

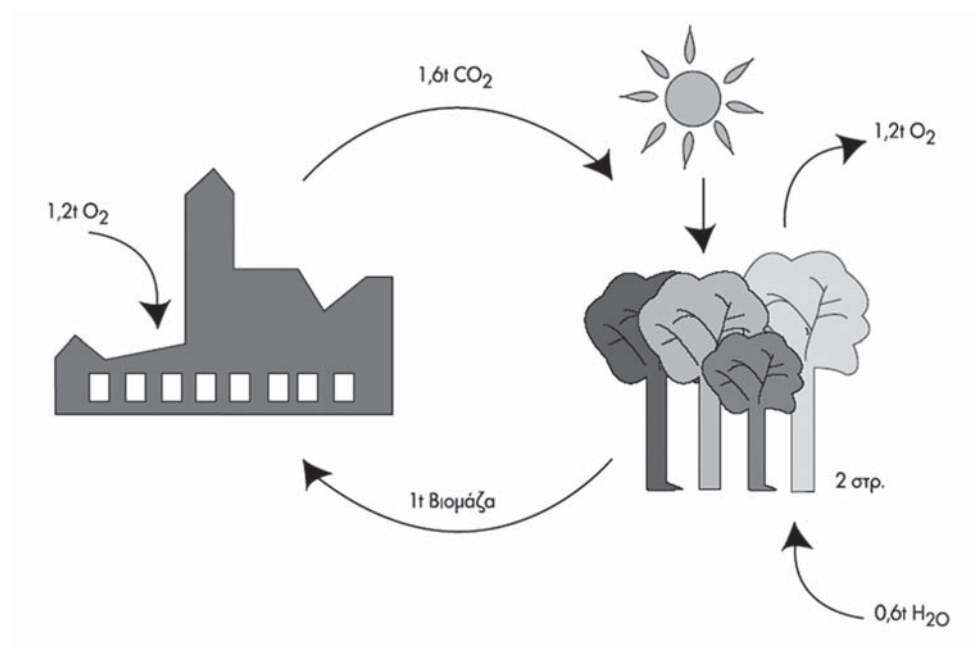
6 ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ

- ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ



6.1 Εισαγωγή

Η **βιομάζα** [biomass] αποτελεί δεσμευμένη και αποθηκευμένη μορφή της ηλιακής ενέργειας και είναι αποτέλεσμα της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας των φυτικών οργανισμών (Σχήμα 6.1). Με βάση τη δραστηριότητα αυτή, η χλωροφύλλη των φυτών μετασχηματίζει την ηλιακή ενέργεια με σειρά διεργασιών, χρησιμοποιώντας ως βασικές πρώτες ύλες CO_2 από την ατμόσφαιρα, καθώς και νερό και ανόργανα συστατικά από το έδαφος.



Σχήμα 6.1 Ο κύκλος του διοξειδίου του άνθρακα.

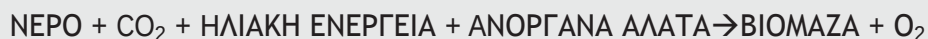
Η βιομάζα αποτελεί σημαντική και –παράλληλα– ανεξάντλητη, αλλά και αρκετά φιλική προς το περιβάλλον ενεργειακή πηγή, που η χρήση της ως πηγής ενέργειας δεν είναι νέα. Σ' αυτήν, εξάλλου, συγκαταλέγονται τα καυσόξυλα [firewood] και οι ξυλάνθρακες [charcoal] που, μέχρι το τέλος του περασμένου αιώνα, κάλυπταν το 97% των ενεργειακών αναγκών της χώρας μας.

Τα **βιοκαύσιμα** [biofuels] αποτελούν μορφή ΑΠΕ γνωστή από την ευρεία αξιοποίησή της από τους προϊστορικούς χρόνους κυρίως σε στερεή μορφή. Σήμερα με τον όρο αυτό κυρίως εννοούνται συχνά τα υγρά βιοκαύσιμα [liquid biofuels] για την υποκατάσταση καυσίμων μεταφορών.

ΒΑΣΙΚΟΙ ΟΡΙΣΜΟΙ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ (Ευρωπαϊκή Οδηγία 2003/30/ΕΚ¹)

Βιομάζα: Το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων 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.

Η **φυτική βιομάζα** αποτελεί δεσμευμένη και αποθηκευμένη μορφή της ηλιακής ενέργειας ως αποτέλεσμα της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας των φυτικών οργανισμών. Με βάση τη δραστηριότητα αυτή, η χλωροφύλλη των φυτών μετασχηματίζει την ηλιακή ενέργεια με μια σειρά διεργασιών, χρησιμοποιώντας ως βασικές πρώτες ύλες διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα, καθώς και νερό και ανόργανα συστατικά από το έδαφος. Η διεργασία αυτή μπορεί να παρασταθεί σχηματικά ως εξής:



Βιοκαύσιμο: Το υγρό ή αέριο καύσιμο από βιομάζα, και ειδικότερα:

- α) **Βιοντίζελ** (πετρέλαιο βιολογικής προέλευσης): Οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (ΜΛΟ - FAME) από κατάλληλα φυτικά ή και ζωικά έλαια και λίπη για χρήση ως βιοκαύσιμο.

¹ Ευρωπαϊκή Οδηγία 2003/30/ΕΚ σχετικά με την προώθηση της χρήσης βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων για τις μεταφορές.

- β) **Βιοαιθανόλη**: Η αιθανόλη από βιομάζα ή από το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα αποβλήτων, για χρήση ως βιοκαύσιμο.
- γ) **Βιοαέριο**: Το καύσιμο αέριο από βιομάζα ή από το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, το οποίο μπορεί να καθαριστεί και να αναβαθμιστεί σε ποιότητα φυσικού αερίου, για χρήση ως βιοκαύσιμο, ή το ξυλαέριο.
- δ) **Βιομεθανόλη**: Η μεθανόλη από βιομάζα, για χρήση ως βιοκαύσιμο.
- ε) **Βιοδιμεθυλαιθέρας**: Ο διμεθυλαιθέρας από βιομάζα, για χρήση ως βιοκαύσιμο.
- στ) **Βιο-ETBE**: Ο αιθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (ETBE) από βιοαιθανόλη, για χρήση ως βιοκαύσιμο. Το κατ' όγκο ποσοστό του Βιο-ETBE που υπολογίζεται ως βιοκαύσιμο είναι 47% επί του συνόλου του.
- ζ) **Βιο-MTBE**: Ο μεθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας (MTBE) από βιομεθανόλη, για χρήση ως βιοκαύσιμο. Το κατ' όγκο ποσοστό του Βιο-MTBE που υπολογίζεται ως βιοκαύσιμο είναι 36% επί του συνόλου του.
- η) **Συνθετικά βιοκαύσιμα**: Οι συνθετικοί υδρογονάνθρακες ή τα μείγματα συνθετικών υδρογονανθράκων από βιομάζα.
- θ) **Βιοϋδρογόνο**: Το υδρογόνο από βιομάζα ή βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, για χρήση ως βιοκαύσιμο.
- ι) **Καθαρά φυτικά έλαια**: Τα έλαια από ελαιούχα φυτά μέσω συμπίεσης, έκθλιψης ή ανάλογων μεθόδων, φυσικά ή εξευγενισμένα αλλά μη χημικώς τροποποιημένα, όταν είναι συμβατά με τον τύπο του χρησιμοποιούμενου κινητήρα ή εξοπλισμού και τις αντίστοιχες απαιτήσεις εκπομπών αερίων ρύπων, σύμφωνα με την κείμενη νομοθεσία.

6.2 Το δυναμικό της βιομάζας

Σύμφωνα με γενικές εκτιμήσεις, σήμερα μόνο το 1/7 της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας καλύπτεται από τη βιομάζα και αφορά κυρίως τις παραδοσιακές χρήσεις της (καυσόξυλα κ.λπ.).

Η βιομάζα στη χώρα μας χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή, κατά τον παραδοσιακό τρόπο, θερμότητας στον οικιακό τομέα (μαγειρική, θέρμανση), για τη θέρμανση θερμοκηπίων, σε ελαιουργεία, καθώς και για τη χρήση πιο εξελιγμένων τεχνολογιών στη βιομηχανία (εκκοκκιστήρια βαμβακιού, παραγωγή προϊόντων ξυ-

λείας, ασβεστοκάμινι κ.ά.). Ως πρώτη ύλη σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιούνται παραπροϊόντα της βιομηχανίας ξύλου, ελαιοπυρηνόξυλα, κουκούτσια ροδάκινων και άλλων φρούτων, τσόφλια αμυγδάλων, βιομάζα δασικής προέλευσης, άχυρο σιτηρών, υπολείμματα εκκοκκισμού κ.ά.

Παρ' όλα αυτά, οι προοπτικές αξιοποίησης της βιομάζας στη χώρα μας είναι εξαιρετικά ευοίωνες, καθώς υπάρχει σημαντικό δυναμικό, μεγάλο μέρος του οποίου είναι τεχνικά και οικονομικά εκμεταλλεύσιμο. Μάλιστα, η ενέργεια που μπορεί να παραχθεί είναι, πολύ συχνά, οικονομικά ανταγωνιστική αυτής που παράγεται από τις συμβατικές πηγές ενέργειας.

Με βάση τα υπάρχοντα δεδομένα διάθεσης και χρήσης στερεής βιομάζας, καθώς και την υπάρχουσα βιομηχανική δραστηριότητα (βιομηχανία ξυλείας, ελαιόλαδου, βαμβακιού και άλλων αγροτοβιομηχανικών δραστηριοτήτων) το δυναμικό μπορεί να υποστηρίξει τη λειτουργία σταθμών παραγωγής 400-500 MWe ως τάξη μεγέθους (ΥΠΕΚΑ, 2012²). Πέραν του ότι το μεγαλύτερο ποσοστό αυτής της βιομάζας δυστυχώς παραμένει αναξιοποίητο, πολλές φορές αποτελεί αιτία πολλών δυσάρεστων και επικίνδυνων καταστάσεων (πυρκαγιές, δυσκολία στην εκτέλεση εργασιών, διάδοση ασθενειών κ.ά.).

Από τις παραπάνω ποσότητες βιομάζας, το τμήμα που προκύπτει σε μορφή υπολειμμάτων κατά τη δευτερογενή παραγωγή προϊόντων (εκκοκκισμός βαμβακιού, μεταποίηση γεωργικών προϊόντων, επεξεργασία ξύλου κ.ά.) είναι άμεσα διαθέσιμο, δεν απαιτεί ιδιαίτερη φροντίδα συλλογής, δεν παρουσιάζει προβλήματα μεταφοράς και μπορεί να τροφοδοτήσει απευθείας διάφορα συστήματα παραγωγής ενέργειας. Μπορεί δηλαδή η εκμετάλλευσή του να καταστεί οικονομικά συμφέρουσα.

Παράλληλα, με την αξιοποίηση των διαφόρων γεωργικών και δασικών υπολειμμάτων, σημαντικές ποσότητες βιομάζας είναι δυνατόν να ληφθούν από τις **ενεργειακές καλλιέργειες [energy crops]**. Συγκριτικά με τα γεωργικά και δασικά υπολείμματα, οι καλλιέργειες αυτές έχουν το πλεονέκτημα της υψηλότερης παραγωγής ανά μονάδα επιφανείας, καθώς και της ευκολότερης συλλογής.

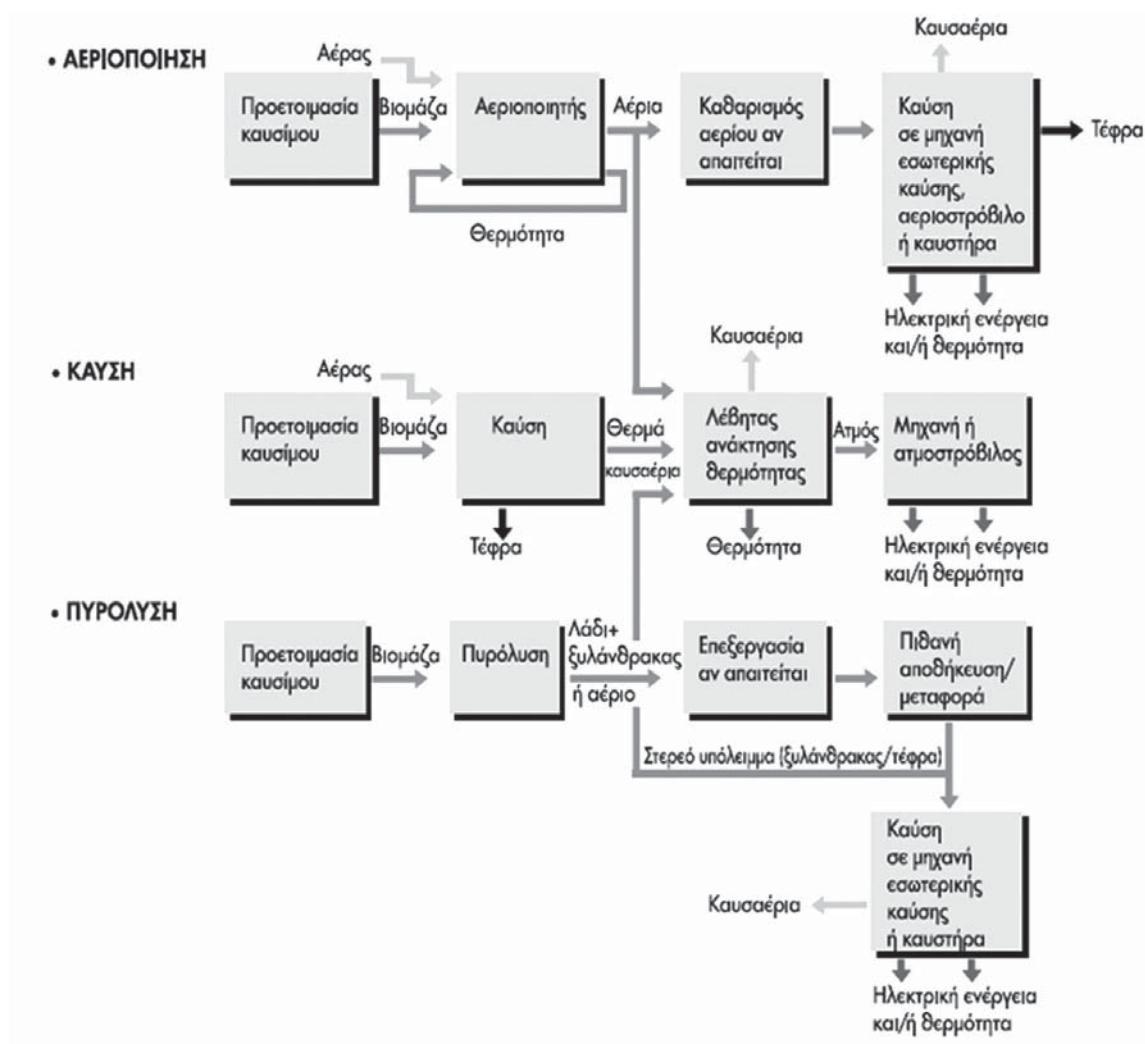
Η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας συνδέεται στενά με τη σύστασή της. Στα επόμενα κεφάλαια γίνεται αναφορά στις δυο σημαντικότερες κατηγορίες, δηλαδή της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας [lignocellulosic biomass] και της βιομάζας με λιπαρή σύσταση.

² http://www.opengov.gr/minenv/?p=4201_11/2012.

6.3 Ενεργειακή αξιοποίηση της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας

6.3.1 Συνολική παρουσίαση

Η βιομάζα μπορεί να αξιοποιηθεί για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών (παραγωγή θερμότητας, ψύξης, ηλεκτρισμού κ.λπ.), είτε με απευθείας καύση είτε με μετατροπή της σε αέρια, υγρά ή/και στερεά καύσιμα μέσω θερμοχημικών ή βιοχημικών διεργασιών (Σχήμα 6.2).



Σχήμα 6.2 Τεχνολογικοί δρόμοι ενεργειακής αξιοποίησης της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας.

ΤΗΛΕΘΕΡΜΑΝΣΗ ΚΑΤΟΙΚΗΜΕΝΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ

Η στερεά βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμη ύλη για τηλεθέρμανση [district heating], όπως στη Μεγαλόπολη του Ν. Αρκαδίας. Με τον όρο τηλεθέρμανση εννοείται η εξασφάλιση ζεστού νερού τόσο για τη θέρμανση των χώρων όσο και για την απευθείας χρήση του σε σύνολο κτιρίων, οικισμό, χωριό ή πόλη, από κεντρικό σταθμό παραγωγής θερμότητας. Η παραγόμενη θερμότητα μεταφέρεται με δίκτυο αγωγών από το σταθμό προς τα θερμαινόμενα κτίρια. Η τηλεθέρμανση παρουσιάζει μεγάλη ανάπτυξη σε πολλές χώρες, καθώς εμφανίζει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως είναι η επίτευξη υψηλότερου βαθμού απόδοσης, ο περιορισμός της ρύπανσης του περιβάλλοντος και η δυνατότητα χρησιμοποίησης μη συμβατικών καυσίμων, οπότε προκύπτουν επιπλέον οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη (Vallios et al, 2009³).

Επειδή η αξιοποίηση της βιομάζας αντιμετωπίζει συνήθως τα μειονεκτήματα της μεγάλης διασποράς, του μεγάλου όγκου και των δυσχερειών διαχείρισης της πρώτης ύλης (συλλογή, μεταφορά, αποθήκευση), επιβάλλεται η αξιοποίησή της να γίνεται όσο το δυνατόν πλησιέστερα στον τόπο παραγωγής της. Έτσι, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρύ φάσμα εφαρμογών.

6.3.2 Σύσταση και δομή λιγνοκυτταρινούχων υλικών (ΛΚΥ)

Η χημική σύσταση και η φυσική δομή των ΛΚΥ επιδρούν σημαντικά στην αποτελεσματικότητα και τη δυνατότητα εφαρμογής διαφόρων τεχνολογιών αξιοποίησης τους. Μπορούμε να εντοπίσουμε τις ακόλουθες πέντε βασικές ομάδες συστατικών:

- κυτταρίνη [cellulose]
- ημικυτταρίνες [semicellulose]
- λιγνίνη [lignin]
- εκχυλίσμα [extracts]
- τέφρα [ash]

³ Vallios, I., Tsoutsos, T., Papadakis, G., 2009, *Design of biomass district heating systems*, Biomass and Bioenergy, 33/4, 659-678.

Πίνακας 6.1 Περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη σε διάφορα αγροτικά κατάλοιπα και απόβλητα (Sun and Cheng, 2002⁴).

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

Βασικό κριτήριο διάκρισης 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 της αντίστασής τους σε χημικά μέσα (Τσούτσος, 1990⁵).

Μεταξύ των διαφόρων ΛΚΥ παρατηρούνται σημαντικές διαφορές όσον αφορά την περιεκτικότητά τους στα κύρια συστατικά. Αυτό οφείλεται κυρίως στην προέλευση, στις κλιματολογικές και εδαφικές συνθήκες ανάπτυξης της φυτικής ύλης, αλλά και στη χρησιμοποίηση διαφορετικών κριτηρίων κατάταξης ορισμένων συστατικών σε ομάδες. Συνοπτικά στον Πίνακα 6.1 παρατίθενται οι συστάσεις διαφόρων πρώτων υλών (Sun and Cheng, 2002⁶).

⁴ Sun Y., Cheng J., 2002, *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review*. Biore-source Technology 83, 1-11.

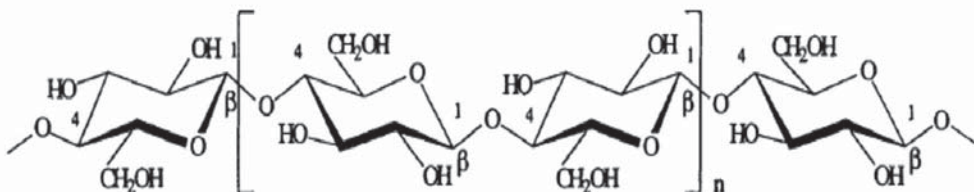
⁵ Τσούτσος Θ., 1990, *Πειραματική και τεχνικοοικονομική αξιολόγηση συστημάτων που αξιοποιούν ενεργειακά κυτταρινούχα υλικά προς αιθανόλη. Σύνθεση και αριστοποίηση ενός βιώσιμου τεχνολογικού συστήματος*, διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα.

⁶ Sun Y., Cheng J., 2002, *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review*. Biore-source Technology 83, 1-11.

α) Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη είναι ο πολυσακχαρίτης που βρίσκεται συχνότερα στη φύση, αποτελώντας το 1/3 περίπου της μάζας των ετήσιων φυτών και περίπου το 50% του κυτταρικού τοιχώματος του ξύλου. Στην ιδανική της μορφή αποτελείται από μονάδες ανυδρογλυκόζης (γλυκοκυρανόζης) που ενώνονται μεταξύ τους με β-1,4 γλυκοζιτικό δεσμό. Ο βαθμός πολυμερισμού της ποικίλλει ανάλογα με το είδος της φυτικής ύλης και μπορεί να φτάσει μέχρι και 10.000 στην φυσική κυτταρίνη, ενώ στο χαρτοπολτό είναι συνήθως μεταξύ 500 και 2.100.

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 στη θέση 3 συνδέεται με ενδομοριακό δεσμό υδρογόνου το άτομο οξυγόνου του δακτυλίου του επόμενου μορίου της αλυσίδας (Κούκιος, 1975⁷).



Σχήμα 6.3 Απεικόνιση της αλυσίδας κυτταρίνης.

Τα μακρομόρια της κυτταρίνης έχουν τη δυνατότητα να διατάσσονται το ένα παράλληλα στο άλλο, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη έντονων ελκτικών δυνάμεων, ιδίως στις περιοχές που συντάσσονται πολύ κοντά μεταξύ τους. Στην περίπτωση αυτή εμφανίζεται μεγάλη κανονικότητα στην ταξινόμησή τους, φαινόμενο το οποίο καλείται **κρυσταλλικότητα** [crystallinity], με αποτέλεσμα κάθε κρυσταλλίτης να αποτελείται από τέσσερις μονάδες ανυδρογλυκόζης. Ανάλογα με την απόσταση μεταξύ γειτονικών αλυσίδων αναπτύσσονται είτε δεσμοί υδρογόνου είτε δυνάμεις Van der Waals σε διαφορετικές διευθύνσεις μέσα στον κρυσταλλίτη.

⁷ Κούκιος Ε., 1975, *Η παραλαβή χαρτοπολτού σε συνδυασμό με την παραλαβή ζυμωσίμων σακχάρων από τα ελληνικά άχυρα*, διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα.

Τις ζώνες μεγάλης κρυσταλλικότητας διαδέχονται περιοχές μικρής τάξης ή και άμορφες ζώνες. Στις περιοχές αυτές πιθανά διεισδύουν και άλλοι πολυσακχαρίτες των ημικυτταρινών και μακρομόρια λιγνίνης. Οι περιοχές κρυσταλλικότητας – αταξίας εναλλάσσονται στη διάταξη των αλυσίδων και αυτό αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό της ινώδους δομής. Ένα μακρομόριο κυτταρίνης μπορεί να αποτελεί τμήμα πολλών διαδοχικών κρυσταλλικών και άμορφων περιοχών.

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.

Β) Ημικυτταρίνες, ολοκυτταρίνη

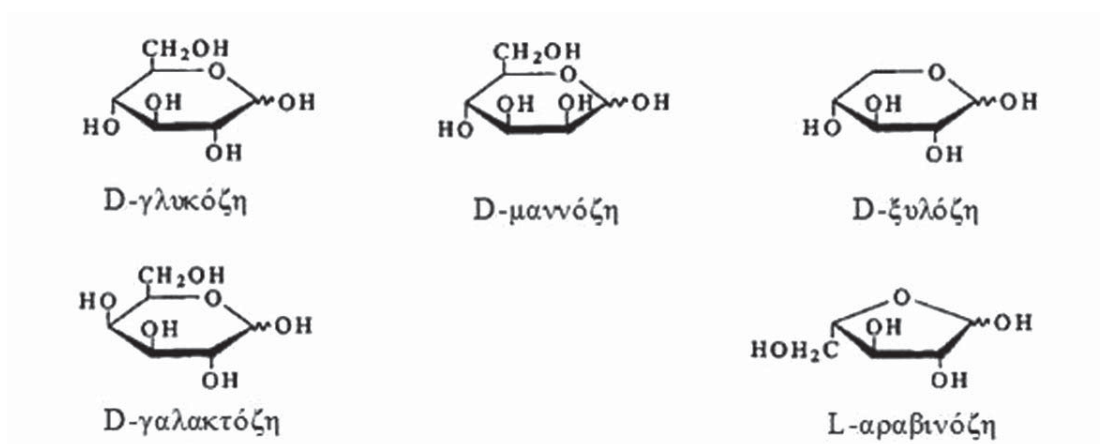
Οι ημικυτταρίνες αποτελούνται από διαλυτά στα αλκάλια, γραμμικά και διακλαδωμένα ετεροπολυμερή των:

- D-ξυλόζης, L-αραβινόζης (πεντόζες),
- D-μαννόζης, D-γλυκόζης, D-γαλακτόζης (εξόζες)
- D-γλυκουρονικό και D-γαλακτουρονικού οξέος

Ακόμη μπορεί να υπάρχουν στις ημικυτταρίνες ομοπολυμερή της ξυλόζης, γλυκόζης και γαλακτόζης, τα οποία μπορεί να είναι μεθυλιωμένα ή ακετυλιωμένα, με ομάδες ακετυλίου που φτάνουν σε ποσοστό μέχρι 4,5% στα σκληρά ξύλα.

Οι ημικυτταρίνες αποτελούνται συνήθως από δύο μέχρι έξι δομικές ομάδες σακχάρων με βαθμό πολυμερισμού περίπου 200 και είναι άμορφες. Εκτός από αυτές που βασίζονται στη γαλακτόζη με δεσμό Β-1,3, οι περισσότερες έχουν ένα δεσμό Β-1,4 μεταξύ των πλευρικών μορίων τους. Η πιο συνηθισμένη μορφή είναι μια κύρια αλυσίδα D-ξυλόζης με πλευρικές αλυσίδες L-αραβινόζης.

Η ξυλόζη είναι το κυρίαρχο σάκχαρο των ημικυτταρινών του αχύρου σίτου και βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στα περισσότερα μαλακά ξύλα, ενώ οι μαννάνες επικρατούν στα μαλακά ξύλα και βρίσκονται σε μικρές ποσότητες στα σκληρά ξύλα.



Σχήμα 6.4 Δομικά στοιχεία ημικυτταρίνης.

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

Οι **κυτταρινάνες** αποτελούνται από πολυσακχαρίτες με ένα ή το πολύ δύο απλά σάκχαρα και, όπως δείχνει η υδρόλυσή 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.

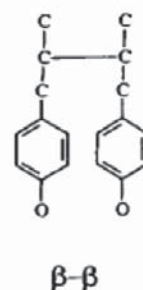
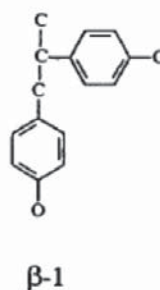
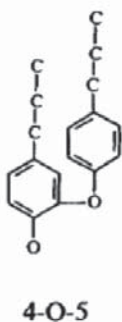
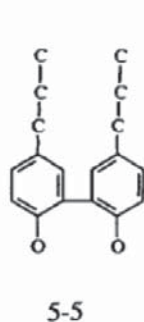
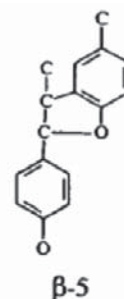
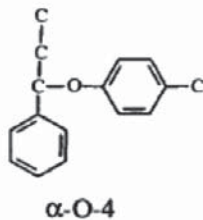
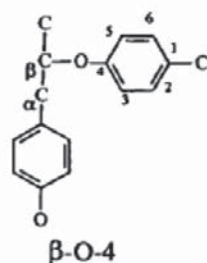
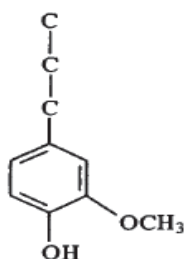
Οι **πολυουρανικές κυτταρίνες** είναι ημικυτταρίνες με μεγάλα ποσά από εξουρονικά οξέα (γλυκουρονικό, γαλακτουρονικό) μεθόξυ-, ακετυλ-ομάδες και ελεύθερες καρβόξυ- ομάδες, όπως επίσης πεντόζες και εξόζες. Οι κυτταρινάνες μπορεί να αποτελέσουν μέχρι και το 50% του συνόλου των ημικυτταρινών. Οι πολυουρανικές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

Το σύνολο των πολυσακχαριτών του κυτταρικού τοιχώματος της φυτικής ύλης (κυτταρίνης και ημικυτταρίνης) αποτελεί την **ολοκυτταρίνη**.

Τέτοιοι τρόποι προσδιορισμού συνήθως περιέχουν ανακρίβειες, καθώς τα συστατικά της βιομάζας είναι στενά συνδεδεμένα μεταξύ τους και κάθε απόπειρα παραλαβής ενός από αυτά αναπόφευκτα συνδέεται με μικρή παραλαβή και άλλων συστατικών. Έτσι, αν θεωρηθεί ως στόχος η παραλαβή όλων των ημικυτταρινών, το αποτέλεσμα είναι επίσης η διαλυτοποίηση της κυτταρίνης. Ακόμη η παραλαβή της λιγνίνης με χημική μέθοδο (π.χ., χλωρίωση) οδηγεί σε αποσύνδεση των ημικυτταρινών και διαλυτοποίησή τους (από το παραγόμενο HCl).

γ) Λιγνίνη

Είναι συστατικό του κυτταρικού τοιχώματος, που δεν περιέχει καθόλου σάκχαρα, έχει άμορφη τρισδιάστατη πλεγματοειδή δομή και διαχωρίζεται με κατεργασία με πολύ πυκνό θειικό οξύ (72% κατά Κλασόν), όπου διαλύονται όλα τα άλλα συστατικά της φυτικής ύλης. Η λιγνίνη είναι τελείως αδιάλυτη στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες και φαίνεται να μένει αδρανής ως προς τα διάφορα αραιά ανόργανα οξέα, ενώ η σύνθεσή της είναι συνάρτηση της προέλευσής της. Είναι μακρομόριο με βαθμό πολυμερισμού αρκετών εκατοντάδων και αποτελείται από δομικές μονάδες φαινυλ-προπανίου.



Σχήμα 6.5 Συνήθεις τύποι δεσμών μεταξύ μονάδων φαινυλ-προπανίου στη λιγνίνη.

Ο αριθμός των ομάδων μεθοξυλίου είναι το βασικό χαρακτηριστικό της χημικής αυτής ουσίας και είναι το συνηθισμένο μέτρο καθαρότητάς της. Ελάττωσή του μετά από κάποια κατεργασία δείχνει σημαντική προσβολή του μορίου της λιγνίνης. Οι δομικές μονάδες της λιγνίνης ενώνονται μεταξύ τους κυρίως με αιθερικούς δεσμούς ή δεσμούς C-C.

Όσον αφορά τα διάφορα υποστρώματα, το άχυρο έχει μικρότερη περιεκτικότητα σε λιγνίνη από το ξύλο και τα μαλακά ξύλα έχουν γενικά μεγαλύτερη ποσότητα λιγνίνης από τα σκληρά. Κατά τη διάρκεια της όξινης υδρόλυσης η λιγνίνη υπόκειται σε αλλοιώσεις ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες. Στις συνθήκες αυτές η λιγνίνη διασπάται σε μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, που αρχίζουν να δημιουργούν διασταυρώσεις και να συμπυκνώνονται, μειώνοντας τη δραστηριότητα και την εμπορική αξία της λιγνίνης.

δ) Εκχυλίσμα

Είναι ομάδα ουσιών που παραλαμβάνεται μέσω της εκχύλισης σε διάφορους διαλύτες. Ο διαλύτης εκχύλισης μπορεί να είναι νερό, αιθέρας, αλκοόλη ή μείγμα βενζόλιου - αλκοόλης (2:1). Τα εκχυλίσμα διαίρουνται γενικά σε 3 ομάδες:

- τερπένια
- ρητίνες
- φαινόλες

Στα εκχυλίσμα 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.

ε) Τέφρα

Περιλαμβάνει όλα τα απαιτούμενα ανόργανα συστατικά για την ανάπτυξη φυτικής ύλης και προσδιορίζεται με καύση και πύρωση της φυτικής ύλης στους 600°C. Τα κυριότερα συστατικά της είναι ανθρακικά άλατα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, όπως και διάφορα άλλα άλατα.

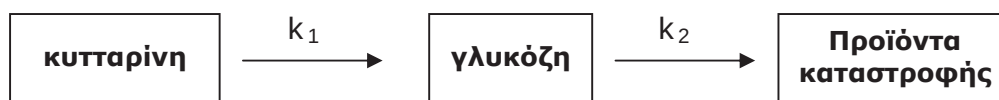
Η περιεκτικότητα του ξύλου σε τέφρα είναι συνήθως μικρότερη του 1% κ.β. Γενικά τα αγροτικά υπολείμματα έχουν μεγαλύτερο περιεχόμενο σε τέφρα και πρωτεΐνες. Η τέφρα διαλύεται σε μεγάλο βαθμό στα αλκάλια, στα αραιά οξέα, αυξάνει την κατανάλωση χημικών αντιδραστηρίων και δημιουργεί προβλήματα στην ποιότητα του υδρολύματος που λαμβάνεται κατά την όξινη υδρόλυση.

6.3.3 Κινητική όξινης υδρόλυσης με χρήση αραιού οξέος

Κατά τη διαδικασία της όξινης υδρόλυσης διενεργούνται μια σειρά από αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφόρων δομικών στοιχείων των ΛΚΥ. Η κατανόηση του μηχανισμού παραγωγής σακχάρων από τα δομικά στοιχεία του υποστρώματος και η συμπεριφορά τους στην εξέλιξη της διεργασίας είναι ουσιώδους σημασίας για τη συνολική θεώρηση του προβλήματος. Συνεπώς, η μοντελοποίηση της διαδικασίας αυτής αποτελεί το πρώτο βήμα για τον ακριβή προσδιορισμό των διάφορων μετατροπών, το οποίο είναι και το ζητούμενο για τον ορθό σχεδιασμό της υδρολυτικής διαδικασίας αλλά και την ακριβέστερη προσομοίωση.

α) Κινητική όξινης υδρόλυσης κυτταρίνης

Μια πρώτη προσέγγιση για τη μοντελοποίηση της υδρόλυσης της κυτταρίνης έγινε από τον Saeman (1945)⁸. Το υπόδειγμα αυτό πρότεινε την υδρόλυση της κυτταρίνης σαν ψευδο-ομογενές σύστημα δύο απλών διαδοχικών αντιδράσεων. Στο πρώτο η κυτταρίνη υδρολυόταν σε γλυκόζη και κατά το δεύτερο γινόταν αποδόμηση της γλυκόζης και σχηματισμός παραπροϊόντων αυτής (Σχήμα 6.6).



Σχήμα 6.6 Υδρόλυση κυτταρίνης κατά Saeman.

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

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

όπου

- i=1 : για την αντίδραση σχηματισμού, 2 για την αντίδραση καταστροφής
- C : η συγκέντρωση του οξέος (%w/w)
- T : η θερμοκρασία (°K)
- E₁, E₂ : η ενέργεια ενεργοποίησης δημιουργίας και καταστροφής της γλυκόζης

⁸ Saeman J.F., 1945, *Kinetics of wood saccharification: Hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature*, Ind. Eng. Chem., 37: 43-52.

n_1, n_2 εκθετικοί παράγοντες οξέος
 A_1, A_2 προεκθετικοί παράγοντες (min^{-1})

Συνοπτικά λοιπόν η συγκέντρωση της γλυκόζης ως προς το χρόνο μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη διαφορική εξίσωση:

$$\frac{dG}{dt} = k_1 C - k_2 G$$

Επίσης είναι σχετικά συχνή μικρή μετατροπή της εξίσωσης του Saeman στη μορφή:

$$k_i = A_i \left(B_i - \frac{1}{C} \right) \cdot e^{\left(\frac{-E_i}{R \cdot T} \right)}$$

Η παραπάνω σχέση χρησιμοποιείται στη διεθνή βιβλιογραφία (Bandari κ.ά., 1984) και αποτελεί ουσιαστικά παραλλαγή της πρώτης.

Οι τιμές των παραπάνω παραμέτρων εξαρτώνται από την αναλογία των τριών κυρίων συστατικών της βιομάζας στο χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα και κυρίως από τον τρόπο σύνδεσης των συστατικών αυτών μεταξύ τους. Η προκατεργασία των υποστρωμάτων επηρεάζει τις τιμές των κινητικών παραμέτρων λόγω της απομάκρυνσης ανόργανων αλάτων που επιδρούν στη δραστηριότητα του οξέος και κυρίως της τροποποίησης της σύνδεσης της κυτταρίνης και της λιγνίνης.

Ο λόγος k_1/k_2 καλείται **εκλεκτικότητα [selectivity]** και με την αύξηση της αυξάνει και η μέγιστη δυνατή απόδοση σε σάκχαρα. Επειδή, σύμφωνα με τα προτεινόμενα μοντέλα $m_1 > m_2$ και $E_1 > E_2$, η εκλεκτικότητα γενικά αυξάνεται με τη θερμοκρασία.

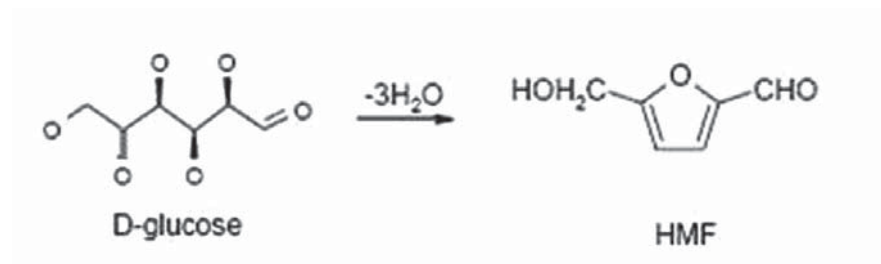
Το υπόδειγμα αυτό περιλαμβάνει πολλές απλοποιήσεις, καθώς το σύστημα είναι στην πραγματικότητα ετερογενές, ενώ δε λαμβάνονται υπόψη η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης και η διάχυση του οξέος σε αυτή. Παρ' όλα αυτά στην περιοχή που υδρολύεται η κυτταρίνη, δηλαδή πάνω από 170 °C, το άμορφο τμήμα της, το οποίο είναι αρκετά μικρότερο αντιδρά πολύ γρήγορα και δεν επηρεάζει σημαντικά την όλη διαδικασία.

Πάνω στο υπόδειγμα αυτό έχουν αναπτυχθεί άλλα πιο σύνθετα που εξετάζουν την αναλογία κρυσταλλικής - άμορφης κυτταρίνης και τις συνθήκες διάχυσης του οξέος στο υπόστρωμα, καθώς και τον βαθμό πολυμερισμού των τμημάτων της κυτταρίνης.

Παρ' όλα αυτά πολλοί ερευνητές έχουν δείξει πως το αρχικό υπόδειγμα περιγράφει με σημαντική ακρίβεια τις εφαρμογές της όξινης υδρόλυσης αραιού οξέος

ιδιαίτερα σε συνθήκες που διευκολύνουν την αντίδραση στη διεπιφάνεια διαλύματος - υποστρώματος. Κάτι τέτοιο συμβαίνει εφόσον τα τεμάχια της πρώτης ύλης είναι επαρκώς μικρά ώστε να διευκολύνουν τη διάχυση του οξέος, ενώ ο λόγος στερεών/υγρών είναι σχετικά μικρός ($1/5 - 1/10$) ώστε να αποφεύγονται προβλήματα ροής ή ανάμειξης μέσα στον αντιδραστήρα.

Κύριο προϊόν αποδόμησης της γλυκόζης είναι ένα φουράνιο, η 5-υδροξυ-μέθυλ-φουρφουράλη (ΥΜΦ). Η ΥΜΦ έχει ανασταλτική δράση κατά τη διάρκεια της ζύμωσης και θα εξεταστεί λεπτομερέστερα σε επόμενη παράγραφο (Σχήμα 6.7).



Σχήμα 6.7 Σχηματισμός 5-υδροξυ-μέθυλ-φουρφουράλης.

Β) Κινητική όξινης υδρόλυσης ημικυτταρίνης

Η ημικυτταρίνη μπορεί να θεωρηθεί ως πολυμερές της γλυκόζης και της ξυλόζης, ή απλούστερα ως ξυλάνη. Πάνω στο υπόδειγμα του Saeman αναπτύχθηκε από τους Chambers et al (1979)⁹ αντίστοιχο για την υδρόλυση της ημικυτταρίνης και έρευνες έδωσαν πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα για συμβατότητα με τα πειραματικά αποτελέσματα. Το υπόδειγμα περιγράφει την υδρόλυση της ημικυτταρίνης σαν δύο διαδοχικές ομογενείς αντιδράσεις πρώτου βαθμού με υδρόλυση της ημικυτταρίνης προς ξυλόζη και διαδοχική αποδόμησης της (Σχήμα 6.8).

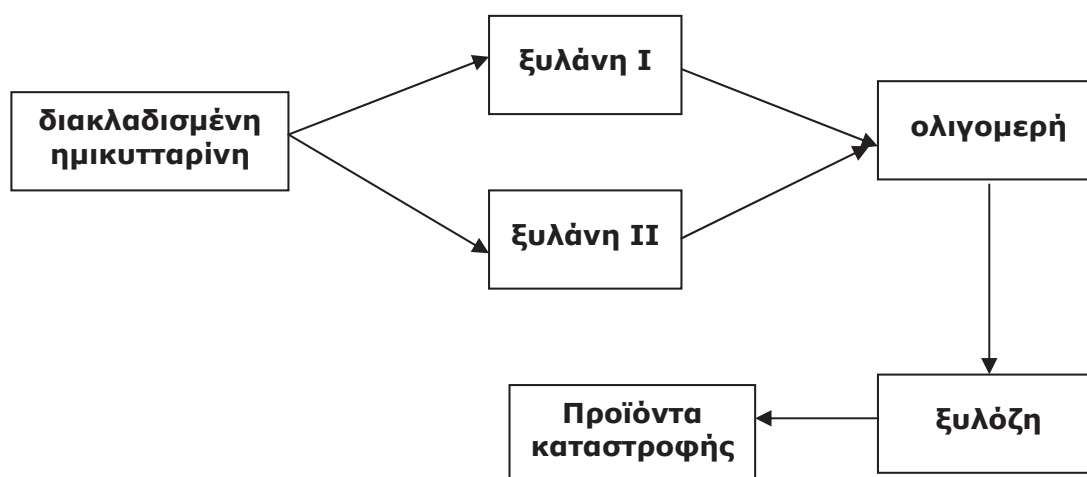


Σχήμα 6.8 Υδρόλυση της ημικυτταρίνης σε δύο στάδια.

⁹ Chambers R.P., Lee Y.Y., McCaskey T.A., 1979, *Liquid fuel and chemical production from cellulosic biomass - Hemicellulose recovery and pentose utilization in a biomass processing complex*. 3rd Annual Biomass System Conference Proceedings. DE-AS051, Golden, CO: 255-264.

Για τις σταθερές Arrhenius των αντιδράσεων αυτών ισχύει ό,τι και στην περίπτωση της κυτταρίνης.

Αρκετοί μελετητές στην προσπάθεια να ερμηνεύσουν επιτυχώς τα πειραματικά τους αποτελέσματα πρότειναν έναν πιο πολύπλοκο υπόδειγμα, το οποίο περιγράφει τη διάσπαση της διακλαδισμένης ημικυτταρίνης σε δύο τμήματα ξυλάνης. Το πρώτο (I) υδρολύεται γρήγορα προς ολιγομερή, ενώ το δεύτερο (II) ακολουθεί την ίδια πορεία αλλά με αρκετά μικρότερη ταχύτητα. Ακολουθώντας τα ολιγομερή υδρολύονται προς ξυλόζη η οποία εν συνεχεία υδρολύεται προς προϊόντα καταστροφής (Σχήμα 6.9).

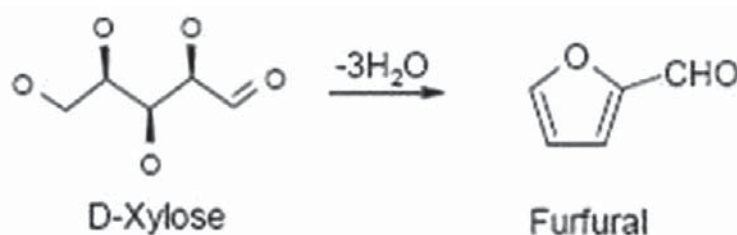


Σχήμα 6.9 Διάσπαση της ημικυτταρίνης σε δύο τμήματα ξυλάνης.

Το υπόδειγμα αυτό αποσκοπεί κυρίως στην προσέγγιση του φαινομένου από την πλευρά της προσβασιμότητας του τμήματος της ημικυτταρίνης από το οξύ παρά στην ερμηνεία της ποικιλότητας των πολυμερών.

Παρ' όλα αυτά οι συγκεντρώσεις των ολιγομερών δεν είναι εύκολα μετρήσιμες, ενώ η ταχύτητα υδρόλυσης των ολιγομερών είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή της ξυλάνης.

Το κυριότερο προϊόν καταστροφής της ξυλόζης είναι το φουράνιο φουρφουράλη. Όπως η ΥΜΦ, είναι αναστολέας της αλκοολικής ζύμωσης και θα εξεταστεί λεπτομερέστερα στη συνέχεια. Ο σχηματισμός ακολουθεί την ακόλουθη αντίδραση (Σχήμα 6.10):



Σχήμα 6.10 Σχηματισμός φουρφουράλης.

γ) Ο ρόλος των προϊόντων καταστροφής κατά τη διαδικασία ζύμωσης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, κατά τη διαδικασία της υδρόλυσης, εκτός από τα επιθυμητά σάκχαρα, παράγονται προϊόντα αποδόμησης αυτών, τα οποία έχουν ανασταλτικές ιδιότητες κατά τη διαδικασία της ζύμωσης, γι' αυτό καλούνται παρεμποδιστές. Ιδιαίτερα κατά την υδρόλυση με αραιό οξύ, οι κύριοι παρεμποδιστές είναι τα παραγόμενα φουράνια, δηλαδή η φουρφουράλη και η ΥΜΦ (Taherzadeh, 1999¹⁰/ Liu et al, 2004¹¹).

Οι ενώσεις αυτές βλάπτουν τους μικροοργανισμούς μειώνοντας τις ενζυμικές και βιολογικές δραστηριότητες, καταστρέφοντας το DNA, παρεμποδίζοντας τη σύνθεση πρωτεϊνών και RNA. Θεωρούνται οι κυριότεροι παρεμποδιστές γιατί η δράση τους μπορεί να είναι έντονη ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις.

Η φουρφουράλη [**furfural**] παρεμποδίζει την *in vitro* δραστηριότητα σημαντικών γλυκολυτικών ενζύμων με αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού αναπαραγωγής του μικροβιακού πληθυσμού και της παραγωγικότητας της καλλιέργειας σε αιθάνολη (Taherzadeh et al, 1999¹²).

Ο σαφής προσδιορισμός της σχέσης συγκέντρωσης φουρφουράλης και παρεμπόδισης δεν είναι εύκολη διαδικασία, καθώς επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Κύριο ρόλο για τον προσδιορισμό αυτής έχει το είδος του μικροοργανισμού

¹⁰ Taherzadeh M.J., 1999, *Ethanol from Lignocellulose: Physiological Effects of Inhibitors and Fermentation Strategies*, Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy, Department of Chemical Reaction Engineering, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden.

¹¹ Liu, Z.L., Slininger, P.J., Dien, B.S., Berhow, M.A., Kurtzman, C.P., Gorsich S.W., 2004, *Adaptive response of yeasts to furfural and 5-hydroxymethylfurfural and new chemical evidence of HMF conversion to 2,5-bis-hydroxymethylfuran*, J Ind Microbiol Biotechnology 31: 345-352.

¹² Taherzadeh M.J., Gustafsson L., Niklasson C., Lidén G., 1999, *Conversion of furfural in aerobic and anaerobic batch fermentation of glucose by Saccharomyces cerevisiae*; J. Biosci. Bioeng. 87(2): 169-174.

που χρησιμοποιείται αλλά και η αρχική συγκέντρωση εμβολιασμού της καλλιέργειας.

Στη διεθνή βιβλιογραφία συναντάται πλήθος μελετών στο ζήτημα αυτό με ποικίλες απόψεις. Συγκεντρώσεις πάνω από 1 g/L σε καλλιέργειες *Saccharomyces cerevisiae* (SC) έχει βρεθεί ότι μειώνουν σημαντικά το ρυθμό απόληψης CO₂ και τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων στο αρχικό στάδιο της ζύμωσης. Επίσης αναφέρεται πως αντίστοιχη προσθήκη σε καλλιέργεια *Pichia stipitis* μειώνει την αύξηση του πληθυσμού κατά 47% και κατά 71% την απόδοση της ζύμωσης.

Ωστόσο στις έρευνες αυτές δεν αναφέρεται η αρχική ποσότητα εμβολιασμού. Σε έρευνα με χρήση υψηλής αρχικής ποσότητας εμβολιασμού SC (Azhar et al, 1981¹³), της τάξης των 3,5 g/L παρατηρήθηκαν σημαντικές μειώσεις στο ρυθμό αύξησης του μικροβιακού πληθυσμού και στο ρυθμό παραγωγής αιθανόλης με προσθήκη 3,0 g/L φουρφουράλης. Σε αντίστοιχη έρευνα προσθήκη 4,0 g/L φουρφουράλης είχε ως αποτέλεσμα μείωση 65% στην απόληψη CO₂, 57% στην παραγωγή αιθανόλης και 89% στο ρυθμό αύξησης. Ωστόσο για μεγαλύτερη αρχική ποσότητα εμβολιασμού, της τάξης των 9,0 g/L, τα αντίστοιχα ποσοστά δεν εμφάνιζαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Γενικότερα είναι πλέον αποδεκτό πως η φουρφουράλη παρατείνει τη φάση στασιμότητας των μικροοργανισμών. Εφόσον καταφέρουν να ξεπεράσουν τη φάση αυτή, η φουρφουράλη μεταβολίζεται σε φουρφουρυλική αλκοόλη, η οποία δεν παρεμβαίνει στην παραγωγή αλκοόλης. Επίσης η συνολική παραγωγικότητα αιθανόλης δεν περιορίζεται, αν και ο απαιτούμενος χρόνος παραγωγής της αυξάνεται. Τα προβλήματα αυτά, όπως είδαμε, μπορούν να περιοριστούν χρησιμοποιώντας μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση εμβολιασμού.

Η **5-υδροξυ-μέθυλ-φουρφουράλη [5-hydroxy-methyl-furfural]** επιδρά παρεμποδιστικά στη ζυμωτική διαδικασία με τρόπο παρόμοιο με αυτόν της φουρφουράλης. Έχει βρεθεί πως η ΥΜΦ έχει ασθενέστερη δράση, όμως παραμένει στην καλλιέργεια για τετραπλάσιο χρόνο από τον αντίστοιχο της φουρφουράλης.

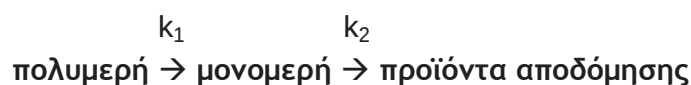
Συγκέντρωση ΥΜΦ 1 g/L βρέθηκε να μην έχει παρεμποδιστική δράση σε ζύμη. Όμως αντίστοιχη προσθήκη 2 g/L είχε ως αποτέλεσμα την ελαφρά μείωση της ποσότητας πρωτεϊνών και τη μείωση του ρυθμού ανάπτυξης κατά 23%. Σε άλλη έρευνα σε καλλιέργεια SC συγκέντρωση 2 g/L απλώς επιμήκυνε τη φάση στασιμότητας της καλλιέργειας. Προσθήκη 4 g/L είχε ως αποτέλεσμα μείωση 32% στην απόληψη CO₂, 40% στην παραγωγή αιθανόλης και 70% στο ρυθμό αύξησης των

¹³ Azhar A.F., Bery M.K., Colcord A.R., Roberts R.S., Corbitt G.V., 1981, *Factors affecting alcohol fermentation of wood acid hydrolyzate*, Biotechnol. Bioeng. Symp. 11: 293-300.

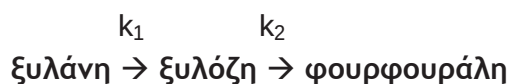
μικροοργανισμών. Ωστόσο έχει βρεθεί πως αύξηση στην αρχική συγκέντρωση γλυκόζης μειώνει την επίδραση της ΥΜΦ.

δ) Εξισώσεις συγκεντρώσεων σακχάρων

Με βάση το απλό υπόδειγμα υδρόλυσης του Saeman βάσει του οποίου διαδικασία της υδρόλυσης περιγράφεται ως ψευδο-ομογενές σύστημα μη αντιστρεπτών απλών αντιδράσεων πρώτης τάξης της μορφής:



Ειδικότερα για τα δύο κύρια μέρη των κυτταρινών και των ημικυτταρινών το υπόδειγμα είναι της μορφής:



Σε κάθε αντιδραστήρα λόγω διατήρησης της μάζας ισχύει ένα ισοζύγιο της μορφής:

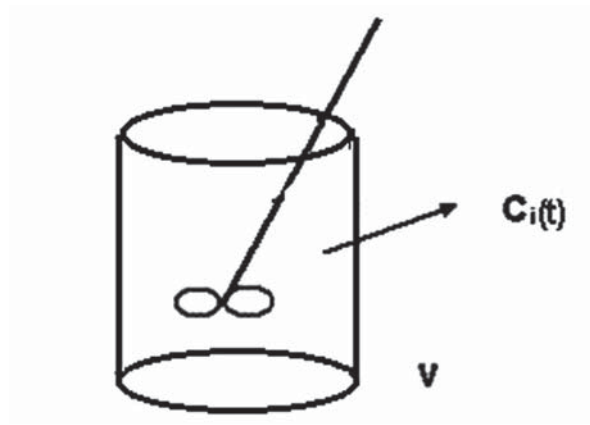
$$[\text{εισροή στοιχείου } i] + [\text{εκροή στοιχείου } i] + [\text{ρυθμός παραγωγής στοιχείου } i] = [\text{συσσώρευση στοιχείου } i \text{ στον αντιδραστήρα}] \quad (6.1)$$

Στη συνέχεια παρουσιάζεται σχεδιασμός σε δύο τύπους αντιδραστήρων, τον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactor) και τον αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας με συνεχή ανάδευση (cstr reactor). Ο πρώτος παρέχει μεγάλη ευκολία στο χειρισμό του, ωστόσο μειονεκτεί από πλευράς ελέγχου της διαδικασίας. Ο cstr έχει τη δυνατότητα για συνεχή λειτουργία, καθώς μπορεί να τροφοδοτείται συνεχώς, όμως δε φτάνει τη (θεωρητική) απόδοση του αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Για την αποτελεσματική προσομοίωση είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός των εξισώσεων παραγωγής και καταστροφής των σακχάρων σε κάθε αντιδραστήρα (Tsoutsos and Koukios, 1991¹⁴/Tsoutsos et al, 2011¹⁵).

¹⁴ Tsoutsos, T.D. and Koukios, E.G., 1991, *Selection of a reaction system for cellulose saccharification: A global approach*, Chem. & Biochem. Eng. Quart, No 3, 151-156.

¹⁵ Tsoutsos, T., Bethanis, D., Gekas V., 2011, *Optimization of a dilute acid hydrolyzator for cellulose saccharification-to-bioethanol*, Energies, 4(10), 1601-1623.

ε) Εξισώσεις συγκεντρώσεων σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου



Σχήμα 6.11 Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου.

Στην περίπτωση του αντιδραστήρα διαλείποντος έργου ο 1^{ος} και ο 2^{ος} όρος της εξίσωσης (6.1) είναι μηδενικοί. Συνεπώς, προκύπτει σχέση της μορφής:

$$\frac{dN_i}{dt} = V \sum n_i r_i$$

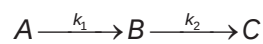
όπου N_i : ο αριθμός moles του i

n_i : ο στοιχειομετρικός συντελεστής του i

θέτοντας $N_i = V C_i$ έχουμε:

$$\begin{aligned} \frac{d(V \cdot C_i)}{dt} &= V \frac{dC_i}{dt} + C_i \frac{dV}{dt} = V \cdot n_i \cdot r(C_i) \Rightarrow (\text{για σταθερό όγκο}) \\ \Rightarrow \frac{dC_i}{dt} &= n_i r(C_i) \end{aligned}$$

Συνεπώς, για την απλή αντίδραση πρώτης τάξης ($|n_i| = 1$), της μορφής:



Έχουμε:

$$\frac{dC_A}{dt} = n_A r(C_i) = -k_1 \cdot C_A \Rightarrow \frac{dC_A}{C_A} = -k_1 \cdot dt \quad (\text{για } t = 0, C_A = C_0) \Rightarrow$$

$$C_A(t) = C_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (6.2)$$

Ομοίως το υπόλοιπο σύστημα είναι της μορφής:

$$\frac{dC_B}{dt} = r_1 - r_2 = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B \quad (6.3)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = r_2 = k_2 \cdot C_B \quad (6.4)$$

$$(3), (2) \Rightarrow \frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_0 \cdot e^{-k_1 t} - k_2 \cdot C_B$$

Προκύπτει λοιπόν σε γραμμική, πρώτης τάξης διαφορικής εξίσωσης τύπου:

$$\frac{dy}{dx} + p(x) \cdot y = q(x)$$

για $P(x) = \int_{x_0}^x p(x') dx'$ έχουμε:

$$y(x) = y_0 \cdot e^{-P(x)} + \int_{x_0}^x q(x') \cdot e^{(-P(x)+P(x'))} dx'$$

Για αρχικές συνθήκες $t = 0$, $C_A = C_0$, $C_B = 0$, $C_C = 0$

Η εξίσωση δίνει λύση:

$$C_B(t) = C_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (6.5)$$

Εφόσον:

$$C_{A_0} - C_A = C_B - C_C \Rightarrow (5), (3)$$

$$C_C(t) = C_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad (6.6)$$

στ) Εξισώσεις συγκεντρώσεων σε αντιδραστήρα συνεχούς ανάδευσης - συνεχούς έργου

Για αντιδραστήρα συνεχούς ανάδευσης - συνεχούς έργου η σχέση (6.1) δίνει:

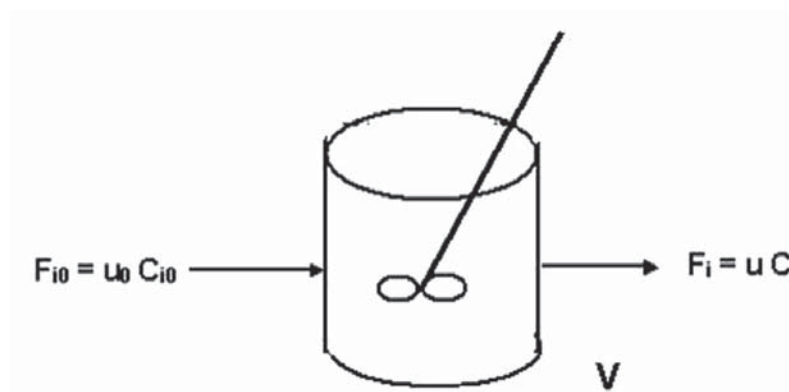
$$\frac{dN_i}{dt} = F_{i0} - F_i + V n_i r \quad (6.7)$$

όπου

N_i : ο αριθμός moles

n_i : ο στοιχειομετρικός συντελεστής του i

F_i : ο γραμμομοριακός ρυθμός τροφοδοσίας του i



Σχήμα 6.12 Αντιδραστήρας συνεχούς έργου συνεχούς ανάδευσης.

Σε μόνιμη κατάσταση (steady state) έχουμε:

$$\frac{dNi}{dt} = 0$$

Θέτοντας:

$F_{i0} = u_0 C_{i0}$ με u_0 την αρχική ογκομετρική παροχή

C_{i0} την αρχική συγκέντρωση του i

$F_i = u C_i$ με u την ογκομετρική παροχή σε χρόνο t

C_i τη συγκέντρωση του i σε χρόνο t

Με σταθερή παροχή:

$$u_0 = u$$

Η σχέση (7) παίρνει τη μορφή:

$$u(C_{i0} - C_i) + V \cdot n_i \cdot r = 0$$

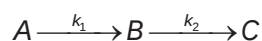
θέτοντας:

$$\tau = \frac{V}{u}$$

όπου τ : ο χρόνος παραμονής του αντιδρώντος στον αντιδραστήρα

$$\Rightarrow C_{i0} - C_i = -\tau \cdot n_i \cdot r \quad (6.8)$$

για την απλή αντίδραση πρώτης τάξης ($|n_i| = 1$), της μορφής:



$$\text{Με } r_1 = k_1 C_A$$

$$r_2 = k_2 C_B$$

η σχέση (8) μετασχηματίζεται στο σύστημα:

$$C_{A_0} - C_A = \tau \cdot k_1 \cdot C_A$$

$$C_B - C_{B_0} = \tau \cdot (k_1 C_A - k_2 C_B)$$

$$C_C - C_{C_0} = \tau \cdot k_2 \cdot C_B$$

Λύνοντας αλγεβρικά το σύστημα, θεωρώντας την αντιστοιχία του χρόνου παραμονής στον πραγματικό, $t = \tau$ και $C_{B0} = C_{C0} = 0$ προκύπτουν:

$$C_A(t) = C_{A_0} \frac{1}{(1 + k_1 t)}$$

$$C_B(t) = C_{A_0} \frac{k_1 t}{(1 + k_1 t)(1 + k_2 t)}$$

$$C_C(t) = C_{A_0} \frac{k_1 k_2 t^2}{(1 + k_1 t)(1 + k_2 t)}$$

Πίνακας 6.2 Ενδεικτικές περιεκτικότητες γλυκάνης και ξυλάνης σε ΛΚΥ (Tsoutsos et al, 2011¹⁶).

ΤΥΠΟΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΓΛΥΚΑΝΗ (% κατά βάρος υποστρώματος σε ξηρή βάση)	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΞΥΛΑΝΗ (% κατά βάρος υποστρώματος σε ξηρή βάση)
Καλάμι καλαμποκιού	40,9	21,5
Άχυρο σταριού	41,0	19,0
Σκληρό ξύλο	41,0	24,0

Συγκεντρωτικά για τον καθορισμό των κινητικών δίνονται στον Πίνακα 6.3.

¹⁶ Tsoutsos, T., Bethanis, D., 2011, *Optimization of a dilute acid hydrolyzator for cellulose saccharification-to-bioethanol*, *Energies*, 4(10), 1601-1623.

Πίνακας 6.3 Κινητικές υδρόλυσης υποστρωμάτων.

	$k_i = A_i \cdot C^n_i \cdot e^{\left(\frac{-E_i}{RT}\right)}$				$R=8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{mol K})$ $T (^{\circ}\text{K}) \text{ } i = 1, 2$			
	ξυλάνη → ξυλόζη				ξυλόζη → φουρφοουράλη			
είδος υποστρώματος	A ₁ (min ⁻¹)	n ₁	E ₁ (kJ/mol)		A ₂ (min ⁻¹)	n ₂	E ₂ (kJ/mol)	πηγή
καλάμι αραβοσίτου	3,68·10 ²⁰ (2,08-1/C)	0	171,6		1,95·10 ¹⁴ (2,36-1/C)	0	133,9	Bhandari et al (1984 ¹⁷)
άχυρο σίτου	2,025·10 ²⁰	1,55	167,0		1,52·10 ¹⁵	2,00	141,0	Ranganathan et al (1985 ¹⁸)
σκληρό ξύλο	6,23·10 ¹³	1,17	116,43		2,33·10 ¹²	0,688	113,51	Kwarteng (1983 ¹⁹) Converse et al, (1989)
	γλυκάνη → γλυκόζη				γλυκόζη → ΥΜΦ			
είδος υποστρώματος	A ₁ (min ⁻¹)	n ₁	E ₁ (kJ/mol)		A ₂ (min ⁻¹)	n ₂	E ₂ (kJ/mol)	πηγή
καλάμι αραβοσίτου	2,71·10 ¹⁹	2,74	189,6		2,01·10 ¹⁴	1,86	137,3	Bhandari et al (1984 ²⁰)
άχυρο σίτου	1,68·10 ¹⁹	0,7	190,37		2,21·10 ¹⁴	0,68	150,62	Tsoutsos and Koukios (1990 ²¹)
σκληρό ξύλο	2,85·10 ¹³	1,2	133,05		2,75·10 ¹²	1,17	124,68	Lee et al (1990 ²²)

¹⁷ Bhandari, N., Macdonald, D.G., Bakhshi, N.N., 1984, *Kinetic studies of corn stover saccharification using sulphuric acid*. Biotechnol. Bioeng. 26, 320-327.¹⁸ Ranganathan, D.G., Macdonald, D.G., Bakhshi, N.N., 1985, *Kinetic studies of wheat straw hydrolysis using sulphuric acid*. Can. J. Chem. Eng. 63, 840-844¹⁹ Kwarteng, I.K., 1983, *Kinetics of the Acid Hydrolysis of Hardwood in a Continuous Plugflow Reactor*, Thayer School of Engineering, Dartmouth College, Hanover, Germany.²⁰ Bhandari, N., Macdonald, D.G., Bakhshi, N.N., 1984, *Kinetic studies of corn stover saccharification using sulphuric acid*. Biotechnol. Bioeng. 26, 320-327²¹ Tsoutsos, T.D., Koukios, E.G., 1990, *Modeling and comparison of major types of dilute acid hydrolysis reactors for cellulose saccharification*. Cellul. Chem. Technol. 24, 713-725.²² Lee, W.G., Lee, J.S., Shin, C.S., Park, S.C., Chang, H.N., Chang, Y.K., 1999, *Ethanol production using concentrated oak wood hydrolyzates and methods to detoxify*. Appl. Biochem. Biotechnol. 13, 547-559.

6.3.4 Παραγωγή υγρών καυσίμων με βιοχημική μετατροπή βιομάζας - παραγωγή βιοαιθανόλης

Η παραγωγή υγρών καυσίμων με βιοχημική διεργασία επικεντρώνεται, κυρίως, στην παραγωγή βιοαιθανόλης (οινοπνεύματος [ethanol]) με ζύμωση σακχάρων, αμύλου, куτταρινών και ημικυτταρινών που προέρχονται από διάφορα είδη βιομάζας (αραβόσιτος, σακχαρούχο σόργο κ.ά.). Η τεχνολογία ζύμωσης των σακχάρων είναι σήμερα γνωστή και ανεπτυγμένη, ενώ εκείνη της ζύμωσης των куτταρινών και ημικυτταρινών βρίσκεται σε εξέλιξη. Η βιοαιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες οχημάτων, ως έχει ή σε πρόσμειξη με βενζίνη, ως καύσιμο κίνησης.

Παρά το γεγονός ότι, συχνά, το κόστος της βιοαιθανόλης είναι υψηλότερο εκείνου της βενζίνης, η χρήση της ως καύσιμου κίνησης αυξάνει συνεχώς ανά τον κόσμο, με προεξάρχουσες τη Βραζιλία, τις ΗΠΑ και την Ισπανία. Αυτό συμβαίνει διότι, αφενός η βιοαιθανόλη είναι περιβαλλοντικά καθαρότερο καύσιμο και αφετέρου δίνει διέξοδο στα διαρκώς αυξανόμενα γεωργικά προβλήματα. Για τους λόγους αυτούς η παραγωγή και η χρήση της βιοαιθανόλης παρουσιάζουν εξαιρετικά ευνοϊκές προοπτικές για το μέλλον.

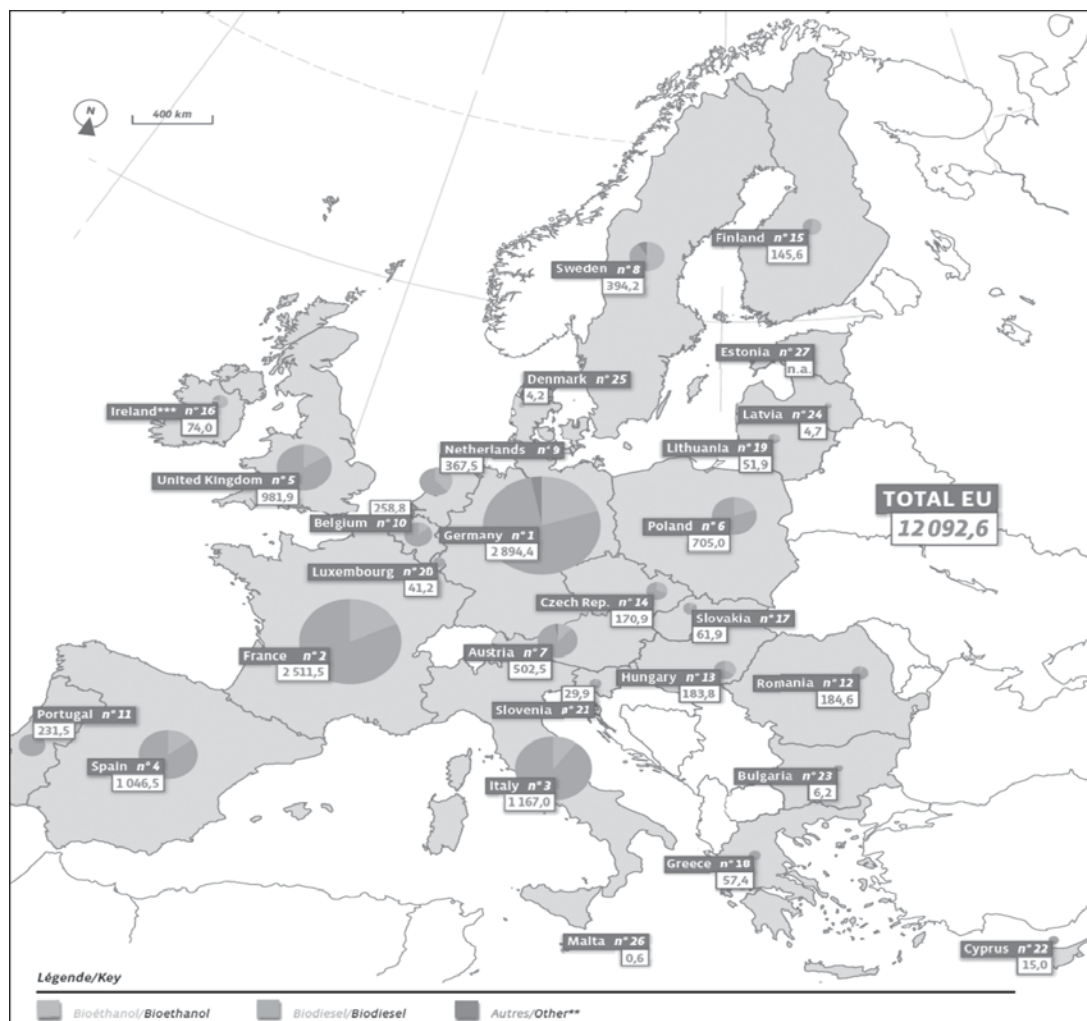
α) Γενικά στοιχεία

Η αλκοολική ζύμωση αποδίδει αιθανόλη, συχνότερα αναφερόμενη ως βιοαιθανόλη, η οποία είναι καθαρό εναλλακτικό καύσιμο με πολύ καλή ενεργειακή απόδοση.

Η χρήση της αιθανόλης ως καύσιμο χρησιμοποιούμενο για μεταφορές έχει μακρά ιστορία. Ξεκίνησε με τη χρήση της στη μηχανή εσωτερικής καύσης που εφηύρε το 1897 ο Nikolas Otto (Rothman et al, 1983²³). Παρ' όλα αυτά τότε η αιθανόλη δεν ήταν ιδιαίτερα δημοφιλής και ανταγωνιστική απέναντι στα πετρελαιοειδή, παρ' όλο που στη Γερμανία και στην ΕΣΣΔ είχαν αναπτυχθεί τεχνολογίες από τη δεκαετία του 1930 ήδη. Όμως η κρίση του 1973 με τον Οργανισμό Πετρελαιοπαραγωγών Χωρών (OPEC) να τετραπλασιάζει την τιμή του ακατέργαστου πετρελαίου είχε έντονες οικονομικές επιπτώσεις. Ως αποτέλεσμα αρκετές χώρες ξεκίνησαν ερευνητικά προγράμματα για την έρευνα και την ανάπτυξη τεχνολογιών παραγωγής αιθανόλης με οικονομικά βιώσιμο τρόπο από διαθέσιμα ακατέργαστα υλικά. Από τη δεκαετία του 1980 η αιθανόλη θεωρούνταν πιθανό εναλλακτικό καύσιμο, ενώ σε μερικές χώρες, όπως στη Βραζιλία, παράγεται ήδη σε μεγάλη κλίμακα. Αντίστοιχα σε άλλες διεξάγεται σοβαρή έρευνα σε αυτή την κατεύθυνση. Η πετρελαϊκή κρίση των τελευταίων δεκαετιών, αλλά και το πρόβλημα των κλιματικών αλλαγών, έχει

²³ Rothman H., Greenshields R., Calle F.R., 1983, *The alcohol economy: fuel ethanol and the Brazilian experience*, Energy Policy 11 (3): 279-279.

δημιουργήσει τις συνθήκες για ολοένα και μεγαλύτερη στρόφη σε τέτοιου είδους καύσιμα. Στο Σχήμα 6.13 απεικονίζεται η κατανάλωση σε διαφορετικές ευρωπαϊκές χώρες το 2011.



Σχήμα 6.13 Παραγωγή βιοκαυσίμων για μεταφορές στην Ευρώπη το 2011 (σε ktOE) (Systemes Solaires, 2012²⁴).

Παράλληλα η παραγωγή αιθανόλης είναι διαδικασία κατά την οποία, εφόσον χρησιμοποιηθούν μόνο ανανεώσιμα μέσα, δεν προστίθενται σημαντικές ποσότητες CO₂ στην ατμόσφαιρα, γεγονός που συνεισφέρει στον περιορισμό του φαινομένου του θερμοκηπίου. Επιπρόσθετα οι αέριες εκπομπές από την καύση της καθαρής αιθανόλης –αλλά και των προσμείξεών της– είναι σημαντικά χαμηλότερες από αυτές

²⁴ Systemes Solaires, 2012, Biofuel Barometer, Eurobserv'ER.



των πετρελαιοειδών. Κατά συνέπεια, πρόκειται, γενικά, για φιλικό προς το περιβάλλον καύσιμο, γεγονός με μεγάλη σημασία για τη σημερινή επιβαρυσμένη εικόνα της ατμόσφαιρας. Από μόνο του αυτό είναι πολύ σημαντικό, καθώς σύμφωνα με τη Συνθήκη του Κιότο οι αναπτυγμένες χώρες πρέπει να μειώσουν αρκετά τις αέριες εκπομπές τους.

Β) Τεχνικά χαρακτηριστικά αιθανόλης

Γενικότερα η αιθανόλη χαρακτηρίζεται ως καύσιμο υψηλής ποιότητας. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συμβατικές μηχανές εσωτερικής καύσης ως μείγμα με βενζίνη σε περιεκτικότητα 3-22% χωρίς να απαιτείται μετατροπή στον κινητήρα. Χρήση αιθανόλης σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα (86-95%) απαιτεί μηχανές ειδικού τύπου. Στις παρούσες εφαρμογές μεγάλης κλίμακας η αιθανόλη χρησιμοποιείται ως πρόσθετο της βενζίνης σε αναλογία 10% (Βενζινόλη E10). Το καύσιμο αυτό ικανοποιεί τις απαιτήσεις σε οκτάνια για υψηλής ποιότητας βενζίνη ακόμα και σε μείγματα με αμόλυβδη βενζίνη.

Ο αριθμός οκτανίων [octanes] της αιθανόλης είναι 113, επιτρέποντας υψηλότερο λόγο συμπίεσης στους βενζινοκινητήρες. Η ανάμειξη αιθανόλης με βενζίνη, ακόμα και χαμηλών οκτανίων, δίνει καύσιμο με αυξημένα οκτάνια σε σχέση με τη συμβατική βενζίνη. Το γεγονός αυτό καθιστά την αιθανόλη εξαιρετικό πρόσθετο, που βελτιώνει την απόδοση των συμβατικών κινητήρων (Tahezadeh, 1999).

Η αιθανόλη έχει σημαντικά πλεονεκτήματα και από πλευράς εκπομπών. Οι εκπομπές CO για χρήση E10 είναι 20% χαμηλότερες από αυτές της βενζίνης σε παλαιότερα οχήματα. Σημαντική μείωση παρατηρείται και στις εκπεμπόμενες πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC), η οποία φτάνει έως και το 50%. Επίσης οι εκπομπές CO₂ μειώνονται θεαματικά και ειδικότερα σε ΙΧ αυτοκίνητα είναι μόλις 7% σε σχέση με το αντίστοιχο όχημα που χρησιμοποιεί συμβατική βενζίνη. Επίσης μειωμένες εμφανίζονται οι εκπομπές κάποιων N_xO_y.

Όσον αφορά τα μειονεκτήματα, τα σημαντικότερα σχετίζονται με την αύξηση της τάσης ατμών του μείγματος. Είναι ενδεικτικό πως προσθήκη 10% αιθανόλης αυξάνει την τάση ατμών του καυσίμου από τα 60 kPa στα 68 kPa (Cox, 1979²⁵). Επίσης ένα ακόμα σημαντικό στοιχείο είναι η χαμηλή ανοχή που εμφανίζει το καύσιμο σε πιθανές προσμίξεις με νερό. Στο Πίνακα 6.4 εμφανίζονται συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που παρουσιάζει η χρήση αιθανόλης ως καύσιμο.

²⁵ Cox F.W., 1979, *Physical properties of gasoline/alcohol blends*, Bartlesville Energy Research Center, U.S. Department of Energy.



Πίνακας 6.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα από τη χρήση αιθανόλης ως καύσιμο (Τσούτσος, 1990²⁶).

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
Μείωση εξάρτησης από πετρελαιοπα- ραγωγές χώρες	Η τάση της αιθανόλης να αποχωριστεί παρουσία νερού
Αύξηση θερμοδυναμικής απόδοσης του κινητήρα	Απαιτούνται τροποποιήσεις στην απο- θήκευση και μεταφορά του καυσίμου, για προστασία από το νερό
Μείωση εκπομπών CO στα καυσαέρια	Η ανάγκη για αντικατάσταση πλαστι- κών τμημάτων από ανθεκτικότερα
Μείωση εκπομπών N_xO_y και ενώσεων Pb	Δυσκολία εκκίνησης κινητήρα καθα- ρής αιθανόλης λόγω χαμηλής τάσης ατμών
Για αναμείξεις < 1/10 έχουμε οικονομία καυσίμου	Σχετικά υψηλό τρέχον κόστος παρα- γωγής
Βελτιωμένη εκκίνηση κινητήρα σε χαμηλές θερμοκρασίες	Απαιτείται η απουσία έστω και ιχνών οξέος για την προστασία του κινη- τήρα από τη διάβρωση
Για αναλογίες έως 1/5 δεν απαιτούνται σημαντικές αλλαγές στον κινητήρα	
Η καθαρή αιθανόλη είναι εύκολα αποθηκεύσιμο καύσιμο, με μεγαλύτερη ασφάλεια	
Μικρότερες θερμοκρασίες στον κινη- τήρα για καθαρή αιθανόλη	
Λιγότερα υπολείμματα άνθρακα στα τοιχώματα του θαλάμου καύσης	

²⁶ Τσούτσος Θ., 1990, Πειραματική και τεχνικοοικονομική αξιολόγηση συστημάτων που αξιοποιούν ενεργεια-
κά κυτταρινούχα υλικά προς αιθανόλη. Σύνθεση και αριστοποίηση ενός βιώσιμου τεχνολογικού συστήματος,
διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα.



γ) Παραγωγή αιθανόλης από λιγνοκυτταρινούχα

Η παραγωγή αιθανόλης από ΛΚΥ περιλαμβάνει κυρίως τα εξής στάδια:

- διάσπαση της δομής των λιγνοκυτταρινούχων σε ζυμώσιμα σάκχαρα
- ζύμωση σακχάρων από μικροοργανισμούς και παραγωγή αιθανόλης
- απόσταξη για αποκομιδή δ/τος 95% αιθανόλης

Η παραλαβή των σακχάρων από τα ΛΚΥ είναι ίσως το σημαντικότερο στάδιο στη διαδικασία παραγωγής αιθανόλης, γιατί πλούσια σε σάκχαρα διαλύματα δίνουν και αποδοτικότερη μετατροπή σε αιθανόλη. Η υδρόλυση των ΛΚΥ απλοποιεί σημαντικά αυτήν τη διαδικασία και επιτρέπει την παραλαβή υδρολυμάτων πλούσιων σε σάκχαρα. Η διαδικασία όμως αυτή δεν αρκεί από μόνη της, καθώς το πλέγμα λιγνίνης-ημικυτταρίνης εμποδίζει την προσπάθεια των υδρολυτικών μέσων να διεισδύσουν, ενώ η χημική προσβολή της κυτταρίνης είναι δύσκολη λόγω της κρυσταλλικότητάς της. Συνεπώς, για τη βελτίωση της διεργασίας είναι απαραίτητη η προκατεργασία του υλικού για αύξηση της υδρολυσιμότητας.

Γενικότερα για την παραλαβή σακχάρων από ΛΚΥ, αφού οι πρώτες ύλες υποστούν την κατάλληλη προκατεργασία, ακολουθεί υδρόλυσή τους. Για το σκοπό αυτό, ανάμεσα στις πολλαπλές δυνατότητες, συνηθέστερες είναι οι ακόλουθες 3 επιλογές:

- ενζυμική υδρόλυση [enzymatic hydrolysis]
- όξινη υδρόλυση [acid hydrolysis] με χρήση πυκνού οξέος
- όξινη υδρόλυση με χρήση αραιού οξέος

δ) Προκατεργασία λιγνοκυτταρινούχων

Σκοπός της προκατεργασίας των ΛΚΥ είναι η αύξηση της έκτασης και του ρυθμού της υδρόλυσης της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης. Στην κατεύθυνση αυτή ακολουθούνται δύο προσεγγίσεις. Η μία είναι η βελτίωση της ευκολίας πρόσβασης των διεισδυτικών μέσων στο κυτταρινικό υπόστρωμα και η άλλη είναι η αύξηση της αποτελεσματικότητας των υδρολυτικών μέσων. Η επίτευξη της δεύτερης μπορεί να απλοποιήσει τη διεργασία προκατεργασίας και να θέσει λιγότερο πιεστικές απαιτήσεις στο στάδιο αυτό, όμως η αρχή της δε σχετίζεται με την προετοιμασία της πρώτης ύλης και για αυτό δε θα αναφερθούμε άλλο σε αυτό.

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. 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 είναι τρόποι επίτευξης ευνοϊκότερων συνθηκών δράσης για τα υδρολυτικά μέσα.

Οι διάφορες προκατεργασίες μπορεί να είναι **φυσικές, χημικές ή βιολογικές**. Πολλές φορές ο συνδυασμός δύο ή και περισσότερων τεχνικών συνδυάζονται για ακόμα καλύτερα αποτελέσματα. Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται οι σημαντικότερες από αυτές ανά κατηγορία.

Πίνακας 6.5 Κατηγορίες προκατεργασιών βιομάζας. (Fan et al, 1982²⁷, Τσούτσος, 1990²⁸)

ΦΥΣΙΚΕΣ	ΧΗΜΙΚΕΣ	ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ
άλεση σε σφαιρόμυλο	με αλκάλια: • καυστικό νάτριο • αμμωνία • θειικό αμμώνιο	με μύκητες
άλεση σε σφαιρόμυλο	με οξέα: • θειικό οξύ • υδροχλωρικό οξύ • φωσφορικό οξύ	
άλεση μεταξύ δύο κυλίνδρων	με αέρια: • διοξείδιο του χλωρίου • διοξείδιο του θείου • διοξείδιο του αζώτου	
κολλοειδής άλεση	με οξειδωτικά μέσα: • H ₂ O ₂ • Όζον	
πυρόλυση	διάλυση κυτταρίνης με διάφορα διαλυτικά μέσα	
ατμός υψηλής πίεσης	εκχύλιση της λιγνίνης με: • αιθανόλη-νερό • αιθανόλη-βενζένιο • βουτανόλη-νερό • αιθυλενογλυκόλη • διογκωτικά μέσα	
διόγκωση		
υγρή διόγκωση		
ακτινοβολία υψηλής ενέργειας		

²⁷ Fan L.T., Lee Y.H., Gharpuray M.M., 1982, *The nature of lignocellulosics and their pretreatments for enzymatic hydrolysis*, Adv. Biochem. Eng. Biotechnol., 23: 158-183

²⁸ Τσούτσος Θ., 1990, *Πειραματική και τεχνικοοικονομική αξιολόγηση συστημάτων που αξιοποιούν ενεργειακά κυτταρινούχα υλικά προς αιθανόλη. Σύνθεση και αριστοποίηση ενός βιώσιμου τεχνολογικού συστήματος*, διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα.

Οι χημικές προκατεργασίες εκτιμώνται ως αποτελεσματικότερες από τις φυσικές, αλλά έχουν τα μειονεκτήματα της ανάγκης χρησιμοποίησης ειδικού, ανθεκτικού στη διάβρωση εξοπλισμού, της απαίτησης για εκτεταμένη έκπλυση του προϊόντος και της απόρριψης χημικών στο περιβάλλον. Έτσι, συχνότερα χρησιμοποιούνται φυσικές μέθοδοι, οι οποίες είναι οικονομικότερες, αρκετά αποδοτικές και φιλικές προς το περιβάλλον.

ε) Ενζυμική υδρόλυση

Η ενζυμική υδρόλυση της κυτταρίνης είναι αρκετά ελκυστική μέθοδος λόγω της χαμηλής παραγωγής παραπροϊόντων κατά την υδρολυτική διαδικασία, των χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων και των ήπιων συνθηκών λειτουργίας. Επιπροσθέτως δεν δημιουργούνται σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα. Γίνεται με τη χρήση κυτταρινολυτικών ενζύμων, τα οποία είναι εξειδικευμένα στη λύση της κρυσταλλικής δομής της κυτταρίνης και το διαχωρισμό από το τμήμα της ημικυτταρίνης. Διάφορα είδη κυτταρινασών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αυτόν το σκοπό. Είναι συνήθης τακτική να χρησιμοποιείται μείγμα ενζύμων για να υδρολυθεί η κυτταρίνη, καθώς ο τύπος δράσης διαφέρει από ένζυμο σε ένζυμο. Ένα μείγμα από ενδογλυκανάσες, εξωγλυκανάσες και σελλοβιοϋδρολάσες χρησιμοποιείται αρκετά συχνά (Ingram & Doran, 1995²⁹).

Οι ενδογλυκανάσες «επιτίθενται» στην αλυσίδα της κυτταρίνης για να παράγουν πολυσακχαρίτες με αλυσίδες μικρότερου μήκους, ενώ οι εξωγλυκανάσες προσδένονται στα ελεύθερα άκρα αυτών των αλυσίδων και αφαιρούν τα τμήματα της σελλοβιοζής. Οι β-γλυκοσιδάσες υδρολύουν τη σελλοβιοζή και άλλους ολιγοσακχαρίτες σε γλυκόζη.

Σημαντικότερο εμπόδιο στην αποδοτική χρήση των λιγνοκυτταρινούχων είναι η χημικώς ανενεργή φύση της κυτταρίνης. Ο δεσμός λιγνίνης-ημικυτταρίνης και η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης κάνουν τη λιγνοκυτταρίνη πολύ ανθεκτική απέναντι στα ένζυμα.

Για την αύξηση της ταχύτητας της υδρόλυσης στοιχειώδης παράγοντας είναι η διαδικασία μετασχηματισμού της κυτταρίνης σε «προσβάσιμη» μορφή. Για το λόγο αυτό η χημική προεπεξεργασία των λιγνοκυτταρινούχων είναι απαραίτητη πριν την ενζυμική. Η προεπεξεργασία και η ενζυμική υδρόλυση αποτελούν μεγάλο μέρος του συνολικού κόστους στην παραγωγή αιθανόλης από βιομάζα (Nguygen & Saddler, 1991³⁰).

²⁹ Ingram L.O., Doran J.B., 1995, *Conversion of cellulosic materials to ethanol*, FEMS Microbiol. Rev., 16: 235-241.

³⁰ Katzen R., Monceaux D.A., 1995, *Development of Bioconversion of cellulosic wastes*, Appl. Biochem. Biotechnol., 51/52: 585-592.

στ) Όξινη υδρόλυση πυκνού οξέος

Η κρυσταλλική κυτταρίνη και η φυσική ημικυτταρίνη είναι τελείως διαλυτές σε 72% H_2SO_4 ή σε 42% HCl σε θερμοκρασία δωματίου (Grethlein, 1978³¹). Τα πυκνά οξέα επιφέρουν την πλήρη αποκρυστάλλωση της κυτταρίνης, είτε με τη διόγκωση είτε με τη διάλυσή της. 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 3 h. Είναι πολύ σημαντικό ότι οι αλυσίδες της κυτταρίνης πρώτα διαλυτοποιούνται και μετά υδρολύονται σε ολιγομερή μέσα σε ομογενές μέσο αντίδρασης.

Για την αποκρυστάλλωση (σπάσιμο των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των διαδοχικών αλυσίδων κυτταρίνης με απελευθέρωση ενέργειας ως συνέπεια της διόγκωσης που προκαλείται από τα πυκνά οξέα) και τη συνεπαγόμενη υδρόλυση ως ένα βαθμό, έχει χρησιμοποιηθεί μεγάλος αριθμός πυκνών οξέων. Συνήθως χρησιμοποιούνται κυρίως το υδροχλωρικό και το θειικό οξύ, αλλά και το φωσφορικό, το μυρμηκικό, το υδροφθορικό και το τριφθορο-οξικό οξύ είναι αρκετά αποτελεσματικά. Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις οξέος για την έναρξη της αποκρυστάλλωσης της κυτταρίνης εξαρτώνται 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 μία αρκετά παλιά τεχνική. Ο Braconnot το 1819 πρώτος ανακάλυψε ότι η κυτταρίνη μπορεί να μετατραπεί σε ζυμώσιμα σάκχαρα από πυκνά οξέα. Οι διεργασίες πυκνών οξέων δίνουν υψηλότερες αποδόσεις σακχάρων και αιθανόλης συγκριτικά με τις αντίστοιχες αραιών οξέων. Παρ' όλα 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. Τα υψηλά κόστη εγκατάστασης και συντήρησης έχουν μειώσει σημαντικά τις εμπορικές εφαρμογές αυτής της μεθόδου. Επιπροσθέτως η περιβαλλοντική επιβάρυνση που προκαλείται περιορίζει σημαντικά τη χρήση του υδροχλωρικού οξέος (Katzen & Monceaux, 1995³²).

³¹ Grethlein H., 1978, *Comparison of the economics of acid and enzymatic hydrolysis of newsprint*. Biotechnol. Bioeng. 20:503-525.

³² Katzen R., Monceaux D.A., 1995, *Development of Bioconversion of cellulosic wastes*, Appl. Biochem. Biotechnol., 51/52: 585-592.

ζ) Όξινη υδρόλυση αραιού οξέος

Η όξινη υδρόλυση αραιού οξέος είναι διεργασία που χρησιμοποιείται για την παραλαβή ζυμώσιμων σακχάρων μέσω ηπιότερων συνθηκών απ' ό,τι στην περίπτωση του πυκνού οξέος. Κατά τη διεργασία χρησιμοποιείται οξύ σε χαμηλές συγκεντρώσεις (έως και 3 με 4%) σε υψηλές θερμοκρασίες από 100-240°C. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν αρκετά οξέα, όπως το υδροχλωρικό, το θειικό, το φωσφορικό και το νιτρικό. Συνηθέστερη όμως είναι η χρήση των δύο πρώτων. Η υδρόλυση στη διεργασία αυτή χαρακτηρίζεται ετερογενής. Η ιδιαιτερότητα που παρουσιάζεται έχει να κάνει με το γεγονός πως σε θερμοκρασίες μεταξύ 110-140°C το τμήμα της ημικυτταρίνης υδρολύεται, ενώ το τμήμα της κρυσταλλικής κυτταρίνης μένει πρακτικά αμετάβλητο μέχρι το κατώφλι των 170°C και λαμβάνει χώρα μέχρι τους 240°C.

Η διαφοροποίηση των δύο τμημάτων υπαγορεύει το σχεδιασμό για διαχωρισμό της διεργασίας σε δύο στάδια. Το υπόδειγμα για την ξεχωριστή υδρόλυση των τμημάτων της ημικυτταρίνης και της ημικυτταρίνης έχει μελετηθεί για την ξυλόδη βιομάζα (Τσούτσος, 1990³³) 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.

Κατά το πρώτο στάδιο, το οποίο συχνά αναφέρεται ως προϋδρόλυση, προσβάλλεται το πλέγμα λιγνίνης-ημικυτταρίνης, το οποίο επιφέρει την υδρόλυση των ημικυτταρινών και την παραλαβή σακχάρων, κυρίως ξυλόζης σε ήπιες σχετικά συνθήκες. Οι αυξημένες θερμοκρασίες ωστόσο επιφέρουν την αποδόμηση της ξυλόζης και το σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων, για αυτό πρέπει να επιλέγονται προσεκτικά οι συνθήκες λειτουργίας. Επίσης για τον ίδιο λόγο απαιτείται η απομάκρυνση των σακχάρων πριν την εφαρμογή του δεύτερου σταδίου.

Στο δεύτερο στάδιο εφαρμόζονται υψηλότερες θερμοκρασίες >170°C και πιθανόν κάπως αυξημένες συγκεντρώσεις οξέος, ώστε να υδρολυθεί και το τμήμα της κυτταρίνης.

Η διαδικασία των δύο σταδίων παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα, καθώς:

- επιτρέπει την παραλαβή διαφόρων χρήσιμων παραπροϊόντων, όπως ξυλί-
τόλη και αραβιτόλη
- αυξάνει την επιδεκτικότητα της κυτταρίνης στην υδρόλυση και κατά συνέ-
πεια και την απόδοσή της σε σάκχαρα

³³ Τσούτσος Θ., 1990, *Πειραματική και τεχνικοοικονομική αξιολόγηση συστημάτων που αξιοποιούν ενεργειακά κυτταρινούχα υλικά προς αιθανόλη. Σύνθεση και αριστοποίηση ενός βιώσιμου τεχνολογικού συστήματος*, διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα.

- είναι οικονομικότερη από τη διεργασία με χρήση πυκνού οξέος λόγω φτηνότερου απαιτούμενου εξοπλισμού
- αποφεύγονται σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα που σχετίζονται με τη χρήση ισχυρών οξέων
- είναι απλούστερη στο γενικότερο σχεδιασμό και τη διαχείριση από την ενζυμική υδρόλυση.

Πρέπει όμως να επισημανθεί η ανάγκη για προσεκτική επιλογή των συνθηκών λειτουργίας για αποφυγή παραλαβής υψηλής συγκέντρωσης παραπροϊόντων με παρεμποδιστική δράση κατά τη διάρκεια της ζύμωσης. Επίσης πριν τη διαδικασία της ζύμωσης τα υδρολύματα θα πρέπει να υποβάλλονται σε ρύθμιση του pH για να μην αναστέλλουν το μεταβολισμό των μικροοργανισμών της ζύμωσης.

6.3.5 Ζύμωση σακχάρων

Τα σάκχαρα που παραλαμβάνονται από την υδρόλυση μετασχηματίζονται μέσω αλκοολικής ζύμωσης από μικροοργανισμούς σε αιθανόλη. Προφανώς οι μικροοργανισμοί είναι σημαντικότερος παράγοντας στη μετατροπή των σακχάρων προς αιθανόλη. Υπάρχουν αρκετά σημαντικά ή τουλάχιστον επιθυμητά χαρακτηριστικά που πρέπει να διαθέτει ένας μικροοργανισμός για τη βιομηχανική διεργασία μετατροπής του υδρολύματος σε αιθανόλη. Στην ιδανική περίπτωση οι μικροοργανισμοί πρέπει να δίνουν υψηλή απόδοση σε αιθανόλη, να έχουν υψηλή αντοχή απέναντι στην αιθανόλη, να μπορούν να ενεργήσουν σε αναερόβιες συνθήκες και να μπορούν να ζυμώσουν πληθώρα υποστρωμάτων.

α) Ζύμωση εξοζών

Η γλυκόζη μέσω της γλυκολυτικής οδού μετατρέπεται σύμφωνα με την αντίδραση ζύμωσης:



Η μετατροπή, συνεπώς, έχει ως εξής:

$$\text{MB } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 180$$

$$\text{MB } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 46 \times 2 = 92$$

$$\text{MB } \text{CO}_2 = 44 \times 2 = 88$$

Η μέγιστη απόδοση κατά βάρος είναι:

$$(C_2H_5OH / C_6H_{12}O_6) = 92 / 180 = 51\%$$

Αντιστοίχως για το διοξείδιο του άνθρακα είναι:

$$(CO_2 / C_6H_{12}O_6) = 88 / 180 = 49\%$$

Για την παραγωγή αιθανόλης από εξόζες ο συχνότερα χρησιμοποιούμενος μικροοργανισμός είναι ο *Sacccharomyces cerevisiae* (SC), ο οποίος παρέχει υψηλή παραγωγικότητα και απόδοση σε αιθανόλη, ενώ εμφανίζει μεγάλη ανθεκτικότητα απέναντι σε αυτή. Σε κατάλληλο περιβάλλον ακόμα και με μικρό αρχικό πληθυσμό πολλαπλασιάζεται περνώντας διαδοχικά από τις φάσεις: λανθάνουσα, εκθετικής ανάπτυξης, στασιμότητας και θανάτου. Ο SC λειτουργεί σε περιοχές pH 3,0-7,5, με την άριστη περιοχή να είναι συνάρτηση και της θερμοκρασίας. Είναι μεσόφιλος οργανισμός με ευνοϊκή θερμοκρασία από 20 έως 40°C. Η απόδοση σε αιθανόλη αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας έως 30-32°C ενώ με περαιτέρω αύξηση επέρχεται μείωση στην απόδοση.

Το υπόστρωμα του SC αποτελείται από γλυκόζη, ανόργανα άλατα και θρεπτικό πρόσθετο. Η γλυκόζη αποτελεί μέσο διατροφής και πηγή ενέργειας του κυττάρου και επηρεάζει τη συγκέντρωση της ζύμης και την παραγωγή αιθανόλης. Η παραγωγή αυξάνει με τη συγκέντρωση της γλυκόζης μέχρι την τιμή των 140 g/L. Τα θρεπτικά άλατα K, NH₄, Mg, Ca και S είναι απαραίτητα μέχρι κάποιο ποσοστό στο θρεπτικό υπόστρωμα, ενώ έχει παρατηρηθεί κάποια τοξική επίδραση με παρουσία άλλων αλάτων και κυρίως δισθενών και τρισθενών μετάλλων. Το θρεπτικό πρόσθετο είναι πηγή οργανικού αζώτου για τη σύνθεση πρωτεϊνών του κυττάρου.

Η συγκέντρωση του διαλυμένου O₂ έχει μεγάλη επίδραση στο ρυθμό της μικροβιακής ανάπτυξης και της παραγωγής των προϊόντων. Αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου O₂ ευνοεί το σχηματισμό προϊόντων μέσα από έντονα οξειδωτικά ενδιάμεσα στάδια, ενώ η μείωσή του ευνοεί το σχηματισμό προϊόντων με αναγωγικές δράσεις. Γενικά οι αναερόβιες συνθήκες ευνοούν το μεταβολισμό της γλυκόζης σε αιθανόλη, ενώ σε αερόβιες σχηματίζεται ζύμη, η οποία –όταν η συγκέντρωση της γλυκόζης στο υπόστρωμα φτάσει τα 70 g/L– μετατρέπεται μερικά σε αιθανόλη και CO₂. Μικρή συγκέντρωση O₂ ωστόσο είναι απαραίτητη για διάφορες λειτουργίες της ζύμης.

Το μειονέκτημα του SC είναι πως δεν μπορεί να αξιοποιήσει τις πεντόζες. Το τμήμα της ημικυτταρίνης, το οποίο αποτελείται κυρίως από πεντόζες στα ΛΚΥ,

αποτελεί περίπου το 1/3 των συνολικών υδρογονανθράκων των υλικών. Πλήθος μελετών έχει δείξει πως για τη βιώσιμη ανάπτυξη μεθόδου παραγωγής αιθανόλης από ΛΚΥ είναι απαραίτητη και η αξιοποίηση των πεντοζών (Wright, 1988³⁴, Lynd, 1990³⁵).

β) Ζύμωση πεντοζών

Το υδρόλυμα της ημικυτταρίνης αποτελείται κυρίως από ξυλόζη, η οποία με τη βοήθεια ειδικευμένων μικροοργανισμών μπορεί να μετατραπεί σε αιθανόλη σύμφωνα με την αντίδραση ζύμωσης:



Όσον αφορά τη στοιχειομετρία της αντίδρασης έχουν προταθεί τρεις διαφορετικές περιπτώσεις δίνοντας απόδοση αιθανόλης κατά βάρος που κυμαίνεται από 30 έως 60%. Οι προτεινόμενες αντιδράσεις είναι:



Στη συνολική θεώρηση από την απόδοση της μετατροπής της ημικυτταρίνης σε πεντόζες και τις αποδόσεις της διεργασίας μετατροπής των πεντοζών σε αιθανόλη, θεωρείται ως απόδοση της διεργασίας το 50%.

Αποδοτικοί μικροοργανισμοί για τη ζύμωση ξυλόζης έχουν βρεθεί μεταξύ βακτηρίων, ζυμών και μυκήτων (φυσικών αλλά και ανασυνδυασμένων). Τα τελευταία 20 χρόνια η έρευνα έχει εστιάσει στην εύρεση τέτοιων μικροοργανισμών και στην κατανόηση του μεταβολισμού της ξυλόζης. Στον Πίνακα 6.6 δίνονται τυπικές αποδόσεις σε αιθανόλη και ολική ογκομετρική παραγωγικότητα αιθανόλης για τέτοιους μικροοργανισμούς σε εργαστηριακές διαλείπουσες καλλιέργειες με ξυλόζη ως πηγή άνθρακα. Η απόδοση που υπολογίζεται βασίζεται στην αρχική συγκέντρωση της ξυλόζης. Η ολική ογκομετρική παραγωγικότητα της αιθανόλης είναι

³⁴ Wright I.D., 1988, *Ethanol from biomass by enzymatic hydrolysis*, Chem. Eng. Proc., 84, 62-74.

³⁵ Lynd L.R., 1990, *Large-scale fuel ethanol from lignocellulose: Potential, economics, and research priorities*. Appl. Biochem. Biotechnology, 24/25, σελ. 695.

εκφρασμένη ως g/Lh και ορίζεται ως η τελική συγκέντρωση αιθανόλης διά του συνολικού χρόνου ζύμωσης.

Από τα μη ανασυνδυασμένα βακτήρια η υψηλότερη απόδοση που αναφέρεται είναι αυτή του *Clostridium thermohydrosulfuricum* 39E και είναι 0,39 g/g. Γενικά τα βακτήρια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μεγάλο εύρος υποστρωμάτων. Εκτός από μονοσακχαρίτες τα βακτήρια μπορούν να ζυμώσουν κυτταρίνη και άλλα βιο-πολυμερή (Wiegel και Ljungdahl, 1985³⁶). Το *Zymomonas mobilis* παράγει αιθανόλη με υψηλή απόδοση και παραγωγικότητα, όμως οι πηγές άνθρακα που χρησιμοποιεί περιορίζονται στη γλυκόζη, τη φρουκτόζη και τη σουκρόζη (Swings και DeLey, 1977³⁷). Με την ενσωμάτωση δύο οπερονίων (ξυλόζη ισομεράση και ξυλουλοκινάση) που κωδικοποιούν την αφομοίωση της ξυλόζης, το ανασυνδυασμένο βακτήριο αναπτύσσεται παρουσία μόνο της ξυλόζης. Δείχνει μάλιστα εξαιρετική συμπεριφορά με παραγωγικότητα σε αιθανόλη 0,57 g/Lh και απόδοση 0,44 g/g. Η γενετική μηχανική έχει αξιοποιηθεί για τη βελτίωση της απόδοσης αιθανόλης στα βακτήρια, με αποτέλεσμα πολλά ανασυνδυασμένα βακτήρια που δίνουν υψηλές αποδόσεις (0,44-0,52 g/g) και παραγωγικότητες (0,18-0,96 g/Lh).

Ενδεικτικά παρατίθεται ο συγκεντρωτικός Πίνακας 6.6 για διάφορα γένη βακτηρίων με την απόδοση και την παραγωγικότητά τους για δεδομένες συγκεντρώσεις γλυκόζης και ξυλόζης.

³⁶ Wiegel J. and Ljungdahl L.G., 1985, *The importance of thermophilic bacteria in biotechnology*, Crit. Rev. Biotechnology. 3/1, σελ. 39-108.

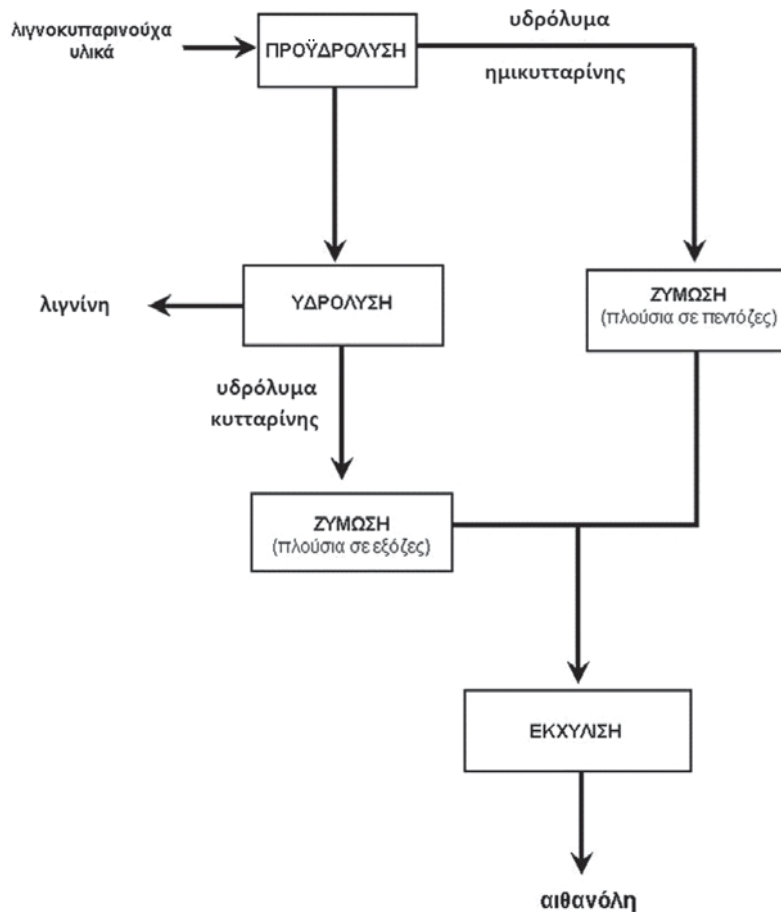
³⁷ Swings J. and De Ley J., 1977, *The biology of Zymomonas*. Bacterial. Rev. 1977, 41, 146.

Πίνακας 6.6 Παραδείγματα μικροοργανισμών που ζυμώνουν πεντόζες.
(Olsson και Hahn-Hilgerdal, 1996³⁸)

Γένος	Ξυλόζη (g/L)	Αιθανόλη (g/L)	Απόδοση (g/g)	Παραγωγικότητα (g/L/h)
Βακτήρια: σε φυσική μορφή				
<i>Clostridium saccharolyticum</i> ATCC 35040	25	5,2	0,21	0,05
<i>Thermoanaerobacter ethanolicus</i> ATCC 31938	4	1,5	0,36	
Βακτήρια: ανασυνδυασμένα				
<i>Erwinia chrysanthemi</i> B374 (pdc)	5		0,44	
<i>E. coli</i> B KO11 (pdc, adhB, frd)	80	41,6	0,52	0,87
<i>Zymomonas mobilis</i> CP4 (pZB5)	25	11	0,44	0,57
Ζύμες: σε φυσική μορφή				
<i>Candida blankii</i> ATCC 18735	50	5,1	0,10	0,07
<i>C. tropicalis</i> KY 5014 (2)	20	2,8	0,14	0,06
Ζύμες: ανασυνδυασμένες				
<i>Sacharomycae Cerevisae</i> (XYL 1, XYL 2)	21,7	1,6	0,07	0,07
<i>Sacharomycae Cerevisae</i> TJ1 (XYL, 1, XYL 2)	50,0	2,7	0,05	0,02
Μύκητες				
<i>Fusarium avenaceum</i> VTT-D-80146 (5)	50,0	12,0	0,24	0,07
<i>Fusarium oxysporum</i> VTT-D-80134 (3)	50,0	25,0	0,50	0.17

³⁸ Olsson L. and Hahn-Hilgerdal B., 1996, *Fermentation of lignocellulosic hydrolysates for ethanol production*, Enzyme and Microbial Technology 18:312-331.

Συνολικά η παραγωγή αιθανόλης από ΛΚΥ μπορεί να περιγραφεί γενικά από το ακόλουθο διάγραμμα:



Σχήμα 6.14 Γενικό διάγραμμα παραγωγής αιθανόλης από λιγνοκυτταρινούχα υλικά.

Επίσης είναι δυνατή και η χρήση ανασυνδυασμένων κυρίως μικροοργανισμών που μπορούν να ζυμώνουν ταυτόχρονα και εξόζες και πεντόζες. Σημαντική έρευνα γίνεται προς αυτή την κατεύθυνση.

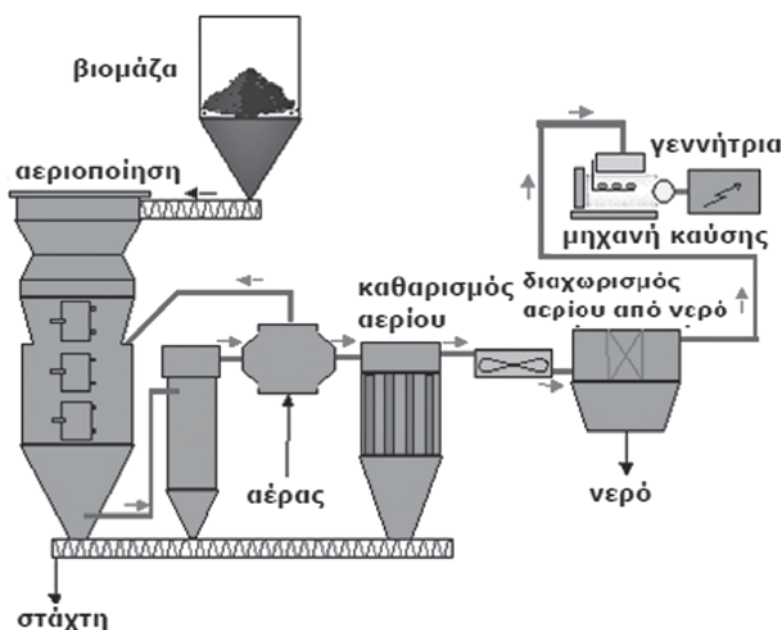
6.3.6 Παραγωγή υγρών καυσίμων με θερμοχημική μετατροπή βιομάζας

Η θερμοχημική [thermochemical] μετατροπή της βιομάζας οδηγεί είτε στην απευθείας παραγωγή ενέργειας (καύση) είτε στην παραγωγή καυσίμου, το οποίο στη συνέχεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτόνομα. Η τεχνολογία της αστραπιαίας πυρόλυσης [flash pyrolysis] αποτελεί μία από τις πολλά υποσχόμενες λύσεις για την

ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας (Vamvuka & Tsoutsos, 2002³⁹/Tsoutsos et al. 2007/Vallios et al., 2009⁴⁰). Κατ' αυτήν, τα ογκώδη δασικά και αγροτικά υπολείμματα, αφού τεμαχιστούν σε μικρά κομμάτια, μετατρέπονται, με τη βοήθεια ειδικού αντιδραστήρα, σε υγρό καύσιμο υψηλής ενεργειακής πυκνότητας, το βιοέλαιο [biooil].

Το βιοέλαιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο του πετρελαίου (έχει λίγο μικρότερη από τη μισή θερμογόνο δύναμη του πετρελαίου) σε εφαρμογές θέρμανσης (λέβητες, φούρνους), αλλά και παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (μηχανές εσωτερικής καύσης). Η αστραπιαία πυρόλυση της βιομάζας αποτελεί μία ενδιαφέρουσα διεργασία ηλεκτροπαραγωγής, ιδίως στην περιοχή μικρής κλίμακας ισχύος (<5 MWe).

Με την αεριοποίηση (Σχήμα 6.15), παράγεται αέριο καύσιμο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε καυστήρες αερίου για την παραγωγή ενέργειας. Οι σχετικές τεχνολογίες όμως βρίσκονται ακόμη σε ερευνητικό στάδιο και απαιτείται σημαντική περαιτέρω προσπάθεια προκειμένου να μπορέσουν τα πιλοτικά προγράμματα να φτάσουν σε σημείο να είναι οικονομικά συμφέρουσα η εφαρμογή τους σε ευρεία κλίμακα.



Σχήμα 6.15 Εκμετάλλευση βιομάζας με τη μέθοδο της αεριοποίησης.

³⁹ Vamvuka, D., Tsoutsos, T., 2002, *Energy exploitation of biomass residues in the island of Crete*, Energy Exploration and Exploitation, 20(1), 113-120.

⁴⁰ Vallios, I., Tsoutsos T. and Papadakis, G., 2009, *Design of Biomass District Heating Systems*, Biomass and Bioenergy, 33(4), σελ. 659-678.

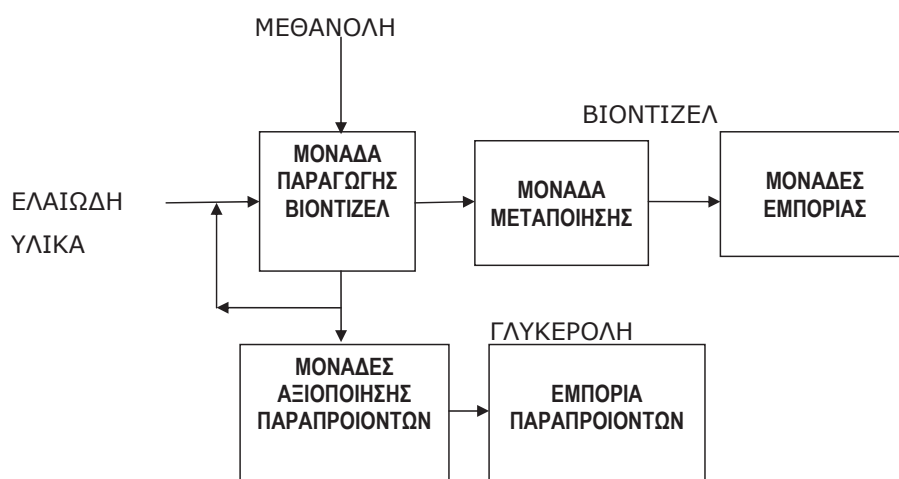
6.4 Βιοντίζελ

6.4.1 Παραγωγή βιοντίζελ

Οι πλέον γνωστές μέθοδοι παραγωγής βιοντίζελ [biodiesel] είναι:

- η άμεση χρήση και άλεση,
- τα μικρογαλακτώματα,
- η πυρόλυση και
- η εστεροποίηση (Knothe et al., 2005⁴¹).

Η συνήθης μέθοδος παραγωγής βιοντίζελ είναι της αλκοόλυσης (εστεροποίησης) των τριγλυκεριδίων (τριστέρες της γλυκερόλης με λιπαρά οξέα) που αποτελούν το κύριο συστατικό των φυτικών ελαίων και ζωικών λιπών. Για την παραγωγή του, χρησιμοποιούνται κυρίως φυτά αγροτικής παραγωγής αλλά και ζωικά λίπη, παραπροϊόντα καλλιεργειών, ακόμα και τηγανισμένα λάδια. Ως αλκοόλη χρησιμοποιείται συνήθως η μεθανόλη λόγω του χαμηλού κόστους και των φυσικών και χημικών πλεονεκτημάτων που διαθέτει. Η αντίδραση καταλύεται από βάσεις, οξέα και ένζυμα και πραγματοποιείται σε χαμηλές ή υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι, παράγονται μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων που συνιστούν το βιοντίζελ με παραπροϊόν τη γλυκερίνη (Sarantopoulos et al, 2009⁴², Che et al, 2012⁴³).



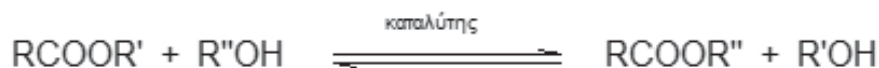
Σχήμα 6.16 Η διαδικασία παραγωγής βιοντίζελ.

⁴¹ Knothe, G, Gerpen, J.V., Krahl, J., 2005, *The Biodiesel Handbook*, AOCS.

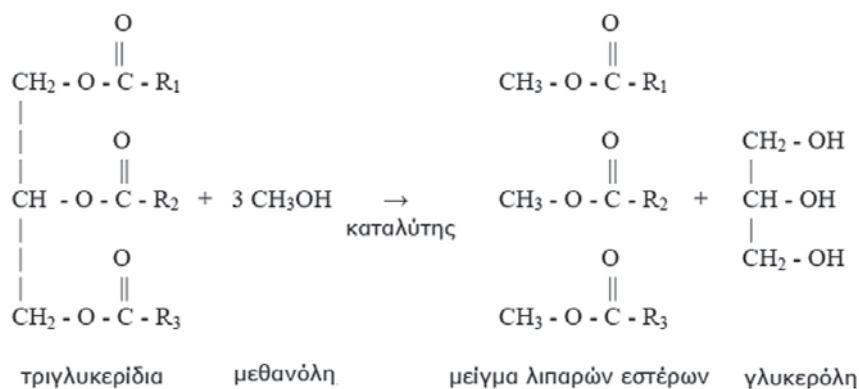
⁴² Sarantopoulos, I. Che, F., Tsoutsos, T., Bakirtzoglou, V., Willy, A., Bienvenue, D. Mulluh, N.F., 2009, *Evaluation of rural biodiesel production. Case study: Mango'o Village, Center Province, Cameroon*, Physics and Chemistry of the Earth, 34, 55-58.

⁴³ Che, F., Sarantopoulos, I., Tsoutsos, T., Gekas, V., 2012, *Exploring a promising feedstock for biodiesel production in Mediterranean countries: A study on free fatty acid esterification of olive pomace oil, submitted*, Biomass and Bioenergy, 36, 427-431.

Ο γενικός όρος εστεροποίηση [esterification] χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη σημαντική κατηγορία οργανικών αντιδράσεων όπου ένας εστέρας μετασχηματίζεται σε άλλον μέσω της ανταλλαγής ομάδας αλκοξυλίου. Ειδικά όταν ο αρχικός εστέρας αντιδρά με μία αλκοόλη (αλκοόλυση) αυτό πραγματοποιείται κατά σχήμα:



Η παρουσία καταλύτη (συνήθως ισχυρό οξύ ή βάση) επιταχύνει σημαντικά τη διαδικασία. Προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση της αντίδρασης και επομένως να επιτευχθεί υψηλή παραγωγή του εστέρα, η αλκοόλη πρέπει να είναι σε περίσσεια.



Σχήμα 6.17 Αντίδραση εστεροποίησης (Knothe et al, 2005⁴⁴).

Κατά την εστεροποίηση λιπών και ελαίων, 1 mole τριγλυκερίδιου αντιδρά με 3 mole αλκοόλης παρουσία ισχυρού οξέος ή βάσης, παράγοντας μείγμα αλκυλεστέρων λιπαρών οξέων και γλυκερίνης. Η γενική διαδικασία είναι ακολουθία τριών διαδοχικών και αντιστρέψιμων αντιδράσεων, στις οποίες τα διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια σχηματίζονται ως ενδιάμεσα προϊόντα (Σχήμα 6.16).

Συνήθως χρησιμοποιείται περίσσεια αλκοόλης για να αυξηθεί η απόδοση επιτρέποντας το διαχωρισμό από τη γλυκερίνη που σχηματίζεται. Διάφοροι παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων του τύπου καταλύτη (αλκαλικού ή όξινου), της μοριακής αναλογίας φυτικού ελαίου - αλκοόλης, της θερμοκρασίας, της καθαρότητας των αντιδραστηρίων (κυρίως η περιεκτικότητα σε νερό) και της περιεκτικότητας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα, επιδρούν στην εστεροποίηση, ανάλογα με τον τύπο του καταλύτη που χρησιμοποιείται.

⁴⁴ Knothe, G., Gerpen, J.V., Krahl, J., 2005, *The Biodiesel Handbook*, AOCS.



ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΥΡΕΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Η ευρείας κλίμακας διαδικασία παραγωγής του βιοντίζελ έχει να αντιμετωπίσει κρίσιμα περιβαλλοντικά προβλήματα:

- Διάθεσης υπολειμμάτων από την κύρια επεξεργασία (κυρίως χημικών).
- Αξιοποίησης παραπροϊόντων που παράγονται σε μεγάλη κλίμακα, όπως της γλυκερίνης.
- Ενεργειακά, αφού απαιτείται θερμική ενέργεια για τον έλεγχο της θερμοκρασίας, ηλεκτρική για την ανάδευση και τις αντλίες, αλλά και ενσωματωμένη ενέργεια για τις χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες.

Από τη δεκαετία του '80 μεταξύ των επιστημόνων καλλιεργείται η ιδέα του βιοδιυλιστηρίου (biorefinery), που έχει τη δυνατότητα να δώσει αριστοποιημένες απαντήσεις σε ολιστική αξιοποίηση της βιομάζας.

6.4.2 Πλεονεκτήματα - Μειονεκτήματα

α) Πλεονεκτήματα

Οι περισσότερες εκπομπές ρύπων μειώνονται από τη χρήση βιοντίζελ σε σύγκριση με το συμβατικό ντίζελ. Ειδικότερα, οι εκπομπές CO₂ μειώνονται σημαντικά, μέχρι και 60%, αν ληφθεί υπόψη η συνολική αλυσίδα παραγωγής (Tsoutsos et al., 2010⁴⁵), και μάλιστα, σύμφωνα με τη διεθνή πρακτική, εκτιμάται ότι ακόμα και αυτές δε συνεισφέρουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, καθώς το CO₂ που παράγεται κατά την καύση φυτών ισούται με το ποσό που δεσμεύεται κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης και το οποίο θα επαναδεσμευτεί κατά την επόμενη σοδειά των ενεργειακών καλλιεργειών, ολοκληρώνοντας έτσι τον κύκλο του πράσινου άνθρακα. Επίσης λόγω της απουσίας του θείου από τη σύσταση του βιοντίζελ οι εκπομπές SO₂ τείνουν στο μηδέν, σε αντίθεση με τις αντίστοιχες εκπομπές των συμβατικών καυσίμων που είναι ιδιαίτερα υψηλές, ενώ περιέχει λιγότερους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Ταυτόχρονα λόγω της υψηλής συγκέντρωσης οξυγόνου στη σύσταση του βιοντίζελ αυξάνω την απόδοση της καύσης περιορίζοντας τα

⁴⁵ Tsoutsos, T. Kouloumpis, V. Zafiris, T., Foteinis, S., 2010, *Life Cycle Assessment for biodiesel production under Greek climate conditions*, Journal of Cleaner Production, Volume 18, Issue 4, σελ. 328-335.



καυσαέρια ατελούς καύσης, μειώνοντας τις εκπομπές των PM_x κατά 48%, CO κατά 47% και άκαυστων υδρογονανθράκων κατά 67% (Knothe et al., 2006⁴⁶).

Σημαντικά επίσης είναι τα οφέλη λόγω των διαφορετικών ιδιοτήτων του βιοντίζελ. Πρόκειται για μη τοξικό υγρό, δεν προκαλεί ερεθισμούς στο δέρμα, είναι ασφαλέστερο στη χρήση από το συμβατικό ντίζελ χάρη στο αυξημένο σημείο ανάφλεξης του (σημείο ανάφλεξης βιοντίζελ 120°C, σημείο ανάφλεξης ντίζελ 77°C) βελτιώνοντας τις λιπαντικές ικανότητες στους κινητήρες (Knothe κ.ά., 2005⁴⁷). Το βιοντίζελ βιοαποικοδομείται τέσσερις φορές ταχύτερα από το συμβατικό ντίζελ, ενώ διαθέτει αυξημένο αριθμό κετανίων συγκριτικά με το συμβατικό ντίζελ βελτιώνοντας την ικανότητα ανάφλεξης του καυσίμου υπό συμπίεση.

Σημαντικά είναι τα οφέλη και σε κοινωνικό επίπεδο, καθώς μειώνεται η εξάρτηση της χώρας από ξένες ενεργειακές πηγές, ενώ ενισχύεται η απασχόληση και συγκρατούνται πληθυσμοί στην περιφέρεια με την παράλληλη ενδυνάμωση της εγχώριας γεωργίας μέσω των ενεργειακών καλλιεργειών.

Β) Μειονεκτήματα

Σημαντικό μειονέκτημα της χρήσης βιοντίζελ είναι οι αυξημένες εκπομπές NO_x συγκριτικά με το συμβατικό ντίζελ μέσω της χρήσης καταλυτών. Τα οχήματα που χρησιμοποιούν συμβατικό ντίζελ δεν είναι εξοπλισμένα με καταλυτικούς μετατροπείς λόγω της περιεκτικότητας θείου στη σύστασή τους που καταστρέφει τους μετατροπείς. Εφόσον το βιοντίζελ δεν περιέχει θείο, το πρόβλημα μπορεί εύκολα να αντιμετωπιστεί με την προσθήκη μετατροπέων στα οχήματα.

Το κόστος παραγωγής του βιοντίζελ αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα, όμως η συνεχώς αυξανόμενη τιμή του πετρελαίου αυξάνει παράλληλα και την ανταγωνιστικότητα του βιοντίζελ σε σχέση με το συμβατικό.

Το σημείο πήξης του βιοντίζελ ποικίλλει ανάλογα με τη σύσταση σε διαφορετικούς τύπους εστέρων που περιέχει ($\geq -15^\circ\text{C}$). Εντούτοις, το βιοντίζελ έχει υψηλότερο σημείο πήξης και εξάτμισης από το συμβατικό ντίζελ. Αποτέλεσμα της ιδιαιτερότητας αυτής του βιοντίζελ είναι η απαίτηση για θέρμανση των δεξαμενών αποθήκευσης, γεγονός που απασχολεί κυρίως χώρες με ψυχρότερα κλίματα και σπανιότερα μεσογειακές χώρες.

Το βιοντίζελ έχει μειωμένο ενεργειακό περιεχόμενο συγκριτικά με το συμβατικό ντίζελ. Ενδεικτικά το ενεργειακό περιεχόμενο βιοντίζελ προερχόμενο από σογιέ-

⁴⁶ Knothe, G., Sharp, S.A., Ryan, T.W., 2006, *Energy & Fuels*, ACS publications.

⁴⁷ Knothe, G., Gerpen, J.V., Krahl, J., 2005, *The Biodiesel Handbook*, AOCS.

λαιο παράγει 37,2 MJ/kg καυσίμου, ενώ το συμβατικό ντίζελ 42,6 MJ/kg καυσίμου (Knothe et al, 2005⁴⁸).

Σήμερα η ευρεία αξιοποίηση των βιοκαυσίμων πρέπει να απαντήσει σε σημαντικές ερωτήσεις που αφορούν τον ανταγωνισμό στον τομέα της παραγωγής τους από τα τρόφιμα, το καθαρό ενεργειακό τους ισοζύγιο, αλλά και γενικότερα την περιβαλλοντική τους συμπεριφορά. Στο επόμενο κεφάλαιο γίνεται αναφορά ειδικότερα στα προβλήματα αυτά.

6.5 Βιοαέριο

Σημαντικές ενεργειακές ανάγκες μπορούν επίσης να καλυφθούν με τη χρήση του βιοαερίου [biogas] ως καυσίμου σε μηχανές εσωτερικής καύσης, για την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.15. Αυτό αποτελείται κυρίως από CH₄ και CO₂ και παράγεται από την αναερόβια χώνευση κτηνοτροφικών κυρίως αποβλήτων, όπως είναι τα λήμματα των χοιροστασίων, πτηνοτροφείων, βουστασίων, καθώς και των βιομηχανικών [industrial] και αστικών [urban] οργανικών απορριμμάτων [wastes].

Στην περίπτωση των κτηνοτροφικών αποβλήτων, η παραγωγή του βιοαερίου γίνεται σε ειδικές εγκαταστάσεις, απλούστερες ή συνθετότερες, ανάλογα με το είδος της εφαρμογής. Σ' αυτές, εκτός από το βιοαέριο, παράγεται και πολύ καλής ποιότητας οργανικό λίπασμα, του οποίου η διάθεση στην αγορά μπορεί να συμβάλει στην οικονομική βιωσιμότητα μιας τέτοιας εφαρμογής.

Στην περίπτωση των αστικών απορριμμάτων, το βιοαέριο παράγεται στους Χώρους Υγειονομικής Ταφής Υπολειμμάτων (ΧΥΤΥ). Η μάστευσή του μπορεί να αρχίσει μετά το δεύτερο ή τον τρίτο χρόνο της απόθεσης αυτών και εξαρτάται από την ποσότητά τους. Από την άλλη πλευρά, η ποσότητα του βιοαερίου που μαστεύεται εξαρτάται κυρίως από την περιεκτικότητα των αποτιθέμενων απορριμμάτων σε οργανικά υλικά, καθώς και από την ποιότητα του υλικού επικάλυψης των στρώσεων. Αυτό θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο στεγανό, ώστε να επιτυγχάνεται η αναερόβια χώνευση, εμποδίζοντας, ταυτόχρονα, την απαέρωση του παραγόμενου βιοαερίου.

⁴⁸ Knothe, G., Gerpen, J.V., Krahl, J., 2005, *The Biodiesel Handbook*, AOCS.



Σχήμα 6.18 Συλλογή και εκμετάλλευση βιοαερίου από ΧΥΤΥ για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

6.6 Ενεργειακές καλλιέργειες

6.6.1 Εισαγωγή

Οι ενεργειακές καλλιέργειες [energy crops] είναι καλλιεργούμενα ή αυτοφυή είδη, παραδοσιακά ή νέα, τα οποία παράγουν ως κύριο προϊόν βιομάζα για διάφορους ενεργειακούς σκοπούς, όπως παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας, παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων κ.ά. Παραδοσιακές καλλιέργειες των οποίων το τελικό προϊόν θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας και βιοκαυσίμων θεωρούνται επίσης ενεργειακές καλλιέργειες.

Οι καλλιέργειες αυτές έχουν ήδη υψηλή παραγωγικότητα σε βιομάζα και αναφέρονται σε δύο κύριες κατηγορίες, τις **γεωργικές** και τις **δασικές**. Οι γεωργικές ενεργειακές καλλιέργειες διακρίνονται περαιτέρω σε **ετήσιες** και **πολυετείς**. Χαρακτηριστικές καλλιέργειες κατάλληλες για τη χώρα μας λόγω των κλιματικών συνθηκών απεικονίζονται στον Πίνακα 6.7.

Πίνακας 6.7 Ενεργειακές καλλιέργειες κατάλληλες για τη χώρα μας.

Δασικές Ενεργειακές Καλλιέργειες	• Ευκάλυπτος • Ψευδακακία
Γεωργικές Ενεργειακές Καλλιέργειες	Πολυετείς: • Καλάμι • Μίσχανθος • Αγριαγκινάρα
	Ετήσιες: • Σόργο • Κέναφ • Ελαιοκράμβη • Ηλίανθος

Οι ενεργειακές καλλιέργειες ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με τα υλικά με τα οποία εξασφαλίζεται η ενέργεια:

1. Γεωργικές φυτείες που τα παραγόμενα προϊόντα περιέχουν **άμυλο ή σάκχαρο**, τα οποία μπορούν να μετατραπούν σε αιθανόλη.
2. Γεωργικές φυτείες που τα παραγόμενα προϊόντα περιέχουν **έλαια** κατάλληλα για την παραγωγή βιοντίζελ.
3. **Δασικές φυτείες** που η παραγόμενη βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή θερμότητας ή ηλεκτρισμού με καύση, πυρόλυση ή αεριοποίηση.

Το κύριο πλεονέκτημά τους είναι ότι η σταθερή παραγωγή τους μπορεί να εξασφαλίσει μεγάλης κλίμακας, μακροπρόθεσμη προμήθεια πρώτης ύλης, με ομοιόμορφα ποιοτικά χαρακτηριστικά σε μονάδες παραγωγής υγρών βιοκαυσίμων και ενέργειας. Ειδικά οι νέες καλλιέργειες παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερες αποδόσεις ανά εδαφική μονάδα από τις συμβατικές. Αυτές οι υψηλότερες αποδόσεις βελτιώνουν την οικονομικότητά τους και ελαχιστοποιούν τις απαιτήσεις σε έδαφος, αγροχημικά μεταφορικά, καθώς και τις αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Λαμβάνοντας υπόψη τα πολλαπλά οφέλη της ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας αλλά και τις ιδιαιτερότητες του ελληνικού αγροτικού τομέα, οι καλλιέργειες αυτές αποτελούν, από τη μία πλευρά, αξιόπιστη και ελκυστική λύση, τόσο για την παραγωγή ενέργειας και υγρών βιοκαυσίμων, όσο και για την αύξηση της ανταγωνιστικότητας του αγροτικού χώρου, την ενίσχυση της απασχόλησης και την προστασία του περιβάλλοντος.

Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί ότι οι ενεργειακές καλλιέργειες αποκτούν τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερη σημασία για τις ανεπτυγμένες χώρες, που προσπαθούν, μέσω αυτών, να περιορίσουν, πέραν των περιβαλλοντικών και ενεργειακών τους προβλημάτων, και το πρόβλημα των γεωργικών πλεονασμάτων. Όπως είναι γνωστό σε ευρωπαϊκό επίπεδο, τα γεωργικά πλεονάσματα, και τα οικονομικά προβλήματα που αυτά δημιουργούν, οδηγούν αναπόφευκτα στη μείωση της γεωργικής γης και της αγροτικής παραγωγής.

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗ ΒΙΩΣΙΜΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ

Τα περιβαλλοντικά, οικονομικά και κοινωνικά προβλήματα που συνδέονται με τις ενεργειακές καλλιέργειες οφείλονται κυρίως στην αντιμετώπισή τους με ανάλογο τρόπο όπως οι συμβατικές και όχι ως ένα διαφορετικό/εναλλακτικό σύστημα (Tsoutsos & Stamboulis, 2005⁴⁹),

Τα περιβαλλοντικά προβλήματα προκύπτουν κυρίως από την κλίμακα παραγωγής τους, την ένταση των παραγωγικών εισροών που απαιτούνται (νερό, λίπανση, ενέργεια κ.λπ.), αλλά και τις σημερινές καλλιεργητικές πρακτικές (υπερλίπανση με κίνδυνο ρύπανσης υπόγειων υδάτων, υπερκατανάλωση νερού, μονοκαλλιέργειες κ.λπ.). Η αξιοποίηση των υπολειμμάτων από τις καλ-

⁴⁹ Tsoutsos, T.D., Stamboulis, Y., 2005, *The sustainable diffusion of Renewable Energy technologies as an example of an Innovation-Focused Policy*, Technovation, 25/7, σελ. 753-761.

λιέργειες για οργανικό λίπασμα, ειδών με χαμηλή απαίτηση σε εισροές, εδαφών που δεν έχουν άλλη αξιοποίηση βελτιώνει τα προβλήματα αυτά

Τα οικονομικά και κοινωνικά προβλήματα αφορούν κυρίως (α) τη λειτουργία των παγκόσμιων αγορών και τη δημιουργία κερδοσκοπικών funds (β) τον αθέμιτο ανταγωνισμό τους με τα τρόφιμα (γ) τη ραγδαία αύξηση της ζήτησης και για ενέργεια, αλλά και για τρόφιμα. Η δημιουργία μηχανισμού εξορθολογισμού των ανωτέρω, η εκπαίδευση-ενημέρωση του πληθυσμού, αλλά και η ευρεία αξιοποίηση των υπολειμμάτων βιομάζας από: (α) τις αγροτικές δραστηριότητες, (β) τον κλάδο επεξεργασίας τροφίμων αποτελούν εργαλεία για την επίλυση των θεμάτων αυτών.

Εν κατακλείδι: τα βιοκαύσιμα αποτελούν τόσο ευκαιρία όσο και απειλή. Η βιώσιμη διαχείριση ενός νέου παραγωγικού συστήματος που διαμορφώνεται αποτελεί ανάγκη για θετική προοπτική.

Εντούτοις έχει αναπτυχθεί, παγκόσμια, προβληματισμός όχι μόνο σε σχέση με τα καθαρά περιβαλλοντικά πλεονεκτήματά τους, αλλά και για τον ανταγωνισμό των βιοκαυσίμων, από ενεργειακές καλλιέργειες, με τα τρόφιμα. Συχνά δε αναφέρονται ως μία από τις αιτίες για έλλειψη τροφίμων στον αναπτυσσόμενο κόσμο, αλλά και την αύξηση τιμών στον αναπτυγμένο. Ένα μεγάλο μέρος των προβλημάτων αυτών συνδέεται (α) με τη λειτουργία των παγκόσμιων αγορών (β) με την αντιμετώπιση των ενεργειακών καλλιεργειών με την ίδια φιλοσοφία (επέκταση, ένταση παραγωγικών εισροών) όπως και οι συμβατικές καλλιέργειες.

Στα πλαίσια των ερευνητικών δραστηριοτήτων του εργαστηρίου Ανανεώσιμων και Βιώσιμων Ενεργειακών Συστημάτων του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος έχει μελετηθεί βιοντίζελ που παράγεται από διάφορες πρώτες ύλες, μεταξύ των οποίων και από ενεργειακές καλλιέργειες ελαιοκράμβης, ηλίανθου και σόγιας που αποτελούν τις δημοφιλέστερες στην Ευρωπαϊκή Ένωση για την παραγωγή βιοντίζελ.

6.6.2 Ελαιοκράμβη

Η ελαιοκράμβη [*Brassica* spp.] είναι ετήσιο φυτό της κατηγορίας των Σταυρανθών ή Βρασσικίδων [*Crusiferae* or *Brassicaceae*]. Πρόκειται για αγρωστώδες φυτό μικρής ημέρας των τροπικών και υποτροπικών κλιμάτων. Μπορεί να προσαρμοστεί σε μεγάλο εύρος κλιματικών και εδαφικών συνθηκών. Πολλαπλασιάζεται με σπόρο και καλλιεργείται κυρίως ως πρώτη ύλη για παραγωγή ελαίου και σε μικρότερη κλίμακα για τα φύλλα της (για ανθρώπινη κατανάλωση, ζωοτροφή και λίπανση).

Μετά την εξαγωγή του ελαίου τα υπολείμματα της (η λεγόμενη πίτα) χρησιμοποιούνται στην κτηνοτροφία, καθώς είναι πλούσια σε περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη. Η ελαιοκράμβη θεωρείται παγκοσμίως το τρίτο σημαντικότερο ελαιοπαραγωγό φυτό, μετά τη σόγια και το φοινικέλαιο. Ο μικρός στρογγυλός σπόρος της έχει κατά μέσο όρο πλούσια περιεκτικότητα σε λάδι (30-50%) και η παραγόμενη πίτα είναι πλούσια σε πρωτεΐνη (10-45%) (FAO, 2006⁵⁰).

Τα στελέχη αποτελούνται από έναν κεντρικό δακτύλιο με ίνες μικρού μήκους και το φλοιό με ίνες μεγάλου μήκους. Από τις τελευταίες μπορεί να παραχθεί χαρτί ανώτερης ποιότητας. Η καλλιέργειά του παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα, αφού μπορούν να παραχθούν σημαντικές ποσότητες βιομάζας ακόμη και σε συνθήκες μειωμένων εισροών (άρδευση, λίπανση, ζιζανιοκτόνα).



Εικόνα 6.1 Ελαιοκράμβη (www.wikipedia.org).

⁵⁰ FAO Regional office for Europe, 2006, *Renewable Energy, Potential energy crops for Europe and the Mediterranean region*, FAO/FAL.

6.6.3 Ηλίανθος

Ο ηλίανθος [*Helianthus annuus* L], ετήσιο φυτό της οικογένειας Compositae, ένα από τα 67 είδη του γένους *Helianthus*, χαρακτηρίζεται ως ανοιξιάτικη καλλιέργεια, με καλή προσαρμοστική ικανότητα για τις ελληνικές συνθήκες παραγωγής, ενώ είναι ευρέως διαδεδομένη και γνωστή στη χώρα μας. Αποτελεί εύκολο στη διαχείρισή του φυτό με ευνοϊκά χαρακτηριστικά, όπως υψηλή περιεκτικότητα σε έλαιο και ελαϊκό οξύ. Η καλλιέργεια αυτή έχει τη δυνατότητα αξιοποίησης των μη αρδευόμενων και χαμηλής γονιμότητας εδαφών, με παράλληλα ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς την απόδοσή τους σε καρπό, ενώ απαιτεί ειδικό εξοπλισμό για τη συλλογή του.

Καλλιεργείται σε μεγάλο εύρος εδαφικών και κλιματικών συνθηκών, από ξηρές περιοχές με άρδευση μέχρι θερμές περιοχές χωρίς άρδευση.



Εικόνα 6.2 Ηλίανθος (www.wikipedia.org).

Μέχρι σήμερα το ηλιέλαιο χρησιμοποιείται ως εδώδιμο λόγω της υψηλής του τιμής και των οριακών αποθεμάτων σε σύγκριση με άλλα έλαια και δευτερευόντως στη βιομηχανία για την παρασκευή σαπουνιών, κεριών, βερνικιών, χρωμάτων, καθώς και για φωτισμό. Μετά την εξαγωγή του ελαίου, η πίτα που απομένει αποτελεί ζωοτροφή υψηλής θρεπτικής αξίας με 20-30% περιεκτικότητα σε ακατέργαστη πρωτεΐνη. Η μέση περιεκτικότητα ολόκληρου του σπόρου σε λάδι είναι 40-50% και του ενδοσπερμίου 50-60% (FAO, 2006⁵¹).

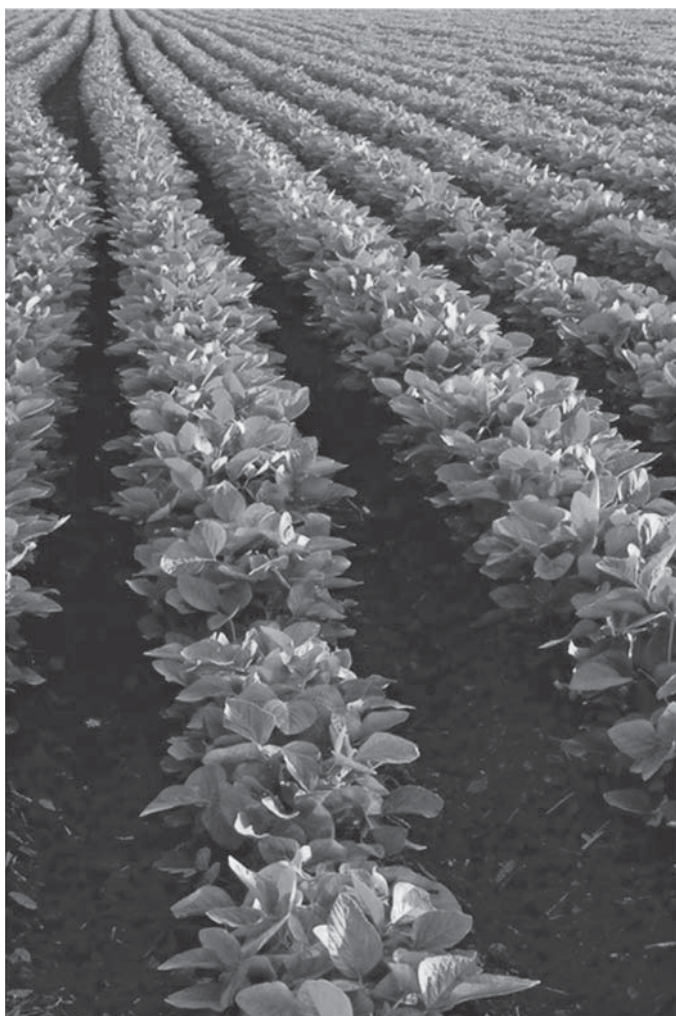
6.6.4 Σόγια

Το φυτό της σόγιας [soya] ανήκει στην κατηγορία των οσπρίων. Είναι ετήσιο φυτό με ύψος 20-200 cm. Οι σπόροι του έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες (38-43%), ενώ η περιεκτικότητά τους σε σπορέλαιο δεν είναι ιδιαίτερα υψηλή (18-25%). Τέλος το τρίτο συστατικό των σπόρων είναι οι υδρογονάνθρακες (περίπου 24%) (FAO, 2006⁵²).

Λόγω της υψηλής σύστασης του φυτού σε πρωτεΐνες, η σόγια έχει την ικανότητα να επανέρχεται μετά από προσωρινή ξήρανσή της εφόσον απορροφήσει ποσότητες νερού. Η καλλιέργεια του φυτού παγκόσμια χρησιμοποιείται για παραγωγή σογιέλαιου, ζωοτροφής και ένα μικρό ποσοστό καταναλώνεται ως εδώδιμο αποτελώντας συστατικό σε διαφορετικές ομάδες τροφών. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εναλλαγή καλλιεργειών, καθώς έχει την ικανότητα βελτίωσης της ποιότητας του εδάφους αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε άζωτο. Η παραγωγή του φυτού στην Ευρώπη είναι ιδιαίτερα περιορισμένη – κυρίως παραγωγός είναι οι ΗΠΑ και ακολουθούν η Αυστραλία, η Βραζιλία και η Αργεντινή.

⁵¹ FAO Regional office for Europe, 2006, *Renewable Energy, Potential energy crops for Europe and the Mediterranean region*, FAO/FAL.

⁵² FAO Regional office for Europe, 2006, *Renewable Energy, Potential energy crops for Europe and the Mediterranean region*, FAO/FAL.



Εικόνα 6.3 Σόγια (www.wikipedia.org).



