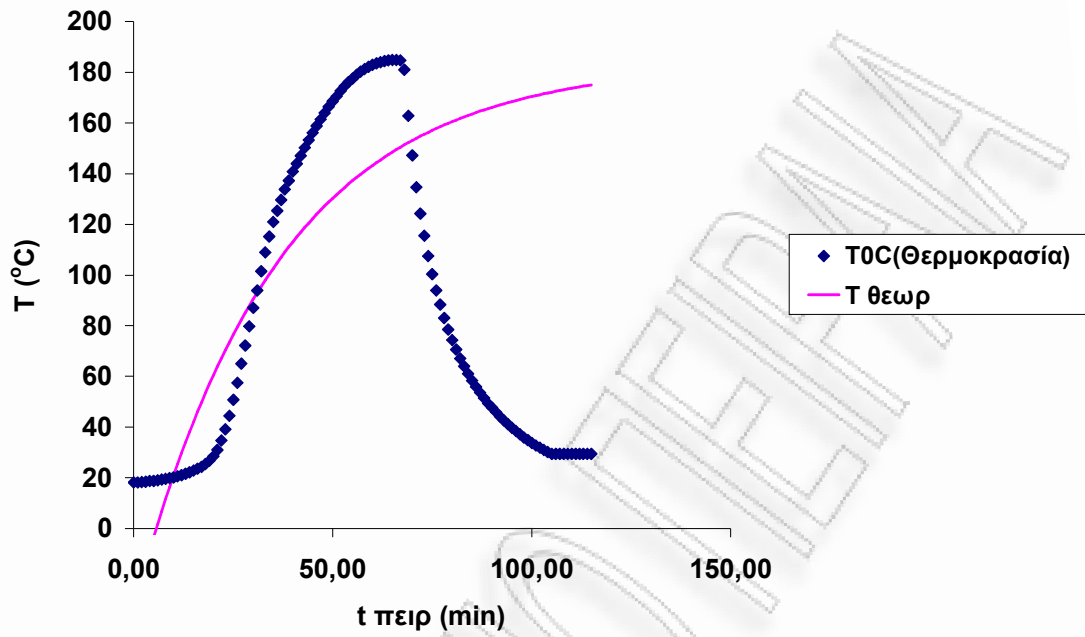
Σχήμα 6.96: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.97: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

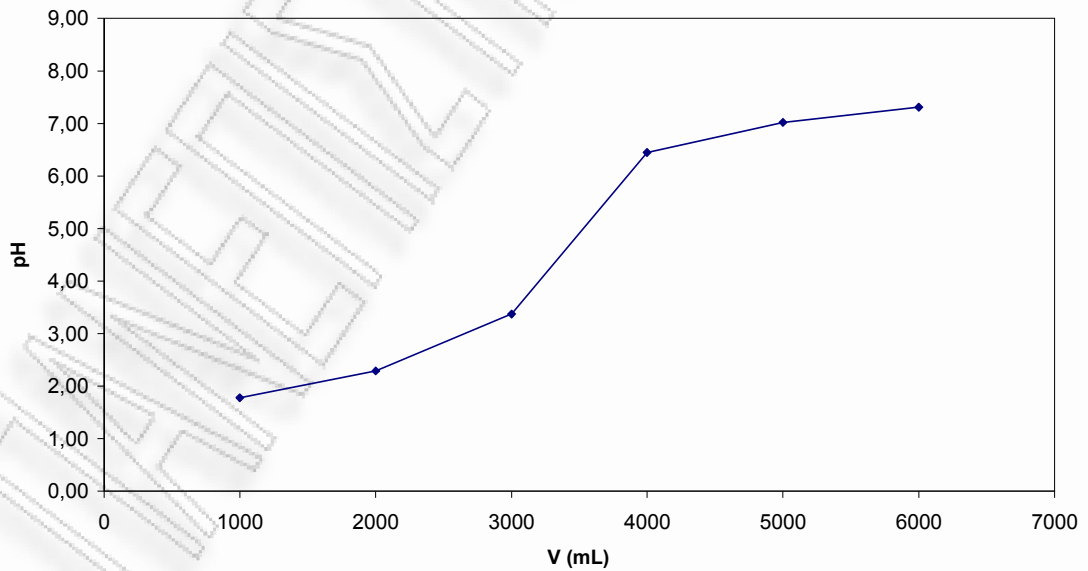


Σχήμα 6.98: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.99: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4

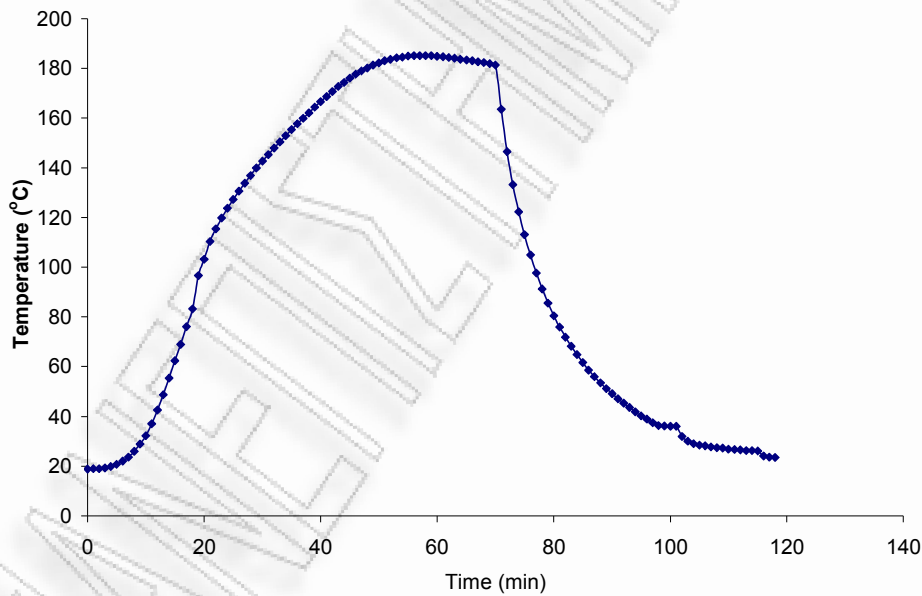


Σχήμα 6.100: Διάγραμμα όγκου-PH

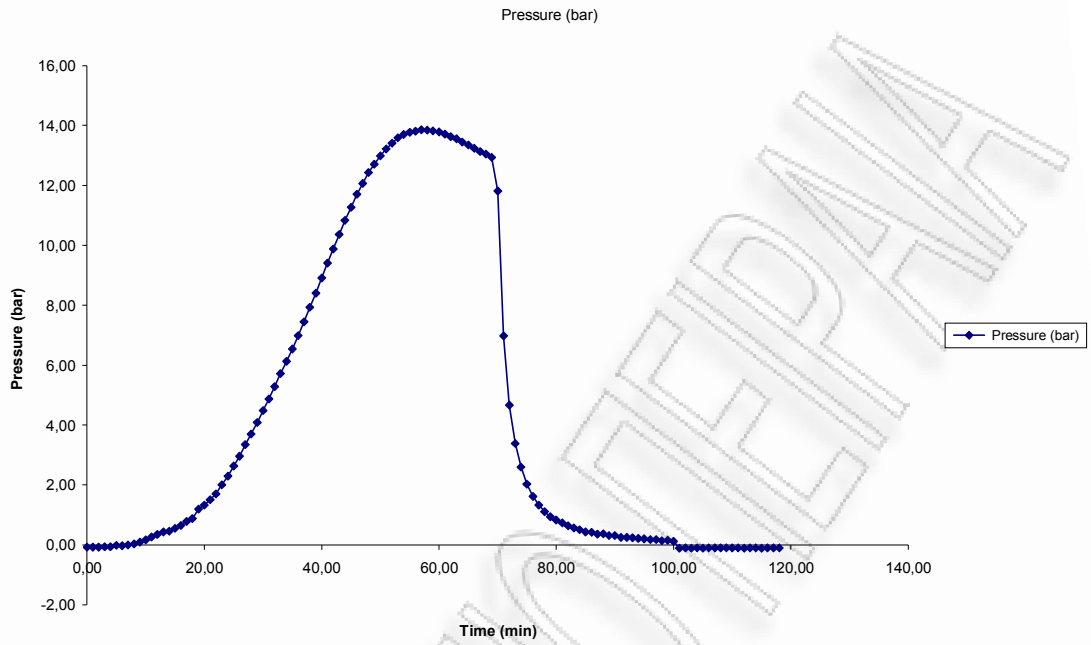
Όξινη υδρόλυση οξιάς (0,045 N H₂SO₄) στους 180⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 20min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (ml) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	a%
200,0	104.61- 22.73 =	81,9	42,27
184,1252602		77,8324141	42,3%

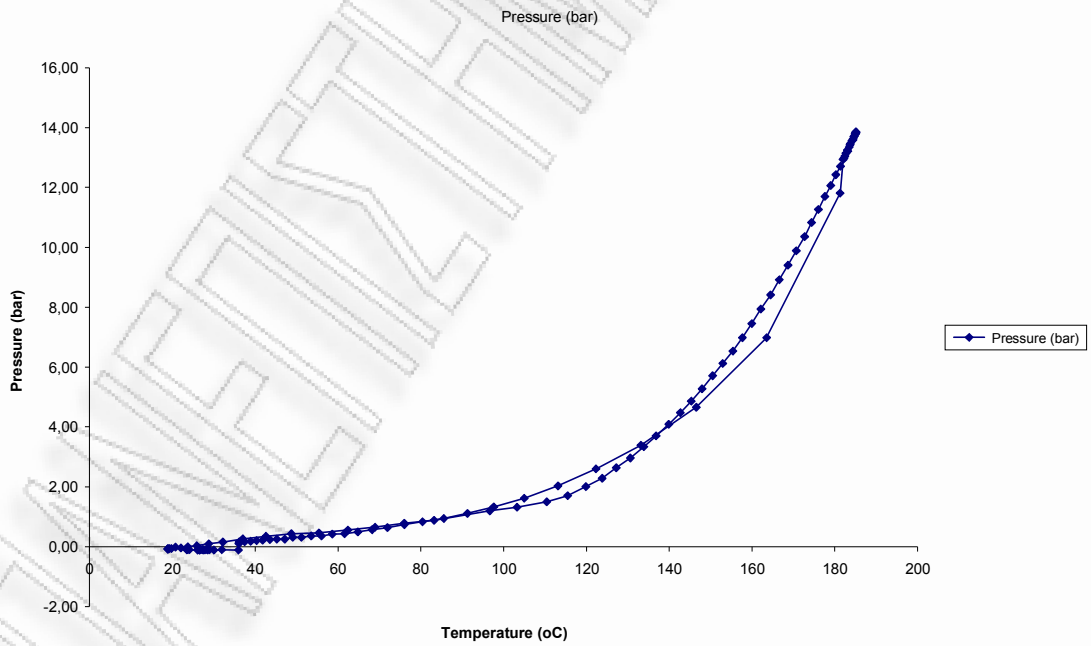
ΚΑΨΑ : gr	28,2508			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	29,4504	1,1996		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	29,3911	1,1403	0,0593	4,9%



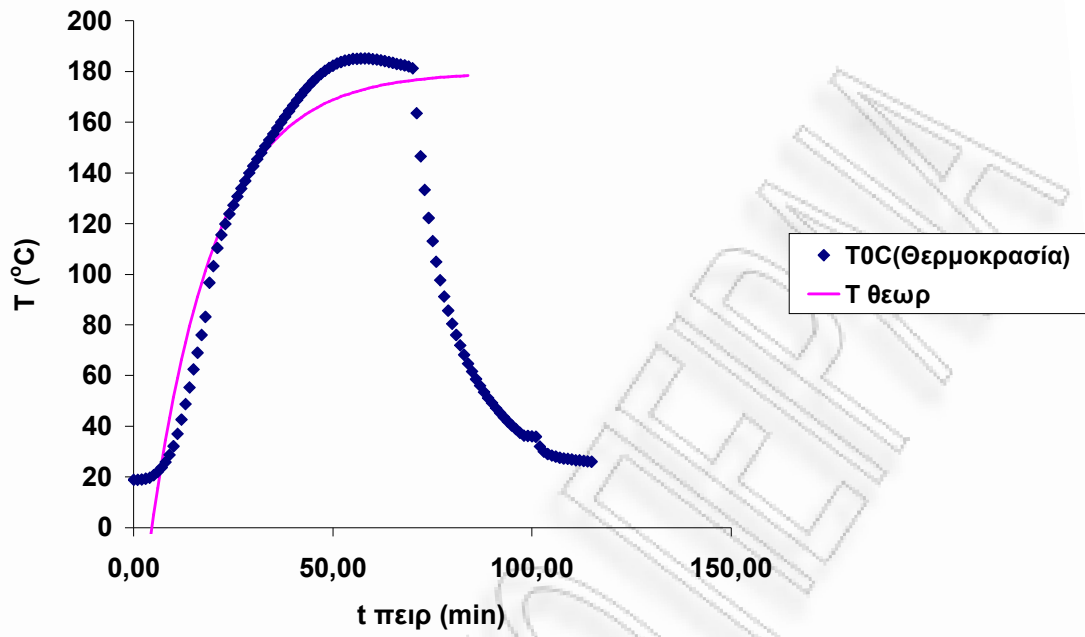
Σχήμα 6.101: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.102: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

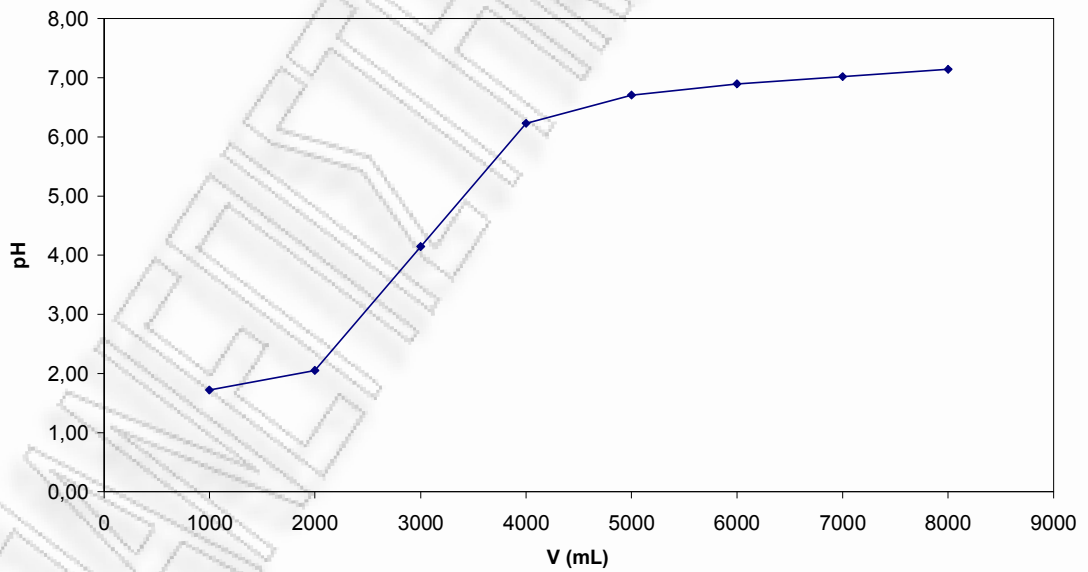


Σχήμα 6.103: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.104: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

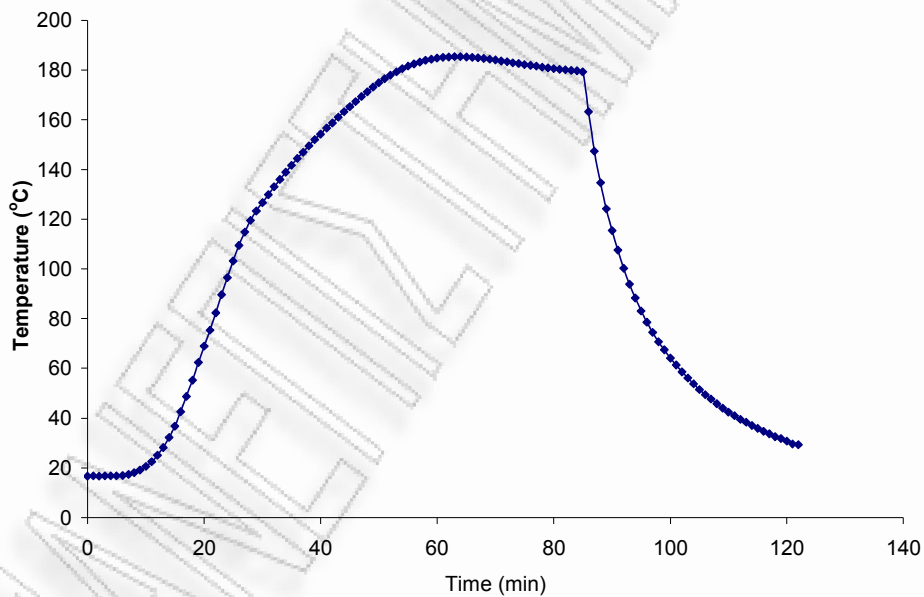
Σχήμα 4



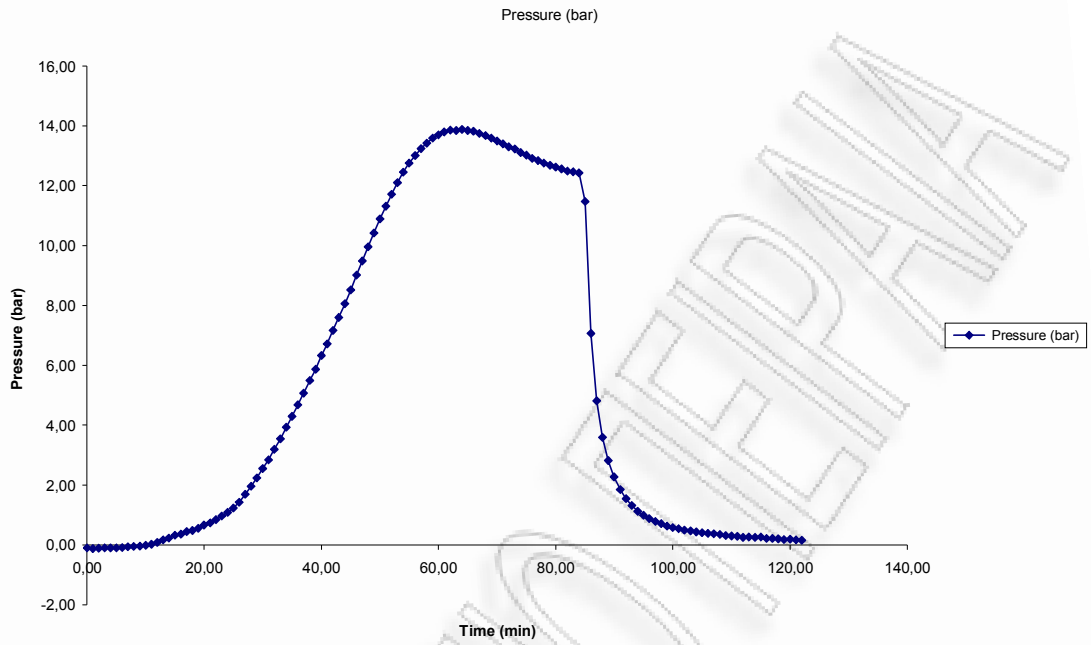
Σχήμα 6.105: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη υδρόλυση οξιάς (0,045 N H₂SO₄) στους 180⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 30min

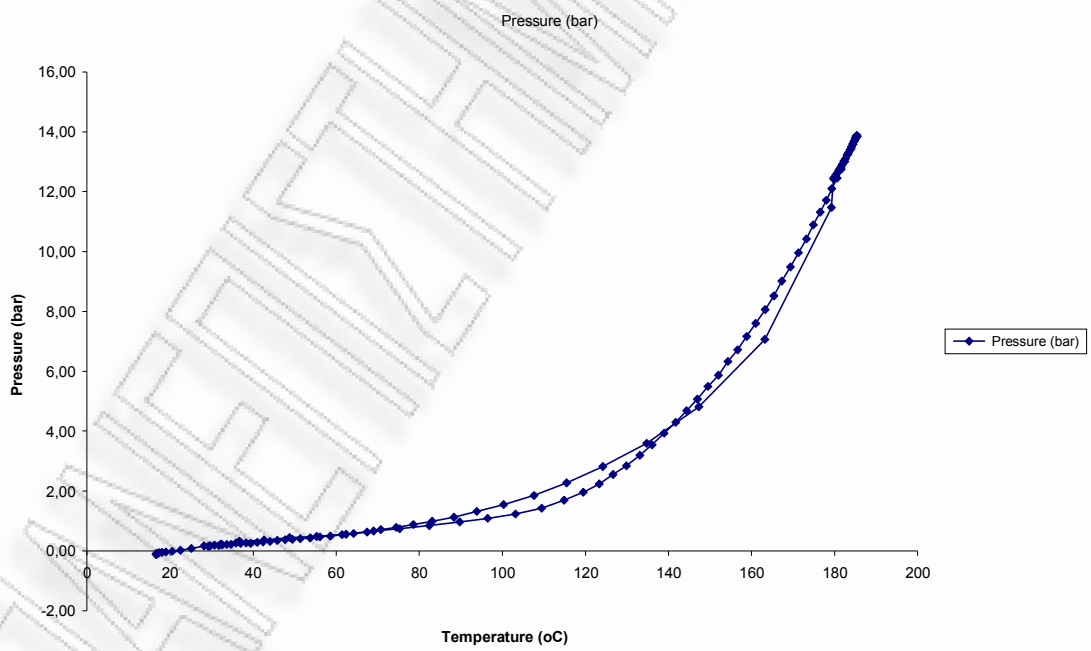
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	y%
200,0	115.31- 24.06=	91,3	47,56
184,1252602		87,578251	47,6%
ΚΑΨΑ : gr	28,5405		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	29,7803	1,2398	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	29,7304	1,1899125	0,049888 4,0%



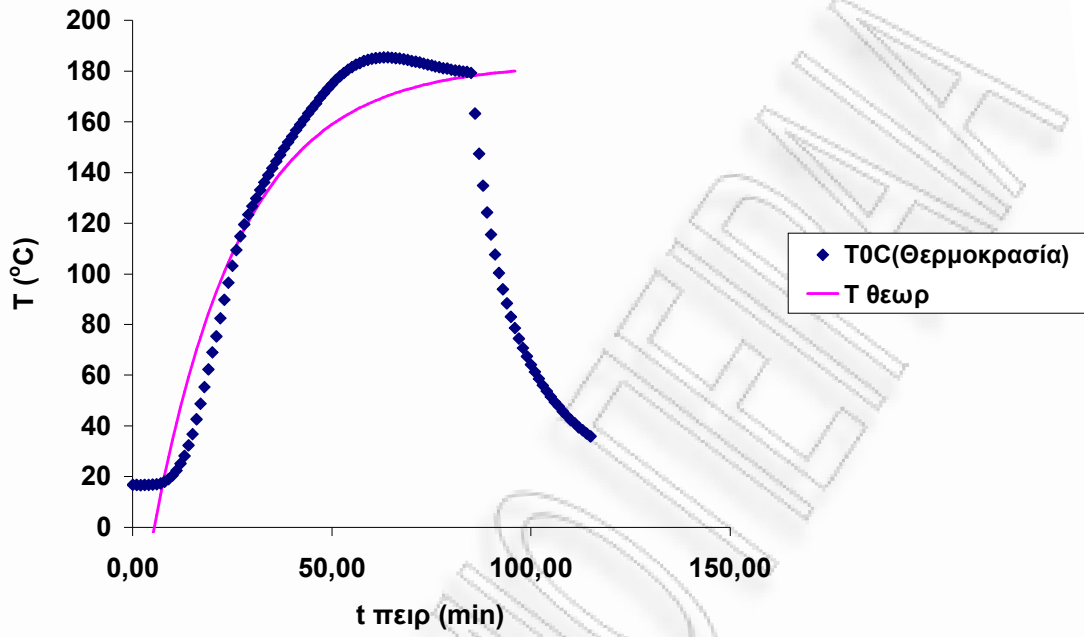
Σχήμα 6.106: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.107: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

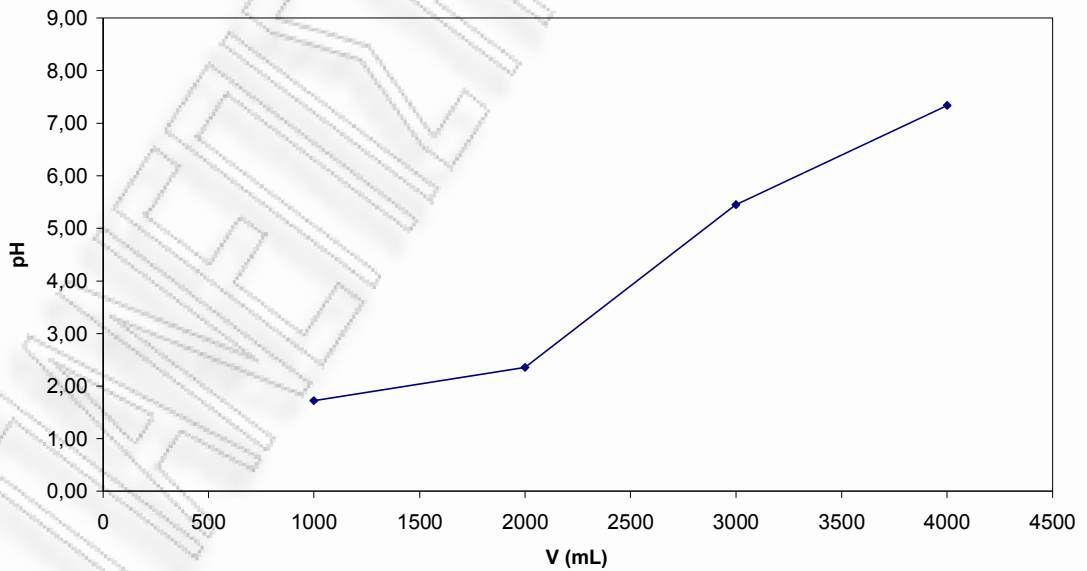


Σχήμα 6.108: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.109: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 4

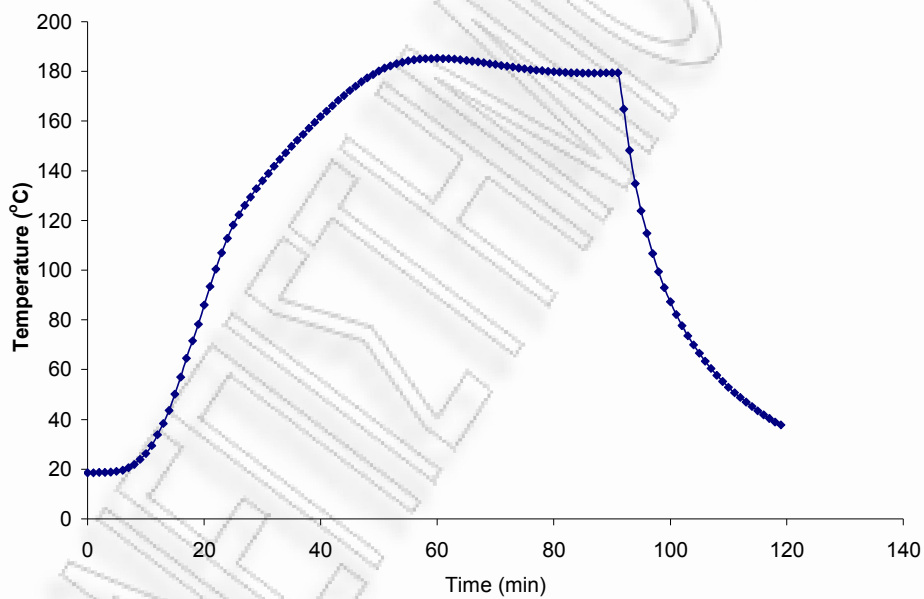


Σχήμα 6.110: Διάγραμμα όγκου-PH

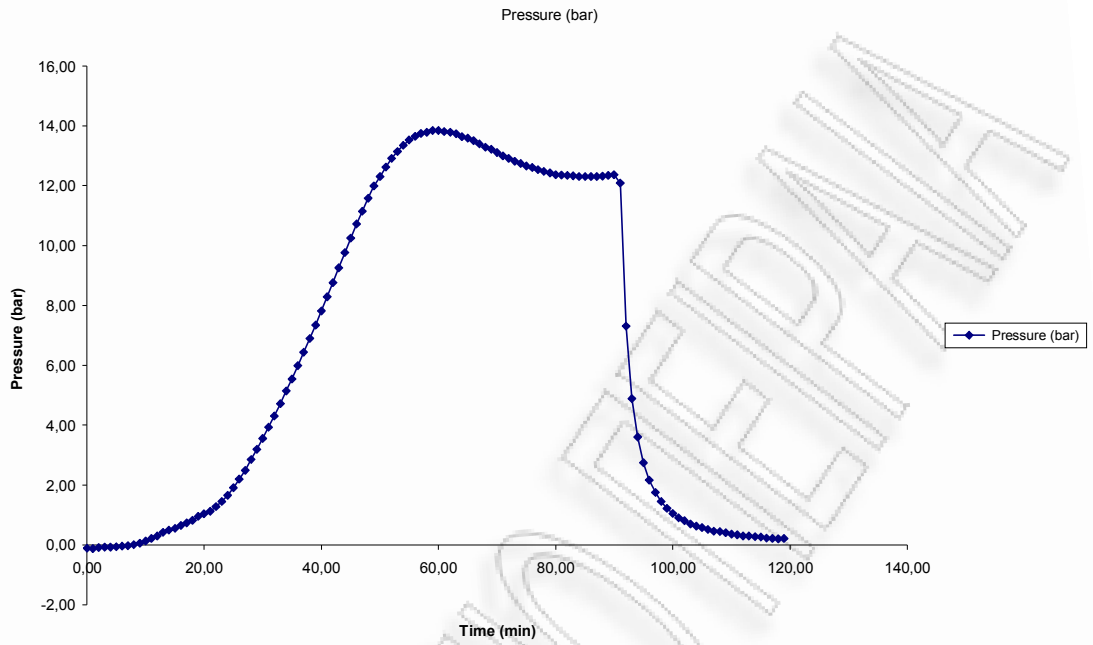
Όξινη υδρόλυση οξιάς (0,045 N H₂SO₄) στους 180⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή 40min

ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	y%
200,0		73,92	35,85
184,1252602		66,0083386	35,8%

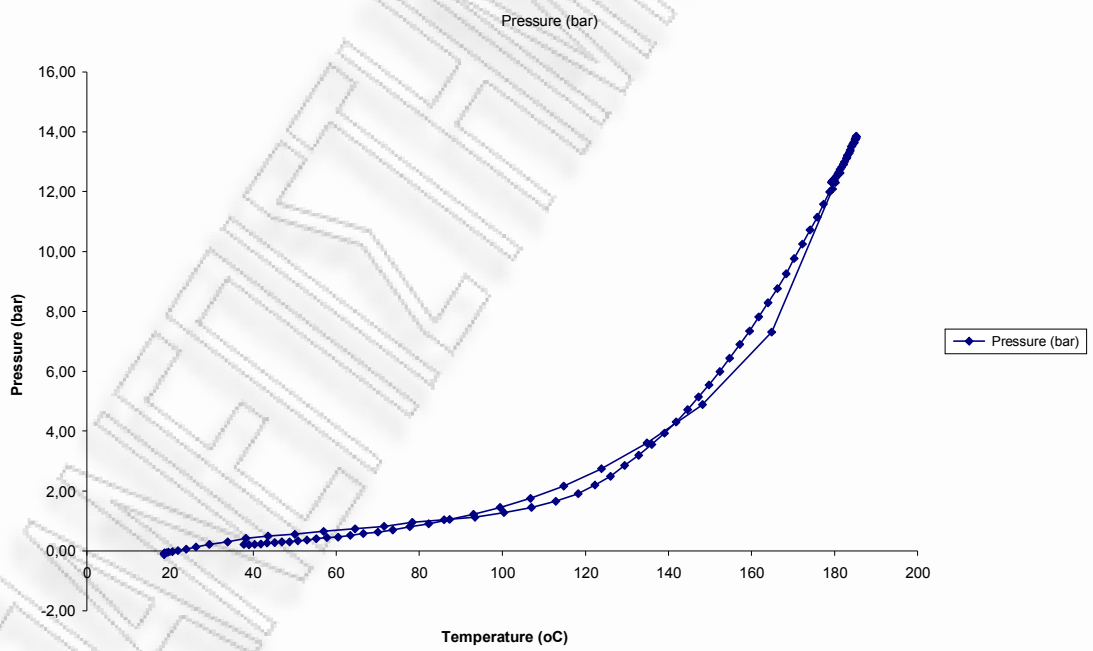
ΚΑΨΑ : gr	53,9388			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	55,0469	1,1081		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	54,9283	0,9895	0,1186	10,7%



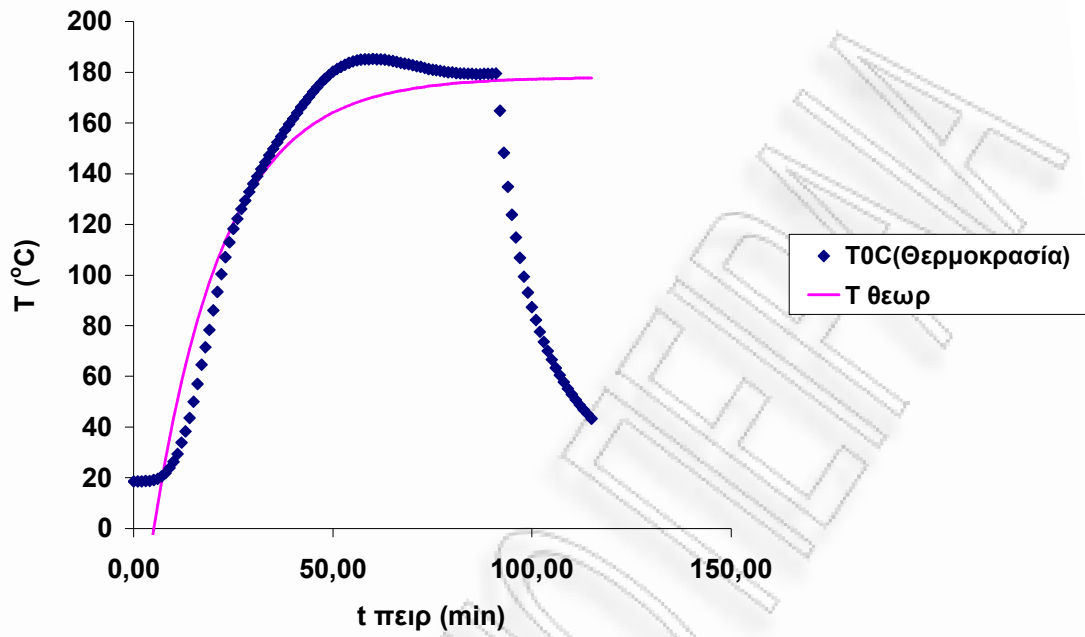
Σχήμα 6.111: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



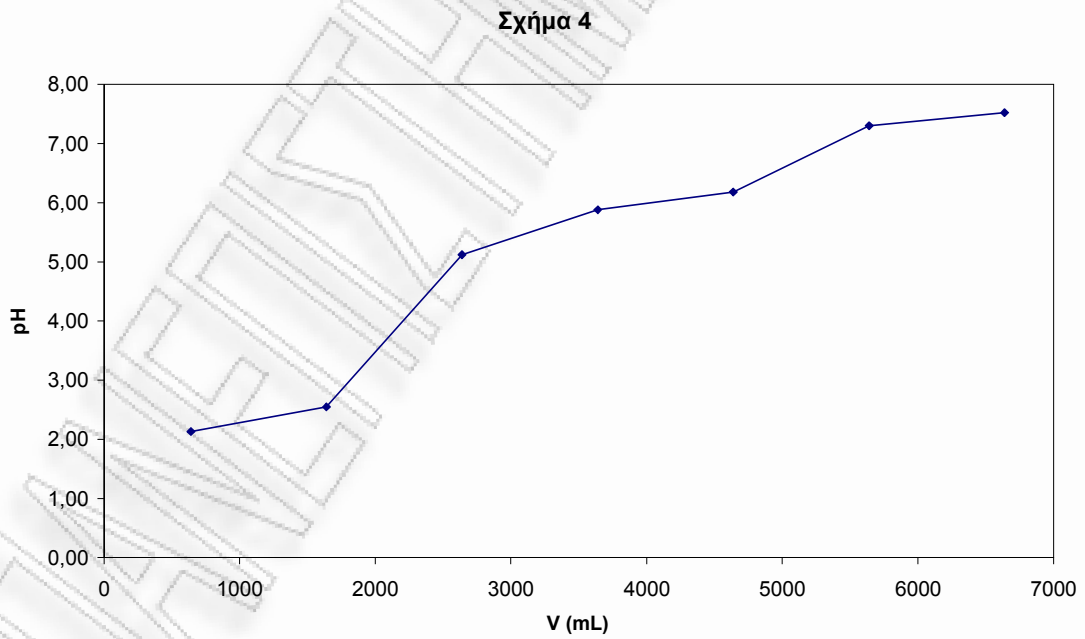
Σχήμα 6.112: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 6.113: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



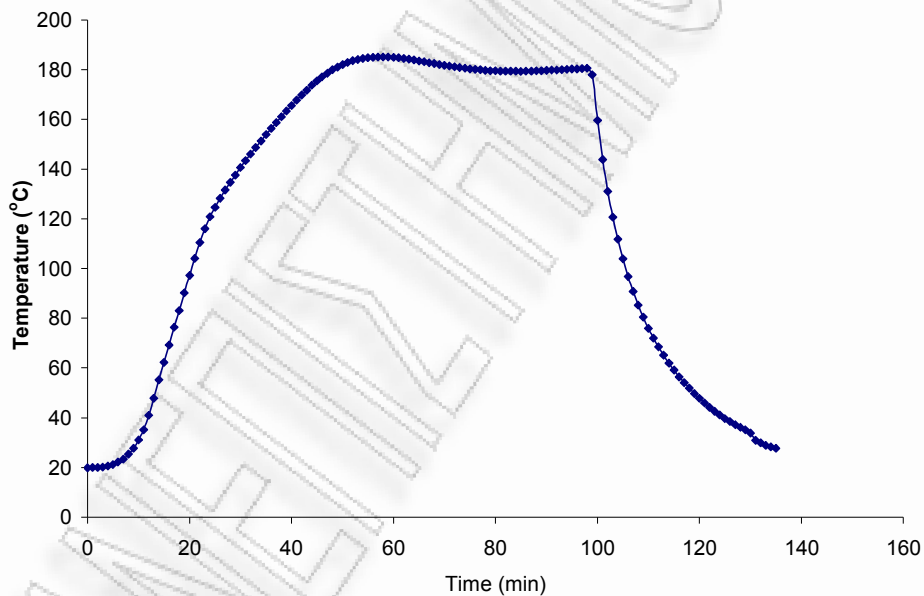
Σχήμα 6.114: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



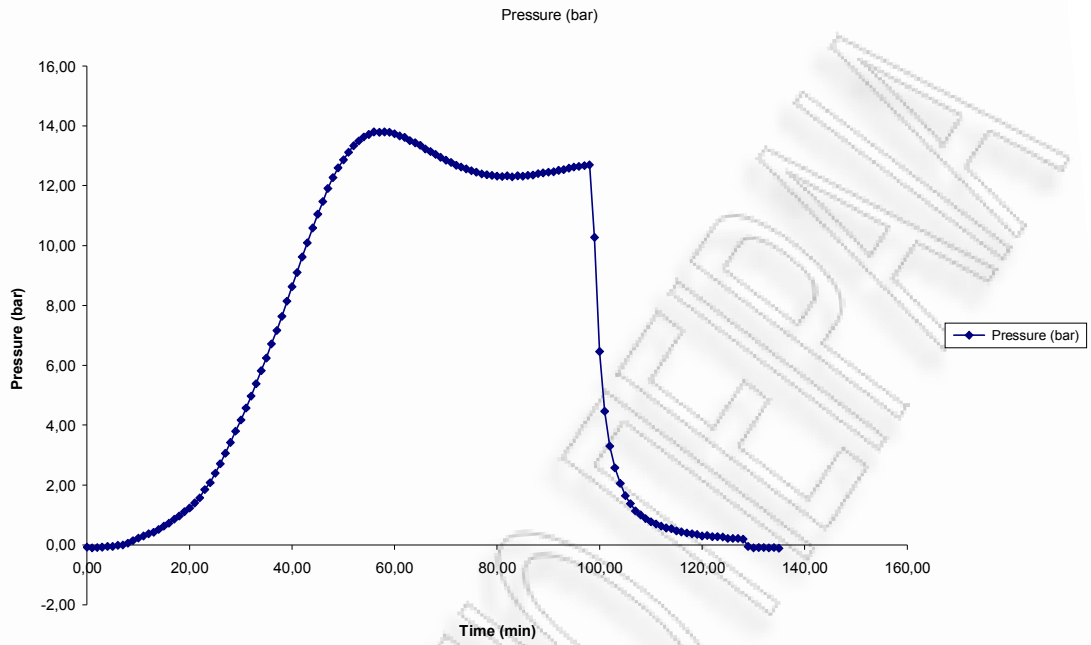
Σχήμα 6.115: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη υδρόλυση οξιάς (0,045 N H₂SO₄) στους 180⁰C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 50min

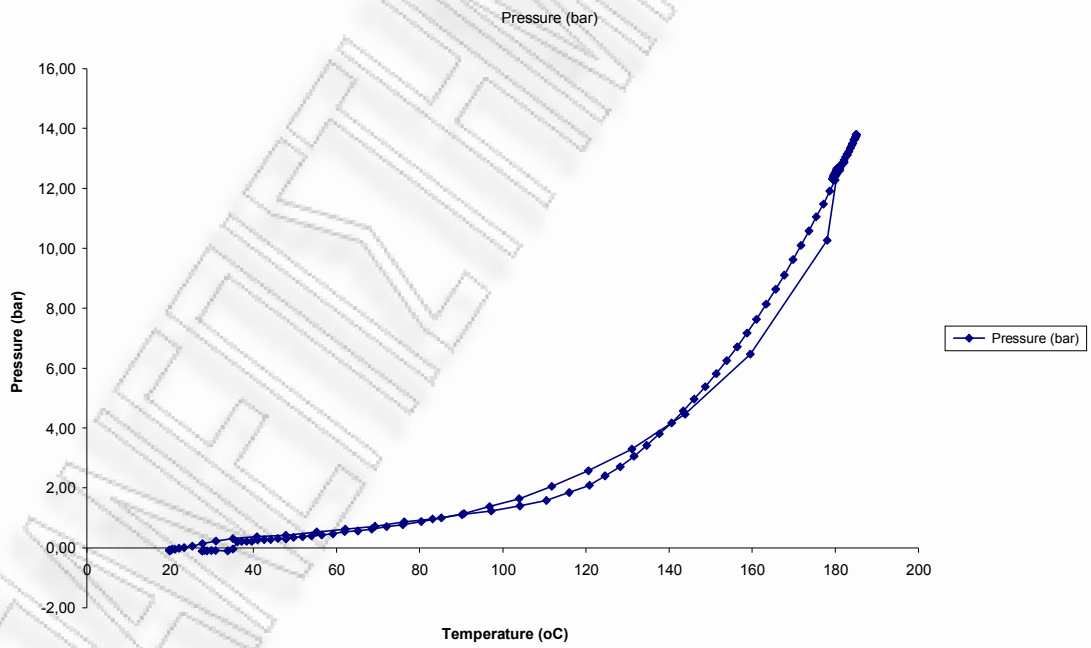
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (ml) gr		ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	y%
200,0	94.79- 22.40	72,4	36,92
184,1252602		67,9722943	36,9%
ΚΑΨΑ : gr	53,2880		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	54,5350	1,247	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 οC 2h: gr	54,4589	1,1709	0,0761 6,1%



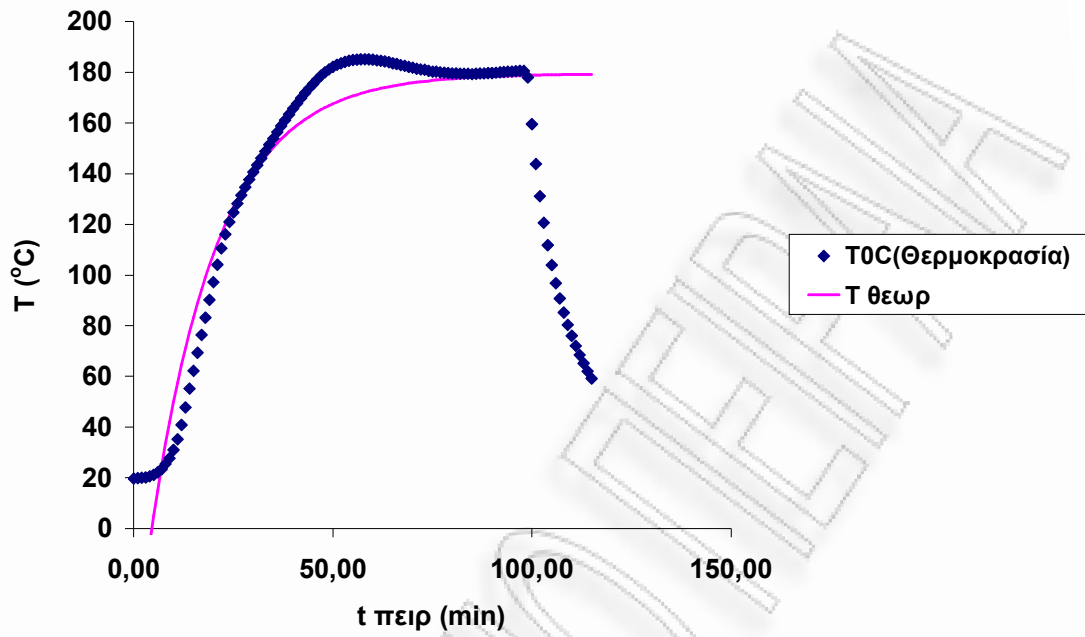
Σχήμα 6.116: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



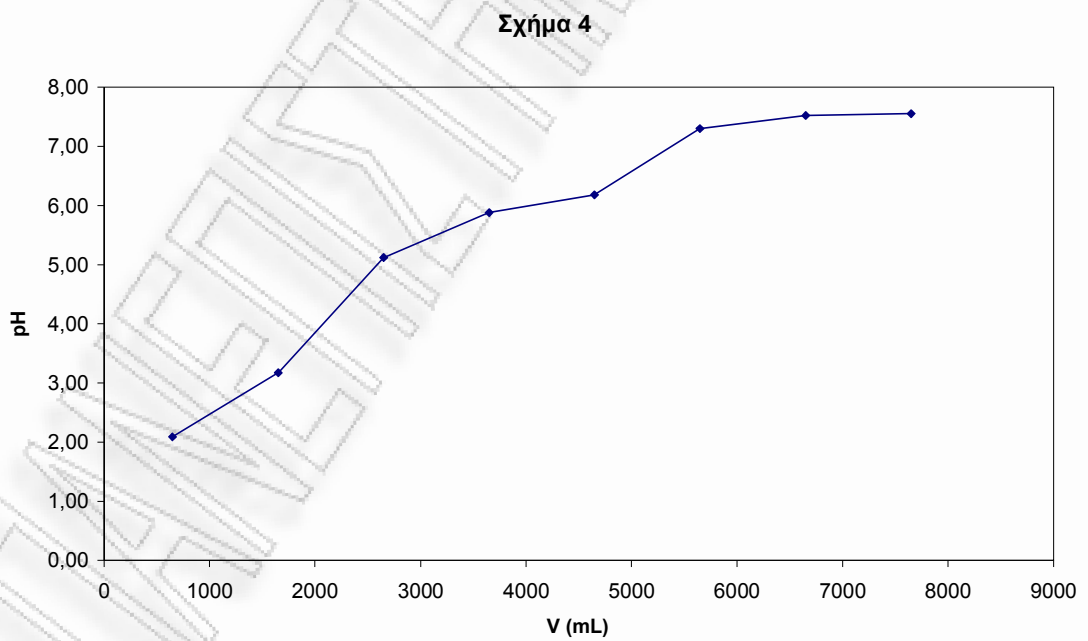
Σχήμα 6.117: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 6.118: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



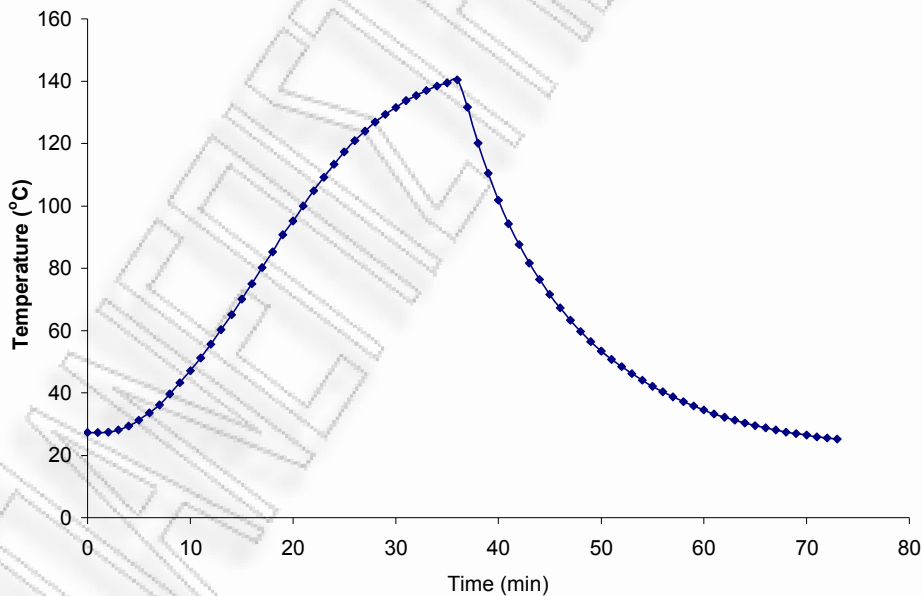
Σχήμα 6.119: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



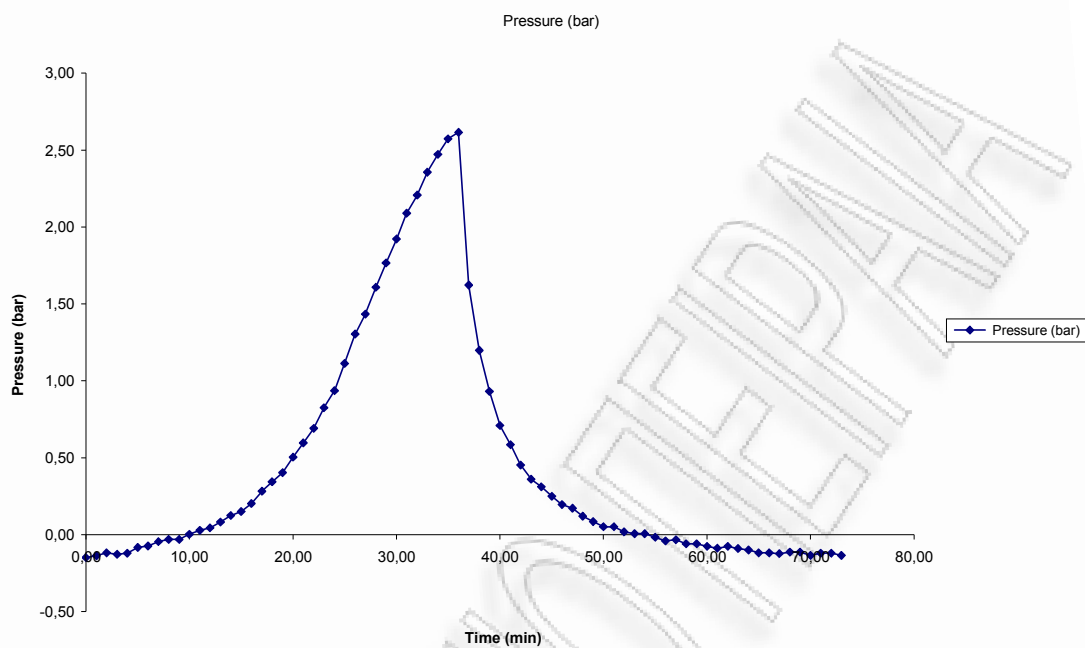
Σχήμα 6.120: Διάγραμμα όγκου-PH

**Όξινη υδρόλυση πριονιδιού οξιάς (0,045N H₂SO₄ / 10% ZnCl₂) στους 200⁰C παρουσία με
ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 0min**

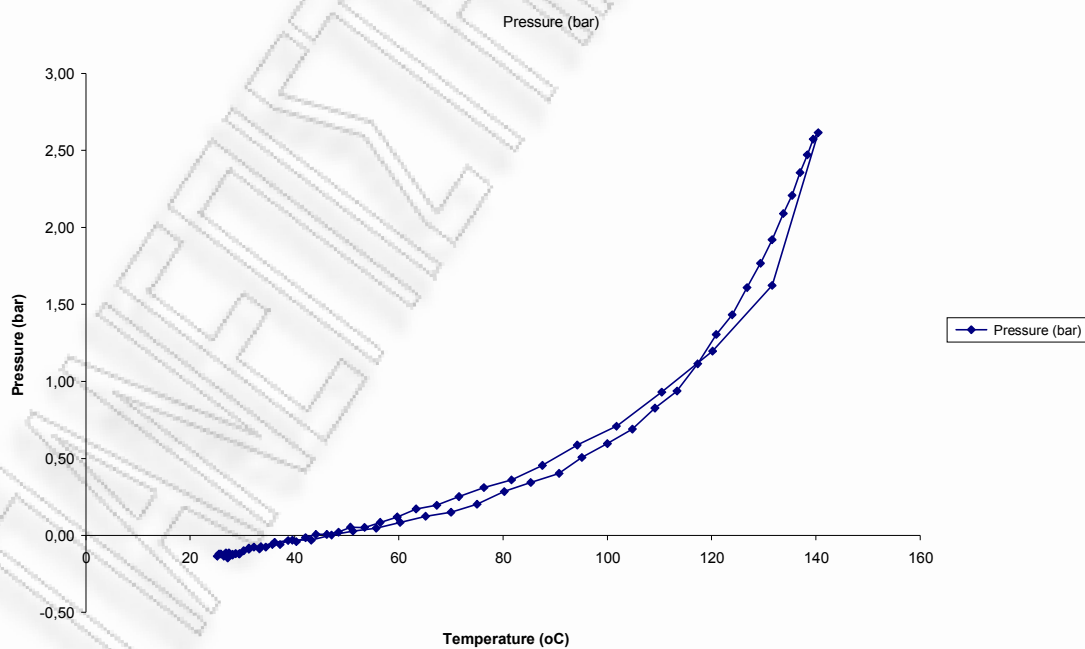
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		γ%
200,0	163,7		79,83
184,1252602	146,992388		79,8%
ΚΑΨΑ : gr	39,3339		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,3350	1,0011	
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 oC 2h: gr	40,2331	0,8992	0,1019
			ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2) 10,2%
ΚΑΨΑ : gr	53,0629		
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ: gr	54,1678	1,1049	
ΚΑΨΑ + 1gr ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ : gr	54,0801	1,0172	0,0877
			ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y1) 7,9%



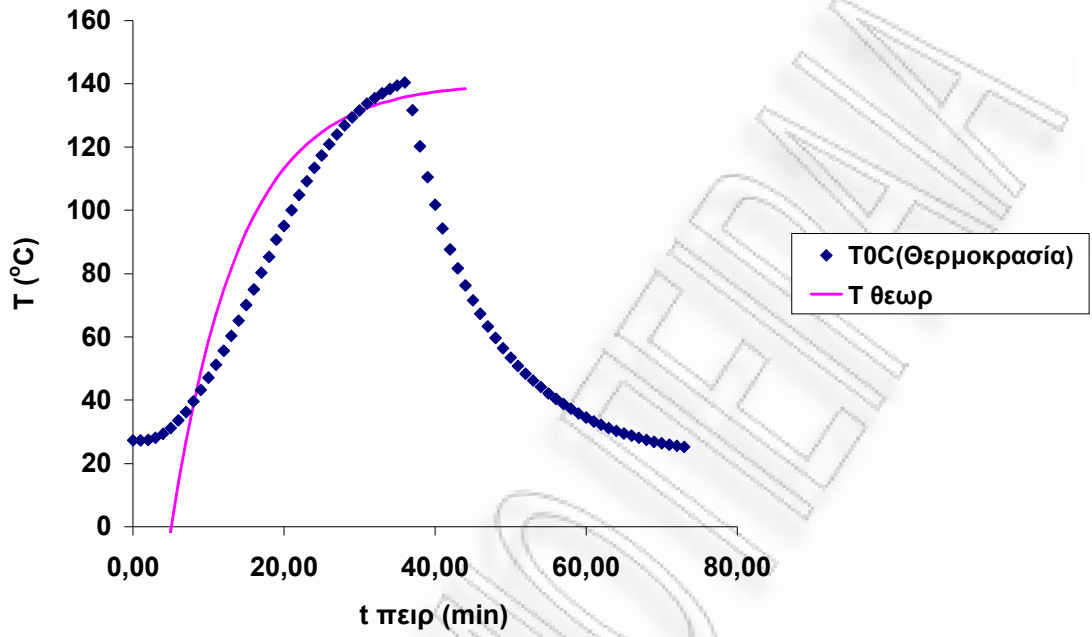
Σχήμα 6.151: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.152: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

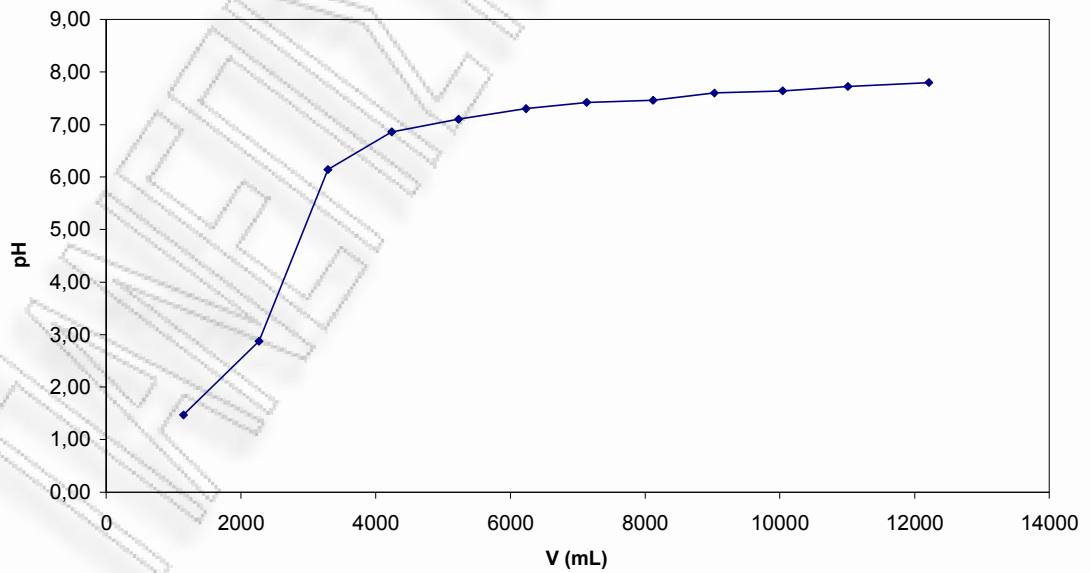


Σχήμα 6.153: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.154: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

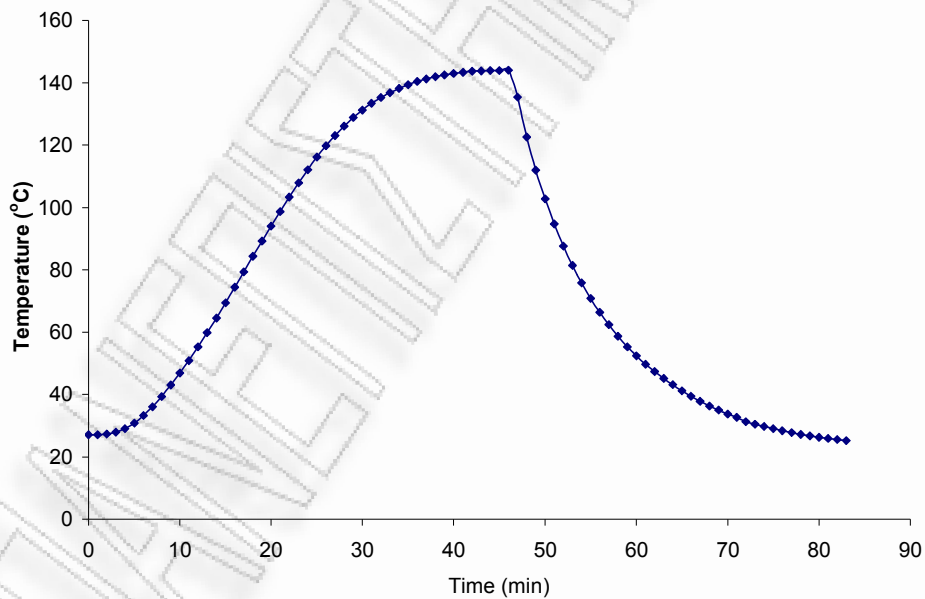
Σχήμα 4



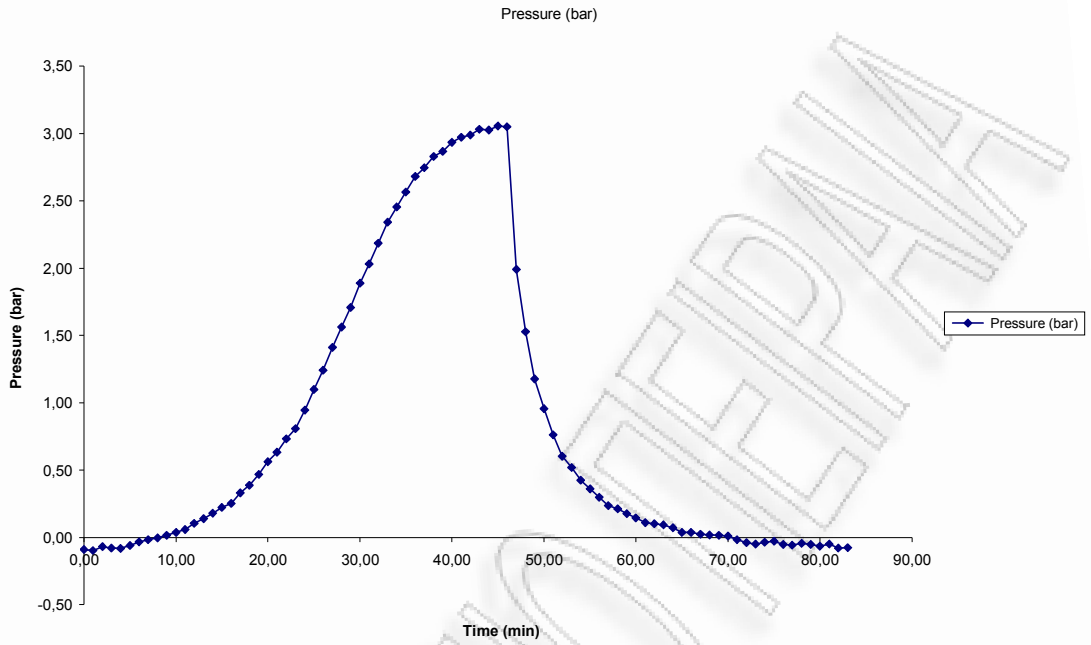
Σχήμα 6.155: Διάγραμμα όγκου-PH

**Όξινη υδρόλυση πριονιδιού οξιάς (0,045N H₂SO₄ / 10% ZnCl₂) στους 200⁰C παρουσία με
ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 10min**

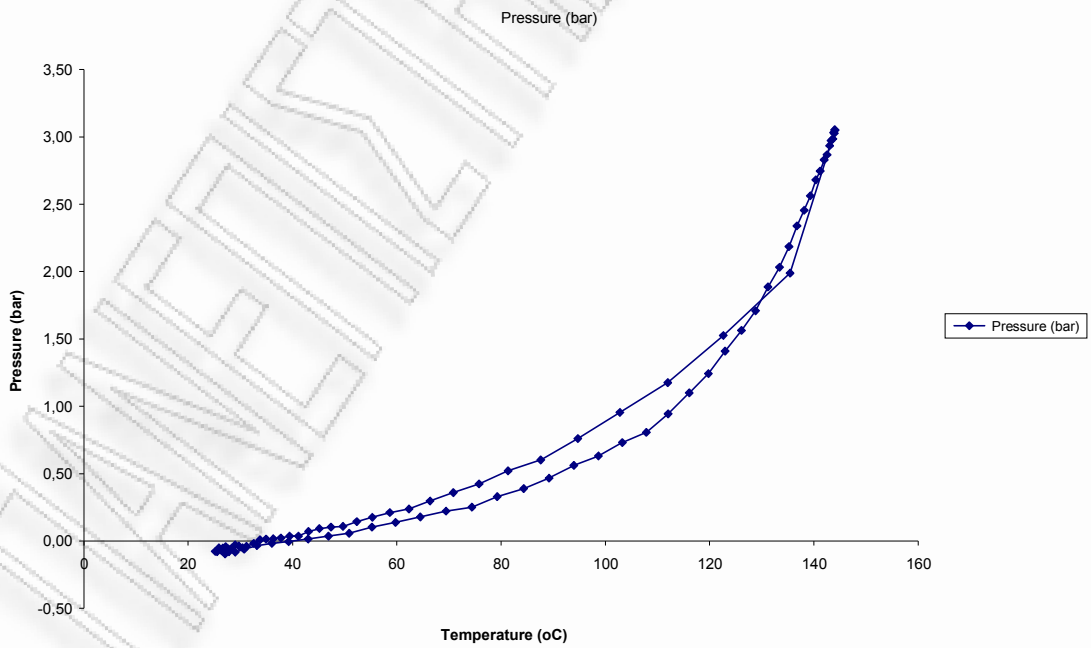
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		y%
200,0	159,0		75,82
184,1252602	139,596055		75,8%
ΚΑΨΑ : gr	38,3161		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,3208	1,0047	
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 oC 2h: gr	39,1983	0,8822	0,1225
			ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2) 12,2%



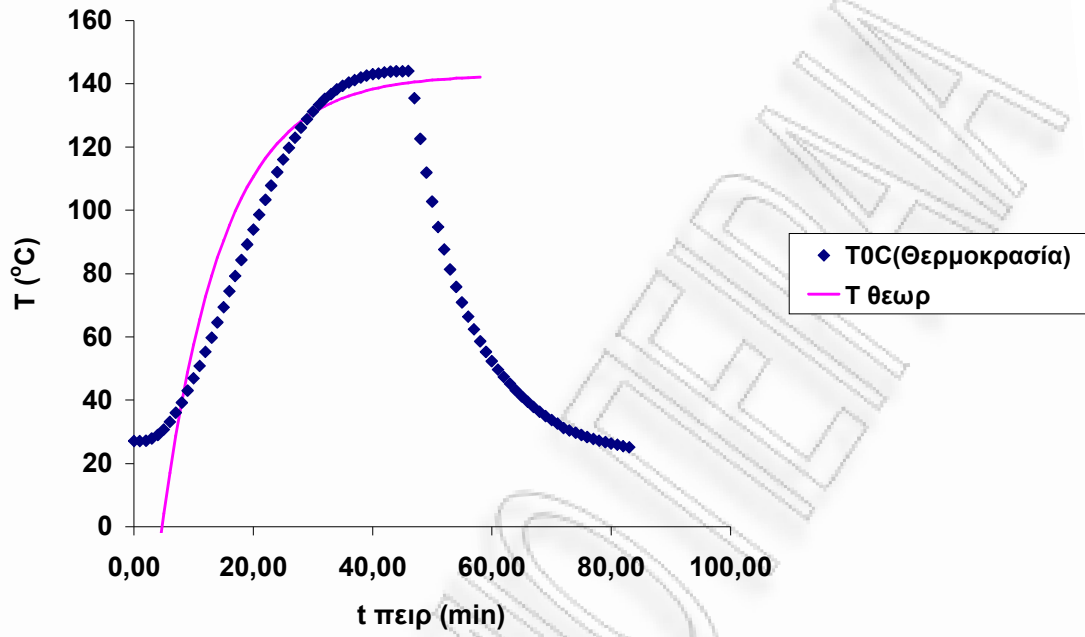
Σχήμα 6.156: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.157: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

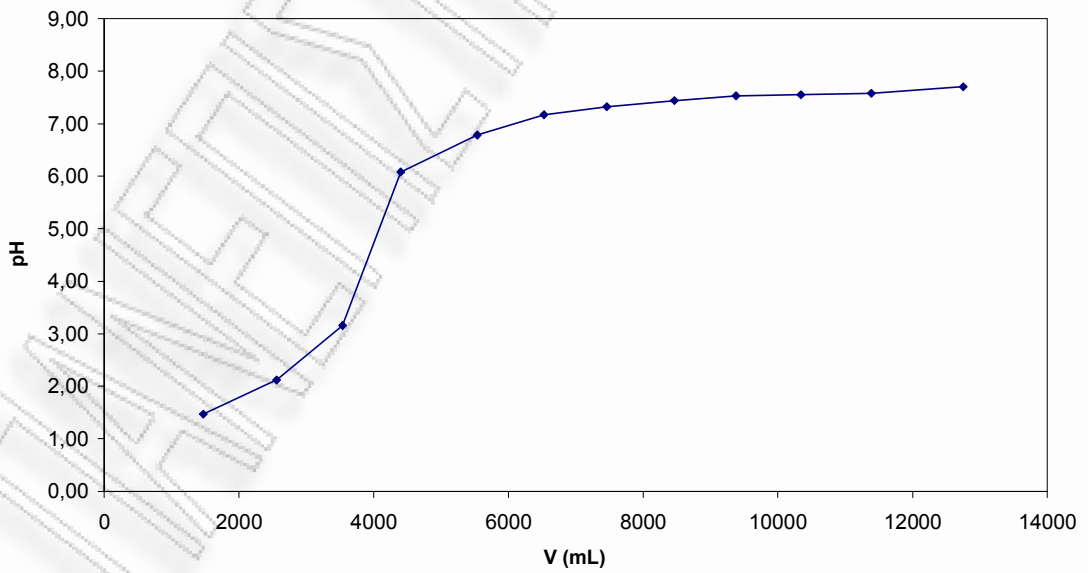


Σχήμα 6.158: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.159: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

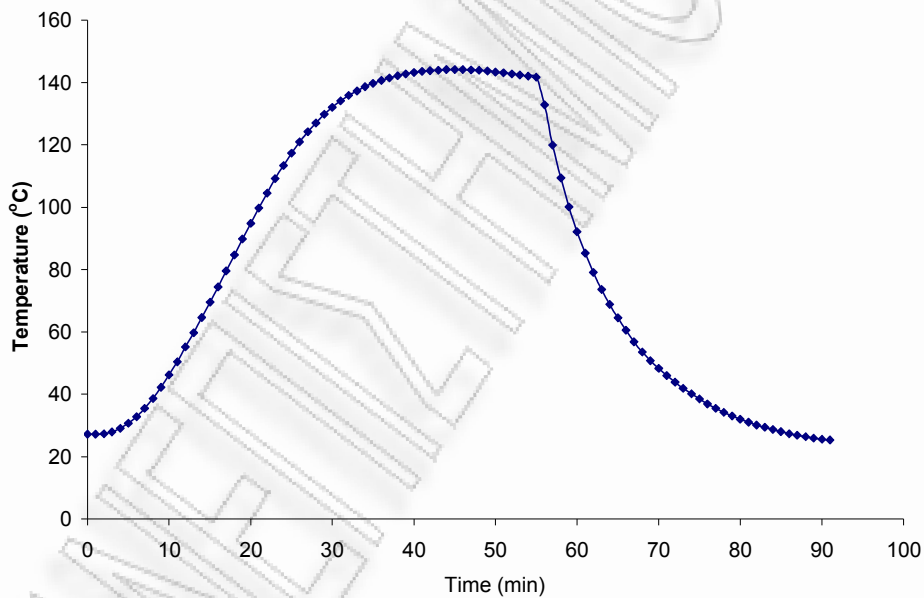
Σχήμα 4



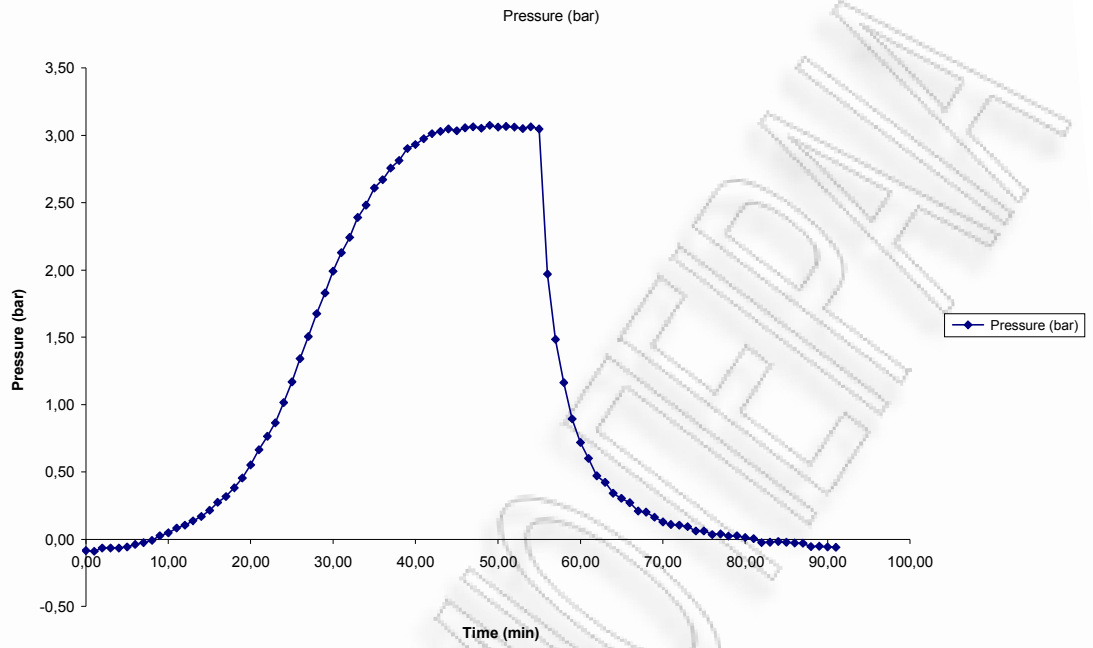
Σχήμα 6.160: Διάγραμμα όγκου-PH

**Όξινη υδρόλυση πριονιδιού οξιάς (0,045N H₂SO₄/ 10% ZnCl₂) στους 200⁰C παρουσία με
ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 20min**

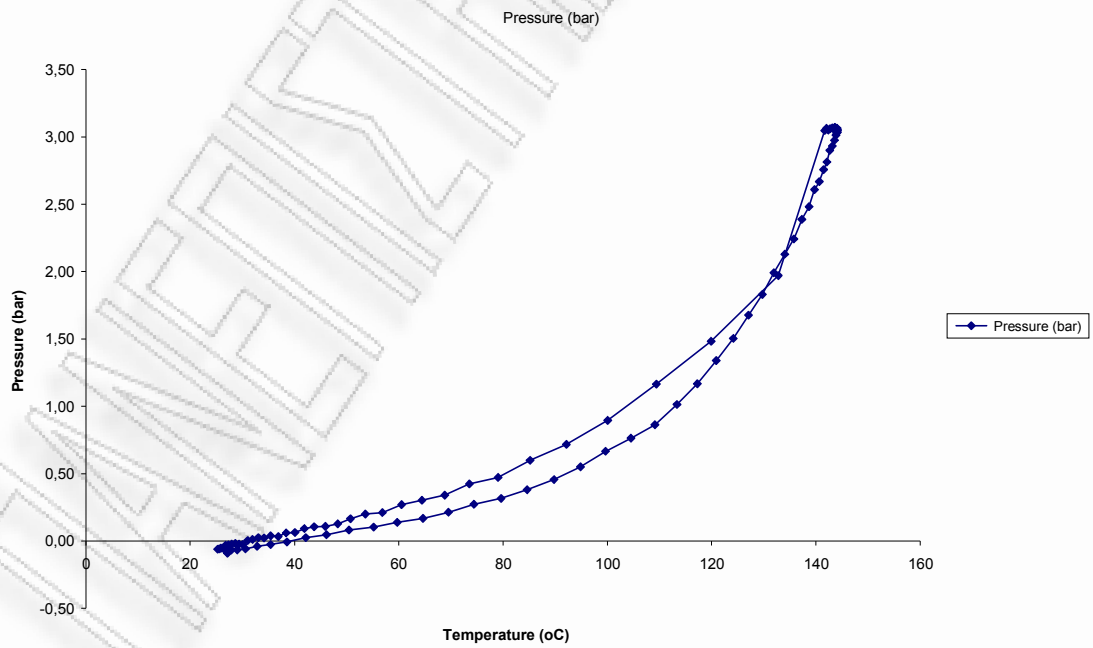
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	y%		
200,0	159,3	74,66		
184,1252602	137,466996	74,7%		
ΚΑΨΑ : gr	38,4751			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,4914	1,0163		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 oC 2h: gr	39,3520	0,8769	0,1394	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
				13,7%



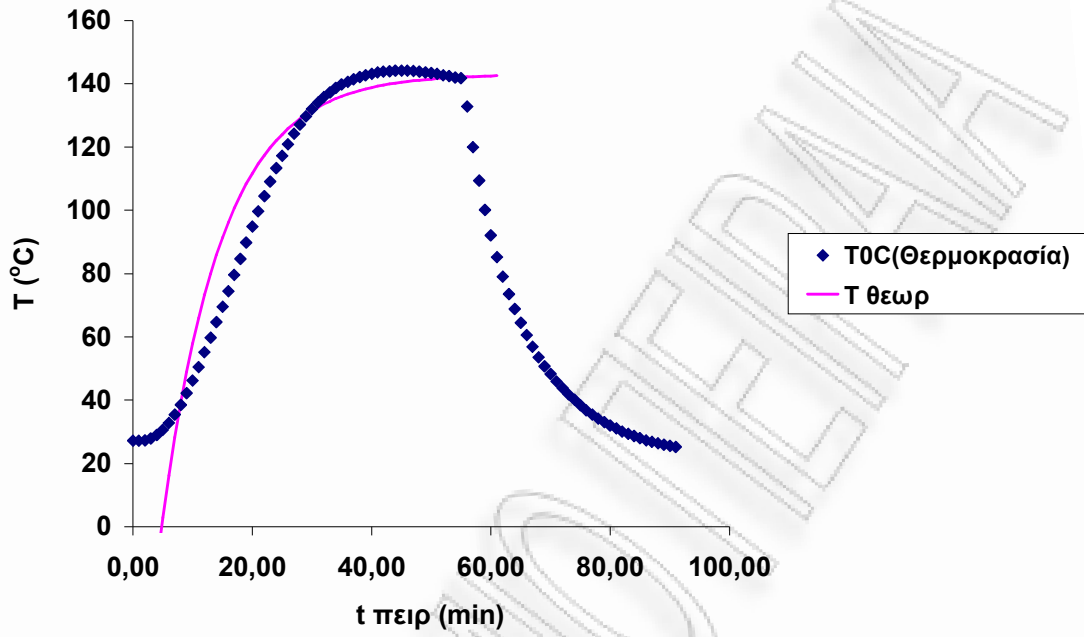
Σχήμα 6.161: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.162: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

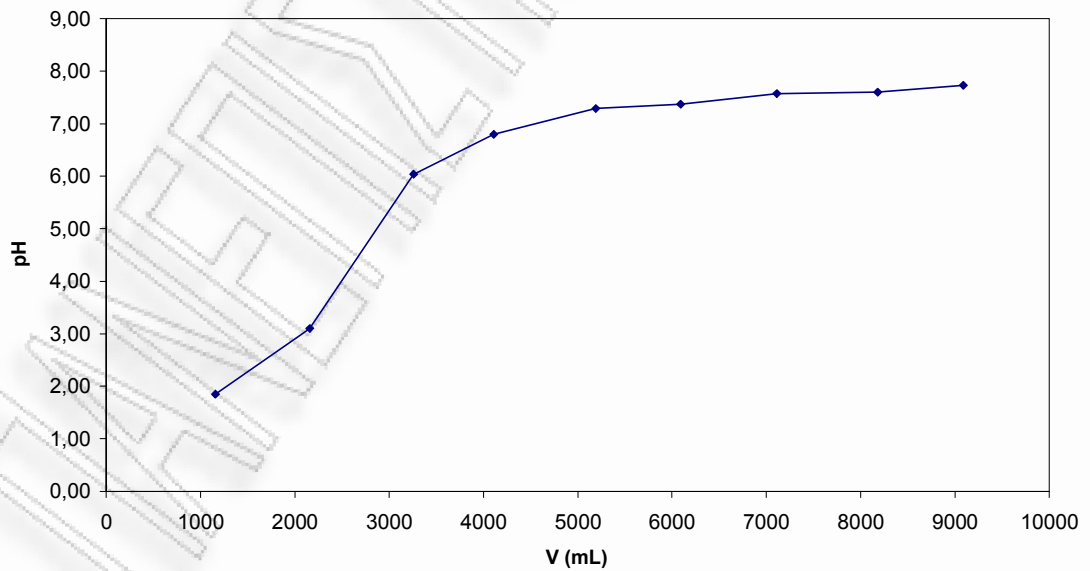


Σχήμα 6.163: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.164: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

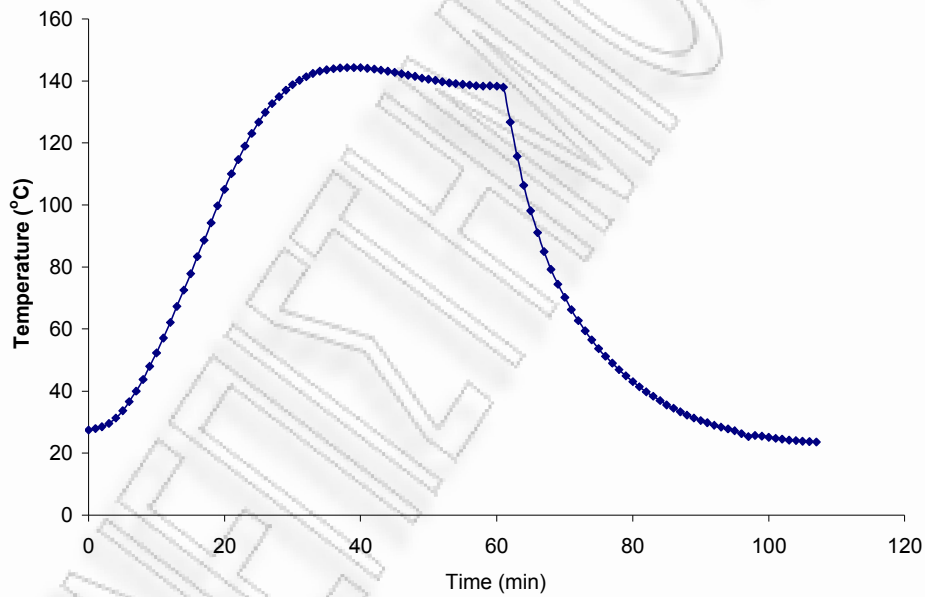
Σχήμα 4



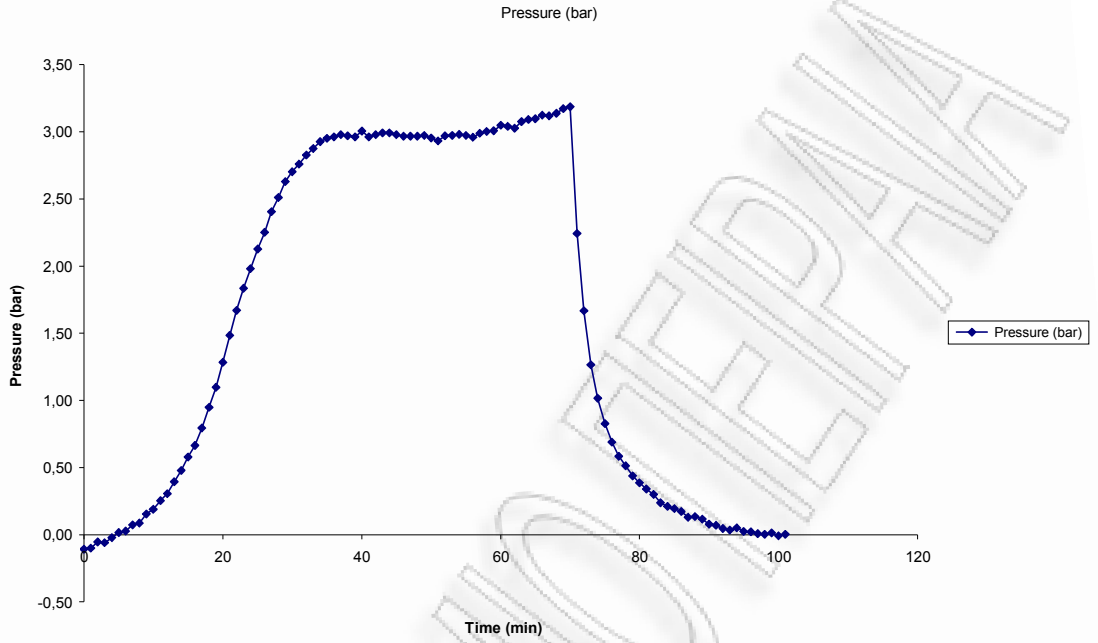
Σχήμα 6.165: Διάγραμμα όγκου-PH

**Όξινη υδρόλυση πριονιδιού οξιάς (0,045N H₂SO₄ / 10% ZnCl₂) στους 200⁰C παρουσία με
ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 30min**

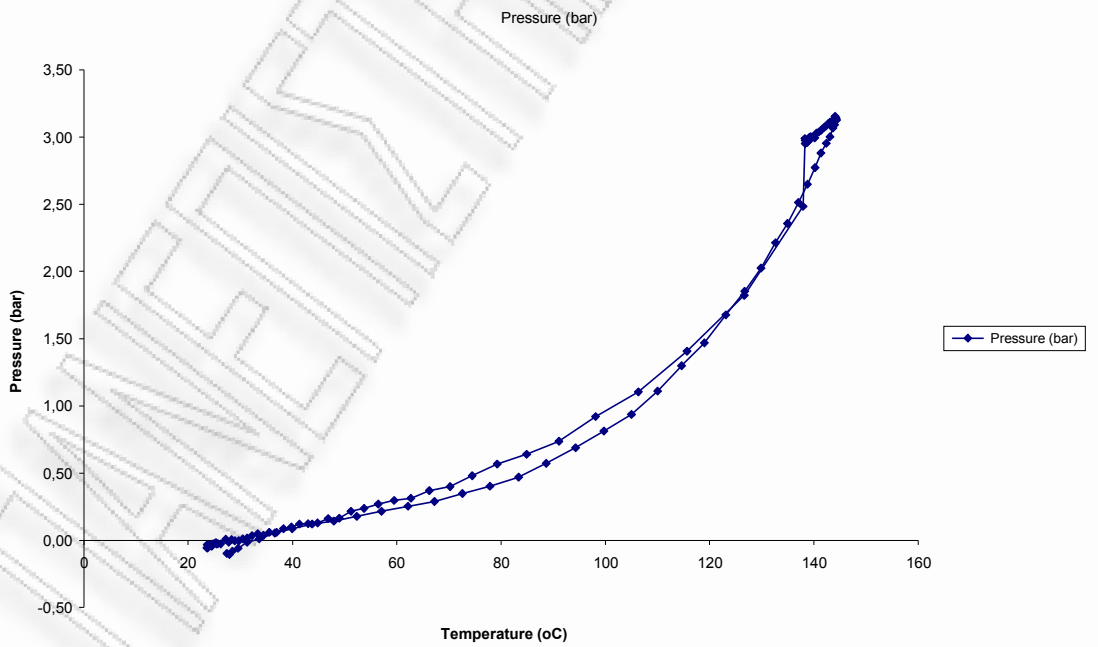
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		γ%
200,0	141,3		72,21
183,30277	132,359765		72,2%
ΚΑΨΑ : gr	36,7113		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	37,7323	1,021	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 oC 2h: gr	37,6677	0,9564	0,0646 6,3%



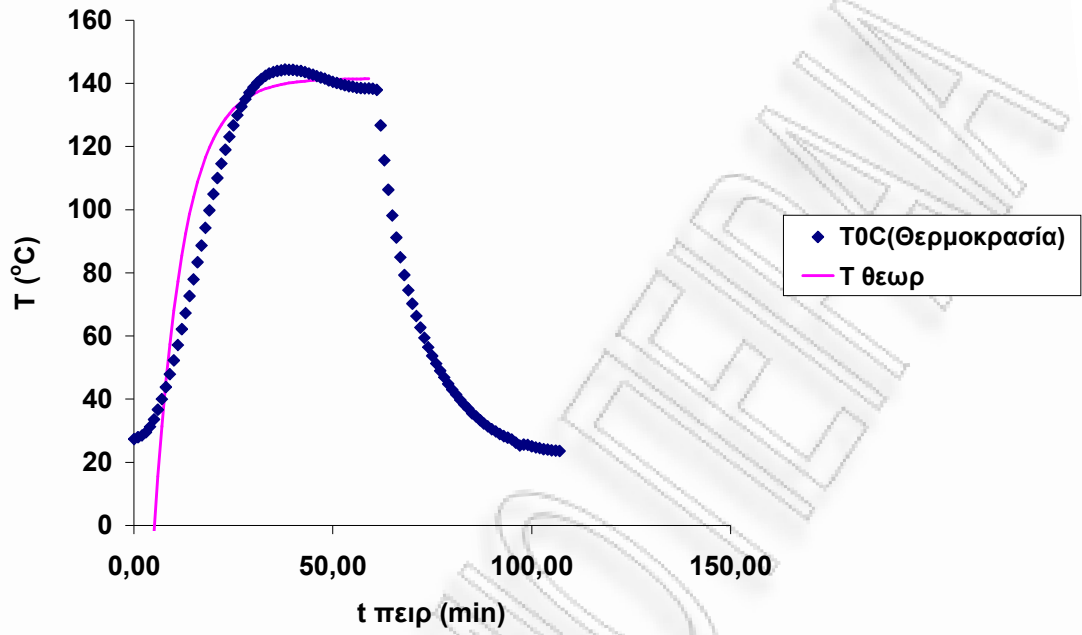
Σχήμα 6.166: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.167: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

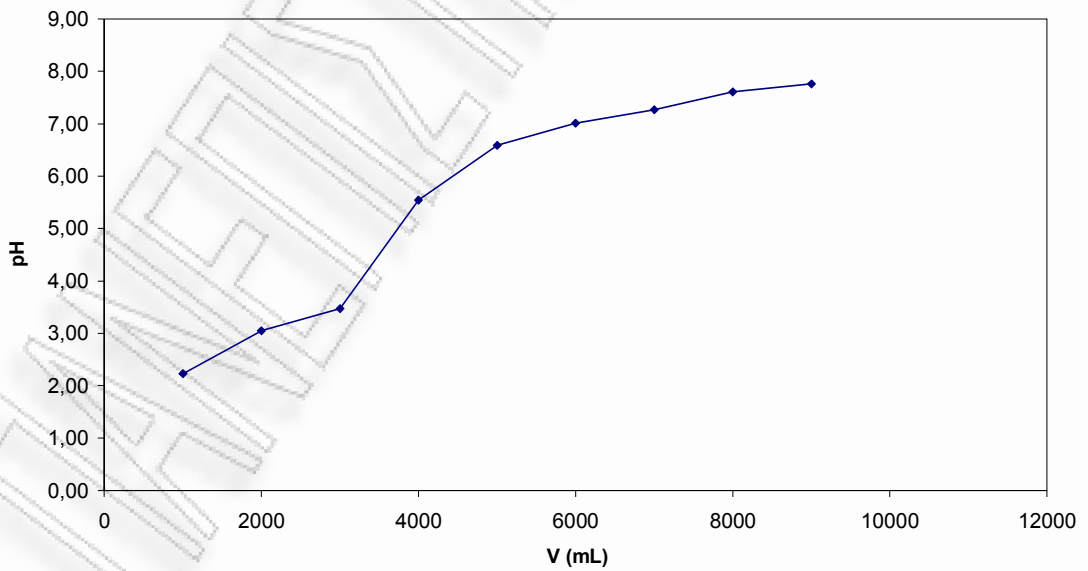


Σχήμα 6.168: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.169: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

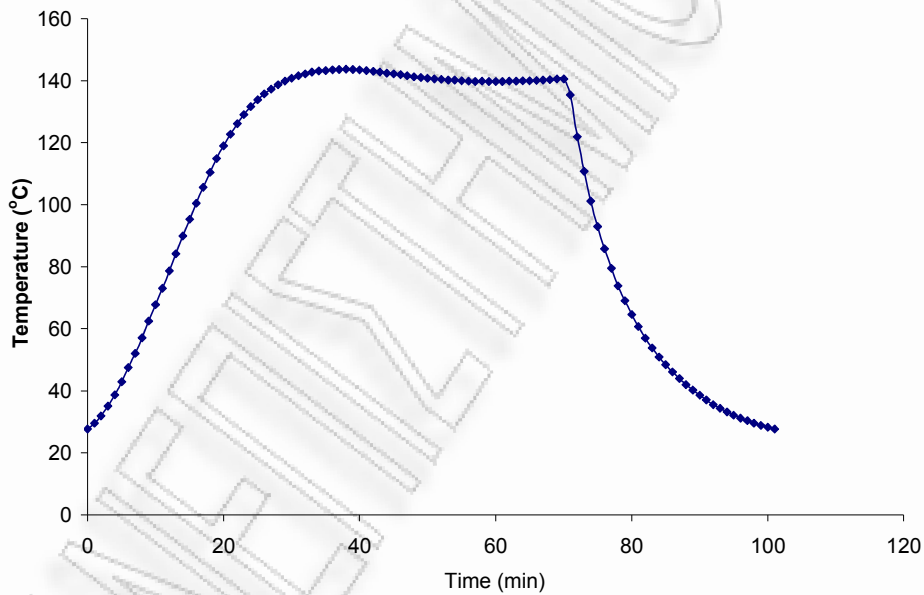
Σχήμα 4



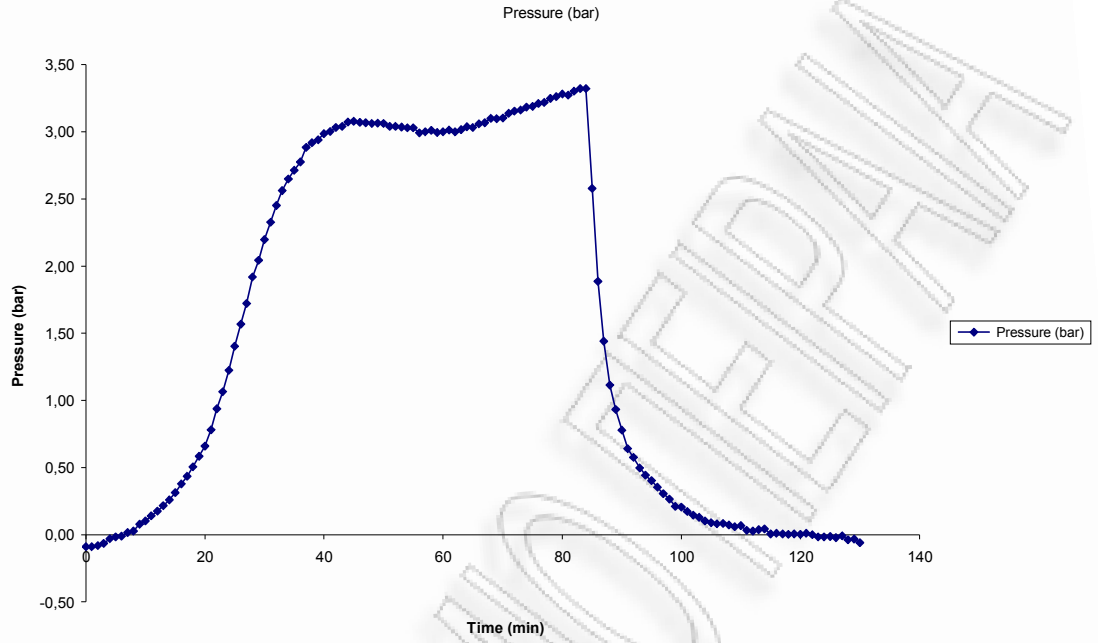
Σχήμα 6.170: Διάγραμμα όγκου-PH

**Όξινη υδρόλυση πριονιδιού οξιάς (0,045N H₂SO₄ / 10% ZnCl₂) στους 200⁰C παρουσία με
ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 40min**

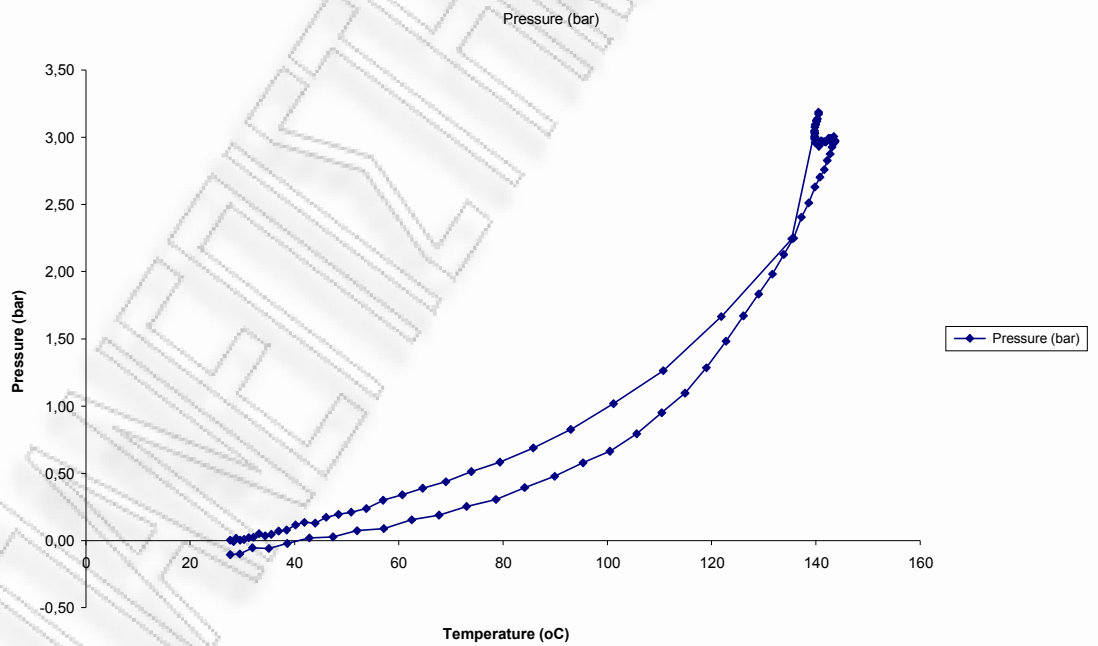
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (ml) gr	ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		γ%
200,0	138,5		71,39
183,30277	130,854537		71,4%
ΚΑΨΑ : gr	39,1351		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,1876	1,0525	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 oC 2h: gr	40,1295	0,9944	0,0581 5,5%



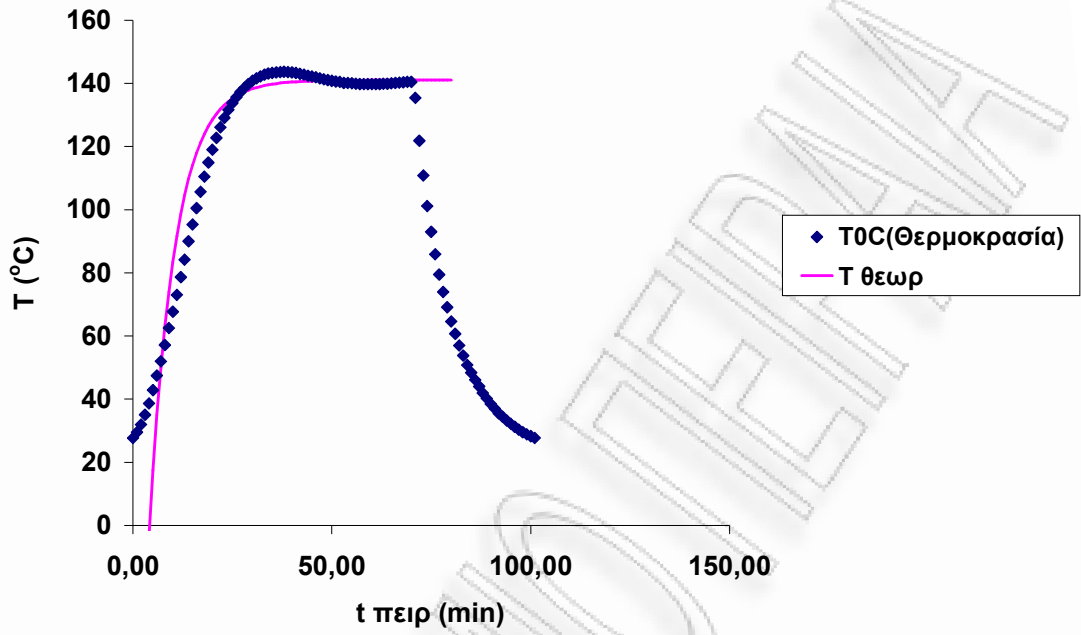
Σχήμα 6.171: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



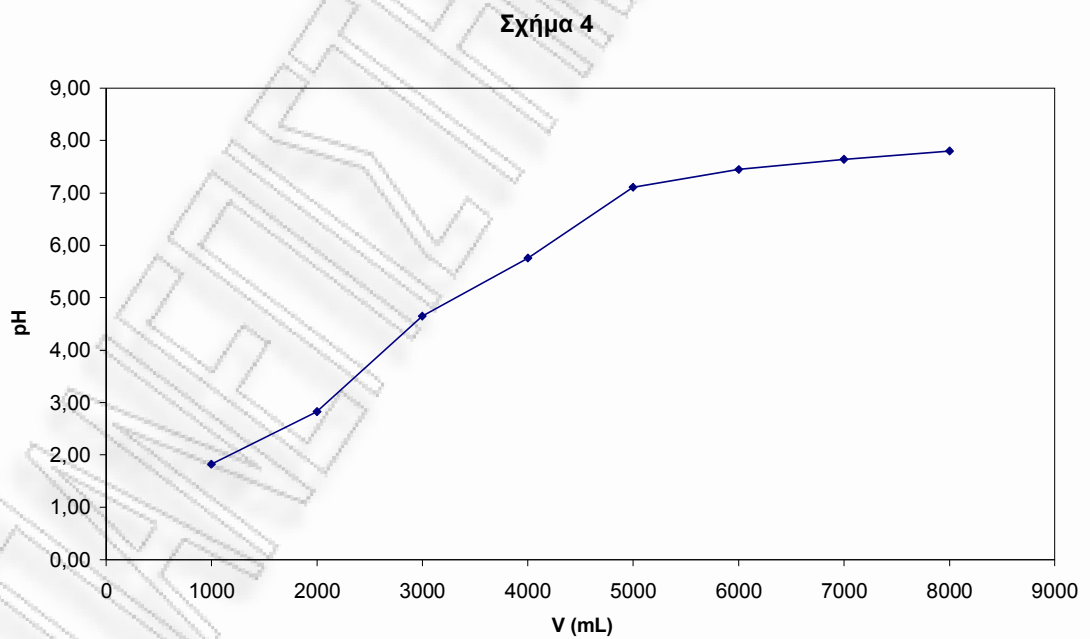
Σχήμα 6.172: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 6.173: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



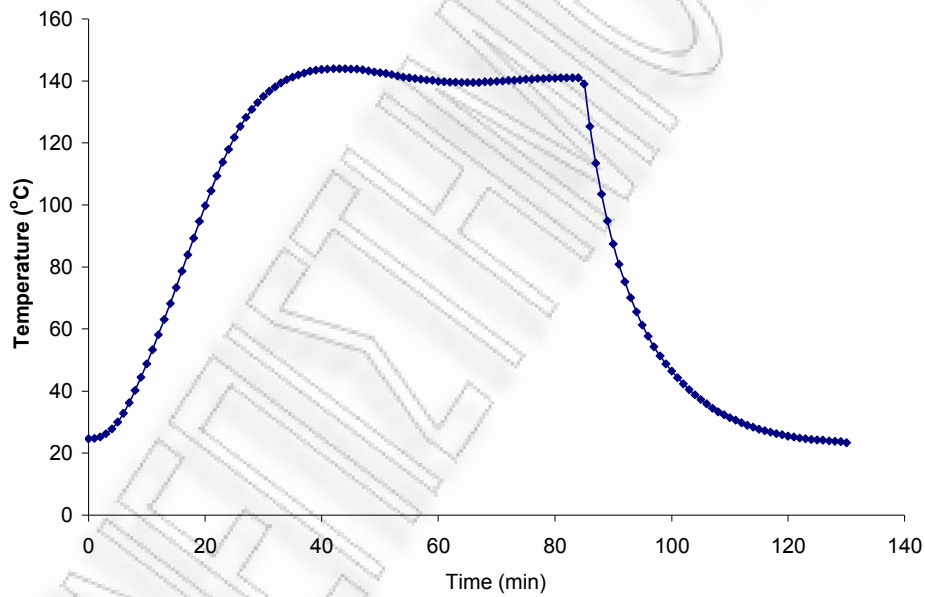
Σχήμα 6.174: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



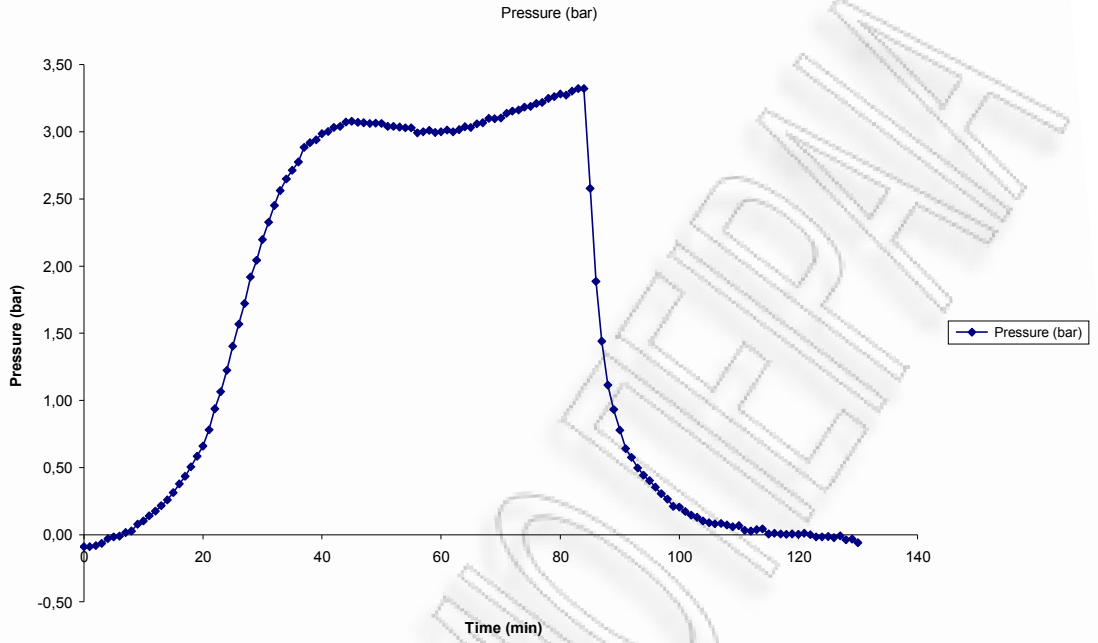
Σχήμα 6.175: Διάγραμμα όγκου-PH

**Όξινη υδρόλυση πριονιδιού οξιάς (0,045N H₂SO₄/ 10% ZnCl₂) στους 200⁰C παρουσία με
ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 50min**

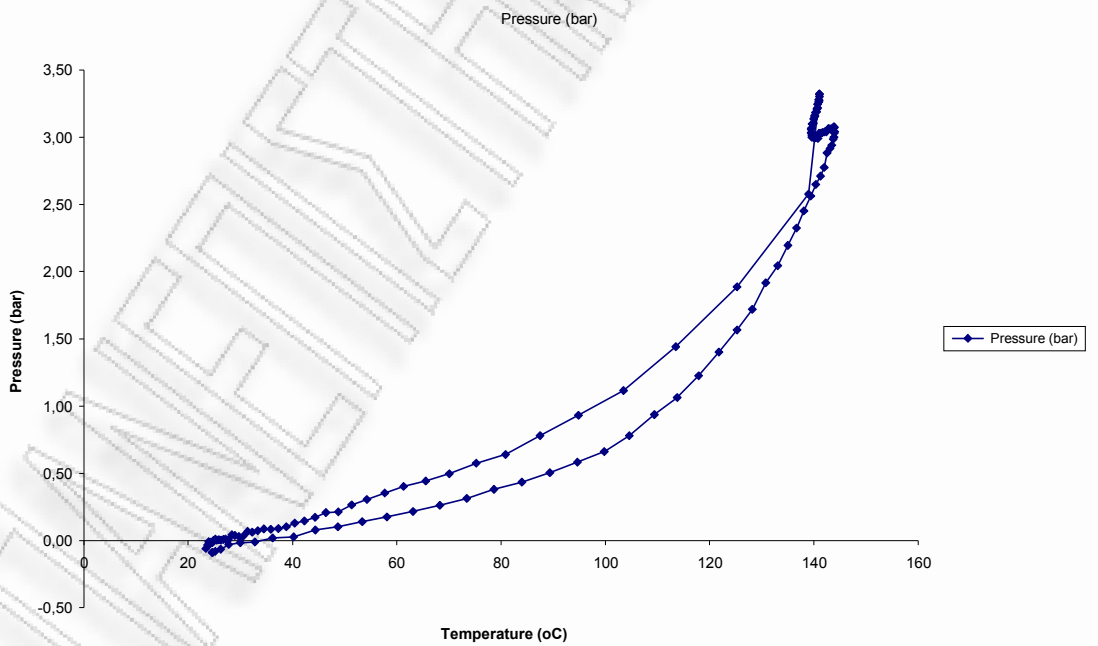
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		γ%
200,0	137,1		64,27
183,30277	117,813504		64,3%
ΚΑΨΑ : gr	39,6100		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,6100	1	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 oC 2h: gr	40,4692	0,8592	0,1408 14,1%



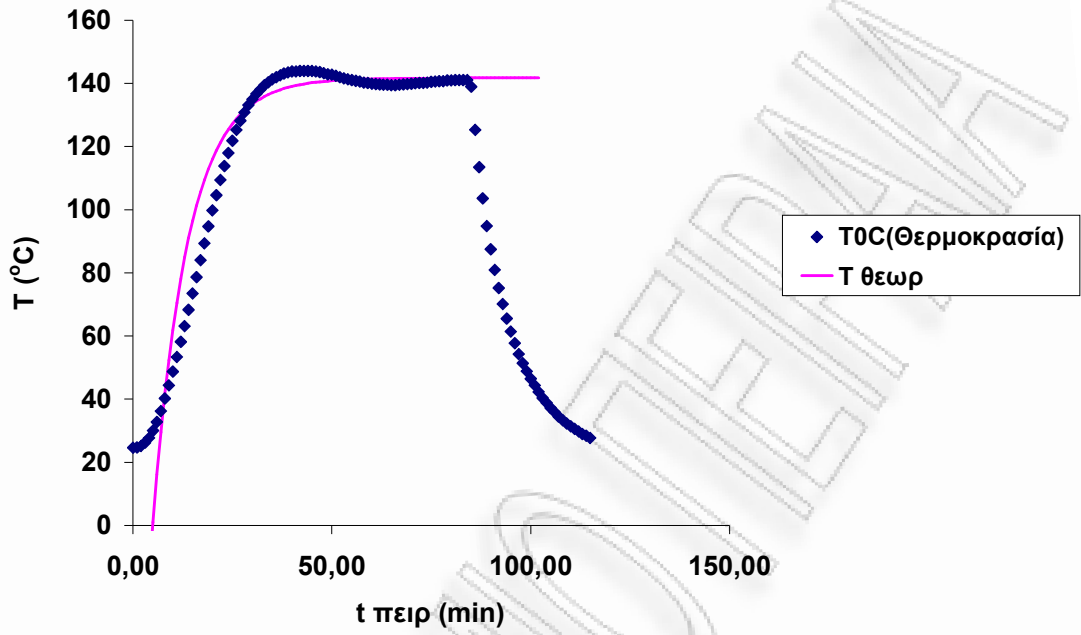
Σχήμα 6.176: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.177: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

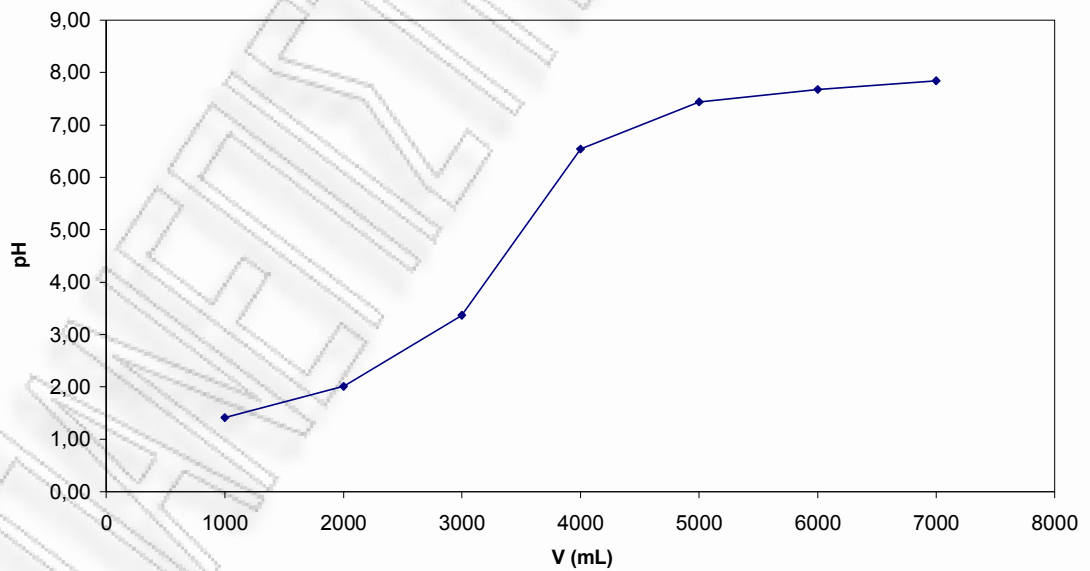


Σχήμα 6.178: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.179: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

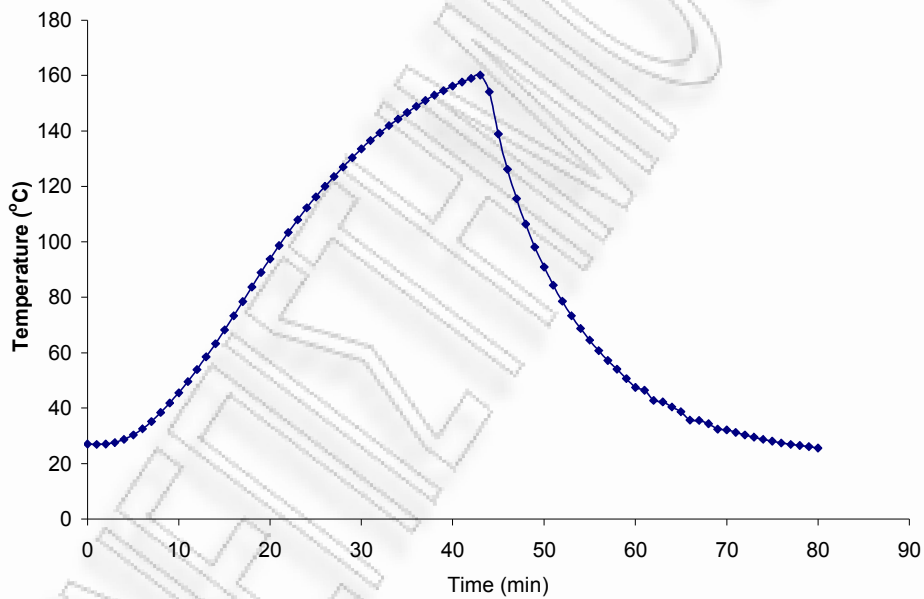
Σχήμα 4



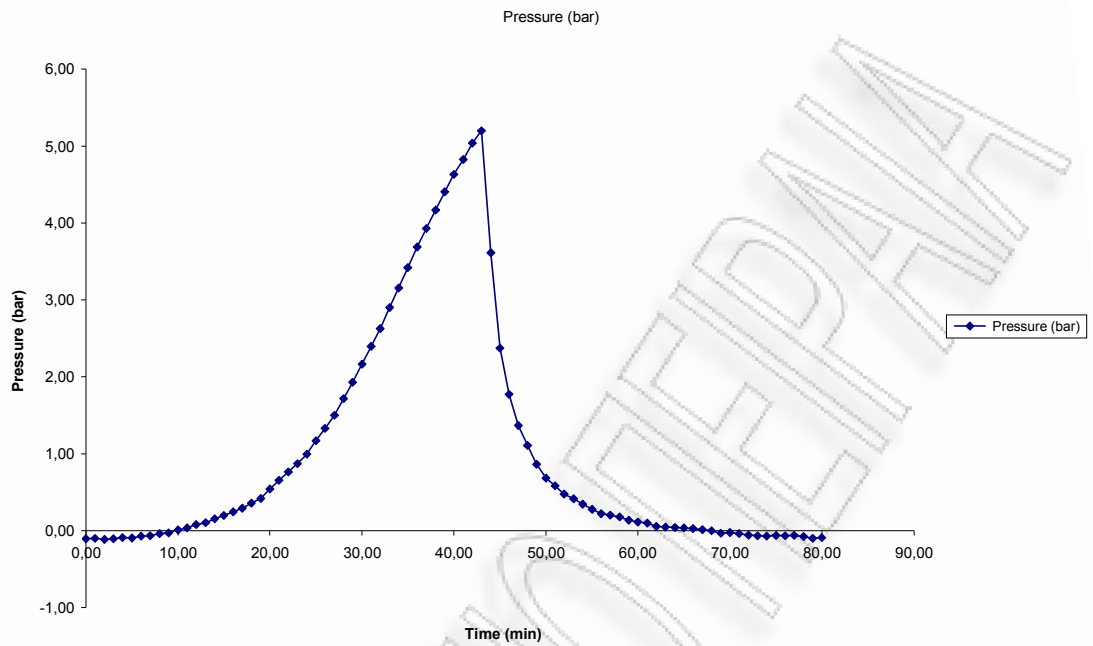
Σχήμα 6.180: Διάγραμμα όγκου-PH

**Όξινη υδρόλυση πριονιδιού οξιάς (0,045N H₂SO₄ / 10% ZnCl₂) στους 160⁰C παρουσία με
ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 0min**

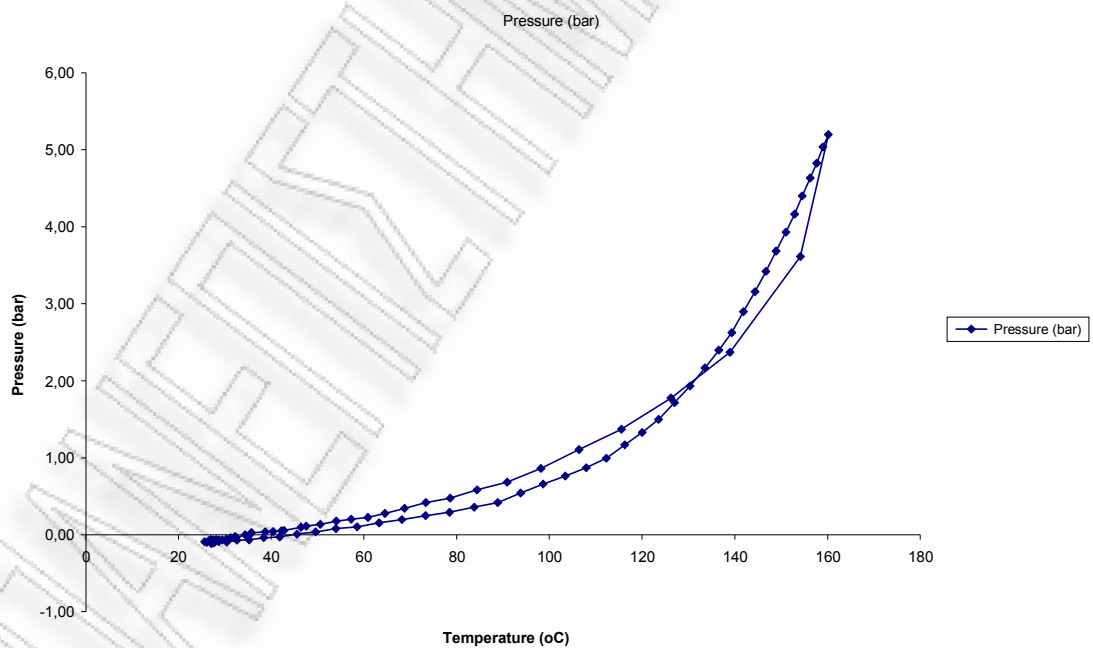
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (ml) gr	ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		γ%
200,0	151,3		74,13
183,30277	135,888714		74,1%
ΚΑΨΑ : gr	39,5184		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,5359	1,0175	
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 oC 2h: gr	40,4325	0,9141	0,1034
			ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y ₂) 10,2%



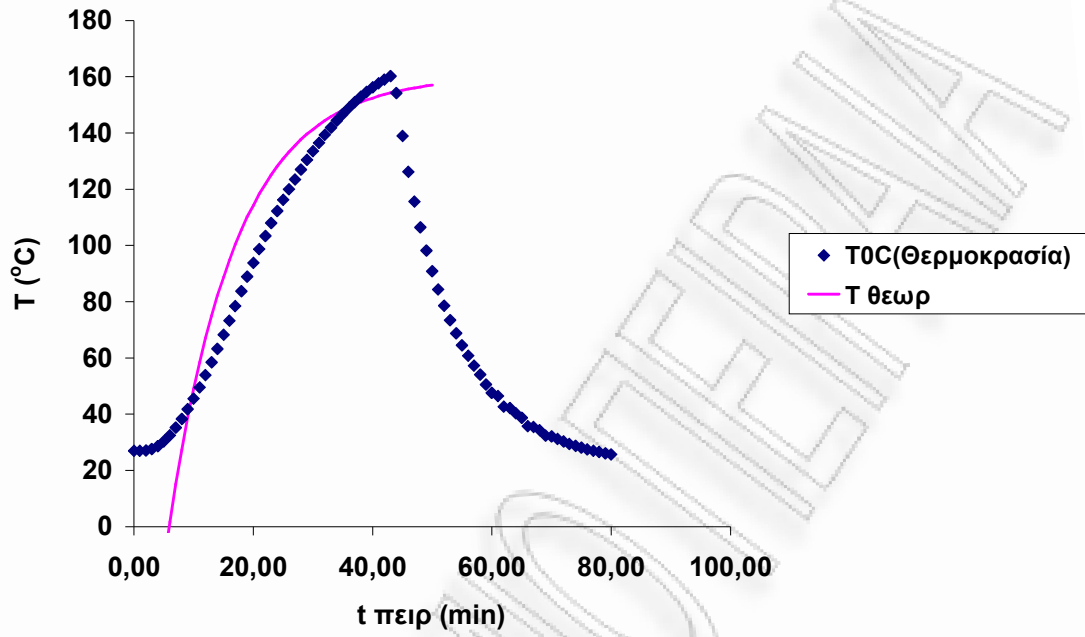
Σχήμα 6.181: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.182: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

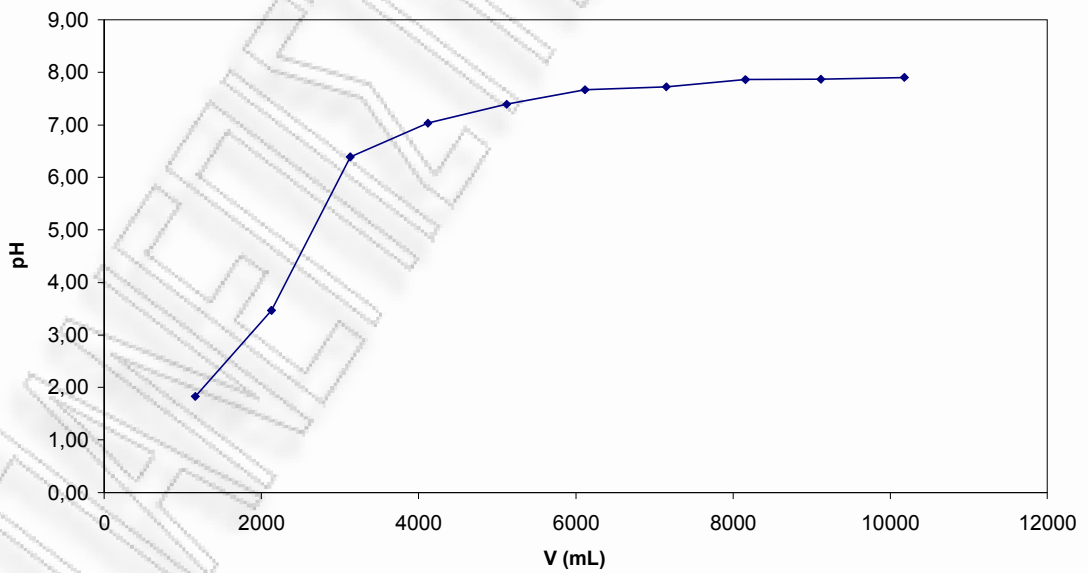


Σχήμα 6.183: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.184: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

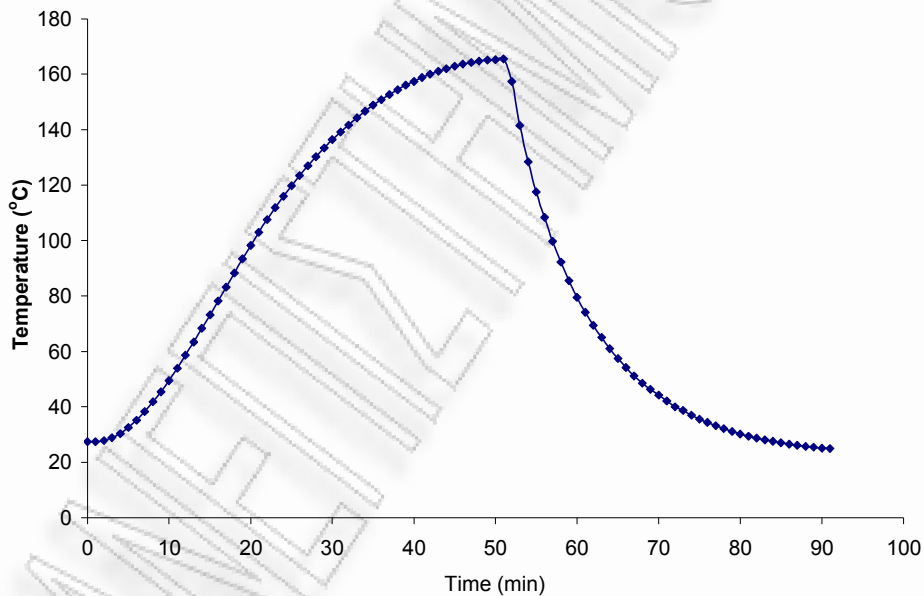
Σχήμα 4



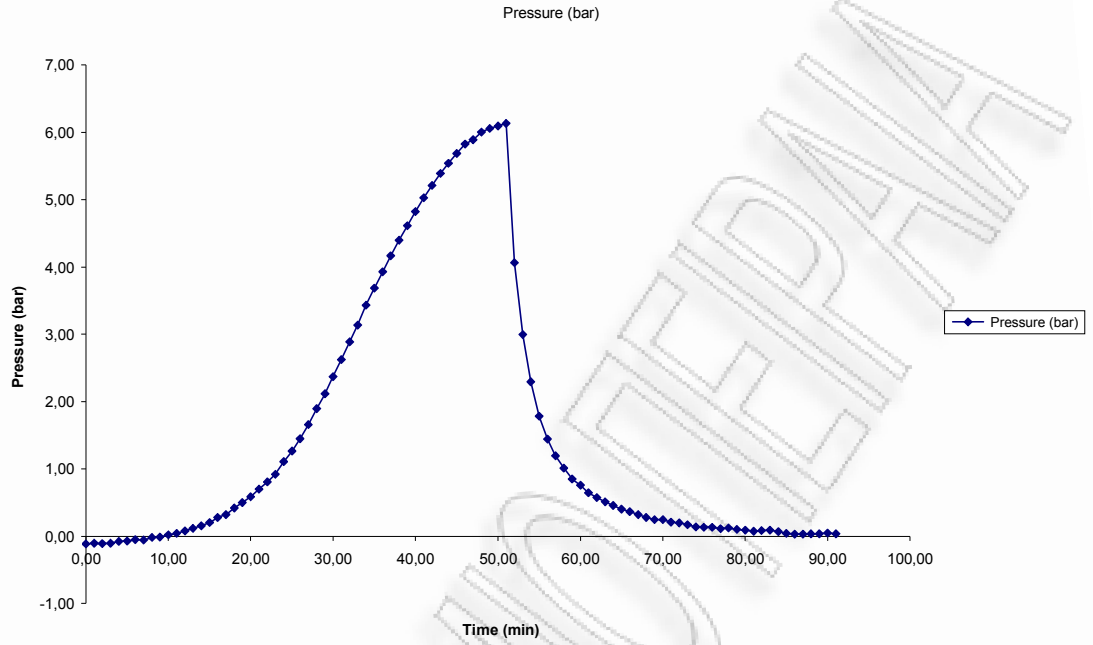
Σχήμα 6.185: Διάγραμμα όγκου-PH

**Όξινη υδρόλυση πριονιδιού οξιάς (0,045N H₂SO₄ / 10% ZnCl₂) στους 160⁰C παρουσία με
ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 10min**

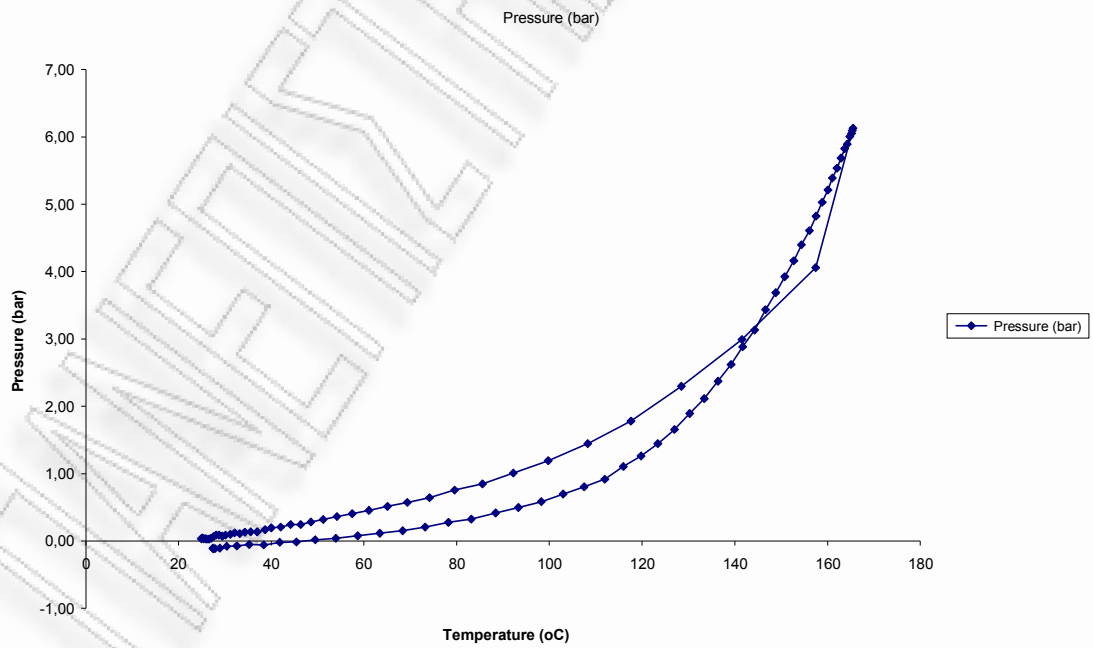
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	y%		
200,0	144,0	71,39		
183,30277	130,868886	71,4%		
ΚΑΨΑ : gr	39,1358			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,1479	1,0121		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 oC 2h: gr	40,0558	0,92	0,0921	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
				9,1%



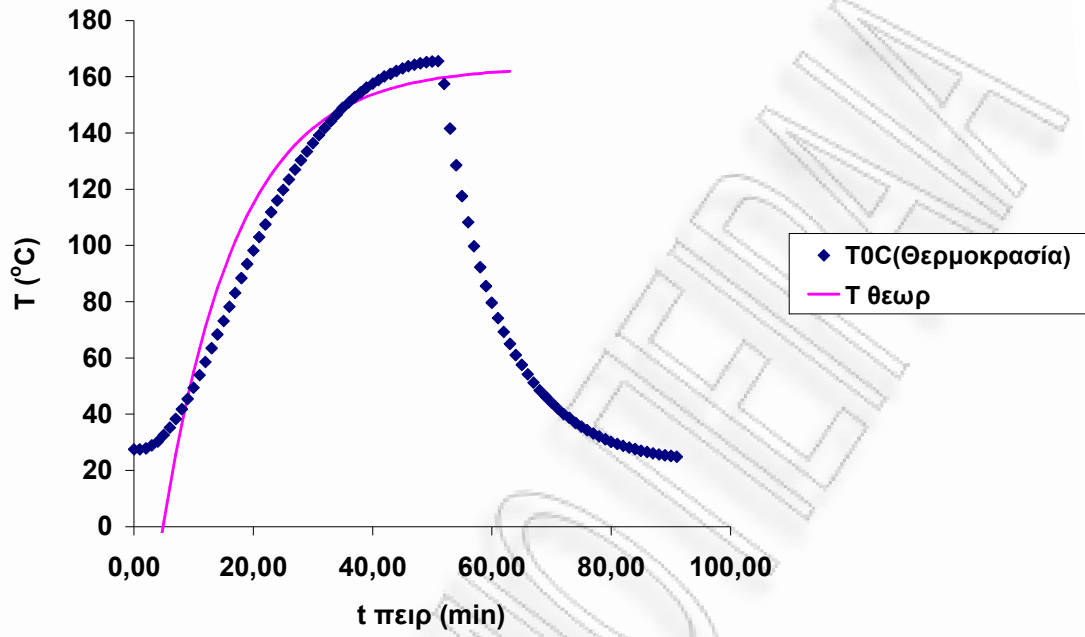
Σχήμα 6.186: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.187: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

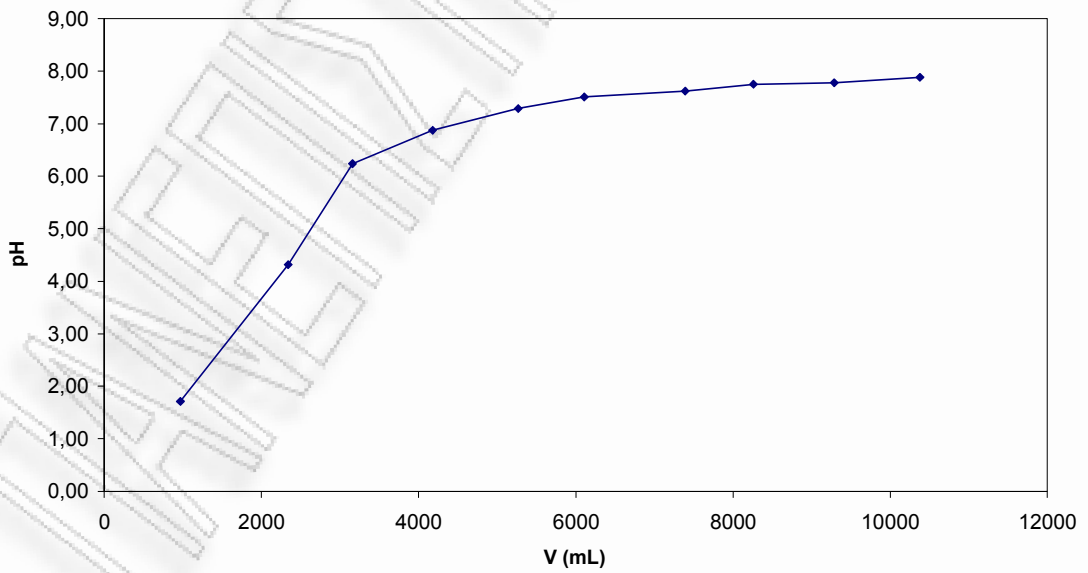


Σχήμα 6.188: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.189: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

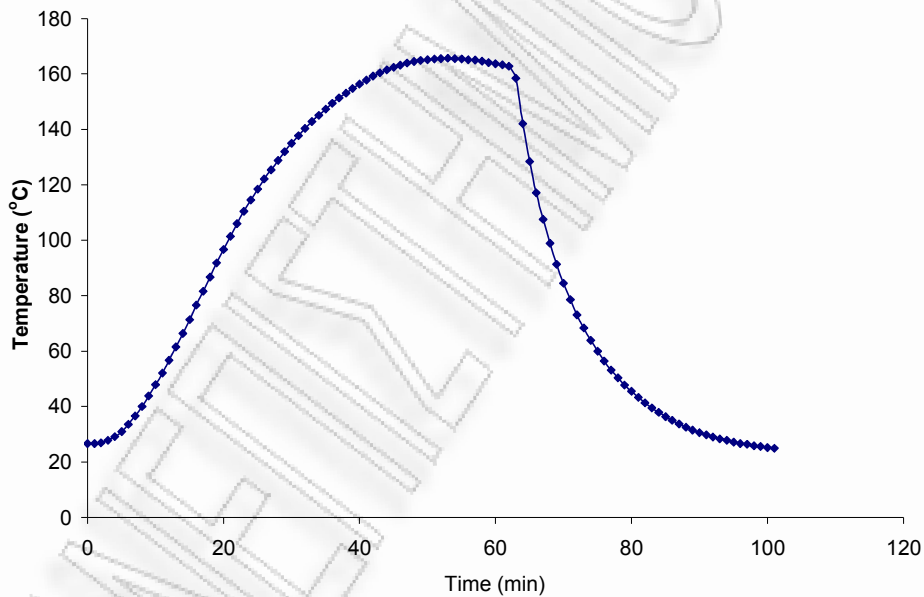
Σχήμα 4



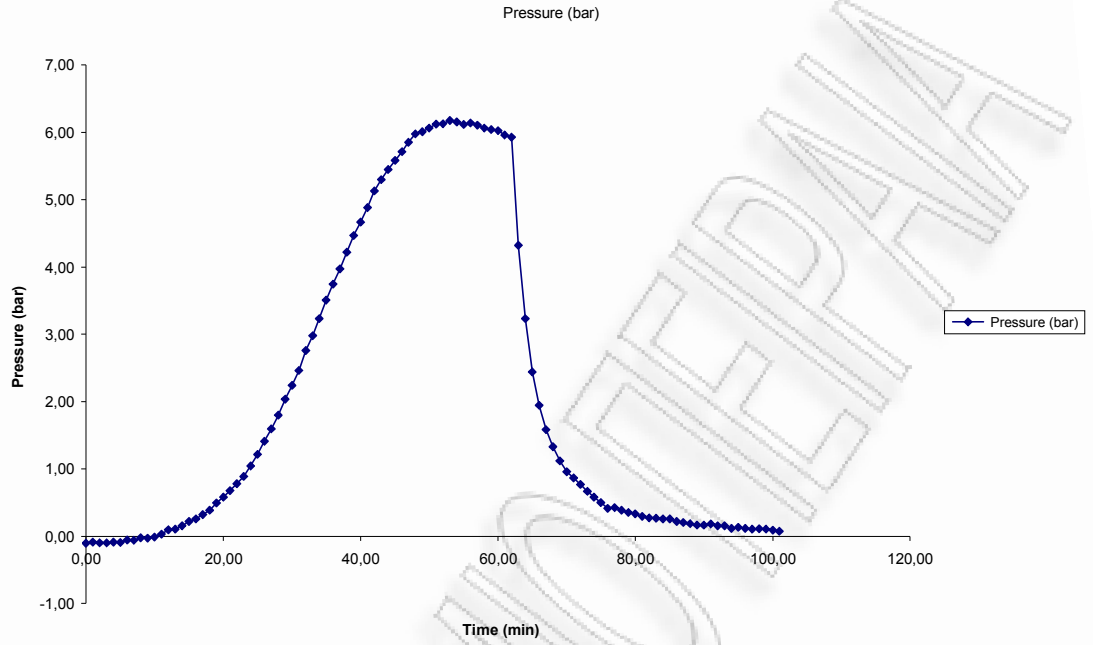
Σχήμα 6.190: Διάγραμμα όγκου-PH

**Όξινη υδρόλυση πριονιδιού οξιάς (0,045N H₂SO₄/ 10% ZnCl₂) στους 160⁰C παρουσία με
ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 20min**

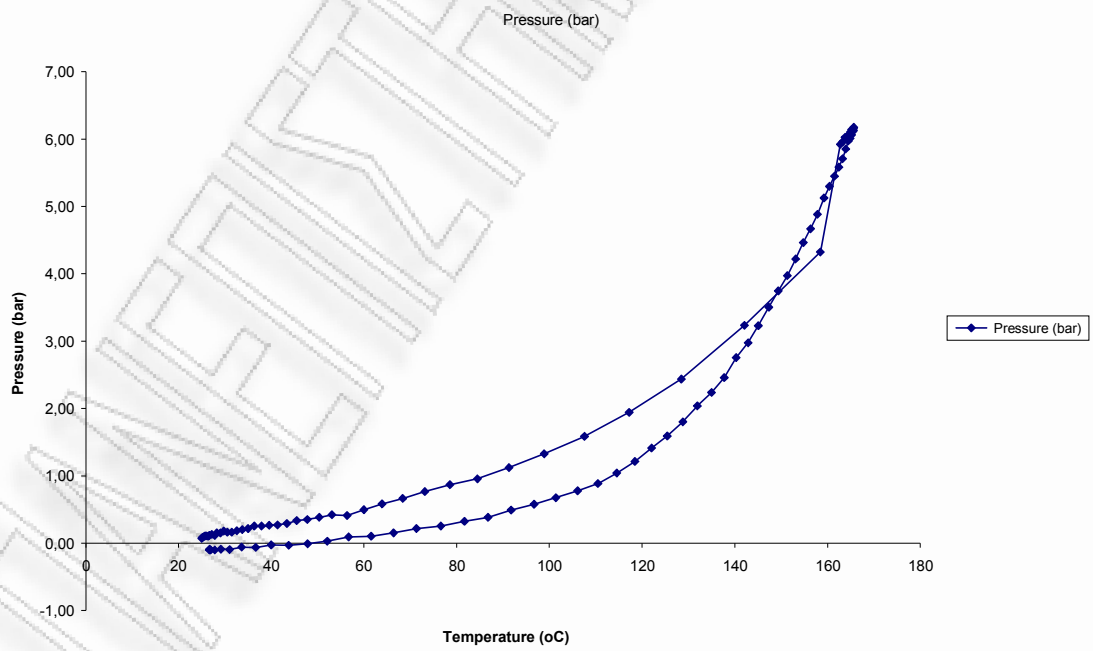
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	γ%		
200,0	133,5	67,52		
183,30277	123,764189	67,5%		
ΚΑΨΑ : gr	36,7130			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	37,7651	1,0521		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 oC 2h: gr	37,6883	0,9753	0,0768	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)



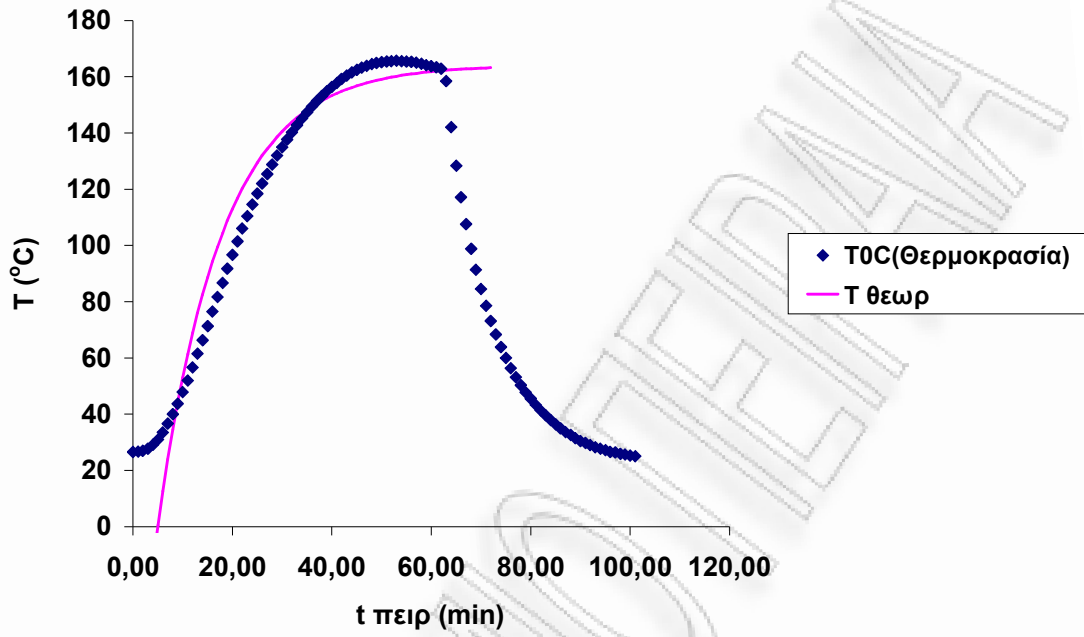
Σχήμα 6.191: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.192: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

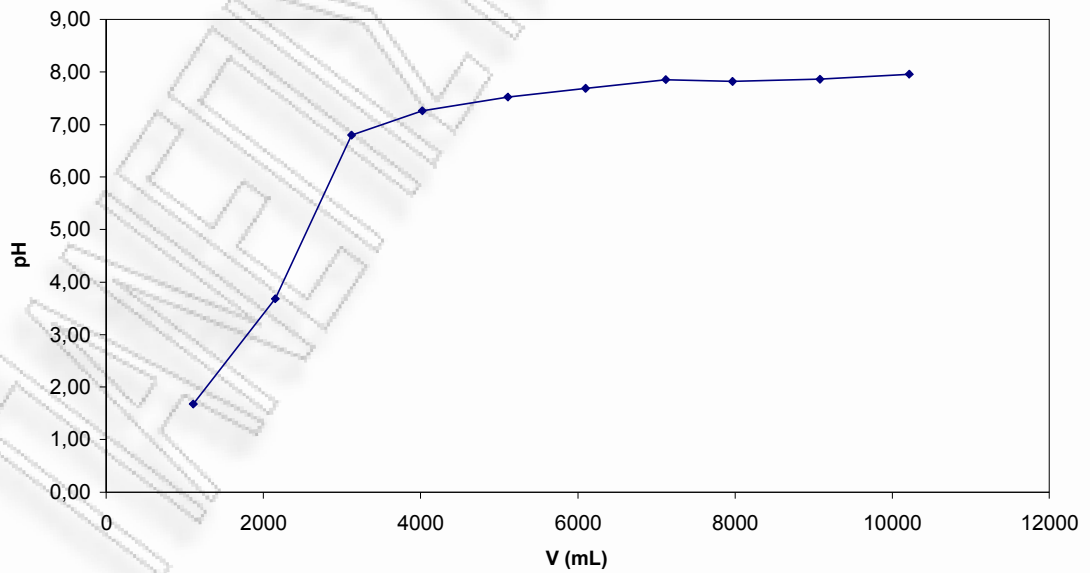


Σχήμα 6.193: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.194: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

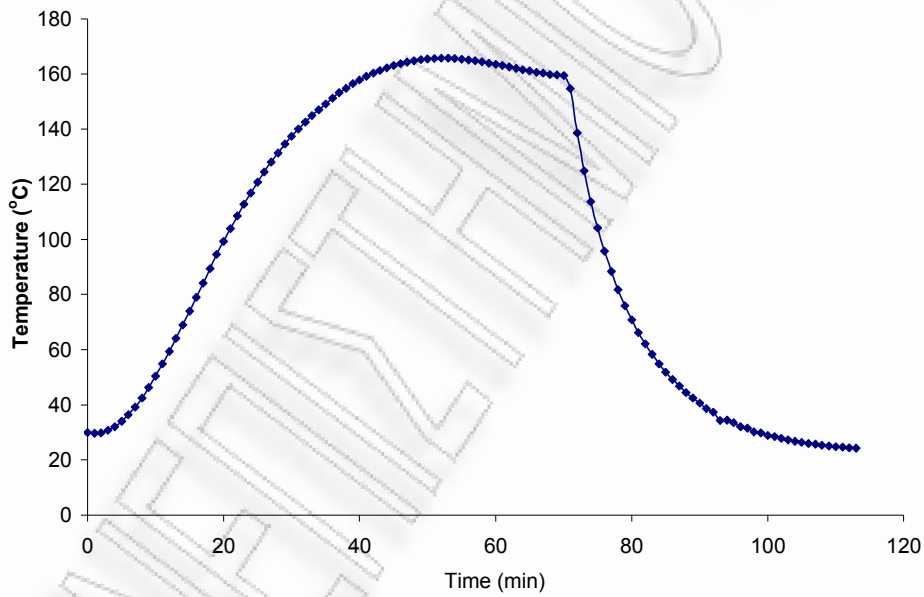
Σχήμα 4



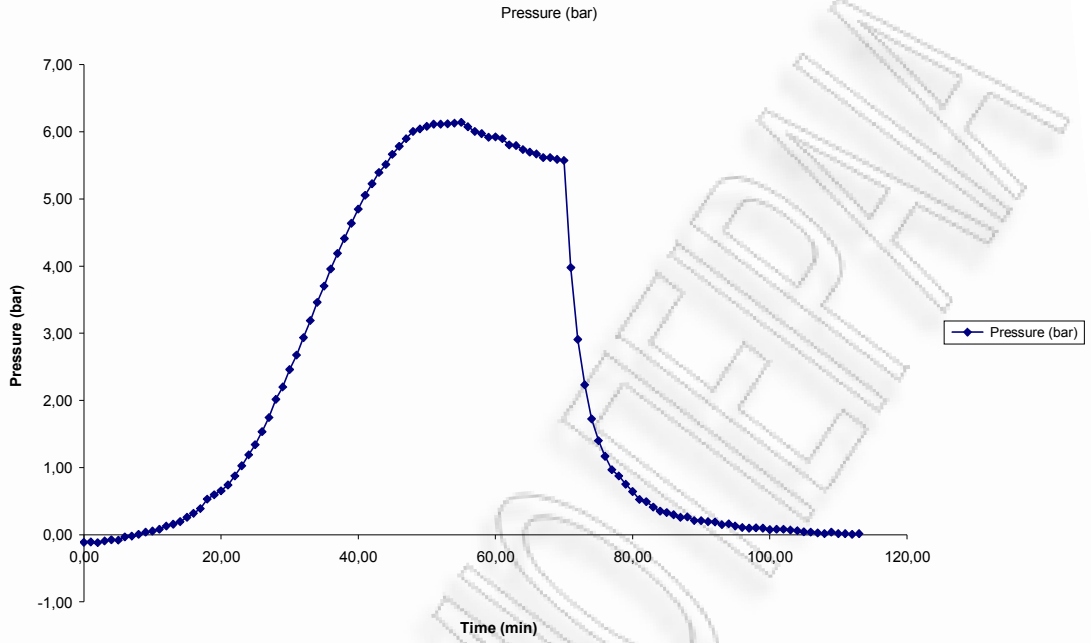
Σχήμα 6.195: Διάγραμμα όγκου-PH

**Όξινη υδρόλυση πριονιδιού οξιάς (0,045N H₂SO₄/ 10% ZnCl₂) στους 160⁰C παρουσία με
ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 30min**

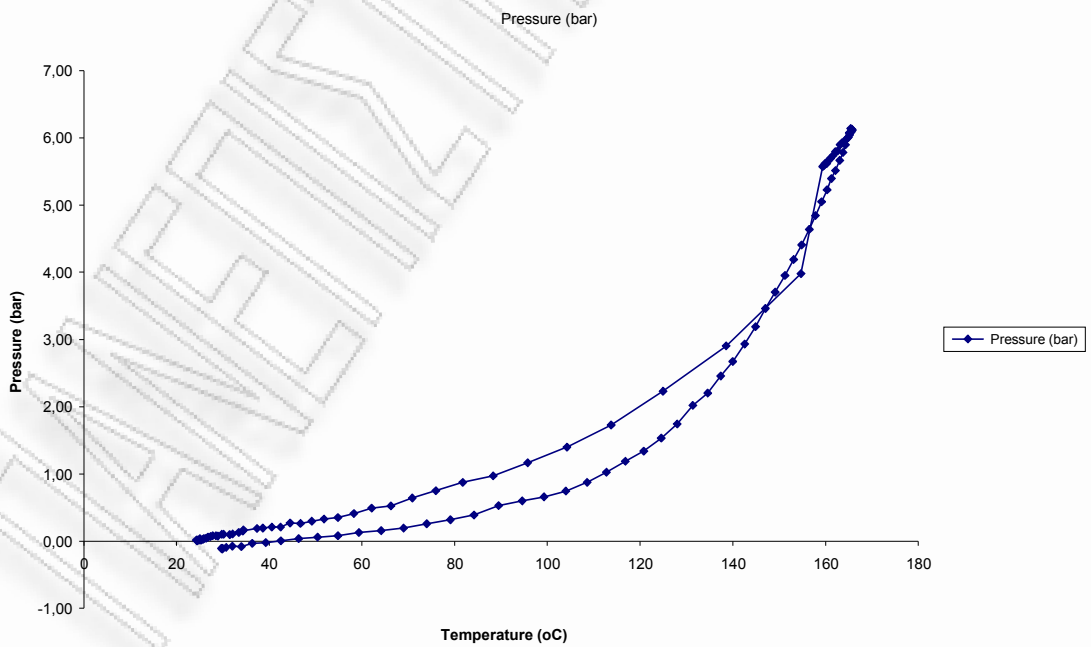
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		γ%
200,0	127,9		64,68
183,30277	118,564578		64,7%
ΚΑΨΑ : gr	38,4776		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,4776	1	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 oC 2h: gr	39,4049	0,9273	0,0727 7,3%



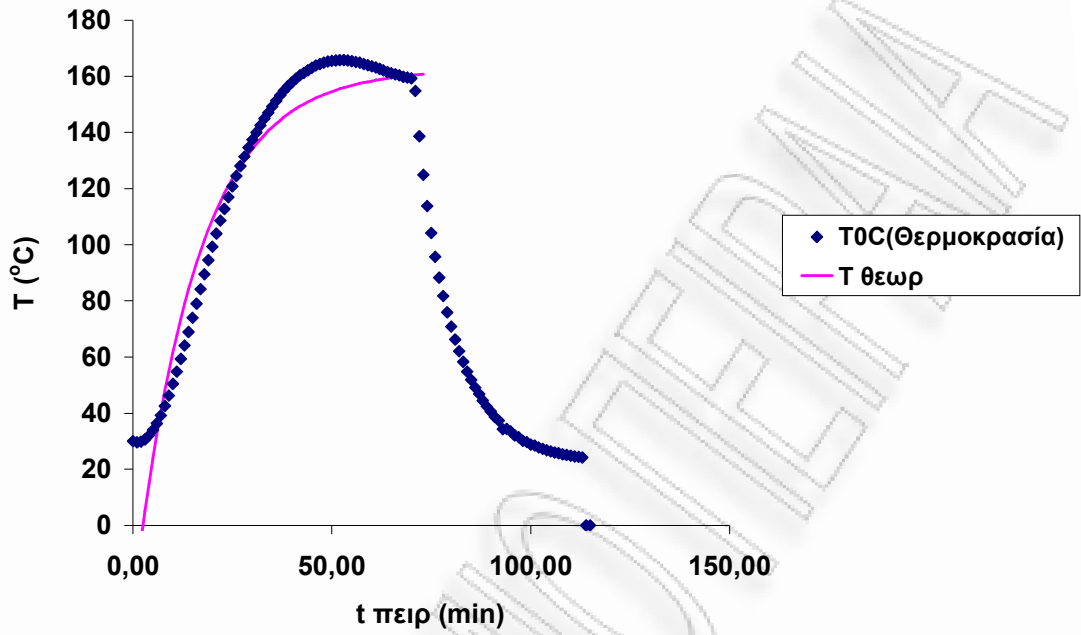
Σχήμα 6.196: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.197: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

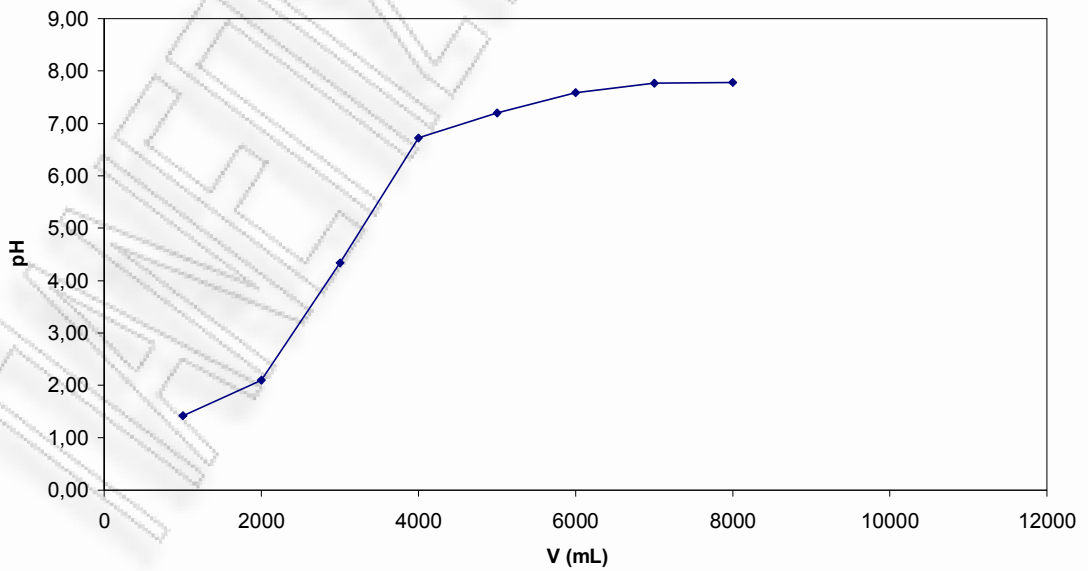


Σχήμα 6.198: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.199: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

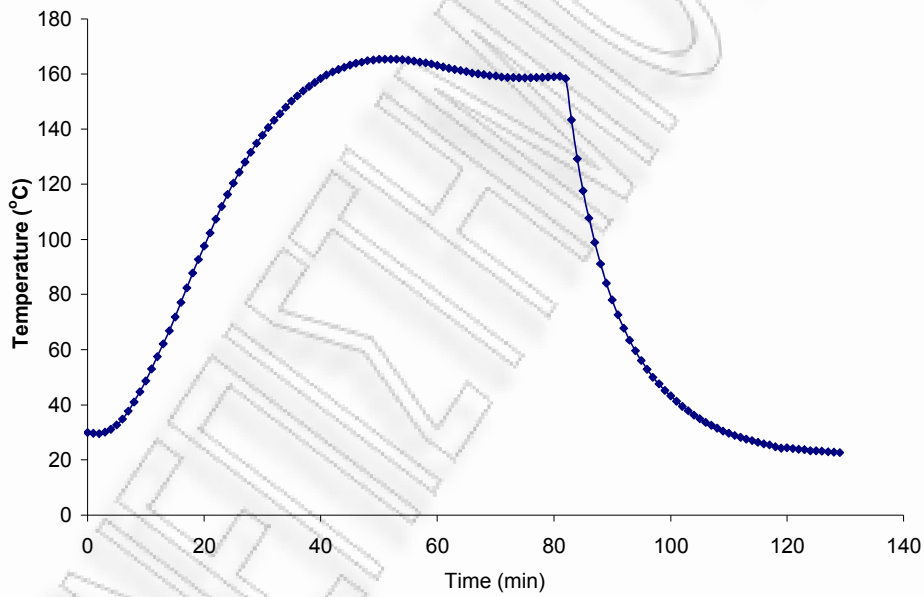
Σχήμα 4



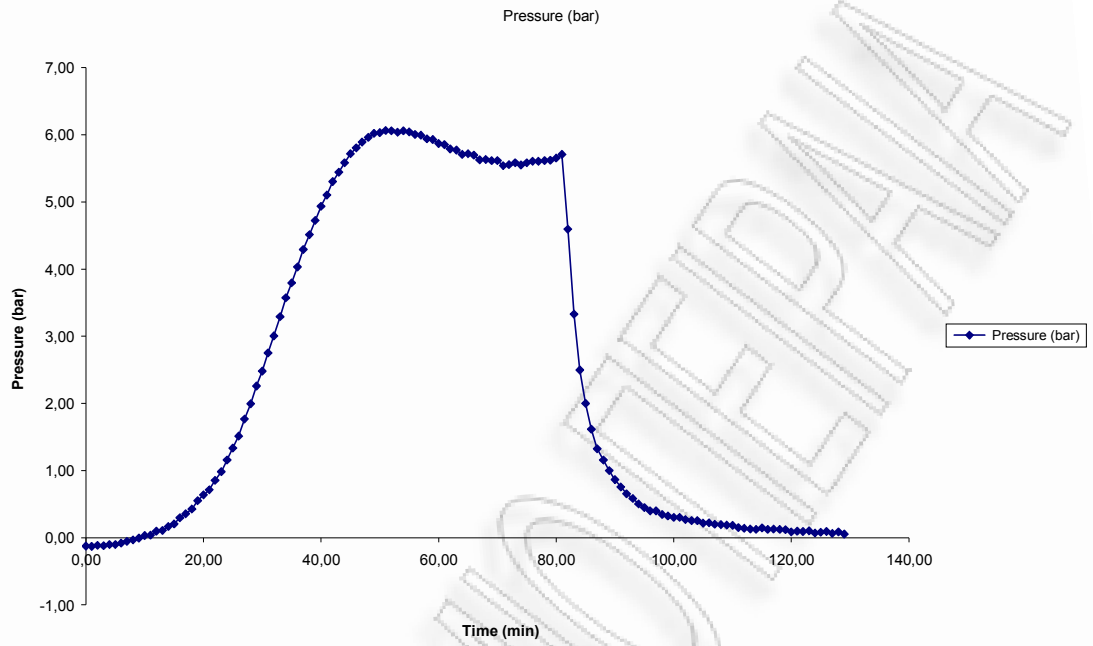
Σχήμα 6.200: Διάγραμμα όγκου-PH

**Όξινη υδρόλυση πριονιδιού οξιάς (0,045N H₂SO₄/ 10% ZnCl₂) στους 160⁰C παρουσία με
ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 40min**

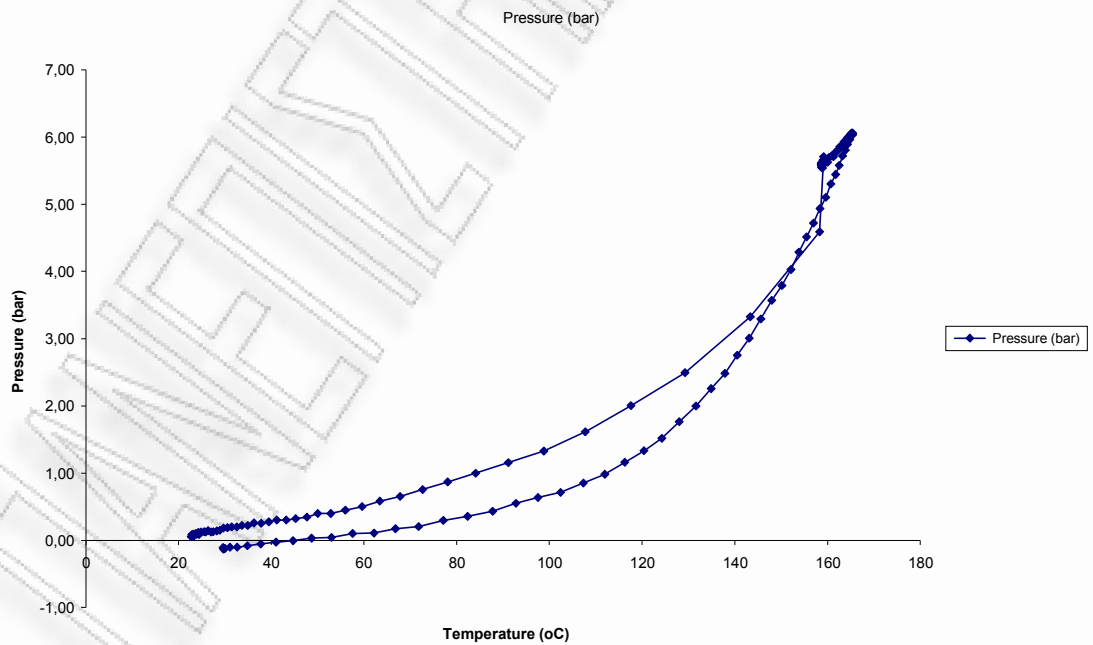
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr		γ%
200,0	126,8		63,63
183,30277	116,632491		63,6%
ΚΑΨΑ : gr	38,3229		
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	39,3309	1,008	ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 oC 2h: gr	39,2500	0,9271	0,0809 8,0%



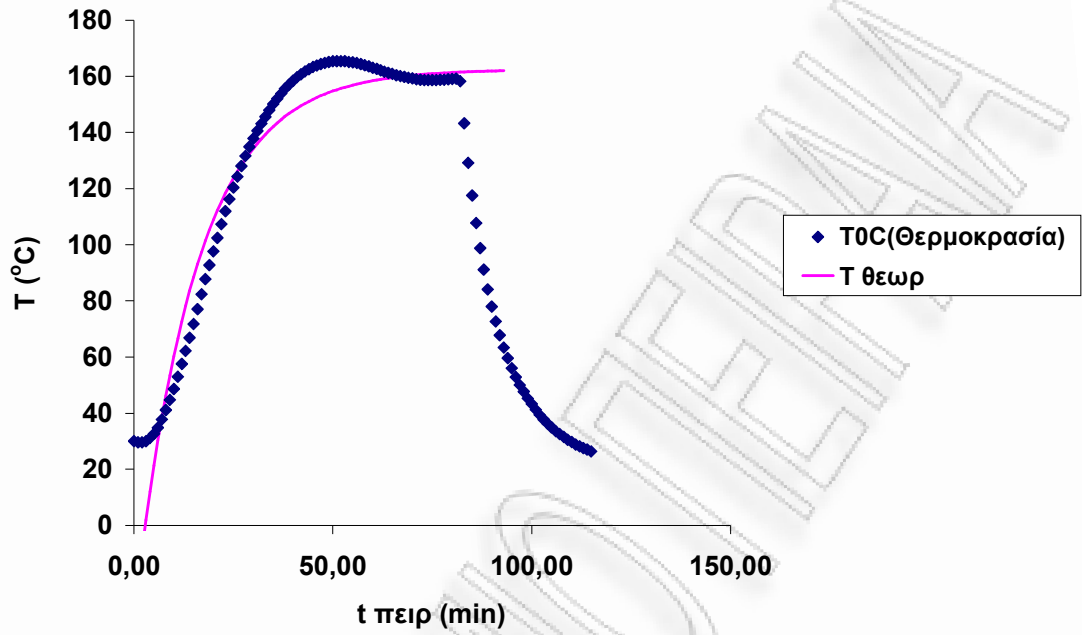
Σχήμα 6.201: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.202: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

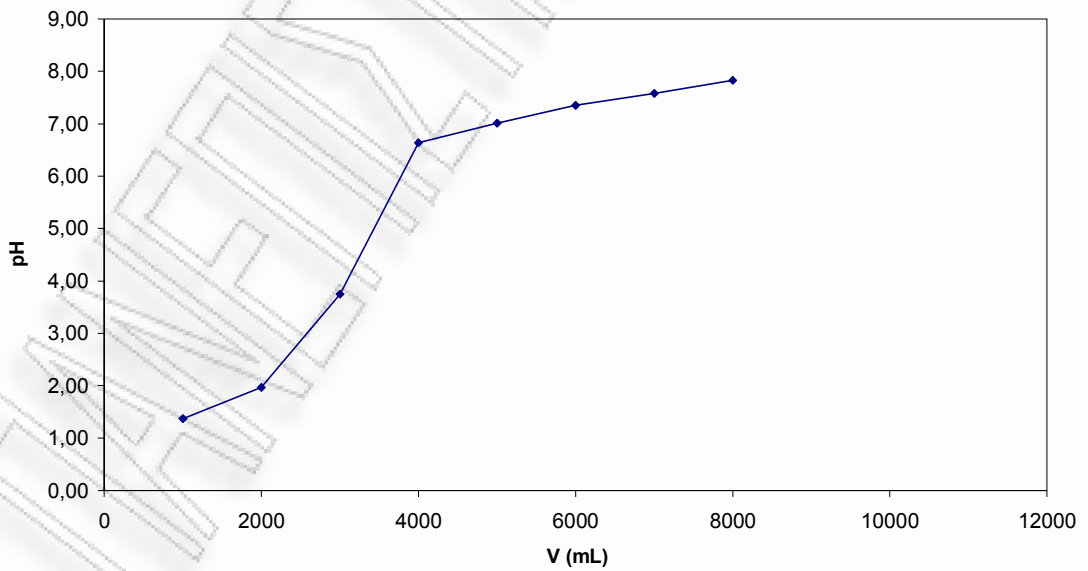


Σχήμα 6.203: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.204: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

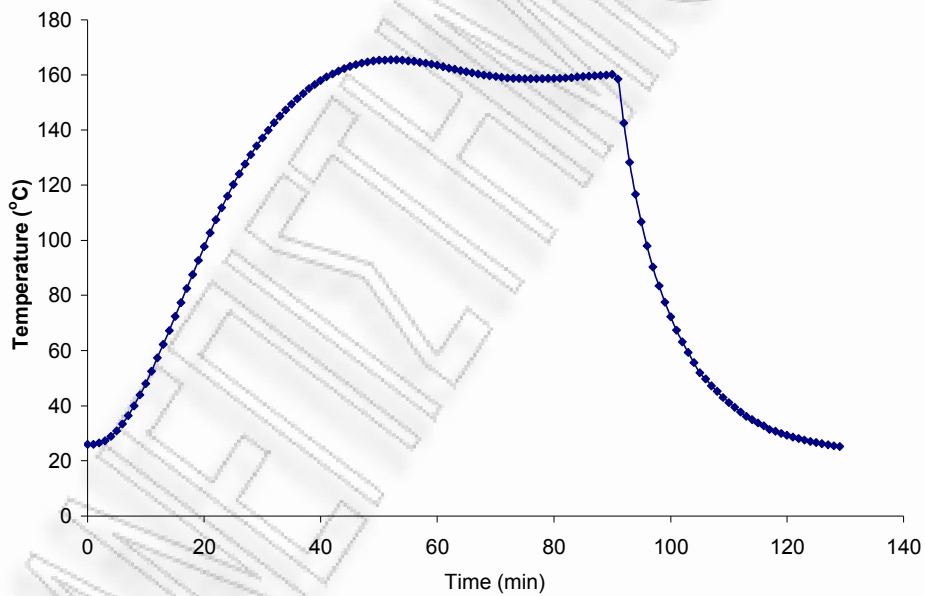
Σχήμα 4



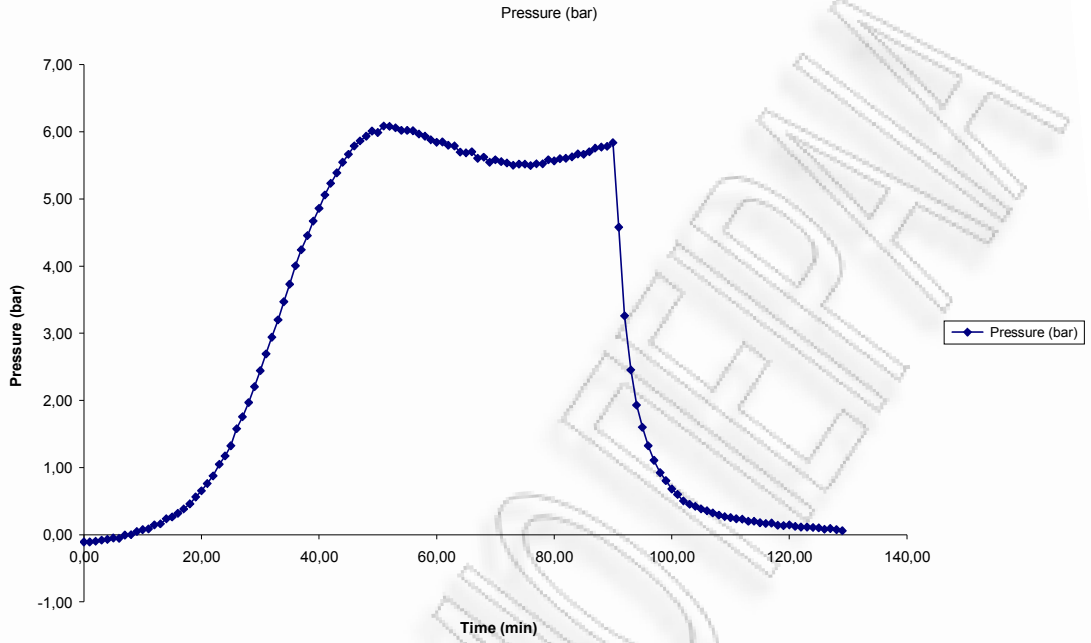
Σχήμα 6.205: Διάγραμμα όγκου-PH

**Όξινη υδρόλυση πριονιδιού οξιάς (0,045N H₂SO₄ / 10% ZnCl₂) στους 160⁰C παρουσία με
ισοθερμοκρασιακή παραμονή t= 50min**

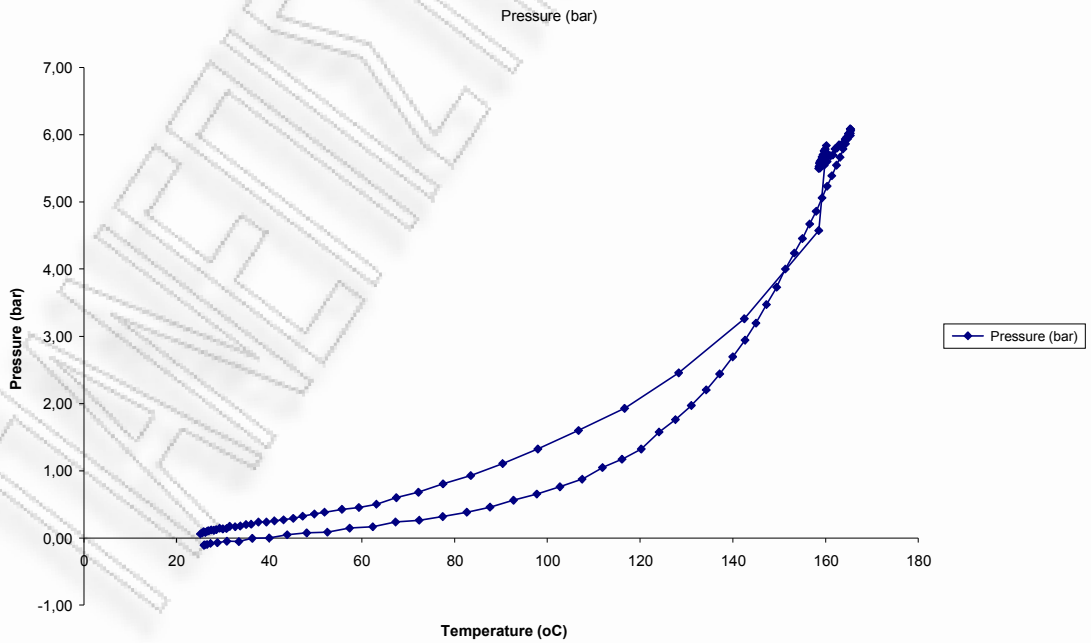
ΥΛΙΚΟ ΑΡΧΙΚΟ ΑΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΤΟ (m1) gr	ΠΡΙΟΝΙΔΙ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ (m2) gr	γ%		
200,0	123,9	62,55		
183,30277	114,650377	62,5%		
ΚΑΨΑ : gr	39,3325			
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ : gr	40,3800	1,0475		ΥΓΡΑΣΙΑ % (Y2)
ΚΑΨΑ + 1gr ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΜΕΤΑ ΤΗ ΞΗΡΑΝΣΗ 120 oC 2h: gr	40,3018	0,9693	0,0782	7,5%



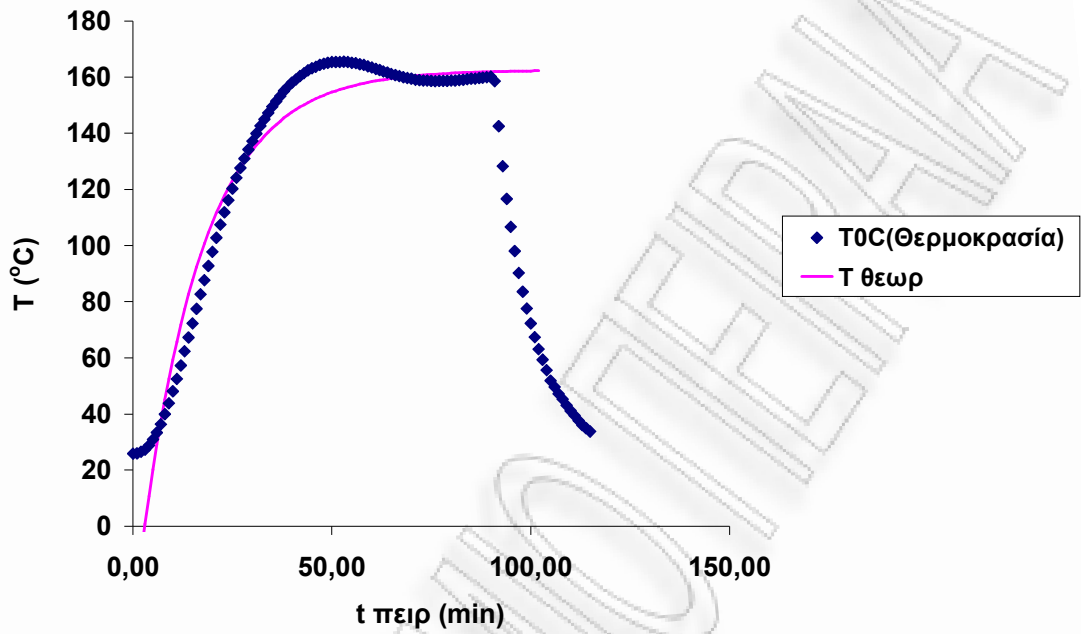
Σχήμα 6.206: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 6.207: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

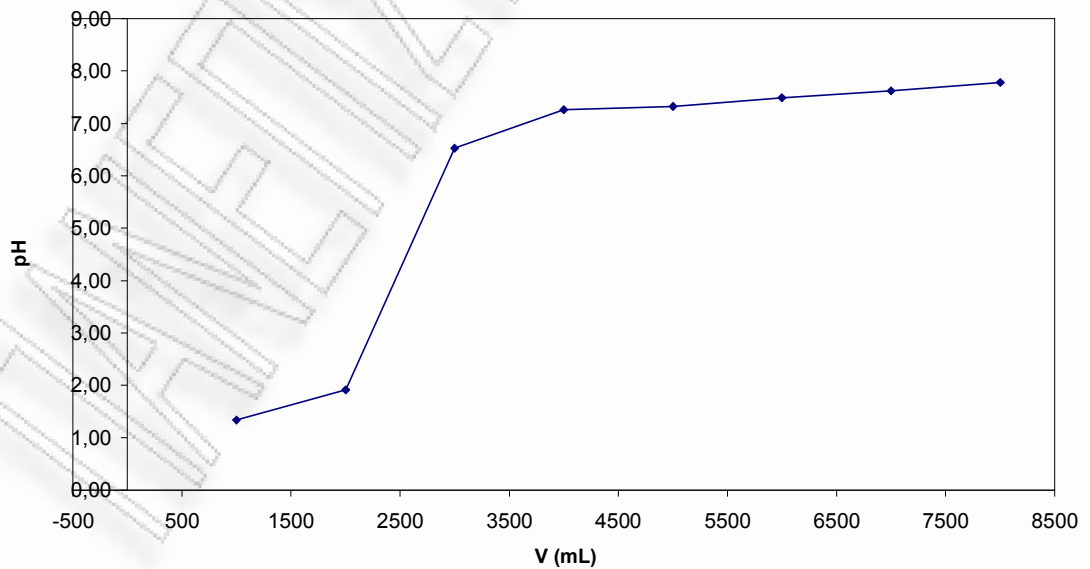


Σχήμα 6.208: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 6.209: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

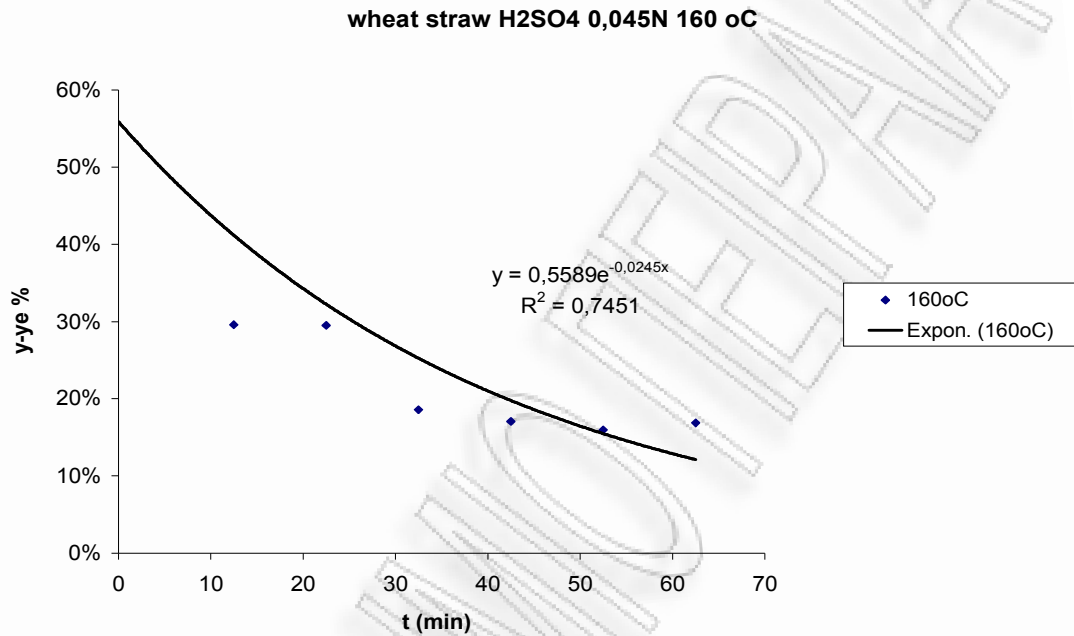
Σχήμα 4



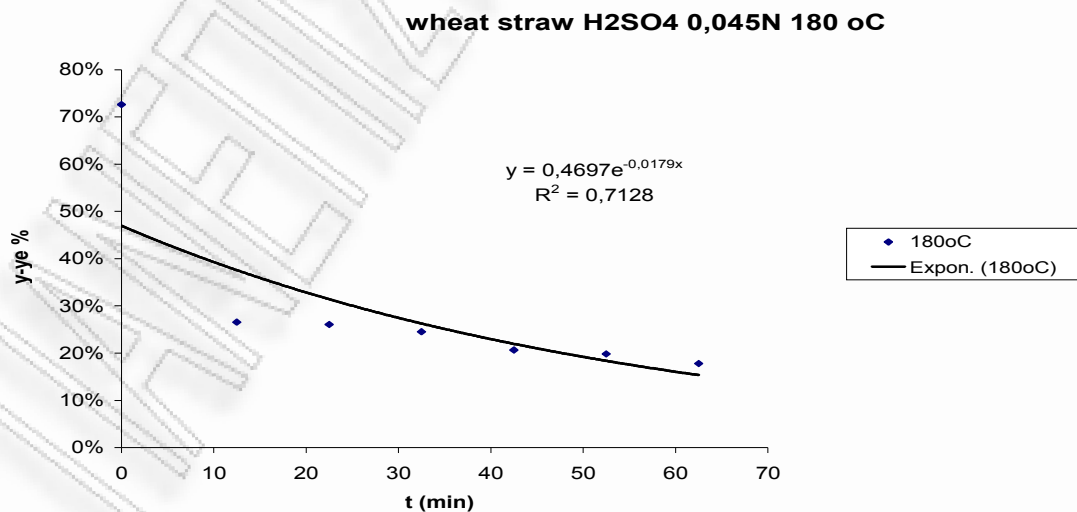
Σχήμα 6.210: Διάγραμμα όγκου-PH

6.2. Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα

Στην συνέχεια παρατίθενται αποτελέσματα συγκεντρωτικού χαρακτήρα για τα θερμοκρασιακά προφίλ που πραγματοποιήθηκαν στο πείραμα.

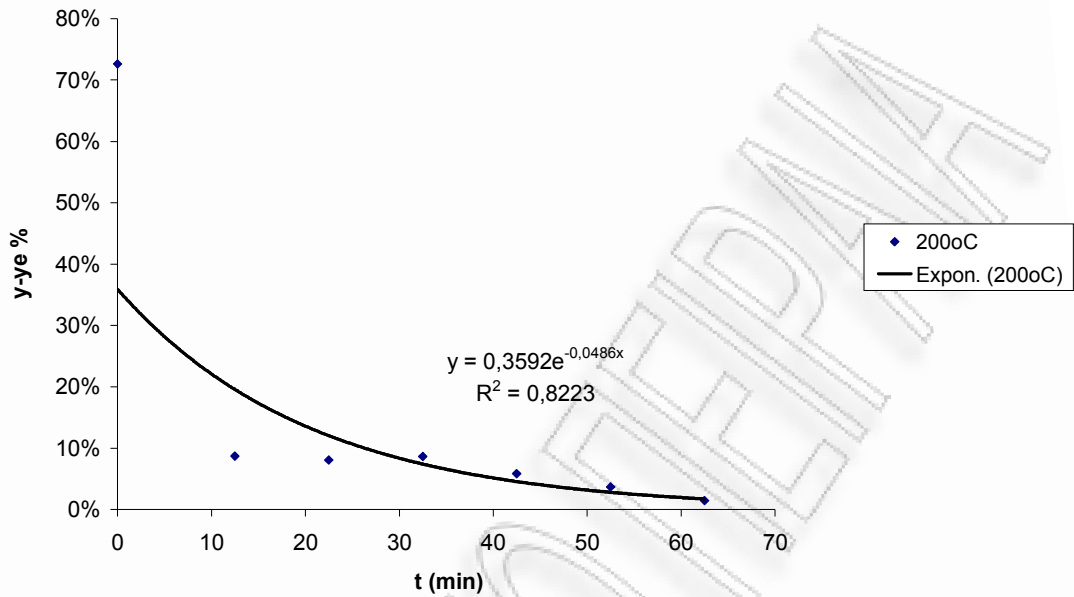


Σχήμα 6.2.1: Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης(επί τοις εκατό) για την θερμοκρασία των 160^oC. Παρατηρείται η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία καθώς και ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης



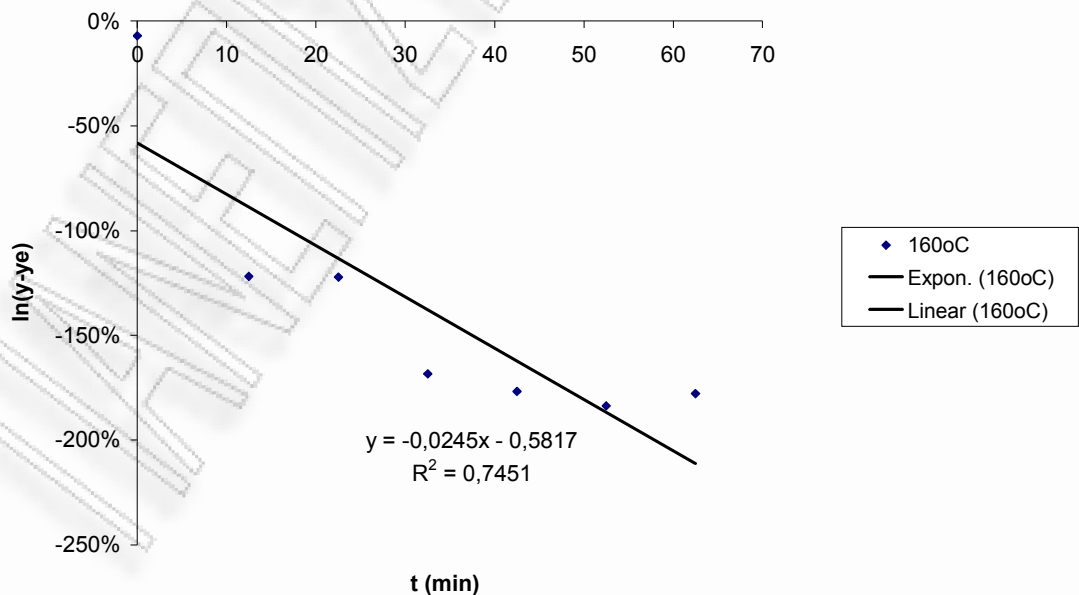
Σχήμα 6.2.2: Λογαριθμικό διάγραμμα χρόνου-απόδοσης για την θερμοκρασία των 180^oC. Παρατηρείται η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία καθώς και ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης

wheat straw H2SO4 0,045N 200 oC

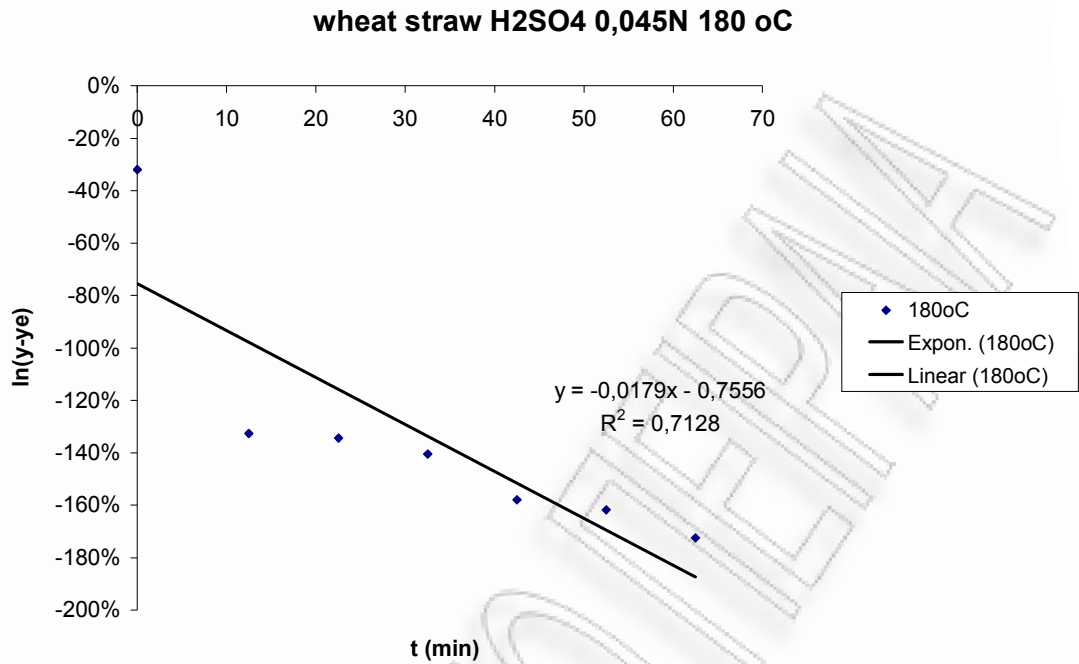


Σχήμα 6.2.3: Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης(επί τοις εκατό) για την θερμοκρασία των 200⁰C. Παρατηρείται η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία καθώς και ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης

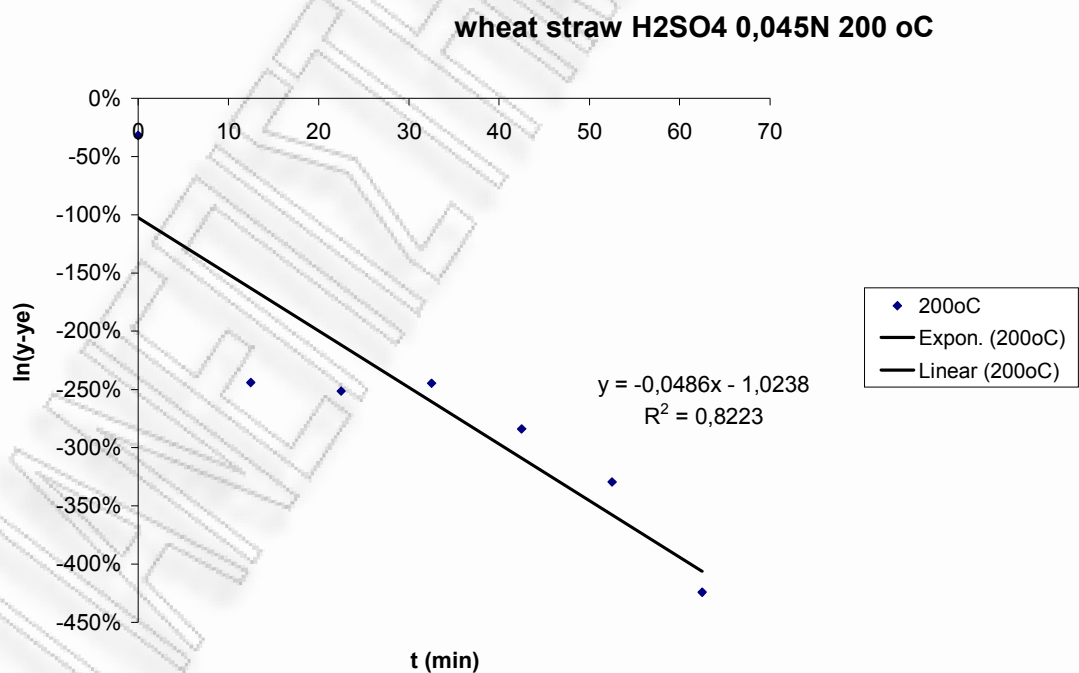
wheat straw H2SO4 0,045N 160 oC



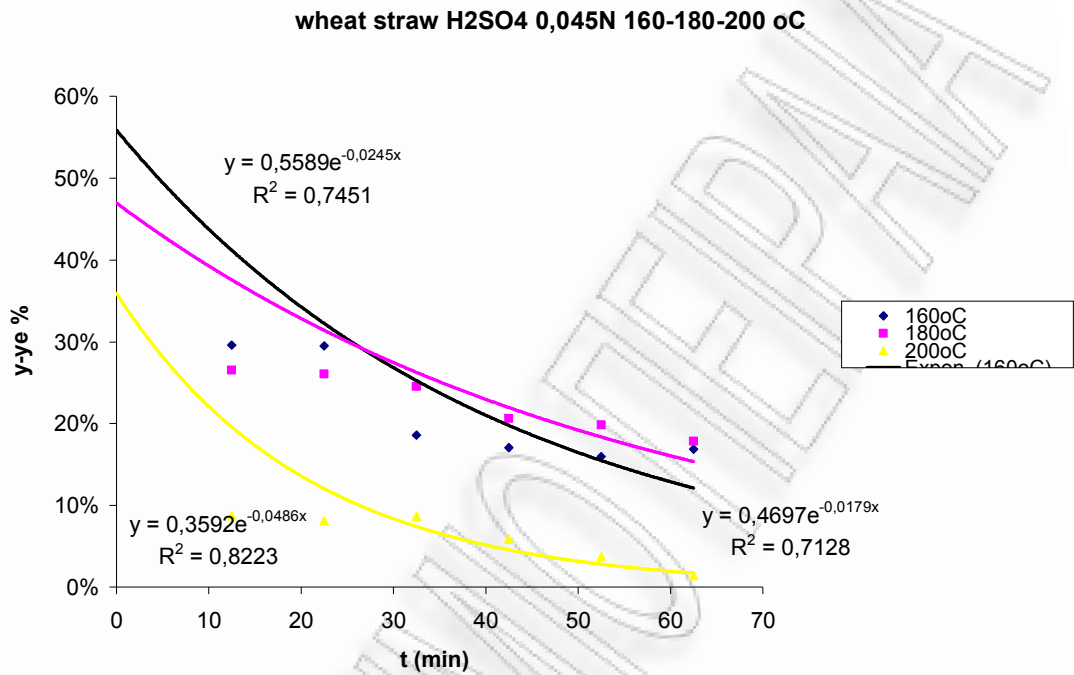
Σχήμα 6.2.4: Λογαριθμικό διάγραμμα χρόνου-απόδοσης για την θερμοκρασία των 160⁰C. Παρατηρείται η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία καθώς και ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης



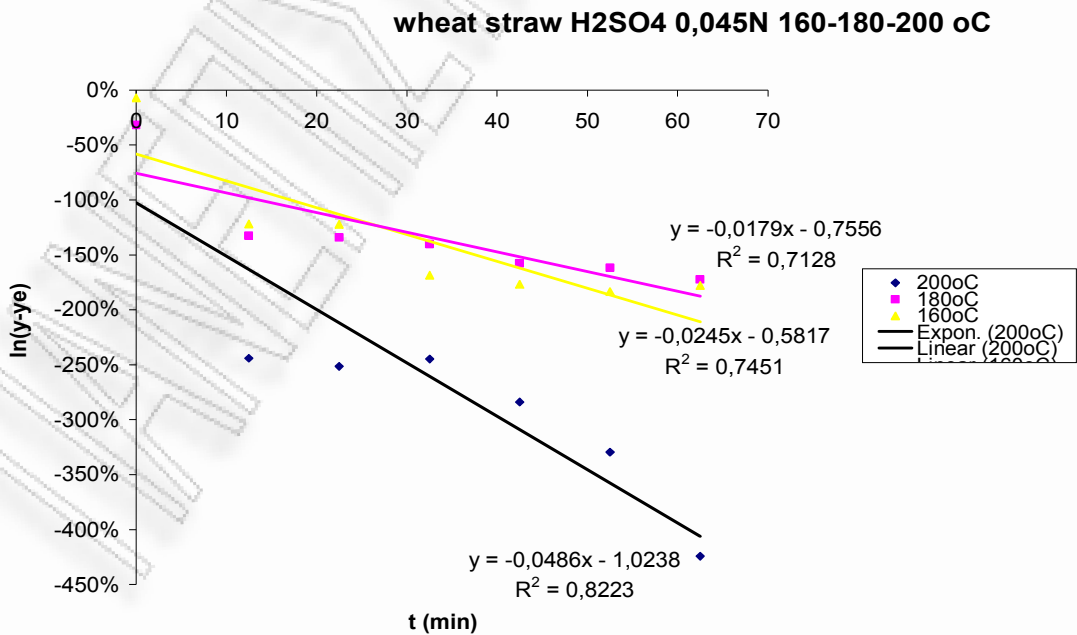
Σχήμα 6.2.5: Λογαριθμικό διάγραμμα χρόνου-απόδοσης για την θερμοκρασία των 180^oC. Παρατηρείται η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία καθώς και ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης



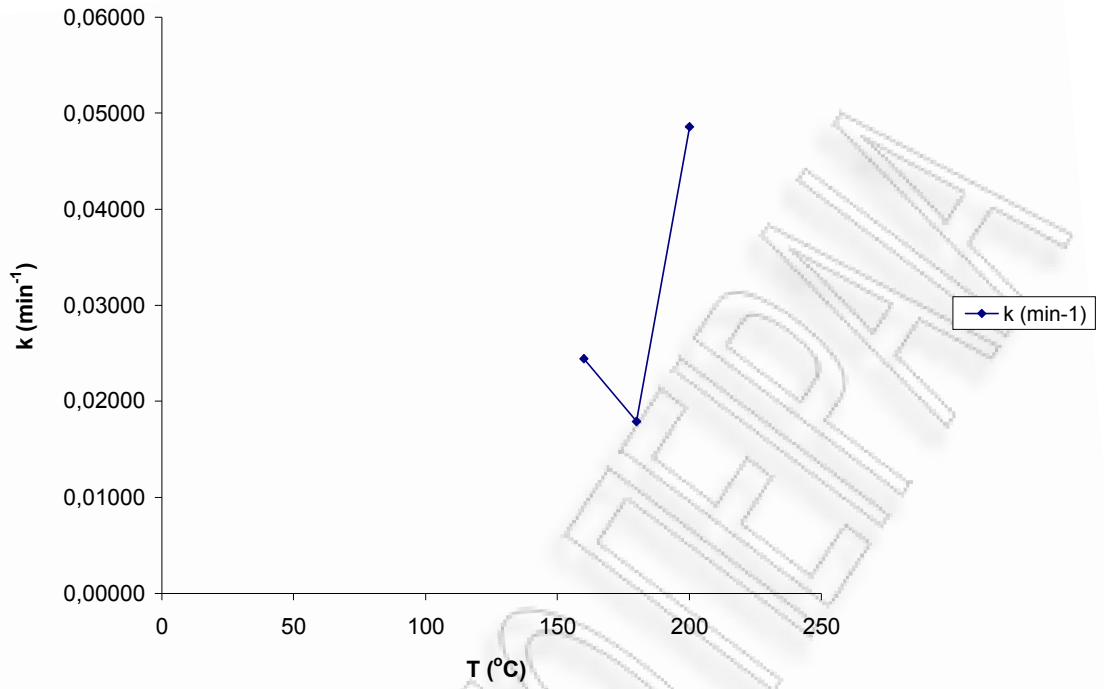
Σχήμα 6.2.6: Λογαριθμικό διάγραμμα χρόνου-απόδοσης για την θερμοκρασία των 200^oC. Παρατηρείται η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία καθώς και ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης



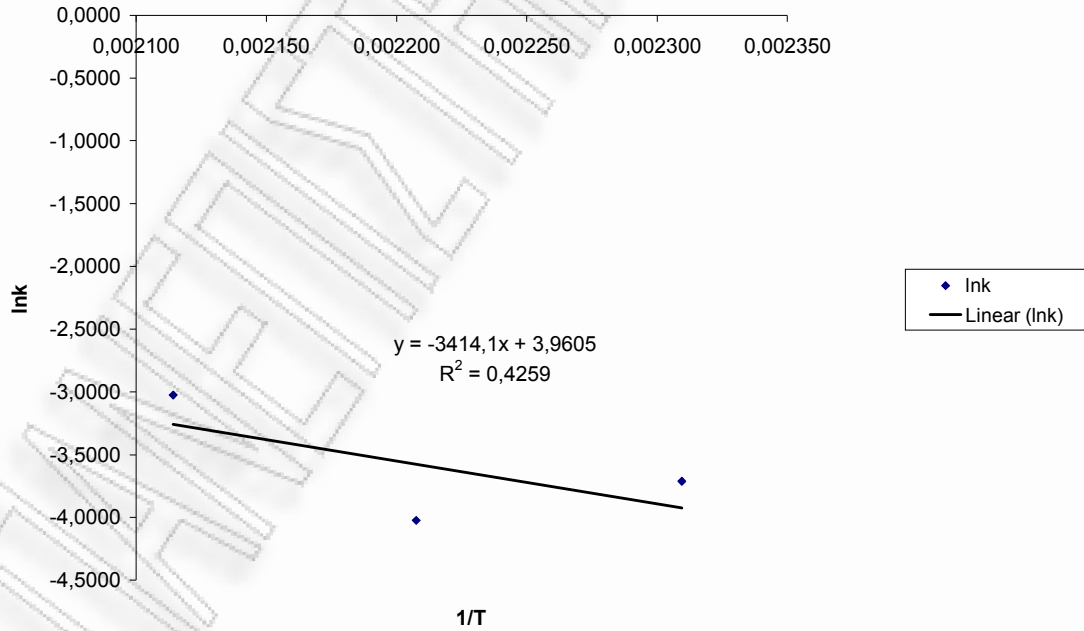
Σχήμα 6.2.7: Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης(επί τοις εκατό) για τις θερμοκρασίες των 160-180-200⁰C. Παρατηρείται η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία καθώς και ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης



Σχήμα 6.2.8: Λογαριθμικό διάγραμμα χρόνου-απόδοσης για τις θερμοκρασίες των 160-180-200⁰C. Παρατηρείται η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία καθώς και ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης

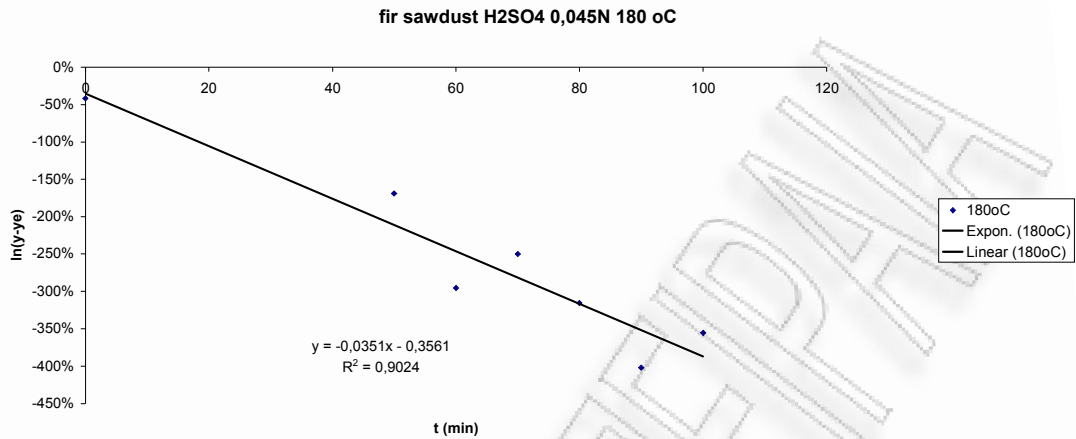


Σχήμα 6.2.9: Διάγραμμα θερμοκρασίας- $K(\text{min}^{-1})$

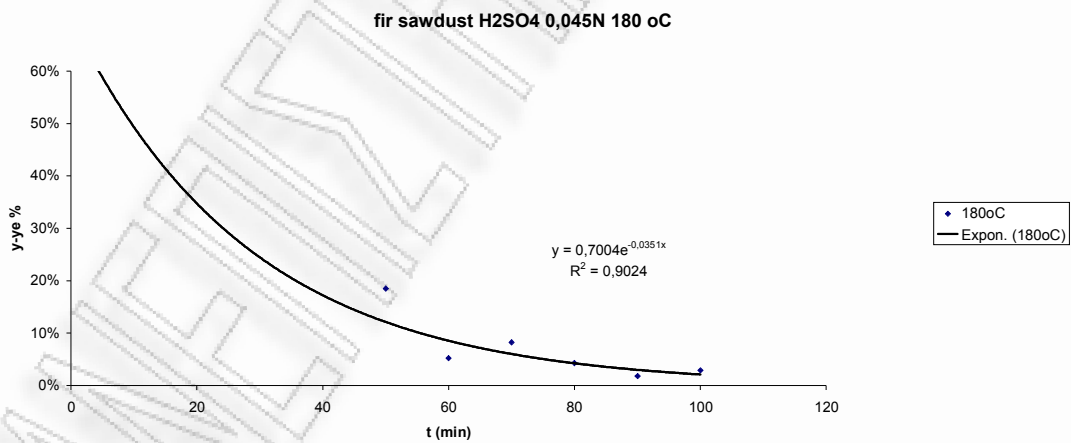


Σχήμα 6.2.10: Λογαριθμικό διάγραμμα θερμοκρασίας ($1/T$)- $\ln K$

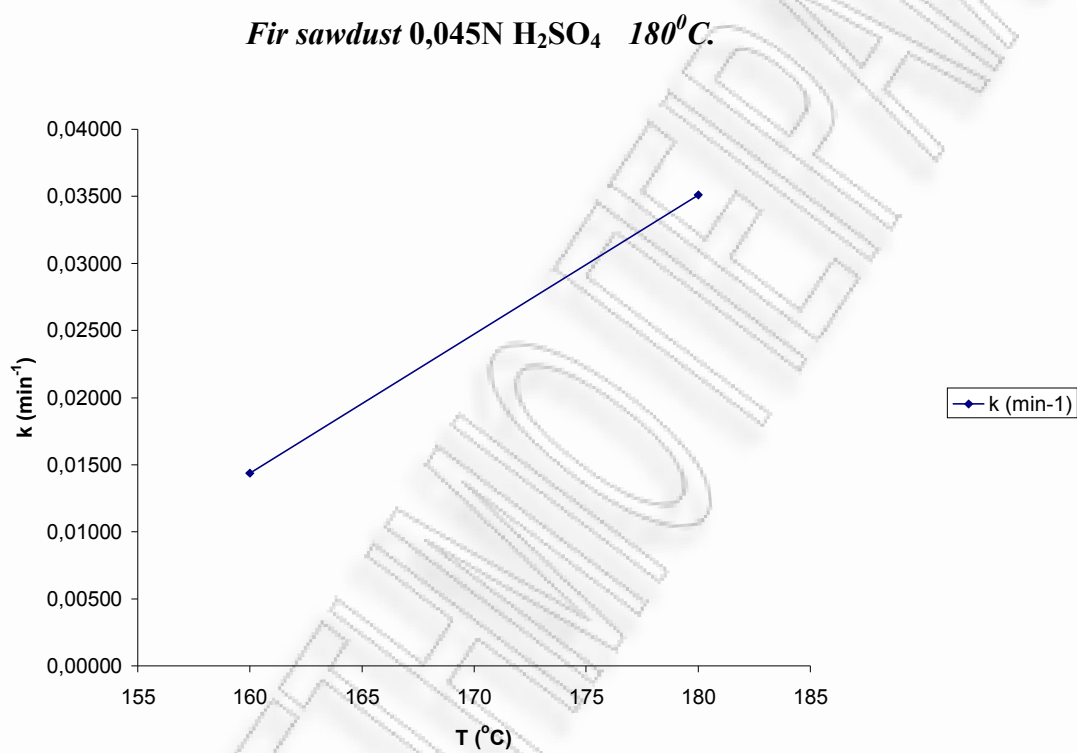
Fir sawdust 0,045N H₂SO₄ 180⁰C.



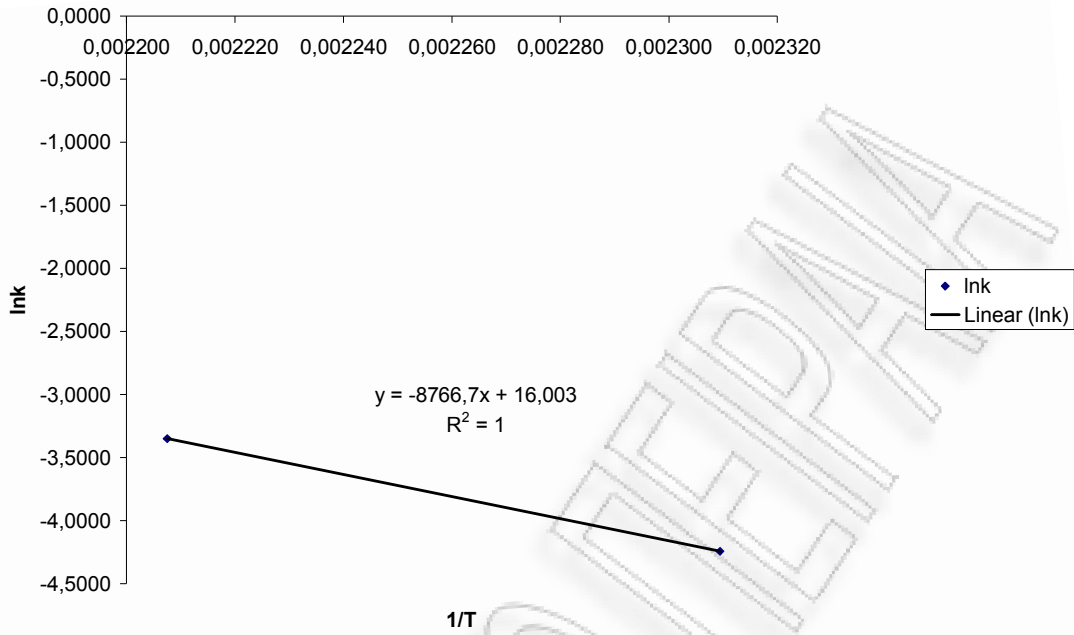
Σχήμα 6.2.11: Λογαριθμικό διάγραμμα χρόνου-απόδοσης για την θερμοκρασία των 180⁰C. Παρατηρείται η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία καθώς και ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης



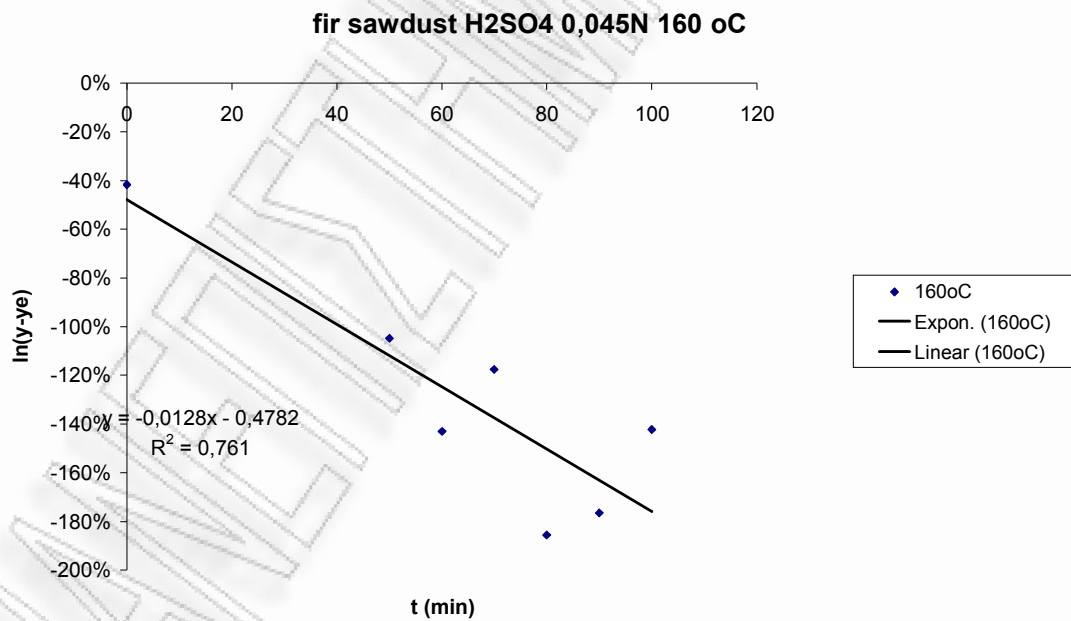
Σχήμα 6.2.12: Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης(επί τοις εκατό) για την θερμοκρασία των 180⁰C. Παρατηρείται η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία καθώς και ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης



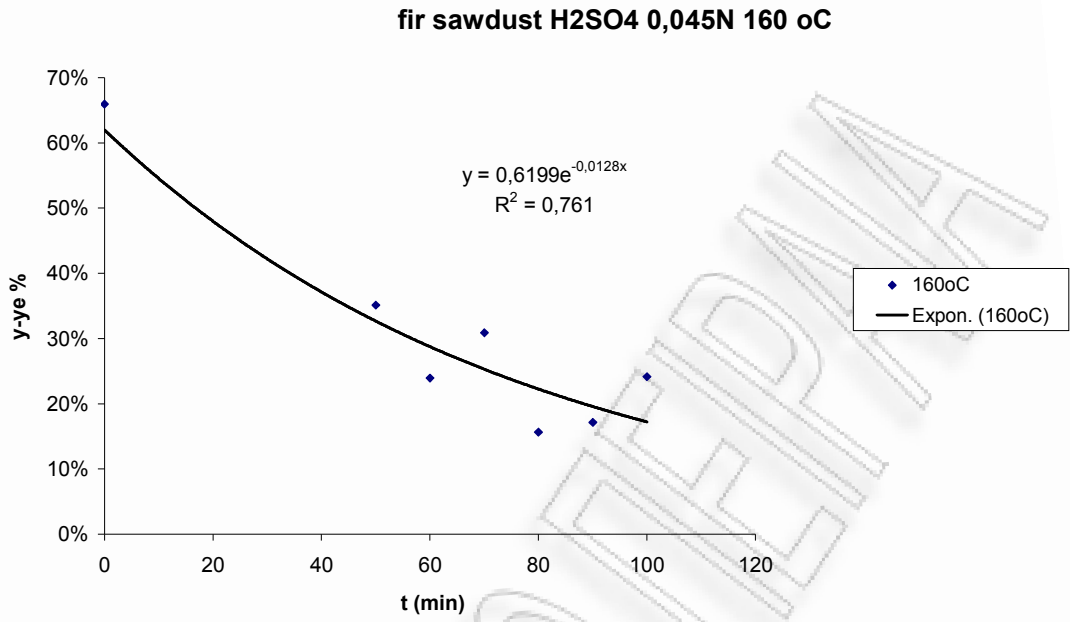
Σχήμα 6.2.13: Διάγραμμα θερμοκρασίας-Κ(min⁻¹)



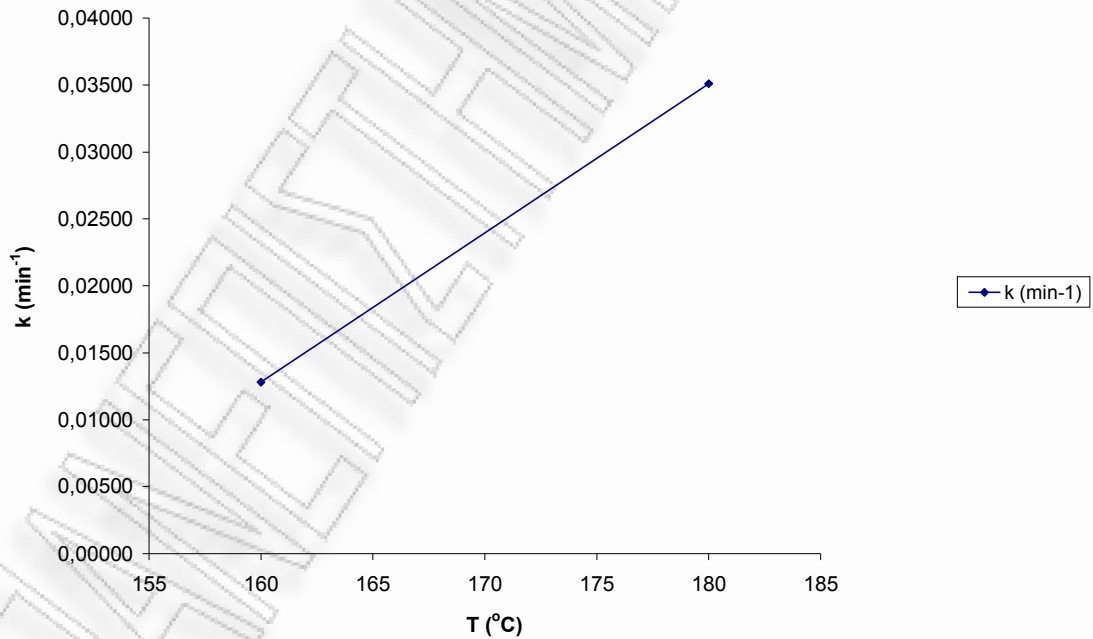
Σχήμα 6.2.14: Λογαριθμικό διάγραμμα θερμοκρασίας (1/T)-lnK



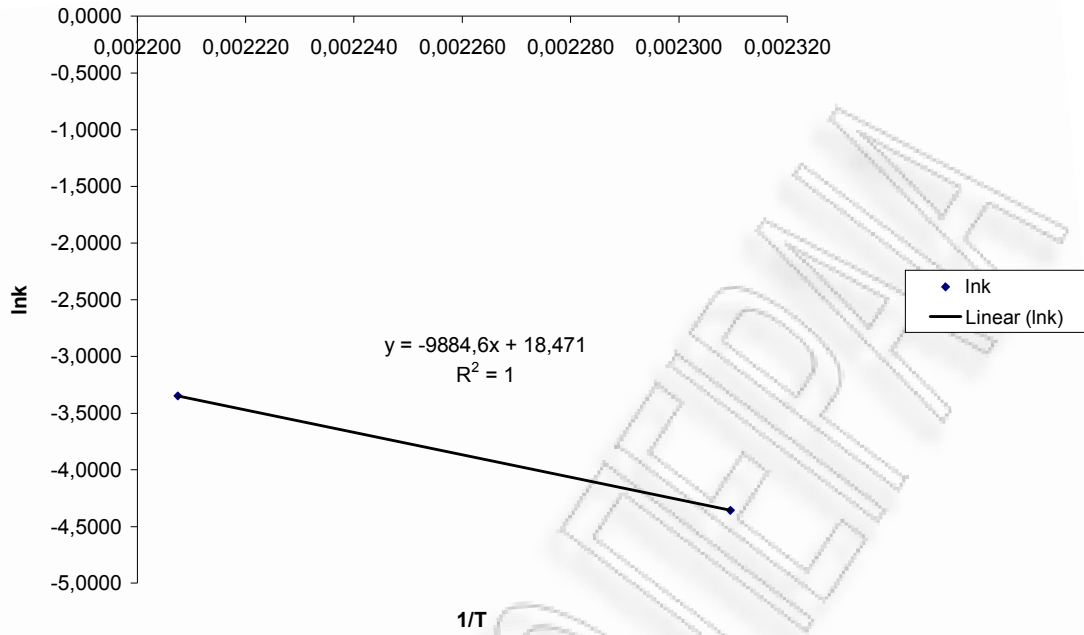
Σχήμα 6.2.15: Λογαριθμικό διάγραμμα χρ όνου-απόδοσης για την θερμοκρασία των 160⁰C. Παρατηρείται η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία καθώς και ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης



Σχήμα 6.2.16: Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης(επί τοις εκατό) για την θερμοκρασία των 160^oC. Παρατηρείται η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία καθώς και ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης



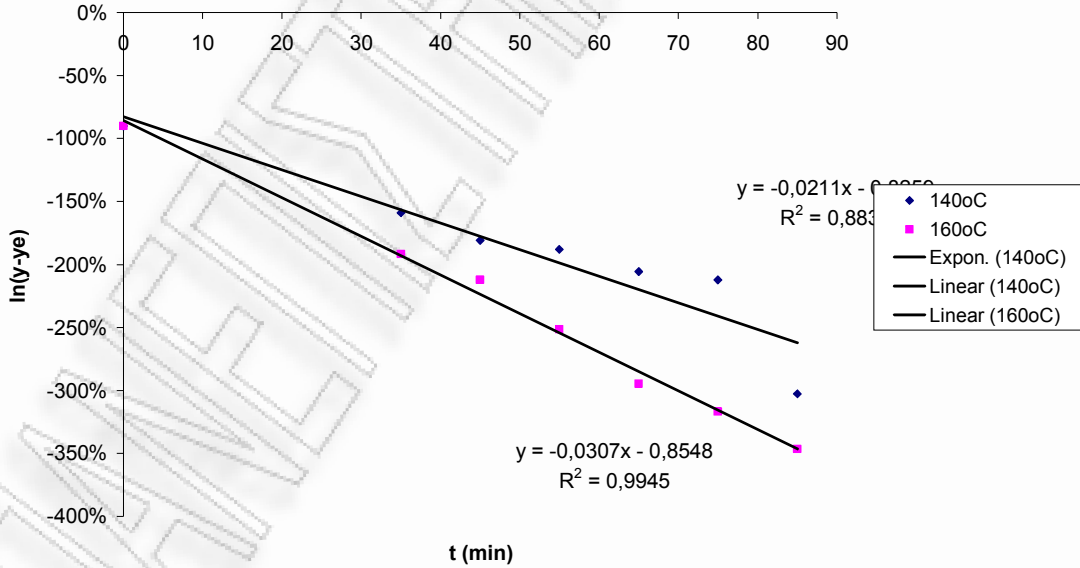
Σχήμα 6.2.17: Διάγραμμα θερμοκρασίας- $K(\text{min}^{-1})$



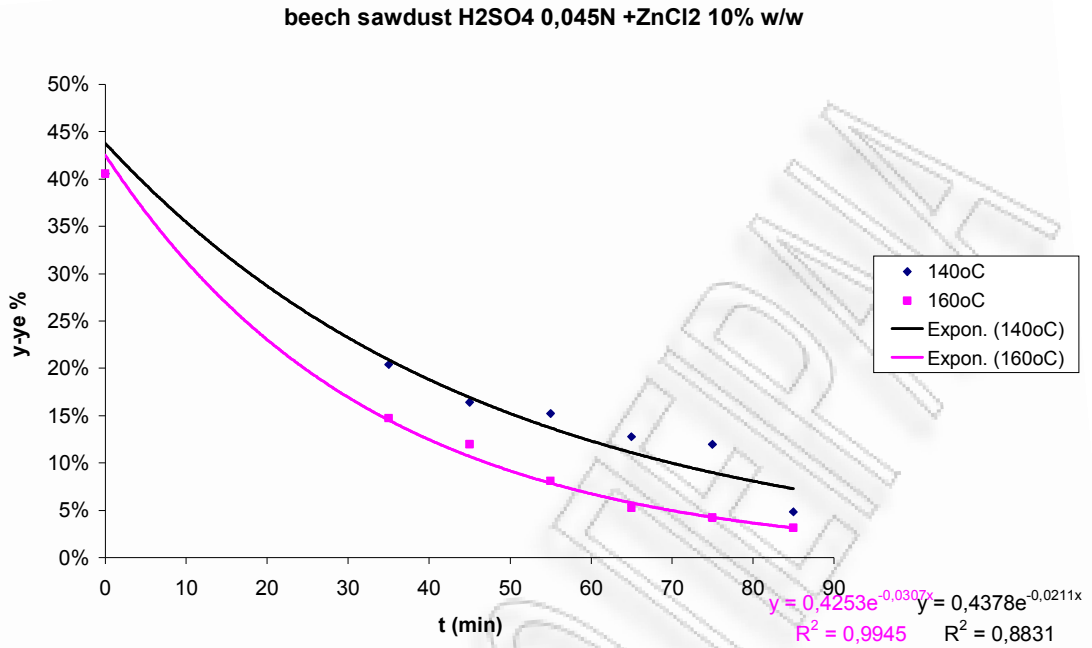
Σχήμα 6.2.17: Λογαριθμικό διάγραμμα θερμοκρασίας ($1/T$)- $\ln K$

H_2SO_4 0,045N + 10% w/v $ZnCl_2$ 140oC - 160oC

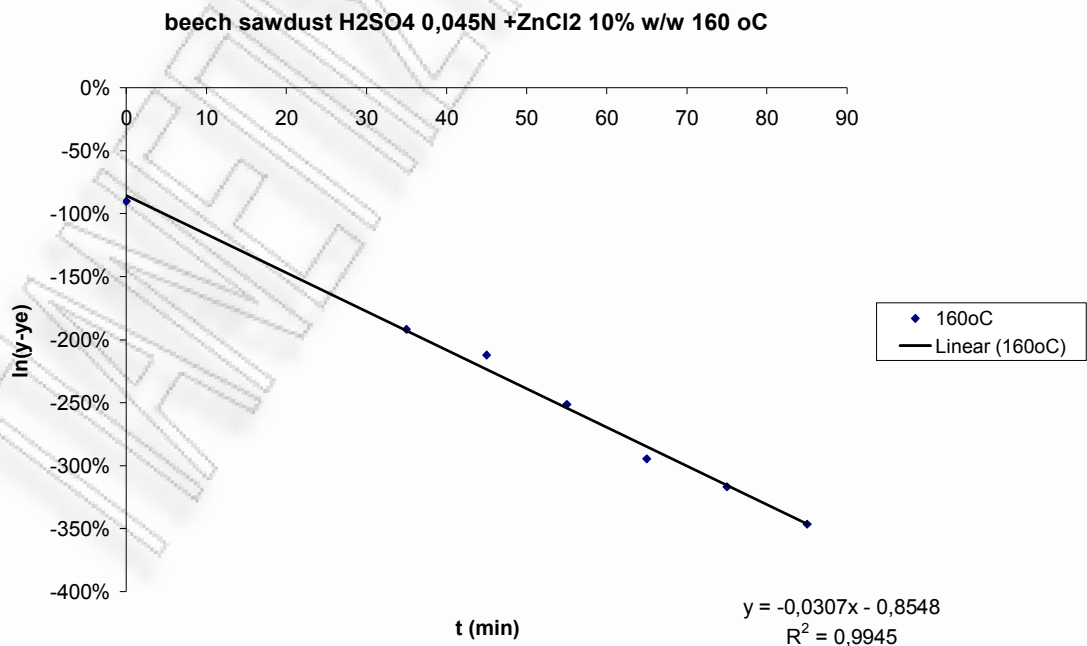
beech sawdust H_2SO_4 0,045N + $ZnCl_2$ 10% w/w



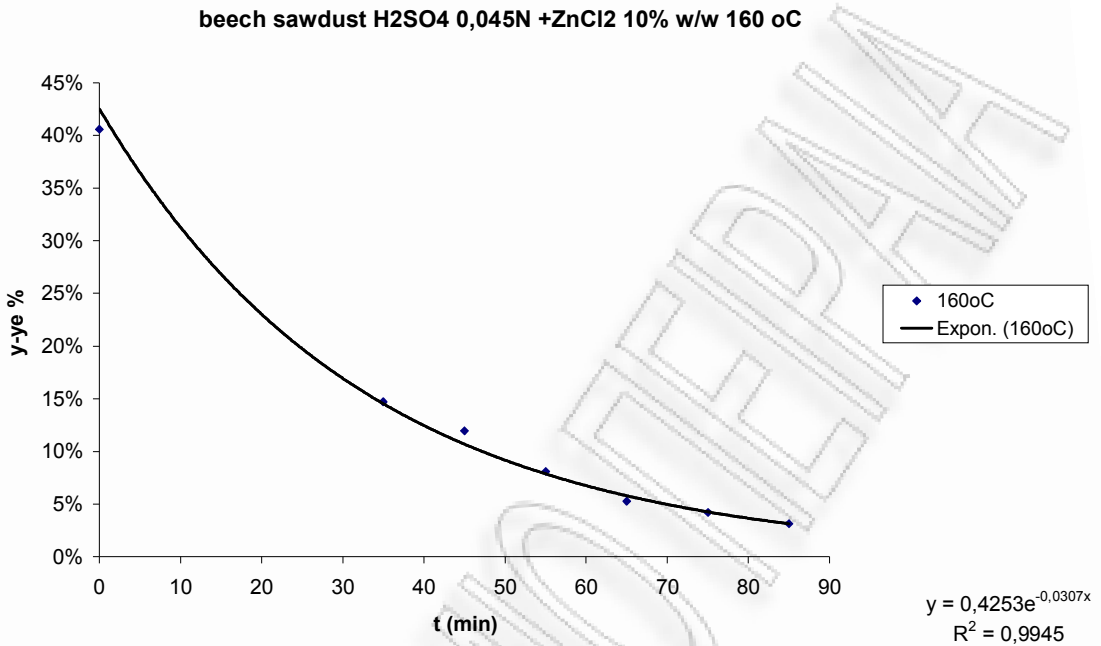
Σχήμα 6.2.18: Λογαριθμικό διάγραμμα χρόνου-απόδοσης για την θερμοκρασία των 140-160^oC. Παρατηρείται η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία καθώς και ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης



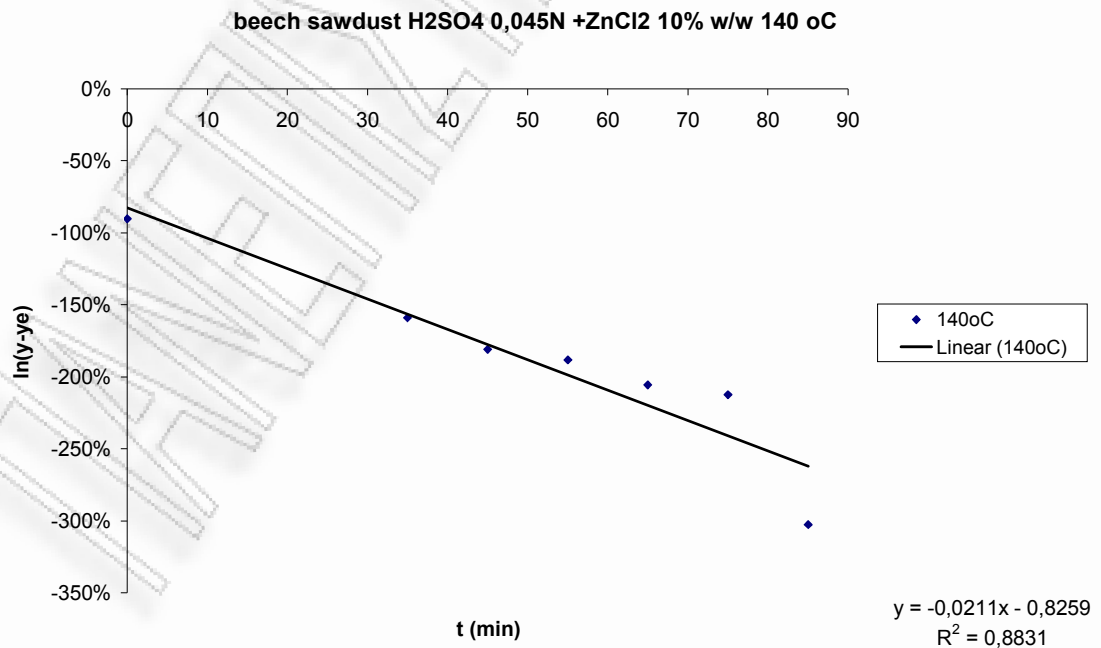
Σχήμα 6.2.19: Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης(επί τοις εκατό) για την θερμοκρασία των 140-160⁰C. Παρατηρείται η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία καθώς και ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης



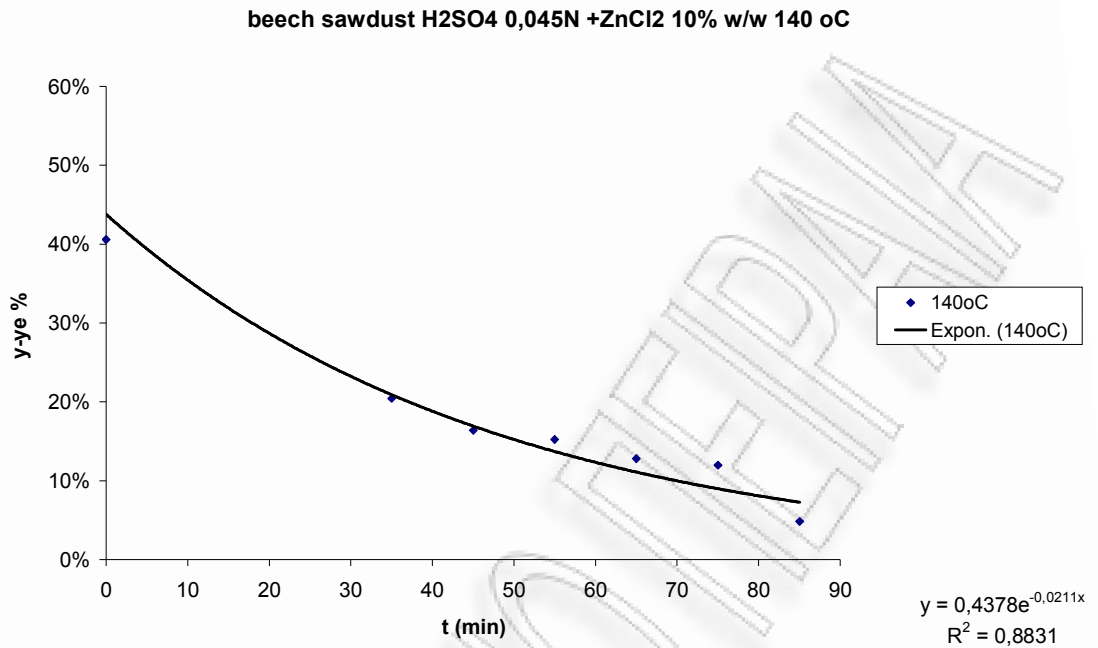
Σχήμα 6.2.20: Λογαριθμικό διάγραμμα χρόνου-απόδοσης για την θερμοκρασία των 160⁰C. Παρατηρείται η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία καθώς και ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης



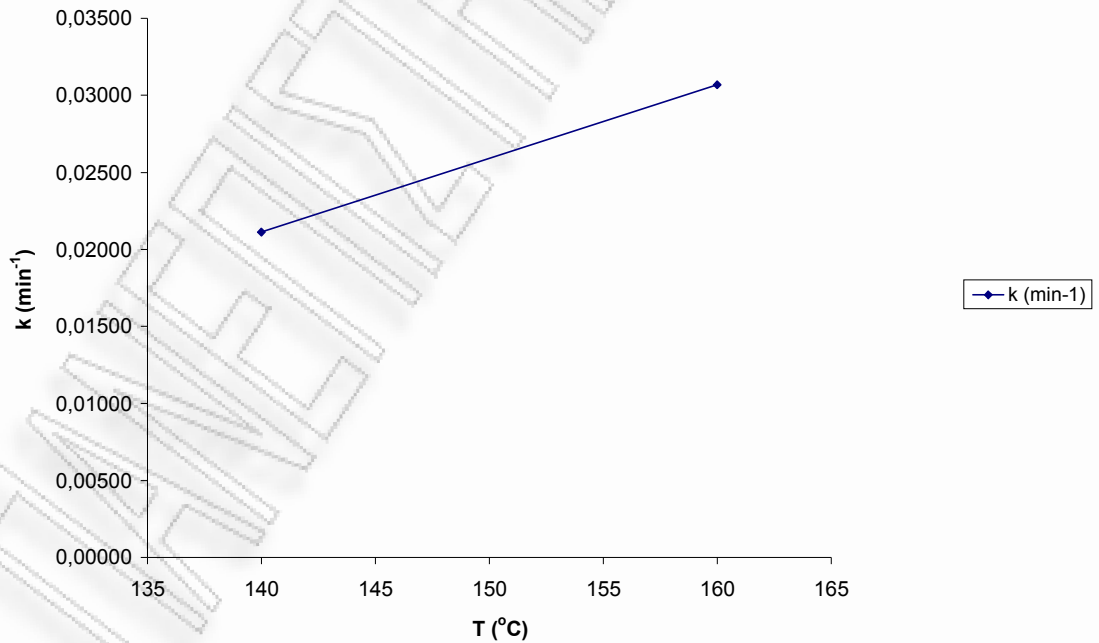
Σχήμα 6.2.21: Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης(επί τοις εκατό) για την θερμοκρασία των 160⁰C. Παρατηρείται η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία καθώς και ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης



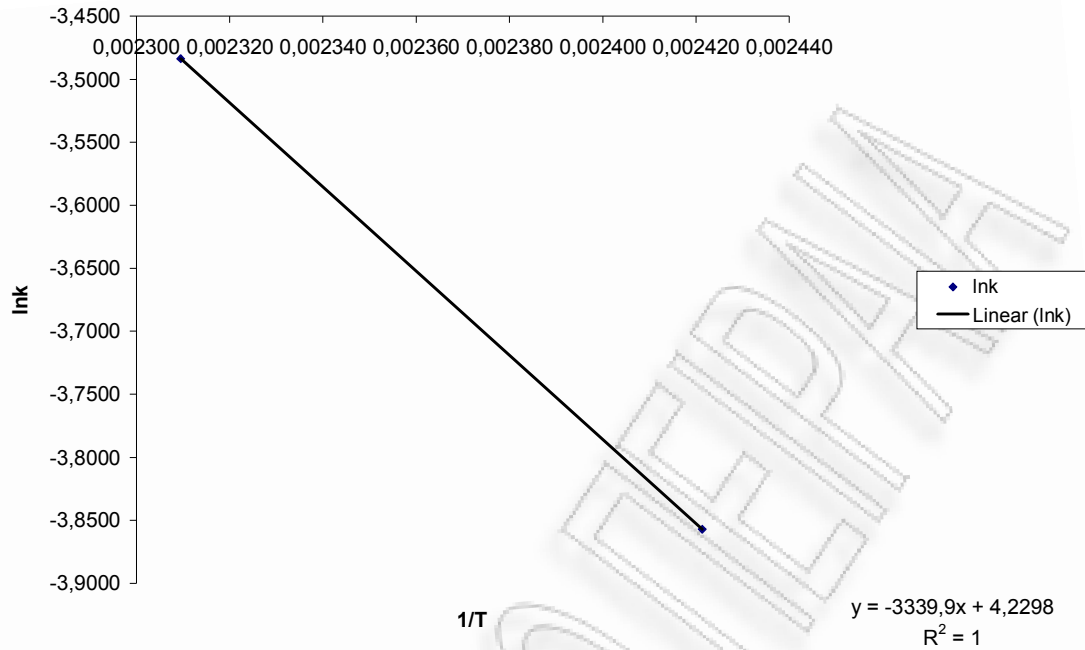
Σχήμα 6.2.22: Λογαριθμικό διάγραμμα χρόνου-απόδοσης για την θερμοκρασία των 140⁰C. Παρατηρείται η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία καθώς και ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης



Σχήμα 6.2.23: Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης(επί τοις εκατό) για την θερμοκρασία των 140⁰C. Παρατηρείται η εξίσωση που περιγράφει την ευθεία καθώς και ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης



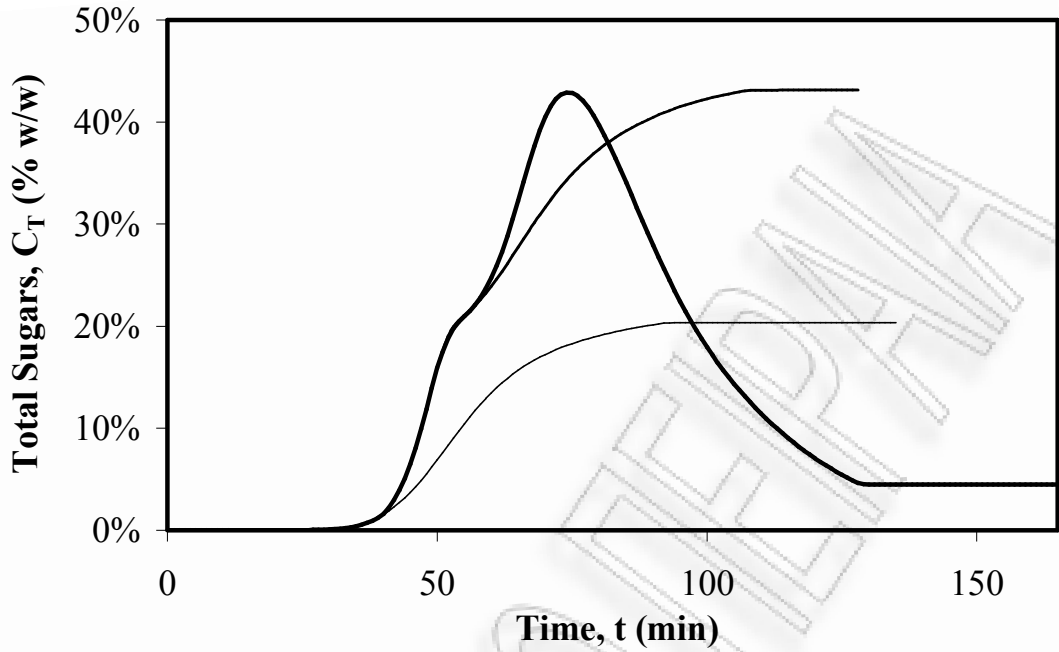
Σχήμα 6.2.24: Διάγραμμα θερμοκρασίας-K(min⁻¹)



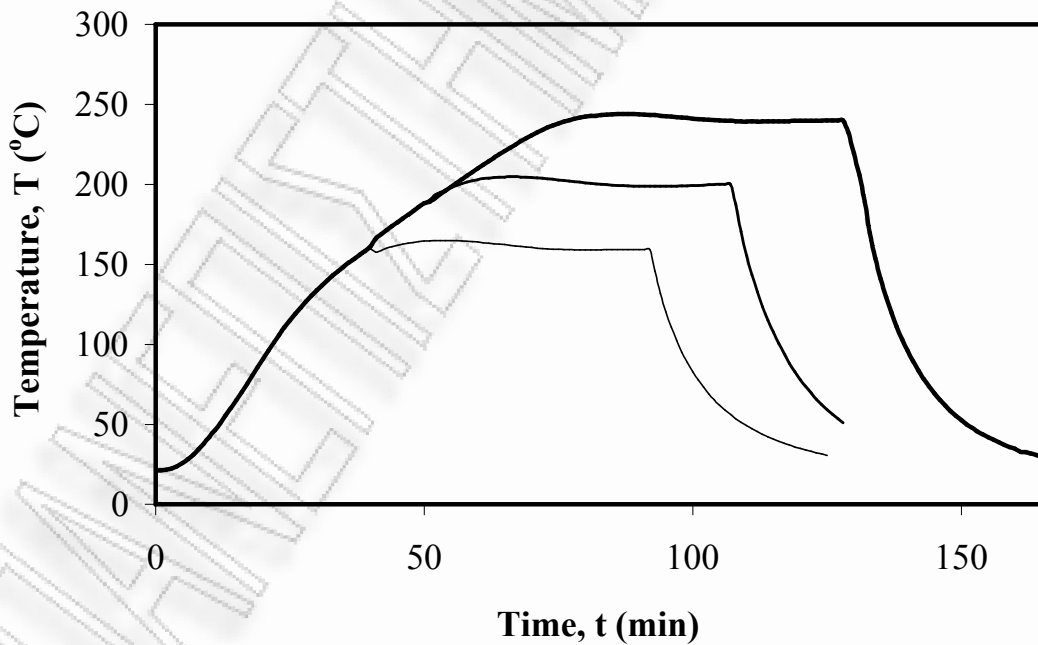
Σχήμα 6.2.25: Λογαριθμικό διάγραμμα θερμοκρασίας (1/T)-lnK

6.3. Αποτελέσματα από κινητικό μοντέλο υδρόλυσης κυτταρινούχων υλικών

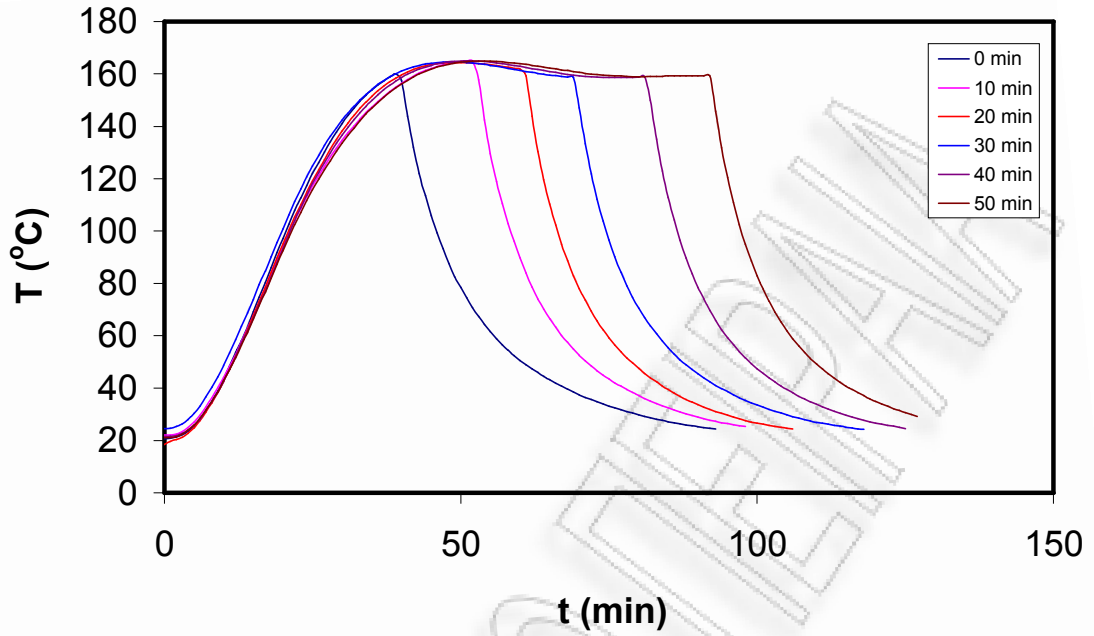
Στην συνέχεια παρατίθενται αποτελέσματα από το κινητικό μοντέλο υδρόλυσης κυτταρινούχων υλικών (μαθηματική προσομοίωση) των διεργασιών που έγιναν βάσει της διδακτορική διατριβή και μαθηματικού μοντέλου του κ.Επίκουρου καθηγητή κ.Σιδηρά Δημητρίου με τίτλο "ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΩΝ ΓΙΑ ΤΗ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΤΗΣ ΟΞΙΝΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ", 1990 ,Ε.Μ.Π



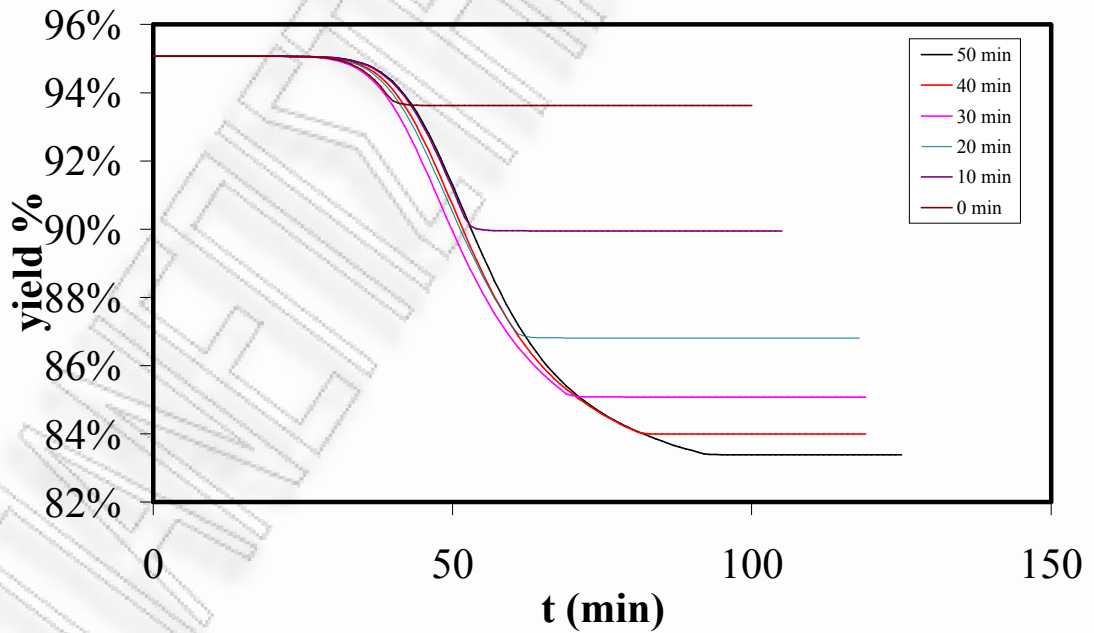
Σχήμα 6.3.1: Συγκεντρωτικό διάγραμμα χρόνου-ολικών σακχάρων για όλες τις θερμοκρασίες



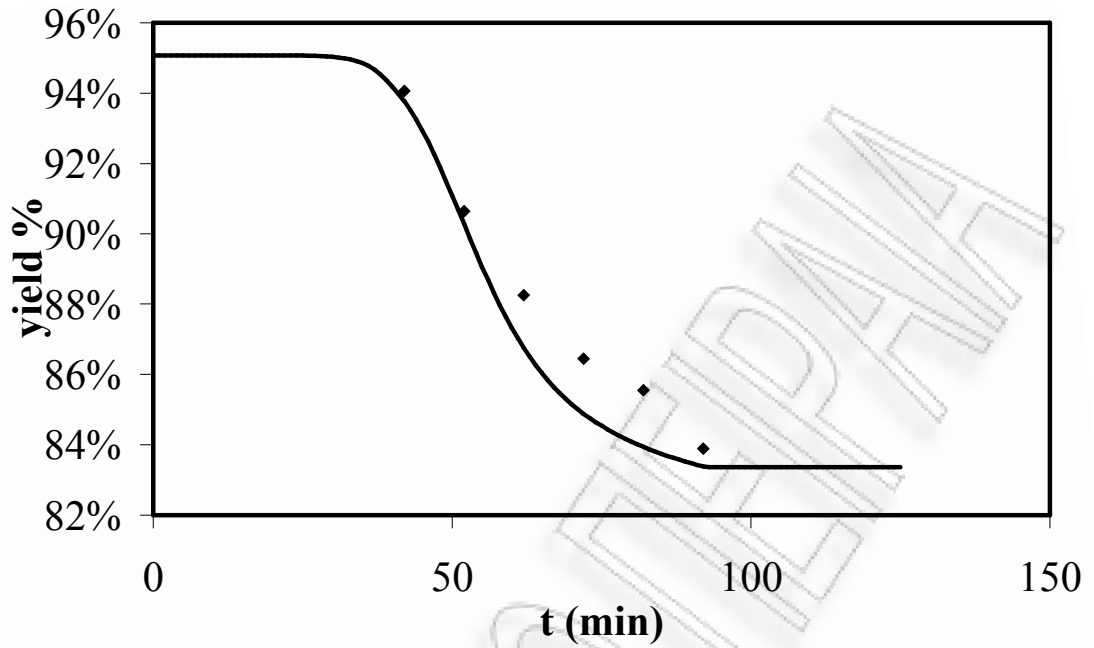
Σχήμα 6.3.2: Συγκεντρωτικό διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας για όλες τις θερμοκρασίες



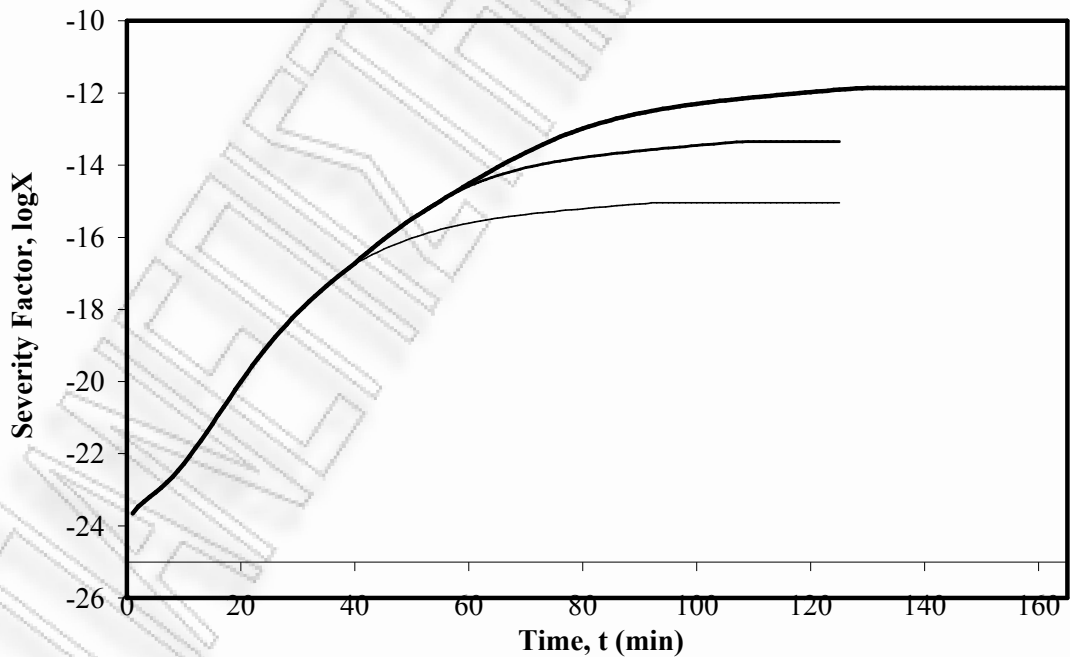
Σχήμα 6.3.3: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας για όλους τους χρόνους στην θερμοκρασία 160°C



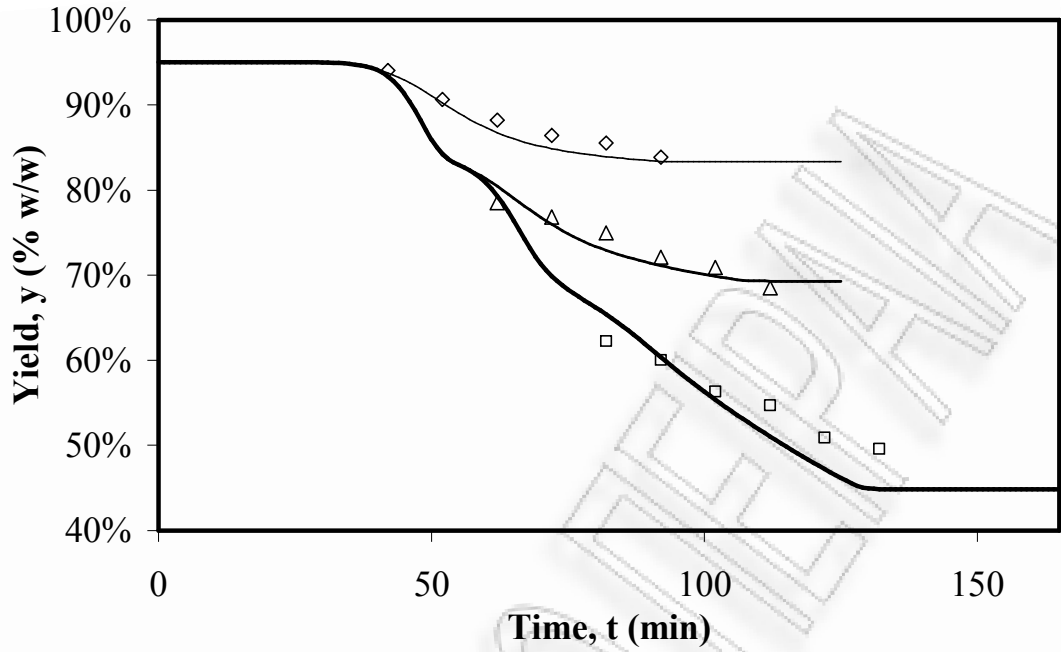
Σχήμα 6.3.4: Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης (επί τοις εκατό) για όλους τους χρόνους στην θερμοκρασία 160°C



Σχήμα 6.3.5: Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης (επί τοις εκατό) για όλους τους χρόνους στην θερμοκρασία 160°C με μοναδική ευθεία



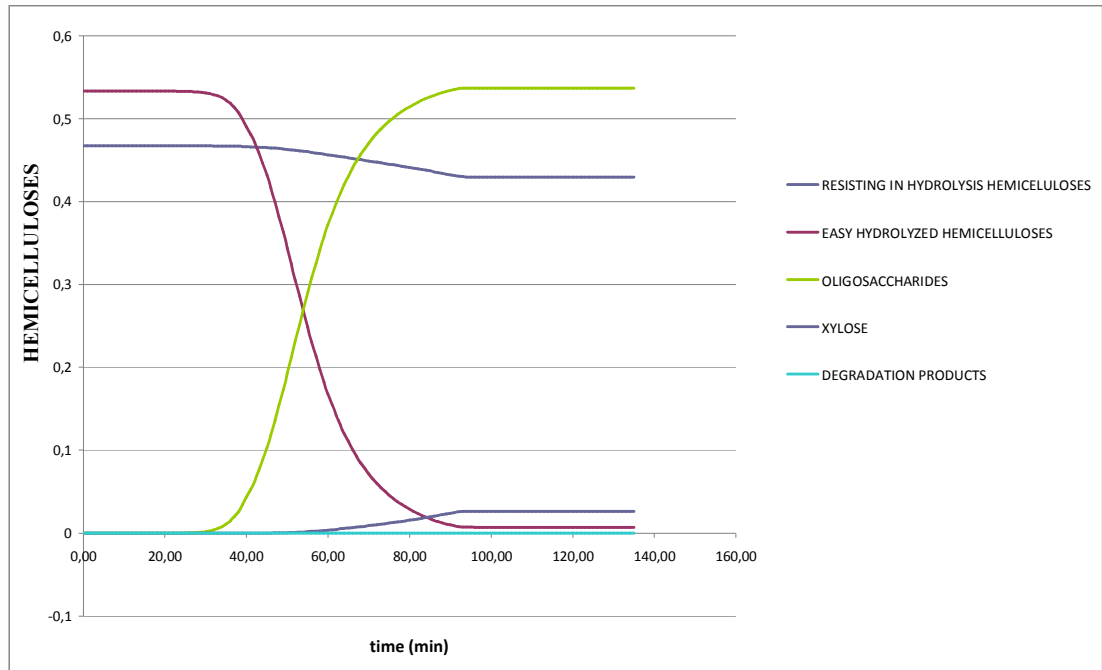
Σχήμα 6.3.6: Διάγραμμα βαθμού σφοδρότητας-απόδοσης (επί τοις εκατό) για τις θερμοκρασίες 160-200-240 °C



Σχήμα 6.3.7: Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης (επί τοις εκατό) τις θερμοκρασίες 160-200-240⁰C

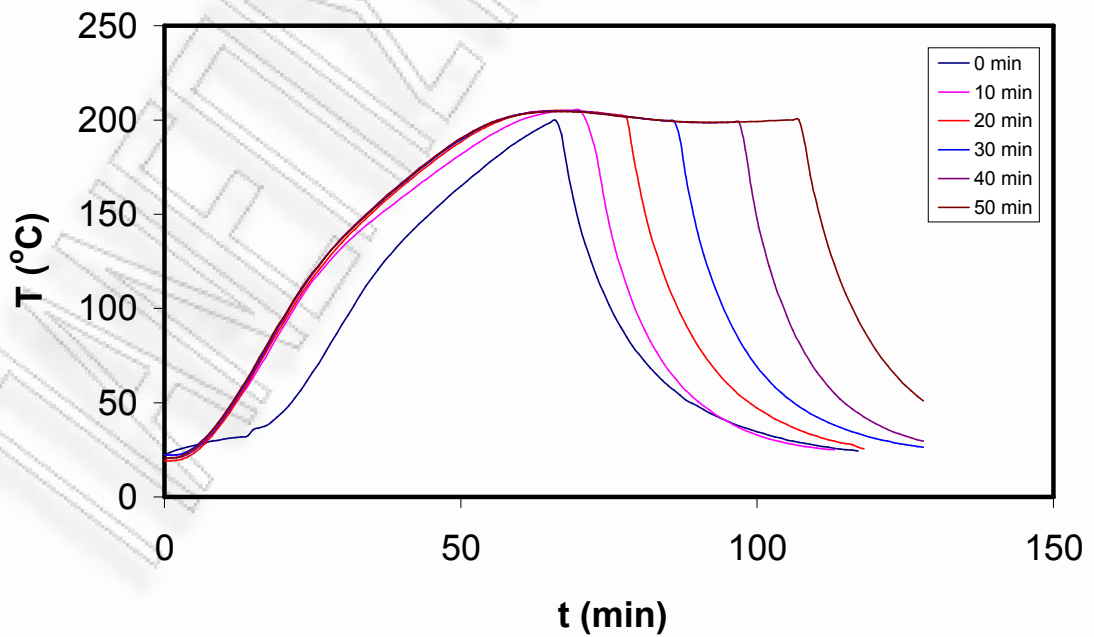


Σχήμα 6.3.8 Διάγραμμα κυτταρινών στους 160⁰C

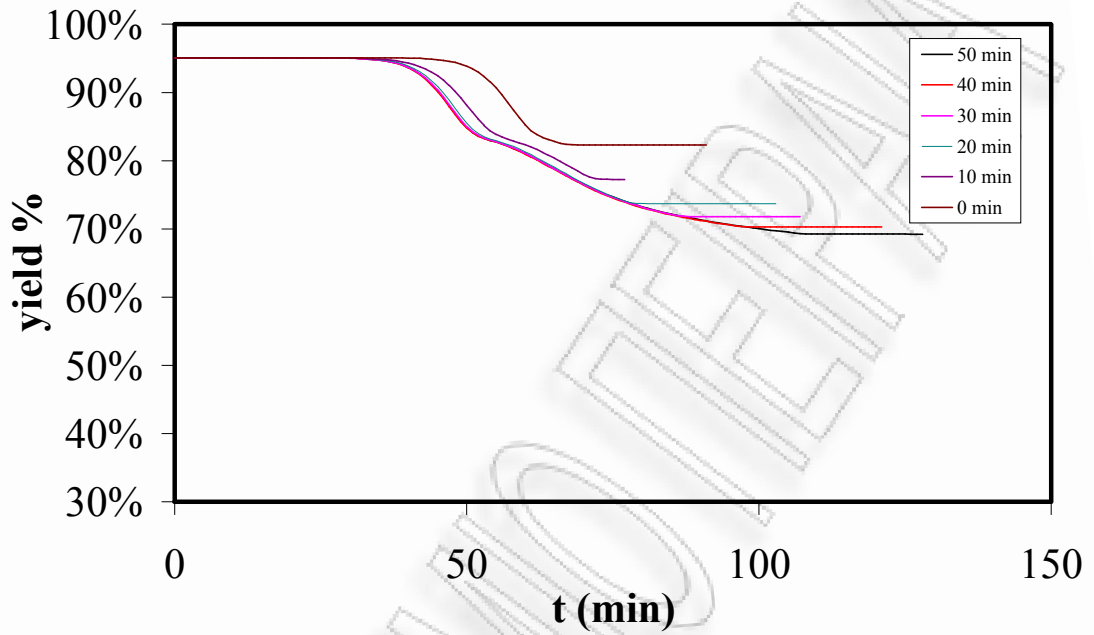


Σχήμα 6.3.9 Διάγραμμα ημικυτταρινών στους 160°C

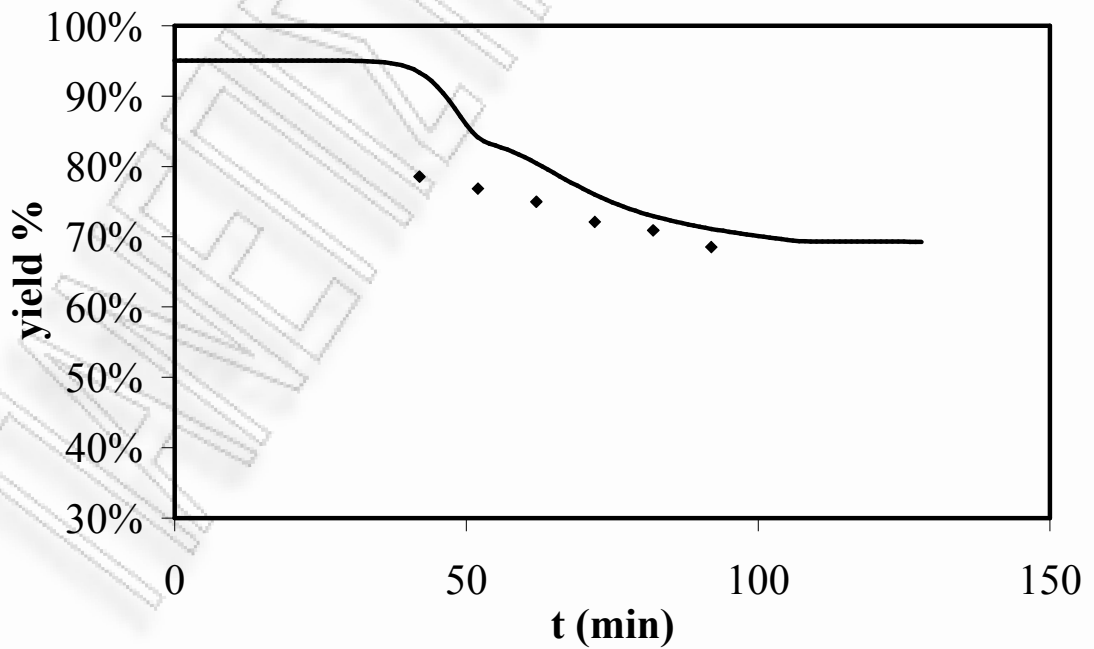
9



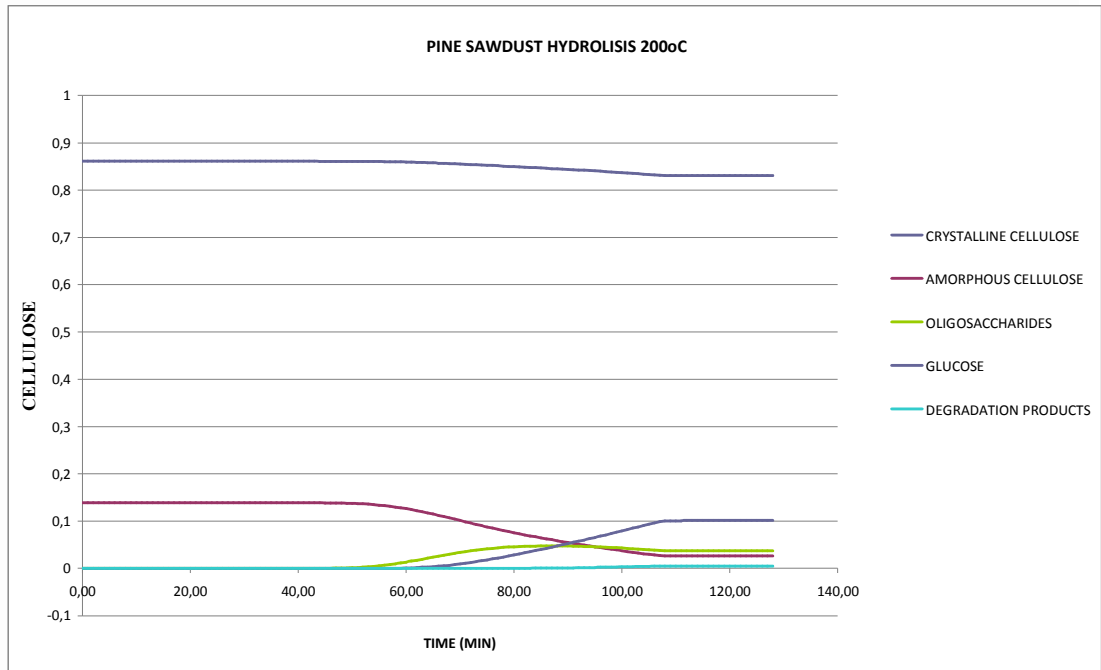
Σχήμα 6.310: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας για όλους τους χρόνους στην θερμοκρασία 200°C



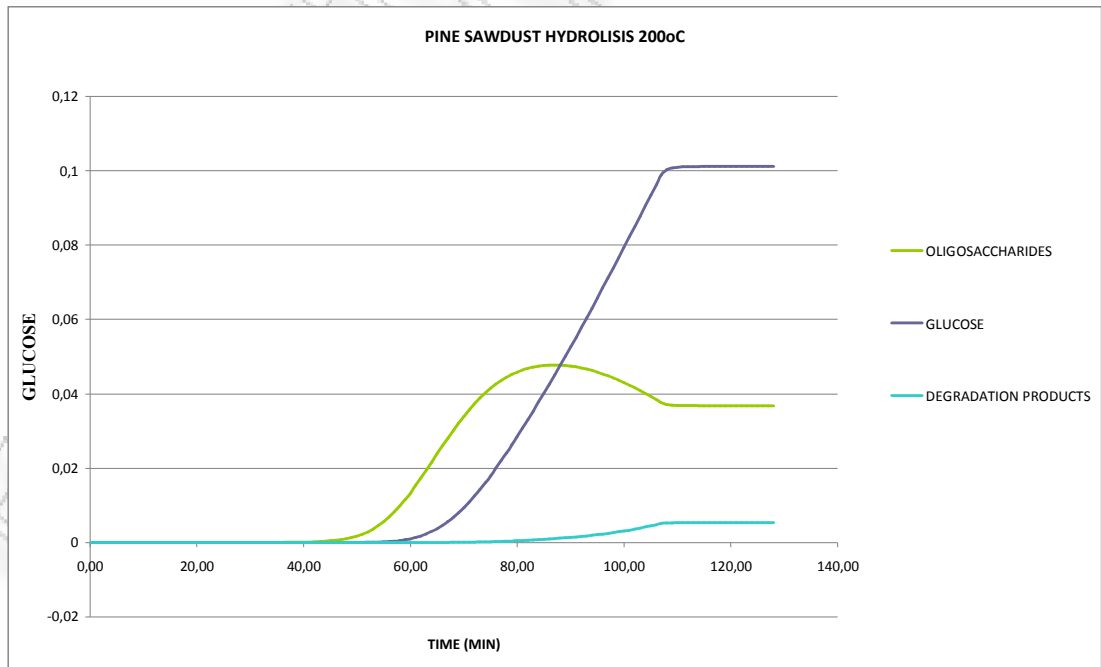
Σχήμα 6.3.11 Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης (επί τοις εκατό) για όλους τους χρόνους στην θερμοκρασία 200⁰C



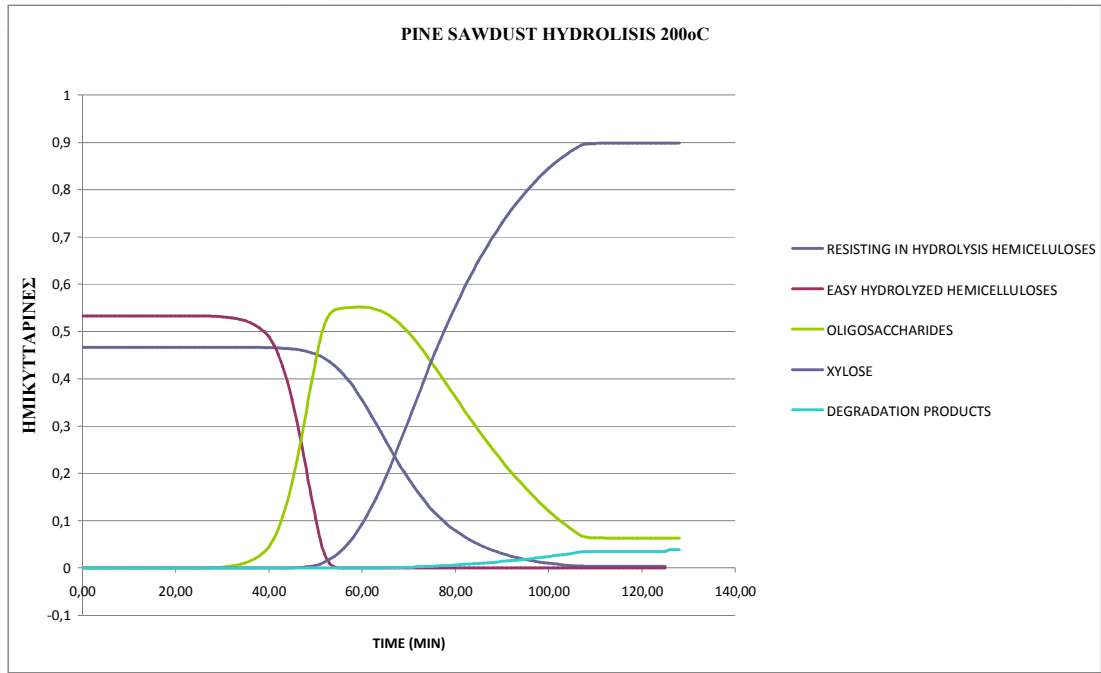
Σχήμα 6.3.12 Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης (επί τοις εκατό) για όλους τους χρόνους στην θερμοκρασία 180⁰C με μοναδική ευθεία



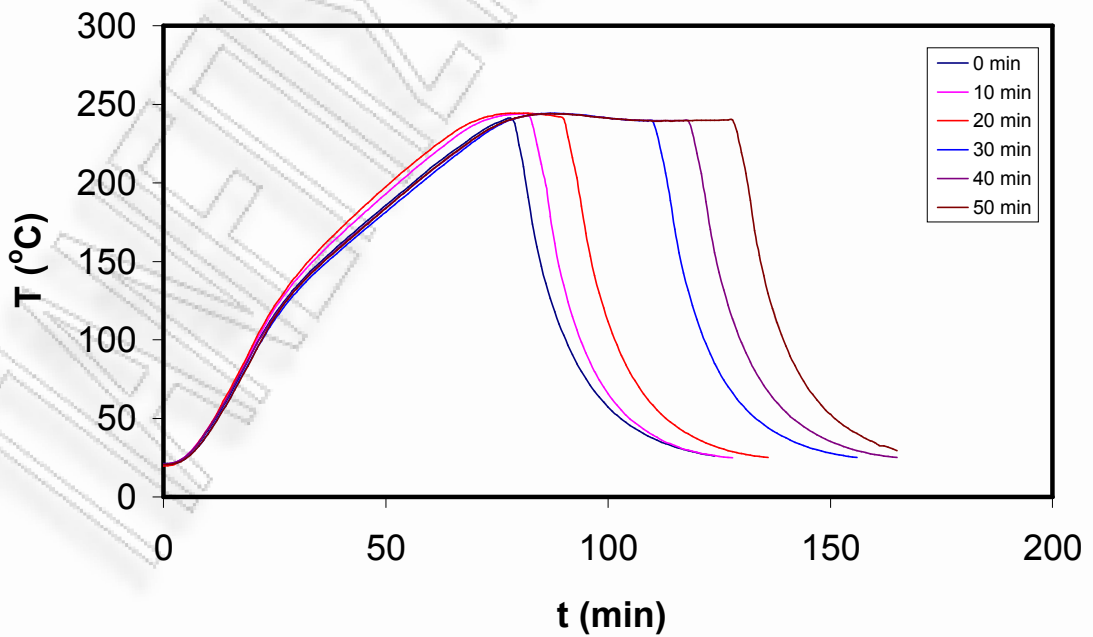
Σχήμα 6.3.13 Διάγραμμα κυτταρινών στους 200^oC



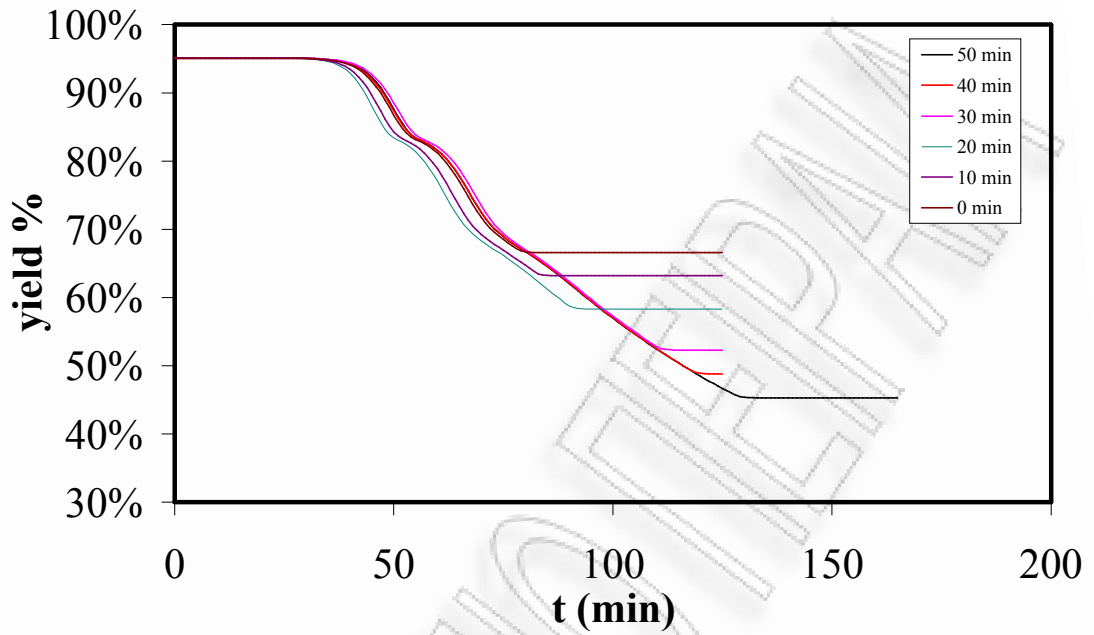
Σχήμα 6.3.14 Διάγραμμα γλυκόζης στους 200^oC



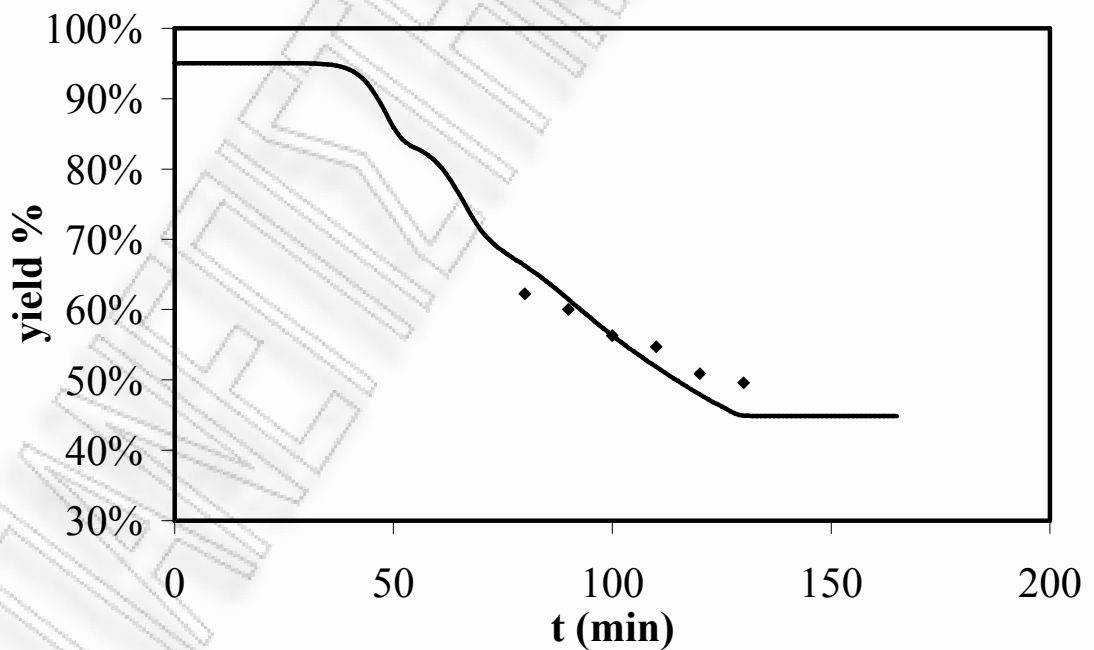
Σχήμα 6.3.15 Διάγραμμα ημικυτταρινών στους 200^oC



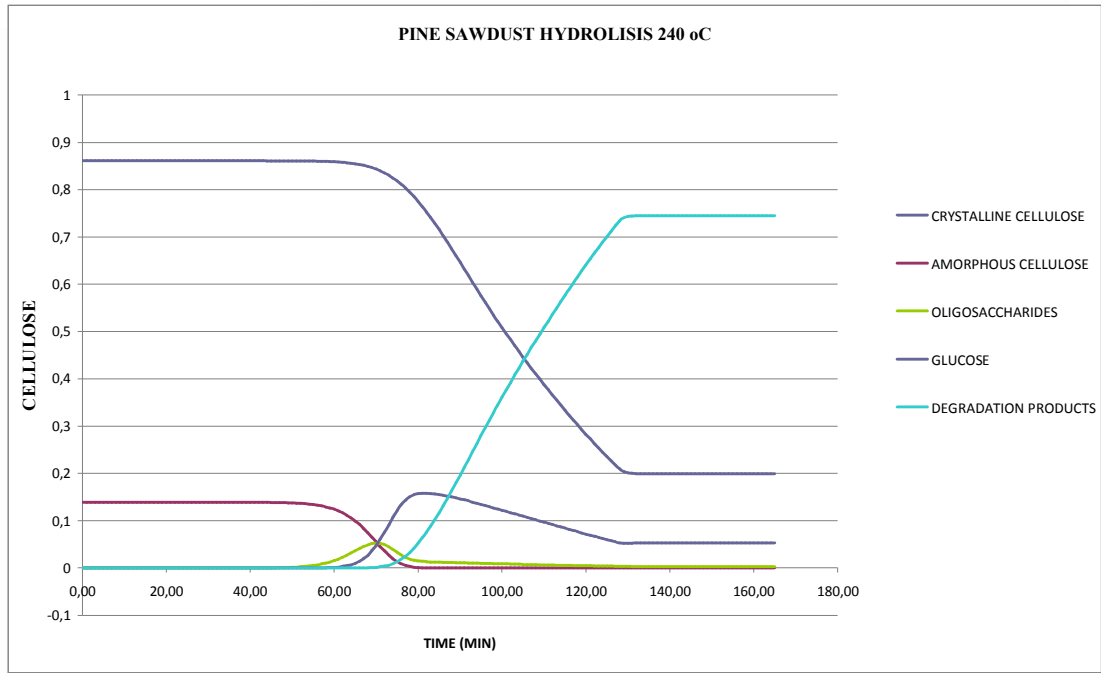
Σχήμα 6.3.16: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας για όλους τους χρόνους στην θερμοκρασία 240^oC



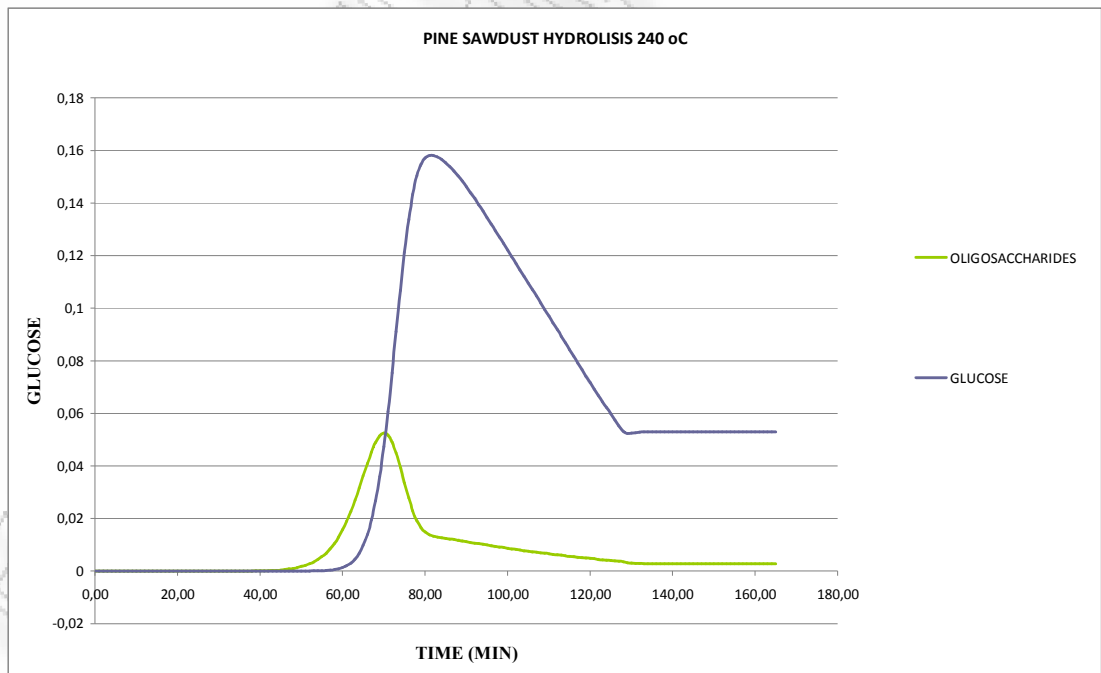
Σχήμα 6.3.17 Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης (επί τοις εκατό) για όλους τους χρόνους στην θερμοκρασία 240⁰C



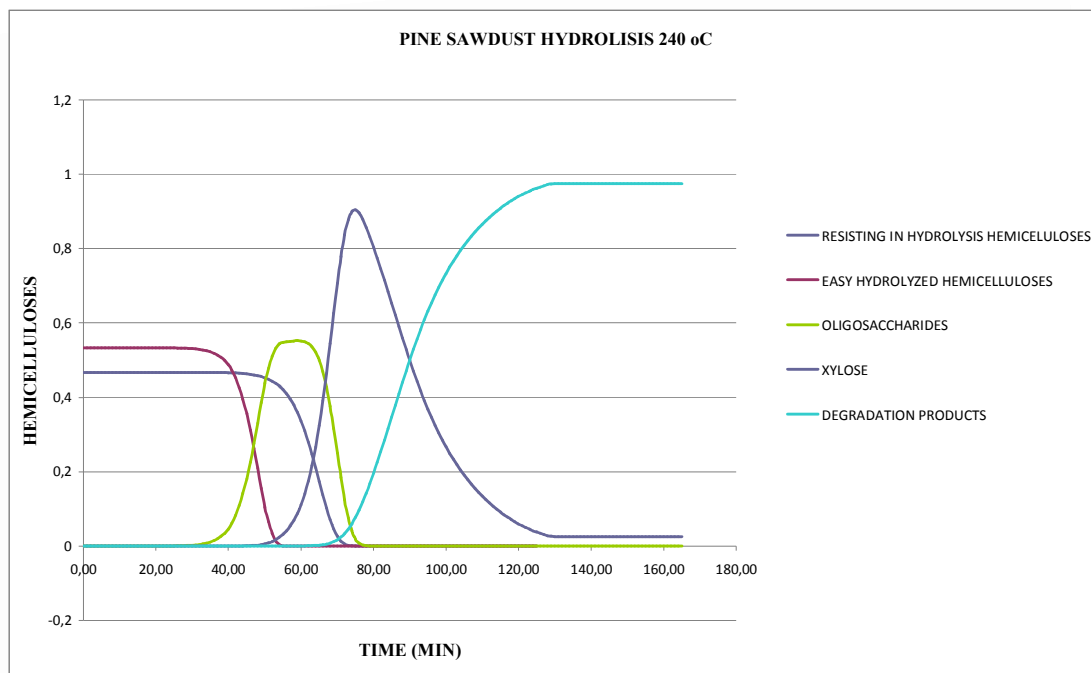
Σχήμα 6.3.18 Διάγραμμα χρόνου-απόδοσης (επί τοις εκατό) για όλους τους χρόνους στην θερμοκρασία 240⁰C με μοναδική ευθεία



Σχήμα 6.3.19 Διάγραμμα κυτταρινών στους 240⁰C



Σχήμα 6.3.20 Διάγραμμα γλυκόζης στους 240⁰C



Σχήμα 6.3.21 Διάγραμμα ημικυτταρινών στους 240^oC

Πίνακας σακχάρων

Table 1

	Model 1	Model 2	Model 3	Model 4
cellulose, C00 (% w/w)	39,9			
hemicelluloses, C10 (% w/w)	37,4			
lignin, C20 (% w/w)	17,7			
ash, C30 % w/w	1,0			
extractives and others, C40 (% w/w)	4,0			
cellulose crystallinity, D00	0,80			
fraction of non easily hydrolysable hemicelluloses, D10	0,30			
acid concentration, C _a (N)	0,0450			
acid neutralization, CN (N)	0,0045			
PRE-EXPONENTIAL FACTOR pi (min-1)				
CRYSTALLINE CELLULOSE	2,4E+13			
AMORPHOUS CELLULOSE	1,6E+14			
cellulose OLIGOSACCHARIDES	7,4E+13			
GLUCOSE (REDUCING SUGARS)	1,3E+16			
RESISTING IN HYDROLYSIS HEMICELLULOSES	1,1E+13			
EASILY HYDROLYZED HEMICELLULOSES	8E+13			
hemicellulose OLIGOSACCHARIDES	8,6E+13			
XYLOSE	4,5E+16			
ACTIVATION ENERGY E_i (kJ.mol-1)				
CRYSTALLINE CELLULOSE	116,7			
AMORPHOUS CELLULOSE	116,7			
CELLULOSE OLIGOSACCHARIDES	104,2			
GLUCOSE (REDUCING SUGARS)	136,7			
RESISTING IN HYDROLYSIS HEMICELLULOSES	104,2			
EASILY HYDROLYZED HEMICELLULOSES	104,2	104,2	104,2	104,2
HEMICELLULOSES OLIGOSACCHARIDES	104,2			
XYLOSE	136,7			
yield, y ₀ (% w/w)		70,3		-114,6
ye (% w/w)		35,3		
a		5,764E+10		
A			0,42030	0,36165
B			-0,19082	-0,060657
SEE (% w/w)	2,21	2,58	2,57	2,34

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Το βιοντίζελ και η βιοιθανόλη είναι υγρά καύσιμα οργανικής προέλευσης και χρησιμοποιούνται στις μεταφορές για την αντικατάσταση του ντίζελ και της βενζίνης αντίστοιχα. Οι λόγοι που τα βιοκαύσιμα διεκδικούν μέρος της αγοράς καυσίμων είναι : *περιβαλλοντικοί, γεωπολιτικοί, οικονομικοί*. Τα βιοκαύσιμα παρουσιάζουν σημαντικό προβάδισμα έναντι των άλλων εναλλακτικών καυσίμων διότι δεν απαιτούν αλλαγές στις υποδομές διανομής και αποθήκευσής τους και οι τροποποιήσεις των οχημάτων που λειτουργούν με βιοκαύσιμα είναι μικρές. Οι βασικές πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοιθανόλης είναι το καλαμπόκι, το ζαχαροκάλαμο και το ζαχαρότευτλο, ενώ για την παραγωγή βιοντίζελ, η ελαιοκράμβη, το σογιέλαιο, ο ηλιάνθος και τα τηγανέλαια. Χρησιμοποιούνται είτε σε καθαρή μορφή, είτε σε μίγματα με ντίζελ ή βενζίνη. Τα πιο διαδεδομένα μίγματα είναι τα B5, B20, E10, E85. Η βιοιθανόλη έχει 33% χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από τη βενζίνη και το βιοντίζελ έχει 15% χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από το ντίζελ. Η Βραζιλία είναι η χώρα που πέτυχε σε μεγάλη κλίμακα τη χρήση της βιοιθανόλης στον τομέα των μεταφορών. Η παραγωγή βιοιθανόλης βασίζεται στο ζαχαροκάλαμο. Για πολλά χρόνια ήταν η πρώτη χώρα στην παραγωγή και κατανάλωση βιοιθανόλης, αλλά τα τελευταία τρία χρόνια κατέχει τη δεύτερη θέση πίσω από τις Η.Π.Α. Η επιτυχία της βασίζεται στο κυβερνητικό πρόγραμμα Proalcool το οποίο έδωσε σημαντικά οικονομικά κίνητρα για την προώθηση βιοιθανόλης. Οι Η.Π.Α. είναι ο παγκόσμιος ηγέτης στην παραγωγή βιοιθανόλης. Η βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοιθανόλης είναι το καλαμπόκι. Πρόσφατα έθεσε ως στόχο την αντικατάσταση κατά 20% της βενζίνης από βιοιθανόλη το έτος 2017. Στην Ελλάδα το 2005 ψηφίστηκε νόμος για την προώθηση των βιοκαυσίμων, που υιοθετούσε τους στόχους που έθεσε η Ευρωπαϊκή Ένωση για την κατανάλωση βιοκαυσίμων. Στην Ελλάδα, παράγεται και καταναλώνεται μόνο βιοντίζελ που μέχρι το 2007 ήταν αφορολόγητο. Το βιοντίζελ το 2007 αντιστοιχούσε στο 1,4% της κατανάλωσης των καυσίμων κίνησης. Η εισαγωγή της βιοιθανόλης στην ελληνική αγορά καυσίμων δεν αναμένεται να ξεκινήσει πριν το 2010. Τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς αναμένεται να βελτιώσουν τις επιδόσεις των βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς αναφορικά με τους τομείς αποδοτικότητας/κόστους και συνδυασμένης μακροχρόνιας προστασίας του περιβάλλοντος και της γεωργίας, καθώς αξιοποιούν παραπροϊόντα και απόβλητα ως πρώτες ύλες.

Κατά την όξινη υδρόλυση του προιονιδίου πεύκου με 0,045N H₂SO₄ στην θερμοκρασία των 160 °C παρατηρούμε μεγάλη συγκέντρωση ολιγοσακχαριτών. οι οποίοι χρειάζονται περαιτέρω συμπληρωματική υδρόλυση για να δώσουν επιπλέον ξυλόζη. Τα προϊόντα καταστροφής στους 160 °C είναι λίγα και δεν αποτελούν ισχυρό παράγοντα παρεμπόδισης ζύμωσης των σακχάρων προς παραγωγή βιοιθανόλης κατά τη διαδικασία υδρόλυσης. Ένα μεγάλο ποσοστό δύσκολως υδρολυόμενων

ημικυτταρινών στους 160 °C δεν έχει υδρολυθεί. Στους 200 °C παρατηρούμε αυξημένη συγκέντρωση γλυκόζης σε σχέση με τους 160 °C.

Κατά την όξινη υδρόλυση του πριονιδιού πεύκου με 0,045N H₂SO₄ στην θερμοκρασία των 200 °C σε ότι αφορά τις ημικυτταρίνες παρατηρούμε μεγάλη συγκέντρωση ξυλόζης και αυξημένους σε σχέση με τους 160 °C ολιγοσακχαρίτες. Τα προϊόντα καταστροφής είναι αυξημένα σε σχέση με τους 160 °C. Κατά την όξινη υδρόλυση του πριονιδιού πεύκου με 0,045N H₂SO₄ στην θερμοκρασία των 240 °C και για χρόνο αντίδρασης τα 80 λεπτά παρατηρείται πολύ μεγάλη αύξηση των προϊόντων καταστροφής, πολύ μεγαλύτερη από τους 160 °C και 200 °C. Στα 73 λεπτά παρατηρείται το μέγιστο ποσοστό ξυλόζης, ενώ βρισκόμαστε ακόμα στην προθέρμανση. Στα 86 λεπτά χρόνο αντίδρασης παρατηρείται το μέγιστο της γλυκόζης που είναι πολύ αυξημένη. Η τιμή αυτή είναι πολύ αυξημένη σε σχέση με τις τιμές που παρατηρήθηκαν στις προηγούμενες συνθήκες και για τον ίδιο χρόνο αντίδρασης. Στις παραπάνω συνθήκες, η μέγιστη συγκέντρωση ξυλόζης εμφανίζεται για χρόνο αντίδρασης 73 λεπτά. Τα ολικά σάκχαρα εμφανίζουν μέγιστο στα 73 λεπτά. Η γλυκόζη παρουσιάζει μέγιστο για χρόνο αντίδρασης 86 λεπτά. Στις συνθήκες αυτές η συγκέντρωση προϊόντων καταστροφής είναι ιδιαίτερα αυξημένη. Σε περίπτωση που η παραγωγική διαδικασία γίνεται σε ένα στάδιο είναι προτιμητέο η αντίδραση να σταματήσει στα 73 όπου έχουν μέγιστο τα ολικά σάκχαρα. Εναλλακτικά, η παραγωγική διαδικασία μπορεί να γίνει σε δύο στάδια. Στο πρώτο να επιτύχουμε τη μέγιστη συγκέντρωση σακχάρων από ημικυτταρίνες (ξυλόζη κτλ.) και στο δεύτερο στάδιο να επιτύχουμε μέγιστη συγκέντρωση σακχάρων από κυτταρίνη (γλυκόζη κτλ.). Τα ολιγομερή σε αυτές τις συνθήκες μπορούν με συμπληρωματική όξινη υδρόλυση να μετατραπούν σε μονομερή.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΡΡΑΙΑ