



**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΣΠΟΥΔΩΝ**



**ΟΡΓΑΝΩΣΗ & ΔΙΟΙΚΗΣΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ
ΕΞΕΙΔΙΚΕΥΣΗ:
«ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ & ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ
ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»**

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ &
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ»**

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΑΤΣΑΜΑΣ



ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

**ΜΠΑΤΖΙΑΣ ΦΡΑΓΚΙΣΚΟΣ (Ομότιμος Καθηγητής)
ΣΙΔΗΡΑΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ (Αναπληρωτής Καθηγητής, επιβλέπων)
ΣΙΟΝΤΟΡΟΥ ΧΡΙΣΤΙΝΑ (Λέκτορας)**

ΠΕΙΡΑΙΑΣ, Απρίλιος 2013

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών» του Τμήματος Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας του Οικονομικού Πανεπιστημίου Πειραιώς για την απόκτηση του τίτλου του Διατμηματικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών στα «Συστήματα Διαχείρισης Ενέργειας και Προστασίας Περιβάλλοντος». Από τα δεδομένα της διπλωματικής εργασίας προέκυψε η παρακάτω δημοσίευση: *D. Sidiras, D. Politi, G. Katsamas. Effect of Sulphuric Acid Concentration on Sugar Production during Lignocellulosic Biomass Pre-treatment. 20th European Biomass Conference and Exhibition - Setting the course for a biobased economy. Milan, Italy. 18-22 June 2012. pp. 1645-1651.*

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους, η βοήθεια των οποίων έδρασε καταλυτικά στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας. Πρώτους απ' όλους, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον ομότιμο καθηγητή κ. Φραγκίσκο Μπατζιά που με εμπιστεύθηκε και μου προσέφερε τη δυνατότητα ενασχόλησης μου στο παρόν εργαστήριο, καθώς επίσης τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Δημήτριο Σιδηρά ο οποίος μου έδωσε τη δυνατότητα να ασχοληθώ με ένα θέμα ιδιαίτερου ενδιαφέροντος και γόνιμου προβληματισμού στον τομέα της βέλτιστης αξιοποίησης απορριπτόμενης βιομάζας με σκοπό την παραγωγή ενέργειας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη λέκτορα κα Χριστίνα Σιοντόρου για την αμέριστη συμπαράσταση και τις συμβουλές που μου έδωσε όλη αυτή την περίοδο συνεργασίας μας. Εν συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες, Ηλία Κωνσταντίνου για τη βοήθειά του στη λειτουργία του Αντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου που αφορά το κύριο μέρος της Διπλωματικής μου Εργασίας, τη Δωροθέα Πολίτη για τη μέτρηση σακχάρων της υγρής φάσης από το διαχωρισμό του υδρολύματος της όξινης υδρόλυσης, καθώς επίσης τους μεταπτυχιακούς και προπτυχιακούς φοιτητές που εργάζονται στο εργαστήριο για το εξαιρετικό περιβάλλον γόνιμης συνεργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους και την οικογένεια μου, των οποίων η αμέριστη συμπαράσταση και ανιδιοτελής αγάπη με βοήθησε και με βοηθάει να εξελίσσομαι.

Εισαγωγή

Η ολοένα αυξανόμενη ενεργειακή ζήτηση, η συνεχόμενη αύξηση των τιμών των ορυκτών καυσίμων κι εν γένει των συμβατικών μορφών ενέργειας, η εξάντληση των φυσικών πόρων και η ραγδαία υποβάθμιση του περιβάλλοντος, οδηγούν στην επιτακτική ανάγκη αναζήτησης νέων πηγών ενέργειας και πρώτων υλών για την παραγωγή καυσίμων και διαφόρων χημικών προϊόντων ηπιότερων ως προς το περιβάλλον και ανταγωνιστικότερων των συμβατικών καυσίμων. Η χρήση της βιοαιθανόλης ως εναλλακτικό καύσιμο αποτελεί σημαντικό πεδίο έρευνας καθώς παρουσιάζονται πολλές δυνατότητες από την αξιοποίησή της. Η παραγωγή της δε από απορριπτόμενη βιομάζα, ή αλλιώς από Λιγνοκυτταρινούχο Πρώτη Ύλη (ΛΠΥ), η οποία βρίσκεται σε αφθονία στο Ελληνικό ύπαιθρο, αποτελεί μια σχετικά νέα πρόκληση.

Επιπλέον η ενεργειακή αυτονομία της χώρας μας και κατ' επέκταση ο Ευρωπαϊκός προσανατολισμός στον τομέα των βιοκαυσίμων δίνουν την αφορμή για την ενασχόληση στο συγκεκριμένο πεδίο της έρευνας.

Η παρούσα διπλωματική εργασία συνιστά μία μελέτη της όξινης υδρόλυσης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας (άχυρο κριθαριού) με αραιό οξύ, 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 αναλυτική αναφορά στη βιομάζα καθώς επίσης δίνεται ο ορισμός της. Δίνονται γενικά στοιχεία για τις ενεργειακές καλλιέργειες την Ελλάδα καθώς επίσης αναφέρεται το κόστος τους. Δίνεται έμφαση στην λιγνοκυτταρινούχο βιομάζα στα είδη και στη δομή της, καθώς η περιοχή του ενδιαφέροντος της παρούσας εργασίας αφορά την αξιοποίηση αυτής.

Το δεύτερο κεφάλαιο αφορά στη βιοενέργεια. Γίνεται αναφορά στο ενεργειακό πρόβλημα το οποίο κάνει πιο έντονη την παρουσία του στην υφήλιο, και ειδικότερα στην Ελλάδα. Δίνεται επίσης ένας ορισμός της βιοενέργειας καθώς επίσης παρουσιάζονται οι μέθοδοι μετατροπής της βιομάζας σε ενέργεια. Τέλος παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα καθώς και τα μειονεκτήματα της εκμετάλλευσης της βιοενέργειας

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στα βιοκαύσιμα. Το κεφάλαιο ξεκινά με την υπάρχουσα κατάσταση στην Ελλάδα, επεκτείνεται στην ευρύτερη «γειτονιά» της Ευρώπης και τέλος γίνεται αναφορά στην παγκόσμια κατάσταση. Στη συνέχεια γίνεται προσπάθεια για την κατανόηση του όρου «βιοκαύσιμα» και το διαχωρισμό στα βιοκαύσιμα 1^{ης} και στα βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς. Τέλος θα παρουσιαστούν στοιχεία για τα οφέλη και τις επιπτώσεις από τη χρήση τους.

Στη συνέχεια, το τέταρτο κεφάλαιο αφορά στην Υδρόλυση Λιγνκοκυτταρινούχων Υλικών. Παρουσιάζονται ιστορικά στοιχεία και κατόπιν ακολουθεί ανάλυση για τη μεθοδολογία της υδρόλυσης και των μορφών της υδρόλυσης. Δίνεται έμφαση στην Όξινη Υδρόλυση καθώς αποτελεί το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Το επόμενο κεφάλαιο είναι το πέμπτο κεφάλαιο όπου γίνεται αναλυτική περιγραφή της πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε (άχυρο κριθαριού), της πειραματικής διαδικασίας, καθώς και του εξοπλισμού τόσο για την όξινη υδρόλυση όσο και για την μέτρηση των σακχάρων στα υδρόλυματα που προκύπτουν.

Στο έκτο κεφάλαιο περιγράφονται τα αποτελέσματα τα οποία προκύπτουν καθώς επίσης γίνεται σύγκριση με το κινητικό μοντέλο το οποίο αναπτύχθηκε.

Στο έβδομο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μετατροπής των υλικών σε χρήσιμα προϊόντα με βελτιστοποίηση παράλληλα της μεθόδου, καθώς επίσης γίνεται αναφορά σε προτάσεις για μελλοντική έρευνα στον τομέα της όξινης υδρόλυσης.

Τέλος, στη βιβλιογραφική αναφορά, δίνεται η προϋπάρχουσα έρευνα στην οποία στηρίχθηκε η μέθοδος της όξινης υδρόλυσης, καθώς επίσης και η ανάπτυξη του κινητικού μοντέλου το οποίο προσπαθεί να περιγράψει τα πειραματικά αποτελέσματα.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 – Βιομάζα

1.1 Ορισμός.....	7
1.2 Γενικά Στοιχεία για την Ελλάδα	10
1.2.1 Ενεργειακές Καλλιέργειες.....	12
1.2.2 Κόστος Παραγωγής Ενεργειακών Καλλιεργειών	12
1.3 Λιγνοκυτταρινούχος Πρώτη Ύλη	14
1.3.1 Είδη	14
1.3.2 Δομή.....	15

Κεφάλαιο 2 - Βιοενέργεια

2.1 Το Ενεργειακό Πρόβλημα	25
2.2 Ορισμός.....	26
2.3 Ενεργειακή Αξιοποίηση Βιομάζας.....	27
2.4 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα	30

Κεφάλαιο 3 - Βιοκαύσιμα

3.1 Στοιχεία για Ελλάδα	32
3.2 Στοιχεία για Ευρώπη	34
3.3 Στοιχεία για Βιοκαύσιμα Παγκοσμίως	37
3.4 Διαδεδομένα Βιοκαύσιμα	40

Κεφάλαιο 4 - Υδρόλυση Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών

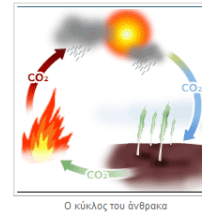
4.1 Προεπεξεργασία Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών.....	49
4.2 Υδρόλυση Λιγνοκυτταρινούχου Πρώτης Ύλης.....	52

4.2.1 Ιστορικά Στοιχεία	52
4.2.2 Αυτοϋδρόλυση.....	53
4.2.3 Όξινη Υδρόλυση.....	58
4.3 Μηχανισμοί Υδρόλυσης.....	63
4.3.1 Αποικοδόμηση γλυκοζιτικού δεσμού	63
4.3.2 Αποικοδόμηση σακχάρων	68
4.4 Κινητικά μοντέλα υδρόλυσης	69
4.5 Παρουσίαση Κινητικού Μοντέλου	75
Κεφάλαιο 5 - Πειραματική Περιγραφή	
5.1 Όξινη Υδρόλυση	78
5.2 Προσδιορισμός Σακχάρων	81
Κεφάλαιο 6 - Παρουσίαση Αποτελεσμάτων	
6.1 Πειραματικά Αποτελέσματα Όξινης Υδρόλυσης	87
6.2 Αποτελέσματα Κινητικού Μοντέλου	127
6.3 Συζήτηση.....	138
Κεφάλαιο 7 - Συμπεράσματα – Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	
140	
Βιβλιογραφία.....	142

Κεφάλαιο 1 – Βιομάζα

1.1 Ορισμός

Κάθε οργανικό υλικό ή αλλιώς κάθε βιοαποικοδομήσιμο υλικό, φυσικής προέλευσης μπορεί να θεωρηθεί βιομάζα. Σύμφωνα με την Ελληνική νομοθεσία (Ν. 3423/2005) ως **βιομάζα** ορίζεται: ‘‘το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων που προέρχονται από τις γεωργικές, συμπεριλαμβανομένων φυτικών και ζωικών ουσιών, τις δασοκομικές και τις συναφείς βιομηχανικές δραστηριότητες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών αποβλήτων και αστικών λυμάτων και απορριμμάτων’’ (Ν. ΥΠ’ΑΡΙΘ. 3423/2005, ΦΕΚ Α/304/13.12.2005).



Σε αντίθεση με την επικρατούσα άποψη, ως βιομάζα εκτός από τα φυτά και τα δέντρα, θεωρούνται και τα υλικά όπως η ζωική κοπριά και το άχυρο. Επιπλέον, το χαρτί και τα απόβλητα του, τα απόβλητα σφαγείων, τα οργανικά απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων (π.χ. τυρόγαλα, κατσίγαρος), τα απόβλητα φυτικά λάδια και τα υπολείμματα τροφίμων θεωρούνται βιομάζα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν με διαφορετικούς τρόπους σε διαφορετικά συστήματα βιοενέργειας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, θερμότητας και καυσίμων κίνησης (BiomassEnergy, 2012). Αποτελεί μια ανεξάντλητη και φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας, η οποία μπορεί να συμβάλλει σε σημαντικό βαθμό στην ενεργειακή επάρκεια, αντικαθιστώντας τα συνεχώς εξαντλούμενα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων (πετρέλαιο, φυσικό αέριο κ.ά.). Η βιομάζα ως πρώτη ύλη είτε για παραγωγή ενέργειας είτε για παραγωγή βιοκαυσίμων μπορεί να διαχωριστεί σε δύο κατηγορίες: τη βιομάζα υπολειμματικής μορφής και τις ενεργειακές καλλιέργειες.

Στη βιομάζα υπολειμματικής μορφής περιλαμβάνονται τα κάθε είδους φυτικά υπολείμματα, ζωικά απόβλητα και αστικά απορρίμματα (Χρήστου κ.ά., 2006).

Η υπολειμματική βιομάζα παρά την μέχρι πρότινος αρνητική οικονομική και περιβαλλοντική επίπτωση στη βιομηχανία κι εν γένει στις δραστηριότητες παραγωγής προϊόντων, έχει αρχίσει να κερδίζει έδαφος ως εναλλακτική αξιοποιήσιμη ύλη. Το ενεργειακό περιεχόμενό της είναι ιδιαίτερα υψηλό με αποτέλεσμα την ανάπτυξη

τεχνολογιών αξιοποίησής της, είτε για απευθείας παραγωγή ενέργειας, είτε για την παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας όπως επίσης για σκοπούς παραγωγής βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς (Μπεζεργιάννη, 2006).

Οι βασικές πρώτες ύλες προέρχονται από μια πληθώρα δραστηριοτήτων που σχετίζονται με τη βιομάζα όπως:

Υλοτομία και Βιομηχανία Επεξεργασίας Ξύλου

Τα ξυλώδη υπολείμματα που λαμβάνονται από την επεξεργασία του ξύλου (πριονίδι, ροκανίδι, θρύμματα ξύλου, κλπ.), καθώς επίσης τα υπολείμματα ξυλείας που παράγονται κατά την υλοτόμηση των δέντρων και είναι ακατάλληλα για περαιτέρω επεξεργασία, μπορούν να χρησιμοποιηθούν με διαφορετικούς τρόπους για την παραγωγή βιοενέργειας, είτε για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος ή για να καλύψει ανάγκες θέρμανσης. Οι τρόποι που είναι δυνατόν να αξιοποιηθούν θα αναλυθούν σε επόμενη παράγραφο. Όταν λοιπόν αναφερόμαστε στο ξύλο ως ανανεώσιμο καύσιμο δεν εννοούμε, την υλοτόμηση των δασών, αλλά την ενεργειακή αξιοποίηση παραπροϊόντων ξύλου, τα οποία κατά κύριο λόγο είναι απορριπτόμενα (BiomassEnergy, 2012).

Γεωργικές Δραστηριότητες

Αντίστοιχα με τα παραπροϊόντα της βιομηχανίας ξύλου, τα υπολείμματα από τις γεωργικές δραστηριότητες, όπως για παράδειγμα το άχυρο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί εναλλακτικά, για την παραγωγή φιλικής προς το περιβάλλον ενέργειας και καύσιμης ύλης. Επίσης τα κλαδέματα από τις δενδρώδεις καλλιέργειες, αντί να παραμένουν στους αγρούς και να αποτελούν εστίες ανάπτυξης πυρκαγιών, μπορούν να αξιοποιηθούν και να μετατραπούν σε υψηλής ποιότητας στερεά βιοκαύσιμα, προσφέροντας, ταυτόχρονα, ένα επιπλέον εισόδημα για τους παραγωγούς. Εκτός όμως από τα γεωργικά υπολείμματα ήδη έχει γίνει αναφορά στις καλλιέργειες ενεργειακών φυτών (BiomassEnergy, 2012).

Κτηνοτροφικές Δραστηριότητες

Το βασικό απόβλητο όλων των κτηνοτροφικών δραστηριοτήτων είναι η ζωική κοπριά. Η αποτελεσματική διαχείρισή της γίνεται αντικείμενο έρευνας όλο και με αυξανόμενο ενδιαφέρον ειδικά όταν λαμβάνει χώρα μαζική εκτροφή ζώων (συνήθως βοοειδών, χοίρων και πουλερικών) σε περιορισμένους και συστεγασμένους χώρους.

Με τη βοήθεια της τεχνολογίας της αναερόβιας χώνευσης τα υγρά ζωικά απόβλητα μετατρέπονται σε βιοαέριο, ένα εναλλακτικό και «πράσινο» βιοκαύσιμο. Μετά την παραγωγή του, το βιοαέριο τροφοδοτείται σε σύστημα συμπαραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, από την πώληση των οποίων προκύπτουν σημαντικά έσοδα της μονάδας βιοαερίου. Επιπλέον έσοδα μπορούν να προκύψουν από την εμπορική εκμετάλλευση του χωνεμένου υπολείμματος της κοπριάς ως βιολογικό λίπασμα. Η βιομάζα που λαμβάνεται από την εκτροφή ζώων ως απόβλητο, όχι μόνο δεν είναι άχρηστη, αλλά αποτελεί μια πολύ σημαντική πηγή εσόδων για τον παραγωγό καθώς και ένα τρόπο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με φιλικό για το περιβάλλον και τον άνθρωπο τρόπο. Μάλιστα μπορεί να παραχθεί στον τόπο όπου προκύπτει η πρώτη ύλη χωρίς επιπλέον κόστη μεταφοράς. Συνιστά έναν ανεκμετάλλευτο πλούτο, τον οποίο έχουν αναγνωρίσει όλες οι αναπτυγμένες χώρες εδώ και χρόνια, γι αυτό και επενδύουν σε αυτόν διαρκώς (BiomassEnergy, 2012).

Βιομηχανία Παραγωγής Τροφίμων

Τα απόβλητα που προέρχονται από τη βιομηχανία παραγωγής τροφίμων, μπορούν να έχουν στερεά είτε σε υγρή μορφή. Μπορούν να αξιοποιηθούν ενεργειακά, επίσης μέσω της τεχνολογίας της αναερόβιας χώνευσης και της παραγωγής βιοαερίου, όπου γι' αυτά θα γίνει λόγος σε επόμενη παράγραφο. Τα υγρά απόβλητα φημίζονται για το υψηλό ρυπαντικό τους φορτίο (π.χ. τυρόγαλα, κατσίγαρος, απόβλητα σφαγείων, απόβλητα χυμοποιείων, ζυθοποιείων και βιομηχανιών επεξεργασίας φρούτων και λαχανικών) με άμεση συνέπεια την έντονη ρύπανση που προκαλούν κατά την ανεξέλεγκτη διάθεση τους. Κατά τη διάθεσή τους για την παραγωγή ενέργειας, σταματούν πλέον να αποτελούν πρόβλημα για τους παραγωγούς. Επιπλέον είναι δυνατόν να περιορίσουν τις δαπάνες τους για τις θερμικές ανάγκες που απαιτούνται κι επίσης είναι δυνατόν να του προσφέρει επιπλέον έσοδα από την πώληση της περισσευούμενης ενέργειας όπως επίσης την αποφυγή των υψηλών προστίμων που οφείλει να πληρώνει για την ακατάλληλη διάθεση των αποβλήτων του. Αντίστοιχα και για τα στερεά οργανικά απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων, υπάρχουν αποτελεσματικές τεχνολογίες χρήσης τους για την παραγωγή βιοαερίου και ηλεκτρικής ενέργειας (BiomassEnergy, 2012).

1.2 Γενικά Στοιχεία για την Ελλάδα

Από μελέτες και γεωργικά πειράματα που έγιναν στον Ευρωπαϊκό χώρο κατά τη τελευταία 20ετία καταγράφηκαν φυτά (Venendaal et al., 1997), κατάλληλα για τις διάφορες κλιματολογικές συνθήκες που παρουσιάζει η Ευρώπη. Η αγριαγκινάρα, ο ευκάλυπτος, το γλυκό σόργο (κενάφ) καλλιεργούνται μόνο στη Μεσογειακή ζώνη, ενώ άλλα όπως η ιτιά και η ελαιοκράμβη είναι περισσότερο προσαρμοσμένα στις ψυχρές κλιματικές συνθήκες της Κεντρικής και Βόρειας Ευρώπης. Φυτά όπως ο μίσχανθος μπορούν, υπό προϋποθέσεις, να καλλιεργηθούν σε όλο τον Ευρωπαϊκό χώρο, από τη Σικελία ως τη Δανία. Ανάλογα με την περιοχή καλλιέργειας έχει διαπιστωθεί μεγάλη διαφοροποίηση στη παραγωγικότητα και συνεπώς και στην οικονομικότητα της κάθε καλλιέργειας. Ιδιαίτερα υψηλές αποδόσεις (3-4 τόνους/στρέμμα ξηρό βάρος) έχουν καταγραφεί για το σόργο, το μίσχανθο και το καλάμι στη Ν. Ευρώπη, όμως αυτές αναφέρονται σε αρδευόμενες καλλιέργειες και μικρά πειραματικά τεμάχια, ενώ σε μεγάλης κλίμακας καλλιέργειες ιτιάς στη Σουηδία έχουν καταγραφεί μόλις 0,8-1 τόνος ξηρού βάρους/στρέμμα. Σύμφωνα με στοιχεία που συλλέχθηκαν από το ΚΑΠΕ, ενδεικτικά στην Ελλάδα σήμερα είναι εγκατεστημένες με ενεργειακές καλλιέργειες που παρατίθενται στον Πίνακα 1-1. Η καλλιέργειά τους γίνεται στα πλαίσια ευρωπαϊκών ερευνητικών έργων και μεμονωμένων ερευνών. Το κυρίαρχο φυτό, το βαμβάκι, καλλιεργείται συστηματικά σε πολλές περιοχές της χώρας μας, ενώ ο ηλιάνθος και η ελαιοκράμβη άρχισαν να καλλιεργούνται συστηματικά σε αρκετές περιοχές της χώρας κατά το έτος 2007, με κυρίαρχες τη Θράκη και τη Μακεδονία, ενώ η σόγια εισάγεται (ΥΠΕΚΑ, 2010). Για την παραγωγή βιοντίζελ, σημαντικό ρόλο αναμένεται να έχουν το ηλιέλαιο, το κραμβέλαιο και το βαμβακέλαιο. Τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια, αλλά και τα ζωικά λίπη μπορούν να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικά ως πρώτες ύλες σε κάποιο ποσοστό, για την παραγωγή βιοντίζελ, βοηθώντας παράλληλα στην μείωση της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος από τα συγκεκριμένα απόβλητα.

Για την παραγωγή βιοαιθανόλης οι καλλιέργειες που μπορούν να βοηθήσουν στον τομέα αυτό, είναι το ζαχαρότευτλο, ο γλυκός σόργος, το καλαμπόκι και τα σιτηρά. Το ζαχαρότευτλο, το καλαμπόκι και τα σιτηρά καλλιεργούνται συστηματικά σε πολλές περιοχές της χώρας, ενώ ο γλυκός σόργος όχι προς το παρόν.

Πίνακας 1-1: Ενεργειακές Καλλιέργειες στην Ελλάδα (ΚΑΠΕ, 2006 & Αλεξοπούλου, 2012)

Είδος	Προϊόν	Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg)	Μέση Απόδοση σε Ξηρή Βιομάζα (τόνου/στρέμμα/έτος)	Μέση Απόδοση σε Ξηρή Βιομάζα στην Ελλάδα (τόνου/στρέμμα/έτος)	Απόδοση σε Ενέργεια (GJ/στρέμμα/έτος)
Πολυετείς καλλιέργειες	Καλάμι	18,0	1,0-2,0	2-3	18,0-36,0
	Αγριαγκινάρα	18,0	1,0-1,5	1-2	18,0-27,0
	Switchgrass	18,0	1,0-2,0	1,4-2,5	18,0-36,0
	Μίσχανθος	18,0	1,0-1,5	1-3	18,0-27,0
Ετήσιες καλλιέργειες	Κενάφ	18,6	0,8-1,8	1,5	14,9-33,4
	Κυτταρινούχο σόργο	18,0	2,0-3,5	1-4	36,0-63,0
Δασικές καλλιέργειες	Ευκάλυπτος	19,4	1,8-3,0	<3,5	34,8-58,0
	Ψευδακακία	17,8	0,8-1,3	0,6-1,7	14,3-23,2

Πίνακας 1-2: Αποδόσεις σε βιοκαύσιμο από ενεργειακές καλλιέργειες στην Ελλάδα (στοιχεία έτους 2004) (Panoutsou et al., 2008)

Βιοκαύσιμο	Πρώτη Ύλη	Απόδοση (κιλά/στρέμμα)	Απόδοση σε βιοκαύσιμο (λίτρα/στρέμμα)
Βιοντήζελ	Ηλίανθος	120-300	43-75
	Ελαιοκράμβη	120-300	43-90
	Βαμβάκι	120-160	18-25
	Σόγια	160-240	29-44
Βιοαιθανόλη	Σιτάρι	150-800	45-240
	Αραβόσιτος	900	270
	Τεύτλα	6000	600
	Σόργο	7000-10000	675-900

Βάσει αποτελεσμάτων από δοκιμαστικές καλλιέργειες, η στρεμματική απόδοση σε βιοαιθανόλη που επιτυγχάνεται σε σχέση με το ζαχαρότευτλο είναι υψηλότερη. Επίσης ευδοκμεί η καλλιέργειά του σε όλη τη χώρα (ΥΠΕΚΑ, 2010). Στον Πίνακα 1-2, παρουσιάζεται η απόδοση των ενεργειακών καλλιεργειών για παραγωγή βιοντήζελ και βιοαιθανόλης.

1.2.1 Ενεργειακές Καλλιέργειες

Οι ενεργειακές καλλιέργειες (Χρήστου κ.α., 2006) διακρίνονται σε δυο κατηγορίες, στις ετήσιες και στις πολυετείς ανάλογα με το κύκλο ζωής τους που μπορεί να είναι ετήσιος ή πολυετής, αντίστοιχα. Στην Ελλάδα έχει εξεταστεί ένας μεγάλος αριθμός ενεργειακών καλλιεργειών που θεωρούνται ως οι πλέον κατάλληλες και υποσχόμενες για τις μεσογειακές εδαφοκλιματικές συνθήκες (Χρήστου, κ.α, 2005). Αυτές είναι:

Πολυετής:

- Γεωργικές: Αγριαγκινάρα (*Cynara cardunculus*), καλάμι (*Arundo donax L.*), μίσχανθος (*Miscanthus x giganteus*), switchgrass (*Panicum virgatum*)
- Δασικές: Ευκάλυπτος (*Eucalyptus camaldulensis Dehnh. & E globules Labill.*), ψευδακακία (*Robinia pseudoacacia*).

Ετήσιες: σακχαρούχο ή γλυκό σόργο και ινώδες σόργο (*Sorghum bicolor L. Moench*), κενάφ (*Hibiscus cannabinus I.*), ελαιοκράμβη (*Brassica napus L.*), βραστική η αιθίοπια (*Brassica carinata L. Braun*).

Δεν θα γίνει ανάπτυξη της ιδιαιτερότητας της κάθε καλλιέργειας χωριστά, καθώς αποτελεί αντικείμενο διαφορετικής έρευνας από την παρούσα εργασία. Ήδη έχουν παρουσιαστεί πίνακες οι οποίοι αφορούν την απόδοση της κάθε καλλιέργειας σε βιομάζα και βιοκαύσιμα είτε αυτό πρόκειται για βιοαιθανόλη, είτε για βιοντίζελ.

1.2.2 Κόστος Παραγωγής Ενεργειακών Καλλιεργειών

Στο πρώτο τμήμα της οικονομικής ανάλυσης, παρουσιάζονται τα κόστη παραγωγής ενεργειακών φυτών για υγρά βιοκαύσιμα. Οι καλλιέργειες που έχουν αναλυθεί είναι η ελαιοκράμβη, ο ηλιάνθος, το σκληρό σιτάρι, το γλυκό σόργο, τα ζαχαρότευτλα και το καλαμπόκι. Η ανάλυση του κόστους αφορά στη Βόρεια Ελλάδα και βασίζεται σε στοιχεία του 2006. Πρέπει να τονίσουμε ότι ως κόστος των καλλιεργητικών επεμβάσεων θεωρήθηκε το κόστος ενοικίασης και όχι το κόστος με ίδια μέσα παραγωγής (με εξαίρεση το κόστος της άρδευσης), ενώ για το κόστος των γεωργικών εφοδίων (όπως λιπάσματα, ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα κλπ.) χρησιμοποιήθηκαν τιμές αγοράς του έτους 2006. Τα στοιχεία κόστους των καλλιεργητικών επεμβάσεων προέρχονται από την Ένωση Αγροτικών Συνεταιρισμών

(ΕΑΣ) Ορεστιάδας και από την Ελληνική Βιομηχανία Ζάχαρης (EBZ), Εργοστάσιο Ορεστιάδας. Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζεται λεπτομερής εκτίμηση του κόστους καλλιέργειας των προαναφερθέντων φυτών. Η ανάλυση αυτή έλαβε υπόψη τον παράγοντα άρδευση και τις επιπτώσεις της στην παραγωγικότητα των φυτών, για τις καλλιέργειες ελαιοκράμβης, ηλίανθου και σκληρού σίτου με σκοπό να εκτιμήσει την επίδρασή του παράγοντα αυτού στην οικονομικότητα των καλλιεργειών. Οι καλλιεργητικές τεχνικές είναι παρόμοιες για όλα τα φυτά, με μικρές διαφορές στη λίπανση, την προετοιμασία εδάφους και την άρδευση. Τα παρακάτω στοιχεία τονίζουν κάποιες από τις ιδιαιτερότητες των φυτών από πλευράς οικονομικής προσέγγισης:

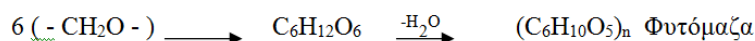
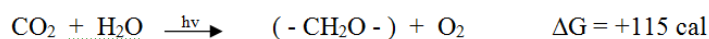
Αποδόσεις: Εξαρτώνται κυρίως από τις κλιματικές συνθήκες και την ένταση της άρδευσης αργά την άνοιξη. Οι αποδόσεις της *ελαιοκράμβης*, του *ηλίανθου* και του *σκληρού σίτου* κυμαίνονται μεταξύ 175 με 180 κιλά/στρέμμα (για τα δύο πρώτα) και 300 κιλά/στρέμμα (για το σιτάρι) όσον αφορά τις ξηρικές καλλιέργειες, ενώ για τις αρδευόμενες καλλιέργειες τα αντίστοιχα στοιχεία είναι 350 με 550 κιλά/στρέμμα. Το *γλυκό σόργο*, τα *τεύτλα* κι ο *αραβόσιτος* είναι αποκλειστικά αρδευόμενα φυτά με ιδιαίτερα υψηλές αποδόσεις.

Ενοίκιο εδάφους: Η ανάγκη άρδευσης επηρεάζει την επιλογή του εδάφους και το κόστος ευκαιρίας της γης, όπου σε κάποιες περιπτώσεις είναι τριπλάσιο για την αρδευόμενη (30 €/στρέμμα για τα αρδευόμενα χωράφια και 35 €/στρέμμα για τα τεύτλα) σε σχέση με τη μη αρδευόμενη (9 €/στρέμμα) (Χρήστου κ.α., 2006).

Από τους Πίνακες 1-3 και 1-4, είναι φανερό ότι υπάρχει διαφοροποίηση μεταξύ αρδευόμενων και μη καλλιεργειών, η οποία αποδίδεται στη σημαντική διαφορά στις αποδόσεις που προκύπτουν. Οι υψηλότερες αποδόσεις είναι ικανές να υπερκαλύψουν το αυξημένο κόστος της αρδευόμενης γης και το ίδιο το κόστος της άρδευσης, καταλήγοντας σε μειωμένο κόστος ανά τόνο παραγόμενης βιομάζας. Από τα φυτά που προορίζονται για παραγωγή βιοντίζελ, το χαμηλότερο κόστος παρουσιάζει ο ηλίανθος (248 € ανά τόνο) καλλιεργούμενος κάτω από αρδευόμενες συνθήκες ενώ από τα φυτά που προορίζονται για παραγωγή βιοαιθανόλης, το γλυκό σόργο παρουσιάζει ιδιαίτερα χαμηλό κόστος παραγωγής (16,60 € ανά τόνο), κυρίως λόγω των πολύ υψηλών αποδόσεων του φυτού σε χλωρή μάζα. Οι τιμές που παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες, Πίνακας 1-3 και Πίνακας 1-4 έχουν συγκριτικό σκοπό καθώς η ενοικίαση γης και οι τιμές του πετρελαίου παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις από το έτος 2006 ως σήμερα.

1.3 Λιγνοκυτταρινούχος Πρώτη Ύλη

Λιγνοκυτταρινούχα υλικά, ονομάζονται τα οργανικά υλικά φυτικής προέλευσης με κύρια συστατικά την ξυλόζη, γλυκόζη, αραβινόζη. Τα υλικά αυτά παράγονται από τη φωτοσύνθεση (Κούκιος, 1977).



Μέσω της διαδικασίας της υδρόλυσης (Sidiras et al., 2011) ή αυτοϋδρόλυσης (Sidiras, 2011) μπορεί να παραχθεί βιοιθανόλη για εμπορική χρήση, είτε ως μίγμα σε ορυκτά καύσιμα (βενζίνη) είτε ως κύρια καύσιμη ύλη. Είναι ιδιαίτερα ελκυστικά υλικά ως πηγή ζυμώσιμων σακχάρων, παρ' όλα αυτά εμφανίζονται εμπόδια στην σακχαροποίηση εξ' αιτίας της δομής των υλικών αυτών (Mosier et al., 2005).

1.3.1 Είδη

Ο σκοπός κάθε προκατεργασίας είναι να βελτιώσει την υδρόλυση των ενζύμων αυξάνοντας τα ποσοστά των σακχάρων προερχόμενα από τις κυτταρίνες και ημικυτταρίνες (Sidiras et al., 1989, Binod et al., 2010). Σε επόμενο κεφάλαιο θα γίνει αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας της όξινης υδρόλυσης, όπου εστιάζει η παρούσα εργασία.

Πίνακας 1-3: Κόστος παραγωγής ενεργειακών καλλιιεργειών για την παραγωγή βιοντίζελ (Χρήστου κ.α., 2006)

	Ελαιοκράμβη Αρδευόμενη	Ελαιοκράμβη Ξηρή	Ηλίανθος Άρδευόμενος	Ηλίανθος Ξηρός
Αποδόσεις (κιλά/στρέμμα)	350,0	180,0	350,0	175,0
Ενοίκιο Εδάφους	30,0	9,0	30,0	9,0
Προετοιμασία Εδάφους	16,0	16,0	16,0	16,0
Καταπολέμηση Εχθρών	11,0	11,0	8,3	8,3
Λίπανση	17,3	17,3	4,0	4,0
Σπορά	14,5	14,5	9,7	9,7
Άρδευση	10,0	---	10,0	---
Συγκομιδή	9,0	9,0	9,0	9,0
Κόστος Παραγωγής (€/στρέμμα)	107,8	76,8	87,0	56,0
Κόστος Παραγωγής (€/τόνο)	308,0	427,0	248,0	320,0

Πίνακας 1-4: Κόστος παραγωγής ενεργειακών καλλιεργειών για την παραγωγή βιοαιθανόλης
(Χρήστου κ.α., 2006)

	Σ. Σίτος Αρδευόμενος	Σ. Σίτος Ξηρός	Γλυκό Σόργο	Τεύτλα	Αραβόσιτος
Αποδόσεις (κιλά/στρέμμα)	550,0	300,0	7.000,0	6.800,0	1.200,0
Ενοίκιο Εδάφους	30,0	9,0	30,0	35,0	30,0
Προετοιμασία Εδάφους	10,0	10,0	20,5	31,6	20,5
Καταπολέμηση Εχθρών	11,8	11,8	6,3	27,0	18,8
Λίπανση	15,1	15,1	11,5	32,3	35,7
Σπορά	10,5	10,5	10,5	16,8	25,0
Άρδευση	10,0	---	20,0	35,0	30,0
Συγκομιδή	9,0	9,0	17,5	46,7	17,5
Λοιπές	---	---	---	35,0	6,8
Κόστος Παραγωγής (€/στρέμμα)	96,4	65,4	116,2	259,6	177,5
Κόστος Παραγωγής (€/κιλό)	175,0	218,0	16,6	38,0	150,0

Τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες σύμφωνα με την προέλευσή τους:

- γεωργικά και δασικά υπολείμματα
- μέρος των αστικών απορριμμάτων όπως το χαρτί
- καλλιέργειες ποωδών και ξυλωδών φυτών (χλόη, λεύκες, ελάτη).

Τα υλικά αυτά βρίσκονται σε αφθονία ως απορριπτόμενη βιομάζα και σε ανταγωνιστική τιμή συγκριτικά με το πετρέλαιο. Η εκμετάλλευσή της μπορεί να γίνει ιδιαίτερα χρήσιμη σε περιοχές φτωχές σε ορυκτά καύσιμα με αποτέλεσμα να διευκολύνει και να δημιουργήσει νέες ευκαιρίες για παραγωγή καυσίμων και χημικών (Lynd et al., 1991, Reddy et al., 2005).

1.3.2 Δομή

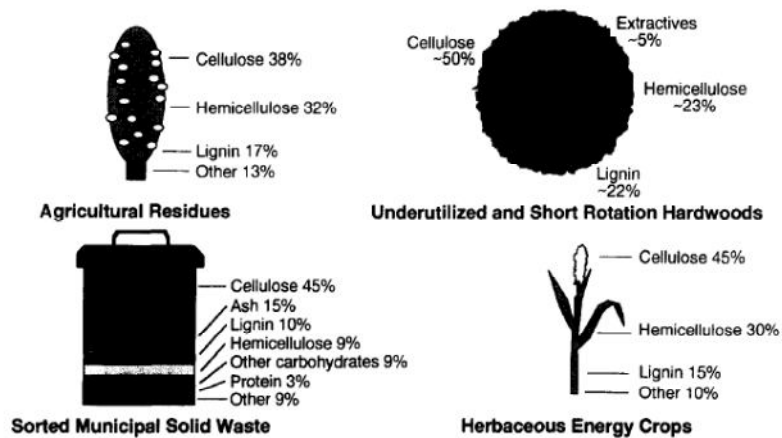
Η Λιγνοκυτταρινούχος Πρώτη Ύλη (ΛΠΥ) συναντάται στα φυτά τα οποία προέρχονται είτε από αγροτικά είτε από δασικά υπολείμματα όπως ήδη έχει αναφερθεί. Η χημική σύσταση και η φυσική δομή της ΛΠΥ επιδρά σημαντικά στην αποτελεσματικότητα και τη δυνατότητα εφαρμογής διαφόρων τεχνολογιών αξιοποίησής τους. Οι βασικές ομάδες από τις οποίες αποτελείται η ΛΠΥ είναι οι εξής παρακάτω:

- κυτταρίνες
- ημικυτταρίνες
- λιγνίνες
- εκχυλίσμα
- τέφρα

Ειδικότερα, αποτελείται κυρίως από το πολυμερές της γλυκόζης, (με τη μορφή κυτταρινών) κατά ένα ποσοστό κατά βάρους 35-50%, καθώς κι από ημικυτταρίνες που αποτελούν επίσης μεγάλο μέρος της σύστασης σε ποσοστό (κατά βάρους) 20-35%. Το ποσοστό των ημικυτταρινών διαφέρει καθώς εξαρτάται από την πηγή της πρώτης ύλης (Wyman, 1994). Τέλος η ποσοστιαία σύσταση κατά βάρος της λιγνίνης στις ΛΠΥ είναι 10-25%. Τα υπόλοιπα μέρη που αποτελούν τη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα αποτελούνται από έλαια, τέφρα (ανόργανα υλικά) και πρωτεΐνες. Το 1997, ο J.D. McMillan, υποστηρίζει ότι οι υδατάνθρακες αντιπροσωπεύουν το 50-70% και το υπόλοιπο 20-10% κατά βάρος ξηρού υλικού αντιπροσωπεύει την τέφρα κι άλλα ανόργανα μέρη. Τα ποσοστά αυτά επίσης διαφέρουν από την πηγή της πρώτης ύλης. Παρακάτω ακολουθούν ο Πίνακας 1-5 με τη σύσταση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών (Sun & Cheng, 2002) ανάλογα με το υλικό χωριστά, και η Εικόνα 1-1 ανάλογα με την προέλευσή τους.

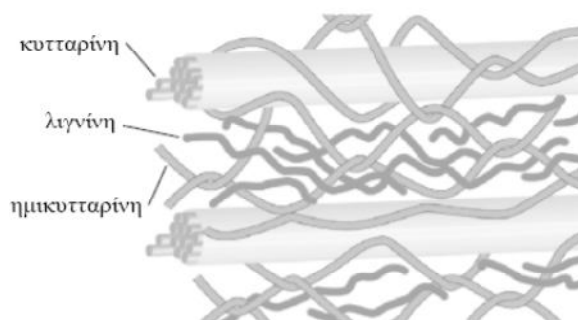
Πίνακας 1-5: Σύσταση σε κυτταρίνες, ημικυτταρίνες, λιγνίνη λιγνοκυτταρινούχων υλικών (Sun, Cheng 2002)

Lignocellulosic materials	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Lignin (%)
Hardwoods stems	40-55	24-40	18-25
Softwood stems	45-50	25-35	25-35
Nut shells	25-30	25-30	30-40
Corn cobs	45	35	15
Grasses	25-40	35-50	10-30
Paper	85-99	0	0-15
Wheat straw	30	50	15
Sorted refuse	60	20	20
Leaves	15-20	80-85	0
Cotton seed hairs	80-95	5-20	0
Newspaper	40-55	25-40	18-30
Waste papers from chemical pulps	60-70	10-20	5-10
Primary wastewater solids	8-15	NA ^b	24-29
Swine waste	6.0	28	NA ^b
Solid cattle manure	1.6-4.7	1.4-3.3	2.7-5.7
Coastal Bermuda grass	25	35.7	6.4
Switch grass	45	31.4	12.0



Εικόνα 1-1: Σύσταση Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών ανάλογα με το είδος της προέλευσής τους (Wyman, 1994)

Βασικό κριτήριο διάκρισης των συστατικών της λιγνοκυτταρινούχου πρώτης ύλης είναι η συμπεριφορά τους απέναντι σε διάφορες χημικές και φυσικές δράσεις. Οι ομάδες αυτές δεν είναι σαφώς διαχωρισμένες στη βασική δομή των υλικών, αλλά αποτελούν αλληλοεμπλεκόμενα και αλληλοεπηρεαζόμενα μεγάλα τμήματα, τα οποία ξεχωρίζουν μεταξύ τους λόγω της διαφορετικής τους χημικής σύστασης και δομής σε μακροκλίμακα καθώς και αντίστασης τους σε χημικά μέσα. 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 (Κουτρούλη, 2008) (Εικόνα 1-2).



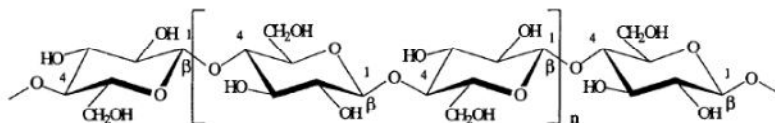
Εικόνα 1-2: Δομή Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών (Κουτρούλη, 2008)

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).

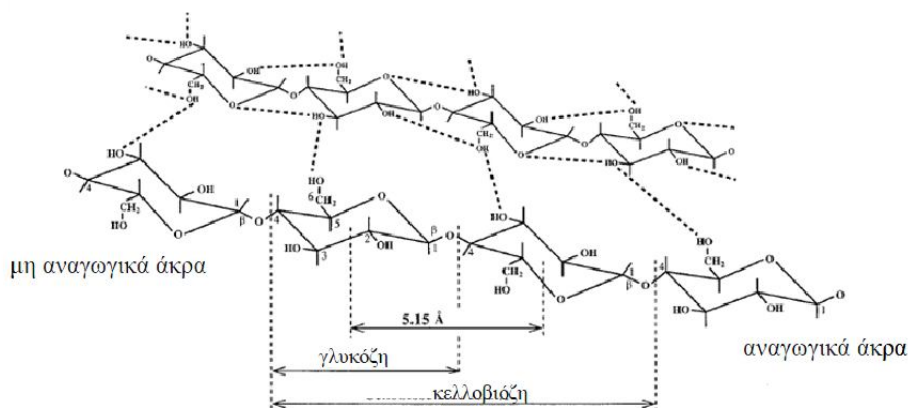
Κυτταρίνη

Είναι ο πολυσακχαρίτης που απαντάται συχνότερα στη φύση κι εμπεριέχεται στο 1/3 περίπου της μάζας των ετήσιων φυτών και στο 50% του κυτταρικού τοιχώματος του ξύλου. Αποτελεί το κύριο δομικό συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτών (cell walls) κι εκεί οφείλει το όνομά της. Έχει υπολογιστεί ότι σε ετήσια βάση βιοσυντίθενται περίπου $10^{10} - 10^{11}$ t κυτταρίνης (Hon, 1994). Ιδανικά, η μορφή της αποτελείται από μονάδες ανυδρογλυκόζης (γλυκοπυρανόζης) που ενώνονται μεταξύ τους με β -1,4 γλυκοζιτικό δεσμό. Ο βαθμός πολυμερισμού της ποικίλει ανάλογα με το είδος της φυτικής ύλης και μπορεί να φθάσει μέχρι και 10.000 στη φυσική κυτταρίνη, ενώ στον χαρτοπολτό είναι συνήθως μεταξύ 500 και 2100 (Lee, 2002). Η ανυδρογλυκόζη στη μοριακή αλυσίδα συνήθως παίρνει διαμόρφωση ανάκλιντρου με τα υδροξύλια στις ισημερινές και τα άτομα υδρογόνου στις αξονικές θέσεις. Οι υπόλοιπες μονάδες της αλυσίδας περιστρέφονται κατά 180° περί τον κύριο άξονα. Το αποτέλεσμα είναι μία μη τεταμένη γραμμική διαμόρφωση με ελάχιστη στερεοχημική παρεμπόδιση. Ο β -γλυκοζιτικός δεσμός και τα υδροξύλια καθορίζουν τις χημικές ιδιότητες της κυτταρίνης και όλες οι σημαντικές χημικές αντιδράσεις συμβαίνουν στις θέσεις αυτές. Έχει ήδη αναφερθεί ότι στο υδροξύλιο στην θέση 3 συνδέεται με ενδομοριακό δεσμό υδρογόνου το άτομο οξυγόνου του δακτυλίου του επόμενου μορίου της αλυσίδας (Lee, 2002).



Εικόνα 1-3: Διαμόρφωση της αλυσίδας της κυτταρίνης (Hon & David, 1994)

Τα μακρομόρια της κυτταρίνης μπορούν να διατάσσονται το ένα παράλληλα στο άλλο, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη έντονων ελκτικών δυνάμεων, ιδιαίτερα στις περιοχές που συντάσσονται πολύ κοντά μεταξύ τους. Η κυτταρίνη έχει ταυτόχρονα υδρόφιλο (λόγω των –OH που προεξέχουν από το δακτύλιο της γλυκοπυρανόζης) και υδρόφοβο (λόγω του δακτυλίου της γλυκοπυρανόζης) χαρακτήρα. Οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των δακτυλίων είτε μέσα στην ίδια την αλυσίδα, είτε μεταξύ γειτονικών αλυσίδων, καθώς και οι δεσμοί Van der Waals μεταξύ γειτονικών αλυσίδων, οδηγούν στο σχηματισμό συσσωματωμάτων από αλυσίδες κυτταρίνης.



Εικόνα 1-4: Μοριακή Δομή Κυτταρίνης (Κουτρούλη, 2008)

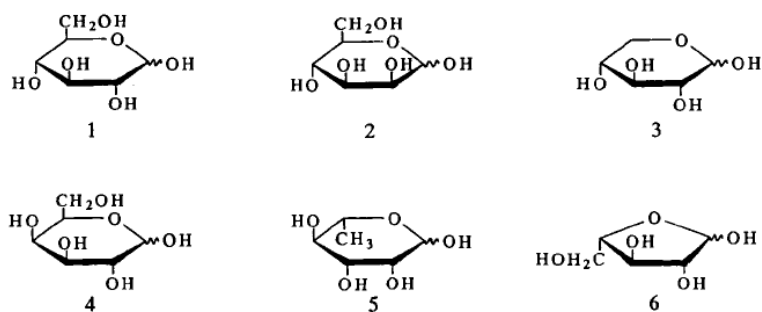
Ένα μακρομόριο κυτταρίνης μπορεί να αποτελεί τμήμα πολλών διαδοχικών κρυσταλλικών και άμορφων περιοχών (Τσούτσος, 1990, Σιδηράς, 1990). Ο βαθμός οργάνωσης στο εσωτερικό μιας αλυσίδας και μεταξύ γειτονικών αλυσίδων κυμαίνεται από περιοχές με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, σε περιοχές άμορφες, όπου κυριαρχεί η αταξία. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το ποσοστό της κρυσταλλικής περιοχής της κυτταρίνης κυμαίνεται από 50% έως 90% (Fan & Lee, 1983). Η ανθεκτικότητα της κυτταρίνης στην ενζυμική υδρόλυση οφείλεται στο μεγάλο βαθμό κρυσταλλικότητας της και στις προσμίξεις της με λιγνίνη και ημικυτταρίνη (Zhang & Lynd, 2004b, Demain et al., 2005). Συνεπώς, όσο μεγαλύτερη είναι η αναλογία των κρυσταλλικών περιοχών προς τις άμορφες περιοχές της κυτταρίνης, τόσο μεγαλύτερη αναμένεται να είναι η ανθεκτικότητα της στην ενζυμική προσβολή. Η εξαιρετική αντοχή τόσο της φυσικής κυτταρίνης, όσο και των προϊόντων που παρασκευάζονται από αυτήν, οφείλεται ακριβώς στην ανάπτυξη αυτών των κυτταρινικών αλυσίδων. Η σχέση του άμορφου προς το κρυσταλλικό

μέρος μιας κυτταρίνης (βαθμός κρυσταλλικότητας), αποτελεί βασικό κριτήριο για την πρόβλεψη τόσο των μηχανικών αντοχών της, όσο και της δεκτικότητας ή της αδράνειας που θα παρουσιάσει στις διάφορες φυσικοχημικές δράσεις.

Ημικυτταρίνη

Η ημικυτταρίνη αποτελεί το δεύτερο σε αφθονία πολυμερές στις ΛΠΥ και η διαφορά της με την κυτταρίνη είναι ότι συναντάται ανομοιογενής. Είναι ένα διακλαδισμένο ετεροπολυμερές, αποτελούμενο από πεντόζες (ξυλόζη, αραβινόζη), εξόζες (μαννόζη, γλυκόζη, γαλακτόζη) και ακετυλιωμένα σάκχαρα (Εικόνα 1-5). Το μοριακό τους βάρος είναι μικρότερο σε σύγκριση με την κυτταρίνη και διακλαδίζονται με σύντομες πλευρικές αλυσίδες οι οποίες είναι εύκολο στην υδρόλυσή τους (Fengel & Wegener, 1984, Saha, 2003).

Οι ημικυτταρίνες διαφέρουν ανάλογα με την προέλευσή τους. Στα άχυρα αποτελούνται περισσότερο από ξυλάνη ενώ στο μαλακό ξύλο αποτελείται περισσότερο από γλυκομαννάνη που αποτελεί περίπου το 20% του βάρους επί ξηρού (Sjostrom, 1993).



Εικόνα 1-5: Δομικές Μονάδες Ημικυτταρινών: 1. D-γλυκόζη, 2. D-μανόζη, 3. D-ξυλόζη, 4. D-γαλακτόζη, 5. L-ραμνόζη, 6. L-αραβινόζη (Lee, 2002)

Επιπλέον, η δομή και η σύσταση της ημικυτταρίνης διαφέρει μεταξύ μαλακού και σκληρού ξύλου. Η ημικυτταρίνη στο μαλακό ξύλο (π.χ. έλατο, πεύκο) αποτελείται κυρίως από μαννόζη και γλυκόζη ενώ στο σκληρό ξύλο (π.χ. ιτιά, λεύκα, βελανιδιά) κυρίως από ξυλόζη (Saka, 1991). Στα περισσότερα φυτά οι ξυλάνες είναι ετεροπολυσακχαρίτες (heteropolysaccharides) με αλυσίδες που συνδέονται από 1-4 ομάδες β-D-ξυλοπυρανόζης (β-D-xylopyranose). Επιπλέον, η ξυλάνη σε σύγκριση με την ξυλόζη, δύναται να περιέχει γλυκουρονικό οξύ, αραβινόζη ή 4-O-μεθυλο αιθέρας, οξικό οξύ, φερούλικό και ρ-κουμαρικό οξύ. Μπορεί εύκολα να μετατραπεί σε ένα οξύ

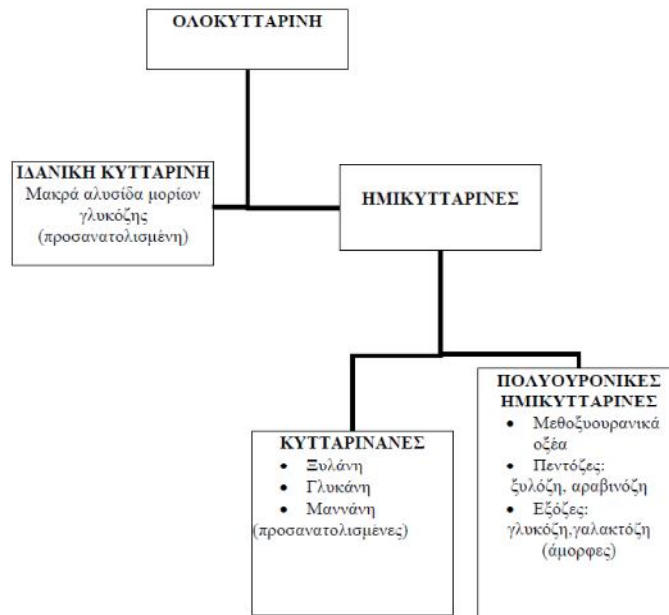
ή αλκαλικό περιβάλλον, ενώ η μετατροπή της γλυκομαννάνης απαιτείται περισσότερο αλκαλικό περιβάλλον (Agbor et.al., 2011). Οι ημικυτταρίνες επικαλύπτουν τα ινίδια από τις κυτταρίνες και εκτιμάται ότι για να αυξηθεί η «πεπτικότητα» της κυτταρίνης πρέπει να αφαιρεθεί τουλάχιστον το 50% τους. Οι συνθήκες της υδρόλυσης ή της όξινης υδρόλυσης πρέπει να μελετηθούν προσεκτικά ώστε να αποφευχθεί η υποβάθμιση της κυτταρίνης με την παραγωγή προϊόντων όπως φουρφουράλες και υδροξυμεθυλίου φουρφουράλης που έχουν αναφερθεί για την αναστολή της διαδικασίας ζύμωσης (Palmqvist, 2000). Γι' αυτό το λόγο για την παραγωγή των σακχάρων από τις ημικυτταρίνες, θα μπορούσαν να ληφθούν είτε ως υγρά είτε ως στερεά υλικά, είτε ως κλάσμα αυτών (Chandra, 2007).

Οι **ημικυτταρίνες** διαιρούνται σε δυο κατηγορίες τις **κυτταρινάνες** και τις **πολυουρονικές κυτταρίνες**, διάκριση σημαντική για την εξήγηση φαινομένων που παρουσιάζονται στην όξινη υδρόλυση (Κουτρούλη, 2008).

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 (Κουτρούλη, 2008).

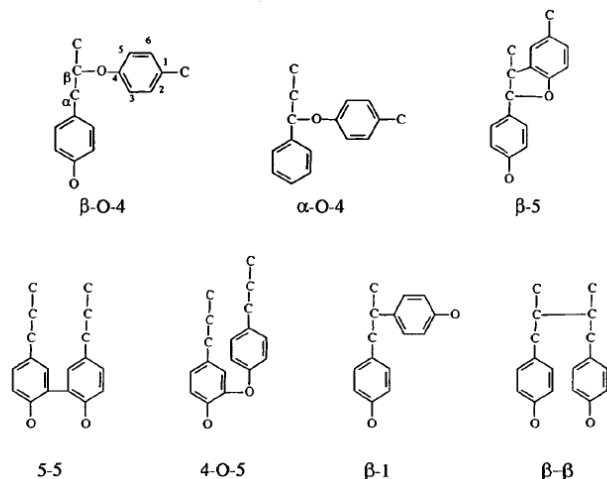
Το σύνολο των πολυσακχαριτών του κυτταρικού τοιχώματος τη φυτικής ύλης (κυτταρίνης και ημικυτταρίνης) αποτελεί την ολοκυτταρίνη. Στο ακόλουθο σχήμα δίνεται σχηματική ταξινόμηση των υδατανθράκων του κυτταρικού τοιχώματος των φυτών.



Εικόνα 1-6: Ταξινόμηση υδατανθράκων λιγνοκυτταρινούχων υλικών (Μπεθάνης, 2006, Sun & Cheng, 2002)

Λιγνίνη

Το τρίτο σε αφονία πολυμερές στα λιγνοκυτταρινούχα είναι η λιγνίνη. Έχει υπολογιστεί ότι περίπου $2 \cdot 10^{10}$ t λιγνίνης βιοσυντίθενται σε ετήσια βάση. Είναι ένα τρισδιάστατο διακλαδισμένο, απροσδιόριστο δομικά, υδροφοβικό, αρωματικό πολυμερές. Το μοριακό της βάρος είναι περίπου 20000 (Lee, 2002). Αποτελείται από τρεις πρόδρομες μονομερείς ενώσεις τύπου φαινυλο-προπανίου, οι οποίες διαφέρουν στον αριθμό των μεθοξυλομάδων που φέρουν στον αρωματικό τους δακτύλιο. Οι βασικές αυτές ενώσεις (κωνιφεριλική αλκοόλη, σιναπλική αλκοόλη και *p*-κουμαριλική αλκοόλη) συνδέονται μεταξύ τους με ανθρακικούς (C-C) και αιθερικούς δεσμούς (C-O-C), σε όλους τους δυνατούς συνδυασμούς (μεταξύ δύο βενζολικών δακτυλίων, δύο πλάγιων αλυσίδων, πλάγιας αλυσίδας και δακτυλίου κ.λ.π.), δημιουργώντας έτσι το ιδιαίτερα πολύπλοκο και πολύ σταθερό μόριο της λιγνίνης.



Εικόνα 1-7: Τύποι σύνδεσης φαινυλοπροπανίου με τη λιγνίνη (Sjostrom, 1993)

Αποτελεί τη «συνδετική ουσία» μεταξύ των διαφορετικών στοιχείων της ΛΠΥ, πράγμα το οποίο την καθιστά αδιάλυτη στο νερό. Εξ' αιτίας της κοντινής σχέσης με τα ινίδια της κυτταρίνης, καθίσταται ανθεκτική στην προσβολή από μικρόβια κι ένζυμα ως αποτέλεσμα να γίνεται αποτρεπτική η ενζυμική και μικροβιακή υδρόλυση (Angeles, 1983). Ως αποτέλεσμα, η παρουσία της λιγνίνης προστατεύει την κυτταρίνη, προσδίδοντας της δομική ακαμψία και σταθερότητα. Οι Chang και Holtzaple απέδειξαν ότι η ενζυμική υδρόλυση της ΛΠΥ γίνεται περισσότερο αποδοτική αφαιρώντας τη λιγνίνη. οι επιβλαβείς επιδράσεις της λιγνίνης περιλαμβάνουν: i. μη ειδική προσρόφηση των υδρολυτικών ενζύμων, ii. παρεμβολές, και μη παραγωγική δέσμευση των κυτταρινολυτικών ενζύμων για την παραγωγή συμπλόκων λιγνίνης-υδατανθράκων και iii) τοξικότητα των παραγώγων λιγνίνης σε μικροοργανισμούς. Διαφορετικές πρώτες ύλες περιέχουν διαφορετική ποσότητα λιγνίνης ώστε να πρέπει να απομακρύνεται μέσω προεπεξεργασίας για την ενίσχυση της πεπτικότητας της βιομάζας. Κατά τη διάρκεια της προκατεργασίας των υλικών η λιγνίνη πιστεύεται ότι λιώνει και κατόπιν συγχωνεύεται με την ψύξη και στο τέλος φαίνεται ως ίζημα (Agbor, 2011).

Εκχύλισμα

Είναι ομάδα ουσιών, που παραλαμβάνεται με εκχύλιση σε διάφορους διαλύτες. Ο διαλύτης εκχύλισης μπορεί να είναι νερό, αιθέρας, αλκοόλη ή μείγμα βενζόλιου – αλκοόλης (2:1). Τα εκχύλισμα κατηγοριοποιούνται 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. Μερικές από τις ουσίες αυτές μπορεί να έχουν τεχνολογικό ενδιαφέρον ενώ άλλες μπορεί να παίζουν παρεμποδιστικό ρόλο στις κατεργασίες της φυτικής ύλης.

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. Διαλύεται σε μεγάλο βαθμό στα αλκάλια, στα αραιά οξέα, αυξάνει την κατανάλωση χημικών αντιδραστήριων και δημιουργεί προβλήματα στην ποιότητα του υδρολύματος που λαμβάνεται κατά την όξινη υδρόλυση (Τσούτσος, 1990).

2.1 Το Ενεργειακό Πρόβλημα

Το ενεργειακό πρόβλημα αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα και πολυπλοκότερα προβλήματα της υφηλίου. Δεν εκδηλώθηκε και πολύ περισσότερο δε, δημιουργήθηκε το 1973 με τη γνωστή κρίση του πετρελαίου, εκδηλώνεται ταυτόχρονα με την αλλαγή του κύριου καυσίμου από άνθρακα σε πετρέλαιο, που έγινε μετά τα μέσα του 19ου αιώνα. Μέχρι την εποχή εκείνη οι πηγές της κύριας καύσιμης ύλης (άνθρακας) βρίσκονταν στις κυρίαρχες και οικονομικά αναπτυγμένες χώρες. Οι πηγές της νέας κύριας καύσιμης ύλης (πετρέλαιο) βρίσκονταν στις αποικίες ή σε χώρες εξαρτημένες, όπως ήταν την εποχή εκείνη η Οθωμανική Αυτοκρατορία (Μάργαρης, 1994). Κατά συνέπεια μια από τις βασικές συνέπειες του ενεργειακού προβλήματος είναι οι κατά καιρούς πολιτικοί, οικονομικοί και πολεμικοί ανταγωνισμοί. Οι ανταγωνισμοί αυτοί εντείνονται, επειδή διαφαίνεται η εξάντληση των πετρελαϊκών αποθεμάτων. Απαιτείται η ορθολογική διαχείριση των αποθεμάτων, η οποία στην αντίθετη περίπτωση μπορεί να έχει σημαντικές συνέπειες στην ισορροπία του παγκόσμιου οικονομικού συστήματος καθώς επίσης και του οικολογικού συστήματος, αφού ακόμα μια συνέπεια του ενεργειακού προβλήματος είναι η μόλυνση του περιβάλλοντος.

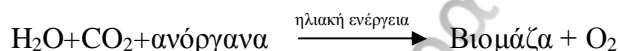
Η επινόηση νέων μεθόδων εκμετάλλευσης και μετατροπής της ενέργειας, πρέπει να γίνονται προς την κατεύθυνση της επίλυσης του ενεργειακού προβλήματος. Δεν πρέπει να εξαντλούνται (αιφορία), πρέπει να είναι οικολογικά καθαρές και οικονομικά βιώσιμες καθώς επίσης σημαντικό είναι να μην εξαρτώνται από οικονομικά είτε από πολιτικά συμφέροντα των κυβερνήσεων των κρατών.

Η ηλιακή, η αιολική, η βιομάζα και άλλες πηγές ενέργειας δεν παρουσιάζουν προβλήματα σε βαθμό ίδιο με αυτόν των συμβατικών ως τώρα πηγών ενέργειας. Δεν προκαλούν εξαρτήσεις, είναι πρακτικά ανεξάντλητες και ανανεώσιμες και οικολογικά καθαρές. Φαίνεται να ικανοποιούν όλες τις απαιτήσεις, ώστε ν' αποτελέσουν τις κύριες πηγές ενέργειας του μέλλοντος. Το βασικό μειονέκτημά τους όμως είναι οι μικροί βαθμοί απόδοσης που πετυχαίνουν και γι' αυτό το λόγο είναι επιτακτική η έρευνα γύρω από το κομμάτι της βελτιστοποίησης μεθόδων μετατροπής της ενέργειας

και η εντατικοποίηση της έρευνας στον τομέα της παραγωγής και της ανάπτυξης των βιοκαυσίμων.

2.2 Ορισμός

Ως **βιοενέργεια** ορίζεται η ενέργεια η οποία προκύπτει από οποιοδήποτε καύσιμο το οποίο προέρχεται από πρόσφατα έμβιους οργανισμούς ή από τα μεταβολικά παράγωγα. Κατά συνέπεια, είναι αποθηκευμένη και προκύπτει από τη βιομάζα (ο ορισμός της έχει δοθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο) η οποία ενέργεια είναι δεσμευμένη και αποθηκευμένη μορφή της ηλιακής ενέργειας, αποτέλεσμα φωτοσύνθεσης.



Συνήθως απελευθερώνεται ως θερμική ενέργεια και στη συνέχεια μετατρέπεται σε οποιασδήποτε μορφής ενέργεια σύμφωνα με τις ανάγκες για την οποία προορίζεται. Η βιοενέργεια συναντάται σε διάφορες μορφές όπως ακουστική, θερμική, ηλεκτρική, κινητική. Συνήθως στη φύση συντάται ως χημική ενέργεια (K. J. Hintz et al., 2003). Η βιοενέργεια δεν συμβάλλει στην αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα καθώς το διοξείδιο του άνθρακα που προκύπτει, θα καταναλωθεί αργότερα για την παραγωγή των πρώτων υλών για της, δηλαδή από τα αναπτυσσόμενα φυτά. Μιμείται τους οικολογικούς κύκλους και ειδικότερα, ο κύκλος του άνθρακα συνεχίζει να υπάρχει χωρίς την επιπλέον προσθήκη του στην ατμόσφαιρα. Οι θρεπτικές ουσίες λαμβάνονται από το έδαφος για την ανάπτυξη των ενεργειακών καλλιεργειών κι επιστρέφει σε αυτό με την απόρριψη των προϊόντων που προέκυψαν από την ενεργειακή τους αξιοποίηση, κατά συνέπεια μπορεί να ειπωθεί ότι τα υπολείμματα του ενός σταδίου χρησιμεύουν ως πρώτες ύλες για το επόμενο στάδιο.



2.3 Ενεργειακή Αξιοποίηση Βιομάζας

Η βιομάζα όπως έχει ήδη αναφερθεί μπορεί να αξιοποιηθεί με διαφορετικές μεθόδους κάθε φορά, με διαφορετικά κόστη και διαφορετικές αποδόσεις οφειλόμενη στην διαφορετική προέλευσή της. Στον ορισμό που δόθηκε στη βιομάζα, συμπεριλαμβάνονται η *λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα*, το οργανικό μέρος των *αποβλήτων* (αγροτικά, ζωικά, αστικά, λίπη, υδατάνθρακες) καθώς και οι *σακχαρώδεις καλλιέργειες*. Η συνήθης μέθοδος της αξιοποίησης της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας είναι η *θερμοχημική της μετατροπή* μέσω της καύσης, της αεριοποίησης και της πυρόλυσης. Στα απόβλητα και στις σακχαρώδεις καλλιέργειες, η συνήθης μετατροπή τους είναι μέσω της βιοχημικής μετατροπής τους, ή αλλιώς μέσω της, αναερόβιας, αερόβιας, αλκοολικής ζύμωσης. Παρακάτω θα αναλυθούν οι μέθοδοι της καύσης, της πυρόλυσης, της αεριοποίησης, της υγροποίησης, της αναερόβιας χώνευσης, και της αλκοολικής ζύμωσης.

Η **απ' ευθείας καύση** οργανικού υλικού για την παραγωγή ατμού ή ηλεκτρισμού είναι η περισσότερο διαδεδομένη 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 και σταδιακά αντικαθίσταται από την καύση πελετών. Έχουν αναπτυχθεί μονάδες καύσης αχύρου, υπολειμμάτων ζαχαροκαλάμου, υπολειμμάτων ξύλου ακόμα και στην ηλεκτροπαραγωγή. Στην καύση μπορεί να συμπεριλαμβάνεται ακόμα και η εισαγωγή στους καυστήρες λεπτόκοκκα διαμερισμένη βιομάζα με λιθάνθρακα ή λιγνίτη, όπως επίσης είναι δυνατόν να υπάρχει συνδυασμός καύσης με εισαγωγή φυσικού αερίου σε καυστήρες τύπου ακροφυσίου. Ήδη στη Δανία από το 1980, υπήρχαν 20.000 μικροί καυστήρες για αγροτική χρήση ικανοί να καύσουν ο καθένας 10-20 t/y αχύρου (FAST., 1981). Στα πλαίσια της βελτιστοποίησης της καύσης υπάρχει ενδιαφέρον για την καύση πελετών όπως και μπρικετών. Στη θερμή μπρικετοποίηση η συμπίεση των λιγνοκυτταρινούχων έχει εξετασθεί εκτενώς ως προκατεργασία τόσο της μεταφοράς όσο και της καύσης τους (Koukios, 1981, Carre et al., 1984). Η μπρικετοποίηση μπορεί να είναι είτε ψυχρή, είτε να λάβει χώρα με ταυτόχρονη θέρμανση. Η θερμή μπρικετοποίηση παρουσιάζει πλεονεκτήματα έναντι της ψυχρής διότι η θέρμανση μαλακώνει την λιγνίνη που ενεργεί σαν μέσο συγκόλλησης του υλικού. Σχηματίζεται μπρικέτα με δύσκολα αλλοιούμενες διαστάσεις και σαφή γεωμετρία. Το προϊόν

παρουσιάζει καλύτερες ιδιότητες κατά την αποθήκευση, μεταφορά, χειρισμό και καύση του, η ενεργειακή πυκνότητα όγκου μπορεί να αυξηθεί κατά 3-10 φορές καθώς και η φαινόμενη πυκνότητα αυξάνεται πάνω από 10 φορές.

Η **ταχεία πυρόλυση** βιομάζας είναι η θερμική κατεργασία της βιομάζας απουσία αέρα και οξυγόνου σε θερμοκρασίες 450-500°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. Σε αυτές τις συνθήκες παράγονται, ατμοί οργανικών ενώσεων, μη συμπυκνώσιμα αέρια και ρευστή πίσσα. 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.

Οι ατμοί των οργανικών ενώσεων στη συνέχεια συμπυκνώνονται, παράγοντας το έλαιο πυρόλυσης (pyrolysis oil) ή βιοέλαιο (bio-oil) και στις συνήθεις περιπτώσεις, περίπου 50-75% κατά βάρος της τροφοδοτούμενης βιομάζας μετατρέπεται σε έλαιο πυρόλυσης και το υπόλοιπο, αέριο καύσιμο, 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). Πρώτον, το φαινόμενο της αποικοδόμησης (degradation), που είναι γρήγορη και είναι αυτή που γίνεται αντιληπτή γενικά, και δεύτερον, ανθρακοποίηση (carbonization), που είναι αργή και συνήθως δε λαμβάνεται υπ' όψιν ή θεωρείται ως ανεξάρτητη τεχνολογία για την παραγωγή ξυλοκάρβου.

Το υγρό προϊόν πρέπει να εξευγενιστεί 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 θερμοχημική μετατροπή στους 700 – 1100°C στερεών αγροτικών ή οικιακών απορριμμάτων σε βιοαέριο. Συνήθως γίνεται με παρουσία αέρα ή οξυγόνου (εξώθερμες αντιδράσεις) είτε παρουσία μίγματος αέρα – υδρατμών ή αζώτου (ενδόθερμες αντιδράσεις) για την παραγωγή αερίου καυσίμου. Κατά την αεριοποίηση επιδιώκεται η αποφυγή της παραγωγής στερεού και της καύσης γι' αυτό το λόγο η διεργασία συνήθως λαμβάνει χώρα με τροφοδοσία ατμού όπως ήδη αναφέρθηκε, 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/m³ 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 ενοείται 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 CH₄ και CO₂. Αποτελεί βιοχημική διεργασία κατά τη διάρκεια της οποίας σύνθετα οργανικά στοιχεία αποσυντίθεται απουσία οξυγόνου, από διάφορους τύπους αναερόβιων μικροοργανισμών. Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης είναι κοινή σε πολλά φυσικά περιβάλλοντα όπως τα ιζήματα θαλάσσιου ύδατος, το στομάχι των μηρυκαστικών ή τα έλη τύρφης. Σε μία εγκατάσταση βιοαερίου, το αποτέλεσμα της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης είναι το βιοαέριο και το κομπόστ. Οι ενδιάμεσες δράσεις περιλαμβάνουν την ενζυμική μετατροπή των αδιάλυτων οργανικών ενώσεων σε διαλύτες (π.χ. μετατροπή

της κυτταρίνης με σελλουλάσες) 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. Οι μικροοργανισμοί είναι ιδιαίτερος σημαντικός παράγοντας στην μετατροπή των σακχάρων σε αιθανόλη. Υπάρχουν χαρακτηριστικά που πρέπει να διαθέτει ένας μικροοργανισμός για την βιομηχανική διεργασία μετατροπής του υδρολύματος σε αιθανόλη. Ιδανικά, 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.

2.4 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα

Κάθε μορφή ενέργειας παρουσιάζει αντίστοιχα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα από την αξιοποίησή της. Η βιοενέργεια προκειμένου να γίνει ανταγωνιστική σε οποιαδήποτε μορφή της έναντι των υπολοίπων συμβατικών μορφών ενέργειας, θα πρέπει να ξεπεραστούν τα προβλήματα που παρουσιάζονται και να αντιμετωπιστούν, είτε αυτά είναι οικονομικής φύσης (οικονομικά βιώσιμη ενέργεια) είτε οικολογικής (οικολογικά βιώσιμη).

Πίνακας 2-1: Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα από τη χρήση της βιοενέργειας

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Περιορίζει το φαινόμενο του θερμοκηπίου με δέσμευση εκ νέου του CO ₂ από την πρώτη ύλη (βιομάζα)	Μεγάλος όγκος και υψηλή περιεκτικότητα υγρασίας ανά μονάδα ενέργειας
Περιορίζονται οι εκπομπές SO ₂ . Η καύσιμη ύλη είναι απαλλαγμένη από θείο	Προβλήματα συλλογής, μεταφοράς, αποθήκευσης πρώτης ύλης
Ενεργειακή αυτονομία χώρας	Υψηλό κόστος εξοπλισμού για την παραγωγή βιοκαυσίμων
Νέες θέσεις εργασίας	Χαμηλότεροι βαθμοί απόδοσης βιοκαυσίμων
Αειφορία	Εποχιακή παραγωγή πρώτης ύλης

Πανεπιστήμιο Πειραιώς

Κεφάλαιο 3 – Βιοκαύσιμα

3.1 Στοιχεία για Ελλάδα

Σχετικά με την πολιτική των ΑΠΕ και των βιοκαυσίμων στην Ελλάδα, η οδηγία 2003/30/ΕΚ εναρμονίστηκε με το νομοθετικό πλαίσιο της Ελλάδας στις 13 Δεκεμβρίου 2005 θέτοντας σε ισχύ τον νόμο 2005/3423 “Εισαγωγή στην Ελληνική αγορά βιοκαυσίμων και λοιπών ανανεώσιμων καυσίμων”. Τροποποιήθηκε από το νόμο 2008/3653 (Άρθρο 55) ο οποίος καθόρισε την εθνική στρατηγική της χώρας για τα βιοκαύσιμα. Ο στόχος που θέτει είναι το μερίδιο των βιοκαυσίμων και λοιπών ανανεώσιμων καυσίμων να φθάσει στο 5,75% της συνολικής βενζίνης και ντίζελ που καταναλώνεται στον τομέα των μεταφορών μέχρι τον Δεκέμβριο του 2010. Σύμφωνα με την 5^η Έκθεση Έτους 2008 για την προώθηση της χρήσης των βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων για μεταφορές στην Ελλάδα για την περίοδο 2005-2010, αναφέρεται ότι για το έτος 2007 οι καταναλώσεις καυσίμων κίνησης για μεταφορές στην Ελλάδα ανήλθαν σε 2.288.000 MT για το πετρέλαιο κίνησης και 4.128.000 MT για τις βενζίνες (αμόλυβδη και LRP). Την ίδια χρονική περίοδο, διακινήθηκαν 94.470 MT βιοντίζελ από 12 εταιρίες (10 έλληνες παραγωγοί και 2 εισαγωγείς) στο εσωτερικό της χώρας. Ο στόχος που επετεύχθη ήταν για τα βιοκαύσιμα ήταν 1,29% επί του συνόλου των καυσίμων για τη μεταφορά.

Η απευθείας ανάμειξη της βιοαιθανόλης στην βενζίνη θεωρείται ακατάλληλη για το κλίμα της Ελλάδας και επομένως προτείνεται η μετατροπή της σε βιο-ETBE. Τελικά, μετά από 8 έτη εφαρμογής της Ευρωπαϊκής Οδηγίας, δεν έχουν δημιουργηθεί τα εργοστάσια που απαιτούνται για την παραγωγή της βιοαιθανόλης. Η Ελληνική Βιομηχανία Ζάχαρης είχε εκφράσει ενδιαφέρον να μετατρέψει δύο από τα υπάρχοντα εργοστάσια της στην Λάρισα και την Ξάνθη σε εργοστάσια παραγωγής βιοαιθανόλης μαζί με παραγωγή ζωοτροφής υψηλής θρεπτικής αξίας, ηλεκτρισμού και θερμότητας, με ετήσια δυναμικότητα 150.000 m³ βιοαιθανόλης το καθένα. Οι πρώτες ύλες θα ήταν τεύτλα, σιτηρά και σοδειές σιτηρών ενώ η παραγωγή θα μπορούσε να ξεκινήσει εντός 18-24 μηνών μετά την έναρξη των εργασιών. Η Ελληνική Βιομηχανία Ζάχαρης ξεκίνησε διαγωνισμό για την προσέλκυση κάποιου στρατηγικού επενδυτή το 2007. Το 2008, ανακοινώθηκαν δύο προσφορές από την Motor Oil Hellas και την Cal West

Ethanol & Renew Energy EU LLC. Ωστόσο ο διεθνής διαγωνισμός ακυρώθηκε τον Νοέμβριο του 2008. Παράλληλα όμως υπήρξε χρηματοδότηση από επιδότηση για την απόσυρση της ποσόστωσης παραγωγής ζάχαρης από την Ε.Ε. σύμφωνα με αντίστοιχη οδηγία. Τέλος, δεν υπήρξε εισαγωγή βιοαιθανόλης στην Ελληνική αγορά (Τσακιρίδου κ.α., 2012).

Μετά τις τελευταίες εκλογές, υπήρξε αναθέρμανση του ενδιαφέροντος επενδυτών, ξένων και Ελλήνων, για την παραγωγή και διακίνηση βιοαιθανόλης στη χώρα μας. Βάσει χρονοδιαγραμμάτων, έχει τεθεί ως στόχος η έναρξη διακίνησης της βιοαιθανόλης το 2013. Επιπλέον συστάθηκε αρμόδια επιτροπή για να γνωμοδοτήσει αναφορικά με τις ρυθμίσεις που θα πρέπει να ισχύσουν για να εισαχθεί ομαλά η βιοαιθανόλη στην ελληνική αγορά (Econews, 2012).

Η ετήσια παραγωγή βιομάζας από αγροτικά υπολείμματα στην Ελλάδα εκτιμάται στους 5 εκατομμύρια τόνους στερεής βιομάζας ανά έτος, μια παραγωγή που αντιστοιχεί σε 2 εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου. Σύμφωνα με τα δεδομένα της Διεύθυνσης Πολιτικής Πετρελαίου του Υπουργείου Ανάπτυξης για την ετήσια ζήτηση σε καύσιμα, η κατανάλωση του πετρελαίου ξεπέρασε τα 4 εκατομμύρια τόνους το 2010. Η ορθολογική χρήση της παραγόμενης βιομάζας θα μπορούσε να καλύψει έως 60% των εγχώριων αναγκών σε καύσιμα ανά έτος, το ποσοστό που καλύπτεται ωστόσο είναι μόλις 3%. Τον Ιούλιο 2011, το Υπουργείο Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής θέσπισε μια ομάδα εργασίας προκειμένου να συντάξει κανονισμούς εφαρμογής για την εισαγωγή και προώθηση βιοαιθανόλης ως καυσίμου στο ελληνικό έδαφος σύμφωνα με τις διατάξεις του Άρθρου 15 Α (10) του νόμου 2002/3054 (GG 230 Α) όπως εφαρμόζεται. Η ομάδα εργασίας αποτελείται από 24 μέλη, εκπροσώπους διαφόρων δημοσίων και ιδιωτικών φορέων (Τσακιρίδου, 2012).

Οι ΑΠΕ παίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη της χώρας. Η βιομάζα και τα βιοκαύσιμα αναγνωρίζονται διαρκώς ως ισχυρά στοιχεία της αγοράς με υψηλό δυναμικό ανάπτυξης. Η βιωσιμότητα της παραγωγής βιοκαυσίμων εξαρτάται άμεσα από την παραγωγή των πρώτων υλών η οποία με τη σειρά της καθορίζεται από διάφορους παράγοντες. Οι αγρότες θα πρέπει να διασφαλιστούν μέσω συμβολαίων ότι οι μονάδες θα αγοράζουν ολόκληρη τη σοδειά τους σε μια τιμή που θα διασφαλίζει το κέρδος τους. Η τοποθεσία της μονάδας παραγωγής βιοαιθανόλης αποτελεί σημαντικό παράγοντα επίσης. Για την βιωσιμότητα της αλυσίδας παραγωγής, τα κέντρα συλλογής δε θα πρέπει να βρίσκονται σε απόσταση

μεγαλύτερη των 30 km από τα εργοστάσια σύμφωνα με μελέτες. Η βιωσιμότητα της παραγωγής βιοκαυσίμων εξαρτάται βεβαίως κι από άλλους παράγοντες. Το κόστος εργασίας είναι ένας από αυτούς. Χώρες εκτός της Ε.Ε. (π.χ. Ινδία) το κόστος εργασίας είναι ιδιαίτερα χαμηλό. Στη συνέχεια θα πρέπει να διασφαλιστεί ότι τα δυλιστήρια καυσίμων θα αγοράζουν το σύνολο της παραγωγής βιοιθανόλης σε συμφέρουσα τιμή. Καθώς στην Ελλάδα, ο τομέας της γεωργίας συνεισφέρει περισσότερο από το 5% του ΑΕΠ, τρεις φορές μεγαλύτερο από τον μέσο όρο (1,8%) της Ε.Ε., οι εταιρείες που ασχολούνται με την βιομάζα και τα βιοκαύσιμα συνεπώς μπορούν να βρουν άφθονες πηγές πρώτων υλών. Επιπλέον, οι δεσμεύσεις της ελληνικής κυβέρνησης για αντικατάσταση του 10% των συμβατικών καυσίμων κίνησης με βιοκαύσιμα έως το 2020 αναμένεται να τονώσουν την ανάπτυξη των βιοκαυσίμων (Τσακιρίδου κ.α., 2012).

Τα βασικά πλεονεκτήματα της επένδυσης στην βιομάζα και τα βιοκαύσιμα στην Ελλάδα είναι:

- η αφθονία εγχώριας πρώτης ύλης,
- ο αγροτικός τομέας αντιστοιχεί στο 5,2% του ΑΕΠ έναντι του 1,8% (Ευρωπαϊκός μέσος όρος),
- η υψηλή εγγυημένη τιμή αγοράς παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα, της οποίας οι τιμές είναι εγγυημένες για 20 έτη:
 - ο 200 €/MWh για ισχύ <1 MW,
 - ο 175 €/MWh για ισχύ από 1 MW έως 5 MW,
 - ο 150 €/MWh για ισχύ >5 MW,
- οι εθνικές δεσμεύσεις για την αύξηση της χρήσης βιοκαυσίμων,
- το ευνοϊκό, μακροπρόθεσμο θεσμικό πλαίσιο (ΥΠΕΚΑ, 2012)

Τέλος, στον πίνακα 3-3 παρουσιάζεται η ετήσια παραγωγή βιοντίζελ για την Ελλάδα για το έτος του 2010 ήταν η εξής σύμφωνα με το ΥΠ.Ε.Κ.Α. (Τσακιρίδου κ.α., 2012).

3.2 Στοιχεία για Ευρώπη

Οι αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον από τη χρήση ορυκτών καυσίμων καθώς και η εξάντλησή τους, έχει οδηγήσει σε μια ραγδαία αύξηση του ενδιαφέροντος για τις εναλλακτικές πηγές ενέργειας. Εφ' όσον συνδυαστούν με την

ανανεωσιμότητα και το χαμηλό κόστος, θα καταφέρουν να λύσουν το ενεργειακό πρόβλημα που διαφαίνεται αν αναλογιστεί κανείς τη συνεχόμενη αύξηση της τιμής του πετρελαίου εξ' αιτίας γεωπολιτικών στρατηγικών (συρράξεις, πόλεμοι) και τη μείωση των αποθεμάτων όπως ήδη αναλύθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. 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 χωρίς αυτή να εξαρτάται από εξωτερικούς, πολιτικούς ή γεωστρατηγικούς παράγοντες.

Μαζί με τις πολιτικές εξοικονόμησης ενέργειας, τα βιοκαύσιμα αποτελούν έναν από τους σημαντικούς άξονες της ενεργειακής στρατηγικής της Ευρωπαϊκής Ένωσης με στόχο την εξασφάλιση ενεργειακών αποθεμάτων συμβατά με μεθόδους που στοχεύουν παράλληλα στη μείωση των ρύπων. Η παραγωγή και χρήση των βιοκαυσίμων είναι επιτακτική τόσο γιατί μειώνεται η εξάρτηση από το πετρέλαιο και τις χώρες που το παράγουν, όσο και για την προστασία του περιβάλλοντος, εφ' όσον αποδεδειγμένα μειώνονται σημαντικά οι ρύποι κατά τη διαδικασία της παραγωγής, όσο και κατά της αξιοποίησής τους.

Σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία η πολιτική της Ε.Ε. για τα βιοκαύσιμα θέτει ως ελάχιστες απαιτήσεις για της ποσότητες βιοκαυσίμων στα καύσιμα κίνησης για το 2005 να βρίσκεται στο 2% και το 2010 στο 5,75%. Σύμφωνα με την οδηγία 2003/30/EC ο δεσμευτικός στόχος που θέτει η ΕΕ για το 2020, 20% της συνολικής ενέργειας πρέπει να παράγεται από ΑΠΕ καθώς επίσης 10% βιοκαύσιμα στα καύσιμα κίνησης για κάθε χώρα μέλος. Σύμφωνα με το άρθρο 4 της Οδηγίας, τα Κράτη Μέλη πρέπει να υποβάλλουν κάθε έτος Έκθεση στην Ευρωπαϊκή Επιτροπή η οποία θα αναφέρεται στα μέτρα που ελήφθησαν για την προώθηση της χρήσης των βιοκαυσίμων προς αντικατάσταση ορυκτών καυσίμων στις μεταφορές. Επίσης θα πρέπει να γίνεται αναφορά στους εθνικούς πόρους που διατέθηκαν για την παραγωγή βιομάζας για ενεργειακές χρήσεις εκτός των μεταφορών και στις συνολικές πωλήσεις καυσίμων για τις μεταφορές και το μερίδιο των βιοκαυσίμων που διατέθηκαν στην αγορά, κατά το προηγούμενο έτος, αναφέροντας επιπλέον έκτακτα περιστατικά που έχουν επηρεάσει την εμπορία βιοκαυσίμων στη χώρα. Στην πρώτη Έκθεση τα Κράτη Μέλη επισημαίνουν το επίπεδο των εθνικών ενδεικτικών τους στόχων για την πρώτη φάση, ενώ στην Έκθεση που καλύπτει το έτος 2006 επισημαίνουν το επίπεδο των εθνικών ενδεικτικών τους στόχων για τη δεύτερη φάση. Σύμφωνα με στοιχεία η κατάσταση για την Ελλάδα είναι τελείως διαφορετική καθώς

η κατανάλωση βιοαιθανόλης ήταν μηδενική για τα έτη 2009 και 2010 όπως υποστηρίζει και η 5^η Έκθεση του ΥΠΕΚΑ για τα Βιοκαύσιμα. Στην Ευρώπη αυξήθηκε κατά 26,1 % το 2010 σε σύγκριση με το προηγούμενο έτος. Παρατίθενται οι Πίνακας 3-1, 3-2, 3-3 όπου φαίνεται η πρόοδος σχετικά με την κατανάλωση βιοαιθανόλης για χώρες της Ε.Ε. Συγκεκριμένα, στον Πίνακα 3-1 διακρίνεται η αύξηση της κατανάλωσης της βιοαιθανόλης και η σύγκρισή της τα έτη 2009 και 2010. και στον Πίνακα 3-2 φαίνεται η παραγωγή βιοαιθανόλης στην Ευρώπη.

Πίνακας 3-1: Πρόοδος κατανάλωσης βιοαιθανόλης για τις χώρες της Ε.Ε (Τσακιρίδου, 2012).

Χώρα	Κατανάλωση το 2009	Κατανάλωση το 2010	Διαφορά 2009/2010	
Ελλάδα	0	0	-	-
Ιταλία	118,014	139,940	+ 21,926	+18.6%
Ισπανία	152,347	233,179	+ 80,832	+ 53.0%
Γερμανία	581,686	746,775	+ 165,089	+ 28.4%
Γαλλία	410,404	490,112	+ 79,708	+ 19.4%
Ηνωμένο Βασίλειο	160,505	316,495	+ 155,990	+ 97.2%
Σουηδία	198,183	203,943	+ 5,760	+ 2.9%
Ρουμανία	53,274	45,142	- 8,132	- 0.15%

Πίνακας 3-2: Δεδομένα παραγωγής βιοαιθανόλης στην Ευρώπη (σε εκατομμύρια λίτρα) (www.epure.org)

Χώρα	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Αυστρία	-	-	-	15	89	180
Βέλγιο	-	-	-	-	-	143
Τσεχία	-	-	15	33	76	112
Φιλανδία	3	13	-	-	50	4
Γαλλία	101	144	293	539	1,000	1,250
Γερμανία	25	165	431	394	568	750
Ουγγαρία	-	35	34	30	150	150
Ιρλανδία	-	-	-	7	10	2
Ιταλία	-	8	128	60	60	72
Λετονία	12	12	12	18	20	15
Λιθουανία	-	8	18	20	20	30
Ολλανδία	14	8	15	14	9	-
Πολωνία	48	64	120	155	200	166
Σλοβακία	-	-	-	30	94	118
Ισπανία	254	303	402	348	317	465
Σουηδία	71	153	140	120	78	175
Ηνωμένο Βασίλειο	-	-	-	20	75	70
ΣΥΝΟΛΟ	528	913	1,608	1,803	2,816	3,702

Πίνακας 3-3: Συνολική Ετήσια Παραγωγή Βιοντίζελ για την Ελλάδα (ΚΥΑ ΥΠΕΚΑ/Δ1/Α/11079/10.05.2011)

Δικαιούχος εταιρεία	Απόδοση βιοντίζελ (σε χιλιόλιτρα)							
	Ενεργειακές καλλιέργειες		Βαμβάκελαιο		Βαμβάκσπορος		Φυτικά έλαια, τηγανέλαια, ζωικά λίπη	
	σμέμματα	Υπολογιζόμενη απόδοση (σε χιλί βιοντίζελ)	Kg βαμβάκελαιου	Υπολογιζόμενη απόδοση (σε χιλί βιοντίζελ)	Kg βαμβάκσπορου	Υπολογιζόμενη απόδοση (σε χιλί βιοντίζελ)	Kg χρησιμοποιημένων ελαίων	Υπολογιζόμενη απόδοση (σε χιλί βιοντίζελ)
ΕΚΚΟΚΙΣΤΗΡΙΑ-ΚΛΩΣΤΗΡΙΑ ΒΟΡΕΙΟΥ ΕΛΛΑΔΟΣ ΑΕ	16.440,60	1.644,06	566.490	538,17			344.470	327,25
ΠΕΤΣΑΣ Α.Ε. - ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΕΣΩΡΟΥΧΩΝ	189,00	18,90					135.730	128,94
ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ Ε.Π.Ε.	41.856,30	4.185,63					460.740	437,70
STAFF COLOUR - ENERGY A.B.E.E.	0,00	0,00	63.340	60,17			1.734.830	1.648,09
AGROINVEST Α.Ε.Β.Ε.	12.911,20	1.291,12	176.190	167,38	9.205.260	1.288,74	4.446.195	4.223,89
ΠΑΥΛΟΣ Ν. ΠΕΤΤΑΣ Α.Β.Ε.Ε.	131.503,40	13.150,34	6.586.376	6.257,06	15.778.770	2.209,03	91.087	86,53
ΦΥΤΟΕΝΕΡΓΕΙΑ Α.Ε.	79.531,10	7.953,11					442.990	420,84
ΕΛΙΝ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ Α.Ε.	30.997,40	3.099,74	726.620	690,29			3.820.450	3.629,43
GF ENERGY Α.Β.Ε.Ε.	105.054,30	10.505,43					1.067.080	1.013,73
MIL OIL HELLAS Α.Ε.	1.761,40	176,14					44.740	42,50
ΜΑΝΟΣ Α.Ε.	56.412,50	5.641,25	210.730	200,19	6.047.700	846,68	1.092.470	1.037,85
ΕΛΒΙ - ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΒΙΟΠΤΡΕΛΑΙΑ Α.Β.Ε.Ε.	153.578,10	15.357,81						
ΣΥΝΟΛΑ:	630.235,30	63.023,53	8.329.746	7.913,26	31.031.730	4.344,44	13.680.782	12.996,74

3.3 Στοιχεία για Βιοκαύσιμα Παγκοσμίως

ΗΠΑ

Στις **Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής** η παραγωγή του βιοντίζελ τον Ιούνιο του 2012 ανήλθε 91 εκατομμύρια γαλόνια (περίπου 345.000 κυβικά μέτρα) με βασικότερο προμηθευτή της χώρας τις μεσοδυτικές Πολιτείες όπου παρήχθη το 73% του συνόλου της κατανάλωσης. Οι ποσότητες βιοντίζελ προήλθαν από τις 104 μονάδες παραγωγής που λειτουργούν στη χώρα με συνολική δυναμικότητα 2,1 δισεκατομμύρια γαλόνια ετησίως (σχεδόν 8 εκατομμύρια κυβικά μέτρα).

Η αθροιστική παραγωγή βιοντίζελ κατά την εξαμηνιαία περίοδο Ιανουαρίου – Ιουνίου του έτους 2012 ήταν 523 εκατομμύρια γαλόνια, ποσότητα μεγαλύτερη από τα 365 εκατομμύρια γαλόνια που παρήχθησαν κατά τους αντίστοιχους πρώτους 6 μήνες του 2011.

Οι **πωλήσεις** κατά τη διάρκεια του Ιούνη 2012 περιλαμβάνουν 77 εκατομμύρια γαλόνια που πωλήθηκαν ως B100 (100% βιοντίζελ) και επιπλέον 19 εκατομμύρια γαλόνια βιοντίζελ σε διάφορα μείγματα του με πετρελαϊκό ντίζελ. Το **σογιέλαιο** ήταν η μεγαλύτερη **πρώτη ύλη** παραγωγής βιοντίζελ κατά το μήνα Ιούνιο του 2012 με κατανάλωση περίπου 165.000 τόνους. Οι επόμενες τρεις σημαντικότερες πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντίζελ ήταν το **έλαιο canola** για 46.000 τόνους, το **κίτρινο λίπος** για 25.500 τόνους και το **αραβοσιτέλαιο** για 20.500 τόνους.

Φιλανδία

Το πρώτο παγκοσμίως βιοδιυλιστήριο το οποίο παράγει βιοντίζελ με βάση το ξύλο πρόκειται να κατασκευαστεί στη **Φιλανδία**. Η εταιρεία UPM ετοιμάζεται να επενδύσει σε ένα βιοδιυλιστήριο το οποίο θα παράγει βιοκαύσιμα από ακατέργαστο **ταλλέλαιο** στη πόλη Lappeenranta, της Φινλανδίας βιομηχανικής κλίμακας κατέχοντας την πρώτη θέση παγκοσμίως. Θα παράγονται ετησίως περίπου 100,000 τόνοι από προηγμένο δεύτερης γενιάς βιοντίζελ για τις μεταφορές. Η κατασκευή του έργου θα ξεκινήσει το καλοκαίρι του 2012 και θα ολοκληρωθεί το 2014 με τη συνολική επένδυση της εταιρείας να υπολογίζεται περίπου περί τα 150 εκατομμύρια Ευρώ. Αναμένεται να μειωθούν τα αέρια του θερμοκηπίου μέχρι και 80% σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα.

Γερμανία

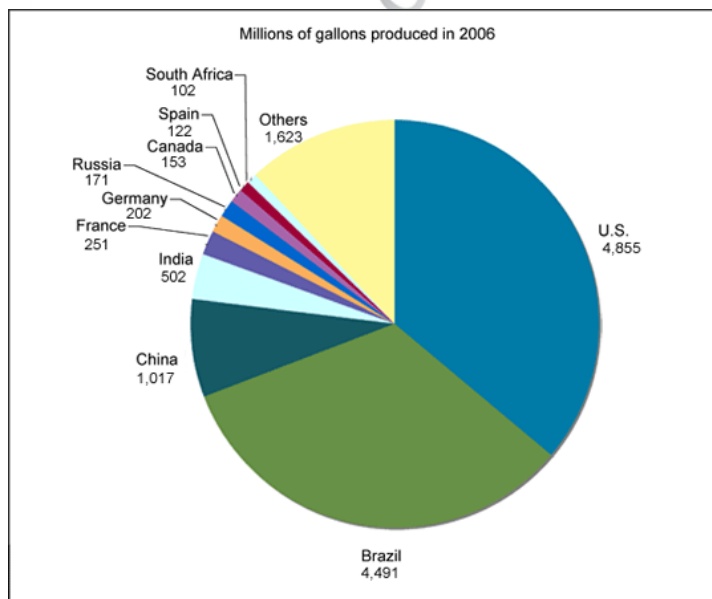
Στη **Γερμανία**, οι ερευνητές του Τεχνικού Πανεπιστημίου του Μονάχου, ανέπτυξαν νέα μέθοδο παραγωγής βιοντίζελ από μικροάλγη χρησιμοποιώντας νέο καταλύτη χωρίς περιεκτικότητα σε θείο. Αποτελείται από νικέλιο τοποθετημένο σε πορώδες υπόθεμα ζεολίθου HBeta. Η μέθοδος αυτή βοηθά στην παραγωγή υδρογονανθράκων υψηλής ποιότητας, κατάλληλων ως καύσιμα οχημάτων. Τα βασικότερα προβλήματα που περιορίζονται εξ' αιτίας της μεθόδου παραγωγής βιοντίζελ, είναι η πολύ υψηλή περιεκτικότητά του σε οξυγόνο και το χαμηλό ιξώδες που παρουσιάζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες καθώς επίσης η αυξημένη περιεκτικότητά του σε θείο λόγω της μόλυνσης του παραγόμενου καυσίμου από τη χρήση καταλυτών που περιέχουν θείο.

Βραζιλία

Στη **Βραζιλία**, οι τοπικοί παραγωγοί βιοντίζελ πιέζουν την κυβέρνηση ώστε να αυξηθεί το ποσοστό προσθήκης βιοντίζελ στο πετρέλαιο κίνησης από 5% που ισχύει σήμερα, στο 20% κατά την επόμενη δεκαετία. Υπάρχει ήδη εγκατεστημένη ετήσια δυναμικότητα παραγωγής βιοντίζελ 5.100 εκατομμύρια λίτρα, αλλά από αυτήν, παράγεται μόνο η μισή ποσότητα. Για την επίτευξη της αύξησης αυτής, απαιτείται η παραγωγή 14 δισεκατομμυρίων λίτρων ετησίως. Η Κοινοβουλευτική Ομάδα που είναι αρμόδια για τα θέματα του βιοντίζελ έχει ξεκινήσει προσπάθεια για την επίτευξη της αύξησης της χρήσης βιοντίζελ στη χώρα.

Ταϊλάνδη

Στην **Ταϊλάνδη**, το Υπουργείο Ενέργειας ανακοίνωσε ότι το βιοντίζελ θα αναμιγνύεται στο συμβατικό ντίζελ σε ποσοστό 5%, αντί 4% που ισχύει μέχρι σήμερα. Η απόφαση θα υλοποιηθεί από τις 21 Οκτωβρίου έως το Δεκέμβριο του 2012. Η εν λόγω αύξηση είναι αποτέλεσμα της αύξησης των αποθεμάτων ακατέργαστου φοινικέλαιου, τα οποία ανήλθαν στους 218.000 τόνους τον περασμένο Αύγουστο, σε αντίθεση με τα μέσα μηνιαία επίπεδα των 150.000 τόνων. Τα αποθέματα ακατέργαστου φοινικέλαιου αναμένεται να μειωθούν στους 200.000 τόνους το Δεκέμβριο, οπότε και το Υπουργείο Ενέργειας θα εξετάσει εκ νέου τη συνέχιση του μέτρου (BiomassEnergy, 2012)



Εικόνα 3-1: Κατανομή παγκόσμιας χρήσης βιοαιθανόλης το 2006

(<http://climatechange2008.wikispaces.com/Biofuels>)

3.4 Διαδεδομένα Βιοκαύσιμα

Ο όρος **βιοκαύσιμα (biofuels)** χρησιμοποιείται συνήθως για καύσιμα υγρά, στερεά ή αέρια προερχόμενα από **βιομάζα**. Όταν αναφερόμαστε σε βιοκαύσιμα αναφερόμαστε σε μια σειρά από διαφορετικά προϊόντα, ανάλογα με το είδος της επεξεργασίας που έχουν υποστεί. Κάποια από αυτά τα «βιοκαύσιμα» μπορούν να είναι τα παρακάτω:

- Βιοαέριο
- Βιοαιθανόλη
- Diesel βιολογικής προέλευσης
- Βιομεθανόλη
- Βιομεθυλεστέρας
- Βιο-ETBE
- Βιο-MTBE
- Συνθετικά Βιοκαύσιμα
- Βιοϋδρογόνο
- Καθαρά φυτικά έλαια

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα γίνει μια προσπάθεια για να αναλυθούν οι έννοιες του **βιοντίζελ**, της **βιοαιθανόλης** και του **βιοαέριου**.

Βιοντίζελ

Η παραγωγή του βιοντίζελ προέρχεται χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη φυτικά ή ζωικά έλαια. Πρόκειται για υψηλής ποιότητας καύσιμο που μπορεί να υποκαταστήσει το συμβατικό ντίζελ. Η ιδέα για τη χρήση φυτικών ελαίων ως καύσιμα προήλθε από το Rudolf Diesel, τον εφευρέτη του ομώνυμου κινητήρα Diesel.

Παραγωγή Βιοντίζελ

Η χρήση του βιοντίζελ ξεκίνησε το 1970 με αφορμή την πετρελαϊκή κρίση, ενώ το ενδιαφέρον αναθερμάνθηκε της δυο τελευταίες δεκαετίες επιπλέον για περιβαλλοντικούς λόγους. Οι πρώτες ενέργειες έγιναν το 1981 στη Νότια Αφρική, ενώ στην Ευρώπη, οι χώρες μεγαλύτερης παραγωγής είναι η Αυστρία και η Γερμανία. Στην Αυστρία, η παραγωγή του πρώτου βιοντίζελ πραγματοποιήθηκε πιλοτικά το 1985, ενώ το 1990 ξεκίνησε η εμπορευματοποίησή του. Το 1991 το

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. Χρησιμοποιήθηκε το **ηλιέλαιο**, κυρίως στη Γαλλία και την Ιταλία. Σε άλλες περιοχές χρησιμοποιήθηκε το **φοινικέλαιο** (Μαλαισία) και το **σογιέλαιο** (Αμερική). Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η παραγωγή του στηρίζεται κυρίως στο **κραμβέλαιο**, **φοινικέλαιο**, **ηλιέλαιο**, καθώς επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα **κακής ποιότητας ελαιόλαδα (πυρινέλαια)** καθώς και τα **απορριπτόμενα έλαια** που προκύπτουν από τη **βιομηχανία τροφίμων** (<http://www.agroenergy.gr>).

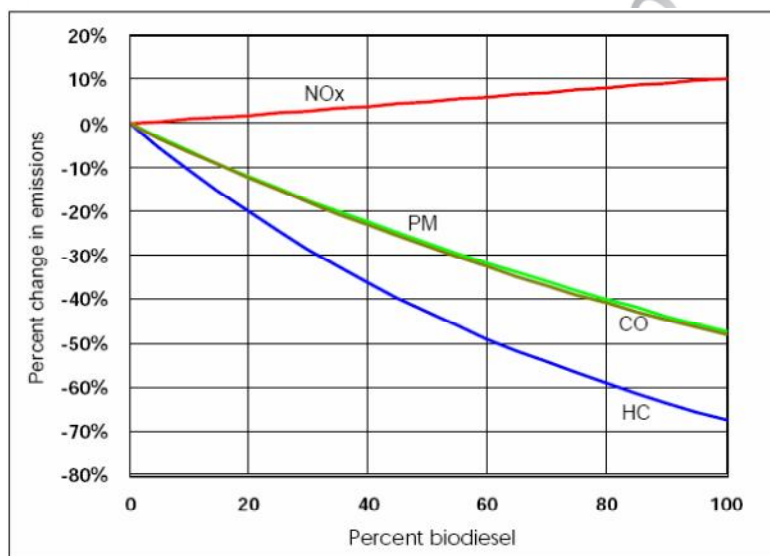
Η μέθοδος παραγωγής βιοντίζελ που εφαρμόζεται παγκόσμια σε βιομηχανικό επίπεδο, συνίσταται στην μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων με κάποια αλκοόλη μικρού μοριακού βάρους. Τα τριγλυκερίδια είναι τριεστέρες της γλυκερόλης, δηλ. της 1,2,3-προπανοτριόλης, με λιπαρά οξέα (μονοκαρβοξυλικά οξέα μεγάλης ανθρακικής 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 (<http://www.biofuels.gr>).

Παρακάτω παρουσιάζεται ο πίνακας 3-4 σχετικά με την απόδοση βιοντίζελ από τις πρώτες ύλες από τις οποίες παράγεται.

Πίνακας 3-4: Απόδοση βιοντίζελ (Λόης, 2007)

	Πρώτη Ύλη	Απόδοση		
		σε προϊόν (κιλά/στρέμμα)	σε βιοκαύσιμο (κιλά/στρέμμα)	σε βιοκαύσιμο (λίτρα/στρέμμα)
Βιοντίζελ	Ηλίανθος	150-300	50-100	58-116
	Ελαιοκράμβη	150-300	50-100	58-116
	Αγριαγκινάρα	100-150	24-36	28-41
	Βαμβάκι	120-160	17-23	20-27
	Σόγια	160-240	27-41	32-48

Η καύση του είναι δυνατόν να παράγει μικρότερα επίπεδα ρύπων. Παρακάτω, στην Εικόνα 3-1 παρουσιάζονται αποτελέσματα από τη χρησιμοποίηση βιοντίζελ σε κινητήρες μέσων μεταφοράς.



Εικόνα 3-2: Διάγραμμα ποσοστού ανάμειξης biodiesel και μείωσης ρύπων (<http://www.engr.colostate.edu>)

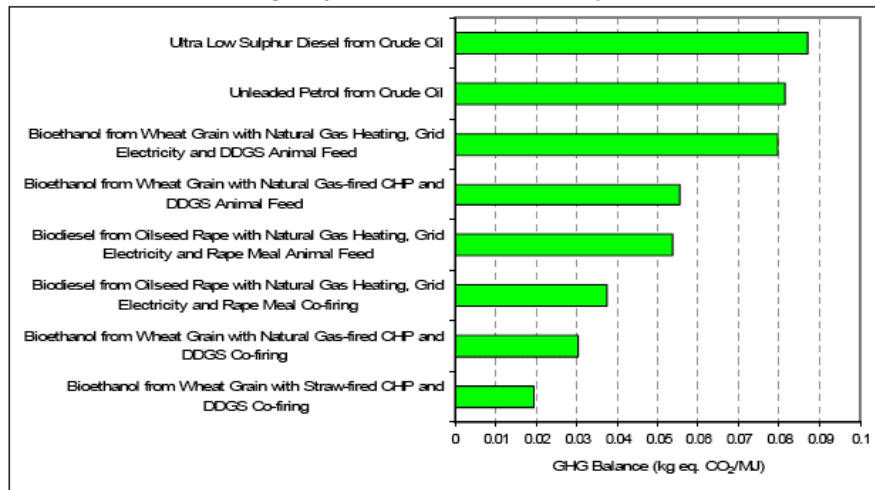
Εύκολα διαπιστώνει κανείς τις μειώσεις των ρύπων PM, CO, HC. Για ποσοστό ανάμειξης biodiesel 50%, τα ποσοστά μείωσης των σωματιδίων PM και CO ανέρχονται στο 27% περίπου και το ποσοστό μείωσης των υδρογονανθράκων είναι πολύ μεγαλύτερο κι έρχεται πάνω από 55%. Για χρησιμοποίηση βιοντίζελ 100% τα αντίστοιχα ποσοστά είναι 50% και 70% για τους HC. Δυστυχώς όμως παρατηρείται αύξηση για το μονοξείδιο του αζώτου (αέριο του θερμοκηπίου). Για 50% ανάμειξη, τα επίπεδα του μονοξειδίου του αζώτου αυξάνονται περίπου 5% ενώ για 100% χρησιμοποίηση η αύξηση των επιπέδων του μονοξειδίου ίσως ξεπερνούν το 10%.

Πίνακας 3-5 Μεταβολές ρύπων ανάλογα με χρησιμοποίηση βιοντίζελ

Επίπτωση της Χρήσης Βιοντίζελ στις Εκπομπές Ρύπων		
Ρύπος	Βιοντίζελ 20% (B20)	Βιοντίζελ 100% (B100)
Οξείδια του αζώτου	+2	+10
Μικροσωματίδια	-10,1	-47
Μονοξείδιο του Άνθρακα	-11	-48
Υδρογονάνθρακες	-21,1	-67
Κατανάλωση Καυσίμου	+1 ως +2%	+4,6 ως +10,6%

Ο παραπάνω Πίνακας 3-5 δείχνει ανάλογες μεταβολές των ρύπων με του προηγούμενου διαγράμματος. Επιπλέον παρέχεται η πληροφορία σχετικά με την κατανάλωση καυσίμου με ποσοστά αύξησης 2% για 20% βιοντίζελ και ποσοστά έως 10,6% για χρησιμοποίηση αποκλειστικά βιοντίζελ, στοιχείο όχι και τόσο ενθαρρυντικό, μαζί με την αύξηση εκπομπών των οξειδίων του αζώτου. Τέλος παρέχεται ξεχωριστά διάγραμμα, όπως στην Εικόνα 3-2 σχετικά με το εκπεμπόμενο διοξείδιο του άνθρακα CO₂ ανά χιλιόμετρο και ανά τεχνολογία χρησιμοποίησης καυσίμου. Όπως θα φανεί παρακάτω, τα βιοκαύσιμα υπερτερούν σημαντικά έναντι των συμβατικών σε αυτόν τον τομέα.

Ήδη στη χώρα μας, έχει δοκιμαστεί πιλοτικά η χρήση βιοκαυσίμων σε ένα τυπικό στόλο οχημάτων στις περιοχές των Αθηνών, Θράκης και Κρήτης. Μάλιστα στην Κρήτη, από το 2006 ολοκληρώθηκε επιτυχώς πρόγραμμα χρησιμοποίησης βιοντίζελ στα μέσα μαζικής μεταφοράς της Κρήτης με τη συμμετοχή 2 λεωφορείων του ΚΤΕΛ Κρήτης. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του προγράμματος οι μειώσεις των ρύπων ανήλθαν σε ποσοστά του 25% (μείωση άκαυστων HC, μείωση επιπέδων CO) όπως επίσης η μείωση εκπομπής αιθάλης ήταν σημαντική.



Εικόνα 3-3: Ισοδύναμες εκπομπές CO₂ ανά km και ανά χρησιμοποιούμενα καύσιμα (<http://www.scotland.gov.uk>)

Επίσης δεν παρατηρήθηκε καμία φθορά στα μηχανολογικά μέρη των λεωφορείων και η λειτουργία τους ήταν σε άριστα επίπεδα. Σε αυτό το σημείο, αξίζει να σημειωθεί ότι για την καύση βιοντίζελ δεν απαιτούνται αλλαγές στα μηχανολογικά μέρη των οχημάτων. Οι ήδη υπάρχοντες κινητήρες είναι ήδη ικανοί για την καύση του. Επιπλέον, οι φθορές που παρατηρήθηκαν ήταν λιγότερες από το συμβατικό diesel εξ' αιτίας της καλύτερης λίπανσής τους. Κλείνοντας για το βιοντίζελ, αξίζει να αναφερθεί ότι μακροπρόθεσμα δεν αυξάνεται το επίπεδο του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα (το οποίο είναι υπεύθυνο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου), αφού η ποσότητα του CO₂ που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της καύσης αφομοιώνεται στη συνέχεια από τις νέες ενεργειακές καλλιέργειες κατά τη φωτοσύνθεση βοηθώντας επί πλέον τον κύκλο του άνθρακα.

Βιοαιθανόλη

Η βιοαιθανόλη αναφέρεται στην αιθανόλη η οποία προέρχεται από βιομάζα ή και από το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των αποβλήτων για χρήση ως καύσιμο κλάσμα αυτής. Χαρακτηρίζεται ως καύσιμο υψηλής ποιότητας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μηχανές εσωτερικής καύσης ως μίγμα με βενζίνη περιεκτικότητας 3-22%. Παράγεται μέσω αλκοολικής ζύμωσης από πρώτες ύλες φυτά τα οποία είναι πλούσια σε υδατάνθρακες με τη βοήθεια μικροοργανισμών, όπως ζύμες και βακτήρια. Τα κύρια στάδια παραγωγής αιθανόλης από σακχαρούχα υλικά είναι το πλύσιμο, και ο τεμαχισμός της πρώτης ύλης. Στη συνέχεια συμπιέζονται ή

εκχυλίζονται οι πρώτες ύλες για την παραγωγή του σακχαροδιαλύματος, μετά γίνεται η ζύμωσή του ώστε να παραχθεί αλκοολικό διάλυμα. Το επόμενο στάδιο είναι η απόσταξη του αλκοολικού διαλύματος για την παραγωγή της αιθανόλης και τέλος, η αφυδάτωση για την παραγωγή της άνυδρης αιθανόλης. Θεωρείται ως «καθαρό» εναλλακτικό καύσιμο με πολύ καλή ενεργειακή απόδοση. Εμφανίζει υψηλό αριθμό οκτανίου και υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο, περίπου 35% κατά βάρος όπου με την κατάλληλη ανάμειξή της με τη βενζίνη, επιτυγχάνεται καθαρότερη και πληρέστερη καύση και συνεισφέρει ελάχιστα στο σχηματισμό οξειδίων του αζώτου. Όμως η προσθήκη βιοαιθανόλης στη βενζίνη, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των πτητικών οργανικών ρυπαντών και το σχηματισμό μεγαλύτερων ποσοτήτων αλδευδών. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται από τους τριοδικούς καταλύτες τους οποίους ήδη διαθέτουν τα σύγχρονα αυτοκίνητα. Η αιθανόλη χρησιμοποιείται ως

μίγμα στη βενζίνη με διάφορες μορφές, συγκεκριμένα ως αφυδατωμένο προϊόν για τις ΗΠΑ με ποσοστό 100% v/v



και ως ενυδατωμένο προϊόν στη Βραζιλία με ποσοστό 92,5% v/v.

Ως πρώτη ύλη μπορούν να είναι σακχαρούχα φυτά όπως το ζαχαροκάλαμο και τα ζαχαρότευτλα, 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^{ης} γενιάς**, της οποίας η τεχνολογία παραγωγής είναι ευρέως διαδεδομένη και εφαρμόζεται σε πολλές χώρες.

Υπάρχουν σημαντικές αντιρρήσεις σχετικά με την παραγωγή βιοαιθανόλης από αγροτικά προϊόντα σε αντικατάσταση των ορυκτών πόρων. Από την καλλιέργεια μέχρι την παραγωγή βιοαιθανόλης, παράγονται σημαντικά φορτία εκπομπών που επιβαρύνουν το περιβάλλον. Τα σημαντικότερα από αυτά προέρχονται από την καλλιέργεια και τη μετατροπή σε βιοαιθανόλη στις μονάδες συμπεριλαμβανομένης και της μεταφοράς της ύλης. Οι περιβαλλοντικοί στόχοι για τη μείωση εκπομπών του

CO₂ επιτυγχάνονται, καθώς η μείωση προκύπτει πάνω από 35% μέσω χρήσης της αιθανόλης από αυτή των ορυκτών καυσίμων. Οι επιπτώσεις στη μείωση των εκπομπών είναι παρόμοιες με αυτές από την παραγωγή βιοντίζελ. Η χρησιμοποίηση των υπο-προϊόντων από τις ενεργειακές καλλιέργειες, (λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες) είναι δυνατόν να κάνουν την εφαρμογή των αγροτικών καλλιεργειών περισσότερο βιώσιμη στη παραγωγή καυσίμων. Η βιοαιθανόλη από κυτταρινούχες ύλες ονομάζεται **βιοαιθανόλη 2^{ης} γενιάς** και αποτελεί σημαντική ελπίδα για το μέλλον, διότι οι κυτταρινούχες πρώτες ύλες βρίσκονται σε αφθονία, κοστίζουν λιγότερο και δεν χρησιμοποιούνται για διατροφικούς σκοπούς. Προς το παρόν η βιοαιθανόλη 2^{ης} γενιάς δεν παράγεται σε εμπορική κλίμακα, λόγω του περιοριστικού κόστους παραγωγής (Κουφοδήμος & Φονταράς, 2006). Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η παραγωγή βιοκαυσίμων 2^{ης} γενιάς όπου γίνεται προσπάθεια για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών παραγωγής τους.

Παρακάτω παρουσιάζεται ο Πίνακας 3-6 που αφορά στο βαθμό απόδοσης παραγωγής βιοαιθανόλης ανάλογα με την πρώτη ύλη, πίνακες που αφορούν την παραγωγή και κατανάλωση βιοαιθανόλης στην Ε.Ε., καθώς επίσης κι ένα διάγραμμα με την παγκόσμια παραγωγή βιοαιθανόλης.

Πίνακας 3-6: Απόδοση παραγωγής βιοαιθανόλης (Λόης, 2006)

Βιοκαύσιμο	Πρώτη Ύλη	Απόδοση (κιλά/στρέμμα)	Απόδοση σε βιοκαύσιμο (κιλά/στρέμμα)	Απόδοση σε βιοκαύσιμο (λίτρα/στρέμμα)
Βιοαιθανόλη	Σιτάρι	150-800	36-190	45-240
	Αραβόσιτος	900	213	270
	Ζαχαρότευτλο	6000	475	600
	Γλυκό Σόργο	7000-10000	553-790	675-900

Πλεονεκτήματα

Η αιθανόλη ως καύσιμο έχει πληθώρα πλεονεκτημάτων έναντι των συμβατικών καυσίμων, με κυριότερο ίσως την μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Αναλυτικά τα πλεονεκτήματά της (<http://www.journeytoforever.org>):

- ✓ Μη ορυκτό καύσιμο του οποίου η παρασκευή και η καύση δεν εντείνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου.
- ✓ Βιοαποικοδομήσιμη, μη τοξική και διαλυτή στο νερό, χωρίς να προκαλεί αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον σε περίπτωση διαρροής.

- ✓ Η καύση της είναι δυνατόν να μειώσει σημαντικά τις εκπομπές CO₂, 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 σε μεγαλύτερο ποσοστό από οποιοδήποτε άλλον οξυγονοποιητή. Η εκτίμηση της μείωσης 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 οποίες ευθύνονται 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 μείγματα 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 σημαντικά τις εκπομπές του διοξειδίου του θείου αλλά και της σωματιδιακής ουσίας, καθώς η περιεκτικότητά της σε S είναι χαμηλή έως μηδενική εξ' αιτίας της φύσης της παραγωγής της
- ✓ Ενισχύει τον αριθμό οκτανίων της βενζίνης με επακόλουθο αποτέλεσμα η μηχανή να αποδίδει καλύτερα, γίνεται υψηλότερη συμπίεση και το σύστημα καύσης είναι καθαρότερο
- ✓ Ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, αφού προέρχεται από τη βιομάζα
- ✓ 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.

Μειονεκτήματα

Αν και η χρήση της καύσιμης αιθανόλης συγκεντρώνει σημαντικά πλεονεκτήματα, υπάρχει και η αντίθετη άποψη που θεωρεί πως η χρήση της θα συνδυαστεί με νέο κύκλο επιπτώσεων.

- ▲ Δέσμευση αγροτικών εκτάσεων που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή πρώτων υλών για την αντιμετώπιση των διατροφικών αναγκών
- ▲ Το ενεργειακό περιεχόμενο της αιθανόλης, ισοδυναμεί με τα 2/3 του αντίστοιχου της βενζίνης (Lynd, 1996) . Χρειάζεται περισσότερη αιθανόλη για να καλυφθεί η ίδια απόσταση από ένα όχημα
- ▲ Υψηλότερο κόστος παραγωγής της αιθανόλης είναι από τη βενζίνη
- ▲ Καταστροφή μερών του συστήματος καυσίμων σε ορισμένα οχήματα κατά τις θερμές καιρικές συνθήκες.
- ▲ Δυσπιστία παραγωγών για τη βιομηχανία της βιοαιθανόλης

Πανεπιστήμιο Πειραιώς

Κεφάλαιο 4 – Υδρόλυση Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών

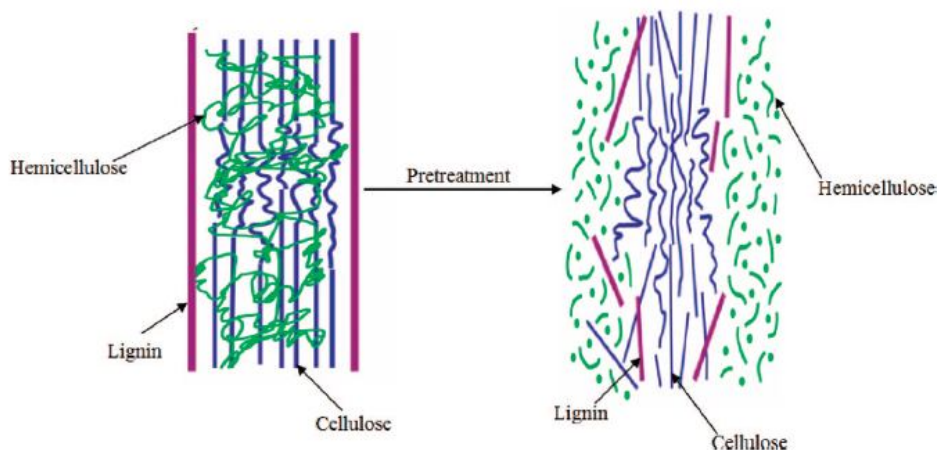
4.1 Προεπεξεργασία Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών

Τα λιγνοκυτταρινούχα περιέχουν πρωτεΐνες, ανόργανα συστατικά, έλαια και άλλες ενώσεις οι συγκεντρώσεις των οποίων διαφέρουν ανάλογα το είδος του υλικού (Lynd et al., 1999). Η προεπεξεργασία της είναι απαραίτητη προκειμένου να αφαιρεθεί η λιγνίνη, να υδρολυθεί ολόκληρη ή μέρος της ημικυτταρίνης και να τροποποιηθεί ώστε την αύξηση της έκτασης και του ρυθμού υδρόλυσης της κυτταρίνης και ημικυτταρίνης καθώς και της προσβασιμότητας των ενζύμων στην κυτταρίνη (Pandley, 2009). Ο σκοπός αυτός επιτυγχάνεται της σε 2 κατευθύνσεις. Η πρώτη αφορά στη διευκόλυνση της πρόσβασης των υδρολυτικών μέσων στο κυτταρινικό υπόστρωμα με την αύξηση της επιδεκτικότητάς του σε αυτά και η δεύτερη αφορά στη βελτίωση των μέσων (υδρολυτικών). Η αύξηση της επιδεκτικότητας σε προσβολή από το υδρολυτικό μέσο (ιδίως για ένζυμα) στη θέση αντίδρασης, γίνεται είτε με αύξηση της επιφάνειας υποστρώματος/μέσου, είτε με αύξηση της ταχύτητας διάχυσης του μέσου προς τις δύσκολα υδρολύσιμες περιοχές και εντός αυτών. Οι τρόποι που μπορεί να επιτευχθεί αυτό είναι η ελάττωση του μεγέθους των σωματιδίων του υποστρώματος, η αύξηση του μεγέθους των μικροπόρων των σωματιδίων, η μεταβολή της σύνδεσης μεταξύ των συστατικών του προστατευτικού πλέγματος της λιγνίνης και γενικότερα η αλλαγή της δομής του υποστρώματος, η ελάττωση κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης μέσω της διατάραξης του πλέγματος δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μακρομορίων αυτής.

Τα στάδια για την προεπεξεργασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας είναι 2: η προεπεξεργασία της βιομάζας και η 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, φυσικο-χημικές 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.

Σύμφωνα και με τον Mc Millan, (1994), έχει διαπιστωθεί ότι οι παράγοντες που επηρεάζουν την υδρόλυση είναι το πορώδες της ΛΠΥ, η κρυσταλλικότητα των ινών της κυτταρίνης και το περιεχόμενο σε λιγνίνη και ημικυτταρίνες. Με την αύξηση του πορώδους, τη μείωση της κρυσταλλικότητας και μείωση της λιγνίνης και των ημικυτταρινών, βελτιώνεται η υδρόλυση όπως ήδη αναφέρθηκε. Όταν η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη υδρολυθούν σε σάκχαρα, γλυκόζη και ξυλόζη αντίστοιχα, με ζύμωση από μικροοργανισμούς παράγεται η αιθανόλη, βουτανόλη, οργανικά οξέα κ.ά.. Ο ρυθμός της υδρόλυσεως ακατέργαστης ΛΠΥ είναι αργός ενώ η αποτελεσματικότητα της διεργασίας, συχνά δεν ξεπερνάει το 20%. Από την υδρόλυση της ημικυτταρίνης παράγονται κυρίως πεντόζες σύμφωνα με την αντίδραση:



Εικόνα 4-1: Σχηματική αναπαράσταση του ρόλου της προκατεργασίας (Kumar, 2009)

Η ιδανική προεπεξεργασία χαρακτηρίζεται από υψηλή (τελική) απόδοση σε ζυμώσιμα σάκχαρα, χαμηλός ή μηδενικός σχηματισμό παραπροϊόντων που αναστέλλουν μια πιθανή ενζυμική υδρόλυση της κυτταρίνης και τη ζύμωση όπως για παράδειγμα 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 (Reith et al., 2002). Η προεπεξεργασία της βιομάζας ενισχύει την αποτελεσματικότητα της κυτταρινικής υδρόλυσης, επιτυγχάνοντας παραγωγή γλυκόζης που συχνά υπερβαίνει το 90% (Hamelinck et al., 2003).

Οι μέθοδοι προεπεξεργασίας της ΛΠΥ μπορούν να διαχωριστούν στις φυσικές μεθόδους, στις φυσικοχημικές, στις χημικές καθώς και στις 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 CO₂. Οι φυσικές και φυσικοχημικές μέθοδοι οδηγούν σε μείωση του μεγέθους και συμπύκνωση της πρώτης ύλης, αποκρυσταλλοποίηση και μείωση του βαθμού πολυμερισμού της κυτταρίνης (Hsu, 1980), 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 συμπεριλαμβάνονται ο πολύ αργός ρυθμός υδρόλυσης, η «δηλητηρίαση» 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).

Συνοπτικά οι σημαντικότερες μέθοδοι προκατεργασίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 4-1.

Πίνακας 4-1: Μέθοδοι Προκατεργασίας (Μπεθάνης, 2006)

ΦΥΣΙΚΕΣ	ΧΗΜΙΚΕΣ	ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ
μηχανική προκατεργασία: ▲ άλεση σε σφαιρόμυλο ▲ άλεση σε σφυρόμυλο ▲ άλεση μεταξύ 2 κυλίνδρων	με αλκάλια: ▲ καυστικό νάτριο ▲ αμμωνία ▲ θειϊκό αμμώνιο	με μύκητες με ένζυμα
	με οξέα: ▲ θειϊκό οξύ ▲ υδροχλωρικό οξύ ▲ φωσφορικό οξύ	
	με οξειδωτικά μέσα: ▲ H ₂ O ₂ ▲ O ₃	
κολλοειδής άλεση	διάλυση κυτταρίνης με διαλυτικά μέσα	
πυρόλυση	εκχύλιση λιγνίνης με:	
ατμός υψηλής πίεσης	▲ αιθανόλη – νερό	
διόγκωση	▲ αιθανόλη – βενζένιο	
υγρή διόγκωση	▲ βουτανόλη – νερό	
ακτινοβολία υψηλής ενέργειας	▲ αιθυλενογλυκόλη ▲ διογκωτικά μέσα	

Οι χημικές μέθοδοι προκατεργασίας ΛΠΥ εκτιμώνται ως αποτελεσματικότερες από τις φυσικές, αλλά από τα σημαντικότερα προβλήματα – μειονεκτήματα που παρουσιάζουν είναι η ανάγκη χρήσης ακριβότερου εξοπλισμού, ανθεκτικότερου στα φαινόμενα διάβρωσης που είναι συχνότερα, όπως επίσης εντατικές εκπλύσεις του παραγόμενου προϊόντος με αποτέλεσμα την απόρριψη χημικών μέσων στο περιβάλλον. Οι φυσικές μέθοδοι είναι οικονομικά βέλτιστες αρκετά αποδοτικές και φιλικές ως προς το περιβάλλον που είναι και η σύγχρονη τάση παραγωγής προϊόντων, με αποτέλεσμα η χρήση τους να είναι και πιο συχνή.

4.2 Υδρόλυση Λιγνοκυτταρινούχου Πρώτης Ύλης

4.2.1 Ιστορικά Στοιχεία

Στον 19^ο αιώνα και στην αρχή του 20^ο αιώνα, η υδρόλυση συμπεριλαμβάνεται στις παραδοσιακές μεθόδους όπου η κυτταρίνη αντιδρά με οξύ. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε αραιό οξύ κάτω από υψηλή θερμοκρασία και υψηλή

πίεση είτε πυκνό, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και σε ατμοσφαιρική πίεση. Ο Bracopnot, ήταν ο πρώτος το 1918 που προσπάθησε να υδρολύσει κυτταρίνη με πυκνό θειικό οξύ. Η γλυκόζη βρίσκεται στην κυτταρίνη σε κρυσταλλική δομή συνδεδεμένη με β-γλυκοζιτικούς δεσμούς, οι οποίοι είναι πολύ δύσκολο να διασπαστούν και το μόριο της κυτταρίνης να αποπολυμεριστεί πράγμα που αποτελεί το κύριο πρόβλημα της διεργασίας της υδρόλυσης. Οι ημικυτταρίνες υδρολούνται ευκολότερα από την κυτταρίνη, λόγω της άμορφης δομής της, δεν έχει τη δυνατότητα να δώσει τον ίδιο αριθμό προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Αυτό συμβαίνει γιατί η ημικυτταρίνη αποτελείται κατά κύριο λόγο από πέντε διαφορετικά σάκχαρα: την αραβινόζη, τη γαλακτόζη, τη μαννόζη, τη γλυκόζη και την ξυλόζη (σε μεγαλύτερο ποσοστό), αλλά και από άλλες ενώσεις όπως είναι το οξικό, το γλουκουρονικό και το φερουλικό οξύ, ενώσεις που δεν μετατρέπονται μέσω της ζύμωσης σε τελικά προϊόντα με μεγάλη απόδοση. Η ανομοιογενής σύσταση της Λιγνοκυτταρινούχου Πρώτης Ύλης που αποτελείται από κυτταρίνη με πρωτοταγή, δευτεροταγή και τριτοταγή υδροξύλια, ημικυτταρίνες με ακεταλικές και εστερικές ομάδες, και λιγνίνη με φαινολικές, αλκοολικές και ψευδο-όξιμες ομάδες, οι γέφυρες υδρογόνου μεταξύ των δραστικών ομάδων, και την μερικώς κρυσταλλική και μερικώς άμορφη δομή της κυτταρίνης, επιτρέπουν αναρίθμητες πιθανότητες αντίδρασης, έχουν οδηγήσει στη δημιουργία διαφόρων τύπων όξινης υδρόλυσης. Από τη διεργασία της υδρόλυσης και της ζύμωσης παραμένει σαν υπόλειμμα ένα ποσοστό 30% περίπου του αρχικού στερεού που αποτελείται κυρίως από λιγνίνη, που αποτελείται από ενώσεις φαινυλοπροπανίου, το οποίο είναι αδύνατο να ζυμωθεί και η καλύτερή εκμετάλλευσή του είναι η άμεση καύση του καθώς αποτελεί στερεή καύσιμη ύλη υψηλού ενεργειακού περιεχομένου.

4.2.2 Αυτοϋδρόλυση

Η αυτοϋδρόλυση είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος προκατεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Τα μόνα αντιδρώντα στοιχεία που παρουσιάζονται 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 υδροθερμική τεχνολογία (ή αυτοϋδρόλυση) καλύπτει ένα ευρύ φάσμα κατεργασιών,

συμπεριλαμβάνοντας τις διεργασίες που βασίζονται στο νερό και τον ατμό. Από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της αυτοϋδρόλυσης είναι ότι ελαττώνονται τα προβλήματα διάβρωσης του εξοπλισμού, δεν δημιουργούνται στρώματα λάσπης που επικάθονται στον εξοπλισμό, το πάγιο και λειτουργικό κόστος μειώνεται σημαντικά και η κυτταρίνη δεν καταστρέφεται σε μη ακραίες συνθήκες λειτουργίας.

Η αυτοϋδρόλυση έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών συμπεριλαμβάνοντας:

- i. Τη διεργασία κλασμάτωσης, κατά την οποία πραγματοποιείται η επιλεκτική απομάκρυνση των ημικυτταρινών.
- ii. Η επιλεκτική απομάκρυνση των ινών χρησιμοποιώντας την μέθοδο εκτόνωσης με ατμό με ατμό υψηλής πίεσης (steam explosion).
- iii. Σαν προκατεργασία για την ενζυματική υδρόλυση της κυτταρίνης. (Lai. 1991, Grethlein et al 1991).

Μέθοδος εκτόνωσης με ατμό (steam explosion)

Η μέθοδος της εκτόνωσης με ατμό, βασίζεται σε εκρηκτική αποσυμπίεση του υδρολύματος από την επεξεργασία της βιομάζας. Πραγματοποιείται σε θερμοκρασιακό εύρος 160-260°C (με αντίστοιχο εύρος πιέσεων 0,69-4,83 MPa) για χρόνους που κυμαίνονται από μερικά δευτερόλεπτα μέχρι και λίγα λεπτά ως τη στιγμή που το υλικό θα αποσυμπιεστεί στην ατμοσφαιρική πίεση (Sun et al. 2002). Προκαλείται αποδόμηση των ημικυτταρινών και των μετασχηματισμό της λιγνίνης με αποτέλεσμα να διευκολύνεται 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).

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

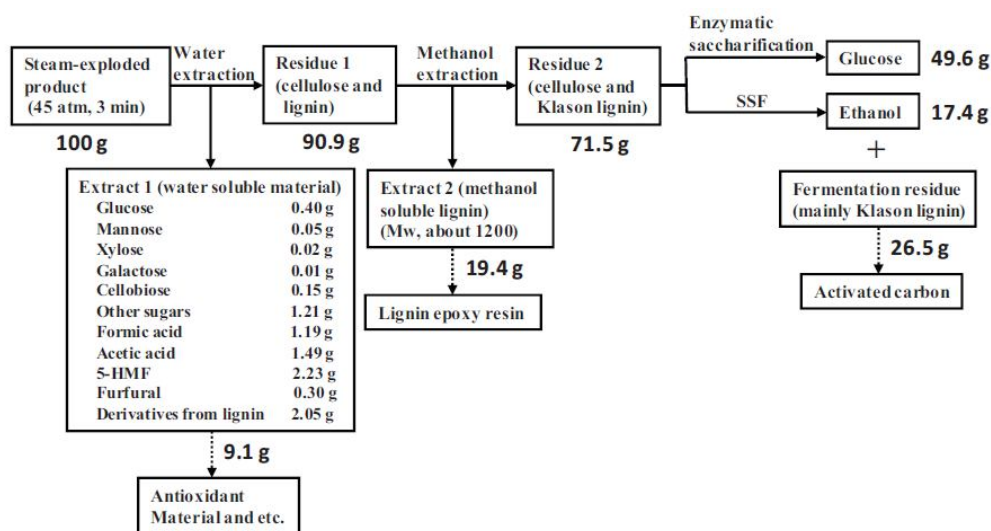
Το νερό σε υψηλές θερμοκρασίες δρα σαν οξύ. Με την προσθήκη H_2SO_4 ή SO_2 ή CO_2 σε συγκεντρώσεις 0,3-3% w/w, στη μέθοδο εκτόνωσης με ατμό, μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του χρόνου και της θερμοκρασίας αντίδρασης, να βελτιώσει την υδρόλυση, να μειώσει την παραγωγή παρεμποδιστικών ενώσεων και να οδηγήσει 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 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) (Holtzaple 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).

Οι Asada et.al. 2011 σε πρόσφατή τους μελέτη, εργάστηκαν στην εκρηκτική μέθοδο ατμού πολύ υψηλών θερμοκρασιών και πίεσης με μέγιστο τις 67atm στους 281°C. Η λιγνοκυτταρινούχος πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν η *Cryptomeria japonica* αφού έχει τεμαχιστεί σε κομμάτια των 2-4cm μήκους και 1-3cm πλάτους. Για συνθήκες 45atm στα 3min τα 100gr ξηρού υλικού απέδωσαν 9,1gr υδατικό διάλυμα, 19,4gr μεθανόλη και διαλυτή λιγνίνη και 71,5gr κυτταρίνες και Klason λιγνίνης. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται λεπτομερώς τα προϊόντα που προκύπτουν.



Εικόνα 4-1: Ισοζύγιο μάζας με τη μέθοδο εκτόνωσης με ατμό (Asada et al., 2012)

Υποστηρίζεται ότι η μέθοδος αυτή είναι δυνατόν να μεταφερθεί σε βιομηχανικής κλίμακας διεργασίες.

Η μέθοδος εκτόνωσης με ατμό θέτει κάποιους περιορισμούς όπως 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, 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).

Μέθοδος Θερμού Νερού

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. Σε αυτές τις συνθήκες το νερό έχει την ικανότητα να περνά μέσα από τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά. Οι ονομασίες που έχουν δοθεί σε αυτού του είδους την προκατεργασία είναι, θερμοϋδρόλυση, υγρή κλασμάτωση, κλασμάτωση υγρού-ατμού, μη καταλυόμενη διαλυτοποίηση και υδατοδιάλυση (Bobleter et al.1981, Mok et al. 1992). Ο χρόνος παραμονής κυμαίνεται στα 15min περίπου για 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 ομοροής, αντιρροής και συνεχούς ροής. Στον αντιδραστήρα ομοροής, το νερό και το λιγνοκυτταρινούχο υλικό κινούνται κατά την ίδια κατεύθυνση και η ίλυς 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. 1997).

Οι Cara et al. (2007), μελέτησαν την προκατεργασία σε υπολείμματα από το κλάδεμα ελιάς και με τους δύο τρόπους αυτοϋδρόλυσης, με τη χρήση θερμού νερού αλλά και με 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. 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%.

Οι Perez et al. (2007), μελέτησαν άχυρο σιταριού με μεταβολή της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής για 170-200 °C και 0 – 40 min αντίστοιχα, με 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.

4.2.3 Όξινη Υδρόλυση

Η υδρόλυση με χρήση αραιού οξέος είναι από τις παλαιότερες μεθόδους μετατροπής της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας σε καύσιμη ύλη με την πρώτη προσπάθεια εμπορικής παραγωγής αιθανόλης από ξύλο να έχει γίνει το 1898 στη Γερμανία. Ο Braconnot, το 1918, πρωτοπροσπάθησε να υδρολύσει κυτταρίνη με πυκνό θειικό οξύ (Parisi, 1981). Τον τελευταίο αιώνα, πολυάριθμοι ερευνητές ασχολήθηκαν με τη χημεία και την τεχνολογική αξιοποίηση της όξινης υδρόλυσης (acid hydrolysis). 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 (Wenzl, 1980). Έχουν επιτευχθεί πολλοί τύποι όξινης υδρόλυσης κατά τα προηγούμενα χρόνια, με χαμηλές ακόμα αποδόσεις. Η συστηματοποίηση των μεθόδων υδρόλυσης διευκολύνει την συγκριτική του αξιολόγηση και την επιλογή της αποτελεσματικότερης διαδικασίας.

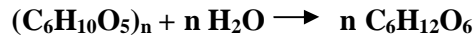
Ο ρυθμός της αντίδρασης υδρολυτικής σχάσης των γλυκοζιτικών δεσμών των πολυσακχαριτών και η απόδοση σε μονοσακχαρίτες εξαρτάται από την χημική κινητική και τους μακροκινητικούς παράγοντες, που είναι σχετικοί με την τεχνολογική μέθοδο υδρόλυσης και τον τεχνολογικό εξοπλισμό.

Λαμβανομένων υπόψη των *κινητικών παραμέτρων*, η όξινη υδρόλυση μπορεί να ταξινομηθεί βάσει της ετερογένειας φάσεων (ετερογενής ή ομογενής υδρόλυση), της έκτασης της αντίδρασης των πολυσακχαριτών (υδρόλυση των εύκολα ή δύσκολα υδρολύσιμων πολυσακχαριτών), της ενεργότητας του καταλύτη (αυτοϋδρόλυση, υδρόλυση με ασθενή οργανικά ή ανόργανα οξέα, με ισχυρά οξέα, με άλατα), της συγκέντρωσης του καταλύτη (υδρόλυση με αραιό ή πυκνό οξύ), και της θερμοκρασίας (υδρόλυση χαμηλής θερμοκρασίας με ψύξη, θερμοκρασίας δωματίου, αυξημένης, και υψηλής θερμοκρασίας).

Λαμβανομένων υπόψη των *μακροκινητικών και τεχνικών χαρακτηριστικών*, η όξινη υδρόλυση μπορεί να συστηματοποιηθεί βάσει της κατάστασης της φάσης μεταξύ των υδρολυόμενων σωματιδίων (υδρόλυση αέριας ή υγρής φάσης), του μεγέθους των υδρολυόμενων σωματιδίων (σκόνη ή τεμαχίδια), του είδους της πρώτης ύλης (ξύλο κωνοφόρων ή φυλλοβόλων, φυτικά απόβλητα αγροτικής παραγωγής), της σχέσης υγρής προς στερεά φάση (υψηλή ή χαμηλή), του τύπου του αντιδραστήρα (διαλείποντος, ημιδιαλείποντος ή συνεχούς έργου), και της πολλαπλότητας των σταδίων. Η συστηματοποίηση των μεθόδων υδρόλυσης μπορεί να επεκταθεί βάσει των προκατεργασιών της κυτταρινούχου πρώτης ύλης, της χρήσης νέων καταλυτών, και της πολυσταδιακής βιοδιύλισης (bio-refining) της πρώτης ύλης (Koukios, 1985).

Με την όξινη υδρόλυση μπορούν να κλασματωθούν τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά στα τρία βασικά συστατικά τους: ημικυτταρίνες, κυτταρίνη, λιγνίνη. Κατά την (προ)υδρόλυση των ημικυτταρινών λαμβάνεται ξυλόζη, από την οποία μπορούν να παρασκευαστούν, οργανικά οξέα και ξυλοζίτες, ξυλιτόλη και φουρφουράλη. Από την κυτταρίνη με υδρόλυση λαμβάνεται γλυκόζη, από την οποία παρασκευάζονται αιθανόλη, βουτανόλη, ακετόνη, οξικό οξύ, 2,3-βουτανοδιόλη, γαλακτικό οξύ, μονοκυτταρική πρωτεΐνη, υδροξυμεθυλοφουρφουράλη, φρουκτόζη και σορβιτόλη. Από την λιγνίνη, που παραμένει στο στερεό υπόλειμα της υδρόλυσης παρασκευάζονται: καύσιμα, χαμηλού μοριακού βάρους χημικά, πρόσθετα διαλυτικών, ρητίνες, προσροφητικά υλικά και προϊόντα άνθρακα (Koukios, 1985).

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 τη χημική κινητική και τους μακροκινητικούς παράγοντες, που είναι σχετικοί με την τεχνολογική μέθοδο υδρόλυσης και τον τεχνολογικό εξοπλισμό.

Όξινη Υδρόλυση με Αραιό Οξύ

Η όξινη υδρόλυση αραιού οξέος είναι διεργασία που χρησιμοποιείται για την παραλαβή ζυμώσιμων σακχάρων. Κατά την διεργασία χρησιμοποιείται οξύ σε χαμηλές συγκεντρώσεις, έως και 3 με 4% και σε θερμοκρασίες από 100 - 240 °C. Τα οξέα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τις διεργασίες όξινης υδρόλυσης, είναι το υδροχλωρικό, το θειικό, το φωσφορικό, νιτρικό, το οξαλικό και το μηλεϊνικό οξύ. Συνηθέστερη είναι η χρήση του υδροχλωρικού και θειϊκού οξέως. Η υδρόλυση με οξαλικό οξύ καθώς και με μηλεϊνικό αποτελούν αντικείμενα περεταίρω έρευνας.

Η υδρόλυση σε αυτή την διεργασία χαρακτηρίζεται ετερογενής. Η ιδιαιτερότητα που παρουσιάζεται αφορά στο γεγονός ότι 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 Η υδρόλυσή της λαμβάνει χώρα μέχρι τους 240°C. Η διαφοροποίηση των δύο τμημάτων υπαγορεύει το σχεδιασμό για διαχωρισμό της διεργασίας σε δύο στάδια. Το μοντέλο για την ξεχωριστή υδρόλυση των τμημάτων της ημικυτταρίνης και της ημικυτταρίνης έχει

μελετηθεί για την ξυλώδη βιομάζα (Aravamuthan et al. 1986, Stinson 1983) και αφορά την αρχική υδρόλυση της ημικυτταρίνης σε χαμηλές θερμοκρασίες 120-150°C και έπειτα την υδρόλυση της κυτταρίνης σε υψηλότερες θερμοκρασίες έως και 240°C.

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 σχετικά ήπιες συνθήκες. Οι αυξημένες θερμοκρασίες ωστόσο επιφέρουν την αποδόμηση της ξυλόζης και τον σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων γι' αυτό το λόγο θα πρέπει να επιλέγονται προσεκτικά οι συνθήκες λειτουργίας. Επίσης απαιτείται 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)

Όπως διαπιστώνεται από την ήδη υπάρχουσα έρευνα, για αποφυγή παραλαβής υψηλής συγκέντρωσης παραπροϊόντων με παρεμποδιστική δράση κατά την διάρκεια της ζύμωσης οι συνθήκες θα πρέπει να είναι προσεκτικά μελετημένες. Επίσης πριν την διαδικασία της ζύμωσης τα υδρολύματα θα πρέπει να υποβάλλονται σε ρύθμιση του pH ούτως ώστε να μην αναστέλλεται ο μεταβολισμός των μικροοργανισμών της ζύμωσης.

Οξίνη Υδρόλυση με Πυκνό Οξύ

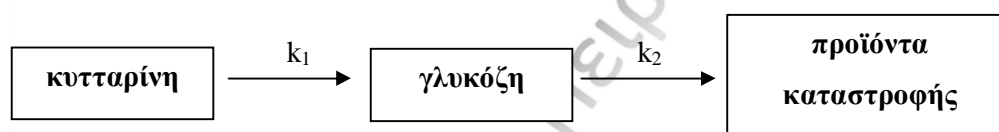
Η κρυσταλλική κυτταρίνη και η φυσική ημικυτταρίνη είναι τελείως διαλυτές σε 72% H₂SO₄ ή σε 42% HCl σε θερμοκρασία δωματίου (Grethlein 1978). Τα πυκνά οξέα επιφέρουν την πλήρη αποκρυστάλλωση της κυτταρίνης, είτε με την διόγκωση είτε με την διάλυση της κι έτσι διευκολύνεται ο αποπολυμερισμός των πολυσακχαριτών σε μέτρια θερμοκρασία και σύντομο χρόνο. Στις συνθήκες αυτές παράγονται κυρίως ολιγομερή ενώ σε πυκνό οξύ δεν αποικοδομούνται οι μονοσακχαρίτες. Η τελική μετατροπή γίνεται σε δεύτερο στάδιο κατά το οποίο το διάλυμα των ολιγοσακχαριτών αραιώνεται σε μικρή συγκέντρωση οξέος και θερμαίνεται στους 100-120 °C για 1 έως 3hrs. Είναι πολύ σημαντικό το ότι οι αλυσίδες της κυτταρίνης πρώτα διαλυτοποιούνται και μετά υδρολύονται σε ολιγομερή μέσα σε ομογενές μέσο αντίδρασης.

Για την αποκρυστάλλωση και την συνεπαγόμενη υδρόλυση ως ένα βαθμό, έχει χρησιμοποιηθεί μεγάλος αριθμός πυκνών οξέων. Τα συνηθέστερα από αυτά είναι το υδροχλωρικό και θειικό οξύ. Επίσης το φωσφορικό, και μυρμηκικό, το υδροφθορικό και το τριφθορο-οξικό οξύ είναι αρκετά αποτελεσματικά. Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις οξέος για την έναρξη της αποκρυστάλλωσης της κυτταρίνης εξαρτάται από το είδος του οξέος. Για το υδροχλωρικό οξύ είναι >40%, για το θειικό >60% και για το τριφθορο-οξικό 100%. Η υδρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων με πυκνό υδροχλωρικό ή θειικό οξύ είναι μια αρκετά παλιά τεχνική. Οι διεργασίες πυκνών οξέων δίνουν υψηλότερες αποδόσεις σάκχαρων και αιθανόλης συγκριτικά με τις αντίστοιχες αραιών οξέων. Παρόλα αυτά η διάλυση και η θέρμανση των πυκνών οξέων κατά την υδρολυτική διεργασία τα καθιστούν άκρως διαβρωτικά. Γι' αυτό η διεργασία απαιτεί τη χρήση είτε ακριβών μεταλλικών κραμάτων είτε ειδικά μη-μεταλλικά υλικά, όπως κεραμικά, ενώ είναι απαραίτητη η χρήση συστημάτων ανάκτησης οξέων με αποτέλεσμα να μειώνεται η απόδοση της διεργασίας τελικά. 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, Katzen & Monceaux 1995).

4.3 Μηχανισμοί Υδρόλυσης

Κατά τη διάρκεια της υδρόλυσης, επιτελούνται μια σειρά από διεργασίες και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομικών στοιχείων της Λιγνοκυτταρινούχου Πρώτης Ύλης. Η κατανόηση των μηχανισμών αυτών είναι αυξημένης σημασίας για τη συνολική θεώρηση και το σχεδιασμό των παραμέτρων του προβλήματος.

Μια πρώτη προσέγγιση για την μοντελοποίηση της υδρόλυσης της κυτταρίνης έγινε από το Saeman. Το μοντέλο αυτό πρότεινε την υδρόλυση της κυτταρίνης σαν ένα ψευδό-ομογενές σύστημα 2 απλών διαδοχικών αντιδράσεων. Στο πρώτο σύστημα, η κυτταρίνη υδρολύεται σε γλυκόζη και κατά το δεύτερο γινόταν αποδόμηση της γλυκόζης και σχηματισμός παραπροϊόντων αυτής όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



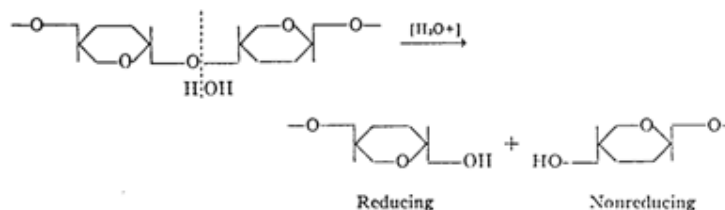
Τα δυο στάδια συνδέονται μεταξύ τους με σταθερές τύπου Arrhenius τις οποίες ο Saeman μετασχημάτισε στη μορφή:

$$k_i = A_i \cdot C^{n_i} \cdot e^{\left(\frac{-E_i}{R \cdot T}\right)}$$

Στις επόμενες παραγράφους θα γίνει αναλυτική περιγραφή των μηχανισμών της υδρόλυσης.

4.3.1 Αποικοδόμηση γλυκοζιτικού δεσμού

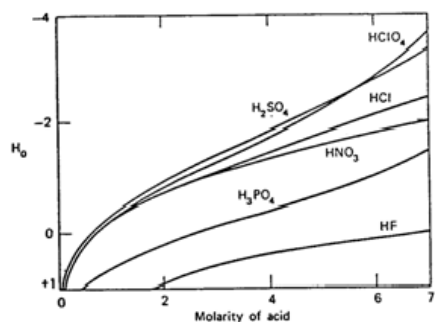
Το μόριο της κυτταρίνης είναι ευαίσθητο στα οξέα. Η όξινη υδρόλυση έχει μελετηθεί εκτεταμένα και οι μετρήσεις του ρυθμού αντίδρασης έχουν συντελέσει στην διαμόρφωση των θεωριών για την δομή του μορίου της κυτταρίνης, καθώς και στην δομή της ίνας του πολυμερούς. Η αντίδραση μπορεί να απεικονιστεί απλά, όπως στην Εικόνα 4-2. 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).



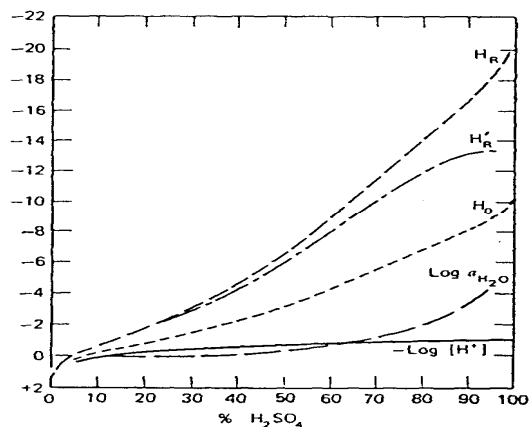
Εικόνα 4-2: Όξινη Υδρόλυση της κυτταρίνης (McBurney 1956)

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).

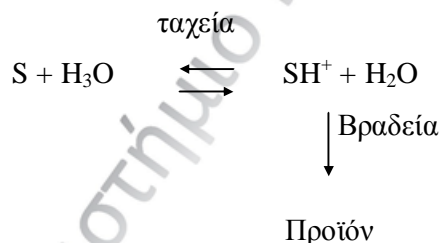


Εικόνα 4-3: Συνάρτηση οξύτητας H_0 (Beluza et al., 1986)



Εικόνα 4-4: Η ποικιλία των διαφόρων συναρτήσεων συγκέντρωσης οξέως για διαλύματα (Bender, 1971)

Η χρήση της σταθεράς του Hammett, Εικόνα 4-3 και Εικόνα 4-4, 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 (SH^+) υποτίθεται πως είναι πολύ ταχύς συγκρινόμενος με την αποικοδόμηση του ώστε να υπάρχει ισορροπία μεταξύ S και SH^+ . Ο ρυθμός ν δίνεται από την σχέση:

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

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

$$H_o = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \frac{f_s}{f_{\text{SH}^+}}$$

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

$$\log k + H_0 = \log k_2$$

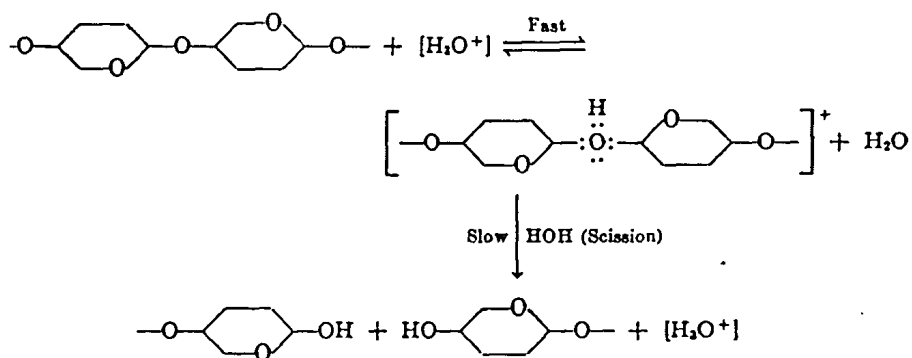
Με τον τρόπο αυτό, η γραφική παράσταση του $\log k$ ως προς το H_0 οφείλει να είναι ευθεία γραμμή (McBurney, 1956).

Η οξύτητα κατά Hammett (H_0) 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 υποθεθεί 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).



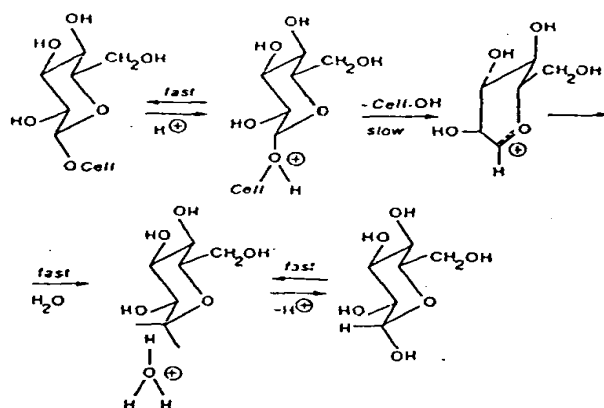
Εικόνα 4-5. Ο μηχανισμός της όξινης υδρόλυσης του β-γλυκοζιτικού δεσμού της κυτταρίνης (McBurney, 1956).

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 αντιδραστηρίου να προσπελάσει την πολύπλοκη δομή της κρυσταλλικής, της μεσόμορφης και της άμορφης κυτταρίνης. Η παραπάνω θεωρία ισχύει για μονομερείς ενώσεις, των οποίων όλες οι περιοχές είναι εξίσου διαθέσιμες για αντίδραση, με το βραδύτερο στάδιο να ελέγχει το ρυθμό αντίδρασης. Ισχύει για ομογενή διαλύματα όπου τα φυσικά χαρακτηριστικά της δομής της ίνας δεν δρουν περιοριστικά (McBurney, 1956).

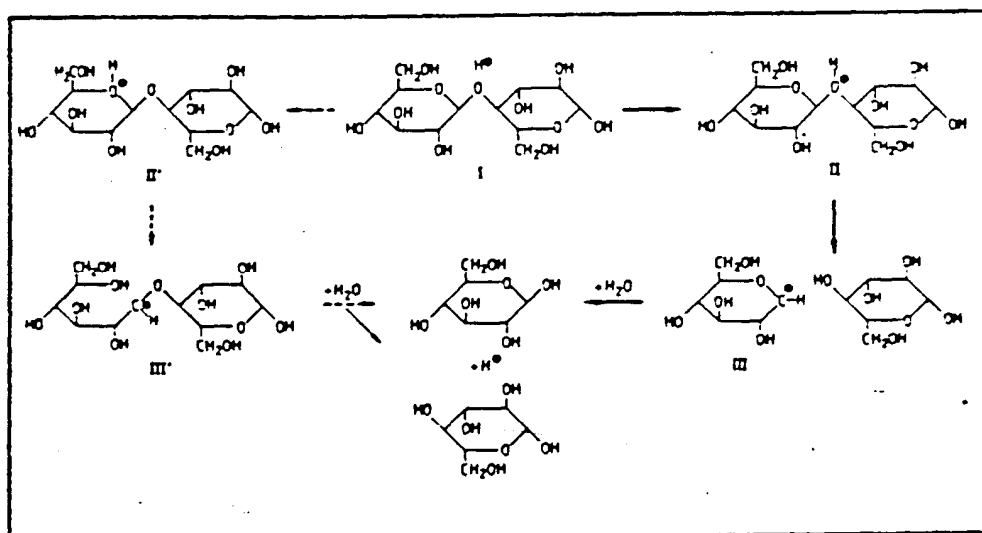
Αναλυτικότερα, ο μηχανισμός υδρόλυσης δίνεται στην Εικόνα 4-6, όπου «Cell» σημαίνει μια μακρά αλυσίδα β-γλυκοζιτικών μονάδων. Στην αρχή της υδρόλυσης, το γλυκοζιτικό οξυγόνο πρωτονιώνεται ταχέως. Το ελέγχον την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο είναι ο μετασχηματισμός του μορίου της γλυκόζης από την διαμόρφωση 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 πρωτονίωσης οξυγόνου του δακτυλίου, αλλά είναι λιγότερο σημαντικός σε σχέση με τον παραπάνω μηχανισμό (Almin et al., 1972).

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.



(α)



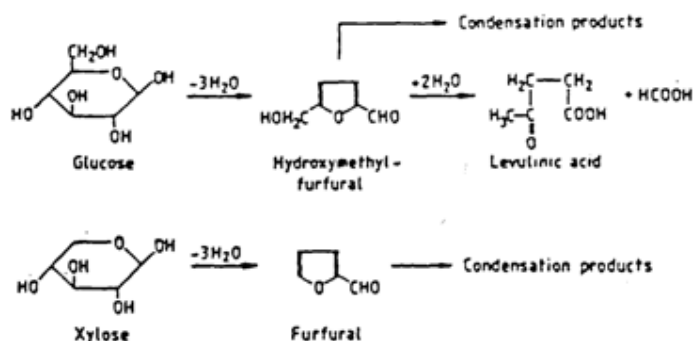
Εικόνα 4-6: α) Υδρόλυση κυτταρίνης μέσω κυκλικού καρβοκατιόντος (Parisi, 1981)
β) Μηχανισμός υδρόλυσης δισακχαρίτη (Αμπατζόγλου, 1989)

Ο ρυθμός υδρόλυσης της κελλοβιόζης είναι ταχύτερος από αυτόν της κελλοτετραόζης, και ο ρυθμός υδρόλυσης της τελευταίας είναι ταχύτερος αυτού της κυτταρίνης (McBurney, 1956).

4.3.2 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

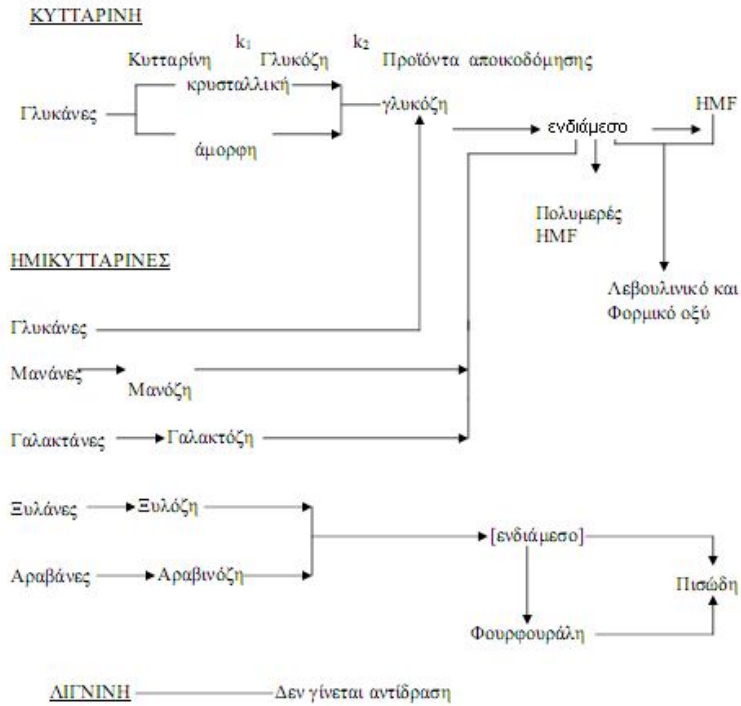
χώρα κατά την όξινη αποικοδόμηση των σακχάρων δίνεται στην Εικόνα 4-7 (Almin et al., 1972).



Εικόνα 4-7: Αντιδράσεις κατά την όξινη αποικοδόμηση των σακχάρων (Αμπατζόγλου, 1989).

4.4 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 [Grettlein, 1975] είναι:



Εικόνα 4-8: Το σύνολο των κυριότερων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την όξινη υδρόλυση ενός τυπικού λιγνοκυτταρινούχου υλικού (όπου HMF: υδροξυμεθυλοφουρφοουράλη) (Σιδηράς, 1990)

Οι παραπάνω εικόνες βασίζονται στο κινητικό μοντέλο του Saeman (Saeman, 1945). Το μοντέλο, για την υδρόλυση της κυτταρίνης αποτυπώθηκε το 1945 σύμφωνα με 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_{opt} σε σχέση με την μέγιστη αυτήν απόδοση είναι :

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

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 πειράματα 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% H₂SO₄) 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, 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 (Thompson 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% H₂SO₄). 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 αντιροής, 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 & Wooldridge, 1981).

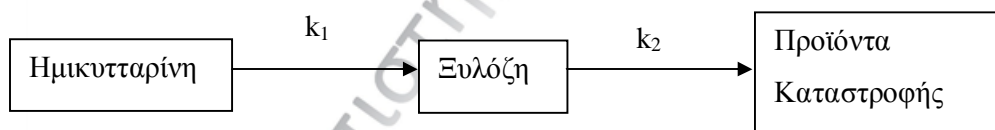
Οι κινητικές παράμετροι (συντελεστής p_i , εκθέτης οξέος n_i , και ενέργεια ενεργοποίησης E_i) της υδρόλυσης της κυτταρίνης με αραιό θειικό οξύ σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως προσδιορίστηκαν από τους παραπάνω ερευνητές, δίνονται

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.

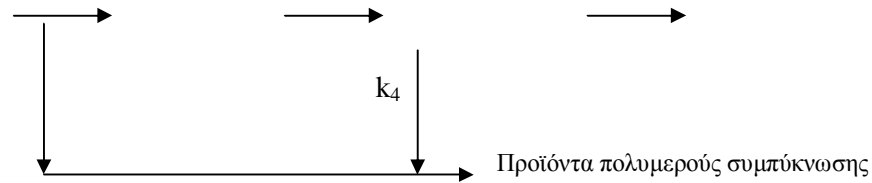
Ερευνητές	Έτος	$p_1 \cdot 10^{-16}$ (min^{-1})	$p_2 \cdot 10^{-14}$ (min^{-1})	E_1 (cal/mol)	E_2 (cal/mol)	n_1	n_2
Saeman	1945	17,3	2,38	42.900	32.870	1,34	1,02
Grethlein	1978	280	4,90	45.100	32.800	1,78	0,56
Fagan	1971	280	4,90	45.100	32.800	1,78	0,55
Thompson	1979	12,2	3,79	42.500	32.700	1,16	0,69
Church	1981	4,4	0,028	42.900	30.000	1,00	1,80
Church	1981	17,3	2,38	44.000	33.400	1,34	1,02
Brennan	1987	0,00144	0,000384	33.717	20.988	1,16	0,57
Abatzoglou	1989	12,0	3,80	42.620	32.800	1,30	0,70
Bhandari	1984	27,1	2,01	45.300	32.800	2,74	1,80

Το μοντέλο του Saeman και για την υδρόλυση των ημικυτταρινών των κυτταρινούχων υλικών, χρησιμοποιείται από τους περισσότερους ερευνητές ως εξής:



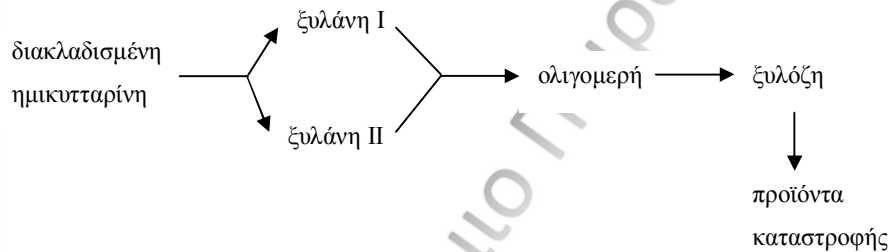
Στις συνθήκες όξινης υδρόλυσης των ημικυτταρινών, η αποικοδόμηση της ξυλόζης δίνεται από πιο πολύπλοκα μοντέλα, όπως φαίνεται και στα προαναφερθέντα γενικά σχήματα όξινης υδρόλυσης λιγνοκυτταρινούχων υλικών, λαμβάνοντας υπόψιν τον σχηματισμό αλλά και την αποικοδόμηση της φουρφουράλης. Χρησιμοποιείται ευρέως το μοντέλο του Dunlop και άλλων ερευνητών (Sproull et al., 1985), για την κατάλυση οξέως της υδατικής φάσης της μετατροπής 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 4-5. Όξινη Υδρόλυση ημικυτταρινών (Σιδηράς, 1990)

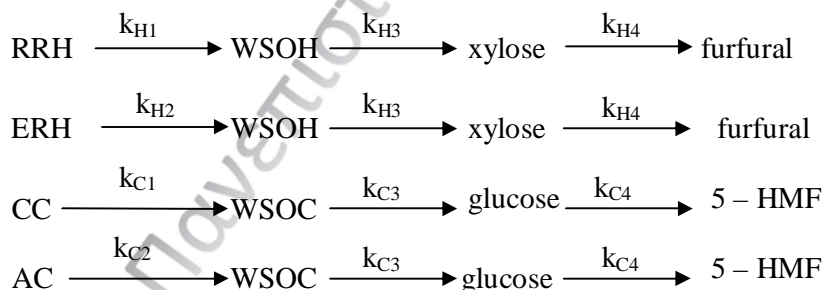
Οι διακλαδισμένες ημικυτταρίνες δίνουν ταχύτατα εύκολα υδρολύσιμη ξυλάνη I και δύσκολα υδρολύσιμη ξυλάνη II. Τα ολιγομερή που προκύπτουν κατά την υδρόλυση των ξυλανών υδρολύονται τόσο ταχύτερα προς μονομερή ξυλόζη, όσο μικρότερος είναι ο βαθμός πολυμερισμού τους (Σιδηράς, 1990). Η σχέση ξυλάνης I προς 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 φουρφουράλης, υδροξυμεθυλοφουρφουράλης, και των προϊόντων πολυμερισμού τους.

4.5 Παρουσίαση Κινητικού Μοντέλου

Οι κυτταρίνες υδρολύονται σε υδατικό διάλυμα γλυκόζης καθώς επίσης το 80% των ημικυτταρινών υδρολύονται σε υδατικό διάλυμα ξυλόζης με τη λιγνίνη να παραμένει ανεπηρέαστη κατά την όξινη υδρόλυση. Από την ήδη υπάρχουσα βιβλιογραφία, θα παρουσιαστεί το μαθηματικό μοντέλο το οποίο έχει προσαρμοστεί για την όξινη υδρόλυση θειϊκού οξέως καθώς επίσης θα παρουσιαστούν συγκριτικά διαγράμματα που προκύπτουν από τα πειραματικά και θεωρητικά αποτελέσματα.



Όπου: RRH, Reaction Resisting Hemicelluloses

ERH, Easily Reacting Hemicelluloses

WSOH, Water Soluble Oligosaccharides from Hemicelluloses

CC, Crystalline Cellulose

AC, Amorphus Cellulose

WSOC, Water Soluble Oligosaccharides from Cellulose

5-HMF, 5-hydroxymethyl furfural

Για το κινητικό μοντέλο υδρόλυσης της ξυλόζης 1 και ξυλόζης 2 έχει αναπτυχθεί σύστημα εξισώσεων πρώτης τάξης. Κατά την εκτέλεση της σειράς των πειραμάτων όπου η συγκέντρωση του θειικού οξέως παρέμενε σταθερή, η ενεργότητα, a , του οξέως παραμένει σταθερή. Επιπλέον η υδρόλυση της όμορφης και κρυσταλλικής κυτταρίνης, η υδρόλυση των ολιγοσακχαριτών και ο «υποβιβασμός», degradation, της ξυλόζης και γλυκόζης, περιγράφονται με κινητικές εξισώσεις πρώτης τάξης. Παρακάτω φαίνονται οι εξισώσεις που περιγράφουν τις αντιδράσεις κατά την όξινη υδρόλυση.

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

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

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

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

$$k_{ij} = p_{ij} \cdot \alpha \cdot e^{-E_{ij}/RT} \quad (5)$$

$$a = A(C_a)^b \quad (6)$$

Όπου, $i=C$ για την υδρόλυση κυτταρινών, $i=H$ για την υδρόλυση ημικυτταρινών, $j=1, 2, 3, 4$ και p_{ij} , E_{ij} είναι ο προ-εκθετικός παράγοντας σε min^{-1} και η ενέργεια ενεργοποίησης kJ/mol αντίστοιχα, α είναι η ενεργότητα του θειικού οξέως και υπολογίζεται από την εξίσωση $a=10^{-pH}$ ή $pH=-\log a$, C_a είναι η συγκέντρωση του θειικού οξέως N (Normality), επίσης A και b είναι εμπειρικές σταθερές. Το pH των διαλυμάτων μετρήθηκε σε θερμοκρασία 25°C κάθε φορά μετά το τέλος της ψύξης του αντιδραστήρα κάθε πειράματος. Οι συγκεντρώσεις, όπου αναφέρονται, έχουν ληφθεί ως %w/w (βάρος κατά βάρος) με βάση την επί ξηρού συστατικού στο σύστημα αντιδρώντων. Οι σταθερές που αναφέρονται σε ρυθμό k_{ij} εκφράζονται σε min^{-1} καθώς επίσης ο χρόνος αντίδρασης t , εκφράζεται σε min. Η θερμοκρασία αντίδρασης εκφράζεται σε K. $C_{i1}+ C_{i2}$ αναφέρονται στους μη αντιδρώντες πολυσακχαρίτες (C_{i0}) και $C_{i3}+ C_{i4}$ αναφέρονται στη συνολική συγκέντρωση σακχάρων στην υγρή φάση (C_{iT}). Η συγκέντρωση των αποικοδομήσιμων προϊόντων όπως η 5-HMF, C_{i5} , μπορούν να υπολογιστούν από την έκφραση (1) ($C_{i0}+ C_{iT}$). Οι συγκεντρώσεις των προϊόντων που προκύπτουν από την όξινη υδρόλυση λαμβάνονται από τους πολυσακχαρίτες, κυτταρίνες και ημικυτταρίνες:

$$C_j = \frac{\sum_{i=C,H} C_{i0,0} \cdot C_{ij}}{\sum_{i=C,H} C_{i0,0}} \quad (j=0, 3, 4, T), \text{ όπου } C_{i0,0} \text{ είναι η αρχική συγκέντρωση των}$$

ημικυτταρινών και κυτταρινών στο άχυρο κριθαριού. Όπου SRY (Solid Residue Yield) $SRY = \sum_{i=C,H} C_{i0,0} \cdot C_{i0} + c$ αναφέρεται στην απόδοση στερεού επί ξηρού επίσης

με μονάδες συγκέντρωσης επί τοις εκατό βάρος κατά βάρος (% w/w), όπου η σταθερά c είναι ανεξάρτητη από τις συνθήκες αντίδρασης και ισούται με το αδιάλυτο κλάσμα οξέως. Η λιγνίνη στο στερεό υπόλειμμα κάθε πειράματος παρέμενε σχεδόν αμετάβλητη και ήταν της ίδιας ποσότητας με αυτού του απροκατέργαστου άχυρου. Το μοντέλο που προτείνεται μπορεί να προσομοιώσει το μη ισοθερμοκρασιακό σύστημα αντίδρασης όξινης υδρόλυσης πολυσακχαρίτη. Μπορεί να προβλέψει επίσης τη συγκέντρωση των πολυσακχαριτών στις ισοθερμοκρασιακές συνθήκες αντιδράσεως.

Πανεπιστήμιο Πειραιώς

Κεφάλαιο 5 – Πειραματική Περιγραφή

5.1 Οξίνη Υδρόλυση

Η Λιγνοκυτταρινούχος Πρώτη Ύλη που μελετήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν το άχυρο κριθαριού (barley straw).

Η σύσταση της ΛΠΥ του άχυρου σιταριού περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5-1: Σύσταση άχυρου σιταριού

Άχυρο Σιταριού		Σύσταση (w/w %)	
Κυτταρίνη		37,1 %	
Ευλάνη	Ημικυτταρίνες	21,3 %	26,3%
Αραβινάνη		3,8 %	
Γαλακτάνη		1,2%	
Λιγνίνη		16,9%	
Τέφρα		11 %	
Άλλα (εκχυλίσμα κλπ)		8,7 %	
Κρυσταλλικότητα Κυτταρίνης		78,8%	
Κλάσμα μη υδρολύσιμων ημικυτταρινών		0,398	
Υγρασία		9,0%	

Ο εξοπλισμός, τα υλικά και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιηθήκαν είναι τα εξής:

- Άχυρο κριθαριού
- Διάλυμα H_2SO_4
- Νερό

- Μεταλλικός αντιδραστήρας χωρητικότητας 3,75 λίτρων με κάθετο αναδευτήρα και σπιράλ ψυκτήρα
- 2 θερμοζεύγη, ηλεκτρικός θερμαντικός μανδύας και πιεσόμετρο
- Πίνακας ελέγχου οργάνων (controller) με δυνατότητα μεταφοράς δεδομένων στον Η/Υ με κατάλληλο λογισμικό.
- Κωνική φιάλη κενού
- Ηθμός Buchner
- Όργανο μέτρησης pH

Πρόκειται για όξινη υδρόλυση με χρήση αραιού οξέος και σε συγκεντρώσεις 0,005N, 0,011N, 0,022N, 0,045N, 0,063N, 0,090N διάλυμα H_2SO_4 , που πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου πλήρους ανάδευσης. Ο λόγος στερεού:υγρού είναι 1:20. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε για θερμοκρασίες 120, 140, 160, 180, 200 και 220 °C και χρόνους παραμονής 0, 10, 20, 30, 40 και 60 min.

Μετά το πέρας της αντίδρασης και αφού ο αντιδραστήρας έχει ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό του παραγόμενου προϊόντος ώστε να χωρίσουμε τις 2 φάσεις, υγρή φάση και στερεή (διήθηση). 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 και προϊόντα καταστροφής.

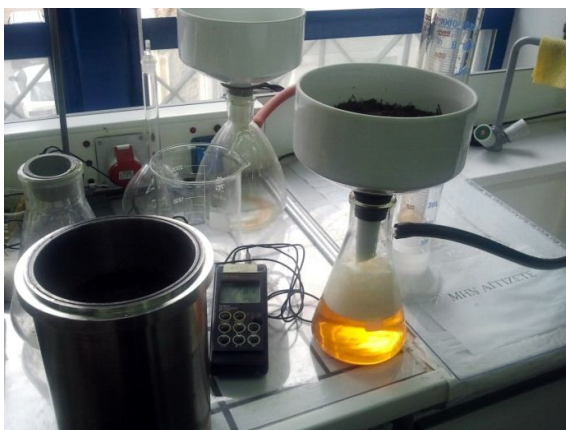


(a)



(b)

Εικόνα 5-1 (a) Εικόνα του αυτόκλειστου όπου διακρίνονται το δοχείο, η βάση του δοχείου και ο θερμαντικός μανδύας που περιβάλλει το δοχείο. (b) Εικόνα του αυτόκλειστου αμέσως μετά το τέλος της αντίδρασης. Διακρίνεται το ανοιχτό δοχείο εντός της βάσης του και το δείγμα άχυρου που έχει υδρολυθεί.



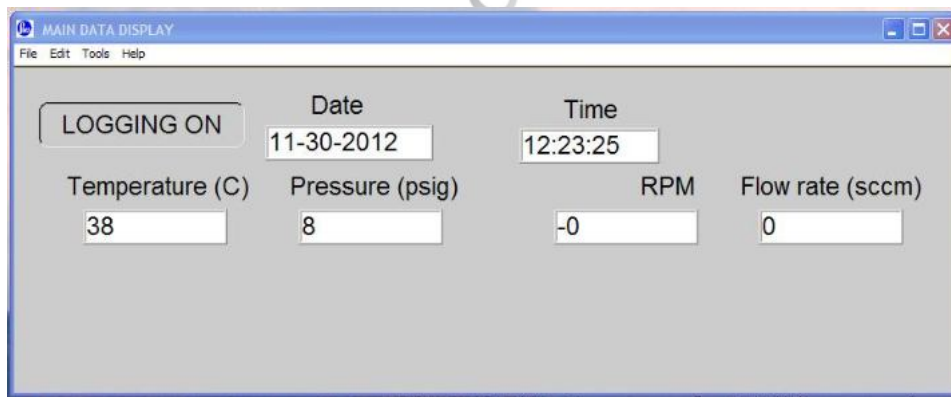
(a)



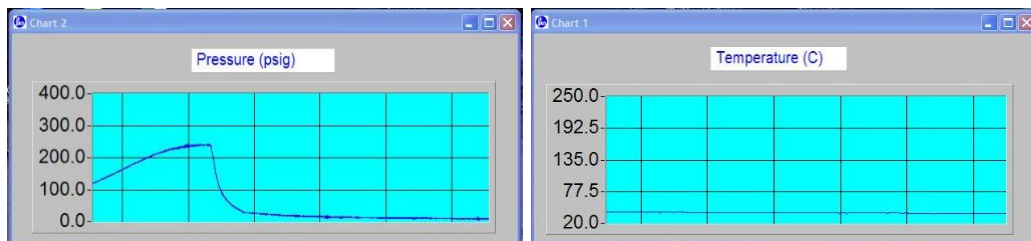
(b)

Εικόνες 5-2: (a) Ηθμός Buchner όπου γίνεται η διήθηση του υλικού υπό κενό μαζί με τη βάση του δοχείου και το όργανο μέτρησης pH. (b) Ηθμός Bucher κατά τη διήθηση

Τα αριθμητικά δεδομένα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της όξινης υδρόλυσης αποθηκεύονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού μέσω H/Y.



(a)



(b)

(c)

Εικόνες 5-3: Πρόγραμμα DataParr. (a) Πίνακας ενδείξεων αυτόκλειστου, (b) διάγραμμα πίεσης - χρόνου, (c) διάγραμμα θερμοκρασίας - χρόνου

5.2 Προσδιορισμός Σακχάρων

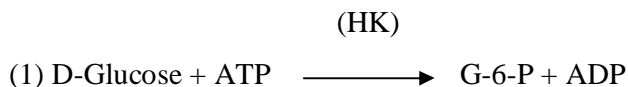
Προσδιορισμός σακχάρων πραγματοποιήθηκε στα υδρολύματα του αχύρου σιταριού που προέκυψαν μετά το πέρας της αυτοϋδρόλυσης, της συμπληρωματικής υδρόλυσης και της ποσοτικής σακχαροποίησης. Με τον προσδιορισμό των σακχάρων στα υδρολύματα της αυτοϋδρόλυσης και συμπληρωματικής υδρόλυσης και γνωρίζοντας την 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 απροκατέργαστου 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).

Μέθοδος

Όσον αφορά τη γλυκόζη η βασική αρχή της μεθόδου είναι:

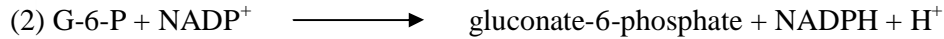
Η D-γλυκόζη φωσφορολύεται παρουσία του ενζύμου εξωκινάση (hexokinase, HK) και της 5-τριφωφορικής αδενοσίνης (adenosine-5'-triphosphate, ATP) σε 6-φωσφορική γλυκόζη (glucose-6-phosphate, G-6-P) με τον παράλληλο σχηματισμό 5-δισφωφορικής αδενοσίνης (adenosine-5'-diphosphate, ADP).



Παρουσία του ενζύμου αφυδρογονάση της 6-φωσφορικής γλυκόζης (G6P-DH) η G-6-P οξειδώνεται μέσω της φωσφορικής νικοτιναμιδικής δυνουκλεοτιδικής

αδενίνης (NADP⁺) σε 6-φωσφογλυκονικό οξύ (gluconate-6-phosphate) με τον παράλληλο σχηματισμό αναγωγικής φωσφορικής νικοτιναμιδικής δυνουκλεοτιδικής αδενίνης (NADPH).

(G6P-DH)

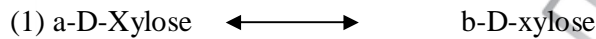


Η ποσότητα NADPH που σχηματίζεται κατά την παραπάνω αντίδραση βρίσκεται σε στοιχειομετρική αναλογία με την αρχική ποσότητα της D-γλυκόζης. Η NADPH είναι που μετράται με την αύξηση της απορρόφησης στα 340 nm.

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).

(XMR)



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

(b-XDH)



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 5-2: Πακέτο ανάλυσης γλυκόζης

ΓΛΥΚΟΖΗ	
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+ (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 5-3: Πακέτο ανάλυσης ξυλόζης

ΞΥΛΟΖΗ	
Διάλυμα 1	TEA buffer (45 mL, 1 M, pH 7.5) plus MgCl ₂ (70 mM) and sodium azide (0.02 % w/v) as a preservative. Stable for > 2 years at 4°C.
Διάλυμα 2	NAD+ (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 (CaCO₃)
- Απιονισμένο νερό
- Ηλεκτρονικό πεχάμετρο
- Πλαστικές κυβέττες των 3ml (1cm)

- Πιπέττες (20 – 200 μL , 500 - 1000 μL , 1000 - 5000 μL)
- Φασματοφωτόμετρο ρυθμισμένο στα 340 nm

Προετοιμασία δείγματος και διεξαγωγή των μετρήσεων

Τα υδρολύματα που προέρχονται από την συμπληρωματική υδρόλυση και ποσοτική σακχαροποίηση είναι ιδιαιτέρως όξινα , $\text{pH} = 1 - 2,5$. Το ιδανικό 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 αραιώση 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 μg για την περίπτωση της D-γλυκόζης και 2 - 100 μg για την περίπτωση της D-ξυλόζης.

Πίνακας 5-4: Αραιώσεις

Εκτιμώμενη συγκέντρωση D-γλυκόζης (g/L)	Εκτιμώμενη συγκέντρωση D-ξυλόζης (g/L)	Αραιώση	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 πραγματοποιήθηκε καταλήξαμε ότι στα υδρολύματα 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 υδρολύματα από την αυτοϋδρόλυση και τη συμπληρωματική υδρόλυση πραγματοποιήθηκε αραιώση 1:10. Η διαδικασία για τη μέτρηση της **γλυκόζης** πραγματοποιείται σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 5-5: Διεξαγωγή των μετρήσεων για τη γλυκόζη

Αντιδραστήρια που προσθέτονται στην κυβέττα	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 ⁺ /ATP)	0,10 ml	0,10 ml
Ανακατεύουμε καλά το δείγμα και μετά από 3min μετράμε την απορρόφηση του διαλύματος (A ₁) σε φασματοφωτόμετρο ρυθμισμένο στα 340nm (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 5min μετράμε την απορρόφηση του διαλύματος (A ₂) σε φασματοφωτόμετρο ρυθμισμένο στα 340nm. Αν η αντίδραση δεν έχει ολοκληρωθεί στα 5min, συνεχίζουμε να μετράμε τις απορροφήσεις ανά 2min μέχρι ωστόσο 2 διαδοχικές μετρήσεις να παραμένουν σταθερές.		

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

Πίνακας 5-6: 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 ₂ buffer)	0,40 ml	0,40 ml
Διάλυμα 2 (NAD ⁺ /ATP)	0,40 ml	0,40 ml
Διάλυμα 3 (Hexokinase)	0,02 ml	0,02 ml
Ανακατεύουμε καλά το δείγμα και μετά από 5min μετράμε την απορρόφηση του διαλύματος (A ₁) σε φασματοφωτόμετρο ρυθμισμένο στα 340nm (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 6min (χρόνος όπου θεωρητικά η αντίδραση έχει λάβει τέλος) μετράμε την απορρόφηση του διαλύματος (A ₂) 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⁻¹ x cm⁻¹]

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:

$$\begin{aligned} c &= [(2.32 \times 180.16)/(6300 \times 1 \times 0.1)] \times \Delta A_{D\text{-glucose}} \times F \quad [\text{g/L}] \\ &= 0.6634 \times \Delta A_{D\text{-glucose}} \times F \quad [\text{g/L}] \end{aligned}$$

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.

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

Όσον αφορά τη ξυλόζη ισχύουν ακριβώς οι ίδιες σχέσεις

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

Κεφάλαιο 6 – Παρουσίαση Αποτελεσμάτων

6.1 Πειραματικά Αποτελέσματα Όξινης Υδρόλυσης

Οι συνθήκες της σειράς των πειραμάτων που εκτελέστηκαν για της ανάγκες της παρούσας έρευνας συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα 6-1.

Πίνακας 6-1: Σχεδιασμός συνθηκών όξινης υδρόλυσης με χρήση αραιού οξέως

Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Αντίδρασης (min)	Συγκέντρωση H_2SO_4	Λόγος Στερεού:Υγρού
120	0	0,005N	1:20
140	10	0,011N	
160	20	0,022N	
180	30	0,045N	
200	40	0,063N	
220	60	0,090N	

Εκτελέστηκαν 3 σειρές πειραμάτων στις οποίες μεταβαλλόταν κάθε παράγοντας από τις τρεις παραμέτρους χωριστά. Στην πρώτη σειρά, για θερμοκρασία αντίδρασης στους $160^{\circ}C$ και για συγκέντρωση οξέως $0,045N H_2SO_4$ η παράμετρος που άλλαζε ήταν ο χρόνος αντίδρασης, σε (0, 10, 20, 30, 40, 60) min.

Πίνακας 6-2: Θερμοκρασία αντίδρασης $160^{\circ}C$, συγκέντρωση οξέως $0,045N H_2SO_4$, χρόνος αντίδρασης (0, 10, 20, 30, 40, 60) min

Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Αντίδρασης (min)	Συγκέντρωση H_2SO_4	Λόγος Στερεού:Υγρού
160	0	0,045N	1:20
	10		
	20		
	30		
	40		
	60		

Στη *δεύτερη σειρά*, η μεταβαλλόμενη παράμετρος ήταν η θερμοκρασία αντίδρασης στους (120, 140, 160, 180, 200, 220) °C, για σταθερή συγκέντρωση οξέως στα 0,045N H₂SO₄ και σταθερό ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης, στα 30 min.

Πίνακας 6-3: Θερμοκρασία αντίδρασης (120, 140, 160, 180, 200, 220) °C συγκέντρωση οξέως 0,045N H₂SO₄, χρόνος αντίδρασης 30 min

Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Αντίδρασης (min)	Συγκέντρωση H ₂ SO ₄	Λόγος Στερεού:Υγρού
120	30	0,045N	1:20
140			
160			
180			
200			
220			

Στην *τρίτη σειρά*, η μεταβαλλόμενη παράμετρος ήταν η συγκέντρωση οξέως (0,005, 0,011, 0,022, 0,045, 0,063, 0,090) N H₂SO₄, για σταθερή θερμοκρασία στους 160°C και ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης στα 30 min.

Πίνακας 6-4: Θερμοκρασία αντίδρασης 160 °C, συγκέντρωση οξέως (0,005, 0,011, 0,022, 0,045, 0,063, 0,090)N H₂SO₄, χρόνος αντίδρασης 30 min

Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Αντίδρασης (min)	Συγκέντρωση H ₂ SO ₄	Λόγος Στερεού:Υγρού
160	30	0,005N	1:20
		0,011N	
		0,022N	
		0,045N	
		0,063N	
		0,090N	

Η πρώτη σειρά πειραμάτων που πρόκειται να παρουσιαστεί, αναφέρεται στην αλλαγή της παραμέτρου του ισοθερμοκρασιακού χρόνου αντίδρασης.

Όξινη Υδρόλυση

Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Αντίδρασης (min)	Συγκέντρωση H ₂ SO ₄	Λόγος Στερεού:Υγρού
160	0	0,045N	1:20
	10		
	20		
	30		
	40		
	60		

Όξινη Υδρόλυση 0,045N H₂SO₄ Αχύρου Κριθαριού στους 160°C με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=0min

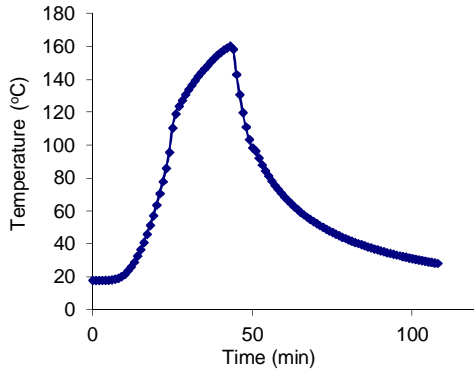
Πίνακας 6-5: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

	Αρχικό Βάρος (gr)	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο Κριθαριού Απροκατέργαστο	100	9,0	64,61
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	59,5	1,1	

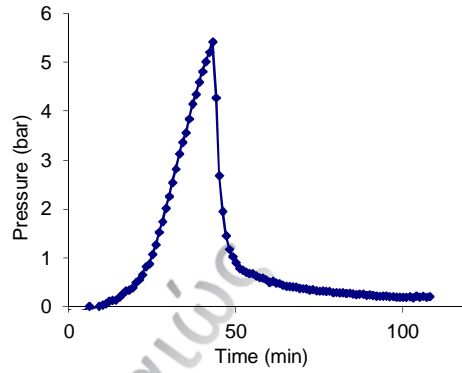
Πίνακας 6-6: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,02	1,83

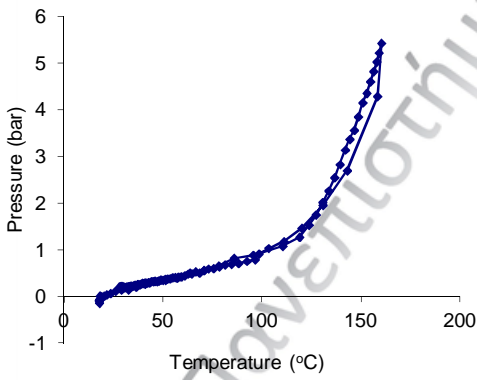
Barley Straw, 160°C, 0min 0,045N H₂SO₄



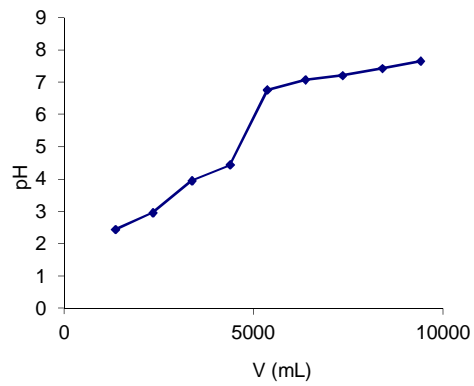
Εικόνα 6-1 : Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Εικόνα 6-2: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Εικόνα 6-3: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Εικόνα 6-4: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη Υδρόλυση 0,045N H_2SO_4 Αχύρου Κριθαριού στους $160^{\circ}C$ με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής $t=10min$

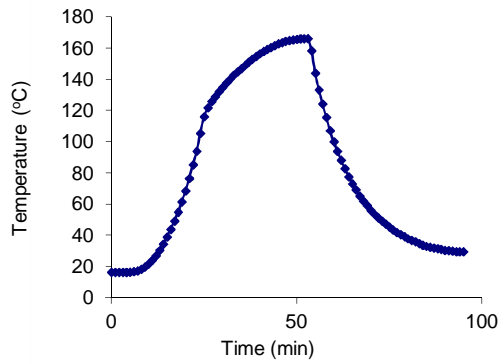
Πίνακας 6-7: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

	Αρχικό Βάρος (gr)	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο Κριθαριού Απροκατέργαστο	100	9,0	56,64
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	52,1	1,0	

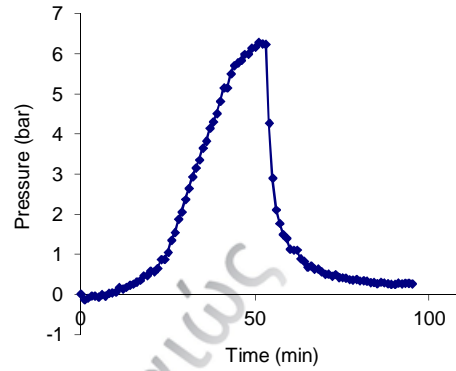
Πίνακας 6-8: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,24	10,62

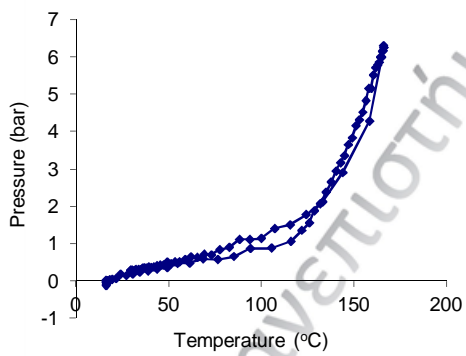
Barley Straw, 160°C, 10min 0,045N H₂SO₄



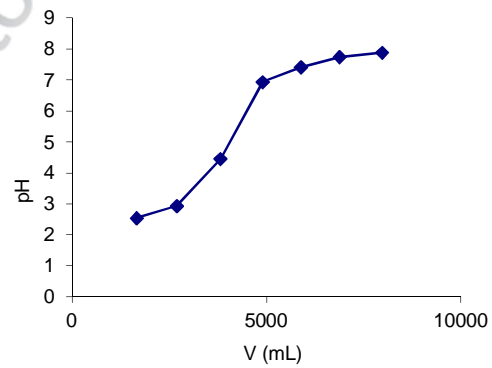
Εικόνα 6-5 : Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Εικόνα 6-6 Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Εικόνα 6-7: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Εικόνα 6-8: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη Υδρόλυση 0,045N H₂SO₄ Αχύρου Κριθαριού στους 160°C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=20min

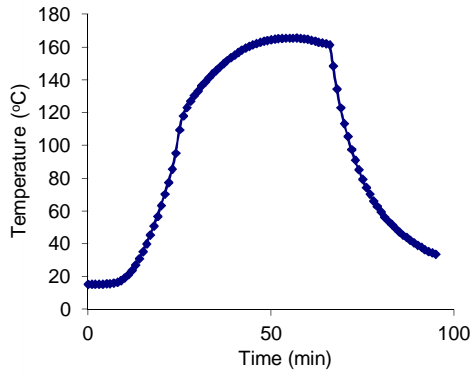
Πίνακας 6-9: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

	Αρχικό Βάρος (gr)	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο Κριθαριού Απροκατέργαστο	100	9,0	54,99
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	50,0	0,0	

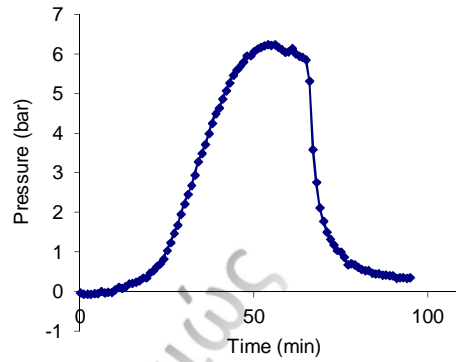
Πίνακας 6-10: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,56	13,81

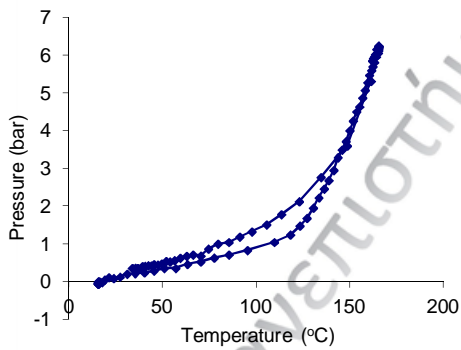
Barley Straw, 160°C, 20min 0,045N H₂SO₄



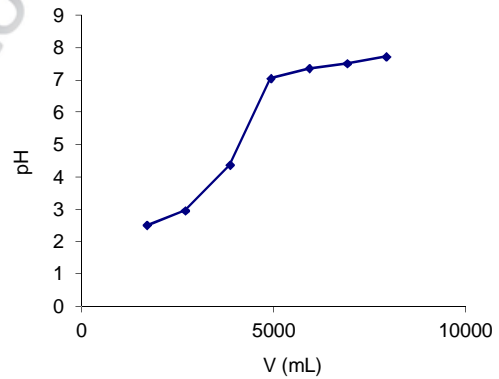
Εικόνα 6-9: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Εικόνα 6-10: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Εικόνα 6-11: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Εικόνα 6-12: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη Υδρόλυση 0,045N H₂SO₄ Αχύρου Κριθαριού στους 160°C με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=30min

Πρόκειται για το κεντρικό πείραμα της παρούσας έρευνας. Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων θα πραγματοποιηθεί μια φορά για την μεταβολή της παραμέτρου του χρόνου.

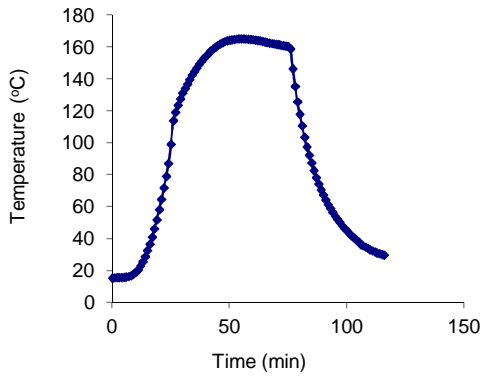
Πίνακας 6-11: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

	Αρχικό Βάρος (gr)	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Αχυρο Κριθαριού Απροκατέργαστο	100	9,0	54,66
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	50,2	1,0	

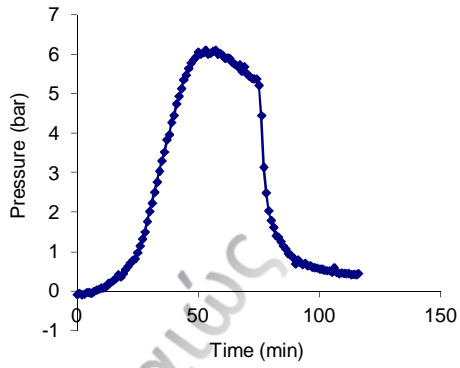
Πίνακας 6-12: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,77	19,39

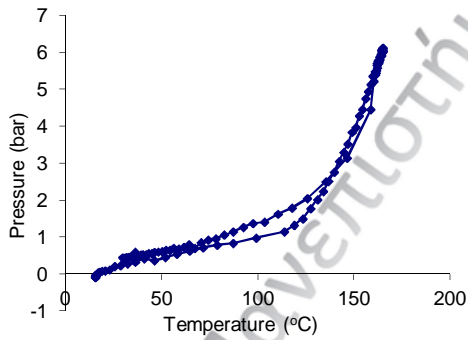
Barley Straw, 160°C, 30min 0,045N H₂SO₄



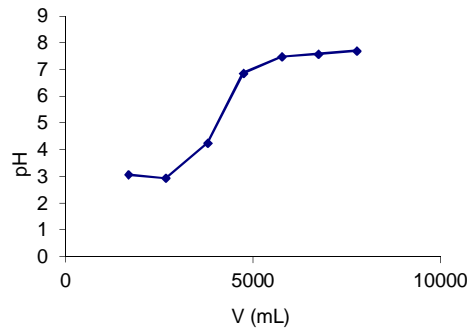
Εικόνα 6-13 : Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Εικόνα 6-14: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Εικόνα 6-15: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Εικόνα 6-16: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη Υδρόλυση 0,045N H₂SO₄ Αχύρου Κριθαριού στους 160°C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=40min

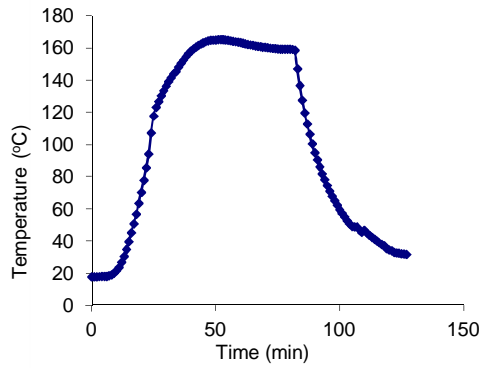
Πίνακας 6-13: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

	Αρχικό Βάρος (gr)	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο Κριθαριού Απροκατέργαστο	100	9,0	54,05
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	49,2	0,0	

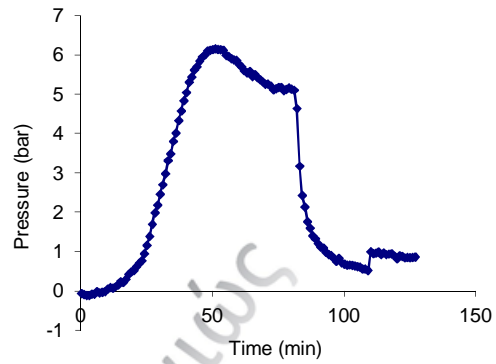
Πίνακας 6-14: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,73	20,14

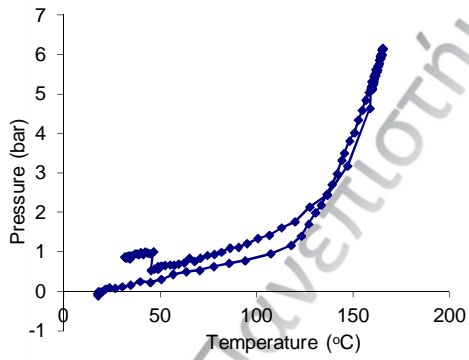
Barley Straw, 160°C, 40min 0,045N H₂SO₄



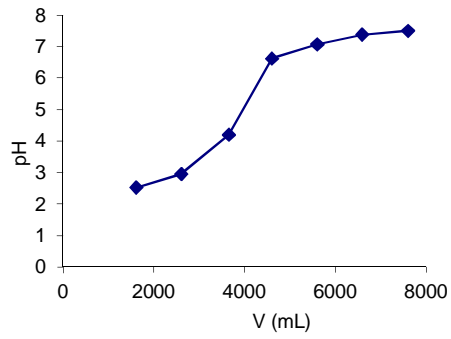
Εικόνα 6-17: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Εικόνα 6-18: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Εικόνα 6-19: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Εικόνα 6-20: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη Υδρόλυση 0,045N H₂SO₄ Αχύρου Κριθαριού στους 160°C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=60min

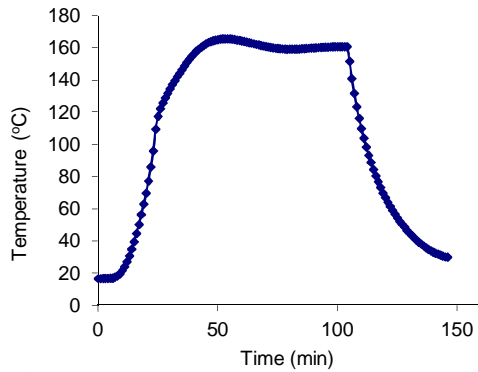
Πίνακας 6-15: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

	Αρχικό Βάρος (gr)	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο Κριθαριού Απροκατέργαστο	100	9,0	51,66
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	47,0	0,0	

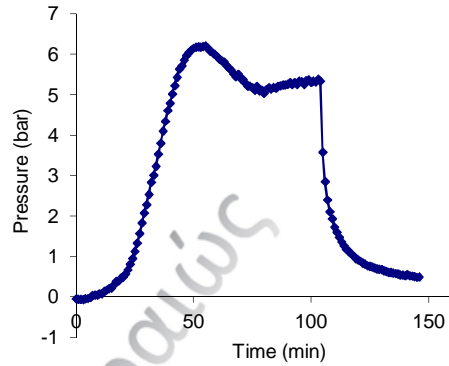
Πίνακας 6-16: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
1,33	26,03

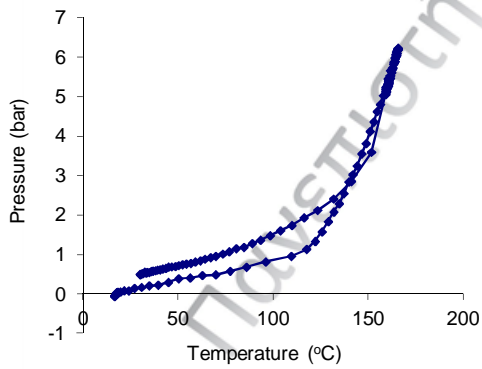
Barley Straw, 160°C, 60min 0,045N H₂SO₄



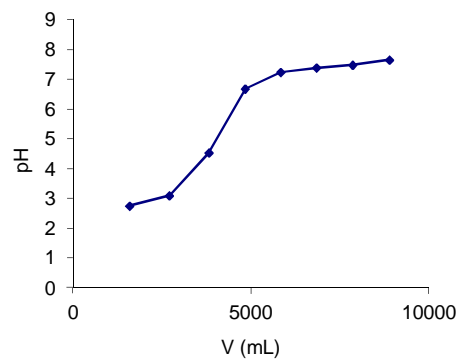
Εικόνα 6-21 : Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Εικόνα 6-22: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

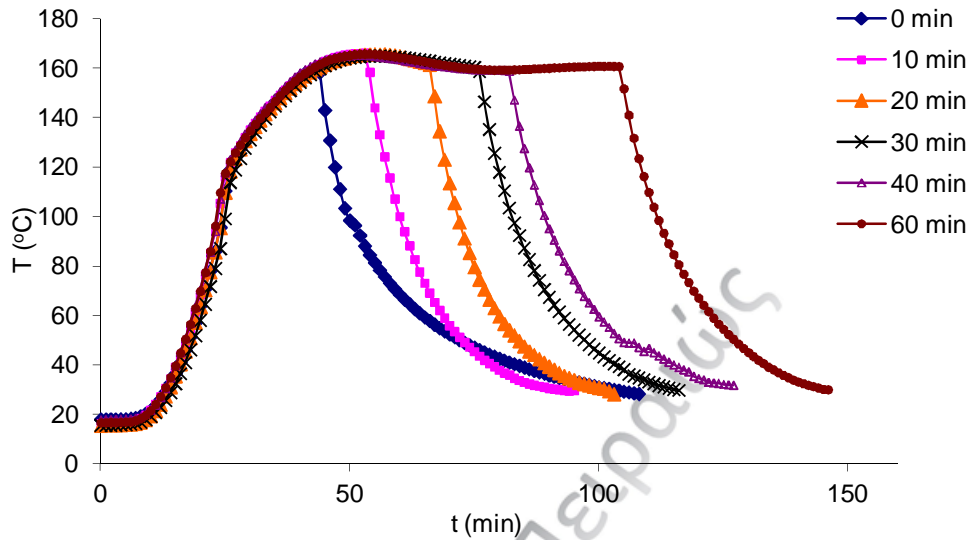


Εικόνα 6-23: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης

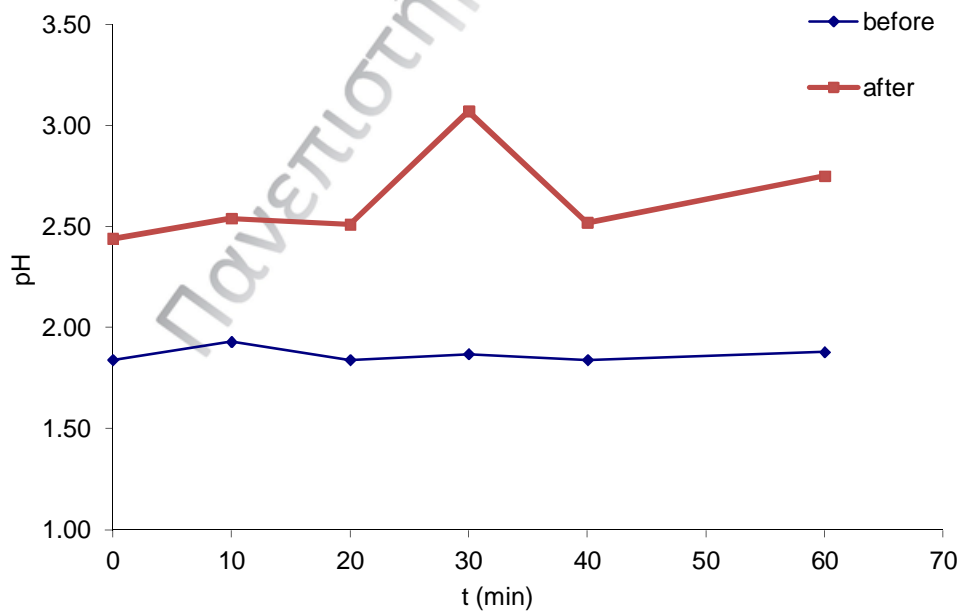


Εικόνα 6-24: Διάγραμμα όγκου-PH

Συγκεντρωτικά Διαγράμματα Οξινής Υδρόλυσης Αχυρου Κριθαριού 160°C, 0,045N H₂SO₄, 0-60min

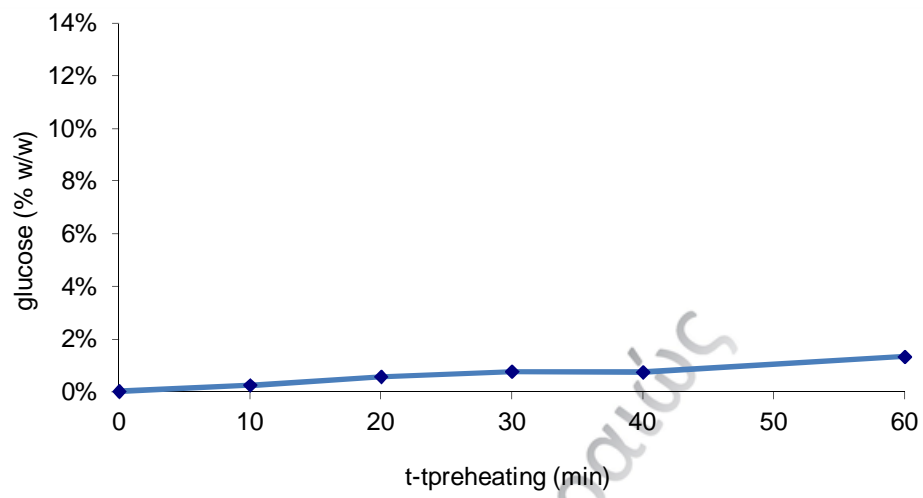


Εικόνα 6-25: Συγκεντρωτικό διάγραμμα θερμοκρασίας-χρόνου

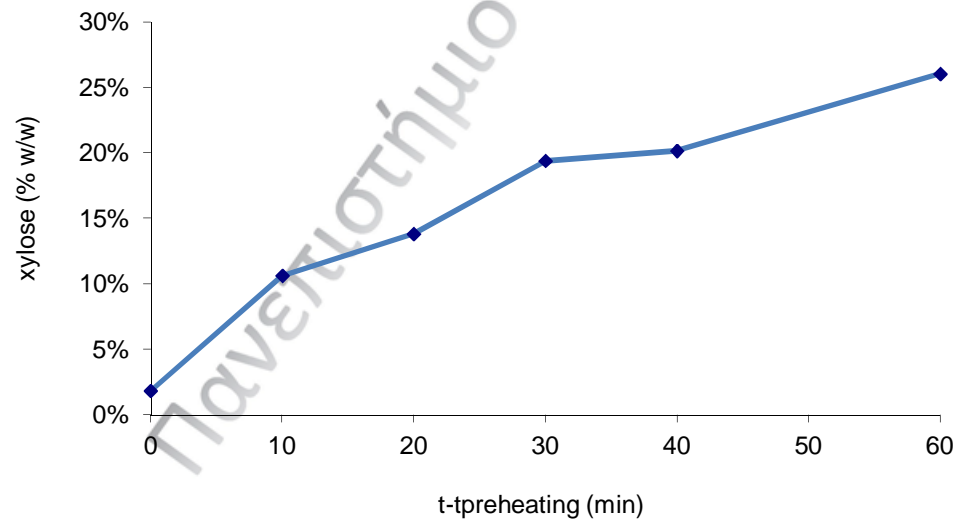


Εικόνα 6-26: Συγκεντρωτικό διάγραμμα pH-χρόνου

Συγκεντρωτικά Διαγράμματα Σακχάρων



Εικόνα 6-27: Συγκεντρωτικό διάγραμμα γλυκόζης-χρόνου



Εικόνα 6-27: Συγκεντρωτικό διάγραμμα ξυλόζης-χρόνου

Όξινη Υδρόλυση

Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Αντίδρασης (min)	Συγκέντρωση H ₂ SO ₄	Λόγος Στερεού:Υγρού
120	30	0,045N	1:20
140			
160			
180			
200			
220			

Όξινη Υδρόλυση 0,045N H₂SO₄ Αχύρου Κριθαριού στους 120°C με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=30min

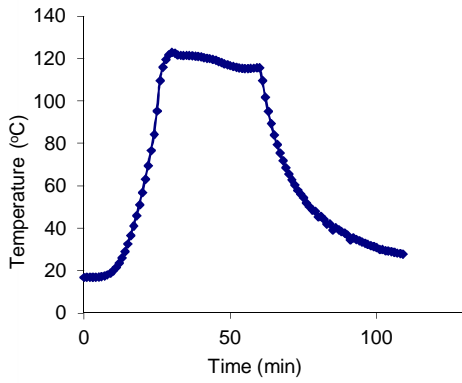
Πίνακας 6-17: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

	Αρχικό Βάρος (gr)	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο Κριθαριού Απροκατέργαστο	100	9,0	77,99
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	71,0	0,0	

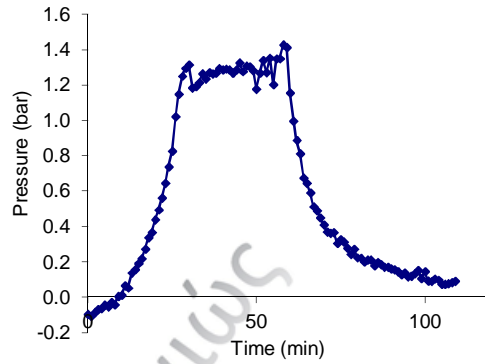
Πίνακας 6-18: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,21	0,07

Barley Straw, 120°C, 30min 0,045N H₂SO₄

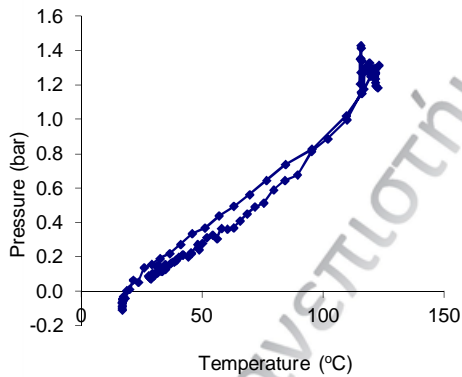


Εικόνα 6-28 : Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

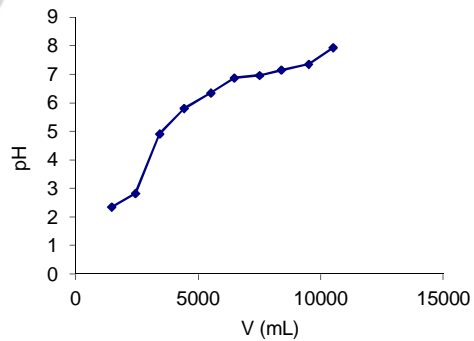


Εικόνα 6-29: Διάγραμμα χρόνου-

πίεσης



Εικόνα 6-30: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Εικόνα 6-31: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη Υδρόλυση 0,045N H₂SO₄ Αχύρου Κριθαριού στους 140°C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=30min

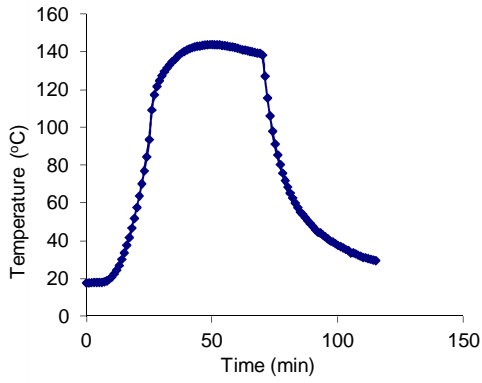
Πίνακας 6-19: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

	Αρχικό Βάρος (gr)	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο Κριθαριού Απροκατέργαστο	100	9,0	65,41
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	59,5	0,0	

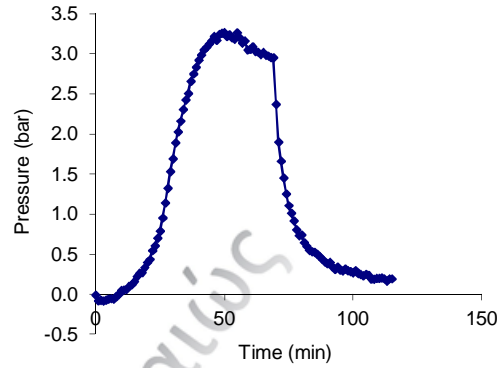
Πίνακας 6-20: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,18	3,26

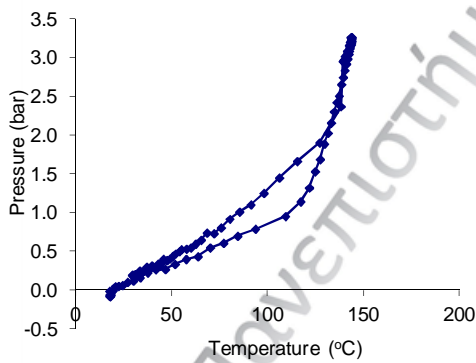
Barley Straw, 140°C, 30min 0,045N H₂SO₄



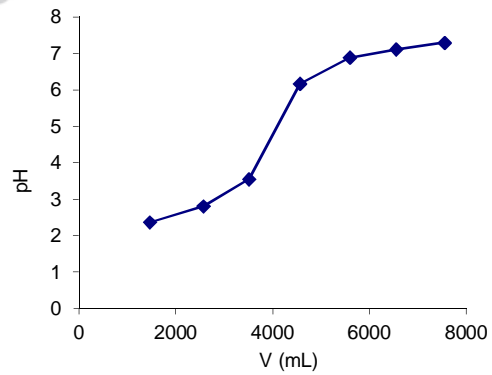
Εικόνα 6-32: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Εικόνα 6-33: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Εικόνα 6-34: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Εικόνα 6-35: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη Υδρόλυση 0,045N H₂SO₄ Αχύρου Κριθαριού στους 180°C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=30min

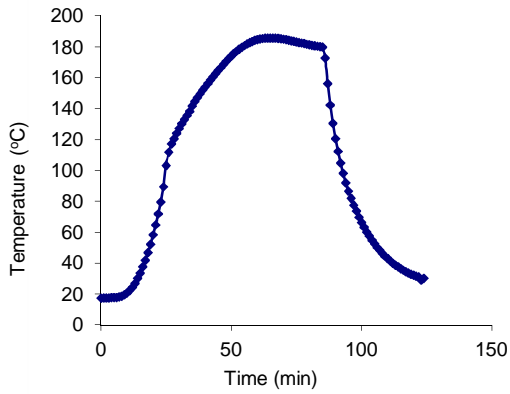
Πίνακας 6-21: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

	Αρχικό Βάρος (gr)	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο Κριθαριού Απροκατέργαστο	100	9,0	53,62
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	48,8	0,0	

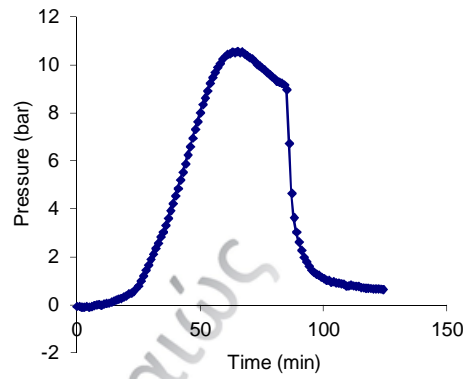
Πίνακας 6-22: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
4,23	10,68

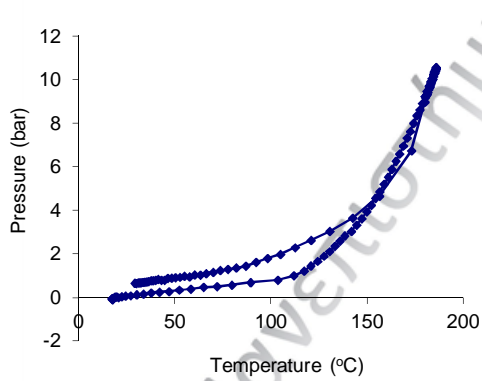
Barley Straw, 180°C, 30min 0,045N H₂SO₄



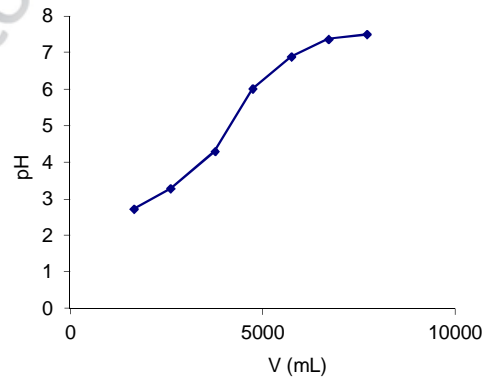
Εικόνα 6-36: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Εικόνα 6-37: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Εικόνα 6-38: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Εικόνα 6-39: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη Υδρόλυση 0,045N H₂SO₄ Αχύρου Κριθαριού στους 200°C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=30min

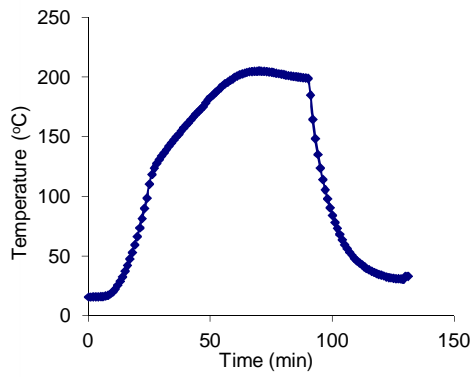
Πίνακας 6-23: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

	Αρχικό Βάρος (gr)	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο Κριθαριού Απροκατέργαστο	100	9,0	48,59
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	44,2	0,0	

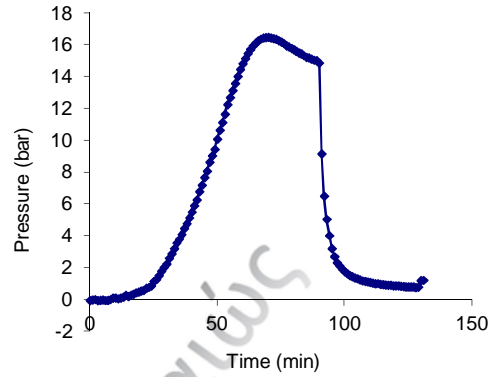
Πίνακας 6-24: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
11,20	0,09

Barley Straw, 200°C, 30min 0,045N H₂SO₄

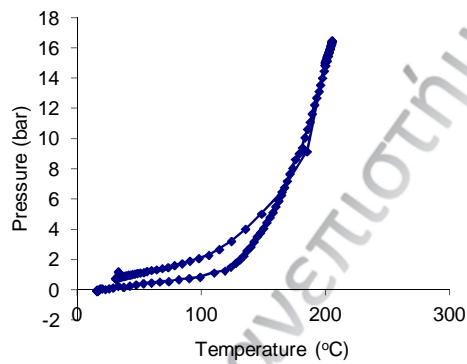


Εικόνα 6-40: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

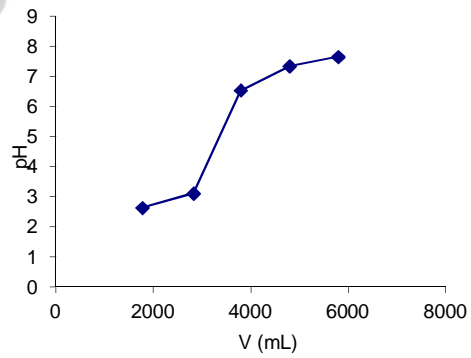


Εικόνα 6-41: Διάγραμμα χρόνου-

πίεσης



Εικόνα 6-42: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Εικόνα 6-43: Διάγραμμα όγκου-pH

Όξινη Υδρόλυση 0,045N H₂SO₄ Αχύρου Κριθαριού στους 220°C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=30min

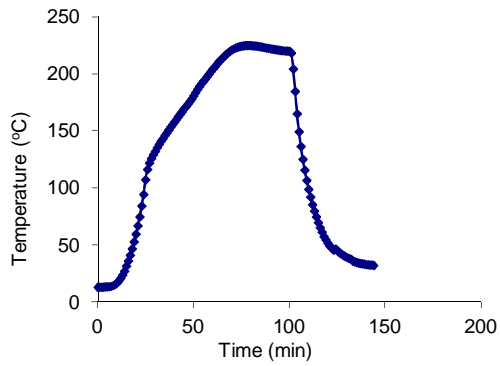
Πίνακας 6-25: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

	Αρχικό Βάρος (gr)	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο Κριθαριού Απροκατέργαστο	100	9,0	43,5
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	40,0	0,9	

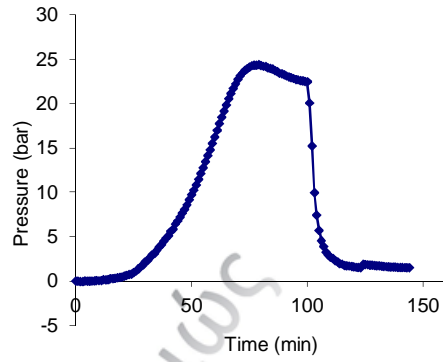
Πίνακας 6-22: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
7,51	0,67

Barley Straw, 220°C, 30min 0,045N H₂SO₄

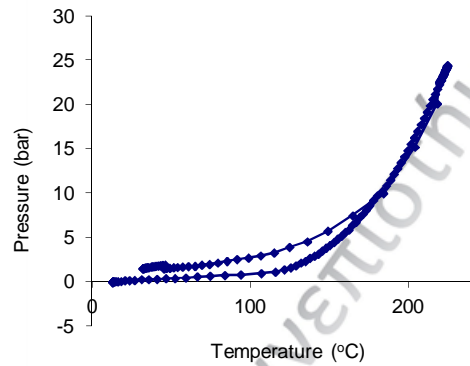


Εικόνα 6-44: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

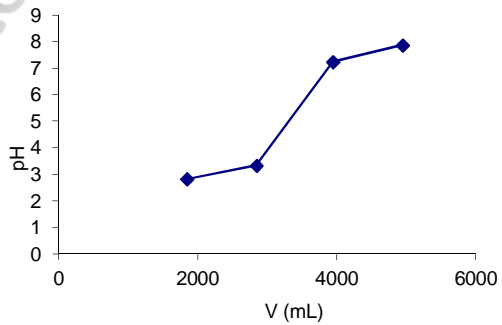


Εικόνα 6-45: Διάγραμμα χρόνου-

πίεσης

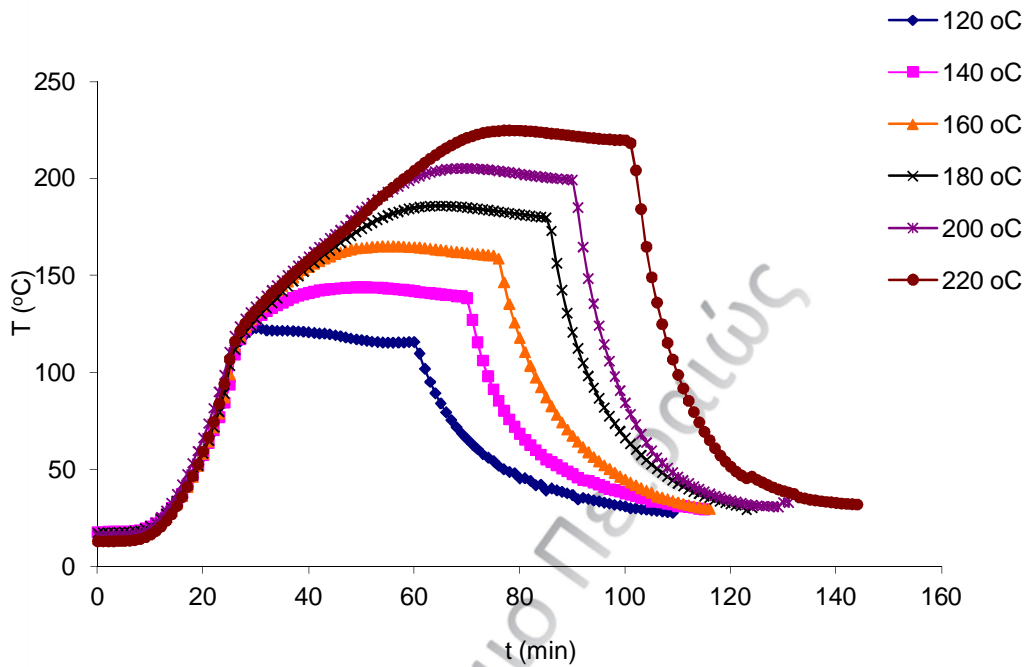


Εικόνα 6-46: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης

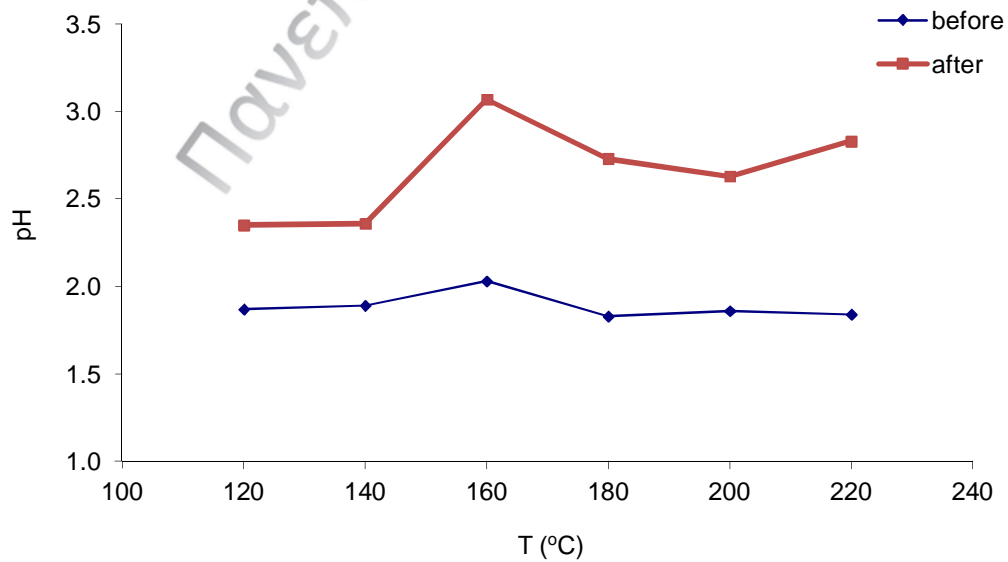


Εικόνα 6-47: Διάγραμμα όγκου-PH

Συγκεντρωτικά Διαγράμματα Οξινής Υδρόλυσης, Αχυρου Κριθαριού 120-220°C,
0,045N H₂SO₄, 30min

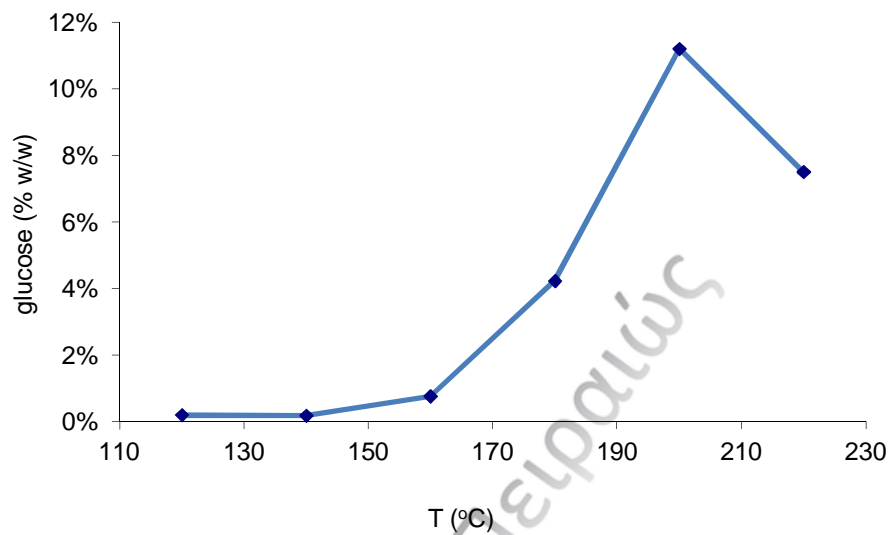


Εικόνα 6-48: Συγκεντρωτικό διάγραμμα θερμοκρασίας-χρόνου

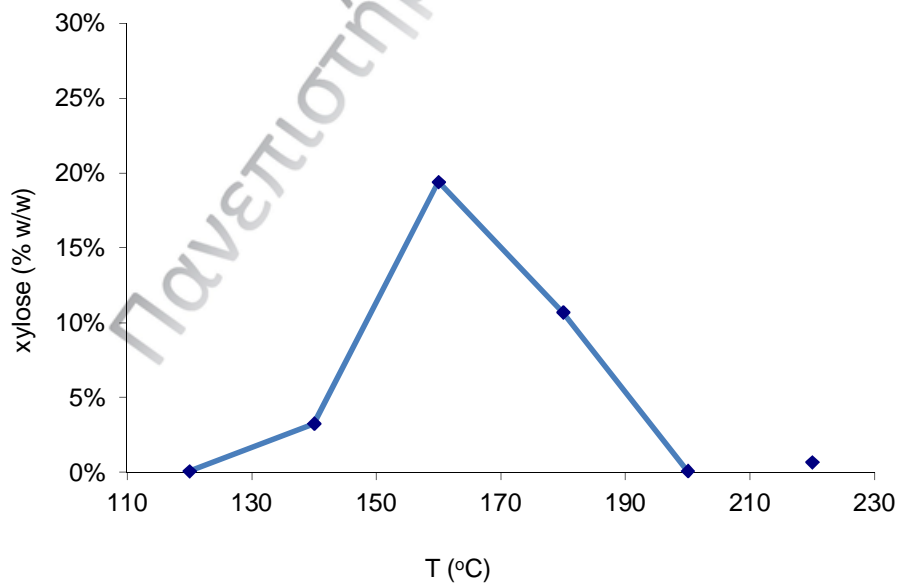


Εικόνα 6-49: Συγκεντρωτικό διάγραμμα pH-θερμοκρασίας

Συγκεντρωτικά Διαγράμματα Σακχάρων



Εικόνα 6-50: Συγκεντρωτικό διάγραμμα γλυκόζης-θερμοκρασίας



Εικόνα 6-51: Συγκεντρωτικό διάγραμμα ξυλόζης-θερμοκρασίας

Όξινη Υδρόλυση

Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Αντίδρασης (min)	Συγκέντρωση H ₂ SO ₄	Λόγος Στερεού:Υγρού
160	30	0,005N	1:20
		0,011N	
		0,022N	
		0,045N	
		0,063N	
		0,090N	

Όξινη Υδρόλυση 0,005N H₂SO₄ Αχύρου Κριθαριού στους 160°C με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=30min

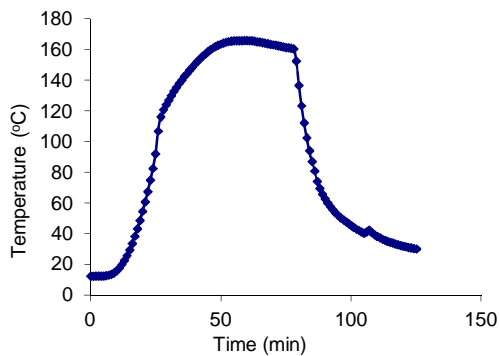
Πίνακας 6-23: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

	Αρχικό Βάρος (gr)	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο Κριθαριού Απροκατέργαστο	100	9,0	76,24
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	70,8	2,0	

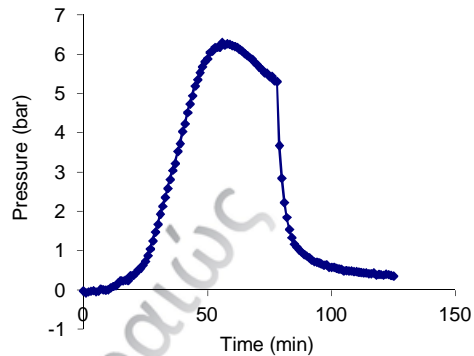
Πίνακας 6-24: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,07	0,04

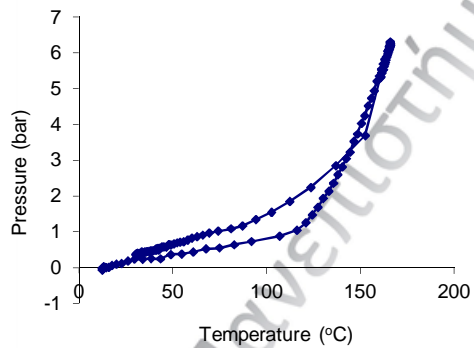
Barley Straw, 160°C, 30min 0,005N H₂SO₄



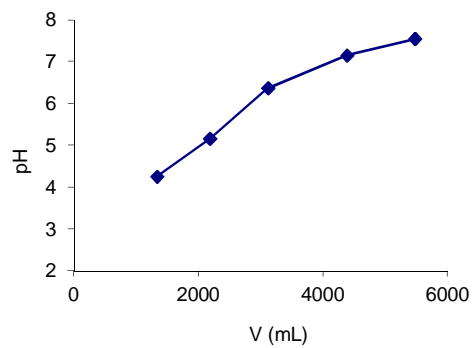
Εικόνα 6-52: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Εικόνα 6-53: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Εικόνα 6-54: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Εικόνα 6-55: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη Υδρόλυση 0,011N H₂SO₄ Αχύρου Κριθαριού στους 160°C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=30min

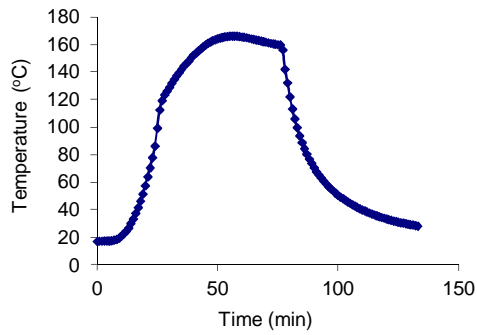
Πίνακας 6-29: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

	Αρχικό Βάρος (gr)	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο Κριθαριού Απροκατέργαστο	100	9,0	70,71
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	65,0	1,0	

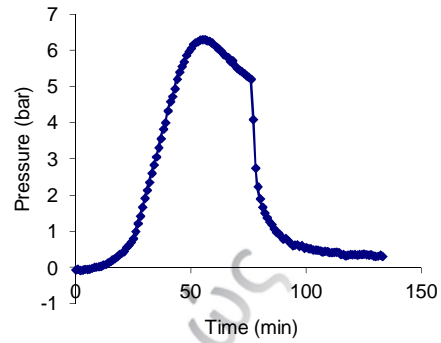
Πίνακας 6-30: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,09	0,10

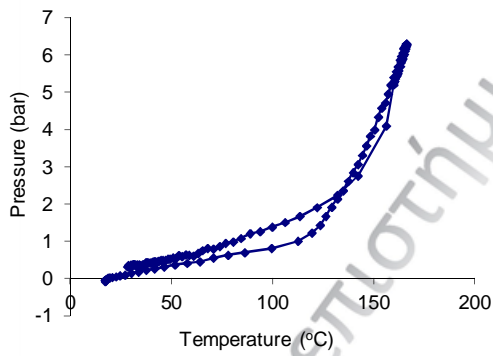
Barley Straw, 160°C, 30min 0,011N H₂SO₄



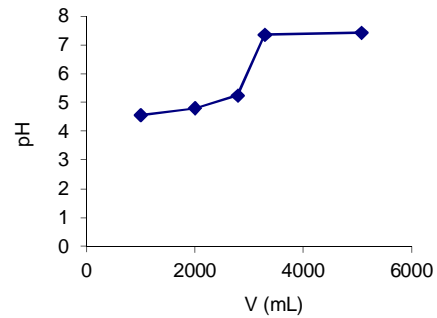
Εικόνα 6-56: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Εικόνα 6-57: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Εικόνα 6-58: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Εικόνα 6-59: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη Υδρόλυση 0,022N H₂SO₄ Αχύρου Κριθαριού στους 160°C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=30min

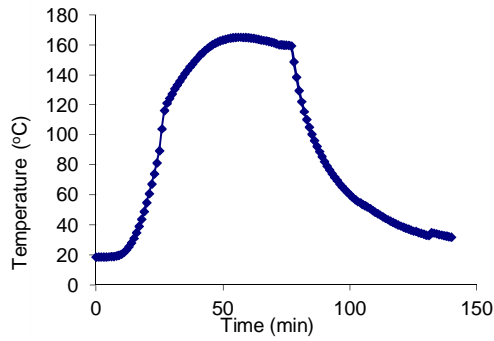
Πίνακας 6-31: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

	Αρχικό Βάρος (gr)	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο Κριθαριού Απροκατέργαστο	100	9,0	65,42
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	59,5	0,0	

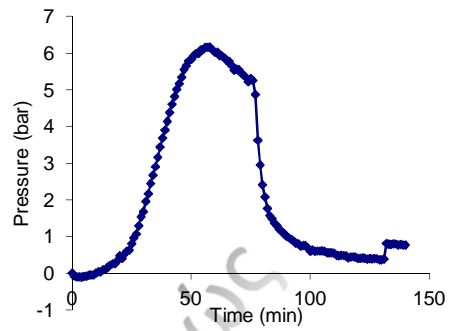
Πίνακας 6-32: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,13	1,31

Barley Straw, 160°C, 30min 0,022N H₂SO₄

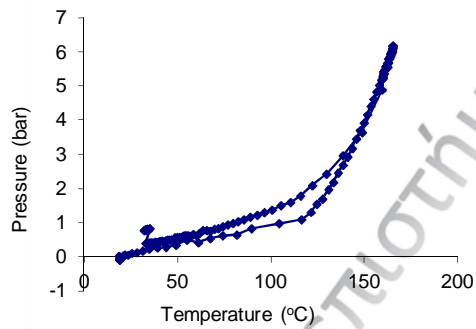


Εικόνα 6-60: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

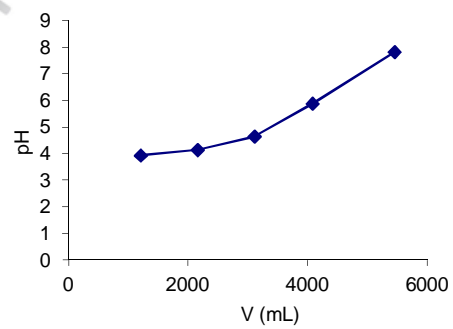


Εικόνα 6-61: Διάγραμμα χρόνου-

πίεσης



Εικόνα 6-62: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Εικόνα 6-63: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη Υδρόλυση 0,063N H₂SO₄ Αχύρου Κριθαριού στους 160°C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=30min

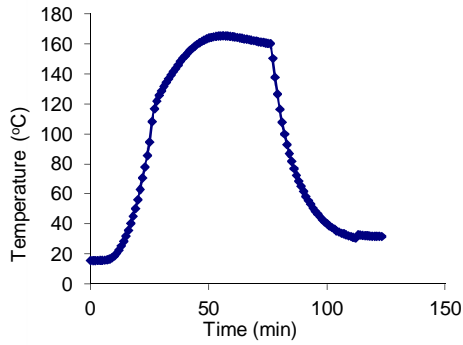
Πίνακας 6-33: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

	Αρχικό Βάρος (gr)	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο Κριθαριού Απροκατέργαστο	100	9,0	53,80
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	49,5	1,0	

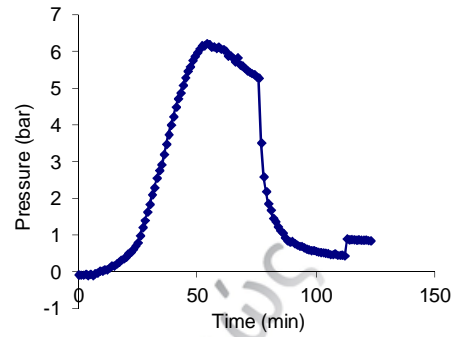
Πίνακας 6-34: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
2,65	25,14

Barley Straw, 160°C, 30min 0,063N H₂SO₄

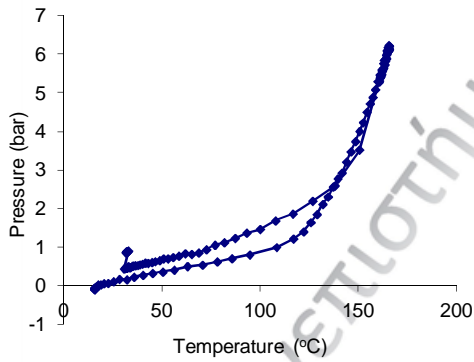


Εικόνα 6-64: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

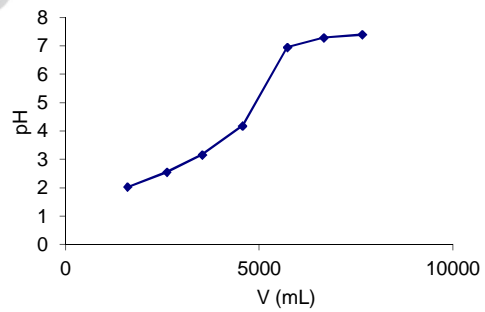


Εικόνα 6-65: Διάγραμμα χρόνου-

πίεσης



Εικόνα 6-66: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Εικόνα 6-67: Διάγραμμα όγκου-PH

Όξινη Υδρόλυση 0,090N H₂SO₄ Αχύρου Κριθαριού στους 160°C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=30min

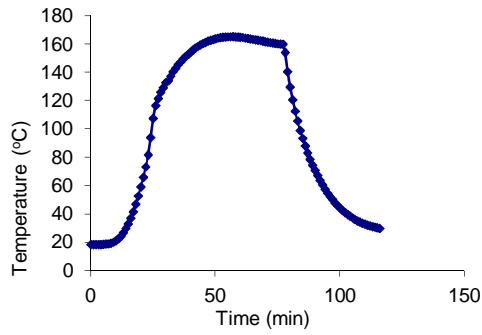
Πίνακας 6-35: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

	Αρχικό Βάρος (gr)	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο Κριθαριού Απροκατέργαστο	100	9,0	51,53
Άχυρο σιταριού προκατεργασμένο	47,9	2,0	

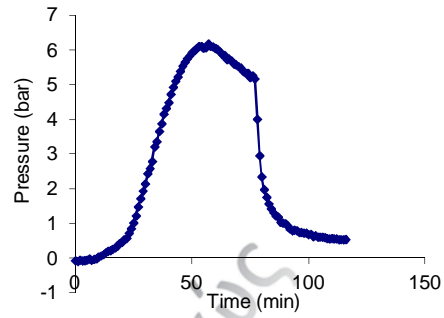
Πίνακας 6-36: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

ΓΛΥΚΟΖΗ	ΞΥΛΟΖΗ
% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
7,36	11,74

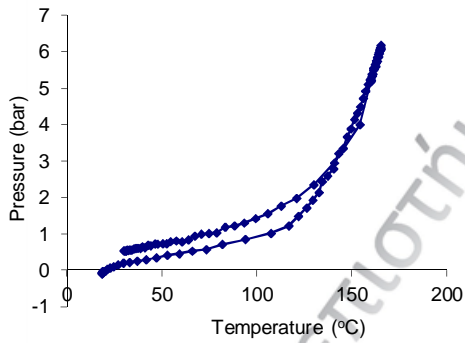
Barley Straw, 160°C, 30min 0,090N H₂SO₄



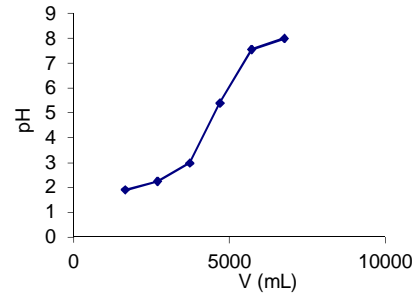
Εικόνα 6-68: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Εικόνα 6-69: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης

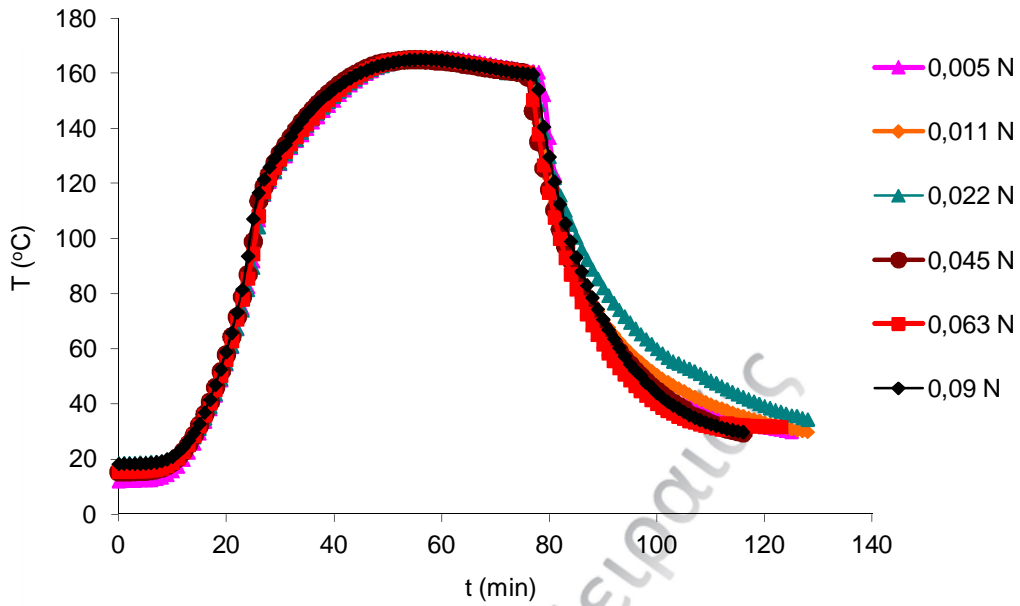


Εικόνα 6-70: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης

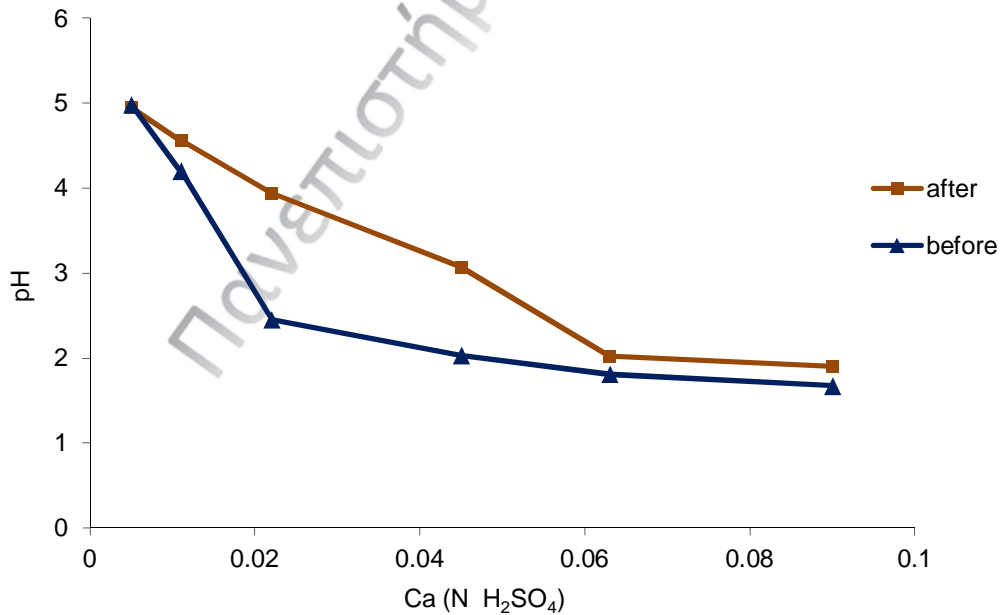


Εικόνα 6-71: Διάγραμμα όγκου-PH

Συγκεντρωτικά Διαγράμματα Οξινής Υδρόλυσης, Αχυρου Κριθαριού 0,011N-0,090N
 H_2SO_4 , 160°C, 30min

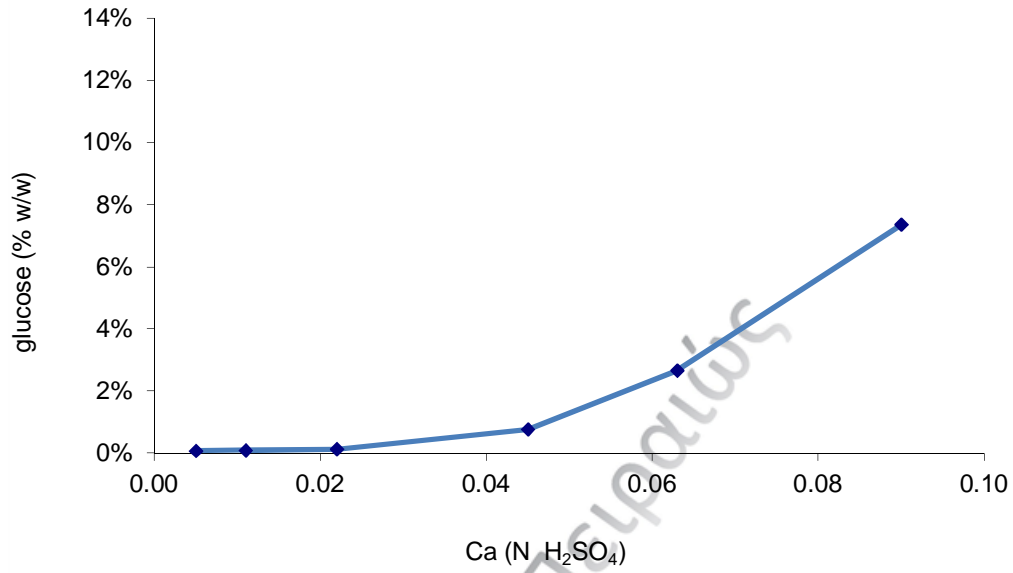


Εικόνα 6-72: Συγκεντρωτικό διάγραμμα θερμοκρασίας-χρόνου

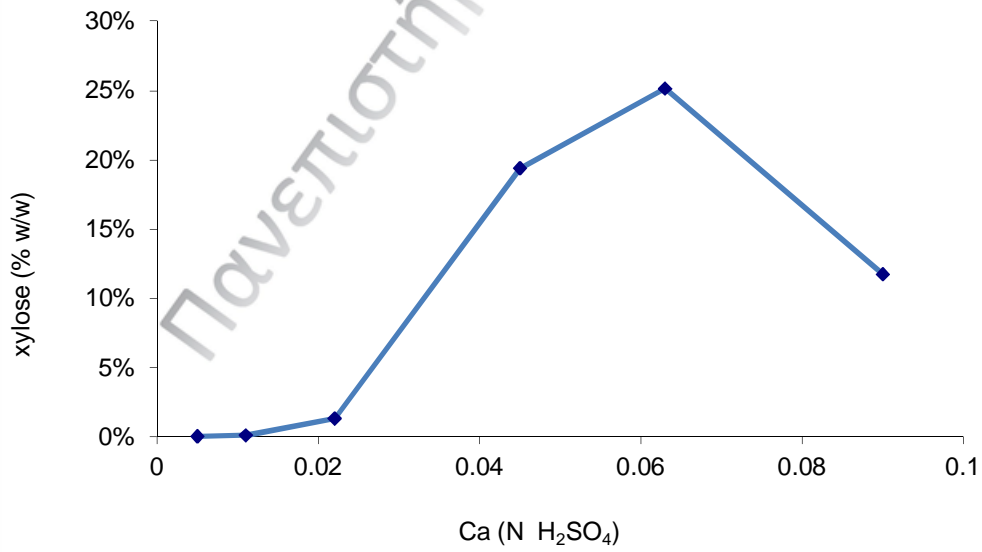


Εικόνα 6-73: Συγκεντρωτικό διάγραμμα pH-συγκέντρωσης οξέως

Συγκεντρωτικά Διαγράμματα Σακχάρων



Εικόνα 6-74: Συγκεντρωτικό διάγραμμα γλυκόζης-θερμοκρασίας



Εικόνα 6-75: Συγκεντρωτικό διάγραμμα ξυλόζης-θερμοκρασίας

Τα διαγράμματα χρόνου-θερμοκρασίας, χρόνου-πίεσης, θερμοκρασίας πίεσης και όγκου-pH αποτελούν το προφίλ της αντίδρασης. Σε κάποια διαγράμματα πίεσης και θερμοκρασίας παρατηρούνται κάποια «σκαλοπάτια» τα οποία οφείλονται σε σφάλμα της μετατροπής των δεδομένων από αναλογικό σε ψηφιακό σήμα στην κάρτα του υπολογιστή και υπολογίζεται στο 6% της προηγούμενης τιμής. Δεν είναι συστηματικό, είναι τυχαίο και εμφανίζεται στους 35 °C στη διαδικασία της ψύξης και λίγο πριν εξαχθεί το υδρόλυμα από το αυτόκλειστο. Άλλωστε από τα διαγράμματα της θερμοκρασίας, τα προφίλ των πειραμάτων εμφανίζουν πολύ καλή επαναληψιμότητα.

6.2 Αποτελέσματα Κινητικού Μοντέλου

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 6-37: Κινητικές παράμετροι αυτοϋδρόλυσης για το άχυρο σιταριού

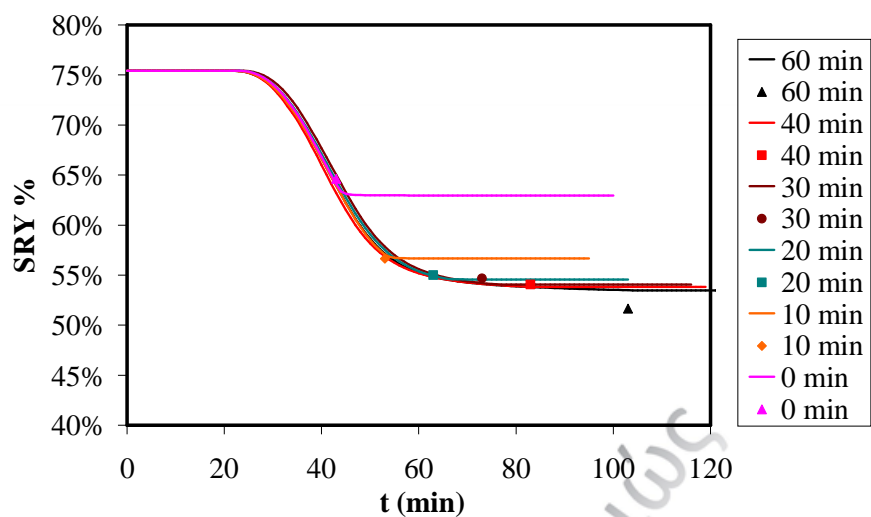
ΚΛΑΣΜΑ	Παράγοντας συχνότητας ρ_i (min^{-1})	Ενέργεια Ενεργοποίησης E_i ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ	4,06E+12	115,40
ΑΜΟΡΦΗ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ	2,71E+13	115,40
ΟΛΙΓΟΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ	1,66E+16	125,04
ΓΛΥΚΟΖΗ	4,78E+18	162,21
ΑΝΘΙΣΤΑΜΕΝΕΣ ΣΤΗΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΕΣ	1,18E+14	104,45
ΕΥΚΟΛΑ ΥΔΡΟΛΥΣΙΜΕΣ ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΕΣ	8,59E+14	104,45
ΟΛΙΓΟΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ ΑΠΟ ΤΙΣ ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΕΣ	1,81E+16	130,13
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.

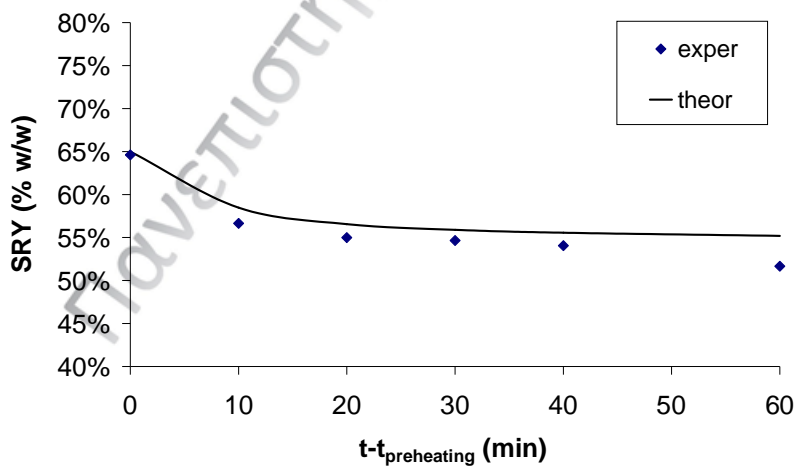
Στα επόμενα διαγράμματα θα γίνει παρουσίαση των αποτελεσμάτων του κινητικού μοντέλου σε σχέση με αυτά που προέκυχαν από την πειραματική διαδικασία, καθώς και η σύγκρισή τους. Τα αποτελέσματα αυτά αναφέρονται στην απόδοση σε στερεό, και στην παραγωγή σακχάρων, ξυλόζης και γλυκόζης. Η ομαδοποίησή τους θα γίνει ανάλογα με την παράμετρο που αλλάζει, δηλαδή ισοθερμοκρασιακό χρόνο t , θερμοκρασία αντίδρασης T , και συγκέντρωση οξέως Ca .

Πανεπιστήμιο Πειραιώς

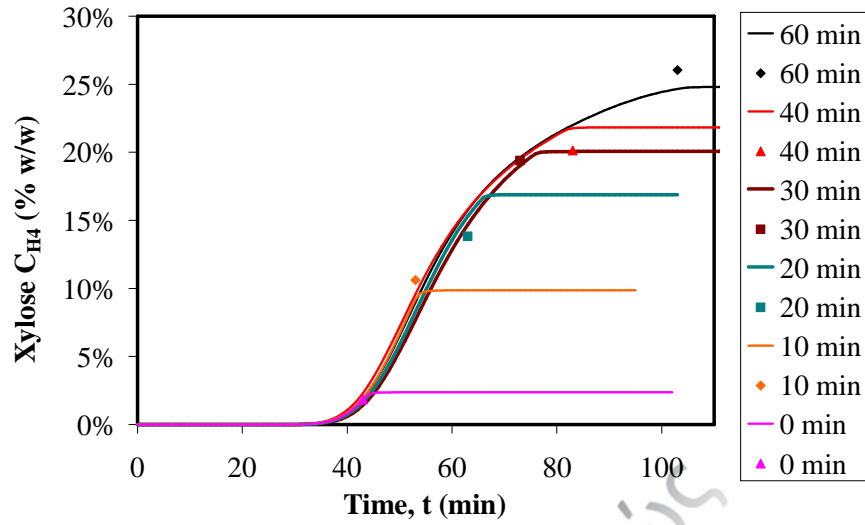
Ισοθερμοκρασιακός Χρόνος Αντίδρασης 0 – 60min



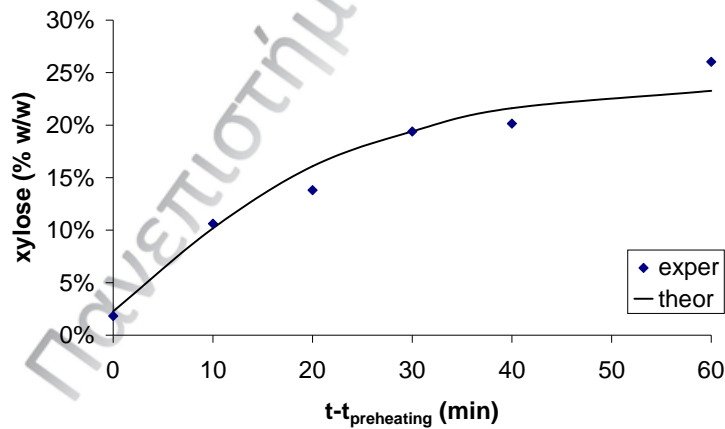
Εικόνα 6-76: SRY vs. Reaction Time. Τελική θερμοκρασία 160°C, συγκέντρωση οξέως 0.045N H₂SO₄, λόγος υγρό: στερεό= 20:1



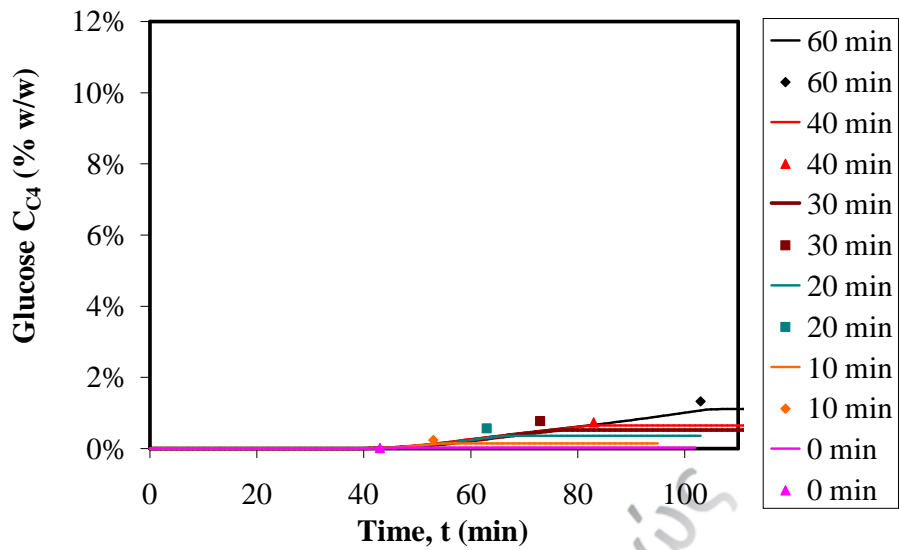
Εικόνα 6-77: SRY vs. Reaction Time. Τελική θερμοκρασία 160°C, συγκέντρωση οξέως 0.045N H₂SO₄, λόγος υγρό: στερεό= 20:1



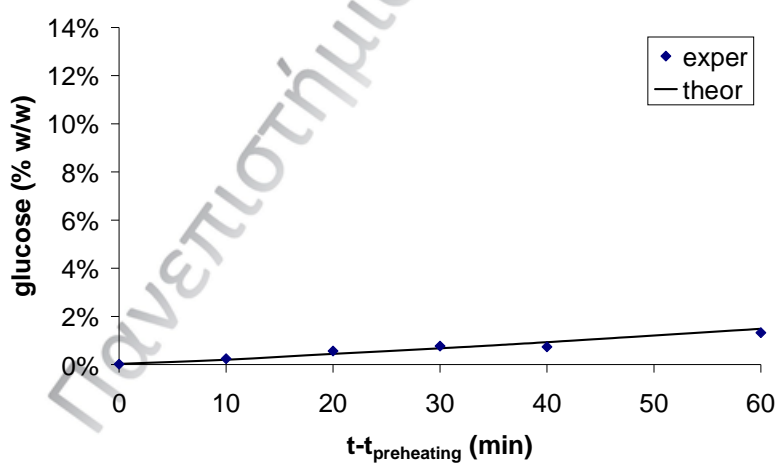
Εικόνα 6-79: Xylose vs. Reaction Time. Τελική θερμοκρασία 160°C, συγκέντρωση οξέως 0.045N H₂SO₄, λόγος υγρό: στερεό= 20:1



Εικόνα 6-80: Xylose vs. Reaction Time. Τελική θερμοκρασία 160°C, συγκέντρωση οξέως 0.045N H₂SO₄, λόγος υγρό: στερεό= 20:1

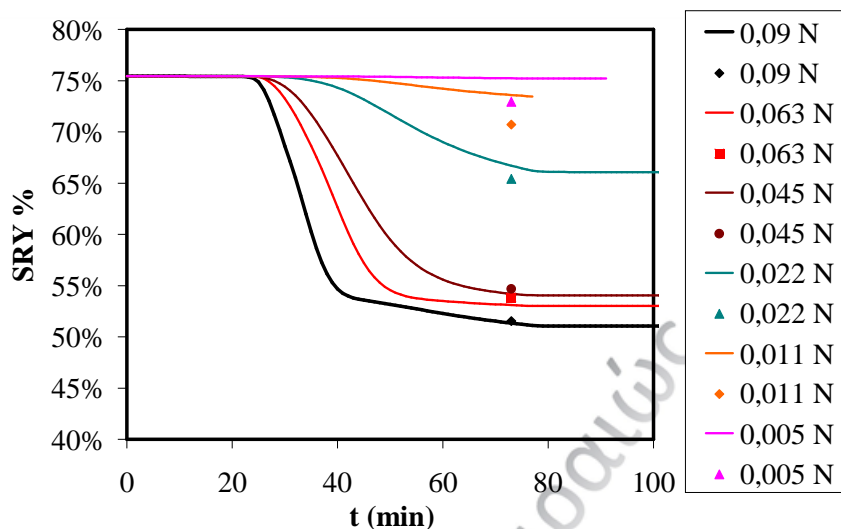


Εικόνα 6-81: Glucose vs. Reaction Time. Τελική θερμοκρασία 160°C, συγκέντρωση οξέως 0.045N H₂SO₄, λόγος υγρό: στερεό= 20:1

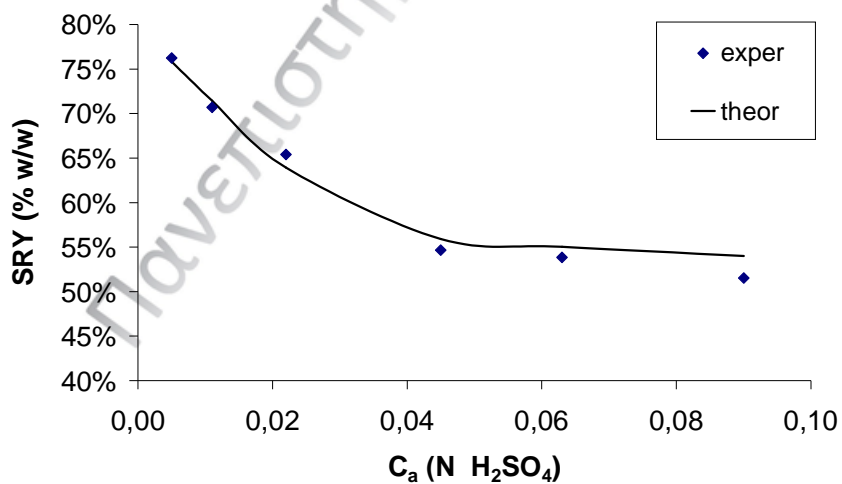


Εικόνα 6-82: Glucose vs. Reaction Time. Τελική θερμοκρασία 160°C, συγκέντρωση οξέως 0.045N H₂SO₄, λόγος υγρό: στερεό= 20:1

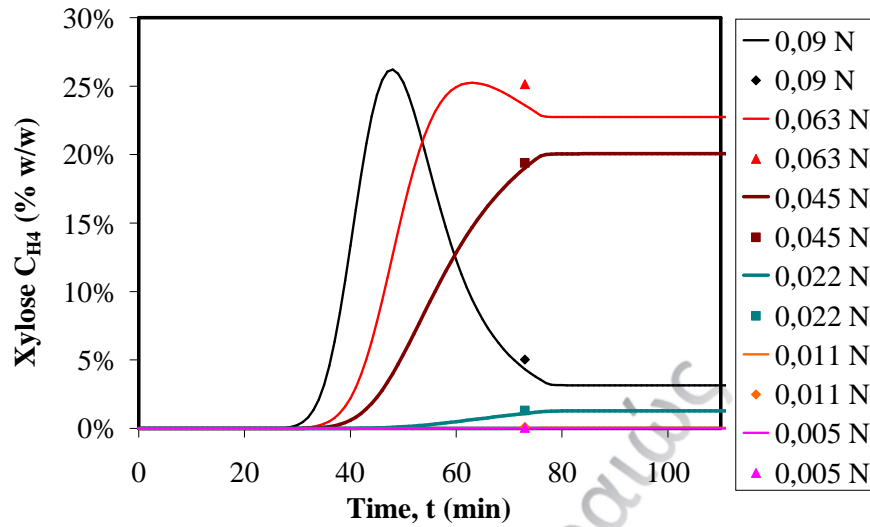
Συγκέντρωση Οξέως 0,005N-0,090N H₂SO₄



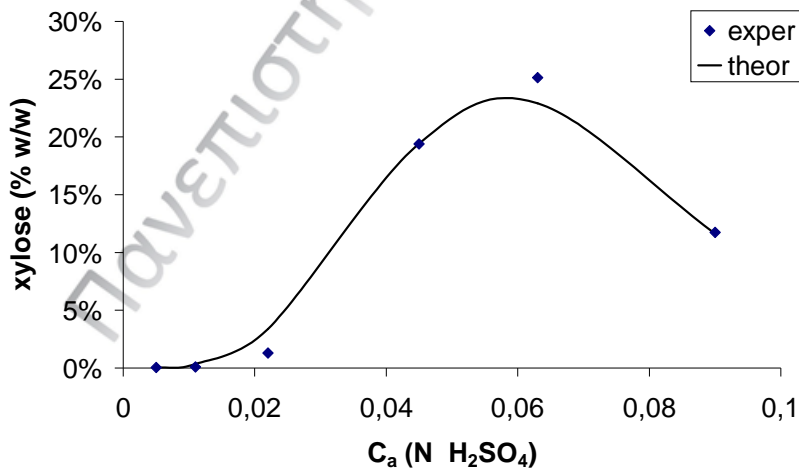
Εικόνα 6-83: SRY vs. Reaction Time. Τελική θερμοκρασία 160°C, ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 30min, λόγος υγρό: στερεό= 20:1



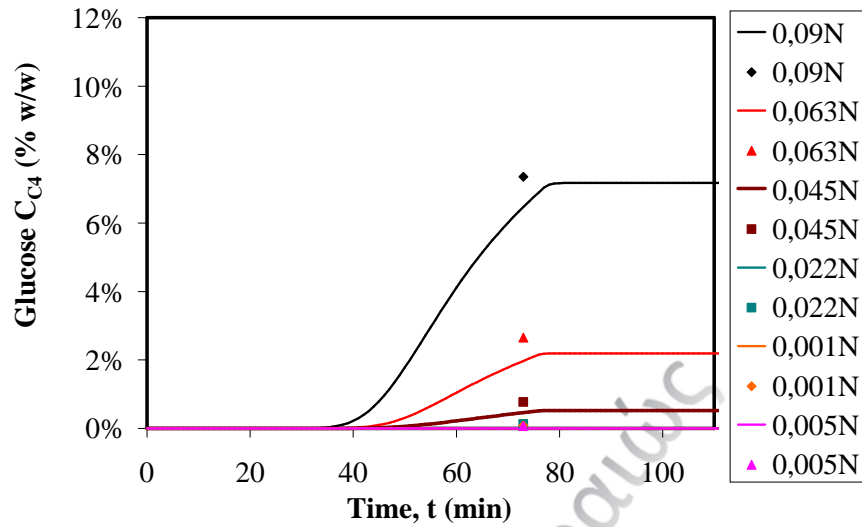
Εικόνα 6-84: SRY vs. συγκέντρωση οξέως. Τελική θερμοκρασία 160°C, ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 30min, λόγος υγρό: στερεό= 20:1



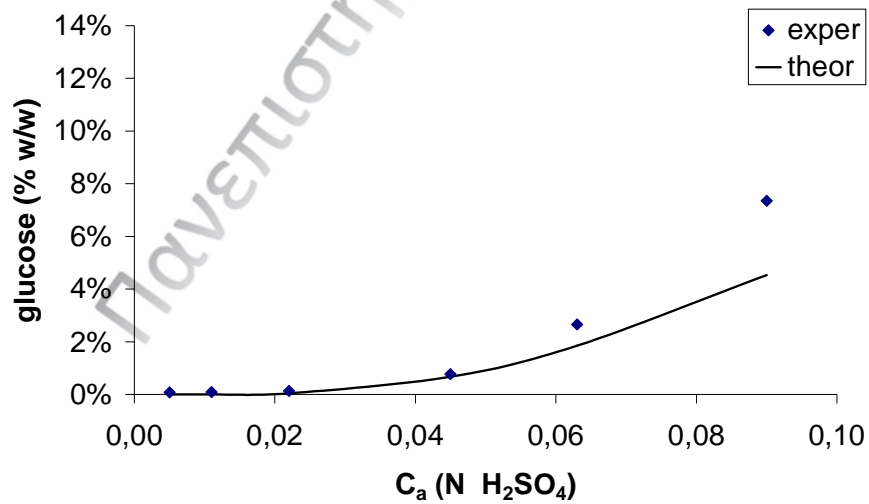
Εικόνα 6-85: Xylose vs. Reaction Time. Τελική θερμοκρασία 160°C, ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 30min, λόγος υγρό: στερεό= 20:1



Εικόνα 6-86: Xylose vs. συγκέντρωση οξέως. Τελική θερμοκρασία 160°C, ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 30min, λόγος υγρό: στερεό= 20:1

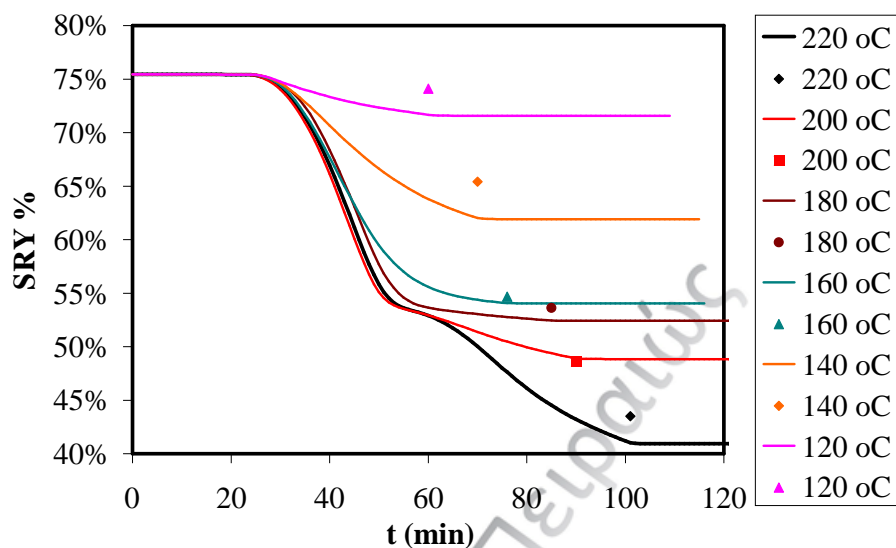


Εικόνα 6-87: Glucose vs. Reaction Time. Τελική θερμοκρασία 160°C, ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 30min, λόγος υγρό: στερεό= 20:1

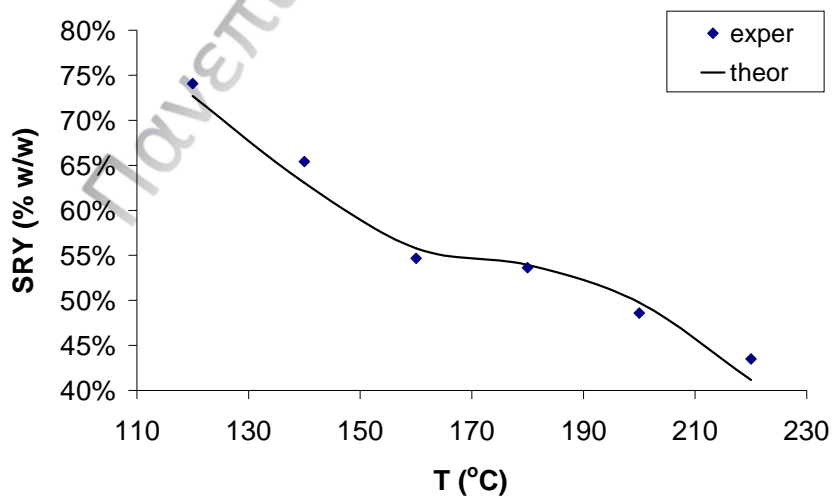


Εικόνα 6-88: Glucose vs. συγκέντρωση οξέως. Τελική θερμοκρασία 160°C, ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 30min, λόγος υγρό: στερεό= 20:1

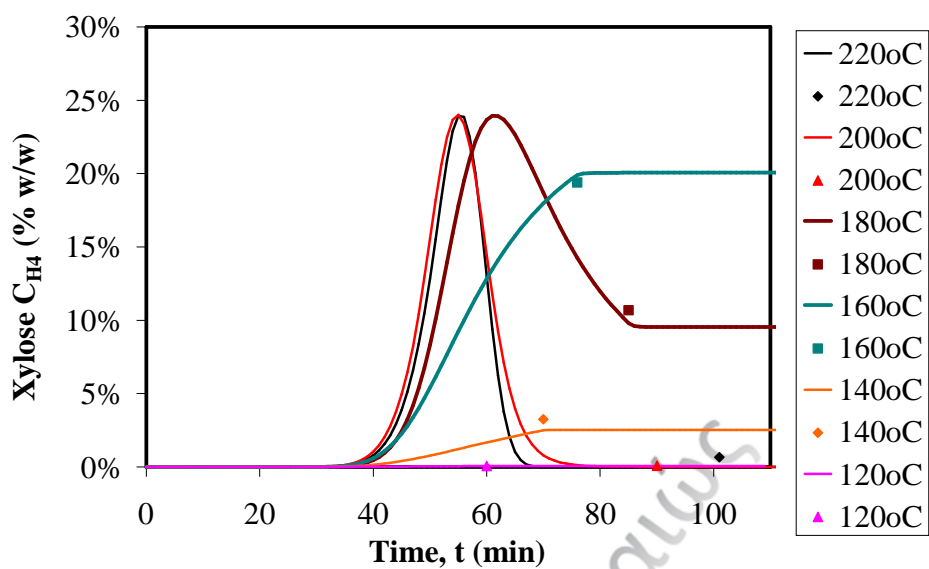
Θερμοκρασία Αντίδρασης 120-220°C



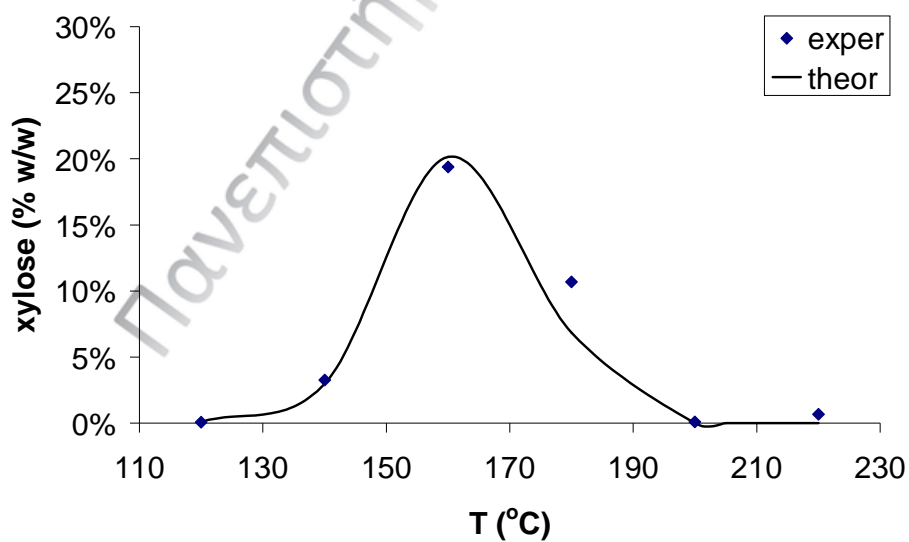
Εικόνα 6-89: SRY vs. Reaction Time. Ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 30min, συγκέντρωση οξέως 0,045N H₂SO₄ λόγος υγρό: στερεό= 20:1



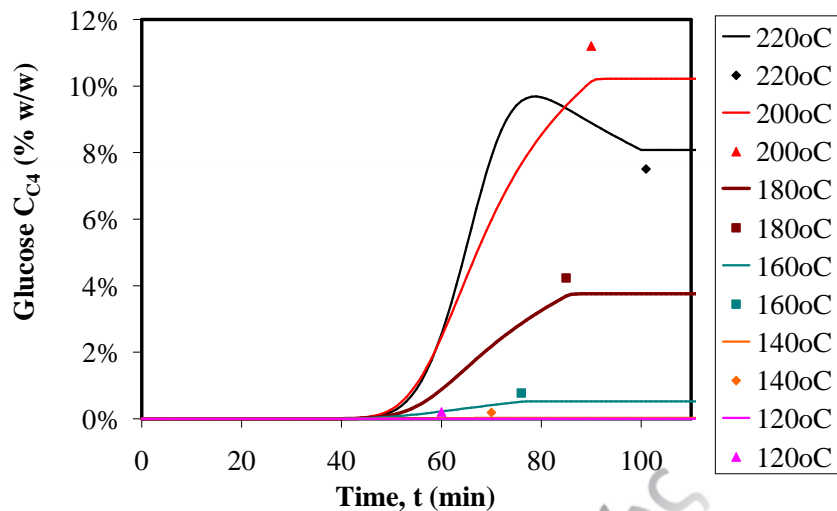
Εικόνα 6-90: SRY vs. θερμοκρασία αντίδρασης. Ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 30min, συγκέντρωση οξέως 0,045N H₂SO₄ λόγος υγρό: στερεό= 20:1



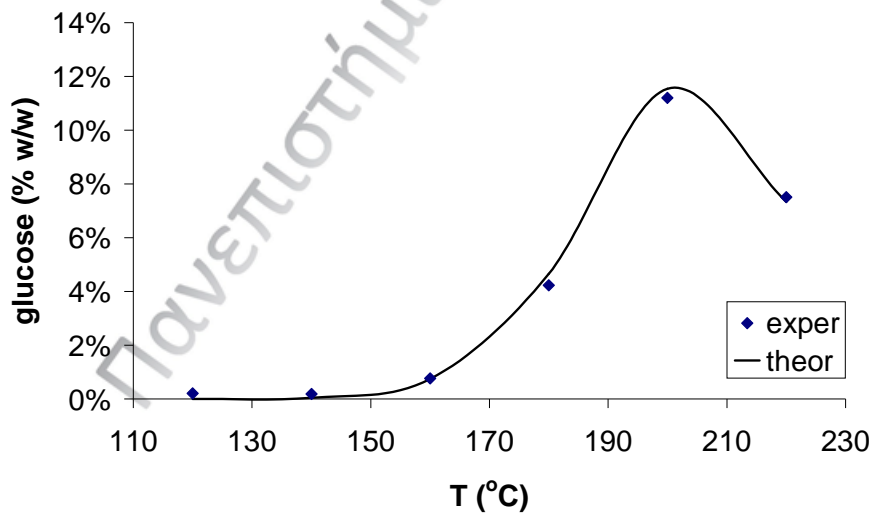
Εικόνα 6-91: Xylose vs. Reaction Time. Ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 30min, συγκέντρωση οξέως 0,045N H₂SO₄ λόγος υγρό: στερεό= 20:1



Εικόνα 6-92: Xylose vs. θερμοκρασία αντίδρασης. Ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 30min, συγκέντρωση οξέως 0,045N H₂SO₄ λόγος υγρό: στερεό= 20:1



Εικόνα 6-93: Glucose vs. Reaction Time. Ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 30min, συγκέντρωση οξέως 0,045N H₂SO₄ λόγος υγρό: στερεό= 20:1



Εικόνα 6-94: Glucose vs. θερμοκρασία αντίδρασης. Ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης 30min, συγκέντρωση οξέως 0,045N H₂SO₄ λόγος υγρό: στερεό= 20:1

6.3 Συζήτηση

Από τα διαγράμματα του βαθμού απόδοσης σε στερεό, SRY, και της παραγωγής σακχάρων ξυλόζης και γλυκόζης προκύπτουν τα εξής παρακάτω συμπεράσματα.

Μεταβολή χρόνου ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης, t (min)

Από το Εικόνα 6-77, μπορεί εύκολα κανείς να συμπεράνει ότι το κινητικό μοντέλο προβλέπει μεγαλύτερο SRY από αυτό που τελικά προέκυψε από τις πειραματικές μετρήσεις. Ειδικά για τα 60min ισοθερμοκρασιακού χρόνου, το μοντέλο δίνει αρκετά μεγαλύτερη τιμή. Παρουσία έντονων συνθηκών το στερεό υπόλειμα από όπου προκύπτει και το SRY είναι υπό τη μορφή κόκκων, το σφάλμα μέτρησης του βάρους είναι μεγαλύτερο καθώς υπήρχε απώλεια υλικού κατά τη διύθηση. Για την παραγωγή ξυλόζης, από την Εικόνα 6-80, το κινητικό μοντέλο προσαρμόζεται μεν στις πειραματικές μετρήσεις αλλά χωρίς να προβλέπει τις τιμές αυτές. Τέλος, η παραγωγή γλυκόζης προσομοιάζεται ικανοποιητικά από το μοντέλο όπως φαίνεται κι από την Εικόνα 6-82.

Μεταβολή Συγκέντρωσης Θεϊκού Οξέως H_2SO_4 , Ca ($N H_2SO_4$)

Ο βαθμός απόδοσης σε στερεό προβλέπεται ικανοποιητικά επίσης από το κινητικό μοντέλο στη μεταβολή συγκέντρωσης οξέως. Επίσης σε αυτή την περίπτωση προβλέπεται μεγαλύτερη απόδοση στερεού στις 3 πιο έντονες συνθήκες συγκέντρωσης από την Εικόνα 6-84. Για την ξυλόζη, οι πειραματικές μετρήσεις διαφέρουν από την πρόβλεψη του κινητικού μοντέλου στις συνθήκες συγκέντρωσης 0,022N H_2SO_4 και 0,063N H_2SO_4 όπως φαίνεται κι από την Εικόνα 6-86. Όσον αφορά τη γλυκόζη, από την Εικόνα 6-88 προκύπτει ότι για συνθήκες συγκέντρωσης 0,063N H_2SO_4 και 0,090N H_2SO_4 οι τιμές συγκέντρωσης που προβλέπονται είναι μικρότερες από τις μετρούμενες.

Μεταβολή Θερμοκρασίας Αντίδρασης T (°C)

Η προσέγγιση του κινητικού μοντέλου για το βαθμό απόδοσης σε στερεό είναι πολύ ικανοποιητική από την Εικόνα 6-90. Επίσης η τάση του κινητικού μοντέλου είναι να δίνει μεγαλύτερο βαθμό απόδοσης για τις θερμοκρασίες 160-200 °C, αλλά για την εντονότερη θερμοκρασία των 220 °C, η πρόβλεψη που δίνεται είναι μικρότερη από τη μετρούμενη. Αυτό οφείλεται στα πλαίσια σφάλματος του ίδιου του μοντέλου. Για την παραγωγή της ξυλόζης και για θερμοκρασία αντίδρασης 160 °C, σύμφωνα με την Εικόνα 6-92, το κινητικό μοντέλο δεν προσεγγίζει ικανοποιητικά την πειραματική μέτρηση. Παρουσιάζει όμως πολύ καλή προσαρμοστικότητα στις υπόλοιπες πειραματικές τιμές. Τέλος για την παραγωγή γλυκόζης, το κινητικό μοντέλο μαζί με τις πειραματικές μετρήσεις σχεδόν συμβαδίζουν όπως φαίνεται από την Εικόνα 6-94.

Στην πρόβλεψη των τιμών για SRY, Γλυκόζη και Ξυλόζη, το κινητικό μοντέλο προσαρμόζεται πολύ καλά για τη σειρά πειραμάτων όπου αυξάνει η παράμετρος της θερμοκρασίας. Η μη βέλτιστη προσαρμοστικότητα φάνηκε για τη σειρά πειραμάτων όπου έχουμε αλλαγή στην παράμετρο της συγκέντρωσης οξέως, όπου οι πειραματικές τιμές φαίνεται να έχουν μεγαλύτερη τυχαιότητα.

Κεφάλαιο 7 – Συμπεράσματα – Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η κινητική της όξινης υδρόλυσης άχυρου κριθαριού σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου.

Τα βασικά χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης, η περιεκτικότητα της κυτταρίνης στο λιγνοκυτταρινούχο 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 όξινη υδρόλυση των πολυσακχαριτών (κυτταρίνη, ημικυτταρίνες) για το άχυρο κριθαριού. Οι παράμετροι για την αντίδραση υπολογίστηκαν με τη μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης (NLRA nonlinear regression analysis) Η βέλτιστη προσαρμογή παρατηρήθηκε για την επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας αντίδρασης. 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.

Η μέγιστη απόδοση ξυλόζης ήταν 26% w/w (ως προς την αρχική ξυλάνη) για συνθήκες αντίδρασης, θερμοκρασία 160 °C, συγκέντρωση οξέως 0,045N H₂SO₄ και ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 60min. Η μέγιστη παραγωγή γλυκόζης (από την αρχική γλυκάνη) ήταν 11% w/w, για συνθήκες αντίδρασης 200 °C, για συγκέντρωση οξέως 0,045N H₂SO₄ και για ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 30 min.

Η μέγιστη απόδοση ξυλόζης εμφανίζεται σε πολύ πιο ήπιες συνθήκες σε σχέση με τη μέγιστη απόδοση γλυκόζης. Συνεπώς η μέγιστη παραγωγή ξυλόζης και γλυκόζης μπορεί να πραγματοποιηθεί με όξινη υδρόλυση 2 σταδίων. Κατά το πρώτο στάδιο (προϋδρόλυση) επιτυγχάνεται η μέγιστη απόδοση ξυλόζης λόγω υδρόλυσης των ημικυτταρινών. Το στερεό υπόλειμμα το οποίο είναι πλούσιο σε κυτταρίνη υδρολύεται κατά το δεύτερο στάδιο δίνοντας μέγιστη απόδοση γλυκόζης.

Τα παραγόμενα σάκχαρα και των δυο σταδίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοαιθανόλης μέσω αλκοολικής ζύμωσης.

Η μελέτη 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 κριθαριού με οξέα όπως το maleic acid ($H_4C_4O_4$), και το oxalic acid ($C_2H_2O_4$). Ακόμα, θα παρουσίαζε ιδιαίτερο ενδιαφέρον η μελέτη της όξινης υδρόλυσης επιπλέον λιγνοκυτταρινούχων υλικών πέραν του άχυρου κριθαριού όπως είναι διάφορα δασικά υπολείμματα, άχυρο σιταριού, πριονίδι ξύλου κ.α.

Πανεπιστήμιο Πειραιώς

Βιβλιογραφία

Abatzoglou N., Chornet E., Belkacemi K., Overend R., Phenomenological kinetics of complex systems-the development of a generalized severity parameter and its application to lignocellulosics fractionation, *Chemical Engineering Science*, **47**, 1992, 1109-1122

Agbor V., Cicek N., Sparling R., Berlin A., Levin D., Biomass pretreatment: Fundamentals toward application, Research review paper, *Biotechnology Advances*, **29**, 2011, 675–685

AgroEnergy,

<http://www.agroenergy.gr/en/content/%CE%B9%CF%83%CF%84%CE%BF%CF%81%CE%B9%CE%BA%CE%AE->

[%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%B4%CF%81%CE%BF%CE%BC%CE%AE-](#)

[%CF%83%CF%84%CF%81%CE%B1%CF%84%CE%B7%CE%B3%CE%B9%CE](#)

[%BA%CE%AE](#) (πρόσβαση Ιούλιος 2012)

Agroenergy,

Αναερόβια

Χώνευση,

<http://www.agroenergy.gr/categories/%CE%B1%CE%BD%CE%B1%CE%B5%CF%81%CF%8C%CE%B2%CE%B9%CE%B1->

[%CF%87%CF%8E%CE%BD%CE%B5%CF%85%CF%83%CE%B7](#) (πρόσβαση 10-10-2012)

Almin K, Eriksson K., Petterson B., Determination of the Molecular Weight Distribution of Cellulose on Calibrated Gel Columns. *Journal of Applied Polymer Science* **16**, 1972, 2583-2594

Aravamuthan R., Chen Y., Zargarian K. and April G., Ethanol from southern hardwoods: the role of presulfonation in the acid hydrolysis process. *Biotechnology & Bioengineering Symposium.*, **17**, 1986, 107–121.

Asada C., Sasaki C., Uto Y., Sakafuji J., Nakamura Y., Effect of steam explosion pretreatment with ultra-high temperature and pressure on effective utilization of softwood biomass, *Biochemical Engineering* **60**, 2012, 25-29

Avgerinos G., Wang D., Selective delignification for fermentation of enhancement, *Biotechnology and Bioengineering*, **25**, 1983, 67–83.

Ballesteros I.; Oliva J., Navarro A., Gonzalez A., Carrasco J., Ballesteros S, Effect of chip size on steam explosion pretreatment of softwood, Applied Biochemistry and Biotechnology, **97**, 2000, 84-86

Beluza Y., Zhorin V., Ivanov. V., Bykov, V., Epshtein, Y., Enikolopian, V., Effect of Pressure on Hydrolyzability of Various Cellulose Samples, Polymer Science U.S.S.R. **29**,(1), 1987, 153-158,

Bender M., Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins, Wiley-Interscience, New York, 1971

Bhandri N., MaCDonald D., Bakhshi N., Kinetic Studies of Corn Stover Saccharification using Sulphuric Acid. Biotechnology and Bioengineering, **26**, 1984, 320-327.

Biofuels.gr http://www.biofuels.gr/biodiesel_2.html (πρόσβαση, Ιούλιος 2012)

Biomass Energy, Βιοντίζελ – Βιοαιθανόλη
<http://www.biomassenergy.gr/articles/news/c102-biodiesel-ethanol>, περίληψη
άρθρων, (πρόσβαση 12-10-2012)

Biomass Energy, Πηγές Προέλευσης της Βιομάζας,
<http://www.biomassenergy.gr/articles/technology/biomass/16-biomass-resources>
(πρόσβαση 10-10-2012)

Biomass Energy, Πυρόλυση Βιομάζας,
<http://www.biomassenergy.gr/articles/technology/innovation/25-biomass-pyrolysis>
(πρόσβαση 10-10-2012)

Brennan A., Hoagland W., Schell D., High Temperature Acid Hydrolysis of Biomass Using an Engineering-Scale Plug Flow Reactor: Results of Low Solids Testing", Biotechnology and Bioengineering Symposium, **17**, 1987, 53-70

Cara C., Moya M., Ballesteros I., Negro M., Gonzalez A., Ruiz, E., Influence of solid loading on enzymatic hydrolysis of steam exploded or liquid hot water pretreated olive tree biomass. Process Biochem., **42**, 2007, 1003–1009

Chandra RP., Bura R., Mabee WE., Berlin A., Pan X., Saddler JN., Substrate pretreatment: the key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics? Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, **108**, 2007, 67–93

Choi H., Mathews P., Two-step acid hydrolysis process kinetics in the saccharification of low grade biomass: 1. Experimental studies on the formation and degradation of sugars, Bioresource Technology **58**, 1996, 101-106

Church J., Wooldridge D., Continuous High – Solids Acid Hydrolysis of Biomass in a 1½ - in. Plug Flow Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **20**, 1981, 371-378

Duff S., Murray W., Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: A review. *Bioresource Technology*, **55**, 1996, 1–33

ECONEWS, Βιοαιθανόλη: μεγάλο επενδυτικό ενδιαφέρον για παραγωγή στην Ελλάδα Περιβάλλον Ενέργεια Οικολογία, ΙΟΥΝΙΟΣ 2012 <http://www.econews.gr/2012/06/27/vioethanoli-ependutiko-endiaferon/> (πρόσβαση 12-05-2012)

EurObserv'ER, Biofuels Barometer, Systemes Solaires le journal des energies renouvelable, 210 Juillet, 2012

Faix O., Meier D., Fortmann I., Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of two trimeric lignin model compounds with alkyl-aryl ether structure, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **14**, 1988, 2–3

Fan L., Lee Y., Gharpuray M., The nature of lignocellulose and their pretreatments for enzymatic hydrolysis, *Advanced Biochemistry & Engineering. Biotechnology.*, **23**, 1982, 158-183

Fan L., Lee, Y., Beardmore, D., Mechanism of the enzymatic hydrolysis of cellulose: Effect of Major Structural Features of Cellulose on Enzymatic Hydrolysis. *Biotechnology and Bioengineering*, **22**, 1980, 177-199

Greenhouse Gas and Energy Balances of Biomass Energy Options <http://www.scotland.gov.uk/Publications/2006/09/22094104/5> (πρόσβαση 12-10-2012)

Grethlein H., Chemical Breakdown of Cellulosic Materials, *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, **28**, 1978, 296-308

Grethlein H., Comparison of the Economics of Acid and Enzymatic Hydrolysis of Newsprint, *Biotechnology and Bioengineering, Symposium*, **20**, 1978, 503-525.

Grethlein H., The Acid Hydrolysis of Refuse. *Biotechnology and Bioengineering Symposium*, **5**, 1975, 303-318

Hamelinck C., Faaij A.P.C., Uil H., Boerrigter H., Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and optimisation, and development potential, *Energy* **29**, 2004, 1743–1771

Hamelinck C., Geertje Van Hooijdonk, Andre P., Faaij, «Prospects forethanol from lignocellulosic biomass: Techno-economic performance as developmentprogresses» Report NWS-E-,2003,-55

Hintz K., Yount G., Kadar I., Schwartz G., Hammerschlag R., Lin S., BioEnergy Definitions and Research Guidelines, *Alternative Therapies in Health & Medicine*, **9**, 2003, 13-30

Holtzapple ML, Humphrey A., Taylor J., Energy requirement for the size reduction of poplar and aspen wood, *Biotechnology and Bioengineering*, **33**, 1989, 207-210

Hon S. & David N., Cellulose: A Random Walk along its Historical Path. *Cellulose*, **1**, 1994, 1-25

Hsu T., Labisch M., Tsao G., Alcohol from cellulose *Chemtech*, 1980, 315-319

<http://www.journeytoforever.org/ethanol.html> (πρόσβαση 12-10-2012)

Jørgensen H., Kristensen J., Felby C., Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, **1**, 2007,119–134

Kabel M., Bos G., Zeevalking J., Voragen A., Schols H., Effect of pretreatment severity on xylan solubility and enzymatic breakdown of the remaining cellulose from wheat straw. *Bioresource Technology*, **98**, 2007b, 2034–2042

Katzen R., Fowler D., Ethanol from lignocellulosic wastes with utilisation of recombinant bacteria, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **45-46**, 1994, 697–707

Katzen R., Monceaux D., Development of bioconversion of cellulosic wastes, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **51/52**, 1995, 585-592

Koukios E., Valkanas G., Process for Chemical Separation of the Three Main Components of Lignocellulosic Biomass, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, **21**, 1982, 309-314.

Koukios E., Modeling the Effects of Acid Pretreatment on the lignocellulosic Complex, Paper presented at AIChE National Meeting, New Orleans, November, 1981.

Koukios, E., Biomass Refining: A Non – waste Approach. Tasks for vegetation science, **14**, 1985, pp 233-244

Koukios, E. Γ., Η παραγωγή χαρτοπολτού σε συνδυασμό με την παραλαβή ζυμωσίμων σακχάρων από τα ελληνικά άχυρα. Διδακτορική Διατριβή. ΕΜΠ. Αθήνα 1975.

Kumar P., Barrett M., Delwiche J., Stroeve P. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48**, 2009, 3713–3729

Lai Y., Chemical degradation. In *Wood and Cellulosic Chemistry*, 1991, 455–523

Lee O., Mechanistic studies of the oxidation of lignin and cellulose models, Thesis, December 2002

Li J.; Henriksson G., Gellerstedt G., Lignin depolymerization/repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion, *Bioresource Technology* , **98**, 2007, 3061–3068.

Lynd L., Wyman C., Biocommodity engineering, *Biotechnology, Progress* **15(5)**, 1999, 777-793

Mackie K., Brownell H., West K., Saddler J., Effect of sulphur dioxide and sulphuric acid on steam explosion of aspenwood. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **5**, 1985, 405–425.

Maloney M., Chapman T., Baker J., Dilute Acid Hydrolysis of Paper Birch: Kinetics Studies of Xylan and Acetyl – Group Hydrolysis. *Biotechnology and Bioengineering*, **27**, 1985, 355-361

McBurney L., Kinetics of degradation reactions. In *Cellulose and cellulose 2nd ed.*, Interscience Publishers, New York, 1956, 99-130.

McBurney L., Kinetics of degradation reactions. In *Cellulose and cellulose dérivâtes-1.ed.* E. Ott, H. M. Spuri in and M.W.Graffi in. 2nd edn. Interscience Publishers, New York, 1956, 99-130.

McMillan J., Bioethanol production: Status and prospects, *World Renewable Energy Congress IV Renewable Energy, Energy Efficiency and the Environment*, **10**, Issues 2–3, 1997, 295–302

McMillan, J., Pretreatment of lignocellulosic biomass. In *Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production*, American Chemical Society: Washington, DC, 1994; 292–324.

Measurement of Gaseous Pollutants in Algae-Derived Biodiesel Droplet
Flames with Laser Spectroscopy

<http://www.engr.colostate.edu/lpdl/research/algae/algae.html> (πρόσβαση 12-10-2012)

Mok W., Antal M., Jr. Productive and parasitic pathways in dilute acid-catalyzed hydrolysis of cellulose, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **31**, 1992, 94-100

Orloff J., Bioenergy, About.com Saving Energy,

<http://saveenergy.about.com/od/alternativeenergysources/g/bioenergy.htm>

(πρόσβαση, 17-10-2012)

Palmqvist E., Hahn-Hägerdal B., Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition, *Bioresource Technology*, **74**, 2000, 25-33

Pandey A «Handbook of plant-based biofuels» CRC Press Taylor & Francis Group, 2009

Pandey A., Larroche C., Ricke S., Dussap C., Gnansounou E., Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes

http://books.google.gr/books?id=DnyfnOsTLfcC&printsec=frontcover&hl=el&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false (πρόσβαση 29/11/2012)

Panoutsou C., Namatov I., Lychnaras V., Nikolaou A., Biodiesel options in Greece, *Biomass and Bioenergy* **32**, 2008, 472-481.

Parisi F., Advances in lignocellulosics hydrolysis and in the utilization of the hydrolysates, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **38**, 1989, 53-87.

Perez J., Gonzalez A., Oliva J., 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. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **82**, 2007, 929-938.

Rafidah S, & Razak W., Zaidon A., Effect of Oil Heat Treatment on Chemical Constituents of Semantan Bamboo (*Gigantochloa scortechinii* Gamble), *Journal of Sustainable Development*, **1**(2), 2008

Reith J., Uil H. den, Veen H. van, Laat W.T.A.M. de, Niessen J.J., Jong E. de, Elbersen H.W., Weusthuis R., Dijken J.P. van, Raamsdonk L. «Co-production of bio-ethanol, electricity and heat from biomass residues» Presented at 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Amsterdam, The Netherlands, 17-21 June, 2002

Robert D. Fagan, Acid Hydrolysis of Refuse, US Environmental Protection Agency, 1971

Saeman JF, "Kinetics of wood saccharification: Hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature", Industrial & Engineering Chemistry, **37**, 1945, 43-52

Shafizadeh F., Pyrolysis and Combustion of Cellulosic Materials, Advances in Carbohydrate Chemistry, **23**, 1968, 419-474

Sidiras D., Batzias F., Ranjan R., Tsapatsis M., Simulation and optimization of batch autohydrolysis of wheat straw to monosaccharides and oligosaccharides, Bioresource Technology, **102**, 2011, 10486-10492.

Sidiras D., Simulation of Barley Straw Acid Hydrolysis to Fermentable Oligosaccharides and Monosaccharides for Bioethanol Production 19th European Biomass Conference and Exhibition, Berlin 2011, pp. 2160-2166,

D. Sidiras, D. Politi, G. Katsamas. Effect of Sulphuric Acid Concentration on Sugar Production during Lignocellulosic Biomass Pre-treatment. 20th European Biomass Conference and Exhibition - Setting the course for a biobased economy. Milan, Italy. 18-22 June 2012. pp. 1645-1651

Sjostrom E., Wood Chemistry; Fundamentals and Application, 2nd Edition, Academic Press, Inc., San Diego, 1993

Sproull R., Bienkowski P., Tsao G., Production of Furfural from Corn Stover Hemicelluloses. Biotechnology and Bioengineering Symposium, **15**, 1985, 561-575.

Stenberg K., Tengborg C., Galbe M., Zacchi G., Optimisation of steam pretreatment of SO₂-impregnated mixed softwoods for ethanol production, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, **71**, 1998, 299-308.

Stinson M., Energy from Biomass, Technical Insights, Inc., New York, 1983.

Sun Y., Cheng J., Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, Bioresource Technology **83**, 2002, 1-11

Sweetethanol, Διάχυση ενός ευρωπαϊκού μοντέλου για την παραγωγή βιοαιθανόλης 1 ης γενιάς σε αποκεντρωμένες μονάδες http://esse-community.eu/wp-content/uploads/2012/08/Intersectorial_manual_gre.pdf (πρόσβαση 12-10-2012)

Taherzadeh M., Karimi K., Acid – Based Hydrolysis Processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review, Bioresources, **2(3)**, 2007,472-499

Taherzadeh, M. 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, 1999

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. *Bioresource Technology*. **99**, 2008, 681–689.

Weil J., Westgate P., Kohlmann K., Ladisch M., Cellulose pretreatments of lignocellulosic substrates, *Enzyme and Microbial Technology*, **16**, 1994, 1002-1004

Wenzl, H., *The Chemical Technology of Wood*. Academic Press., New York, 1970

Whistler R., Teng J., Cellulose Chemistry. In *handbook of Pulp and Paper Technology*, 1970, 13-23

Wyman C., Ethanol from lignocellulosic biomass: Technology, economics, and opportunities, *Bioresource Technology* **50**, 1994, 3-16

Yan B., Wyman C., Pretreatment: The key to unlocking low-cost cellulosic ethanol, *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*. **2**, 2008, 26–40

Αλεξοπούλου Ε., Βέλτιστες πρακτικές στην επιλογή ενεργειακών καλλιεργειών για τα Ελληνικά δεδομένα», ΚΑΠΕ, Τμήμα Βιομάζας 2012, <http://www.lignite.gr/events/CRES-Energy%20crops-FLORINA.pdf> (πρόσβαση 10-05-2-12)

Αμπατζόγλου Ν., Προσομοίωση και Λειτουργία Αυλωτού Αντιδραστήρα για την Υδρόλυση Κυτταρίνης με Αραιό Οξύ. Διδακτορική Διατριβή. ΕΜΠ. Αθήνα 1989

Βακάκης Φ., Ενεργειακές καλλιέργειες και γεωργικά εισοδήματα, *Γεωργία – Κτηνοτροφία*, **8**, 2007, 34-42

Βουλουβούτης Α., Κουρίδης Χ., Κουφοδήμος Γ., Μπεζεργιάννη Σ., Φοντάρας Γ., Καύσιμα μεταφορών και αιεφόρος ανάπτυξη, *Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος – Τμήμα Κεντρικής Μακεδονίας, Καύσιμα μεταφορών και αιεφόρος ανάπτυξη, Θεσσαλονίκη*, 2008

Ελευθεροτυπία, «Εξοικονόμηση ενέργειας-Το πρώτο μεγάλο βήμα για την αντιμετώπιση του ενεργειακού προβλήματος» 28/9/94. <http://www.eng.auth.gr/nmargaris/1994/09/%CE%B5%CE%BE%CE%BF%CE%B9%CE%BA%CE%BF%CE%BD%CF%8C%CE%BC%CE%B7%CF%83%CE%B7-%CE%B5%CE%BD%CE%AD%CF%81%CE%B3%CE%B5%CE%B9%CE%B1%CF%82-%CF%84%CE%BF-%CF%80%CF%81%CF%8E%CF%84%CE%BF-%CE%BC%CE%B5%CE%B3%CE%AC/> (πρόσβαση 12-10-2012)

Επιτροπή Εθνικού Ενεργειακού Σχεδιασμού, Εθνικός Ενεργειακός Σχεδιασμός, Οδικός Χάρτης 2050, ΥΠΕΚΑ 2012

Ζωγραφάκης Ν., «ΕΠΙΤΥΧΗΣ ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΙΚΟΥ ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΚΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΣΕ ΜΕΣΑ ΜΑΖΙΚΗΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ», Ενεργειακό Κέντρο, Περιφέρεια Κρήτης, 2006

Κατσίρη Α., Ενέργεια από βιομάζα, Αθήνα 2011 (πρόσβαση 17-10-2012), <http://itia.ntua.gr/~nikos/energy/ene-biomass.pdf>

Κουτρούλη Ε., Βιοτεχνολογική αξιοποίηση αποβλήτων ελαιοτριβείων για παραγωγή υδρογόνου, Διδακτορική Διατριβή, Πάτρα 2008

Κουφοδήμος Γ., Φονταράς Γ., Τα βιοκαύσιμα και ο αναπτυξιακός τους ρόλος για τη βιομηχανία και τον αγροτικό τομέα, Πρακτικά Δημερίδας του ΤΕΕ/ΤΚΜ, Θεσσαλονίκη 2006

ΚΥΑ ΥΠΕΚΑ/Δ1/Α/11079/10.05.2011. «Τροποποίηση της ΚΥΑ ΥΠΕΚΑ/Δ1/Α/15555/04.08.2010 για την κατανομή έτους 2010 ποσότητας 164.000 χιλιολίτρων αυτούσιου βιοντίζελ, σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 15Α παρ. 7 του ν. 3054/2002.

Λόης Ε., Αναστασόπουλος Γ., «Χρήση του Βιοντίζελ και της Βιοαιθανόλης ως υποκατάστατων του πετρελαίου κίνησης και της βενζίνης», ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, Ιούνιος 2006

Λόης Ε., Λάμπρου Α., Τα βιοκαύσιμα στην Ελλάδα, Τ.Ε.Ε. Κεντρικής & Δυτικής Θεσσαλίας, Δημερίδα για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, Λάρισα, 2007

Μάργαρης Ν., Εξοικονόμηση ενέργειας, Το πρώτο μεγάλο βήμα για την αντιμετώπιση του ενεργειακού προβλήματος – Ελευθεροτυπία – 28/9/94.

<http://www.eng.auth.gr/nmargaris/tag/%CE%B5%CE%BD%CE%B5%CF%81%CE%B3%CE%B5%CE%B9%CE%B1%CE%BA%CF%8C-%CF%80%CF%81%CF%8C%CE%B2%CE%BB%CE%B7%CE%BC%CE%B1/>

(πρόσβαση 17-10-2012)

Μπεζεργιάννη Σ., Βιοκαύσιμα 2ης γενιάς, Δημερίδα ΤΕΕ/ΤΚΜ, Θεσσαλονίκη, Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ), Εργαστήριο περιβαλλοντικών καυσίμων και υδρογονανθράκων, 2006

Μπεθάνης Δ., «ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΖΥΜΩΣΙΜΩΝ ΣΑΚΧΑΡΩΝ ΑΠΟ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΓΙΑ ΚΑΥΣΙΜΗ ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗ», Διπλωματική Εργασία, Χανιά, 2006

Μπεθάνης Δ., Μελέτη της παραγωγής ζυμώσιμων σακχάρων από λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες για καύσιμη βιοαιθανόλη, Διπλωματική Εργασία, Χανιά 2006

ΝΟΜΟΣ ΥΠ'ΑΡΙΘΜ. 3423/2005, Εισαγωγή στην Ελληνική Αγορά των Βιοκαυσίμων και των Άλλων Ανανεώσιμων Καυσίμων (ΦΕΚ Α/304/13.12.2005),

Ορισμός Βιοενέργειας,

http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%92%CE%B9%CE%BF%CE%B5%CE%BD%CE%AD%CF%81%CE%B3%CE%B5%CE%B9%CE%B1#cite_note-1 (πρόσβαση 17-10-2012)

Σιδηράς Δ., Πειραματική Μελέτη Προκατεργασιών για τη βελτίωση της όξινης υδρόλυσης κυτταρινούχων υλικών, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 1990

Σπύρου – Σιούλα Ο., Αξιοποίηση λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας για την παραγωγή μονοσακχαριτών και ολιγοσακχαριτών ως πηγή ενέργειας και πρώτων υλών, Διπλωματική Εργασία, Αθήνα 2011

Τζημόπουλος Β., «Παραγωγή Βιοαιθανόλης», Διπλωματική Εργασία, Ξάνθη 2009

<http://www.scribd.com/doc/39604600/%CE%A0%CE%B1%CF%81%CE%B1%CE%B3%CF%89%CE%B3%CE%AE-%CE%92%CE%B9%CE%BF%CE%B1%CE%B9%CE%B8%CE%B1%CE%BD%CF%8C%CE%BB%CE%B7%CF%82>, (πρόσβαση 27-10-2003)

Τσακίριδου Ε., Κωνσταντίνου Κ., Ρέμβος Ν., ΟΙ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΕΣ ΤΗΣ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΓΙΑ ΤΑ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΤΙΣ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ <http://www.askjim.gr/agro/wp-content/uploads/2012/07/%CE%9F%CE%B9-%CE%A3%CF%84%CF%81%CE%B1%CF%84%CE%B7%CE%B3%CE%B9%CE%BA%CE%AD%CF%82-%CF%84%CE%B7%CF%82-%CE%95.%CE%95-%CE%B3%CE%B9%CE%B1-%CF%84%CE%B1-%CE%92%CE%B9%CE%BF%CE%BA%CE%B1%CF%8D%CF%83%CE%B9%CE%BC%CE%B1-...doc> (πρόσβαση 6-7-2012)

Τσούτσος Θ., Πειραματική και τεχνικοοικονομική αξιολόγηση συστημάτων που αξιοποιούν ενεργειακά κυτταρινούχα υλικά προς αιθανόλη, Διδακτορική Διατριβή, Σεπτέμβριος 1990

ΥΠΕΚΑ – ΓΕΝΙΚΗ ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΚΛΙΜΑΤΙΚΗΣ ΑΛΛΑΓΗΣ – ΓΕΝΙΚΗ ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ – ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ

ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΗΣ ΠΟΛΙΤΙΚΗΣ «5^η Έκθεση για την Προώθηση της Χρήσης των Βιοκαυσίμων ή άλλων Ανανεώσιμων Καυσίμων για Μεταφορές στην Ελλάδα για την Περίοδο 2005-2010» ΕΤΟΥΣ 2008

Υπουργείο Περιβάλλοντος και Κλιματικής Αλλαγής, 6^η Έκθεση (Έτος 2009) Σχετικά με την προώθηση της χρήσης των Βιοκαυσίμων ή άλλων Ανανεώσιμων Καυσίμων για μεταφορές στην Ελλάδα την περίοδο 2005-2010, Γενική Γραμματεία Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής, Γενική Διεύθυνση Ενέργειας, Διεύθυνση Πετρελαϊκής Πολιτικής, (ΑΡΘΡΟ 4 ΤΗΣ ΟΔΗΓΙΑΣ 2003/30/ΕΚ), Αθήνα 2010

Χρήστου Μ., Αλεξοπούλου Ε., Λυχνάρης Β., Ε. Νάματοβ, Ενεργειακές καλλιέργειες στον ευρωπαϊκό και ελληνικό χώρο, Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΚΑΠΕ), Τμήμα Βιομάζας, Νοέμβριος 2006.

Πανεπιστήμιο Πειραιώς