

<p><b>ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ</b></p> <p><b>ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ</b></p>	 <p>ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ</p> 	<p><b>ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ</b></p> <p><b>ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ</b></p>
--	--	---

## **ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ**

Οργάνωση και Διοίκηση Βιομηχανικών Συστημάτων  
«Συστήματα Διαχείρισης Ενέργειας &  
Προστασίας Περιβάλλοντος»

### **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**«ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΟΥ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΓΙΑ  
ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΟΝΟΣΑΚΧΑΡΙΤΩΝ ΚΑΙ  
ΟΛΙΓΟΣΑΚΧΑΡΙΤΩΝ ΩΣ ΠΗΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΠΡΩΤΩΝ  
ΥΛΩΝ»**

ΣΠΥΡΟΥ – ΣΙΟΥΛΑ ΟΛΓΑ  
ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΜΠΑΤΖΙΑΣ ΦΡΑΓΚΙΣΚΟΣ, Καθηγητής ΠΑ.ΠΕΙ.

ΣΙΔΗΡΑΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ, Επικ. καθηγητής ΠΑ.ΠΕΙ. (επιβλέπων)

ΣΙΟΝΤΟΡΟΥ ΧΡΙΣΤΙΝΑ, Λέκτορας ΠΑ.ΠΕΙ

ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2011

---

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

---

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών» του Τμήματος Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας του Πανεπιστημίου Πειραιώς. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωσή της αλλά και εκείνους που συνεισέφεραν με καταλυτικό τρόπο σε αυτή μου την προσπάθεια.

Πρώτα απ' όλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή κ. Φραγκίσκο Μπατζιά που με εμπιστεύθηκε και μου προσέφερε τη δυνατότητα ενασχόλησης στο εργαστήριο «Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών». Ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ στον επίκουρο καθηγητή κ. Δημήτριο Σιδηρά για τη συνεχή επιστημονική καθοδήγηση και την αμέριστη υποστήριξή του καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας αλλά και γιατί μου έδωσε τη δυνατότητα να ασχοληθώ με ένα θέμα ιδιαίτερου ενδιαφέροντος και γόνιμου προβληματισμού το οποίο αφορά στη βέλτιστη αξιοποίηση απορριπτόμενης βιομάζας

Εν συνεχεία, θα ήθελα να ευχαριστήσω την λέκτορα κα Χριστίνα Σιοντόρου για την συνεχή συμπαράσταση και τις συμβουλές που μου έδωσε καθ' όλη τη διάρκεια της προσπάθειάς μου αυτής. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη συμφοιτήτρια και συνάδελφο Σοφία Παπαδάκη για τη βοήθεια που μου προσέφερε αλλά και για την κατανόηση που μου έδειξε κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας όπως και όλους τους υποψήφιους διδάκτορες, μεταπτυχιακούς και προπτυχιακούς φοιτητές που εργάζονται στο εργαστήριο και δημιούργησαν ένα περιβάλλον ομαλής συνεργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους και συμφοιτητές που μου συμπαραστάθηκαν και με ενθάρρυναν καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας και ιδιαίτερα την οικογένειά μου, η οποία πιστεύει σε εμένα και με στηρίζει σε κάθε προσπάθεια που κάνω.

---

# ΕΙΣΑΓΩΓΗ

---

Τα βιοκαύσιμα αποτελούν ένα σημαντικό άξονα της ενεργειακής στρατηγικής της Ευρωπαϊκής Κοινότητας, που στοχεύει ευρύτερα στην εξασφάλιση της διάθεσης ενέργειας συμβατής με τις περιβαλλοντικές δεσμεύσεις. Η παραγωγή και χρήση των βιοκαυσίμων είναι επιτακτική τόσο γιατί ελαττώνεται η εξάρτηση από το πετρέλαιο και τις χώρες που το παράγουν, όσο και για την προστασία του περιβάλλοντος, αφού η χρήση βιοκαυσίμων έχει αποδειχθεί ότι μειώνει σημαντικά τους ρύπους. Η παρούσα διπλωματική εργασία συνιστά μία μελέτη της αυτοϋδρόλυσης της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας με σκοπό τη μέγιστη δυνατή παραγωγή ολιγοσακχαριτών και ζυμώσιμων σακχάρων, τα οποία αποτελούν την πρώτη ύλη για την παραγωγή καυσίμων (αιθανόλη, υδρογόνο) και χημικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια αναφορά στα βιοκαύσιμα, στα είδη που διαχωρίζονται αλλά και στην ενεργειακή αξιοποίηση αυτών. Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά η δομή και η χημική σύσταση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Εν συνεχεία, στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στις κυριότερες μεθόδους προεπεξεργασίας της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας (χημικές, βιοχημικές και θερμοχημικές μέθοδοι). Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά η διεργασία της υδρόλυσης των λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Παρουσιάζονται με τη σειρά η περίπτωση της όξινης υδρόλυσης αλλά και της αυτοϋδρόλυσης, καθώς η τελευταία αποτελεί τη μέθοδο μετατροπής που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, για την αξιοποίηση του άχυρου σιταριού. Στο πέμπτο κεφάλαιο πραγματοποιείται εκτενής αναφορά στην αξιοποίηση του άχυρου σιταριού αλλά και στα προϊόντα που πηγάζουν μέσω της αξιοποίησης των δομικών στοιχείων της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας. Στο έκτο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας καθώς επίσης παρουσιάζεται και το σύνθετο κινητικό μοντέλο που προσομοιώνει τη διαδικασία αυτή. Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων παρατίθενται αναλυτικά στο κεφάλαιο επτά ενώ η εργασία κλείνει με τα συμπεράσματα και αντικείμενα συζήτησης στο κεφάλαιο οκτώ.

---

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

<b>1. Βιοκαύσιμα και Ενεργειακή Αξιοποίηση.....σελ. 6</b>	
1. 1. Γενικά στοιχεία για τα βιοκαύσιμα.....σελ. 6	
1. 2. Διαδεδομένα Βιοκαύσιμα.....σελ. 12	
1. 2. 1. Βιοαιθανόλη.....σελ. 12	
1. 2. 2. Βιοντίζελ.....σελ. 16	
1. 2. 3. Υδρογόνο.....σελ. 18	
1. 2. 4. Βιοαέριο.....σελ. 20	
1. 3. Ενεργειακή Αξιοποίηση βιομάζας.....σελ. 21	
<b>2. Δομή και Σύσταση Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών.....σελ. 25</b>	
2. 1. Λιγνοκυτταρινούχα Βιομάζα.....σελ. 25	
2. 2. Δομή Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών.....σελ. 25	
2. 2. 1 Κυτταρίνη.....σελ. 27	
2. 2. 2. Ημικυτταρίνες.....σελ. 30	
2. 2. 3. Λιγνίνη.....σελ. 34	
2. 2. 4. Τέφρα και Εκχύλισμα.....σελ. 36	
2. 3. Επίδραση Λιγνοκυτταρινούχων συστατικών στις ιδιότητες.....σελ. 37	
<b>3. Προεπεξεργασία Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών.....σελ. 39</b>	
3. 1. Γενικά.....σελ. 39	
3. 2. Ο ρόλος της προεπεξεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών.....σελ. 39	
3. 3. Μέθοδοι προεπεξεργασίας λιγνοκυτταρινούχων υλικών.....σελ. 41	
<b>4. Υδρόλυση Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών.....σελ. 44</b>	
4. 1. Υδρόλυση λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας.....σελ. 44	
4. 2. Όξινη Υδρόλυση πυκνού οξέος.....σελ. 45	
4. 3. Όξινη Υδρόλυση αραιού οξέος.....σελ. 46	
4. 4. Μηχανισμοί υδρόλυσης.....σελ. 47	
4. 4. 1 Αποικοδόμιση γλυκοζιτικού δεσμού.....σελ. 47	
4. 4. 2 Αποικοδόμιση σακχάρων.....σελ. 53	
4. 5. Κινητικά μοντέλα υδρόλυσης.....σελ. 53	

4. 6. Αυτοϋδρόλυση.....	σελ. 59
4. 7 Προσομοίωση της αυτοϋδρόλυσης.....	σελ. 64
<b>5. Αξιοποίηση Αχύρου Σιταριού.....</b>	<b>σελ. 69</b>
5. 1. Γενικά.....	σελ. 69
5. 2. Προϊόντα Κυτταρίνης.....	σελ. 69
5. 3. Προϊόντα Ημικυτταρινών.....	σελ. 71
5. 4. Προϊόντα Λιγνίνης.....	σελ. 71
<b>6. Πειραματική Διαδικασία.....</b>	<b>σελ. 73</b>
6. 1. Αυτοϋδρόλυση.....	σελ. 73
6. 2. Ποσοτική Σακχαροποίηση.....	σελ. 75
6. 3. Συμπληρωματική Υδρόλυση.....	σελ. 77
6. 4. Προσδιορισμός Σακχάρων.....	σελ. 79
<b>7. Αποτελέσματα – Συζήτηση.....</b>	<b>σελ. 86</b>
7. 1. Πειραματικά δεδομένα της αυτοϋδρόλυσης.....	σελ. 86
7. 2. Δεδομένα κινητικού μοντέλου.....	σελ. 106
7. 2. 1 Αποτελέσματα κινητικού μοντέλου.....	σελ. 108
7. 3. Συζήτηση.....	σελ. 118
<b>8. Συμπεράσματα – Προτάσεις.....</b>	<b>σελ. 120</b>
<b>9. Βιβλιογραφία.....</b>	<b>σελ. 122</b>

## ● ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>: *Βιοκαύσιμα και Ενεργειακή Αξιοποίηση*

### 1.1 Γενικά στοιχεία για τα βιοκαύσιμα

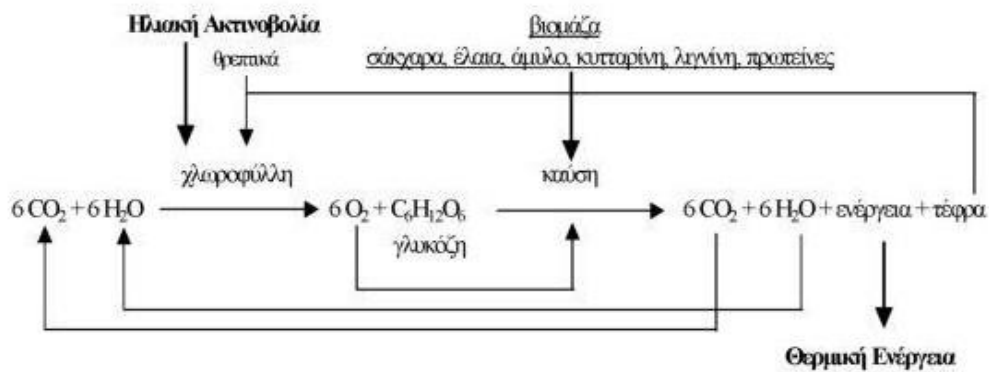
Η εξάντληση των αποθεμάτων του πετρελαίου, καθώς και οι αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον από τη χρήση ορυκτών καυσίμων, έχει οδηγήσει σε μια ραγδαία αύξηση του ενδιαφέροντος για τις εναλλακτικές πηγές ενέργειας, οι οποίες αν συνδυάζουν την ανανεωσιμότητα και το χαμηλό κόστος θα μπορέσουν να λύσουν το ενεργειακό πρόβλημα που αρχίζει να δημιουργείται από την διαρκή αύξηση της τιμής του πετρελαίου και την μείωση των αποθεμάτων. Τα βιοκαύσιμα θεωρούνται ως η μόνη βιώσιμη πηγή ενέργειας για το άμεσο μέλλον και μπορούν να αποτελέσουν τη βάση για βιώσιμη ανάπτυξη από κοινωνικο-οικονομική και περιβαλλοντική σκοπιά.

Ο όρος βιοκαύσιμα (biofuels) χρησιμοποιείται συνήθως για καύσιμα υγρά, στερεά ή αέρια που προέρχονται από βιομάζα. Ως βιομάζα (biomass) ορίζεται γενικά το βιοαποικοδομήσιμο μέρος των προϊόντων, αποβλήτων και υπολειμμάτων που προέρχονται από τη γεωργία, τη δασοκομία, τις βιομηχανίες και τα αστικά απόβλητα. Αποτελεί μια ανεξάντλητη και φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας, η οποία είναι δυνατόν να συμβάλει σε σημαντικό βαθμό στην ενεργειακή επάρκεια, αντικαθιστώντας τα συνεχώς εξαντλούμενα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων (πετρέλαιο, φυσικό αέριο κ.ά.). Η βιομάζα μπορεί στο σύνολο της να διακριθεί κυρίως σε:

- Σακχαρούχα γεωργικά προϊόντα και παραπροϊόντα
- Αμυλούχα γεωργικά προϊόντα και παραπροϊόντα
- Λιγνοκυτταρινούχα υλικά
- Φυτικά παραπροϊόντα από διάφορες διεργασίες (π.χ. ελαιοπυρήνες)
- Αστικά στερεά απόβλητα
- Κοπριά από βοοειδή

Η ενέργεια της βιομάζας αποτελεί μία δεσμευμένη και αποθηκευμένη μορφή της ηλιακής ενέργειας και είναι αποτέλεσμα της φωτοσυνθετικής ικανότητας των φυτικών οργανισμών. Κατ' αυτήν η χλωροφύλλη μετασχηματίζει την ηλιακή ενέργεια, μέσω μίας σειράς διεργασιών στις οποίες χρησιμοποιούνται ως βασικές πρώτες ύλες διοξείδιο του

άνθρακα από την ατμόσφαιρα, μαζί με νερό και ανόργανα συστατικά από το έδαφος, με αποτέλεσμα την σύνθεση υδατανθράκων (σάκχαρα) και οξυγόνου. Από τη στιγμή που έχει σχηματισθεί η βιομάζα, μπορεί πλέον να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας για τους ανθρώπους και τα ζώα (τροφή), για τα φυτά (λίπασμα) και για τις μηχανές (βιοκαύσιμα).



Σχήμα 1-1. Κύκλος άνθρακα κατά την παραγωγή ενέργειας από βιομάζα

Βασικό πλεονέκτημα της βιομάζας σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα είναι ότι αποτελεί μία ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Ενώ το πετρέλαιο χρειάζεται πάνω από 400 εκατομμύρια χρόνια κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης για να δημιουργηθεί, η βιομάζα που παράγεται από μονοετή φυτά, όπως π.χ. ο αραβόσιτος, μπορεί να ανανεώνεται κάθε χρόνο. Επίσης, η παραγωγή και χρήση των βιοκαυσίμων σε ορθολογική βάση είναι ουδέτερη όσον αφορά τις εκπομπές  $\text{CO}_2$ . Εξασφαλίζεται οικολογική ισορροπία, αφού όσο  $\text{CO}_2$  παράγεται κατά τη καύση της βιομάζας απορροφάται κατά την παραγωγή της, αποτελώντας, έτσι, εναλλακτική λύση αντικατάστασης των συμβατικών καυσίμων. Αξίζει να σημειωθεί ότι στη Βραζιλία από την παραγωγή βιοαιθανόλης από ζαχαρότευτλα έχει επιτευχθεί μείωση των εκπομπών του αερίου του θερμοκηπίου κατά 90%. Το κόστος και οι δυνατότητες μείωσης των εκπομπών του  $\text{CO}_2$  κατά αυτόν τον τρόπο εξαρτάται από την απόδοση της ενεργειακής μετατροπής κατά τη παραγωγή και τη καύση της βιομάζας και από τον τύπο του καυσίμου που υποκαθιστά.

Τα βιοκαύσιμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ποικίλους τομείς της καθημερινής ζωής. Ένας από τους κυριότερους είναι ο τομέας των μεταφορών όπου τα πιο διαδεδομένα βιοκαύσιμα είναι η βιοαιθανόλη και το βιοντίζελ. Το 2003 η Ευρωπαϊκή Κοινότητα εξέδωσε την Οδηγία 30 για την προώθηση των βιοκαυσίμων στις χώρες μέλη, σύμφωνα με την οποία με τον όρο βιοκαύσιμα, νοούνται μία σειρά από διαφορετικά προϊόντα, όπως:

- Βιοαιθανόλη: αιθανόλη η οποία παράγεται από βιομάζα ή/και από το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα αποβλήτων, για χρήση ως βιοκαύσιμο.
- Ντίζελ βιολογικής προέλευσης: μεθυλεστέρας ο οποίος παράγεται από φυτικά ή ζωικά έλαια, ποιότητας ντίζελ, για χρήση ως βιοκαύσιμο.
- Βιοαέριο: καύσιμο αέριο το οποίο παράγεται από βιομάζα ή και από το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα αποβλήτων, το οποίο μπορεί να καθαριστεί φτάνοντας την ποιότητα του φυσικού αερίου, για χρήση ως βιοκαύσιμο ή ξυλαέριο.
- Βιομεθανόλη: μεθανόλη η οποία παράγεται από βιομάζα, για χρήση ως βιοκαύσιμο.
- Βιοδιμεθυλαιθέρας: διμεθυλαιθέρας ο οποίος παράγεται από βιομάζα, για χρήση ως βιοκαύσιμο.
- Βιο-ETBE (αιθυλοτριτοβουτυλαιθέρας): ETBE ο οποίος παράγεται από βιοαιθανόλη.
- Βιο-MTBE (μεθυλοτριτοβουτυλαιθέρας): καύσιμο το οποίο παράγεται από βιομεθανόλη.
- Συνθετικά βιοκαύσιμα: συνθετικοί υδρογονάνθρακες ή μείγματα συνθετικών υδρογονανθράκων που έχουν παραχθεί από βιομάζα.
- Βιοϋδρογόνο: υδρογόνο το οποίο παράγεται από βιομάζα ή και από βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα αποβλήτων για χρήση ως βιοκαύσιμο.

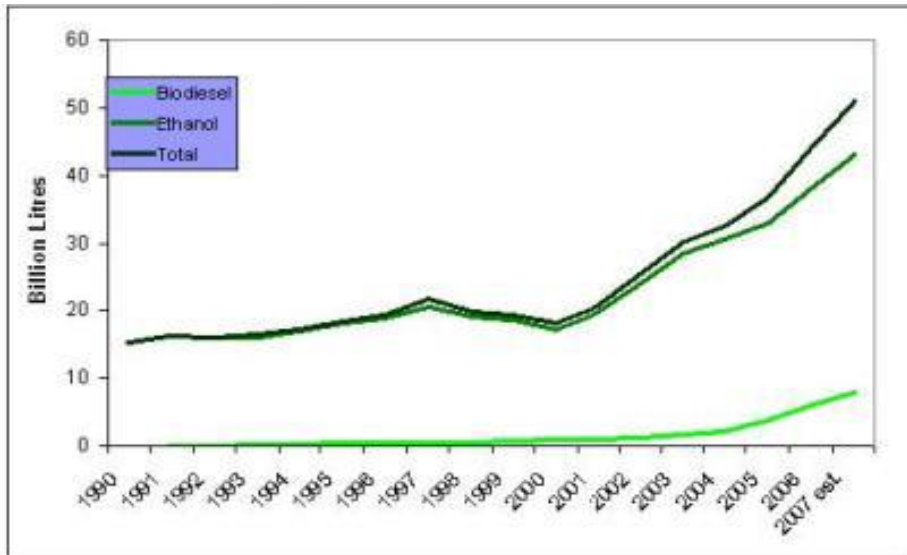


- Καθαρά φυτικά έλαια: έλαια από ελαιούχα φυτά, παραγόμενα με συμπίεση, έκθλιψη ή ανάλογες μεθόδους, φυσικά ή εξευγενισμένα αλλά μη χημικώς τροποποιημένα.

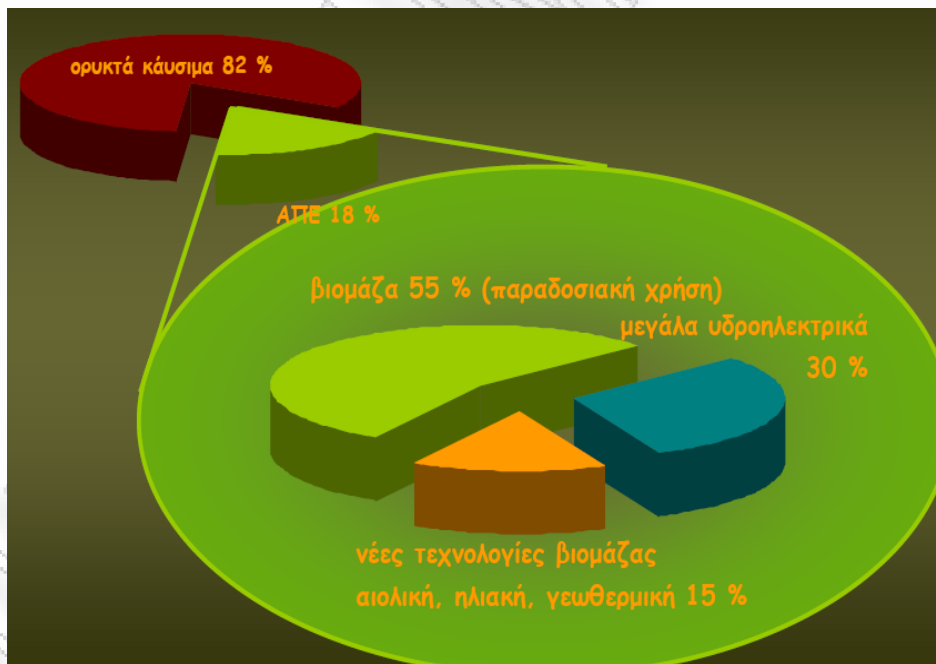
Από άποψη ενεργειακής αξιοποίησης τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά (ΛΚΥ) παρουσιάζουν μεγάλο δυναμικό, το οποίο σε αρκετές περιπτώσεις μένει ανεκμετάλλευτο, συνεπώς η χρήση του εμφανίζει μεγάλο ενδιαφέρον. Γενικά, η αξιοποίηση της βιομάζας για ενεργειακούς σκοπούς παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα τα οποία μπορούμε συνοπτικά να αναφέρουμε στον πίνακα 1-1.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1-1**

<b>ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ</b>	<b>ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Εύκολη αποθήκευση ηλιακής ενέργειας</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Δυσπιστία από το καταναλωτικό κοινό</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ανανεωσιμότητα</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ασυμβατότητα με την τεχνολογία</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Φιλική προς το περιβάλλον</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Υψηλό κόστος συλλογής και μεταφοράς πρώτων υλών</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ενίσχυση γεωργικών περιοχών και δημιουργία συνθηκών ανάπτυξης</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Η έρευνα δεν έχει ολοκληρωθεί</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Δυνατότητα μετατροπής σε κάθε απαιτούμενη μορφή</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Δυνατότητα αξιοποίησης ως τρόφιμα</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ταυτόχρονη δημιουργία χρήσιμων παραπροϊόντων</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Οικονομικά ανταγωνίσιμη με τα πετρελαιοειδή</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Δυνατότητα πολύ καλής ενεργειακής απόδοσης</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Μείωση όγκου διαφόρων ανθρωπογενών απορριμάτων</li> </ul>	



Σχήμα 1-2: Η παγκόσμια παραγωγή βιοκαυσίμων την περίοδο 1990-2007



Σχήμα 1-3 : Διαθεσιμότητα – Συμμετοχή στο ενεργειακό Ισοζύγιο

## ΠΙΝΑΚΑΣ 1-2

Περιβαλλοντικά οφέλη σχετικά με την ανάπτυξη ενεργειακών καλλιεργειών (ενεργειακές καλλιέργειες για την παραγωγή υγρών και στερεών βιοκαυσίμων στην Ελλάδα ΚΑΠΕ, 2006)

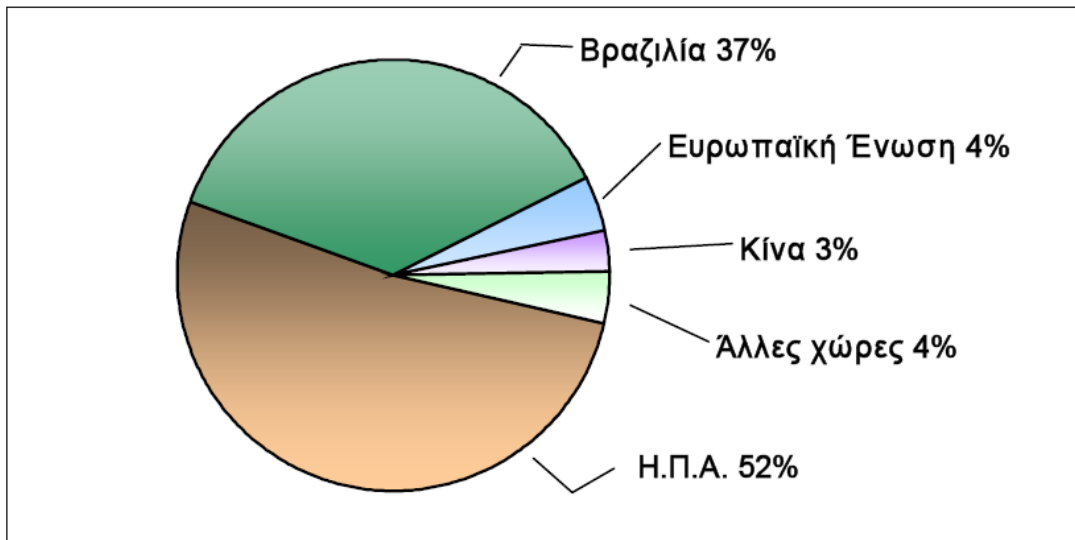
Θετική συνεισφορά σχετικά με το φαινόμενο του θερμοκηπίου	Η αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων με βιομάζα που είναι ουδέτερη σε εκπομπές CO <sub>2</sub> καθώς η ποσότητα του CO <sub>2</sub> που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα μετά την καύση της αφομοιώνεται από το φυτό κατά τη φωτοσύνθεση.
Προστασία έναντι της διάβρωσης του εδάφους	Το πλούσιο υπέργειο τμήμα και το ριζικό σύστημα των ενεργειακών καλλιεργειών (ειδικά των πολυετών), ελαχιστοποιεί τις δυσμενείς επιπτώσεις της διάβρωσης του εδάφους και βελτιώνει τη δομή του.
Διαχείριση νερού	Στο πλαίσιο της ενεργειακής γεωργίας δίνεται η ευκαιρία να επιλεγούν είδη που αξιοποιούν το νερό αποδοτικά, ή και σε πολλές περιπτώσεις είδη που αξιοποιούν τις χειμερινές βροχοπτώσεις για την ανάπτυξή τους και δεν απαιτούν επιπλέον άρδευση, παρουσιάζοντας ικανοποιητική ανάπτυξη και παραγωγικότητα σε βιομάζα.
Χαμηλές εισροές σε λιπάσματα	Οι ενεργειακές καλλιέργειες απαιτούν χαμηλότερα επίπεδα λίπανσης σε σχέση με τα ετήσια φυτά που προορίζονται για τροφή και μπορούν να συντελέσουν στην προστασία του περιβάλλοντος με μείωση της χρήσης λιπασμάτων.
Μείωση της χρήσης φυτοφαρμάκων	Οι ενεργειακές καλλιέργειες παρουσιάζουν υψηλή φυτοκάλυψη και με την εγκατάστασή τους στον αγρό περιορίζουν την ανάπτυξη ζιζανίων. Επιπροσθέτως δεν προσβάλλονται από σοβαρές ασθένειες και έντομα, και ως εκ τούτου, η χρήση μυκητοκτόνων και εντομοκτόνων είναι πολύ μικρή.
Εκμετάλλευση εδαφών χαμηλής γονιμότητας.	Οι ενεργειακές καλλιέργειες μπορούν να αποτελέσουν εναλλακτικές λύσεις σε εγκαταλελειμμένες περιοχές χαμηλής γονιμότητας, καθώς προσαρμόζονται εύκολα και αποδίδουν ικανοποιητικά σε μεγάλο εύρος εδαφών.

## 1.2 Διαδεδομένα Βιοκαύσιμα

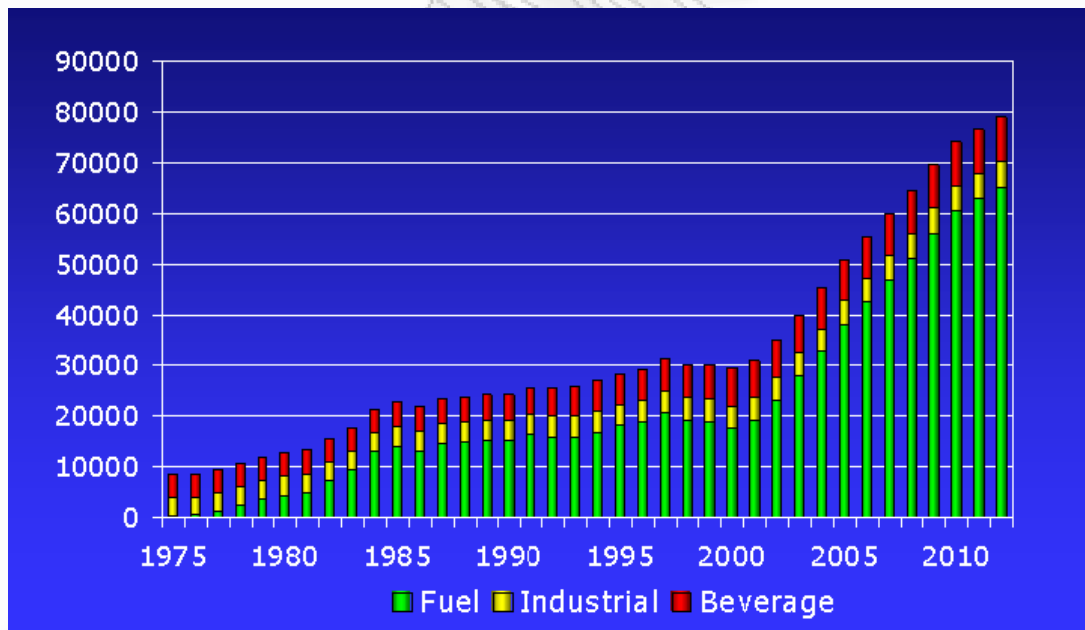
### 1.2.1 Βιοαιθανόλη

Η αλκοολική ζύμωση εφαρμοζόμενη για την αξιοποίηση της βιομάζας αποδίδει αιθανόλη, συχνότερα αναφερόμενη ως βιοαιθανόλη, η οποία είναι ένα «καθαρό» εναλλακτικό καύσιμο με πολύ καλή ενεργειακή απόδοση. Παράγεται κυρίως από τη ζύμωση των σακχάρων που περιέχονται στα φυτά, με τη βοήθεια μικροοργανισμών, όπως ζύμες και βακτήρια. Τα σάκχαρα μπορεί να προέρχονται από σακχαρούχα φυτά όπως το ζαχαροκάλαμο και τα ζαχαρότευτλα, από αμυλούχα φυτά όπως ο αραβόσιτος και το σιτάρι, ή από κυτταρινούχες ενεργειακές καλλιέργειες όπως η λεύκα, η ιτιά, ο μίσχανθος και το switchgrass. Επίσης, ως πρώτη ύλη χρησιμοποιούνται και κυτταρινούχα υπολείμματα, όπως είναι τα στερεά αστικά απόβλητα, τα γεωργικά και τα δασικά υπολείμματα.

Η βιοαιθανόλη από σακχαρούχες και αμυλούχες πρώτες ύλες καλείται βιοαιθανόλη 1<sup>ης</sup> γενιάς, της οποίας η τεχνολογία παραγωγής είναι ευρέως διαδεδομένη και εφαρμόζεται σε πολλές χώρες. Ωστόσο, αυτά τα φυτά χρησιμοποιούνται και για την παραγωγή τροφίμων, η οποία ανταγωνίζεται την παραγωγή της βιοαιθανόλης και περιορίζει την ανάπτυξή της, καθώς δημιουργούνται ηθικά ζητήματα. Η βιοαιθανόλη από κυτταρινούχες ύλες ονομάζεται βιοαιθανόλη 2<sup>ης</sup> γενιάς και αποτελεί σημαντική ελπίδα για το μέλλον, διότι οι κυτταρινούχες πρώτες ύλες βρίσκονται σε μεγάλη αφθονία, κοστίζουν λιγότερο και δεν χρησιμοποιούνται για διατροφικούς σκοπούς. Αυτή τη στιγμή η βιοαιθανόλη 2<sup>ης</sup> γενιάς δεν παράγεται σε εμπορική κλίμακα, λόγω του περιοριστικού κόστους παραγωγής. Αναμένεται όμως σύντομα να εισέλθει στην αγορά - καθώς η τεχνολογία εξελίσσεται με γοργούς ρυθμούς - και να δημιουργηθούν έτσι οι προϋποθέσεις σοβαρού ανταγωνισμού της βιοαιθανόλης με τα ορυκτά καύσιμα.



**Σχήμα 1-4:** Κατανομή παγκόσμιας παραγωγής βιοαιθανόλης το 2008



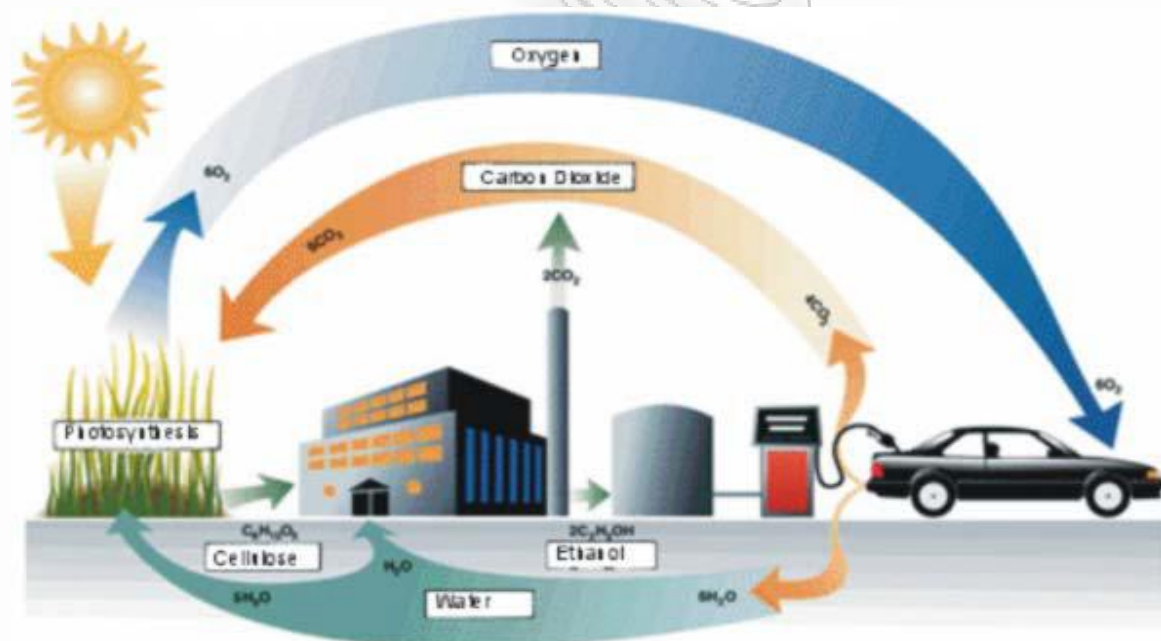
**Σχήμα 1-5:** Εκτίμηση παγκόσμιας παραγωγής καύσιμης, βιομηχανικής και πόσιμης βιοαιθανόλης για την περίοδο 1975-2010, σε εκατομμύρια λίτρα

➤ Πλεονεκτήματα της βιοαιθανόλης

Η αιθανόλη ως καύσιμο έχει πολλά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών καυσίμων, με κυριότερο ίσως την μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Πιο συγκεκριμένα, τα πλεονεκτήματα της είναι:

- Είναι μη ορυκτό καύσιμο του οποίου η παρασκευή και η καύση δεν αυξάνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου.
- Είναι βιοαποικοδομήσιμη, μη τοξική και διαλυτή στο νερό, με αποτέλεσμα να μην προκαλεί αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον σε περίπτωση διαρροής.
- Η χρήση της μπορεί να μειώσει σημαντικά τις εκπομπές CO<sub>2</sub>, αφού η παραγωγή της μέσω της ζύμωσης της βιομάζας, αποτελεί μέρος του κύκλου του άνθρακα. [Wyman, 1994]
- Η υψηλή περιεκτικότητα της σε οξυγόνο, μειώνει τα επίπεδα του μονοξειδίου του άνθρακα και μάλιστα σε μεγαλύτερο ποσοστό από οποιοδήποτε άλλον οξυγονοποιητή. Εκτιμάται πως η μείωση είναι της τάξεως του 25 – 30 %. Στην Αγγλία εκτιμάται πως η μείωση των εκπομπών των οξειδίων του άνθρακα με τη χρήση βιοαιθανόλης σε ποσοστό 5 %, ισοδυναμεί με την απομάκρυνση από την κυκλοφορία 1000000 αυτοκινήτων.
- Με τη χρήση μειγμάτων αιθανόλης μειώνονται δραστικά οι εκπομπές υδρογονανθράκων, οι οποίοι αποτελούν μία από τις κύριες αιτίες για τη μείωση του στρώματος του όζοντος.
- Τα υψηλής συγκέντρωσης αιθανόλης μείγματα μειώνουν τις εκπομπές μονοξειδίου του αζώτου σε ποσοστό μεγαλύτερο του 20%.
- Τα υψηλής συγκέντρωσης αιθανόλης μίγματα μπορούν να μειώσουν κατά 30 % τις εκπομπές των πτητικών οργανικών συστατικών (Volatile Organic Compounds - VOCs).
- Σαν ενισχυτής των αριθμών οκτανίων, μπορεί να μειώσει κατά 50% ή και περισσότερο, τις εκπομπές του βενζενίου και του βουταδιενίου, τα οποία είναι καρκινογόνα.
- Μειώνει επίσης σημαντικά τις εκπομπές του διοξειδίου του θείου αλλά και της σωματιδιακής ουσίας, καθώς η περιεκτικότητά της σε S είναι χαμηλή έως μηδενική.
- Σαν ενισχυτής του αριθμού οκτανίων αντικαθιστά άλλα επιβλαβή πρόσθετα, όπως τον μόλυβδο.
- Σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα των οποίων τα αποθέματα είναι πεπερασμένα, η αιθανόλη είναι ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, αφού προέρχεται από τη βιομάζα.
- Αυξάνει τον αριθμό των οκτανίων της βενζίνης με μικρό κόστος.

- Η μηχανή αποδίδει καλύτερα, γίνεται υψηλότερη συμπίεση και το σύστημα καύσης είναι καθαρότερο.
- Μειώνεται η εξάρτηση των κρατών από το πετρέλαιο.
- Δημιουργούνται νέες προοπτικές απασχόλησης στον γεωργικό τομέα, καθώς ανοίγει ο δρόμος για τις ενεργειακές καλλιέργειες όπως του ζαχαροκάλαμου, του σόργου κ.ά.
- Παράγεται εύκολα ακόμα και σε οικογενειακή κλίμακα και αποδίδει 34% περισσότερη ενέργεια από αυτή που απαιτείται για την παραγωγή της.



Σχήμα 1-6: Παραγωγή καύσιμης αιθανόλης

➤ Μειονεκτήματα της βιοαιθανόλης

Αν και η χρήση της καύσιμης αιθανόλης συγκεντρώνει σημαντικά πλεονεκτήματα, υπάρχει και η αντίθετη άποψη που θεωρεί πως η χρήση της δεν θα λειτουργήσει θετικά. Πιο συγκεκριμένα:

- Διατυπώνεται η άποψη ότι είναι πιο σημαντικό να χρησιμοποιηθεί η βιομάζα ως τροφή για να αντιμετωπιστεί η παγκόσμια πείνα, παρά να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή αιθανόλης.

Το ενεργειακό περιεχόμενο της αιθανόλης, ισοδυναμεί με τα 2/3 του αντίστοιχου της βενζίνης [Lynd, 1996] . Συνεπώς χρειάζεται περισσότερη αιθανόλη για να καλυφθεί η ίδια απόσταση από ένα όχημα.

- Το κόστος παραγωγής της αιθανόλης είναι ακόμα υψηλότερο από της βενζίνης.
- Η αιθανόλη μπορεί να μπλοκάρει ή ακόμη και να καταστρέψει τμήματα του συστήματος καυσίμων σε ορισμένα οχήματα και να σταματήσει τη ροή του μείγματος καυσίμου, ειδικότερα σε ζεστές καιρικές συνθήκες.
- Πιστεύεται πως η μείωση των εκπομπών δεν είναι σημαντική και ελάχιστα συνεισφέρει στη βελτίωση της κατάστασης του περιβάλλοντος.
- Οι παραγωγοί των υπόλοιπων καυσίμων εναντιώνονται στην παροχή ιδιαίτερων κινήτρων στην βιομηχανία της βιοαιθανόλης.
- Απαιτείται κρατική στήριξη και ενίσχυση, ενημέρωση του κοινού και απεμπλοκή από την πολιτική.

### **1.2.2 Βιοντίζελ**

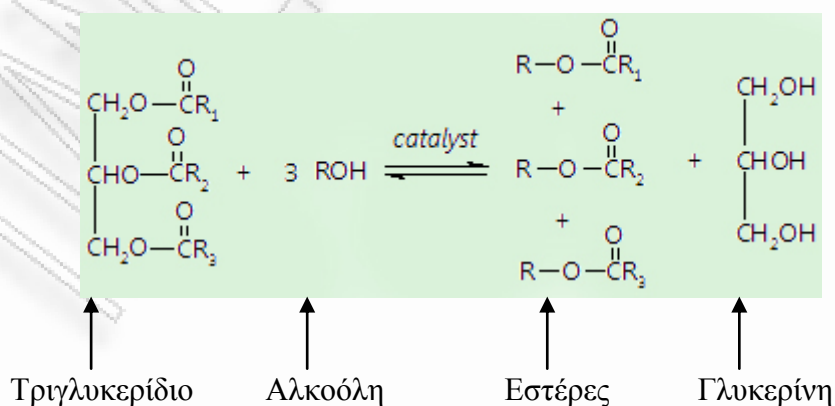
Ένα υποσχόμενο βιοκαύσιμο, παραπλήσιο και άριστο υποκατάστατο του συμβατικού ντίζελ, είναι το βιοντίζελ , το οποίο προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (βιομάζα) όπως είναι τα φυτικά έλαια και τα ζωικά λίπη. Χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλη την Ευρώπη, ενώ στις ΗΠΑ η χρήση του είναι συνεχώς αυξανόμενη. Θεωρείται ως το πλέον διαδεδομένο βιοκαύσιμο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο αυτούσιο όσο και σε διάφορες αναλογίες σε μίγματα με το συμβατικό ντίζελ.

Εξετάζοντας το παρελθόν της παραγωγής του βιοντίζελ παρατηρούμε ότι αυτό δεν είναι ένα καινούργιο καύσιμο, αφού οι πρώτες ενέργειες έγιναν το 1981 στη Νότια Αφρική. Στην Ευρώπη, οι χώρες μεγαλύτερης παραγωγής είναι η Αυστρία και η Γερμανία. Στην Αυστρία, η παραγωγή του πρώτου βιοντίζελ πραγματοποιήθηκε σε μια



πιλοτική μονάδα το 1985, ενώ το 1990 ξεκίνησε η εμπορευματοποίησή του. Το 1991 το πρώτο βιοντίζελ έγινε ευρέως αποδεκτό εξασφαλίζοντας υψηλή ποιότητα καυσίμου. Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του βιοντίζελ ήταν κυρίως το έλαιο ελαιοκράμβης, που θεωρείται ιδανική πρώτη ύλη για το ευρωπαϊκό κλίμα. Επίσης χρησιμοποιήθηκε το ηλιέλαιο, κυρίως στη Γαλλία και την Ιταλία. Σε άλλες περιοχές χρησιμοποιήθηκε το φοινικέλαιο (Μαλαισία) και το σογιέλαιο (Αμερική).

Η μέθοδος παραγωγής βιοντίζελ που εφαρμόζεται παγκόσμια σε βιομηχανικό επίπεδο συνίσταται στην αντίδραση (μετεστεροποίηση) των τριγλυκεριδίων με κάποια αλκοόλη μικρού μοριακού βάρους. Τα τριγλυκερίδια είναι τριεστέρες της γλυκερόλης, δηλ. της 1,2,3-προπανοτριόλης, με λιπαρά οξέα (μονοκαρβοξυλικά οξέα μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας) και αποτελούν το κύριο συστατικό (σε ποσοστό μέχρι και 98% κ.β.) των φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών. Ως αλκοόλη χρησιμοποιείται συνήθως η μεθανόλη λόγω του χαμηλού κόστους και των φυσικών και χημικών πλεονεκτημάτων που διαθέτει. Ειδικοί καταλύτες (βάσεις, οξέα και ένζυμα) βοηθούν την αντίδραση, η οποία πραγματοποιείται σε χαμηλές ή υψηλές θερμοκρασίες. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μετεστεροποίησης τα λιπαρά τμήματα του τριγλυκεριδίου αντικαθίστανται από το υδροξύλιο της αλκοόλης οπότε παράγονται αλκυλεστέρες λιπαρών οξέων και ως ενδιάμεσα διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια, τα οποία με τη σειρά τους δίνουν νέους αλκυλεστέρες. Στο τέλος της αντίδρασης έχουν παραχθεί οι αλκυλεστέρες των λιπαρών οξέων (μεθυλεστέρες εφόσον ως αλκοόλη έχει χρησιμοποιηθεί η μεθανόλη), οι οποίοι αποτελούν το βιοντίζελ, και γλυκερίνη ως παραπροϊόν. Ακολουθεί κατάλληλος διαχωρισμός των προϊόντων και καθαρισμός του παραγόμενου βιοντίζελ. Στο Σχήμα 1-7 φαίνεται συνοπτικά η αντίδραση μετεστεροποίησης τριγλυκεριδίου με αλκοόλη.



**Σχήμα 1-7.** Αντίδραση Μετεστεροποίησης Τριγλυκεριδίου

Ως προϊόν ανανεώσιμων πηγών ενέργειας το βιοντίζελ είναι καθαρό, μη τοξικό και βιοαποικοδομήσιμο καύσιμο, δεν περιέχει αρωματικές ενώσεις και οι εκπομπές των ρυπαντών οξειδίων του θείου, μονοξειδίου του άνθρακα, άκαυστων υδρογονανθράκων και αιθάλης που προέρχονται από την καύση του στις μηχανές ντίζελ είναι πολύ χαμηλές. Η παρουσία του θείου στα καύσιμα ευθύνεται για τα οξείδια του θείου (SO<sub>x</sub>) στα καυσαέρια τα οποία αποτελούν έναν από τους κυριότερους ρύπους του ντίζελ. Στο βιοντίζελ η περιεκτικότητα σε θείο είναι πάρα πολύ μικρή, σχεδόν μηδενική. Επίσης, το βιοντίζελ περιέχει αρκετό οξυγόνο (περίπου 10% κ.β.) που καθιστά την καύση λιγότερο ατελή, με αποτέλεσμα η περιεκτικότητα των καυσαερίων σε μονοξείδιο του άνθρακα (CO), σε άκαυστους υδρογονάνθρακες (H/C) και σε αιθάλη να είναι πολύ μικρότερη από ότι στο συμβατικό ντίζελ. Επιπλέον, η καύση του βιοντίζελ δεν αυξάνει το επίπεδο του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα (το οποίο είναι υπεύθυνο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου), αφού η ποσότητα του CO<sub>2</sub> που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της καύσης αφομοιώνεται στη συνέχεια από το φυτό κατά τη φωτοσύνθεση.

### 1.2.3 Υδρογόνο

Η τεχνολογία του υδρογόνου μπορεί να συμβάλει στη μείωση των αερίων του θερμοκηπίου και στη βελτίωση της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα, φαινόμενα που έχουν προκληθεί από τη γενικευμένη και αλόγιστη χρήση των συμβατικών καυσίμων, καθώς κατά την αντίδραση του με οξυγόνο παράγεται θερμότητα με μοναδικά υποπροϊόντα υδρατμούς και καθαρό νερό. Αξίζει να σημειωθεί ότι, το υδρογόνο είναι ένας δευτερογενής ενεργειακός φορέας αφού για την παραγωγή του απαιτείται ενέργεια. Ως εκ τούτου, για να εκτιμηθεί η περιβαλλοντική διάσταση του υδρογόνου, πρέπει να ληφθεί υπόψη ο πλήρης κύκλος παραγωγής και χρήσης του. Ποικίλες τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου έχουν αναπτυχθεί, οι περισσότερες, όμως από τις οποίες, έχουν ως αποτέλεσμα την εκπομπή θερμοκηπιακών αερίων (π.χ. CO<sub>2</sub>).

Σύμφωνα με τους Das και Veziroglu (2001), υδρογόνο μπορεί να παραχθεί κυρίως από ορυκτά καύσιμα, βιομάζα και νερό. Οι διεργασίες παραγωγής υδρογόνου διακρίνονται σε θερμοχημικές, ηλεκτροχημικές και βιολογικές. Οι θερμοχημικές και οι ηλεκτροχημικές διεργασίες παραγωγής υδρογόνου απαιτούν ενέργεια και δεν είναι πάντα φιλικές προς το περιβάλλον. Αντίθετα, οι βιολογικές διεργασίες παραγωγής υδρογόνου, οι οποίες λαμβάνουν χώρα συνήθως σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος, απαιτούν

λιγότερη ενέργεια. Αυτές οι διεργασίες είναι όχι μόνο φιλικές προς το περιβάλλον, αλλά βασίζονται στη δυνατότητα χρήσης ως πρώτων υλών ανανεώσιμους και ανεξάντλητους ενεργειακούς πόρους (π.χ. βιομάζα, απόβλητα κ.ά.).

### ➤ Χρήσεις υδρογόνου

Η προοπτική αντικατάστασης των αερίων και υγρών καυσίμων με υδρογόνο στους τομείς ηλεκτροπαραγωγής, θέρμανσης και μεταφορών εξετάζεται σε παγκόσμιο επίπεδο. Η μετάβαση στην οικονομία του υδρογόνου θα είναι μία πολύπλοκη, δαπανηρή και χρονοβόρος διαδικασία. Επί του παρόντος, το υδρογόνο έχει κυρίως βιομηχανική χρήση, με τη βιομηχανία αμμωνίας να καταναλώνει το 50% του παραγόμενου υδρογόνου και τα διωλιστήρια το 37%. Επίσης, σημαντικές ποσότητες υδρογόνου καταναλώνονται από τη βιομηχανία τροφίμων (υδρογόνωση ελαίων). Ωστόσο, ο βασικός ενεργειακός χρήστης του υδρογόνου είναι η διαστημική βιομηχανία. Σημαντικές προσπάθειες γίνονται, κυρίως στα ιδιαίτερα ανεπτυγμένα κράτη, για τη μετατροπή της προσαρμοσμένης στα συμβατικά καύσιμα υποδομής σε υποδομή με βάση το υδρογόνο. Ενδεικτικά, η Ισλανδία, προσβλέπει σε μία υποδομή πλήρως βασισμένη στο υδρογόνο μέχρι το 2030-2040, ενώ μέχρι το 2030 στόχος του Υπουργείου Οικονομίας των Η.Π.Α. είναι η αντικατάσταση του 10% της ενεργειακής κατανάλωσης από ενέργεια υδρογόνου. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, σύμφωνα με οδηγία (Μάιος 2003, L 123) είναι πλέον επιβεβλημένη η χρήση των βιοκαυσίμων (μεταξύ των οποίων και το υδρογόνο) στον τομέα των μεταφορών. Οι κυψελίδες καυσίμου, η λειτουργία των οποίων βασίζεται στην αντίστροφη ηλεκτρόλυση, αναλαμβάνουν τη μετατροπή του υδρογόνου σε ηλεκτρική ενέργεια. Πιο συγκεκριμένα, μετατρέπουν υδρογόνο και οξυγόνο σε νερό, παράγοντας ταυτόχρονα θερμότητα και ηλεκτρική ενέργεια (συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα). Η πρώτη κυψελίδα κατασκευάστηκε από τον Sir William Grove (1845). Ωστόσο, η συστηματική έρευνα άρχισε μόλις τη δεκαετία του 1960, όταν η Εθνική Υπηρεσία Αεροναυτικής και Διαστήματος (NASA) χρησιμοποίησε κυψελίδες καυσίμου στο διαστημικά σκάφη Gemini και Apollo. Οι κυψελίδες καυσίμου μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν, με πιο γνωστή την κυψελίδα καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM).

#### 1.2.4 Βιοαέριο

Το βιοαέριο, που αποτελεί μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, παράγεται από την αναερόβια χώνευση κτηνοτροφικών κυρίως αποβλήτων (λύματα από χοιροστάσια κ.α), βιομηχανικών αποβλήτων και λυμάτων καθώς και από αστικά οργανικά απορρίμματα. Αποτελείται τυπικά από 65% μεθάνιο και 35% διοξείδιο του άνθρακα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας και ως καύσιμο για μηχανές εσωτερικής καύσης. Ένα κυβικό μέτρο βιοαερίου υποκαθιστά 0,661 ντίτζελ ή 0,751 πετρελαίου ή 0,85 κ. κάρβουνου.

Η ανάπτυξη και εγκατάσταση τεχνολογιών βιοαερίου, αποτελεί μία εναλλακτική λύση με σημαντικά πλεονεκτήματα, καθώς προσφέρει περιβαλλοντικά φιλική ενέργεια και ταυτόχρονα επιλύει το πρόβλημα της διαχείρισης των απορριμμάτων. Υπολογίζεται ότι 1.000.000 τόννοι απορριμμάτων παρέχουν αρκετό βιοαέριο για την παραγωγή ενός MW ηλεκτρικού ρεύματος ετησίως για δέκα περίπου χρόνια. Η οικονομικότητα μιας μονάδας βιοαερίου βασίζεται στο γεγονός ότι η πρώτη ύλη έχει μηδενική ή αρνητική αξία ενώ τα προϊόντα της έχουν αδιαμφισβήτητη εμπορική αξία.

Τις δύο τελευταίες δεκαετίες στη Δυτική Ευρώπη, το συνεχώς διογκούμενο πρόβλημα της διάθεσης των απορριμμάτων, η αναζήτηση εναλλακτικών ενεργειακών πόρων καθώς επίσης και η περιβαλλοντική ευαισθητοποίηση του κόσμου, ανέδειξαν την παραγωγή βιοαερίου ως μια οικονομικά αποδεκτή και φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία.

Στις μέρες μας η εφαρμογή αυτή επεκτείνεται από πολύ μικρές κτηνοτροφικές μονάδες μέχρι πολύ μεγάλα συγκροτήματα βιολογικής επεξεργασίας. Στην Ευρώπη λειτουργούν περισσότερες από 700 μονάδες βιοαερίου οι οποίες επεξεργάζονται ζωικά απόβλητα ή εφαρμόζουν συνδυασμένη χώνευση διαφόρων αποβλήτων γεωργικής προέλευσης. Μεγαλύτερη ανάπτυξη παρατηρείται στην κεντρική και βόρεια Ευρώπη και ειδικότερα στη Δανία και τη Γερμανία. Στις συγκεκριμένες χώρες βρίσκεται το 70% των μονάδων της Ευρώπης και αφορά κυρίως μικρές κτηνοτροφικές μονάδες. Η έντονη ανάπτυξη μονάδων βιοαερίου στις χώρες αυτές οφείλεται στη μεγάλη συγκέντρωση ζωικού κεφαλαίου ανά μονάδα επιφανείας. Η ανάπτυξη της κτηνοτροφίας οδήγησε στην παραγωγή τεράστιων ποσοτήτων ζωικών αποβλήτων και τη δημιουργία δυσεπίλυτων προβλημάτων ως προς την επεξεργασία και τη διάθεση τους στο περιβάλλον. Στις περιπτώσεις αυτές η ανάπτυξη των τεχνολογιών βιοαερίου προσέφερε σειρά από πλεονεκτήματα και περιβαλλοντικά οφέλη όπως:

- εξοικονόμηση χρημάτων για τους αγρότες
- βελτιωμένη απόδοση της λίπανσης
- μικρότερες εκπομπές αερίων θερμοκηπίου
- οικονομική και περιβαλλοντικά αποδεκτή ανακύκλωση αποβλήτων
- μειωμένες οχλήσεις λόγω οσμών και παρουσίας μυγών
- δυνατότητες μείωσης παθογόνων οργανισμών

Μια εγκατάσταση παραγωγής βιοαερίου δεν παρέχει μόνο τη δυνατότητα αξιοποίησης του ενεργειακού δυναμικού του βιοαερίου, αλλά συμμετέχει παράλληλα και στη συνολική επεξεργασία των αποβλήτων της γεωκτηνοτροφικής δραστηριότητας που τα παράγει, μειώνοντας το ρυπαντικό τους φορτίο, και μάλιστα του πιο βεβαρημένου κλάσματος, σε ποσοστό πάνω από το 50%.

### 1.3 Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας

Η βιομάζα μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά με αρκετές μεθόδους, με διαφορετικές αποδόσεις και κόστος για κάθε περίπτωση. Συνοπτικά παρουσιάζονται παρακάτω οι κυριότερες από αυτές τις μεθόδους.

- Η **απ'ευθείας καύση** οργανικού υλικού για την παραγωγή ατμού ή ηλεκτρισμού είναι η περισσότερο χρησιμοποιούμενη από τις μετατροπές και όταν γίνεται κάτω από καλά ελεγχόμενες συνθήκες είναι από τις αποδοτικότερες ενεργειακά. Η χρήση αγροτικών ή δασικών παραπροϊόντων ως πρώτη ύλη για παραγωγή ενέργειας ώθησε την τεχνολογία να βελτιώσει τις μονάδες καύσης. Έτσι έχουν αναπτυχθεί μονάδες καύσης αχύρου, υπολειμμάτων ζαχαροκαλάμου, υπολειμμάτων ξύλου κ.α για παραγωγή ενέργειας. Στη Δανία ήδη το 1980 υπήρχαν 20.000 μικροί καυστήρες για αγροτική χρήση ικανοί να καύσουν ο καθένας 10-20 t/y αχύρου (FAST. 1981)

- Στη **θερμή μπρικετοποίηση** η συμπίεση των λιγνοκυτταρινούχων έχει εξετασθεί από πολλούς ως προκατεργασία τόσο της μεταφοράς όσο και της καύσης τους (Koukios 1981, Carre et al 1984). Γενικά η μπρικετοποίηση μπορεί να είναι είτε ψυχρή, είτε να λάβει χώρα με ταυτόχρονη θέρμανση. Οι ειδικοί καταλήγουν στο ότι η θερμή

μπρικετοποίηση παρουσιάζει πλεονεκτήματα έναντι της ψυχρής διότι η θέρμανση μαλακώνει την λιγνίνη που ενεργεί σαν μέσο συγκόλλησης του υλικού. Το αποτέλεσμα είναι να σχηματίζεται μπρικέτα με δύσκολα αλλοιούμενες διαστάσεις και γεωμετρία. Η χρησιμότητα αυτής της διεργασίας έγκειται στα εξής:

- η ενεργειακή πυκνότητα όγκου μπορεί να αυξηθεί κατά 3-10 φορές
- η φαινόμενη πυκνότητα αυξάνεται πάνω από 10 φορές
- η ενεργειακή πυκνότητα μάζας του προϊόντος είναι 10-20% μεγαλύτερη
- το προϊόν παρουσιάζει καλύτερες ιδιότητες κατά την αποθήκευση, μεταφορά, χειρισμό και καύση του

• Η **πυρόλυση** είναι η θερμική κατεργασία της βιομάζας απουσία αέρα και οξυγόνου σε 300-700°C. Κατά την διεργασία αυτή διασπώνται χημικοί δεσμοί και λαμβάνονται προϊόντα υψηλού ενεργειακού περιεχομένου, που ανάλογα με τις συνθήκες, μπορεί να είναι στερεά, υγρά ή αέρια. Η πυρόλυση παρέχει τη δυνατότητα για την παραγωγή πολλών καυσίμων από μια ποικιλία πρώτων υλών. Από την άλλη μεριά όμως τα προϊόντα της πυρόλυσης δεν είναι δυνατό να προβλεφθούν πλήρως, ενώ οι υψηλές θερμοκρασίες σε συνδυασμό με μερικά διαβρωτικά προϊόντα προκαλούν μείωση του χρόνου ζωής των δοχείων αντίδρασης.

Το αέριο καύσιμο, που αποτελεί γενικά το 30-35% του προϊόντος, έχει χαμηλή θερμιδική αξία και χρησιμοποιείται συνήθως για την κάλυψη των ιδίων απαιτήσεων σε ενέργεια της διαδικασίας.

Το στερεό, που όταν αριστοποιηθεί η παραγωγή του, προκύπτει σε ποσοστό 35-40%, μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκτός διεργασίας ως στερεό καύσιμο σε ορισμένες περιπτώσεις. Η διαδικασία στη συγκεκριμένη περίπτωση καλείται ανθρακοποίηση.

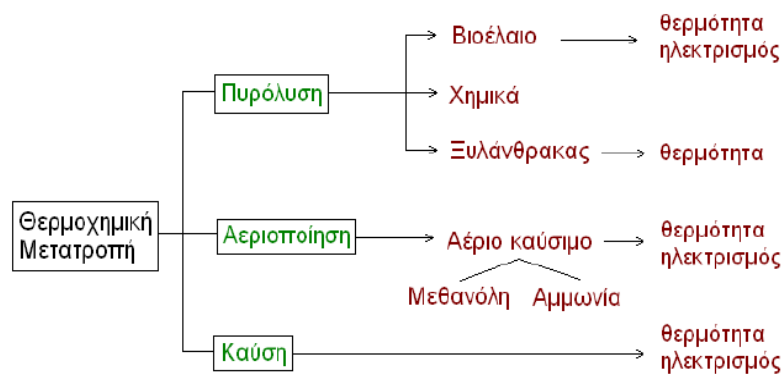
Ουσιαστικά κατά την πυρόλυση συμβαίνουν δύο βασικά φαινόμενα (Shafizadeh 1968):

- (1) αποικοδόμηση (degradation), που είναι γρήγορη και είναι αυτή που γίνεται αντιληπτή γενικά, και
- (2) ανθρακοποίηση (carbonization), που είναι αργή και συνήθως δε λαμβάνεται υπ' όψη ή θεωρείται ως ανεξάρτητη τεχνολογία για την παραγωγή ξυλοκάρβου.

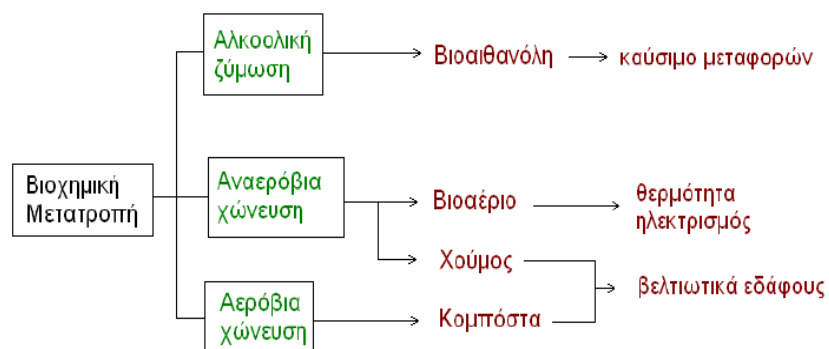
Το υγρό προϊόν πρέπει να εξευγενισθεί για να είναι σε θέση να χρησιμοποιηθεί αντί για συμβατικό καύσιμο και ειδικότερα σε κινητήρες εσωτερικής καύσης. Ο εξευγενισμός είναι αναγκαίος επειδή το υγρό έχει υψηλό ιξώδες και περιέχει βαριά κλάσματα που βράζουν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 300°C (1 atm). Επίσης έχει τη μισή θερμογόνο δύναμη (περίπου 5500-6000 kcal/kg) σε σύγκριση με τα συμβατικά καύσιμα.

- Στην **αεριοποίηση** γίνεται θέρμανση των λιγνοκυτταρινούχων παρουσία αέρα ή οξυγόνου κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες (700 – 1.100°C) για την παραγωγή αέριου καυσίμου. Κατά την αεριοποίηση επιδιώκεται η αποφυγή πρώτον της παραγωγής στερεού και δεύτερον της καύσης. Η διεργασία συνήθως λαμβάνει χώρα με τροφοδοσία ατμού που χρησιμεύει αφενός για τη θέρμανση και αφετέρου για να μετατρέψει με χημική αντίδραση τον άνθρακα σε μονοξείδιο του άνθρακα με παραγωγή υδρογόνου μείγμα γνωστό ως αέριο σύνθεσης. Το αέριο που προκύπτει έχει θερμογόνο δύναμη περίπου 4-6 MJ/m<sup>3</sup> και μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκτός των άλλων ως τροφοδοσία συνήθως μικρής ηλεκτρογεννήτριας. (Esnouf & Heerah 1989).
- Στην **υγροποίηση** τα στερεά λιγνοκυτταρινούχα υλικά κατά την κατεργασία τους υπό πίεση, παρουσία υδρογόνου και καταλύτη μετατρέπονται (με θέρμανση) σε υγρό που αποτελείται από έλαια και νερό. Η διαδικασία μπορεί να λάβει χώρα σε ένα ή σε δύο στάδια. Στην πρώτη από τις παραπάνω περιπτώσεις η απόδοση σε λάδι πυρόλυσης ευνοείται σημαντικά από την αρχική πίεση του υδρογόνου (Meier & Faix 1988). Επιπλέον, σε πιέσεις 13MPa παρατηρείται σχηματισμός μικρής ποσότητας βαριών κλασμάτων (ασφαλτένια). Στην περίπτωση που η βιομάζα πρώτα εκχυλίζεται με οργανικούς διαλύτες και μετά υγροποιείται, προκύπτουν ελαφρά και μεσαίου βάρους λάδια σχεδόν ελεύθερα από οξυγόνο. Η χρησιμότητα της εκχύλισης οφείλεται στο ότι, τόσο η απόδοση της υγροποίησης, όσο και η ποιότητα των παραγόμενων προϊόντων εξαρτάται από τη σύσταση του εκχυλίσματος και ιδιαίτερα από την πολικότητα και τη μοριακή δομή του. Ακόμη, έχει αποδειχθεί ότι η παρουσία λιγνίνης στην πρώτη ύλη αυξάνει ελαφρά την εκατοστιαία απόδοση. Η μέγιστη απόδοση σε υγρό προϊόν που πετυχαίνεται εργαστηριακά είναι 50-55%.
- Η **αναερόβια χώνευση** που μέσω της αποσύνθεσης του οργανικού υλικού, απουσία οξυγόνου, μετατρέπει την βιομάζα σε CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub>. Οι ενδιάμεσες δράσεις περιλαμβάνουν την ενζυμική μετατροπή των αδιάλυτων οργανικών ενώσεων σε διαλύτες (π.χ. μετατροπή της κυτταρίνης με σελουλάσες) και τη ζύμωση των προϊόντων της πρώτης μετατροπής, με μικροοργανισμούς που δεν παράγουν μεθάνιο, σε οργανικά οξέα (κυρίως οξικό και προπιονικό). Ακολούθως τα οξέα αυτά μετατρέπονται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα σε αναλογία περίπου 0,25 : 0,69 από ειδικά βακτηρίδια.

- Η **αλκοολική ζύμωση** είναι μία πολύ ενδιαφέρουσα εφαρμογή στη μετατροπή της βιομάζας σε καύσιμο υψηλής ενεργειακής απόδοσης και φιλικό προς το περιβάλλον όπως είναι η αιθυλική αλκοόλη. Τα σάκχαρα που παραλαμβάνονται από την υδρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών μετασχηματίζονται μέσω της αλκοολικής ζύμωσης από μικροοργανισμούς σε αιθανόλη. Προφανώς οι μικροοργανισμοί είναι σημαντικότερος παράγοντας στην μετατροπή των σακχάρων σε αιθανόλη. Υπάρχουν αρκετά σημαντικά ή τουλάχιστον επιθυμητά χαρακτηριστικά που πρέπει να διαθέτει ένας μικροοργανισμός για την βιομηχανική διεργασία μετατροπής του υδρολύματος σε αιθανόλη. Στην ιδανική περίπτωση οι μικροοργανισμοί πρέπει να δίνουν υψηλή απόδοση σε αιθανόλη, να έχουν υψηλή αντοχή απέναντι στην αιθανόλη, να μπορούν να ενεργήσουν σε αναερόβιες συνθήκες και να μπορούν να ζυμώσουν πληθώρα υποστρωμάτων.



**Σχήμα 1-8:** Θερμοχημική μετατροπή βιομάζας



**Σχήμα 1-9:** Βιοχημική μετατροπή βιομάζας

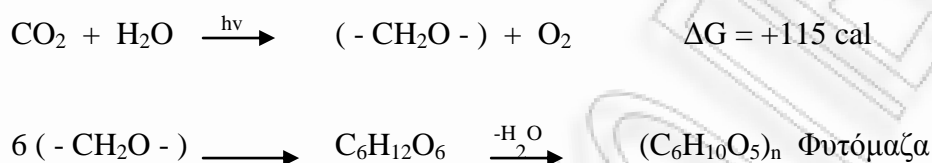


## ● ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>: Δομή και Σύσταση Λιγνοκυτταρινούχων

### Υλικών

#### 2.1 Λιγνοκυτταρινούχα Βιομάζα

Ως λιγνοκυτταρινούχα ορίζονται τα οργανικά υλικά φυτικής προέλευσης που περιέχουν λιγνίνη, κυτταρίνη, ημικυτταρίνες ως βασικά συστατικά. Τα υλικά αυτά παράγονται από τη φωτοσύνθεση (Κούκιος, 1977):

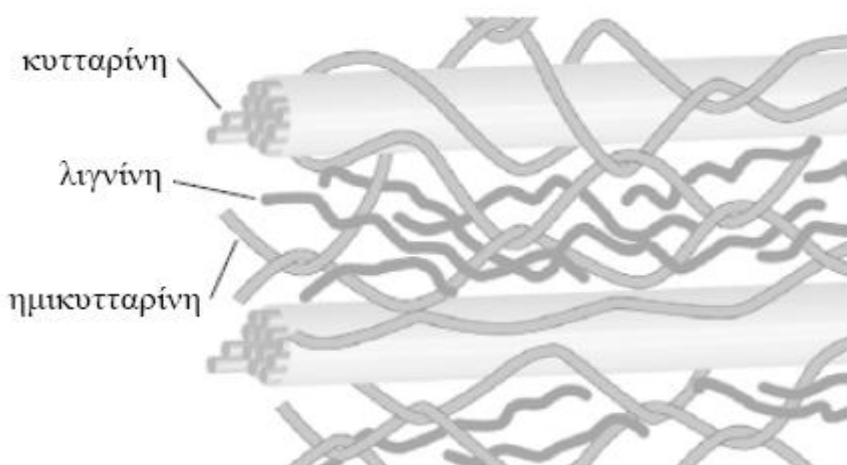


Με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης αποθηκεύεται η ηλιακή ενέργεια με τη μορφή της χημικής ενέργειας αφ' ενός και αφ' ετέρου παράγονται πολύπλοκες χημικές ενώσεις. Μπορεί λοιπόν κανείς να θέσει το ερώτημα του πώς μπορεί να χρησιμοποιήσει αυτή την ενέργεια ή τα χημικά ή να παράγει άλλα χημικά με τις κατάλληλες τεχνολογίες μετατροπής. Έτσι, αναπτύχθηκαν δύο βασικές κατηγορίες τεχνολογιών για παραγωγή καυσίμων: η θερμοχημική και η βιοχημική.

#### 2.2 Δομή Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών

Κάθε λιγνοκυτταρινούχο υλικό αποτελείται κυρίως από πολυμερή υδατανθράκων (κυτταρίνη και ημικυτταρίνη) και λιγνίνη και σε μικρότερο ποσοστό από εκχυλίσιμα συστατικά, όπως οξέα, άλατα και ανόργανες ενώσεις [Wyman, 1994]. Σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία, το κυτταρικό τοίχωμα των φυτών αποτελείται από κυτταρίνη σε εκατοστιαία κατά βάρος περιεκτικότητα ίση με 35- 50%, ημικυτταρίνη σε ποσοστό 20- 35% και λιγνίνη σε ποσοστό 10-25% [Saka, 2004]. Η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη σχηματίζουν ένα σύμπλοκο, του οποίου η διάσπαση είναι καθοριστικής σημασίας, έτσι ώστε να επιτευχθεί αποδοτική υδρόλυση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης προς διαλυτά ζυμώσιμα σάκχαρα (Σχήμα 2-1). Αντίθετα, αυτό δε μπορεί να συμβεί με τη λιγνίνη [McMillan, 1994]. Ειδικότερα, τα μακρομόρια της κυτταρίνης

είναι προσανατολισμένα κατά τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζουν ινώδεις μικροδομές γνωστές ως μικροϊνίδια (microfibrils) με αναλογία 15-40 μακρομόρια ανά μικροϊνίδιο. Στη συνέχεια, μερικά μικροϊνίδια συνδέονται μεταξύ τους και σχηματίζουν τα κυτταρικά ινίδια (fibrils), τα οποία με τη σειρά τους συμπλέκονται με τη βοήθεια των άμορφων μακρομοριακών αλυσίδων των ημικυτταρίνων και της λιγνίνης, οδηγώντας στο σχηματισμό των ινών (fibers).



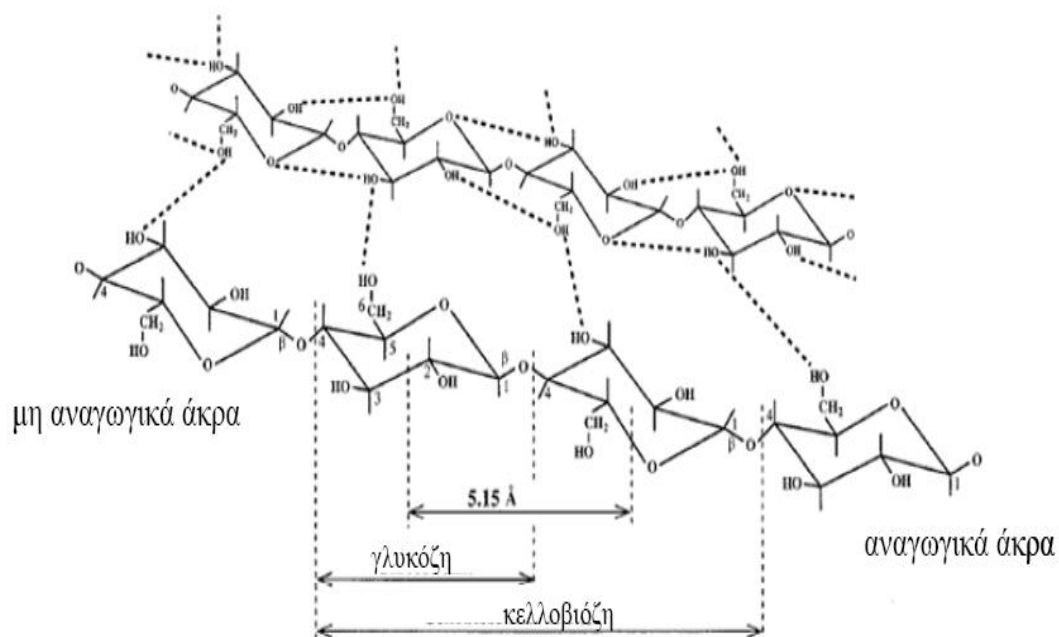
**Σχήμα 2-1.** Δομή λιγνοκυτταρινούχου υλικού.

Η υδρόλυση της κυτταρίνης μπορεί να γίνει είτε με χημικό τρόπο, χρησιμοποιώντας οξέα (όξινη υδρόλυση), είτε με τη βοήθεια ενζύμων (ενζυμική υδρόλυση). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το κόστος της ενζυμικής υδρόλυσης είναι σχετικά χαμηλό σε σύγκριση με το κόστος της όξινης υδρόλυσης, γιατί πραγματοποιείται σε ήπιες συνθήκες (pH= 4.8 και θερμοκρασία 45-50° C), ενώ δεν παρατηρούνται προβλήματα διάβρωσης [Duff & Murray, 1996]. Επίσης, η απόδοση της ενζυμικής υδρόλυσης είναι υψηλότερη από την απόδοση της όξινης υδρόλυσης, καθώς τα υδρολυτικά ένζυμα καταλύουν μόνο τις αντιδράσεις υδρόλυσης και όχι τις αντιδράσεις αποδόμησης των σακχάρων [Parisi, 1989].

### 2.2.1 Κυτταρίνη

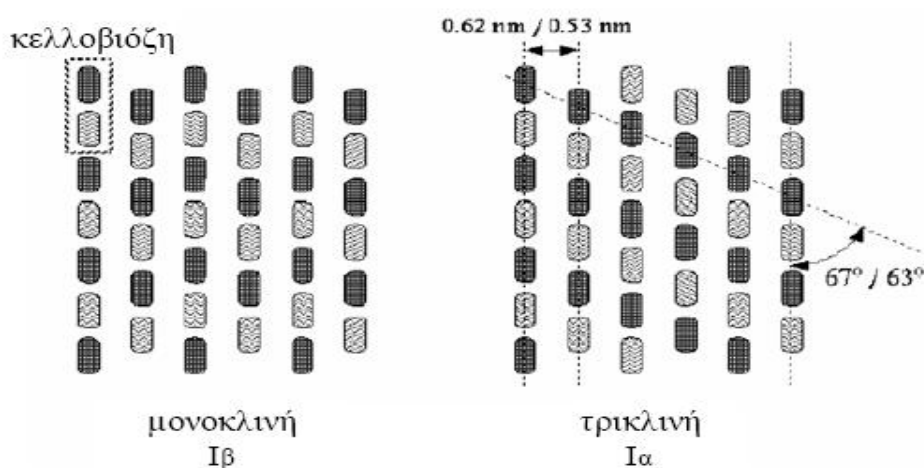
Η κυτταρίνη είναι σε παγκόσμια κλίμακα το αφθονότερο ανανεώσιμο και βιοαποικοδομήσιμο φυσικό πολυμερές (περίπου το 40% της οργανικής ύλης που παράγεται με τη φωτοσύνθεση στα φυτά). Αποτελεί το κύριο δομικό συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτών (cell walls) και εκεί οφείλει το όνομά της. Έχει υπολογιστεί ότι σε ετήσια βάση βιοσυντίθενται περίπου  $10^{10} - 10^{11}$  t κυτταρίνης (Hon 1994).

Η κυτταρίνη είναι γραμμικό πολυμερές που αποτελείται από μονάδες β-D-ανυδρογλυκοπυρανόζης ενωμένες με β-1,4-γλυκοζιτικό δεσμό. Ο χαρακτηρισμός του δεσμού ως β-γλυκοζιτικός αναφέρεται στην κατά  $180^\circ$  στερεοχημική θέση διαδοχικών μονάδων ανυδρογλυκόζης στην αλυσίδα του μακρομορίου. Η θέση β- του υδροξυλίου του άνθρακα 1 απαιτεί τη στροφή της επόμενης μονάδας γλυκόζης περί τον άξονα C1-C4 του πυρανοζιτικού δακτυλίου. Έτσι, η επαναληπτική μονάδα του μορίου της κυτταρίνης είναι η κελλοβιόζη μήκους 103 nm. Ο δακτύλιος της ανυδρογλυκοπυρανόζης έχει διαμόρφωση κλίνης στην επικρατέστερη ισημερινή απεικόνιση, η οποία είναι η πλέον σταθερή. Η μορφή αυτή συντελεί σε μια εξισορροπημένη μορφή ευθυτενών μοριακών αλυσίδων. Γι' αυτό το κυτταρινικό μακρομόριο είναι γραμμικό και παραμένει σε έκταση (Whistler 1970, Hon 1994).



Σχήμα 2-2. Μοριακή δομή κυτταρίνης.

Κατά μήκος των μοριακών αλυσίδων αναπτύσσονται πολυάριθμοι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλίων. Έτσι οι μοριακές αλυσίδες διατάσσονται παράλληλα και σχηματίζουν κρυσταλλικές περιοχές, που χαρακτηρίζονται από υψηλή τάξη, και χαμηλής τάξης, άμορφες περιοχές. Με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X έχουν χαρακτηριστεί πέντε κρυσταλλικές μορφές κυτταρίνης (κυτταρίνη I, II, III, IV και X). Στην κυτταρίνη I η διάταξη των μακρομορίων είναι παράλληλη. Στη φύση η κυτταρίνη, γνωστή ως κυτταρίνη I, διακρίνεται σε δυο κρυσταλλικές δομές, την τρικλινή κυτταρίνη I<sub>α</sub> και τη μονοκλινή κυτταρίνη I<sub>β</sub>, οι οποίες διαφέρουν ως προς την κρυσταλλική δομή και τους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των γειτονικών αλυσίδων (Σχήμα 2-3). Η δομή I<sub>β</sub> είναι πιο σταθερή από τη δομή I<sub>α</sub>, η οποία έχει χαρακτηριστεί ως πιο εύαλωτη στην ενζυμική υδρόλυση [Atalla & Vanderhalt, 1984; Hayashi *et al.*, 1997].



**Σχήμα 2-3.** Μονοκλινή (I<sub>β</sub>) και τρικλινή (I<sub>α</sub>) δομή κυτταρίνης I

Οι άλλες κρυσταλλικές μορφές προκύπτουν από διάφορες κατεργασίες του κυτταρινούχου υλικού. Η κυτταρίνη II προκύπτει από την κυτταρίνη I με μερσερισμό (διόγκωση με υδροξείδιο αλκαλικού μετάλλου) ή με αναγέννηση από διάλυμά της, η κυτταρίνη III προκύπτει από κατεργασία κυτταρίνης I ή II με υγρή αμμωνία ή άνυδρες αλκυλαμίνες, η κυτταρίνη IV με θέρμανση κυτταρίνης II ή III υπό ειδικές συνθήκες, και η κυτταρίνη X σχηματίζεται με κατεργασία βαμβακιού ή ξυλοπολτού με πυκνό οξύ (Hon 1994). Η σχετική αναλογία κρυσταλλικών και άμορφων περιοχών ονομάζεται βαθμός

κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης. Στη φυσική κυτταρίνη κυμαίνεται από 70-90% (Whistler 1970).

Ο βαθμός πολυμερισμού της κυτταρίνης στη μορφή που βρίσκεται στα κυτταρικά τοιχώματα δεν μπορεί να προσδιοριστεί επειδή οι διάφορες μέθοδοι προσδιορισμού προϋποθέτουν συνήθως τη διάλυση των μακρομορίων, η οποία συνεπάγεται τον αναπόφευκτο (μερικό) αποπολυμερισμό τους. Οι μετρήσεις του βαθμού πολυμερισμού αναφέρονται σε παρασκευάσματα κυτταρίνης και η τιμή του επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη μέθοδο απομόνωσης της κυτταρίνης, τη μέθοδο και το διαλύτη διάλυσής της, καθώς και τη μέθοδο προσδιορισμού του μοριακού βάρους (Ott et al 1956). Ο βαθμός πολυμερισμού της φυσικής κυτταρίνης στα κυτταρικά τοιχώματα εκτιμάται στο διάστημα τιμών 3000-8000 (Hon 1994).

Τα κυτταρινικά μακρομόρια είναι διευθετημένα παράλληλα σε μικροϊνίδια (microfibrils), σε αναλογία 15-40 μακρομόρια ανά μικροϊνίδιο (πλάτος 10-20 nm). Ανάμεσα και μέσα στα μικροϊνίδια υπάρχουν μικροδιάκενα στα οποία είναι τοποθετημένα τα μη κυτταρινικά συστατικά (κυρίως ημικυτταρίνες, αλλά και λιγνίνη, κ.α). Τα μικροϊνίδια ενωμένα μεταξύ τους σχηματίζουν τα κυτταρινικά ινίδια (fibrils). Ένα ινίδιο κυτταρίνης εξωτερικά θυμίζει μακρή ραβδί ενώ εσωτερικά έχει ελικοειδή δομή, καθώς η αλυσίδα του κυτταρινικού μακρομορίου υφίσταται έντονες συνεκτικές δυνάμεις. Τα ινίδια συνδέονται με ημικυτταρίνες και λιγνίνη σχηματίζοντας τα κύτταρα ή ίνες.

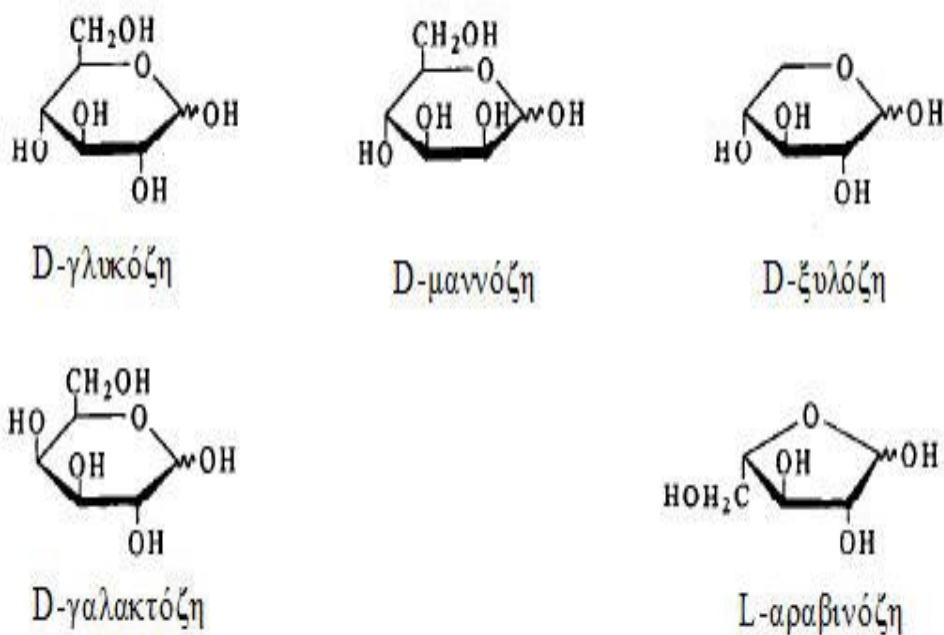
Η κυτταρίνη είναι αδιάλυτη στους κοινούς διαλύτες λόγω του μεγάλου μήκους των μακρομορίων της και του γεγονότος ότι είναι στενά συνδεδεμένα με ενδομοριακούς και διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου στις θέσεις C-2, C-3 και C-6. Αξιοποίηση της κυτταρίνης για την παραγωγή διαφόρων προϊόντων προϋποθέτει τη διείδυση των αντιδραστηρίων και τη διαθεσιμότητα των υδροξυλίων της με χαλάρωση των ελκτικών δυνάμεων που συγκρατούν τα μόρια, μέσς διόγκωσης ή διάλυσης σε ειδικούς διαλύτες.

Η κυτταρίνη έχει μεγάλη υγροσκοπικότητα. Τα μόρια του νερού εισχωρούν στις άμορφες περιοχές και στις περιοχές ανάμεσα στα μικροϊνίδια (υπομικροσκοπικό πορώδες) και σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα υδροξύλια της κυτταρίνης. Διόγκωση της κυτταρίνης προκαλείται με διάφορους οργανικούς διαλύτες. Το ποσοστό διόγκωσης εξαρτάται από την πολικότητα και το μέγεθος του μορίου του διαλύτη. Όπως όλοι οι πολυσακχαρίτες, τα μόρια της κυτταρίνης αντιδρούν με τα υδροξύλια, με τις ακεταλικές ομάδες (γλυκοζιτικούς δεσμούς) και με τις αλδεϋδικές ή ημικεταλικές ομάδες

που βρίσκονται στο τέλος κάθε μοριακής αλυσίδας. Αντιδράσεις (αναγωγή σε αλκοολικές ομάδες και οξείδωση σε καρβοξυλικές ομάδες) στη αλδεϋδική ή ημιακεταλική γλυκόζη που βρίσκεται στην άκρη κάθε μορίου κυτταρίνης έχουν μόνο αναλυτική σπουδαιότητα, αφού ο αριθμός αυτών των ομάδων είναι πολύ μικρός. Στις αντιδράσεις με τις ακεταλικές ομάδες περιλαμβάνονται κυρίως οι αντιδράσεις αποικοδόμησης (αποπολυμερισμού) με οξέα, βάσεις, ένζυμα, φως και θερμότητα. Ο μεγαλύτερος αριθμός των χημικών αντιδράσεων της κυτταρίνης, στις οποίες βασίζεται και η παραγωγή σχεδόν όλων των παραγώγων της, περιλαμβάνει αντιδράσεις προσθήκης, αντικατάστασης και οξείδωσης των υδροξυλίων κατά μήκος των μορίων της κυτταρίνης. Τέλος, η κυτταρίνη έχει την ιδιότητα να σχηματίζει συμπολυμερή. (Fengel & Wegener 1984)

### 2.2.2 Ημικυτταρίνες

Ο όρος ημικυτταρίνες αναφέρεται σε μίγμα πολυσακχαριτών με δομικές μονάδες κυρίως τις πεντόζες D-ξυλόζη, L-αραβινόζη, L-ραμνόζη, L-φουκόζη, αλλά και τις εξόζες D-γλυκόζη, D-μαννόζη, D-γαλακτόζη καθώς και τα ουρανικά οξέα (D-γλυκουρονικό και D-γαλακτουρονικό οξύ). Οι ημικυτταρίνες είναι ετεροπολυμερή, δηλαδή δομούνται από ανυδροομάδες δύο ή περισσότερων από τα παραπάνω σάκχαρα. Ανάλογα με το είδος του μονομερούς που συμμετέχει με το μεγαλύτερο ποσοστό στη δόμηση των μοριακών αλυσίδων, οι ημικυτταρίνες διακρίνονται σε ξυλάνες, μαννάνες, κλπ. Σε αντίθεση με τα πολυμερή μόρια μιας κυτταρίνης που είναι γραμμικά, τα πολυμερή μόρια των ημικυτταρινών έχουν πλευρικές διακλαδώσεις (Magee & Kosarie 1985).



Σχήμα 2-4. Δομικά στοιχεία ημικυτταρίνης

Στη φυσική τους κατάσταση στα κυτταρικά τοιχώματα οι ημικυτταρίνες δεν σχηματίζουν κρυσταλλικές περιοχές. Η ύπαρξη πλευρικών διακλαδώσεων κατά μήκος των μοριακών αλυσίδων μικρού σχετικά μήκους και η παρουσία της λιγνίνης δεν επιτρέπουν την ανάπτυξη περιοχών μεγάλου βαθμού προσανατολισμού με ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στα υδροξύλιά τους. (Haun 1970)

Οι ημικυτταρίνες κατά τη βιοσύνθεσή τους εναποτίθενται στους πόρους μεταξύ των μικροϊνιδίων της κυτταρίνης σχηματίζοντας ένα συνεχές άμορφο σύστημα που αλληλοεισδύει με αυτό της κυτταρίνης. Απαντούν σε μεγάλα ποσοστά στη μεσοκυττάρια στρώση και στο πρωτοταγές τοίχωμα. Είναι αποδεκτό από τους περισσότερους ερευνητές ότι οι ημικυτταρίνες συνδέονται χημικά με μέρος της λιγνίνης, και μάλιστα πιστεύεται ότι η παρουσία των υδατανθράκων είναι προϋπόθεση για την βιοσύνθεση της λιγνίνης (Jason & Fullerton 1987, Fengel & Wegener 1984). Τα σύμπλοκα λιγνίνης-πολυσακχαριτών (όρος που υιοθετήθηκε αφού η πλήρης απομόνωση των συστατικών των λιγνοκυτταρινούχων είναι αδύνατη) σχηματίζονται με αιθερικούς, εστερικούς ή

γλυκοζιτικούς δεσμούς. Εκτός από τις ημικυτταρίνες δεν αποκλείεται και χημική σύνδεση της παραπάνω μορφής μεταξύ λιγνίνης και κυτταρίνης (Kosikova et al 1978).

Οι ημικυτταρίνες ως πολυσακχαρίτες μοιάζουν με την κυτταρίνη στη χημική δομή και στις χημικές ιδιότητες. Τα υδροξυλίδια τους σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου και δίνουν αντιδράσεις προσθήκης, αντικατάστασης και οξείδωσης. Τα μακρομόρια αποικοδομούνται με την επίδραση οξέων, αλκάλων, οξειδωτικών ουσιών και ενζύμων. Οι διαφορές στη χημική δραστηριότητα μεταξύ ημικυτταρινών και κυτταρίνης οφείλονται περισσότερο σε φυσικές και λιγότερο σε χημικές αιτίες. Σε αντίθεση με την κυτταρίνη, οι ημικυτταρίνες είναι άμορφες και είναι τοποθετημένες στα κυτταρικά τοιχώματα ανάμεσα στα μικροϊνίδια ή στις άμορφες περιοχές. Ένα μεγάλο ποσοστό τους βρίσκεται στη μεσοκυττάρια στρώση. Έτσι τα χημικά αντιδραστήρια έρχονται σε επαφή και αντιδρούν με τις ημικυτταρίνες ευκολότερα από ότι με την κυτταρίνη. Οι χημικές αιτίες για τις διαφορές στη χημική δραστηριότητα ημικυτταρινών και κυτταρίνης είναι το μικρότερο μέγεθος των μακρομορίων των πρώτων, οι πλευρικές τους διακλαδώσεις και η δέσμευση πολλών υδροξυλίων σε ακετυλομάδες (Fengel & Wegener 1984).

Λόγω της ύπαρξης υδροξυλίων, ακετυλικών και καρβοξυλικών ομάδων στις μοριακές αλυσίδες τους, οι ημικυτταρίνες έχουν μεγάλη υγροσκοπικότητα (περίπου διπλάσια από την κυτταρίνη). Παρόλα αυτά, οι ημικυτταρίνες στη φυσική τους μορφή στα κυτταρικά τοιχώματα είναι στο μεγαλύτερο ποσοστό τους αδιάλυτες στο νερό. Αυτό οφείλεται στην υπερμοριακή δομή τους (δεσμοί υδρογόνου μεταξύ ημικυτταρινών-κυτταρίνης και χημικοί φαινυλ-γλυκοζιτικοί δεσμοί ημικυτταρινών-λιγνίνης). Η προσρόφηση νερού οδηγεί στην διόγκωση των ημικυτταρινών (μεγαλύτερη από της κυτταρίνης λόγω απουσίας κρυσταλλιτών και μεγαλύτερης υγροσκοπικότητας). Όλες οι ημικυτταρίνες είναι αδιάλυτες σε οργανικούς διαλύτες, ενώ διογκώνονται σ' αυτούς με τρόπο ανάλογο της διόγκωσης της κυτταρίνης. (Fengel & Wegener 1984).

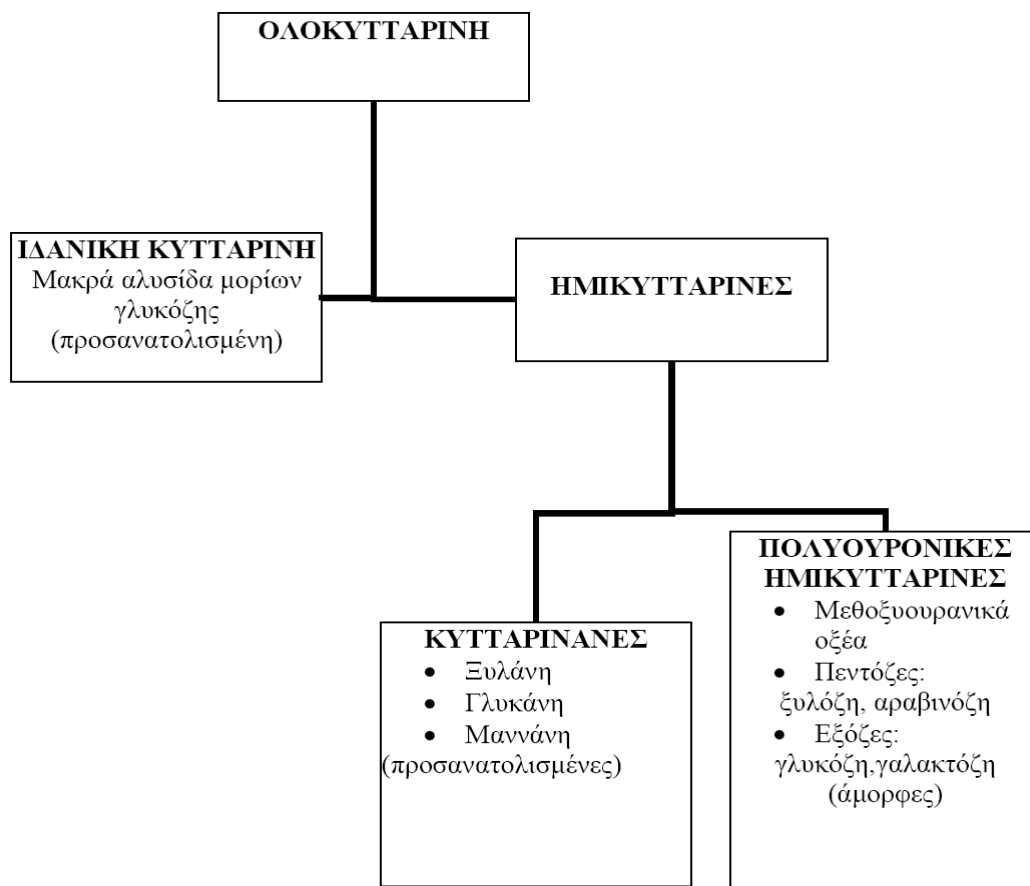
Οι ημικυτταρίνες διαιρούνται σε δυο κατηγορίες τις κυτταρινάνες και τις πολυουρονικές κυτταρίνες, διάκριση σημαντική για την εξήγηση φαινομένων που παρουσιάζονται στην όξινη υδρόλυση.

Οι **κυτταρινάνες** αποτελούνται από πολυσακχαρίτες με ένα ή το πολύ δύο απλά σάκχαρα και όπως δείχνει η υδρόλυση τους φαίνεται να είναι απλές εξοζάνες ή πεντοζάνες. Οι κυτταρινάνες δεν περιέχουν ουρονικά οξέα, αποτελούν τμήμα του κυτταρικού πλέγματος και υπάρχουν σε σύνδεση μόνο με την κυτταρίνη.



Οι **πολυουρανικές κυτταρίνες** είναι ημικυτταρίνες που περιέχουν μεγάλα ποσά από εξουρονικά οξέα (γλυκουρονικό, γαλακτουρονικό) μεθόξυ-, ακετυλ-ομάδες και ελεύθερες καρβόξυ- ομάδες, όπως επίσης πεντόζες και εξόζες. Οι κυτταρινάνες μπορεί να αποτελέσουν μέχρι και το 50% του συνόλου των ημικυτταρινών. Οι πολυουρανικές κυτταρίνες έχουν βραχύτερες αλυσίδες και συνδέονται χαλαρά με το πλέγμα της κυτταρίνης, δηλαδή έχουν μικρότερη αντίσταση στην επίδραση χημικών μέσων όπως τα οξέα.

Το σύνολο των πολυσακχαριτών του κυτταρικού τοιχώματος τη φυτικής ύλης (κυτταρίνης και ημικυτταρίνης) αποτελεί την ολοκυτταρίνη. Συνολικά μπορούμε να δώσουμε μία σχηματική ταξινόμηση των υδατανθράκων του κυτταρικού τοιχώματος των φυτών με το ακόλουθο σχήμα.



**Σχήμα 2-5.** Ταξινόμηση υδατανθράκων του κυτταρικού τοιχώματος

### 2.2.3 Λιγνίνη

Η λιγνίνη είναι το δεύτερο μετά την κυτταρίνη αφθονότερο συστατικό της φυτικής βιομάζας. Έχει υπολογιστεί ότι περίπου  $2 \cdot 10^{10}$  t λιγνίνης βιοσυντίθενται σε ετήσια βάση. Η λιγνίνη είναι φυσικό πολυμερές, τρισδιάστατο και άμορφο και προέρχεται από τον οξειδωτικό συμπολυμερισμό τριών φαινυλ-πρωπείνικών αλκοολών της π-κουμαρικής, της κωνυφερυλικής και της σιναυλικής αλκοόλης. Χαρακτηρίζεται από μοριακή ετερογένεια λόγω των διαφορών στην σύνθεση των μονομερών δομικών μονάδων και στη συχνότητα των διαμοριακών δεσμών, καθώς και λόγω της ύπαρξης συμπολυμερισμών. Ανάλυση χαρακτηριστικών ομάδων στη λιγνίνη έχει αποδείξει την παρουσία ελεύθερων φαινολικών υδροξυλίων, σημαντικό ποσοστό αλειφατικών υδροξυλίων και μικρό ποσοστό αρωματικών καρβοξυλίων.

Στο πολυμερές μόριο της λιγνίνης οι δομικές μονάδες του φαινυλοπροπανίου ενώνονται μεταξύ τους με αιθερικούς δεσμούς (-C-O-C-) και δεσμούς άνθρακα (-C-C-). Οι αιθερικοί δεσμοί σχηματίζονται μεταξύ των αλειφατικών υδροξυλίων της αλυσίδας του προπανίου, μεταξύ ενός αλειφατικού και ενός φαινολικού υδροξυλίου και μεταξύ δύο φαινολικών υδροξυλίων. Οι δεσμοί άνθρακα σχηματίζονται μεταξύ δύο δακτυλίων του φαινυλπροπανίου, μεταξύ των αλειφατικών αλυσίδων του προπανίου ή μεταξύ ενός δακτυλίου και ενός αλειφατικού άνθρακα.

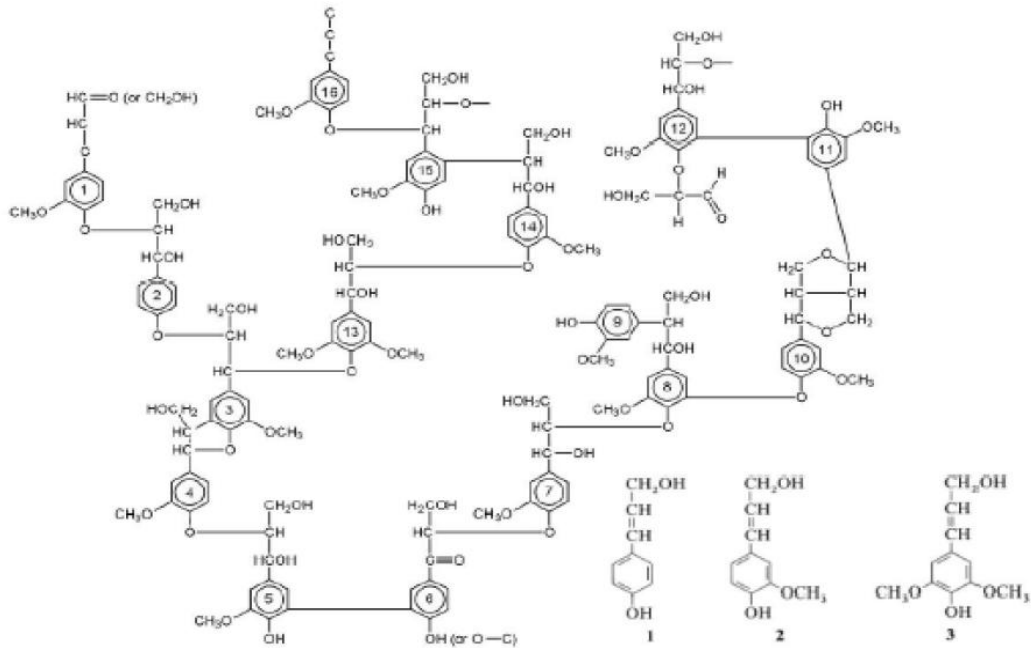
Η χημική δομή της λιγνίνης στα διάφορα σημεία της ίνας (μεσοκυτταρική ουσία, δευτεροταγή τοιχώματα) είναι διαφορετική. Η λιγνίνη βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στην μεσοκυτταρική ουσία ενώ σε μικρότερη στα τοιχώματα των ινών. Επειδή όμως τα τοιχώματα των ινών αποτελούν το 90% περίπου του όγκου των κυτταρικών ιστών, το μεγαλύτερο ποσοστό της φυτικής λιγνίνης εντοπίζεται σε αυτό το τμήμα. Δεν έχει ακόμα αποσαφηνιστεί αν η λιγνίνη στη φυσική της μορφή στα κυτταρικά τοιχώματα αποτελείται από αθροίσματα πολυμερών μορίων ή αποτελεί ένα συνεχές τρισδιάστατο πολυμερές πλέγμα. Είναι όμως αποδεκτό ότι τα μόρια ή το μόριο της λιγνίνης δεν έχει κανονική διάταξη αλλά σχηματίζει μια άμορφη μάζα μέσα στην οποία είναι εμβυθισμένα τα μακρομόρια της κυτταρίνης και των ημικυτταρινών. Γενικά πιστεύεται ότι μεταξύ λιγνίνης και πολυσακχαριτών αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου, δυνάμεις Van der Waals και άλλου τύπου δεσμοί (Sarkanen 1970).

Λόγω της αδυναμίας ποσοτικής απομόνωσης της λιγνίνης των φυτών χωρίς προηγούμενη χημική ή μηχανική κατεργασία, το πραγματικό μοριακό βάρος της είναι άγνωστο. Τα μοριακά βάρη απομονωμένων κλασμάτων λιγνίνης που έχουν υποστεί αναγκαία και μάλλον τυχαία αποικοδόμηση σε διάφορα μεγέθη κυμαίνονται από  $10^2$  σε

10<sup>6</sup> (αντίστοιχος βαθμός πολυμερισμού μέχρι και 500), ανατανακλώντας την προέλευση της λιγνίνης, τη διαδικασία απομόνωσης, το βαθμό καθαρότητας και τη μέθοδο μέτρησης. Η λιγνίνη, όπως και οι πολυσακχαρίτες είναι αδιάλυτη στο νερό. Χαρακτηρίζεται ως υδρόφοβη ουσία. Έτσι, όταν η λιγνίνη βρίσκεται σε μίγμα με τους πολυσακχαρίτες περιορίζει τη διόγκωσή τους στο νερό. Ένα μεγάλο μέρος της πρωτολιγνίνης (όπως αποκαλείται η λιγνίνη στη φυσική της κατάσταση στα κυτταρικά τοιχώματα) είναι διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες (ακετόνη, διοξάνιο, μεθανόλη, αιθανόλη κ.α) (Fengel & Wegener 1984). Γενικά η παρουσία της λιγνίνης προστατεύει την κυτταρίνη, προσδίδοντάς της δομική ακαμψία και σταθερότητα. Η απομάκρυνση της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης μπορεί να αποκαλύψει σημεία στην επιφάνεια της κυτταρίνης που είναι ευάλωτα στην ενζυμική υδρόλυση.

Γενικά αναφέρονται δυσκολίες στην απομόνωση της λιγνίνης από τα άχυρα δημητριακών σε καθαρή μορφή (με άλεση ή επίδραση ενζύμων ή αλκάλων) σε σύγκριση με τη λιγνίνη ξύλων και αποδίδονται σε πιθανούς πολυάριθμους δεσμούς των μακρομορίων της με πολυσακχαρίτες και κυρίως με αραβινογλουκουροξυλάνη, το κύριο συστατικό των ημικυτταρινών των δημητριακών (Scalbert et al 1986, Neilson & Richards 1982). Πιστεύεται ότι οι δεσμοί αυτοί σχηματίζονται με ενδιάμεσες διασταυρώσεις φερουλικών οξέων. Επιπλέον, σε απομονωμένα κλάσματα λιγνίνης ημικυτταρινών έχουν ανιχνευθεί σημαντικά ποσοστά πρωτεϊνών και πυριτικών ομάδων (Gaillard 1965).

Λόγω της παρουσίας ενός μεγάλου αριθμού χημικών ομάδων και δεσμών η λιγνίνη έχει μεγάλη χημική δραστηριότητα. Έτσι, λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις στα άτομα άνθρακα της πλευρικής ομάδας του προπανίου, στον αρωματικό πυρήνα, στην ομάδα μεθοξυλίου και στη λιγότερο συχνή ομάδα του φαινολικού υδροξυλίου.



**Σχήμα 2-6.** Παράδειγμα πιθανής δομής της λιγνίνης με τα τρία κυρίως μονομερή κάτω δεξιά.

#### 2.2.4 Τέφρα και εκχύλισμα

Η τέφρα περιλαμβάνει όλα τα ανόργανα συστατικά που χρειάζονται για την ανάπτυξη φυτικής ύλης και προσδιορίζεται με καύση και πύρωση της φυτικής ύλης στους 600°C. Τα κυρίαρχα συστατικά της είναι ανθρακικά άλατα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, όπως και διάφορα άλλα άλατα. Η περιεκτικότητα του ξύλου σε τέφρα είναι συνήθως μικρότερη του 1% κατά βάρος. Γενικά τα αγροτικά υπολείμματα έχουν μεγαλύτερο περιεχόμενο σε τέφρα και πρωτεΐνες. Η τέφρα διαλύεται σε μεγάλο βαθμό στα αλκάλια ενώ στα αραιά οξέα, αυξάνει την κατανάλωση χημικών αντιδραστήριων και δημιουργεί προβλήματα στην ποιότητα του υδρολύματος που λαμβάνεται κατά την όξινη υδρόλυση.

Ως εκχύλισμα ορίζονται οι οργανικές ουσίες που περιέχονται σε σημαντικό ποσοστό στα λιγνικυτταρινούχα και είναι δυνατόν να εκχυλιστούν σε διάφορα συστήματα διαλυτών χωρίς να μεταβληθεί σημαντικά η δομή του υλικού. Ο διαλύτης εκχύλισης μπορεί να είναι νερό, αιθέρας, αλκοόλη ή μείγμα βενζόλιου – αλκοόλης (2:1). Τα εκχυλίσματα διαιρούνται γενικά σε 3 ομάδες :

- τερπένια
- ρητίνες
- φαινόλες

Στα εκχυλίσματα συγκαταλέγονται επίσης μικρές ποσότητες ουσιών που δεν ανήκουν στο κυτταρικό τοίχωμα, όπως πρωτεΐνες αιθέρια έλαια και χρωστικές ουσίες. Τα εκχυλίσματα εναποτίθενται στους κενούς χώρους και τις κυτταρικές κοιλότητες του ξύλου και εκεί οφείλεται κατά κύριο λόγο η ευκολία δαχωρισμού τους. Το ποσοστό των εκχυλισμάτων σε είδη ξύλου της εύκρατης ζώνης είναι μικρό, 0,5-2%, και είναι αυξημένο στις ρίζες και στους τραυματικούς ιστούς. Το ποσοστό των εκχυλισμάτων σε ξύλο τροπικών ειδών μπορεί να φθάσει μέχρι και 10-15%. Μερικές από τις ουσίες αυτές μπορεί να έχουν τεχνολογικό ενδιαφέρον ενώ άλλες μπορεί να παίζουν παρεμποδιστικό ρόλο στις κατεργασίες της φυτικής ύλης.

### **2.3 Επίδραση λιγνοκυτταρινούχων συστατικών στις ιδιότητες**

- Στην κυτταρίνη οφείλεται η μεγάλη αντοχή του ξύλου σε εφελκυσμό παράλληλα προς τον κατά μήκος άξονα του κορμού.
- Η υψηλή αντοχή του ξύλου σε θλίψη, καθώς και η ελαστικότητά του, οφείλονται στην ύπαρξη της λιγνίνης στη μεσοκυττάρια στρώση.
- Η ιδιότητα του ξύλου να προσλαμβάνει υδατμούς από την ατμόσφαιρα (υγροσκοπικότητα) οφείλεται στα ελεύθερα υδροξύλια (OH-) κυρίως των ημικυτταρινών.
- Τα εκχυλίσματα επηρεάζουν το χρώμα, την οσμή και κυρίως την ανθεκτικότητα του ξύλου σε προσβολές από βακτήρια, μύκητες και έντομα.

**Πίνακας 2-1: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ, ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΗ ΚΑΙ ΛΙΓΝΙΝΗ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΑΓΡΟΤΙΚΑ ΚΑΤΑΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΑΠΟΒΑΗΤΑ:**

ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΑ ΥΛΙΚΑ	ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ (%)	ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΗ (%)	ΛΙΓΝΙΝΗ (%)
σκληρό ξύλο	40-55	24-40	18-25
μαλακό ξύλο	45-50	25-35	25-35
κέλυφος καρυδιού	25-30	35-30	30-40
κώνος καλαμποκιού	45	35	15
γρασίδι	25-40	35-50	10-30
χαρτί	85-99	0	0-15
άχυρο σιταριού	30	50	15
φύλλα	15-20	80-85	0
χαρτί εφημερίδας	40-55	25-40	18-30
χαρτόνι	60-70	10-20	5-10

## ● ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>: Προεπεξεργασία λιγνοκυτταρινούχων υλικών

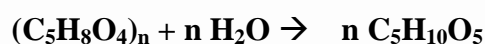
### 3.1. Γενικά

Η προεπεξεργασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας περιλαμβάνει δύο στάδια: την προεπεξεργασία της βιομάζας και την κύρια φάση της υδρόλυσης της κυτταρίνης. Κατά τη διαδικασία αυτή πραγματοποιείται αφαίρεση της λιγνίνης και μερική ή ολική υδρόλυση της ημικυτταρίνης προς παραγωγή κυρίως ξυλόζης, με φυσικές, φυσικοχημικές ή βιολογικές μεθόδους. Επίσης, κατά την προεπεξεργασία μειώνεται ο βαθμός πολυμερισμού και η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης. Στο δεύτερο στάδιο γίνεται υδρόλυση (σακχαροποίηση) της κυτταρίνης, δηλαδή διάσπαση των πολυσακχαριτών σε απλά μόρια γλυκόζης. Η υδρόλυση της κυτταρίνης μπορεί να είναι όξινη (με χρήση αραιού ή πυκνού οξέος), είτε ενζυμική, με χρήση ενζύμων (κυτταρινάσες). Τα απλά σάκχαρα που προκύπτουν από την προεργασία, κυρίως γλυκόζη και ξυλόζη, μπορούν να οδηγηθούν προς αλκοολική ζύμωση για παραγωγή αιθανόλης.

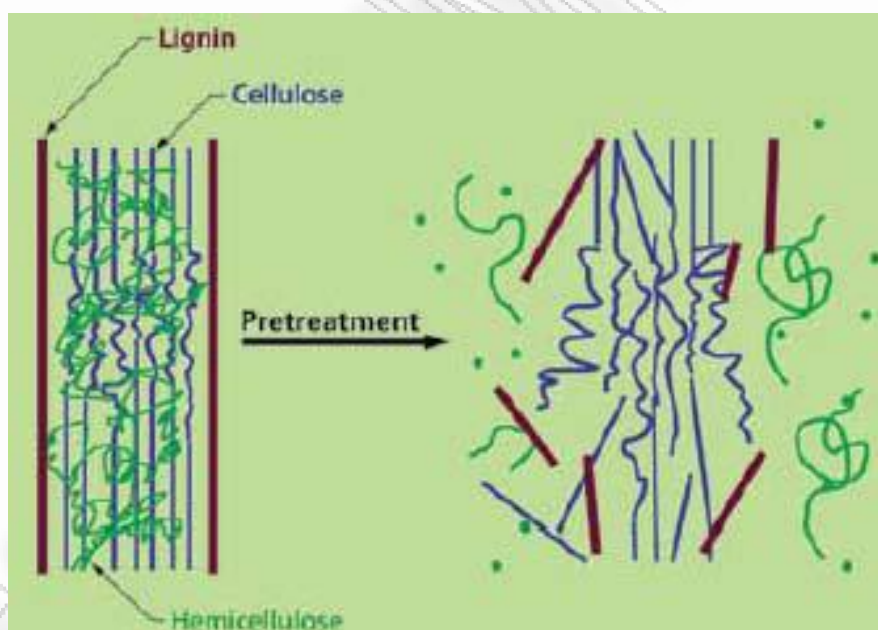
### 3.2 Ο ρόλος της προεπεξεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων πρώτων υλών

Τα σάκχαρα που βρίσκονται στη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα δεν μπορούν να ζυμωθούν απευθείας από τους μικροοργανισμούς. Απαιτείται πρώτα η μετατροπή της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης σε απλά σάκχαρα, η οποία βασίζεται στη μέθοδο της **υδρόλυσης (σακχαροποίηση)**, της διάσπασης δηλαδή των πολυσακχαριτών σε εξόζες και πεντόζες. Η υδρόλυση της κυτταρίνης θεωρείται ως το κύριο στάδιο της υδρόλυσης και μπορεί να είναι είτε όξινη είτε ενζυμική. Η ενζυμική υδρόλυση της κυτταρίνης, ωστόσο, συναντά διάφορα εμπόδια λόγω της σύνδεσης της δεύτερης με τη λιγνίνη και την ημικυτταρίνη με δεσμούς υδρογόνου. Ο ρυθμός της κυτταρινόλυσης είναι αντιστρόφως ανάλογος με την περιεκτικότητα της βιομάζας σε λιγνίνη. Επίσης η κρυσταλλικότητα της δομής της κυτταρίνης, ο βαθμός πολυμερισμού και η επιφάνεια πρόσβασης των ενζύμων αποτελούν καθοριστικούς παράγοντες της αποτελεσματικότητας της υδρόλυσης. Ο ρυθμός υδρολύσεως ακατέργαστης λιγνοκυτταρινούχας βιομάζα είναι αργός, ενώ η αποτελεσματικότητα συχνά δεν ξεπερνά το 20%.

Από την υδρόλυση της ημικυτταρίνης παράγονται κυρίως πεντόζες σύμφωνα με την αντίδραση:



Αυτό που χαρακτηρίζει μία ιδανική προεπεξεργασία είναι η υψηλή (τελική) απόδοση σε ζυμώσιμα σάκχαρα, ο χαμηλός ή μηδενικός σχηματισμός παραπροϊόντων που αναστέλλουν μια πιθανή ενζυμική υδρόλυση της κυτταρίνης και τη ζύμωση (οργανικά οξέα και αρωματικές ενώσεις από το διαχωρισμό της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης), η απουσία απαίτησης ανακύκλωσης χημικών, η μικρή ή μηδενική παραγωγή αποβλήτων και το χαμηλό κόστος επένδυσης. Η προεπεξεργασία της βιομάζας ενισχύει την αποτελεσματικότητα της κυτταρινικής υδρόλυσης, επιτυγχάνοντας παραγωγή γλυκόζης που συχνά υπερβαίνει το 90% (Hamelinck *et al.* 2003).



**Σχήμα 3-1.** Διάσπαση της λιγνίνης και απελευθέρωση της κυτταρίνης και ημικυτταρίνης μέσω ειδικής προεπεξεργασίας [<http://www.ligninbiofuels.com>]



### 3.3 Μέθοδοι προεπεξεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων πρώτων υλών

Ένα μεγάλο εύρος μεθόδων προεπεξεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων πρώτων υλών έχει δοκιμαστεί από πολλούς ερευνητές, οι οποίες μπορούν γενικά να ταξινομηθούν σε φυσικές, φυσικοχημικές, χημικές και βιολογικές μεθόδους.

Οι **φυσικές** μέθοδοι περιλαμβάνουν μηχανικές διεργασίες, όπως τεμαχισμό ή άλεση και μη μηχανικές, όπως ακτινοβολία ακτίνων γ, ακτινοβολία μικροκυμάτων και πυρόλυση. Οι περισσότερες από αυτές τις μεθόδους έχουν περιορισμένη αποτελεσματικότητα και συχνά έχουν μεγάλο κόστος.

Οι **φυσικοχημικές** μέθοδοι περιλαμβάνουν χρήση ατμού –με ή χωρίς αποσυμπίεση (έκρηξη)- με ή χωρίς κατάλυση οξέων, αμμωνίας ή CO<sub>2</sub>. Οι φυσικές και φυσικοχημικές μέθοδοι οδηγούν σε μείωση του μεγέθους και συμπύκνωση της πρώτης ύλης, αποκρυσταλλοποίηση και μείωση του βαθμού πολυμερισμού της κυτταρίνης, αύξηση της επιφάνειας πρόσβασης και του μεγέθους των πόρων, εξασθένηση και μερικό αποπολυμερισμό της λιγνίνης, μερική υδρόλυση της ημικυτταρίνης.

Οι **χημικές** μέθοδοι περιλαμβάνουν χρήση αραιού ή πυκνού οξέος, αλκαλική υδρόλυση, υγρή οξειδωση και χρήση οργανικών διαλυτών. Οι χημικές μέθοδοι έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της κρυσταλλικότητας και του βαθμού πολυμερισμού της κυτταρίνης, μερική ή ολική υδρόλυση της ημικυτταρίνης και απομάκρυνση της λιγνίνης.

Οι **βιολογικές** μέθοδοι χρησιμοποιούν μύκητες για την αποδόμηση της λιγνίνης και μείωση του βαθμού πολυμερισμού της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης. Απαιτούν μικρά ποσά ενέργειας και είναι φιλικές προς το περιβάλλον. Στα μειονεκτήματα συγκαταλέγονται ο πολύ αργός ρυθμός υδρόλυσης, ο δηλητηριασμός των μικροοργανισμών από παράγωγα της λιγνίνης και η σημαντική απώλεια ξυλάνης και μαννάνης (πολυμερές της μαννόζης). Οι βιολογικές μέθοδοι μπορούν να θεωρηθούν αποδοτικές ως προς το κόστος εάν συνδυαστούν με άλλες φυσικές ή χημικές μεθόδους. (Pandey 2009)

Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των σημαντικότερων μεθόδων προεπεξεργασίας παρουσιάζονται στον **πίνακα 3-2**. Από τη σύγκριση προκύπτει ότι η μέθοδος του καρβονικού οξέος (*carbonic acid process*) και η μέθοδος της αλκαλικής υδρόλυσης (*alkaline extraction*), έχουν την καλύτερη απόδοση. Ωστόσο, οι πιο κοινές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η χρήση ατμού (*steam explosion*) και η προ-υδρόλυση με χρήση αραιού οξέος (*dilute acid prehydrolysis*) (Pandey 2009).

**Πίνακας 3-1: Δυνατές προκατεργασίες βιομάζας**

ΦΥΣΙΚΕΣ	ΧΗΜΙΚΕΣ	ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ
άλεση σε σφαιρόλυλο	<u>με αλκάλια :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• καυστικό νάτριο</li> <li>• αμμωνία</li> <li>• θειικό αμμώνιο</li> </ul>	με μύκητες
άλεση σε σφυρόλυλο	<u>με οξέα :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• θειικό οξύ</li> <li>• υδροχλωρικό οξύ</li> <li>• φωσφορικό οξύ</li> </ul>	
άλεση μεταξύ δύο κυλίνδρων	<u>με αέρια :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• διοξείδιο του χλωρίου</li> <li>• διοξείδιο του θείου</li> <li>• διοξείδιο του αζώτου</li> </ul>	
κολλοειδής άλεση	<u>με οξειδωτικά μέσα:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></li> <li>• Όζον</li> </ul>	
πυρόλυση	διάλυση κυτταρίνης με διάφορα διαλυτικά μέσα	
ατμός υψηλής πίεσης	<u>εκχύλιση της λιγνίνης με :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• αιθανόλη-νερό</li> <li>• αιθανόλη-βενζένιο</li> <li>• βουτανόλη-νερό</li> <li>• αιθυλενογλυκόλη</li> <li>• διογκωτικά μέσα</li> </ul>	
διόγκωση		
υγρή διόγκωση		
ακτινοβολία υψηλής ενέργειας		

**Πίνακας 3-2:** Ποιοτική αξιολόγηση επιλεγμένων μεθόδων προεπεξεργασίας της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας

Μέθοδος προεπεξεργασίας	Παραγωγή ζυμώσιμων σακχάρων	Παραγωγή ανασταλτικών ουσιών	Ανακύκλωση χημικών	Παραγωγή αποβλήτων	Κόστος επένδυσης
Μηχανική	-	++	++	++	+
Χρήση ατμού ( <i>steam explosion</i> )	+	--	++	+	--
Χρήση ατμού-αμμωνίας (AFEX)	+/-	++	--	+	-
Καρβονικό οξύ	++	++	++	++	+
Αραιό οξύ	++	--	--	-	+/-
Πυκνό οξύ	++	--	--	-	-
Αλκαλική υδρόλυση	++/+	++	--	-	++
Υγρή οξειδωση	+/-	+	++	+	+
Οργανικοί διαλύτες ( <i>organosolv</i> )	++	++	-	+	--

Το '+' και το '-' συμβολίζουν θετική ή αρνητική αξιολόγηση. Για τα διάφορα κριτήρια το '+' σημαίνει: 'υψηλή παραγωγή ζυμώσιμων σακχάρων', 'καθόλου ή μικρή παραγωγή ανασταλτικών παραπροϊόντων', 'καμία απαίτηση για ανακύκλωση χημικών' και 'χαμηλό κόστος επένδυσης' αντίστοιχα.

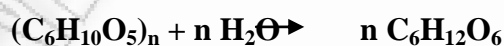
(Πηγή: Pandey 2009)

## ● ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>: Υδρόλυση Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών

### 4.1. Υδρόλυση Λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας

Στις παραδοσιακές μεθόδους που αναπτύχθηκαν το 19<sup>ο</sup> αιώνα και στην αρχή του 20<sup>ου</sup> αιώνα, η υδρόλυση πραγματοποιείται για να αντιδράσει με την κυτταρίνη ένα οξύ. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε αραιό οξύ κάτω από υψηλή θερμοκρασία και υψηλή πίεση είτε πυκνό οξύ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και σε ατμοσφαιρική πίεση. Ο Braconnot, πρώτος, το 1918, προσπάθησε να υδρολύσει κυτταρίνη με πυκνό θειικό οξύ. 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. 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.

Ενώ η αφαίρεση της λιγνίνης και η υδρόλυση της ημικυτταρίνης ανήκουν στο στάδιο της προεπεξεργασίας, η υδρόλυση της κυτταρίνης θεωρείται ως η κύρια φάση μετατροπής της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας σε σάκχαρα (σακχαροποίηση). Κατά την υδρόλυση, η κυτταρίνη μετατρέπεται σε απλά μόρια γλυκόζης σύμφωνα με την αντίδραση:



Αυτή η αντίδραση καταλύεται από αραιό οξύ, πυκνό οξύ ή ένζυμα. (Hamelinck *et al.* 2003).

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 αλδεϋδομάδα που έχει αναγωγική ισχύ. Οι ημικυτταρίνες

σχηματίζουν μίγμα σακχάρων καθώς 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. 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.

#### 4.2 Όξινη υδρόλυση πυκνού οξέος

Η υψηλής κρυσταλλικότητας κυτταρίνη και οι άμορφες ημικυτταρίνες διαλύονται πλήρως στο 72%θειϊκό οξύ ή 42% υδροχλωρικό οξύ, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [Grethlein 1978]. Πλήρης καταστροφή της κρυσταλλικής δομής της κυτταρίνης επιτυγχάνεται με τα πυκνά οξέα, είτε λόγω διόγκωσης, είτε κυρίως λόγω διαλυτοποίησης. Ο αποπολυμερισμός των πολυσακχαριτών ευνοεί τον σχηματισμό ολιγοσακχαριτών οι οποίοι δεν αποικοδομούνται στο πυκνό οξύ προς μονοσακχαρίτες. Για την μετατροπή τους σε μονοσακχαρίτες χρειάζεται να πραγματοποιηθεί και δεύτερο στάδιο. Στο στάδιο αυτό, το διάλυμα των ολιγοσακχαριτών αραιώνεται σε μικρή συγκέντρωση οξέος και θερμαίνεται στους 100-120 °C για 1 έως 3 h. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι οι αλυσίδες της κυτταρίνης διαλύονται πρώτα στο πυκνό οξύ, και στη συνέχεια υδρολύονται με ομογενή αντίδραση προς ολιγομερή (Grethlein, 1978). Για την αποκρυστάλλωση (σπάσιμο των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των διαδοχικών αλυσίδων κυτταρίνης με απελευθέρωση ενέργειας ως συνέπεια της διόγκωσης που προκαλείται από τα πυκνά οξέα) και την συνεπαγόμενη υδρόλυση ως ένα βαθμό, έχει χρησιμοποιηθεί μεγάλος αριθμός πυκνών οξέων. Η υδρόλυση με πυκνό οξύ μπορεί να γίνει με πάνω από 40% υδροχλωρικό και 60%θειϊκό οξύ, ή 100% τριφθορο-οξικό οξύ. Μπορεί επίσης να γίνει και με πυκνό φωσφορικό, φορμικό ή υδροφθορικό οξύ. Η υδρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων με πυκνό υδροχλωρικό ή θειϊκό οξύ είναι μια αρκετά παλιά τεχνική. Το υδροχλωρικό και τοθειϊκό οξύ είναι τα φθηνότερα αλλά η ανάκτηση του υδροχλωρικού είναι ευκολότερη. Η διαδικασία απαιτεί ανθεκτικούς στην διάβρωση αντιδραστήρες με υψηλό κόστος ενώ είναι απαραίτητη η χρήση συστημάτων ανάκτησης οξέων. Χωρίς διαχωρισμό του οξέος, μεγάλες ποσότητες υδροξειδίου του ασβεστίου

πρέπει να χρησιμοποιηθούν για την εξουδετέρωση του οξέος στο σακχαρούχο διάλυμα. Η εξουδετέρωση σχηματίζει μεγάλες ποσότητες γύψου, ο οποίος απαιτεί διάθεση και δημιουργεί επιπλέον κόστος. (Hamelinck *et al.* 2003) Το υψηλό κόστος εγκατάστασης και συντήρησης έχουν μειώσει σημαντικά τις εμπορικές εφαρμογές αυτής της μεθόδου. Επιπρόσθετα η περιβαλλοντική επιβάρυνση που προκαλείται περιορίζει σημαντικά την χρήση του υδροχλωρικού οξέος [Katzen *et al.* 1995].

Γενικά, η υδρόλυση με πυκνό οξύ επιτυγχάνει πολύ υψηλή απόδοση σε σάκχαρα (90%), ενώ η χαμηλή θερμοκρασία και πίεση, ελαχιστοποιούν την υποβάθμιση των σακχάρων. (Hamelinck *et al.* 2003)

#### **4.3 Οξίνη υδρόλυση αραιού οξέος**

Η υδρόλυση με χρήση αραιού οξέος είναι η παλαιότερη μέθοδος μετατροπής της κυτταρινικής βιομάζας. Η πρώτη προσπάθεια εμπορικής παραγωγής αιθανόλης από ξύλο με αυτή τη μέθοδο έγινε το 1898 στη Γερμανία. Είναι διεργασία που χρησιμοποιείται για την παραλαβή ζυμώσιμων σακχάρων μέσω ηπιότερων συνθηκών απ' ότι στην περίπτωση του πυκνού οξέος. Το οξύ που προτιμάται είναι το θειικό οξύ σε χαμηλές συγκεντρώσεις (3 - 4%) σε υψηλές θερμοκρασίες από 100 - 240 °C. Η υδρόλυση σε αυτή την διεργασία χαρακτηρίζεται ετερογενής. Η ιδιαιτερότητα που παρουσιάζεται έχει να κάνει με το γεγονός πως σε θερμοκρασίες μεταξύ 110 – 140 °C το τμήμα τις ημικυτταρίνης υδρολύεται ενώ το τμήμα της κρυσταλλικής κυτταρίνης μένει πρακτικά αμετάβλητο μέχρι το κατώφλι των 170 °C όπου στη συνέχεια λαμβάνει χώρα μέχρι τους 240 °C.

Επομένως η μέθοδος αραιού οξέος διεξάγεται σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο το οποίο συχνά αναφέρεται ως προϋδρόλυση, έχουμε προσβολή του πλέγματος λιγνίνης-ημικυτταρίνης το οποίο επιφέρει την υδρόλυση των ημικυτταρινών και την παραλαβή σακχάρων, κυρίως ξυλόζης σε ήπιες σχετικά συνθήκες. Οι αυξημένες θερμοκρασίες ωστόσο επιφέρουν την αποδόμηση της ξυλόζης και τον σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων για αυτό πρέπει να επιλέγονται προσεκτικά οι συνθήκες λειτουργίας. Επίσης για τον ίδιο λόγο απαιτείται η απομάκρυνση των σακχάρων πριν την εφαρμογή του δεύτερου σταδίου. Στο δεύτερο στάδιο εφαρμόζονται υψηλότερες θερμοκρασίες >170 °C και πιθανόν κάπως αυξημένες συγκεντρώσεις οξέος ούτως ώστε να υδρολυθεί και το τμήμα της κυτταρίνης.

Η διαδικασία των δύο σταδίων παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα καθώς :

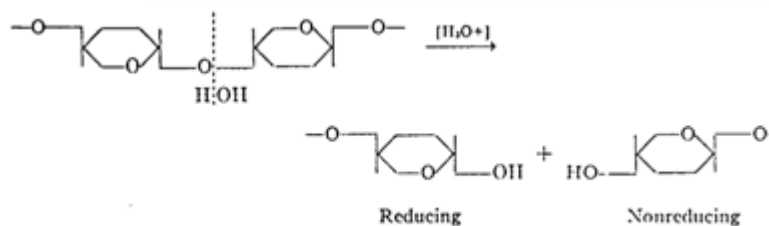
- επιτρέπει την παραλαβή διάφορων χρήσιμων παραπροϊόντων όπως ξυλιτόλη και αραβιτόλη
- αυξάνει την επιδεκτικότητα της κυτταρίνης στην υδρόλυση και κατά συνέπεια και την απόδοση της σε σάκχαρα
- είναι οικονομικότερη από την διεργασία με χρήση πυκνού οξέος λόγω φθηνότερου απαιτούμενου εξοπλισμού
- αποφεύγονται σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα που σχετίζονται με την χρήση ισχυρών οξέων
- είναι απλούστερη στο γενικότερο σχεδιασμό και διαχείριση από την ενζυμική υδρόλυση [Choi and Mathews 1996]

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.

#### **4.4 Μηχανισμοί υδρόλυσης**

##### **4.4.1 Αποικοδόμηση γλυκοζιτικού δεσμού**

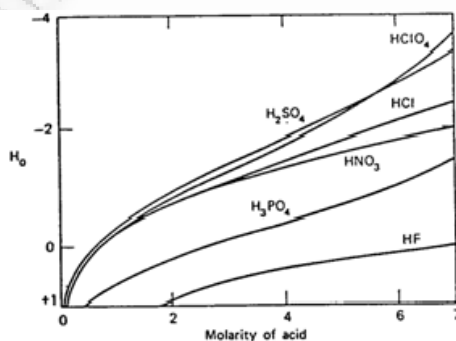
Το μόριο της κυτταρίνης είναι ευαίσθητο στα οξέα. Η όξινη υδρόλυση έχει μελετηθεί εκτεταμένα και οι μετρήσεις του ρυθμού αντίδρασης έχουν συντελέσει στην διαμόρφωση των θεωριών για την δομή του μορίου της κυτταρίνης, καθώς και στην δομή της ίνας του πολυμερούς. Η αντίδραση μπορεί να απεικονιστεί απλά, όπως στο Σχήμα 4-1. Συγκεκριμένα, προστίθεται ένα μόριο νερού στον γλυκοζιτικό δεσμό, με αποτέλεσμα το σπάσιμο της αλυσίδας με την αντίστοιχη αύξηση της αναγωγικής ισχύος του προϊόντος αποικοδόμησης [McBurney 1956].



Σχήμα 4-1. Όξινη Υδρόλυση της κυτταρίνης

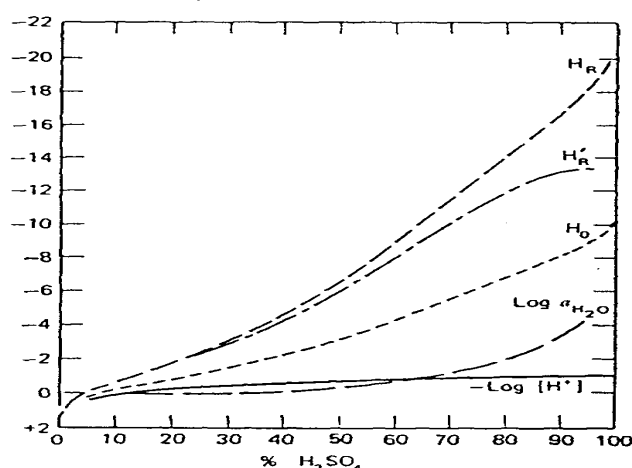
Η φύση της αντίδρασης δείχνει ότι πρόκειται για περίπτωση πρωτοτροπικής κατάλυσης [Beluza et al. 1986]. Τα πρώτα ποσοτικά αποτελέσματα αυτού του τύπου είναι του Gibbons, ο οποίος διερεύνησε την ομογενή όξινη υδρόλυση της μεθυλικής κυτταρίνης. Ο ίδιος σύγκρινε τους ρυθμούς υδρόλυσης της κυτταρίνης σε θειικό οξύ (51%  $H_2SO_4$ ,  $18^\circ C$ ), και της μεθυλοκυτταρίνης σε υδροχλωρικό οξύ (1,81 N HCl,  $50^\circ C$ ), 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 στην κυτταρίνη [McBurney 1956].

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  $H_0$  [McBurney 1956, Beluza et al. 1986]. Ο Hammett είχε παρατηρήσει το ίδιο κατά την υδρόλυση του σακχαροκάλαμου. [McBurney 1956].



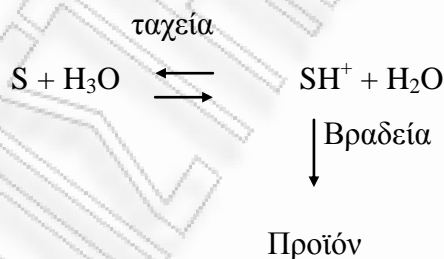
Σχήμα 4-2: Συνάρτηση οξύτητας  $H_0$  [Beluza et al. 1986]





Σχήμα 4-3: Η ποικιλία των διαφόρων συναρτήσεων οξύτητας για διαλύματα

Η χρήση της σταθεράς του Hammett Σχήμα 4-2 και Σχήμα 4-3 στηρίζεται στην παραδοχή ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι ιοντικού τύπου (ionization type) [McBurney 1956, Beluza et al. 1986]. Αυτό μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



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

$$v = k_1 C_{\text{SH}^+} = k_2 a_s a_{\text{H}_3\text{O}} + \frac{1}{f_{\text{SH}^+}} = k_2 C_s a_{\text{H}_3\text{O}} + \frac{f_s}{f_{\text{SH}^+}}$$

Όπου  $f$  ο συντελεστής ενεργότητας (activity coefficient). Ο λόγος  $f_s/f_{\text{SH}^+}$  είναι ίδιος με τον λόγο  $f_s/f_{\text{SH}^+}$  στο αντίστοιχο σύστημα δείκτη που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της οξύτητας [Beluza et al. 1986], τη σχέση:

$$H_o = -\log a_{H_3O^+} \cdot \frac{f_s}{f_{SH^+}}$$

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

$$\log k + H_o = \log k_2$$

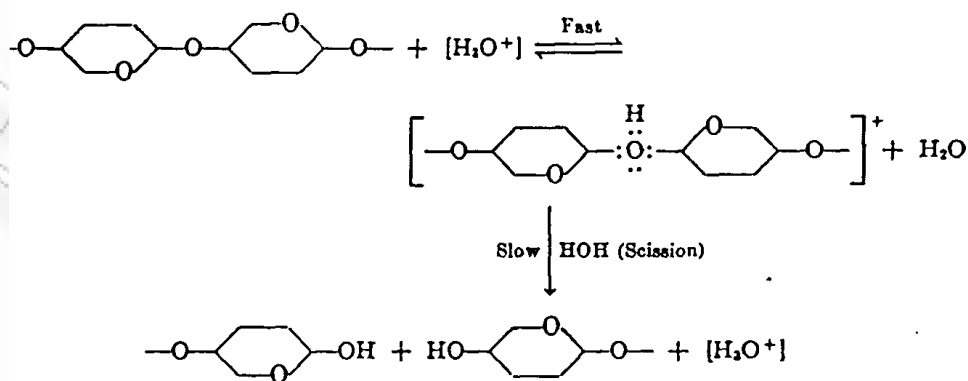
Με τον τρόπο αυτό, η γραφική παράσταση του  $\log k$  ως προς το  $H_o$  οφείλει να είναι ευθεία γραμμή [McBurney 1956].

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  $H_2SO_4$  [Beluza et al. 1986], η παραπάνω σχέση για αραιά οξέα γίνεται:

$$\log k + pH = \log k_2$$

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, ισχύει η γραμμική συσχέτιση μεταξύ  $\log k$ . 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 4-4 [McBurney 1956].

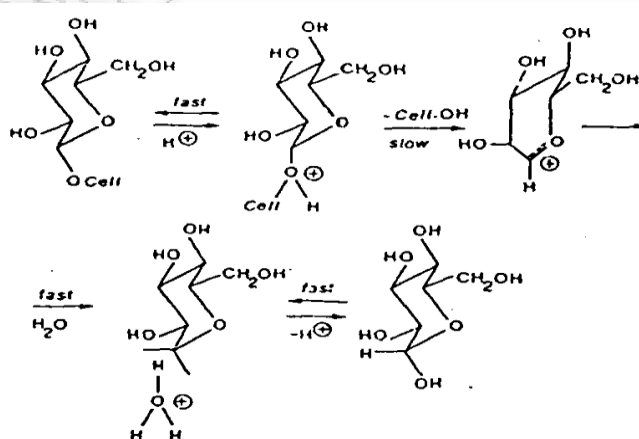


**Σχήμα 4-4.** Ο μηχανισμός της όξινης υδρόλυσης του β-γλυκοζιτικού δεσμού της κυτταρίνης [McBurney 1956].

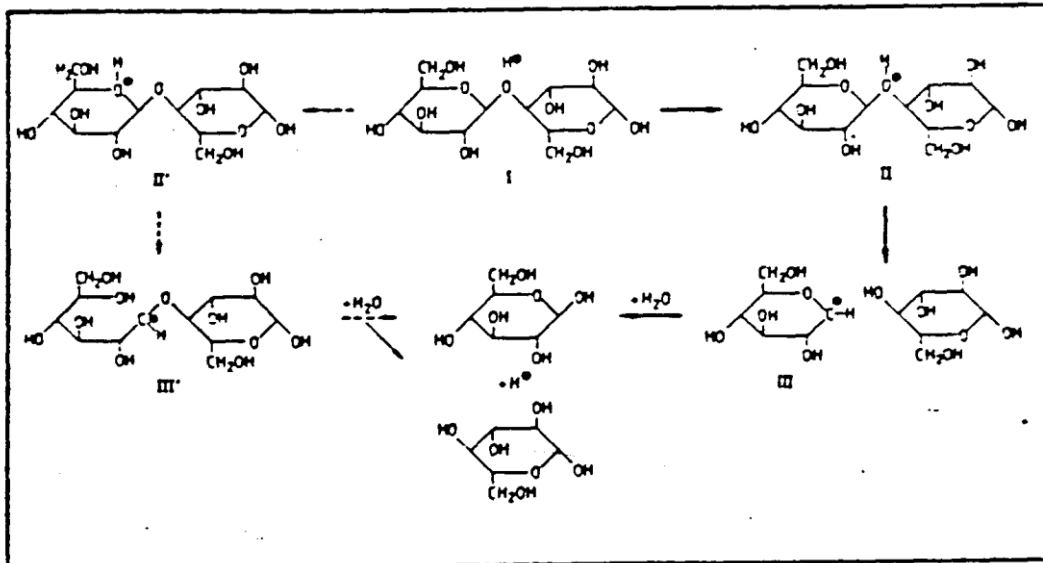
Στην πραγματικότητα η υδρόλυση της κυτταρίνης είναι αρκετά πιο πολύπλοκη. Κατά την υδρόλυση με αραιά οξέα, το σύστημα είναι ετερογενές, και η αντίδραση ελέγχεται από την ικανότητα του αντιδραστήριου να προσπελάσει την πολύπλοκη δομή της κρυσταλλικής, της μεσόμορφης και της άμορφης κυτταρίνης. Η παραπάνω 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 ομογενή διαλύματα όπου τα φυσικά χαρακτηριστικά της δομής της ίνας δεν δρουν περιοριστικά [McBurney 1956].

Αναλυτικότερα, ο μηχανισμός υδρόλυσης δίνεται στο Σχήμα 4-5, 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 ατόμων υδρογόνου των γειτονικών αλυσίδων. Γι' αυτό, οι ρυθμοί υδρόλυσης της άμορφης κυτταρίνης και των ημικυτταρινών είναι πολύ ταχύτεροι [Parisi 1983].

Κατά την ομογενή υδρόλυση ενός δισακχαρίτη όπως η κελλοβιόζη, είναι δυνατός ο μηχανισμός μέσω πρωτονιώσεως οξυγόνου του δακτυλίου, αλλά είναι λιγότερο σημαντικός σε σχέση με τον παραπάνω μηχανισμό [Almin et al. 1972].



(a)

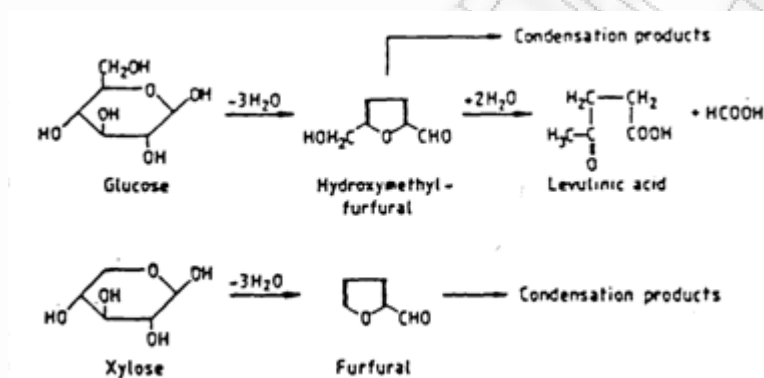


Σχήμα 4-5. α) Υδρόλυση κυτταρίνης μέσω κυκλικού καρβοκατιόντος, β) Μηχανισμός υδρόλυσης δισακχαριτη

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 [McBurney 1956].

#### 4.4.2 Αποικοδόμηση σακχάρων

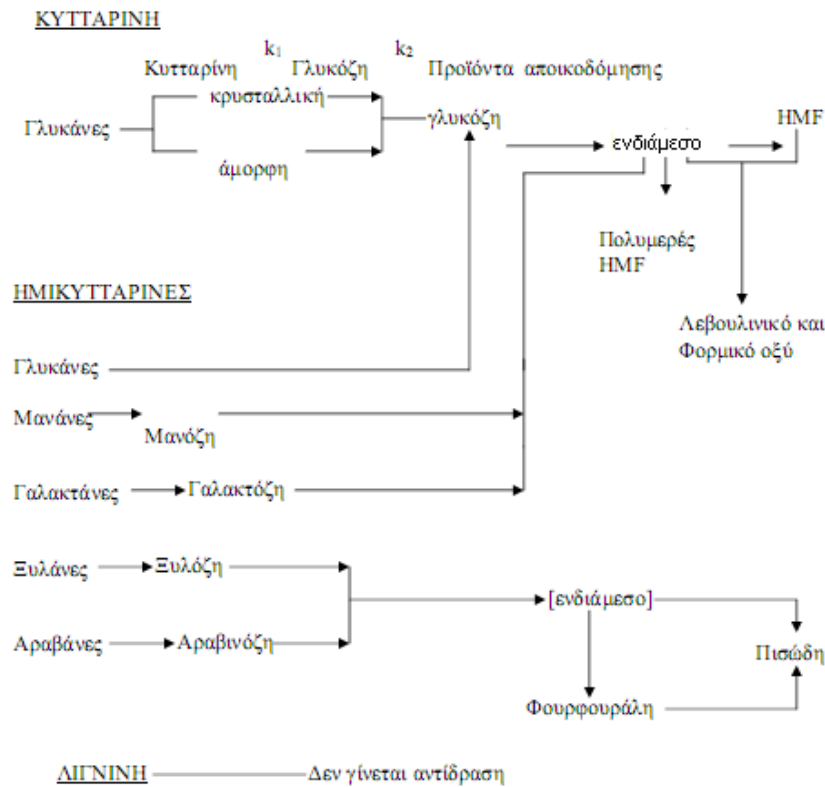
Τα σάκχαρα, στις συνθήκες της υδρόλυσης με αραιό οξύ, αποικοδομούνται. Έτσι και τα σάκχαρα τα προερχόμενα από την όξινη υδρόλυση των ημικυτταρινών και της κυτταρίνης των κυτταρινούχων υλικών αποικοδομούνται, καταλυόμενα από το υδρογονοκατιόν του οξέος. Μια γενικότερη εικόνα των δράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την όξινη αποικοδόμηση των σακχάρων δίνεται στο Σχήμα 4-6 [Almin et al. 1972].



Σχήμα 4-6. Αντιδράσεις κατά την όξινη αποικοδόμηση των σακχάρων

#### 4.5 Κινητικά μοντέλα υδρόλυσης

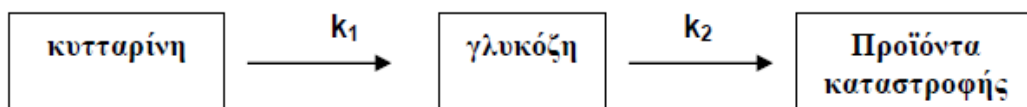
Όπως φαίνεται από τις προηγούμενες παραγράφους, η υδρόλυση κυτταρινούχου υλικού με πυκνό οξύ είναι ομογενής, οπότε η περιγραφή της δεν παρουσιάζει ιδιαίτερα προβλήματα. Η υδρόλυση όμως με αραιό οξύ είναι ετερογενής, και η μοντελοποίησή της έχει απασχολήσει πάρα πολλούς ερευνητές. Το σύνολο των κυριότερων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την όξινη υδρόλυση ενός τυπικού λιγνοκυτταρινούχου υλικού [Grethlein 1975] είναι :



**Σχήμα 4-7.** Το σύνολο των κυριότερων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την όξινη υδρόλυση ενός τυπικού λιγνοκυτταρινούχου υλικού

όπου HMF: υδροξυμεθυλοφουρφουράλη

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



Οι διαφορικές εξισώσεις του μοντέλου αυτού είναι :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_2 C_B + k_1 C_A$$

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.

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

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 παραπάνω διαφορικών εξισώσεων, 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 :

$$C_A = e^{-k_1 t}$$

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

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

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

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

$$t_{\text{opt}} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$$

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 πειράματά του έγιναν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου αλλά θεωρήθηκαν κατά προσέγγιση ισοθερμοκρασιακά (170-190° C, 0,4-0,6% θειικό οξύ) [Saeman 1945]. Ο Brennan επανέλαβε αργότερα τα πειράματα με την ίδια πρώτη ύλη σε υψηλότερες θερμοκρασίες (238-254° C, 0,9-1,7% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) και προσδιόρισε νέες, διαφορετικές τιμές των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου αυτού [Αμπατζόγλου 1989].

Το μοντέλο του Saeman [Saeman 1945] χρησιμοποιήσε και ο Grethlein [Grethlein 1975, Grethlein 1978] 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) [Grethlein 1975]. Ο συνεργάτης του Fagan [Fagan 1971] έκανε το ίδιο, αλλά στους 240° C αντί για 180° C. Ο άλλος του συνεργάτης, ο Thompson [Thomson et al. 1979] εφάρμοσε με επιτυχία το ίδιο μοντέλο σε ισοθερμοκρασιακό αυλωτό αντιδραστήρα συνεχούς έργου, με πρώτη ύλη χαρτί εφημερίδας (180-240° C, 0,5-2,0% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Ο Santini [Santini 1976], 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 [Fagan 1971] για τις κινητικές παραμέτρους τους.

Το μοντέλο του Saeman με τις ίδιες παραμέτρους χρησιμοποίησε ο Greenwald [Greenwald 1983] με τους συνεργάτες του για την συγκριτική μελέτη της απόδοσης διαφόρων τύπων αντιδραστήρων (κινούμενης κλίνης ομοροής και αντιρροής, αυλωτού εμβολικής ροής, percolator), και ο Sondhi [Sondhi et al. 1980] με τους δικούς του συνεργάτες για την τεχνοοικονομική αριστοποίηση της σακχαροποίησης της κυτταρίνης με όξινη υδρόλυση.

Οι Church και Wooldridge [Church and Wooldridge 1981] 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 [Grethlein 1975]. Για την περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων,



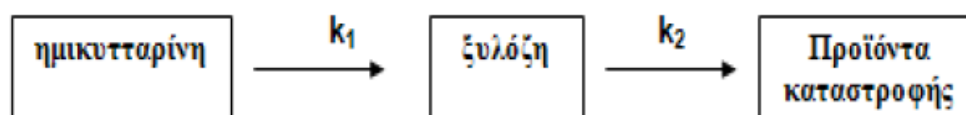
κρίθηκε απαραίτητο είτε να τροποποιηθούν οι παράμετροι του Saeman, είτε να προσδιορισθούν νέες τιμές τους [Church and Wooldridge 1981].

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 ακόλουθο πίνακα. Η περιοχή συνθηκών υδρόλυσης (θερμοκρασία, συγκέντρωση οξέος), καθώς και η χρησιμοποιηθείσα πρώτη ύλη έχουν προαναφερθεί στο κείμενο.

**Πίνακας 4-1.** Κινητικές παράμετροι υδρόλυσης της κυτταρίνης με αραιό θειικό οξύ σε υψηλές θερμοκρασίες.

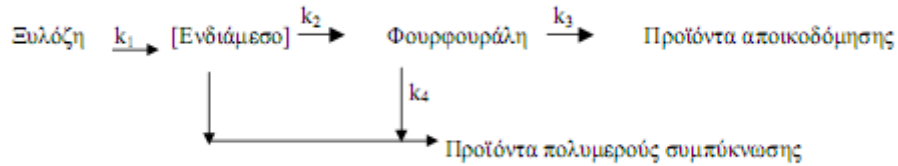
Ερευνητές	$p_1 \cdot 10^{-16}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$p_2 \cdot 10^{-14}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$E_1$ (cal/mol)	$E_2$ (cal/mol)	$n_1$	$n_2$
Saeman	17,3	2,38	42.900	32.870	1,34	1,02
Grethlein	280	4,90	45.100	32.800	1,78	0,56
Fagan	280	4,90	45.100	32.800	1,78	0,55
Thompson	12,2	3,79	42.500	32.700	1,16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



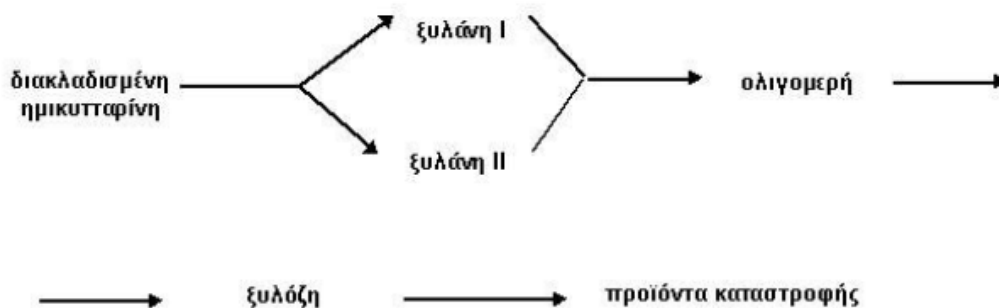
Στις συνθήκες όξινης υδρόλυσης των ημικυτταρινών, η αποικοδόμηση της ξυλόζης δίνεται από πιο πολύπλοκα μοντέλα, όπως φαίνεται και στα προαναφερθέντα γενικά σχήματα όξινης υδρόλυσης λιγνοκυτταρινούχων υλικών, λαμβάνοντας υπόψιν τον σχηματισμό αλλά και την αποικοδόμηση της φουρφουράλης. Χρησιμοποιείται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

μοντέλο του Dunlop και άλλων ερευνητών [Sproull et al. 1985 ], 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 [Saeman 1945], συνιστάται εκείνο του Mehlberg [Bhandari et al. 1985], ως ακολούθως :



Σχήμα 4-8. Όξινη Υδρόλυση ημικυτταρινών

Οι διακλαδισμένες ημικυτταρίνες δίνουν ταχύτερα 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 [Bhandari et al. 1985]. 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 [Maloney et al. 1986].

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 φουρφοουράλης, υδροξυμεθυλοφουρφοουράλης και των προϊόντων πολυμερισμού τους.

#### **4.6 Αυτοϋδρόλυση**

Η αυτοϋδρόλυση είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος προκατεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών τα οποία είναι σημαντική πηγή ζυμώσιμων σακχάρων για βιομηχανική χρήση. Ο σκοπός κάθε τεχνολογίας προκατεργασίας της βιομάζας είναι να εξαλείψει ή να μειώσει τα εμπόδια που υπάρχουν ώστε να βελτιωθεί ο ρυθμός υδρόλυσης των ενζύμων και να αυξηθεί η απόδοση των ζυμώσιμων σακχάρων από την κυτταρίνη και τις ημικυτταρίνες (Sidoras and Koukios, 1989). Η αυτοϋδρόλυση, ως μέθοδος προκατεργασίας (Lee et al, 2009), μπορεί να αυξήσει σημαντικά την απόδοση της ενζυματικής υδρόλυσης των προκατεργασμένων λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Πολλά γεωργικά κατάλοιπα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ξυλο-ολιγοσακχαριτών μέσω της αυτοϋδρόλυσης. Τα χαρακτηριστικά των απροκατέργαστων υλικών προσδιορίζουν την απόδοση και τη σύνθεση των ολιγοσακχαριτών. Η απόδοση δεν εξαρτάται μόνο από την περιεκτικότητα του απροκατέργαστου υλικού σε ξυλάνη, αλλά και από την περιεκτικότητά του σε ακετυλικές ομάδες.

Στη μέθοδο αυτή τα μόνα αντιδρώντα στοιχεία είναι το νερό και το λιγνοκυτταρινούχο υλικό. Τα ιόντα υδρονίου που προκύπτουν από το νερό και τα

δημιουργούμενα κατά τη διεργασία οξέα (οξικό, ουρονικό και φαινολικό οξύ) καταλύουν την αντίδραση αποπολυμερισμού της ημικυτταρίνης. Η αυτοϋδρόλυση καλύπτει ένα ευρύ φάσμα κατεργασιών, συμπεριλαμβάνοντας και τις διεργασίες που βασίζονται στο νερό και τον ατμό. Σημαντικά πλεονεκτήματα της αυτοϋδρόλυσης είναι ότι ελαττώνεται το φαινόμενο διάβρωσης του εξοπλισμού, δεν δημιουργούνται στρώματα λάσπης που επικάθονται στον εξοπλισμό, το πάγιο και λειτουργικό κόστος μειώνονται σημαντικά και η κυτταρίνη δεν καταστρέφεται καθώς οι συνθήκες λειτουργίας είναι ήπιες.

Η αυτοϋδρόλυση έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών συμπεριλαμβάνοντας:

- Τη διεργασία κλασμάτωσης, κατά την οποία πραγματοποιείται η επιλεκτική απομάκρυνση των ημικυτταρινών.
- Τη μέθοδο εκτόνωσης με ατμό με ατμό υψηλής πίεσης (steam explosion), κατά την οποία πραγματοποιείται η επιλεκτική απομάκρυνση των ινών.
- Την προκατεργασία για την ενζυματική υδρόλυση της κυτταρίνης. [Lai. 1991].

#### Διεργασία κλασμάτωσης με θερμό νερό

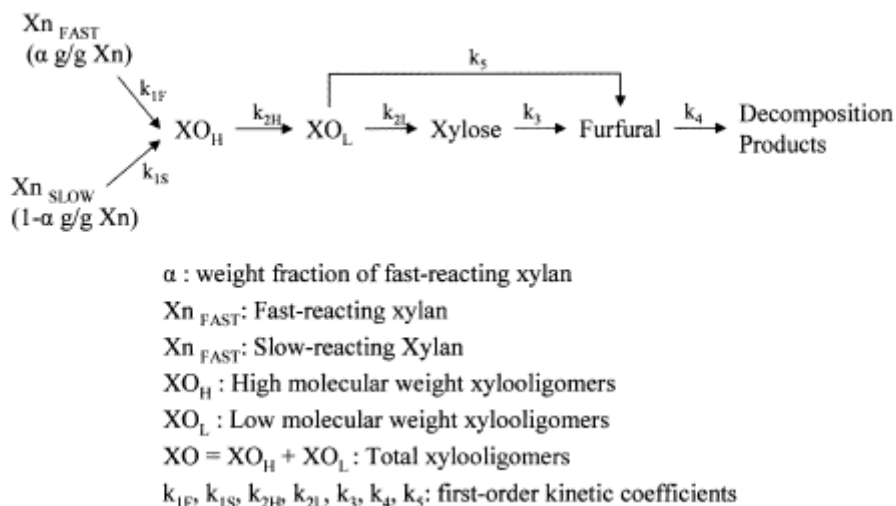
Οι μέθοδοι προκατεργασίας που έχουν ως βάση το νερό στην υγρή του φάση πραγματοποιούνται σε πολύ υψηλές πιέσεις ώστε το νερό να διατηρείται στην υγρή του φάση ακόμα και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Στις μεθόδους αυτές το νερό σε υψηλές θερμοκρασίες περνά μέσα από τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά. Αυτού του τύπου η προκατεργασία έχει λάβει διάφορες ονομασίες όπως: θερμοϋδρόλυση, υγρή κλασμάτωση, κλασμάτωση υγρού-ατμού, μη καταλύομενη διαλυτοποίηση και υδατοδιάλυση [Boblett et al.1981, Mok et al. 1992]. Ο χρόνος παραμονής για αυτή τη διεργασία κυμαίνεται στα 15min περίπου για ένα εύρος θερμοκρασιών 200-230 °C. Κατά τη διεργασία αυτή διαλυτοποιείται το 40-60% της αρχικής βιομάζας, το 4-22% της κυτταρίνης, το 35-60% της λιγνίνης και όλη η ημικυτταρίνη. Για την προκατεργασία με θερμό νερό μπορούν να χρησιμοποιηθούν τρεις τύποι αντιδραστήρων: αντιδραστήρες ομορροής, αντιρροής και συνεχούς ροής. Στον αντιδραστήρα ομορροής, το νερό και το λιγνοκυτταρινούχο υλικό κινούνται κατά την ίδια κατεύθυνση και η ίλος νερού-βιομάζας θερμαίνεται στην επιθυμητή θερμοκρασία και διατηρείται στις κατάλληλες συνθήκες για τον επιθυμητό χρόνο παραμονής πριν ξεκινήσει η ψύξη του συστήματος. Στον

αντιδραστήρα αντιρροής, το νερό και η βιομάζα κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις. Κατά τη διεργασία συνεχούς ροής, θερμό νερό στην επιθυμητή θερμοκρασία διέρχεται μέσα από ένα σταθερό στρώμα βιομάζας [Weil et al. 1994].

Οι Perez et al. μελέτησαν την επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην αυτοϋδρόλυση με θερμό νερό. Μελέτησαν το άχυρο σιταριού σε διάφορες συνθήκες: θερμοκρασία (170-200 °C), χρόνος παραμονής (0 – 40 min), συγκέντρωση στερεού (5% και 10% w/v) και υπερπίεση στον αντιδραστήρα στα 30bar. Η αποδοτικότητα της προκατεργασίας κρίθηκε βάσει της σύστασης της υγρής και της στερεής φάσης που προέκυπταν μετά τη διήθηση του προκατεργασμένου υλικού και την επιδεκτικότητα που παρουσίαζε η στερεά φάση κατά την ενζυματική υδρόλυση με τη χρήση εμπορικών κυτταρινάσων. Τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής ήταν ότι η επίδραση του χρόνου παραμονής στην ανάκτηση ημικυτταρινικών σακχάρων από το υδρόλυμα της διεργασίας εξαρτάται αποκλειστικά από τη θερμοκρασία και τέλος η απόδοση της ενζυματικής υδρόλυσης ενισχύθηκε όταν και η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής αυξήθηκαν [Perez et al. 2007].

#### Μέθοδος εκτόνωσης με ατμό (steam explosion)

Στη μέθοδο αυτή η βιομάζα επεξεργάζεται αρχικά με κορεσμένο ατμό σε υψηλή πίεση, στη συνέχεια πραγματοποιείται ξαφνική μείωση της πίεσης με αποτέλεσμα το υλικό να υπόκειται σε μία εκρηκτική αποσυμπίεση. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασιακό εύρος 160-260 °C (με αντίστοιχο εύρος πιέσεων 0,69-4,83 MPa) για χρόνους που κυμαίνονται από μερικά δευτερόλεπτα μέχρι λίγα λεπτά μέχρι τη στιγμή που το υλικό θα αποσυμπιεστεί στην ατμοσφαιρική πίεση [Sun et al. 2002]. Η διεργασία αυτή προκαλεί την αποδόμηση των ημικυτταρινών και των μετασχηματισμό της λιγνίνης με αποτέλεσμα να διευκολύνει τη μετέπειτα υδρόλυση της κυτταρίνης. Η ημικυτταρίνη θεωρείται ότι υδρολύεται από το οξικό οξύ και τα άλλα οξέα τα οποία απελευθερώνονται κατά τη διαδικασία εκτόνωσης με ατμό. Οι Grous et al. έδειξαν ότι το ροκανίδι λεύκας, το οποίο είχε προκατεργαστεί με τη μέθοδο εκτόνωσης με ατμό σημείωσε απόδοση 90% στην ενζυματική υδρόλυση μέσα σε 24 ώρες σε αντίθεση με την 15% απόδοση που σημείωσε στις ίδιες συνθήκες ενζυματικής υδρόλυσης το απροκατέργαστο ροκανίδι. Η απομάκρυνση της ημικυτταρίνης από τα μικροϊνίδια κατά την προκατεργασία καθιστά την επιφάνεια της κυτταρίνης ευκολότερα προσβάσιμη στα ένζυμα [Kabel et al. 2007].



**Σχήμα 4-9 :** Υδρόλυση ημικυτταρινών

Η λιγνίνη δεν απομακρύνεται σε μεγάλο βαθμό κατά την προκατεργασία αλλά ανακατανέμεται στην επιφάνεια των ινών ως αποτέλεσμα των αντιδράσεων τήξεως και αποπολυμερισμού [Li et al. 2007]. Η πολύ γρήγορη εκτόνωση σε ατμοσφαιρική πίεση και η τυρβώδης ροή προκαλούν τον θρυμματισμό του υλικού με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ελεύθερη επιφάνειά του. Η αποδόμηση της κυτταρίνης σε γλυκόζη εξαρτάται από τη σφοδρότητα της προκατεργασίας [Duff et al. 1996].

Το νερό στις υψηλές θερμοκρασίες δρα σαν οξύ. Παρόλα αυτά η προσθήκη  $H_2SO_4$  ή  $SO_2$  ή  $CO_2$  (σε συγκεντρώσεις 0,3-3% w/w) στη μέθοδο εκτόνωσης με ατμό, μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του χρόνου και της θερμοκρασίας αντίδρασης, να βελτιώσει την υδρόλυση, να μειώσει την παραγωγή παρεμποδιστικών ενώσεων και να οδηγήσει στην ολική απομάκρυνση των ημικυτταρινών [Ballesteros et al. 2006, Stenberg et al. 1998].

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την προκατεργασία εκτόνωσης με ατμό είναι ο χρόνος παραμονής, η θερμοκρασία, η κοκκομετρία και η υγρασία του υλικού. Η βέλτιστη υδρόλυση και διαλυτοποίηση της ημικυτταρίνης μπορεί να επιτευχθεί είτε σε υψηλές θερμοκρασίες με μικρό χρόνο παραμονής (270 °C, 1 min) είτε σε μικρότερες θερμοκρασίες και μεγαλύτερο χρόνο παραμονής (190 °C, 10min) [Duff et al. 1996]. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου περιλαμβάνουν τα χαμηλά απαιτούμενα ποσά ενέργειας συγκριτικά με το μηχανικό τεμαχισμό και τη μη ύπαρξη

περιβαλλοντικού κόστους. Οι συμβατικές μηχανικές μέθοδοι προκατεργασίας απαιτούν 70% περισσότερη ενέργεια για να πετύχουν την ίδιο θρυμματισμό που επιτυγχάνεται με την εκτόνωση με ατμό. Η μέθοδος εκτόνωσης με ατμό σε συνδυασμό με κάποιο καταλύτη χαρακτηρίζεται ως η πιο εμπορευματοποιήσιμη μέθοδος προκατεργασίας. Η μέθοδος αυτή έχει μελετηθεί διεξοδικά για ένα μεγάλο αριθμό λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Επιπλέον, έχει λειτουργήσει πιλοτικά σε βιομηχανική κλίμακα (Iogen demonstration plant in Canada) [Holtzapple et al. 1989, Jorgensen et al. 2007].

Σε μία πρόσφατη μελέτη οι Viola et al. ασχολήθηκαν με την προκατεργασία εκτόνωσης με ατμό για άχυρα σιταριού, κριθαριού και βρώμης. Η διεργασία βελτιστοποιήθηκε με σκοπό την ανάκτηση υδρογονανθράκων. Η απόδοση σε στερεό υπόλειμμα (αδιάλυτη λιγνίνη και κυτταρίνη) εκφράστηκε ως ο λόγος του βάρους του ξηρού προϊόντος ως προς το βάρος του αρχικού αχύρου, και πήρε τις τιμές 0,64, 0,59 και 0,55 για το σιτάρι, το κριθάρι και τη βρώμη, αντίστοιχα. Με τον τρόπο αυτό αποδείχθηκε ότι η απόδοση της ενζυματικής υδρόλυσης ενισχύθηκε τουλάχιστον κατά 25% [Viola et al. 2008].

Περιορισμοί που προκύπτουν κατά τη διεργασία αυτή είναι η μη ολική αποδόμηση ενός τμήματος της ξυλάνης, η μη διαταραχή της λιγνίνης και η παραγωγή ενώσεων με παρεμποδιστική δράση για τους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούνται στις μετέπειτα διεργασίες. Λόγω του σχηματισμού προϊόντων κατά την αποδόμηση της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης, τα οποία παρουσιάζουν παρεμποδιστική δράση στην μικροβιακή ανάπτυξη, την ενζυματική υδρόλυση και τη ζύμωση, η προκατεργασμένη βιομάζα πρέπει να ξεπλυθεί με νερό ώστε να απομακρυνθούν οι παρεμποδιστικοί παράγοντες και η υδατοδιαλυτή ημικυτταρίνη. Η διαδικασία αυτή έχει δυστυχώς ως αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της σακχαροποίησης καθώς απομακρύνονται και τα διαλυτοποιημένα σάκχαρα που είχαν δημιουργηθεί κατά την υδρόλυση της ημικυτταρίνης [Mackie et al. 1985].

Οι Gonzalez et al. μελέτησαν την προκατεργασία σε υπολείμματα από το κλάδεμα ελιάς και με τους δύο τρόπους αυτοϋδρόλυσης, και με τη χρήση θερμού νερού αλλά και την εκτόνωση με ατμό, ώστε το υπόλειμμα της διεργασίας αυτής να χρησιμοποιηθεί για περαιτέρω ενζυματική υδρόλυση. Το υδρόλυμα που προέκυψε από την προκατεργασία θερμού νερού περιείχε γλυκόζη 2,8g/100g αρχικού υλικού και 1,3g ημικυτταρινικών σακχάρων ανά 100g αρχικού υλικού. Αντίστοιχα, κατά τη μέθοδο εκτόνωσης με ατμό

από την υγρή φάση ανακτήθηκαν 5,4g γλυκόζης και 5,4g ημικυτταρινικών σακχάρων ανά 100g αρχικού υλικού. Με τη διεργασία εκτόνωσης με ατμό επιτεύχθηκε η λήψη του 76,5% των ολικών σακχάρων υπό τη μορφή κυρίως ολιγομερών, ενώ κατά την διεργασία θερμού νερού μόνο το 45,5% [Gonzalez et al. 2007].

#### 4.7 Προσομοίωση της αυτοϋδρόλυσης

Η αυτοϋδρόλυση κυτταρινούχων υλικών με είναι μία ετερογενής αντίδραση. Για την μοντελοποίησή της χρησιμοποιείται το μοντέλο του Saeman, οι εξισώσεις του οποίου περιγράφουν μόνο την υδρόλυση της κρυσταλλικής κυτταρίνης, αναγνωρίζοντας όμως και την παρουσία της άμορφης. Από μελέτες έχει δειχθεί ότι η υδρόλυση και των δύο μερών (άμορφο και κρυσταλλικό) της κυτταρίνης μπορεί να προσομοιωθεί με δυο παράλληλες αντιδράσεις ψευδο-πρώτης τάξης. Το παραδοσιακό μοντέλο του Saeman πρέπει να τροποποιηθεί για να περιγράψει ικανοποιητικά την κινητική της υδρόλυσης της προκατεργασμένης (μειωμένης κρυσταλλικότητας) κυτταρίνης, λόγω της σημαντικότητας συμβολής της άμορφης κυτταρίνης στην κινητική της αντίδρασης, αλλά και λόγω της σημαντικής παρουσίας υδατοδιαλυτών ολιγοσακχαριτών στο υδρόλυμα. Ψευδο-πρώτης τάξης κινητική περιγράφει ικανοποιητικά το στάδιο αυτό της αντίδρασης.

Για την ανάπτυξη του καινούριου σύνθετου μοντέλου είναι απαραίτητο να γίνουν κάποιες παραδοχές:

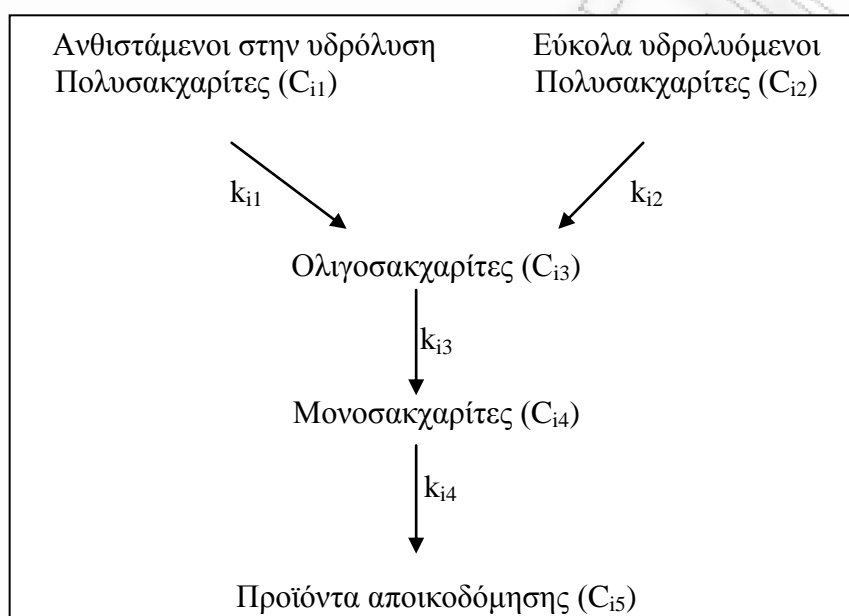
- i. Η κυτταρίνη και ειδικότερα η προκατεργασμένη δεν μπορεί να θεωρηθεί ομογενής, γιατί αποτελείται από ένα κρυσταλλικό ή ανθιστάμενο στην υδρόλυση και ένα άμορφο ή εύκολα υδρολύσιμο μέρος.
- ii. Ο αποπολυμερισμός και των δύο μερών της κυτταρίνης οδηγεί σε ένα μείγμα υδατοδιαλυτών ολιγοσακχαριτών, κελλοβιόζη, κελλοτριόζη, κελλοτετρόζη κλπ., τα οποία υδρολύονται περαιτέρω στην υδατική φάση προς γλυκόζη. Πρέπει να σημειωθεί ότι η παρουσία των κελλο-m-οζών είναι ιδιαίτερα σημαντική, όταν χρησιμοποιείται προκατεργασμένη κυτταρίνη.

Για την ομοιόμορφη επέκταση του μοντέλου μας στις ημικυτταρίνες των λιγνοκυτταρινούχων υλικών, θα θεωρηθεί ότι η ξυλάνη αποτελείται από δύο κλάσματα (το εύκολα υδρολύσιμο I και το δύσκολα υδρολύσιμο μέρος II), τα οποία αντιδρούν



ακολουθώντας ομογενή κινητική πρώτης τάξης, δίνοντας ξυλο-m-όζες, οι οποίες ακολούθως αποπολυμερίζονται προς ξυλόζη [Sidiras and Koukios 2004].

Το νέο κινητικό μοντέλο, που συμπεριλαμβάνει την αυτοϋδρόλυση της κυτταρίνης (κρυσταλλικό και όμορφο μέρος) αφενός, και των ημικυτταρινών (ξυλάνη I και II) αφετέρου, καθώς και τον σχηματισμό ολιγοσακχαριτών, αποπολυμεριζομένων προς μονοσακχαρίτες, δίνεται σε ενοποιημένη μορφή για την υδρόλυση των πολυσακχαριτών των κυτταρινούχων υλικών ως ακολούθως [Sidiras and Koukios 2004]:



Όπου για  $i=0$  προσομοιάζεται η υδρόλυση της κυτταρίνης και για  $i=1$  αυτή της ξυλάνης.

Η αυτοϋδρόλυση περιγράφεται από τις ακόλουθες εξισώσεις [Sidiras and Koukios 2004]:

$$-\frac{dC_{i1}}{dt} = k_{i1} \cdot C_{i1} \quad (1)$$

$$-\frac{dC_{i2}}{dt} = k_{i2} \cdot C_{i2} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{i3}}{dt} = k_{i1} \cdot C_{i1} + k_{i2} \cdot C_{i2} - k_{i3} \cdot C_{i3} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{i4}}{dt} = k_{i3} \cdot C_{i3} - k_{i4} \cdot C_{i4} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{i5}}{dt} = k_{i4} \cdot C_{i4} - k_{i5} \cdot C_{i5} \quad (5)$$

$$k_{ij} = p_{ij} \cdot a \cdot e^{\frac{-E_{ij}}{RT}}$$

Όπου  $p_{ij}$ ,  $a$ ,  $E_{ij}$  και  $T$  είναι συντελεστής ( $\text{min}^{-1}$ ), η ενεργότητα του οξέος, η ενέργεια ενεργοποίησης και η θερμοκρασία της αντίδρασης σε  $K$ , αντίστοιχα. Όλες οι συγκεντρώσεις  $C_{ij}$  ( $i=0, 1$ , και  $j=1, \dots, 5$ ) δίνονται σε ισοδύναμες συγκεντρώσεις πολυσακχαρίτη ( $w/w$  ως προς την αρχική κυτταρίνη ή ημικυτταρίνες). Η σταθερά ταχύτητας αντίδρασης  $k_{ij}$  είναι σε  $\text{min}^{-1}$ , ο χρόνος αντίδρασης  $t$  σε  $\text{min}$ .

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης ή γενικότερα, το κλάσμα του καθενός ανθιστάμενου στην αυτοϋδρόλυση πολυσακχαρίτη  $D_i$  ( $i=0,1$ ) δίνεται από την ακόλουθη ισότητα:

$$D_i = C_{i1} / (C_{i1} + C_{i2}) \quad (6)$$

Το παραπάνω σύστημα διαφορικών εξισώσεων μπορεί να ολοκληρωθεί αλγεβρικά. Κατά την ολοκλήρωση του συστήματος αυτού προκύπτουν οι ακόλουθες ισότητες:

$$C_{i1} = D_{i0} \cdot e^{-k_{i1}t} \quad (7)$$

$$C_{i2} = (1 - D_{i0}) \cdot e^{-k_{i2}t} \quad (8)$$

$$C_{i3} = D_{i0} \cdot R_{i13} \cdot e^{-k_{i1}t} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23} \cdot e^{-k_{i2}t} - [D_{i0} \cdot R_{i13} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23}] \cdot e^{-k_{i3}t} \quad (9)$$

$$C_{i4} = D_{i0} \cdot R_{i13} \cdot R_{i14} \cdot \frac{k_{i3}}{k_{i1}} e^{-k_{i1}t} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23} \cdot R_{i24} \cdot \frac{k_{i3}}{k_{i2}} \cdot e^{-k_{i2}t} - [D_{i0} \cdot R_{i13} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23}] \cdot R_{i34} \cdot e^{-k_{i3}t} - [D_{i0} \cdot R_{i13} (R_{i14} \cdot \frac{k_{i3}}{k_{i1}} - R_{i34}) + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23} (R_{i24} \cdot \frac{k_{i3}}{k_{i2}} - R_{i34})] \cdot e^{-k_{i4}t} \quad (10)$$

Η ποσότητα  $R_{ijl}$  των παραπάνω εκφράσεων ορίζεται από την σχέση :

$$R_{ijl} = k_{ij} / (k_{i1} - k_{ij}) \quad (i=0,1, j=1,2,3, l=3,4) \quad (11)$$

Σε αυτό το μοντέλο το  $C_{i1}+C_{i2}$  αντιπροσωπεύει την συγκέντρωση του μη υδρολυμένου πολυσακχαρίτη ή το  $C_{i0}$  και το  $C_{i3}+C_{i4}$  την συγκέντρωση των ολικών σακχάρων ή το  $C_{iT}$ , αντίστοιχα. Η συγκέντρωση των προϊόντων αποικοδόμησης,  $C_{i5}$ , μπορεί να υπολογιστεί από την ακόλουθη ισότητα, η οποία προκύπτει από το ισοζύγιο μάζας :

$$C_{i5} = 1 - (C_{i0} + C_{iT}) \quad (12)$$

Η ισοθερμοκρασιακή αντίδραση υδρόλυσης των πολυσακχαριτών των κυτταρινούχων υλικών, δηλαδή σε  $T = \text{σταθερό}$ , δεν είναι εφικτή σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, όπως είναι το αυτόκλειστο του εργαστηρίου (autoclave). Ακόμη και αν επιδιωχθεί και επιτευχθεί τελικά σταθερή θερμοκρασία, πάλι θα υπάρχει ένας χρόνος προθέρμανσης (heat-up time), κατά τον οποίο η αντίδραση είναι ανισόθερμη (non-isothermal), δηλαδή η θερμοκρασία αντίδρασης  $T$  θα είναι αύξουσα συνάρτηση του χρόνου  $t$ . Όταν ο χρόνος προθέρμανσης είναι σημαντικός σε σχέση με τον συνολικό χρόνο αντίδρασης, όπως συμβαίνει κατά την θέρμανση αυτοκλείστων, η αντίδραση είναι και πρέπει να προσομοιωθεί ως ανισόθερμη.

Τα προϊόντα της υδρόλυσης των κυτταρινούχων, υλικών μπορούν να εκφραστούν στην περίπτωση της ανισόθερμης (και της ισοθερμοκρασιακής) κινητικής ως συνάρτηση των παραγόντων αντίδρασης (reaction factors) της υδρόλυσης. Οι παράγοντες αντίδρασης,  $\Psi_{ij}$ , συμπεριλαμβάνουν την επίδραση της θερμοκρασίας  $T$ , της ενεργότητας του οξέος  $a$ , και του χρόνου αντίδρασης  $t$  [Abatzoglou et al. 1992]. Για το προτεινόμενο μοντέλο ορίζονται βάσει της ακόλουθης σχέσης [Σιδηράς 1990]:

$$\Psi_{ij} = a \cdot \int_0^t \exp(-E_{ij}/RT) dt \quad (i=0,1, j=1,\dots,4) \quad (13)$$

Στην παρούσα μελέτη της αυτοϋδρόλυσης χρησιμοποιήθηκε ο παράγοντας αντίδρασης  $X_{ij}$ , ο οποίος δεν εμπεριέχει την ενεργότητα του οξέος και δίνεται από τη σχέση:

$$X_{ij} = \int_0^t \exp(-E_{ij}/RT) dt \quad (i=0,1, j=1,\dots,4)$$

Το παραπάνω σύστημα των διαφορικών εξισώσεων 1 έως 4 μπορεί να ολοκληρωθεί αλγεβρικά για ανισόθερμη αντίδραση. Μόνο οι ισότητες 1 και 2 ολοκληρώνονται αλγεβρικά και δίνουν τις παρακάτω ισότητες 14 και 15. Οι ισότητες 6 έως 10 που προκύπτουν κατά την ολοκλήρωση του συστήματος αυτού για ισοθερμοκρασιακές συνθήκες αποδεικνύεται ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν με

ικανοποιητική προσέγγιση για την προσομοίωση ανισόθερμων υδρολύσεων. Το  $k_{ij,t}$  πρέπει να αντικατασταθεί από το  $p_{ij} \cdot X_{ij}$  και το προαναφερθέν σύστημα εξισώσεων πρέπει να γραφεί ως εξής:

$$C_{i1} = D_{i0} \cdot e^{-p_{i1} \cdot X_{i1}} \quad (14)$$

$$C_{i2} = (1 - D_{i0}) \cdot e^{-p_{i2} \cdot X_{i2}} \quad (15)$$

$$C_{i3} = D_{i0} \cdot R_{i13} \cdot e^{-p_{i1} \cdot X_{i1}} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23} \cdot e^{-p_{i2} \cdot X_{i2}} - [D_{i0} \cdot R_{i13} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23}] \cdot e^{-p_{i3} \cdot X_{i3}} \quad (16)$$

$$C_{i4} = D_{i0} \cdot R_{i13} \cdot R_{i14} \cdot \frac{p_{i3}}{p_{i1}} e^{-p_{i1} \cdot X_{i1}} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23} \cdot R_{i24} \cdot \frac{p_{i3}}{p_{i2}} e^{-p_{i2} \cdot X_{i2}} - [D_{i0} \cdot R_{i13} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23}] \cdot R_{i34} \cdot e^{-p_{i3} \cdot X_{i3}} - [D_{i0} \cdot R_{i13} (R_{i14} \cdot \frac{p_{i3}}{p_{i1}} - R_{i34}) + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23} (R_{i24} \cdot \frac{p_{i3}}{p_{i2}} - R_{i34})] \cdot e^{-p_{i4} \cdot X_{i4}} \quad (17)$$

Η ποσότητα  $R_{ijl}$  των παραπάνω εκφράσεων ορίζεται από την σχέση :

$$R_{ijl} = p_{ij} \cdot X_{ij} / (p_{il} \cdot X_{il} - p_{ij} \cdot X_{ij}) \quad (i=0,1, j=1,2,3, l=3,4) \quad (18)$$

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης ή γενικότερα, το κλάσμα του καθενός ανθιστάμενου στην υδρολύση πολυσακχαρίτη  $D_i$  ( $i=0,1$ ) δίνεται από την ακόλουθη ισότητα:

$$D_i = D_{i0} [D_{i0} + (1 - D_{i0}) \cdot \exp(p_{i2} X_{i2} - p_{i1} X_{i1})]^{-1} \quad (19)$$

Όπως προαναφέρθηκε οι σχέσεις (14) και (15) ισχύουν με αλγεβρική ακρίβεια. Βασική προϋπόθεση για να ισχύουν οι σχέσεις (16) έως (17) με ικανοποιητική προσέγγιση είναι η καλή γραμμική συσχέτιση μεταξύ των παραγόντων αντίδρασης. Αυτό επιτυγχάνεται όταν οι ενέργειες ενεργοποίησης των διαφόρων σταδίων δεν διαφέρουν πολύ, ή/και η εξεταζόμενη θερμοκρασιακή περιοχή, όπου λαμβάνει χώρα κυρίως η αντίδραση, είναι σχετικά στενή.

## ● ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>: *Αξιοποίηση Αχύρου Σιταριού*

### 5.1 Γενικά

Σε σχέση με την προηγούμενη δεκαετία, σήμερα η χρήση των λιγνοκυτταρινούχων για την παραγωγή βιομηχανικών προϊόντων είναι αυξημένη. Η κατανάλωση προϊόντων από τη βιομάζα δεν παύει όμως να είναι αναλογικά μικρή, σε παγκόσμια κλίμακα, συγκρινόμενη με την αντίστοιχη κατανάλωση προϊόντων από πετρέλαιο. Με συνεχόμενη αύξηση και του κόστους εξόρυξης, κατεργασίας, αλλά και απόρριψης των συμβατικών προϊόντων από πετρέλαιο, η χρήση των αγροτικών παραπροϊόντων όπως τα άχυρα δημητριακών γίνεται ακόμα πιο ελκυστική. Τα τελευταία αποτελούν απάντηση στη συνεχώς αυξανόμενη ανάγκη για άφθονη, ανανεώσιμη και φθηνή πρώτη ύλη για την παραγωγή βασικών βιομηχανικών προϊόντων. Αποτελούν μεγάλο ανεκμετάλλευτο δυναμικό και χαρακτηρίζονται από συμπληρωματικότητα με την παραγωγή τροφίμων. Τα άχυρα δημητριακών (κυρίως σιταριού) αποτελούν στην Ελλάδα περίπου το 60% των συνολικών φυτικών παραπροϊόντων (Τσούτσος 1990). Το διαθέσιμο δυναμικό τους ανέρχεται σε  $118 \cdot 10^6$  t/έτος (Koukios et al 1994).

### 5.2 Προϊόντα κυτταρίνης

Από την κυτταρίνη του αχύρου σιταριού μπορεί να παραχθεί πλήθος προϊόντων, που μπορούν να ταξινομηθούν στα

- (α) προϊόντα όπου η κυτταρίνη διατηρεί τον πολυμερή χαρακτήρα της, και
- (β) προϊόντα αποικοδόμησής της (μη-ινώδη)

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν ο χαρτοπολτός (όπου συμμετέχουν οι ημικυτταρίνες σε μεγάλο βαθμό και η λιγνίνη ανάλογα με το είδος του πολτού) και τα πολυμερή κυτταρίνης.

Το άχυρο δημητριακών (κυρίως σιταριού) χρησιμοποιείται σε μικρό ποσοστό (5%) για την παραγωγή χαρτόμαζας σε αντίθεση με το ξύλο, που αποτελεί το 92% της πρώτης ύλης παραγωγής χαρτοπολτού σε παγκόσμιο επίπεδο (Judt 1992a). Έτσι, περίπου  $13 \cdot 10^6$  t χαρτόμαζας παράγονται ετησίως από πρώτη ύλη μη-ξύλο, το 90% της οποίας παράγεται στις αναπτυσσόμενες χώρες.

Οι λόγοι που έχουν οδηγήσει στην προτίμηση του ξύλου έναντι του αχύρου είναι τα προβλήματα ρύπανσης από την παραγωγή χαρτόμαζας από το δεύτερο με τις

συμβατικές μεθόδους (θειωδών, σόδας) που έχουν αριστοποιηθεί για το ξύλο. Τα μικρότερα μεγέθη των μονάδων κατεργασίας αχύρου κάνουν αντισυμβατική την ανάκτηση των αντιδραστηρίων και πιθανών παραπροϊόντων, δημιουργώντας παράλληλα μεγάλο όγκο αποβλήτων. Οι παραπάνω είναι οι κυριότερες αιτίες για το κλείσιμο πολλών μονάδων παραγωγής αχυροπολλτού.

Το άχυρο σιταριού είναι αρκετά διαφοροποιημένη πρώτη ύλη για την παραγωγή χαρτοπολλτού από το ξύλο ως προς τη χημική σύσταση (μικρότερη περιεκτικότητα σε κυτταρίνη και λιγνίνη, μεγαλύτερη σε ημικυτταρίνες και ανόργανα συστατικά) και τη μορφολογία των ινών (μικρότερο μήκος ινών αχύρων, περιεκτικότητα σε μη-ινώση κύτταρα). Συνέπεια των παραπάνω είναι η απαίτηση για ηπιότερες συνθήκες πολτοποίησης σε σχέση με το ξύλο (μικρότερη κατανάλωση χημικών και ενέργειας).

Άλλα πολυμερή προϊόντα της κυτταρίνης είναι η αναγεννημένη κυτταρίνη (πρώτη ύλη για παραγωγή τεχνητού μεταξιού, rayon, film, ινών υψηλών αντοχών κ.α), οι εστέρες και οι αιθέρες κυτταρίνης (νιτρική, οξική κυτταρίνη, πρώτες ύλες για παραγωγή πλαστικών, βερνικιών, εκρηκτικών, συγκολλητικών ουσιών κ.α), και η μικροκρυσταλλική κυτταρίνη (σταθεροποιητής με εφαρμογές στη φαρμακευτική βιομηχανία και στη βιοχημεία) (Phillips 1985, Fengel & Wegener 1984, Myerly et al 1981). Ο χαρτοπολτός είναι σήμερα η κυριότερη μορφή αξιοποίησης των κυτταρινούχων υλικών. Με τη συνεχή όμως εξάντληση των πετροχημικών, και τα πολυμερή παράγωγα της κυτταρίνης αναμένεται να διαδραματίσουν αποφασιστικό ρόλο για τη βιομηχανία πολυμερών. Τα πολυμερή κυτταρίνης (συγκρινόμενα με τα συνθετικά πολυμερή) έχουν μεγάλη μηχανική αντοχή και πολύ καλές θερμοπλαστικές ιδιότητες.

Η παραγωγή γλυκόζης με υδρολυτικό αποπολυμερισμό της κυτταρίνης (όξινη ή ενζυμική υδρόλυση) είναι το πρώτο και σημαντικότερο στάδιο **μετατροπής της κυτταρίνης σε ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους**. Από τη γλυκόζη στη συνέχεια μπορεί να παραχθεί:

(α) υδροξυμεθυλφουρφουράλη, η οποία αποτελεί πρώτη ύλη για την παραγωγή πολυαμιδίων και πολυεστέρων

(β) με ζύμωση αιθανόλη (απευθείας χρήση ως καύσιμο ή μετατροπή σε άλλες ενώσεις) και άλλες αλκοόλες (βουτανόλη, προπανόλη κ.α), οργανικά οξέα (οξικό, γαλακτικό, κιτρικό κ.α) καθώς και πρωτεϊνούχες τροφές. Τα παραπάνω προϊόντα αποτελούν τη βάση για την παραγωγή ενός μεγάλου αριθμού άλλων χημικών προϊόντων τα περισσότερα από τα οποία παραγονται σήμερα από το πετρέλαιο (π.χ πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο, συνθετικά ελαστικά) (Flickinger 1980, Hearon et al 1975).

### 5.3 Προϊόντα Ημικυτταρινών

Η αξιοποίηση των ημικυτταρινών με διατήρηση του πολυμερούς χαρακτήρα τους περιορίζεται στη χρήση τους σε συστατικά του χαρτοπολλτού (περιεκτικότητα 15-30%) συνεισφέροντας στην υψηλή απόδοση παραγωγής και στην καλύτερη ποιότητά του.

Ένα πλήθος άλλων προϊόντων μπορεί να παραχθεί με υδρολυτική αποικοδόμηση των ημικυτταρινών στα μονομερή συστατικά τους, όπως και στην περίπτωση της κυτταρίνης. Μίγματα σακχάρων από αποικοδόμηση ημικυτταρινών αχύρου σιταριού περιέχουν ως κύριο συστατικό την ξυλόζη, ενώ υπάρχουν σε πολύ μικρές ποσότητες και αραβινόζη, γλυκόζη και ουρονικά οξέα. Η ξυλόζη μπορεί να ζυμωθεί προς αλκοόλες και πρωτεΐνες, ή με υδρογόνωση να δώσει ξυλιτόλη. Με όξινη κατεργασία παράγεται φουρφουράλη, η οποία αποτελεί πρώτη ύλη για την παραγωγή άλλων χημικών προϊόντων όπως φουράνη, φουρφουρυλική αλκοόλη κ.α. Τα τελευταία με περαιτέρω χημική μετατροπή δίνουν πολυουρεθάνες, εστέρες, ρητίνες, ακρυλικά πολυμερή, nylon κ.α (Fengel & Wegener 1984)

Σήμερα ένα σημαντικό τμήμα των ημικυτταρινών των λιγνοκυτταρινούχων υλικών αξιοποιείται ως συστατικό των χαρτοπολλτών. Το τμήμα τους που υδrolύεται κατά την πολτοποίηση καταλήγει στα απόβλητα των μονάδων σε μορφή υδατοδιαλυτών σακχάρων ή σακχαρινικών οξέων και συνήθως δεν ανακτώνται. Έτσι, οικονομικοί λόγοι δεν καθιστούν τις ημικυτταρίνες ανταγωνιστικές πρώτες ύλες έναντι των πετροχημικών. Η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών απομόνωσης από τη φυτική ύλη και μετατροπής σε χημικά θα συνεισφέρει στη χρήση τους.

### 5.4 Προϊόντα Λιγνίνης

Σε αντίθεση με την κυτταρίνη και ως ένα βαθμό με τις ημικυτταρίνες, η παραγωγή προϊόντων υψηλής αξίας από τη λιγνίνη είναι σήμερα πολύ περιορισμένη. Η σημαντικότερη πηγή παραγωγής κλασμάτων λιγνίνης είναι η βιομηχανία χαρτοπολλτού με παραγωγή ύψους  $50 \cdot 10^6$  t/έτος (Gellerstedt 1993). Το 95% αυτής της ποσότητας χρησιμοποιείται για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών των μονάδων παραγωγής χαρτοπολλτού, αφού η λιγνίνη χαρακτηρίζεται από υψηλό θερμικό περιεχόμενο (24-26 MJ/kg) που την καθιστά ανταγωνιστική του πετρελαίου (1 kg λιγνίνης ισοδυναμεί με 0,6 kg πετρελαίου) (Μπίλλα 1994).

Παρόλο που η λιγνίνη πλεονεκτεί έναντι του πετρελαίου στο ότι αφθονεί και είναι πολύ φθηνότερη και ανανεώσιμη πρώτη ύλη, οι διεργασίες για τη βιομηχανική αξιοποίησή της προς προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας δεν έχουν αναπτυχθεί σε σημαντικό βαθμό. Ένα σοβαρό πρόβλημα αποτελεί η διακύμανση στη σύσταση των κλασμάτων λιγνίνης που ανακτώνται σήμερα από τη βιομηχανία χαρτοπολτού, και είναι μεγάλη αφού εξαρτάται από την πρώτη ύλη προέλευσής τους, τη διαδικασία πολτοποίησης και ανάκτησης. Έτσι, στο μεγαλύτερο ποσοστό τους τα παραγόμενα σήμερα κλάσματα λιγνίνης έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε θείο. Οι νέες γενιές λιγνίνες ελεύθερες θείου από κλασμάτωση των λιγνοκυτταρινούχων με χρήση οργανικών διαλυτών αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη πρώτη ύλη (Faix 1992).

Τα κλάσματα λιγνίνης μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν μέσα διασποράς πλήθους προϊόντων (εντομοκτόνα, φυτοφάρμακα, βαφές κ.α), σαν γαλακτοματοποιητές και σταθεροποιητές, μέσα έκτασης, κατακρατητές μετάλλων, πρόσθετα σε μπετόν, συνδετικά και κολλητικά σε μέταλλα κ.α (Fengel & Wegener 1984). Οι περισσότερες υποσχόμενες από τις παραπάνω εφαρμογές που έχουν σοβαρές πιθανότητες ανταγωνισμού με τα αντίστοιχα πετροχημικά με οικονομικά κριτήρια είναι οι ρητίνες, τα πλαστικά και οι μήτρες για εδαφοβελτιωτικά αργής απόδοσης (Faix 1992).



## ● ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup> : *Πειραματική Διαδικασία*

Το λιγνοκυτταρινούχο υλικό που μελετήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν το άχυρο σιταριού.

Στον πίνακα που ακολουθεί αναγράφονται τα βασικότερα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης.

Πίνακας 6-1: Σύσταση πρώτης ύλης

Άχυρο Σιταριού	Σύσταση (w/w %)
Κυτταρίνη	32,7 %
Ημικυτταρίνη (Ξυλόζη)	24,5 %
Λιγνίνη	16,8 %
Τέφρα	4,75 %
Άλλα (αραβινάνη, μαννάνη, εκχυλίσμα κλπ)	21,3 %

\* Υγρασία 8,7%

### 6.1 Αυτοϋδρόλυση

Για την πειραματική διαδικασία της αυτοϋδρόλυσης ο εξοπλισμός, τα υλικά και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιηθήκαν είναι τα παρακάτω:

- Άχυρο σιταριού
- Απιονισμένο νερό
- Μεταλλικός αντιδραστήρας χωρητικότητας 3,75 λίτρων με κάθετο αναδευτήρα και σπιράλ ψυκτήρα
- 2 θερμοζεύγη, ηλεκτρικός θερμαντικός μανδύας και πιεσόμετρο

- Πίνακας ελέγχου οργάνων με δυνατότητα μεταφοράς δεδομένων στον Η/Υ με κατάλληλο λογισμικό.
- Κωνική φιάλη κενού
- Ηθμός Buchner

Η διεργασία αυτή αφορά στην αυτοδρόλυση άχυρου σιταριού που πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου πλήρους ανάδευσης. Ο λόγος στερεού:υγρού είναι 1:20 (σε 2lt απιονισμένου νερού προσθέτουμε 100 gr άχυρο σιταριού). Το πείραμα πραγματοποιήθηκε για θερμοκρασίες 180, 200 και 240 °C και χρόνους παραμονής 0, 10, 20, 30, 40 και 50 min.

Αφού η αντίδραση ολοκληρωθεί και εφόσον ο αντιδραστήρας έχει ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό του παραγόμενου προϊόντος με σκοπό να διαχωριστούν οι 2 φάσεις. Η στερεή φάση περιέχει την αδιάλυτη λιγνίνη, την κρυσταλλική κυτταρίνη και τις ημικυτταρίνες που δεν έχουν μετατραπεί. Η υγρή φάση περιέχει τα μονομερή σάκχαρα, ολιγομερή γλυκάνης και ξυλάνης καθώς και τα προϊόντα καταστροφής.



(α)



(β)

**Εικόνες 1 και 2** α) Εικόνα του αυτόκλειστου όπου διακρίνονται το δοχείο, η βάση του δοχείου και ο θερμομανδύας που περιβάλλει το δοχείο. β) Εικόνα του αυτόκλειστου αμέσως μετά το τέλος της αντίδρασης. Διακρίνεται το ανοιχτό δοχείο εντός της βάσης του και το δείγμα άχυρου που έχει υδρολυθεί.



Εικόνα 3: Ηθμός Buchner όπου γίνεται η διήθηση του υλικού υπό κενό.

## 6.2 Ποσοτική Σακχαροποίηση

Το αρχικό απροκατέργαστο άχυρο σιταριού, αλλά και τα στερεά υπολείμματα από τη διεργασία της αυτοϋδρόλυσης επεξεργάστηκαν με τη μέθοδο ποσοτικής σακχαροποίησης, όπως αυτή ορίστηκε από τους Saeman et al. Η ποσοτική σακχαροποίηση αποτελεί μία αναλυτική μέθοδο για την υδρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών και την μετατροπή τους σε αναγωγικά σάκχαρα με αποδόσεις που αγγίζουν το 100%. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει 2 στάδια. Σε πρώτη φάση πραγματοποιείται κατεργασία του κυτταρινούχου υλικού με πυκνό θειικό οξύ 72% για 45 min στους 30 °C. Στο δεύτερο στάδιο το κατεργασμένο δείγμα υπόκειται σε συμπληρωματική υδρόλυση για 4,5 hrs στο σημείο βρασμού.

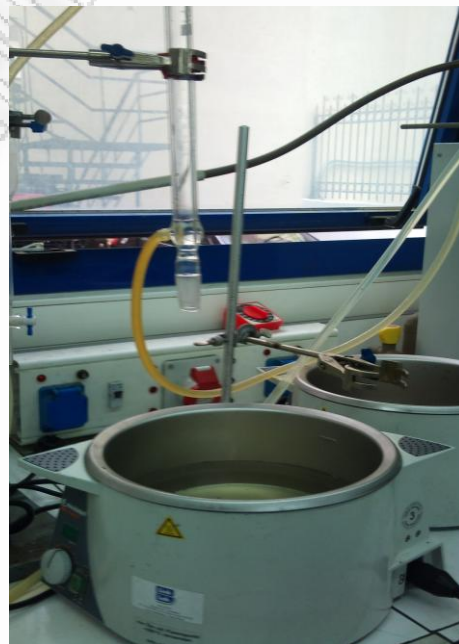
Με τη μέθοδο αυτή και σε συνδυασμό με τον ενζυματικό προσδιορισμό σακχάρων μπορέσαμε να προσδιορίσουμε το περιεχόμενο σε λιγνίνη, κυτταρίνη και ημικυτταρίνη (ξυλάνη) των απροκατέργαστων πρώτων υλών και των υδρολυμένων στερεών.

Για την πειραματική διαδικασία της ποσοτικής σακχαροποίησης ο εξοπλισμός, τα υλικά και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα παρακάτω:

- Απροκατέργαστο και υδρολυμένο άχυρο σιταριού
- Υδατόλουτρο
- Ελαιόλουτρο
- Σφαιρόμυλος
- Γυάλινος αντιδραστήρας 2lt
- Κάθετος ψυκτήρας
- Γυάλινοι ηθμοί
- Ποτήρι ζέσεως 50ml
- Κωνική φιάλη κενού 500ml
- Ογκομετρική φιάλη των 250ml
- Πυκνό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72% v/v
- Απιονισμένο νερό



(α)



(β)

**Εικόνες 4 και 5:** α) Εικόνα του υδατόλουτρου β) Εικόνα του ελαιόλουτρου

Ακολούθως περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία που πραγματοποιήθηκε:

- ❖ Το δείγμα κονιοποιείται σε σφαιρόμυλο ωσότου περνά από κόσκινο 0,5mm.
- ❖ Ρυθμίζεται το υδατόλουτρο στους 30 °C και το ελαιόλουτρο στους 140 °C.
- ❖ Σε ποτήρι των 50ml ζυγίζονται 0,5 gr στερεού δείγματος και προσθέτουμε 5ml  $H_2SO_4$  72% v/v. Αναδεύουμε πολύ καλά με γυάλινο ραβδάκι.
- ❖ Τοποθετούμε το ποτήρι στο υδατόλουτρο και το αφήνουμε εκεί για 45 min αναδεύοντας ανά 5 min.
- ❖ Στη συνέχεια προσθέτουμε στον γυάλινο αντιδραστήρα το περιεχόμενο του ποτηριού και 140 ml απιονισμένο νερό έτσι ώστε να επιτευχθεί συγκέντρωση οξέος στο μίγμα μας 0,8N  $H_2SO_4$  .
- ❖ Ασφαλίζουμε τον αντιδραστήρα και τον τοποθετούμε στο ελαιόλουτρο.
- ❖ Συνδέουμε το σύστημα κάθετου ψυκτήρα και αφήνουμε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση για 4,5 hrs.
- ❖ Μετά το πέρας της αντίδρασης απομακρύνουμε τον αντιδραστήρα από το ελαιόλουτρο και τον αφήνουμε να ψυχθεί.
- ❖ Πραγματοποιούμε διήθηση υπό κενό του προϊόντος της αντίδρασης.
- ❖ Η στερεά φάση ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και τοποθετείται στον φούρνο ξήρανσης.
- ❖ Η υγρή φάση αραιώνεται στα 250 ml με απιονισμένο νερό και φυλάσσεται στο ψυγείο.

### 6.3 Συμπληρωματική Υδρόλυση

Στα υδρολύματα που προκύπτουν από την αυτοϋδρόλυση, τα οποία περιέχουν κυρίως μονομερή και ολιγομερή της γλυκάνης και της ξυλάνης, πραγματοποιείται συμπληρωματική υδρόλυση έτσι ώστε να επιτευχθεί η μετατροπή όλων των ολιγομερών σε μονομερή σάκχαρα.

Για την πειραματική διαδικασία της συμπληρωματικής υδρόλυσης ο εξοπλισμός, τα υλικά και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα παρακάτω:

- Υδρόλυμα από την αυτοϋδρόλυση άχυρου σιταριού
- Ελαιόλουτρο ή φωλιά
- Γυάλινος αντιδραστήρας 2lt
- Κάθετος ψυκτήρας
- Γυάλινοι ηθμοί
- Κωνική φιάλη κενού 500ml
- Ογκομετρική φιάλη των 250ml
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3,6N
- Απιονισμένο νερό



**Εικόνα 6:** Φωλιά αντίδρασης

Ακολούθως περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία που πραγματοποιήθηκε:

- ❖ Ρυθμίζεται το ελαιόλουτρο στους 140 °C.
- ❖ Στον γυάλινο αντιδραστήρα τοποθετούμε 100 ml υδρολύματος από την όξινη υδρόλυση και προσθέτουμε 35 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3,6N και 10 ml απιονισμένο νερό έτσι ώστε να επιτευχθεί συγκέντρωση οξέος στο μίγμα μας 0,8N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- ❖ Ασφαλίζουμε τον αντιδραστήρα και τον τοποθετούμε στο ελαιόλουτρο.

- ❖ Συνδέουμε το σύστημα κάθετου ψυκτήρα και αφήνουμε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση για 4,5 hrs.
- ❖ Μετά το πέρας της αντίδρασης απομακρύνουμε τον αντιδραστήρα από το ελαιόλουτρο και τον αφήνουμε να ψυχθεί.
- ❖ Πραγματοποιούμε διήθηση υπό κενό του προϊόντος της αντίδρασης.
- ❖ Το διήθημα αραιώνεται στα 250 ml με απιονισμένο νερό και φυλάσσεται στο ψυγείο.

#### **6.4 Προσδιορισμός Σακχάρων**

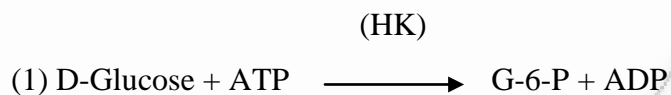
Προσδιορισμός σακχάρων πραγματοποιήθηκε στα υδρολύματα του αχύρου σιταριού που προέκυψαν μετά το πέρας της αυτοϋδρόλυσης, της συμπληρωματικής υδρόλυσης και της ποσοτικής σακχαροποίησης. Με τον προσδιορισμό των σακχάρων στα υδρολύματα της αυτοϋδρόλυσης και συμπληρωματικής υδρόλυσης και γνωρίζοντας την αρχική σύσταση του υλικού σε ίνες, μπορούμε να κρίνουμε την επίδραση των συνθηκών της κάθε κατεργασίας στον μηχανισμό της υδρόλυσης προσδιορίζοντας το βαθμό μετατροπής (% w/w) των ινών σε μονομερή και ολιγομερή. Με τον προσδιορισμό των σακχάρων στα υδρολύματα της ποσοτικής σακχαροποίησης μπορούμε να προσδιορίσουμε με αρκετά μεγάλη ακρίβεια την περιεκτικότητα σε κυτταρίνη και ημικυτταρίνες του αρχικού αποκατέργαστου υλικού, αλλά και των στερεών υπολειμμάτων της αυτοϋδρόλυσης. Επιπλέον, με τη χρήση κατάλληλων παραδοχών θα μπορούσαμε να οδηγηθούμε σε ασφαλή συμπεράσματα για το ποσό της άμορφης και κρυσταλλικής κυτταρίνης που περιέχονται στο υλικό μας, καθώς και για το ποσοστό των εύκολα και μη υδρολύσιμων ημικυτταρινών.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο ενζυματικός προσδιορισμός σακχάρων σύμφωνα με τα έτοιμα πακέτα ανάλυσης σακχάρων που προμηθευτήκαμε από την εταιρεία Megazyme (Megazyme D-glucose kit, D-xylose kit).

- Αρχή της μεθόδου

Όσον αφορά τη γλυκόζη η βασική αρχή της μεθόδου είναι:

Η D-γλυκόζη φωσφορολύεται παρουσία του ενζύμου εξωκινάση (hexokinase, HK) και της 5-τριφωσφορικής αδενοσίνης (adenosine-5'-triphosphate, ATP) σε 6-φωσφορική γλυκόζη (glucose-6-phosphate, G-6-P) με τον παράλληλο σχηματισμό 5-δισφωφορικής αδενοσίνης (adenosine-5'-diphosphate, ADP).



Παρουσία του ενζύμου αφυδρογονάση της 6-φωσφορικής γλυκόζης (G6P-DH) η G-6-P οξειδώνεται μέσω της φωσφορικής νικοτιναμιδικής δυνουκλεοτιδικής αδενίνης (NADP<sup>+</sup>) σε 6-φωσφογλυκονικό οξύ (gluconate-6-phosphate) με τον παράλληλο σχηματισμό αναγωγικής φωσφορικής νικοτιναμιδικής δυνουκλεοτιδικής αδενίνης (NADPH).



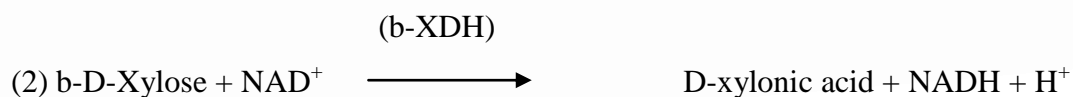
Η ποσότητα NADPH που σχηματίζεται κατά την παραπάνω αντίδραση βρίσκεται σε στοιχειομετρική αναλογία με την αρχική ποσότητα της D-γλυκόζης. Η NADPH είναι που μετράται με την αύξηση της απορρόφησης στα 340 nm.

Όσον αφορά τη ξυλόζη η βασική αρχή της μεθόδου είναι:

Η αλληλομετατροπή των α- και β- ανομερικών μορφών της ξυλόζης καταλύεται από το ένζυμο μουταροτάση της ξυλόζης (XMR).



Παρουσία του ενζύμου αφυδρογονάση της b-ξυλόζης (b-XDH), η b-D-ξυλόζη οξειδώνεται από τη νικοτιναμιδική δυνουκλεοτιδική αδενίνη (NAD<sup>+</sup>) σε D-ξυλονικό οξύ.





Η ποσότητα NADH που σχηματίζεται κατά την παραπάνω αντίδραση βρίσκεται σε στοιχειομετρική αναλογία με την αρχική ποσότητα της D-ξυλόζης. Η NADH είναι που μετράται με την αύξηση της απορρόφησης στα 340 nm.

#### Πακέτα ανάλυσης σακχάρων

Τα πακέτα ανάλυσης σακχάρων που παραλάβαμε από τη Megazyme περιείχαν τα ακόλουθα διαλύματα.

**Πίνακας 6-2:** Πακέτο ανάλυσης γλυκόζης

<b>ΓΛΥΚΟΖΗ</b>	
Διάλυμα 1	Imidazole buffer (25 mL, 2 M, pH 7.6) plus magnesium chloride (100 mM) and sodium azide (0.02 % w/v) as a preservative. Stable for > 2 years at 4°C.
Διάλυμα 2	NADP <sup>+</sup> (150 mg) plus ATP (440 mg). Stable for > 5 years at -20°C.
Διάλυμα 3	Hexokinase (425 U/mL) plus glucose-6-phosphate dehydrogenase (212 U/mL) suspension, 2.25 mL. Stable for > 2 years at 4°C.
Διάλυμα 4	D-Glucose standard solution (5 mL, 0.4 mg/mL). Stable for > 2 years at 4°C.

**Πίνακας 6-3:** Πακέτο ανάλυσης ξυλόζης

<b>ΞΥΛΟΖΗ</b>	
Διάλυμα 1	TEA buffer (45 mL, 1 M, pH 7.5) plus MgCl <sub>2</sub> (70 mM) and sodium azide (0.02 % w/v) as a preservative. Stable for > 2 years at 4°C.
Διάλυμα 2	NAD <sup>+</sup> (105 mg) plus ATP (1.05 g). Stable for > 5 years at -20°C.
Διάλυμα 3	Hexokinase (1000 U/mL) suspension, 2.2 mL. Stable for > 2 years at 4°C.
Διάλυμα 4	b-Xylose dehydrogenase (120 U/mL) plus xylose mutarotase (4 mg/mL) suspension, 2.2 mL. Stable for > 2 years at 4°C.
Διάλυμα 5	D-Xylose standard solution (5 mL, 0.25 mg/mL). Stable for > 2 years at 4°C.

▪ Απαραίτητος εξοπλισμός

- Γυάλινοι ηθμοί
- Κωνική φιάλη κενού 500ml
- Ογκομετρικές φιάλες των 100ml
- Ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{CaCO}_3$ )
- Απιονισμένο νερό
- Ηλεκτρονικό πεχάμετρο
- Πλαστικές κυβέττες των 3ml (1cm)
- Πιπέττες (20 – 200  $\mu\text{L}$ , 500 - 1000  $\mu\text{L}$ , 1000 - 5000  $\mu\text{L}$ )
- Φασματοφωτόμετρο ρυθμισμένο στα 340 nm

▪ Προετοιμασία δείγματος και διεξαγωγή των μετρήσεων

Τα υδρολύματα που προέρχονται από την συμπληρωματική υδρόλυση και ποσοτική σακχαροποίηση είναι ιδιαίτερος όξινα ,  $\text{pH} = 1 - 2,5$ . Το ιδανικό  $\text{pH}$  για να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις που περιγράφονται στην αρχή της μεθόδου είναι στην ουδέτερη περιοχή. Για το λόγο αυτό πραγματοποιούμε εξουδετέρωση των δειγμάτων μας με ανθρακικό ασβέστιο μέχρι  $\text{pH} = 5,5$ . Εν συνεχεία το εξουδετερωμένο δείγμα διηθείται δις έτσι ώστε να απομακρυνθεί όλο το ανθρακικό ασβέστιο και να είναι όσο το δυνατόν πιο διαυγές.

Στη συνέχεια, ακολουθεί αραίωση του δείγματος με τον τρόπο που περιγράφεται στον ακόλουθο πίνακα βάσει του περιορισμού που θέτει η μέθοδος, ότι σε 0,10ml δείγματος μπορούν να περιέχονται από 4 μέχρι 80  $\mu\text{g}$  για την περίπτωση της D-γλυκόζης και 2 - 100  $\mu\text{g}$  για την περίπτωση της D-ξυλόζης.

Πίνακας 6-4: Αραιώσεις

Εκτιμώμενη συγκέντρωση D-γλυκόζης (g/L)	Εκτιμώμενη συγκέντρωση D-ξυλόζης (g/L)	Αραίωση	Συντελεστής Διαλυτότητας(F)
<0.8	<1	Δεν απαιτείται	1
0.8 – 8	1 – 10	1:10	10
8 - 80	10 – 100	1:100	100
>80	>100	1:1000	1000

Με μία σειρά δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν καταλήξαμε ότι στα υδrolύματα της ποσοτικής σακχαροποίησης δεν απαιτείται αραιώση καθώς οι συγκεντρώσεις σε γλυκόζη και ξυλόζη είναι αρκετά χαμηλότερη των 0,8 και 1 g/L, αντίστοιχα. Όσον αφορά τα υδrolύματα από την αυτοϋδρόλυση και τη συμπληρωματική υδρόλυση πραγματοποιήθηκε αραιώση 1:10.

Όσον αφορά τη γλυκόζη η διεξαγωγή των μετρήσεων έγινε ως εξής:

Πίνακας 6-5: Διεξαγωγή των μετρήσεων για τη γλυκόζη

Αντιδραστήρια που προσθέτονται στην κυβέτα	Δείγμα αναφοράς	Δείγμα
Απιονισμένο νερό	2.10 ml	2.00 ml
Δείγμα	-	0,10 ml
Διάλυμα 1 (imidazole buffer)	0,10 ml	0,10 ml
Διάλυμα 2 (NADP <sup>+</sup> /ATP)	0,10 ml	0,10 ml
Ανακατεύουμε καλά το δείγμα και μετά από 3 min μετράμε την απορρόφηση του διαλύματος (A <sub>1</sub> ) σε φασματοφωτόμετρο ρυθμισμένο στα 340 nm (η απορρόφηση μετράται έναντι του νερού). Στη συνέχεια ξεκινά η αντίδραση με την προσθήκη:		
Διάλυμα 3 (Hexokinase/ G-6-PDH)	0,02 ml	0,02 ml
Ανακατεύουμε καλά το δείγμα και μετά από 5 min (χρόνος όπου θεωρητικά η αντίδραση έχει λάβει τέλος) μετράμε την απορρόφηση του διαλύματος (A <sub>2</sub> ) σε φασματοφωτόμετρο ρυθμισμένο στα 340 nm. Αν η αντίδραση δεν έχει ολοκληρωθεί στα 5 min, συνεχίζουμε να μετράμε τις απορροφήσεις ανά 2 min μέχρι ωστόσο 2 διαδοχικές μετρήσεις να παραμένουν σταθερές.		

Όσον αφορά τη **ξυλόζη** η διεξαγωγή των μετρήσεων έγινε ως εξής:

**Πίνακας 6-6:** Διεξαγωγή των μετρήσεων για τη ξυλόζη

Αντιδραστήρια που προσθέτονται στην κυβέττα	Δείγμα αναφοράς	Δείγμα
Απιονισμένο νερό	2.10 ml	2.00 ml
Δείγμα	-	0,10 ml
Διάλυμα 1 (TEA/MgCl <sub>2</sub> buffer)	0,40 ml	0,40 ml
Διάλυμα 2 (NAD <sup>+</sup> /ATP)	0,40 ml	0,40 ml
Διάλυμα 3 (Hexokinase)	0,02 ml	0,02 ml
Ανακατεύουμε καλά το δείγμα και μετά από 5 min μετράμε την απορρόφηση του διαλύματος (A <sub>1</sub> ) σε φασματοφωτόμετρο ρυθμισμένο στα 340 nm (η απορρόφηση μετράται έναντι του νερού). Στη συνέχεια ξεκινά η αντίδραση με την προσθήκη:		
Διάλυμα 4 (β-XDH/XMR)	0,02 ml	0,02 ml
Ανακατεύουμε καλά το δείγμα και μετά από 6 min (χρόνος όπου θεωρητικά η αντίδραση έχει λάβει τέλος) μετράμε την απορρόφηση του διαλύματος (A <sub>2</sub> ) σε φασματοφωτόμετρο ρυθμισμένο στα 340 nm.		

▪ Υπολογισμοί

Όσον αφορά τη γλυκόζη οι υπολογισμοί γίνονται ως εξής:

$$c = [(V \times MW) / (e \times d \times v)] \times \Delta A_{D\text{-glucose}} \times F \quad [\text{g/L}]$$

**όπου:**

V = τελικός όγκος [mL]

MW = μοριακό βάρος της D-γλυκόζης [g/mol]

e = συντελεστής μείωσης του NADPH στα 340 nm = 6300 [l x mol<sup>-1</sup> x cm<sup>-1</sup>]

d = light path [cm]

v = όγκος δείγματος [mL]

$\Delta A_{D\text{-glucose}} = (A_2 - A_1)_{\text{δείγματος}} - (A_2 - A_1)_{\text{αναφοράς}}$

F = συντελεστής διαλυτότητας

Με αντικατάσταση των δεδομένων η παραπάνω σχέση γράφεται:

$$c = [(2.32 \times 180.16) / (6300 \times 1 \times 0.1)] \times \Delta A_{D\text{-glucose}} \times F \quad [\text{g/L}]$$

$$= 0.6634 \times \Delta A_{D\text{-glucose}} \times F \quad [\text{g/L}]$$

Το περιεχόμενο της γλυκόζης μπορεί να εκφραστεί και ως ποσοστό % w/w του αρχικού στερού υλικού που χρησιμοποιήθηκε είτε στην υδρόλυση είτε στην ποσοτική σακχαροποίηση.

$$\text{Content of D-glucose} = \frac{c_{\text{D-glucose}} [\text{g/L sample solution}]}{\text{weight}_{\text{sample}} [\text{g/L sample solution}]} \times 100 [\text{g/100 g}]$$

Όσον αφορά τη ξυλόζη ισχύουν ακριβώς οι ίδιες σχέσεις

$$c = [(V \times MW)/(e \times d \times v)] \times \Delta A_{\text{D-glucose}} \times F [\text{g/L}]$$
$$= 0,7005 \times \Delta A_{\text{D-glucose}} \times F [\text{g/L}]$$

## ● ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>ο</sup>: Αποτελέσματα - Συζήτηση

### 7.1 Πειραματικά δεδομένα της αυτοϋδρόλυσης

Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά οι συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιήθηκε το κάθε πείραμα και καταγράφονται τα πειραματικά αποτελέσματα.

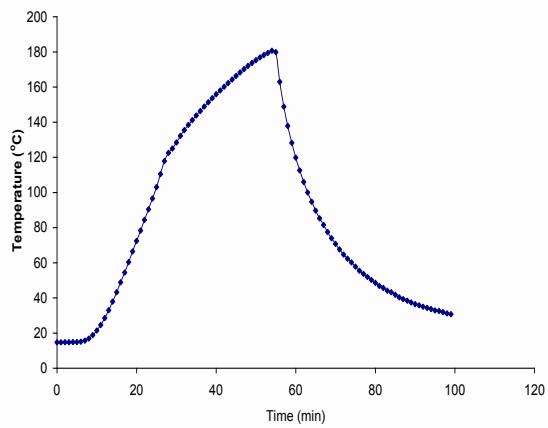
Αυτοϋδρόλυση αχύρου σιταριού στους 180<sup>ο</sup>C με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=0min

Πίνακας 7-1: Απόδοση σε στερεό της αυτοϋδρόλυσης

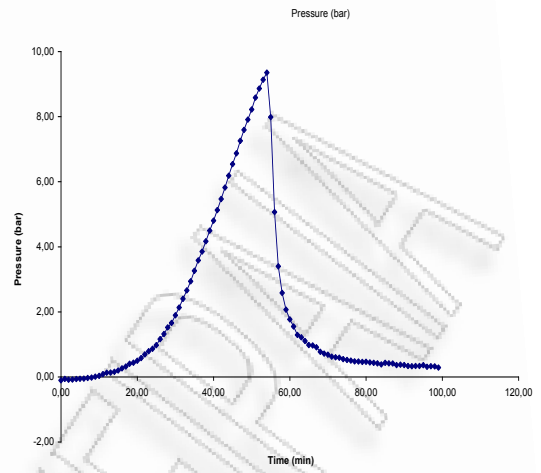
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο	100	8,7	67,5
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	61,9	0,6	

Πίνακας 7-2: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

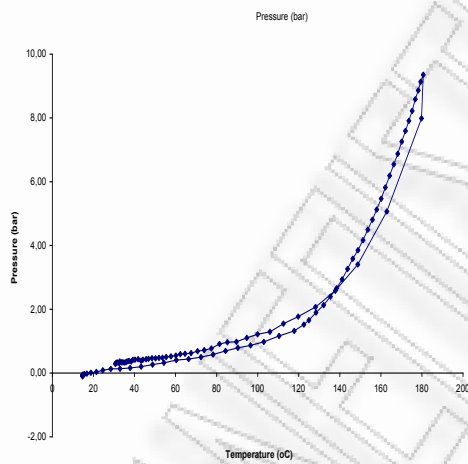
ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,62	0,40



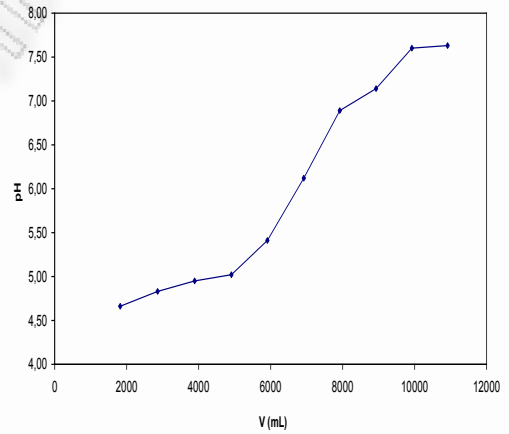
Σχήμα 7-1 : Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 7-2: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 7-3: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 7-4: Διάγραμμα όγκου-pH

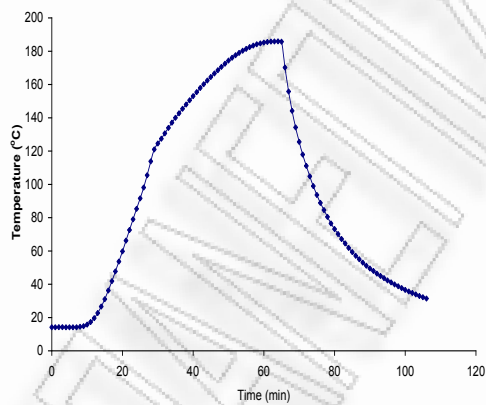
**Αυτοϋδρόλυση αχύρου σιταριού στους 180<sup>0</sup>C με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=10min**

**Πίνακας 7-3:** Απόδοση σε στερεό της αυτοϋδρόλυσης

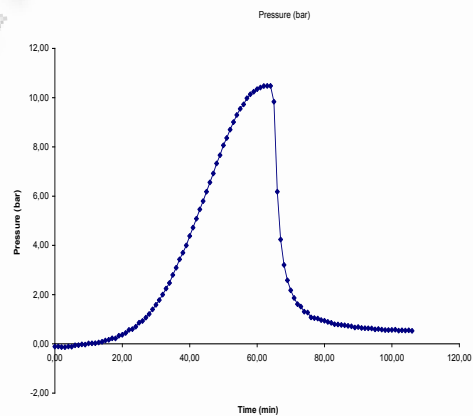
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο	100	8,7	54,6
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	49,9	0,2	

**Πίνακας 7-4:** Σάκχαρα στο υδρόλυμα

ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,81	3,08

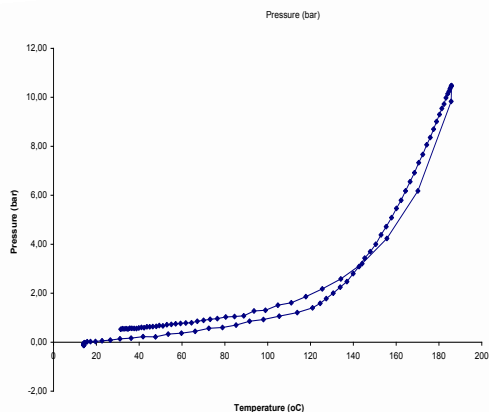


**Σχήμα 7-5 :** Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

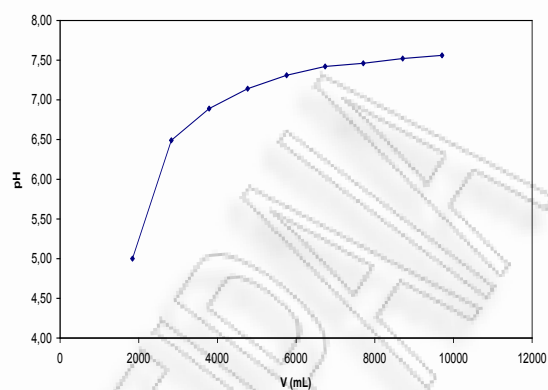


**Σχήμα 7-6:** Διάγραμμα χρόνου-πίεσης





Σχήμα 7-7: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 7-8: Διάγραμμα όγκου-pH

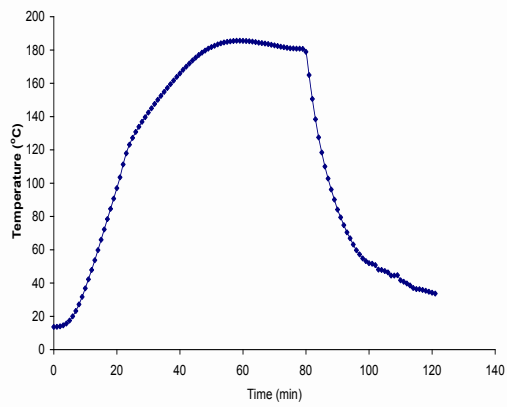
Αυτοϋδρόλυση αχύρου σιταριού στους 180<sup>0</sup>C με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=30min

Πίνακας 7-5 : Απόδοση σε στερεό της αυτοϋδρόλυσης

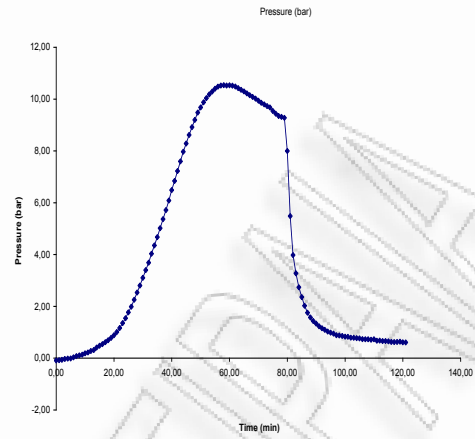
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο	100	8,7	45,7
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	42,7	2,3	

Πίνακας 7-6: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

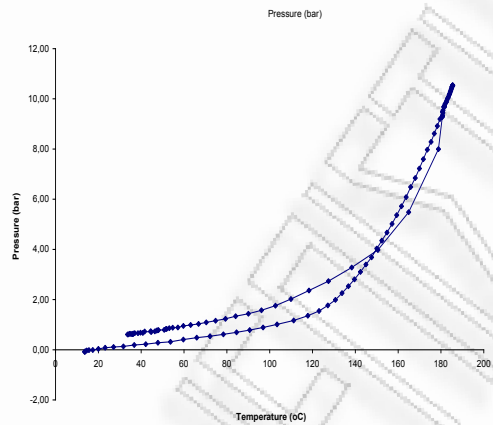
ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,27	6,36



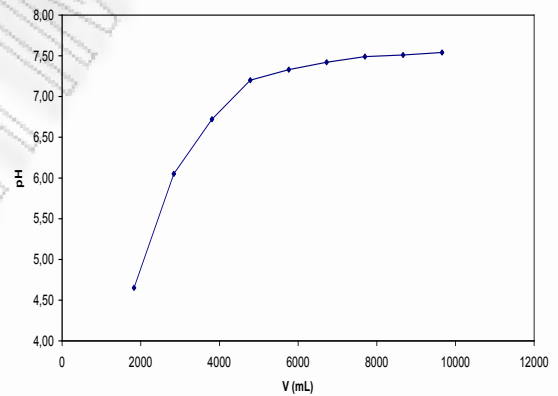
Σχήμα 7-9 : Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 7-10: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 7-11: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 7-12: Διάγραμμα όγκου-PH

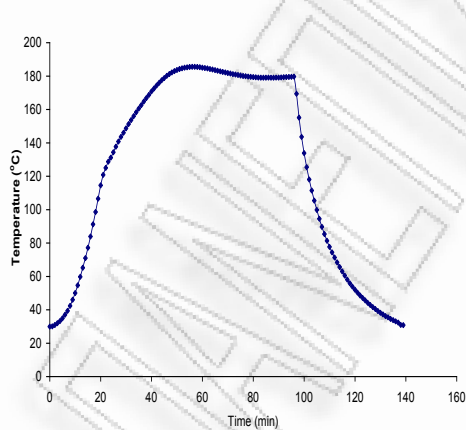
**Αυτοϋδρόλυση αχύρου σιταριού στους 180<sup>0</sup>C με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=50min**

**Πίνακας 7-7: Απόδοση σε στερεό της αυτοϋδρόλυσης**

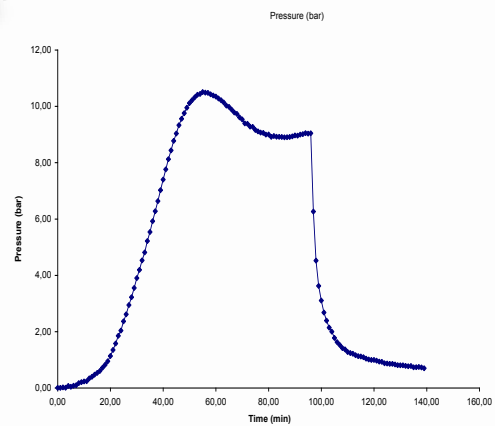
	<b>Αρχικό Βάρος</b>	<b>Υγρασία %</b>	<b>Απόδοση σε ξηρό βάρος %</b>
<b>Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο</b>	100	8,7	58,4
<b>Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο</b>	53,6	0,6	

**Πίνακας 7-8: Σάκχαρα στο υδρόλυμα**

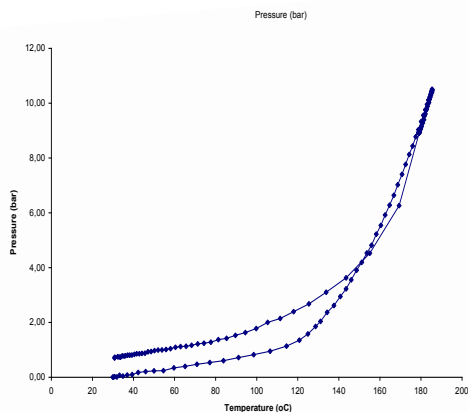
<b>ΓΛΥΚΟΖΗ</b>	<b>ΞΥΛΟΖΗ</b>
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,12	16,48



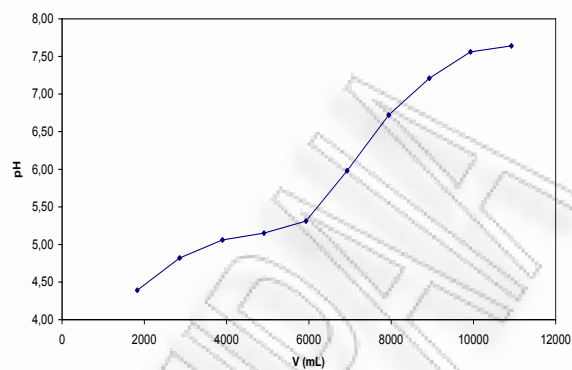
**Σχήμα 7-13 : Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας**



**Σχήμα 7-14: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης**



Σχήμα 7-15: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 7-16: Διάγραμμα όγκου-PH

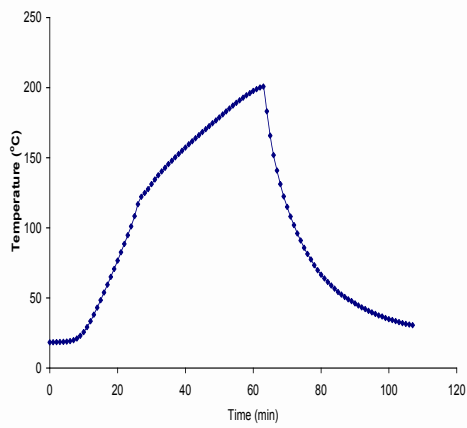
**Αυτοϋδρόλυση αχύρου σιταριού στους 200<sup>0</sup>C με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=0min**

Πίνακας 7-9: Απόδοση σε στερεό της αυτοϋδρόλυσης

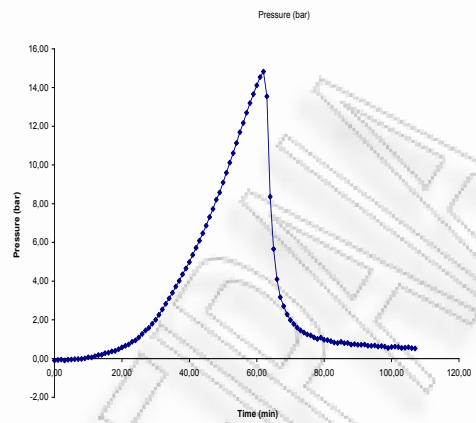
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο	100	8,7	45,2
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	41,5	0,6	

Πίνακας 7-10: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

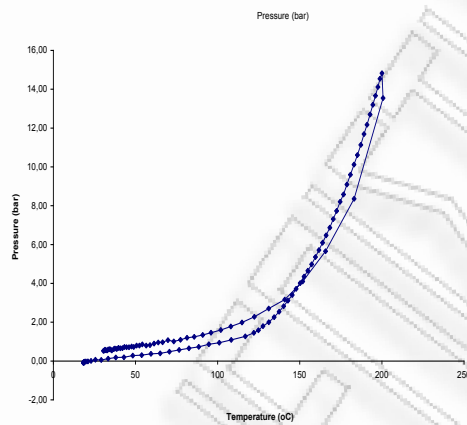
ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,46	25,92



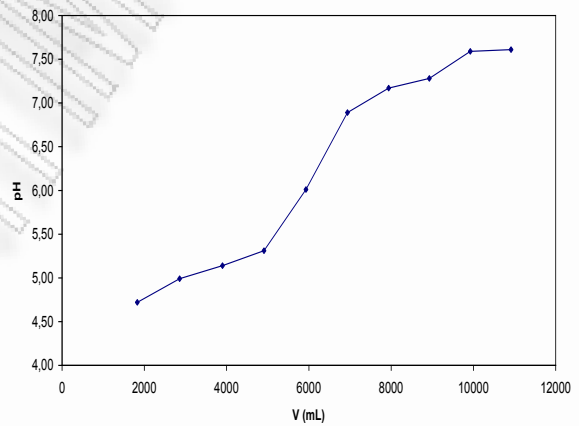
Σχήμα 7-17 : Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 7-18: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 7-19: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 7-20: Διάγραμμα όγκου-pH

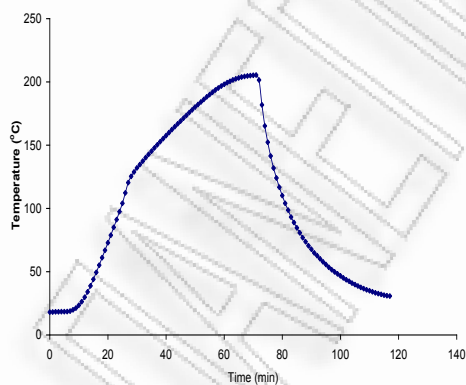
**Αυτοϋδρόλυση αχύρου σιταριού στους 200<sup>0</sup>C με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=10min**

**Πίνακας 7-11: Απόδοση σε στερεό της αυτοϋδρόλυσης**

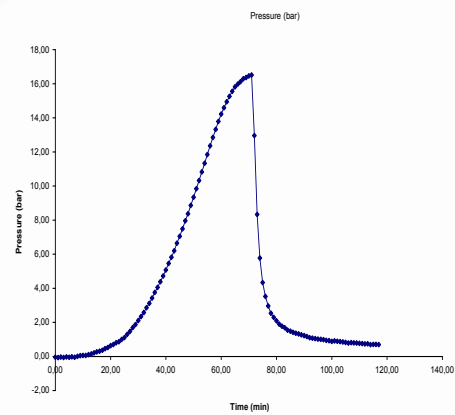
	<b>Αρχικό Βάρος</b>	<b>Υγρασία %</b>	<b>Απόδοση σε ξηρό βάρος %</b>
<b>Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο</b>	100	8,7	44,8
<b>Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο</b>	41,1	0,7	

**Πίνακας 7-12: Σάκχαρα στο υδρόλυμα**

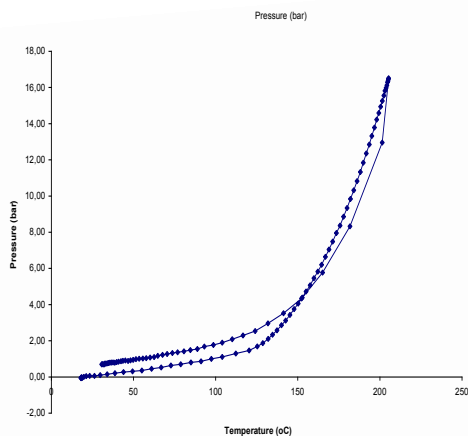
<b>ΓΛΥΚΟΖΗ</b>	<b>ΞΥΛΟΖΗ</b>
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
5	47,84



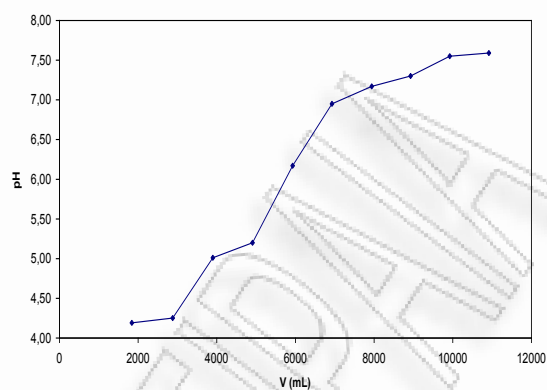
**Σχήμα 7-21: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας**



**Σχήμα 7-22: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης**



Σχήμα 7-23: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 7-24: Διάγραμμα όγκου-pH

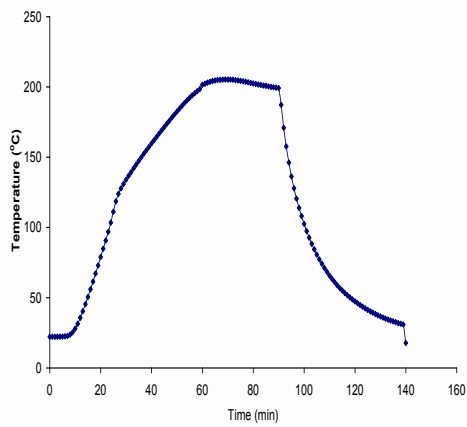
Αυτοϋδρόλυση αχύρου σιταριού στους 200<sup>0</sup>C με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=30min

Πίνακας 7-13: Απόδοση σε στερεό της αυτοϋδρόλυσης

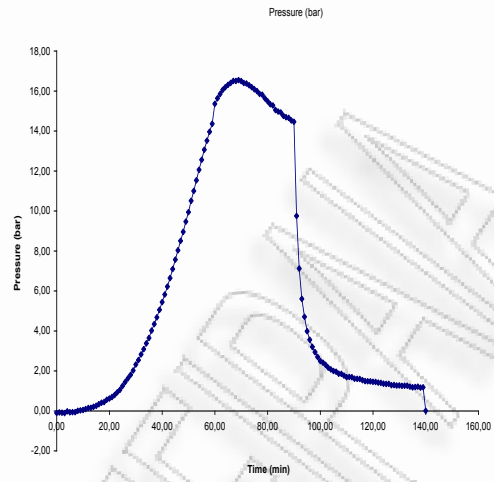
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο	100	8,7	49,1
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	45,1	0,5	

Πίνακας 7-14: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

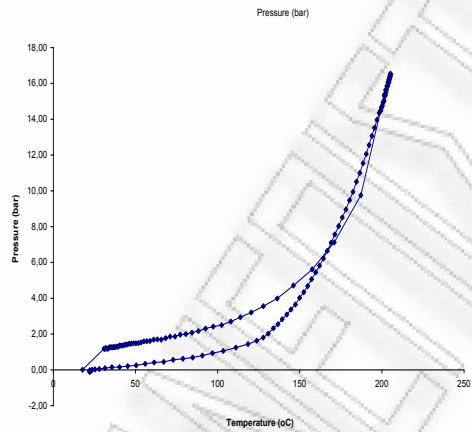
ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
14	69,60



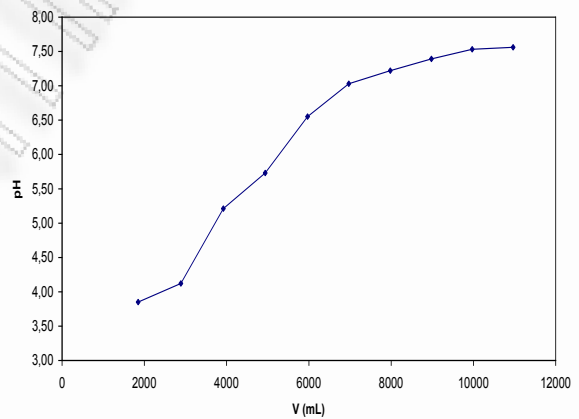
Σχήμα 7-25 : Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 7-26: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 7-27: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 7-28: Διάγραμμα όγκου-pH



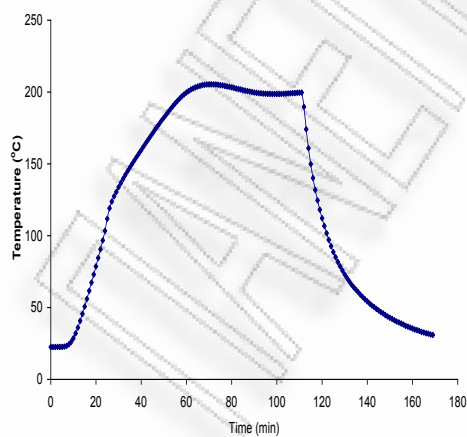
Αυτοϋδρόλυση αχύρου σιταριού στους 200<sup>0</sup>C με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=50min

Πίνακας 7-15: Απόδοση σε στερεό της αυτοϋδρόλυσης

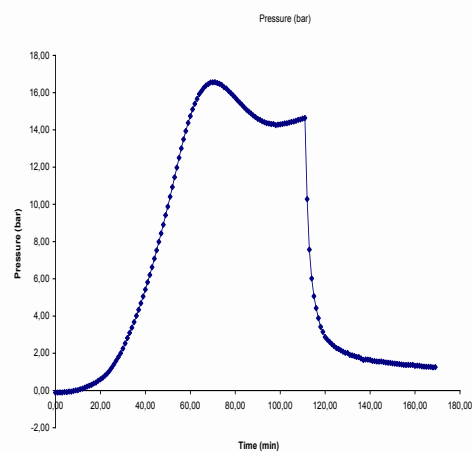
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο	100	8,7	52,8
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	48,4	0,3	

Πίνακας 7-16: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

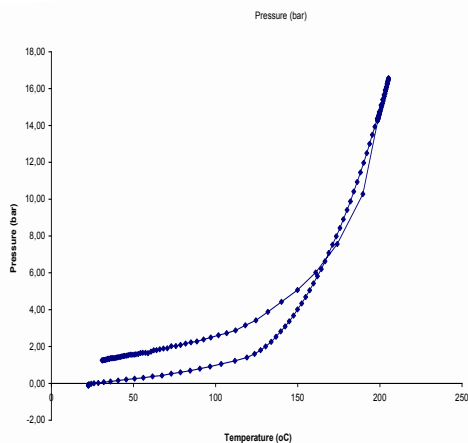
ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
22	68



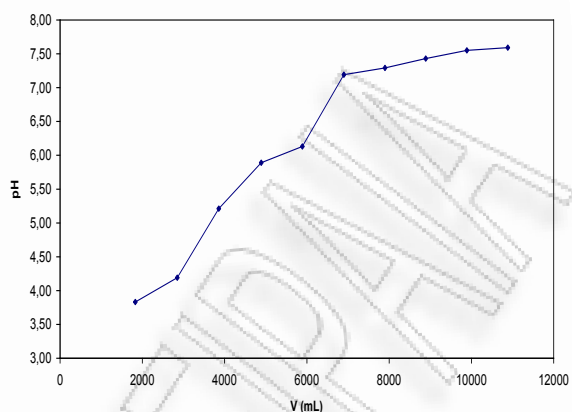
Σχήμα 7-29 : Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 7-30: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 7-31: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 7-32: Διάγραμμα όγκου-pH

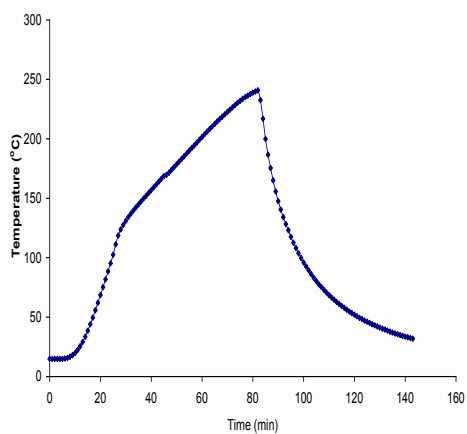
**Αυτοϋδρόλυση αχύρου σιταριού στους 240<sup>0</sup>C με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=0min**

**Πίνακας 7-17: Απόδοση σε στερεό της αυτοϋδρόλυσης**

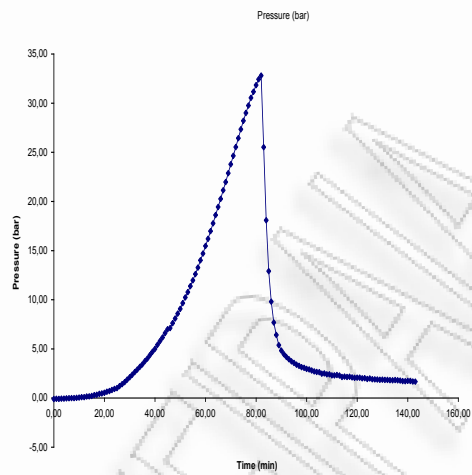
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο	100	8,7	46,5
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	43	1,3	

**Πίνακας 7-18: Σάκχαρα στο υδρόλυμα**

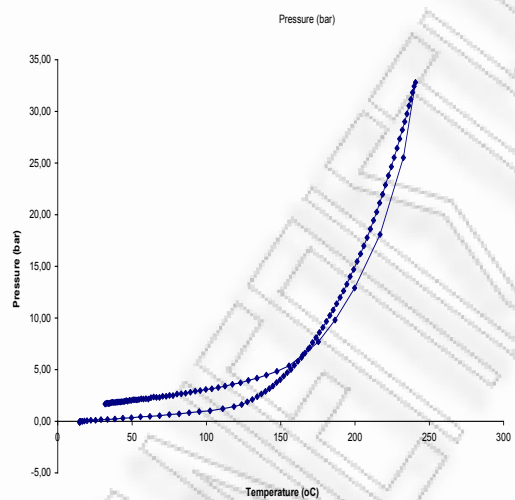
ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
35	51



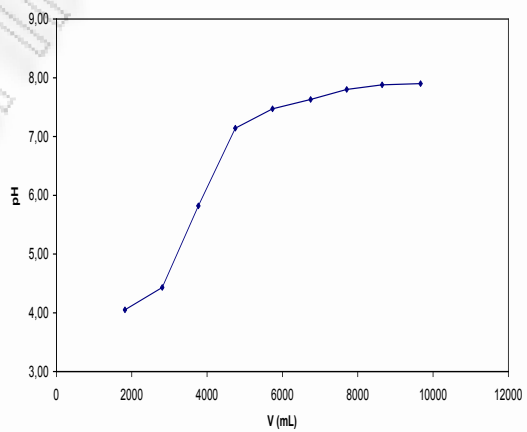
Σχήμα 7-33 : Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 7-34: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 7-35: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 7-36: Διάγραμμα όγκου-pH

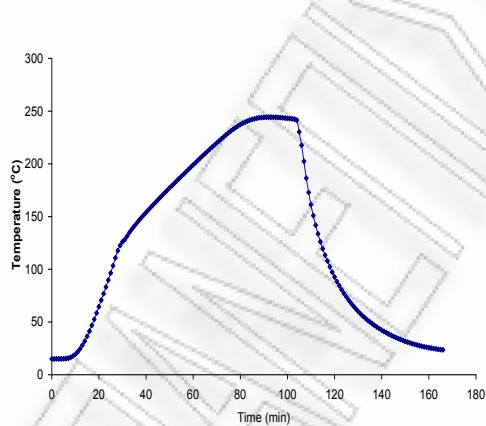
Αυτοϋδρόλυση αχύρου σιταριού στους 240<sup>0</sup>C με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=20min

Πίνακας 7-19: Απόδοση σε στερεό της αυτοϋδρόλυσης

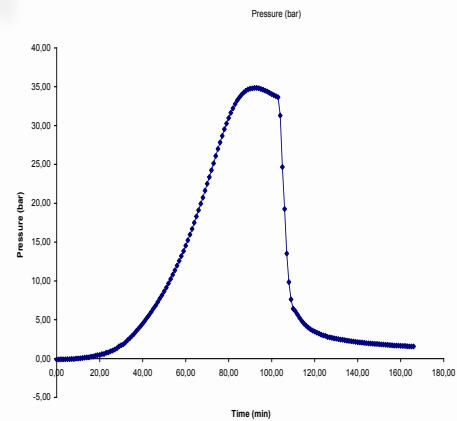
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο	100	8,7	18
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	16,5	0,2	

Πίνακας 7-20: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

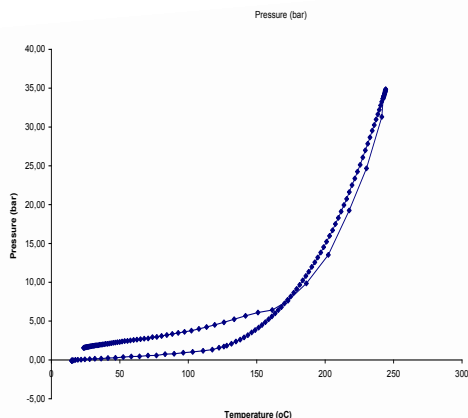
ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
46	12,6



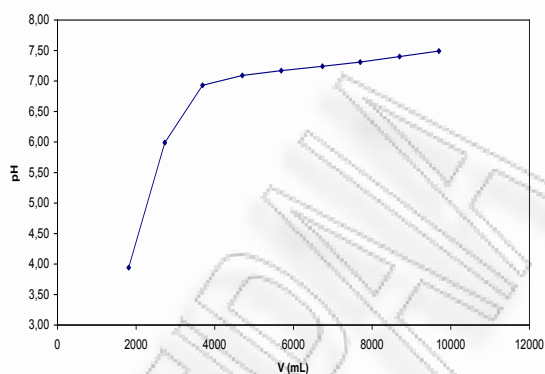
Σχήμα 7-37 : Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 7-38: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 7-39: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 7-40: Διάγραμμα όγκου-PH

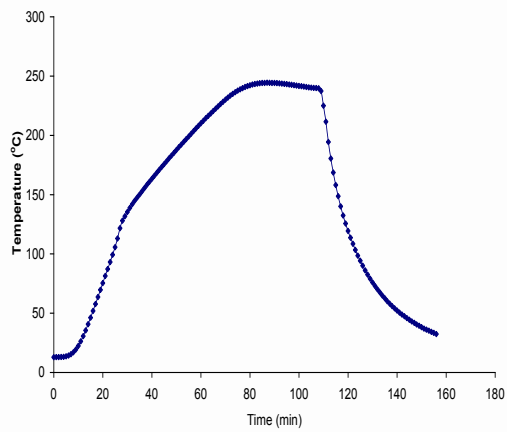
Αυτοϋδρόλυση αχύρου σιταριού στους 240<sup>0</sup>C με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=30min

Πίνακας 7-21: Απόδοση σε στερεό της αυτοϋδρόλυσης

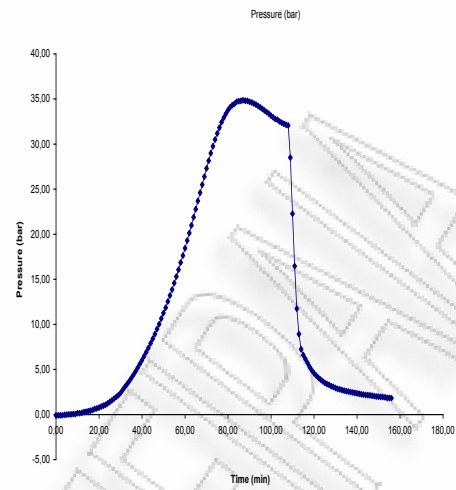
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο	100	8,7	21,1
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	19,5	1,3	

Πίνακας 7-22: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

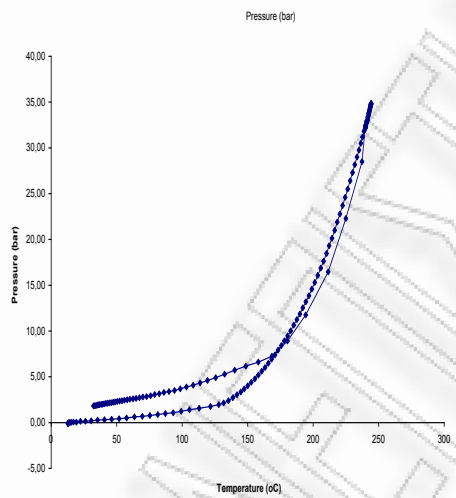
ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
46	12,6



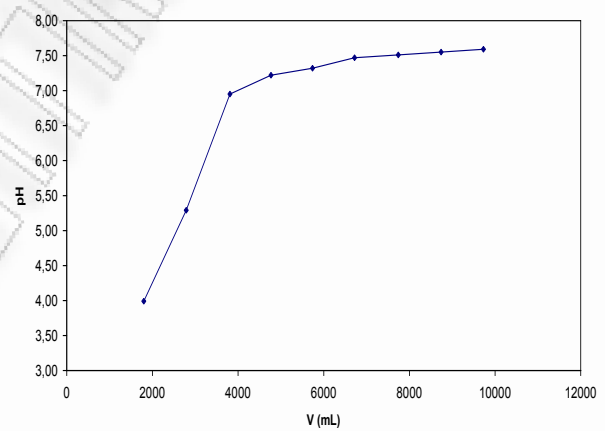
Σχήμα 7-41 : Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 7-42: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 7-43: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 7-44: Διάγραμμα όγκου-PH

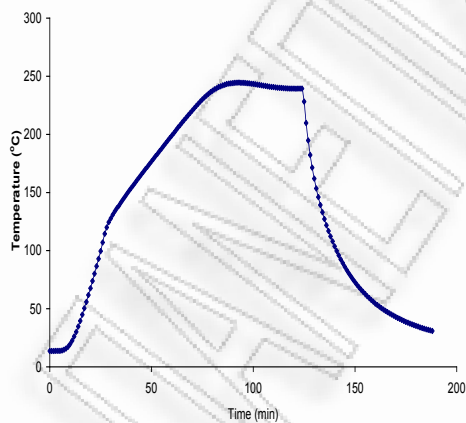
**Αυτοϋδρόλυση αχύρου σιταριού στους 240<sup>0</sup>C με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=40min**

**Πίνακας 7-23: Απόδοση σε στερεό της αυτοϋδρόλυσης**

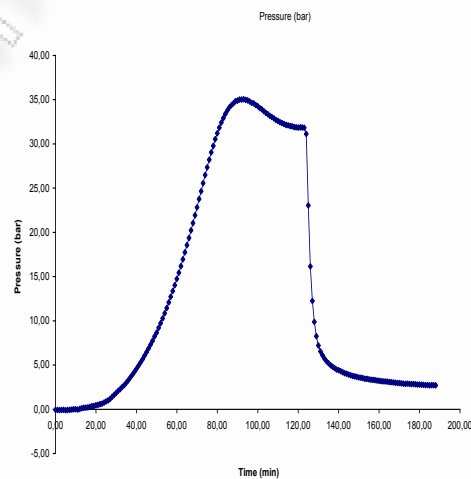
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο	100	8,7	40,4
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	37,1	0,8	

**Πίνακας 7-24: Σάκχαρα στο υδρόλυμα**

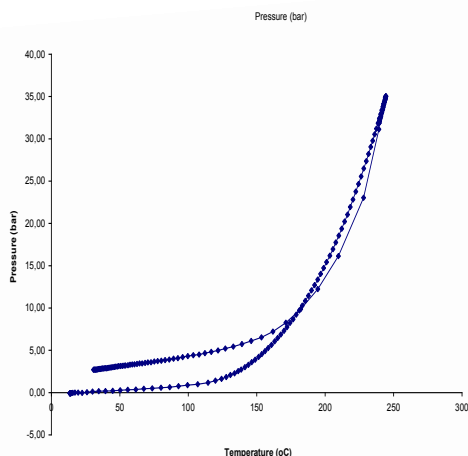
<b>ΓΛΥΚΟΖΗ</b>	<b>ΞΥΛΟΖΗ</b>
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
28,5	5,25



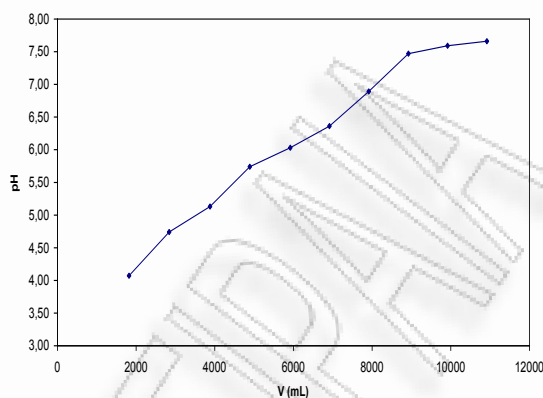
**Σχήμα 7-45 :** Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



**Σχήμα 7-46:** Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 7-47: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 7-48: Διάγραμμα όγκου-pH

**Αυτοϋδρόλυση αχύρου σιταριού στους 240°C με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=50min**

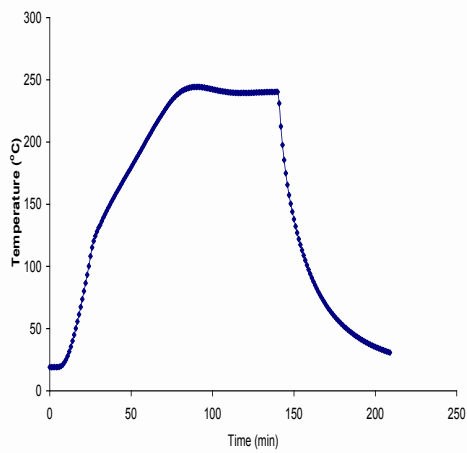
Πίνακας 7-25: Απόδοση σε στερεό της αυτοϋδρόλυσης

	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο σιταριού απροκατέργαστο	100	8,7	38,4
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	35,3	0,8	

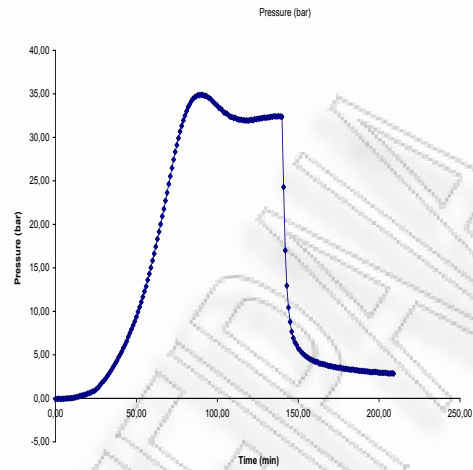
Πίνακας 7-26: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
24	1

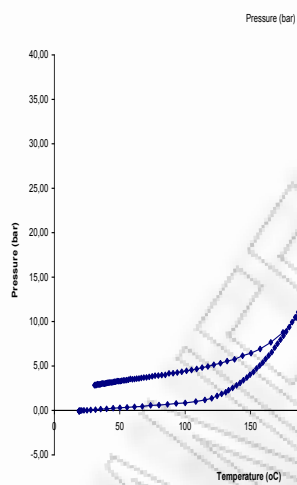




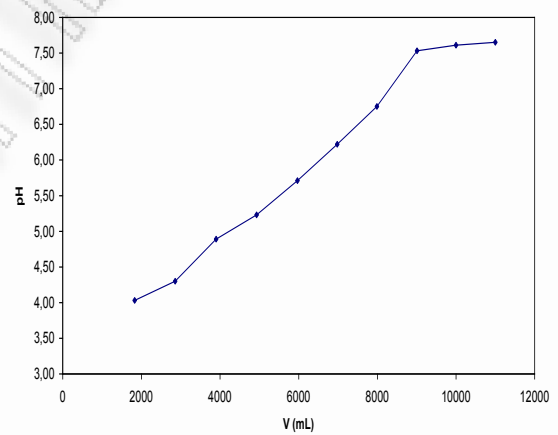
Σχήμα 7-49 : Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 7-50: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 7-51: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 7-52: Διάγραμμα όγκου-PH

Τα διαγράμματα χρόνου-θερμοκρασίας, χρόνου-πίεσης, θερμοκρασίας πίεσης και όγκου-pH αποτελούν το προφίλ της αντίδρασης. Από τα διαγράμματα χρόνου-θερμοκρασίας παρατηρούμε ότι ο χρόνος προθέρμανσης για τους 180 °C είναι 55 min, για τους 200 °C 63 min και για τους 240 °C 82 min. Επίσης παρατηρείται ότι κατά τη διάρκεια του χρόνου αντίδρασης η θερμοκρασία δεν παραμένει σταθερή αλλά μεταβάλλεται με μικρές αποκλίσεις, το ίδιο συμβαίνει και με την πίεση του συστήματος.

## 7.2 Δεδομένα κινητικού μοντέλου

Στην εργασία αυτή έχει μελετηθεί η κινητική της αυτοϋδρόλυσης άχυρου σιταριού σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα για θερμοκρασίες 180, 200 και 240°C και χρόνους παραμονής 0, 10, 20, 30, 40 και 50 min. Για την καλύτερη αξιολόγηση και κατανόηση των πειραματικών αποτελεσμάτων, αναπτύξαμε το κινητικό μοντέλο που ακολουθεί, οι παραδοχές και οι εξισώσεις του οποίου αναλύθηκαν εκτενώς σε προηγούμενο κεφάλαιο.

**Πίνακας 7-27:** Χαρακτηριστικά της δομής του άχυρου σιταριού και ενεργότητα οξέος

<b>Κυτταρίνη % w/w (C<sub>00</sub>)</b>	<b>32,7</b>	
<b>Ημικυτταρίνες % w/w (C<sub>10</sub>)</b>	<b>24,5</b>	
<b>Λιγνίνη % w/w</b>	<b>16,8</b>	
<b>Τέφρα αδιάλυτη στο οξύ % w/w</b>	<b>4,75</b>	
<b>Εκχυλίσιμα και άλλα διαλυτά στο οξύ % w/w</b>	<b>21,3</b>	
<b>Βαθμός κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης (D<sub>1</sub>)</b>	<b>0,790</b>	
<b>Βαθμός κρυσταλλικότητας των ημικυτταρινών (D<sub>2</sub>)</b>	<b>0,521</b>	
<b>Ενεργότητα οξέος (a)</b>	<b>180 °C</b>	<b>2,29 · 10<sup>-5</sup></b>
	<b>200 °C</b>	<b>8,51 · 10<sup>-5</sup></b>
	<b>240 °C</b>	<b>8,71 · 10<sup>-5</sup></b>
<b>Συνολικοί πολυσακχαρίτες % w/w (C<sub>00</sub>+C<sub>10</sub>)</b>	<b>52,80</b>	

**Πίνακας 7-28:** Κινητικές παράμετροι αυτοϋδρόλυσης για το άχυρο σιταριού

ΚΛΑΣΜΑ	Παράγοντας συχνότητας $P_i$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Ενέργεια Ενεργοποίησης $E_i$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ	4,76749E+14	116,7
ΑΜΟΡΦΗ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ	3,17832E+15	116,7
ΟΛΙΓΟΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ	1,11E+14	104,20
ΓΛΥΚΟΖΗ	3,25E+16	136,70
ΑΝΘΙΣΤΑΜΕΝΕΣ ΣΤΗΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΕΣ	5,0542E+15	104,2
ΕΥΚΟΛΑ ΥΔΡΟΛΥΣΙΜΕΣ ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΕΣ	3,67578E+16	104,2
ΟΛΙΓΟΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ ΑΠΟ ΤΙΣ ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΕΣ	1,29E+14	104,2
ΞΥΛΟΖΗ	6,75E+16	136,7

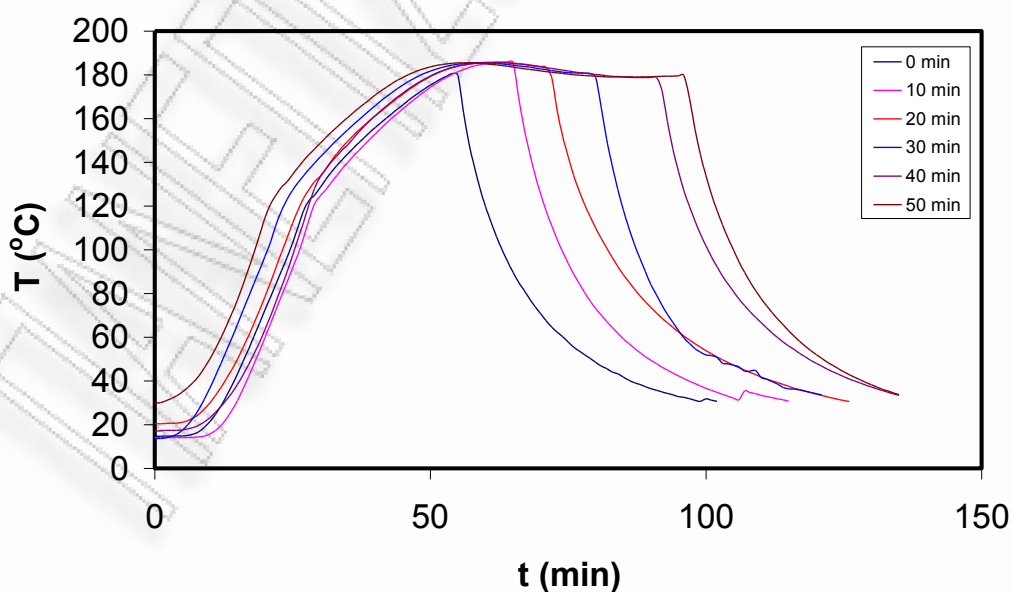
Τα  $D_i$ ,  $P_i$  και  $E_i$  προσδιορίζονται από το σύνθετο μοντέλο με μη γραμμική ανάλυση παλινδρόμησης ελαχίστων τετραγώνων με τη μέθοδο Newton.

## 7.2.1 Αποτελέσματα κινητικού μοντέλου

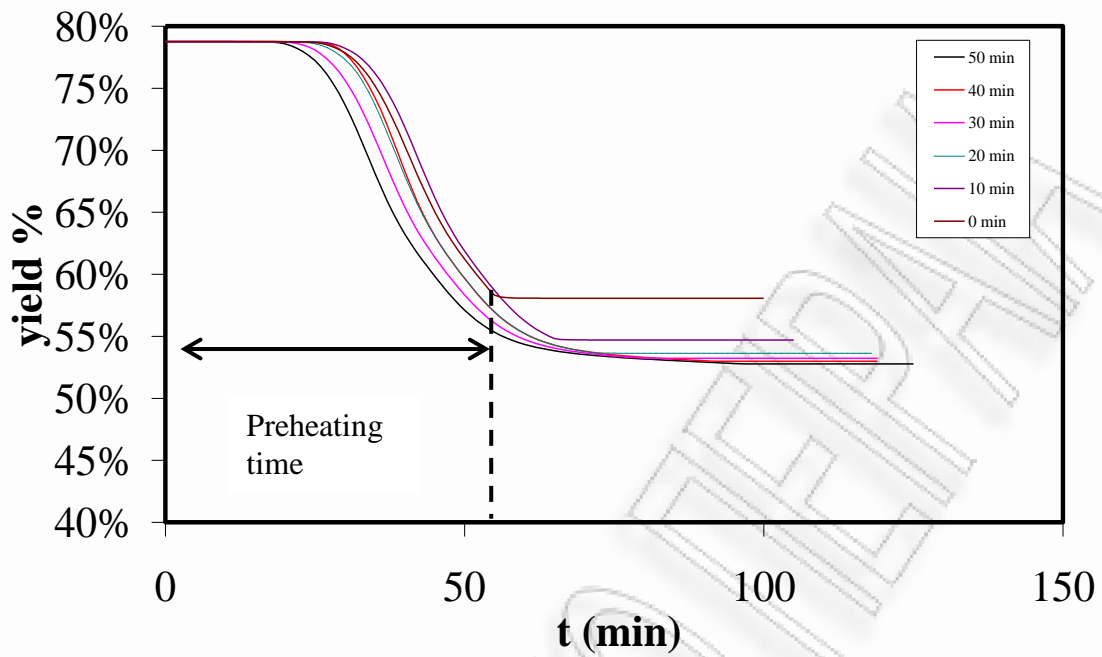
### i. Απόδοση σε στερεό

**Πίνακας 7-29:** Αυτοϋδρόλυση άχυρου σιταριού - Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών δεδομένων

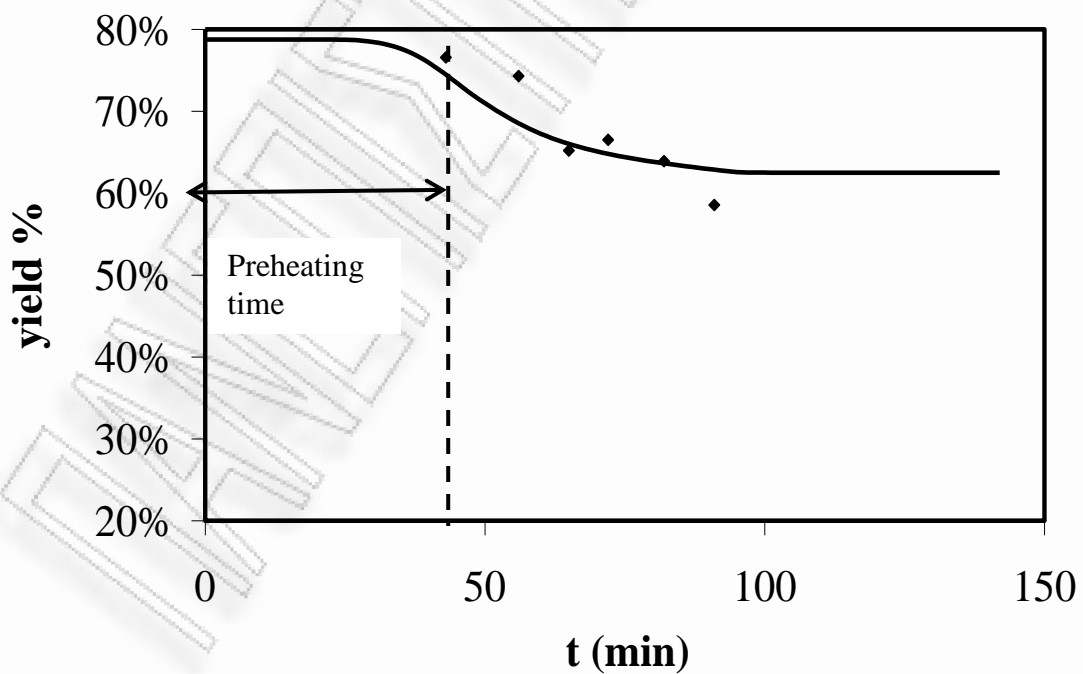
α/α	t (min)	T (oC)	X Παράγοντας Αντίδρασης	Απόδοση σε στερεό (y) % w/w	
				Πειρ.	Θεωρ.
1	0	180	5,03E-12	60,30	61,23
2	10	180	1,39E-11	50,61	56,25
3	30	180	4,07E-11	43,51	53,23
4	50	180	5,64E-11	49,05	52,76
5	0	200	2,73E-11	51,71	51,50
6	10	200	5,60E-11	47,32	48,84
7	30	200	1,23E-10	50,43	44,30
8	50	200	1,78E-10	48,07	41,67
9	0	240	7,47E-11	28,55	36,03
10	20	240	4,83E-10	25,67	26,22
11	30	240	8,05E-10	21,67	23,95
12	40	240	9,25E-10	20,21	23,22
13	50	240	1,16E-09	28,71	22,50



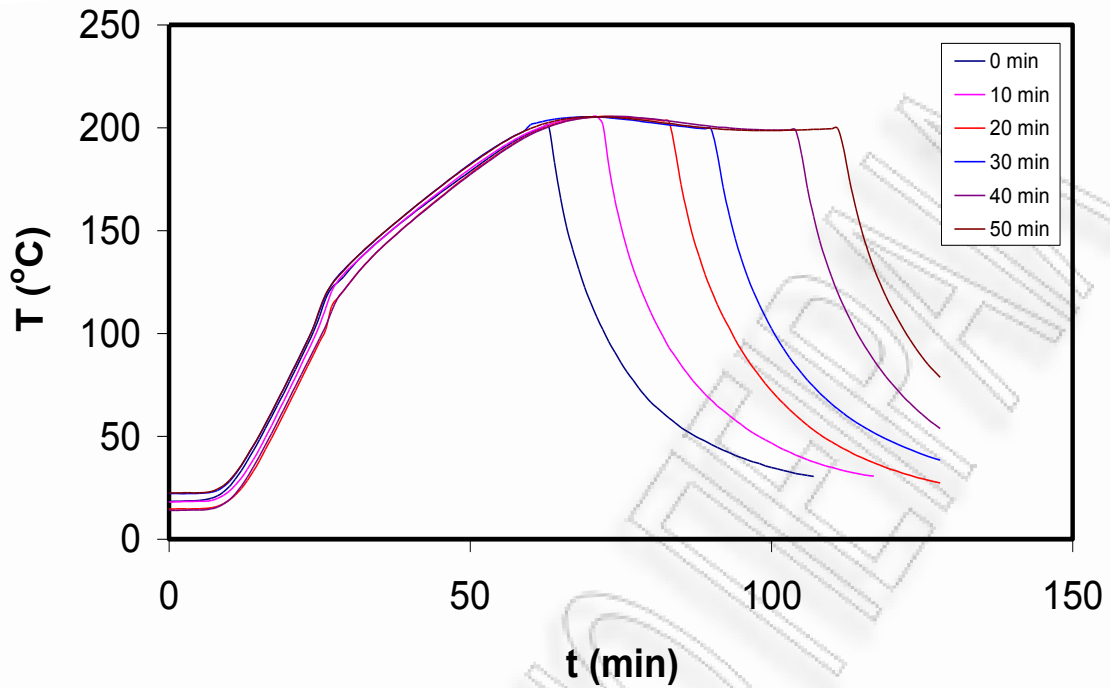
**Σχήμα 7-53:** Η κατανομή της θερμοκρασίας, κατά την αυτοϋδρόλυση του άχυρου σιταριού στους 180 °C σε διαφορετικούς χρόνους, δίνεται ως συνάρτηση του χρόνου t



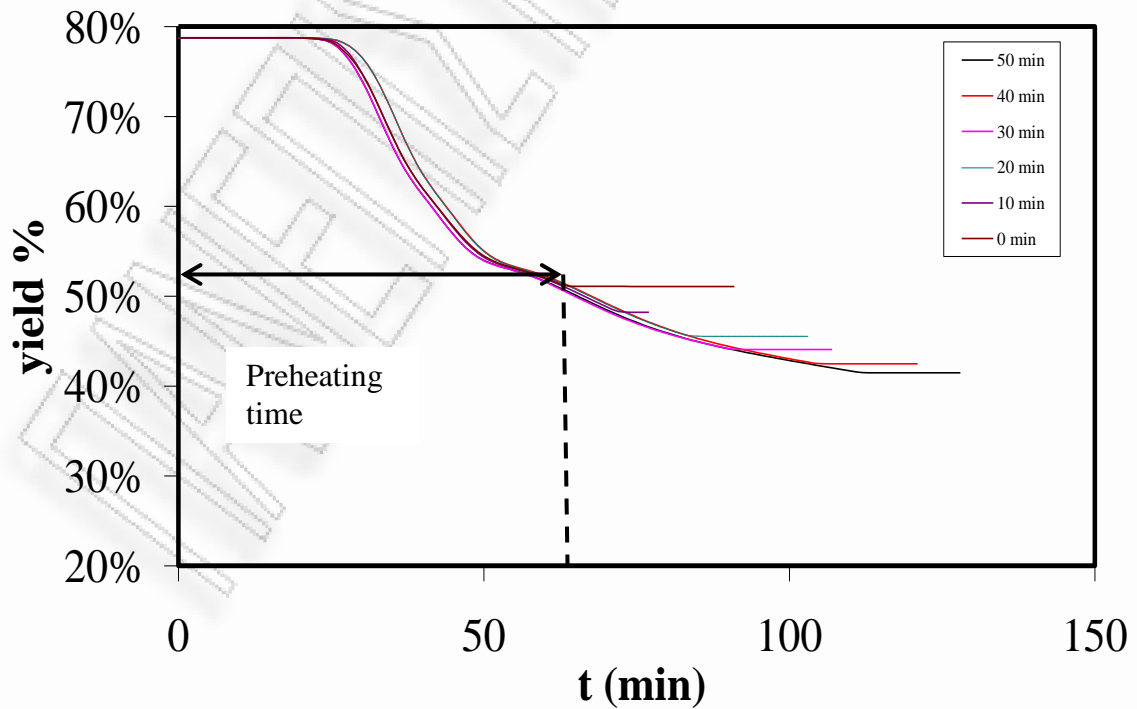
Σχήμα 7-54: Η απόδοση σε στερεό, κατά την αυτοϋδρόλυση του άχυρου σιταριού, σε διαφορετικούς χρόνους δίνεται ως συνάρτηση του χρόνου t.



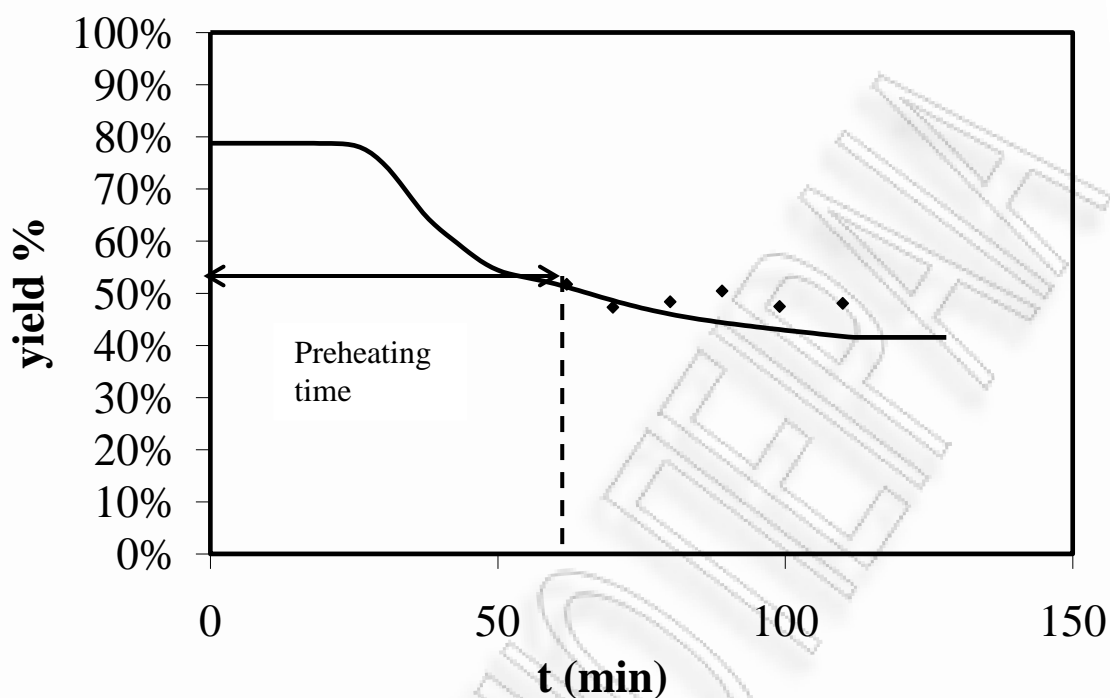
Σχήμα 7-55: Η απόδοση σε στερεό, κατά την αυτοϋδρόλυση του άχυρου σιταριού στους 180 °C, δίνεται ως συνάρτηση του χρόνου t



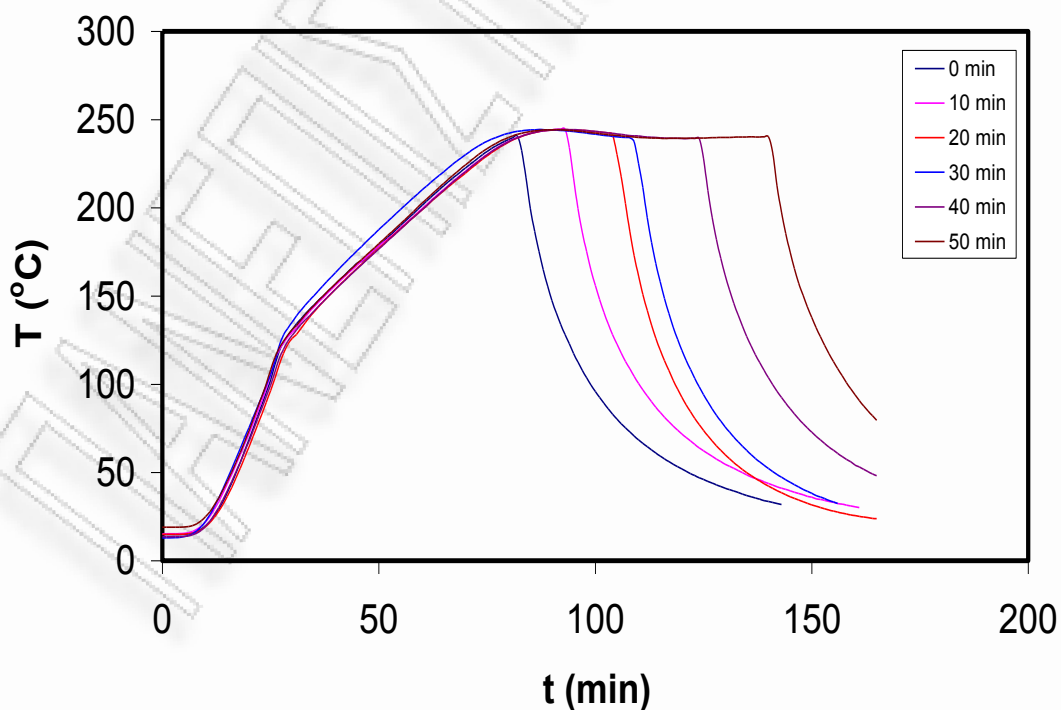
Σχήμα 7-56: Η κατανομή της θερμοκρασίας, κατά την αυτοϋδρόλυση του άχυρου σιταριού στους 200 °C σε διαφορετικούς χρόνους, δίνεται ως συνάρτηση του χρόνου t



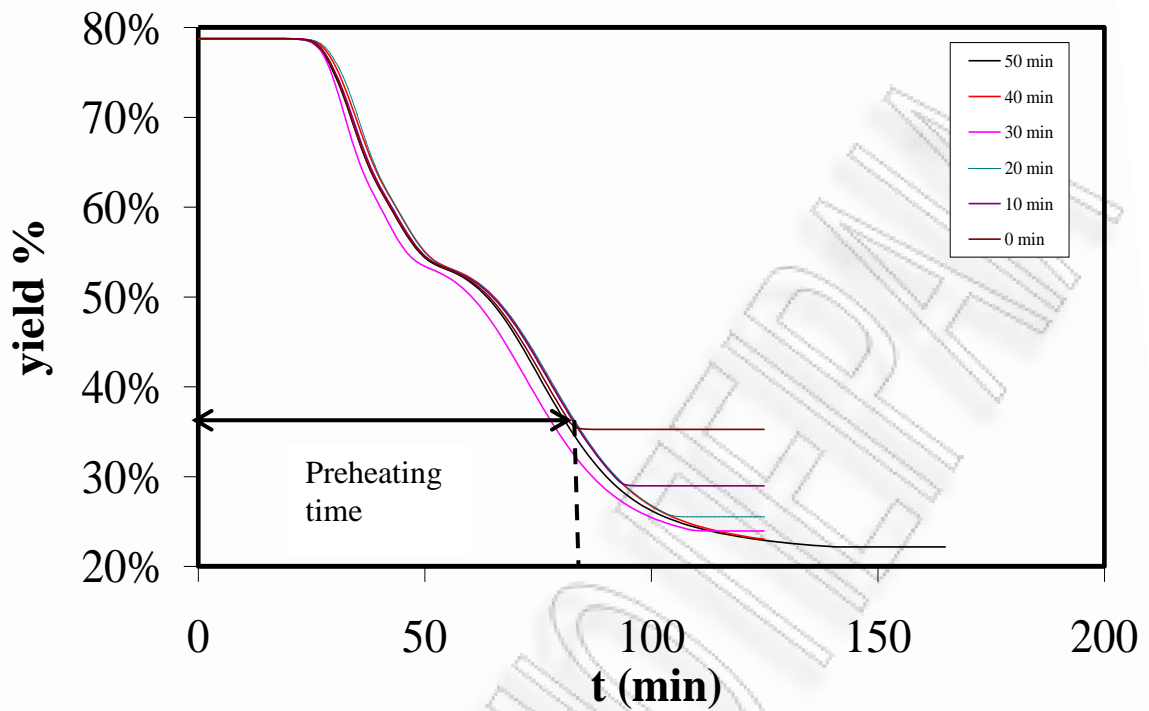
Σχήμα 7-57: Η απόδοση σε στερεό σε διαφορετικούς χρόνους, κατά την αυτοϋδρόλυση του άχυρου σιταριού, δίνεται ως συνάρτηση του χρόνου t.



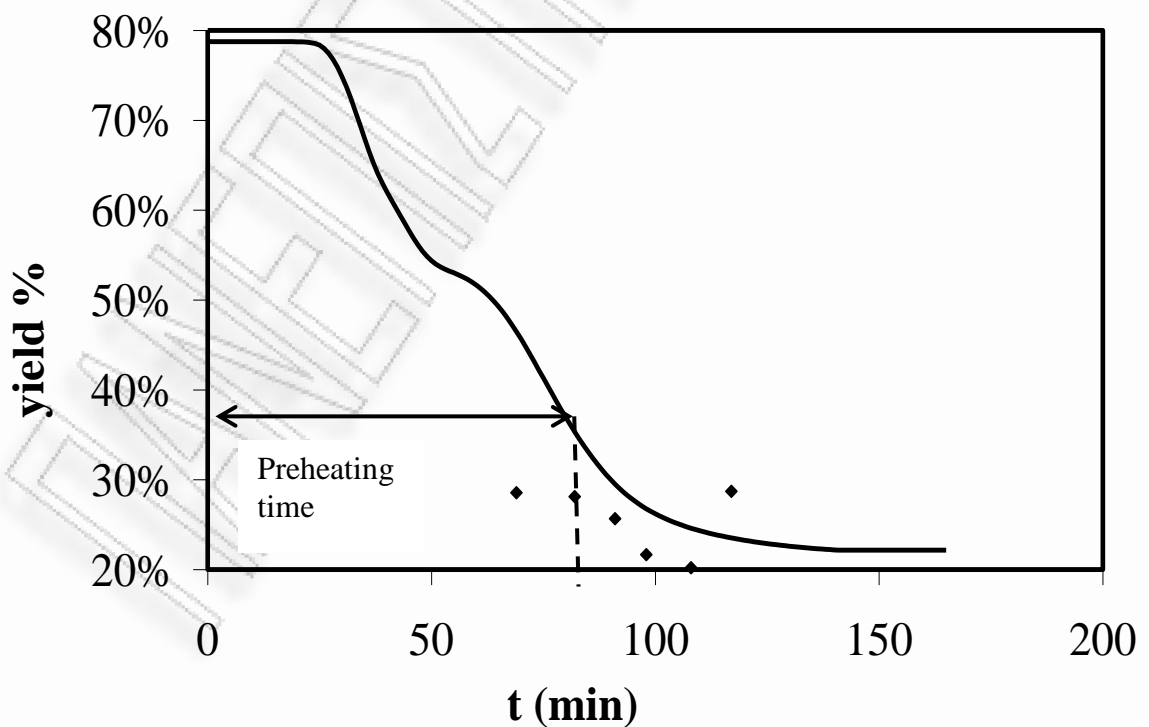
Σχήμα 7-58: Η απόδοση σε στερεό, κατά την αυτοϋδρόλυση του άχυρου σιταριού στους 200 °C, δίνεται ως συνάρτηση του χρόνου t



Σχήμα 7-59: Η κατανομή της θερμοκρασίας, κατά την αυτοϋδρόλυση του άχυρου σιταριού στους 240 °C σε διαφορετικούς χρόνους, δίνεται ως συνάρτηση του χρόνου t

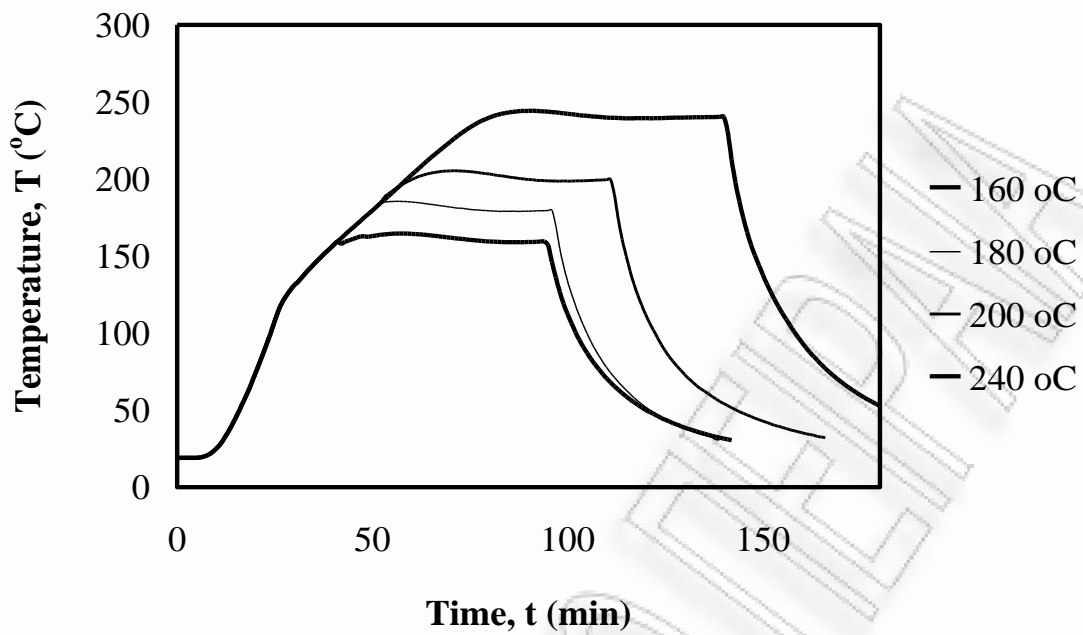


Σχήμα 7-60: Η απόδοση σε στερεό σε διαφορετικούς χρόνους, κατά την αυτοϋδρόλυση του άχυρου σιταριού, δίνεται ως συνάρτηση του χρόνου  $t$

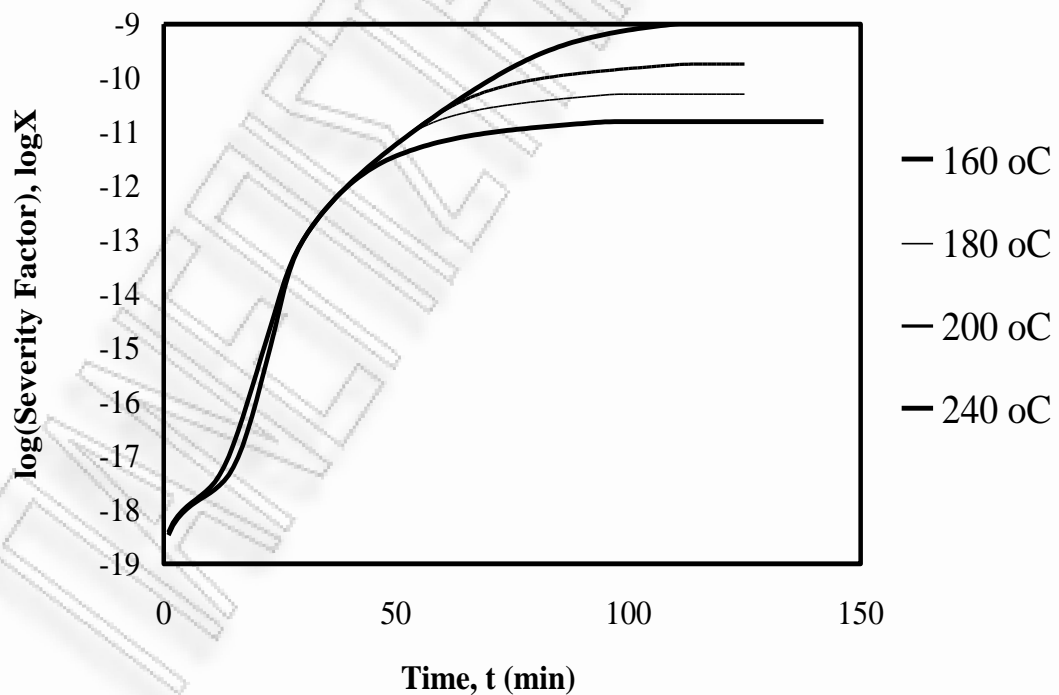


Σχήμα 7-61: Η απόδοση σε στερεό, κατά την αυτοϋδρόλυση του άχυρου σιταριού στους 240 °C, δίνεται ως συνάρτηση του χρόνου  $t$

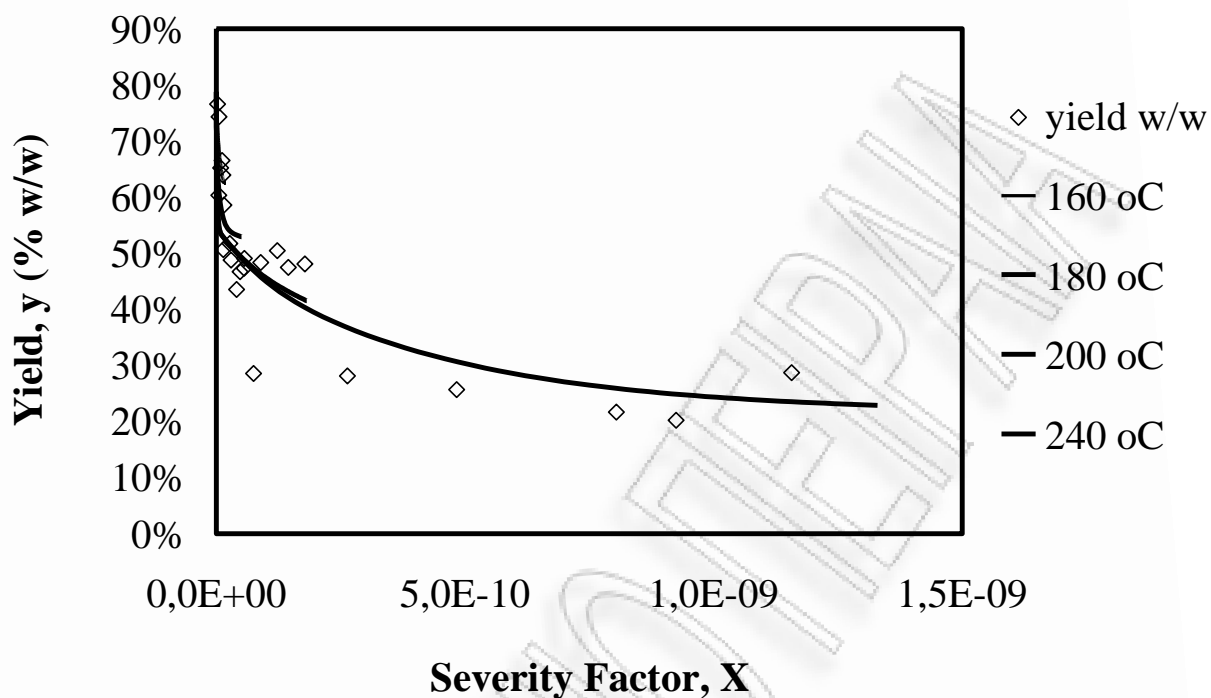




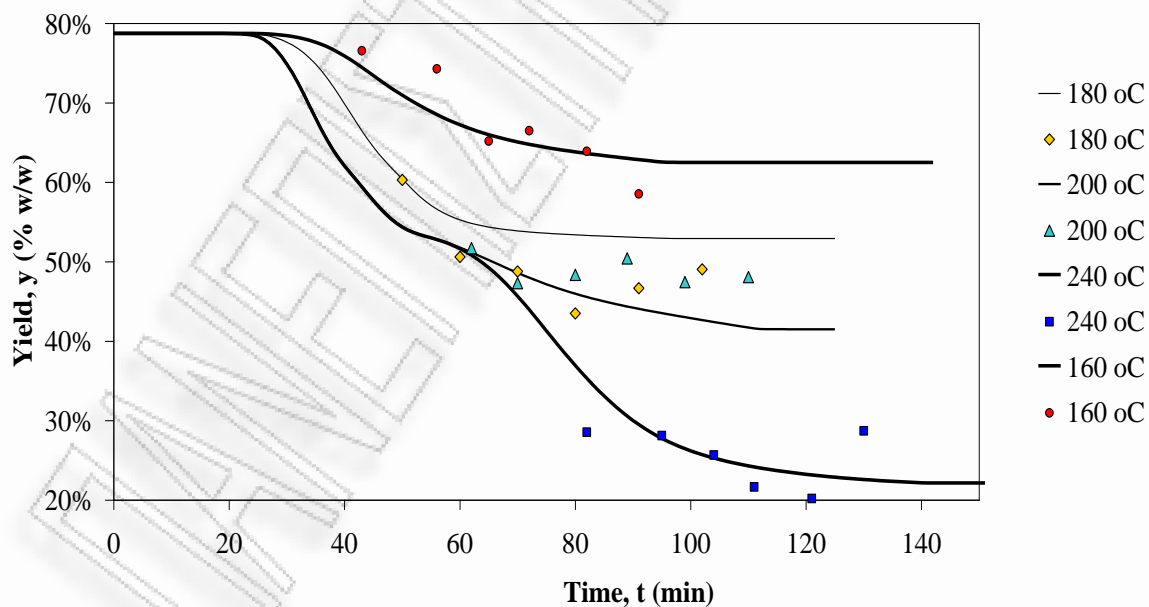
Σχήμα 7-62: Συγκεντρωτική κατανομή των θερμοκρασιών, κατά την αυτοϋδρόλυση του άχυρου σιταριού ως συνάρτηση του χρόνου  $t$



Σχήμα 7-63: Κατανομή του του λογάριθμου του παράγοντα αντίδρασης  $X_i$  ως προς το χρόνο  $t$ .



**Σχήμα 7-64:** Η απόδοση σε στερεό, κατά την αυτοϋδρόλυση του άχρου σιταριού, δίνεται ως συνάρτηση του παράγοντα αντίδρασης  $X_i$

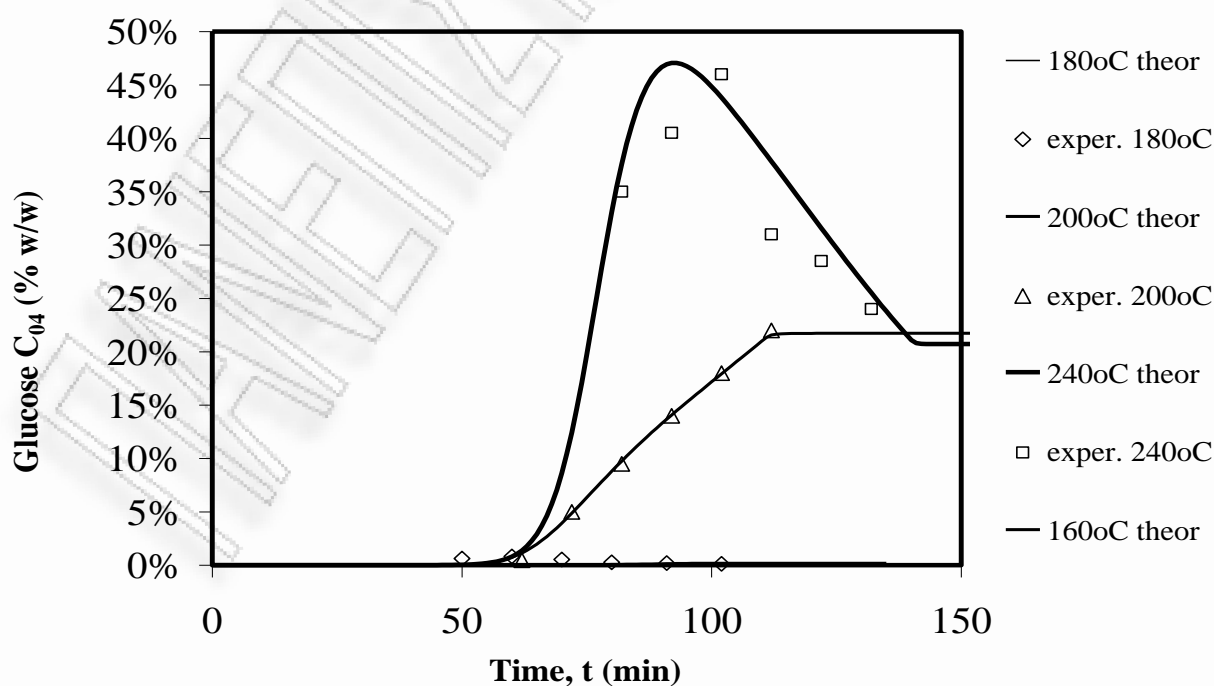


**Σχήμα 7-65:** Συγκεντρωτική κατανομή της απόδοσης σε στερεό, κατά την αυτοϋδρόλυση του άχρου σιταριού ως συνάρτηση του χρόνου t

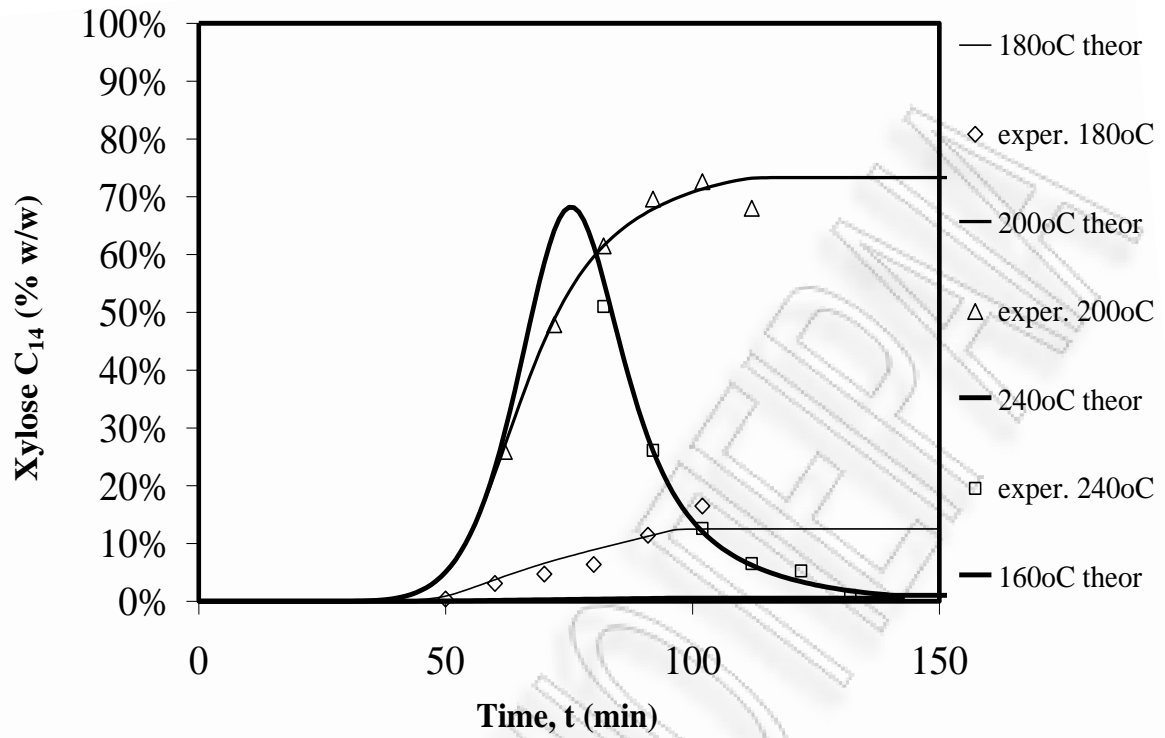
ii. Παραγωγή και Μετατροπή ολιγοσακχαριτών – Παραγωγή και Καταστροφή Μονοσακχαριτών

Πίνακας 7-30: Αυτοϋδρόλυση άχυρου σιταριού - Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών δεδομένων

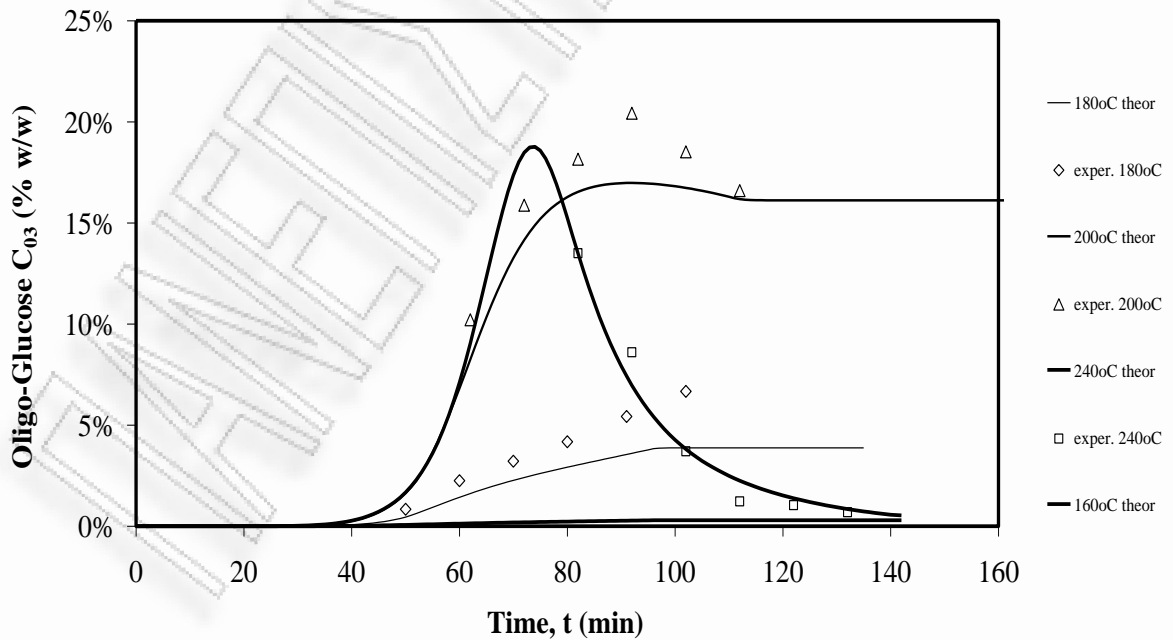
a/a	t (min)	T (oC)	X Παράγοντας Αντίδρασης	Ολιγο-γλυκόζη (C <sub>03</sub> ) % w/w		Γλυκόζη (C <sub>04</sub> ) % w/w		Ολιγο-ξυλόζη (C <sub>13</sub> ) % w/w		Ξυλόζη (C <sub>14</sub> ) % w/w	
				Πειρ.	Θεωρ.	Πειρ.	Θεωρ.	Πειρ.	Θεωρ.	Πειρ.	Θεωρ.
1	0	180	5,03E-12	0,84	0,38	0,62	0,00	70,40	70,29	0,40	0,72
2	10	180	1,39E-11	2,25	1,12	0,81	0,02	81,60	87,52	3,08	2,80
3	30	180	4,07E-11	4,18	3,21	0,27	0,16	92,93	89,66	6,36	9,93
4	50	180	5,64E-11	6,67	4,27	0,12	0,31	82,24	85,88	16,48	13,97
5	0	200	2,73E-11	10,21	8,24	0,46	1,14	72,49	72,52	25,92	26,95
6	10	200	5,60E-11	15,88	14,16	5,00	4,87	51,65	48,61	47,84	48,78
7	30	200	1,23E-10	20,43	16,98	14,00	14,07	17,10	23,95	69,60	67,85
8	50	200	1,78E-10	16,60	16,18	22,00	21,57	9,96	13,51	68,00	73,19
9	0	240	7,47E-11	13,50	13,49	35,00	37,57	1,34	2,38	51,00	55,46
10	20	240	4,83E-10	3,70	3,81	46,00	43,81	2,52	0,00	12,60	12,06
11	30	240	8,05E-10	1,23	2,25	31,00	37,83	0,77	0,00	6,50	6,25
12	40	240	9,25E-10	1,04	1,38	28,50	31,58	1,23	0,00	5,25	3,38
13	50	240	1,16E-09	0,69	0,85	24,00	25,52	0,41	0,00	1,00	1,81



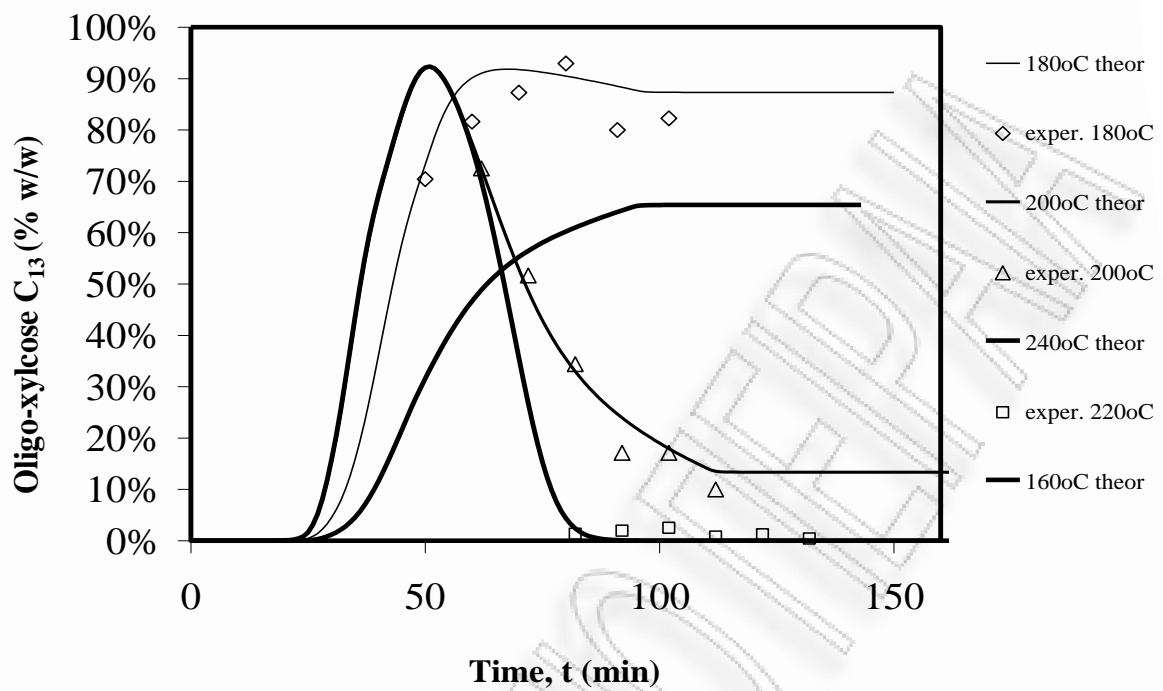
Σχήμα 7-66: Η γλυκόζη, κατά την αυτοϋδρόλυση του άχυρου σιταριού, δίνεται ως συνάρτηση του πραγματικού χρόνου αντίδρασης t



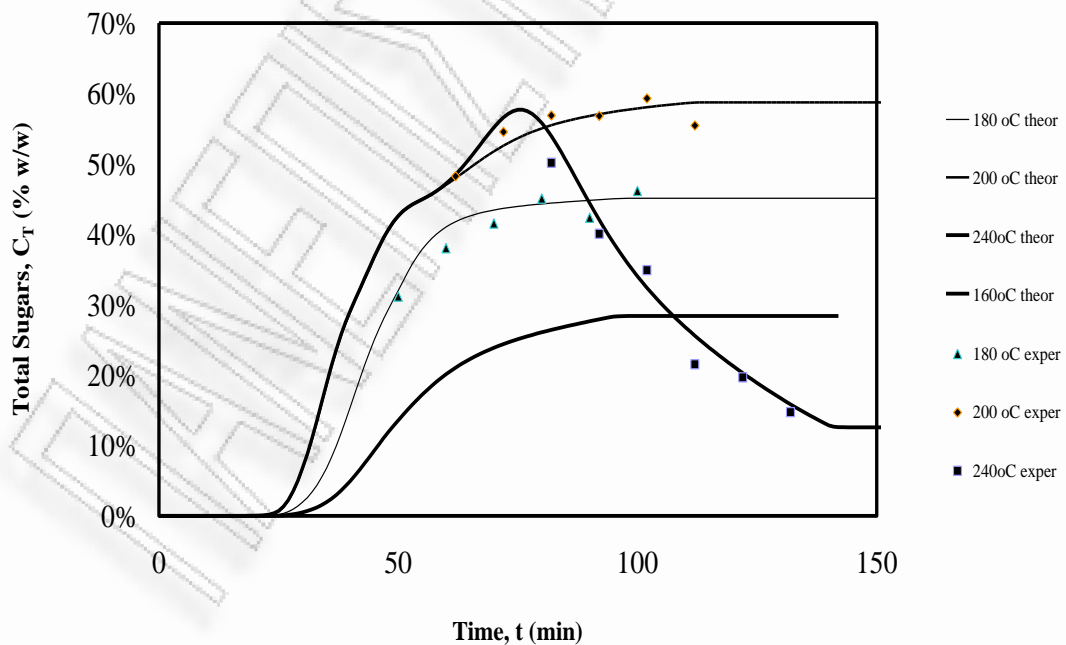
**Σχήμα 7-67:** Η ξυλόζη, κατά την αυτοϋδρόλυση του άχυρου σιταριού, δίνεται ως συνάρτηση του πραγματικού χρόνου αντίδρασης t



**Σχήμα 7-68:** Τα ολιγομερή της γλυκόζης, κατά την αυτοϋδρόλυση του άχυρου σιταριού, δίνονται ως συνάρτηση του πραγματικού χρόνου αντίδρασης t



**Σχήμα 7-69:** Τα ολιγομερή της ξυλόζης, κατά την αυτοϋδρόλυση του άχυρου σιταριού, δίνονται ως συνάρτηση του πραγματικού χρόνου αντίδρασης t



**Σχήμα 7-70:** Τα ολικά σάκχαρα, κατά την αυτοϋδρόλυση του άχυρου σιταριού, δίνονται ως συνάρτηση του πραγματικού χρόνου αντίδρασης t

### 7.3 Συζήτηση

Από τα διαγράμματα 7-53 έως 7-70 παρατηρούμε ότι το σύνθετο κινητικό μοντέλο προσομοιώνει ικανοποιητικά την αυτοϋδρόλυση των πολυσακχαριτών (κυτταρίνη, ημικυτταρίνες) λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Ιδιαίτερη σημασία δόθηκε στο κλάσμα των ανθιστάμενων στην υδρόλυση πολυσακχαριτών, στους ολιγοσακχαρίτες στο υδρόλυμα αλλά και στην ενεργότητα του οξέος τα οποία και αποτελούν τα βασικότερα σημεία του μοντέλου αυτού.

Όσον αφορά στην απόδοση σε στερεό, από το διάγραμμα 7-65 παρατηρούμε ότι σύμφωνα με το σύνθετο μοντέλο στους 180 °C οι αποδόσεις θα έπρεπε να ήταν αρκετά υψηλότερες και να μειώνονται ομαλά με το πέρας του χρόνου. Αντ' αυτού, παρατηρούμε σημαντική απόκλιση των τιμών και όχι την αναμενόμενη μείωση αυτών κατά τη διάρκεια του πειράματος. Όσον αφορά τους 200 °C το μοντέλο περιγράφει αρκετά καλά τα πειραματικά δεδομένα για τους αρχικούς χρόνους αντίδρασης, καθώς οι αποδόσεις που παίρνουμε στους χρονικές στιγμές που ακολουθούν (χρόνοι αντίδρασης 30-50 min) αποκλίνουν από αυτές του μοντέλου. Με βάση την πρόβλεψη του μοντέλου θα περιμέναμε μικρότερη απόδοση στερεού σε σχέση με την προκύπτουσα στο πείραμα. Στους 240 °C οι πειραματικές τιμές βρίσκονται σε σχετική συμφωνία με τις τιμές που το μοντέλο προτείνει και επιπλέον δείχνουν να ακολουθούν και την ίδια τάση που προβλέπει το μοντέλο αυτό.

Όσον αφορά στην κυτταρίνη η μέγιστη μετατροπή σε γλυκόζη παρατηρείται για χρόνο αντίδρασης 20 min στους 240 °C είναι 46% w/w, ενώ η ολιγο-γλυκόζη παρουσιάζει μέγιστη απόδοση τους 200 °C για χρόνο αντίδρασης 30 min και είναι 20% w/w.

Ακόμα όσον αφορά στην ημικυτταρίνη η μέγιστη μετατροπή σε ξυλόζη παρατηρείται για χρόνο αντίδρασης 40 min στους 200 °C και είναι 73% w/w, ενώ ολιγο-ξυλόζη παρουσιάζει μέγιστη απόδοση στους 180 °C για χρόνο αντίδρασης 30 min και είναι 93% w/w.

Επίσης, όσον αφορά στην ολοκυτταρίνη (ημικυτταρίνη και κυτταρίνη) η μέγιστη μετατροπή σε ολικά σάκχαρα παρατηρείται στους 200 °C για χρόνο αντίδρασης 40 min και είναι 59% w/w.

Επίσης παρατηρούμε ότι, όσον αφορά στην άμορφη κυτταρίνη, η ενέργεια ενεργοποίησης της υδρόλυσης βρέθηκε ότι είναι  $E=116,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  η οποία είναι χαμηλότερη από αυτήν της αποικοδόμησης της γλυκόζης  $E_{gl}=136,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (βλ. πίνακα 7-28). Συνεπώς, η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης επιταχύνει σημαντικά το ρυθμό υδρόλυσης, αλλά επίσης παρατηρούμε ότι χειροτερεύει τις αντίστοιχες αποδόσεις σε σάκχαρα της αυτοϋδρόλυσης των κυτταρινών. Όσον αφορά στην ημικυτταρίνη, η ενέργεια ενεργοποίησης της υδρόλυσης βρέθηκε επίσης χαμηλότερη από αυτήν της αποικοδόμησης της ξυλόζης (βλ. πίνακα 7-28). Αυτό συνεπάγεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης, αν και επιταχύνει σημαντικά τους ρυθμούς υδρόλυσης δε φαίνεται να βελτιώνει την απόδοση των σακχάρων της υδρόλυσης των ημικυτταρινών. Στους  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  παρατηρούμε μείωση στις αντίστοιχες αποδόσεις σε σάκχαρα σε σχέση με τους  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## ● ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8<sup>ο</sup>: Συμπεράσματα – Προτάσεις

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η κινητική της αυτοϋδρόλυσης άχυρου σιταριού σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα για θερμοκρασίες 180, 200 και 240 °C και χρόνους παραμονής 0,10,20,30,40 και 50 min.

Τα βασικά χαρακτηριστικά της κυτταρίνης (η συγκέντρωσή της στο κυτταρινούχο υλικό, ο βαθμός κρυσταλλικότητας και ο βαθμός πολυμερισμού της), ο ρόλος των ολιγοσακχαριτών και το πολύπλοκο σύστημα αντιδράσεων αποικοδόμησης των παραγόμενων σακχάρων περιγράφονται από διάφορα προτεινόμενα κινητικά μοντέλα. Στην παρούσα εργασία, για την καλύτερη αξιολόγηση και κατανόηση των πειραματικών αποτελεσμάτων, εφαρμόσαμε ένα σύνθετο κινητικό μοντέλο παράλληλων και διαδοχικών αντιδράσεων ψευδο-πρώτης τάξης.

Το σύνθετο κινητικό μοντέλο προσομοιώνει ικανοποιητικά την υδρόλυση των πολυσακχαριτών (κυτταρίνη, ημικυτταρίνες) λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Ιδιαίτερη σημασία δόθηκε στο κλάσμα των ανθιστάμενων στην υδρόλυση πολυσακχαριτών, στους ολιγοσακχαρίτες στο υδρόλυμα αλλά και στην ενεργότητα του οξέος, τα οποία και αποτελούν τα βασικότερα σημεία του μοντέλου αυτού.

Όσον αφορά στην κυτταρίνη η μέγιστη μετατροπή σε γλυκόζη παρατηρείται για χρόνο αντίδρασης 20 min στους 240 °C είναι 46% w/w, ενώ η ολιγο-γλυκόζη παρουσιάζει μέγιστη απόδοση τους 200 °C για χρόνο αντίδρασης 30 min και είναι 20% w/w.

Ακόμα όσον αφορά στην ημικυτταρίνη η μέγιστη μετατροπή σε ξυλόζη παρατηρείται για χρόνο αντίδρασης 40 min στους 200 °C και είναι 73% w/w, ενώ ολιγο-ξυλόζη παρουσιάζει μέγιστη απόδοση στους 180 °C για χρόνο αντίδρασης 30 min και είναι 93% w/w.

Επίσης, όσον αφορά στην ολοκυτταρίνη (ημικυτταρίνη και κυτταρίνη) η μέγιστη μετατροπή σε ολικά σάκχαρα παρατηρείται στους 200 °C για χρόνο αντίδρασης 40 min και είναι 59% w/w.



Η μελέτη και η πειραματική διαδικασία που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρουσίασε ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον και για το λόγο αυτό η περαιτέρω ενασχόληση και εμβάθυνση με το αντικείμενο αυτό πιστεύεται ότι θα οδηγήσει σε ιδιαίτερος σημαντικά συμπεράσματα. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση της όξινης υδρόλυσης του άχυρου σιταριού σε ηπιότερες συνθήκες ( $T=140-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , χρόνος αντίδρασης 0-50min). Επίσης ενδιαφέρουσα φαίνεται και η πειραματική μελέτη σε συνθήκες διαφορετικής συγκέντρωσης οξέος για διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους αντίδρασης αλλά και σε διαφορετικό τύπο αντιδραστήρα.

Ακόμα, θα παρουσίαζε ιδιαίτερο ενδιαφέρον και η μελέτη της υδρόλυσης και άλλων λιγνοκυτταρινούχων υλικών πέραν του άχυρου σιταριού όπως είναι διάφορα δασικά υπολείμματα, άχυρο κριθαριού, πριονίδι ξύλου κ.α.

## ● BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. ABATZOGLOU N., CHORNET E., BELKACEMI K., OVEREND R.P., Phenomenological kinetics of complex systems-the development of a generalized severity parameter and its application to lignocellulosics fractionation. *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992) 1109-1122
2. 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
3. ATALLA R.H., and VANDERHART D.L., Native Cellulose: A Composite of Two Distinct Crystalline Forms, *Science*, 223, 1984, pp. 283-285
4. BALLESTEROS, I.; OLIVA, J.M.; NAVARRO, A.A.; GONZALEZ, A.; CARRASCO, J.; BALLESTEROS, M. effect of chip size on steam explosion pretreatment of softwood. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2000, 84, 97.
5. 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.
6. BHANDARI, N., MACDONALD, D. G. and BAKHSHI, N. N., Kinetic Studies of Corn Stover Saccharification using Sulphuric Acid. *Biotechnol. Bioeng.*, 26 (1984) 320-327.
7. BOBLETER, O.; BINDER, H.; CONCIN, R.; BURTSCHER, E. The conversion of biomass to fuel raw material by hydrothermal pretreatment. In *Energy from Biomass*; Palz, W., Chartier, P., Hall, D. O., Eds.; Applied Science Publishers: London, 1981; pp 554-562.
8. Carre, J. Hebert, J. and Lacrosse, L. 1984. Critical Analysis of the Dry Process Improvement of Ligneous Materials for Energy – Producing Purposes. Final Report. Commission of the European Communities Directorate – General for Development.
9. Choi, C.H and A.P. Mathews, 1996. Two-step acid hydrolysis process kinetics in the saccharification of low-grade biomass: Experimental studies on the formation and degradation of sugars. *Bioresour. Technol.*
10. 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

11. Das D. and Veziroglu T.N. 2001. Hydrogen production by biological processes: A literature survey. *International Journal of Hydrogen Energy*. 26
12. Duff S.J.B., Murray W.D., 1996. Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: a review. *Bioresource Technology* 55, 1-33.
13. DUFF, S. J. B.; MURRAY, W. D. Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: A review. *Bioresour. Technol.* 1996, 55, 1-33.
14. Esnouf, C. and Heerah, N. 1989. Agricultural Wastes for Electricity Generation. International Conference on Pyrolysis and Gasification, Luxembourg
15. 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.
16. Faix O. (1992). Lignin Utilization in Large Quantities: An Utopian Vision or an Economical Viable Way? Proc. XVI<sup>th</sup> Intern Conf. Group Polyphenols. Lisbon, Portugal, INRA eds., Paris, France, 311-318
17. FAST 1981. Energy from Biomass Technologies: State-of-the Art Review. Occasional Paper 10.
18. Fengel D. & Wegener G. (1984), Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Watter de Gruyter eds., Berlin – New York, 167-174, 268-315
19. Flickinger M.C (1980). Current Biological Research in Conversion of Cellulosic Carbohydrates into Liquid Fuels: How far have we come? *Biotechnol. Bioeng.*, 22, 27-48
20. Gaillard B.D.E (1965). Comparison of Hemicelluloses from Plants belonging to two different Plant families. *Phytochemistry*, 4, 631-634
21. GONZALEZ, A.; CARA, C.; MOYA, M.; BALLESTEROS, I.; NEGRO, M. J.; RUIZ, E. Influence of solid loading on enzymatic hydrolysis of steam exploded or liquid hot water pretreated olive tree biomass. *Process Biochem.*, 2007, 42, 1003-1009
22. GRETHLEIN, H. E. Chemical Breakdown of Cellulosic Materials. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 28 (1978)
23. GRETHLEIN, H. E. Comparison of the Economics of Acid and Enzymatic Hydrolysis of Newsprint. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 20 (1978) 503-525
24. GRETHLEIN, H. E. The Acid Hydrolysis of Refuse. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 5 (1975) 303-318.

25. Hamelinck C.N., Faaij A.P.C., den Uil H., Boerrigter H., 2003, System analysis of biomass derived FT liquids; Technical options, process optimisation and development potential, Utrecht University, Copernicus Institute, Science technology and Society, Utrecht
26. Haun, J.L, 1970. Hemicellulose In: "Handbook of Paper Technology (ed. K.W. Britt), 2<sup>nd</sup> ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 26-28
27. HAYASHI N., SUGIYAMA J., OKANO T., ISHIHARA M., 1997. Selective degradation of the cellulose I-alpha component in *Cladophora* cellulose with *Trichoderma viride* cellulase. *Carbohydr Res* 305, 109-116.
28. Hearon W.M., Cheng F.L & Witte J.F (1975). Chemicals from Cellulose. *Appl. Polym. Symp.*, 28, 77-84
29. HOLTZAPPLE, ML, A.E. HUMPHREY, and J.D. TAYLOR 1989. Energy requirement for the size reduction of poplar and aspen wood. *Biotechnol. Bioeng.* 33:207-210
30. Hon S. & David N. (1994). Cellulose: A Random Walk along its Historical Path. *Cellulose*, 1, 1-25
31. Janson J. & Fullerton T. (1987). Influence of Carbohydrates and Related Compounds Alkaline Cleavage of the  $\beta$ -Anyl Ether Linkage in a Phenolic Lignin Compound *Holzforschung*, 41, 359-362
32. JØRGENSEN, H., KRISTENSEN, J. B. and FELBY, C. (2007), Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 1: 119–134.
33. Judt M. (1992a). Set to Make a Comeback in Furnishes? *PPI*, August 1992, 45-46
34. KABEL, M.A., BOS, G., ZEEVALKING, J., VORAGEN, A.G.J., SCHOLS, H.A., 2007b. Effect of pretreatment severity on xylan solubility and enzymatic breakdown of the remaining cellulose from wheat straw. *Bioresource Technology* 98, 2034–2042.
35. KABEL, M.A., van den BORNE, H., VINCKEN, J.-P., VORAGEN, A.G.J., SCHOLS, H.A., 2007a., Structural differences of xylans affect their interaction with cellulose. *Carbohydrate, Polymers* 69, 94–105.
36. Katzen R, Madson PW, Monceaux DA (1995) Use of cellulosic feedstocks for alcohol production. In *The Alcohols Textbook*; Lyons, T.P., Murtagh, J.E., Kelsall, D.R., Eds.; Nottingham University
37. Kosiskova B., Zakutna L. & Joniac D. (1978). Investigation of the Lignin – Saccharidic Complex by Electron Microscopy, *Holzforschung*, 32, 15-18

38. KOUKIOS, E. G., Modeling the Effects of Acid Pretreatment on the lignocellulosic Complex. Paper presented at AIChE National Meeting, New Orleans, November 1981.
39. Koukios, E.G. and Mavroukoulakis, J.G 1981a. The energy Value of Agricultural Residues – Utilization through Briquetting, in M. Chatterji (ed.). Energy and Environment in the Developing Countries, J. Wiley & Sons Ltd. New York.
40. LAI, Y.-Z. Chemical degradation. In Wood and Cellulosic Chemistry; Hon, D.N.-S., Hiraishi, N., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1991; 455–523.
41. Lee et al, 2009. One and Two stage Autohydrolysis pretreatments for enzyme hydrolysis of coastal Bermuda grass to produce fermentable sugars.
42. LI, J.; HENRIKSSON, G.; GELLERSTEDT, G. Lignin depolymerization/repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion. *Bioresour. Technol.* 2007, 98, 3061–3068.
43. Lynd, L. (1996): Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: technology, economics, and policy. *Annual Review of Energy & Environment*, 21:403-465.
44. M. J. TAHERZADEH, 1999, 'Ethanol from Lignocellulose: Physiological Effects of Inhibitors and Fermentation Strategies' Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy, Department of Chemical Reaction Engineering, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden.
45. MACKIE, K. L.; BROWNELL, H. H.; WEST, K. L.; SADDLER, J. N. Effect of sulphur dioxide and sulphuric acid on steam explosion of aspenwood. *J. Wood Chem. Technol.* 1985, 5, 405–425.
46. Magee, R.J and Kosric, N. 1985. Bioconversion of hemicellulosics. *Adv. Biochem. Eng.* 32
47. 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.
48. McBURNEY, L. F., Kinetics of degradation reactions. In *Cellulose and cellulose derivatives* – 1<sup>st</sup> ed. E. Ott, H. M. Spurlin and M. W. Grafflin. 2<sup>nd</sup> ed. Interscience Publishers, New York, 1956, pp. 99-130.
49. McMILLAN, J.D. Pretreatment of lignocellulosic biomass. In *Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production*, Himmel, M.E., Baker, O., Overend, R.P. Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1994; 292–324.
50. Meier, D. and Faix, O. 1988. Effect of Hydrogen Pressure on Yields and Quality of Oils Obtained from Direct Liquefaction of Pine Wood. *Energy from Biomass* 4 Ed: G. Grassi, D. Pirrwitz, H. Zibetta, Elsevier Applied Science, Graft Yarmouth, 1989.

51. MOK, W.S.-L.; ANTAL, M.J. Jr. Productive and parasitic pathways in dilute acid-catalyzed hydrolysis of cellulose. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992, 31, 94
52. Neilson M.J & Richards G.N (1982). Chemical Structure in a Lignin – Carbohydrate Complex Isolated from the Bouine Rumen. *Carbohydr. Res.*, 104, 121-138
53. Ott, E., Spurlin, H.M., and Grafflin, M.W., Cellulose and cellulose derivatives, Part I, 2<sup>nd</sup> ed. Interscience Publisers, New York, 1956
54. Pandey A. 2009 «Handbook of plant-based biofuels» CRC Press Taylor & Francis Group Hu, G., Heitmann, J. A., and Rojas, O. J. 2008 «Feedstock pretreatment strategies for producing ethanol from wood, bark, and forest residues» *BioRes.* (3(1), 270-294
55. Parisi F., 1989. Advances in lignocellulosic hydrolysis and in the utilisation of the hydrolysates. *Adv. Biochem. Eng.* 38, 53-87.
56. PEREZ, J. A.; GONZALEZ, A.; OLIVA, J. M.; BALLESTEROS, I.; MANZANARES, P. Effect of process variables on liquid hot water pretreatment of wheat straw for bioconversion to fuel-ethanol in a batch reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2007, 82, 929–938.
57. Phillips J.A (1985). It need not to be feedstock or Food. *Chemtech*, 15(6), 377-383
58. 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.
59. 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.
60. SAKA, S. Structure and chemical composition of wood as a natural composite material. In *Recent Research on Wood and Wood-based Materials, Current Japanese Materials Research*; Shiraishi, N., Kajita, H., Norimoto, M., Eds.; Elsevier Applied Science: London, 1993; Vol. 11, 1–20.
61. SANTINI, G. S., and VAUX, W. G., Biochemocal Conversion of Refuse to Ethyl Alcohol. *AIChE Symp. Ser.* 72 (158) (1976) 99-103.
62. Sarkanen K.V. (1970). Lignin. In *Handbook of Pulp and Paper Technology*, editor K.W Britt, Van Nostrand Reinhold eds., 2<sup>nd</sup> ed., New York, USA, 33-36
63. Scalbert A., Monties B. Guillet E. & Lallemand J.Y (1986). Comparison of wheat straw Lignin Preparations, *Holzforchung*, 40,119-127
64. Shafizadeh F. (1968): *Pyrolysis and Combustion of Cellulosic Materials*, *Advances in Carbohydrate Chemistry*, Volume 23

65. SIDIRAS D., KOUKIOS E., Simulation of acid-catalysed organosolv fractionation of wheat straw. *Bioresour. Technol.* 94 (2004) 91-98
66. SIDIRAS D., KOUKIOS E., Simulation of acid-catalysed organosolv fractionation of wheat straw. *Bioresour. Technol.* 94 (2004) 91-98
67. SONDHY, D. K., ROBERTS, R. S., 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.
68. SPROULL, R. D., BIENKOWSKI, P. R., and TSAO, G. T., Production of Furfural from Corn Stover Hemicelluloses. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 15 (1985) 561-575.
69. STENBERG, K.; TENGBORG, C.; GALBE, M.; ZACCHI, G. Optimisation of steam pretreatment of SO<sub>2</sub>-impregnated mixed softwoods for ethanol production. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1998, 71, 299.
70. SUN, R.C.; SUN, X.F.; BING, X. Succinoylation of wheat straw hemicelluloses with a low degree of substitution in aqueous systems. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 83, 757.
71. SUN, Y.; CHENG, J.Y. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. *Bioresour. Technol.* 2002, 83, 1
72. THOMPSON, D. R., DAVID, R., and GRETHLEIN, H. E., Design and Evaluation of a Plug Flow Reactor for Acid Hydrolysis of Cellulose. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 18 (3) (1979) 166-169.
73. VIOLA, E.; ZIMABARDI, F.; CARDINALE, M.; CARDINALE, G.; BRACCIO, G.; GAMABACORTA, E. Processing cereal straws by steam explosion in a pilot plant to enhance digestibility in ruminants. *Bioresour. Technol.* 2008, 99, 681-689.
74. WEIL, J.; WESTGATE, P.; KOHLMANN, K.; LADISCH, M.R. Cellulose pretreatments of lignocellulosic substrates. *Enzyme Microb. Technol.* 1994, 16, 1002.
75. WENZL, H. F. J., *The Chemical Technology of Wood.* Academic Press. New York 1970.
76. Whistler R.L & Teng J. (1970). Cellulose Chemistry. In handbook of Pulp and Paper Technology, editor K.W Britt, Van Nostrand Reinhold eds., 2<sup>nd</sup> ed., New York, USA., 13-23
77. Wyman C. E., 1994. Ethanol from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 50, 3-16
78. Wyman, C. (1994): Alternative fuels from biomass and their impact on carbon dioxide accumulation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 45-46:897-915.

79. Y Sun, J Cheng, 2002, 'Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review'. *Bioresource Technology* 83 (2002) 1–11
80. Κούκιος Ε.Γ., Τσούτσος Θ.Δ. & Umealu O.S (1994). Ελληνικό Δυναμικό Βιομάζας. Πρακτικά Επιμορφωτικού Σεμιναρίου: Βέλτιστη Χρήση Βιολογικών Πόρων σε Νέες Βιομηχανίες και Ενεργειακές Εφαρμογές, Δεκέμβριος 1994, Ε.Μ.Π.
81. ΚΟΥΚΙΟΣ, Ε.Γ. 1977. Ο Ενεργειακός Ρόλος των Γεωργικών Παραπροϊόντων. *Ελληνική Βιομηχανία Ζαχάρεως* 31 (δ). 391-424
82. ΚΟΥΛΛΑΣ, ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΠΕΤΡΟΣ (1990, *Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ)*), ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΕ ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΑ: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗ ΣΤΕΡΕΑ ΦΑΣΗ
83. Λάμπρου Αναστασία 2008 «Τα βιοκαύσιμα στη μέση εκπαίδευση» Μεταπτυχιακή εργασία, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Παραγωγή και Διαχείριση Ενέργειας», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
84. Μπίλλα Ε. (1994). Λιγνίνες: Δομή και Ιδιότητες. Πρακτικά Επιμορφωτικού Σεμιναρίου: Βέλτιστη Χρήση Βιολογικών Πόρων σε Νέες Βιομηχανίες και Ενεργειακές Εφαρμογές, Δεκέμβριος 1994, Ε.Μ.Π.
85. ΠΑΠΑΘΕΟΦΑΝΟΥΣ, ΜΑΡΙΑ (1995, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ)), ΚΛΑΣΜΑΤΩΣΗ ΛΙΓΝΙΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΟΥ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΠΡΟΣ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΑ ΚΛΑΣΜΑΤΑ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ ΚΑΤΑΛΛΗΛΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΝΩΔΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ
86. Παπανικολάου Βασιλική 2006 «Μέθοδοι και υλικά ακινητοποίησης βιοκαταλυτών για την παραγωγή καύσιμης και βιομηχανικής αλκοόλης σε βιοαντιδραστήρα διαλείποντος έργου» Ερευνητική Εργασία Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Βιολογίας
87. ΣΙΔΗΡΑΣ, Δ., Μελέτη προκατεργασιών για τη βελτιστοποίηση της όξινης υδρόλυσης κυτταρινούχων υλικών. Διδακτορική Διατριβή. ΕΜΠ. Αθήνα 1990.
88. Τσούτσος Θ., 1990, 'Πειραματική και τεχνικοοικονομική αξιολόγηση συστημάτων που αξιοποιούν ενεργειακά κυτταρινούχα υλικά προς αιθανόλη', Διδακτορική διατριβή.
89. <http://en.wikipedia.org/wiki/Lignin>
90. [http://www.africaoils.co.za/images/ethanol\\_fuel\\_diagrambig.jpg](http://www.africaoils.co.za/images/ethanol_fuel_diagrambig.jpg)
91. [http://www.biofuels.gr/biodiesel\\_1.html](http://www.biofuels.gr/biodiesel_1.html)
92. <http://www.britishsugar.co.uk>
93. [http://www.cres.gr/kape/news/deltia/forma\\_biogas.htm](http://www.cres.gr/kape/news/deltia/forma_biogas.htm)



94. <http://www.distill.com/World-Fuel-Ethanol-A&O-2004.html>

95. <http://www.journeytoforever.org/ethanol.html>

96. <http://www.ligninbiofuels.com>

97. <http://www.nwicc.com/pages/continuing/business/ethanol/Module1.htm>

98. <http://www.peopleandplanet.net/doc.php?id=522&section=7>

ANALIZO DE PA