



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

Διπλωματική Εργασία

**ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ**  
**ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΙΚΗ ΒΙΟΜΑΖΑ**

Πειραματική Μελέτη της Προεπεξεργασίας και της Ενζυμικής  
Υδρόλυσης της Βαγιάσης και σχεδιασμός τους  
στο SuperPRO Designer

Επιβλέπων καθηγητής  
**Βασίλειος Γκέκας**

**ΓΙΩΡΓΟΣ ΓΙΑΤΡΑΚΟΣ**

**LUND, ΧΑΝΙΑ 2005**

## Πρόλογος

Τον Φεβρουάριο του 2005, ο επιβλέπων καθηγητής μου κ. Βασίλης Γκέκας, στα πλαίσια της εκπαιδευτικής του άδειας στο Λουντ της Σουηδίας, μου προσέφερε την ευκαιρία να τον ακολουθήσω και μέσω του προγράμματος ανταλλαγής φοιτητών Socrates-Erasmus να εκπονήσω την διπλωματική μου εργασία στο παγκοσμίως διακεκριμένο Lund University of Technology.

Εκεί με περίσσεια ανιδιοτέλειας και πραγματικό ενδιαφέρον με ξενάγησε στις εγκαταστάσεις του ιδρύματος και με έφερε σε επαφή με την εκεί επιβλέπουσα καθηγήτρια μου κα. Gun Traegaard, του τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων, στο οποίο φιλοξενούνταν και εργαζόταν και ο ίδιος κ. Γκέκας.

Ο λόγος που ο κ.κ. Βασίλης Γκέκας πρότεινε το συγκεκριμένο θέμα ως καταλληλότερο για την πτυχιακή διατριβή μου, είναι ότι γνώριζε πως στο Lund και συγκεκριμένα στο τμήμα Χημικών Μηχανικών, με υπεύθυνο τον καθηγητή κ. Guido Zacchi, ερευνάται εκτενώς η παραγωγή καύσιμης αιθανόλης από куτταρίνη.

Μέσω της κ. Gun Traegaard γνώρισα τους ερευνητές που εργάζονται στις πιλοτικές μονάδες του τμήματος Χημικών Μηχανικών, οι οποίοι με εφοδίασαν με βιβλιογραφία και πολύτιμες συμβουλές. Ιδιαίτερα χρήσιμες αποδείχτηκαν οι πηγές που μου εμπιστεύτηκε ο Mats Galbe, ενώ η εμπειρία του Anders Wingren στο AspenPlus αποδείχτηκε ανεκτίμητη στην μελέτη μου στο SuperPRO.

Παράλληλα γνώρισα και τον Βραζιλιάνο ερευνητή Henrique Baudel με τον οποίο προέκυψε μια άριστη συνεργασία, που περιελάμβανε συμμετοχή μου στα πειράματα του προς απόκτηση εμπειρίας, και παραχώρηση των πειραματικών του αποτελεσμάτων για δική μου χρήση.

Καθ' όλη τη διάρκεια της παραμονής μου στην Σουηδία, ο συνεπιβλέπων καθηγητής μου κ. Θεοχάρης Τσούτσος, χάρη στην πολυετή πείρα του σε θέματα βιοαιθανόλης, με βοήθησε να εστιάσω στα ουσιώδη ζητήματα και προβλήματα της μελέτης μου. Επιπλέον, από τη στιγμή που γύρισα στα Χανιά, δεν έπαψε με κατευθύνει και να με συμβουλεύει με προθυμία στην συγγραφή και διόρθωση της εργασίας ετούτης.

Κλείνοντας θα ήθελα να εκφράσω ένα θερμό ευχαριστώ στον αγαπητό μου καθηγητή κ. Βασίλη Γκέκα, που χάρη στην εμπιστοσύνη του σε μένα έζησα την πολύτιμη αυτή εμπειρία της εκπαίδευσης στη Σουηδία, μια από τις σημαντικότερες και ομορφότερες περιόδους της ζωής μου. Ένα επιπλέον ευχαριστώ σε όλους όσους με βοήθησαν στο Λουντ και με δέχτηκαν με τόση θερμή και αγάπη. Ευχαριστώ επίσης τον κ. Τσούτσο που με την εποικοδομητική κριτική του βοήθησε στην ολοκλήρωση της εργασίας μου. Τέλος ευχαριστώ την οικογένεια μου που με στήριξε με κάθε τρόπο στην επιλογή μου αυτή.

<b>1</b>	<b><u>ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ.</u></b>	<b>5</b>
1.1	ΠΟΙΑ ΕΙΝΑΙ ΤΑ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ.	5
1.2	ΤΑ ΟΦΕΛΗ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΈΝΩΣΗ.	6
<b>2</b>	<b><u>ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΧΡΗΣΗ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗΣ.</u></b>	<b>7</b>
2.1	Η ΑΝΑΓΚΗ ΕΞΕΥΡΕΣΗΣ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ ΩΣ ΠΗΓΗ ΣΑΚΧΑΡΩΝ.	7
2.2	Η ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ ΚΑΙ Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ	8
2.2.1	Η ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΟΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ.	8
2.2.2	Η ΔΟΜΗ ΚΑΙ Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΛΙΓΝΙΝΗΣ.	9
2.2.3	Η ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΗ.	10
<b>3</b>	<b><u>ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΗΣ ΒΑΓΑΣΣΗΣ [BAGASSE] ΩΣ ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ.</u></b>	<b>11</b>
<b>4</b>	<b><u>ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΗΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ ΜΕ ΟΞΙΝΗ Η ΕΝΖΥΜΙΚΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ</u></b>	<b>13</b>
4.1	ΟΞΙΝΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ [ACID HYDROLYSIS].	13
4.2	Η ΕΝΖΥΜΙΚΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ.	14
4.2.1	ΤΑ ΕΙΔΗ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ Η ΑΝΑΓΚΑΙΟΤΗΤΑ ΑΥΤΗΣ.	15
4.2.2	ΕΝΖΥΜΙΚΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΚΑΙ SSF.	16
<b>5</b>	<b><u>ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΕΣ ΓΙΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ.</u></b>	<b>18</b>
5.1	ΑΛΚΟΟΛΙΚΗ ΖΥΜΩΣΗ [FERMENTATION]	18
5.2	ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗ [DISTILLATION]	19
<b>6</b>	<b><u>ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΙΛΟΤΙΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ.</u></b>	<b>20</b>
<b>7</b>	<b><u>ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ.</u></b>	<b>23</b>
7.1	Η ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΥΠΟΔΟΜΗ ΤΟΥ LUND TECHNICAL UNIVERSITY.	23
7.2	ΕΠΙΛΟΓΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΣΤΗΝ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.	23
7.3	ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	24
7.4	ΕΚΤΕΛΕΣΗ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	25
7.4.1	ΈΚΠΛΥΣΗ ΒΑΓΑΣΣΗΣ.	25
7.4.2	ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ ΚΑΙ ΤΟΥ ΑΤΜΟΥ.	25
7.4.3	ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ.	25
7.5	ΚΑΤΑΡΤΙΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΚΑΙ ΕΥΡΕΣΗ ΤΗΣ ΒΕΛΤΙΣΤΗΣ.	26
7.6	ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΕΡΗΣ ΣΥΝΘΗΚΗΣ (CONDITION 13).	27
<b>8</b>	<b><u>ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΟ SUPERPRO DESIGNER.</u></b>	<b>29</b>
8.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ ΣΤΟ ΡΕΥΜΑ ΕΙΣΟΔΟΥ.	29
8.2	ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΤΟΥ ΦΥΛΛΟΥ ΡΟΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.	30
8.2.1	ΜΕΛΕΤΗ ΥΠΟ ΜΟΡΦΗ ΜΑΥΡΟΥ ΚΟΥΤΙΟΥ.	30
8.2.2	ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ ΜΕ ΤΟΝ ΔΙΑΘΕΣΙΜΟ ΣΤΟ SUPERPRO.	31
8.3	ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΣΥΝΘΗΚΗΣ 13 ΣΤΟ SUPERPRO ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.	31
8.3.1	ΡΕΥΜΑ ΕΙΣΟΔΟΥ	31

8.3.2	ΚΑΤΑΡΤΙΣΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ.	32
8.3.3	ΡΕΥΜΑ ΕΞΟΔΟΥ.	33
8.3.4	ΣΥΝΘΕΣΗ ΡΕΥΜΑΤΩΝ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ.	34
<b>9</b>	<b><u>ΕΝΖΥΜΙΚΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ (SHF)</u></b>	<b>35</b>
9.1	ΕΚΠΛΥΣΗ ΤΟΥ ΠΗΛΟΥ ΤΗΣ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ.	35
9.2	ΕΠΙΛΟΓΗ ΕΝΖΥΜΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ.	35
<b>10</b>	<b><u>ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΕΝΖΥΜΙΚΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΣΤΟ SUPERPRO DESIGNER.</u></b>	<b>37</b>
10.1	ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΟΥ ΦΥΛΛΟΥ ΡΟΗΣ	37
10.2	ΡΕΥΜΑΤΑ ΕΚΠΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΕΝΖΥΜΙΚΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ.	39
10.2.1	ΡΕΥΜΑΤΑ ΕΞΟΔΟΥ ΕΚΠΛΥΣΗΣ.	39
10.2.2	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ.	40
10.2.3	ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΕΞΟΔΟΥ ΜΕ ΦΥΤΟΚΕΝΤΡΙΣΗ.	42
<b>11</b>	<b><u>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.</u></b>	<b>43</b>
<b>12</b>	<b><u>ΠΗΓΕΣ ΚΑΙ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.</u></b>	<b>45</b>

# 1 Εισαγωγή στα βιοκαύσιμα.

## 1.1 Ποιά είναι τα βιοκαύσιμα.

Τα **βιοκαύσιμα** είναι υγρά η αέρια καύσιμα τα οποία προέρχονται από φυτική ύλη, όπως γεωργικές συγκομιδές, αστικά απόβλητα, και γεωργικά ή δασικά παραπροϊόντα. Τα βιοκαύσιμα αντικαθιστούν τα συμβατικά καύσιμα στους υπάρχοντες κινητήρες εσωτερικής καύσεως, είτε ολικά, είτε σε ανάμιξη με αυτά.

Τα κυριότερα είδη βιοκαυσίμων είναι:

**Βιοαιθανόλη** [Bioethanol], το πιο διαδεδομένο από τα βιοκαύσιμα, του οποίου η διαδικασία παραγωγής θα αναλυθεί εκτενώς στο παρόν δοκίμιο.

Η βιοαιθανόλη, αντίθετα με τη βενζίνη, είναι οξυγονωμένο καύσιμα που περιέχει οξυγόνο 35%, το οποίο μειώνει τις εκπομπές σωματιδίων και NOx από την καύση.

Χρησιμοποιείται ως πρόσθετο "βελτιωτικό" στην συμβατική βενζίνη, σε ποσοστό 5% συνήθως, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιονδήποτε μοντέρνο κινητήρα, εξασφαλίζοντας καλύτερες καύσεις λόγω αυξημένου αριθμού οκτανίων, και συνεπώς καθαρότερες εκπομπές.

Ειδικά διαμορφωμένοι κινητήρες, που εξοπλίζουν τα "Flexible fuel" οχήματα, μπορούν να λειτουργήσουν ακόμα και με καθαρή βιοαιθανόλη ή και συμβατική αμόλυβδη βενζίνη, η ανάμιξη των παραπάνω σε οποιοδήποτε ποσοστό.

**ETBE** [Ethyl-tertiary-butyl-ether], το οποίο λαμβάνουμε από ανάμιξη βιοαιθανόλης με ισοβουλυλένιο. Συνήθως χρησιμοποιείται σε μείγμα με τυπική αμόλυβδη βενζίνη σε ποσοστά έως 15%, και είναι εξίσου αποτελεσματικό βελτιωτικό οκτανίων με την βιοαιθανόλη, αλλά και λιγότερο πτητικό. Απαιτεί όμως ένα στάδιο επεξεργασίας παραπάνω από την βιοαιθανόλη, το οποίο αντισταθμίζει το πλεονέκτημα της μειωμένης πτητικότητας.

**Βιοντίζελ** [Biodiesel], παράγεται κυρίως από ηλιόσπορους και σιναπόσπορους, ενώ λίπη και έλαια από αστικά απόβλητα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν. Τα έλαια αυτά, με μετεστεροποίηση παράγουν βιοντίζελ (μεθυλικοί εστέρες). Στα ντιζελοκίνητα αυτοκίνητα χρησιμοποιείται σε πρόσμιξη με πετρέλαιο κίνησης σε ποσοστά 5%, ενώ σε μεγάλα οχήματα όπως τα αστικά λεωφορεία σε ποσοστά 30%. Σε ειδικά διαμορφωμένους ντιζελοκινητήρες, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μέχρι και 100% βιοντίζελ.

**Βιοαέριο** [Biogas], παράγεται μέσω αναερόβιας ζύμωσης οργανικής ύλης, και αποτελεί μίγμα μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα. Οργανικά απόβλητα όπως το λίπασμα ζωικής προέλευσης, υπολείμματα κατεργασίας τροφών, ιλύς καθαρισμού λυμάτων χρησιμοποιούνται για τη παραγωγή βιοαερίου σε ειδικούς αντιδραστήρες. Το βιοαέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οχήματα που λειτουργούν με φυσικό αέριο.

## **1.2 Τα οφέλη από την παραγωγή και χρήση βιοκαυσίμων στην Ευρωπαϊκή Ένωση.**

Τα βιοκαύσιμα, λόγω της ομοιότητας τους με τα πετρελαιοειδή, παρουσιάζουν το πλεονέκτημα της **εύκολης προώθησης τους στο εμπόριο**, πράγμα απαραίτητο για την πετυχημένη πορεία τους. Πρώτον, δεν χρειάζεται καμία ουσιαστική αλλαγή στον υπάρχοντα στόλο οχημάτων, διότι τα περισσότερα σύγχρονα οχήματα είναι ήδη ικανά να δεχτούν τα υβριδικά καύσιμα, ενώ με μικρές αλλαγές στην χαρτογράφηση των κινητήρων μπορούν να λειτουργήσουν αμιγώς με βιοκαύσιμα. Δεύτερον, τα βιοκαύσιμα μπορούν να διατεθούν από το ήδη υπάρχον σύστημα διανομής, συνεπώς δεν χρειάζεται η αγορά νέων εξοπλισμών, δίνοντας ένα κίνητρο στους εμπόρους καυσίμων για την προώθησή τους.

Τα βιοκαύσιμα πηγάζουν από φυτά και δέντρα, κατά συνέπεια λοιπόν είναι **ανανεώσιμα**, συμβαδίζοντας έτσι με την πρακτική προώθησης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας της Ε.Ε. Επίσης, σημαντικό είναι ότι είναι "ανθρακικώς ουδέτερα" στον κύκλο ζωής τους. Τα "αέρια του θερμοκηπίου" (κυρίως διοξείδιο του άνθρακα) που παράγονται κατά την καύση τους από τα οχήματα, εξισορροπούνται με την απορρόφηση των υπό ανάπτυξη φυτών που θα αποτελέσουν πρώτη ύλη για την παραγωγή τους.

Σε γενικές γραμμές τα βιοκαύσιμα του σήμερα παράγουν τα 2/3 των εκπομπών σε αέρια του θερμοκηπίου, σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα, ποσοστό που αναμένεται να βελτιωθεί ακόμα περισσότερο με την πρόοδο της επιστημονικής έρευνας. Το 28% των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου στην Ευρώπη οφείλεται στις μεταφορές, και η μείωση των εκπομπών αυτών συμβαδίζει με τις δεσμεύσεις της Ε.Ε. στην συνθήκη του Kyoto για 8% μείωση των ετήσιων εκπομπών μέχρι το 2010. Οι "ντιρεκτίβες" της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, ως συνέπεια των παραπάνω, ορίζουν ότι τα βιολογικά καύσιμα θα πρέπει να αντιπροσωπεύσουν **5.75% όλων των καυσίμων το 2010**, ήτοι 140 εκατομμύρια εκατόλιτρα βιοαιθανόλης.

Όλοι αυτοί οι παραπάνω στόχοι απαιτούν τα μεγάλης κλίμακας προγράμματα, με σκοπό την άμεση ενσωμάτωση της βιοαιθανόλης στα καύσιμα, όπως ήδη συμβαίνει στη Βραζιλία και τις ΗΠΑ.

Γενικώς τα βιοκαύσιμα αποδίδουν διπλάσια έως τριπλάσια ενέργεια από όση καταναλώνεται για να παραχθούν, ενώ η πρώτη ύλη είναι συνήθως γεωργικό παραπροϊόν, με μικρό κόστος συλλογής και μεταφοράς. Έχει υπολογιστεί ότι τα αναξιοποίητα γεωργικά προϊόντα και παραπροϊόντα μπορούν να καλύψουν έως και το 5% των αναγκών της Ε.Ε. σε ενέργεια κίνησης, ενώ θα μειώσουν τις ανάγκες εισαγωγής αργού πετρελαίου και θα τονώσουν την οικονομία.

Μια ευρεία υιοθέτηση των βιοκαυσίμων στην Ευρώπη θα οδηγήσει σε επιπλέον πλεονεκτήματα, τα οποία συμπίπτουν με τους στόχους της ευρωπαϊκής πολιτικής προς το περιβάλλον. Με την ζήτηση σε βιοκαύσιμα να αυξάνεται, θα προωθηθεί η έρευνα για επιπλέον εναλλακτικές πρώτες ύλες, θα βελτιωθεί η αποδοτικότητα των ήδη υπάρχουσών τεχνολογιών, θα προωθηθεί η αναδάσωση και η καλύτερη αξιοποίηση των διαθέσιμων καλλιεργήσιμων εκτάσεων, και επίσης, θα δοθούν χιλιάδες νέες θέσεις εργασίας, σε αγροτικές περιοχές, προωθώντας την αποκέντρωση.

## 2 Εισαγωγή στη χρήση κυτταρίνης για την παραγωγή βιοαιθανόλης.

### 2.1 Η ανάγκη εξεύρεσης πρώτης ύλης ως πηγή σακχάρων.

Η διαδικασία της ζύμωσης εκτελείται από μικροοργανισμούς οι οποίοι χρησιμοποιούν τα ζυμώσιμα σάκχαρα ως τροφή, και παράγει αιθανόλη και άλλα παραπροϊόντα. Αυτοί οι μικροοργανισμοί μπορούν τυπικά να χρησιμοποιήσουν τις εξόζες, γνωστότερη όλων τη **γλυκόζη**. Επομένως, οι βιομάζες που περιέχουν τα υψηλά επίπεδα γλυκόζης ή πρόδρομους αυτής, είναι οι αποδοτικότερες σε αιθανόλη. Εντούτοις, δεδομένου ότι τα πλούσια σε σάκχαρα υλικά είναι παρόντα στην ανθρώπινη τροφική αλυσίδα, είναι συνήθως πάρα πολύ ακριβά για να χρησιμοποιηθούν στην διαδικασία παραγωγής αιθανόλης.

Αν και οι μύκητες, τα βακτηρίδια, και οι μικροοργανισμοί ζύμης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη αλκοολική ζύμωση, μια συγκεκριμένη ζύμη (*saccharomyces cerevisiae*, γνωστή επίσης ως *η ζύμη των αρτοποιιών*, δεδομένου ότι χρησιμοποιείται συνήθως στη αρτοποιία) χρησιμοποιείται ευρέως από τη βιομηχανία. Θεωρητικά, 100 γραμμάρια γλυκόζης μπορούν να παραγάγουν 51.4 γρ. αιθανόλης και 48.8 γρ. διοξειδίου του άνθρακα. Εντούτοις, στην πράξη, οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν μέρος από τη γλυκόζη για την ανάπτυξη τους, μειώνοντας αισθητά την αποδοτικότητα της διεργασίας.

- **Πρώτη ύλη η ζάχαρη.**

Πρώτες ύλες πλούσιες σε σάκχαρα (υλικά γνωστά ως σακχαρίτες) περιλαμβάνουν το ζαχαρότευτλο, το γλυκό σόργο, και τα διάφορα φρούτα. Εντούτοις, αυτά τα υλικά είναι όλα μέρος της ανθρώπινης τροφικής αλυσίδας και, εκτός από κάποια πιθανή επεξεργασία των υπολειμμάτων τους, είναι γενικά πάρα πολύ ακριβά (πλην του γλυκού σόργου) για να χρησιμοποιηθούν αυτούσια για την παραγωγή καύσιμης αιθανόλης.

- **Πρώτη ύλη το άμυλο.**

Μία άλλη εναλλακτική πηγή βιοαιθανόλης είναι το άμυλο. Τα μόρια του αμύλου αποτελούνται από μακριές αλυσίδες μορίων γλυκόζης. Κατά συνέπεια, τα αμυλούχα υλικά μπορούν επίσης να ζυμωθούν αφού πρωτίστως "σπάσουν" τα μόρια αμύλου σε απλά μόρια γλυκόζης. Παραδείγματα των αμυλούχων υλικών που χρησιμοποιούνται συνήθως ανά τον κόσμο για την παραγωγή αιθανόλης περιλαμβάνουν τα δημητριακά, την πατάτα, τη γλυκοπατάτα, και τη μανιόκα. Τα σιτηρά που χρησιμοποιούνται συνήθως στις ΗΠΑ για την παραγωγή βιοαιθανόλης περιλαμβάνουν τον αραβόσιτο και το σίτο.

- **Πρώτη ύλη η κυτταρίνη.**

Όπως και οι ζαχαρούχες ύλες, έτσι και οι αμυλούχες είναι επίσης μέρος της ανθρώπινης τροφικής αλυσίδας και συνεπώς **ακριβές**. Ευτυχώς υπάρχει μια τρίτη εναλλακτική λύση, η **λιγνοκυτταρίνη ή βιομάζα**. Παραδείγματα λιγνοκυτταρινικών υλικών αποτελεί το χαρτί, το χαρτόνι, το ξύλο, και οποιοσδήποτε άλλος ινώδης φυτικός

ιστός. Ειδικά στην περίπτωση της παρούσας μελέτης, το κύριο παραπροϊόν της αλυσίδας παραγωγής ζάχαρης από ζαχαροκάλαμο, η **βαγάσση**, αποτελεί εξαιρετική πρώτη ύλη πλούσια σε κυτταρίνη.

Οι πηγές λιγνοκυτταρίνης είναι γενικά πολύ διαδεδομένες και άφθονες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα δάση, τα οποία περιλαμβάνουν περίπου 80% της παγκόσμιας βιομάζας, και μέχρι στιγμής παραμένουν ανεκμετάλλευτα ενεργειακά.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν το γεγονός ότι η βιομάζα βρίσκεται σε αφθονία στη φύση, καθώς και ότι δεν αποτελεί μέρος της ανθρώπινης τροφικής αλυσίδας συμπεραίνουμε ότι τα λιγνοκυτταρινικά υλικά αποτελούν μια σχετικά ανέξοδη πρώτη ύλη για την παραγωγή αιθανόλης. Συνεπώς, στην περίπτωση περιβαλλοντικά συνειδητοποιημένων χωρών όπως η Σουηδία, όπου εφαρμόζεται εντατική αναδάσωση και πλήρης αξιοποίηση των δασικών εκτάσεων, έχει μπει ήδη σε εφαρμογή παραγωγή βιοαιθανόλης από πολτό ξύλου.

Τα λιγνοκυτταρινικά υλικά αποτελούνται από κυρίως από **λιγνίνη** [lignin], **ημικυτταρίνη** [hemicellulose], και την **κυτταρίνη** [cellulose], των οποίων τα δομικά χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες θα αναλυθούν ακολούθως.

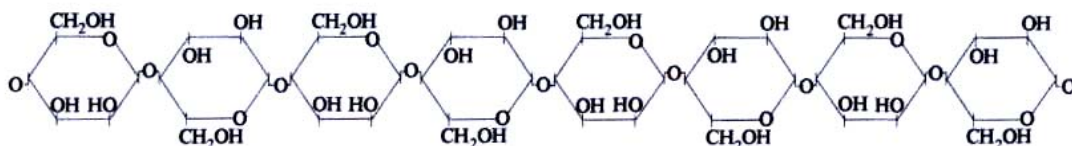
## 2.2 Η Κυτταρίνη και η χημεία της Κυτταρίνης

### 2.2.1 Η δομή και οι ιδιότητες της κυτταρίνης.

Η κυτταρίνη [C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>], ως κοινό υλικό των κυτταρικών τοιχών των φυτών αναγνωρίστηκε αρχικά από τον Anselm Payen το 1838. Εμφανίζεται σε σχεδόν καθαρή μορφή στην ίνα του βαμβακιού και σε συνδυασμό με άλλες χημικές ενώσεις, όπως η λιγνίνη και οι ημικυτταρίνες, στο ξύλο, τα φύλλα φυτών κ.λ.π. Αν και θεωρείται γενικά φυτικός ιστός, κυτταρίνη παράγεται επίσης από ορισμένα είδη βακτηριδίων.

Αν πέρασαν πολλές δεκαετίες μετά από τον προσδιορισμό της κυτταρίνης από Payen, η κυτταρίνη ορίσθηκε ως ένα μακρύ πολυμερές σώμα με επαναλαμβανόμενες μονάδες ενός απλού σακχάρου, της *d*-γλυκόζης. Στην αλυσίδα της κυτταρίνης, οι μονάδες γλυκόζης, δυο συνεχείς μονάδες *d*-γλυκόζης αποτελούν μια μονάδα κυτταροβιόζης [cellobiose].

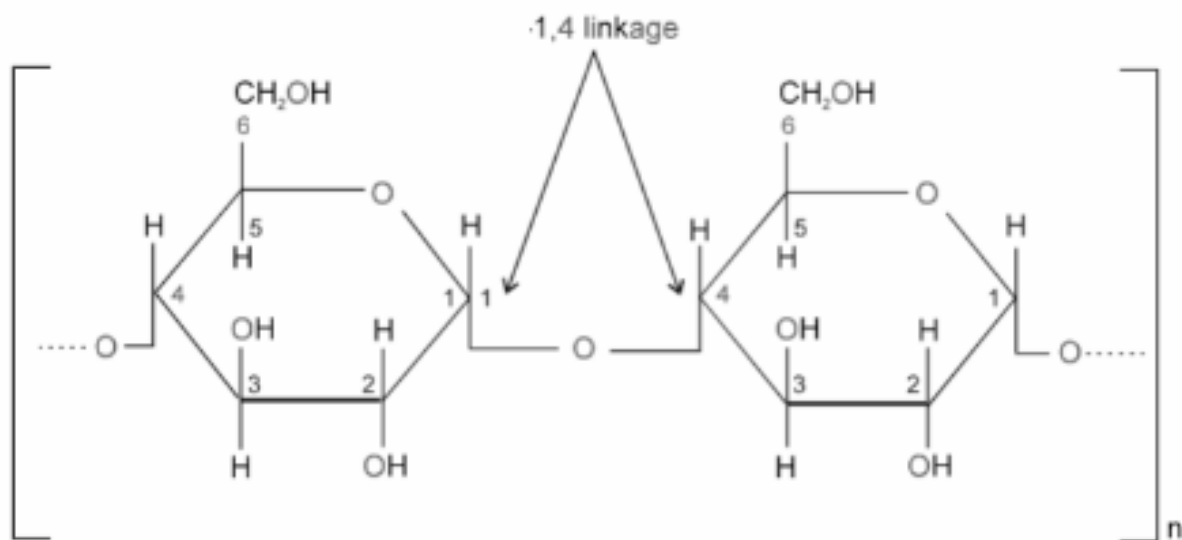
Τα μονομερή ενώνονται από τα ενιαία άτομα οξυγόνου [σύνδεσμοι ακετάλης] μεταξύ του C-1 του ενός δαχτυλιδιού και των C-4 του επόμενου δαχτυλιδιού. Δεδομένου ότι ένα μόριο του ύδατος χάνεται όταν αντιδρούν μια αλκοόλη και μια ημιακετάλη για να διαμορφώσουν μια ακετάλη, οι μονάδες γλυκόζης στο πολυμερές σώμα κυτταρίνης αναφέρονται ως μονάδες *ανυδρογλυκόζης*.



Σχήμα Ι : Η δομή της κυτταρίνης

Τα υδροξύλια στην αλυσίδα της κυτταρίνης προεξέχουν κατά μήκος του εκτεταμένου μορίου, λόγω της εκατέρωθεν διάταξης τους. Η στερεομορφία αυτή τα καθιστά εύκολα διαθέσιμα για τη δημιουργία δεσμού υδρογόνου. Αυτοί οι δεσμοί υδρογόνου αναγκάζουν τις αλυσίδες να δημιουργήσουν καλώς ταξινομημένες δομές, ομοιάζοντας τις κρυσταλλικές δομές. Οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των αναδιπλωμένων αλυσίδων στις "κρυσταλλοποιημένες περιοχές" είναι ισχυροί, προσδίδοντας στις ίνες αντοχή και αδιαλυτότητα στους περισσότερους διαλύτες. Επίσης, αποτρέπουν την κυτταρίνη από την τήξη.

Στις λιγότερο διαταγμένες περιοχές, οι αλυσίδες είναι αραιότερα συνδεδεμένες μεταξύ τους και συνεπώς υπάρχει περισσότερος διαθέσιμος χώρος για τη σύνδεση υδρογόνου με άλλα μόρια, όπως το ύδωρ. Οι περισσότερες δομές κυτταρίνης μπορούν να απορροφήσουν μεγάλες ποσότητες ύδατος [δηλ. πολύ υγροσκοπικές]. Κατά συνέπεια, η κυτταρίνη διογκώνεται, αλλά δεν διαλύεται, στο νερό.

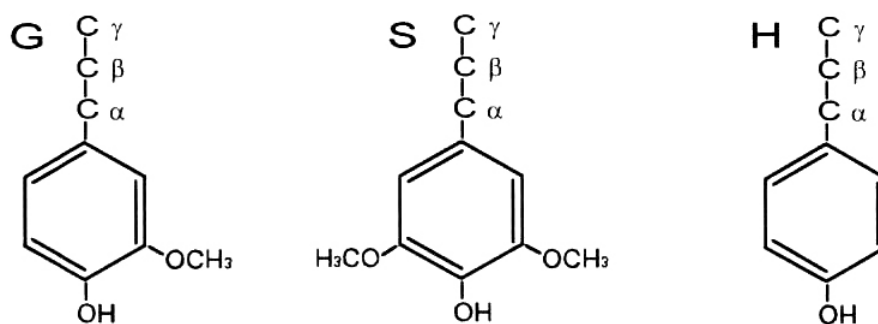


Σχήμα II : Ο β-1,4 γλυκοσυνδεδεσμός.

### 2.2.2 Η δομή και ο ρόλος της Λιγνίνης.

Η λιγνίνη αποτελεί μια από τις πιο άφθονες και σημαντικές πολυμερείς οργανικές ουσίες στον φυτικό κόσμο. Μια από τις κύριες λειτουργίες της λιγνίνης είναι να παρέχει **δομική υποστήριξη** στους ιστούς των φυτών. Κατά συνέπεια, σε γενικές γραμμές, τα δέντρα έχουν υψηλότερες ποσότητες λιγνίνης από ότι τα φυτά και οι χλόες. Δυστυχώς, η λιγνίνη η οποία δεν περιέχει καθόλου σάκχαρα, εσωκλείει τα μόρια κυτταρίνης και ημικυτταρίνης, καθιστώντας τα δυσπρόσιτα για υδρόλυση και σχηματισμό σακχάρων. Ενώ πολλοί μικροοργανισμοί είναι γνωστοί για την ικανότητα τους να καταναλίσκουν την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη, ελάχιστοι είναι ικανοί να διασπάσουν την λιγνίνη, προστατεύοντας τα φυτά από τη διάβρωση και καταστροφή τους.

Η λιγνίνη, είναι ένα σύνθετο, τρισδιάστατο πολυμερές, αποτελούμενο από διαφορετικές φαινολοπροπανικές μονάδες, οποίες συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς αιθέρα ή δεσμούς άνθρακα – άνθρακα. Οι τρεις κυριότερες φαινολοπροπανικές μονάδες είναι φαίνονται και ονοματίζονται στο σχήμα.

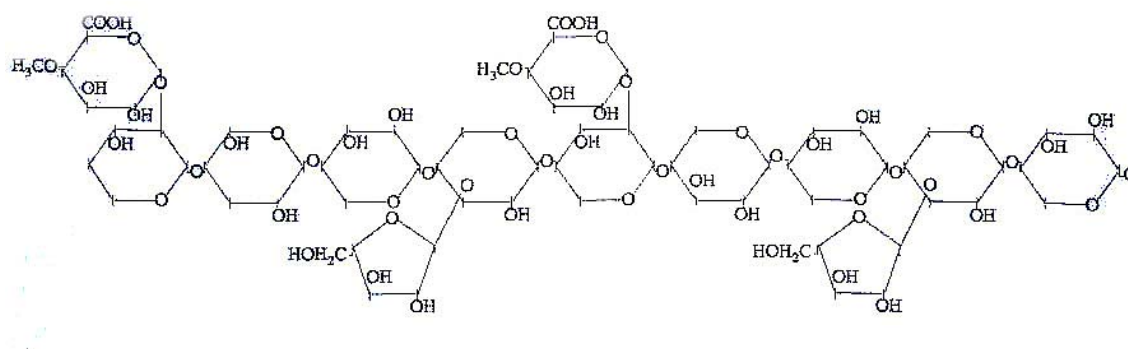


Σχήμα III : Οι δομές της λιγνίνης

### 2.2.3 Η Ημικυτταρίνη.

Η ημικυτταρίνη αποτελείται επίσης από τις μακριές αλυσίδες των μορίων ζάχαρης αλλά περιέχει, εκτός από τη γλυκόζη, τις πεντόζες (5 άτομα άνθρακα στην δομή τους) όπως η ξυλόζη και η αραβινόζη. Τα πράγματα περιπλέκονται, καθώς η ακριβής σύσταση των σακχάρων της ημικυτταρίνης μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τον τύπο του φυτού.

Αντίθετα με την κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη είναι πολύ πιο **υδρόφιλη**, κατά συνέπεια υδρολύεται πιο εύκολα, απουσία ενζύμου. Αυτό ισχύει διότι η ημικυτταρίνη δεν διαθέτει την πυκνή κρυσταλλική δομή της κυτταρίνης, και συνεπώς δεν συνεισφέρει ουσιαστικά στο σχηματισμό και δόμηση του φυτού [εξού και η ονομασία της]. Επίσης για τον ίδιο λόγο, αντίθετα με την κυτταρίνη, είναι ιδιαίτερα εύκολα υποβαθμίσιμη, σε οξείς συνθήκες.

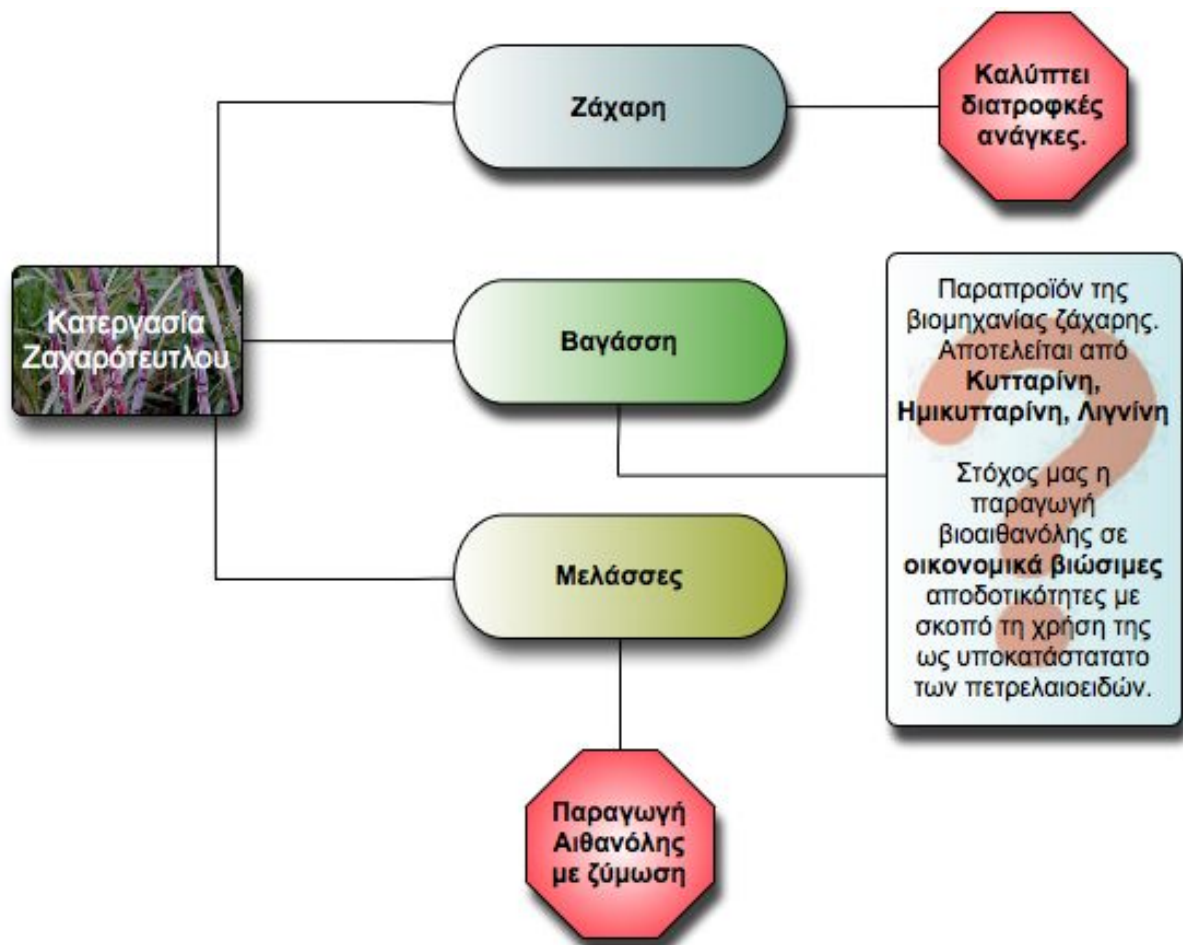


Σχήμα IV : Η δομή της ημικυτταρίνης

Όπως φαίνεται στο σχήμα III, η κυρίως αλυσίδα της ημικυτταρίνης περιλαμβάνει διακλαδώσεις πεντοζών με υποκατάστατα όπως ακετυλικές και ουρονικές ομάδες, οι οποίες προεξέχουν από αυτές. Οι δεσμοί που τις συγκρατούν είναι διάφοροι τύποι γλυκοσυδικών δεσμών.

Η δομή βέβαια της ημικυτταρίνης διαφέρει ανά τα είδη βιομάζας. Λιγνοκυτταρινική βιομάζα όπως ο πολτός ξύλου [softwood] περιέχει ημικυτταρίνη αποτελούμενη από 85% μαννόζη (εξόζη) ενώ η υπό μελέτη ημικυτταρίνη της βαγιάσσης αποτελείται κυρίως από ξυλόζη (πεντόζη).

### 3 Επιλογή της Βαγάσσης [Bagasse] ως πρώτη ύλη.



Διάγραμμα Ι - Κατεργασία Ζαχαρότευτλου

Το **ζαχαρότευτλο**, αποτελεί το πιο διαδεδομένο παγκοσμίως φυτό για την παραγωγή τροφής και ενέργειας, και συνεπώς το κόστος του ως πρώτη ύλη είναι πολύ χαμηλό. Κατά καιρούς σε χώρες με γιγαντιαία παραγωγή, όπως η Βραζιλία, έχουν παρατηρηθεί μεγάλα πλεονάσματα παραγωγής ζαχαρότευτλου λόγω μειωμένης ζήτησης ή αυξημένης παραγωγής. Συνεπώς η εκμετάλλευση όσο το δυνατόν μεγαλύτερου μέρους της παραγωγής ζαχαρότευτλου καθίσταται απαραίτητη για την οικονομική ανάπτυξη των χωρών αυτών.

Η **βαγάσση**, όπως ονομάζεται το στερεό υπόλειμμα μετά την αφαίρεση του "σιροπιού" που περιέχει τα σάκχαρα από το τεύτλο, συνήθως καίγεται με σκοπό τη δημιουργία ατμού και ηλεκτρισμού με τα οποία θα λειτουργήσει η μονάδα κατεργασίας ζαχαρότευτλου. Η αποδοτικότητα της καύσης της βαγάσσης είναι μικρή, όπως και το ενεργειακό όφελος εξάλλου, αλλά η εξοικονόμηση χώρου και η οικονομία στην μεταφορά και εναπόθεση μεγάλη. Φυσικά η εναλλακτική χρήση της βαγάσσης για την παραγωγή αιθανόλης όχι μόνο μειώνει του όγκους προς εναπόθεση αλλά παράγει και ένα εξαιρετικά **οικολογικό** και **αποδοτικό** καύσιμο.

Λόγω των σχετικά μικρών περιεκτικοτήτων της σε λιγνίνη, και των αυξημένων περιεκτικοτήτων σε υδρογονάνθρακες, η βαγάσση αποτελεί ιδανική πρώτη ύλη για την μελέτη μας. Οι η υψηλές περιεκτικότητες σε υδρογονάνθρακες συνεπάγονται μεγαλύτερες "δυναμικές" αποδόσεις στις διαδικασίες σακχαροποίησης και ζύμωσης, ενώ η λιγνίνη που αποτελεί εμπόδιο για τις διαδικασίες κυμαίνεται σε ανεκτά επίπεδα, χαμηλότερα από 25% της ολικής ξηρής μάζας.



Διάγραμμα II - Η Σύνθεση της βαγάσσης

Η κυτταρίνη την οποία θεωρούμε ως μόρια **γλυκάνης [glucan]** και οι ημικυτταρίνες, που αποτελούνται κυρίως από **ξυλάνη [xylan]** αποτελούν την κύρια πηγή σακχάρων στην πρώτη μας ύλη. Το συνολικό ποσοστό της ξηράς μάζας που μπορεί θεωρητικά να μετατραπεί σε σάκχαρα και κατά συνέπεια σε αιθανόλη ξεπερνά το 70%. Οι γλυκάνες υδολύονται σε εξόζες (γλυκόζη), ενώ οι ξυλάνες σε πεντόζες (ξυλόζη, αραβινόζη). Συνεπώς, στο στάδιο της ζύμωσης αναμένουμε σημαντική ποσότητα πεντοζών, και η επιλογή ζυμομύκητα κατάλληλου για τη ζύμωση των πεντοζών και των εξοζών είναι απαραίτητη, ώστε να επιτευχθούν καλές αποδόσεις σε αιθανόλη.

## 4 Διάσπαση της Κυτταρίνης με όξινη ή ενζυμική υδρόλυση

### 4.1 Όξινη υδρόλυση [Acid Hydrolysis].

Η όξινη υδρόλυση είναι γνωστή από τις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα και είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος αξιοποίησης της κυτταρινικής βιομάζας. Ειδικά σε περιόδους πολέμου, κυρίως στον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο, η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε σε βιομηχανική κλίμακα λόγω της έλλειψης εναλλακτικών πηγών πλούσιων σε σάκχαρα. Η όξινη υδρόλυση είναι εφικτή με μια πληθώρα οξέων, όπως σουλφουρικό, υδροχλωρικό, υδροφθορικό, φωσφορικό, νιτρικό και φορμικό οξύ. Το οξύ μπορεί να βρίσκεται είτε σε **συμπυκνωμένη** είτε σε **αραιή** μορφή.

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται συμπυκνωμένο οξύ, εφαρμόζονται χαμηλότερες θερμοκρασίες, σε σχέση με την περίπτωση του αραιού οξέος. Τα συμπυκνωμένα οξέα δημιουργούν όμως πρόβλημα στην χρήση τους λόγω της διάβρωσης που προκαλούν στους εξοπλισμούς, ενώ οι υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται στην αντίθετη περίπτωση αυξάνουν το κόστος της όλης διεργασίας.

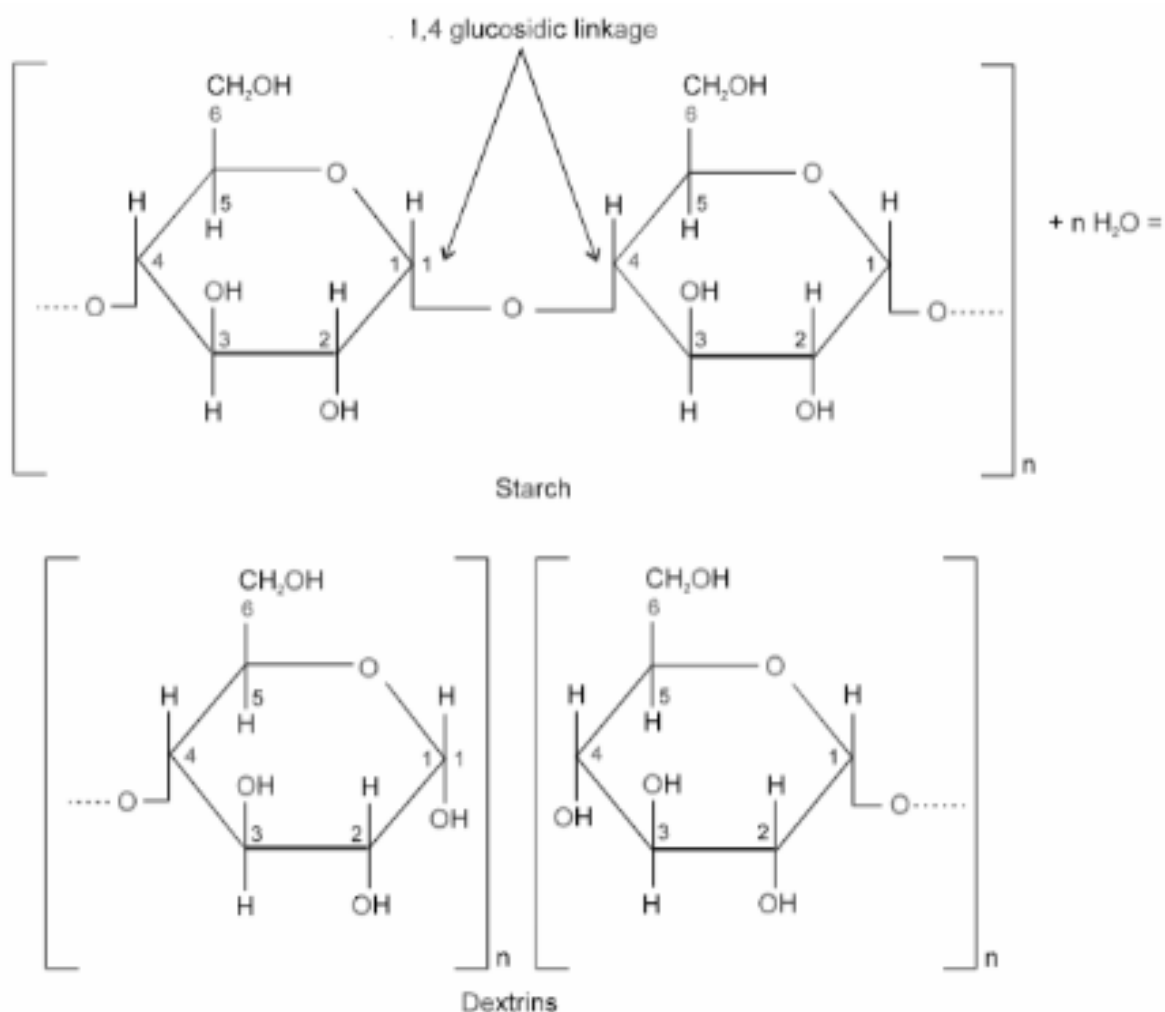
Τα αραιά οξέα γενικώς οδηγούν σε πιο χαμηλές καταναλώσεις οξέων, ενώ ταυτόχρονα, η απαραίτητα υψηλή θερμοκρασία ευνοεί τις μεγάλες αποδοτικότητες σε γλυκόζη. Παρά ταύτα, η υψηλή θερμοκρασία ευνοεί την υποβάθμιση της γλυκόζης (**παραπροϊόντα**) και την επιπλέον φθορά του εξοπλισμού. Τα παραπροϊόντα δε που δημιουργούνται παρεμποδίζουν [inhibit] τις περαιτέρω διαδικασίες (ζύμωση, απόσταξη) και μειώνουν τις ολικές αποδόσεις σε αιθανόλη. Οι βέλτιστες αποδόσεις παρατηρούνται σε μεγάλες θερμοκρασίες και μικρούς χρόνους παραμονής, και δεν ξεπερνούν το 50-60% της θεωρητικής απόδοσης. Οι μικρές αποδόσεις αντισταθμίζουν την αυξημένη ταχύτητα αυτής της μεθόδου, διότι καθιστούν την διαδικασία αντισοικονομική λόγω σπατάλης της διαθέσιμης πρώτης ύλης.

Ο διαχωρισμός της διαδικασίας σε **δύο φάσεις** χρησιμοποιείται για την αύξηση της παραγωγικότητας. Η πρώτη φάση εκτελείται κάτω από ενδιάμεσες συνθήκες, για την διάσπαση της ημικυτταρίνης, ενώ στην επόμενη οι συνθήκες οξύνονται [higher severity]. Έτσι αποφεύγεται η υποβάθμιση της ευαίσθητης σε οξείες συνθήκες ημικυτταρίνης σε παραπροϊόντα (φουρφουράλες, HMF, κλπ.) και συνεπώς επιτυγχάνονται μεγαλύτερες σχετικά αποδόσεις. Συγκεκριμένα, τα σάκχαρα που προέρχονται από ημικυτταρίνες εξάγονται σε ποσοστά 70-98% των θεωρητικών, η γλυκόζη όμως από την κυτταρίνη παραμένει σε ποσοστά κοντά στο 50%.

## 4.2 Η ενζυμική υδρόλυση.

Η ενζυμική υδρόλυση της λιγνοκυτταρίνης άρχισε να εφαρμόζεται από τη δεκαετία του '60. Τελείται υπό χαμηλές θερμοκρασίες, με την προσθήκη ενζύμων ως καταλύτη. Η βιοδιάσπαση της κυτταρίνης με ενζυμικό καταλύτη εφαρμόστηκε με σκοπό την αύξηση της αποδοτικότητας της διαδικασίας σε σχέση με αυτή της όξινης υδρόλυσης.

Τα ένζυμα που προστίθενται πρέπει να "ειδικεύονται" στην διάσπαση της κυτταρίνης, ώστε να μην αναλίσκονται σε διαφορετικό υπόστρωμα, και έτσι να επιτυγχάνονται μεγάλες αποδοτικότητες. Αυτό καθιστά την παραγωγή των ενζύμων αυτών ακριβή μέχρι και σήμερα, και δημιουργεί την ανάγκη για μεγαλύτερη οικονομία στο ένζυμο και ιδανικότερες συνθήκες λειτουργίας της διαδικασίας ενζυμικής υδρόλυσης.



Σχήμα V : Υδρόλυση του β-1,4 γλυκοσυδικού δεσμού.

#### 4.2.1 Τα είδη προεπεξεργασίας και η αναγκαιότητα αυτής.

Λόγω της δομής των λιγνοκυτταρινικών υλικών, όπως στην περίπτωση μας της βαγάσσης, πρέπει να προηγηθεί ένα στάδιο **Προεπεξεργασίας [Pretreatment]** της υδρόλυσης. Τα μακρομόρια κυτταρίνης βρίσκονται περικυκλωμένα από ίνες λιγνίνης και ημικυτταρίνης, προστατεύοντας συνεπώς την κυτταρίνη από την δράση των ενζύμων. Μόνη λύση σε αυτό το πρόβλημα είναι η προεπεξεργασία, με σκοπό την υδρόλυση της ημικυτταρίνης σε πρώτη φάση, καθιστώντας την κυτταρίνη περισσότερο προσβάσιμη. Το προϊόν της επεξεργασίας θα περιέχει τις υδρολυθείσες πεντόζες διαλυτές στην υγρή φάση [hydrolyzate], και -θεωρητικά- πάντα το σύνολο της λιγνίνης και της κυτταρίνης στην στερεά φάση [pulp].

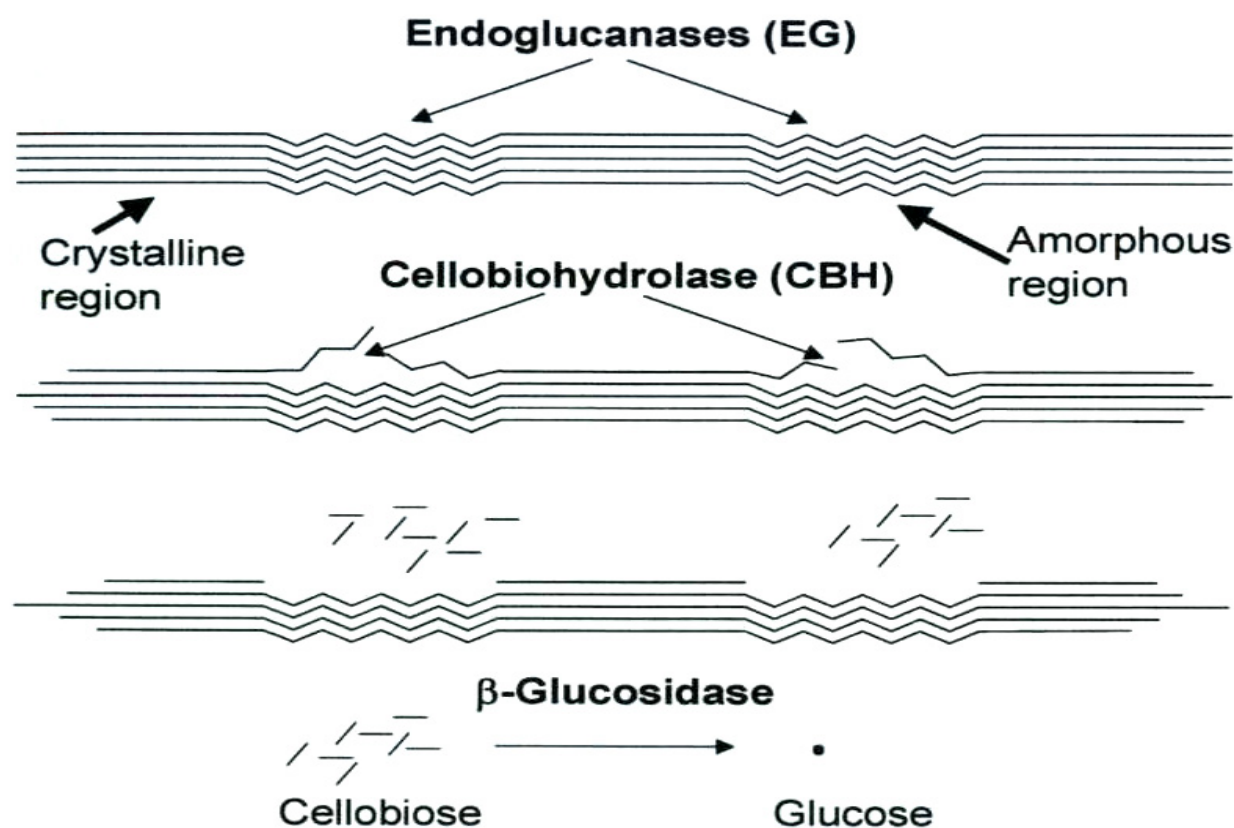
Οι **τεχνικές προεπεξεργασίας** διακρίνονται σε μηχανικές, χημικομηχανικές, και βιολογικές, καθώς και συνδυασμός των παραπάνω. Στις μηχανικές περιλαμβάνεται άλεση [milling] και ακτινοβολήση [irradiation], οι οποίες είναι αργές και ενεργοβόρες. Τις χημικομηχανικές τις προτιμούμε στην περίπτωση μας, και ταυτόχρονα τυγχάνουν ευρείας αποδοχής από την βιομηχανία καθιστώντας τις οικονομικά προσιτές. Μια χημικομηχανική μέθοδος μετατρέπεται από μηχανική σε χημική με την προσθήκη ενός καταλύτη, του οποίου ο πραγματικός μηχανισμός δράσης είναι άγνωστος. Χημικές ουσίες όπως διαλυτό οξύ, διαλύτες, αλκάλια και αέρια όπως  $\text{SO}_2$  και  $\text{CO}_2$  προστίθενται είτε για διογκώσουν την πρώτη ύλη είτε για να διαλύσουν συγκεκριμένα υλικά (π.χ. λιγνίνη ή ημικυτταρίνη).

Τα αλκάλια και οι διαλύτες χρησιμοποιούνται συνήθως για την απομάκρυνση της λιγνίνης [delignification] αλλά στην περίπτωση της βαγάσσης θεωρούνται ιδιαίτερα ακριβά και δεν αλλάζουν δραματικά τις αποδόσεις, συνεπώς παραλείπονται. **Η χρήση της αλκοόλης ως καύσιμο προϋποθέτει πολύ χαμηλό κόστος παραγωγής ώστε η τιμή του τελικού προϊόντος να είναι ανταγωνιστική αυτής των συμβατικών καυσίμων.** Πολλές από τις υπάρχουσες τεχνικές αύξησης της απόδοσης συνεπώς **θα παραλειφθούν** με σκοπό την μείωση του κόστους της συνολικής παραγωγής καθώς και του απαραίτητου εξοπλισμού στην βιομηχανική μονάδα. Οι απαιτήσεις σε πρώτη ύλη θα αυξηθούν όπως είναι ευνόητο, αλλά θεωρούμε ότι η πρώτη ύλη υπάρχει σε **αφθονία**, και είναι **ανανεώσιμη**, συνεπώς αποτελεί δευτερεύοντα παράγοντα στην οικονομοτεχνική μελέτη μας.

Επιπροσθέτως, η λιγνίνη, αποτελεί καύσιμη ύλη χρήσιμη στην κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της εγκατάστασης παραγωγής αιθανόλης. Η διάσπαση της λιγνίνης κατά την προεπεξεργασία μας στερεί από τα ενεργειακά οφέλη της λιγνίνης ως παραπροϊόν σε βιομηχανική κλίμακα, αλλά αντίθετα, η απουσία της οδηγεί σε μεγαλύτερες αποδόσεις σε αιθανόλη καθώς και οικονομία στα ένζυμα. Ο απώτερος στόχος πάντως είναι η αφαίρεση της με **μη καταστροφική μέθοδο**, προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη οικονομία σε πόρους και η μέγιστη αποδοτικότητα ταυτοχρόνως.

Η **θερμική επεξεργασία** με νερό ή ατμό [hydrothermolysis or steam pretreatment] χρησιμοποιούνται κυρίως για την προεπεξεργασία της ημικυτταρίνης, στάδιο άκρως σημαντικό στην περίπτωση της βαγάσσης. Ως καταλύτες έχουν μελετηθεί το  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και το  $\text{SO}_2$ . Στις πιλοτικές μονάδες του Kemcentrum του Lund University of Technology, προτιμάται το  $\text{SO}_2$ , διότι είναι λιγότερο διαβρωτικό από το  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ενώ η ενσωμάτωση του στο προς επεξεργασία υλικό είναι ευκολότερη και συνεπώς οικονομικότερη. Στα μειονεκτήματα του  $\text{SO}_2$  συγκαταλέγεται η υψηλή τοξικότητα που το

καθιστά επικίνδυνο για το προσωπικό, σε περίπτωση ατυχήματος, καθώς και η αέρια φύση του που καθιστά δυνατές τις διαρροές. Οι θερμικές επεξεργασίες έχουν συνήθως πολύ καλά αποτελέσματα στην διάσπαση των ημικυτταρίνων σε πεντόζες, και σκοπός της εργαστηριακής μελέτης στο L.T.H. είναι η εύρεση των ιδανικών συνθηκών και συγκεντρώσεων καταλύτη ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή ανάκτηση ημικυτταρίνων από τη βιομάζα της βαγιάσσης.



Σχήμα VI : Διαδικασία Ενζυμικής Υδρόλυσης

#### 4.2.2 Ενζυμική υδρόλυση και SSF.

Η **ενζυμική υδρόλυση** είναι το στάδιο στο οποίο το στερεό υπόλειμμα – πολτός της προεπεξεργασίας, αποτελούμενο κυρίως από κυτταρίνη μετατρέπεται σε γλυκόζη με την βοήθεια ειδικού ενζύμων, των κυτταρινάσεων [cellulases]. Τα ένζυμα αυτά παράγονται από το μύκητα *Trichoderma* και ειδικεύονται στην λύση του β-1,4-γλυκοσιδικού δεσμού, του δεσμού δηλαδή που δημιουργεί την γλυκάνη από μονομερή D-γλυκόζης. Ανάλογα με τον τρόπο δράσης τους στην διαδικασία της υδρόλυσης, οι κυτταρινάσεις διακρίνονται σε κυτταρο-βιο-υδρολάσες [cellobiohydrolases] και ενδογλυκανάσες [endoglucanases], οι οποίες όμως δρουν συνδυαστικά και σε διαφορετικά σημεία της αλυσίδας της κυτταρίνης, επιταχύνοντας έτσι την υδρόλυση της.

Η μεγαλύτερη ενζυμική δραστηριότητα στις κυτταρινάσεις παρατηρείται σε  $50 \pm 5^\circ\text{C}$  και σε pH 4.0 – 5.0. Οι βέλτιστες συνθήκες ποικίλλουν βεβαίως ανάλογα με την

διάρκεια της υδρόλυσης, και την προέλευση των ενζύμων, καθώς διαφορετική καλλιέργεια μυκήτων δίνει διαφορετικές αναλογίες ενζύμων.

Η ενζυμική υδρόλυση μπορεί να σχεδιαστεί με διάφορους τρόπους. Τα στάδια που ακολουθούν της προεπεξεργασίας, η υδρόλυση (σακχαροποίηση) και η αλκοολική ζύμωση, μπορούν να τελεσθούν χωριστά [Separate Hydrolysis and Fermentation, **SHF**] ή ταυτόχρονα [Simultaneous Sacrification and Fermentation, **SSF**]. Τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της κάθε μεθόδου αναφέρονται στο 6<sup>ο</sup> κεφάλαιο.

Επίσης, είναι εφικτή η ενσωμάτωσης της διαδικασίας παραγωγής ενζύμου στο ίδιο στάδιο με αυτό της υδρόλυσης και της ζύμωσης, η επανομαζόμενη **Direct Microbial Conversion**. Μέχρι σήμερα δεν έχει επιτευχθεί αποτελεσματική αποδοτικότητα από την συγκεκριμένη διεργασία, λόγω ορισμένων παραπροϊόντων του μεταβολισμού των μυκήτων και λόγω μικρής αντοχής των μυκήτων στην παραγόμενη αιθανόλη. Παρά ταύτα, στόχος της ερευνητικής δραστηριότητας στο θέμα αυτό είναι η δημιουργία γενετικά τροποποιημένων μικροοργανισμών με σκοπό την υιοθέτηση της DMC σε εμπορικές εφαρμογές.

## 5 Περαιτέρω επεξεργασίες για ανάκτηση αιθανόλης.

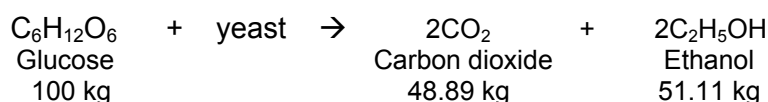
### 5.1 Αλκοολική Ζύμωση [Fermentation]

Η κυρίως πρόκληση που πρέπει να αντιμετωπίσουμε στην διαδικασία παραγωγής περιορίζεται στα στάδια της προεπεξεργασίας και της υδρόλυσης της βιομάζας μας. Κατά κανόνα, όση μεγαλύτερη απόδοση έχουμε στην σακχαροποίηση, ως προς την θεωρητική μέγιστη απόδοση σακχάρων σύμφωνα με τη στοιχειομετρία των αντιδράσεων, τόσο μεγαλύτερη η τελική απόδοση σε αιθανόλη.

Στον κανόνα αυτό όμως μπορεί να υπάρξουν και εξαιρέσεις. Τα παραπροϊόντα και οι καταλύτες που χρησιμοποιούμε ενδέχεται να παρεμποδίσουν την άριστη λειτουργία της ζύμωσης, ενώ κυρίως συστατικά όπως η λιγνίνη δεσμεύουν τα ένζυμα και μειώνουν τις αποδόσεις.

Η ζύμωση, όπως και η απόσταξη είναι ευρέως διαδεδομένες διεργασίες στη χημική βιομηχανία, οι οποίες χρησιμοποιούνται εδώ και δεκαετίες για την παραγωγή αιθανόλης. Το γεγονός αυτό μας οδηγεί στο να εφαρμόσουμε εύκολα την πεπατημένη μέθοδο, επιλέγοντας το συνδυασμό συνθηκών υδρόλυσης (προεπεξεργασίας και ενζυμικής υδρόλυσης) που ευνοούν τη διαδικασία αυτή. Η κύρια παράμετρος που θα χρειαστεί λοιπόν να ελέγξουμε είναι η **ζυμωσιμότητα [fermentability]** του κάθε δείγματος και η επιλογή του κατάλληλου βάσει της τελικής συγκέντρωσης του σε αιθανόλη μετά τη ζύμωση.

Η συνηθέστερη ζύμη [yeast] που χρησιμοποιείται παγκοσμίως για την παραγωγή αιθανόλης από γλυκόζη είναι ο ***Saccharomyces cerevisiae***, γνωστός και ως η ζύμη του φούρναρη [**baker's yeast**]. Η αντίδραση γίνεται αναερόβια, και προϊόντα της κυτταρικής αναπνοής των ζυμομυκήτων είναι η αιθυλική αλκοόλη, και το διοξείδιο του άνθρακα. Καθώς μεγάλο μέρος των σακχάρων που παράγονται από την βαγάσση είναι πεντόζες, το Lund Technical University εξασφαλίζει ειδική γενετικά τροποποιημένη ζύμη του γένους *Saccharomyces cerevisiae*, η οποία είναι ικανή να καταναλώσει και τις πεντόζες και τις εξόζες.



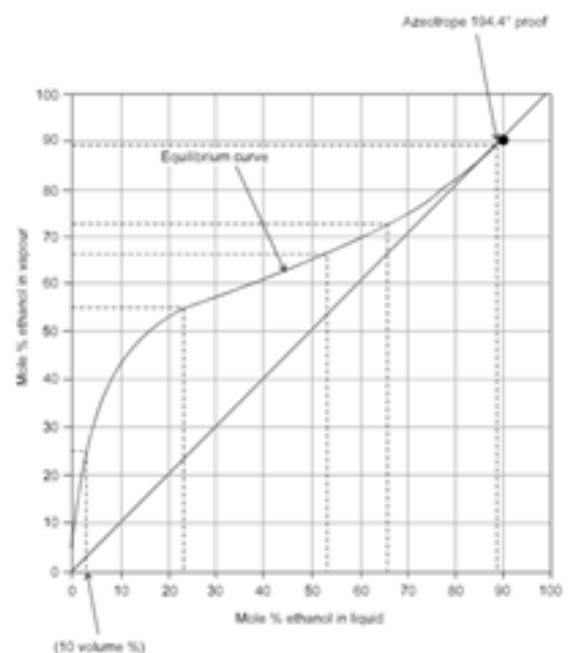
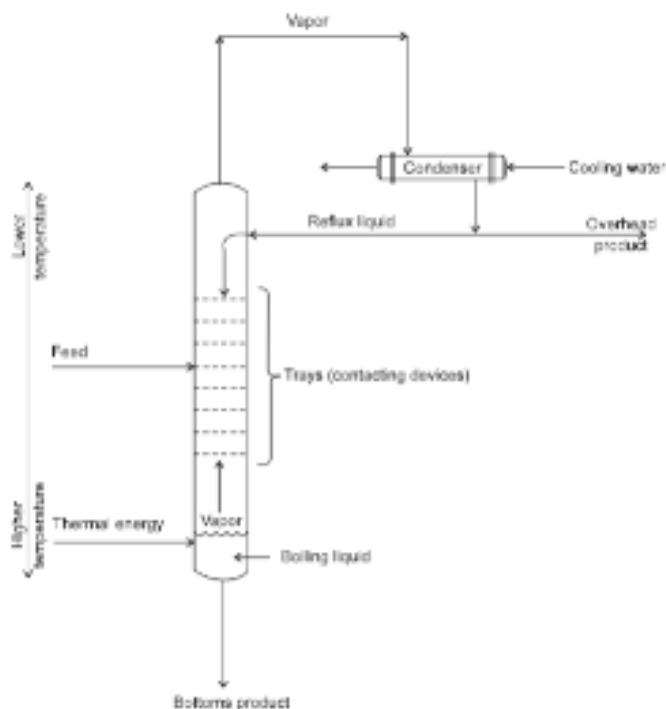
## 5.2 Κλασματική Απόσταξη [Distillation]

Η **κλασματική απόσταξη [distillation]** είναι μια διεργασία κατά την οποία ένα υγρό ή ένα μείγμα ατμών δύο ή και παραπάνω ουσιών διαχωρίζεται σε κλάσματα αποτελούμενο από τα συστατικά του στην επιθυμητή συγκέντρωση, μέσω απόδοσης (βρασμός) και αφαίρεσης (ψύξη) θερμότητας.

Η απόσταξη βασίζεται στην αρχή ότι ο ατμός ενός μείγματος που βράζει είναι πάντα πλουσιότερος στα πιο πτητικά συστατικά, ενώ στο αρχικό μείγμα θα παραμείνουν μετά την απόσταξη μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα λιγότερο πτητικά. Συνεπώς επαναλαμβάνοντας την διαδικασία της κλασματικής απόσταξης απομονώνουμε όλο και μεγαλύτερα ποσοστά των επιθυμητών ουσιών.

Στην περίπτωση ενός υδατικού μείγματος αιθανόλης, η οποία έχει σημείο βρασμού στους  $78.3^{\circ}\text{C}$ , σημαντικά χαμηλότερο από αυτό του νερού ( $100^{\circ}\text{C}$ ), ο απόλυτος διαχωρισμός της αιθανόλης από το νερό είναι αδύνατος. Συνήθως ένα αζεοτροπικό μείγμα 95% σε αιθανόλη με σημείο βρασμού τους  $78.15^{\circ}\text{C}$  παράγεται ως η πιο οικονομικά βιώσιμη λύση, καθώς τα κόστη αυξάνουν εκθετικά με την αύξηση της επιθυμητής καθαρότητας της αιθανόλης.

Οι στήλες κλασματικής απόσταξης είναι ειδικά σχεδιασμένες για να παρέχουν υψηλές αποδόσεις διαχωρισμού. Η επιλογή και ο τρόπος λειτουργίας των στηλών κλασματικής απόσταξης διαφεύγουν των στόχων του παρόντος δοκιμίου.



Σχήμα VII : Διάταξη κλασματικής απόσταξης και ισορροπία ατμών - υγρού συστήματος νερού – αιθανόλης

## 6 Σχεδιασμός πιλοτικής μονάδας παραγωγής αιθανόλης.

### Pretreatment [Προεπεξεργασία]:

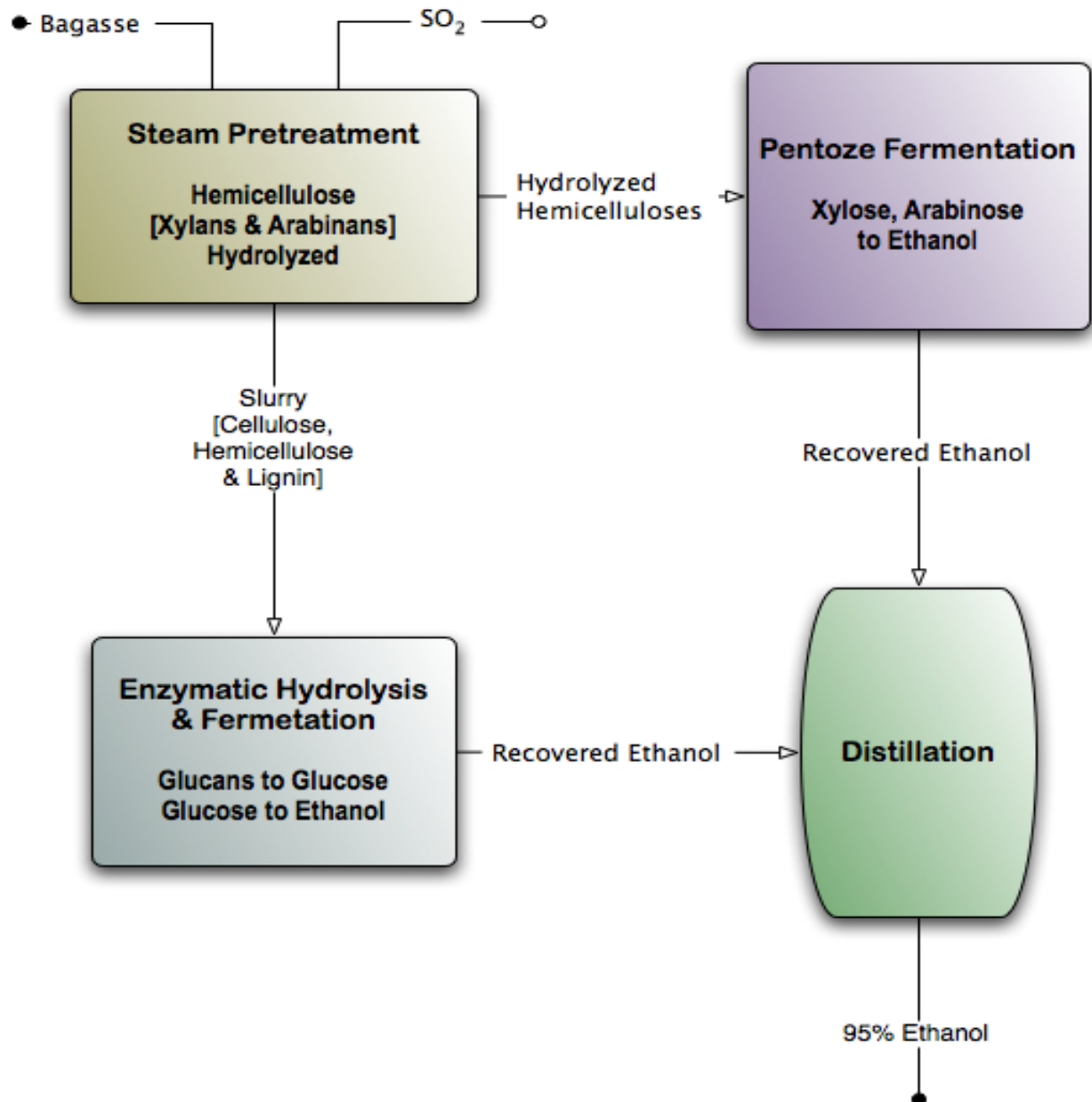
- One Step Pretreatment [Σε ένα βήμα]
  - Washing bagasse for dust and dirt removal
  - SO<sub>2</sub> (catalyst) impregnation for better results
  - Bagasse under steam pressure – high temperatures
  - Biggest part of hemicelluloses hydrolyzed
  - Pressure filtering
    - Filtrate rich in pentoses to fermentor
    - Slurry for further washing or directly to next stage
- Two Step Pretreatment [Σε δύο βήματα]
  - First Treatment without SO<sub>2</sub>
    - Hot water: Less severe conditions, xylans under deacetylation, acetic acid catalyzing the procedure.
    - Reduced temperature equals reduced furfural, a pentose degradation product.
    - Very small amounts of glucose only.
  - Second treatment with SO<sub>2</sub>
    - Same conditions as in One Step Pretreatment
    - Relatively higher glucose yields in filtrate due to severe conditions.

### Washing [Εκπλυση]:

- Washing of steam treated solids removes:
  - Furfural
  - Lignin derived phenolics
- Washing with ethanol / dilute nitric acid:
  - Reduces cellulose crystallinity
  - Enhances enzyme accessibility
  - Improves hydrolysis yields & enzyme consumption
  - Water soluble Lignins

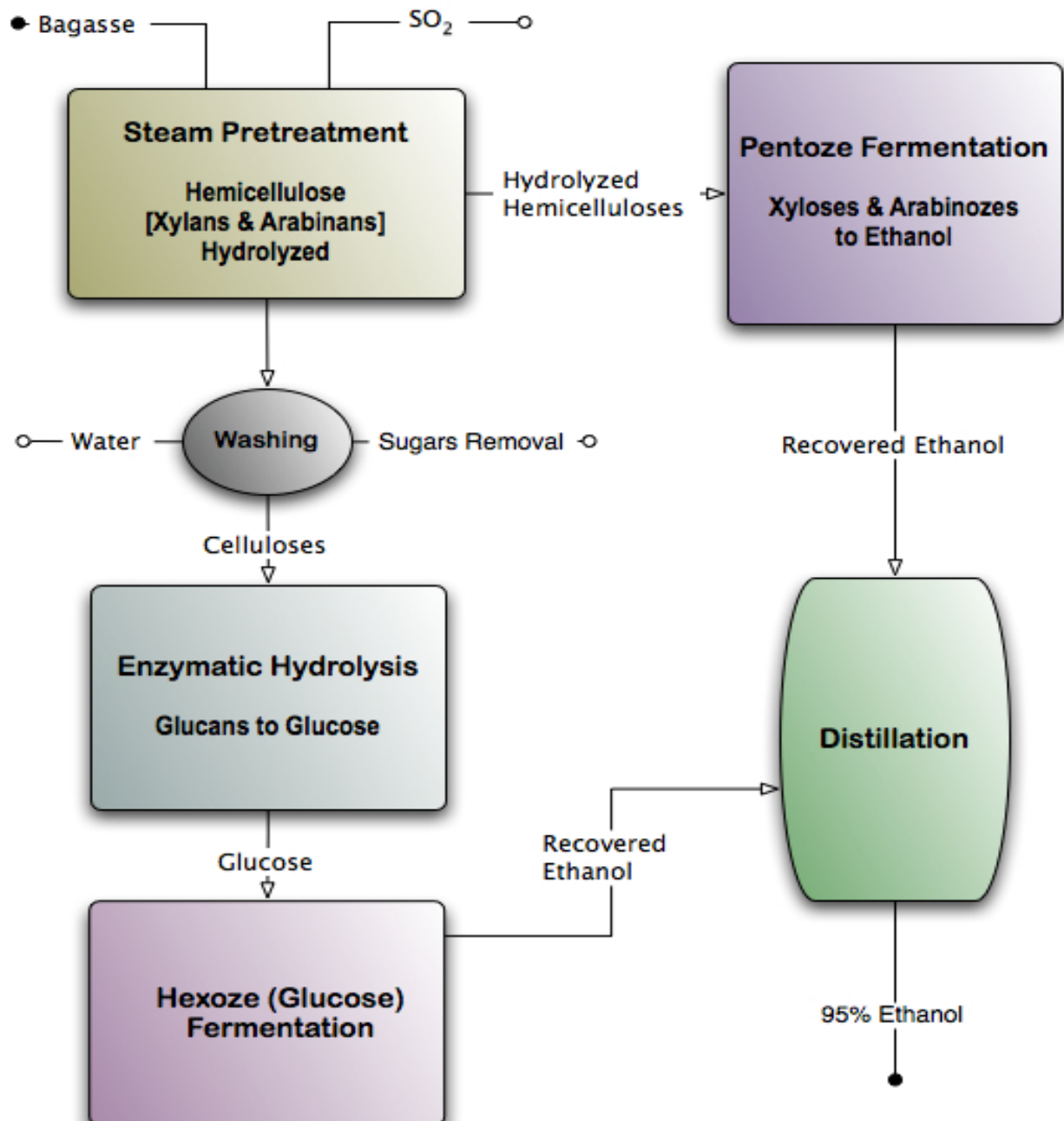
## Enzymatic Hydrolysis & Fermentation [Ενζυμική υδρόλυση και ζύμωση]

- Simultaneous Sacrification & Fermentation [SSF]
  - Hydrolyzed glucan (glucose) is directly fermented, reducing glucose concentrations, thus increasing procedure yields.
  - Higher yeast consumptions due to yeast mixing with solid residue, hence lower yeast-recycling rates.
  - Higher Ethanol yields result to reduced distillation costs.



Διάγραμμα III : SSF

- **Separate Hydrolysis & Fermentation [SHF]**
  - More expensive equipment as both fermentor and hydrolysis reactors are required.
  - Both steps can be performed at different [optimal] conditions.
  - Fermentation stage without lignin residue, resulting in yeast saving.



Διάγραμμα IV : SHF

## 7 Προεπεξεργασία πρώτης ύλης.

### 7.1 Η εργαστηριακή υποδομή του Lund Technical University.

Στο τμήμα Chemical Engineering στο Kemicentrum του Lund University of Technology (L.T.H.), έχει μελετηθεί σε πειραματικό επίπεδο εις βάθος η διαδικασία της προεπεξεργασίας για μαλακό ξύλο [softwood] στην πιλοτική μονάδα του καθηγητή Guido Zacchi (προεπεξεργασία) καθώς και στα εργαστήρια του ιδρύματος (SSF και SHF). Στην περίπτωση της βαγάσης του ζαχαρότευτλου οι εγκαταστάσεις του εργαστηρίου του Guido Zacchi επαρκούν διότι η βαγάση ως λιγνοκυτταρινικό υλικό έχει παρόμοια σύσταση με το μαλακό ξύλο.

Επαρκεί λοιπόν να βρεθούν οι κατάλληλες συνθήκες, που θα βελτιστοποιήσουν την παραγωγή, καθώς το στάδιο της προεπεξεργασίας είναι το σημαντικότερο της όλης διαδικασίας, διότι επηρεάζει άμεσα (μέσω των αποδόσεων [yields] του) και έμμεσα (μέσω των παραπροϊόντων και καταλυτών του). Μια τέτοια αναλυτική προσέγγιση έχει γίνει από τους Carlos Martin, Mats Galbe, Nils-Olof Nilvebrant, και Leif J. Jonsson. Και έχει δημοσιευθεί υπό τον τίτλο *Comparison of the Fermentability of Enzymatic Hydrolyzates of Sugarcane Bagasse Pretreated by Steam Explosion using different Impregnating Agents*.

Στο τρέχον εξάμηνο, ο φιλοξενούμενος στο Lund, Henrique Baudel από το πανεπιστήμιο του Pernambuco, μελετά πειραματικά τη επεξεργασία της βαγάσης, με σκοπό την βελτίωση των βιομηχανικών εφαρμογών στην Βραζιλία, η οποία ήδη είναι πρωτοπόρος σε παραγωγή και χρήση βιοαιθανόλης. Στην παρούσα έκθεση θα περιληφθούν τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης του Henrique Baudel, υπό τον καθηγητή Guido Zacchi, και θα γίνει εφαρμογή των βέλτιστων αποτελεσμάτων στο πρόγραμμα SuperPRO Designer.

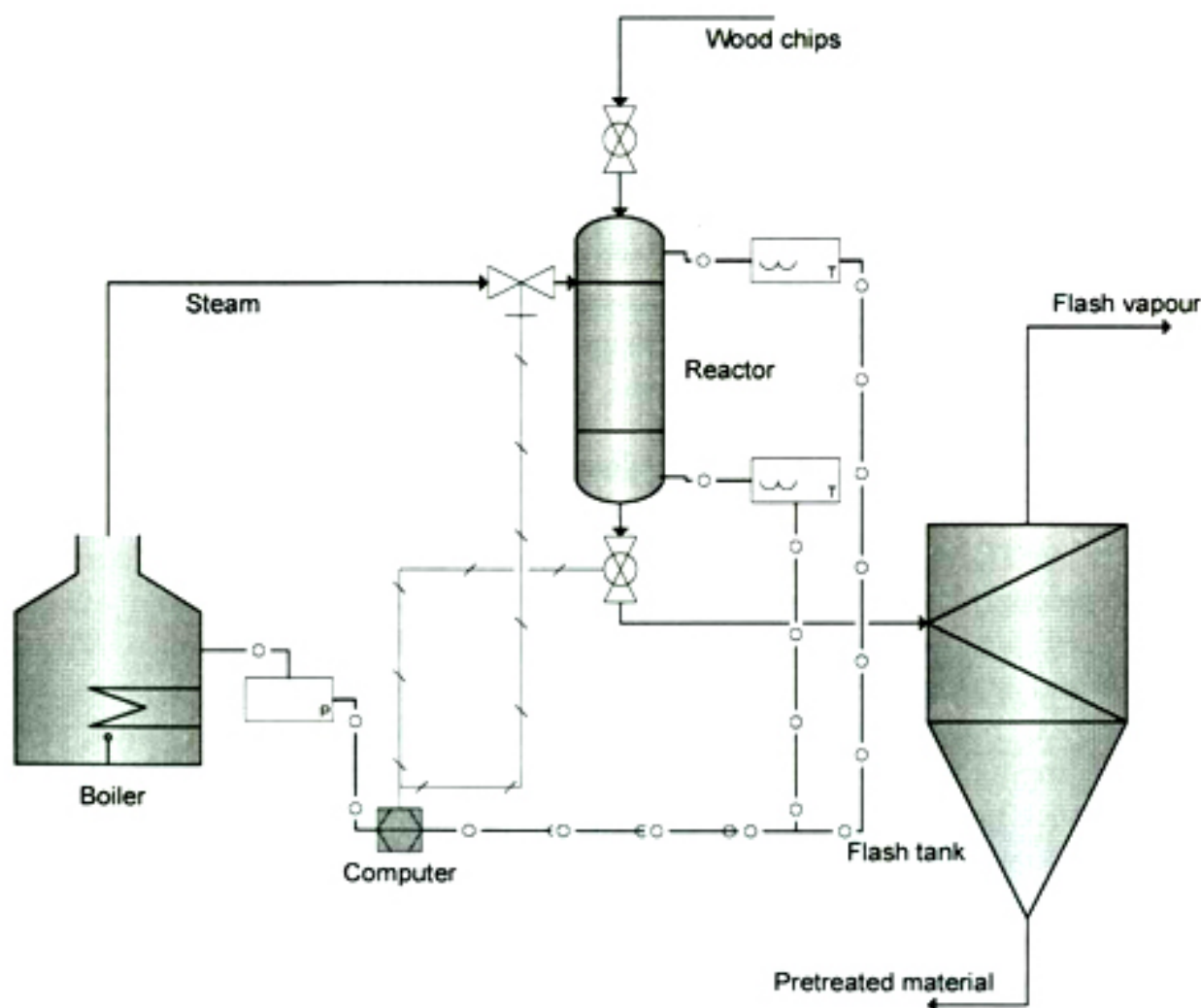
### 7.2 Επιλογή καταλύτη στην προεπεξεργασία.

Η μέθοδος προεπεξεργασίας που επιλέγουμε είναι η συμπίεση με ατμό [**steam explosion**] καθώς έχει αποδειχθεί ως η πιο αποτελεσματική εκ των υπάρχουσών. Παρόλα αυτά, όπως κάθε γνωστή μέθοδος προεπεξεργασίας έτσι και αυτή παρουσιάζει και μειονεκτήματα, δηλαδή σχηματισμό παραπροϊόντων. Το κλειδί στην εύρεση οικονομικά βιώσιμης λύσης είναι η ελαχιστοποίηση των παραπροϊόντων κρατώντας της αποδόσεις διάσπασης βιομάζας σε όσο το δυνατόν υψηλότερα επίπεδα.

Τρία παράλληλα πειράματα προεπεξεργασίας διεξήχθησαν στα εργαστήρια του L.T.H. για την εύρεση του αποτελεσματικότερου καταλύτη για διαπύση της πρώτης μας ύλης με αυτόν. Έτσι τελέστηκαν τρία παράλληλα πειράματα, το ένα χωρίς καθόλου εμποτισμό, το δεύτερο με εμποτισμό θειικού οξέος και το τρίτο με εμποτισμό με διοξείδιο του θείου. Και οι τρεις προεπεξεργασίες τελέστηκαν στους 205°C για διάστημα 10min και το προϊόν της προεπεξεργασίας υδrolύθηκε με χρήση κατάλληλων ενζύμων. Η ανάλυση των δεδομένων έδωσε τις μεγαλύτερες αποδόσεις σε ξυλόζη (16,2% w/w) και αραβινόζη (1,5 % w/w) καθώς και ολικών σακχάρων (52,9% w/w) στο πείραμα με το διοξείδιο του θείου. Το μείγμα με το θειικό οξύ παρουσίασε τις μεγαλύτερες αποδόσεις στην περίπτωση της γλυκόζης (35,9% w/w) αλλά την χαμηλότερη ολική αποδοτικότητα σε σάκχαρα από όλες τις μεθόδους (42,3% w/w). Ταυτόχρονα η χρήση του θειικού οξέος τριπλασίασε την παραγωγή της φουρφουράλης

[furfural] και του HMF [υδρόξυ-μέθυλο-φουρφουράλη] και τριπλασίασε αυτή των αλειφατικών οξέων (φορμικό, ακετικό, κλπ.) σε σχέση με της άλλες δύο μεθόδους. Οι ολικές συγκεντρώσεις των φαινολικών συστατικών δεν παρουσιάζουν διαφορές ανά τις διάφορες μεθόδους, αλλά οι επιμέρους συγκεντρώσεις δείχνουν να επηρεάζονται ιδιαίτερα από την χρήση θειικού οξέος. Καμία διαφορά στις συγκεντρώσεις σε παρεμποδίζουσες ουσίες [inhibitors] δεν παρατηρήθηκε μεταξύ του προϊόντος με το διοξείδιο του θείου και αυτού χωρίς καθόλου καταλύτη. Η ζυμωσιμότητα των τριών δειγμάτων δοκιμάστηκε με τον μύκητα *Saccharomyces Cerevisiae* με ικανότητα στην κατανάλωση πεντοζών και χωρίς προσθήκη θρεπτικού. Τα αποτελέσματα δεν διαφέραν πολύ στην περίπτωση του SO<sub>2</sub> και της καθαρής πρώτης ύλης, ενώ η εμποτισμένη με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> βαγιάση απέδωσε σαφώς κατώτερα.

### 7.3 Εξοπλισμός Προεπεξεργασίας



Σχήμα VIII : Εξοπλισμός Προεπεξεργασίας Ατμού.

Η διαδικασία της προεπεξεργασίας πραγματοποιήθηκε με τον εξοπλισμό του σχήματος V. Η επιλογή ενός σταδίου έναντι δύο γίνεται λόγω ιδιαίτερα υψηλών αποδόσεων με ενός σταδίου προεπεξεργασία (αποτελέσματα παραρτήματος), καθιστώντας την δύο σταδίων ασύμφορη για μαζική παραγωγή.

## **7.4 Εκτέλεση Προεπεξεργασίας και Πειραματικές Μετρήσεις**

### **7.4.1 Έκπλυση βαγάσσης.**

Το Lund University of Technology προμηθεύεται φρέσκια βαγάσση κατευθείαν από βιομηχανίες κατεργασίας ζαχαρότευτλου. Η συγκεκριμένη βαγάσση που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα που διεξήχθησαν και παρουσιάζονται στην διατριβή αυτή έρχεται από την Βραζιλία.

Η βαγάσση αυτή όμως δεν είναι κατάλληλη για άμεση επεξεργασία, καθώς μεγάλες ποσότητες χρώματος σε μορφή σκόνης είναι προσροφημένες στην επιφάνεια αυτής. Ο μόνος τρόπος να αφαιρεθεί αυτή είναι με διαδοχικά πλυσίματα σε κυκλώνα, για την μέγιστη οικονομία σε νερό, καθώς με μια και μόνο έκπλυση χρειάζεται περισσότερο ολικό νερό, του οποίου η οικονομία παίζει σημαντικό ρόλο καθώς η αφθονία του είναι περιορισμένη σε πολλές χώρες. Η βαγάσση μετά την έκπλυση περιέχει περισσότερη υγρασία από ότι πριν (μεγαλύτερη από 70% w/w), αλλά αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα, καθώς το νερό είναι επιθυμητό στην διαδικασία της υδρόλυσης όπως είναι ευνόητο. Βεβαίως, για τις ανάγκες του πειράματος μέρος της βαγάσσης ξηραίνεται, ώστε να υπολογιστεί με ακρίβεια το ξηρό βάρος της.

### **7.4.2 Ενσωμάτωση του καταλυτικού παράγοντα και του ατμού.**

Ποσότητα βαγάσσης ισοδύναμη με 300gr DM [Ξηρής Μάζας] εισάγεται στο ήδη θερμό αντιδραστήρα. Η βαγάσση εμποτίζεται με διοξείδιο του Θείου μέσω μιας φιάλης, η οποία ζυγίζεται πριν και μετά για τον υπολογισμό της ποσότητας που χρησιμοποιήθηκε. Στα πειράματα χρησιμοποιήσαμε από 0.75 έως 26gr SO<sub>2</sub>. Ο ατμός παράγεται από εξωτερικό βραστήρα [boiler] και κατευθύνεται στον αντιδραστήρα θερμαίνοντας το αντιδραστήριο σε θερμοκρασίες 180–205°C για 5 ή 10min. Μετά το πέρας της αντίδρασης, το υλικό κατευθύνεται προς εκτόνωση σε κυκλώνα και συλλέγεται προς διαχωρισμό.

### **7.4.3 Διαχωρισμός και πειραματικές μετρήσεις.**

Ο **διαχωρισμός** γίνεται με χρήση του συστήματος Buncher (Vacuum Filtration / paper Filtering), σε δύο φάσεις, την υγρή φάση [Filtrate Liquid / Hydrolyzate] και την λασπώδη / πηλώδη [Pulp].

Ο πηλός αρχικά ζυγίζεται προς υπολογισμό του υγρού βάρους του, πλένεται σε νερό θερμοκρασίας 50°C υπό ανάδευση για περίπου 60min, φιλτράρεται παρουσία άφθονου νερού και κατόπιν ξηραίνεται σε φούρνο στους 105°C μέχρι να αφαιρεθεί όλη η υγρασία και ζυγίζεται. Η περιεκτικότητα σε ίνες του πηλού μας υπολογίζεται από το κλάσμα της ξηρής μάζας προς την υγρή. Ο σκοπός αυτής της διεργασίας είναι η αφαίρεση κάθε ίχνους σακχάρου που έχει παραχθεί από την προεπεξεργασία ώστε να υπολογιστούν τα ακριβή ποσοστά της εναπομείναντας βιομάζας.

**Παραδοχή:** Θεωρούμε ότι στην υγρή φάση του πηλού [Pulp Liquid] περιέχονται ίδιες συγκεντρώσεις των υδατοδιαλυτών ουσιών με αυτές στο φιλτραρισμένο υγρό [Filtrate Liquid], δηλ. ότι τα σάκχαρα είναι ομοιόμορφα διαλελυμένα στο υγρό της μεικτής φάσης [Slurry] πριν το φιλτράρισμα. Αυτό βέβαια ενδέχεται να αλλάξει κατά το

φιλτράρισμα, αλλά δυστυχώς δεν υπάρχει άλλος τρόπος υπολογισμού των συγκεντρώσεων στην υγρή φάση του πηλού.

Ένα κλάσμα του φιλτραρισμένου υγρού μας αναλύεται με **HPLC** [Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης] και βάσει του συνολικού όγκου του υγρού του φιλτραρίσματος υπολογίζονται οι μάζες των σακχάρων και των παραπροϊόντων της προεπεξεργασίας στο υγρό μας. Επιπλέον βάσει της παραδοχής μας, μπορούμε να υπολογίσουμε, γνωρίζοντας την όγκο του νερού που περιέχεται στον πηλό μας (από τη διαφορά υγρής – ξηράς μάζας), την περιεκτικότητα του πηλού σε σάκχαρα διαλυμένα στην υγρή του φάση.

## **7.5 Κατάρτιση πειραματικών συνθηκών και εύρεση της βέλτιστης.**

Ο ερευνητής Henrique Baudel και οι συνεργάτες του χημικοί στο εργαστήριο του KC μελέτησαν πάνω από 15 εναλλακτικά σενάρια για να βρουν αυτό που δίνει εντέλει τα καλύτερα συνολικά αποτελέσματα. Οι διαφορές μεταξύ των διαφόρων σεναρίων είναι οι εξής:

- Η περιεχόμενη υγρασία η οποία κυμαίνεται από 70 – 82% w/w.
- Η θερμοκρασία αντίδρασης, που ρυθμίζεται από 180 – 205°C με βήμα 5°C.
- Η διάρκεια της αντίδρασης που επιλέγεται μεταξύ 5 ή 10min.
- Η κατεργασία της πρώτης ύλης που διακρίνεται σε μη κοσκινισμένη [Gross Raw Bagasse] και κοσκινισμένη [Sieved Raw Bagasse].
- Η επιλογή μεταξύ ενός και δύο σταδίων επεξεργασίας.

Τα διαφορετικά σενάρια και τα αποτελέσματα τους παρουσιάζονται σε φύλλο Excel στο παράρτημα.

Όπως προαναφέρθηκε, καθένα από τα παρακάτω σενάρια οδηγείται στο στάδιο της ενζυμικής υδρόλυσης πριν απορριφθεί ως μη συμφέρον. Οι πειραματικές συνθήκες της ενζυμικής υδρόλυσης θα αναλυθούν στην επόμενη ενότητα. Από το στάδιο της **προεπεξεργασίας** κρατάμε ως σημαντικότερες παραμέτρους την ποσότητα ξυλόζης που υδρολύεται ως προς την θεωρητική περιεχόμενη ξυλόζη, και την ποσότητα γλυκόζης που υδρολύεται, ώστε να γνωρίζουμε πόση γλυκόζη θεωρητικά αναμένουμε να παραχθεί από την ενζυμική υδρόλυση. Από το στάδιο της **ενζυμικής υδρόλυσης** κρατάμε ως μοναδική παράμετρο την τελική ποσότητα γλυκόζης που δεν έχει υδρολυθεί δηλ. πόση κυτταρίνη χάνεται. Εξάλλου, η ενζυμική υδρόλυση σκοπό έχει τις διάσπαση των κυτταρίνων σε εξόζες. Εξάλλου, θεωρούμε ότι το μεγαλύτερο μέρος των ημικυτταρίνων έχουν υδρολυθεί στην προεπεξεργασία, ενώ το ποσοστό που δεν έχει υδρολυθεί απλά θα υδρολυθεί σε ποσοστό 100% κατά την διάρκεια της ενζυμικής υδρόλυσης, και συνεπώς στον τελικό πολτό δεν θα παραμείνουν καθόλου ημικυτταρίνες.

Συνοπτικά λοιπόν η βελτιστοποίηση μας πρέπει να πληροί τα παρακάτω:

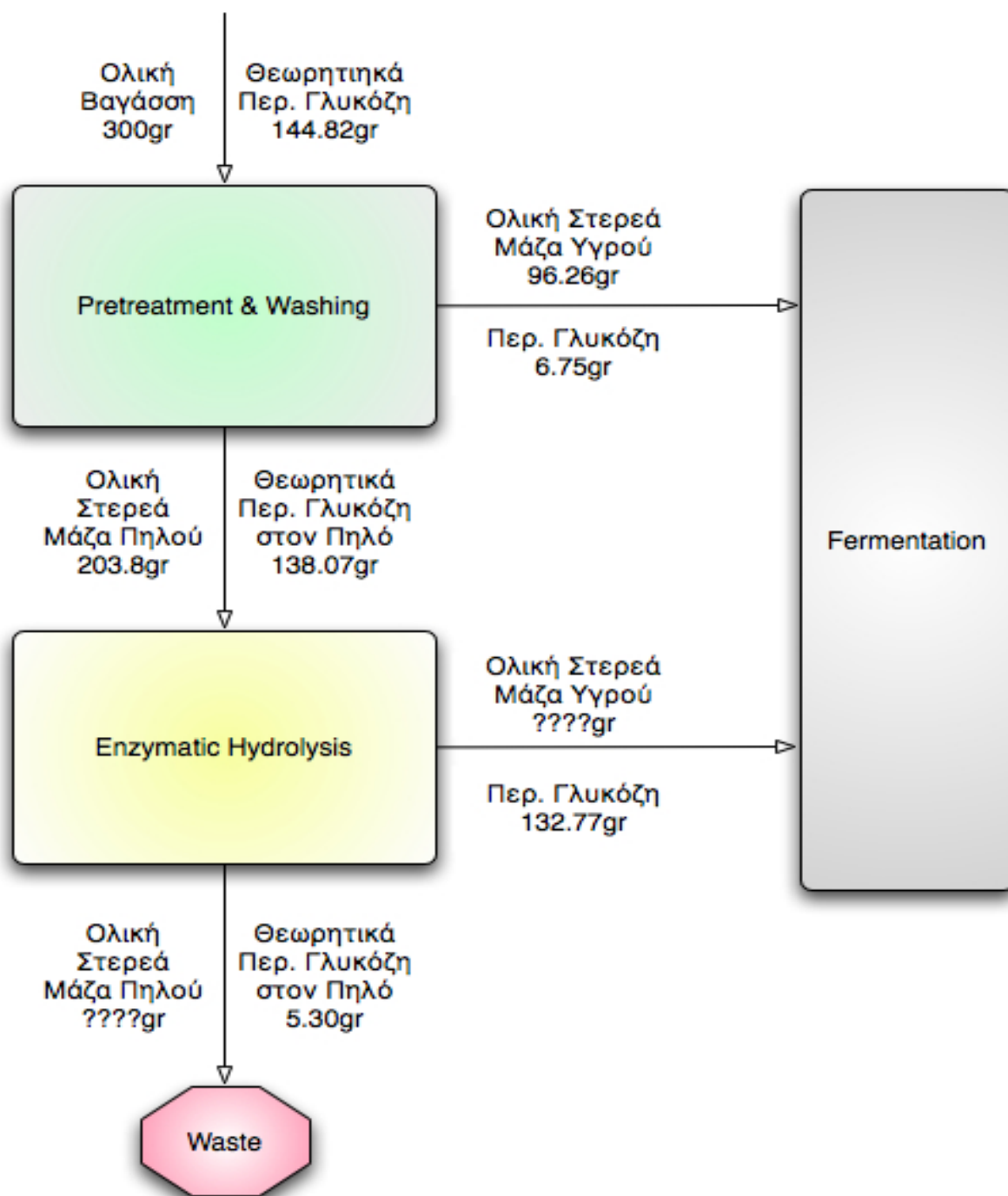
- Μέγιστη δυνατή παραγωγή πεντοζών από ημικυτταρίνες κατά την προεπεξεργασία, ώστε να είναι όσο το δυνατόν πιο αμιγές σε κυτταρίνη και συνεπώς πιο αποδοτικό το στάδιο της ενζυμικής υδρόλυσης. Ταυτόχρονα, ελάχιστη δυνατή παραγωγή παραπροϊόντων των οποίων η δημιουργία ενέχει την κατανάλωση πρώτης ύλης και συνεπώς τη μείωση των τελικών αποδόσεων σε πεντόζες.
- Αποδεκτές οποιεσδήποτε ποσότητες γλυκόζης παράγονται στο στάδιο της προεπεξεργασίας καθώς συμβάλλουν στην οικονομία σε ένζυμο κατά την υδρόλυση της γλυκόζης καθώς και σε αυξημένες αποδόσεις.
- Επιπλέον ενδέχεται σε πολύ έντονες [high severity] συνθήκες να εμφανιστεί μεγάλη αποδοτικότητα στην υδρόλυση των ημικυτταρίνων, αλλά μικρότερη συνολική αποδοτικότητα στην υδρόλυση κυτταρίνης. Συνεπώς υπάρχει η περίπτωση να προτιμήσουμε μικρότερες αποδόσεις στην προεπεξεργασία, οι οποίες συνεπάγονται λιγότερα παραπροϊόντα, τα οποία θα παρεμποδίσουν την υδρόλυση και την αλκοολική ζύμωση.
- Η ποσότητα των ημικυτταρίνων που δεν έχει υδρολυθεί είναι προτιμότερο να υδρολυθεί στο επόμενο στάδιο, παρά να θυσιαστεί ποσότητα τους λόγω έντονων συνθηκών σε παραπροϊόντα, τα οποία με τη σειρά τους θα μειώσουν τις αποδόσεις όλων των μετέπειτα σταδίων.

Όπως γίνεται κατανοητό η εύρεση μιας χρυσής τομής στην περίπτωση μας είναι μια πολυσύνθετη υπόθεση, και απαιτεί πολυετή μελέτη στο σύνολο των δυνατών συνδυασμών. Ο Henrique Baudel και η ερευνητική του ομάδα ολοκλήρωσαν 17 πειράματα προεπεξεργασίας, εκ των οποίων τα πιο αποδοτικά ελέγχθηκαν προς την δυνατότητα της περαιτέρω υδρόλυσης και ως προς τη ζυμωσιμότητα. Από τις αναλύσεις διακρίθηκαν οι συνθήκες 7, 13, 15, 18, εκ των οποίων η πιο αποδοτική ολικά ήταν η 13. Αυτή δοκιμάστηκε και με έκπλυση αιθανόλης (13b) ακολούθως της προεπεξεργασίας για αξιολόγηση της ανάγκης η μη παρεμβολής σταδίου έκπλυσης. Στο Παράρτημα Ι παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κάθε συνθήκης.

## **7.6 Επιλογή της καταλληλότερης συνθήκης (Condition 13).**

Για κάθε μια από τις δοκιμαζόμενες συνθήκες πραγματοποιείται μια τυπική ενζυμική υδρόλυση, με σκοπό να βρεθούν οι αποδοτικότερες από αυτές στην ολική διαδικασία. Οι αποδοτικότερες εκ των διεργασιών ελέγχονται ως προς τη ζυμωσιμότητα τους και επιλέγεται η βέλτιστη. Βεβαίως, θα χρειαστεί μελλοντικά να βελτιστοποιηθεί η ενζυμική υδρόλυση, αλλά αρχικά πρέπει να δοκιμάσουμε με τυπικές συνθήκες, και πάνω στην ολικά πιο αποδοτική συνθήκη θα δοκιμαστούν τα εναλλακτικά σενάρια ενζυμικής υδρόλυσης. Συνεπώς γίνεται μια ακόμα **παραδοχή**, ότι δηλαδή το σενάριο προεπεξεργασίας με τη μεγαλύτερη απόδοση στις τυπικές συνθήκες ενζυμικής υδρόλυσης, θα παρουσιάζει επίσης βέλτιστη απόδοση σε σχέση με τα άλλα και στις βέλτιστες συνθήκες αυτής.

Τα μετρούμενα αποτελέσματα της συνθήκης 13 φαίνονται σε φύλλο εργασίας Excel στο παράρτημα, ενώ μια ενδεικτική σύνοψη της επιλογής μας περιγράφεται στο ακόλουθο σχήμα (VI), όπου διακρίνονται οι πολύ μεγάλες αποδόσεις σε γλυκόζη.



Σχήμα IX : Ανάκτηση γλυκόζης σε σχέση με την ολικά περιεχόμενη στην συνθήκη 13.

## 8 Σχεδιασμός Προεπεξεργασίας στο SuperPRO Designer.

### 8.1 Εισαγωγή δεδομένων πρώτης ύλης στο ρεύμα εισόδου.

Bagasse Components	(g/100g DM)
Glucan	43.44
Xylan	24.32
Klason lignin	20.48
AS lignin	2.60
Acetyl Groups	2.56
Arabinan	1.98
Galactan	1.84
Manan	0.49
Ash	2.29
<b>Total</b>	<b>100.00</b>

Πίνακας I : Χημική Σύνθεση της Βαγάσσης

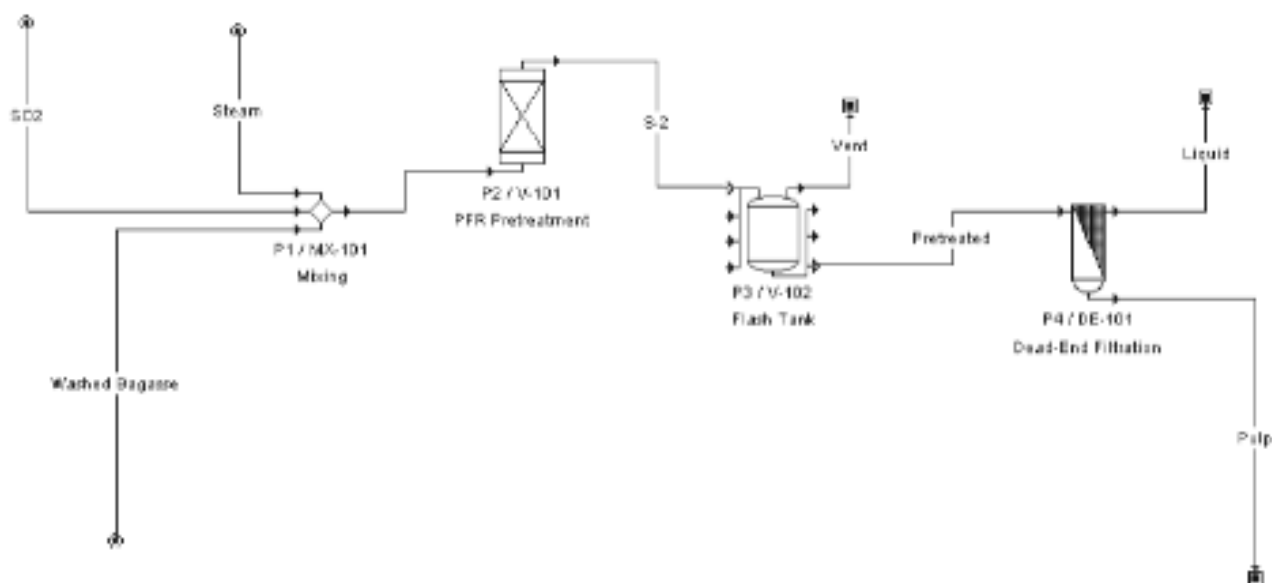
Στον πίνακα I φαίνεται η αναλυτική σύνθεση της Βαγάσσης η οποία εισάγεται από τη Βραζιλία. Είναι ευνόητο ότι από καλλιέργεια σε καλλιέργεια ανά τον κόσμο η σύνθεση μεταβάλλεται, γι' αυτό επιλέγεται ως αντιπροσωπευτικό δείγμα η βραζιλιάνικη βαγάσση η οποία αποτελεί σεβαστό τμήμα της παγκόσμιας παραγωγής. Αξίζει να σημειωθεί ότι με μπλε σκούρο χρώμα εμφανίζονται όλα τα μονομερή των ημικυτταρίνων, τα οποία κατά την υδρόλυση τους θα δώσουν πεντόζες.

Στο SuperPRO, για διευκόλυνση των υπολογισμών, όλα τα μονομερή θα εμφανίζονται ως ξυλάνη (Μπλε σκούρο χρώμα στον Πίνακα II), καθώς πρώτον η ξυλάνη κυριαρχεί σε σχέση με τα άλλα μονομερή, ενώ οι μηχανισμοί υδρόλυσης είναι οι ίδιοι για όλες τις ημικυτταρίνες. Επίσης οι λιγνίνες οι οποίες εμφανίζονται σχετικά αδρανείς (πορτοκαλί χρώμα) ταυτοποιούνται ως λιγνίνη στο SuperPRO.

Flowsheet Bagasse Components	(g/100g DM)
Glucan	43.44
Xylans	26.72
Lignins	23.08
Others & Ash	4.85
Ac. Acid (By Product)	1.91
<b>Total</b>	<b>100.00</b>

Πίνακας II : Απλουστευμένη Σύνθεση SuperPRO

## 8.2 Σχεδιασμός του φύλλου ροής για την προεπεξεργασία.



Διάγραμμα V : Pretreatment Flowsheet

### 8.2.1 Μελέτη υπό μορφή μαύρου κουτιού.

Το SuperPRO δυστυχώς δεν περιλαμβάνει στις βιβλιοθήκες του τα χημικά χαρακτηριστικά και τις φυσικές ιδιότητες μακρομορίων όπως η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη, ενώ επίσης λείπουν προϊόντα και παραπροϊόντα όπως οι πεντόζες και οι φουρφουράλες. Επιπροσθέτως οι αντιδράσεις της προεπεξεργασίας και της ενζυμικής υδρόλυσης μελετώνται σε μορφή «**Μαύρου Κουτιού**» διότι η κινητική των αντιδράσεων είναι σε μερικές περιπτώσεις άγνωστη και σε άλλες δύσκολο να προσδιοριστεί. Αυτό οφείλεται στο ότι μέχρι στιγμής η δράση των ενζύμων και καταλυτών δεν έχει μελετηθεί σε βαθμό ώστε να έχουμε διαθέσιμη μια κινητική θεώρηση για κάθε τύπο αντίδρασης που λαμβάνει χώρα υπό οιοσδήποτε συνθήκες. Έτσι λοιπόν βασιζόμενοι στις εργαστηριακά μετρούμενες συγκεντρώσεις ουσιών πριν και μετά την κάθε αντίδραση, καθίσταται δυνατόν να ενημερώσουμε το SuperPro με το ποσοστό επί της αρχικής μάζας του αντιδρώντος που θα λάβει μέρος στην αντίδραση. Συνεπώς, είναι δυνατόν, για ευρύτερης κλίμακος εγκαταστάσεις, να υπολογιστούν μέσω του SuperPRO τα κόστη και οι ανάγκες σε εξοπλισμό, πάντα βάσει του πειραματικού black box μοντέλου που θα δημιουργήσουμε.

Πειραματικά, μελετάμε σε **batch** αλληλουχία τις αντιδράσεις, καθώς η εκτέλεση των διεργασιών ξεχωριστά, είναι απαραίτητη προκειμένου να αναλύουμε τα δεδομένα μετά από κάθε στάδιο. Επιπλέον, στις μικρές ποσότητες που μελετώνται πειραματικά, δεν νοείται συνεχής τροφοδοσία, όπως γίνεται σε μαζική βιομηχανική παραγωγή. Όπως είναι ευνόητο, ο μόνος τρόπος να γίνει προσομοίωση στο SuperPRO είναι με batch Flowsheet, και μελλοντικά, με την απόκτηση κατάλληλης τεχνογνωσίας, θα μπορεί να γίνει προσαρμογή σε συνεχείς (continuous) συνθήκες.

Η εγκατάσταση του σχήματος V παρουσιάζεται στο SuperPRO προσαρμοσμένη στις διαθέσιμες από το SuperPRO (default) διεργασίες. Έτσι, ο αντιδραστήρας όγκου 2,4 λίτρων και διαμέτρου 10cm προσομοιώνεται με έναν **Plug Flow Reactor** [Εμβολικής Ροής] ίδιων διαστάσεων με στοιχειομετρικό υπολογισμό αντιδραστηρίων. Ο **βραστήρας** παρουσιάζεται ως ένα Stream [ροή] ατμού ( $H_2O$  στους  $190^{\circ}C$  και πίεση 40 bar), το οποίο μέσω διαδικασίας μείξης, εμποτίζει την βαγιάσση προτού αυτή εισέλθει στον αντιδραστήρα. Η ενσωμάτωση του καταλύτη ( $SO_2$  ή  $H_2SO_4$ ) με την βαγιάσση εμφανίζεται επίσης με μείξη, ενώ στην πραγματικότητα γίνεται μέσα σε πλαστική σακούλα χειροκίνητα με ζύγισμα της φιάλης πριν και μετά για υπολογισμό της ποσότητας. Το στάδιο της αποσυμπίεσης του αντιδραστηρίου μετά την πάροδο της αντίδρασης στο **Flash Tank**, προσομοιώνεται ως Storage/Cooling σε Storage Vessel. Τέλος, το **Paper Filtering** που επίσης γίνεται χειροκίνητα, αντιστοιχίζεται με Dead End Filtration προσαρμόζοντας την περατότητα του φίλτρου με την πειραματικά μετρούμενη του χαρτιού.

### 8.3.1 Ρεύμα εισόδου

Στον πίνακα III παρουσιάζεται το ρεύμα προς προεπεξεργασία που αποτελείται από τα συστατικά της βαγιάσης, τον καταλύτη (το **SO<sub>2</sub>** συμβολίζεται με **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** διότι το **SuperPRO** αδυνατεί να διαχειριστεί μίξη αερίου – υγρού με σωστά αποτελέσματα) και το Ακετικό Οξύ, παραπροϊόν της διεργασίας το οποίο εμφανίζεται από την αρχή διότι είναι δύσκολη η περιγραφή της στοιχειομετρίας της αντίδρασης παραγωγής του. Η πίεση ορίζεται στα 40bar σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ενώ η θερμοκρασία θα αυξηθεί ακόμα περισσότερο (μέχρι τους 190°C εντός του αντιδραστήρα).

	Component	Flowrate (g/batch)	Mass Comp. (%)	Concentration (g/L)	Extra-Cell %
1	Acetic-Acid	5,73000	0,2458	0,064717	100,00
2	Ash	14,55000	0,6242	0,164333	100,00
3	Glucan	130,32000	5,5907	1,471880	100,00
4	Lignin	69,24000	2,9704	0,782021	100,00
5	Sulfuric Acid	17,00000	0,7293	0,192004	100,00
6	Water	2014,00000	86,4007	22,746821	100,00
7	Xylan	80,16000	3,4389	0,905355	100,00

<b>Total Flowrates</b>		Temperature	106,93	°C
Mass Flow	2331,000	g/batch	Pressure	40,000 bar
Volumetric Flow	88,540	L/batch	Activity	0,00 U/ml

Πίνακας III : Ρεύμα εισόδου στον αντιδραστήρα.

### 8.3.2 Κατάρτιση συνθηκών και αντιδράσεων.

Πίνακας III α : Συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρα

Στον πίνακα IIIα ορίζεται στο SuperPRO η θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα (190°C στην 13<sup>η</sup> Συνθήκη) και χρήση ατμού προς αύξηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα, καθώς πίεση 40 bar, αν και μπορεί να χρησιμοποιηθεί και μικρότερη πίεση (συνήθως 10bar).

Στην καρτέλα «reactions» καταχωρούνται οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στον αντιδραστήρα καθώς και οι τα ποσοστά των μαζών που αντιδρούν σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα. Οι αντιδράσεις είναι οι εξής:

- Αντιδράσεις Υδρόλυσης:
  - Κυτταρίνη (γλυκάνη) προς γλυκόζη  
 $(C_6H_{10}O_5)_n + H_2O \rightarrow n \cdot C_6H_{12}O_6$   
 Απλούστευση SuperPRO  
 $C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$
  - Ημικυτταρίνες (ξυλάνη, αραβινάνη κλπ.) προς πεντόζες  
 $(C_5H_8O_5)_n + H_2O \rightarrow n \cdot C_5H_{10}O_5$   
 Απλούστευση SuperPRO  
 $C_5H_8O_4 + H_2O \rightarrow C_5H_{10}O_5$

- Σχηματισμός παραπροϊόντων:
  - Μετατροπή γλυκάνης προς HMF:  
 $(C_6H_{10}O_5)_n \rightarrow n \cdot C_6H_6O_3 + 2n \cdot H_2O$   
 Συμβιβασμός SuperPRO (παραγωγή από γλυκόζη)  
 $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_6H_6O_3 + 3 \cdot H_2O$
  - Μετατροπή ξυλάνης (γενικά πεντάνης) προς φουρφουράλη:  
 $(C_5H_8O_4)_n \rightarrow n \cdot C_5H_4O_2 + 2n \cdot H_2O$   
 Συμβιβασμός SuperPRO (παραγωγή από πεντόζη)  
 $C_5H_{10}O_5 \rightarrow C_5H_4O_2 + 3 \cdot H_2O$
  - Μετατροπή ξυλάνης (γενικά πεντάνης) προς ακετικό οξύ:  
 $(C_5H_8O_4)_n + n \cdot H_2O \rightarrow 5/2n \cdot C_2H_4O_2$   
 Συμβιβασμός SuperPRO - όλο το παραγόμενο ακετικό οξύ περιλαμβάνεται στο stream εισόδου.

### 8.3.3 Ρεύμα Εξόδου.

Composition Data					
	Component	Flowrate (g/batch)	Mass Comp. (%)	Concentration (g/L)	Extra-Cell %
1	Acetic-Acid	5,73000	0,2458	2,541023	100,00
2	Ash	14,55000	0,6242	6,452336	100,00
3	Furfural	2,18605	0,0938	0,969424	100,00
4	Glucan	123,96038	5,3179	54,971410	100,00
5	Glucose	6,75196	0,2897	2,994220	100,00
6	HMF	0,21992	0,0094	0,097527	100,00
7	Lignin	69,24000	2,9704	30,705136	100,00
8	Sulfuric Acid	17,00000	0,7293	7,538812	100,00
9	Water	2008,91149	86,1826	890,870891	100,00
10	Xylan	38,31648	1,6438	16,991807	100,00
11	Xulose	44,12878	1,8931	19,569326	100,00

Total Flowrates		Temperature	°C
Mass Flow	2330,995	g/batch	
Volumetric Flow	2,255	L/batch	
		Pressure	1,013 bar
		Activity	0,00 U/mL

Πίνακας IV : Σύνθεση της βαγάσσης μετά το πέρας της αντίδρασης.

Στον πίνακα IV παρουσιάζονται τα προϊόντα της προεπεξεργασίας πριν το διαχωρισμό. Γνωρίζοντας βεβαίως τα θεωρητικά περιεχόμενα σάκχαρα στην αρχική σύνθεση της βαγάσσης είναι 89,66gr πεντόζης και 144,8gr γλυκόζης, και ότι τα παραγόμενα σάκχαρα είναι 44,13gr πεντόζης και 6,75gr γλυκόζης, υπολογίζουμε τις αποδοτικότητες [yields] της διαδικασίας της προεπεξεργασίας, οι οποίες είναι **49,2% για τις πεντόζες** και **4,6% για την γλυκόζη**.

#### 8.3.4 Σύνθεση ρευμάτων διαχωρισμού.

Η διαδικασία που ακολουθεί της αντίδρασης είναι το Paper Filtration. Αυτό εξομοιώνεται με dead end filtration, το οποίο παρουσιάζει μεγάλες σχετικά αποδόσεις στην αφαίρεση διαλελυμένων σακχάρων μαζί με το νερό, ενώ από αυτό διέρχεται μηδενική βιομάζα. Συνεπώς, το διήθημα-υγρό μπορεί απευθείας να κατευθυνθεί προς ζύμωση ενώ το κατακράτημα-πηλός μπορεί από τη μια να χρησιμοποιηθεί άμεσα στην SSF ή μετά από έκπλυση [Washing] και επιπλέον αφαίρεση σακχάρων να κατευθυνθεί για SHF [Enzymatic Hydrolysis].

	Component	Flowrate (g/batch)
1	Acetic-Acid	4,01100
2	Furfural	1,53023
3	Glucose	4,38877
4	HMF	0,15395
5	Water	1888,37680
6	Xylose	30,00757
Total Flowrates		
Mass Flow		1928,468 g/batch
Volumetric Flow		1,929 L/batch

	Component	Flowrate (g/batch)
1	Acetic-Acid	1,71900
2	Ash	14,55000
3	Furfural	0,65581
4	Glucan	123,96038
5	Glucose	2,36319
6	HMF	0,06598
7	Lignin	69,24000
8	Sulfuric Acid	64,52166
9	Water	120,53469
10	Xylan	38,31648
11	Xylose	14,12121
Total Flowrates		
Mass Flow		450,048 g/batch
Volumetric Flow		0,352 L/batch

Πίνακας V: Σύνθεση Υγρού (αριστερά) και Πηλού (δεξιά).

## 9 Ενζυμική Υδρόλυση (SHF)

### 9.1 Έκπλυση του πηλού της προεπεξεργασίας.

Το αρχικό βήμα στην διαδικασία της ενζυμικής υδρόλυσης είναι η έκπλυση του πηλού μας προς αφαίρεση κάθε ίχνους σακχάρου διαλελυμένου στο περιεχόμενο νερό. Ο λόγος που καθίσταται το πλύσιμο αυτό απαραίτητο είναι ότι η ενζυμική υδρόλυση είναι μια διαδικασία παραγωγής σακχάρων από κυτταρίνες, και όσο μικρότερη είναι η αρχική συγκέντρωση σε αυτές, τόσο πιο αποτελεσματική είναι η αντίδραση παραγωγή τους. Μια εξήγηση σε αυτό είναι ότι η μικρή συγκέντρωση σε αυτές στην υδατική φάση λειτουργεί ως δρώσα δύναμη για την παραγωγή νέων από την κυτταρίνη μέσω των ενζύμων. Επιπλέον, παραπροϊόντα όπως οι φουρφουράλες και οι HMF δημιουργούν επιπλέον παρεμπόδιση στην δράση των ενζύμων, όπως έχει παρατηρηθεί πειραματικά. Συνεπώς η πλήρης αφαίρεση τους καθίσταται απαραίτητη.

Αντιθέτως, στην ταυτόχρονη υδρόλυση και ζύμωση (SSF) το στάδιο της έκπλυσης μπορεί να παραλειφθεί, προσφέροντας σημαντική οικονομική τόνωση που αντισταθμίζει τα μειονεκτήματα της, όπως χαμηλότερη παραγωγικότητα λόγω μη βελτίστων συνθηκών κ.α. Ο λόγος για τον οποίο δεν μας χρειάζεται η έκπλυση αυτή είναι ότι οι αρχικές ποσότητες σακχάρων, όπως και οι παραγόμενες, αρχίζουν άμεσα να ζυμώνονται, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις τους να φθίνουν αντί να αυξάνουν κατά την πάροδο της αντίδρασης της υδρόλυσης, καθιστώντας τη «δρώσα δύναμη» και εδώ παρούσα.

Οι συνθήκες που επιλέγουμε για την έκπλυση δεν διαφέρουν πολύ από τις προαναφερθείσες για χημική ανάλυση. Έτσι ο πολτός πλένεται σε νερό θερμοκρασίας 50°C αναδευόμενος για περίπου 60 λεπτά, και κατόπιν φιλτράρεται με επιπλέον νερό προς δέσμευση των σακχάρων της εμπεριεχόμενης υγρασίας σε αυτό.

Το νερό της έκπλυσης με τα περιεχόμενα σάκχαρα αναμιγνύεται με το υγρό μέρος του φιλτραρίσματος της προεπεξεργασίας και κατευθύνεται προς ζύμωση.

### 9.2 Επιλογή ενζύμων και συνθήκες υδρόλυσης.

Η ενζυμική υδρόλυση της στερεού υπολείμματος της προεπεξεργασίας γίνεται με χρήση ενός εμπορικά διαθέσιμου μείγματος κυτταρινάσων, την **Celluclast 1,5L** (65 Filter Paper Units ανά g και 17-β-glucosidase IU ανά g) εμπλουτισμένη με την **Novozym 188** (376 β-glucosidase / g) οι οποίες παρέχονται στο L.T.H από την Δανέζικη εταιρία NovoNordisk A/S. Η δραστηριότητα του Filter Paper καθορίστηκε σύμφωνα με τη διαδικασία Mandels και η δραστηριότητα της β-glucosidase σύμφωνα με τη διαδικασία Berghem.

Η ενζυμική υδρόλυση του εκπλυμένου στερεού υπολείμματος τελείται σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις, είτε με 2.5% είτε με 5% w./w. ξηρής μάζας, με σκοπό τον ευκολότερο υπολογισμό των αποδόσεων σε σάκχαρα μετά το πέρας της διεργασίας. Έτσι πληρώνουμε δοχεία συνολικής μάζας 500 γρ., με 12.5 ή 25 γρ. ξηράς μάζας που αντιστοιχούν σε 75.8 και 151.5 γρ. πηλού αντίστοιχα, δεδομένου ότι τα ολικά στερεά του πηλού αντιστοιχούν στο 16.5% της μεικτής μάζας του.

Το ένζυμο Celluclast εμποτίζεται σε δόσεις των 1.1, 1.45, 1.80, 2.90, 5.80 γρ. ενώ το Novozym δοσολογείται σε 0.25, 0.33, 0.40, 0.65, 1.30 γρ. Και πάλι ο λόγος που δοκιμάζονται οι εναλλακτικές συγκεντρώσεις σε ένζυμα έναντι των τυπικών που προέρχονται από τη βιβλιογραφία (2.32γρ Celluclast και 0.52 γρ. Novozym) είναι ότι χρειάζεται να βρεθεί η βέλτιστη δοσολογία προς οικονομία σε ένζυμα στην περίπτωση της συγκεκριμένης συνθήκης (no.13), αλλά και της συγκεκριμένης σοδειάς βαγάσσης.

Το δοχείο που ήδη περιέχει τα ένζυμα και τον πηλό της επεξεργασμένης βαγάσσης, συμπληρώνεται με διάλυμα 0.1 mol/L sodium acetate buffer μέχρι να φτάσει η συνολική του μάζα στα 500 γρ. Το διάλυμα αυτό σκοπό έχει την συγκράτηση του pH σε σταθερά επίπεδα καθ' όλη την διάρκεια της υδρόλυσης και ίσο με 4.8, ενώ σε αντίθετη περίπτωση το pH θα εμφάνιζε πτωτική τάση μειώνοντας δραματικά την αποδοτικότητα της διεργασίας.

#	Στερεά	Ολική Μάζα (g)	DM (g)	WM (g)	Celluclast (g)	Novozym (g)	Enz / DM	Δ Enz (%)	Tween (g)
1	2.50%	500g	12.5	75.8	2.90	0.65	0.284		
2	5%	500g	25	151.5	5.80	1.30	0.284	0	
3	2.50%	500g	12.5	75.8	1.45	0.33	0.142	-50	
4	5%	500g	25	151.5	2.90	0.65	0.142	-50	
5	5%	500g	25	151.5	2.90	0.65	0.142	-50	0.125
6	5%	500g	25	151.5	1.80	0.40			
					1.10	0.25	0.142	-50	
7	5%	500g	25	151.5	1.80	0.40			
					1.10	0.25	0.142	-50	
8	5%	500g	25	151.5	1.80	0.40			
					1.10	0.25	0.142	-50	0.125

Total 175  
TS Slurry 8.20%  
TS Pulp 16.50%  
Slurry (g) 2134

Η υδρόλυση λαμβάνει χώρα για 72 ώρες και δείγματα λαμβάνονται στις 0, 3, 6, 12, 24, 36, 48, 72 ώρες από την έναρξη του πειράματος. Τα δοχεία βρίσκονται υπό συνεχή ανάδευση μέσα σε κλίβανο με σταθερή θερμοκρασία 40°C.

Τα δείγματα που λαμβάνονται φυγοκεντρίζονται στις 3000 rpm για 4 λεπτά, και το υγρό μέρος φυλάσσεται προς ανάλυση ενώ το στερεό διαχωρισμένο υπόλειμμα πετιέται. Μόλις συμπληρωθούν δείγματα για καθένα από τα αντιδραστήρια για κάθε χρονικό διάστημα, αυτά κατευθύνονται για ανάλυση. Όπως και στην προεπεξεργασία, έτσι και εδώ, το υγρό κλάσμα που περιέχει διαλυμένα τα σάκχαρα, αναλύεται με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) με ανιχνευτή αντανάκλασης (Shimadzu LC-10AT; Shimadzu, Kyoto, Japan). Η γλυκόζη, η ξυλόζη και η αραβινόζη οι φουρφουράλες και οι HMF, το ακετικό οξύ κ.α. διαχωρίζονται σε στήλη Aminex HPL-87P (Bio-Rad, Hercules, CA) στους 80°C με ροή νερού 0.5 mL/min.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων πάνω στην ενζυμική υδρόλυση **δεν ανακοινώθηκαν** από τον Henrique Baudel μέχρι την ολοκλήρωση της συγγραφής της διατριβής αυτής, διότι λόγω αντιφάσεων στα αποτελέσματα, καθίστανται απαραίτητες οι

επαναλήψεις ορισμένων πειραμάτων. Οι ανακοίνωση των αποτελεσμάτων αναμένεται τον Σεπτέμβριο του 2005, ενώ τα πειράματα στην ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση (SSF) θα εκτελεστούν κατά το χειμερινό εξάμηνο του ακαδημαϊκού έτους 2005-06.

## 10 Σχεδιασμός ενζυμικής υδρόλυσης στο SuperPRO designer.

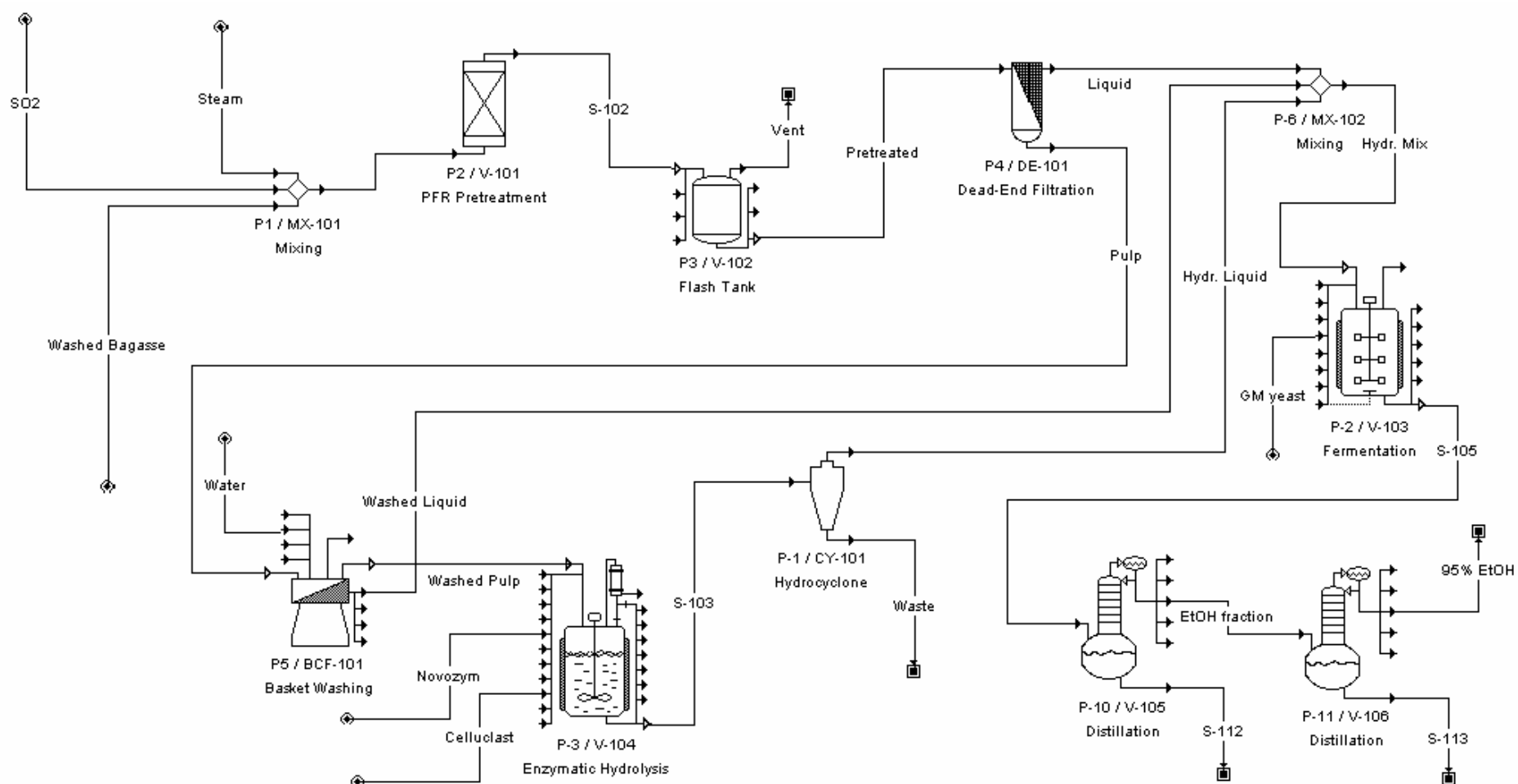
### 10.1 Σχεδιασμός ολοκληρωμένου φύλλου ροής

Συνεχίζοντας τον σχεδιασμό από το στάδιο της προεπεξεργασίας, κατευθύνουμε τον πηλό μας προς έκπλυση και το υγρό προς ζύμωση. Έτσι για την έκπλυση ορίζουμε μια μονάδα **basket cake filtration** στην οποία προσθέτουμε τη διεργασία «washing». Το νερό μέσω της διεργασίας ανακυκλώνεται και απομακρύνεται με ρυθμό κατάλληλο ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή απομάκρυνση εμπεριεχόμενων διαλελυμένων σακχάρων και παραπροϊόντων από το υγρό κλάσμα του πηλού. Το νερό της έκπλυσης τροφοδοτείται στο στάδιο της ζύμωσης επίσης, για πλήρη αξιοποίηση των σακχάρων και μεγαλύτερες συνεπώς αποδόσεις.

Ακολούθως, ο εκπλυμένος πηλός τροφοδοτείται σε **batch** αντιδραστήρα συνεχούς ανάδευσης όπου μαζί με τα ένζυμα, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 9, **υδρολύεται** προς απομάκρυνση όλων των εναπομεινασών ημικυτταρίνων και ενός μεγάλου ποσοστού (>85%) των περιεχόμενων κυτταρίνων. Για την συνθήκη προεπεξεργασίας no. 13 τα αποτελέσματα της ενζυμικής υδρόλυσης παρουσιάζονται γραφικά στο σχήμα ΙΧ του κεφαλαίου 7 καθώς και στους πίνακες του παραρτήματος.

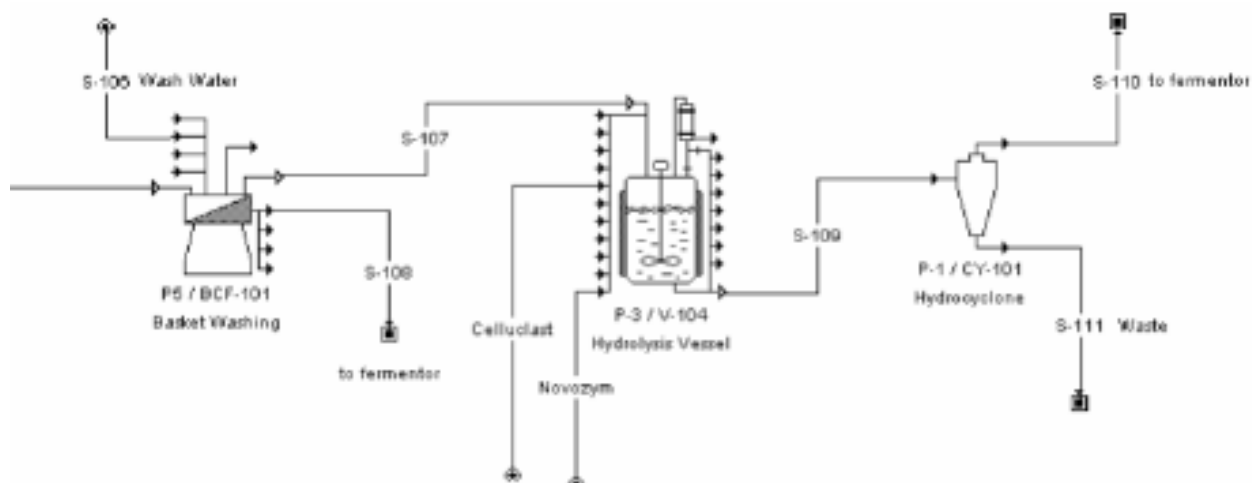
Ο πολτός [slurry] από τον αντιδραστήρα υδρόλυσης διαχωρίζεται με φυγοκέντριση σε μονάδα **υδροκυκλώνα** [hydrocyclone], και το στερεό υπόλειμμα απορρίπτεται ενώ το υγρό κατευθύνεται και αυτό προς υδρόλυση. Έτσι τα τρία ρεύματα της προεπεξεργασίας, έκπλυσης και φυγοκέντρισης συνενώνονται σε ένα στάδιο μίξης [**mixing**] και κατευθύνονται στον αντιδραστήρα αλκοολικής ζύμωσης [**batch fermentor**] όπου υπό κατάλληλες συνθήκες και προσθήκη γενετικά τροποποιημένης «ζύμης του αρτοποιού» το ζαχαρόνερο δημιουργεί αιθανόλη. Η αποδοτικότητα της συγκεκριμένης διεργασίας είναι περιορισμένη σε ποσοστά κάτω του 23%, ακόμα και για δείγματα με αυξημένη ζυμωσιμότητα. Το 23% αποτελεί το θεωρητικό μέγιστο που μπορεί να αποδοθεί από αλκοολική ζύμωση καθαρού διαλύματος γλυκόζης από τον *Saccharomyces Cerevisiae*.

Τέλος, οι δύο **στήλες κλασματικής απόσταξης** τοποθετούνται σε σειρά σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, με σκοπό την ανάκτηση αζεοτροπικού μείγματος 95% καύσιμης αιθανόλης.



Διάγραμμα VI : Το ολοκληρωμένο διάγραμμα ροής για παραγωγή βιοαιθανόλης από βαγάση.

## 10.2 Ρεύματα έκπλυσης και ενζυμικής υδρόλυσης.



Διάγραμμα VII : Διάγραμμα ροής ενζυμικής υδρόλυσης.

### 10.2.1 Ρεύματα εξόδου έκπλυσης.

Το νερό που στραγγίζεται από την έκπλυση και κατευθύνεται προς ζύμωση περιέχει υδατοδιαλυτές ουσίες, δηλαδή σάκχαρα και παραπροϊόντα της προεπεξεργασίας, καθώς και μικρό μέρος του καταλυτικού παράγοντα που πιθανώς αποδεσμεύτηκε από την βιομάζα. Φυσικά από το φιλτράρισμα που λαμβάνει χώρα για την αφαίρεση των υγρών έκπλυσης δεν περνούν κυτταρίνες και ημικυτταρίνες, ενώ απλό ύδωρ δεν είναι δυνατόν να διαλύσει και να απομακρύνει μέρος της λιγνίνης.

Η σύνθεση του ρεύματος υγρών έκπλυσης μετά το πέρας της διαδικασίας παρουσιάζεται στον κάτωθι πίνακα.

Composition Data				
	Component	Flowrate (g/batch)	Mass Comp. (%)	Concentration (g/L)
1	Acetic Acid	1,70181	0,0510	0,508624
2	Furfural	0,64926	0,0194	0,194045
3	Glucose	2,33955	0,0701	0,699228
4	HMF	0,06532	0,0020	0,019522
5	Sulfuric Acid	16,66170	0,4990	4,979721
6	Water	3304,12080	98,9484	987,510221
7	Xylose	13,69757	0,4102	4,093825

Πίνακας VI : Σύνθεση ρεύματος υγρών έκπλυσης [washwater stream]

Όπως είναι ευνόητο όλη η βιομάζα θα κατακρατηθεί από το φίλτρο της μονάδας *basket cake washing* και μαζί με μικρές ποσότητες σακχάρων που διέφυγαν του πλήρους καθαρισμού καθώς και παραπροϊόντων, καταλύτη, ανόργανων κ.α. θα διατεθούν προς επανεπεξεργασία, αυτή τη φορά σε αντιδραστήρα ενζυμικής υδρόλυσης.

Composition Data				
	Component	Flowrate (g/batch)	Mass Comp. (%)	Concentration (g/L)
1	Acetic-Acid	0,01719	0,0047	0,057062
2	Ash	14,55000	3,9620	48,298738
3	Furfural	0,00656	0,0018	0,021770
4	Glucan	123,96038	33,7545	411,486609
5	Glucose	0,02363	0,0064	0,078446
6	HMF	0,00066	0,0002	0,002190
7	Lignin	69,24000	18,8541	229,842244
8	Sulfuric Acid	0,16830	0,0458	0,558672
9	Water	120,53469	32,8216	400,115012
10	Xylan	38,31648	10,4336	127,191591
11	Xylose	0,42364	0,1154	1,406261

Πίνακας VII : Σύνθεση ρεύματος προς υδρόλυση.

## 10.2.2 Συνθήκες υδρόλυσης και αντιδράσεις.

Oper. Cond's	Volumes	Reactions	Emissions	Labor, etc.	Description	Scheduling
--------------	---------	-----------	-----------	-------------	-------------	------------

**Duration**

Setup Time  min

Process Time  h

**Power Consumption (for agitation, etc.)**

☒ Set Specific Power  kW/m<sup>3</sup>

☐ Set Power  kW

**Pressure** Set by User ☐

Pressure  bar

**Thermal Mode**

☒ Set Final Temp.  °C

☐ Adiabatic

☐ Set Duty

☒ Heating  kcal/h

☐ Cooling  kcal/h

Agent Rate  kg/h

**Heat Transfer**

Agent

Inlet Temp.  °C

Outlet Temp.  °C

Πίνακας VIII : Συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρα batch

Σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία εκτέλεσης της ενζυμικής υδρόλυσης που περιγράφεται στο 9<sup>ο</sup> κεφάλαιο, καταρτίζουμε τις **συνθήκες λειτουργίας** [operational conditions] του αντιδραστήρα. Στην 3<sup>η</sup> καρτέλα (Reactions) ορίζουμε τη στοιχειομετρία των αντιδράσεων όπως ακριβώς και στην προεπεξεργασία, με τη διαφορά, ότι εδώ αγνοούμε τον σχηματισμό παραπροϊόντων λόγω **μη έντονων** [non severe] συνθηκών.

- Κυτταρίνη (γλυκάνη) προς γλυκόζη  
 $(C_6H_{10}O_5)_n + H_2O \rightarrow n \cdot C_6H_{12}O_6$   
 Απλούστευση SuperPRO  
 $C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$
- Ημικυτταρίνες (ξυλάνη, αραβινάνη κλπ.) προς πεντόζες  
 $(C_5H_8O_5)_n + H_2O \rightarrow n \cdot C_5H_{10}O_5$   
 Απλούστευση SuperPRO  
 $C_5H_8O_4 + H_2O \rightarrow C_5H_{10}O_5$

Reactants				Products			
Component	Molar Coeff.	MW	Mass Coeff.	Component	Molar Coeff.	MW	Mass Coeff.
Glucan	1.00	162.14	162.14	Glucose	1.00	180.16	180.16
Water	1.00	18.02	18.02				
Total Mass: 180.160				Total Mass: 180.160			

Πίνακας IX : Στοιχειομετρία της αντίδρασης "Γλυκάνη προς Γλυκόζη" όπως αυτή ορίζεται στο το SuperPRO

Όπως και στην προεπεξεργασία έτσι και εδώ, οι μηχανισμοί λειτουργίας των ενζύμων είναι άγνωστοι. Εφαρμόζεται και εδώ λοιπόν **black box** μελέτη της απόδοσης της κάθε αντίδρασης, όπως ακριβώς περιγράφεται στην παράγραφο 8.2.1. Έτσι το SuperPRO καλείται να υπολογίσει τις συγκεντρώσεις στο ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα, όχι βάσει των βιβλιοθηκών [databases] του, αλλά βάσει των δικών μας πειραματικών αποτελεσμάτων.

Λόγω ελλείψεως τελικών χημικών αναλύσεων είναι άγνωστη η περιεκτικότητα σε ένζυμα των δειγμάτων μετά το πέρας της διαδικασίας. Συνεπώς τα ισοζύγια μάζας των Celluclast και Novozym είναι άγνωστα. Όμως, λόγω του ότι τα ένζυμα αυτά καθ' αυτόν δεν λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση, παρά δρουν σαν καταλύτες αυτής, το αν αυξάνονται η φθίνουν κατά τις 72h της αντίδρασης μας είναι αδιάφορο στο σχεδιασμό μας. Εξάλλου οι ποσότητες τους είναι μικρές εν σχέσει με την ολικό όγκο του αντιδραστήριου, και συνεπώς λίγο μόνο επηρεάζουν τις τελικές συγκεντρώσεις. Ως αποτέλεσμα των παραπάνω **τα ένζυμα αγνοούνται** στον σχεδιασμό μας και τα streams τους παραμένουν κενά. Με τη

συλλογή των χημικών αναλύσεων στο L.T.H. μελλοντικά θα μπορεί να συμπληρωθούν τα ακριβή ισοζύγια μάζας των ενζύμων.

### 10.2.3 Διαχωρισμός του ρεύματος εξόδου με φυγοκέντρωση.

Εν συνεχεία, ο πολτός της ενζυμικής υδρόλυσης φυγοκεντρίζεται. Οι συστάσεις των ρευμάτων διαχωρισμού παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

Composition Data				
	Component	Flowrate (g/batch)	Mass Comp. (%)	Concentration (g/L)
1	Acetic Acid	0,01633	0,0061	0,067154
2	Furfural	0,00649	0,0024	0,026699
3	Glucose	131,59005	49,3528	541,125487
4	HMF	0,00065	0,0002	0,002686
5	Sulfuric Acid	0,00337	0,0013	0,013842
6	Water	91,92170	34,4752	378,001024
7	Xylose	43,09257	16,1619	177,205563

Πίνακας X : Σύνθεση του καθαρισμένου προϊόντος προς ζύμωση.

Composition Data				
	Component	Flowrate (g/batch)	Mass Comp. (%)	Concentration (g/L)
1	Acetic Acid	0,00086	0,0009	0,014886
2	Ash	14,55000	14,4621	251,994004
3	Furfural	0,00007	0,0001	0,001136
4	Glucan	4,95842	4,9285	85,875666
5	Glucose	0,66126	0,6573	11,452418
6	Lignin	69,24000	68,8219	1199,179713
7	Sulfuric Acid	0,16493	0,1639	2,856521
8	Water	10,21352	10,1518	176,889776
9	Xylan	0,38316	0,3809	6,636098
10	Xylose	0,43528	0,4327	7,538665

Πίνακας XI : Σύνθεση του φυγοκεντρισμένου προϊόντος που απορρίπτουμε.

## 11 Συμπεράσματα και μελλοντικές εφαρμογές.

Η Βαγιάση, αντίθετα από το μαλακό ξύλο, απέδειξε ότι είναι ιδιαίτερα ευκόλως υδρολύσιμη στην προεπεξεργασία, με αποδόσεις που αγγίζουν το **50% σε πεντόζες** και 4.6% σε γλυκόζη. Παλαιότερες εφαρμογές σε δύο στάδια έδειξαν ότι τα οφέλη από προεπεξεργασία δύο σταδίων είναι μικρά, ενώ η αύξηση του κόστους ραγδαία. Συνεπώς η επιλογή **ενός σταδίου προεπεξεργασίας** αποτελεί μονόδρομο στην περίπτωση της βιοαιθανόλης από ζαχαρότευτλο.

Στην επιλογή καταλυτικού παράγοντα, η επιλογή είναι επίσης εύκολη, καθώς τα αποτελέσματα όλων των παλαιότερων μελετών, αλλά και αυτής του Henrique Baudel συνηγορούν υπέρ του **SO<sub>2</sub>**. Οι μεγάλες αποδόσεις σε γλυκόζη που εμφανίζει το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> είναι αδιάφορες μπροστά στις μειωμένες αποδόσεις σε πεντόζες, και την μειωμένη ζυμωσιμότητα του προϊόντος. Τελικά οι αποδόσεις σε αιθανόλη είναι δραματικά μεγαλύτερες με τη χρήση SO<sub>2</sub>.

Στην ερώτηση **SHF ή SSF** ακριβής απάντηση δεν μπορεί να δοθεί λόγω έλλειψης δοκιμών στην περίπτωση της Ταυτόχρονης Σακχαροποίησης και Υδρόλυσης. Παρ' αυτά, οι πολύ μεγάλες αποδόσεις της Ξεχωριστής Ενζυμικής Υδρόλυσης, δηλ. σχεδόν **100% σε πεντόζες** και πάνω από **90% σε γλυκόζη**, καθώς η σίγουρα μεγαλύτερη απόδοση σε ζύμωση λόγω ιδανικών συνθηκών, μας οδηγούν με λογική βεβαιότητα στην επιλογή της SHF ως την πιο αποδοτική διεργασία. Πιθανόν όμως σε βιομηχανική κλίμακα ενίοτε να επιλεγεί η SSF ως πιο οικονομική λύση, αγνοώντας τις μειωμένες αποδόσεις της. Αυτό ενδέχεται να συμβεί σε περιπτώσεις όπου πρώτη ύλη μπορεί να αποκτηθεί σε εξασφαλισμένες χαμηλές τιμές, ή υπάρχει ανάγκη οικονομίας στον εξοπλισμό βάσει του προϋπολογισμού της επιχείρησης.

Ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα που απασχολεί τα περασμένα χρόνια τους επιστήμονες είναι η **αξιοποίηση** των παραγόμενων **πεντοζών** μέσω ζύμωσης τους σε αιθανόλη. Στην περίπτωση του μαλακού ξύλου η περιεκτικότητα σε ημικυτταρίνες και συνεπώς πεντόζες είναι μικρή και στόχος είναι η αξιοποίηση των πεντοζών ως τροφή για το ζυμομύκητα (μέσω μετάλλαξης αυτού) με σκοπό την μείωση της καταναλισκόμενης γλυκόζης και συνεπώς την επίτευξη μεγαλύτερης απόδοσης της αλκοολικής ζύμωσης της γλυκόζης από την τυπική μέγιστη (23%).

Σε βιομάζα με 28% ημικυτταρίνες, όπως η βαγιάση, η αξιοποίηση των πεντοζών χαρακτηρίζεται παραπάνω από απαραίτητη για τη βιωσιμότητα του όλου εγχειρήματος. Σε αντίθετη περίπτωση, περισσότερο από το 1/3 των σακχάρων θα παραμείνουν αναξιοποίητα. Ήδη από βιοτεχνολογικά ινστιτούτα με τα οποία συνεργάζεται το L.T.H. παράγονται οργανισμοί ζύμωσης πεντοζών, καθώς και γενετικά τροποποιημένοι *Z. Cerevisiae* ικανοί να ζυμώσουν και τα δύο είδη σακχάρων (Πηγή-βιβλιογραφία no.4). Η πειραματική χρήση τους προς εξακρίβωση των δυνατοτήτων που οι νέοι αυτοί οργανισμοί μας παρέχουν, καθώς και η πτώση των τιμών απόκτησης τους, αποτελούν τις προϋποθέσεις για την υιοθέτηση τους στην βιομηχανία.

Στα πλαίσια της Ευρωπαϊκής Χάρτας για την προώθηση βιοκαυσίμων, η Ελλάδα ανταποκρίθηκε με το πρόγραμμα «sweet sorghum to bioethanol for urban transport applications» ενώ συμμετείχε σε 20 από τα 70 προγράμματα της Ευρωπαϊκής Ένωσης για

βιοκαύσιμα. Το γλυκό σόργο αποτελεί ένα «ενεργειακό σιτηρό» που μπορεί να καλλιεργηθεί κυρίως για την παραγωγή καύσιμης αιθανόλης. Το σόργο είναι ανθεκτικό σε ξηρές συνθήκες, έχει μικρές απαιτήσεις σε άζωτο και παρουσιάζει την ελάχιστη απαίτηση σε νερό από όλα τα καλλιεργούμενα σιτηρά. Συνεπώς ταιριάζει πλήρως στις βορειοελλαδικές κλιματικές συνθήκες, ενώ η καλλιέργεια του είναι ιδιαίτερα οικονομική χαρακτηριστικό απαραίτητο για βιομάζα αποκλειστικά προς παραγωγή καυσίμων.

Οι γνώσεις και η εμπειρία από τις μελέτες των Guido Zacchi, Mats Galbe, Carlos Martin, Johanna Soderstrom και Henrique Baudel που οδήγησαν στην συνοπτική αυτή περιγραφή της παραγωγής βιοαιθανόλης από ζαχαρότευτλο μπορούν να εφαρμοστούν στην μελέτη της εξαγωγής βιοαιθανόλης από σόργο, με σκοπό την βελτιστοποίηση της και την απόκτηση επιπλέον τεχνογνωσίας μέσω μιας διευρυμένης έρευνας.

## 12 Πηγές και βιβλιογραφία.

1. *Development of Chemical and Biochemical Process for the Production of Ethanol and Chemicals from Sugarcane Bagasse*; Henrique M. Baudel; Post Doctorate Thesis; LTH / Lund University, Sweden
2. *Optimization of Two-step Steam Pretreatment of Softwood for Bioethanol Production*; Johanna Soderstrom; LTH / Lund University, Sweden; 2004
3. *Comparison of the Fermentability of Enzymatic Hydrolyzates of Sugarcane Bagasse Pretreated by Steam Explosion Using Different Impregnating Agents*; Carlos Martin, Mats Galbe, Nils-Olof Nilvebrant, Leif J. Jonsson; LTH / Lund University, Sweden; 2002
4. *Ethanol Production from Enzymatic Hydrolyzates of Sugarcane Bagasse using Recombinant Xylose-Utilizing Saccharomyces Cerevisiae*; Carlos Martin, Mats Galbe, C. Fredrik Wahlbom, Barbel Hahn-Hagerdal, Leif J. Jonsson; LTH / Lund University, Sweden; 2002
5. *The Alcohol Textbook*; Third Edition; K. Jacques, T.P. Lyons, D.R. Kelsall, Nottingham University Press; Nottingham; 1999
6. *Bioethanol from Wood, Cellulase Enzyme Production*; Zsolt Szengyel; LTH / Lund University, Sweden; 2000
7. *Bioethanol Production: Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Softwood*; Charlotte Tengborg; LTH / Lund University, Sweden; 2000
8. *Promoting Biofuels in Europe: Securing a Cleaner Future for Transport*; European Commission, Directorate General for Energy and Transport.

# Παράρτημα I

## - Ανάλυση πειραματικών αποτελεσμάτων.

Τα παρακάτω φύλλα εργασίας είναι μέρος της ερευνητικής δουλειάς του κ.κ. Henrique Baudel και παρουσιάζονται αυτούσια.

S	Step	Raw Material				Proc variables					Hydrolyzate composition (g/L)											
		WW (g)	H <sub>2</sub> O (%)	type	DW (g)	T (oC)	SO <sub>2</sub>			t (min)	Log R <sub>0</sub>	xylose			arab total	glucose			Sug	Ac Acid	Furf	HMF
							(g)	(% DM)	(% H <sub>2</sub> O)			mono	oligo	Total		mono	oligo	Total				
4	ST1	1200	75%	GRB	300	180	0.0	0.00	0.0	5	3.054	0.35	2.34	2.69	0.87	0.28	1.96	2.24	5.80	0.03	0.95	0.10
5	ST1	1200	75%	GRB	300	180	0.0	0.00	0.0	10	3.355	0.45	3.09	3.54	0.70	0.29	0.47	0.76	5.00	0.11	0.98	0.08
6	ST1	1200	75%	GRB	300	180	0.0	0.00	0.0	10	3.355	0.48	4.31	4.79	1.07	0.32	2.79	3.11	8.97	0.10	0.97	0.08
7	ST1	1304	77%	GRB	300	180	20.0	6.67	2.0	5	3.054	24.51	5.99	30.50	2.73	2.85	1.02	3.87	37.10	2.64	0.68	0.02
9	ST1	1304	77%	GRB	300	180	20.0	6.67	2.0	10	3.355	19.67	1.32	20.99	1.94	2.84	0.19	3.03	25.96	2.74	0.94	0.10
10	ST1	1200	74%	GRB	312	190	0.0	0.00	0.0	5	3.349	0.71	3.28	3.99	0.73	0.36	0.40	0.76	5.48	0.15	0.62	0.09
11	ST1	1200	74%	GRB	312	190	0.0	0.00	0.0	10	3.650	0.45	2.01	2.46	0.34	0.38	0.13	0.51	3.31	0.29	0.94	0.08
12	ST1	1200	74%	GRB	312	205	0.0	0.00	0.0	10	4.092	2.01	6.82	8.83	0.98	0.48	0.47	0.95	10.76	0.62	0.95	0.09
13	ST1	1154	74%	GRB	300	190	17.0	5.67	2.0	5	3.349	12.25	5.36	17.61	1.53	2.71	0.33	3.04	22.18	2.58	0.98	0.10
14	ST1	1500	80%	GRB	300	190	26.0	8.67	2.2	10	3.650	9.48	3.32	12.80	1.56	2.54	0.23	2.77	17.13	1.92	1.05	0.14
15	ST1	1154	74%	GRB	300	205	17.0	5.67	2.0	10	4.092	15.08	1.35	16.43	1.52	3.51	0.03	3.54	21.49	2.79	1.03	0.15
18	ST1	1500	80%	SRB	300	190	26.0	8.67	2.2	10	3.650	17.11	4.70	21.81	2.37	3.53	0.93	4.46	28.64	2.71	0.99	0.13
19	ST1	1200	75%	GRB	300	190	0.75	0.25	0.1	10	3.650	1.37	4.35	5.72	0.82	0.44	0.45	0.89	7.43	0.34	0.94	0.12
20	ST1	1200	75%	GRB	300	205	0.75	0.25	0.1	10	4.092	3.46	9.10	12.56	1.42	0.76	0.99	1.75	15.73	0.69	0.94	0.10
21	ST1	1200	75%	GRB	300	180	0.75	0.25	0.1	10	3.355	1.77	10.12	11.89	1.59	0.50	1.20	1.70	15.18	0.04	0.95	0.08
22	ST2	1148	75%	S19	282	190	17.0	6.02	2.0	5	3.349		0.00				0.00					
23	ST2	986	72%	S20	276	190	13.5	4.89	1.9	5	3.349		0.00				0.00					
24	ST2	956	77%	S21	221	190	14.5	6.57	2.0	5	3.349		0.00				0.00					
25	ST2	1051	82%	S10	189	190	20.0	10.57	2.3	5	3.349		0.00				0.00					
26	ST2	1500	80%	S5/6	300	190	20.0	6.67	1.7	5	3.349		0.00				0.00					
27	ST1	1200	75%	GRB	300	190	17.0	5.67	1.9	10	3.650											
28	ST1	1200	75%	SRB	300	190	17.0	5.67	1.9	5	3.349											
29	ST1	1200	50%	GRB	600	190	12.0	2.00	2.0	5	3.349											

Initial Pulp:		Xylan (g/100g DM)		24.32	72.96	Theoretical xylose (g/100g DM)		27.64	82.90909091	Klason lignin (g/100g DM)		20.48
n = 23		Arabinan (g/100g DM)		1.98		Theoretical arabinose (g/100g DM)		2.25	6.75	AS lignin (g/100g DM)		2.60
		Glucan (g/100g DM)		43.44	130.32	Theoretical glucose (g/100g DM)		48.27	144.8			

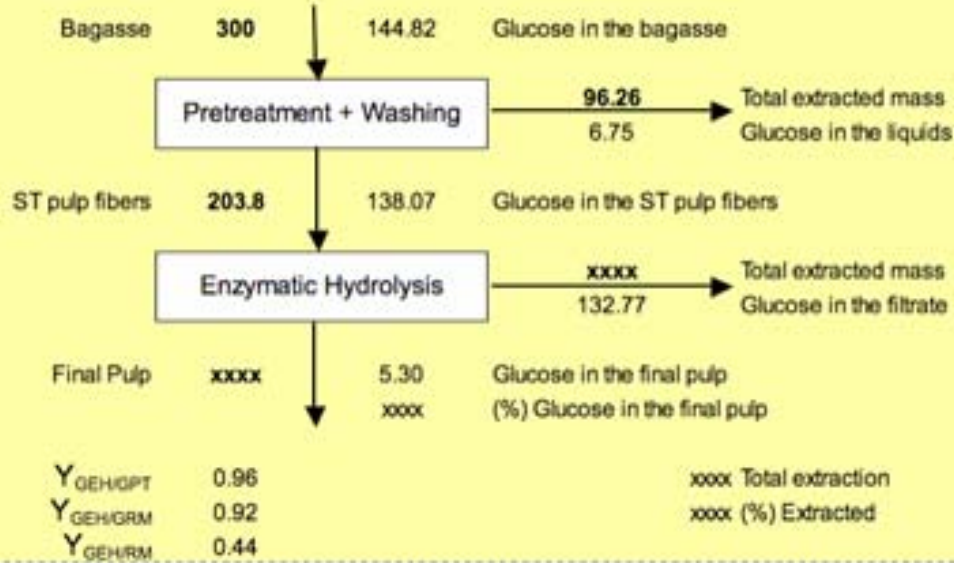
Pulp / Filtrate							Production Parameters (g/100g DM)										
WW (g)	TS (%)	DW (g)	V <sub>LS</sub> (L)	V <sub>LF</sub> (L)	V (L)	pH	xylose		arabinose		glucose		Sug (m)	AcA (m)	Furf (m)	HMF (m)	Yield
							(m)	%	(m)	%	(m)	%					
1772	15.2%	268.5	1.50	1.21	2.71	4.36	2.43	8.8	0.79	34.9	2.02	4.2	5.24	0.03	0.86	0.09	89.49
1670	16.9%	251.6	1.42	1.18	2.60	4.28	3.07	11.1	0.61	27.0	0.66	1.4	4.33	0.10	0.85	0.07	83.87
1386	17.1%	237.0	1.15	0.84	1.99	4.26	3.18	11.5	0.71	31.5	2.06	4.3	5.95	0.07	0.64	0.05	79.00
720	27.8%	199.9	0.52	1.12	1.64	1.78	16.68	60.3	1.49	66.3	2.12	4.4	20.29	1.44	0.37	0.01	66.64
840	24.8%	208.6	0.63	1.27	1.90	1.77	13.30	48.1	1.23	54.6	1.92	4.0	16.45	1.74	0.60	0.06	69.54
1374	18.5%	254.2	1.12	1.18	2.30	4.15	2.94	10.6	0.54	23.9	0.56	1.2	4.04	0.11	0.46	0.07	81.47
1289	18.9%	243.6	1.05	1.91	2.96	3.97	2.33	8.4	0.32	14.3	0.48	1.0	3.14	0.28	0.89	0.08	78.08
1167	19.5%	227.6	0.94	2.11	3.05	3.74	8.63	31.2	0.96	42.6	0.93	1.9	10.52	0.61	0.93	0.09	72.94
2426	8.4%	203.8	2.22	0.00	2.22	1.67	13.03	47.1	1.13	50.3	2.25	4.7	16.41	1.91	0.73	0.07	67.92
637	30.0%	191.1	0.45	1.83	2.28	1.81	9.73	35.2	1.19	52.7	2.11	4.4	13.02	1.46	0.80	0.11	63.70
2610	6.4%	167.0	2.44	0.00	2.44	1.68	13.36	48.3	1.24	54.9	2.88	6.0	17.48	2.27	0.84	0.12	55.67
1206	17.0%	205.0	1.00	1.54	2.54	1.93	18.47	66.8	2.01	89.2	3.78	7.8	24.25	2.29	0.84	0.11	68.34
1377	16.1%	221.697	1.16	1.76	2.92	3.57	5.57	20.1	0.80	35.5	0.87	1.8	7.23	0.33	0.91	0.12	73.90
1200	18.0%	215.4	0.98	1.78	2.76	3.29	11.56	41.8	1.31	58.1	1.61	3.3	14.47	0.63	0.86	0.09	71.80
1191	19.9%	237.0	0.95	1.04	1.99	3.33	7.89	28.5	1.05	46.9	1.13	2.3	10.07	0.03	0.63	0.05	79.00
619		0.0				1.88											0.00
867		0.0				1.83											0.00
651	23.9%	155.6				1.75											70.47
557	24.7%	137.5				1.78											72.70
1084	24.6%	266.7				1.74											88.91

GRB: Gross (Not sieved) Raw Bagasse

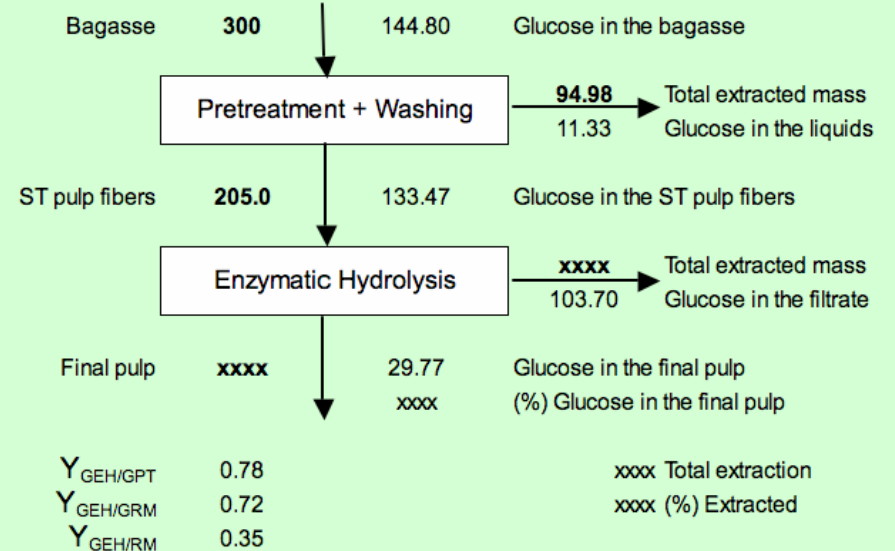
SRB: Sieved Raw Bagasse

Prov	NREL%	Cglu	NREL GLUCOSE		NREL%	Cglu	Veh
			Veh	UTBYTE			
4a	0.548	3.37	0.47	0.290	0.549	3.06	0.47
4b	0.551	2.74	0.46	0.231			
7a	0.718	11.23	0.48	0.745	0.726	11.12	0.48
7b	0.735	11.01	0.48	0.718			
9a	0.735	11.41	0.48	0.742	0.750	11.10	0.48
9b	0.766	10.78	0.48	0.669			
10a	0.600	3.98	0.48	0.316	0.569	3.61	0.48
10b	0.537	3.25	0.48	0.292			
11a	0.602	4.82	0.47	0.380	0.616	4.83	0.47
11b	0.629	4.84	0.47	0.364			
12a	0.640	7.50	0.47	0.555	0.648	7.70	0.48
12b	0.656	7.90	0.48	0.575			
13a	0.752	13.72	0.47	0.863	0.758	13.69	0.48
13b	0.763	13.65	0.48	0.857			
15a	0.840	13.17	0.48	0.749	0.799	13.21	0.48
15b	0.758	13.25	0.48	0.837			
13Ea	0.899	13.96	0.48	0.745	0.870	14.48	0.48
13Eb	0.842	14.99	0.48	0.858			
14a	0.639	8.45	0.48	0.636	0.615	8.24	0.48
14b	0.591	8.03	0.48	0.651			
18a	0.623	10.45	0.48	0.805	0.616	10.56	0.48
18b	0.609	10.67	0.48	0.838			
19a	0.510	3.62	0.47	0.337	0.506	3.66	0.47
19b	0.502	3.70	0.47	0.349			
20a	0.638	8.17	0.48	0.611	0.618	8.12	0.48
20b	0.598	8.08	0.48	0.649			
21a	0.536	5.22	0.48	0.463	0.540	5.14	0.48
21b	0.543	5.06	0.48	0.445			

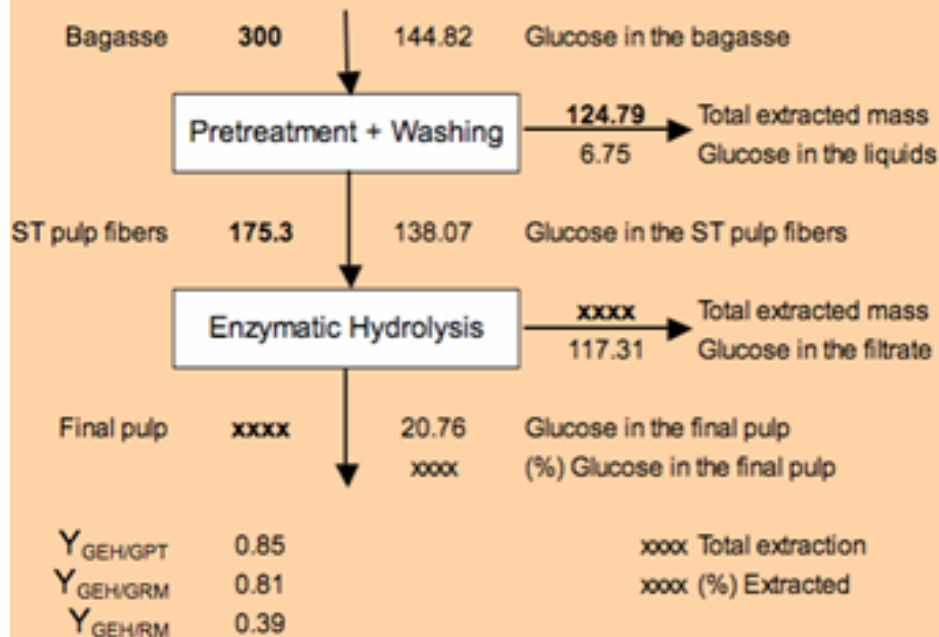
### MATERIAL BALANCE SEQUENCE 13



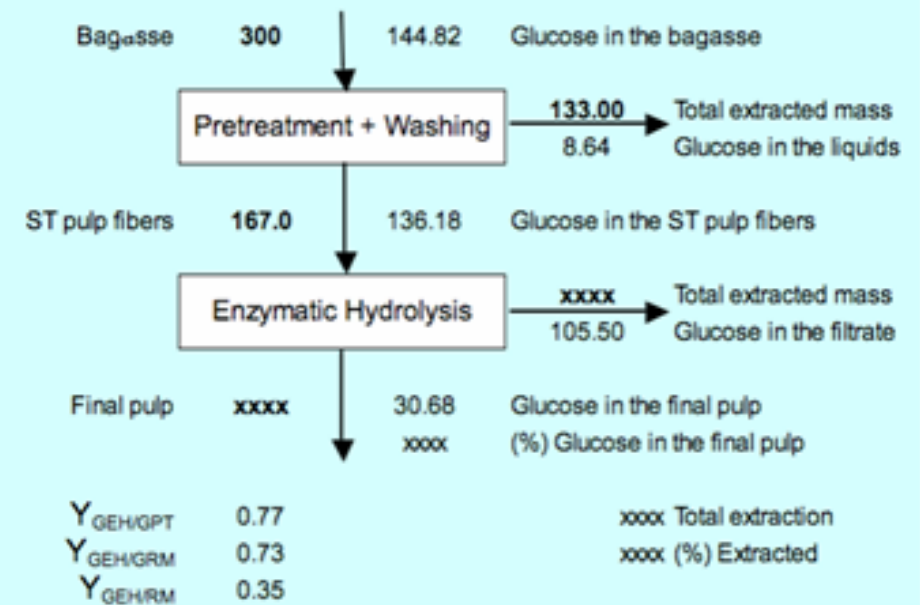
### MATERIAL BALANCE SEQUENCE 18



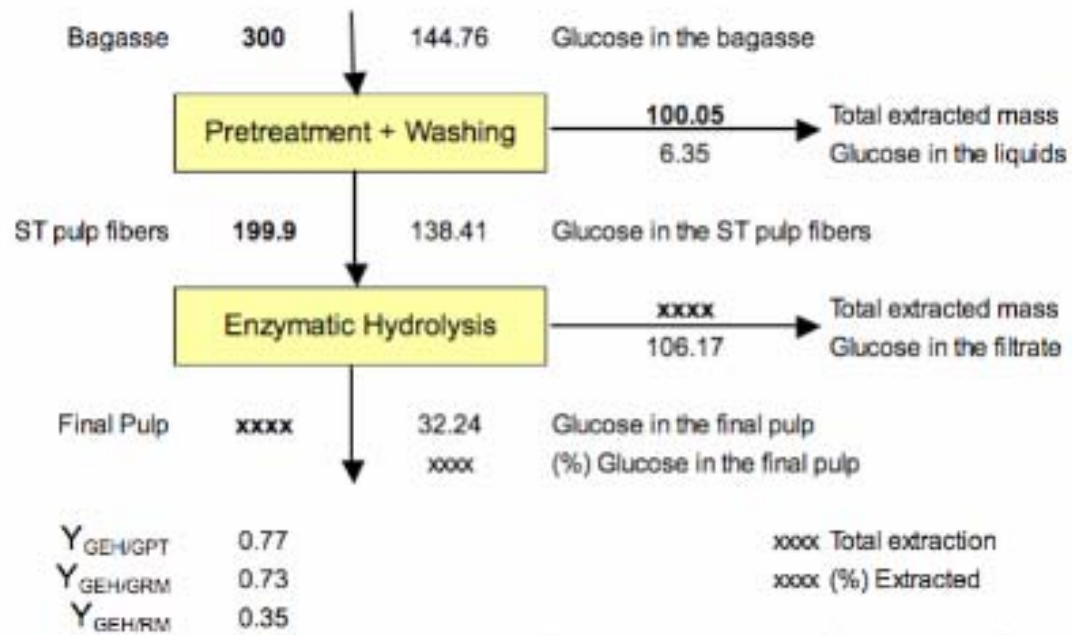
### MATERIAL BALANCE SEQUENCE 13a ETHANOL WASHED



### MATERIAL BALANCE SEQUENCE 15

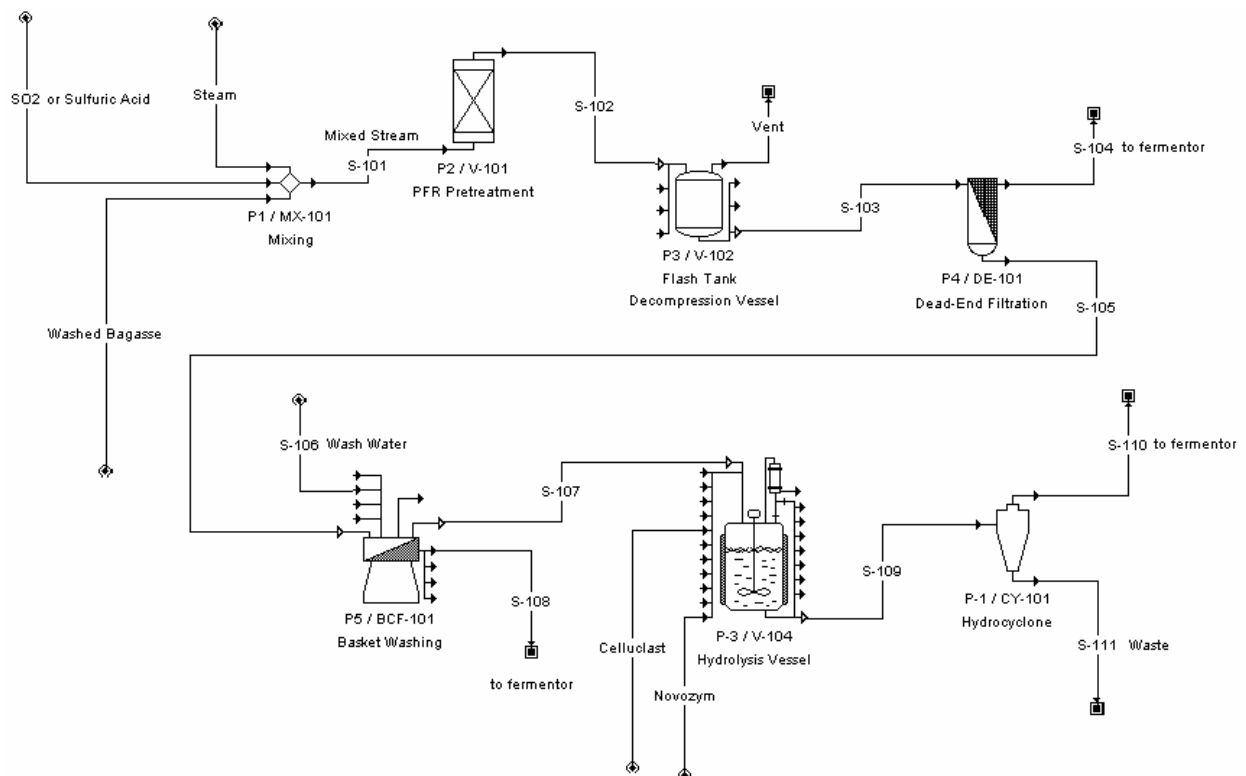


## MATERIAL BALANCE SEQUENCE 7



# Παράρτημα II

- Τα Stream Reports του μοντέλου στο SuperPRO.



# OVERALL PROCESS DATA

Annual operating time	=	7920.00 h
Annual Throughput	=	0.00 kg MP
Batch Throughput	=	0.00 kg MP
Recipe Batch Time	=	72.00 h
Recipe Cycle Time	=	72.00 h
Number of Batches Per Year	=	110

MP = Main Product = unknown

## STARTING MATERIAL REQUIREMENTS

Section Name	Starting Material	Active Product	Gross Yield (%)	Amt Needed kg Sin/kg MP
Main Section	(none)	(none)	Unknown	Unknown

Sin = Section Starting Material

Aout = Section Active Product

## BULK RAW MATERIAL REQUIREMENTS PER SECTION

SECTIONS IN: Main Branch

Main Section

Raw Material	kg/Year	kg/Batch	kg/kg MP
Water	399.89	3.635	N/A
Ash	1.60	0.015	N/A
Xylan	8.82	0.080	N/A
Lignin	7.62	0.069	N/A
Acetic-Acid	0.63	0.006	N/A
Glucan	14.34	0.130	N/A
Sulfuric Acid	1.87	0.017	N/A
Section Total	434.76	3.952	N/A

## SUMMARY (Entire Flowsheet)

Raw Material	kg/Year	kg/Batch	kg/kg MP
Water	399.89	3.635	N/A
Ash	1.60	0.015	N/A
Xylan	8.82	0.080	N/A
Lignin	7.62	0.069	N/A
Acetic-Acid	0.63	0.006	N/A
Glucan	14.34	0.130	N/A
Sulfuric Acid	1.87	0.017	N/A
Flowsheet Total	434.76	3.952	N/A

BREAKDOWN PER RAW MATERIAL AND SECTION (kg/batch)

Raw Material	Main section	subtotal
Water	3.635	3.635
Ash	0.015	0.015
Xylan	0.080	0.080
Lignin	0.069	0.069
Acetic-Acid	0.006	0.006
Glucan	0.130	0.130
sulfuric Acid	0.017	0.017
TOTAL	3.952	3.952

BREAKDOWN PER RAW MATERIAL AND SECTION (kg/year)

Raw Material	Main section	subtotal
Water	399.9	399.9
Ash	1.6	1.6
Xylan	8.8	8.8
Lignin	7.6	7.6
Acetic-Acid	0.6	0.6
Glucan	14.3	14.3
sulfuric Acid	1.9	1.9
TOTAL	434.8	434.8

COMPONENT BALANCE AND STREAM REPORT

STREAM NAME	Steam	SO2	Washed Baga	S-101	S-102
SOURCE	INPUT	INPUT	INPUT	P1	P2
DESTINATION	P1	P1	P1	P2	P3

STREAM PROPERTIES

ACTIVITY	u/ml	0.0	0.0	0.0	0.0
TEMP	°C	190.0	0.0	25.0	106.9
PRES	bar	40.0	40.0	40.0	40.0
DENSITY	g/L	18.719	1852.232	1063.323	26.327

COMPONENT FLOWRATES (kg/Batch)

Acetic-Acid	0.0000	0.0000	0.0057	0.0057	0.0057
Ash	0.0000	0.0000	0.0145	0.0145	0.0145
Furfural	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0022
Glucan	0.0000	0.0000	0.1303	0.1303	0.1240
Glucose	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0068
HMF	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002
Lignin	0.0000	0.0000	0.0692	0.0692	0.0692
Sulfuric Acid	0.0000	0.0170	0.0000	0.0170	0.0170
Water	1.1600	0.0000	0.8540	2.0140	2.0089
Xylan	0.0000	0.0000	0.0802	0.0802	0.0383
Xylose	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0441
TOTAL (kg/batch)	1.1600	0.0170	1.1540	2.3310	2.3310
TOTAL (L/batch)	61.9691	0.0092	1.0853	88.5398	107.6683

STREAM NAME	S-106	S-105	S-107	S-108	S-109
SOURCE	INPUT	P4	P5	P5	P-3
DESTINATION	P5	P5	P-3	OUTPUT	P-1
=====					
STREAM PROPERTIES					
ACTIVITY U/ml	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TEMP °C	25.0	20.0	20.5	24.0	40.0
PRES bar	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
DENSITY g/L	994.704	1234.496	1219.059	1001.360	1219.953
COMPONENT FLOWRATES (kg/Batch)					
Acetic-Acid	0.0000	0.0017	0.0000	0.0017	0.0000
Ash	0.0000	0.0145	0.0145	0.0000	0.0145
Furfural	0.0000	0.0007	0.0000	0.0006	0.0000
Glucan	0.0000	0.1240	0.1240	0.0000	0.0050
Glucose	0.0000	0.0024	0.0000	0.0023	0.1323
HMF	0.0000	0.0001	0.0000	0.0001	0.0000
Lignin	0.0000	0.0692	0.0692	0.0000	0.0692
Sulfuric Acid	0.0000	0.0168	0.0002	0.0167	0.0002
Water	1.6214	0.1205	0.1205	1.6214	0.1021
Xylan	0.0000	0.0383	0.0383	0.0000	0.0004
Xylose	0.0000	0.0141	0.0004	0.0137	0.0435
=====					
TOTAL (kg/batch)	1.6214	0.4024	0.3672	1.6565	0.3672
TOTAL (L/batch)	1.6300	0.3259	0.3013	1.6543	0.3010
=====					
STREAM NAME	S-110	S-111	S-103	S-104	
SOURCE	P-1	P-1	P3	P4	
DESTINATION	OUTPUT	OUTPUT	P4	OUTPUT	
=====					
STREAM PROPERTIES					
ACTIVITY U/ml	0.0	0.0	0.0	0.0	
TEMP °C	40.0	25.0	20.0	20.0	
PRES bar	1.0	1.0	1.0	1.0	
DENSITY g/L	1096.442	1742.439	1033.702	999.776	
COMPONENT FLOWRATES (kg/Batch)					
Acetic-Acid	0.0000	0.0000	0.0057	0.0040	
Ash	0.0000	0.0145	0.0145	0.0000	
Furfural	0.0000	0.0000	0.0022	0.0015	
Glucan	0.0000	0.0050	0.1240	0.0000	
Glucose	0.1316	0.0007	0.0068	0.0044	
HMF	0.0000	0.0000	0.0002	0.0002	
Lignin	0.0000	0.0692	0.0692	0.0000	
Sulfuric Acid	0.0000	0.0002	0.0170	0.0002	
Water	0.0919	0.0102	2.0089	1.8884	
Xylan	0.0000	0.0004	0.0383	0.0000	
Xylose	0.0431	0.0004	0.0441	0.0300	
=====					
TOTAL (kg/batch)	0.2666	0.1006	2.3310	1.9286	
TOTAL (L/batch)	0.2432	0.0577	2.2550	1.9291	
=====					

# EQUIPMENT CONTENTS

```
*****
EQUIPMENT : V-101
*****
```

```
*****
EQUIPMENT : MX-101
*****
```

```
*****
EQUIPMENT : V-102
*****
```

PROCEDURE : P3

operation	Time (in h)	volume (in L)
START	0.08	0.000
AFTER AUTO-INIT	0.08	0.256
COOL-1 (Batch Cooling)	0.33	2.255
END	0.33	0.000

```
*****
EQUIPMENT : DE-101
*****
```

```
*****
EQUIPMENT : BCF-101
*****
```

PROCEDURE : P5

operation	Time (in h)	volume (in L)
START	0.00	0.000
AFTER AUTO-INIT	0.00	0.326
CAKE-WASH-1 (Cake wash)	0.08	0.326
FILTER-1 (Cloth Filtration)	0.67	0.301
END	0.67	0.000

```
*****
EQUIPMENT : V-104
*****
```

PROCEDURE : P-3

operation	Time (in h)	volume (in L)
START	0.00	0.000
AFTER AUTO-INIT	0.00	0.301
REACT-1 (Batch Stoich. Reaction)	72.00	0.301
END	72.00	0.000

```
*****
```