

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε.**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΑΠΟ ΑΓΡΟΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΠΡΟΙΟΝΤΑ ΤΟΥΣ



**ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ: ΑΝΤΩΝΟΠΟΥΛΟΥ ΙΩΑΝΝΑ
ΜΗΤΡΟΥΛΗ ΣΟΥΛΤΑΝΑ**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΓΙΑΝΝΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΠΑΤΡΑ 2019

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν τεύχος αποτελεί την πτυχιακή εργασία που εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε. της Σχολής Τεχνολογικών Εφαρμογών του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Δυτικής Ελλάδας και έχει ως αντικείμενο την παραγωγή βιοκαυσίμων από τη βιομάζα.

Σκοπός της πτυχιακής αυτής εργασίας είναι η παρουσίαση των τεχνολογιών παραγωγής των βιοκαυσίμων καθώς και των πλεονεκτημάτων που αυτά παρουσιάζουν.

Θέλουμε να εκφράσουμε τις ευχαριστίες μας στον επιβλέποντα καθηγητή μας κ. Γιαννάκη Ιωάννη για την ανάθεση του θέματος καθώς και για τη συνεχή καθοδήγηση και τη βοήθεια που μας προσέφερε.

Αντωνοπούλου Ιωάννα
Μητρούλη Σουλτάνα

Μάρτιος 2019

Υπεύθυνη Δήλωση Σπουδαστών: Οι κάτωθι υπογεγραμμένοι σπουδαστές έχουμε επίγνωση των συνεπειών του Νόμου περί λογοκλοπής και δηλώνουμε υπεύθυνα ότι είμαστε συγγραφείς αυτής της Πτυχιακής Εργασίας, αναλαμβάνοντας την ευθύνη επί ολοκλήρου του κειμένου εξ ίσου, έχουμε δε αναφέρει στην Βιβλιογραφία μας όλες τις πηγές τις οποίες χρησιμοποιήσαμε και λάβαμε ιδέες ή δεδομένα. Δηλώνουμε επίσης ότι, οποιοδήποτε στοιχείο ή κείμενο το οποίο έχουμε ενσωματώσει στην εργασία μας προερχόμενο από Βιβλία ή άλλες εργασίες ή το διαδίκτυο, γραμμένο ακριβώς ή παραφρασμένο, το έχουμε πλήρως αναγνωρίσει ως πνευματικό έργο άλλου συγγραφέα και έχουμε αναφέρει ανελλιπώς το όνομά του και την πηγή προέλευσης.

Οι σπουδαστές

Αντωνοπούλου Ιωάννα

Μητρούλη Σουλτάνα

.....
(Υπογραφή)

.....
(Υπογραφή)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εισαγωγή παρουσιάζονται οι λόγοι που οδήγησαν στην ανάπτυξη της τεχνολογίας των βιοκαυσίμων.

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζεται τα σημαντικότερα βιοκαύσιμα καθώς και οι φυτικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τους.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται εκτενής παρουσίαση των μεθόδων παραγωγής του βιοαερίου.

Το τρίτο κεφάλαιο είναι αφιερωμένο στις τεχνολογίες παραγωγής βιοντίζελ πρώτης γενιάς.

Στο τέταρτο κεφάλαιο αναλύονται οι μέθοδοι παραγωγής βιοαιθανόλης πρώτης γενιάς από ζάχαρη και άμυλο.

Το πέμπτο κεφάλαιο είναι αφιερωμένο στα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς και τις τεχνικές παραγωγής τους από τη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα.

Το έκτο κεφάλαιο είναι αφιερωμένο στα βιοκαύσιμα τρίτης γενιάς και τις μεθόδους παραγωγής τους.

Στο έβδομο κεφάλαιο περιέχονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα εργασία.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1. ΦΥΤΙΚΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ	
1.1 Γενικά.....	5
1.2 Είδη βιοκαυσίμων.....	6
1.3 Κύρια συστατικά της φυτικής βιομάζας.....	8
1.3.1 Κυτταρίνη.....	8
1.3.2 Ημικυτταρίνη.....	9
1.3.3 Λιγνίνη.....	9
1.4 Βιομάζα για την παραγωγή βιοαιθανόλης.....	10
1.5 Πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντήζελ.....	11
1.5.1 Φυτικά έλαια.....	12
1.5.2 Λίπη και έλαια από απόβλητα διεργασιών παρασκευής τροφίμων.....	13
1.5.3 Έλαια προερχόμενα από μικροβιακή παραγωγή.....	14
1.6 Πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοαερίου.....	14
2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ	
2.1 Γενικά.....	16
2.2 Υποστρώματα για την παραγωγή βιοαερίου.....	18
2.3 Αναερόβια χώνευση.....	19
2.3.1 Υδρόλυση.....	20

2.3.2 Οξεογένεση.....	21
2.3.3 Ακετογένεση.....	21
2.3.4 Μεθανογένεση.....	22
2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία παραγωγής βιοαερίου.....	22
2.4.1 Θερμοκρασία.....	23
2.4.2 Θρεπτικά συστατικά.....	23
2.4.3 pH και ρυθμιστική ικανότητα.....	24
2.4.4 Τα πτητικά λιπαρά οξέα.....	24
2.4.5 Το φορτίο (OLR).....	25
2.5 Τεχνικές για την ενίσχυση της παραγωγής βιοαερίου.....	25
2.5.1 Χρήση πρόσθετων ουσιών.....	25
2.5.2 Ανακύκλωση του χωνεμένου πολτού.....	27
2.5.3 Μεταβολή των λειτουργικών παραμέτρων.....	27
2.5.4 Βιοφίλτρα/αντιδραστήρες σταθερής μεμβράνης.....	31
3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ 1^{ης} ΓΕΝΙΑΣ	
3.1 Γενικά.....	33
3.2 Ιδιότητες του βιοντίζελ.....	33
3.3 Χαρακτηρισμός του βιοντίζελ.....	35
3.4 Τεχνολογία παραγωγής βιοντίζελ.....	40
3.5 Καταλυτική μέθοδος.....	42
3.6 Μη καταλυτική μέθοδος.....	44
3.7 Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία μετεστεροποίησης.....	45
3.8 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του βιοντίζελ.....	46
3.8.1 Πλεονεκτήματα του βιοντίζελ.....	46
3.8.2 Μειονεκτήματα του βιοντίζελ.....	47
4. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟ-ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ 1^{ης} ΓΕΝΙΑΣ	
4.1 Γενικά.....	48
4.2 Παραγωγή βιοαιθανόλης από διάφορες πρώτες ύλες.....	49
4.3 Παραγωγή βιοαιθανόλης από πρώτες ύλες που περιέχουν ζάχαρη.....	52
4.4 Παραγωγή βιοαιθανόλης από πρώτες ύλες που περιέχουν	

άμυλο.....	56
4.4.1 Διαδικασία ξηρής άλεσης καλαμποκιού.....	57
4.4.2 Διαδικασία υγρής άλεσης καλαμποκιού.....	58
5. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ 2^{ης} ΓΕΝΙΑΣ	
5.1 Γενικά.....	61
5.2 Σύνθεση της λιγνοκυτταρινικής πρώτης ύλης.....	62
5.3 Διεργασίες παραγωγής βιοκαυσίμων 2 ^{ης} γενιάς.....	65
5.4 Φυσική μετατροπή.....	66
5.4.1 Μηχανική εξαγωγή.....	66
5.4.2 Μπρικετοποίηση βιομάζας.....	67
5.4.3 Απόσταξη.....	67
5.5 Θερμοχημική μετατροπή.....	67
5.5.1 Άμεση καύση.....	68
5.5.2 Αεριοποίηση.....	68
5.5.3 Υγροποίηση.....	69
5.5.4 Πυρόλυση.....	71
5.6 Υδρογονοκατεργασία φυτικών ελαίων-πράσινο ντίζελ.....	73
5.7 Βιοέλαιο.....	75
5.8 FT πετρέλαιο ή πράσινο καύσιμο κινητήρων.....	77
5.9 Παραγωγή βιοαιθανόλης από λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες.....	80
5.9.1 Βιοχημική μετατροπή.....	81
5.9.2 Θερμοχημική μετατροπή.....	84
5.9.3 Η βιοαιθανόλη 2 ^{ης} γενιάς ως καύσιμο.....	86
6. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ 3^{ης} ΓΕΝΙΑΣ	
6.1 Γενικά.....	88
6.2 Παραγωγή υδρογόνου από μικροφύκη.....	91
6.3 Παραγωγή αιθανόλης από μικροφύκη.....	92
6.4 Παραγωγή βιοαερίου από μικροφύκη.....	94
6.5 Παραγωγή βιοντίζελ από μικροφύκη.....	95
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	97

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	99

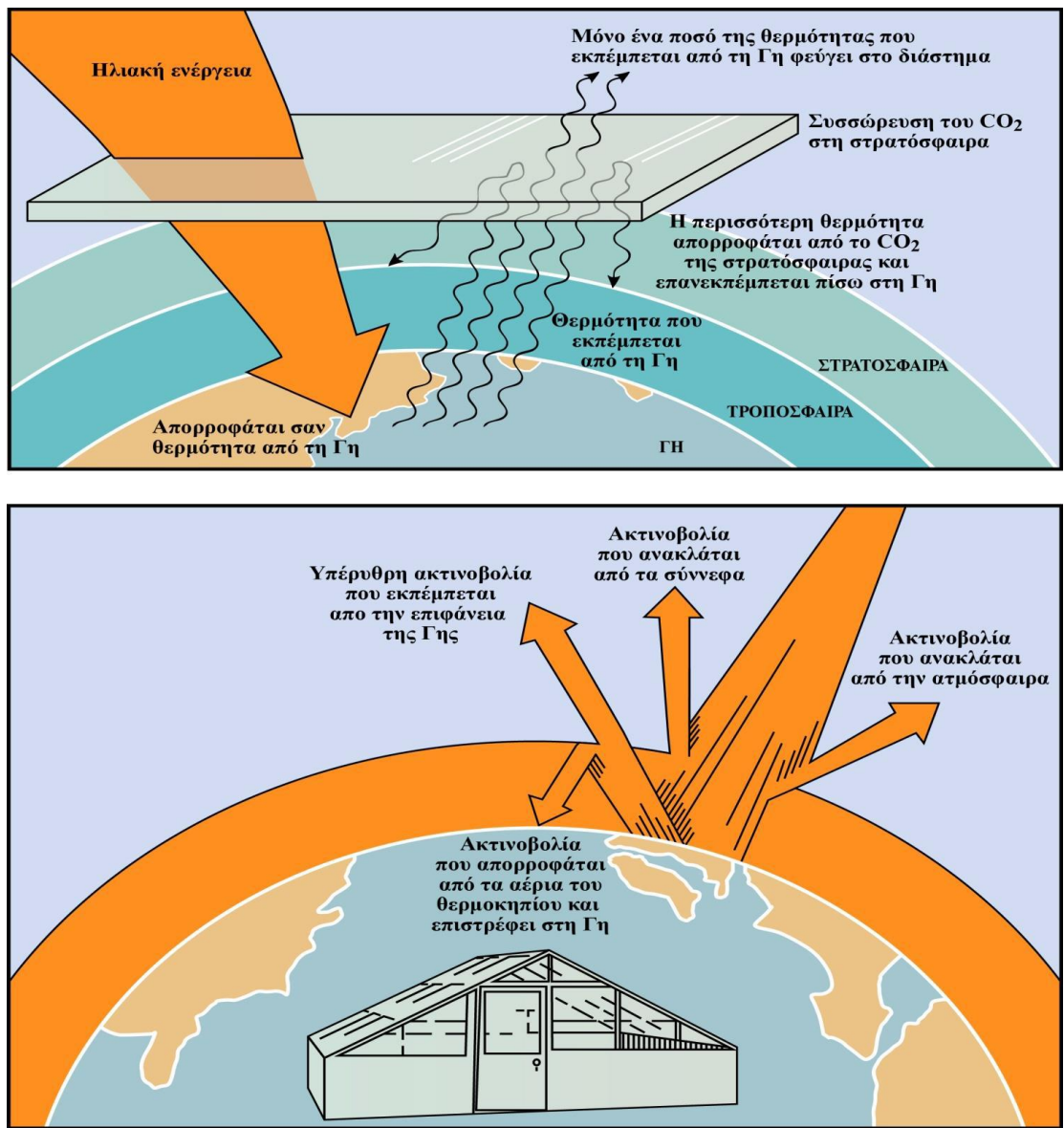
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην εποχή μας απαιτούνται μεγάλες ποσότητες ενέργειας για την βιομηχανία, τις μετακινήσεις και για τις ανάγκες θέρμανσης και ψύξης. Ο ρυθμός παραγωγής και κατανάλωσης ενέργειας αυξάνεται συνεχώς σε παγκόσμιο επίπεδο. Καύσιμα είναι οι ουσίες, οι οποίες, εάν υποβληθούν σε κατάλληλες χημικές (συνήθως οξείδωση), ή πυρηνικές αντιδράσεις, εκλύουν θερμότητα με τέτοιο ρυθμό, ώστε αυτή να είναι εκμεταλλεύσιμη για την παραγωγή μηχανικού έργου σε θερμικές μηχανές, καθώς και για τη μετατροπή της σε άλλες μορφές ενέργειας [3]. Σήμερα, η σημαντικότερη πηγή ενέργειας είναι τα ορυκτά καύσιμα, δηλαδή οι γαιάνθρακες, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, τα οποία καλύπτουν το 90% των ενεργειακών απαιτήσεων παγκοσμίως. Είναι σίγουρο ότι τα ορυκτά καύσιμα θα συνεχίσουν και τα επόμενα χρόνια να αποτελούν μία πολύ σημαντική πηγή ενέργειας. Όμως τις τελευταίες δεκαετίες έχουν αρχίσει να διατυπώνονται πολλοί προβληματισμοί σχετικά με τη χρήση τους για την παραγωγή ενέργειας και να αναζητούνται εναλλακτικές πηγές ενέργειας. Οι κυριότεροι λόγοι για αυτό είναι:

- ✓ Οι αυξημένες εκπομπές CO₂, NO_x, N₂O, SO_x, VOC και ναοσωματιδίων και η συνακόλουθη ατμοσφαιρική ρύπανση που εκδηλώνεται με το φαινόμενο του θερμοκηπίου και την υπερθέρμανση του πλανήτη, την όξινη βροχή και την αιθαλομίχλη.
- ✓ Η οικονομική εξάρτηση από τις μεγάλες διακυμάνσεις των τιμών του αργού πετρελαίου.
- ✓ Η σημαντική μείωση των αποθεμάτων του αργού πετρελαίου.

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου οφείλεται κυρίως στην αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂ και λιγότερο στην αύξηση της συγκέντρωσης του

μεθανίου στην ατμόσφαιρα. Ένα μεγάλο μέρος της επανεκπεμπόμενης από τη γη ηλιακής ακτινοβολίας απορροφάται από το CO₂ της στρατόσφαιρας και επανεκπέμπεται πίσω στη γη προκαλώντας σταδιακή άνοδο της θερμοκρασίας του πλανήτη με αποτέλεσμα την ανησυχητική μεταβολή του κλίματος με τεράστιες συνέπειες για ολόκληρο το οικοσύστημα (Σχήμα 1).

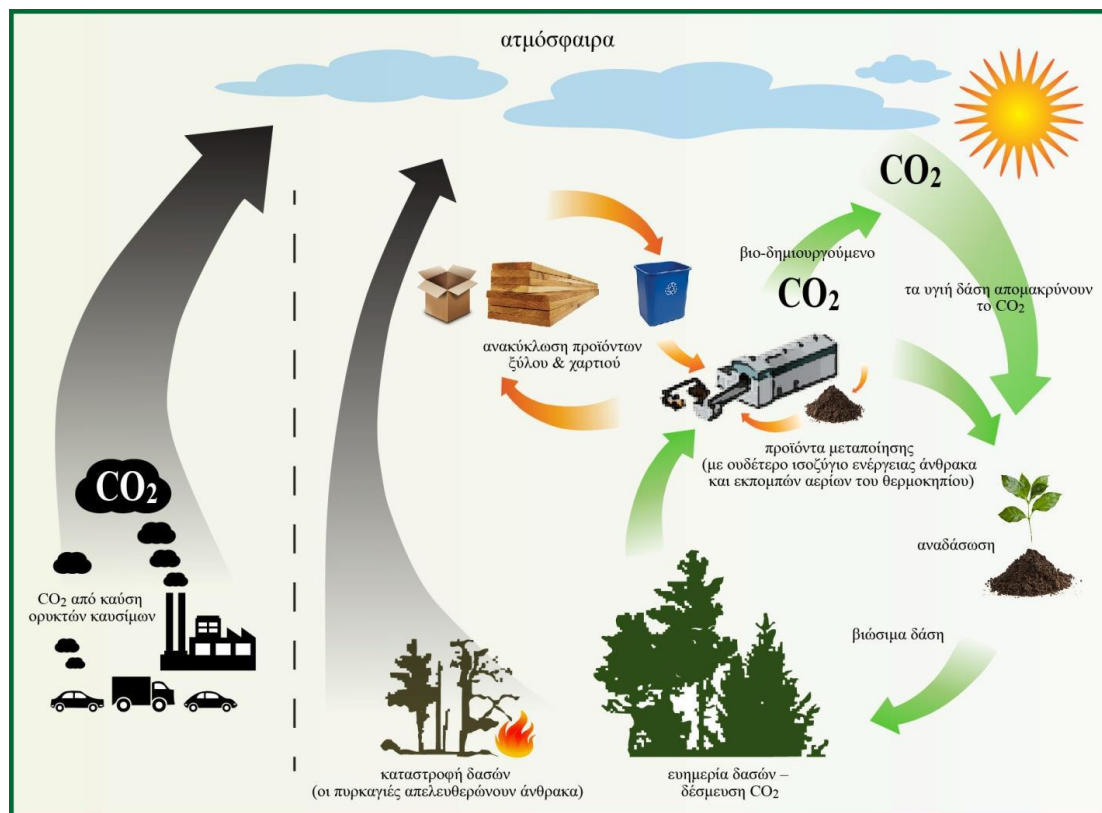


Σχήμα 1 Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου του θερμοκηπίου [3].

Μία λύση στο πρόβλημα είναι η αξιοποίηση της βιομάζας ως μιας ανανεώσιμης πρώτης ύλης για την παραγωγή ενέργειας αλλά και προϊόντων. Ανανεώσιμη ονομάζεται η ενέργεια που αναπληρώνεται από

το φυσικό περιβάλλον με τον ίδιο ρυθμό που καταναλώνεται από τον άνθρωπο.

Τα καύσιμα που παράγονται από την επεξεργασία της βιομάζας ονομάζονται βιοκαύσιμα. Βιοκαύσιμο είναι κάθε στερεό ή υγρό ή αέριο καύσιμο που παράγεται από οργανικά υλικά, είτε απευθείας από τα φυτά είτε εμμέσως από απόβλητα βιομηχανικά, αγροτικά ή αστικά. Τα βιοκαύσιμα μπορούν να προέλθουν από μια ποικιλία πρώτων υλών και παράγονται με πολλούς διαφορετικούς τρόπους.



Σχήμα 2 Ο κύκλος του CO₂ [3].

Καίγοντας βιοκαύσιμα δεν παράγεται περισσότερη θερμότητα και διοξείδιο του άνθρακα από ότι θα είχε παραχθεί από τις διαδικασίες που ακολουθεί η φύση. Επομένως τα βιοκαύσιμα αποτελούν μία «καθαρή» πηγή ενέργειας. Η χρήση της βιομάζας θεωρείται βιώσιμη και φιλικότερη προς το περιβάλλον σε σχέση με το πετρέλαιο γιατί το διοξείδιο του άνθρακα που εκλύεται στην ατμόσφαιρα κατά την επεξεργασία της βιομάζας και την καύση των βιοκαυσίμων, απορροφάται από την ίδια τη

βιομάζα κατά το στάδιο της φωτοσύνθεσης και ανάπτυξης των φυτών με αποτέλεσμα το ισοζύγιο του CO₂ να είναι τελικά μηδενικό. Το συμπέρασμα αυτό αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως ο «κύκλος του CO₂» και φαίνεται παραστατικά στο σχήμα 2.

Για όλους αυτούς τους λόγους οι περισσότερες χώρες του κόσμου έχουν κάνει σημαντικές επενδύσεις στην ανάπτυξη τεχνολογιών εκμετάλλευσης της βιομάζας για την αποδοτική παραγωγή βιοκαυσίμων με όσον το δυνατόν καλύτερες ιδιότητες καυσίμου. Στη συνέχεια της εργασίας αυτής θα παρουσιαστούν αναλυτικά οι τεχνολογίες παραγωγής βιοκαυσίμων από τη βιομάζα καθώς και τα πλεονεκτήματα αυτών.

1. ΦΥΤΙΚΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ

1.1 ΓΕΝΙΚΑ

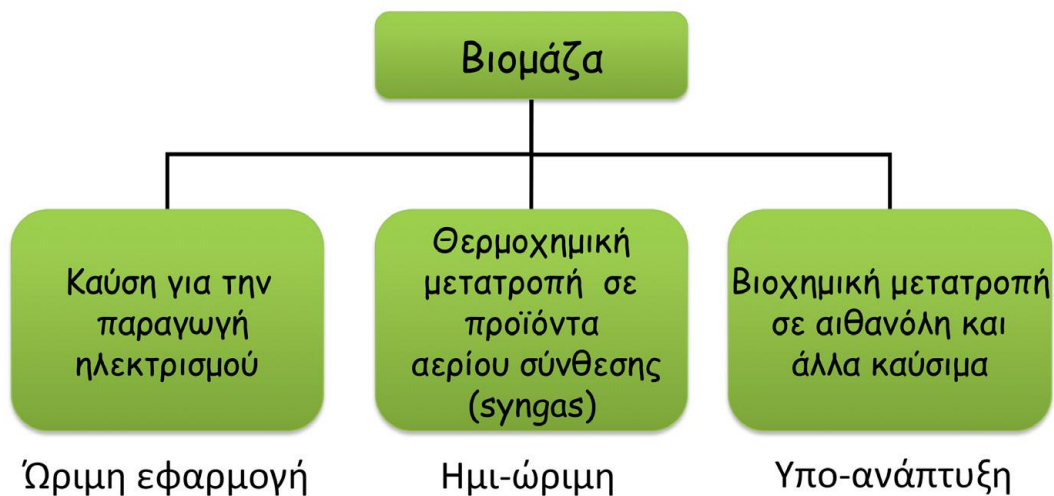
Σύμφωνα με τον ορισμό που δίνεται στην Οδηγία 2009/28/EK της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η βιομάζα είναι: «το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και υπολειμμάτων βιολογικής προέλευσης, συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και ζωικών ουσιών από τη γεωργία, τη δασοπονία και τις συναφείς τους βιομηχανίες, συμπεριλαμβανομένων της αλιείας και των υδατοκαλλιεργειών, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων».

Η συνολική βιομάζα εκτιμάται γύρω στα 700 δισεκατομμύρια τόνους άνθρακα. Το 30% της συνολικής βιομάζας αντιστοιχεί σε μονοκύτταρους οργανισμούς της ξηράς ή της θάλασσας, το 55% αντιστοιχεί στα φυτικά οικοσυστήματα και το υπόλοιπο στο φυτοπλαγκτόν και στα ζώα.

Η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας γίνεται με δύο τρόπους (Σχήμα 1.1):

- με καύση του στερεού καυσίμου (με ή χωρίς μηχανική τροποποίηση)
- με παραγωγή άλλου βιοκαυσίμου (συνήθως υγρού ή αέριου) και συνεπακόλουθη καύση.

Η στερεή βιομάζα μπορεί να καεί ως έχει, π.χ. καυσόξυλα, κλαδέματα, πυρηνόξυλο κ.ά., ή μετά από μηχανική τροποποίηση όπως θρυμματισμό ή παραγωγή συσσωματωμάτων (pellets). Η μηχανική τροποποίηση μετατρέπει τη βιομάζα σε καύσιμο με κατάλληλα τυποποιημένα χαρακτηριστικά που καθιστούν πιο εύκολη τη διαχείριση και επίσης του προσδίδουν μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα.



Σχήμα 1.1 Τρόποι εκμετάλλευσης της βιομάζας με σκοπό την παραγωγή ενέργειας [1].

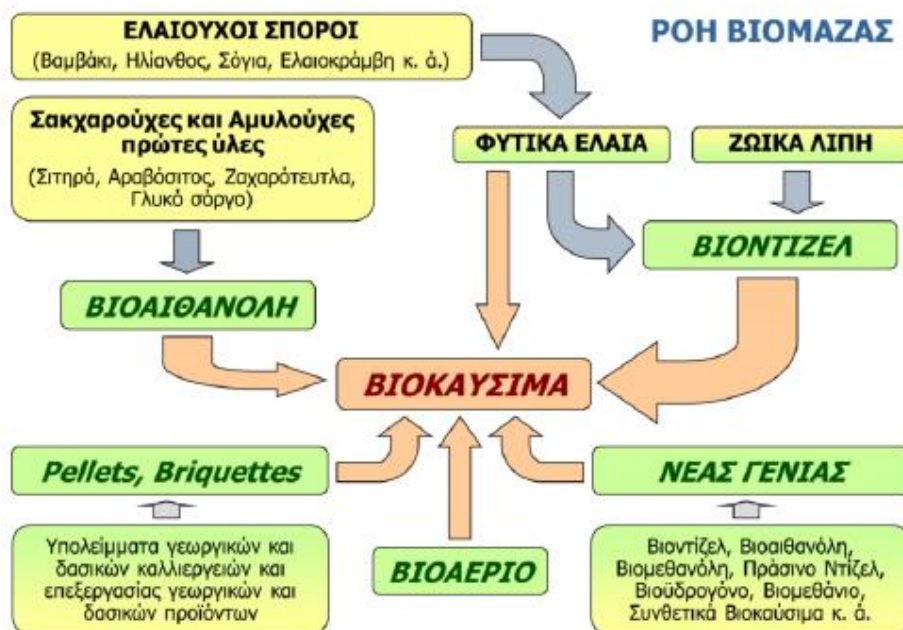
1.2 ΕΙΔΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ

Με τον όρο βιοκαύσιμα εννοούμε τα παρακάτω υγρά ή αέρια καύσιμα, τα οποία παράγονται αποκλειστικά από βιομάζα:

1. Βιοαιθανόλη. Αιθανόλη η οποία μπορεί να παραχθεί εκτός από τη βιομάζα και από το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των αποβλήτων.
2. Βιοντήζελ. Μεθυλεστέρας ποιότητας ντήζελ, ο οποίος παράγεται από φυτικά ή ζωικά έλαια.
3. Βιοαέριο. Καύσιμο αέριο το οποίο πλησιάζει την ποιότητα του φυσικού αερίου. Και αυτό εκτός της βιομάζας μπορεί να παραχθεί και από το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των αποβλήτων. Εκτός από βιοκαύσιμο χρησιμοποιείται και ως ξυλαέριο.
4. Βιομεθανόλη.
5. Βιοδιμεθυλαιθέρας.
6. Βιο-ΕΤΒΕ. Είναι αιθυλοτριτοβουτυλαιθέρας ο οποίος παράγεται από βιοαιθανόλη. Το κατ' όγκο ποσοστό του Βιο-ΕΤΒΕ που υπολογίζεται ως βιοκαύσιμο είναι 47% επί του συνόλου του.

7. Βιο-MTBE. Είναι μεθυλοτριτοβουτυλαιθέρας ο οποίος παράγεται από βιομεθανόλη. Το κατ' όγκο ποσοστό του Βιο-MTBE που υπολογίζεται ως βιοκαύσιμο είναι 36% επί του συνόλου του.
8. Συνθετικά βιοκαύσιμα. Συνθετικοί υδρογονάνθρακες ή μείγματα συνθετικών υδρογονανθράκων.
9. Βιοϋδρογόνο. Υδρογόνο που παράγεται από βιομάζα ή/και από το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των αποβλήτων.
10. Καθαρά φυτικά έλαια. Έλαια από διάφορα ελαιούχα φυτά.

Σύμφωνα με την οδηγία 2003/30/EK της Ευρωπαϊκής Ένωσης τα προσφορότερα για την Ελλάδα βιοκαύσιμα είναι η βιοαιθανόλη και το βιοντίζελ. Υπάρχει ωστόσο και ένα σημαντικό ενδιαφέρον για τη χρήση φυτικών ελαίων.



Σχήμα 1.2 Ενδεικτικό διάγραμμα στο οποίο απεικονίζεται συνοπτικά η ροή της βιομάζας μέχρι την παραγωγή βιοκαύσιμων [4].

Τα βιοκαύσιμα κατηγοριοποιούνται επίσης σε πρωτογενή και δευτερογενή βιοκαύσιμα.

Τα πρωτογενή βιοκαύσιμα (primary biofuels) είναι διάφορα δασικά ή αγροτικά υπολείμματα, ή υπολείμματα της επεξεργασίας του ξύλου που χρησιμοποιούνται ως καύσιμα χωρίς να περνούν από κάποιου είδους επεξεργασία. Για παράδειγμα, πρωτογενή βιοκαύσιμα θεωρούνται τα εξής: ροκανίδια, καυσόξυλα, κοπριά, αέριο των ΧΥΤΑ .

Τα δευτερογενή βιοκαύσιμα (secondary biofuels) χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες ανάλογα με τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τους.

- ✓ Τα βιοκαύσιμα 1^{ης} γενιάς. Παράγονται από σπόρους, κόκκους και σάκχαρα. Από αυτές τις πρώτες ύλες παράγεται είτε βιοαιθανόλη με ζύμωση των σακχάρων είτε βιοντίζελ με μετεστεροποίηση των φυτικών ελαίων.
- ✓ Τα βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς. Παράγονται από λιγνοκυτταρινούχο βιομάζα. Η βιοαιθανόλη παράγεται μέσω ενζυματικής υδρόλυσης, η μεθανόλη και το πράσινο ντίζελ μέσω θερμοχημικής επεξεργασίας και το βιομεθάνιο με αναερόβια χώνευση.
- ✓ Τα βιοκαύσιμα 3^{ης} γενιάς. Παράγονται από θαλάσσια φύκη, μικροφύκη και μικρόβια. Το βιοντίζελ και το πράσινο ντίζελ παράγονται με πρώτη ύλη τα μικροφύκη, η βιοαιθανόλη παράγεται από μικροφύκη και θαλάσσια φύκη και το βιοϋδρογόνο από πράσινα μικροφύκη και μικρόβια.

1.3 ΚΥΡΙΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΗΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

1.3.1 Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη αποτελεί το σημαντικότερο συστατικό των πολυσακχαριτών των τοιχωμάτων των κυττάρων. Πήρε το όνομά του από τον Anselme Payen τον 19^ο αιώνα. Είναι στοιχειώδες και κοινό συστατικό όλων των φυτικών κυττάρων Αποτελείται από ένα γραμμικό πολυμερές μονομερών D-γλυκόζης. Ο βαθμός πολυμερισμού της κυτταρίνης κυμαίνεται από 7000 έως 15000 μονομερή D-γλυκόζης.

1.3.2 Ημικυτταρίνη

Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι ημικυτταρινών. Γενικά, οι ημικυτταρίνες είναι μίγμα συμπολυμερών ουσιών που μαζί με την κυτταρίνη και τη λιγνίνη συγκροτούν τα κυτταρικά τοιχώματα των ξύλινων ιστών.

Στα φυτικά είδη οι ημικυτταρίνες απαντώνται σε σημαντικά ποσοστά που ποικίλλουν από 17% έως 42%. Στο ξύλο των πλατυφύλλων δέντρων υπάρχουν κατά κανόνα περίπου 30% περισσότερες ημικυτταρίνες από ότι στο ξύλο των κωνοφόρων δέντρων. Από την άποψη της δομής, είναι άμορφες (δεν είναι κρυσταλλικές) και έχουν, συγκριτικά με άλλες πολυμερείς ενώσεις, χαμηλό βαθμό πολυμερισμού, που κυμαίνεται από 150 έως 300 μονομερή. Όσον αφορά τις ιδιότητές τους είναι χημικά πολύ δραστικές και επίσης έντονα υγροσκοπικές.

Το κυριότερο συστατικό της ημικυτταρίνης είναι ένας πολυσακχαρίτης που ονομάζεται ξυλάνη. Η ξυλάνη είναι ο δεύτερος πιο διαδεδομένος πολυσακχαρίτης στη φύση μετά την κυτταρίνη. Να σημειωθεί ότι περίπου το ένα τρίτο της ανανεώσιμης πηγής άνθρακα στη Γη βρίσκεται στη μορφή της ξυλάνης.

1.3.3 Λιγνίνη

Η λιγνίνη είναι ένα από τα σημαντικότερα, σε αξία και σε αφθονία, συστατικά της φυτικής βιομάζας. Η παρουσία της στη φύση είναι στενά συνδεδεμένη με την κυτταρίνη. Παρόλα αυτά, δεν βρίσκεται σε όλα τα φυτικά είδη. Για παράδειγμα δεν περιέχεται λιγνίνη στα βρύα, τις λειχήνες και τα φύκη. Περιέχεται σε σημαντικά ποσοστά στο ξύλο. Η περιεκτικότητα του ξύλου σε λιγνίνη κυμαίνεται από 17% έως 35%, ανάλογα με την προέλευση του ξύλου. Το ξύλο των κωνοφόρων περιέχει περισσότερη λιγνίνη από το ξύλο των πλατυφύλλων δέντρων.

Όσον αφορά τη δομή της, πρόκειται για ένα άμορφο και αρκετά πολύπλοκο τρισδιάστατο πολυμερές με μονομερές το φαινυλοπροπάνιο. Έχει πολύ υψηλό βαθμό πολυμερισμού που κυμαίνεται 100.000 έως 300.000. Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι η παρουσία της λιγνίνης προσδίδει στο ξύλο υψηλή αντοχή σε κάμψη, θλίψη και κρούση.

1.4 ΒΙΟΜΑΖΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗΣ

Με τον όρο βιοαιθανόλη εννοούμε την αιθανόλη που παράγεται αποκλειστικά από αγροτικές πρώτες ύλες. Για την παραγωγή βιοαιθανόλης μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες φυτικές πρώτες ύλες με σημαντικότερες τις παρακάτω:

- ✓ δασικά κατάλοιπα όπως καυσόξυλα, υπολείμματα καλλιέργειας των δασών (αραιώσεων, υλοτομίας), προϊόντα καθαρισμών για την προστασία τους από πυρκαγιές, καθώς και υπολείμματα επεξεργασίας του ξύλου,
- ✓ διάφορα αγροτικά παραπροϊόντα όπως υπολείμματα των γεωργικών καλλιεργειών (στελέχη, κλαδιά, φύλλα, άχυρο, κλαδοδέματα κ.τ.λ.) και
- ✓ υπολείμματα επεξεργασίας γεωργικών προϊόντων (υπολείμματα εκκοκκισμού βαμβακιού, πυρηνόξυλο, πυρήνες φρούτων κ.τ.λ.).

Επίσης, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν διάφορες κατηγορίες ενεργειακών φυτών όπως:

- ✓ σακχαρούχα φυτά (σακχαρόκάλαμο, σακχαρότευτλο, σόργο)
- ✓ αμυλούχα φυτά (σπόροι σιτηρών)
- ✓ ενεργειακά φυτά λιγνινοκυτταρινούχου σύστασης (ευκάλυπτος, ψευδακακκία, κενάφ, κυτταρινούχο σόργο, μίσχανθος, αγριαγκινάρα, switchgrass, καλάμι).

Η αύξηση της παραγωγής βιοκαυσίμων από σακχαρούχα και αμυλούχα φυτά δικαιολογημένα προκαλεί ανησυχία όσον αφορά την επάρκεια της τροφής. Επίσης, μπορεί να προκαλέσει αύξηση των τιμών των τροφίμων. Για να εκμεταλλευτούμε τα πλεονεκτήματα των βιοκαυσίμων χωρίς να θέσουμε σε κίνδυνο τα αποθέματα τροφίμων είναι να στραφούμε στα μη εδώδιμα συστατικά της φυτικής βιομάζας που είναι η λιγνινοκυτταρίνη. Τα βιοκαύσιμα που προέρχονται από την αξιοποίηση της λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας, ονομάζονται βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς. Οι σημαντικότερες λιγνινοκυτταρινούχες πηγές βιομάζας (σχήμα 1.3) είναι:

- ✓ Αγροτικά παραπροϊόντα όπως το άχυρο σίτου, το άχυρο ρυζιού, τα στελέχη αραβοσίτου και βαγάσση των σακχαροκάλαμων.

- ✓ Ετήσια ενεργειακά φυτά όπως το κυτταρινούχο σόργο και το κενάφ.
- ✓ Πολυετή ενεργειακά φυτά όπως η αγριαγκινάρα, ο μίσχανθος, το καλάμι και το switchgrass.
- ✓ Πολυετή δασικά φυτά όπως ο ευκάλυπτος και η ψευδακακία.



Σχήμα 1.3 Λιγνινοκυτταρούχες πηγές βιομάζας [1].

1.5 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ

Το βιοντήζελ είναι ένα μη ορυκτό, μη τοξικό και βιοδιασπώμενο υγρό καύσιμο το οποίο παράγεται από τη μετεστεροποίηση ζωικών ή φυτικών λιπών και ελαίων. Είναι μίγμα αλκυλεστέρων, μεθυλεστέρων και αιθυλεστέρων, λιπαρών οξέων. Το βιοντήζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε μόνο του είτε αναμεμιγμένο με το πετρέλαιο ντήζελ

σε συμβατικούς πετρελαιοκινητήρες χωρίς την ανάγκη τροποποιήσεων. Δεν αναμιγνύεται με το νερό, έχει υψηλό σημείο ζέσεως και μπορεί να έχει μία ποικιλία χρωμάτων ανάλογα με τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στην παραγωγή του.

Για την παραγωγή του βιοντίζελ αξιοποιείται μία μεγάλη ποικιλία πρώτων υλών, όπως είναι:

- ✓ τα φυτικά έλαια,
- ✓ τα βιομηχανικά απόβλητα λιπών και ελαίων,
- ✓ έλαια παραγόμενα από μικροοργανισμούς όπως τα μικροφύκη (3^η γενιά βιοκαυσίμων).

1.5.1 Φυτικά έλαια

Το βιοντίζελ παράγεται κατά κύριο λόγο (περισσότερο από 95%) από βρώσιμα φυτικά έλαια (βιοντίζελ πρώτης γενιάς) σε ολόκληρο τον κόσμο, τα οποία είναι εύκολα διαθέσιμα σε μεγάλη κλίμακα από τη γεωργική παραγωγή. Επί του παρόντος, το βιοντίζελ παράγεται κυρίως από κραμβόσπορους στον Καναδά, σόγια στις ΗΠΑ, ηλίανθο στην Ευρώπη και φοίνικα στη Νοτιοανατολική Ασία. Ωστόσο, η συνεχής και μεγάλης κλίμακας παραγωγή βιοντίζελ από βρώσιμα έλαια έχει προκαλέσει μεγάλη ανησυχία επειδή ανταγωνίζεται τα υλικά διατροφής. Αυτή η ανησυχία σε συνδυασμό με τις απαιτήσεις νερού αυτών των καλλιεργειών οδήγησαν τους ερευνητές να αναζητήσουν άλλες πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντίζελ.

Αναπτύσσονται συνεχώς τεχνολογίες για την εκμετάλλευση κυτταρινικών υλικών για την παραγωγή βιοντίζελ (βιοντίζελ, δεύτερης γενιάς) όπως τα φύλλα και τα στελέχη των φυτών, η βιομάζα που προέρχεται από τα απόβλητα και επίσης οι σπόροι ελαίων από μη εδώδιμα φυτά. Οι μη εδώδιμες καλλιέργειες βιοντίζελ αναμένεται να χρησιμοποιήσουν καλλιεργήσιμες εκτάσεις που είναι σε μεγάλο βαθμό αντιπαραγωγικές καθώς και εκτάσεις άγονες όπως π.χ. υποβαθμισμένα δάση.

Επιπλέον, τα μη εδώδιμα ελαιούχα φυτά είναι καλά προσαρμοσμένα στις άγονες, ημι-άνυδρες συνθήκες και απαιτούν χαμηλή γονιμότητα εδάφους και χαμηλή υγρασία. Ακόμη, τα μη εδώδιμα έλαια δεν είναι κατάλληλα για ανθρώπινη τροφή λόγω της παρουσίας τοξικών συστατικών στα έλαια. Για όλους αυτούς τους λόγους, η χρήση μη

εδώδιμων ελαίων ως πρώτης ύλης αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση στην παραγωγή βιοντίζελ.

Τα πιο σημαντικά μη εδώδιμα ελαιούχα φυτά που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ είναι τα εξής: jatropa, karanja, καπνός, mahua, neem, καουτσούκ, θαλασσινό μάνγκο, καστορέλαιο, βαμβάκι. Από αυτές τις πρώτες ύλες, το jatropa, το moringa και τα καστορέλαια είναι τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα στην παραγωγή βιοντίζελ.

Στην Ελλάδα ως περισσότερο ελπιδοφόρες φυτικές πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοντήζελ θεωρούνται ότι είναι η ελαιοκράμβη και ο ηλίανθος. Από ένα στρέμμα ελαιοκράμβης μπορούν να παραχθούν από 43 έως 90 λίτρα βιοντήζελ ενώ από ένα στρέμμα ηλίανθου μπορούν να παραχθούν 43-75 λίτρα.

1.5.2 Λίπη και έλαια από απόβλητα διεργασιών παρασκευής τροφίμων.

Το βιοντήζελ μπορεί να παραχθεί με πρώτη ύλη απόβλητα λιπών και ελαίων, όπως λάδι τηγανίσματος, λαρδί και λίπος βοδινού. Τα χρησιμοποιημένα λάδια τηγανίσματος, ενώ είναι φθηνά, παρουσιάζουν πολλά μειονεκτήματα, κυρίως λόγω του ότι:

- περιέχουν προϊόντα με υψηλό βαθμό πολυμερισμού
- παρουσιάζουν μεγάλης περιεκτικότητα σε ελεύθερα οξέα
- οξειδώνονται εύκολα
- παρουσιάζουν υψηλές τιμές ιξώδους

Έτσι, για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα έλαια αυτά για την παραγωγή βιοντήζελ είναι αναγκαία η αναβάθμιση της ποιότητας τους πριν τη μετεστεροποίηση. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με κατάλληλη επεξεργασία τους με προσροφητικά υλικά (όπως το πυριτικό μαγνήσιο) που έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της περιεκτικότητας τους σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και σε πολικές προσμίξεις. Να σημειωθεί ότι η αναβάθμιση των ελαίων πριν τη μετεστεροποίηση είναι απαραίτητη γιατί χαμηλής ποιότητας έλαια μπορεί να απενεργοποιήσουν τόσο τους αλκαλικούς όσο και τους ενζυμικούς καταλύτες.

1.5.3 Έλαια προερχόμενα από μικροβιακή παραγωγή

Τα έλαια που προέρχονται από μικροφύκη αποτελούν μία σημαντική ανανεώσιμη πηγή πρώτων υλών για την παραγωγή βιοντήζελ κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους. Σήμερα το έλαιο που προέρχεται από μικροφύκη, όπως το *Chlorella protothecoides*, παράγεται σε μεγάλη κλίμακα χρησιμοποιώντας ειδικούς βιοαντιδραστήρες. Η μικροβιακή παραγωγή βιοντήζελ (3η γενιά βιοκαυσίμων) αποτελεί μια πρόκληση για τη βιοτεχνολογία.

1.6 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ

Το βιοαέριο είναι ένα μείγμα διαφορετικών αερίων που παράγονται από την αποικοδόμηση της οργανικής ύλης χωρίς την παρουσία οξυγόνου. Η ακριβής του σύσταση εξαρτάται από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται. Το βιοαέριο μπορεί να παραχθεί από πρώτες ύλες, όπως τα γεωργικά απόβλητα, η κοπριά, τα αστικά απόβλητα, το φυτικό υλικό, τα λύματα, τα πράσινα απόβλητα ή τα απόβλητα τροφίμων.

Το βιοαέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο (CH_4) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και μπορεί περιέχει μικρές ποσότητες υδρόθειου (H_2S), υγρασίας, υδρογόνου καθώς και σιλοξάνια. Η καύση του βιοαερίου με οξυγόνο έχει σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση ενέργειας. Το γεγονός αυτό επιτρέπει στο βιοαέριο να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για οποιονδήποτε σκοπό θέρμανσης, όπως το μαγείρεμα. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε μηχανές για τη μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρισμό και θερμότητα.

Το βιοαέριο είναι με διαφορά η πιο ευέλικτη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματά του είναι [6]:

- ✓ μπορεί να παράγει ηλεκτρισμό, θερμότητα και ατμό σε μονάδες συμπαραγωγής (συνδυασμένες μονάδες θερμότητας και ηλεκτρισμού)
- ✓ είναι ένα “τοπικό” προϊόν, το οποίο μπορεί να επιφέρει ενεργειακή αυτονομία
- ✓ μπορεί να αποθηκεύεται, ακόμα και για περιόδους ημερών και εβδομάδων.
- ✓ μπορεί να μεταφέρεται.

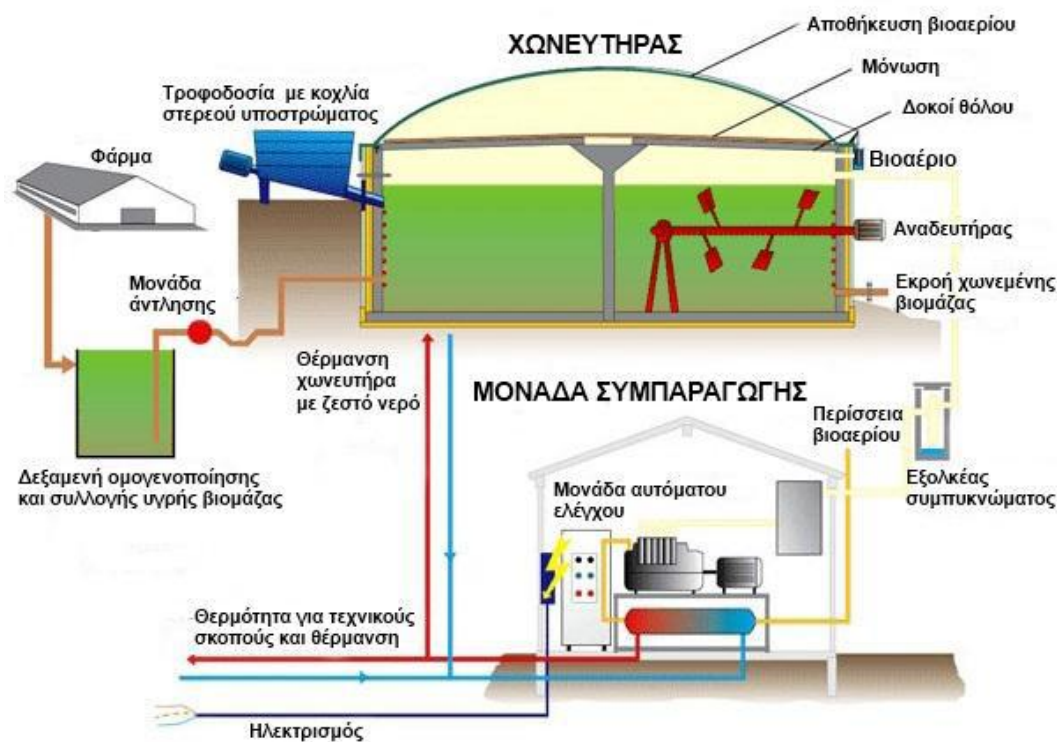
- ✓ μπορεί να αναβαθμιστεί σε προϊόν αντίστοιχης ποιότητας με το φυσικό αέριο και μπορεί να διοχετευτεί στο σύστημα διανομής φυσικού αερίου.

Για την παραγωγή του μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα οργανικά απόβλητα από τη βιομηχανία τροφίμων, κοπριά, αγροτικά ή βιολογικά απόβλητα, λυματολάσπη από εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ενεργειακές καλλιέργειες όπως καλαμπόκι, χορτάρι, δημητριακά, ζαχαρότευτλα κ.ά.

2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Το βιοαέριο είναι μια καθαρή και ανανεώσιμη μορφή ενέργειας που θα μπορούσε να υποκαταστήσει σε μεγάλο βαθμό (και ιδίως στον αγροτικό τομέα) τις συμβατικές πηγές ενέργειας (ορυκτά καύσιμα, πετρέλαιο κ.τ.λ.) που προκαλούν οικολογικά-περιβαλλοντικά προβλήματα και ταυτόχρονα εξαντλούνται με γρήγορο ρυθμό.



Σχήμα 2.1 Μονάδα παραγωγής ενέργειας από βιοαέριο [9].

Παρά τα πολυάριθμα πλεονεκτήματα του, το βιοαέριο δεν έχει αξιοποιηθεί αρκετά λόγω διαφόρων περιορισμών, όπως χαμηλή παραγωγή βιοαερίου το χειμώνα κ.τ.λ. Επομένως, πρέπει να καταβληθούν προσπάθειες για την εξάλειψη των διαφόρων περιορισμών ώστε αυτή η τεχνολογία να καθιερωθεί. Οι ερευνητές έχουν δοκιμάσει και δοκιμάζουν πολλές τεχνικές για την ενίσχυση της παραγωγής αερίου.



Εικόνα 2.1 Μονάδα παραγωγής βιοαερίου στον ΧΥΤΑ Ταγαράδων στη Θεσσαλονίκη [16].

Η αναερόβια χώνευση είναι η μετατροπή του οργανικού υλικού απευθείας σε αέριο, που ονομάζεται βιοαέριο. Είναι ένα μείγμα κυρίως μεθανίου (CH_4) και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) με μικρές ποσότητες άλλων αερίων όπως υδρόθειο (H_2S), αμμωνία (NH_4), υδρατμούς, υδρογόνο (H_2), άζωτο (N_2) κ.τ.λ. Η αναερόβια χώνευση είναι η διαδικασία της αποσύνθεσης της οργανικής ύλης από μία ποικιλία μικροβίων σε περιβάλλον χωρίς οξυγόνο. Είναι μια διαδικασία που απαντάται σε πολλά φυσικά ανοξικά περιβάλλοντα

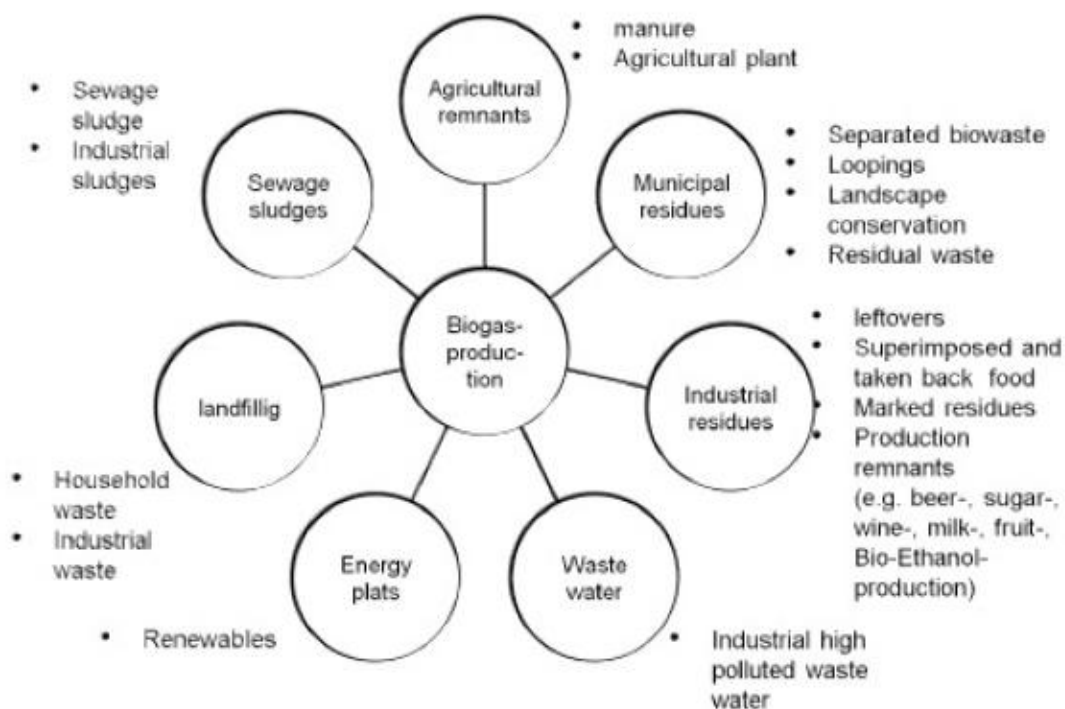
συμπεριλαμβανομένων των υδάτων, των ίζημάτων και των εντέρων των θηλαστικών.

Το βιοαέριο είναι μια από τις πιο αποτελεσματικές και αποδοτικές επιλογές μεταξύ των διαφόρων εναλλακτικών πηγών ανανεώσιμης ενέργειας που είναι διαθέσιμες σήμερα. Οι εγκαταστάσεις αναερόβιας χώνευσης της βιομάζας απαιτούν χαμηλότερες επενδύσεις κεφαλαίου ανά μονάδα ενέργειας που παράγεται σε σύγκριση με άλλες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως η υδροηλεκτρική, η ηλιακή και η αιολική ενέργεια. Είναι σήμερα γενικά αποδεκτό ότι η παραγωγή βιοαερίου από υπολείμματα καλλιεργειών είναι μία οικονομικά εφικτή σε επίπεδα παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος 50 με 500 kW.

Στη συνέχεια εξετάζεται αναλυτικά η διαδικασία παραγωγής βιοαερίου με την αναερόβια χώνευση της οργανικής πρώτης ύλης, η οποία ονομάζεται και υπόστρωμα (substrate).

2.2 ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ

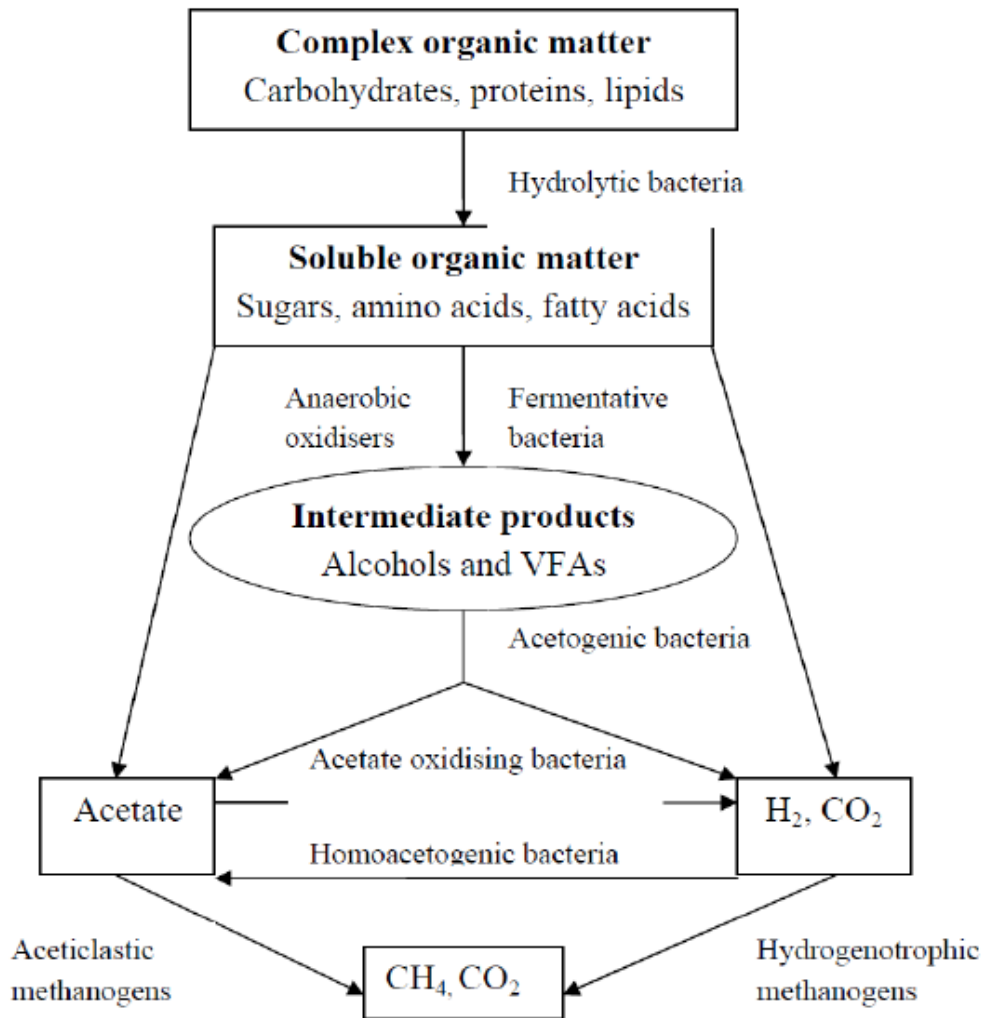
Παραδοσιακά ως βασικό υπόστρωμα για πολλές μονάδες βιοαερίου χρησιμοποιούνται υγρά και υγροποιημένα περιττώματα από βοοειδή, χοίρους και πουλερικά καθώς είναι εύκολα στη διαχείριση. Επιπλέον, η υγρή κοπριά είναι ένα ιδανικό υπόστρωμα λόγω των βιοχημικών ιδιοτήτων της. Έχει υψηλή ρυθμιστική ικανότητα, περιέχει επαρκή μικροθρεπτικά συστατικά σε κατάλληλη μορφή και διαθέτει τον απαιτούμενο πληθυσμό βακτηρίων για την αναερόβια ζύμωση. Αυτό αφορά κυρίως την υγρή κοπριά βοοειδών. Σε συνδυασμό με τα υγρά μπορούν επίσης να προστεθούν στερεά υποστρώματα στη ζύμωση όπως π.χ. στερεά κοπριά, ενσίρωμα από πράσινη μάζα (σιμιγδάλι αραβοσίτου), βινάσα και ελαιοπυρήνας, κέικ κραμβελαίου, υπολείμματα φυτών καθώς και αστικά βιολογικά απόβλητα (σχήμα 2.1).



Σχήμα 2.2 Υποστρώματα για την παραγωγή βιοαερίου [8].

2.3 ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

Η αναερόβια χώνευση (Anaerobic Digestion, AD) είναι η αποδόμηση των οργανικών υλικών από μικροοργανισμούς απουσία οξυγόνου. Είναι μία βιολογική διαδικασία πολλών σταδίων όπου ο οργανικός άνθρακας μετατρέπεται κυρίως σε διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο. Η διαδικασία μπορεί να χωριστεί σε τέσσερα στάδια: υδρόλυση (Hydrolysis), όξεογένεση (Acidogenesis), ακετογένεση (Acetogenesis) και μεθανογένεση (Methanogenesis). Το σχήμα 2.3 δείχνει παραστατικά τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης.



Σχήμα 2.3 Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης [8].

2.3.1 Υδρόλυση

Η υδρόλυση είναι το πρώτο βήμα της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης. Κατά τη διάρκεια της φάσης της υδρόλυσης, σύνθετες οργανικές ουσίες, όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια υδρολύονται σε διαλυτά οργανικά μόρια όπως σάκχαρα, αμινοξέα και λιπαρά οξέα με εξωκυτταρικό ένζυμο, δηλαδή κελλουλάση, αμυλάση, πρωτεάση ή λιπάση. Η διεργασία της υδρόλυσης είναι εξωκυτταρική, δηλαδή πραγματοποιείται έξω από το κυτταρικό τοίχωμα των μικροοργανισμών, στην κυρίως μάζα του υγρού. Υδρολυτικά βακτηρίδια, τα οποία υδρολύουν το υπόστρωμα με αυτά τα εξωκυτταρικά ένζυμα, είναι προαιρετικά αναερόβια.

Η υδρόλυση μπορεί να είναι το βήμα εκείνο που περιορίζει την ταχύτητα της συνολικής διεργασίας και συνεπώς το ρυθμό παραγωγής

βιοαερίου εάν το υπόστρωμα περιέχει μεγάλα μόρια (σωματίδια) με χαμηλή τιμή του λόγου επιφάνειας προς όγκο. Εάν αν το υπόστρωμα είναι εύκολα αποικοδομήσιμο, τα στάδια που περιορίζουν το ρυθμό παραγωγής θα είναι η ακετογένεση και η μεθανογένεση.

Όταν το υπόστρωμα υδρολύεται, καθίσταται διαθέσιμο για μεταφορά κυττάρων και μπορεί να αποικοδομηθεί από ζυμωτικά βακτήρια στο βήμα της οξεογένεσης που ακολουθεί.

2.3.2 Οξεογένεση

Στο στάδιο της οξεογένεσης, τα διαλυτά οργανικά μόρια που παράχθηκαν από την υδρόλυση χρησιμοποιούνται από ζυμωτικά βακτήρια ή αναερόβια οξειδωτικά. Σε ένα σταθερό αναερόβιο χωνευτή, το κύριο ο τρόπος αποικοδόμησης οδηγεί σε οξικό ιόν (CH_3COO^-), διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Τα ενδιάμεσα προϊόντα, όπως πτητικά λιπαρά οξέα και αλκοόλες, παίζουν δευτερεύοντα ρόλο. Αυτή η πορεία αποδόμησης προσφέρει υψηλότερη ενεργειακή απόδοση για τους μικροοργανισμούς και τα προϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα από μεθανογενείς μικροοργανισμούς.

Ωστόσο, όταν η συγκέντρωση υδρογόνου και μυρμηκικού ιόντος (HCOO^-) είναι υψηλές, τα ζυμωτικά βακτήρια θα μετατοπίσουν το δρόμο για να παράγουν πιο ανηγμένους μεταβολίτες. Τα προϊόντα από το στάδιο της οξεογένεσης περιλαμβάνουν περίπου 51% οξικό, 19% H_2 / CO_2 , και 30% ανηγμένα προϊόντα, όπως πτητικά λιπαρά οξέα (volatile fatty acids, VFA's), αλκοόλες ή γαλακτικό οξύ ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$). Το βήμα της οξεογένεσης θεωρείται συνήθως το ταχύτερο βήμα στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης της σύνθετης οργανικής ύλης.

2.3.3 Ακετογένεση

Τα ενδιάμεσα προϊόντα που σχηματίζονται κατά την οξεογένεση, αποτελούνται από λιπαρά οξέα με μήκος αλυσίδας μεγαλύτερο από δύο άτομα άνθρακα, αλκοόλες μακρύτερες από ένα άτομο άνθρακα και διακλαδισμένης αλυσίδας και αρωματικά λιπαρά οξέα. Αυτά τα προϊόντα δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα στη μεθανογένεση και πρέπει να οξειδωθούν περαιτέρω προς οξικό ιόν και H_2 στο στάδιο της ακετογένεσης (οξικοποίησης) με βακτήρια αναγωγής πρωτονίων σε συνεργασία με καταστροφείς υδρογόνου. Η χαμηλή μερική πίεση του H_2 είναι απαραίτητη ώστε οι ακετογόνες αντιδράσεις να είναι

θερμοδυναμικά ευνοϊκές. Τα προϊόντα από την ακετογένεση είναι τότε τα υποστρώματα του τελευταίου σταδίου της αναερόβιας χώνευσης, η οποία ονομάζεται μεθανογένεση.

2.3.4 Μεθανογένεση

Στο στάδιο της μεθανογένεσης, το οξικό ιόν και το H_2 / CO_2 μετατρέπονται σε CH_4 και CO_2 από μεθανογενή αρχαία (μονοκύτταροι μικροοργανισμοί που παλαιότερα ονομάζονταν αρχαιοβακτήρια). Τα μεθανογενή αρχαία έχουν τη δυνατότητα να αναπτύσσονται άμεσα σε H_2 / CO_2 , οξικό και ενώσεις με ένα άτομο άνθρακα, όπως το μυρμηκικό οξύ και η μεθανόλη. Σε έναν τυπικό αναερόβιο χωνευτήρα, μέχρι και το 70% του συνολικού μεθανίου που σχηματίζεται προέρχεται από το οξικό ιόν ενώ το υπόλοιπο 30% προέρχεται από το H_2 / CO_2 .

Επιπλέον, η διαμετατροπή μεταξύ υδρογόνου και οξικού ιόντος, που καταλύεται από ομοακετογόνα βακτήρια, παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό μεθανίου. Τα ομοακετογόνα μπορούν είτε να οξειδώσουν είτε να συνθέσουν οξικό ιόν ανάλογα με τη συγκέντρωση του υδρογόνου στο σύστημα. Η μεθανογένεση από υδρογόνο αποδίδει καλύτερα όσο υψηλότερη είναι η μερική πίεση του υδρογόνου, ενώ η μεθανογένεση από οξικό ιόν είναι ανεξάρτητη από τη μερική πίεση του υδρογόνου.

Στις υψηλές θερμοκρασίες ευνοείται η οξείδωση του οξικού ιόντος. Ο σχηματισμός μεθανίου μέσω της οξικής οξείδωσης μπορεί να συμβάλλει έως και στο 14% του συνόλου της οξικής μετατροπής σε μεθάνιο κάτω από θερμοφιλες συνθήκες (60°C).

2.4 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή βιοαερίου έχουν να κάνουν κυρίως με τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης και τις συνθήκες λειτουργίας της διαδικασίας. Μερικές φορές η ίδια η πρώτη ύλη μπορεί να περιέχει αναστολείς της διαδικασίας όπως οι υψηλές συγκεντρώσεις κατιόντων. Σε άλλες περιπτώσεις οι τοξικές ενώσεις δεν υπάρχουν

αρχικά στην πρώτη ύλη, αλλά παράγονται κατά τη διάρκεια της διεργασίας αναερόβιας χώνευσης, όπως για παράδειγμα τα VFAs.

Παράγοντες που σχετίζονται με την πρώτη ύλη, όπως θρεπτικά συστατικά, pH, ρυθμιστική ικανότητα και ανασταλτικές ενώσεις, καθώς και οι συνθήκες λειτουργίας, όπως η θερμοκρασία και το οργανικό φορτίο (organic loading rate, OLR), επηρεάζουν άμεσα την απόδοση του μικροοργανισμού.

2.4.1 Θερμοκρασία

Η αναερόβια χώνευση μπορεί να εφαρμοστεί σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών από τις ψυχρόφιλες συνθήκες (<20°C) έως τις ακραίες θερμοφιλες συνθήκες (> 60 ° C). Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει πολλά πλεονεκτήματα:

- ✓ μπορεί να αυξήσει τη διαλυτότητα των οργανικών ενώσεων
- ✓ αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης
- ✓ βελτίωση της διαχύσεως του διαλυτού υποστρώματος
- ✓ αυξάνει το ρυθμό καταστροφής των παθογόνων βακτηριδίων, ειδικά υπό θερμοφιλες συνθήκες
- ✓ ευνοεί την αποικοδόμηση των λιπαρών οξέων μακράς αλυσίδας, των VFA's και άλλων ενδιάμεσων προϊόντων.

Το μειονέκτημα της υψηλής θερμοκρασίας μπορεί να είναι ότι μειώνει τη σταθερά χημικής ισορροπίας, pK_a, της αμμωνίας, οδηγώντας έτσι σε αύξηση του κλάσματος της ελεύθερης αμμωνίας που είναι ανασταλτικό στη δράση των μικροοργανισμών. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο, η αναερόβια χώνευση όταν πραγματοποιείται κάτω από θερμοφιλες συνθήκες είναι γενικά πιο ευαίσθητη στην παρεμπόδιση της δράσης των μικροοργανισμών.

Γενικά, η λειτουργία του αντιδραστήρα κάτω από θερμοφιλες συνθήκες είναι πιο οικονομική γιατί υπάρχει η δυνατότητα χρήσης ενός μικρότερου χωνευτή και μπορεί να επιτευχθεί καλύτερη παραγωγή μεθανίου.

2.4.2 Θρεπτικά συστατικά

Η αποτελεσματική βιοαποικοδόμηση απαιτεί θρεπτικά συστατικά (nutrients) τα οποία επομένως είναι σημαντικά για την ανάπτυξη

μικροβιακών κυττάρων. Θρεπτικά μακρο-συστατικά όπως ο άνθρακας, το άζωτο, το κάλιο, ο φώσφορος, το θείο και θρεπτικά μικροσυστατικά όπως Fe, Ni, Zn και Co σε μικρότερη ποσότητα απαιτούνται για τη βέλτιστη αναερόβια μικροβιακή ανάπτυξη. Ωστόσο, από οικονομική άποψη, σε βιομηχανική κλίμακα, η ανάγκη για αυτά τα συμπληρώματα ανάλογα με τα διαφορετικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων θα πρέπει να εξετάζεται περαιτέρω με σκοπό τη μείωση του λειτουργικού κόστους.

2.4.3 pH και ρυθμιστική ικανότητα

Πολλές ομάδες μικροοργανισμών έχουν την ίδια βέλτιστη περιοχή pH ενώ κάθε ομάδα έχει μια συγκεκριμένη περιοχή pH στην οποία ευνοεί με το βέλτιστο τρόπο την ανάπτυξη της αναερόβιας αποδόμησης. Τα μεθανογονικά αρχαία μπορεί να λειτουργούν σε ένα πολύ στενό διάστημα pH από 5,5-8,5 με βέλτιστη περιοχή από 6,5 έως 8,0. Τα ζυμωτικά βακτήρια μπορούν να λειτουργήσουν σε ευρύτερο φάσμα pH, από 4 έως 8,5 και έχουν διαφορετική βέλτιστη περιοχή pH σε σχέση με τα προϊόντα ζύμωσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις ο αναερόβιος χωνευτήρας έχει ως βέλτιστη περιοχή του pH από περίπου 6.6 έως περίπου 7.8.

Η γνώση του pH και των παραγόντων που προκαλούν ή αντιστέκονται σε αλλαγές του pH είναι ουσιαστικής σημασίας για τον έλεγχο και την εξασφάλιση της επιτυχούς λειτουργίας σε έναν αναερόβιο χωνευτήρα. Η ρυθμιστική ικανότητα (buffering capacity) είναι ένας σημαντικός παράγοντας για τη σταθερότητα της διεργασίας, όσον αφορά την αντοχή στην αλλαγή του pH. Το κύριο ρυθμιστικό σε αναερόβιους χωνευτές είναι το διττανθρακικό ιόν (HCO_3^-), με pKa ίσο με 6,3, και τα παραγόμενα οξέα είναι κυρίως VFAs, με pKa, κατά μέσο όρο περίπου ίσο με 4.8. Άλλες ενώσεις όπως το υδρόθειο (H_2S , pKa 7.1), το δισόξινο φωσφορικό ιόν (H_2PO_4^- , pKa 7.2) και το ιόν του αμμωνίου (NH_4^+ , pKa 9.3) βρίσκονται συνήθως στο χωνευτή και επηρεάζουν το pH εάν υπάρχουν σε υψηλές συγκεντρώσεις.

2.4.4 Τα πτητικά λιπαρά οξέα

Τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) είναι μερικά από τα πιο σημαντικά ενδιάμεσα προϊόντα της αναερόβιας διαδικασίας παραγωγής βιοαερίου. Η μετατροπή των VFA's σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα είναι πολύ σημαντική στην όλη διαδικασία. Η αύξηση της

συγκέντρωσης VFA στη διαδικασία παραγωγής βιοαερίου είναι γνωστό, ότι προκύπτει ως αποτέλεσμα της ανισορροπίας της διαδικασίας. Έτσι, η συγκέντρωση των VFA's πολύ συχνά χρησιμοποιείται ως δείκτης στην αναερόβια χώνευση.

2.4.5 Το Φορτίο (OLR)

Τα περισσότερα βιολογικά οργανικά απόβλητα περιέχουν υψηλό κλάσμα εύκολα αποικοδομήσιμων οργανικών ουσιών, με αποτέλεσμα την υψηλή απόδοση στην παραγωγή μεθανίου. Ωστόσο η αύξηση του οργανικού φορτίου (organic load rate, OLR) οδηγεί επίσης σε υψηλή παραγωγή VFA's. Επομένως είναι σημαντικό να ελέγχεται το OLR για τη μεγιστοποίηση της παραγωγής βιοαερίου.

2.5 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ

Οι διάφορες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση της παραγωγής βιοαερίου κατατάσσονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- 1) Χρήση προσθέτων
- 2) Ανακύκλωση του πολτού και του διηθήματος του πολτού
- 3) Μεταβολή των λειτουργικών παραμέτρων όπως η θερμοκρασία, ο υδραυλικός χρόνος κατακράτησης (HRT) και το μέγεθος σωματιδίων του υποστρώματος
- 4) Χρήση φίλτρων σταθερής μεμβράνης / βιολογικού φίλτρου

2.5.1 Χρήση πρόσθετων ουσιών

Έχουν γίνει προσπάθειες για την αύξηση της παραγωγής βιοαερίου με την τόνωση της μικροβιακής δραστηριότητας μέσω της χρήσης διαφόρων βιολογικών και χημικών προσθέτων υπό διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας. Τα βιολογικά πρόσθετα περιλαμβάνουν διαφορετικά φυτά, ζιζάνια, υπολείμματα καλλιεργειών, μικροβιακές καλλιέργειες κ.τ.λ., τα οποία είναι διαθέσιμα φυσικά στο περιβάλλον. Αυτά τα πρόσθετα μπορούν να βελτιώσουν σημαντικά τις επιδόσεις μιας μονάδας παραγωγής βιοαερίου. Η καταλληλότητα ενός πρόσθετου αναμένεται να εξαρτάται έντονα από τον τύπο του υποστρώματος.

Πράσινη βιομάζα

Θρυμματισμένα φύλλα μερικών φυτών και όσπρια (όπως Gulmohar, Leucacena leucocephala, Acacia auriculiformis, Dalbergia sisoo και Eucalyptus tereticornis) έχει παρατηρηθεί ότι αυξάνουν την παραγωγή βιοαερίου μεταξύ 18% και 40%. Η αύξηση της παραγωγής βιοαερίου με τη χρήση προσθέτων οφείλεται βασικά στην προσρόφηση του υποστρώματος στην επιφάνεια των προσθέτων. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε υψηλή τοπική συγκέντρωση υποστρώματος και άρα σε ένα περισσότερο ευνοϊκό περιβάλλον για την ανάπτυξη μικροβίων.

Τα πρόσθετα συμβάλλουν επίσης στη διατήρηση ευνοϊκών συνθηκών για την ταχεία παραγωγή βιοαερίου στον αντιδραστήρα, όπως το pH, η αναστολή ή προώθηση της ακετογένεσης και της μεθανογένεσης με σκοπό την καλύτερη απόδοση, κ.τ.λ. Αλκαλική επεξεργασία (1% NaOH για 7 ημέρες) υπολείμματα φυτών (λανθάνα, σιτάρι, άχυρο, απορρίμματα φύλλων μήλου και απορρίμματα φύλλων ροδάκινου) όταν χρησιμοποιούνται ως συμπληρώματα σε ειδικές περιπτώσεις είχαν ως αποτέλεσμα σχεδόν το διπλασιασμό της παραγωγής βιοαερίου.

Μικροβιακά στελέχη

Έχει επίσης παρατηρηθεί ότι στελέχη ορισμένων βακτηρίων και μυκήτων προκαλούν αύξηση της παραγωγής βιοαερίου με την τόνωση της δραστηριότητας συγκεκριμένων ενζύμων. Κυτταρολυτικά στελέχη βακτηριδίων όπως οι ακτινομύκητες έχει βρεθεί ότι βελτιώνουν την παραγωγή βιοαερίου από κοπριά βοοειδών, από 8,4% έως και 44%.

Ανόργανα πρόσθετα

Στη σχετική βιβλιογραφία αναφέρονται επίσης αρκετά ανόργανα πρόσθετα που βελτιώνουν την παραγωγή βιοαερίου. Ανάμεσα στα άλλα έχει αναφερθεί ότι μπορεί να διατηρηθεί υψηλότερη συγκέντρωση βακτηριδίων στον χωνευτήρα με την προσθήκη μεταλλικών κατιόντων αφού τα κατιόντα αυξάνουν την πυκνότητα των βακτηρίων, τα οποία είναι ικανά να συσσωματώνονται μεταξύ τους. Η προσθήκη αλάτων σιδήρου (FeSO_4 , FeCl_3) σε διάφορες συγκεντρώσεις έχει βρεθεί ότι ενισχύει το ρυθμό παραγωγής βιοαερίου. Ιόντα νικελίου (2,5 και 5 ppm) αυξάνουν την παραγωγή βιοαερίου έως και 54% λόγω της

δραστηριότητας των μεταλλοενζύμων που συμμετέχουν στην παραγωγή βιοαερίου, τα οποία εξαρτώνται από το Ni.

Η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης γίνεται πιο σταθερή όταν τα επίπεδα του κολλοειδούς πήγματος διοξειδίου του πυριτίου είναι αυξημένα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα πτητικά οξέα καταναλώνονται με ταχύτερο ρυθμό παρουσία μιας προσροφητικής ουσίας. Χρησιμοποιώντας άλατα Ca και Mg ως συμπληρώματα η παραγωγή CH₄ αυξάνεται και αποφεύγεται ο αφρισμός.

2.5.2 Ανακύκλωση του χωνεμένου πολτού

Η ανακύκλωση του χωνεμένου πολτού πίσω στον αντιδραστήρα έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνει οριακά την παραγωγή αερίου, δεδομένου ότι οι μικροοργανισμοί που πλένονται μακριά επανεισάγονται πίσω στον αντιδραστήρα, παρέχοντας έτσι έναν επιπλέον μικροβιακό πληθυσμό. Η ανακύκλωση του χωνεμένου πολτού μαζί με το διήθημα έχει επίσης δοκιμαστεί για την ενίσχυση της παραγωγής βιοαερίου.

2.5.3 Μεταβολή των λειτουργικών παραμέτρων

Η απόδοση της μονάδας παραγωγής βιοαερίου μπορεί να ελεγχθεί μέσω της παρακολούθησης και του ελέγχου της μεταβολής των λειτουργικών παραμέτρων όπως το pH, η θερμοκρασία, το φορτίο, η ανάδευση, κ.τ.λ. Οποιαδήποτε δραστική αλλαγή αυτών των παραμέτρων μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς την παραγωγή βιοαερίου. Έτσι οι παράμετροι αυτές θα πρέπει να μεταβάλλονται εντός μιας επιθυμητής περιοχής για να λειτουργεί αποδοτικά το εργοστάσιο βιοαερίου.

Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία στο εσωτερικό του χωνευτή έχει σημαντική επίδραση στην παραγωγή βιοαερίου όπως έχει ήδη αναφερθεί. Η αναερόβια ζύμωση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές:

- ✓ ψυχρόφιλη (<30 ° C)
- ✓ μεσόφιλη (30-40 ° C)
- ✓ θερμόφιλη (50-60 ° C)

Ωστόσο, οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί είναι πιο ενεργοί στη μεσόφιλη και στη θερμοφιλή περιοχή θερμοκρασιών. Η χρονική διάρκεια της περιόδου ζύμωσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Οι περισσότερες από τις τεχνικές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για την ενίσχυση της παραγωγής βιοαερίου αποσκοπούν στην αύξηση της θερμοκρασίας του χωνευτήρα έως τη μεσοφιλική περιοχή. Πρέπει να λαμβάνονται μέτρα στις εγκαταστάσεις μονάδων βιοαερίου (όπως επικάλυψη με μονωτικά υλικά) για τη διατήρηση της θερμοκρασίας του χωνευτή εντός της επιθυμητής περιοχής. Προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση παραγωγής του βιοαερίου, προτιμάται η κατασκευή μονάδων βιοαερίου που φωτίζονται από τον ήλιο και με τρόπο που τις προστατεύει από τους ψυχρούς ανέμους. Οι μονάδες βιοαερίου πρέπει να καλύπτονται με τοπικά διαθέσιμα υπολείμματα καλλιεργειών για ελαχιστοποίηση των απωλειών θερμότητας.

pH

Το pH είναι μια σημαντική παράμετρος που επηρεάζει την ανάπτυξη του μικροβίων κατά τη διάρκεια της αναερόβιας ζύμωσης. Το pH του χωνευτή θα πρέπει να διατηρείται σε μια επιθυμητή περιοχή από 6,8-7,2 με την τροφοδοσία να διατηρείται στο βέλτιστο ρυθμό. Η ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα και τα πτητικά λιπαρά οξέα που παράγονται κατά τη διάρκεια της αναερόβιας διαδικασίας επηρεάζουν το pH των περιεχομένων του χωνευτή. Για να εξελίσσεται κανονικά η αναερόβια ζύμωση, πρέπει η συγκέντρωση των πτητικών λιπαρών οξέων να είναι κάτω από 2000 mg / L.

Προεπεξεργασία

Η πρώτη ύλη απαιτείται μερικές φορές να υποστεί προεπεξεργασία για την αύξηση της απόδοσης στην παραγωγή μεθανίου με τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης. Κατά την προεπεξεργασία διασπάται η σύνθετη οργανική δομή σε απλούστερα μόρια τα οποία στη συνέχεια είναι πιο επιδεκτικά στη μικροβιακή αποικοδόμηση. Η προεπεξεργασία μπορεί να γίνει με οποιοδήποτε από τους παρακάτω τρόπους:

- i) Προεπεξεργασία της πρώτης ύλης με αλκάλια ή οξύ
- (ii) Προ-χώνευση του νωπού υποστρώματος
- (iii) Θερμοχημική προεπεξεργασία
- iv) Προεπεξεργασία υπερήχων

ν) Ενσίρωση (ensilage) της πρώτης ύλης (ενσίρωση είναι η ζύμωση φυτικών πρώτων υλών με υψηλό περιεχόμενο υγρασίας κάτω από αναερόβιες συνθήκες)

Μέγεθος σωματιδίων

Αν και το μέγεθος των σωματιδίων δεν είναι τόσο σημαντικό ως μια λειτουργική παράμετρος όσο η θερμοκρασία ή το pH των περιεχομένων του χωνευτήρα, εξακολουθεί να έχει κάποια επίδραση στην παραγωγή βιοαερίου. Το μέγεθος της πρώτης ύλης πρέπει να είναι να μην είναι πολύ μεγάλο, διαφορετικά θα είχε ως αποτέλεσμα την απόφραξη του χωνευτή και επίσης θα ήταν δύσκολο για τους μικροοργανισμούς να επιτύχουν τη χώνευσή του.

Μικρότερα σωματίδια από την άλλη πλευρά θα παρέχουν μεγάλη επιφάνεια για απορρόφηση του υποστρώματος που θα είχε ως αποτέλεσμα αυξημένη μικροβιακή δραστηριότητα και συνεπώς αυξημένη παραγωγή βιοαερίου.

Ο λόγος C: N

Είναι απαραίτητο να διατηρηθεί η σωστή σύνθεση του υλικού τροφοδοσίας για την αποτελεσματική λειτουργία της εγκατάστασης έτσι ώστε ο λόγος C: N να είναι παραμένει εντός του επιθυμητού εύρους.

Είναι γενικά αποδεκτό ότι κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης, οι μικροοργανισμοί προσβάλλουν τον άνθρακα 25-30 φορές ταχύτερα από το άζωτο. Έτσι, για να ικανοποιηθεί αυτή η απαίτηση, τα μικρόβια χρειάζονται ένα λόγο C προς N ίσο με 20-30: 1. Έχει επίσης υποστηριχθεί ότι ο βέλτιστος λόγος C: N παίρνει διάφορες τιμές ανάλογα με τη θερμοκρασία.

Ανάδευση

Η ανάδευση των περιεχομένων του χωνευτή πρέπει να γίνει για να εξασφαλιστεί στενή επαφή μεταξύ των μικροοργανισμών και του υποστρώματος που τελικά οδηγεί σε μια βελτιωμένη διαδικασία χώνευσης. Η ανάδευση των περιεχομένων του χωνευτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους, όπως με την εγκατάσταση ορισμένων συσκευών ανάμειξης όπως ξύστρα, έμβολο, κ.τ.λ. Είναι δυνατό να επιτευχθεί η ανάμειξη με την ενσωμάτωση ενός ακροφυσίου για την έκπλυση του πολτού όπως προβλέπεται στο γερμανικό σχέδιο του

εργοστασίου παραγωγής βιοαερίου Schmidt-Eggersgluss.

Εισαγωγή βακτηρίων

Είναι συχνά απαραίτητο να εισαχθούν εμπλουτισμένα βακτήρια στο χωνευτή για την εκκίνηση της διαδικασίας της αναερόβιας ζύμωσης. Αυτά τα αρχικά βακτήρια δρουν ως σπόρος για την ανάπτυξη ικανού πληθυσμού βακτηρίων. Αυτό συχνά επιτυγχάνεται με την εισαγωγή ιλύος από μια μονάδα βιοαερίου που λειτουργεί ή ένα δημοτικό χωνευτήριο. Επίσης κατά τη διάρκεια της λειτουργίας και ανάλογα με τις συνθήκες μπορεί να απαιτηθεί η εισαγωγή βακτηρίων.

Οργανικό φορτίο (OLR)

Ο ρυθμός παραγωγής βιοαερίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το ρυθμό εισαγωγής του φορτίου. Υπάρχει ένας βέλτιστος ρυθμός τροφοδοσίας που καθορίζεται από το μέγεθος της εγκατάστασης, ο οποίος θα παράγει βιοαέριο με το μέγιστο ρυθμό. Περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του υποστρώματος δεν οδηγεί σε ανάλογη αύξηση της παραγωγής βιοαερίου.

Χρόνος υδραυλικής κατακράτησης

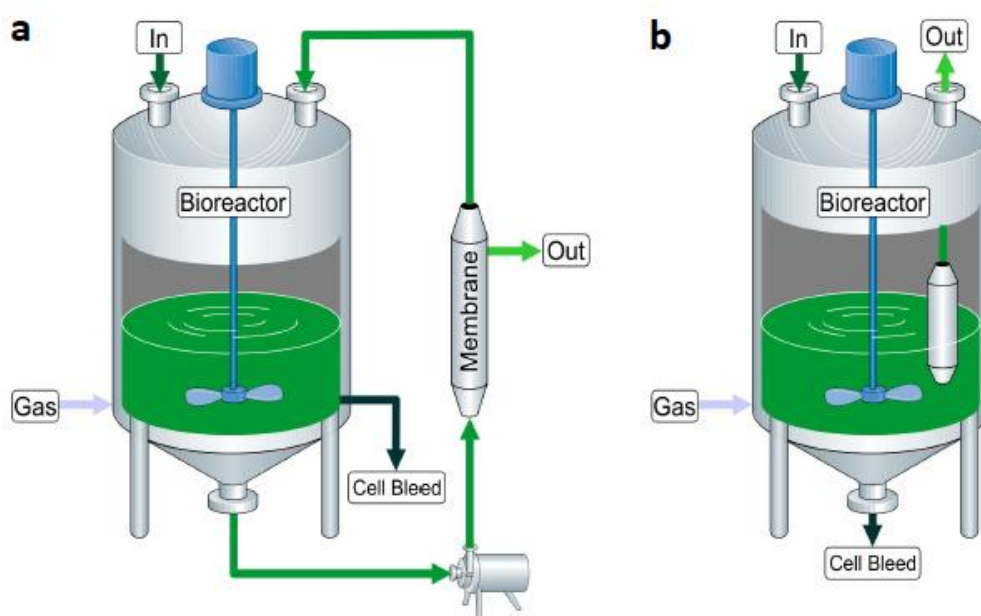
Ο χρόνος υδραυλικής κατακράτησης (hydraulic retention time, HRT) είναι ο μέσος χρόνος που δαπανάται από τον πολτό εισόδου στο εσωτερικό του χωνευτή πριν να βγει. Σε τροπικές χώρες όπως η Ινδία, ο HRT ποικίλλει από 30-50 ημέρες ενώ σε χώρες με ψυχρότερο κλίμα μπορεί να φτάσει έως και 100 ημέρες. Όσο μικρότερος είναι ο χρόνος κατακράτησης τόσο λιγότερο πιθανός είναι ο κίνδυνος έκπλυσης του ενεργού βακτηριακού πληθυσμού. Από την άλλη μεριά όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος κατακράτησης τόσο μεγαλύτερος όγκο χωνευτήρα απαιτείται με αποτέλεσμα μεγαλύτερο κόστος επένδυσης. Ως εκ τούτου, υπάρχει ανάγκη για μείωση του χρόνου υδραυλικής κατακράτησης.

Στερεά συγκέντρωση

Η ποσότητα ζυμώσιμου υλικού τροφοδοσίας ανά μονάδα όγκου του πολτού ορίζεται ως στερεά συγκέντρωση. Συνήθως μία συγκέντρωση στερεών της τάξης του 7 με 9 % είναι η πλέον κατάλληλη.

2.5.4 Βιοφίλτρα / αντιδραστήρες σταθερής μεμβράνης

Οι αντιδραστήρες σταθερής μεμβράνης έχουν χρησιμοποιηθεί από παλαιότερα για την επεξεργασία των λυμάτων και έχουν συμβάλει στη μείωση του HRT από 30-40 ημέρες σε λίγες ώρες. Αυτοί οι αντιδραστήρες ανήκουν στην κατηγορία των προηγμένων αντιδραστήρων όπως οι UASB, ρευστοποιημένης κλίνης, κ.τ.λ. Βοηθούν στην ενίσχυση της απόδοσης των συστημάτων επεξεργασίας λυμάτων με την παροχή μιας αυξημένης επιφάνειας για την ανάπτυξη των μικροβίων με τη μορφή σταθερού στρώματος μέσα σε αδρανές μέσο, γεγονός που οδηγεί σε αύξηση του πληθυσμού των μικροβίων στον αντιδραστήρα και τη διατήρησή τους στο χωνευτήρα ακόμη και μετά την εξώθηση του χωνεμένου πολτού. Η τεχνική του σταθερού φιλμ χρησιμοποιείται συνήθως για υποστρώματα πολύ χαμηλού περιεχομένου σε στερεά όπου χρησιμοποιούνται φίλτρα πολύ μεγάλης επιφάνειας.



Σχήμα 2.4 Είδη βιοαντιδραστήρων μεμβράνης a) εξωτερικού βρόχου, b) βυθισμένη μεμβράνη [11].

Σήμερα, υπάρχουν δύο διαφορετικοί σχεδιασμοί για βιοαντιδραστήρες μεμβράνης (Membrane Bioreactors, MBRs) που μπορούν να εφαρμοστούν στην πράξη. Η μεμβράνη μπορεί να

τοποθετηθεί είτε σε εξωτερικό βρόχο είτε βυθισμένη εντός του αντιδραστήρα (σχήμα 2.4).

Το βυθισμένο σύστημα απαιτεί μικρότερο χώρο και ενέργεια, καθώς σε σύγκριση με το σύστημα εξωτερικού βρόχου δεν απαιτείται εισαγωγή ενέργειας για τη διατήρηση συνεχούς ροής μέσω της μεμβράνης. Ωστόσο, θα μπορούσε να είναι προβληματική η λειτουργία αυτού του συστήματος σε υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων ή / και κυττάρων, λόγω ρύπανσης

3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ 1^{ης} ΓΕΝΙΑΣ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Το βιοντίζελ, όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 1, είναι ένα μη ορυκτό υγρό καύσιμο. Αποτελείται από αλκυλεστέρες (μέθυλοεστέρες ή αίθυλοεστέρες) λιπαρών οξέων, οι οποίοι παράγονται από τη μετεστεροποίηση ζωικών ή φυτικών λιπών και ελαίων. Το βιοντίζελ είναι μη τοξικό καύσιμο και τυπικά εκλύει στον κύκλο ζωής του περίπου 60% λιγότερο CO₂ σε σχέση με το συμβατικό ντίζελ (πετροντίζελ). Αυτό συμβαίνει γιατί εκμεταλλεύεται το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο λόγω της φωτοσύνθεσης έχει απορροφηθεί από τα φυτά τα οποία χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ. Επίσης, η αιθαλομίχλη που παράγεται από την καύση του βιοντίζελ είναι κατά 67% μειωμένη σε σχέση με το πετροντίζελ. Ένα μειονέκτημα είναι ότι οι εκπομπές των οξειδίων του αζώτου (NO_x) από την καύση του βιοντίζελ είναι αυξημένες κατά 10% σε σχέση με το πετροντίζελ.

3.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Το βιοντίζελ είναι υγρό και το χρώμα του μπορεί να είναι από χρυσαφί έως σκούρο καφέ (σχήμα 3.1) ανάλογα με την πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε. Δεν αναμειγνύεται με το νερό. Έχει υψηλό σχετικό σημείο ζέσεως και χαμηλή τάση ατμών. Η πυκνότητά του είναι περίπου 0.9 g/cm³, ενώ αναφλέγεται στους 150 °C περίπου.



Εικόνα 3.1 Βιοντίζελ [1].

Το ιξώδες του βιοντίζελ είναι στα ίδια επίπεδα με εκείνο του πετροντίζελ. Παρουσιάζει υψηλή λιπαντική ικανότητα και έχει σχεδόν μηδενικό ποσό θείου. Στην παγκόσμια αγορά, χρησιμοποιείται ο βαθμός “B” για να εκφράσει την ποσότητα του καθαρού βιοντίζελ σε ένα μίγμα με το πετροντίζελ. Για παράδειγμα το καύσιμο μίγμα το οποίο περιέχει 20% βιοντίζελ συμβολίζεται B20, ενώ το καθαρό βιοντίζελ συμβολίζεται B100. Το καύσιμο B99 χρησιμοποιείται πολύ συχνά αφού το πετροντίζελ σε αναλογία 1% είναι αρκετά τοξικό και προστίθεται με σκοπό την προστασία του καυσίμου από το μούχλιασμα και τη βιοαποικοδόμηση του. Τα μίγματα έως B20 μπορούν να χρησιμοποιηθούν στους κλασικούς πετρελαιοκινητήρες χωρίς καμία τροποποίηση, ενώ το μίγμα B100 χρησιμοποιείται σε νέας γενιάς κινητήρες. Αν χρησιμοποιηθεί σε συμβατικούς κινητήρες θα προκύψουν προβλήματα συντήρησης και απόδοσης των κινητήρων.

Στην Ελλάδα οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοντίζελ φαίνονται στον Πίνακα 3.1. Το 70 % της ποσότητας των πρώτων υλών εισάγεται από άλλες χώρες ενώ το 30 % προέρχεται από Ελληνικές καλλιέργειες αλλά και από μαγειρικά λίπη και τηγανέλαια που έχουν χρησιμοποιηθεί. Οι Ελληνικές καλλιέργειες περιλαμβάνουν το βαμβακέλαιο, το ηλιέλαιο και το κραμβέλαιο ενώ το σογιέλαιο όπως και

μέρος της ποσότητας του κραμβελαίου εισάγονται.

Πίνακας 3.1 Συμμετοχή των πρώτων υλών στην παραγωγή βιοντίζελ στην Ελλάδα [3]

Πρώτη ύλη	ΑΠΟΔΟΣΗ		
	σε προϊόν (kg/στρέμμα)	σε βιοκαύσιμο (kg/στρέμμα)	σε βιοκαύσιμο (L/στρέμμα)
Ηλίανθος	150-300	50-100	58-116
Ελαιοκράμβη	150-300	50-100	58-116
Σόγια	160-240	27-41	32-48
Αγριαγκινάρα	100-150	24-36	28-41
Βαμβάκι	120-160	17-23	20-27

3.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Τα πρότυπα ποιότητας για την παραγωγή, την εμπορία και την αποθήκευση βιοκαυσίμων αναπτύσσονται και εφαρμόζονται με σκοπό τη διατήρηση της ποιότητας του τελικού προϊόντος και για να εξασφαλιστεί η εμπιστοσύνη των καταναλωτών. Τα πρότυπα των ΗΠΑ και της ΕΕ είναι τα πρότυπα που χρησιμοποιούνται κυρίως, ακολουθούμενα από πρότυπα από άλλες χώρες που παράγουν βιοκαύσιμα. Βασικά, η πλειονότητα των προτύπων έχει παρόμοια όρια για τις περισσότερες από τις παραμέτρους.

Ωστόσο, μεταξύ των διαφόρων προτύπων υπάρχει μια διαφωνία σχετικά με τον ορισμό του βιοντίζελ. Για παράδειγμα, και οι δύο μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME) και οι αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAEE) έγιναν αποδεκτοί ως βιοντίζελ στα πρότυπα της Βραζιλίας και των ΗΠΑ, ενώ σύμφωνα με το ισχύον ευρωπαϊκό πρότυπο, βιοντίζελ θεωρούνται μόνο οι μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME). Στη συνέχεια περιγράφονται οι βασικές ιδιότητες του βιοντίζελ:

Σημείο ανάφλεξης

Το σημείο ανάφλεξης είναι ένα μέτρο της ευφλεκτότητας των καυσίμων και επομένως ένα σημαντικό κριτήριο ασφαλείας για τις μεταφορές καθώς και για τη μεταφορά και την αποθήκευση των καυσίμων. Το σημείο ανάφλεξης των πετρελαιοκινητήρων είναι το ήμισυ του σημείου ανάφλεξης των καυσίμων βιοντίζελ και συνεπώς το βιοντίζελ έχει ένα σημαντικό πλεονέκτημα ασφάλειας. Το σημείο ανάφλεξης των καθαρών δεξαμενών βιοαερίου είναι σημαντικά υψηλότερο από τα προδιαγεγραμμένα όρια, αλλά μπορεί να μειωθεί γρήγορα με αυξανόμενη ποσότητα υπολειμματικής αλκοόλης.

Ιξώδες

Το κινηματικό ιξώδες του βιοντίζελ είναι υψηλότερο από αυτό του πετρελαίου ντίζελ και σε μερικές περιπτώσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες το βιοντίζελ μπορεί να γίνει πολύ παχύρρευστο ή ακόμη και να στερεοποιηθεί. Το υψηλό ιξώδες μπορεί να επηρεάσει τη ροή όγκου και τα χαρακτηριστικά του συστήματος ψεκασμού του κινητήρα. Σε χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί ακόμη και να υπονομεύσει τη μηχανική ακεραιότητα της αντλίας ψεκασμού.

Θευκή τέφρα

Η περιεκτικότητα σε τέφρα ορίζεται ως η ποσότητα ανόργανων μολυσματικών ουσιών όπως αποξεστικά στερεά και υπολείμματα καταλυτών καθώς και τη συγκέντρωση διαλυτών μεταλλικών σαπουνιών που περιέχονται στο καύσιμο. Αυτές οι ενώσεις οξειδώνονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της καύσης για να σχηματίσουν τέφρες που είναι υπεύθυνες για τις εναποθέσεις των κινητήρων και τη σύνδεση του φίλτρου.

Σημείο θόλωσης

Η συμπεριφορά του καυσίμου ντίζελ σε χαμηλές θερμοκρασίες περιβάλλοντος είναι ένα σημαντικό κριτήριο ποιότητας, αφού η μερική ή πλήρης στερεοποίηση του καυσίμου μπορεί να προκαλέσει απόφραξη των γραμμών καυσίμου και των φίλτρων, με αποτέλεσμα πολλά προβλήματα στην εκκίνηση, στην οδήγηση αλλά και σημαντικές βλάβες του κινητήρα λόγω ανεπαρκούς λίπανσης. Το σημείο τήξης των προϊόντων βιοντίζελ εξαρτάται από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας

και το βαθμό κορεσμού. Μία μεγάλη μεγέθους αλυσίδα εστέρων κορεσμένων λιπαρών οξέων παρουσιάζει δυσμενή συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες, δηλαδή έχει σχετικά υψηλό σημείο θόλωσης (cloud point).

Διάβρωση από χαλκό

Αυτή η παράμετρος περιγράφει την τάση ενός καυσίμου να προκαλεί διάβρωση σε τμήματα του κινητήρα και της δεξαμενής αποθήκευσης φτιαγμένα από χαλκό, ψευδάργυρο ή μπρούτζο. Μια λωρίδα χαλκού θερμαίνεται στους 50 ° C σε ένα λουτρό καυσίμου για τρεις ώρες και στη συνέχεια γίνεται σύγκριση με μία πρότυπη ταινία για τον προσδιορισμό του βαθμού διάβρωσης. Η διάβρωση που προέρχεται από το βιοντίζελ μπορεί να προκληθεί από κάποια θειούχα ένωση ή κάποιο οξύ. Επομένως, αυτή η παράμετρος συσχετίζεται με τον οξικό αριθμό.

Αριθμός κετανίου

Ο αριθμός κετανίου ενός καυσίμου περιγράφει την τάση του να καίγεται υπό ορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Ο υψηλός αριθμός κετανίου συνδέεται με την ταχεία εκκίνηση του κινητήρα και την ομαλή καύση. Από την άλλη πλευρά, χαμηλή τιμή του αριθμού κετανίου προκαλεί επιδείνωση της συμπεριφοράς καύσης και υψηλότερες εκπομπές καυσαερίων υδρογονανθράκων και σωματιδίων. Γενικά, το βιοντίζελ έχει ελαφρώς υψηλότερους αριθμούς κετανίου από το πετρέλαιο ντίζελ. Ο αριθμός κετανίου αυξάνεται με αύξηση του μήκους της αλυσίδας των λιπαρών οξέων και των εστερικών ομάδων και μειώνεται με αύξηση του αριθμού των διπλών δεσμών που περιέχουν οι ενώσεις αυτές.

Περιεκτικότητα σε νερό και ιζήματα

Τα πρότυπα της Βραζιλίας και της Αμερικής συνδυάζουν και την περιεκτικότητα σε νερό και την περιεκτικότητα σε ιζήματα σε μία ενιαία παράμετρο, ενώ το ευρωπαϊκό πρότυπο αντιμετωπίζει το νερό ως ξεχωριστή παράμετρο και το ίζημα ως ολική μόλυνση.

Το νερό εισάγεται στο βιοντίζελ κατά τη διάρκεια του τελικού σταδίου πλύσης κατά την παραγωγική διαδικασία και η ποσότητά του πρέπει να μειωθεί με ξήρανση. Ωστόσο, ακόμη και αν έχει επιτευχθεί

πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε νερό μετά την παραγωγή, αυτό δεν εγγυάται ότι το καύσιμο βιοντίζελ θα πληροί τις προδιαγραφές κατά τη διάρκεια της καύσης. Αυτό συμβαίνει επειδή το βιοντίζελ είναι πολύ υγροσκοπικό και μπορεί να απορροφήσει το νερό σε μια συγκέντρωση μέχρι 1000 ppm κατά την αποθήκευση. Μόλις ξεπεραστεί το όριο διαλυτότητας (σε περίπου 1500 ppm νερού σε καύσιμα που περιέχουν 0,2 % μεθανόλης), το νερό αρχίζει να διαχωρίζεται από το καύσιμο και αρχίζει να εναποτίθεται στο κατώτερο στρώμα της δεξαμενής αποθήκευσης.

Το ελεύθερο νερό προωθεί τη βιολογική ανάπτυξη, σχηματίζοντας λάσπη, που με τη σειρά της μπορεί να προκαλέσει απόφραξη των φίλτρων καυσίμου και των γραμμών καυσίμου. Επιπλέον, η υψηλή περιεκτικότητα σε νερό σχετίζεται επίσης με την αντίδραση υδρόλυσης που είναι υπεύθυνη για τη μετατροπή του βιοντίζελ σε ελεύθερα λιπαρά οξέα τα οποία επίσης συνδέονται με την απόφραξη του φίλτρου καυσίμου. Το νερό προκαλεί επίσης τη διάβρωση των τμημάτων του κινητήρα και των συστημάτων έγχυσης που είναι κατασκευασμένα από χρώμιο και ψευδάργυρο.

Υπολείμματα άνθρακα

Το υπόλειμμα άνθρακα ορίζεται ως η ποσότητα του ανθρακούχου υλικού που έχει απομείνει μετά την εξάτμιση και την πυρόλυση ενός δείγματος καυσίμου κάτω υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Αν και το υπόλειμμα αυτό δεν αποτελείται αποκλειστικά από άνθρακα, ο όρος "υπόλειμμα άνθρακα" χρησιμοποιείται και στα τρία πρότυπα επειδή έχει καθιερωθεί εδώ και αρκετά χρόνια. Η παράμετρος αυτή χρησιμεύει ως μέτρο της τάσης που παρουσιάζει ένα δείγμα καυσίμου αυτοκινήτων να αφήσει κατάλοιπα στα άκρα των μπεκ και στο εσωτερικό του θαλάμου καύσης.

Οξικός αριθμός

Ο αριθμός οξέος ή αλλιώς αριθμός εξουδετέρωσης είναι ένα μέτρο των ελεύθερων λιπαρών οξέων που περιέχονται σε ένα δείγμα νωπού καυσίμου καθώς και των ελεύθερων λιπαρών οξέων και των παραγόμενων από την αποικοδόμηση οξέων σε δείγματα που έχουν παραχθεί αρκετό καιρό πριν. Εάν στη διαδικασία παραγωγής χρησιμοποιούνται ανόργανα οξέα, τότε η παρουσία αυτών των οξέων στο τελικό καύσιμο μετριέται

επίσης με τον οξικό αριθμό. Ο οξικός αριθμός εκφράζεται ως τα mg του καυστικού καλίου (ΚΟΗ) που απαιτούνται για την εξουδετέρωση 1 mg FAME. Υψηλότερη περιεκτικότητα σε οξύ μπορεί να προκαλέσει σοβαρή διάβρωση στο σύστημα τροφοδοσίας καυσίμου ενός κινητήρα.

Ελεύθερη γλυκερίνη

Η περιεκτικότητα της ελεύθερης γλυκερόλης σε μεθυλεστέρα λιπαρού οξέος (βιοντίζελ) εξαρτάται από τη διαδικασία παραγωγής. Υψηλές τιμές περιεκτικότητας μπορεί να προκύψουν από ανεπαρκή διαχωρισμό κατά την πλύση του προϊόντος εστέρα. Η γλυκερόλη μπορεί επίσης να διαχωριστεί κατά την αποθήκευση μετά την εξάτμιση της μεθανόλης, στην οποία είναι διαλυμένη. Η ελεύθερη γλυκερόλη θα διαχωριστεί από το βιοντίζελ και θα πέσει στο κάτω μέρος της δεξαμενής αποθήκευσης ή της δεξαμενής του οχήματος, έλκοντας άλλες πολικές ενώσεις όπως νερό, τα μονογλυκερίδια και τα σαπούνια.

Όλα αυτά τα συστατικά μπορούν να εναποτεθούν στο φίλτρο καυσίμου και να προκαλέσουν βλάβη στο σύστημα έγχυσης καυσίμου του οχήματος. Επίσης, υψηλά επίπεδα ελεύθερης γλυκερόλης μπορούν επίσης να προκαλέσουν τη δημιουργία κωκ εκχυλίσεως.

Ολική γλυκερίνη

Η ολική γλυκερίνη είναι το άθροισμα των συγκεντρώσεων της ελεύθερης γλυκερίνης και της γλυκερίνης που είναι δεσμευμένη σε μονογλυκερίδια, διγλυκερίδια και τριγλυκερίδια. Η συγκέντρωσή της εξαρτάται από τη διαδικασία παραγωγής. Τα καύσιμα των οποίων η ολική γλυκερόλη είναι πάνω από τα καθορισμένα όρια είναι επιρρεπή στην παραγωγή οπτάνθρακα, που μπορεί να προκαλέσει σχηματισμό εναποθέσεων στα ακροφύσια, τα έμβολα και τις βαλβίδες των μπεκ.

Φώσφορος

Ο φωσφόρος στα FAME προέρχεται από φωσφολιπίδια (ζωικά και φυτικά υλικά) και ανόργανα άλατα (που χρησιμοποιούνται στο λάδι τηγανίσματος) που περιέχονται στην πρώτη ύλη. Ο φωσφόρος έχει ισχυρό αρνητικό αντίκτυπο στη μακροπρόθεσμη δραστηριότητα της εκπομπής καυσαερίων στα καταλυτικά συστήματα.

Θερμοκρασία απόσταξης

Αυτή η παράμετρος είναι ένα σημαντικό εργαλείο, όπως και το περιεχόμενο σε εστέρες, για τον προσδιορισμό της παρουσίας άλλων ουσιών, και σε ορισμένες περιπτώσεις, καθορίζει την τήρηση ή μη του νομικού ορισμού του βιοντίζελ.

Σταθερότητα οξείδωσης

Δεδομένης της χημικής σύνθεσής τους, τα καύσιμα βιοντίζελ είναι περισσότερο ευαίσθητα σε οξειδωτική αποικοδόμηση από ότι το ορυκτό καύσιμο ντίζελ. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για τα καύσιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε διεστέρες και υψηλότερους ακόρεστους εστέρες.

3.4 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Οι τεχνολογίες επεξεργασίας της βιομάζας έχουν μεγάλη ιστορία ανάπτυξης. Όλες οι τεχνολογίες μετατροπής της βιομάζας μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κύριες κατηγορίες:

- ✓ τη θερμοχημική μετατροπή και
- ✓ τη βιοχημική μετατροπή.

Η πυρόλυση, η αεριοποίηση και η υγροποίηση είναι οι κοινές θερμοχημικές διαδικασίες για την παραγωγή συνθετικών λιπαντικών (syn-oil), αερίων βιοκαυσίμων (bio-syngas) και βιοχημικών προϊόντων (bio-chemicals) αντίστοιχα, από τη βιομάζα. Από την άλλη πλευρά, η διαδικασία βιοχημικής μετατροπής παράγει βιοαιθανόλη και βιοντίζελ. Η βιοαιθανόλη παράγεται είτε από ζύμωση είτε από υδρόλυση από διάφορες πρώτες ύλες όπως ζαχαροκάλαμο, αραβόσιτο, πατάτες, σιτάρι κ.τ.λ.

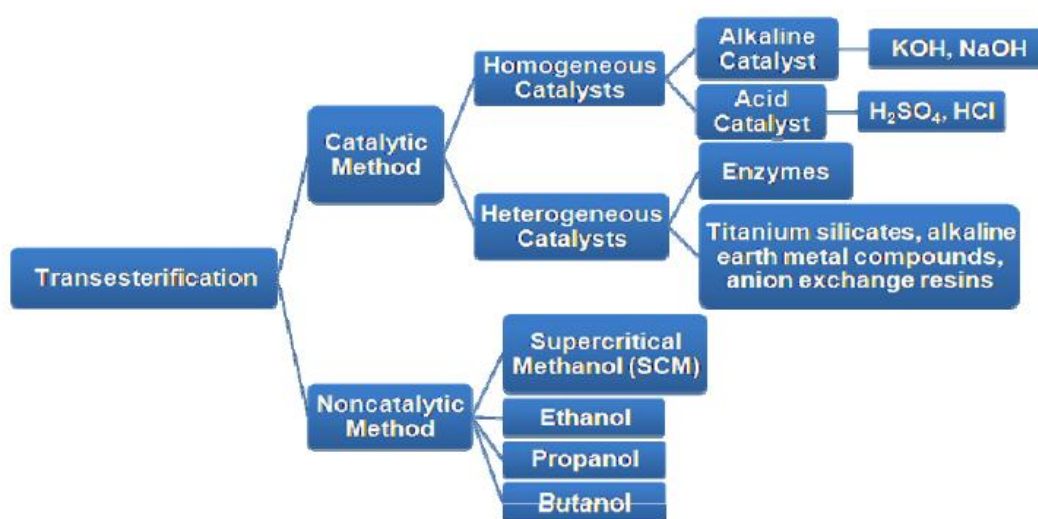
Το βιοντίζελ παράγεται από τη διεργασία εστεροποίησης, η οποία είναι στην πραγματικότητα μια διαδικασία αλκοόλυσης που μετατρέπει τα τριγλυκερίδια των φυτικών ελαίων σε μεθυλεστέρες ή αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων με αντικατάσταση αλκοόλης από εστέρα ή από άλλη αλκοόλη.

Η βιοαιθανόλη μπορεί να υποκαταστήσει τη βενζίνη που χρησιμοποιείται σε κινητήρες ανάφλεξης με σπινθήρα. Αντίστοιχα, το

βιοντίζελ είναι εναλλακτικό καύσιμο για το πετρέλαιο ντίζελ το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως σε κινητήρες ανάφλεξης με συμπίεση.

Η μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων κατέστη δυνατή για πρώτη φορά από τους E. Duffy και J. Patrick το 1853. Ο διάσημος Γερμανός εφευρέτης Rudolph Diesel εφεύρε τον κινητήρα ντίζελ το 1893. Τη χρονιά αυτή δημοσιεύθηκε η εργασία του με τίτλο «Η θεωρία και η κατασκευή μιας ορθολογικής θερμικής μηχανής». Οι τροποποιήσεις και οι συνεχείς βελτιώσεις που πραγματοποιήθηκαν από πολλούς ερευνητές στη διεργασία μετεστεροποίησης, είχαν ως αποτέλεσμα να επιτευχθεί υψηλότερος ρυθμός απόδοσης βιοντίζελ. Γενικά, για εμπορικούς σκοπούς, η καταλυτική μέθοδος χρησιμοποιείται ευρέως για τη διαδικασία μετεστεροποίησης.

Στη μέθοδο της καταλυτικής μετεστεροποίησης, ο χρησιμοποιούμενος καταλύτης μπορεί να είναι είτε ομογενής είτε ετερογενής. Ομογενείς καταλύτες είναι κυρίως αλκαλικές ενώσεις (π.χ. υδροξείδιο του νατρίου, μεθοξείδιο του νατρίου και υδροξείδιο του καλίου) ή, όξινες ενώσεις (π.χ. θειικό οξύ, υδροχλωρικό οξύ και σουλφονικό οξύ). Ένζυμα, πυριτικά άλατα τιτανίου, μέταλλα αλκαλικών γαιών ενώσεις, ρητίνες ανταλλαγής ανιόντων και ετερογενενοποιημένη γουανιδίνη σε οργανικά πολυμερή είναι μερικοί από τους ετερογενείς καταλύτες που χρησιμοποιούνται για τη μετεστεροποίηση. Οι διάφοροι τύποι μετεστεροποίησης παρουσιάζονται στο σχήμα 3.2.

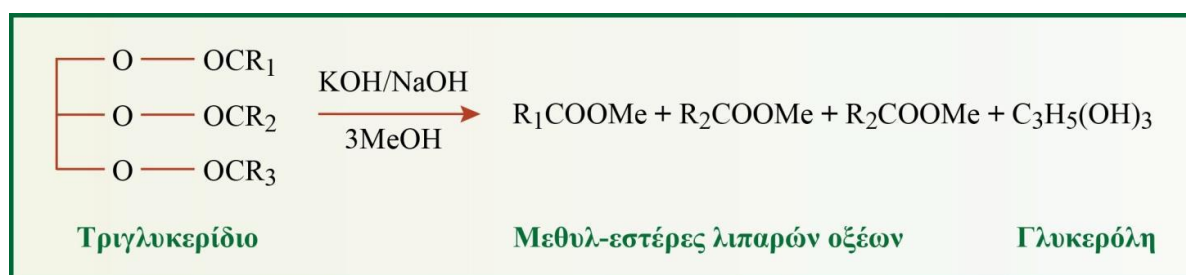


Σχήμα 3.2 Μέθοδοι μετεστεροποίησης [12].

3.5 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

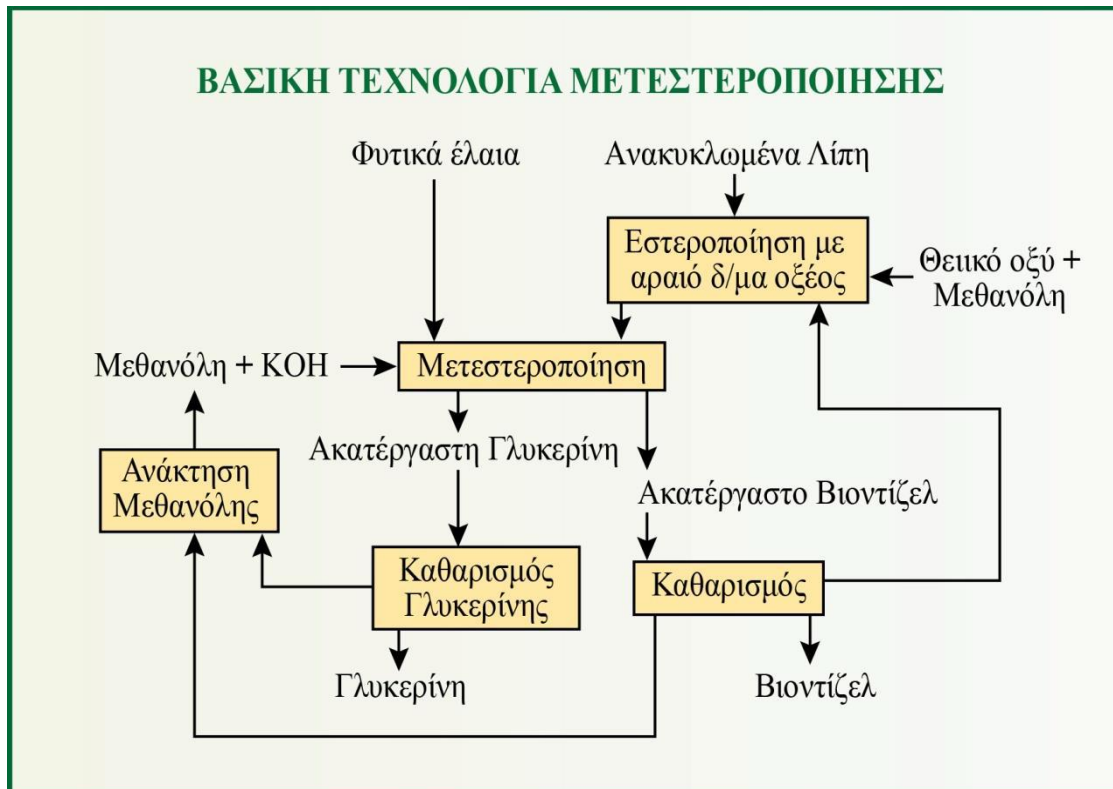
Σύμφωνα με τη μέθοδο της καταλυτικής μετεστεροποίησης, ο καταλύτης πρώτα διαλύεται στη μεθανόλη με έντονη ανάδευση σε μικρό αντιδραστήρα. Στη συνέχεια, το έλαιο που πρόκειται να μετεστεροποιηθεί θα μεταφερθεί σε αντιδραστήρα βιοντίτζελ, ακολουθούμενο από το μίγμα καταλύτη και αλκοόλης. Το τελικό μίγμα αναδεύεται έντονα για 2 ώρες σε θερμοκρασία 340 K και σε πίεση περιβάλλοντος. Μια επιτυχημένη αντίδραση μετεστεροποίησης θα παράγει δύο υγρές φάσεις: εστέρα και ακατέργαστη γλυκερίνη. Η ακατέργαστη γλυκερίνη, το βαρύτερο από τα δύο υγρά, συλλέγεται στον πυθμένα μετά από αρκετές ώρες καθίζησης. Ο διαχωρισμός φάσεων μπορεί να παρατηρηθεί εντός 10 λεπτών και μπορεί να ολοκληρωθεί εντός 2 ωρών από την καθίζηση. Ωστόσο, μερικές φορές η διαδικασία της καθίζησης μπορεί να διαρκέσει μέχρι και 20 ώρες.

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία της καθίζησης, προστίθεται νερό με ρυθμό 5,5% κατ όγκο του μεθυλεστέρα του ελαίου. Ακολουθεί ανάδευση για 5 λεπτά, πριν αφηθεί η γλυκερίνη να κατακαθίσει και πάλι. Το βήμα πλύσης είναι μια διαδικασία δύο σταδίων, η οποία πρέπει να διεξάγεται με εξαιρετική προσοχή. Ένα διάλυμα πλύσης που αποτελείται από 28% νερό κατ όγκο ελαίου και 1 g ταννικού οξέος ανά λίτρο νερού προστίθεται στον εστέρα και ακολουθεί ήπια ανάδευση. Ο αέρας εισάγεται προσεκτικά στην υδατική στιβάδα ενώ ταυτόχρονα αναδεύεται πολύ απαλά.



Σχήμα 3.3 Η αντίδραση μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων για την παραγωγή μεθυλεστέρων των λιπαρών οξέων (βιοντίτζελ) και γλυκερόλης [3].

Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρις ότου η στιβάδα εστέρα γίνει καθαρή. Μετά το βήμα καθίζησης, το υδατικό διάλυμα αποστραγγίζεται και προστίθεται μόνο νερό σε αναλογία 28% κατ όγκο ελαίου για το τελικό στάδιο πλύσης. Ένα συνολικό απλοποιημένο διάγραμμα ροής της διαδικασίας καταλυτικής μετεστεροποίησης φαίνεται στο σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.4 Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της διεργασίας μετεστεροποίησης για την παραγωγή βιοντίζελ [3].

Η μετεστεροποίηση ή η αλκοόλυση είναι η συνήθης μέθοδος που χρησιμοποιείται για τη μετατροπή των τριγλυκεριδίων των φυτικών ελαίων σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (FAME) με αντικατάσταση της αλκοόλης από έναν εστέρα ή από άλλη αλκοόλη. Για κάθε τριγλυκερίδιο τρεις αλκοόλες αντιδρούν για να παράγουν αιθυλεστέρα και γλυκερίνη. Πολύ συχνά χρησιμοποιείται περίσσεια αλκοόλης για να κινηθεί η χημική ισορροπία προς την πλευρά παραγωγής των προϊόντων και οι καταλύτες χρησιμοποιούνται για να αυξηθεί η ταχύτητα της αντίδρασης

και η απόδοση της παραγωγής εστέρων. Μεταξύ των διαφορετικών τύπων καταλυτών που χρησιμοποιούνται (δηλαδή αλκαλίων, οξέων και ενζύμων), οι καταλύτες με βάση τα αλκάλια χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία διότι είναι πιο αποτελεσματικοί και λιγότερο διαβρωτικοί για τον βιομηχανικό εξοπλισμό.

Στα κυριότερα προβλήματα της ομογενούς καταλυτικής μετεστεροποίησης περιλαμβάνονται [3]:

- ✓ η μη-δυνατότητα ανακύκλωσης του καταλύτη,
- ✓ η ανάγκη πλύσης του βιοντίζελ για τον καθαρισμό του από σάπωνες και άλατα,
- ✓ η κατεργασία του υδατικού αποβλήτου που δημιουργείται από τις πλύσεις
- ✓ ο διαχωρισμός και καθαρισμός της γλυκερόλης, που αποτελεί το βασικό παραπροϊόν της αντίδρασης, καθώς ο κανονισμός της Ευρωπαϊκής Ένωσης (EN 14214) προβλέπει περιεχόμενο του βιοντίζελ σε γλυκερόλη μικρότερο του 0.02 %.

Αντίθετα, η ετερογενής κατάλυση προσφέρει τη δυνατότητα της εύκολης ανακύκλωσης και της επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών, την ελάττωση των παραγομένων αποβλήτων (αλάτων και σαπώνων), με ταυτόχρονες ικανοποιητικές ως υψηλές αποδόσεις στην παραγωγή βιοντίζελ σε σχετικά ήπιες θερμοκρασίες. Βέβαια, οι στερεοί καταλύτες δεν είναι, συνήθως, τόσο δραστικοί όσο οι ομογενείς καταλύτες.

Το βιοντίζελ, που παράγεται με την καταλυτική δράση των ενζύμων (λιπάσες) είναι καθαρότερο του βιοντίζελ που παράγεται με χημικούς καταλύτες. Η βιοκατάλυση έχει όμως ένα σημαντικό μειονέκτημα: το σχετικά υψηλό κόστος παραγωγής των ενζύμων. Σε ένα βαθμό το μειονέκτημα αυτό αντισταθμίζεται από την δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των ακινητοποιημένων ενζύμων.

3.6 ΜΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Η μετεστεροποίηση τριγλυκεριδίων με υπερκρίσιμη μεθανόλη (SCM), αιθανόλη, προπανάλη και βουτανόλη έχει αποδειχθεί η πιο ελπιδοφόρα διαδικασία εξαιτίας της υψηλότερης απόδοσης βιοντίζελ που

παράγεται σε συντομότερη χρονική περίοδο. Η μη καταλυτική παραγωγή βιοντίζελ με χρήση υπερκρίσιμης μεθανόλης συνίσταται σε μια απλή διαδικασία και η επίτευξη υψηλότερης απόδοσης οφείλεται στην ταυτόχρονη μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων και τη μεθυλική εστεροποίηση των λιπαρών οξέων.

Ο μηχανισμός αντίδρασης των φυτικών ελαίων με SCM βασίζεται στο μηχανισμό που αναπτύχθηκε από τους Krammer και Vogel για την υδρόλυση των εστέρων σε υπο / υπερκρίσιμο νερό. Η βασική ιδέα της υπερκρίσιμης επεξεργασίας βασίζεται στην επίδραση της σχέσης μεταξύ της πίεσης και της θερμοκρασίας στις θερμοφυσικές ιδιότητες του διαλύτη, όπως διηλεκτρική σταθερά, ιξώδες, ειδικό βάρος και πολικότητα. Η υπεκρικριτική μετεστεροποίηση διεξάγεται σε αντιδραστήρα υψηλής πίεσης (autoclave).

Το δοχείο της αντίδρασης θερμαίνεται από εξωτερικό θερμαντήρα για περίπου 15 λεπτά. Η θερμοκρασία του δοχείου αντίδρασης μπορεί να μετρηθεί από θερμοζεύγος σιδήρου-κωνσταντάνης και διατηρείται σε περίπου 500 K για 30 λεπτά. Η αντίδραση μετεστεροποίησης πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου. Στο τέλος κάθε περιόδου, το αέριο απομακρύνεται και το μετεστεροποιημένο προϊόν μεταφέρεται σε ένα δοχείο συλλογής. Το δοχείο της αντίδρασης εκκενώνονται από όλες τις ουσίες που περιέχει και καθαρίζεται με έκπλυση με μεθανόλη.

3.7 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΕΤΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

Πολλές παράμετροι, όπως ο τύπος του χρησιμοποιούμενου καταλύτη, η γραμμομοριακή αναλογία αλκοόλης προς το φυτικό έλαιο, η θερμοκρασία, η περιεκτικότητα σε νερό και η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα έχουν σημαντική επίδραση στο ρυθμό παραγωγής και στην ποιότητα του παραγόμενου βιοντίζελ.

3.8 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΟΥ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ

Το βιοντίζελ έχει ορισμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα από τα οποία τα σημαντικότερα είναι τα εξής [12]:

3.8.1 Πλεονεκτήματα του βιοντίζελ

1. Φορητότητα, διαθεσιμότητα και ανανέωση του βιοντίζελ.
2. Το βιοντίζελ εκπέμπει λιγότερες εκπομπές CO₂, CO, SO₂, PM και HC σε σύγκριση με το ντίζελ.
3. Η παραγωγή βιοντίζελ είναι ευκολότερη από το ντίζελ και είναι λιγότερο χρονοβόρα
4. Το βιοντίζελ μπορεί να βελτιώσει το όχημα καθώς έχει αριθμό κετανίου άνω των 100. Επιπλέον, παρατείνει τον χρόνο ζωής του κινητήρα και μειώνει την ανάγκη συντήρησης (το βιοντίζελ έχει καλύτερες λιπαντικές ιδιότητες από το ορυκτό πετρέλαιο).
5. Λόγω της καθαρότητας του, το βιοντίζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς την προσθήκη πρόσθετου λιπαντικού σε αντίθεση με το πετροντίζελ.
6. Το βιοντίζελ δημιουργεί μεγάλες δυνατότητες για την τόνωση της βιώσιμης αγροτικής ανάπτυξης και αποτελεί μια λύση για την ενεργειακή ασφάλεια.
7. Το βιοντίζελ δεν χρειάζεται να εξορυχθεί, να μεταφερθεί και να εξευγενιστεί όπως το ντίζελ.
8. Το βιοντίζελ παράγεται τοπικά, συνεπώς δεν υπάρχουν έξοδα μεταφοράς.
9. Το βιοντίζελ είναι καλύτερο από το ντίζελ όσον αφορά την περιεκτικότητα σε θείο, το σημείο ανάφλεξης, το αρωματικό περιεχόμενο και τη βιοαποδομησιμότητα.
10. Είναι ασφαλέστερο γενικά στο χειρισμό, είναι λιγότερο τοξικό, πιο βιοδιασπώμενο, και έχει υψηλότερο σημείο ανάφλεξης.
11. Είναι μη εύφλεκτο και μη τοξικό, μειώνει τις εκπομπές στο σωλήνα εξαγωγής, τον καπνό και τις επιβλαβείς αναθυμιάσεις και οσμές.
12. Δεν απαιτείται τροποποίηση κινητήρα μέχρι το B20.
13. Έχει μεγαλύτερη απόδοση καύσης.

3.8.2 Μειονεκτήματα του βιοντίζελ

1. Δίνει υψηλότερες εκπομπές οξειδίων του αζώτου από το πετροντίζελ.
2. Έχει υψηλότερο σημείο θόλωσης και πήξης, με αποτέλεσμα να γίνεται πιο δύσκολη η εκκίνηση όταν επικρατούν πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.
3. Το βιοντίζελ έχει διαβρωτικό χαρακτήρα έναντι του χαλκού και του ορείχαλκου.
4. Το υψηλό ιξώδες (περίπου 11-17 φορές μεγαλύτερο από το πετρέλαιο κίνησης) λόγω της μεγάλης μοριακής μάζας και της χημικής δομής των φυτικών ελαίων οδηγεί σε προβλήματα άντλησης, καύσης και ψεκασμού στα συστήματα έγχυσης ενός πετρελαιοκινητήρα.
5. Το βιοντίζελ μειώνει κατά μέσον όρο την ισχύ κατά 5% σε σύγκριση με εκείνη του πετρελαίου κίνησης με ονομαστικό φορτίο
6. Το βιοντίζελ υποβαθμίζεται όταν αποθηκεύεται για μεγάλες χρονικές περιόδους
7. Προκαλεί προβλήματα στους εγχυτήρες και στην κεφαλή του κινητήρα.
8. Το υψηλό ιξώδες, σε μακροχρόνια λειτουργία, προκαλεί τον σχηματισμό αποθέσεων στους εγχυτήρες, απόφραξη των φίλτρων, των γραμμών και των εγχυτήρων, καθώς και ασυμβατότητα με τα συμβατικά λιπαντικά έλαια.
9. Προκαλεί αποθέσεις άνθρακα στο έμβολο και την κεφαλή του κινητήρα.
10. Το βιοντίζελ προκαλεί υπερβολική φθορά του κινητήρα
11. Το βιοντίζελ δεν είναι ανταγωνιστικό από πλευράς κόστους με τη βενζίνη ή το ντίζελ.

4. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗΣ 1^{ης} ΓΕΝΙΑΣ

4.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η αιθανόλη ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) είναι το πιο δημοφιλές αλκοολικό βιοκαύσιμο που είναι διαθέσιμο σήμερα στην τρέχουσα παγκόσμια αγορά. Ο Henry Ford χαρακτήρισε την αιθανόλη ως το «καύσιμο του μέλλοντος». Υπάρχουν πολλοί λόγοι που ενθαρρύνουν τη χρήση της ως εναλλακτικό καύσιμο όπως:

- ✓ παράγεται από τα ανανεώσιμα γεωργικά προϊόντα όπως το καλαμπόκι, η ζάχαρη, η μελάσα συμπεριλαμβανομένων άλλων προϊόντων και όχι από το μη ανανεώσιμο πετρέλαιο.
- ✓ είναι λιγότερο τοξικό από άλλα αλκοολούχα καύσιμα.
- ✓ Τα παραπροϊόντα της ατελούς οξείδωσης της αιθανόλης (π.χ. οξικό οξύ και ακεταλδεΐδη) είναι λιγότερο τοξικά από τα παραπροϊόντα που σχηματίζονται από άλλες αλκοόλες που χρησιμοποιούνται ως καύσιμα.

Η βιοαιθανόλη είναι ένα υγρό βιοκαύσιμο που μπορεί να παραχθεί από πολλές διαφορετικές πρώτες ύλες βιομάζας με χρήση διαφορετικών τεχνολογιών μετατροπής. Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή αιθανόλη είναι κυρίως το ζαχαροκάλαμο στις τροπικές περιοχές όπως η Ινδία, η Βραζιλία και η Κολομβία, ενώ σε άλλες περιοχές όπως οι Ηνωμένες Πολιτείες, η Ευρωπαϊκή Ένωση και η Κίνα χρησιμοποιείται κυρίως το καλαμπόκι. Η παραγωγή αιθανόλης από καλλιέργειες ζάχαρης όπως ζαχαροκάλαμο και ζαχαρότευτλα αντιπροσωπεύει περίπου το 40% της συνολικής παραγωγής ενώ το υπόλοιπο 60% προέρχεται κυρίως από καλλιέργειες που περιέχουν άμυλο.

Λόγω της αυξανόμενης ζήτησης για την αιθανόλη τα τελευταία χρόνια και λόγω της έλλειψης μελάσσας και καλαμποκιού, οι τιμές της αιθανόλης αυξάνονται καθημερινά. Επίσης, λόγω της αύξησης της ζήτησης καλαμποκιού ως πηγή τροφής και της αύξησης της τιμής του, η διαθεσιμότητα και η σκοπιμότητα της χρήσης του καλαμποκιού ως πρώτης ύλης για την παραγωγή καυσίμου διακυβεύεται.

Η περαιτέρω επέκταση της παραγωγής αιθανόλης από εδώδιμες πρώτες ύλες, έχει προκαλέσει μία αντιπαράθεση σχετικά με τη μείωση της διαθεσιμότητας τροφίμων και ζωοτροφών λόγω μετατροπής τους σε καύσιμα. Το αποτέλεσμα είναι ο περιορισμός της παραγωγής αιθανόλης. Έτσι, είναι φανερό ότι πρέπει να χρησιμοποιηθούν μη εδώδιμες πρώτες ύλες για την παραγωγή αιθανόλης, φυσικά χωρίς αυτό να επηρεάσει την ποιότητα της αιθανόλης ως καύσιμο. Με άλλα λόγια υπάρχει επείγουσα ανάγκη για ανάπτυξη βιοαιθανόλης δεύτερης γενιάς.

4.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Η διαδικασία της παραγωγής βιοαιθανόλης εξαρτάται από την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται. Η παραγωγή αιθανόλης πραγματοποιείται συνήθως σε τρία κύρια στάδια:

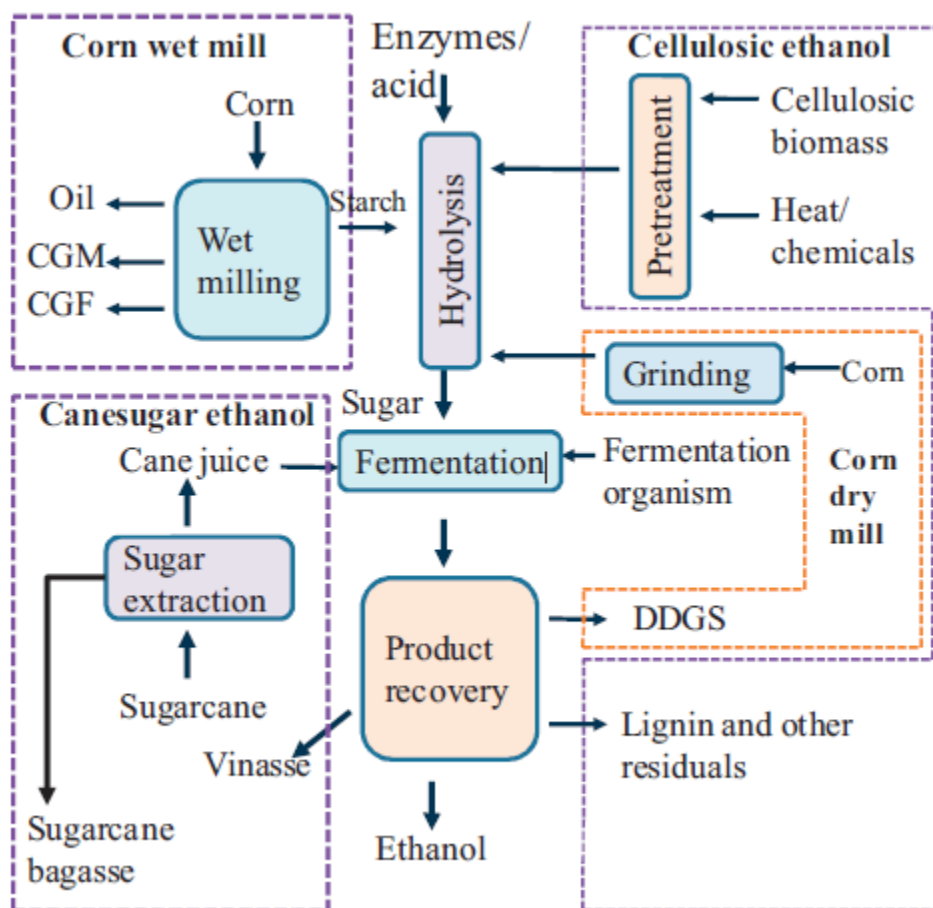
1. λήψη του διαλύματος που περιέχει ζυμώσιμα σάκχαρα.
2. μετατροπή των σακχάρων σε αιθανόλη με ζύμωση.
3. διαχωρισμό της αιθανόλης και καθαρισμό, συνήθως με απόσταξη-διόρθωση-αφυδάτωση.

Η διαδικασία της ζύμωσης μπορεί να χρησιμοποιήσει οποιοδήποτε υλικό που περιέχει ζάχαρη ή άμυλο καθώς και λιγνοκυτταρινικά σάκχαρα για την παραγωγή αιθανόλης (Σχήμα 4.1).

Στον πίνακα 4.1 που ακολουθεί φαίνεται η αποδοτικότητα διαφόρων πρώτων υλών για την παραγωγή αιθανόλης στην Ελλάδα.

Πίνακας 4.1 Αποδοτικότητα πρώτων υλών για την παραγωγή βιοαιθανόλης [3]

Πρώτη ύλη	ΑΠΟΔΟΣΗ		
	σε προϊόν (kg/στρέμμα)	σε βιοκαύσιμο (kg/στρέμμα)	σε βιοκαύσιμο (L/στρέμμα)
Γλυκό σόργο	7.000-9.000	553-711	700-900
Σακχαρότευτλα	5.550-7.000	435-554	550-700
Αραβόσιτος	800-1.200	189-284	240-360
Σιτάρι	150-800	36-192	46-423



Σχήμα 4.1 Σχηματική αναπαράσταση της παραγωγής βιοαιθανόλης από διάφορες πρώτες ύλες [13].

Με βάση το σχήμα 4.1, ένα ή περισσότερα βήματα μπορούν να συνδυαστούν ανάλογα με την πρώτη ύλη και την τεχνολογία μετατροπής. Αφού η βιομάζα φτάσει στο εργοστάσιο παραγωγής αιθανόλης, αποθηκεύεται σε αποθήκη με κατάλληλες συνθήκες ώστε να αποφευχθεί η πρόωρη ζύμωση και η βακτηριακή μόλυνση. Μέσω της προεπεξεργασίας, απομακρύνονται οι υδατάνθρακες. Κατά τη διάρκεια αυτού του βήματος, οι ποσότητες των διαθέσιμων σακχάρων εξαρτώνται από τη βιομάζα και το είδος της προεπεξεργασίας που χρησιμοποιείται. Ένα μεγάλο μέρος των ινών μπορεί να παραμείνει για μετατροπή σε απλά σάκχαρα μέσω αντιδράσεων υδρόλυσης ή άλλων τεχνικών. Το υδρόλυμα, οι ζύμες, τα θρεπτικά συστατικά και άλλα συστατικά που χρησιμοποιούνται στη ζύμωση προστίθενται κατά την έναρξη της διαδικασίας.

Σε μια βιομηχανική διαδικασία προστίθενται μία ή περισσότερες είσοδοι τροφοδοσίας καθώς η ζύμωση εξελίσσεται. Χρησιμοποιούνται επίσης, συνεχείς διαδικασίες στις οποίες οι πρώτες ύλες εισάγονται συνεχώς και τα προϊόντα αφαιρούνται συνεχώς από τις δεξαμενές ζύμωσης. Οι αντιδράσεις ζύμωσης συμβαίνουν σε θερμοκρασίες μεταξύ 25 °C και 30 °C και διαρκούν από 6 έως και 72 ώρες ανάλογα με τις συνθήκες. Ο ζωμός τυπικά περιέχει 8-14% κατ'όγκο αιθανόλη. Πάνω από αυτήν την συγκέντρωση, μπορεί να εμφανιστεί μείωση της δραστηριότητας των ζυμομυκήτων. Το στάδιο απόσταξης αποδίδει ένα αζεοτροπικό μίγμα αποτελούμενο από αλκοόλη 95,5% και νερό 4,5% που είναι η "ένυδρη" ή "ενυδατωμένη" αιθανόλη η οποία στη συνέχεια αφυδατώνεται για να ληφθεί η "άνυδρη" αιθανόλη που περιέχει έως και 99,6% αλκοόλη και 0,4% νερό.

Η υπόλοιπη ροή από τη στήλη απόσταξης, γνωστή ως vinasse, ή stillage μπορεί να εξατμιστεί για την παραγωγή άλλων προϊόντων, που μπορεί να περιλαμβάνουν ατμό και στη συνέχεια ηλεκτρική ενέργεια, ζωοτροφές, ουσίες που χρησιμοποιούνται ως λιπάσματα και άλλα πολύτιμα υποπροϊόντα.

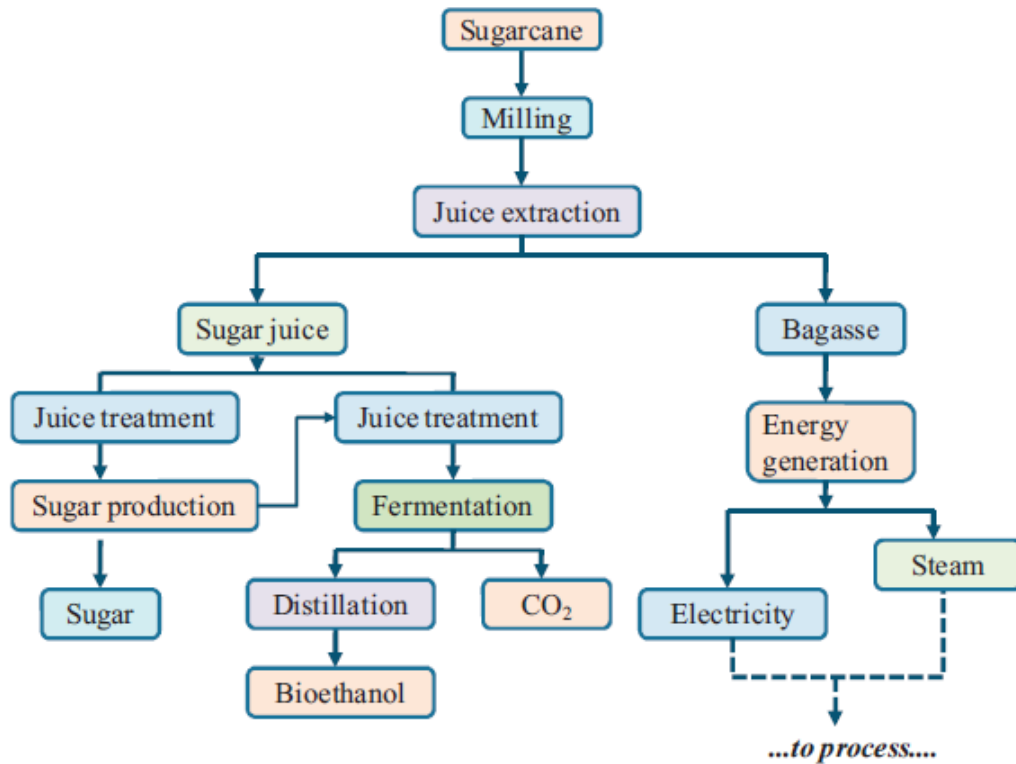
Η βιοαιθανόλη παράγεται συνήθως από αγροτικές πρώτες ύλες που περιέχουν σάκχαρα. Αυτές οι πρώτες ύλες μπορούν να ταξινομηθούν ως υλικά πρώτης γενιάς (που συμπεριλαμβάνουν τη ζάχαρη και το άμυλο) και υλικά δεύτερης γενιάς (που συμπεριλαμβάνουν τα λιγνοκυτταρινικά σάκχαρα). Τα σάκχαρα (π.χ., από ζαχαροκάλαμα, μελάσα, ζαχαρότευτλα και φρούτα) μπορεί να ζυμωθούν άμεσα χρησιμοποιώντας μαγιά για την

παραγωγή αιθανόλης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι εάν στη ζύμωση χρησιμοποιούνται υλικά σακχάρων όπως η μελάσσα και ο χυμός ζαχαροκάλαμου στη συνέχεια διεργασίες όπως η άλεση, η προεπεξεργασία, η υδρόλυση, και η αποτοξίνωση δεν είναι απαραίτητες.

Για την παραγωγή ζυμώσιμων σακχάρων από αμυλούχα υλικά, χρησιμοποιούνται διεργασίες όπως η άλεση, η υγροποίηση και η σακχαρίωση. Στην περίπτωση του λιγνοκυτταρινικού υλικού, η άλεση, η προεπεξεργασία και η υδρόλυση απαιτούνται. Η μονάδα αποτοξίνωσης δεν είναι απαραίτητη εκτός εάν το υπόστρωμα με το οποίο τροφοδοτούνται οι βιοαντιδραστήρες είναι τοξικό. Το βήμα που προηγείται των διεργασιών ζύμωσης για να ληφθούν ζυμώσιμα σάκχαρα, αποτελεί και την κύρια διαφορά μεταξύ των διαδικασιών παραγωγής αιθανόλης από απλή ζάχαρη, άμυλο ή λιγνοκυτταρινικό υλικό.

4.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΖΑΧΑΡΗ

Τα ζαχαροκάλαμα, τα ζαχαρότευτλα και το γλυκό σόργο είναι καλλιέργειες ζάχαρης που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για την παραγωγή αιθανόλης. Τα κύρια πλεονεκτήματά τους είναι υψηλή απόδοση ζάχαρης ανά στρέμμα και χαμηλό κόστος μετατροπής. Το κύριο μειονέκτημα της χρήσης αυτών των καλλιεργειών είναι η φυσική τους εποχιακή διαθεσιμότητα. Δεδομένου ότι οι ίνες στους μίσχους και τα φύλλα χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ατμού και ηλεκτρικής ενέργειας για την βιοαεριοποίηση, ιδιαίτερα το ζαχαροκάλαμο, έγινε οικονομικά αποδοτική πηγή βιοκαυσίμων. Επιπλέον, τα υγρά απόβλητα χρησιμοποιούνται ως λίπασμα στα ζαχαροκάλαμα, εξαλείφοντας το κόστος για το υλικό επεξεργασίας λυμάτων.



Σχήμα 4.2 Η διαδικασία παραγωγής βιοαιθανόλης από ζαχαροκάλαμα [13].

Το ζαχαροκάλαμο πρέπει να υποβληθεί σε επεξεργασία εντός μιας περιόδου 24-72 ωρών μετά τη συγκομιδή. Η ζάχαρη εκχυλίζεται πρώτα με θρυμματισμό των μίσχων με ειδικούς κυλίνδρους για την απελευθέρωση του χυμού (σχήμα 4.2). Στη συνέχεια προστίθεται υδροξείδιο του ασβεστίου για να καταβυθιστεί η ίνα και η λάσπη και στη συνέχεια το μείγμα διηθείται. Το διάλυμα του διηθήματος εξατμίζεται με σκοπό τη συμπύκνωση και την κρυσταλλοποίηση της ζάχαρης πριν την απομάκρυνσή της με φυγοκέντρηση. Η μη κρυσταλλωμένη ζάχαρη και τα συνοδευτικά άλατα συγκεντρώνονται για να σχηματίσουν ένα σιρόπι που ονομάζεται BSM το οποίο χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη, η οποία στη συνέχεια μετατρέπεται σε αιθανόλη. Μετά την εκχύλιση, η οποία είναι διαφορετική ανάλογα με τον τύπο του αποστακτήρα (μπορεί να παράγει μόνο αιθανόλη ή αιθανόλη και ζάχαρη), η περιεκτικότητα σε ζάχαρη πρέπει να προσαρμοστεί στην περιοχή από 14-18% για την επίτευξη της βέλτιστης αποτελεσματικότητας της ζύμωσης με τον ζυμομύκητα *Saccharomyces cerevisiae*. Αυτός είναι ο συνηθέστερα

χρησιμοποιούμενος μικροοργανισμός σε θερμοκρασία περίπου 33-35 ° C και πυκνότητα 8-17% (v/v). Χρησιμοποιείται σύστημα ανακύκλωσης στο οποίο συνήθως συμπυκνώνεται ζύμη και διαχωρίζεται από τα λύματα της ζύμωσης, πλένεται με θειικό οξύ για τη μείωση της βακτηριακής μόλυνσης και ανακυκλώνεται παράγοντας ζυμωτές. Το αποτέλεσμα είναι η μείωση του χρόνου που διαρκεί η ζύμωση σε 6-10 ώρες σε θερμοκρασίες περίπου 33-35 ° C και συγχρόνως η επίτευξη υψηλής απόδοσης στην παραγωγή αιθανόλης.

Η ζύμωση διακόπτεται σε συγκέντρωση περίπου 10% (v/v) αιθανόλη. Στη συνέχεια, ο ζωμός αποστέλλεται στη φάση απόσταξης και ανόρθωσης και το προϊόν είναι ένα αζεοτροπικό διάλυμα 95% (v/v) αιθανόλης. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης (υψηλής ποιότητας ή άνυδρη αιθανόλη) επιτυγχάνεται τελικά με μοριακά κόσκινα ή απόσταξη χρησιμοποιώντας βενζόλιο ή κυκλοεξάνιο (αζεοτροπική απόσταξη).

Τα ζαχαρότευτλα αποτελούν σημαντική πηγή ζάχαρης στην Ευρώπη και τη Βόρεια Αμερική, και χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοκαυσίμων στη Γαλλία. Τα ζαχαρότευτλα δίνουν καλές αποδόσεις (25-50 τόνους ανά στρέμμα) και αναπτύσσονται σε εύκρατο κλίμα με μικρότερη βροχόπτωση από ότι απαιτείται για τα ζαχαροκάλαμα. Κατά μέσο όρο, η απόδοση αιθανόλης είναι 25 γαλόνια ανά τόνο ζαχαροτεύτλων. Ωστόσο, η παραγωγή αιθανόλης από ζαχαρότευτλα απαιτεί μεγαλύτερη χημική και ενεργειακή κατανάλωση και συνεπώς είναι περισσότερο δαπανηρή από τη διαδικασία που χρησιμοποιεί ζαχαροκάλαμο.

Οι ποικιλίες γλυκού σόργου είναι λίγες σε αριθμό και δεν καλλιεργούνται σε πολλές περιοχές, αν και ορισμένες από αυτές έχουν σημαντική περιεκτικότητα σε σακχαρόζη (500 γαλόνια σιρόπι ανά εκτάριο). Στο γλυκό σόργο, η ζάχαρη αποθηκεύεται στον κύριο μίσχο και ανακτάται πιέζοντας τους μίσχους με κυλίνδρους (παρόμοια με τη διαδικασία που χρησιμοποιείται για το ζαχαροκάλαμο). Οι αποδόσεις είναι κατά μέσο όρο 20 γαλόνια αιθανόλης ανά τόνο μίσχων. Η Κίνα επιδιώκει να πετύχει την αντικατάσταση του καλαμποκιού από το γλυκό σόργο ως πρώτη ύλη για την παραγωγή αιθανόλης, δεδομένου ότι το σόργο είναι περισσότερο ανεκτικό στην ξηρασία και μπορεί να αναπτυχθεί στο ξηρό περιβάλλον της Κίνας όπου το καλαμπόκι δεν έχει καλές επιδόσεις. Ένα επιπλέον όφελος είναι ότι οι αγρότες μπορούν να

χρησιμοποιήσουν το σπόρο σόργου, δεδομένου ότι η αιθανόλη παράγεται από το γλυκό χυμό στο μίσχο. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η αλκοολική ζύμωση πρώτης ύλης που περιέχει σακχαρόζη είναι μία καλά γνωστή και δοκιμασμένη διαδικασία.

Υπάρχει σημαντική αύξηση στη συνολική απόδοση της παραγωγής αιθανόλης στη Βραζιλία λόγω πολλών βελτιώσεων που υιοθετήθηκαν στη γεωργία, με κυριότερη την επιλογή νέων ποικιλιών ζαχαροκάλαμου με αυξημένες ποσότητες βιομάζα ζαχαροκάλαμου ανά εκτάριο. Ενώ το ποσό της συνολικής ζάχαρης ανά τόνο ζαχαροκάλαμου αυξήθηκε επίσης σημαντικά κατά την αρχική περίοδο, τα τελευταία 15 χρόνια φαίνεται να έχει σταθεροποιηθεί στα 140 kg ζάχαρης ανά τόνο ζαχαροκάλαμου.

Κύριες προκλήσεις της παραγωγής βιοαιθανόλης από πρώτες ύλες που περιέχουν σακχαρόζη είναι:

- α) η εισαγωγή νέων πρώτων υλών
- β) η παραγωγή βιοαιθανόλης δεύτερης γενιάς από υπολείμματα ζαχαροκάλαμου
- γ) επιλογή νέων στελεχών ζυμομυκήτων πιο προσαρμοσμένων στις συνθήκες της βιομηχανικής ζύμωσης
- δ) μόλυνση βακτηρίων και ζυμομυκήτων στο διαδικασία ζύμωσης με ανακύκλωση κυττάρων
- ε) μείωση του όγκου του υπολείμματος vinasse.

Οι προκλήσεις στη χρήση γλυκού σόργου ως πρώτη ύλη περιλαμβάνουν:

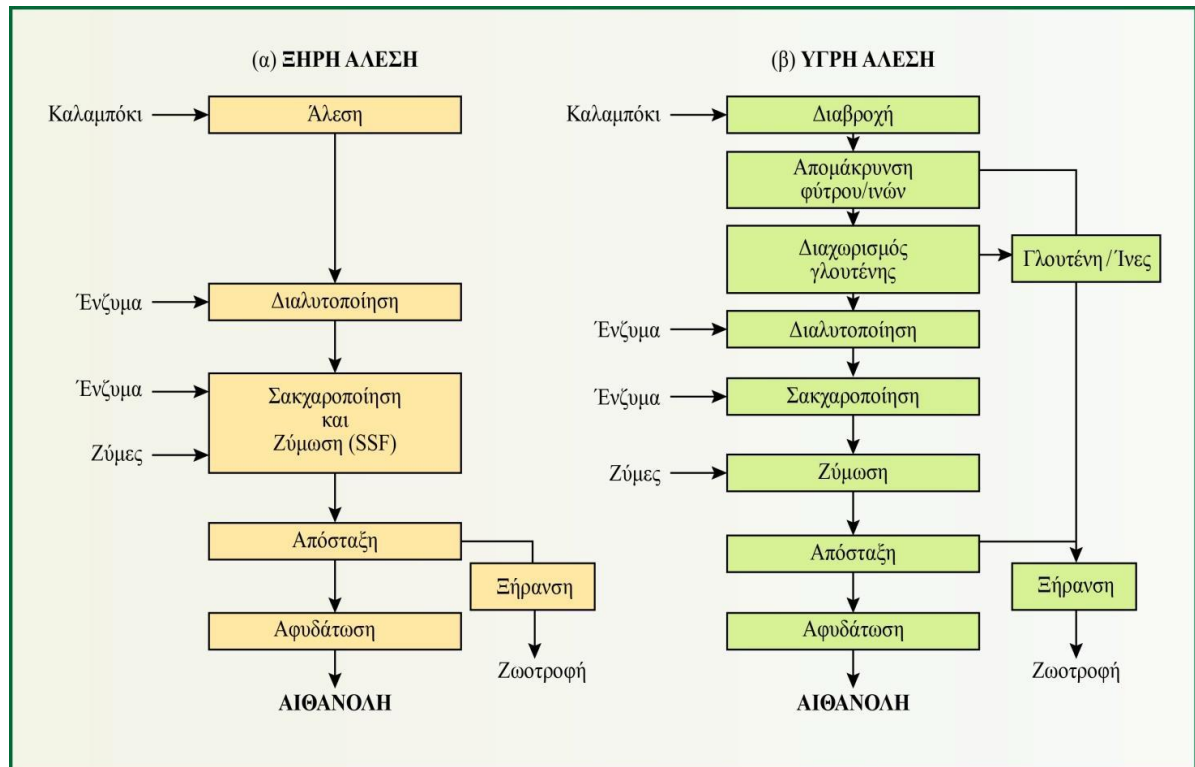
- α) την καλλιέργεια νέων ποικιλιών σόργου
- β) νέες τεχνικές καλλιέργειας
- γ) ρύθμιση του χρόνου συγκομιδής (ειδικά κατά τη διάρκεια της εποχής των βροχών)
- δ) μείωση των ενώσεων που επηρεάζουν τις βιομηχανικές διεργασίες όπως το ακονιτικό οξύ, τις φαινολικές ενώσεις και το άμυλο.

4.4 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΑΜΥΛΟ

Τα σιτηρά (καλαμπόκι, σιτάρι ή κριθάρι) περιέχουν κυρίως άμυλο. Για παράδειγμα, το καλαμπόκι περιέχει 60-70% άμυλο. Το άμυλο που αποθηκεύεται σε κόκκους σιτηρών αποτελείται από μεγάλες αλυσίδες μονάδων γλυκόζης, που περιέχουν 1000 μονομερείς μονάδες ή περισσότερες ανά δομή αμυλόζης και 1000-6000 μονομερείς μονάδες ή και περισσότερες ανά δομή αμυλοπηκτίνης. Για την παραγωγή αιθανόλης από άμυλο είναι απαραίτητο να σπάσουν οι αλυσίδες αυτού του υδατάνθρακα για να ληφθεί το σιρόπι γλυκόζης, το οποίο μπορεί να μετατραπεί σε αιθανόλη από ζύμες. Αυτός ο τύπος πρώτης ύλης είναι ο πλέον χρησιμοποιούμενος για την παραγωγή αιθανόλης στη Βόρεια Αμερική και την Ευρώπη. Καλαμπόκι και σιτάρι χρησιμοποιούνται κυρίως στην παραγωγή αιθανόλης. Σε τροπικές χώρες, άλλες αμυλούχες καλλιέργειες όπως κόνδυλοι (π.χ. cassava) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εμπορική παραγωγή αιθανόλης.

Στο άμυλο, πολυμερή γλυκόζης διασπώνται σε γλυκόζη μέσω μιας υδρολυτικής αντίδραση η οποία καταλύεται από το ένζυμο γλυκοαμυλάσης. Το σάκχαρο που προκύπτει είναι γνωστό ως δεξτρόζη ή D-γλυκόζη που είναι μία ένωση ισομερής της γλυκόζης. Μετά την ενζυματική υδρόλυση ακολουθεί ζύμωση, απόσταξη και αφυδάτωση για να παραχθεί άνυδρη αιθανόλη.

Υπάρχουν δύο διαφορετικές μέθοδοι επεξεργασίας του καλαμποκιού, η υγρή άλεση και η ξηρή άλεση. Κάθε μέθοδος παράγει διαφορετικά παραπροϊόντα. Οι ξηροί μύλοι είναι συνήθως μικρότεροι σε μέγεθος (χωρητικότητα) και είναι φτιαγμένοι για την παραγωγή μόνο αιθανόλης. Οι υγροί μύλοι, που ονομάζονται και διυλιστήρια καλαμποκιού, παράγουν πολλά υψηλής αξίας παραπροϊόντα όπως σιρόπι αραβοσίτου υψηλής περιεκτικότητας σε φρουκτόζη (HFCS), δεξτρόζη και σιρόπι γλυκόζης. Τόσο η υγρή όσο και η ξηρή άλεση χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή του καλαμποκιού σε αιθανόλη.



Σχήμα 4.3 Οι διαδικασίες της ξηρής και της υγρής άλεσης του καλαμποκιού για την παραγωγή αιθανόλης [3].

4.4.1 Διαδικασία Ξηρής Άλεσης Καλαμποκιού

Η διαδικασία ξηρής άλεσης του καλαμποκιού διεξάγεται σε πέντε στάδια:

- (i) χειρισμός βιομάζας (άλεση)
- (ii) υγροποίηση
- (iii) υδρόλυση (σακχαροποίηση)
- (iv) ζύμωση
- v) απόσταξη και ανάκτηση.

Στη διαδικασία ξηρής άλεσης, το καλαμπόκι περνάει μέσα από μύλους σφυριών που το αλέθουν σε λεπτά σωματίδια. Αυτή η διαδικασία διευκολύνει την είσοδο νερού και ενζύμων στα επόμενα βήματα. Σε μια τυπική διεργασία ξηρού μύλου, οι κόκκοι αλέθονται σε σκόνη και θερμαίνονται με νερό στους 85 °C. Ενώ είναι ακόμη ζεστό, προστίθεται σκόνη του ενζύμου α-αμυλάση και το μείγμα θερμαίνεται στους 110-150 °C για μία ώρα. Αυτό προκαλεί την υγροποίηση του αμύλου και μειώνει το επίπεδο των βακτηρίων. Στη συνέχεια η θερμοκρασία μειώνεται στους 85 °C, και διατηρείται σε αυτή η θερμοκρασία για 1 ώρα μετά την

προσθήκη περισσότερης ποσότητας του ενζύμου άλφα-αμυλάσης. Στη συνέχεια ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και προστίθενται το ένζυμο γλυκοαμυλάση για να εξασφαλιστεί η μετατροπή του αμύλου του καλαμποκιού σε δεξτρόζη.

Στις περισσότερες από τις εγκαταστάσεις ξηρής άλεσης, τα ένζυμα γλυκοαμυλάσης προστίθενται απευθείας στον ζυμωτήρα χρησιμοποιώντας τη διαδικασία που είναι γνωστή ως «ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωσης» (SSF). Αυτή η διαδικασία μειώνει το απαιτούμενο κόστος και ελαχιστοποιεί τον κίνδυνο μόλυνσης. Κατά τη διαδικασία της ζύμωσης, οι ζύμες μετατρέπουν τη γλυκόζη σε αιθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα. Η διαδικασία ζύμωσης μπορεί να λειτουργήσει έως ότου ολοκληρωθεί η διαδικασία εντός 48 ωρών ή μπορεί να λειτουργεί συνεχώς με τη συνεχιζόμενη προσθήκη ζάχαρης και την αφαίρεση του ζυμωμένου ζωμού γνωστού και ως μύρα.

Συνήθως, για την ολοκλήρωση της διαδικασίας της ζύμωσης χρειάζονται περίπου 40 με 50 ώρες. Κατά τη διάρκεια της ζύμωσης, ο πολτός αναδεύεται συνεχώς για να κατανέμεται ομοιόμορφα η ζύμη και να διατηρείται δροσερή και ενεργή. Μετά τη ζύμωση, η προκύπτουσα μύρα μεταφέρεται σε στήλες απόσταξης όπου διαχωρίζεται η αιθανόλη από το μίγμα της ζύμωσης. Στη συνέχεια ακολουθεί αφυδάτωση για την εξαγωγή αιθανόλης με τις κατάλληλες προδιαγραφές ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Τα στερεά που απομένουν μετά τη διαδικασία της απόσταξης χρησιμοποιούνται ως ζωοτροφές.

4.4.2 Διαδικασία Υγρής Άλεσης Καλαμποκιού

Στη διαδικασία της υγρής άλεσης, ο καρπός του καλαμποκιού χωρίζεται σε τρία μέρη μέσα σε υδατικό μέσο πριν από τη ζύμωση:

- 1) το κύτος
- 2) το φύτρο
- 3) το ενδοσπέρμιο.

Τα πρωτογενή προϊόντα της υγρής άλεσης περιλαμβάνουν άμυλο και παράγωγα αμύλου (π.χ. φρουκτόζη σιρόπι καλαμποκιού και αιθανόλη), αραβοσιτέλαιο και γλουτένη καλαμποκιού. Όπως φαίνεται σχηματικά στο σχήμα 4.3, η διαδικασία αποτελείται από πολλά βήματα. Στον υγρό μύλο το καλαμπούκι αρχικά περνάει από κατάλληλα κόσκινα που έχουν σχεδιαστεί για να αφαιρούν ανεπιθύμητα υλικά, όπως

κομμάτια κοπριάς, σκουπίδια, φλοιούς και πέτρες. Τα καθαρισμένα καλαμπόκια στη συνέχεια τροφοδοτούνται σε δεξαμενές, όπου εμβάπτιζονται σε αραιό θειικό οξύ από 24 έως 48 ώρες σε θερμοκρασία 52 °C. Η εμβάπτιση αυτή μαλακώνει τον πυρήνα, βοηθά στη διάσπαση της πρωτεΐνης κρατώντας τα σωματίδια αμύλου και αφαιρώντας διάφορα διαλυτά συστατικά. Χρησιμοποιούνται πολλές δεξαμενές σε σειρά για να έχουμε καλύτερο αποτέλεσμα. Το καλαμπόκι που έχει βυθιστεί στο θειικό οξύ για το επιθυμητό χρονικό διάστημα εκρέει από τη δεξαμενή για περαιτέρω επεξεργασία και η δεξαμενή γεμίζει με φρέσκο καλαμπόκι.

Γενικά, το νερό που αποστραγγίζεται από την πρώτη δεξαμενή αποβάλλεται σε εξατμιστές. Το νερό αυτό ονομάζεται "ελαφρύ νερό", και περιέχει περίπου 6% του αρχικού ξηρού βάρους των κόκκων. Τα στερεά από το νερό που συλλέγεται από τις δεξαμενές είναι πλούσια σε πρωτεΐνη. Συμπυκνώνονται σε διαλύματα που περιέχουν 30-55% στερεά σε πολλαπλούς εξατμιστές και μπορούν να πωληθούν ως ζωοτροφή.

Ακολουθεί μια διαδικασία άλεσης από την οποία λαμβάνεται το άμυλο και η γλουτένη. Στη συνέχεια το άμυλο διαχωρίζεται από τη γλουτένη με φυγοκέντρηση. Το pH του πολτού αμύλου ρυθμίζεται με άσβεστο να είναι 5.8-6.2. Στη συνέχεια με χρήση του ενζύμου α-αμυλάση το άμυλο μετατρέπεται σε διαλυτές δεξτρίνες βραχείας αλυσίδας (υγροποίηση). Προστίθεται συχνά ασβέστιο (20-100 ppm) για την ενίσχυση της σταθερότητας ενζύμων. Ο πολτός από το στάδιο υγροποίησης θερμαίνεται με ανάμιξη με θερμό νερό και στέλνεται για σακχαροποίηση. Στη σακχαροποίηση, το ένζυμο γλυκοαμυλάση που προστίθεται, μετατρέπει τις δεξτρίνες σε γλυκόζη σε pH 4,5 και σε θερμοκρασία 65 °C. Μετά τη σακχαροποίηση, το ένζυμο *S. cerevisiae* προστίθεται για να ζυμώσει τα σάκχαρα σε αιθανόλη και CO₂. Ο συνολικός χρόνος ζύμωσης κυμαίνεται από 20 έως 60 ώρες, ανάλογα κυρίως με το βαθμό σακχαροποίησης πριν από τη ζύμωση. Το τελικό προϊόν από μία συνεχή διαδικασία υγρής άλεσης θα έχει περιεκτικότητα αιθανόλης 8-10% κατ'όγκο.

Η βιομηχανία παραγωγής βιοαιθανόλης από πρώτες ύλες που περιέχουν άμυλο είναι ήδη εμπορικά βιώσιμη για περίπου 30 χρόνια. Όλα αυτά τα χρόνια έχουν γίνει τεράστιες βελτιώσεις έχουν γίνει στην ανάπτυξη της τεχνολογίας διαχωρισμού, της διαδικασίας της ζύμωσης, της αποτελεσματικότητας των ενζύμων κ.ά. μειώνοντας σημαντικά το

κόστος και το χρόνο της διαδικασίας και αυξάνοντας την απόδοση σε βιοαιθανόλη.

Οι νέες τάσεις στη βιομηχανία παραγωγής αιθανόλης από καλαμπόκι βασίζονται κυρίως στη διαδικασία της ξηρής άλεσης. Οι ερευνητικές προσπάθειες προσανατολίζονται στην ανάπτυξη υβριδίων καλαμποκιού που να περιέχουν περισσότερο άμυλο ή το άμυλο να είναι ζυμώσιμο σε μεγαλύτερο ποσοστό. Ένας άλλος τομέας βιομηχανικού ενδιαφέροντος αποτυπώνεται στις προσπάθειες της Syngenta Biotechnology (Syngenta Biotechnology, Inc., SBI) να κατευθύνει τη συσσώρευση των ενζύμων υδρόλυσης του αμύλου στο ενδοσπέρμιο των σπόρων του καλαμποκιού. Αυτή η σταθερή συσσώρευση ενζύμων θα επιτρέπει την ενσωμάτωση της δυνατότητας επεξεργασίας μέσα στο ίδιο το καλαμπόκι.

Η επιστημονική έρευνα σχετικά με τη ζύμωση οδήγησε στην ανάπτυξη βελτιωμένης ποιότητας ζύμης και καλύτερων αντιδραστήρων. Το SSF κατέστη δυνατό να επιτευχθεί σε θερμοκρασία λίγο πάνω από 34 °C επιτρέποντας τη μείωση των απαιτήσεων ψύξης και τη βελτίωση της διαδικασίας μετατροπής. Η λεγόμενη ζύμωση πολύ υψηλής βαρύτητας επιτυγχάνει εξοικονόμηση ενέργειας με τη χρήση ενός πολύ πυκνού πολτού. Τα πειράματα έχουν οδηγήσει σε αποδοτικότητα ζύμωσης 23% σε αιθανόλη, πολύ υψηλότερη από τη συμβατική διαδικασία.

Τα τελευταία χρόνια, διερευνάται επίσης η δυνατότητα υδρόλυσης του αμύλου σε χαμηλές θερμοκρασίες για εξοικονόμηση ενέργειας. Οι δαπάνες μειώθηκαν κατά 70% τα τελευταία 25 χρόνια. Η χρήση βελτιωμένων ενζύμων έχει επίσης ως αποτέλεσμα τη μείωση του χρόνου απορρόφησης, υψηλότερη απόδοση σε άμυλο και γλουτένη, καλύτερη ποιότητα πρωτεϊνών και μειωμένη χρήση νερού και ενέργειας.

5. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ 2^{ης} ΓΕΝΙΑΣ

5.1 ΓΕΝΙΚΑ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ένα από τα μεγάλα προβλήματα που σχετίζεται με την παραγωγή των βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς είναι ότι χρησιμοποιούν ως πρώτες ύλες, εδάδιμα αγροτικά ή κτηνοτροφικά προϊόντα, όπως είναι π.χ. τα λίπη και έλαια, τα σάκχαρα και οι καρποί. Εκφράζονται φόβοι ότι το γεγονός αυτό μπορεί να οδηγήσει στην αλλαγή της χρήσης της καλλιεργήσιμης γης. Δηλαδή οι καλλιέργειες να κατευθυνθούν από την παραγωγή τροφίμων προς την παραγωγή καυσίμων. Έτσι, θεωρείται πιθανό ότι η εκτεταμένη καλλιέργεια σακχαροκάλαμου ή καλαμποκιού αποκλειστικά για την παραγωγή βιοκαυσίμων, θα έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση των διαθέσιμων ποσοτήτων τροφίμων και θα οδηγήσει σε αύξηση των τιμών των τροφίμων. Είναι φανερό ότι κάτι τέτοιο θα είχε τεράστιες οικονομικές, κοινωνικές συνέπειες. Επίσης, εκφράζονται φόβοι ότι η αλλαγή χρήσης της καλλιεργήσιμης γης είναι πιθανό να οδηγήσει σε αύξηση των εκπομπών CO₂ με απρόβλεπτες περιβαλλοντικές συνέπειες.

Εξαιτίας όλων αυτών η επιστημονική έρευνα εστιάστηκε στην κατεύθυνση της εύρεσης άλλων εναλλακτικών μη-εδώδιμων πρώτων υλών για την παραγωγή των βιοκαυσίμων. Αυτές οι πρώτες ύλες θα πρέπει να μην είναι ανταγωνιστικές με τα τρόφιμα, να μην απαιτούν την αλλαγή χρήσης της καλλιεργήσιμης γης και επίσης θα πρέπει να εξασφαλίζουν ένα ισορροπημένο κύκλο παραγωγής και απορρόφησης (κατά την φωτοσύνθεση) του διοξειδίου του άνθρακα [3].

Οι επιστήμονες κατέληξαν ότι η πρώτη ύλη που ικανοποιεί τις παραπάνω απαιτήσεις είναι η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, δηλαδή η βιομάζα που προέρχεται από φυτά και δέντρα. Τα βιοκαύσιμα που παράγονται από τη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα ονομάζονται βιοκαύσιμα

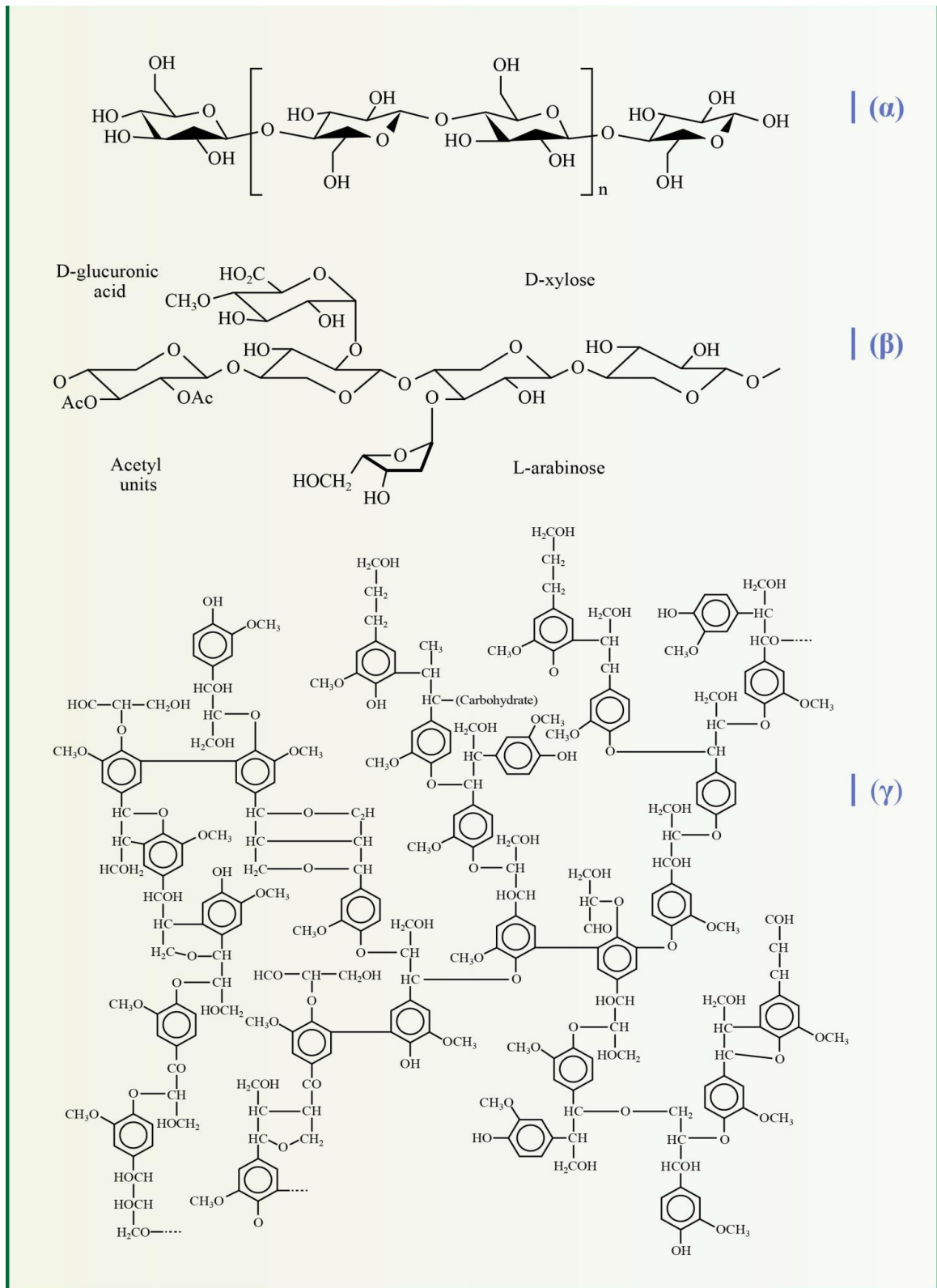
δεύτερης γενιάς. Πρέπει να σημειωθεί ότι σήμερα η παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα γιατί υπάρχει μια σειρά από τεχνικά προβλήματα που πρέπει να ξεπεραστούν.

5.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΙΚΗΣ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ

Η κυτταρινική πρώτη ύλη αποτελείται βασικά από κυτταρίνη, ημι-κυτταρίνη και λιγνίνη. Περιέχει επίσης και στερεά υπολλείματα-τέφρα (Si, Al, Ca, Mg, K, Na) σε μικρά ποσοστά. Η λιγνίνη λειτουργεί ως υλικό συγκόλλησης που δεσμεύει όλα τα άλλα συστατικά μαζί. Είναι επίσης υπεύθυνη για την δομική ακαμψία της κυτταρινικής βιομάζας. Η κυτταρίνη είναι ένα πολυμερές που αποτελείται από μονάδες β-D-γλυκοπυρανόζης και είναι κύριο συστατικό της λιγνοκυτταρινικής πρώτης ύλης. Η ημικυτταρίνη, όπως η κυτταρίνη, είναι ένας πολυσακχαρίτης αλλά είναι λιγότερο περίπλοκος και υδρολύεται εύκολα. Τα σάκχαρα που υπάρχουν στην κυτταρίνη είναι ως επί το πλείστον γλυκόζη. Ωστόσο, η ημι-κυτταρίνη είναι ένα μείγμα διαφορετικών τύπων σακχάρων. Περιέχει σάκχαρα τόσο C6 (γλυκόζη, μαννόζη και γαλακτόζη) όσο και C5 (ξυλόζη, αραβινόζη και ραμνόζη).

Η χημική σύνθεση των λιγνοκυτταρινικών υλικών αποτελεί βασικό παράγοντα που επηρεάζει την αποδοτικότητα της παραγωγής βιοκαυσίμων κατά τη διαδικασία μετατροπής. Η δομική και χημική σύνθεση των λιγνοκυτταρινικών υλικών είναι εξαιρετικά μεταβλητή λόγω των γενετικών και των περιβαλλοντικών επιρροών. Τυπικά τα λιγνοκυτταρινικά υλικά περιέχουν 48% κατά βάρος C, 6% κατά βάρος H, και 45% κ.β. O και ελάχιστη ποσότητα ανόργανων συστατικών.

Η περιεκτικότητα κυτταρίνης και ημικυτταρίνης είναι μεγαλύτερη στα σκληρά ξύλα (78,8%) από ότι στα μαλακά (70,3%). Αντίθετα η λιγνίνη περιέχεται σε μεγαλύτερη αναλογία στα μαλακά ξύλα (29,2%). Φυσικά, τα ποσοστά αυτά εξαρτώνται από τον τύπο και την προέλευση της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας.



Σχήμα 5.1 Χημικοί τύποι των βασικών δομικών συστατικών της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας: (α) κυτταρίνη, (β) ημικυτταρίνη και (γ) λιγνίνη [3].

Οι λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες παραγωγής βιοκαυσίμων 2ης γενιάς περιλαμβάνουν [3]:

- ✓ Υπολείμματα και παραπροϊόντα διαφόρων αγροτικών και δασικών εργασιών όπως ξυλεία, άχυρα, κλαδιά από κλάδεμα δέντρων.
- ✓ Υπολείμματα και παραπροϊόντα της βιομηχανίας ξύλου όπως π.χ. τα ροκανίδια.
- ✓ Υπολείμματα και παραπροϊόντα εργοστασίων τροφίμων όπως π.χ. φλούδες φρούτων, κουκούτσια και τσόφλια.
- ✓ Διάφορα άλλα βιομηχανικά και αστικά οργανικά απόβλητα.
- ✓ Ενεργειακές καλλιέργειες είτε μικρού χρόνου καλλιέργειας είτε ετήσιες όπως π.χ. ακακία, ιτιά, μίσχανθος, καλάμι. Η απόδοση αυτών των καλλιεργειών κυμαίνεται από 1 έως 4 τόνους ανά στρέμμα κάθε χρόνο.

Είναι φανερό ότι για την παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς εκμεταλλευόμαστε τα λιγνοκυτταρινούχα υπολείμματα διαφόρων αγροτικών κυρίως, αλλά και βιομηχανικών, εργασιών. Το γεγονός αυτό έχει πολλαπλά οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη αφού αξιοποιούνται με τον καλύτερο τρόπο διάφορα απόβλητα και υπολείμματα για την παραγωγή καυσίμων υψηλής απόδοσης και αξίας. Πρέπει να σημειωθεί ότι στο πλαίσιο αυτό, το βιοντίζελ που παράγεται από φυτικά έλαια και ζωικά λίπη χαμηλής ποιότητας, μπορεί να θεωρηθεί ως βιοκαύσιμο 2ης γενιάς.

Ένα από τα προβλήματα για τη χρήση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας ως πρώτη ύλη για την παραγωγή καυσίμων είναι η αρκετά μεγάλη περιεκτικότητά της σε οξυγόνο, η οποία φτάνει και το 40 % κ.β. Το γεγονός αυτό μειώνει την ενεργειακή πυκνότητα της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα, γιατί η παραγωγή υδρογονανθρακικών καυσίμων που βασίζονται στους υδρογονάνθρακες απαιτεί την απομάκρυνση του οξυγόνου από τους υδατάνθρακες και τη λιγνίνη της βιομάζας. Το αποτέλεσμα είναι ότι ένα μεγάλο μέρος της αρχικής ποσότητας της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας απομακρύνεται με τη μορφή CO, CO₂ και H₂O με μια διαδικασία που ονομάζεται από-οξυγόνωση και δεν αξιοποιείται για την παραγωγή καυσίμων.

5.3 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ 2^{ης} ΓΕΝΙΑΣ

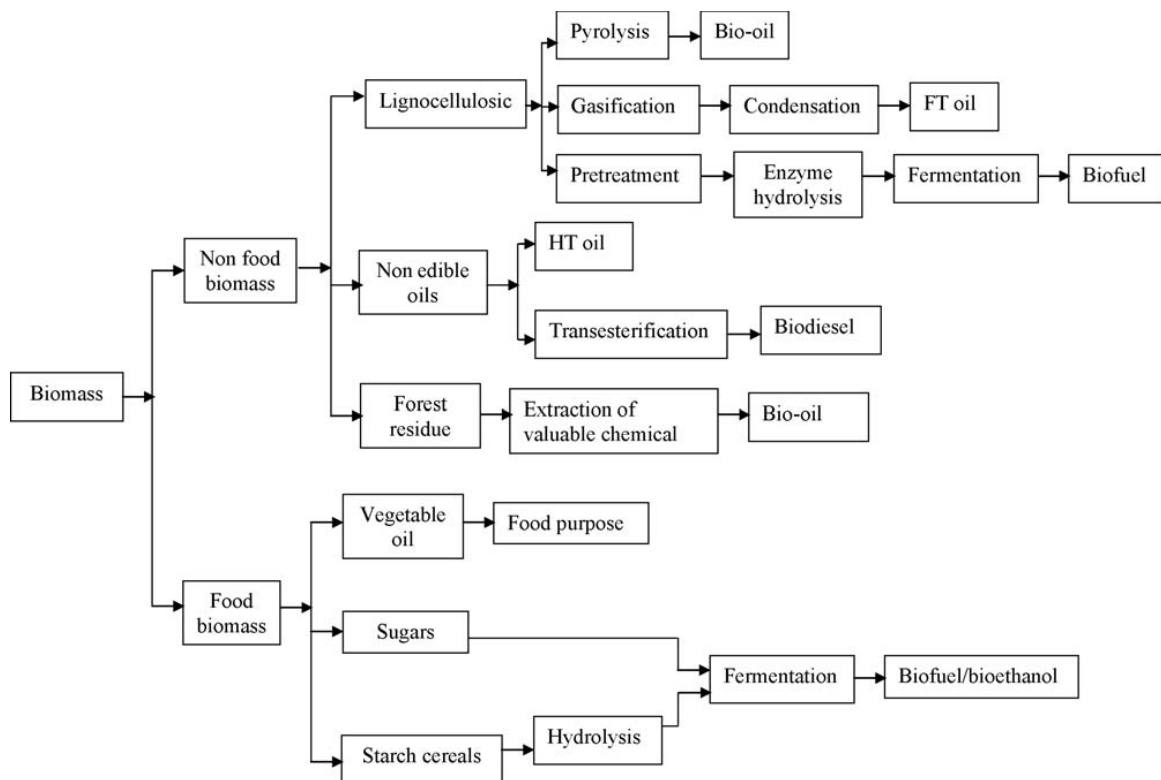
Ως βιοκαύσιμα 2ης γενιάς θεωρούνται:

- ✓ Αιθανόλη (από κυτταρίνη, η οποία περιέχεται μέσα στην λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα).
- ✓ Συνθετικά καύσιμα (ντίζελ, βενζίνη, δηλαδή συνθετικά καύσιμα μέσω της διεργασίας BtL: Biomass to Liquids).
- ✓ Πυρολυτικό βιοέλαιο.
- ✓ Βιοαέριο (Μεθάνιο) μέσω αναερόβιας ζύμωσης οργανικών αποβλήτων σε Χώρους Υγεονομικής Ταφής Αποριμμάτων (ΧΥΤΑ).
- ✓ Βιομεθανόλη, βιο-DME, βιο-MTBE, βιο-ETBE, βιο-υδρογόνο, μέσω συνδυασμένων θερμοχημικών καταλυτικών ή/και βιο-καταλυτικών διεργασιών μετατροπής της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας).

Υπάρχουν σήμερα διαθέσιμες δύο κύριες διαδρομές για την παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων από βιομάζα:

- ✓ η θερμοχημική επεξεργασία και
- ✓ η βιοχημική επεξεργασία.

Με τη θερμοχημική επεξεργασία η βιομάζα μετατρέπεται σε μια σειρά προϊόντων μέσω της θερμικής αποσύνθεσης και της χημικής αναμόρφωσης της. Στη θερμοχημική επεξεργασία η βιομάζα θερμαίνεται παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων οξυγόνου. Το σαφές πλεονέκτημα της θερμοχημικής επεξεργασίας είναι ότι μπορεί ουσιαστικά να μετατρέψει όλα τα οργανικά συστατικά της βιομάζας σε σύγκριση με τη βιοχημική επεξεργασία που επικεντρώνεται κυρίως στους πολυσακχαρίτες. Στις επόμενες ενότητες περιγράφονται αναλυτικά οι τεχνικές παραγωγής βιοκαυσίμων κυρίως από λιγνοκυτταρινική βιομάζα. Οι τεχνικές αυτές φαίνονται στο σχήμα 5.2.



Σχήμα 5.2 Τεχνολογίες παραγωγής βιοκαυσίμων 2^{ης} γενιάς από βιομάζα [10].

5.4 ΦΥΣΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ

5.4.1 Μηχανική εξαγωγή

Τα ακατέργαστα φυτικά έλαια ανακτώνται από τους ελαιούχους σπόρους με εφαρμογή μηχανικής πίεσης. Αυτό μπορεί να εφαρμοστεί με δύο τρόπους: προ-πίεση (pre-pressing) και πλήρης πίεση (full pressing). Κατά την προ-πίεση, μόνο ένα μέρος του ελαίου εξάγεται και στη συνέχεια η πρώτη ύλη (που περιέχει 18-20% έλαιο) επεξεργάζεται περαιτέρω με εκχύλιση με διαλύτη. Συνδυασμένη προ-πίεση και εκχύλιση με διαλύτη εφαρμόζεται συνήθως για τους ελαιούχους σπόρους με υψηλό περιεχόμενο σε έλαιο (30-40%).

Η πλήρης πίεση απαιτεί 95.000 kPa για να αποσπαστεί όσο το δυνατόν περισσότερο έλαιο, κατά προτίμηση μέχρι το περιεχόμενο σε έλαιο του υπολοίπου να φτάσει στα επίπεδα του 3-5%. Η πλήρης

συμπίεση μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί σε δύο βήματα: αρχικά προ-πίεση και στη συνέχεια πλήρης πίεση.

5.4.2 Μπρικετοποίηση βιομάζας

Αγροτικά, δασικά υπολείμματα και άλλα υλικά βιομάζας που προέρχονται από απόβλητα είναι συχνά δύσκολο να χρησιμοποιηθούν ως βιοκαύσιμα λόγω του ότι υπάρχουν ανομοιόμορφα ογκώδη και ενοχλητικά περιεχόμενα σε αυτά. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να ξεπεραστεί μέσω της συμπύκνωσης των συστατικών της βιομάζας σε συμπαγή κανονικά σχήματα.

Υπάρχουν δύο κύριες μέθοδοι συμπύκνωσης, η συμπίεση και η μορφοποίηση (maceration). Πολλές φορές αυτές οι δύο διαδικασίες συνδυάζονται. Στη συμπίεση όσο αυξάνεται η εφαρμοζόμενη πίεση τόσο αυξάνεται και η πυκνότητα. Η μορφοποίηση περιλαμβάνει την κοπή, τη λείανση και την κονιορτοποίηση.

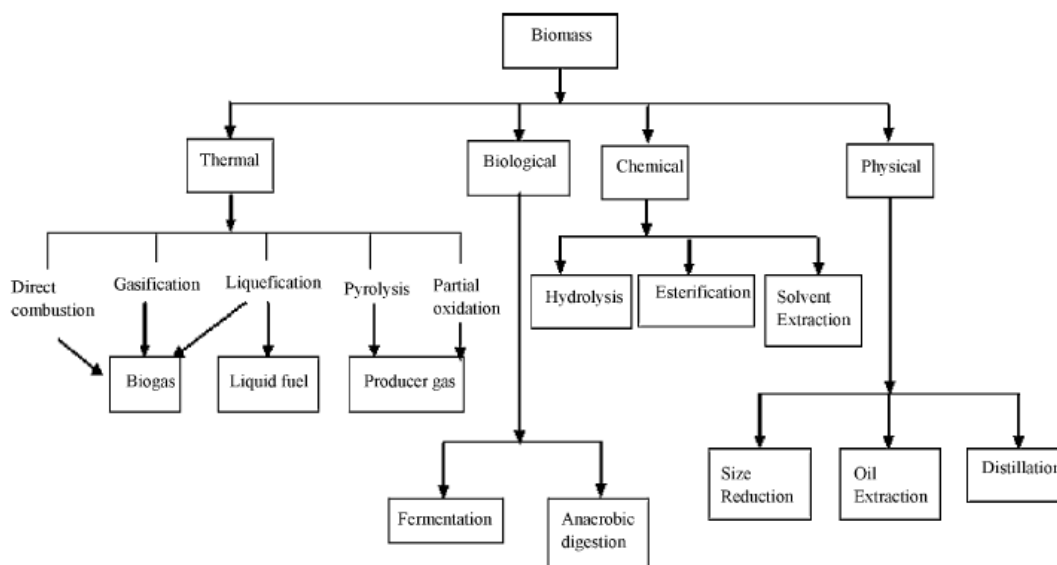
5.4.3 Απόσταξη

Η απόσταξη (distillation) είναι η πιο σημαντική μέθοδος για την εξαγωγή αιθέριου ελαίου και βασίζεται στην εξάτμιση των περισσότερο πτητικών συστατικών ενός μίγματος με σκοπό να διαχωριστούν από τα μη πτητικά συστατικά. Τα φυτά συνθλίβονται για να απελευθερωθούν τα έλαια που περιέχουν. Στη συνέχεια αποστάζονται με ατμό και τα αιθέρια έλαια εξατμίζονται και ανέρχονται μαζί με τον ατμό που χρησιμοποιήθηκε για την απόσταξη. Τα αέρια συλλαμβάνονται και στη συνέχεια τα αιθέρια έλαια συμπυκνώνονται ξανά σε υγρά. Μια πιο υψηλής τεχνολογίας χημική διαδικασία είναι η μοριακή απόσταξη. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή αρωμάτων που δεν μπορούν να αποσταχθούν με συμβατικές μεθόδους.

5.5 ΘΕΡΜΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ

Η θερμοχημική διαδικασία μετατροπής περιλαμβάνει την άμεση καύση, την αεριοποίηση (gasification), την υγροποίηση (liquefaction) και

την πυρόλυση (pyrolysis) όπως φαίνεται στο σχήμα 5.3.



Σχήμα 5.3 Διεργασίες θερμοχημικής μετατροπής [10].

Όταν η βιομάζα θερμαίνεται υπό συνθήκες έλλειψης οξυγόνου, παράγεται αέριο σύνθεσης (syngas) το οποίο αποτελείται κυρίως από υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα. Το αέριο σύνθεσης μπορεί να καεί άμεσα ή να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία για την παραγωγή άλλων αερίων ή υγρών προϊόντων.

5.5.1 Άμεση καύση

Η καύση είναι η χημική αντίδραση μεταξύ ενός καυσίμου και του οξυγόνου που συνήθως λαμβάνει χώρα στον αέρα. Τα προϊόντα είναι διοξείδιο του άνθρακα και νερό με ταυτόχρονη απελευθέρωση θερμότητας. Όταν η άμεση καύση της βιομάζας διεξάγεται σε καλά αεριζόμενη περιοχή, τότε η βιομάζα, που συνήθως χρησιμοποιείται σε οικιακές σόμπες και λέβητες, μπορεί αποτελέσει ένα πολύ καλό υποκατάστατο των συμβατικών καυσίμων. Οι εκπομπές θείου (0,05-0,2% κ.β.) είναι πολύ χαμηλότερες από τα συμβατικά καύσιμα.

5.5.2 Αεριοποίηση

Γενικά, η αεριοποίηση δεν είναι μια νέα τεχνολογία, ωστόσο η χρήση της για τη μετατροπή της βιομάζας σε καύσιμο μελετάται μόνο τα

τριάντα τελευταία χρόνια. Το syngas μπορεί να παραχθεί από τη βιομάζα με δύο μεθόδους, την καταλυτική και τη μη καταλυτική.

Η μη καταλυτική διεργασία απαιτεί πολύ υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, μέχρι και 1300 °C, ενώ η καταλυτική διαδικασία μπορεί να λειτουργήσει σε σημαντικά χαμηλότερη θερμοκρασία. Λόγω της επιστημονικής προόδου στον τομέα της κατάλυσης, η απαίτηση θερμοκρασίας αναμένεται να μειωθεί περισσότερο από την τρέχουσα τιμή που είναι περίπου 900 °C.

Το στάδιο της αεριοποίησης περιλαμβάνει την αντίδραση της βιομάζας με αέρα, οξυγόνο, ή ατμό για να παραχθεί ένα αέριο μίγμα από CO, CO₂, H₂, CH₄ και N₂ το οποίο είναι γνωστό ως producer gas ή syngas, ανάλογα με τις σχετικές αναλογίες των αερίων συστατικών. Το producer gas είναι κυρίως χρήσιμο ως καύσιμο για σταθερή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ το syngas μπορεί να χρησιμοποιηθεί, και ήδη σήμερα χρησιμοποιείται, για την παραγωγή μιας σειράς καυσίμων και άλλων χημικών προϊόντων.

Το syngas μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή καυσίμων για τις μεταφορές. Υπάρχουν οι εξής δυνατότητες: παραγωγή υδρογόνου με την αντίδραση μετατόπισης ύδατος-αερίου (water-gas-shift, WGS), παραγωγή υδρογονανθράκων με τη σύνθεση Fischer-Tropsch (F-T) και παραγωγή αρχικά μεθανόλης και στη συνέχεια παραγωγή υδρογονανθράκων ή οξυγονωμένων υγρών καυσίμων. Η αντίδραση WGS χρησιμοποιεί CO και H₂O για να δώσει H₂ και CO₂. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αναβάθμιση του producer gas σε syngas με τον εμπλουτισμό της περιεκτικότητας σε H₂ ή για την παραγωγή H₂ ως τελικού προϊόντος. Η σύνθεση F-T χρησιμοποιείται από τη δεκαετία του 1930 μέχρι σήμερα για την παραγωγή καυσίμων υδρογονανθράκων καύσιμα από το syngas. Η παραγωγή μεθανόλης από το syngas εφαρμόζεται από τη δεκαετία του 1920.

5.5.3 Υγροποίηση

Η υγροποίηση της βιομάζας έχει πραγματοποιηθεί σε ερευνητικό επίπεδο παρουσία διαλύματος αλκαλίων, γλυκερίνης, προπανόλης, βουτανόλης είτε ως άμεση υγροποίηση. Η υγροποίηση παράγει συνήθως αδιάλυτα στο νερό έλαια υψηλού ιξώδους και συνήθως απαιτούνται διαλύτες, αναγωγικά αέρια όπως CO ή H₂ και / ή καταλύτες να υπάρχουν

προστεθούν στη βιομάζα.

Στον τομέα της θερμοχημικής μετατροπής της βιομάζας, τα λιγνοκυτταρινικά υλικά μπορούν να μετατραπούν απευθείας σε ένα υγρό παρόμοιο με τα βαρύ μαζούτ με την αντίδραση τους με αέριο σύνθεσης παρουσία κατάλληλου καταλύτη.

Άλατα αλκαλίων, όπως ανθρακικό νάτριο και ανθρακικό κάλιο, μπορούν να δράσουν ως καταλύτες για την υδρόλυση μακρομορίων όπως η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη σε μικρότερα μόρια. Το πετρέλαιο που λαμβάνεται από τη διαδικασία υγροποίησης είναι ιδιαίτερα παχύρρευστο κάτι που μερικές φορές προκαλεί προβλήματα στο χειρισμό. Γι' αυτό το λόγο, μερικοί οργανικοί διαλύτες (π.χ. προπανόλη, βουτανόλη, ακετόνη, μέθυλο-αίθυλο-κετόνη, οξικός αιθυλεστέρας) πρέπει να προστεθούν στην αντίδραση. Όλοι αυτοί οι διαλύτες, εκτός από τον οξικό αιθυλεστέρα, μπορούν να αναπαραχθούν από ξύλο κατά τη διάρκεια της υγροποίησης. Αυτό είναι σημαντικό γιατί υποδηλώνει ότι ο διαλύτης μπορεί να ανακτηθεί για επαναχρησιμοποίηση. Η απόδοση σε πετρέλαιο είναι υψηλότερη στην καταλυτική υδατική υγροποίηση παρά στην μη καταλυτική υδατική υγροποίηση. Η μέση απόδοση πετρελαίου είναι περίπου 31% στη μη καταλυτική διαδικασία και 63% στην καταλυτική διαδικασία.

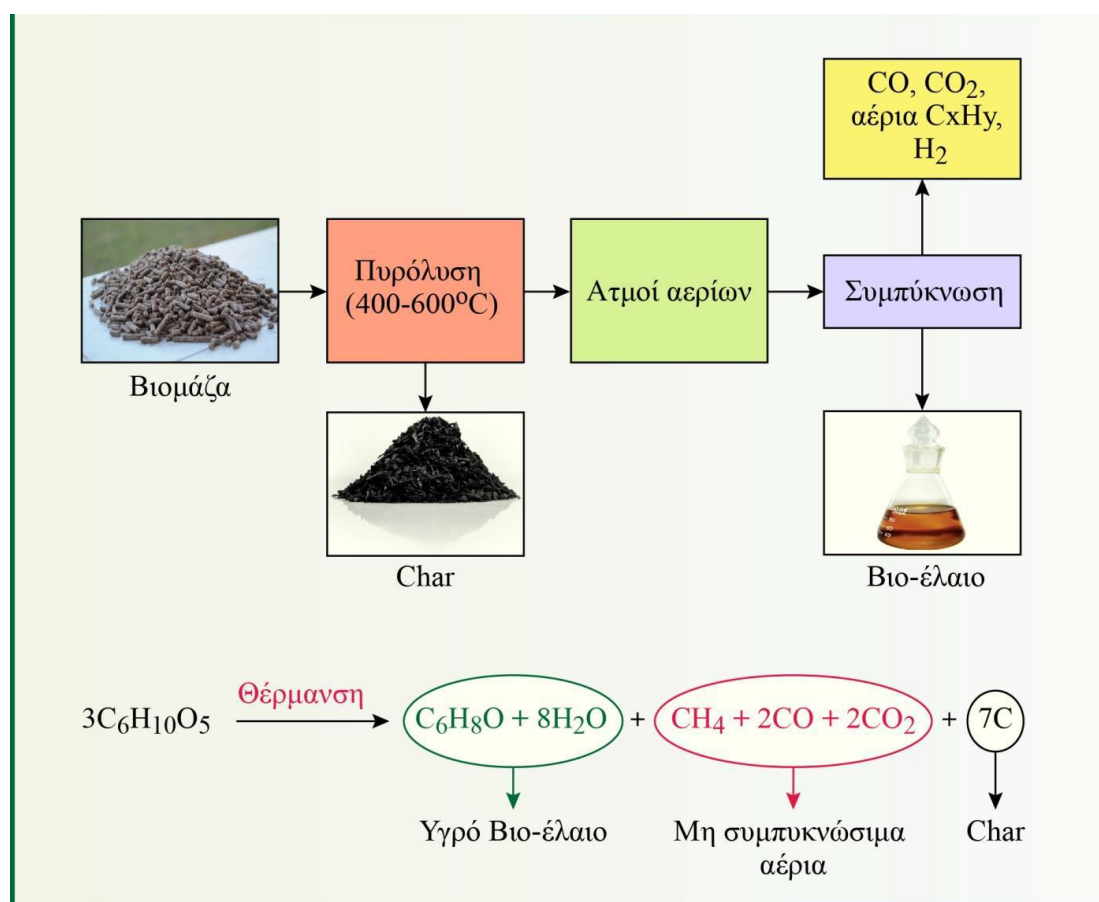
Στη διαδικασία υγροποίησης, η ποσότητα του στερεού υπολείμματος αυξάνεται ανάλογα με την περιεκτικότητα σε λιγνίνη. Η λιγνίνη είναι ένα μακρομόριο, το οποίο αποτελείται από αλκυλφαινόλες και έχει μία πολύπλοκη τρισδιάστατη δομή. Είναι γενικά αποδεκτό ότι οι ελεύθερες ρίζες φαινόξυ σχηματίζονται κατά τη θερμική αποσύνθεση της λιγνίνης άνω των 525 K και ότι αυτές οι ρίζες έχουν μια τάση σχηματισμού στερεού υπολείμματος μέσω συμπύκνωσης και πολυμερισμού.

Το βιο-έλαιο που λαμβάνεται από αποξηραμένο με αέρα ξύλο με υγροποίηση κάτω από υψηλή πίεση (high pressure liquefaction, HPL) καταλήγει σε ένα σύνθετο μίγμα πτητικών οργανικών οξέων, αλκοολών, αλδεϋδών, αιθέρων, εστέρων, κετονών και μη πτητικών συστατικών. Αυτά τα έλαια μπορούν να αναβαθμιστούν καταλυτικά για να δώσουν ένα οργανικό προϊόν απόσταξης το οποίο είναι πλούσιο σε υδρογονάνθρακες και σε χρήσιμες χημικές ουσίες. Σε σύγκριση με το βιο-έλαιο που λαμβάνεται από τη μέθοδο της ταχείας πυρόλυσης, η

παραγωγή του από τη διαδικασία HPL είναι πολύ χαμηλότερης απόδοσης και επίσης το βιο-έλαιο που παράγεται από την HPL έχει υψηλότερο ιξώδες.

5.5.4 Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι η θερμική υποβάθμιση της βιομάζας με θερμότητα απουσία οξυγόνου, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ανθρακούχου υπολείμματος γνωστό ως char (στερεό), βιο-ελαίου (υγρό) και αερίων καυσίμων. Η πυρόλυση της βιομάζας μελετάται συστηματικά με στόχο την παραγωγή ενός βιοκαυσίμου με μέτρια χαμηλή θερμογόνο δύναμη. Ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας, η διαδικασία της πυρόλυσης μπορεί να διακριθεί σε τρεις κατηγορίες: (α) Συμβατική πυρόλυση, (β) Γρήγορη πυρόλυση και (γ) Αστραπιαία πυρόλυση.



Σχήμα 5.4 Πυρόλυση της βιομάζας [3].

Συμβατική πυρόλυση

Συμβατική πυρόλυση συμβαίνει υπό αργό ρυθμό θέρμανσης (0,1-1 K/s) και χρόνο παραμονής 45-550 s και αφορά πολύ μεγάλα κομμάτια ξύλου. Το πρώτο στάδιο της αποσύνθεσης της βιομάζας εμφανίζεται μεταξύ 550 και 950 K και ονομάζεται προ-πυρόλυση. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου συμβαίνουν εσωτερικές αναδιατάξεις όπως εξάλειψη νερού, θραύση δεσμών, εμφάνιση ελεύθερων ριζών και σχηματισμός ομάδων καρβονυλίου, καρβοξυλίου.

Το δεύτερο στάδιο στερεής αποσύνθεσης αποτελεί την κύρια διαδικασία πυρόλυσης. Προχωρεί με γρήγορο ρυθμό και οδηγεί στο σχηματισμό των προϊόντων της πυρόλυσης. Κατά το τρίτο στάδιο, το char αποσυντίθεται με πολύ αργό ρυθμό και σχηματίζει στερεό κατάλοιπο που είναι πλούσιο σε άνθρακα.

Γρήγορη πυρόλυση

Εμφανίζεται στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών, 850-1250 K με μεγάλη ταχύτητα θέρμανσης (10-200 K/s), μικρό χρόνο παραμονής (0,5-10 s) και αφορά λεπτά σωματίδια (<1 mm). Η γρήγορη πυρόλυση συνιστάται για την παραγωγή υγρών ή / και αερίων προϊόντων. Στην διαδικασία της γρήγορης πυρόλυσης η βιομάζα αποσυντίθεται και παράγονται ατμοί, αεροζόλ και κάποια είδη ξυλάνθρακα. Μετά την ψύξη και τη συμπύκνωση των ατμών και του αεροζόλ σχηματίζεται ένα σκούρο καφέ υγρό που η θερμογόνο δύναμή του είναι η μισή από αυτήν του συμβατικού πετρελαίου. Η ταχεία πυρόλυση παράγει 60-75% βιοέλαιο, 15-25% στερεό υπόλειμμα και 10-20% μη συμπυκνώσιμα αέρια ανάλογα με τις πρώτες ύλες.

Αστραπιαία πυρόλυση

Η αστραπιαία πυρόλυση διαφέρει έντονα από τη συμβατική πυρόλυση, η οποία εκτελείται αργά με τεράστια κομμάτια ξύλου. Εμφανίζεται στην περιοχή θερμοκρασιών 1050-1300 K, με υψηλό ρυθμό θέρμανσης (> 1000 K/s), σύντομο χρονικό διάστημα παραμονής (<0.5 δευτερόλεπτα) και πολύ λεπτά σωματίδια (<0,2 mm). Η παραγωγή βιοελαίου από πυρόλυση βιομάζας σχεδόν πάντα επιτυγχάνεται μέσω

αστραπιαίας πυρόλυσης. Το producer oil αναμιγνύεται με το στερεό υπόλειμμα char και με αεριοποίηση μετατρέπεται σε syngas. Η μετατροπή της βιομάζας σε μαζούτ μπορεί να έχει απόδοση μέχρι και 70%. Το λεγόμενο βιο-μαζούτ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες και στροβίλους. Εξετάζεται επίσης η δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για τα διωλιστήρια.

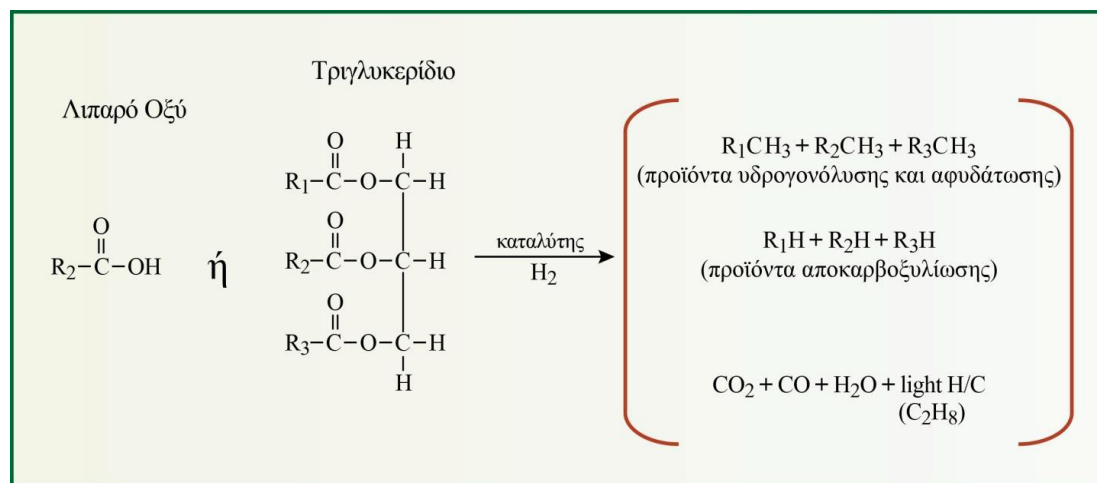
5.6 ΥΔΡΟΓΟΝΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΦΥΤΙΚΩΝ ΕΛΑΙΩΝ-ΠΡΑΣΙΝΟ ΝΤΙΖΕΛ

Τα φυτικά έλαια αποτελούν ανανεώσιμη πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται σήμερα για την παραγωγή βιοκαυσίμων από τη βιομάζα. Η υφιστάμενη τεχνολογία για την παραγωγή καυσίμου ντίζελ από φυτικά έλαια όπως το κραμβέλαιο, η σόγια, η κράμβη και το φοινικέλαιο επικεντρώνεται σε μεγάλο βαθμό στη μετεστεροποίηση των ελαίων με μεθανόλη για την παραγωγή μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME) ή βιοντίζελ. Η μελλοντική ευρεία χρήση των βιοκαυσίμων εξαρτάται από την ανάπτυξη νέων τεχνολογικών διεργασιών που θα παράγουν καύσιμα για τις μεταφορές τα οποία θα έχουν υψηλή ποιότητα και θα προέρχονται από βιολογικά παραγόμενες πρώτες ύλες. Αυτά τα νέα βιοκαύσιμα πρέπει να είναι συμβατά με την υπάρχουσα υποδομή καυσίμων και μεταφορών και επίσης να είναι οικονομικά.

Οι ερευνητές σε όλο τον κόσμο επιδιώκουν με πολλούς διαφορετικούς τρόπους να επιτύχουν τη μετατροπή των φυτικών ελαίων σε πετρέλαιο ντίζελ υψηλής ποιότητας που θα ήταν πλήρως συμβατό με το συμβατικό ντίζελ.

Το πετρέλαιο που είναι πλούσιο σε ισοπαραφίνη, είναι γνωστό ως «πράσινο ντίζελ» και παράγεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες που περιέχουν τριγλυκερίδια και λιπαρά οξέα με μία διαδικασία που περιλαμβάνει καταλυτικό κορεσμό, υδρογονο-απο-οξυγόνωση (hydrodeoxygenation. HDO), αποκαρβοξυλίωση και υδροϊσομερισμό. Αυτή η τεχνολογία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως για κάθε είδους πρώτη ύλη για να παραχθεί ένα υποκατάστατο του ντίζελ πλούσιο σε ισοπαραφίνη. Αυτό το προϊόν, που αναφέρεται ως πράσινο ντίζελ, είναι

ένα αρωματικό και χωρίς θείο πετρέλαιο ντίζελ με πολύ υψηλή τιμή αριθμού κετανίου. Οι ιδιότητες της ψυχρής ροής του καυσίμου μπορούν να εκαθοριστούν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας έτσι ώστε να ανταποκρίνονται σε συγκεκριμένες κλιματολογικές συνθήκες.



Σχήμα 5.5 Υδρογено-από-οξυγόνωση των εστερικών και καρβοξυλικών ομάδων των τριγλυκεριδίων και των λιπαρών οξέων για την παραγωγή πράσινου ντίζελ [3].

Πίνακας 5.1 Σύγκριση των ιδιοτήτων του συμβατικού ντίζελ, του βιοντίζελ και του πράσινου ντίζελ [10]

	Petroleum ULSD	Biodiesel (FAME)	Green diesel
% oxygen	0	11	0
Specific gravity	0.84	0.88	0.78
Sulphur (ppm)	<10	<1	<1
Heating value (MJ/kg)	43	β8	44
Cloud point (°C)	-5	-5 to +15	-10 to 20
Distillation (°C)	200-350	340-355	265-320
Cetane	40	50-65	70-90
Stability	Good	Marginal	Good

ULSD= ultra low sulphur diesel (ντίζελ με πολύ χαμηλό περιεχόμενο θείου).

Ο Πίνακας 5.1 συγκρίνει τις ιδιότητες του πράσινου πετρελαίου με το συμβατικό ντίζελ και το βιοντίζελ. Το πράσινο ντίζελ έχει υψηλότερη

τιμή κετανίου και καλές ιδιότητες ψυχρής ροής. Έχει επίσης εξαιρετική σταθερότητα στην αποθήκευση και είναι απόλυτα συμβατό στην ανάμειξη με το συμβατικό ντίζελ.

Σε αντίθεση με το μείγμα εστέρων λιπαρών οξέων, οι ιδιότητες του πράσινου ντίζελ δεν εξαρτώνται από την προέλευση των πρώτων υλών και την όλη διαμόρφωση της διαδικασίας και το πλήρως από-οξυγονωμένο βιοκαύσιμο αναμειγνύεται εύκολα με το συμβατικό ντίζελ.

Η χρήση του «πράσινου» ντίζελ ως καύσιμο παρουσιάζει πολλά και σημαντικά πλεονεκτήματα, σε σύγκριση με το βιοντίζελ [3]:

- ✓ Είναι πλήρως συμβατό με το συμβατικό ντίζελ.
- ✓ Έχει υψηλό αριθμό κετανίου (μέχρι και 84).
- ✓ Έχει μειωμένες εκπομπές καυσαερίων.
- ✓ Έχει πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο (< 2 mg/L).
- ✓ Δεν περιέχει αρωματικούς υδρογονάνθρακες.
- ✓ Δεν υπάρχει οξυγόνο στο προϊόν (σταθερότητα προϊόντος, καλύτερα χαρακτηριστικά καύσης, υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο).
- ✓ Δεν παράγονται ανεπιθύμητα παρα-προϊόντα κατά τη διαδικασία της παραγωγής του.
- ✓ Η παραγωγή του μπορεί να επιτευχθεί με τις υπάρχουσες μονάδες υδρογονοεπεξεργασίας πετρελαικών κλασμάτων στα διυλιστήρια με σχετικά μικρές αλλαγές στη λειτουργία τους.

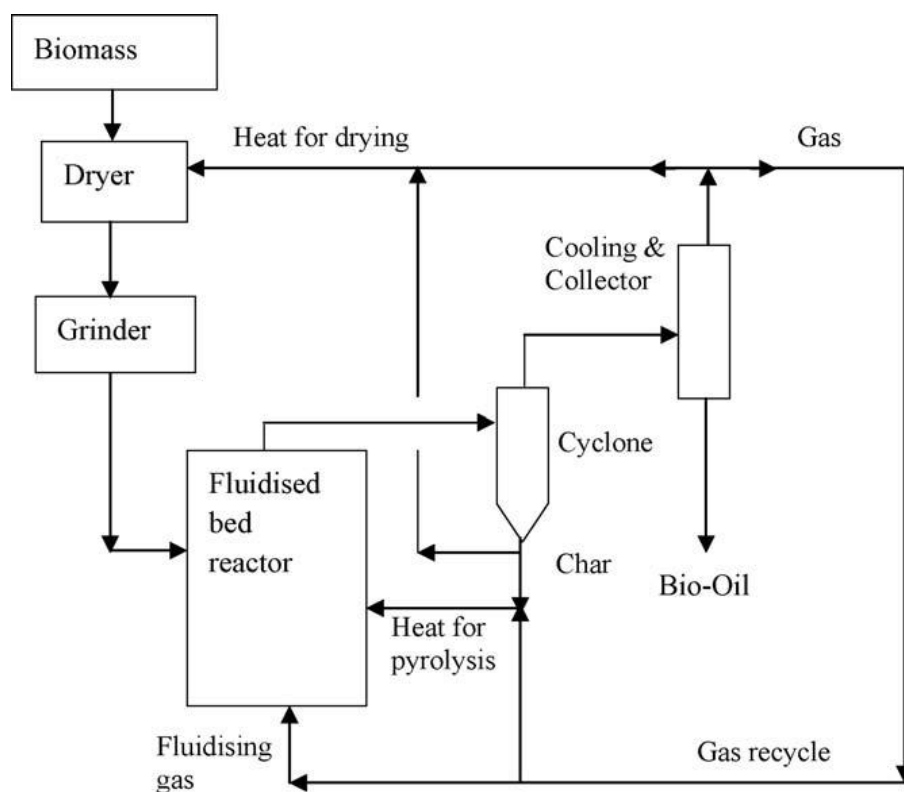
Πρέπει όμως επίσης να αναφερθεί το μειονέκτημα της χρήσης και κατανάλωσης υδρογόνου κατά τη διαδικασία της παραγωγής του. Μεταξύ των εταιρειών που δραστηριοποιούνται στο συγκεκριμένο τομέα συγκαταλέγονται οι Petrobras (Brazil, H-BIO Process), UOP/ENI (Ecofining Process), Cococo Philips, BP, NESTE Oil, OMV, CAMNET.

5.7 ΒΙΟΕΛΑΙΟ

Το βιοέλαιο ή αλλιώς έλαιο πυρόλυσης παράγεται με τη διαδικασία της ταχείας πυρόλυσης. Σε αυτή τη διεργασία, οι οργανικές

ενώσεις, όπως κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη κ.τ.λ. αποσυντίθενται θερμικά σε μέτρια επίπεδα θερμοκρασίας (400-600 °C) και απουσία οξυγόνου για την παραγωγή ενός υγρού προϊόντος που αποτελείται από βιοέλαιο (60-70%), ανθρακούχο υπόλειμμα (13-25%) και αέρια όπως CO, H₂ και ελαφρούς υδρογονάνθρακες (13-25%). Η απόδοση σε βιοέλαιο καθώς και η χημική σύνθεση αυτού εξαρτάται από την πρώτη ύλη και τις συνθήκες της διαδικασίας: μέγεθος σωματιδίων βιομάζας (2-5 mm), χρόνος παραμονής (0,1-2 s) και τύπος αντιδραστήρα.

Γενικά, οι τύποι αντιδραστήρων που είναι σήμερα σε χρήση είναι αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης, αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης κυκλοφορίας και αντιδραστήρας ταχείας ρευστοποιημένης κλίνης κ.ά. (Σχήμα 5.6).



Σχήμα 5.6 Ταχεία πυρόλυση σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης [10].

Το βιοέλαιο είναι ένα σκούρο καφέ ιξώδες, διαβρωτικό και όξινο υγρό με χαρακτηριστική οσμή παρόμοια με του καπνού. Χρησιμοποιείται ως καύσιμο για λέβητες, αεριοστροβίλους, κινητήρες ντίζελ, κλιβάνους κ.ά. Το βιοέλαιο έχει μια πολύπλοκη χημική σύνθεση. περιέχει χημικά παράγωγα της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας όπως αλειφατικές αλκοόλες και αλδεΐδες, φουρανοειδή, πυρανοειδή, βενζονοειδή, λιπαρά οξέα, υδρογονάνθρακες υψηλής μοριακής μάζας κ.τ.λ. Αυτά τα συστατικά αναμιγνύονται με νερό (25-45%), το οποίο σχηματίζεται στη διαδικασία της πυρόλυσης για να σχηματίσουν ένα γαλάκτωμα με οργανικά συστατικά. Επομένως μια ευρεία γκάμα «πράσινων» χημικών προϊόντων μπορεί να εξαχθεί από το βιοέλαιο με εκχύλιση με διαλύτη. Αυτά τα χημικά προϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φυσική ρητίνη, συντηρητικά ξύλου, λιπάσματα, φαρμακευτικά προϊόντα κ.τ.λ.

Πίνακας 5.2 Σύγκριση των ιδιοτήτων του βιοελαίου και του πετρελαίου [3]

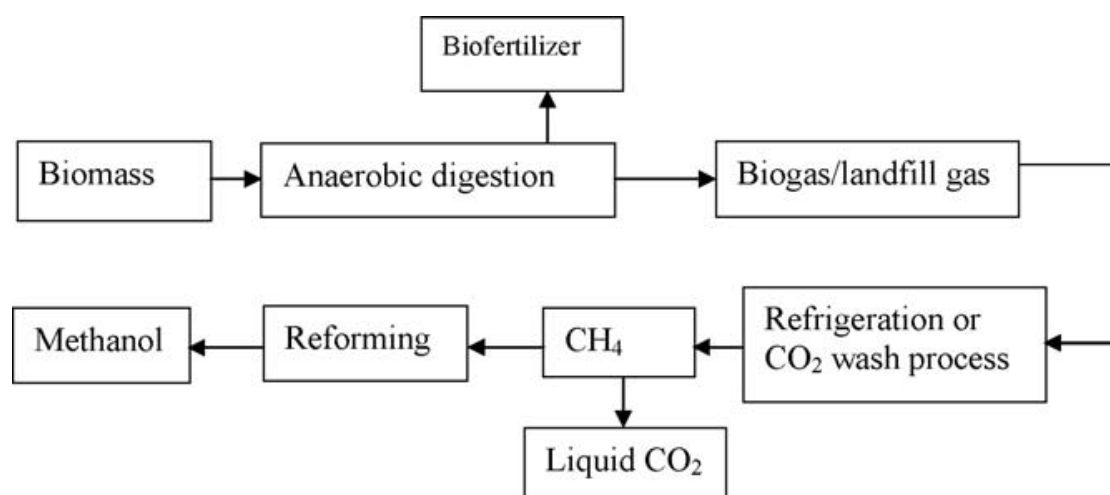
Φυσικές ιδιότητες	Βιο-έλαιο	Συμβατικό έλαιο
Υγρασία (wt.%)	15-30	0.1
pH	2.5	
Ειδικό βάρος	1.2	0.94
C	54-58	85
H	5.5-7.0	11
O	35-40	1.0
N	0-0.2	0.3
Τέφρα	0-0.2	0.1
HHV, MJ/kg	16-19	40
Ιξώδες (50°C)	40-100	180
Στερεά (wt.%)	0.2-1	1
Υπόλειμμα απόσταξης	Έως 50	1

5.8 FT ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ Η ΠΡΑΣΙΝΟ ΚΑΥΣΙΜΟ ΚΙΝΗΤΗΡΩΝ

Ο Franz Fisher και ο Hans Tropsch μελέτησαν για πρώτη φορά τη

μετατροπή του syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$) σε μεγάλο αριθμό χρήσιμων οργανικών ενώσεων το 1923. Το syngas που παράγεται από την αεριοποίηση της βιομάζας μπορεί να μετατραπεί σε μεγάλο αριθμό οργανικών ενώσεων. Το έλαιο που παράγεται κατά τη διαδικασία της μετατροπής του μείγματος CO και H_2 σε υγρά καύσιμα ή υδρογονάνθρακες με μέταλλα μετάπτωσης ως καταλύτη είναι γνωστό ως έλαιο Fisher-Tropsch (FT έλαιο) ή πράσινο καύσιμο κινητήρα.

Οι διαδικασίες σύνθεσης FT παρουσιάζουν ευελιξία όσον αφορά την πρώτη ύλη και τα καύσιμα που παράγονται από τη διαδικασία FT έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο. Το κύριο μειονέκτημα της διαδικασίας FT είναι ο πολυμερισμός που συμβαίνει κατά τη διαδικασία ο οποίος έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή κηρίων πολύ υψηλής μοριακής μάζας τα οποία πρέπει να υδρογονοπυρολυθούν για να παραχθεί πράσινο ντίζελ.

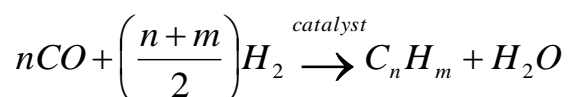


Σχήμα 5.7 Διαδικασία σύνθεσης FT [10].

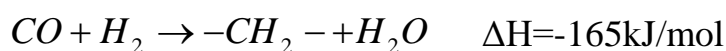
Οι πρόσφατες έρευνες δείχνουν ότι η χρήση της τεχνολογίας επεξεργασίας FT για τη μετατροπή της βιομάζας σε συνθετικούς υδρογονανθράκων μπορεί να είναι ελπιδοφόρα και συγχρόνως μία ουδέτερη σε άνθρακα εναλλακτική λύση αντί των συμβατικών καυσίμων. Το διάγραμμα ροής για τη διαδικασία FT φαίνεται στο σχήμα 5.7. Η αεριοποίηση της βιομάζας μπορεί να προσφέρει τη δυνατότητα μετατροπής του biosyngas σε πράσινα καύσιμα όπως το H_2 και το έλαιο

FT. Η αεριοποίηση της βιομάζας παράγει biosyngas, το οποίο περιέχει υποβαθμισμένα προϊόντα της βιομάζας όπως οι υδαάνθρακες (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη) και λιγνίνη. Τα αέρια μίγματα αποτελούνται από μονοξείδιο του άνθρακα (28-36%), διοξείδιο του άνθρακα (22-32%), υδρογόνο (21-30%), μεθάνιο (8-11%), βενζόλιο/τολουόλιο/ξυλόλιο (0,84-0,96%), αιθάνιο (0,16-0,22%) και πίσσα (0,15-0,24%).

Η αντίδραση FT είναι η εξής:



όπου η είναι το μέσο μήκος της υδρογονανθρακικής αλυσίδας και m είναι ο αριθμός ατόμων υδρογόνου ανά άνθρακα. Όλες οι αντιδράσεις είναι εξώθερμες και το προϊόν είναι ένα μείγμα διαφορετικών υδρογονανθράκων που αποτελείται κυρίως από παραφίνες και ολεφίνες. Στη σύνθεση FT, ένα γραμμομόριο CO αντιδρά με δύο γραμμομόρια H₂ παρουσία καταλύτη για να σχηματίσει μία αλυσίδα υδρογονανθράκων.



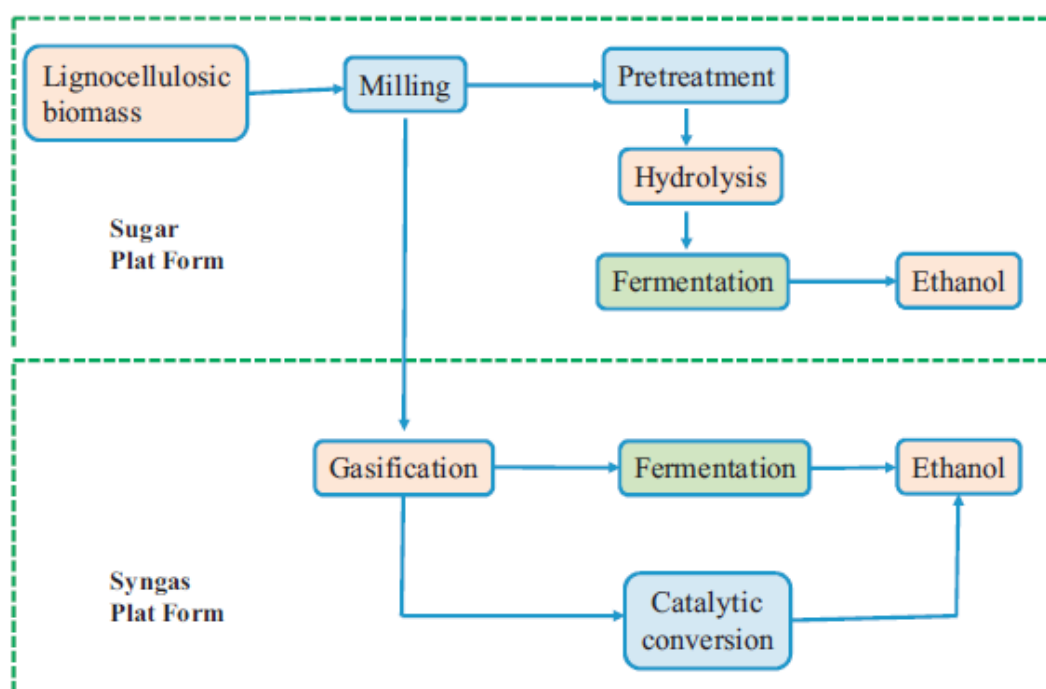
Το -CH₂- είναι το δομικό στοιχείο για τους υδρογονάνθρακες μεγαλύτερης αλυσίδας. Τα προϊόντα από τη σύνθεση FT είναι κυρίως αλειφατικοί υδρογονάνθρακες ευθείας αλυσίδας. Εκτός από τους ευθύγραμμους υδρογονάνθρακες, σχηματίζονται επίσης σε δευτερεύουσες ποσότητες διακλαδισμένοι υδρογονάνθρακες και πρωτοταγείς αλκοόλες. Η κατανομή προϊόντων που λαμβάνεται από τη σύνθεση FT περιλαμβάνει ελαφριούς υδρογονάνθρακες όπως μεθάνιο (CH₄), αιθυλένιο (C₂H₄) και αιθάνιο (C₂H₆), LPG (C₃-C₄), προπάνιο (C₃), βουτάνιο (C₄), βενζίνη (C₅-C₁₂) καύσιμο ντίζελ (C₁₃-C₂₂) και κερι (C₂₃-C₃₃).

Μπορεί επίσης να περιέχονται ίχνη ρυπογόνων ουσιών όπως NH₃, H₂S, HCl, σκόνη και αλκαλίων σε τέφρα αν αυτά περιέχονται στη βιομάζα που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη. Η κατανομή των προϊόντων εξαρτάται από τον καταλύτη και τις παραμέτρους της διαδικασίας όπως η θερμοκρασία, η πίεση και ο χρόνος παραμονής.

5.9 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Η βιοαιθανόλη μπορεί επίσης να παραχθεί από λιγνοκυτταρινικά υλικά. Σε αυτήν την περίπτωση είναι κοινώς γνωστή ως βιοαιθανόλη δεύτερης γενιάς. Οι πρώτες ύλες για τη βιοαιθανόλη δεύτερης γενιάς περιλαμβάνουν γεωργικά υπολείμματα, χόρτα, δασικά υπολείμματα και υπολείμματα ξυλείας.

Έχει πραγματοποιηθεί και συνεχίζει να γίνεται τεράστια ερευνητική προσπάθεια για την ανάπτυξη οικονομικά ανταγωνιστικών μεθόδων καθώς και προηγμένων τεχνολογιών για την παραγωγή βιοαιθανόλης δεύτερης γενιάς με προδιαγραφές καυσίμου. Στην πλειονότητά τους αυτές οι τεχνολογίες παραμένουν σε ερευνητικό επίπεδο καθώς υπάρχουν μερικά προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν για τη βιομηχανική τους εφαρμογή.



Σχήμα 5.8 Βιοχημική και θερμοχημική μετατροπή της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας σε αιθανόλη [13].

Σήμερα, είναι σε χρήση πολλές τεχνολογίες για τη μετατροπή κυτταρινικών πρώτων υλών σε αιθανόλη. Οι τεχνολογίες για τη μετατροπή των λιγνοκυτταρινικών πρώτων υλών σε αιθανόλη ταξινομούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τη βιοχημική μετατροπή και τη θερμοχημική μετατροπή. Τα βασικά στάδια της βιοχημικής (sugar platform) και της θερμοχημικής μετατροπής (syngas platform) φαίνονται στο σχήμα 5.8.

Η βιοχημική μετατροπή χρησιμοποιεί ένζυμα για να μετατρέψει τα λιγνοκυτταρινικά υλικά της βιομάζας σε σάκχαρα, τα οποία μπορούν στη συνέχεια να είναι ζυμωθούν σε αιθανόλη. Στη θερμοχημική μετατροπή η πρώτη ύλη αεριοποιείται για την παραγωγή του αερίου μίγματος syngas, το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται σε αιθανόλη με χημική αντίδραση που χρησιμοποιεί χημική κατάλυση ή βιολογική αντίδραση χρησιμοποιώντας μικροοργανισμούς.

5.9.1 Βιοχημική Μετατροπή

Τα λιγνοκυτταρινικά υλικά είναι άφθονα σχεδόν σε όλο τον κόσμο και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή βιοαιθανόλης, επειδή έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε κυτταρίνη και ημικυτταρίνες. Ωστόσο, η μετατροπή των λιγνοκυτταρινικών υλικών σε αιθανόλη είναι πολύ πιο δύσκολη από τη μετατροπή των υλικών που είναι πλούσια σε ζάχαρη ή σε άμυλο. Η βιοχημική πλατφόρμα αποτελείται από τρεις κύριες διαδικασίες: προεπεξεργασία, ενζυματική υδρόλυση και ζύμωση (fermentation). Επιπλέον, περιλαμβάνονται και άλλα βήματα όπως συλλογή, χειρισμός, ανάκτηση και μεταφορά της πρώτης ύλης, άλεση της βιομάζας για να δώσει μικρά και ομοιογενή σωματίδια, κλασμάτωση των πολυμερών, διαχωρισμό της στερεάς λιγνίνης και τέλος την ανάκτηση των προϊόντων.

Προεπεξεργασία

Η διαδικασία της προεπεξεργασίας είναι ένα ιδιαίτερα κρίσιμο στάδιο. Κατά την προεπεξεργασία διαχωρίζεται η ξυλόζη και η λιγνίνη από την κρυσταλλική κυτταρίνη για να ακολουθήσει η ενζυματική υδρόλυση. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την προεπεξεργασία μπορούν να ταξινομηθούν ως βιολογικές, φυσικές, χημικές, ενώ μπορούν να γίνουν και συνδυασμοί αυτών, όπου οι θερμοκρασίες και οι χρόνοι αντίδρασης είναι οι σημαντικές παράμετροι που καθορίζουν το

αποτέλεσμα. Πρέπει να σημειωθεί ότι η προεπεξεργασία αποτελεί ένα σημαντικό κλάσμα του κόστους της συνολικής διαδικασίας. Η σχετική επιστημονική έρευνα έχει σαν στόχο τη βελτίωση των επιδόσεων και τη μείωση του κόστους. Η προεπεξεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους, π.χ. χρησιμοποιώντας αραιά οξέα (π.χ. θειικό ή υδροχλωρικό οξύ), αλκάλια (όπως υδροξείδιο του ασβεστίου), υγρή αμμωνία, ή έκρηξη ατμού. Η έκρηξη ατμού (steam explosion) κυρίως αλλά και η αραίωση με οξύ θεωρούνται σήμερα οι πιο συμφέρουσες τεχνικές προεπεξεργασίας.

Η προεπεξεργασία με αραιό οξύ πραγματοποιείται σε μέτριες θερμοκρασίες και θεωρείται οικονομικά συμφέρουσα μέθοδος. Δρα μέσω της χαλάρωσης της μήτρας του κυτταρικού τοιχώματος μέσω της αποικοδόμησης των ημικυτταρινών. Η λιγνίνη δεν επηρεάζεται από αυτή τη διαδικασία. Η προεπεξεργασία με οξύ οδηγεί σε παραπροϊόντα υψηλής αξίας όπως η φουρφουράλη, η υδροξυ-μεθυλο φουρφουράλη (HMF), φαινολικά, αλδεΐδες και αλειφατικές ενώσεις. Αυτά τα προϊόντα πρέπει να αφαιρεθούν πριν το υπόλειμμα υποβληθεί σε περαιτέρω βιοχημικές επεξεργασίες.

Η διαδικασία έκρηξης ατμού είναι μια αποτελεσματική μέθοδος προεπεξεργασίας για την μετατροπή της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας. Σε αυτή τη διαδικασία, το δείγμα βιομάζας τοποθετείται σε δοχείο πίεσης (χωνευτήρα) και εξατμίζεται χρησιμοποιώντας κορεσμένο ατμό σε μικρό χρόνο (20 δευτερόλεπτα έως 20 λεπτά) σε θερμοκρασία 473-543 K και υψηλή πίεση (14-16 bar). Στη συνέχεια η πίεση στον χωνευτήρα πέφτει γρήγορα με την έκθεση στην ατμοσφαιρική πίεση για να προκαλέσει έκρηξη μέσω της οποίας αποσυντίθεται η λιγνοκυτταρινική βιομάζα.

Η έκρηξη ατμού, σε σύγκριση με τις άλλες μεθόδους προεπεξεργασίας, είναι πιο οικονομική, έχει σημαντικά χαμηλότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις, προσφέρει λιγότερο επικίνδυνες συνθήκες διεργασίας καθώς και πλήρη ανάκτηση σακχάρων.

Η έκρηξη ατμού θεωρείται αποτελεσματική επιλογή για υπολείμματα σκληρού ξύλου και υπολείμματα γεωργικής προέλευσης, αλλά είναι λιγότερο αποτελεσματική για το μαλακό ξύλο. Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της έκρηξης ατμού είναι το μέγεθος των σωματιδίων, η θερμοκρασία και χρόνος παραμονής.

Η διαδικασία προεπεξεργασίας έχει σημαντικές επιπτώσεις σε όλους τις διεργασίες που ακολουθούν και τελικά επηρεάζει σημαντικά την απόδοση και το κόστος του βιοκαυσίμου.

Υδρόλυση

Η υδρόλυση περιλαμβάνει τη διάσπαση των πολυσακχαριτών στα απλά σάκχαρα από τα οποία αποτελούνται. Τρεις μέθοδοι χρησιμοποιούνται συνήθως για την υδρόλυση της κυτταρίνης σε γλυκόζη:

(1) Αραιή όξινη υδρόλυση: $H_2SO_4 <1\%$, θερμοκρασία $215\text{ }^\circ C$, απαιτούνται 3 λεπτά για να επιτευχθεί ικανοποιητική απόδοση σε γλυκόζη. Η μέθοδος αυτή τείνει να εγκαταλειφθεί.

(2) Πυκνή όξινη υδρόλυση: (H_2SO_4 30-70%, θερμοκρασία $40\text{ }^\circ C$, απαιτούνται μερικές ώρες για να επιτευχθεί απόδοση σε γλυκόζη πάνω από 90%.

(3) Ενζυματική υδρόλυση (μίγμα κελλουλάσης, θερμοκρασία $50\text{ }^\circ C$, απαιτούνται αρκετές ημέρες για απόδοση 75-95% σε γλυκόζη.

Η ενζυματική υδρόλυση τείνει να επικρατήσει λόγω μειωμένου κόστους και για να αποφευχθούν οι απαιτήσεις επεξεργασίας των λυμάτων που προκύπτουν από τη χρήση οξέος. Η ενζυματική υδρόλυση είναι ελκυστική επειδή παράγει καλύτερες αποδόσεις σε σχέση με την όξινη υδρόλυση. Επίσης, το κόστος της παραγωγής ενζύμων συνεχώς μειώνεται με τη χρήση της βιοτεχνολογίας.

Η ενζυματική υδρόλυση των προκατεργασμένων λιγνοκυτταρινικών υλικών περιλαμβάνει ενζυμικές αντιδράσεις που μετατρέπουν την κυτταρίνη σε γλυκόζη και την ημικυτταρίνη σε πεντόζες (ξυλόζη και αραβινόζη) και εξόζες (γλυκόζη, γαλακτόζη και μαννόζη). Οι μετατροπές της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης καταλύονται από τα ένζυμα κυτταρινάση και ημικυτταρινάση αντίστοιχα. Τα ένζυμα που χρησιμοποιούνται είναι ιδιαίτερα εξειδικευμένα. Η ενζυματική υδρόλυση συνήθως εκτελείται κάτω υπό ήπιες συνθήκες (pH 4,8 και θερμοκρασία $45-50\text{ }^\circ C$).

Η οικονομική παραγωγή των απαραίτητων ενζύμων και η μείωση της αναλογίας ενζύμου προς βιομάζα που απαιτείται για την υδρόλυση παραμένει καθοριστικός παράγοντας για την εμπορευματοποίηση των καυσίμων που προέρχονται από βιομάζας. Ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος μικροοργανισμός για τη ζύμωση της βιοαιθανόλης

στις βιομηχανικές διεργασίες είναι ο *S. cerevisiae*, ο οποίος αποδείχθηκε πολύ στιβαρός και κατάλληλος για τη ζύμωση των λιγνοκυτταρινικών υδρολυμάτων.

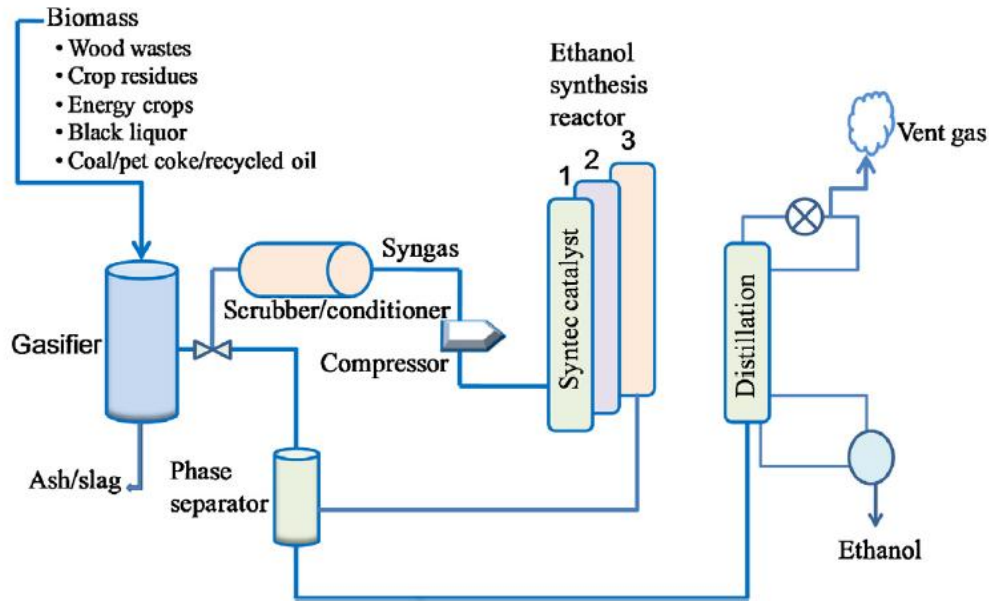
Ζύμωση

Η ζύμωση των σακχάρων που παράγονται από την ενζυματική υδρόλυση της βιομάζας είναι ένα άλλο σημαντικό βήμα, όπου ακόμα απαιτούνται σημαντικά τεχνικά άλματα για να γίνει εφικτή η βιομηχανική παραγωγή λιγνοκυτταρινικής αιθανόλης. Το επιθυμητό είναι η τεχνολογία βιομάζας-αιθανόλης να έχει υψηλή απόδοση αιθανόλης, δυνατότητα χρήσης μεγάλης ποικιλίας πρώτων υλών, μειωμένη παραγωγή ανασταλτικών ενώσεων που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της υδρόλυσης της λιγνοκυτταρίνης και της ζύμωσης, πραγματοποίηση σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλό pH και μειωμένη παραγωγή παραπροϊόντων.

Δυστυχώς, όλα αυτά τα χαρακτηριστικά σπανίως μπορούν να ικανοποιηθούν ταυτόχρονα και το ζητούμενο συνήθως είναι η ανάπτυξη μεθόδων και εγκαταστάσεων έτσι ώστε να ικανοποιείται ένα μεγάλο μέρος αυτών των απαιτήσεων.

5.9.2 Θερμοχημική Μετατροπή

Η παραγωγή βιοαιθανόλης από το syngas είναι μια αναδυόμενη τεχνολογία που μπορεί να χρησιμοποιήσει μια μεγάλη ποικιλία βιομάζας. Αυτή η μέθοδος παραγωγής αιθανόλης έχει το πλεονέκτημα ότι χρησιμοποιεί το σύνολο της βιομάζας συμπεριλαμβανομένης της περιεχόμενης λιγνίνης, η οποία είναι συνήθως δύσκολο να αποσυντεθεί. Η βιομάζα μετατρέπεται σε syngas μέσω της διαδικασίας της αεριοποίησης, η οποία έχει ήδη παρουσιαστεί



Σχήμα 5.9 Παραγωγή αιθανόλης με καταλυτική μετατροπή του syngas [13].

Στη συνέχεια, το syngas μπορεί να μετατραπεί σε βιοκαύσιμα, όπως μεθανόλη, αιθανόλη και υδρογόνο με μεθόδους που χρησιμοποιούν μέταλλα ως καταλύτες ή βιοκαταλυτικές μεθόδους. Η αντίδραση παραγωγής αιθανόλης από το CO του syngas είναι η εξής:



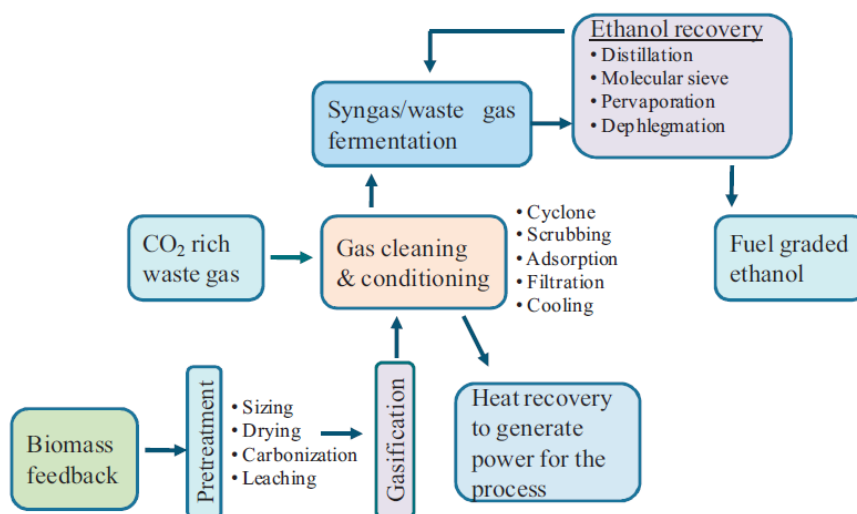
Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται συνήθως ως καταλύτες είναι το ρόδιο (Rh), το κοβάλτιο (Co) και το μολυβδένιο (Mo). Η ταχύτητα της αντίδρασης είναι υψηλή και το μονοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε αιθανόλη σε ποσοστό έως 60% σε ένα χρονικό διάστημα που κυμαίνεται από αρκετά δευτερόλεπτα έως μερικά λεπτά.

Μια άλλη πιθανή επιλογή για την παραγωγή βιοαιθανόλης μέσω μιας μικτής θερμοχημικής-βιολογικής διαδρομής είναι η ζύμωση του syngas. Η μετατροπή του syngas χρησιμοποιώντας μικροβιακούς καταλύτες παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα, δεδομένου ότι απαιτείται σημαντικά χαμηλότερη θερμοκρασία και πίεση (συνήθως ατμοσφαιρικές συνθήκες). Επίσης, η μέθοδος αυτή είναι λιγότερο επιρρεπής στις διαφορετικές συνθέσεις του αερίου τροφοδοσίας. Οι χημικοί καταλύτες

είναι λιγότερο εξειδικευμένοι σε σύγκριση με τους μικροβιακούς, αν και πολύ συχνά προσφέρουν υψηλότερες ταχύτητες αντίδρασης.

Ομοίως με την προηγούμενη μέθοδο, το αρχικό στάδιο είναι και πάλι η αεριοποίηση της βιομάζας. Το αέριο ψύχεται στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και αποθηκεύεται σε υψηλή πίεση. Στη συνέχεια το αέριο τροφοδοτείται σε ένα θάλαμο μετατροπής σε αιθανόλη όπου τα μικρόβια ζυμώνουν το αέριο σε αιθανόλη και οξικό οξύ. Όταν ολοκληρωθεί η ζύμωση, το υγρό αποστάζεται για να διαχωριστεί η αιθανόλη από τα άλλα προϊόντα. Η παραγόμενη αιθανόλη στη συνέχεια αφυδατώνεται για να παραχθεί αιθανόλη με την κατάλληλη ποιότητα για χρήση ως καύσιμο (σχήμα 5.10).

Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός βακτηρίων τα οποία έχουν τη δυνατότητα να ζυμώσουν το syngas σε αιθανόλη, οξικό οξύ και άλλα χρήσιμα προϊόντα. Σε αυτούς περιλαμβάνονται οι *Clostridium ljungdahlii*, *Butyribacterium methylotrophicum* και *Clostridium autoethanogenum*.



Σχήμα 5.10 Παραγωγή αιθανόλης με μικροβιακή ζύμωση του syngas [13].

5.9.3 Η Βιοαιθανόλη 2^{ης} γενιάς ως καύσιμο

Η αιθανόλη μπορεί να αναμιχθεί με βενζίνη με αποτέλεσμα ένα οξυγονωμένο καύσιμο με χαμηλότερες εκπομπές υδρογονανθράκων και αερίων θερμοκηπίου. Ωστόσο η περιεκτικότητα σε ορισμένες αλδεΐδες

αυξάνεται, γεγονός που θα μπορούσε να προκαλέσει προβλήματα υγείας. Τα αυτοκίνητα μπορούν να λειτουργούν με μείγματα αιθανόλης-βενζίνης από 5% έως 25% σε αιθανόλη χωρίς καμία αλλαγή στον εξοπλισμό ή τις ρυθμίσεις του κινητήρα.

Πίνακας 5.3 Ιδιότητες καυσίμου της αιθανόλης, της βενζίνης και των μιγμάτων τους [10]

Property	Ethanol	Gasoline	E ₁₀	E ₂₀
Specific gravity	0.79	0.72–0.75	0.73–0.76	0.74–0.77
Heating value	76000	117000	112900	109000
Vapor pressure	17	59.5	64	63.4
Oxygen content	35	0	3.5	7

Οι ιδιότητες καυσίμων της βενζίνης, της αιθανόλης και κάποιων μιγμάτων τους δίνονται στον Πίνακα 5.3. Τα κύρια θέματα που αφορούν τη λειτουργία του κινητήρα με καύσιμα που περιέχουν αλκοόλη και πρέπει να εξεταστούν είναι η ποιότητα του καυσίμου, ο αριθμός οκτανίων, η ψυχρή εκκίνηση, η λειτουργία σε υψηλή θερμοκρασία και η κατανάλωση καυσίμου.

Τα συγκριτικά πλεονεκτήματα της βιοαιθανόλης 2^{ης} γενιάς, σε σύγκριση με την βιοαιθανόλη 1^{ης} γενιάς που παράγεται από βρώσιμες σακχαρούχες πρώτες ύλες, είναι:

- ✓ Οι φθηνές πρώτες ύλες, ειδικότερα όταν πρόκειται για παραπροϊόντα ή υπολείμματα/απόβλητα δασικών και αγροτικών δραστηριοτήτων και συναφών βιομηχανικών δραστηριοτήτων.
- ✓ Ο μη ανταγωνισμός των πρώτων υλών με τρόφιμα
- ✓ Η μεγαλύτερη μείωση εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (για σύγκριση η 1^η γενιά είχε μείωση < 35 %, ενώ η 2^η γενιά > 90 %).

Το κύριο μειονέκτημα αφορά στη μικρότερη σχετικά διαθεσιμότητα των πρώτων υλών που να εξασφαλίζουν μια σταθερή συνεχή βιομηχανική παραγωγή, το κόστος για την προκατεργασία της πρώτης ύλης και, κυρίως, αυτό για την υδρόλυση της πρώτης ύλης.

6. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ 3^{ης} ΓΕΝΙΑΣ

6.1 ΓΕΝΙΚΑ

Τα βιοκαύσιμα τρίτης γενιάς περιλαμβάνουν αυτά τα καύσιμα που παράγονται με πρώτη ύλη τα μικροφύκη (algae). Αυτά τα καύσιμα αναφέρονται συχνά με το όνομα «oilgae». Με τον όρο μικροφύκη αναφερόμαστε σε όλους τους μονοκύτταρους και πολυκύτταρους μικροοργανισμούς. Σε αυτούς συμπεριλαμβάνονται τα προκαρυωτικά μικροφύκη, δηλαδή τα κυανοβακτήρια (Chloroxybacteria), καθώς και τα ευκαρυωτικά μικροφύκη, όπως για παράδειγμα η πράσινη άλγη (Chlorophyta), τα κόκκινα φύκια (Rhodophyta) και τα διάτομα (Bacillariophyta). Τα μικροφύκη παρουσιάζουν υψηλό δυναμικό απόδοσης σε βιοκαύσιμο και θεωρείται γενικά ότι αυτή τη στιγμή είναι μία πολλά υποσχόμενη προοπτική.

Πολλά είδη μικροφυκών αναπτύσσονται σε λύματα λόγω της ικανότητάς τους να εκμεταλλεύονται τα διάφορα θρεπτικά στοιχεία που βρίσκονται σε αυτά. Τα θρεπτικά αυτά στοιχεία είναι το άζωτο, ο φώσφορος και ο οργανικός άνθρακας. Έτσι διάφορα είδη μικροφυκών αναπτύσσονται σε αστικά, αγροτικά και βιομηχανικά λύματα.

Σχετικές μελέτες που είχαν σαν αντικείμενο την καλλιέργεια μικροαλγών σε κοπριά από βοοειδή έδειξαν ότι η ανάπτυξη βενθικών μικροαλγών ήταν περισσότερο εφικτή σε σχέση με την ανάπτυξη πλανκτονικών μικροαλγών. Καλλιεργώντας βενθικές μικροάλγες σε ανακυκλούμενα λύματα μαζί με φρέσκια κοπριά, η οποία εισάγονταν καθημερινά, βρέθηκε ότι οι τιμές του ρυθμού ανάπτυξης και της απορρόφησης των θρεπτικών συστατικών ήταν αρκετά υψηλές και της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αντίστοιχες τιμές που μετρήθηκαν σε αστικά λύματα. Για παράδειγμα, το είδος *Botryococcus braunii* καλλιεργήθηκε και αναπτύχθηκε σε γεωργικά λύματα προερχόμενα από χοιροτροφεία.

Στα λύματα αυτά μειώθηκε κατά 80% το αρχικά περιεχόμενο νιτρικό άζωτο γιατί απορροφήθηκε από τα μικροφύκη που αναπτύχθηκαν [14].

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι αποδόσεις σε βιοκαύσιμα που έχουν επιτευχθεί από μερικά είδη μικροφυκών.

Πίνακας 6.1 Αποδόσεις παραγωγής βιοκαυσίμων από μερικά είδη μικροφυκών [1]

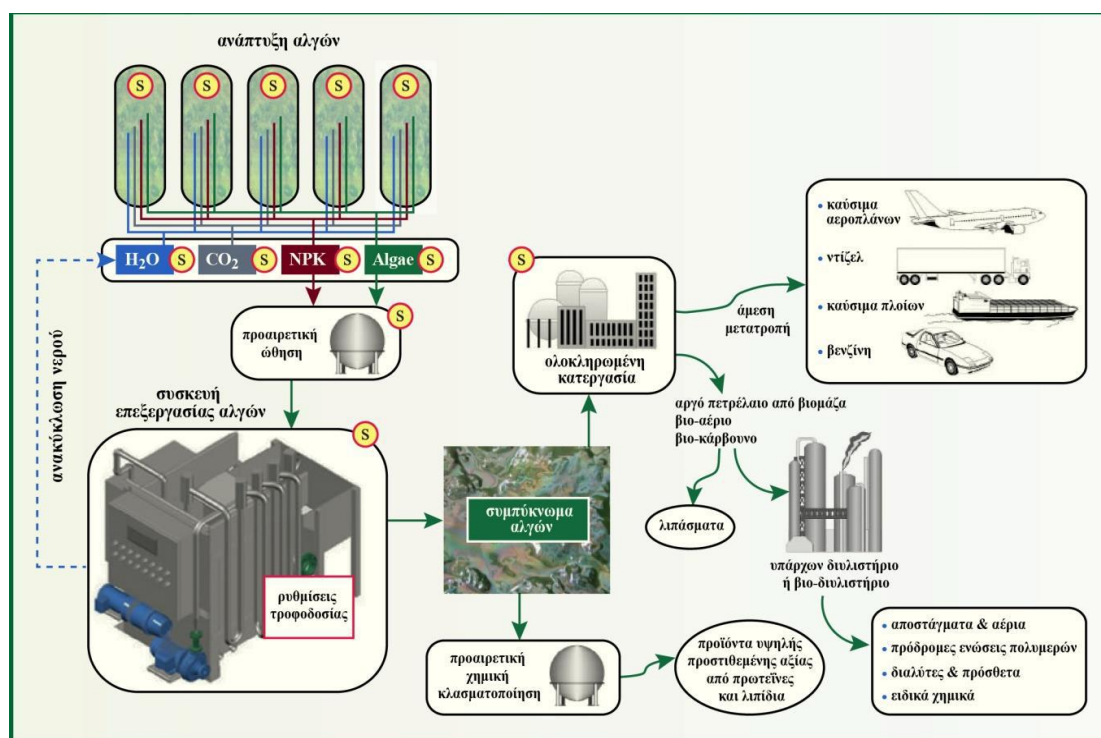
Μικροφύκη	Βιοκαύσιμο	Παραγωγικότητα
<i>Dunaliella sp.</i>	Αιθανόλη	11,0 mg g ⁻¹
<i>Chlorococum sp.</i>	Αιθανόλη	3,83 g L ⁻¹
<i>Neochlorosis oleabundans</i>	Βιοντήζελ	56,0 g g ⁻¹
<i>Chlorococum sp.</i>	Βιοντήζελ	10,0 g L ⁻¹
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	Υδρογόνο	2,5 mL h ⁻¹
<i>Spirulina platensis</i>	Υδρογόνο	1,8 μmol mg ⁻¹
<i>S. platensis</i> UTEX 1926	Μεθάνιο	0,40 m ³ kg ⁻¹
<i>Spirulina</i> Leb 18	Μεθάνιο	0,79 g L ⁻¹

Τα πλεονεκτήματα της χρήσης μικροφυκών σε σύγκριση με τις άλλες πρώτες ύλες βιομάζας για την παραγωγή καυσίμων είναι [3]:

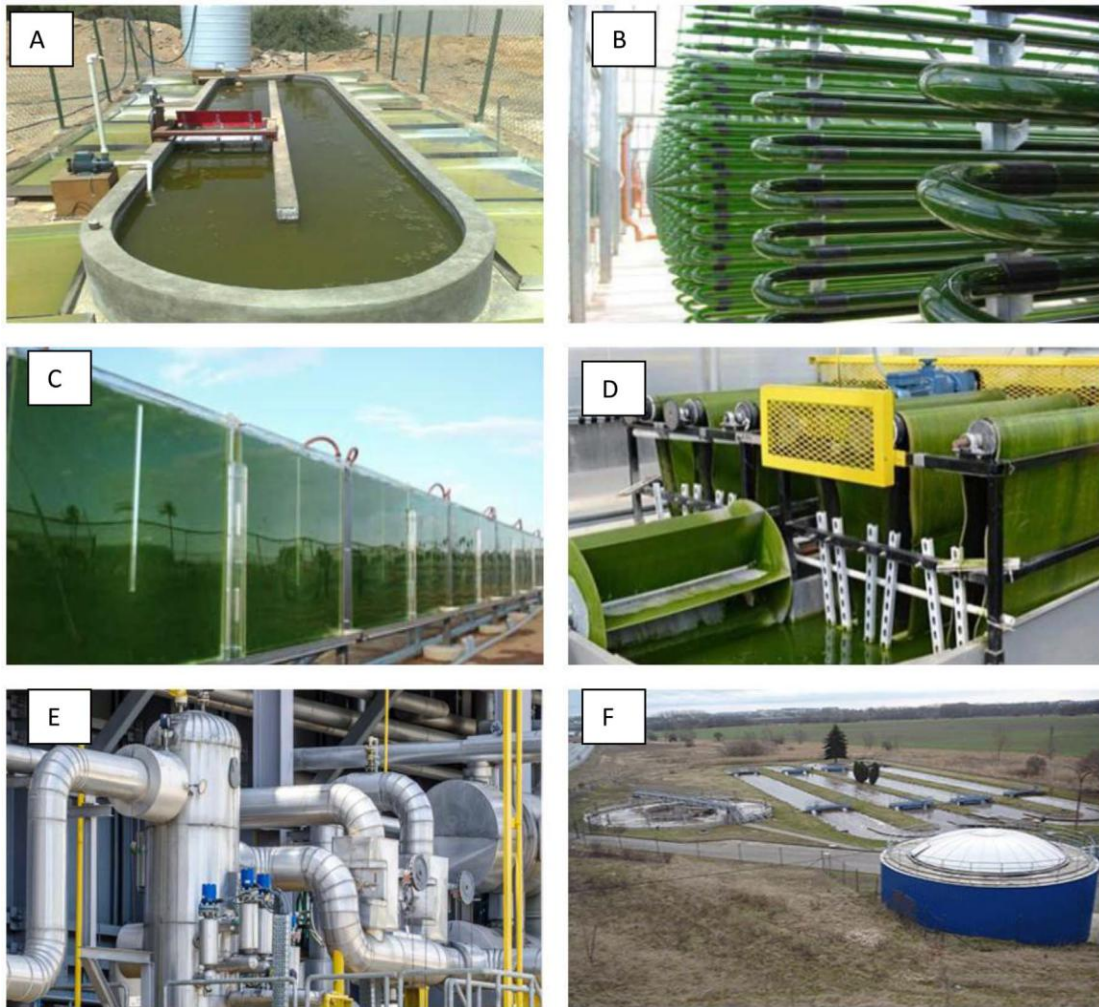
- ✓ Είναι δυνατόν να παράγονται όλη τη διάρκεια του χρόνου.
- ✓ Αν και αναπτύσσονται σε υδατικά μέσα, παρόλα αυτά χρειάζονται λιγότερο νερό από τα χερσαία φυτά.
- ✓ Μπορούν να καλλιεργηθούν σε υφάλμυρο νερό. Εξαιτίας αυτού του χαρακτηριστικού δεν προκαλούν αλλαγή στη χρήση της γης, αφού γίνεται εκμετάλλευση των άγονων εδαφών, ελαχιστοποιώντας τις επιπτώσεις στη βιοποικιλότητα και στην παραγωγή και το κόστος των τροφίμων.
- ✓ Τα μικροφύκη αποτελούνται από έλαια σε ένα ποσοστό περίπου 50% κ.β., τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν είτε για την παραγωγή βιοντίζελ είτε για την παραγωγή πράσινου ντίζελ.
- ✓ Παρουσιάζουν υψηλές αποδόσεις στην παραγωγή βιοκαυσίμων.
- ✓ Τα μικροφύκη δεν είναι ανταγωνιστικά της υπόλοιπης γεωργικής παραγωγής και συνεπώς δεν επηρεάζουν την παραγωγή τροφίμων.

- ✓ Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δέσμευση του CO₂ από τα βιομηχανικά απαέρια.
- ✓ Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή μιας ποικιλίας βιοκαυσίμων για πολλές διαφορετικές χρήσεις.

Η διεργασία παρασκευής βιοκαυσίμων από μικροφύκη περιλαμβάνει την καλλιέργεια, την εξαγωγή ελαίων, την εκχύλιση, την παραλαβή καυσίμου ελαίου και τη σύνθεση βιοκαυσίμων (σχήμα 6.1)



Σχήμα 6.1 Προτεινόμενη ολοκληρωμένη διεργασία παραγωγής βιοκαυσίμων από μικροάλγη [3].



Σχήμα 6.2 Διάφοροι τρόποι καλλιέργειας μικροφυκών [15].

6.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΜΙΚΡΟΦΥΚΗ

Έχουν αναπτυχθεί δύο μέθοδοι για τη φωτοσυνθετική παραγωγή υδρογόνου. Στην πρώτη μέθοδο, η παραγωγή υδρογόνου πραγματοποιείται σε δύο στάδια, κατά τα οποία η σύνθεση του υδρογόνου και του οξυγόνου συμβαίνει μερικώς διαχωρισμένα. Στο πρώτο στάδιο, τα φύκια μεγαλώνουν με φωτοσύνθεση κάτω από κανονικές συνθήκες καλλιέργειας. Κατά το δεύτερο στάδιο, τα μικροφύκη εκτίθενται σε αναερόβιες συνθήκες με ταυτόχρονο τον περιορισμό του θείου. Με τη διεργασία αυτή δεν παράγονται τοξικά προϊόντα, ενώ παράγονται ουσίες υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Η δεύτερη μέθοδος περιλαμβάνει την ταυτόχρονη παραγωγή οξυγόνου και υδρογόνου, με το ένζυμο υδρογενάση να χρησιμοποιεί τα ηλεκτρόνια τα οποία ελευθερώνονται από τη φωτοσυνθετική οξείδωση του νερού.

Η παραγωγή του υδρογόνου είναι θεωρητικά ανώτερη στην πρώτη μέθοδο, αφού η ταυτόχρονη παραγωγή στη δεύτερη μέθοδο γρήγορα αναστέλλεται από τη δράση του οξυγόνου. Η φωτοβιολογική παραγωγή του υδρογόνου μπορεί να αυξηθεί ανάλογα με την περιεκτικότητα της βιομάζας σε αποθηκευτικούς υδατάνθρακες.

Στο πρώτο στάδιο παραγωγής υδρογόνου από μικροφύκη, η δέσμευση του CO₂ σε αποθηκευτικούς υδατάνθρακες μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μεγάλες επιμήκεις λεκάνες. Στη συνέχεια η καλλιέργεια των μικροφυκών συγκεντρώνεται 10-20 φορές μέσω της καθίζησης. Τα μικροφύκη παραμένουν σε μεγάλους αναερόβιους βιοαντιδραστήρες όπου εισάγεται το ένζυμο υδρογενάση με αποτέλεσμα την παραγωγή υδρογόνου, αλλά και άλλων ουσιών όπως το οξικό οξύ. Υπολογίζεται ότι το ένα τρίτο του υδρογόνου το οποίο αποθηκεύεται στους υδατάνθρακες μπορεί να απελευθερωθεί στις αναερόβιες ζυμώσεις.

Στη συνέχεια η καλλιέργεια μπορεί να μεταφερθεί σε κλειστούς φωτοβιοαντιδραστήρες όπου συμβαίνει έκθεση στο φως, με αποτέλεσμα τη μετατροπή του οξικού οξέος και των υδατανθράκων που έχουν απομείνει σε υδρογόνο. Τέλος, τα κύτταρα των οποίων τα αποθέματα υδατανθράκων εξαντλήθηκαν, είναι δυνατόν να ανακυκλωθούν στις ανοικτές επιμήκεις λεκάνες και ο κύκλος των διεργασιών επαναλαμβάνεται.

6.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ ΜΙΚΡΟΦΥΚΗ

Τα μικροφύκη αποτελούν μια πιθανή πηγή ζυμώσιμων πρώτων υλών αφού, ανάλογα και με τις συνθήκες στις οποίες αναπτύσσονται, είναι δυνατόν να περιέχουν υψηλά επίπεδα αμυλούχων υδατανθράκων διαθέσιμων για ζύμωση, άμεσα ή μετά από προκατεργασία. Διάφορα μικροφύκη παράγουν αιθανόλη όταν ζυμώνονται σε αναερόβιες και σκοτεινές συνθήκες, όπως τα στελέχη *Chamydomonas* sp., *Chlorella* sp., *Oscillatoria* sp., *Cyanothese* sp. και *S. patensis*, παράγοντας διάφορα

τελικά προϊόντα όπως υδρογόνο, CO₂, φορμικό οξύ, οξικό οξύ, αιθανόλη και γλυκερόλη. Έχει ήδη αναφερθεί ότι κάποια βακτήρια, ζύμες και μύκητες μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να προκαλέσουν τη ζύμωση των υδατανθράκων και να οδηγήσουν στην παραγωγή αιθανόλης κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Παράλληλα όμως με την αιθανόλη παράγουν κι άλλες ουσίες όπως CO₂ και νερό. Το θεωρητικό μέγιστο παραγωγής αιθανόλης από ένα kg γλυκόζης είναι 0,51 kg αιθανόλης και παράγονται παράλληλα 0,49 kg CO₂.

Η βασική ιδέα της παραγωγής αιθανόλης από μικροφύκη περιλαμβάνει την καλλιέργεια των μικροοργανισμών, τη συλλογή των κυττάρων, την προετοιμασία της βιομάζας, τη ζύμωση και τη διεργασία παραλαβής της αιθανόλης. Η βιομάζα αρχικά προετοιμάζεται είτε με μηχανική είτε με ενζυμική κατεργασία στην οποία διασπώνται τα κυτταρικά τοιχώματα. Όταν χρησιμοποιούνται μικροοργανισμοί κατάλληλοι για την παραγωγή αιθανόλης όπως ο *S. cerevisiae*, η ζύμωση για την παραγωγή αιθανόλης αρχίζει μόλις προστεθεί ο ζυμομύκητας στα λυμένα πλέον κύτταρα των μικροφυκών.

Η αιθανόλη που παράγεται από τα μικροφύκη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο. Το παραγόμενο CO₂ μπορεί να ανακυκλωθεί και να χρησιμοποιηθεί ως θρεπτικό συστατικό για την καλλιέργεια των μικροφυκών. Ένα από τα μικροφύκη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή για την παραγωγή αιθανόλης είναι το *C. vulgaris* λόγω της υψηλής του συγκέντρωσης σε άμυλο (περίπου 37% του ξηρού βάρους του). Η απόδοση παραγωγής αιθανόλης μπορεί να φτάσει το 65%. Είναι επίσης δυνατό να παραχθεί αιθανόλη σε ειδικές περιπτώσεις με απευθείας ζύμωση των αμυλούχων σακχάρων από τα ίδια τα κύτταρα των μικροφυκών.

Αν και οι ερευνητικές προσπάθειες για την παραγωγή αιθανόλης από τα μικροφύκη είναι σχετικά περιορισμένες για την ώρα, έχουν αναφερθεί αρκετά πλεονεκτήματα στη διεργασία παραγωγής, όπως η χαμηλή κατανάλωση ενέργειας. Επίσης η διεργασία παραγωγής αιθανόλης από μικροφύκη είναι απλούστερη σε σχέση με την παραγωγή βιοντίζελ από μικροφύκη. Όπως ήδη αναφέρθηκε, το CO₂ που παράγεται από τη ζύμωση μπορεί να ανακυκλωθεί και να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιομάζας μικροφυκών. Με αυτόν τον τρόπο μειώνεται η έκλυση CO₂ στην ατμόσφαιρα. Πάντως, η παραγωγή βιοαιθανόλης από μικροφύκη είναι ακόμα στο πεδίο της επιστημονικής έρευνας και η

τεχνολογία αυτή δεν έχει περάσει ακόμη στο στάδιο της βιομηχανικής παραγωγής.

6.4 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΑΠΟ ΜΙΚΡΟΦΥΚΗ

Το βιοαέριο αποτελεί προϊόν της αναερόβιας πέψης της οργανικής ύλης. Η διεργασία της αναερόβιας πέψης πραγματοποιείται σε τρία διαδοχικά στάδια: την υδρόλυση, τη ζύμωση και τη μεθανογένεση. Στο στάδιο της υδρόλυσης παράγονται διαλυτά ζυμώσιμα σάκχαρα, τα οποία στη συνέχεια μετατρέπονται σε αλκοόλες, οξικό οξύ και πτητικά λιπαρά οξέα και στα αέρια H_2 και CO_2 τα οποία στη συνέχεια μετατρέπονται σε CH_4 (σε ποσοστό 60-70%) και CO_2 (σε ποσοστό 30-40%) στο στάδιο της μεθανογένεσης.

Κατά τη διεργασία μετατροπής της βιομάζας των μικροφυκών σε βιοαέριο είναι δυνατό να ανακτηθεί επιπλέον ενέργεια με την αρχική εκχύλιση των λιπιδίων τα οποία αποτελούν πρώτη ύλη για την παραγωγή του βιοντίζελ. Η βιομάζα των μικροφυκών παράγει πολύ υψηλό ποσοστό πρωτεϊνών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της αναλογίας του άνθρακα προς το άζωτο, γεγονός που επηρεάζει αρνητικά την αποτελεσματικότητα της αναερόβιας πέψης. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού γίνεται παράλληλη πέψη προϊόντων που περιέχουν μεγάλη αναλογία άνθρακα προς άζωτο (π.χ. με προσθήκη καταλοίπων από την ανακύκλωση χαρτιού).

Αν συγκρίνουμε την παραγωγή βιοαερίου από βιομάζα μικροαλγών με την παραγωγή από φυτική βιομάζα, η πρώτη παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι δεν χρειάζεται προκατεργασία γιατί η βιομάζα μικροαλγών δεν περιέχει λιγνοκυτταρίνη. Η αναερόβια πέψη της βιομάζας των μικροφυκών παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, γιατί εκτός της παραγωγής βιοκαυσίμου συνδυάζει και την ανάκτηση του CO_2 , το οποίο αποτελεί προϊόν που παράγεται από το βιοαέριο.

Είναι γνωστό ότι η αναερόβια διεργασία πέψης βελτιστοποιείται όταν χρησιμοποιούνται πρώτες ύλες με περιεχόμενο υγρασίας μεταξύ 80-90%. Το γεγονός αυτό καθιστά τη χρήση της βιομάζας των μικροφυκών ιδανική για την παραγωγή βιοαερίου.

6.5 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΝΤΙΖΕΛ ΑΠΟ ΜΙΚΡΟΦΥΚΗ

Η βιομάζα των μικροφυκών έχει υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή τρίτης γενιάς βιοκαυσίμων, όπως είναι το βιοντίζελ τρίτης γενιάς. Το βιοντίζελ που παράγεται από μικροφύκη είναι ένα πολλά υποσχόμενο βιοκαύσιμο. Όπως όλα δείχνουν έχει τη δυναμική να αντικαταστήσει μερικώς ή πλήρως τα συμβατικά καύσιμα κίνησης και μάλιστα χωρίς να επηρεάζει την προμήθεια των τροφίμων. Η επιστημονική έρευνα στις τεχνολογίες παραγωγής βιοκαυσίμων από μικροάλγη εστιάζεται:

- ✓ στη βελτιστοποίηση των διαφόρων παραμέτρων με σκοπό τη μεγαλύτερη παραγωγικότητα βιομάζας
- ✓ στην ανάπτυξη αποδοτικών και οικονομικών συστημάτων καλλιέργειας μικροφυκών και
- ✓ στο διαχωρισμό και τη συγκομιδή της βιομάζας των μικροφυκών και των λιπιδίων τους.

Έχει γίνει σημαντική πρόοδος στην καλλιέργεια των μικροφυκών και τις τεχνολογίες φωτοβιοαντιδραστήρων και συγκομιδής της βιομάζας, με εστίαση στην παραγωγή λιπιδίων. Τα τελευταία χρόνια, αρκετές έρευνες εστιάζονται στην απομόνωση μικροφυκών που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα τα οποία θα μπορούσαν να καλλιεργηθούν σε μεγάλης κλίμακας ανοικτές δεξαμενές ή κλειστά συστήματα φωτοβιοαντιδραστήρων για την παραγωγή βιοντίζελ, δεσμεύοντας το CO₂ που εκλύεται από εργοστάσια παραγωγής ενέργειας που καίνε άνθρακα.

Γενικά το βιοντίζελ που παράγεται από μικροάλγη χαρακτηρίζεται από χαμηλό περιεχόμενο σε οξυγόνο και υψηλή αναλογία υδρογόνου προς άνθρακα σε σύγκριση με το βιοντίζελ πρώτης γενιάς που παράγεται από φυτά όπως ο ηλίανθος και το βαμβάκι. Γενικά, τα καύσιμα κίνησης δεν είναι επιθυμητό να έχουν υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου. Έτσι τα βιοκαύσιμα που παράγονται από μικροάλγη είναι πολύ ελκυστικά για χρήση σε αυτές τις εφαρμογές λόγω χαμηλής συγκέντρωσης οξυγόνου. Για παράδειγμα, το βιοκαύσιμο που προκύπτει από τους C.

protothecoides και *M. aeruginosa* έχει θερμογόνο ισχύ 30 και 29 MJ/kg, αντίστοιχα, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα και υδρογόνο και της χαμηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο. Η βιομάζα των μικροφυκών έχει τέτοιες φυσικές ιδιότητες ώστε να θεωρείται καταλληλότερη από τη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Τέλος, το βιοντίζελ που παράγεται από μικροφύκη έχει υψηλή θερμογόνο ισχύ, χαμηλό ιξώδες και χαμηλή πυκνότητα.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάστηκαν οι τεχνολογίες παραγωγής των βιοκαυσίμων πρώτης, δεύτερης και τρίτης γενιάς και τονίστηκαν τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν αυτά σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα. Τα βιοκαύσιμα μπορούν να αποτελέσουν μία ιδανική λύση για την ικανοποίηση των ενεργειακών αναγκών σε παγκόσμιο επίπεδο, δεδομένης της διαφαινόμενης εξάντλησης των ορυκτών καυσίμων.

Η καύση των βιοκαυσίμων ρυπαίνει λιγότερο την ατμόσφαιρα σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα. Η βιομάζα περιέχει μηδαμινή ποσότητα θείου. Συνεπώς η χρήση βιοκαυσίμων μειώνει αποφασιστικά τις εκπομπές του διοξειδίου του θείου που είναι υπεύθυνο για την όξινη βροχή.

Η καύση των βιοκαυσίμων έχει μηδενικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα γιατί το CO₂ που απελευθερώνεται από την καύση δεσμεύεται από τα φυτά για τη δημιουργία βιομάζας. Συνεπώς η χρήση βιοκαυσίμων μπορεί να επιβραδύνει την εξέλιξη του φαινομένου του θερμοκηπίου.

Η χρήση βιοκαυσίμων παρουσιάζει και σημαντικά οικονομικά πλεονεκτήματα αφού μειώνει την εξάρτηση από εισαγόμενα καύσιμα και έχει θετικά αποτελέσματα στον τομέα της απασχόλησης στον αγροτικό και το βιομηχανικό τομέα.

Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η βελτιστοποίηση των τεχνολογιών παραγωγής βιοκαυσίμων είναι μία διεπιστημονική προσπάθεια που οδηγεί στην ανάπτυξη νέων επιστημονικών τεχνικών και βιομηχανικών διεργασιών για την αντιμετώπιση των προκλήσεων που τίθενται.

Ωστόσο η χρήση των βιοκαυσίμων παρουσιάζει και κάποια μειονεκτήματα τα οποία γίνεται προσπάθεια να αντιμετωπιστούν. Στα μειονεκτήματα της βιομάζας περιλαμβάνεται οι δυσχέρειες στη συνεχή τροφοδοσία λόγω της μεγάλης διασποράς και της εποχιακής παραγωγής της βιομάζας. Έτσι, παρουσιάζονται δυσκολίες στη συλλογή, μεταφορά και αποθήκευση της βιομάζας οι οποίες τελικά αυξάνουν το κόστος.

Τέλος, οι τεχνολογίες παραγωγής βιοκαυσίμων είναι σχετικά νέες και πολλές από αυτές βρίσκονται ακόμη στο πειραματικό στάδιο. Ο εξοπλισμός και οι εγκαταστάσεις έχουν υψηλό κόστος. Απαιτείται συντονισμένη προσπάθεια για τη βελτίωση των μεθόδων παραγωγής ώστε τα βιοκαύσιμα να καταστούν οικονομικά ανταγωνιστικά των συμβατικών καυσίμων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1] Χριστακόπουλος Π. και Τόπακας Ε., Βιοτεχνολογική παραγωγή βιοκαυσίμων, εκδόσεις ΣΕΑΒ 2015.
- 2] Τσατήρης Μ., Βιοενέργεια και βιοκαύσιμα, εκδόσεις Παπαζήση 2018.
- 3] Ζουμπούλης Α.Ι., Πελέκα Ε.Ν. και Τριανταφυλλίδης Α.Σ., Πράσινη Χημεία και τεχνολογία στη βιώσιμη ανάπτυξη, εκδόσεις ΣΕΑΒ 2015.
- 4] Σαραβάκου Δ., Αξιολόγηση της καταλληλότητας ενεργειακών φυτών για καλλιέργεια στην Ελλάδα, Διπλωματική Εργασία, Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών στις Περιβαλλοντικές Επιστήμες, Πανεπιστήμιο Πατρών 2014.
- 5] Λόης Ε. και Λάμπρου Α., Τα βιοκαύσιμα στην Ελλάδα, Διημερίδα για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, Τ.Ε.Ε. Κεντρικής και Δυτικής Θεσσαλίας, Λάρισα 01/12/2007.
- 6] Δαβής Χ., Ενεργειακή εκμετάλλευση βιομάζας προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας: παρούσα κατάσταση & προοπτικές, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, Πολυτεχνείο Κρήτης 2016.
- 7] Ahmia A.C. et al, Raw material for biodiesel production. Valorization of used edible oil, *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 17 N°2 (2014) 335-343.
- 8] Kumar K.V. et al, A review on production of biogas, fundamentals, applications & its recent enhancing techniques, *Elixir Chem. Engg.* **57** (2013) 14073-14079.
- 9] Μπογιατζής Τ., Βιοαέριο: Μια ενέργεια για το μέλλον, Πτυχιακή Εργασία, ΤΕΙ Καβάλας 2012.
- 10] Naik S.N. et al, Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **14** (2010) 578–597.
- 11] Horvath I.S. et al, Recent updates on biogas production - a review, *Biofuel Research Journal* **10** (2016) 394-402.

- 12] Hassan M.H. and Kalam M.A., An overview of biofuel as a renewable energy source: development and challenges, *Procedia Engineering* **56** (2013) 39-53.
- 13] Vohra M. et al, Bioethanol production: Feedstock and current technologies, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2** 573-584 (2014).
- 14] Παπαδά Α., Διερεύνηση εναλλακτικών μεθόδων παραγωγής βιοκαυσίμων από μικροάλγη, Μεταπτυχιακή Εργασία, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, ΕΜΠ 2012.
- 15] Bibi R. et al, Algal bioethanol production technology: A trend towards sustainable development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **71** (2017) 976–985.
- 16]
https://www.helector.gr/paragogi_energeias_apo_apoblita/arthro/aksiopoi_isi_bioaeriou_apo_xyta_stous_tagarades_thessalonikis-15375335/