



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

(Δ.Π.Μ.Σ.)

«ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ»

1^η Κατεύθυνση Σπουδών

***Αξιοποίηση βιοαποβλήτων και
υπολειμματικής βιομάζας για
παραγωγή βιοκαυσίμων -
Η περίπτωση της Ελλάδας***

ΓΕΩΡΓΙΑ Κ. ΓΕΩΡΓΟΥΛΑ
Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούνιος 2015

**Περιβάλλον
και
Ανάπτυξη**

Επιβλέπουσα: Καθηγήτρια Μ. Λοϊζίδου



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
(Δ.Π.Μ.Σ.)

«ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ»

1^η Κατεύθυνση Σπουδών

***Αξιοποίηση βιοαποβλήτων και
υπολειμματικής βιομάζας για
παραγωγή βιοκαυσίμων -
Η περίπτωση της Ελλάδας***

ΓΕΩΡΓΙΑ Κ. ΓΕΩΡΓΟΥΛΑ
Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

Διπλωματική Εργασία η οποία υποβάλλεται για μερική
εκπλήρωση των απαιτήσεων του Διεπιστημονικού -
Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών
Σπουδών «Περιβάλλον και Ανάπτυξη».

Αθήνα, Ιούνιος 2015

Επιβλέπουσα: Καθηγήτρια Μ. Λοϊζίδου

Επιτροπή Παρακολούθησης:

Καθηγήτρια Μ. Λοϊζίδου

Καθηγητής Δ. Κέκος

Καθηγήτρια Α. Χαραλάμπους

**Περιβάλλον
και
Ανάπτυξη**

Η μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία της Γεωργίας Γεωργούλα με τίτλο «Αξιοποίηση βιοαποβλήτων και υπολειμματικής βιομάζας για παραγωγή βιοκαυσίμων - Η περίπτωση της Ελλάδας» εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την

.....
Μαρία Λοϊζίδου

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

.....
Δημήτριος Κέκος

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Αικατερίνη Χαραλάμπους

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
SUMMARY	4
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
1. ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΓΙΑ ΤΑ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ.....	7
1.1 Ορισμοί και κατηγορίες βιοκαυσίμων.....	7
1.2 Παγκόσμιο πλαίσιο για τα βιοκαύσιμα	14
1.3 Ευρωπαϊκό θεσμικό πλαίσιο	17
1.4 Ελληνική νομοθεσία για τα βιοκαύσιμα.....	19
2. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ.....	20
2.1 Γενικά.....	20
2.2 Βιοκαύσιμα πρώτης γενεάς.....	20
2.2.1 Πρώτες ύλες που περιέχουν ζυμώσιμα σάκχαρα.....	20
2.2.2 Πρώτες ύλες που περιέχουν άμυλο.....	22
2.2.3 Φυτικά έλαια.....	24
2.2.4 Ζωικά λίπη.....	30
2.3 Βιοκαύσιμα δεύτερης γενεάς.....	32
2.3.1 Λιγνινοκυτταρινούχες πρώτες ύλες.....	32
2.3.2 Χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια.....	39
2.3.3 Κτηνοτροφικά απόβλητα.....	41
2.3.4 Ιλύς βιολογικών καθαρισμών.....	41
2.4 Βιοκαύσιμα τρίτης γενεάς	42
2.4.1 Μικροφύκη.....	43
2.4.2 Μακροφύκη	44
3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ.....	49
3.1 Εισαγωγή	49
3.2 Βιοαιθανόλη.....	51
3.2.1 Διεργασίες παραγωγής βιοαιθανόλης	52
3.2.1.1 Τύποι βιοαντιδραστήρων	52
3.2.1.2 Διεργασία διαλείποντος έργου	52
3.2.1.3 Διεργασία ημι-διαλείποντος έργου	53
3.2.1.4 Διεργασία συνεχούς έργου	53

3.2.2 Παραγωγή αιθανόλης από σακχαρούχες πρώτες ύλες.....	54
3.2.3 Παραγωγή αιθανόλης από αμυλούχες πρώτες ύλες.....	57
3.2.4 Παραγωγή αιθανόλης από λιγνινοκυτταρινούχες πρώτες ύλες.....	60
3.2.4.1 Προκατεργασία	60
3.2.4.2 Υδρόλυση.....	61
3.2.4.3 Ζύμωση.....	63
3.2.4.4 Ανάκτηση προϊόντων	64
3.3 Βιοντήζελ.....	65
3.3.1 Αραίωση φυτικών ελαίων	65
3.3.2 Μικρογαλακτωματοποίηση	68
3.3.3 Θερμική και καταλυτική πυρόλυση.....	69
3.3.4 Μετεστεροποίηση λιπών και ελαίων	70
3.4 Βιοβουτανόλη	75
3.4.1 ABE ζύμωση.....	75
3.4.1.1 Μικροοργανισμοί.....	75
3.4.1.2 Παραγωγή βουτανόλης	76
3.4.1.3 Ανάκτηση βουτανόλης.....	79
3.5 Βιοϋδρογόνο	79
3.5.1 Θερμοχημικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου	80
3.5.1.1 Πυρόλυση	80
3.5.1.2 Αεριοποίηση.....	83
3.5.1.3 Αεριοποίηση με υδρατμούς σε υπερκρίσιμες συνθήκες.....	84
3.5.2 Βιολογικές διεργασίες παραγωγής υδρογόνου	85
3.5.2.1 Άμεση βιοφωτόλυση.....	86
3.5.2.2 Έμμεση βιοφωτόλυση.....	87
3.5.2.3 Φωτο-ζύμωση.....	88
3.5.2.4 Ζύμωση απουσία φωτός.....	89
3.5.2.5 Συνδυασμός ζύμωσης απουσία και παρουσία φωτός.....	91
3.6 Βιοαέριο	91
3.6.1 Τμήματα μονάδας βιοαερίου	92
3.6.2 Βιοχημική διεργασία παραγωγής βιοαερίου	94
3.6.3 Καθαρισμός και αναβάθμιση βιοαερίου.....	95
3.7 Εναλλακτικοί τρόποι παραγωγής βιοκαυσίμων.....	96

3.7.1 Διεργασία Fischer - Tropsch	96
3.7.2 Ζύμωση αερίου σύνθεσης σε βιοκαύσιμα	98
3.8 Βιοδιυλιστήριο	98
4. Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΕΛΛΑΔΙΚΟΥ ΧΩΡΟΥ	102
4.1 Γενικά χαρακτηριστικά	102
4.2 Παραγωγή και χρήση βιοκαυσίμων	103
4.3 Θεωρητικά διαθέσιμο δυναμικό υπολειμματικής βιομάζας	108
5. ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΠΡΟΤΑΣΕΩΝ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ.....	126
5.1 Εισαγωγή	126
5.2 Περιγραφή εναλλακτικών προτάσεων	126
5.2.1 Αξιοποίηση απόβλητων βρώσιμων ελαίων και λιπών για παραγωγή βιοντήζελ	126
5.2.2 Αξιοποίηση κτηνοτροφικών αποβλήτων για παραγωγή βιοαερίου.....	127
5.2.3 Αξιοποίηση υπολειμματικής λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας για παραγωγή βιοαιθανόλης	129
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	139
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	142

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Μετεστεροποίηση τριγλυκεριδίων με αλκοόλη	10
Εικόνα 2: Ταξινόμηση βιοκαυσίμων	15
Εικόνα 3: Πρώτες ύλες που περιέχουν ζυμώσιμα σάκχαρα	20
Εικόνα 4: Πρώτες ύλες που περιέχουν άμυλο	22
Εικόνα 5: Ετήσια ενεργειακά φυτά.....	33
Εικόνα 6: Γεωργικές πολυετείς ενεργειακές καλλιέργειες	33
Εικόνα 7: Δασικά φυτά.....	33
Εικόνα 8: Στάδια παραγωγής βιοκαυσίμων από βιομάζα φυκών	50
Εικόνα 9: Τρόποι λειτουργίας αναδεδυόμενων αντιδραστήρων.....	52
Εικόνα 10: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής παραγωγής αιθανόλης από ζαχαροκάλαμο.....	56
Εικόνα 11: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής παραγωγής αιθανόλης από καλαμπόκι.....	58
Εικόνα 12: Βιολογική μετατροπή βιομάζας σε αιθανόλη.....	61
Εικόνα 13: Αντίδραση μετεστεροποίησης με μεθανόλη	71
Εικόνα 14: Μηχανισμός αλκαλικά καταλυόμενης μετεστεροποίησης φυτικών ελαίων	72
Εικόνα 15: Αντίδραση σαπωνοποίησης των παραγόμενων αλκυλεστέρων λιπαρών οξέων.....	73
Εικόνα 16: Αντίδραση ανθρακικού καλίου με αλκοόλη	73
Εικόνα 17: Μηχανισμός όξινα καταλυόμενης μετεστεροποίησης.....	74
Εικόνα 18: Διάγραμμα ροής παραγωγής βιοντήζελ με καταλύτη τη λιπάση	75
Εικόνα 19: Απλοποιημένος μεταβολισμός βιομάζας από βακτήρια του γένους Clostridia	77
Εικόνα 20: Παραγωγή υδρογόνου και υγρών καυσίμων από βιομάζα.....	81
Εικόνα 21: Άμεση βιοφωτόλυση.....	87
Εικόνα 22: Έμμεση βιοφωτόλυση.....	88
Εικόνα 23: Φωτο-ζύμωση.....	88
Εικόνα 24: Ζύμωση απουσία φωτός.....	90
Εικόνα 25: Παραγωγή υδρογόνου από γεωργικά απόβλητα και υγρά απόβλητα βιομηχανίας τροφίμων	92
Εικόνα 26: Βήματα διεργασίας σε μια μονάδα βιοαερίου	93
Εικόνα 27: Στάδια παραγωγής βιοαερίου.....	94
Εικόνα 28: Μετατροπή βιομάζας σε υγρά βιοκαύσιμα μέσω της διεργασίας Fischer - Tropsh.....	97
Εικόνα 29: Ζύμωση του αερίου σύνθεσης σε αιθανόλη.....	99
Εικόνα 30: Απεικόνιση βιοδιυλιστηρίου	100
Εικόνα 31: Οι 13 περιφερειακές ενότητες της Ελλάδας	102
Εικόνα 32: Μονάδες βιοαερίου στην Ελλάδα (σε λειτουργία το χρονολογικό έτος 2007)	107
Εικόνα 33: Κατανομή των γεωργικών εκτάσεων στην Ελλάδα.	108
Εικόνα 34: Παραγόμενες ποσότητες των δέκα πρώτων γεωργικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα	113
Εικόνα 35: Ετήσια παραγωγή κτηνοτροφικών αποβλήτων στις περιφέρειες της Ελλάδας.....	123
Εικόνα 36: Ετήσια παραγόμενη ποσότητα ανά είδος υπολειμματικής βιομάζας σε επίπεδο χώρας	125
Εικόνα 37: Παραγόμενη ποσότητα υπολειμματικής λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας ανά περιφέρεια	136
Εικόνα 38: Δυναμικό αποβλήτων ανά περιφέρεια	137

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Ετήσια παραγωγή βιοαιθανόλης (σε χιλιάδες βαρέλια ανά ημέρα) στις 9 πρώτες χώρες/ενώσεις χωρών	8
Πίνακας 2: Ετήσια παραγωγή βιοαιθανόλης (σε χιλιάδες βαρέλια ανά ημέρα) σε χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης.....	9
Πίνακας 3: Ετήσια παραγωγή βιοντήζελ (σε χιλιάδες βαρέλια ανά ημέρα) στις 9 πρώτες χώρες/ενώσεις χωρών.....	10
Πίνακας 4: Ετήσια παραγωγή βιοντήζελ (σε χιλιάδες βαρέλια ανά ημέρα) σε χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης.....	11
Πίνακας 5: Παραγόμενη ποσότητα ζαχαροκάλαμου στις πέντε πρώτες παραγωγούς χώρες ανά τον κόσμο για το χρονολογικό έτος 2013.....	21
Πίνακας 6: Παραγόμενη ποσότητα ζαχαρότευτλου στις πέντε πρώτες παραγωγούς χώρες ανά τον κόσμο για το χρονολογικό έτος 2013	21
Πίνακας 7: Παραγόμενες ποσότητες καλαμποκιού σε μετρικούς τόνους το χρονολογικό έτος 2013	23
Πίνακας 8: Παραγόμενη ποσότητα σιταριού και κριθαριού στις πέντε πρώτες παραγωγούς χώρες ανά τον κόσμο για το χρονολογικό έτος 2013	24
Πίνακας 9: Παραγόμενη ποσότητα μανιόκας στις πέντε πρώτες παραγωγούς χώρες ανά τον κόσμο για το χρονολογικό έτος 2013	24
Πίνακας 10: Δυναμικό παραγωγής βιοαιθανόλης (L/t) διαφόρων πρώτων υλών	25
Πίνακας 11: Δυναμικό παραγωγής βιοντήζελ (L/t σπόρων) διαφόρων πρώτων υλών	26
Πίνακας 12: Αποδόσεις καλλιεργειών σε διάφορα φυτικά έλαια και σύνθεση των λιπαρών οξέων τους	27
Πίνακας 13: Φυσικοχημικές ιδιότητες των κοινών πρώτων υλών παραγωγής βιοντήζελ.....	29
Πίνακας 14: Παραγόμενες ποσότητες εδώδιμων φυτικών ελαίων για το χρονολογικό έτος 2012	31
Πίνακας 15: Μέση απόδοση βιομάζας (τόνοι ξηρού βάρους ανά στρέμμα ανά έτος) ενεργειακών φυτών	34
Πίνακας 16: Παραγόμενες ποσότητες ενεργειακών φυτών στις πέντε πρώτες παραγωγούς χώρες ανά τον κόσμο για το χρονολογικό έτος 2013	34
Πίνακας 17: Συστατικά βιομάζας υπολειμμάτων βασικών γεωργικών φυτών	35
Πίνακας 18: Διαθέσιμες ποσότητες γεωργικών υπολειμμάτων (σε εκατομμύρια τόνους) για παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενεάς.....	36
Πίνακας 19: Παγκόσμιο δυναμικό παραγωγής βιοαιθανόλης από γεωργικά απόβλητα.....	36
Πίνακας 20: Απόδοση σε βουτανόλη διαφόρων γεωργικών υπολειμμάτων παραγόμενων στις Η.Π.Α... 36	
Πίνακας 21: Συστατικά επιλεγμένων δέντρων και δασοκομικών υπολειμμάτων	38
Πίνακας 22: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και στοιχειακή ανάλυση των πράσινων απορριμμάτων....	40
Πίνακας 23: Σύσταση ξηρών διατροφικών απορριμμάτων	40
Πίνακας 24: Παραγωγή βιοαιθανόλης από διατροφικά απορρίμματα προερχόμενα από διάφορες πηγές	41
Πίνακας 25: Απόδοση σε βιοαέριο ανά είδος κτηνοτροφικού αποβλήτου	42
Πίνακας 26: Σύσταση βιομάζας φυκών.....	43
Πίνακας 27: Σύγκριση μικροφυκών με άλλες πρώτες ύλες παραγωγής βιοντήζελ	45
Πίνακας 28: Φύκη για παραγωγή βιοαιθανόλης	45

Πίνακας 29: Ιδιότητες βιοντήζελ σύμφωνα με το Αμερικανικό (ASTM D-6751) και Ευρωπαϊκό πρότυπο (EN 14214) για χρήση σε οχήματα.....	66
Πίνακας 30: Σύσταση βιο-αερίου σύνθεσης από την αεριοποίηση της βιομάζας	84
Πίνακας 31: Σύγκριση ρυθμών σύνθεσης H ₂ μέσω διαφορετικών τεχνολογιών.....	86
Πίνακας 32: Μελέτες παραγωγής υδρογόνου μέσω φωτο-ζύμωσης	89
Πίνακας 33: Κατηγοριοποίηση βιοδιυλιστηρίων: ^a με βάση την πρώτη ύλη, ^b με βάση την τεχνολογία παραγωγής, ^c με βάση την πορεία μετατροπής	101
Πίνακας 34: Έκταση και μόνιμος πληθυσμός ανά περιφέρεια.....	103
Πίνακας 35: Ελληνικές εταιρείες παραγωγής βιοντήζελ με εγχώριες μονάδες παραγωγής	105
Πίνακας 36: Εταιρείες εισαγωγής βιοντήζελ.....	105
Πίνακας 37: Παραγωγή βιοντήζελ στην Ελλάδα τα χρονολογικά έτη 2008 έως 2012.....	106
Πίνακας 38: Χαρακτηριστικά γεωργικών υπολειμμάτων	110
Πίνακας 39: Παραγωγή γεωργικού υπολείμματος ανά είδος καλλιέργειας σε επίπεδο χώρας.....	111
Πίνακας 40: Θεωρητικά διαθέσιμο δυναμικό γεωργικών υπολειμμάτων ανά περιφέρεια	114
Πίνακας 41: Θεωρητικά διαθέσιμο δυναμικό γεωργικών υπολειμμάτων σε επίπεδο νομού.....	115
Πίνακας 42: Κύρια γεωργικά υπολείμματα για κάθε περιφέρεια της χώρας	118
Πίνακας 43: Χαρακτηριστικά βιομηχανικών αποβλήτων	119
Πίνακας 44: Παραγόμενες ποσότητες κύριων βιομηχανικών αποβλήτων για το χρονολογικό έτος 2012	119
Πίνακας 45: Κατανομή δασών ανάλογα με το δασοπονικό είδος	120
Πίνακας 46: Δασικές εκτάσεις σε χιλιάδες στρέμματα ανά νομό και περιφέρεια	121
Πίνακας 47: Παραγόμενες ποσότητες κτηνοτροφικών αποβλήτων για κάθε περιφέρεια της χώρας ...	122
Πίνακας 48: Τροφικά και πράσινα υπολείμματα ανά περιφέρεια για το χρονολογικό έτος 2011	124
Πίνακας 49: Παραγωγή ζυμώσιμων αποβλήτων και υπολειμματικού χαρτιού-χαρτονιού για το χρονολογικό έτος 2011.....	124
Πίνακας 50: Παραγωγή απόβλητων βρώσιμων ελαίων και λιπών για το χρονολογικό έτος 2011.	125
Πίνακας 51: Δυναμικό παραγωγής βιοαερίου από κτηνοτροφικά απόβλητα στις περιφέρειες της Ελλάδας	130
Πίνακας 52: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αιθανόλης, βουτανόλης και υδρογόνου.....	133

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία με τίτλο «Αξιοποίηση βιοαποβλήτων και υπολειμματικής βιομάζας για παραγωγή βιοκαυσίμων - Η περίπτωση της Ελλάδας» εκπονήθηκε στο πλαίσιο του Διεπιστημονικού - Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Π.Μ.Σ.) «Περιβάλλον και Ανάπτυξη». Η συγγραφή της διήρκησε από τον Σεπτέμβριο του 2014 έως τον Ιούνιο του 2015. Επιβλέπουσα καθηγήτρια ήταν η κα Μαρία Λοϊζίδου, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Η εργασία στοχεύει στην παράθεση ενός όσο το δυνατόν πληρέστερου θεωρητικού πλαισίου σχετικά με τα βιοκαύσιμα και πιο συγκεκριμένα το θεσμικό πλαίσιο που σχετίζεται με αυτά, τις πρώτες ύλες και τις διεργασίες παραγωγής τους. Εστιάζει σε βιοκαύσιμα τα οποία δύνανται να αξιοποιηθούν για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών μιας χώρας, χρησιμοποιώντας τα και ως καύσιμα στον τομέα των μεταφορών. Ως εναλλακτικές πηγές ενέργειας μειώνουν σημαντικά την επιβάρυνση της ατμόσφαιρας από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων, ενώ η χρήση υπολειμματικής βιομάζας για την παραγωγή τους συμβάλλει στην μείωση της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος από την ανεξέλεγκτη διάθεση των αποβλήτων. Επιπροσθέτως, στην παρούσα εργασία εξετάζεται η δυνατότητα παραγωγής βιοκαυσίμων από βιοαπόβλητα και υπολειμματική βιομάζα στην Ελλάδα, εστιάζοντας στις περιοχές της χώρας όπου το θεωρητικά διαθέσιμο δυναμικό τους το επιτρέπει.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κα Μαρία Λοϊζίδου για την πολύτιμη βοήθειά της στη διεκπεραίωση της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας. Οι συνεχείς, επικοινωνιακές συναντήσεις και συζητήσεις επί του εξεταζόμενου θέματος, καθ' όλο το χρονικό διάστημα εκπόνησης της εργασίας, αποδείχθηκαν καταλυτικές για τη συγγραφή της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά και τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής παρακολούθησης, τον Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κο Δημήτριο Κέκο, και την κα Αικατερίνη Χαραλάμπους, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την αμέριστη συμπαράστασή της καθ' όλη τη χρονική διάρκεια των σπουδών μου και ειδικότερα κατά το χρονικό διάστημα εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Γεωργούλα Γεωργία

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία έχει ως στόχο (α) τη βιβλιογραφική επισκόπηση των βιοκαυσίμων και (β) τη μελέτη της δυνατότητας παραγωγής βιοκαυσίμων από βιοαπόβλητα και υπολειμματική βιομάζα στον Ελλαδικό Χώρο. Τα βιοκαύσιμα έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών ως μια εναλλακτική πηγή ενέργειας, φιλική προς το περιβάλλον, ενώ τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον έχει στραφεί προς τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενεάς, για την παραγωγή των οποίων χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη υπολειμματική βιομάζα.

Αρχικά, αναλύεται το θεσμικό πλαίσιο που διέπει τα βιοκαύσιμα. Ειδικότερα, αφού παρατίθεται το παγκόσμιο πλαίσιο για τα βιοκαύσιμα, δίνεται μεγαλύτερη έμφαση στην ανάλυση του Ευρωπαϊκού θεσμικού πλαισίου και της Ελληνικής Νομοθεσίας. Εν συνεχεία, μελετώνται οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοκαυσίμων πρώτης, δεύτερης και τρίτης γενεάς και αναλύονται οι διεργασίες παραγωγής της βιοαιθανόλης, του βιοντήζελ, της βιοβουτανόλης, του βιοϋδρογόνου και του βιοαερίου. Η επιλογή των αναλυθέντων βιοκαυσίμων έγινε λαμβάνοντας υπόψη τις «απαιτήσεις» της Ευρωπαϊκής Νομοθεσίας περί διείσδυσης των βιοκαυσίμων στον τομέα των μεταφορών σε όλα τα κράτη μέλη. Η μελέτη της περίπτωσης του Ελλαδικού Χώρου έπεται της παράθεσης του ανωτέρω θεωρητικού πλαισίου. Αφού παρατίθενται τα γενικά χαρακτηριστικά της Ελλάδας και εξετάζεται η παραγωγή και χρήση βιοκαυσίμων που πραγματοποιείται σε αυτήν, υπολογίζεται το θεωρητικά διαθέσιμο δυναμικό υπολειμματικής βιομάζας της χώρας.

Σε ότι αφορά τα γεωργικά υπολείμματα, χρησιμοποιούνται στοιχεία όπως η καλλιεργούμενη γεωργική γη ανά είδος καλλιέργειας, η μέση απόδοση κάθε φυτικής καλλιέργειας, συντελεστές που υποδεικνύουν την αναλογία παραγόμενου προϊόντος και υπολείμματος, η περιεχόμενη υγρασία σε κάθε είδους υπόλειμμα καθώς και το ποσοστό διαθεσιμότητάς του για παραγωγή ενέργειας. Έτσι υπολογίζεται ότι το θεωρητικά διαθέσιμο δυναμικό γεωργικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας, ανήλθε στα **3.916.418,76 t** ξηρού βάρους το χρονολογικό έτος 2012. Οι ανωτέρω υπολογισμοί πραγματοποιούνται και σε επίπεδο νομού και περιφέρειας. Η παραγόμενη ποσότητα υπολειμμάτων γεωργικών βιομηχανιών στην Ελλάδα υπολογίζεται ότι ήταν ίση με **514.912,78 t** ξηρού βάρους το χρονολογικό έτος 2012, λαμβάνοντας υπόψη την αναλογία υπολείμματος/προϊόντος για κάθε είδους γεωργικό προϊόν και την εκατοστιαία περιεκτικότητα κάθε υπολείμματος σε υγρασία. Όσον αφορά στα δασικά υπολείμματα, λόγω έλλειψης στοιχείων για τον ακριβή υπολογισμό των παραγόμενων ποσοτήτων τους, θεωρείται ότι το διαθέσιμο δυναμικό τους κατανέμεται στην Ελλάδα κατ' αντιστοιχία με τις δασικές εκτάσεις της χώρας. Δηλαδή οι μεγαλύτερες ποσότητες αυτών συναντώνται στην Περιφέρεια Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης, Κεντρικής Μακεδονίας, Στερεάς Ελλάδας, Δυτικής Μακεδονίας, Θεσσαλίας και Ηπείρου. Επιπροσθέτως, η ποσότητα των κτηνοτροφικών αποβλήτων που παράγεται στην Ελλάδα είναι ίση με **5756 * 10³ t** ετησίως. Τέλος, υπολογίζεται η παραγόμενη ποσότητα ζυμώσιμων αποβλήτων (τροφικά υπολείμματα - απόβλητα κήπων και πάρκων) σε επίπεδο χώρας και περιφέρειας. Το ζυμώσιμο κλάσμα των αστικών στερεών

αποβλήτων της χώρας ανήλθε στα **2.341.397,94 t**, η αξιοποιήσιμη ποσότητα υπολειμματικού χαρτιού-χαρτονιού ανήλθε στο **1.672.427,10 t** και τα απόβλητα βρώσιμα έλαια και λίπη στις **54.081,43 t** το χρονολογικό έτος 2011.

Λαμβάνοντας υπόψη τους ανωτέρω υπολογισμούς, διατυπώνονται οι προτάσεις αξιοποίησης των βιοαποβλήτων και της υπολειμματικής βιομάζας στην Ελλάδα για παραγωγή βιοκαυσίμων. Όσον αφορά στα απόβλητα βρώσιμα έλαια και λίπη, βέλτιστη λύση θεωρείται η αξιοποίησή τους για παραγωγή βιοντήζελ. Σε ότι αφορά τα κτηνοτροφικά απόβλητα προτείνεται η χρήση τους ως πρώτη ύλη για παραγωγή βιοαερίου. Ειδικότερα, προτείνεται η δημιουργία κεντρικών εγκαταστάσεων βιοαερίου συγχώνευσης στην Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας, Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης και Θεσσαλίας, ενώ προτείνεται η δημιουργία μικρών και τεχνολογικά απλών μονάδων βιοαερίου κλίμακας αγροκτήματος στην Περιφέρεια Δυτικής Μακεδονίας, Ηπείρου και Δυτικής Ελλάδας. Τέλος, η υπολειμματική λιγνινοκυτταρινούχος βιομάζα διαχωρίζεται (1) στα υπολείμματα γεωργικών καλλιεργειών - δασικά υπολείμματα υλοτομίας και (2) στο βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των αστικών στερεών αποβλήτων. Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται με βάση τα κοινά χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν τα απόβλητα κάθε κατηγορίας, χαρακτηριστικά τα οποία επηρεάζουν σημαντικά τον τρόπο διαχείρισης και αξιοποίησής τους. Αφού διατυπώνεται ένα σχέδιο αποτελεσματικής συλλογής και επεξεργασίας της βιομάζας κάθε κατηγορίας, επιλέγεται το βιοκαύσιμο που μπορεί να παραχθεί χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη την υπολειμματική λιγνινοκυτταρινούχο βιομάζα. Η επιλογή πραγματοποιείται συγκρίνοντας τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν ως βιοκαύσιμα η βιοβουτανόλη, το βιοϋδρογόνο και η βιοαιθανόλη, η οποία τελικά κρίνεται ως η βέλτιστη επιλογή.

Προκειμένου να εκτιμηθεί σε ποιες περιοχές της χώρας η παραγωγή της βιοαιθανόλης είναι εφικτή, αξιολογούνται οι παραγόμενες ποσότητες υπολειμματικής λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας στις περιφέρειες της χώρας. Προκύπτει ότι η Περιφέρεια Αττικής μπορεί να αξιοποιήσει τον μεγάλο όγκο των ζυμώσιμων αποβλήτων της για παραγωγή βιοαιθανόλης. Αντιθέτως, οι Περιφέρειες Κεντρικής Μακεδονίας, Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης, Θεσσαλίας, Πελοποννήσου και Δυτικής Ελλάδας προτείνεται να μετατρέψουν βιολογικά τα γεωργικά υπολείμματα σε αιθανόλη. Τέλος, όσον αφορά στο χαρτί-χαρτόνι θεωρείται αναγκαία η συνέχιση της ανακύκλωσής του με στόχο την εξοικονόμηση φυσικών πόρων.

SUMMARY

The purpose of this master thesis is (a) the literature review of biofuels and (b) the study of biofuels production potential from residual biomass and biowaste in Greece. Biofuels are of particular interest for researchers as an alternative source of energy, environmentally friendly. Interest has particularly turned to second generation biofuels in recent years, the production of which is based on the use of residual biomass as feedstock.

Firstly, the institutional framework for biofuels is analyzed. In particular, after citation of global framework for biofuels, more emphasis is given on the analysis of the European institutional framework and the Greek Legislation. Subsequently, raw materials which are used for the production of first, second and third generation biofuels and production processes of bioethanol, biodiesel, biobutanol, biohydrogen and biogas are examined. The selection of these biofuels is based on the “requirements” of European Legislation for penetration of biofuels in European Union’s members transport sector. The apposition of the above theoretical framework is followed by the case study of Greece. After providing the general characteristics of Greece and examining the production and use of biofuels there, the theoretically available potential of residual biomass in Greece is calculated.

As far as calculations for agricultural residues are concerned, data such as the agricultural cultivated land of any type of cultivation, average yield of each plant cultivation, product/residue ratio, moisture content and availability percentage for energy production of any kind of residue are used. In this way, it is estimated that the theoretically available potential of agricultural residues in Greece, that can be used for energy production, amounted to **3.916.418,76 t** dry weight in 2012. These calculations are carried out both at regional and prefectural level. The production quantity of agro-industrial residues in Greece is calculated equal to **514.912,78 t** dry weight in 2012, taking into account data such as the residue/product ratio of any kind of agricultural product and moisture content of any kind of agro-industrial residue. Regarding forestry residues, due to lack of data for estimating their produced quantities, it is considered that their available potential is distributed in Greece in line with the wooded areas of the country. To be more specific, the higher amounts of them are found in the Region of East Macedonia and Thrace, Central Macedonia, Central Greece, Western Macedonia, Thessaly and Epirus. Moreover, the amount of livestock wastes which are produced in Greece annually is equal to **5756 * 10³ t**. Finally, the quantity of fermentable wastes (food wastes - garden and park wastes) is calculated at country and regional level. It is estimated that the fermentable fraction of municipal solid wastes in Greece amounted to **2.341.397,94 t**, the usable amount of residual paper-cardboard amounted to **1.672.427,10 t** and waste edible oils and fats amounted to **54.081,43 t** in 2011.

Taking into account the above calculations, suggestions for production of biofuels from biowaste and residual biomass in Greece are formulated. The optimum choice for waste edible oils and fats utilization is considered the production of biodiesel. Regarding animal wastes, the use of them as feedstock for biogas production is proposed. In particular, the creation of centralized co-digestion

biogas plants in the Region of Central Macedonia, Eastern Macedonia and Thrace and Thessaly is proposed, whereas the creation of small and technologically simple farm scale biogas plants in the Region of Western Macedonia, Epirus and Western Greece is considered preferable. As far as residual lignocellulosic biomass is concerned, this is separated to (1) agricultural crop residues - forest logging residues, and (2) biodegradable fraction of municipal solid wastes. The distinction is made on the basis of the common features of wastes of each category. These characteristics affect significantly the way of management and utilization of them. After an efficient collection and processing plan for each category of biomass is formulated, the biofuel that can be produced using as feedstock the residual lignocellulosic biomass is selected. The selection is made by comparing the advantages and disadvantages of biobutanol, biohydrogen and bioethanol, which finally it seems to be the best option.

In order to evaluate in which areas of Greece production of bioethanol is feasible, production quantities of residual lignocellulosic biomass at regional level are assessed. Region of Attica can utilize the large volume of fermentable wastes to produce bioethanol. In contrast, the Region of Central Macedonia, Eastern Macedonia and Thrace, Thessaly, Peloponnese and Western Greece is proposed to convert agricultural residues into bioethanol. Finally, as far as the paper-cardboard is concerned, its recycling is considered necessary in order to save natural resources.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια ο κόσμος έρχεται αντιμέτωπος με την ενεργειακή κρίση λόγω της διαφαινόμενης εξάντλησης των ορυκτών πόρων και των αυξανόμενων περιβαλλοντικών προβλημάτων που προκύπτουν από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων, τα οποία θεωρούνται η μεγαλύτερη πηγή εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα ανθρωπογενούς προέλευσης. Απόρροια των ανωτέρω είναι η αναζήτηση εναλλακτικών καυσίμων, φιλικότερων προς το περιβάλλον, η οποία αποτελεί βάση για την ερευνητική δραστηριότητα που βρίσκεται σε εξέλιξη ανά τον κόσμο. Πιο συγκεκριμένα το ενδιαφέρον των ερευνητών έχει στραφεί στα καύσιμα που παράγονται από βιομάζα, τα οποία φαίνεται να αποτελούν τη μόνη εναλλακτική λύση στο πλαίσιο της ολοκληρωμένης ανάπτυξης ενός κράτους, σε ότι αφορά τόσο οικονομικά όσο και περιβαλλοντικά ζητήματα.

Η παραγωγή ενός βιοκαυσίμου πρέπει να είναι τεχνολογικά εφικτή και το ίδιο το καύσιμο να είναι οικονομικά ανταγωνιστικό και άμεσα διαθέσιμο. Ανανεώσιμες πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοκαυσίμων είναι διαθέσιμες σε όλο τον κόσμο. Αρχικά, η χρήση κυρίως σακχαρούχων και αμυλούχων πρώτων υλών κέντρισε το ενδιαφέρον των ερευνητών. Ωστόσο, η αμφισβητήσιμη βιωσιμότητα των βιοκαυσίμων πρώτης γενεάς που προκύπτει από τη σύγκρουση της παραγωγής αυτών και προϊόντων διατροφής, οδήγησε σε αυξανόμενο ενδιαφέρον για την παραγωγή βιοκαυσίμων από μη βρώσιμη βιομάζα. Η παραγωγή και η χρήση βιοκαυσίμων δεύτερης γενεάς, για την παραγωγή των οποίων χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη μη βρώσιμη βιομάζα, αποτελεί πλέον το κέντρο της ερευνητικής δραστηριότητας.

Η μη βρώσιμη λιγνινοκυτταρινούχος βιομάζα, όντας μια πρώτη ύλη χαμηλού κόστους που βρίσκεται σε αφθονία, ίσως αποτελεί τον πλέον κατάλληλο ανανεώσιμο βιολογικό πόρο για την παραγωγή βιοκαυσίμων υπό την προϋπόθεση ότι η διεργασία παραγωγής τους είναι αποτελεσματική και οικονομικά αποδοτική. Όμως, εκτός αυτής, σημαντική πρώτη ύλη μπορεί να αποτελέσει η υπολειμματική ελαιούχος βιομάζα και τα κτηνοτροφικά απόβλητα. Στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία με την ολοκλήρωση της βιβλιογραφικής επισκόπησης των βιοκαυσίμων (θεσμικό πλαίσιο - πρώτες ύλες παραγωγής - διεργασίες παραγωγής βιοκαυσίμων), εξετάζεται κατά πόσο η παραγωγή βιοκαυσίμων από υπολειμματική βιομάζα και βιοαπόβλητα δύναται να επιτευχθεί στον Ελλαδικό Χώρο, λαμβάνοντας υπόψη το θεωρητικά διαθέσιμο δυναμικό τους το οποίο υπολογίζεται με συγκεκριμένη μεθοδολογική προσέγγιση.

1. ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΓΙΑ ΤΑ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ

1.1 Ορισμοί και κατηγορίες βιοκαυσίμων

Ο όρος βιοκαύσιμα αναφέρεται στα υγρά, αέρια και στερεά καύσιμα τα οποία παράγονται από βιομάζα (Demirbas, 2008). Τα ανανεώσιμα και με ουδέτερο ισοζύγιο άνθρακα βιοκαύσιμα έχουν αναδειχθεί ως μια από τις πιο σημαντικές πηγές καυσίμων και η χρήση τους θεωρείται ότι συμβάλλει στον περιορισμό των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, στη βελτίωση της ποιότητας της ατμόσφαιρας και στην εύρεση νέων ενεργειακών πόρων (Delfort et al., 2008). Γενικότερα, η χρήση τους συμβάλλει στην περιβαλλοντική και οικονομική βιωσιμότητα ενός κράτους (Aleklett and Campbell, 2003).

Σε ότι αφορά τη βιομάζα, η οποία αποτελεί την πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοκαυσίμων, ορίζεται ως το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων από γεωργικές (συμπεριλαμβανομένων φυτικών και ζωικών ουσιών), δασοκομικές και συναφείς βιομηχανικές δραστηριότητες καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων (Οδηγία 2003/30/ΕΚ ; Οδηγία 2009/28/ΕΚ ; ΦΕΚ 304/Α/13-12-2005).

Σύμφωνα με την Οδηγία 2003/30/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου σχετικά με την προώθηση της χρήσης βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων για τις μεταφορές καθώς και τον Νόμο 3423/2005 σχετικά με την εισαγωγή στην ελληνική αγορά των βιοκαυσίμων και των άλλων ανανεώσιμων καυσίμων, τα προϊόντα που θεωρούνται βιοκαύσιμα είναι τα εξής:

- η βιοαιθανόλη
- το ντήζελ βιολογικής προέλευσης
- το βιοαέριο
- η βιομεθανόλη
- ο βιοδιμεθυλαιθέρας
- ο βιο-ETBE (αιθυλοτριτοβουτυλαιθέρας)
- ο βιο-MTBE (μεθυλοτριτοβουτυλαιθέρας)
- τα συνθετικά βιοκαύσιμα
- το βιοϋδρογόνο και
- τα καθαρά φυτικά έλαια.

Παρακάτω θα δοθεί αναλυτικός ορισμός για τα βιοκαύσιμα που θα αποτελέσουν το αντικείμενο μελέτης της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας.

Βιοαιθανόλη

Η βιοαιθανόλη είναι ένα υγρό βιοκαύσιμο το οποίο μπορεί να παραχθεί από πολλές και διαφορετικές ανανεώσιμες πρώτες ύλες και τεχνολογίες μετατροπής. Είναι αιθυλική αλκοόλη ή αιθανόλη (C₂H₅OH) που παράγεται βιολογικά με αλκοολική ζύμωση της γλυκόζης σε αιθανόλη, διοξείδιο του άνθρακα και νερό (C₆H₁₂O₆ → 2C₂H₅OH + 2CO₂). Επειδή παράγεται από ανανεώσιμες φυτικές πρώτες ύλες δεν προσθέτει νέους ρύπους, κυρίως CO₂, SO₂, CO, υδρογονάνθρακες και αιωρούμενα σωματίδια, στο περιβάλλον όπως κάνουν τα ορυκτά καύσιμα. Η ίδια ακριβώς

αλκοόλη παράγεται και με χημική σύνθεση από το αιθυλένιο αλλά ταξινομείται ως ορυκτό καύσιμο (Balat et al., 2008).

Η αξία της βιοαιθανόλης ως υποκατάστατο της βενζίνης οφείλεται στην εξώθερμη αντίδραση κατά την οποία παράγεται CO₂ και νερό ($C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$). Ως οξυγονούχο καύσιμο έχει υψηλότερο αριθμό οκτανίων από τη βενζίνη (113 οκτάνια) και χρησιμοποιείται για τη βελτίωση της τελευταίας είτε αυτούσια είτε υπό τη μορφή ETBE (Ethyl Tert-Butyl Ether). Μείγματα βιοαιθανόλης και βενζίνης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο στα αυτοκίνητα. Τα μείγματα αυτά κωδικοποιούνται συνδυάζοντας το γράμμα «E» (Ethanol) με το ποσοστό της περιεχόμενης βιοαιθανόλης. Τα πιο συνηθισμένα είναι τα E85 (85% βιοαιθανόλη - 15% βενζίνη, 105 οκτάνια), τα οποία χρησιμοποιούνται σήμερα διεθνώς από ειδικά οχήματα (FFV, Flexible Fuel Vehicle) και τα E10 (10% βιοαιθανόλη - 90% βενζίνη). Βενζίνη περιεκτικότητας 5-10% σε βιοαιθανόλη (E5-E10) μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς καμιά μετατροπή του οχήματος και πωλείται στα πρατήρια διεθνώς (Gnansounou et al., 2005 ; Balat et al., 2008).

Οι δύο κορυφαίες παραγωγικές χώρες βιοαιθανόλης στον κόσμο είναι οι Η.Π.Α. και η Βραζιλία, οι οποίες αντιπροσωπεύουν το 88% της παγκόσμιας παραγωγής (Lichts F.O. [a], 2011). Ισχυρά κίνητρα συνοδευόμενα από βιομηχανική ανάπτυξη συνετέλεσαν σε αυξημένη παραγωγή βιοαιθανόλης στην Ευρώπη, Κίνα, Ταϊλάνδη, Καναδά, Κολομβία, Ινδία, Αυστραλία και σε ορισμένες χώρες της Κεντρικής Αμερικής (Lichts F.O. [b], 2010) (Πίνακας 1).

Πίνακας 1: Ετήσια παραγωγή βιοαιθανόλης (σε χιλιάδες βαρέλια ανά ημέρα) στις 9 πρώτες χώρες/ενώσεις χωρών (U.S. Energy Information Administration).

Χώρα/ Ενώσεις χωρών	2008	2009	2010	2011	2012
Η.Π.Α.	605,57	713,49	867,44	908,62	875,56
Βραζιλία	466,29	449,82	486,01	392,00	402,50
Ευρώπη	47,36	59,31	72,10	72,80	68,46
Κίνα	34,40	37,55	36,67	38,86	43,24
Καναδάς	15,00	20,00	24,00	30,00	32,70
Ταϊλάνδη	5,70	7,22	7,77	8,38	8,12
Ινδία	5,00	1,72	0,86	6,29	5,26
Κολομβία	4,40	5,60	4,80	6,00	8,50
Αυστραλία	2,50	3,50	4,73	5,50	5,26
Παγκόσμιο Σύνολο	1.215,22	1.323,19	1.521,01	1.490,52	1.470,09

Ειδικότερα, στον Πίνακα 2 παρατίθενται στοιχεία για τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης με την υψηλότερη παραγωγή βιοαιθανόλης, σε χιλιάδες βαρέλια ανά ημέρα.

Πίνακας 2: Ετήσια παραγωγή βιοαιθανόλης (σε χιλιάδες βαρέλια ανά ημέρα) σε χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (*U.S. Energy Information Administration*).

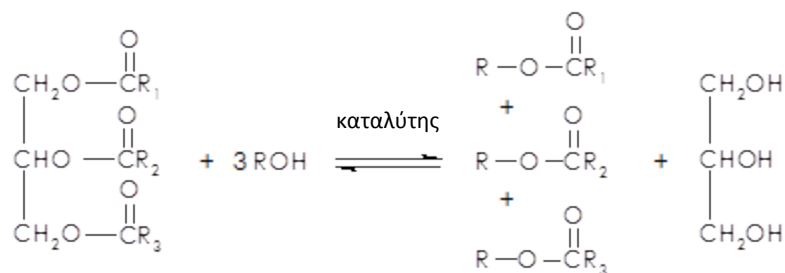
Χώρα	2008	2009	2010	2011	2012
Γερμανία	10,00	13,00	13,00	13,30	13,37
Σουηδία	1,70	3,00	3,50	3,40	2,70
Γαλλία	16,00	17,00	18,00	17,40	17,00
Ισπανία	6,00	8,00	8,00	8,00	7,90
Ην. Βασίλειο	1,20	1,30	5,00	5,00	4,30
Πολωνία	2,00	3,00	4,00	2,90	3,60

Βιοντήζελ

Το βιοντήζελ προέρχεται από φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη τα οποία έχουν τροποποιηθεί χημικώς (εστεροποιημένα) και αποτελεί ένα φιλικό προς το περιβάλλον υγρό βιοκαύσιμο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιαδήποτε μηχανή ντήζελ χωρίς καμία τροποποίηση (*Balat and Balat, 2008 ; Johnston and Holloway, 2007*). Η εμπορική παραγωγή βιοντήζελ βασίζεται στην μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων που αποτελούν το κύριο συστατικό των φυτικών ελαίων, των ζωικών λιπών και των χρησιμοποιημένων ελαίων, μέσω της προσθήκης μεθανόλης (ή βιομεθανόλης ή άλλων αλκοολών μικρού μοριακού βάρους) και καταλυτών (*Demirbas, 2009*). Η γλυκερίνη αποτελεί ένα παραπροϊόν της μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων με αλκοόλη (Εικόνα 1) (*Energy Technology Network - Energy Technology Systems Analysis Program and International Renewable Energy Agency, 2013*).

Το βιοντήζελ άρχισε να παράγεται ευρέως στις αρχές της δεκαετίας του 1990 και από τότε η παραγωγή του έχει αυξηθεί σταδιακά (*Balat and Balat, 2008*). Το κόστος των πρώτων υλών αντιπροσωπεύει περίπου το 70-80% του συνολικού κόστους παραγωγής (*Yusuf et al., 2011*). Χρησιμοποιώντας το βιοντήζελ σε μια συμβατική μηχανή ντήζελ μειώνονται σημαντικά οι εκπομπές άκαυστων υδρογονανθράκων, CO, θεικών, πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, νιτρωμένων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και αιωρούμενων σωματιδίων. Το βιοντήζελ μπορεί επίσης να αναμειχθεί σε οποιαδήποτε αναλογία με το ορυκτό ντήζελ, δημιουργώντας ένα μείγμα βιοντήζελ και μειώνοντας τις ανωτέρω εκπομπές όσο η ποσότητα του βιοντήζελ που αναμειγνύεται με το ορυκτό ντήζελ αυξάνεται (*Ulusoy et al., 2009*). Τα μείγματα βιοντήζελ συμβολίζονται με ΒΧΧ, όπου το ΧΧ αναπαριστά τον ποσοστιαίο όγκο του βιοντήζελ στο μείγμα. Τα βασικότερα καύσιμα βιοντήζελ που υπάρχουν σήμερα στην αγορά είναι το καθαρό βιοντήζελ (B100), τα μείγματα (B20-30), το πρόσθετο (B5) και το λιπαντικό-πρόσθετο

(B2). Τα μείγματα με ογκομετρικές αναλογίες μεταξύ 5% και 20% είναι τα πιο κοινά (Yusuf et al., 2011).



Εικόνα 1: Μετεστεροποίηση τριγλυκεριδίων με αλκοόλη (Demirbas, 2009).

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3 η Ευρώπη παράγει πολύ υψηλότερες ποσότητες βιοντίζελ σε σχέση με αυτές που παράγονται στην Αμερική αλλά και στις Η.Π.Α. και τη Βραζιλία, οι οποίες αποτελούν τις κορυφαίες παραγωγικές χώρες βιοαιθανόλης στον κόσμο. Σε ότι αφορά την παραγωγή βιοντίζελ σε χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 3 και 4, η Γερμανία κατέχει την πρώτη θέση.

Πίνακας 3: Ετήσια παραγωγή βιοντίζελ (σε χιλιάδες βαρέλια ανά ημέρα) στις 9 πρώτες χώρες/ενώσεις χωρών (U.S. Energy Information Administration).

Χώρα/ Ενώσεις χωρών	2008	2009	2010	2011	2012
Ευρώπη	150,69	172,87	183,14	181,22	170,92
Γερμανία	55,00	45,00	49,00	57,24	54,70
Βόρειος Αμερική	45,91	36,20	24,90	65,80	67,70
Η.Π.Α.	44,11	34,00	22,00	63,11	64,00
Γαλλία	34,40	41,00	37,00	34,00	32,70
Κεντρική & Νότιος Αμερική	35,83	56,94	85,15	103,25	103,82
Ασία & Ωκεανία	27,12	41,82	49,05	71,50	85,24
Ιταλία	13,10	15,60	14,50	11,20	9,80
Βραζιλία	20,06	27,71	41,12	46,06	46,70
Παγκόσμιο Σύνολο	262,10	311,72	345,38	425,26	431,26

Πίνακας 4: Ετήσια παραγωγή βιοντίζελ (σε χιλιάδες βαρέλια ανά ημέρα) σε χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (U.S. Energy Information Administration).

Χώρα	2008	2009	2010	2011	2012
Ολλανδία	2,00	5,40	7,50	9,60	6,40
Σουηδία	2,80	3,50	4,00	5,00	5,20
Πορτογαλία	3,30	4,90	6,00	5,50	5,20
Ισπανία	4,30	13,00	16,00	11,00	8,70
Ην. Βασίλειο	5,50	4,00	4,00	4,00	1,50
Πολωνία	5,00	6,00	7,00	6,80	9,70

Βιοβουτανόλη

Η βουτανόλη είναι μια αλκοόλη με τέσσερις άνθρακες ($C_4H_{10}O$) και όταν παράγεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες αναφέρεται ως βιοβουτανόλη. Η βιοβουτανόλη αποτελεί ένα ελκυστικό υγρό βιοκαύσιμο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον τομέα των μεταφορών (Green, 2011). Είναι μια εξαιρετική χημική πρώτη ύλη (κυρίως στη βιομηχανία πλαστικών) και θεωρείται ανώτερο καύσιμο της αιθανόλης (Formanek et al., 1997 ; Parekh et al., 1998 ; Parekh et al., 1999). Περιέχει περισσότερα άτομα υδρογόνου και άνθρακα από την αιθανόλη, κάτι το οποίο συνεπάγεται την ευκολότερη ανάμιξή της με τη βενζίνη και άλλα προϊόντα υδρογονανθράκων. Επίσης, έχει καλύτερη ενεργειακή πυκνότητα και απόδοση από την αιθανόλη, ενώ μπορεί να παραχθεί από περισσότερο βιώσιμες πρώτες ύλες απ' ό,τι το βιοντίζελ (Nigam and Singh, 2011). Η βουτανόλη είναι πολύ λιγότερο πτητική απ' ό,τι η βενζίνη ή η αιθανόλη, γεγονός που εκτός του ότι καθιστά τη χρήση της ασφαλέστερη συμβάλλει και στις μειωμένες εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων (Qureshi et al., 2010a).

Σε ότι αφορά την παραγωγή της, παραδοσιακά πραγματοποιούνταν από τη ζύμωση υδατανθράκων, διαδικασία που αναφέρεται ως «ABE ζύμωση» και έχει ως κύρια χημικά προϊόντα την ακετόνη, τη βουτανόλη και την αιθανόλη. Η παραγωγή βουτανόλης με ζύμωση άνθισε τη δεκαετία του 1930 και 1940 (Jones and Woods, 1986), ενώ μέχρι το 1945 η ABE ζύμωση ήταν η δεύτερη παλαιότερη βιομηχανική διαδικασία ζύμωσης για την παραγωγή μόνο αιθανόλης από ζύμη (Durre, 1998). Ωστόσο, ζητήματα κόστους, η σχετικά χαμηλή απόδοση, οι αργά εξελισσόμενες ζυμώσεις και επίσης προβλήματα που προκαλούνταν από την παρεμπόδιση από το προϊόν και μολύνσεις, οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η ABE βουτανόλη δεν θα μπορούσε να ανταγωνιστεί σε εμπορική κλίμακα τη βουτανόλη που παράγεται συνθετικά. Έτσι, σχεδόν όλη η παραγωγή βουτανόλης με ABE ζύμωση σταμάτησε καθώς η πετροχημική βιομηχανία εξελίχθηκε (European Biofuels Technology Platform, 2014).

Παρ' όλα αυτά, τα τελευταία χρόνια υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον στη χρήση της βιοβουτανόλης ως καύσιμο στον τομέα των μεταφορών. Παρουσιάζει ενδιαφέρον το γεγονός ότι ορισμένες βιομηχανικές συνεργασίες έχουν διαμορφωθεί προκειμένου να καταστήσουν τη βιοβουτανόλη μια βιώσιμη εναλλακτική λύση. Όμως, προς το παρόν δεν μπορεί να προβλεφθεί πότε η παραγωγή βιοβουτανόλης σε βιομηχανική κλίμακα θα είναι εφικτή, καθώς σημαντικές τεχνολογικές βελτιώσεις στην παραγωγή βουτανόλης με ζύμωση απαιτούνται ώστε να υπάρξει η δυνατότητα παραγωγής της από λιγνινοκυτταρινούχες πρώτες ύλες (*Garcia et al., 2011 ; OECD, 2008*).

Βιοϋδρογόνο

Ως βιοϋδρογόνο ορίζεται το υδρογόνο το οποίο παράγεται από βιομάζα ή/και από το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα αποβλήτων για χρήση ως βιοκαύσιμο (*Οδηγία 2003/30/EK*). Είναι ένα καύσιμο με μηδενικές εκπομπές CO₂ στην ατμόσφαιρα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κυψέλες καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Έχει αέρια φυσική κατάσταση, γεγονός που συμβάλλει στη δυσκολότερη μεταφορά και αποθήκευσή του σε σχέση με αυτές των υγρών καυσίμων (*Gemici et al., 2009*) και υψηλή ενεργειακή απόδοση (122 kJ/g), περίπου 2,75 φορές μεγαλύτερη από τα καύσιμα υδρογονανθράκων (*Kapdan and Kargi, 2006*). Η χρήση του αέριου υδρογόνου στις μηχανές εσωτερικής καύσης και στις κυψέλες καυσίμου των ηλεκτρικών οχημάτων βρίσκεται υπό διερεύνηση (*Gemici et al., 2009*). Σε ότι αφορά την αποθήκευσή του, μπορεί να πραγματοποιηθεί χημικά ή φυσικοχημικά σε ποικίλες στερεές και υγρές ενώσεις όπως για παράδειγμα υδρίδια μετάλλου, νανοδομές άνθρακα, μεθάνιο, μεθανόλη κ.α. (*Shakya et al., 2005*). Το μείζον πρόβλημα στην αξιοποίηση του αέριου υδρογόνου ως καύσιμο είναι η μη διαθεσιμότητά του στη φύση και η ανάγκη για οικονομικές μεθόδους παραγωγής (*Kapdan and Kargi, 2006*).

Η ζήτηση του υδρογόνου δεν έγκειται μόνο στη χρήση του ως πηγή ενέργειας. Το αέριο υδρογόνο είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών, την υδρογόνωση λιπών και ελαίων στη βιομηχανία τροφίμων, την παραγωγή ηλεκτρονικών συσκευών, την επεξεργασία του χάλυβα και ακόμη την αποθείωση και αναδιαμόρφωση της βενζίνης στα διυλιστήρια (*Kapdan and Kargi, 2006*).

Περίπου 38 Mt (5000 petajoules) υδρογόνου παράγονται ετησίως ανά τον κόσμο, εκ των οποίων οι περισσότεροι (80-92%) χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία του πετρελαίου στα διυλιστήρια και για την παραγωγή χημικών ουσιών όπως η αμμωνία και η μεθανόλη. Η υπόλοιπη ποσότητα παραγόμενου υδρογόνου χρησιμοποιείται στις βιομηχανικές διεργασίες, στη χημική βιομηχανία και στην παρασκευή τροφίμων. Αναμένεται ότι στο εγγύς μέλλον η απαίτηση σε υδρογόνο θα αυξηθεί αρκετά, γιατί εκτός από τη χρήση του στο ραφινάρισμα του πετρελαίου αναμένεται να διεισδύσει στον τομέα των μεταφορών ως καύσιμο. Ο Καναδάς είναι ο μεγαλύτερος κατά κεφαλήν παραγωγός και χρήστης του υδρογόνου ανάμεσα στις χώρες του ΟΟΣΑ. Ειδικότερα, 3,4 εκατομμύρια τόνοι υδρογόνου παράγονται ετησίως και 2,97 εκατομμύρια τόνοι καταναλώνονται ετησίως (*Dalcor and Camford, 2005*).

Βιοαέριο

Το βιοαέριο, σύμφωνα με την Οδηγία 2003/30/ΕΚ, ορίζεται ως το καύσιμο αέριο που παράγεται από βιομάζα ή από το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων και δύναται να καθαρισθεί και να αναβαθμισθεί σε ποιότητα φυσικού αερίου. Αποτελεί ένα ιδιαίτερα εύφλεκτο αέριο και η θερμογόνο δύναμή του είναι περίπου $22 \text{ MJ/Nm}^3 = 20,2 \text{ MJ/kg}$. Όσον αφορά στην τυπική σύνθεσή του, είναι η εξής (*Biomass Energy, 2012*):

- Μεθάνιο : 55-70%
- Διοξείδιο του άνθρακα : 30-45%
- Άζωτο: 0-5%
- Υδροθείο: 0-0,5%
- Οξυγόνο: <1%
- Υδρογονάνθρακες: <1%
- Αμμωνία: 0-0,05%
- Υδρατμοί: 1-5%
- Σιλοξάνες: 0-50 mg/m^3 .

Το βιοαέριο παράγεται από την αναερόβια χώνευση οργανικών υλικών, διεργασία κατά την οποία η οργανική ύλη μετατρέπεται σε βιοαέριο απουσία οξυγόνου με τη συνδυασμένη δράση μεικτού πληθυσμού μικροοργανισμών. Η συνολική αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής (*Γιακουμέλος, 2012*):



Έχει αρκετές εφαρμογές ως εναλλακτική πηγή ενέργειας. Η απευθείας καύση του σε λέβητες για παραγωγή θερμότητας αποτελεί την πιο απλή χρήση του. Μια πιο σύνθετη και πολύ αποδοτική χρήση του αποτελεί η συμπαραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας. Σε αυτή την περίπτωση, στα συστήματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν συμπεριλαμβάνονται οι μηχανές εσωτερικής καύσης, οι αεριοστροβίλοι, οι ατμοστροβίλοι, οι μικροστροβίλοι, οι κυψέλες καυσίμου κ.α.. Επιπροσθέτως, το βιοαέριο μπορεί να αντικαταστήσει τη χρήση του φυσικού αερίου. Ειδικότερα, μπορεί να αναμορφωθεί σε βιομεθάνιο και να χρησιμοποιηθεί είτε ως καύσιμο κίνησης οχημάτων είτε να διοχετευτεί στο δίκτυο φυσικού αερίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι το βιομεθάνιο ως καύσιμο οχημάτων έχει το υψηλότερο ενεργειακό δυναμικό σε σχέση με τα υπόλοιπα βιοκαύσιμα, ιδιαίτερα όταν προέρχεται από απόβλητα. Τέλος, το μεθάνιο και το CO_2 που παράγονται από το βιοαέριο χρησιμοποιούνται στη χημική βιομηχανία (*Biomass Energy, 2012 ; Holm-Nielsen et al., 2009 ; Γιακουμέλος, 2012*).

Ταξινόμηση βιοκαυσίμων

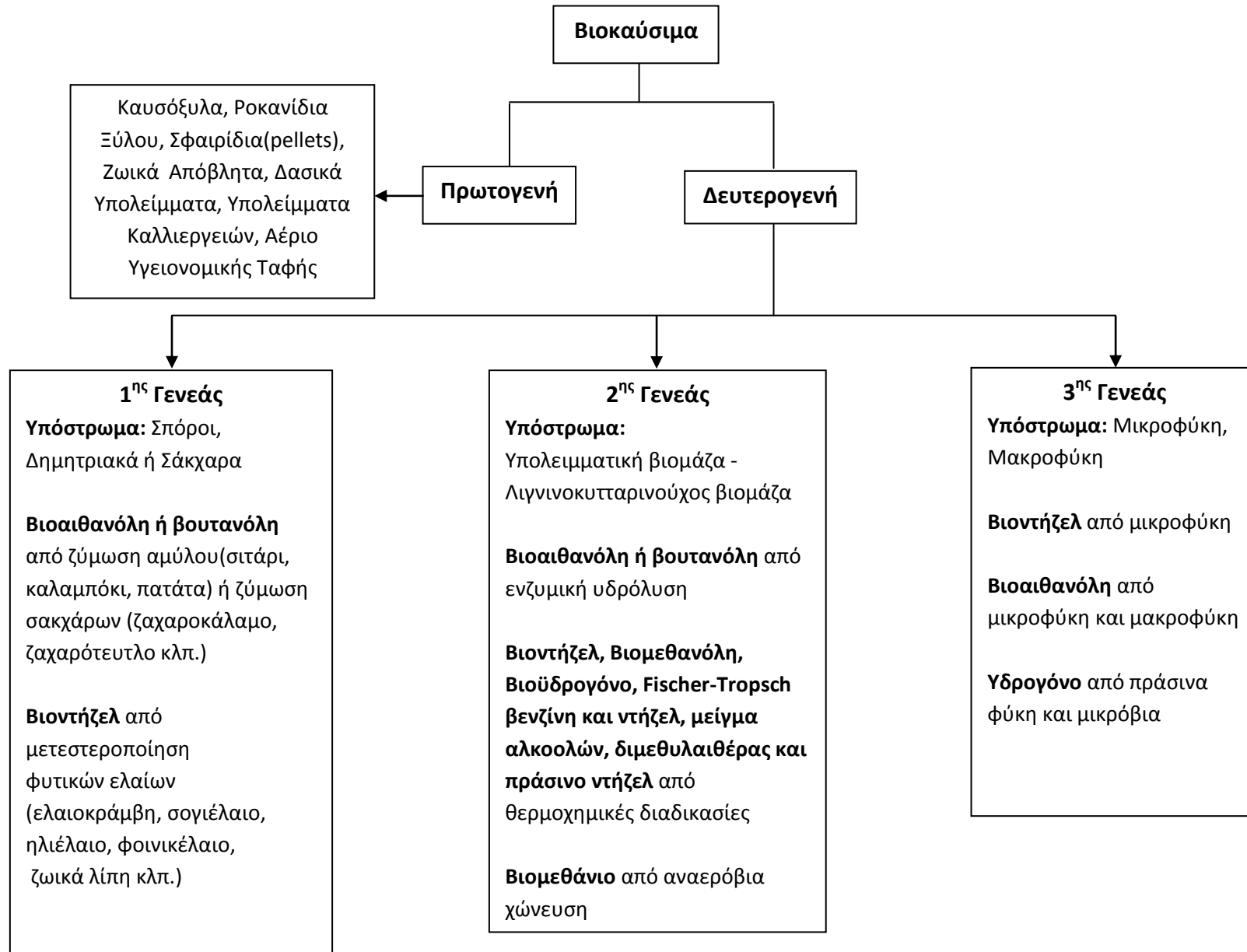
Τα βιοκαύσιμα ταξινομούνται σε δύο γενικές κατηγορίες: τα πρωτογενή και τα δευτερογενή. Τα πρωτογενή βιοκαύσιμα χρησιμοποιούνται σε ανεπεξέργαστη μορφή (π.χ. καυσόξυλα, ροκανίδια ξύλου, pellets) κυρίως για θέρμανση, μαγείρεμα και παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε μικρής και μεγάλης κλίμακας βιομηχανικές εφαρμογές. Εν αντιθέσει, τα δευτερογενή βιοκαύσιμα είναι

τροποποιημένα πρωτογενή καύσιμα, τα οποία έχουν επεξεργαστεί και παραχθεί σε μορφή στερεών (π.χ. κάρβουνο), υγρών (π.χ. αιθανόλη, βιοντήζελ, βιοέλαιο) ή αέριων (π.χ. βιοαέριο και βιοϋδρογόνο) βιοκαυσίμων (Wiebe et al., 2008). Έχουν ποικίλες εφαρμογές όπως για παράδειγμα οι μεταφορές και οι βιομηχανικές διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας και διαχωρίζονται περαιτέρω, ανάλογα με την πρώτη ύλη και την τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή τους, σε πρώτη, δεύτερη και τρίτης γενεάς βιοκαύσιμα (Wiebe et al., 2008 ; Demirbas, 2011). Στην Εικόνα 2 παρουσιάζεται συνοπτικά η ταξινόμηση των βιοκαυσίμων.

Τα βιοκαύσιμα πρώτης γενεάς παράγονται σε σημαντικές ποσότητες σε αρκετές χώρες. Όμως, η βιωσιμότητα της παραγωγής τους είναι αμφισβητήσιμη εξαιτίας της σύγκρουσής της με την παραγωγή τροφίμων. Πιο συγκεκριμένα, η ραγδαία εξέλιξη της παγκόσμιας παραγωγής βιοκαυσίμων από σιτηρά, ζάχαρη και ελαιούχους σπόρους, εκτός του ότι οδήγησε στη διαμόρφωση υψηλού κόστους παραγωγής είχε και σαν αποτέλεσμα να αυξηθεί το κόστος ορισμένων καλλιεργειών και τροφίμων (Giselrød, 2008). Όλα τα ανωτέρω «μαρτυρούν» την ανάγκη χρήσης μη βρώσιμης βιομάζας για την παραγωγή βιοκαυσίμων, περιορίζοντας με αυτόν τον τρόπο την παραγωγή και χρήση των βιοκαυσίμων πρώτης γενεάς. Εναλλακτική λύση στα ανωτέρω μπορεί να αποτελέσει η χρήση των βιοκαυσίμων δεύτερης γενεάς, για την παραγωγή των οποίων χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη μη βρώσιμη λιγνινοκυτταρινούχος βιομάζα. Έτσι, περιορίζεται ο ανταγωνισμός μεταξύ των τροφίμων και των βιοκαυσίμων που παρατηρείται στα βιοκαύσιμα πρώτης γενεάς (Nigam and Singh, 2011). Τέλος, με την παραγωγή βιοκαυσίμων τρίτης γενεάς, για την παραγωγή των οποίων χρησιμοποιούνται τα φύκη ως πρώτη ύλη, δεν τίθενται σε κίνδυνο οι παροχές τροφίμων στους ανθρώπους, τα τροπικά δάση ή η καλλιεργήσιμη γη αφού τα φύκη έχουν τη δυνατότητα να παράγουν συγκεκριμένα συστατικά (υδατάνθρακες, λιπίδια και πρωτεΐνες) κατά τη διάρκεια μιας σύντομης χρονικής περιόδου, τα οποία μπορούν στη συνέχεια να υποβληθούν σε επεξεργασία για την παραγωγή των βιοκαυσίμων (Rojan et al., 2011).

1.2 Παγκόσμιο πλαίσιο για τα βιοκαύσιμα

Οι κύριες χώρες/ενώσεις χωρών που παράγουν βιοκαύσιμα για χρήση στις μεταφορές είναι οι Η.Π.Α., η Βραζιλία και η Ευρώπη. Η Βραζιλία και οι Η.Π.Α. παρήγαγαν 55% και 35% αντίστοιχα της παγκόσμιας παραγωγής αιθανόλης το 2009 και η Ευρώπη 60% της συνολικής παραγωγής βιοντήζελ. Οι Η.Π.Α. παράγουν κυρίως αιθανόλη από καλαμπόκι, η Βραζιλία αιθανόλη από ζαχαροκάλαμο και στην Ευρώπη η μεγαλύτερη ποσότητα βιοντήζελ παράγεται από κραμβέλαιο. Οι επενδύσεις στην παραγωγή βιοκαυσίμων υπερέβησαν τα 4 δισεκατομμύρια δολάρια το 2007 και συνέχισαν να αυξάνονται με ταχείς ρυθμούς το 2008. Επίσης, η βιομηχανία έχει επενδύσει σημαντικά στην ανάπτυξη των προηγμένων βιοκαυσίμων. Η εισαγωγή πολιτικών για ενθάρρυνση της χρήσης των βιοκαυσίμων έναντι των συμβατικών καυσίμων στις οδικές μεταφορές, υπήρξε το βασικό κίνητρο για αυτή την σημαντική αύξηση της χρήσης βιοκαυσίμων. Το Πρότυπο Ανανεώσιμων Καυσίμων στις Η.Π.Α. (Renewable Fuels Standard) ή η Οδηγία για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας στην Ευρωπαϊκή Ένωση (E.E.) καθώς και άλλες στη Λατινική Αμερική και την Ασία, προσφέρουν προοπτικές για διευρυμένη ζήτηση βιοκαυσίμων σε όλο τον κόσμο (Brinquez, 2009).



Εικόνα 2: Ταξινόμηση βιοκαυσίμων (Nigam and Singh, 2011).

Σε ότι αφορά τις Η.Π.Α., περίπου πριν 30 χρόνια, δόθηκαν κίνητρα απαλλαγής φόρων για την παραγωγή αιθανόλης, τα οποία ισχύουν έως και σήμερα. Το ίδιο ισχύει και για την παραγωγή και χρήση βιοντήζελ. Στις Η.Π.Α. η πρώτη πολιτική σχετικά με τη χρήση βιοκαυσίμων εδραιώθηκε το 2005, σύμφωνα με την Ενεργειακή Πολιτική Πράξη (Energy Policy Act) του ίδιου έτους. Αυτή η πολιτική λειτουργεί μέσω του Προτύπου Ανανεώσιμων Καυσίμων (RFS), το οποίο θέτει ένα κατώτατο όριο στην ποσότητα των βιοκαυσίμων που χρησιμοποιείται στις Η.Π.Α. (*Thompson et al., 2009*). Το αρχικό RFS επεκτάθηκε στην Πράξη Ενεργειακής Ανεξαρτησίας και Ασφάλειας του 2007 (EISA). Το νέο RFS προϋποθέτει ότι περίπου 36 δισεκατομμύρια γαλόνια βιοκαυσίμων θα χρησιμοποιούνται στις Η.Π.Α. για τις οδικές μεταφορές μέχρι το 2022, μια ποσότητα που θα μπορούσε να αντιπροσωπεύει ίσως το ένα τέταρτο του συνόλου των πωλήσεων καυσίμων για τις οδικές μεταφορές μέχρι το εν λόγω έτος (*Earley, 2009*). Σε ότι αφορά τα προηγμένα βιοκαύσιμα, η χρησιμοποιούμενη ποσότητα αυξάνεται στα 21 δισεκατομμύρια γαλόνια και απαιτείται η χρήση 16 δισεκατομμυρίων γαλονιών κυτταρινούχων βιοκαυσίμων. Η υπόλοιπη ποσότητα θα καλύπτεται με την εισαγωγή βιοαιθανόλης από τη Βραζιλία (*Environmental Protection Agency, 2010 ; Yano et al., 2010*). Επίσης, το νέο RSF θέτει ελάχιστες ετήσιες ογκομετρικές ποσότητες, συμπεριλαμβανομένης της χρήσης 22,5 δισεκατομμυρίων γαλονιών ανανεώσιμων καυσίμων μέχρι το 2015, εκ των οποίων τα 5,5 δισεκατομμύρια θα πρέπει να προέρχονται από προηγμένα βιοκαύσιμα (εκτός από αυτά που παράγονται από άμυλο καλαμποκιού). Τα υπόλοιπα 17 δισεκατομμύρια γαλόνια πιθανόν θα αποτελούνται από αιθανόλη παραγόμενη από καλαμπόκι, η οποία ταξινομείται σύμφωνα με την Πράξη Ενεργειακής Ανεξαρτησίας και Ασφάλειας στα συμβατικά βιοκαύσιμα. Στο πλαίσιο της πράξης αυτής, η αιθανόλη που παράγεται από ζαχαροκάλαμο δεν θεωρείται συμβατικό βιοκαύσιμο (*Echols, 2009*).

Η παραγωγή βιοκαυσίμων στη Βραζιλία ξεκίνησε το χρονολογικό έτος 1975 με το Εθνικό Πρόγραμμα Αλκοολών «Proálcool», μέσω ενός συστήματος εκπτώσεων φόρων και επιδοτήσεων για παραγωγή βιοαιθανόλης και ως απάντηση στην πετρελαϊκή κρίση του 1973 και στην πτώση των διεθνών τιμών ζάχαρης (*Farinelli et al., 2009 ; Matsuoka et al., 2009*). Το πρόγραμμα ικανοποίησε τόσο την ανάγκη για μειωμένη εξάρτηση από το εισαγόμενο πετρέλαιο όσο και την ανάγκη δημιουργίας μιας νέας αγοράς για την εγχώρια παραγωγή ζάχαρης (*Sandalow, 2006*). Ο ενθουσιασμός για την αιθανόλη παραπαίει τη δεκαετία του 1990, καθώς ο έλεγχος των τιμών σε μια οικονομία με έντονο πληθωρισμό μείωσε τα κίνητρα της αγοράς προς τα εργοστάσια ζάχαρης για παραγωγή αιθανόλης. Η ζήτηση ξεπέρασε την προσφορά για ένα χρόνο και οδήγησε στην αντίδραση των καταναλωτών για τα αυτοκίνητα που ήταν σχεδιασμένα να λειτουργούν με ένυδρη αιθανόλη (93-96% αιθανόλη και 4-7% νερό). Αλλά, η αγορά για την αιθανόλη αναδύθηκε ξανά όταν ανακαλύφθηκαν και έγιναν αποδεκτά από του καταναλωτές τα αυτοκίνητα ευέλικτου καυσίμου (FFV, Flexible Fuel Vehicle), τα οποία ήταν ικανά να χρησιμοποιούν βενζίνη ή καθαρή αιθανόλη καθώς και διάφορα μείγματα βενζίνης-αιθανόλης (*Sandalow, 2006*).

Καθαρή βενζίνη δεν πωλείται πλέον στη Βραζιλία καθώς αναμειγνύεται με 20-25% άνυδρη αιθανόλη (*Farinelli et al., 2009 ; Matsuoka et al., 2009*). Όλοι οι σταθμοί φυσικού αερίου απαιτείται να πωλούν τόσο μείγματα βενζίνης και αιθανόλης (E25) όσο και καθαρή αιθανόλη (E100). Η πολιτική της ανάμειξης συνοδεύεται με μια σειρά πολιτικών στήριξης,

συμπεριλαμβανομένων των απαιτήσεων λιανικής διανομής, επιδοτούμενων δανείων για την αποθήκευση αιθανόλης και φορολογικών ελαφρύνσεων για τα οχήματα (*Hebebrand and Laney, 2007*). Από το 2003 και μέχρι τον Ιούνιο του 2010, περισσότερα από 11 εκατομμύρια οχήματα ευέλικτου καυσίμου διατέθηκαν στο εμπόριο στη Βραζιλία, δηλαδή το 37% του συνόλου των «ελαφρών» οχημάτων. Η βιοαιθανόλη αντιπροσώπευε περίπου το 26% του συνόλου των καυσίμων για τις οδικές μεταφορές στη Βραζιλία το 2008 (*Farinelli et al., 2009 ; Matsuoka et al., 2009*). Εκτός από το ισχυρό πρόγραμμα για τη βιοαιθανόλη, στη Βραζιλία εδραιώθηκε το Εθνικό Πρόγραμμα Βιοντίζελ για να διασφαλίσει την ανάμειξη του ντίζελ με 2% βιοντίζελ το 2008 και έως 5% βιοντίζελ μέχρι το 2013. Μετά το 2013, είναι υποχρεωτική η χρήση μειγμάτων βιοντίζελ B5, δηλαδή 5% ποσοστιαίος όγκος του βιοντίζελ στο μείγμα με ντίζελ (*Pousa et al., 2007 ; Harmer, 2009*).

Η Αυστραλία, η Κίνα, η Ινδία, η Μαλαισία, οι Φιλιππίνες, η Νότια Κορέα, η Ταϊβάν και η Ταϊλάνδη έχουν θέσει εθνικές ή μερικές πολιτικές σχετικά με την ανάμειξη των βιοκαυσίμων. Οι χώρες της Λατινικής Αμερικής θέτουν σε εφαρμογή προγράμματα αιθανόλης για να τονώσουν την παραγωγή της. Η Κίνα είχε θέσει στόχους για το βιοντίζελ για το χρονολογικό έτος 2010, ώστε να αυξηθεί η παραγωγή βιοκαυσίμων κοντά στα 4 εκατομμύρια τόνους μέχρι το 2010. Όσον αφορά στους στόχους της για το 2020 συμπεριλαμβάνεται η παραγωγή 12 εκατομμυρίων τόνων βιοκαυσίμων, με σκοπό να αντικατασταθεί το 15% των ενεργειακών αναγκών για τις μεταφορές (*Emerging Markets, 2008*).

1.3 Ευρωπαϊκό θεσμικό πλαίσιο

Σε ότι αφορά την Ευρωπαϊκή Νομοθεσία Πλαίσιο για τα βιοκαύσιμα, η Οδηγία 2003/30/ΕΚ επιδιώκει να προάγει τη χρήση βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων, με σκοπό την αντικατάσταση του πετρελαίου ντίζελ ή της βενζίνης στις μεταφορές. Η Οδηγία επισημαίνει ότι υπάρχει ευρύ φάσμα βιομάζας ικανής να παράγει βιοκαύσιμα από γεωργικά και δασικά προϊόντα, από απόβλητα και κατάλοιπα της δασοκομίας, της δασοκομικής βιομηχανίας και της γεωργικής βιομηχανίας τροφίμων. Επιπροσθέτως, τονίζει ότι η προώθηση της παραγωγής και χρήσης βιοκαυσίμων θα μπορούσε να συμβάλλει στη μείωση της εξάρτησης από τις εισαγωγές ενέργειας και στη μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου. Σύμφωνα με την Οδηγία, μια ελάχιστη αναλογία βιοκαυσίμων και άλλων ανανεώσιμων καυσίμων θα πρέπει να διατίθεται στις αγορές των κρατών μελών. Ειδικότερα, η αναλογία αυτή, έως τις 31 Δεκεμβρίου 2005, έπρεπε να ανέρχεται στο 2% (υπολογιζόμενη βάσει του ενεργειακού περιεχομένου) επί του συνόλου της βενζίνης και του πετρελαίου ντίζελ που διατίθεντο στις αγορές προς χρήση στις μεταφορές. Το ποσοστό αυτό έπρεπε να ανέλθει στο 5,75% μέχρι τις 31 Δεκεμβρίου του 2010. Ο στόχος ήταν η μείωση των εκπομπών του CO₂, του CO, των NO_x, των VOC και άλλων μορίων επιβλαβών στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Τέλος, τα βιοκαύσιμα μπορούν να διατίθενται:

- ως αμιγή βιοκαύσιμα ή με υψηλή περιεκτικότητα σε παράγωγα πετρελαιοειδών, σύμφωνα με συγκεκριμένα ποιοτικά πρότυπα που ισχύουν για τις μεταφορές,

- ως βιοκαύσιμα αναμεμιγμένα με παράγωγα πετρελαιοειδών, σύμφωνα με τα συναφή ευρωπαϊκά πρότυπα που δίνουν τις τεχνικές προδιαγραφές για τα καύσιμα μεταφορών (EN 228, EN 590),
- ως υγρά τα οποία προέρχονται από βιοκαύσιμα, όπως ο ΕΤΒΕ, όπου το ποσοστό των βιοκαυσίμων είναι 47% κατ' όγκο.

Όσον αφορά στη φορολογία που εφαρμόζεται στα βιοκαύσιμα, σύμφωνα με την Οδηγία 2003/96/ΕΚ και ειδικότερα σύμφωνα με το άρθρο:

- 16.1: τα κράτη μέλη μπορούν να εφαρμόσουν απαλλαγή ή μειωμένο φορολογικό συντελεστή στα βιοκαύσιμα
- 16.3: η απαλλαγή ή μείωση της φορολογίας διαμορφώνεται σύμφωνα με την εξέλιξη της τιμής των πρώτων υλών
- 16.5: η απαλλαγή ή μείωση της φορολογίας για την οποία έχει χορηγηθεί άδεια δεν μπορεί να υπερβαίνει τα έξι συνεχή έτη.

Με την Οδηγία 2009/28/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου, σχετικά με την προώθηση της χρήσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, καταργείται η Οδηγία 2003/30/ΕΚ και μεταξύ άλλων τίθενται υποχρεωτικοί εθνικοί στόχοι για το συνολικό μερίδιο ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στην ακαθάριστη τελική κατανάλωση ενέργειας και το μερίδιο ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στις μεταφορές. Πιο συγκεκριμένα, το μερίδιο της ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στην ακαθάριστη τελική κατανάλωση ενέργειας πρέπει να ανέρχεται στην Ελλάδα σε 18% το 2020. Σε ότι αφορά τις μεταφορές, το μερίδιο της ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές πρέπει να αντιπροσωπεύει το 2020 ποσοστό τουλάχιστον 10% της τελικής κατανάλωσης ενέργειας στις μεταφορές στο εκάστοτε κράτος μέλος. Τα κράτη μέλη μπορούν να συμφωνούν και να προβαίνουν σε ρυθμίσεις για τη στατιστική μεταβίβαση συγκεκριμένης ποσότητας ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές από ένα κράτος μέλος σε άλλο. Με την προαναφερθείσα Οδηγία τονίζεται επίσης ότι η παραγωγή των βιοκαυσίμων πρέπει να είναι αειφόρος και συνεπώς κρίνεται απαραίτητος ο ορισμός κριτηρίων αειφορίας για τα βιοκαύσιμα (αναφέρονται και στην Οδηγία 2009/30/ΕΚ) και η ανάπτυξη βιοκαυσίμων δεύτερης και τρίτης γενεάς. Ενώ, τα κράτη μέλη μπορούν να ενθαρρύνουν τη χρήση βιοκαυσίμων που παρασκευάζονται από απόβλητα, κατάλοιπα, μη εδώδιμες κυτταρινούχες ύλες, λιγνοκυτταρινούχο υλικό και φύκια καθώς και μη ποτιστικά φυτά που φύονται σε άγονες περιοχές προς καταπολέμηση της απερήμωσης. Ακόμη, η Οδηγία 2009/28/ΕΚ αναφέρεται στο όφελος ελάττωσης των αερίων του θερμοκηπίου (CO₂, CO, NO_x, VOC) που προέρχονται από τα ορυκτά καύσιμα, το οποίο προκύπτει από την παραγωγή βιοκαυσίμων. Το όφελος αυτό πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 35% και από το 2017 και 2018, 50% και 60% αντίστοιχα.

Τέλος, η Οδηγία 2009/30/ΕΚ στοχεύει στη βελτίωση της ατμοσφαιρικής ποιότητας και στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, μέσω περιβαλλοντικών προτύπων για τα καύσιμα. Η αναθεωρημένη Οδηγία υποδεικνύει ότι ως το 2020 οι προμηθευτές καυσίμων πρέπει να μειώσουν κατά 6% τις βλαβερές για το κλίμα εκπομπές, κατά τη διάρκεια ολόκληρου

του κύκλου ζωής των προϊόντων τους. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί συγκεκριμένα με την πρόσμιξη των βιοκαυσίμων στη βενζίνη και το πετρέλαιο καθώς επίσης και με τη βελτίωση της τεχνολογίας παραγωγής στις εγκαταστάσεις διυλιστηρίων. Ειδικότερα, από το 2011 η βενζίνη θα μπορούσε να περιέχει αιθανόλη έως και 10% (v/v). Προκειμένου όμως να αποφευχθεί η ζημιά στα παλαιά αυτοκίνητα, καύσιμα με περιεκτικότητα σε αιθανόλη 5% (v/v) θα συνέχιζαν να είναι διαθέσιμα μέχρι το 2013, με τη δυνατότητα τα κράτη μέλη να επεκτείνουν αυτή την περίοδο. Τέλος, η Οδηγία ενσωματώνει τα ίδια κριτήρια αειφορίας για τα βιοκαύσιμα όπως αυτά θεσπίστηκαν στην Οδηγία 2009/28/EK, τα οποία έπρεπε να ισχύσουν από το 2011.

1.4 Ελληνική νομοθεσία για τα βιοκαύσιμα

Σύμφωνα με την Οδηγία 2003/30/EK η Ελλάδα προχώρησε στη δημοσίευση του Νόμου 3423 του 2005, περί εισαγωγής στην ελληνική αγορά των βιοκαυσίμων και άλλων ανανεώσιμων καυσίμων με στόχο τη χρήση τους το 2010. Ο νόμος αυτός δίδει ορισμένα κίνητρα (επιδοτήσεις και φορολογικές απαλλαγές) για την παραγωγή βιοκαυσίμων, ειδικά του βιοντίζελ. Ειδικότερα, σύμφωνα με τον νόμο χορηγούνται άδειες διάθεσης βιοκαυσίμων σε κατόχους άδειας λειτουργίας μονάδας παραγωγής βιοκαυσίμων ή σε περίπτωση ύπαρξης ενεργών συμβάσεων αγοράς αυτούσιων βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων από μονάδες παραγωγής τους, εντός ή εκτός της Ελληνικής Επικράτειας. Ο κάτοχος άδειας διάθεσης βιοκαυσίμων μπορεί να παράγει ή να εισάγει αυτούσια βιοκαύσιμα που θα τα δίνει σε κατόχους άδειας διύλισης ή άδειας εμπορίας πετρελαιοειδών κατηγορίας Α', για ανάμειξη με προϊόντα διύλισης του αργού πετρελαίου. Τα βιοκαύσιμα μπορούν να διατίθενται είτε αυτούσια είτε σε μείγμα με προϊόντα διύλισης του αργού πετρελαίου, εφόσον πληρούν τις τεχνικές προδιαγραφές που καθορίζονται με αποφάσεις του Ανώτατου Χημικού Συμβουλίου (ΦΕΚ 304/Α/13-12-2005).

Με τον Νόμο 3769 του 2009 πραγματοποιείται περαιτέρω προώθηση του βιοντίζελ στην αγορά, ενώ ορίζεται και το πλαίσιο για την εισαγωγή της βιοαιθανόλης στην αγορά. Πιο συγκεκριμένα, προβλέπεται κατά τη χρονική περίοδο 2010 - 2016 η βιοαιθανόλη να διατίθεται ως καύσιμο κίνησης στην Ελληνική Επικράτεια, αυτούσια, σε μείγμα με βενζίνες ή μέσω μετατροπής της σε συστατικά βενζινών. Επίσης, επιτρέπεται η διάθεση μειγμάτων βιοκαυσίμων με προϊόντα διύλισης του αργού πετρελαίου, με περιεκτικότητα σε βιοκαύσιμα πέραν του ορίου που καθορίζεται στις αποφάσεις του Ανώτατου Χημικού Συμβουλίου, εφόσον οι λοιπές προδιαγραφές των μειγμάτων αυτών βρίσκονται εντός των ορίων των προδιαγραφών, όπως καθορίζονται στις ισχύουσες αποφάσεις του Ανώτατου Χημικού Συμβουλίου για το βιοκαύσιμο ή άλλο ανανεώσιμο καύσιμο και για το προϊόν διύλισης αργού πετρελαίου. Για τα ανωτέρω εκτός ορίων μείγματα πρέπει να ορίζεται ειδική επισήμανση στα πρατήρια (ΦΕΚ 105/Α/1-07-2009). Τέλος, με τον νόμο 4062 του 2012 ενσωματώνεται η Οδηγία 2009/28 και 2009/30 στην Ελληνική Νομοθεσία (ΦΕΚ 70/Α/30-03-2012).

2. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ

2.1 Γενικά

Στο παρόν κεφάλαιο θα αναλυθούν οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοκαυσίμων πρώτης, δεύτερης και τρίτης γενεάς. Ειδικότερα, η παρούσα εργασία θα δώσει μεγαλύτερη έμφαση στη μελέτη των πρώτων υλών παραγωγής βιοαιθανόλης, βιοντήζελ, βιοβουτανόλης, βιοϋδρογόνου και βιοαερίου, βιοκαύσιμα τα οποία δύνανται να χρησιμοποιηθούν στον τομέα των μεταφορών είτε αυτούσια είτε ως μείγμα με συμβατικά καύσιμα.

2.2 Βιοκαύσιμα πρώτης γενεάς

Όπως προαναφέρθηκε, τα βιοκαύσιμα πρώτης γενεάς παράγονται από σάκχαρα (Love et al., 1998 ; Nigam et al., 1997 ; Brady et al., 1997), σπόρους ή δημητριακά και ζωικά λίπη (Zhao et al., 2009 ; Suresh et al., 1999 ; Gibbons and Westby, 1989 ; Turhollow and Heady, 1986), ενώ σε ότι αφορά τη διαδικασία παραγωγής του τελικού καύσιμου προϊόντος είναι σχετικά απλή.

Το πιο ευρέως διαδεδομένο βιοκαύσιμο πρώτης γενεάς είναι η αιθανόλη, η οποία παράγεται από τη ζύμωση των σακχάρων που εξάγονται από καλλιεργούμενα φυτά και από το άμυλο που περιέχεται στους πυρήνες καλαμποκιού ή σε άλλα αμυλούχα φυτά (Larson, 2008). Γενικότερα, η βιοαιθανόλη πρώτης γενεάς παράγεται από σακχαρούχες (ύλες που περιέχουν ζυμώσιμα σάκχαρα) και αμυλούχες (ύλες που περιέχουν άμυλο) πρώτες ύλες. Από ζύμωση αμύλου ή σακχάρων μπορεί να παραχθεί και η βουτανόλη, ενώ ένα ακόμη βιοκαύσιμο πρώτης γενεάς είναι το βιοντήζελ το οποίο παράγεται από φυτικά έλαια που προέρχονται από τους σπόρους διαφόρων (ελαιούχων) φυτών (Escobar et al., 2009). Παρακάτω θα αναλυθούν εκτενέστερα οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοκαυσίμων πρώτης γενεάς.

2.2.1 Πρώτες ύλες που περιέχουν ζυμώσιμα σάκχαρα

Οι σπουδαιότερες πρώτες ύλες στις οποίες περιέχονται ζυμώσιμα σάκχαρα είναι το ζαχαροκάλαμο, το ζαχαρότευτλο και το γλυκό σόργο. Θεωρητικά, ένας μετρικός τόνος σακχαρόζης αποδίδει 648,2 λίτρα αιθανόλης ή 508,1 λίτρα βουτανόλης (Szulczyk, 2010).



Εικόνα 3: Πρώτες ύλες που περιέχουν ζυμώσιμα σάκχαρα.

Ζαχαροκάλαμο

Τα 2/3 της παγκόσμιας παραγωγής ζάχαρης είναι από ζαχαροκάλαμο (*Kumar et al., 2006*). Το ζαχαροκάλαμο καλλιεργείται σε τροπικές χώρες και η Βραζιλία, ακολουθούμενη από την Ινδία και την Κίνα, κατέχει την πρώτη θέση στην παραγωγή ζαχαροκάλαμου με περίπου το 27% της παγκόσμιας παραγωγής (Πίνακας 5). Η στρεμματική απόδοσή του είναι περίπου 2,1 τόνοι ξηρής φυτικής βιομάζας, η οποία δίδει 1,1 τόνους ζυμώσιμης σακχαρόζης που περιέχεται σε χυμό πυκνότητας 44% (w/v). Η ζύμωση του χυμού αποδίδει περίπου 570 λίτρα βιοαιθανόλης ανά στρέμμα ή 240 λίτρα ανά τόνο ζαχαροκάλαμου. Το υπόλοιπο κλάσμα της βιομάζας αποτελείται από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη είναι δυνητικές πρώτες ύλες για παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενεάς (*Sweethanol, 2011*).

Πίνακας 5: Παραγόμενη ποσότητα ζαχαροκάλαμου στις πέντε πρώτες παραγωγούς χώρες ανά τον κόσμο για το χρονολογικό έτος 2013 (*FAOSTAT, 2015*).

Χώρα	Παραγόμενη Ποσότητα Ζαχαροκάλαμου (t)
Βραζιλία	739.267.042
Ινδία	341.200.000
Κίνα	126.136.000
Κίνα (ηπειρωτική χώρα)	125.536.000
Ταϊλάνδη	100.096.000

Ζαχαρότευτλα

Η ρίζα των ζαχαρότευτλων είναι πλούσια σε ζάχαρη (σακχαρόζη) και το φυτό καλλιεργείται στην Ευρώπη, από την Ελλάδα ως τη Φινλανδία, καθώς και στην Αφρική και στη Βόρειο Αμερική (*Khajehpour, 2006*). Το 1/3 της παγκόσμιας παραγωγής ζάχαρης είναι από ζαχαρότευτλα, ενώ συγκριτικά με το ζαχαροκάλαμο τα ζαχαρότευτλα απαιτούν 35-40% λιγότερο νερό και λίπασμα (*Kumar et al., 2006*). Αποδόσεις βιοαιθανόλης πρώτης γενεάς περίπου 125 λίτρα ανά τόνο νωπών ζαχαρότευτλων έχουν ανακοινωθεί (*Mehdikhani et al., 2011*). Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται στοιχεία σχετικά με τις παραγόμενες ποσότητες ζαχαρότευτλου το χρονολογικό έτος 2013.

Πίνακας 6: Παραγόμενη ποσότητα ζαχαρότευτλου στις πέντε πρώτες παραγωγούς χώρες ανά τον κόσμο για το χρονολογικό έτος 2013 (*FAOSTAT, 2015*).

Χώρα	Παραγόμενη Ποσότητα Ζαχαρότευτλου (t)
Ρωσική Ομοσπονδία	39.321.161
Γαλλία	33.613.800
Η.Π.Α.	29.767.488
Γερμανία	22.828.700
Τουρκία	16.483.000

Γλυκό Σόργο

Το γλυκό σόργο είναι μονοετές φυτό, χαρακτηρίζεται από μεγάλη φωτοσυνθετική ικανότητα και θεωρείται σπουδαίο ενεργειακό φυτό σε εύκρατα κλίματα λόγω μεγάλης στρεμματικής απόδοσης (7-10 τόνοι νωπής βιομάζας), υψηλής περιεκτικότητας σε διαλυτά ζυμώσιμα σάκχαρα (9-13% νωπής βιομάζας) και μέσης στρεμματικής απόδοσης σε βιοαιθανόλη περισσότερο από 500 λίτρα. Οι απαιτήσεις του σε νερό είναι σχετικά μικρές και είναι φυτό που ευδοκίμει σε πληθώρα εδαφικών τύπων (*Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας ; Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων*). Το πρώτο εργοστάσιο παραγωγής βιοαιθανόλης από γλυκό σόργο στον κόσμο, δυναμικότητας 114.000 m³ ετησίως, ανακοινώθηκε το 2011 από την εταιρία Abengoa Bioenergy (*Vecchiet, 2011*). Οι Antonopoulou et al. (2007) χρησιμοποίησαν το γλυκό σόργο ως υπόστρωμα για την παραγωγή βιοϋδρογόνου σε συνεχείς και ασυνεχείς ζυμώσεις από μικτές οξυγενείς μικροβιακές καλλιέργειες. Η μεγαλύτερη απόδοση σε υδρογόνο από το εκχύλισμα σόργου ήταν 0,86 mol H₂ mol⁻¹ γλυκόζης σε υδραυλικό χρόνο παραμονής 12 h.

2.2.2 Πρώτες ύλες που περιέχουν άμυλο

Στις αμυλούχες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοκαυσίμων πρώτης γενεάς συμπεριλαμβάνονται το καλαμπόκι, το σιτάρι-κριθάρι και η μανιόκα. Ένα κιλό αμύλου αποδίδει 1,1 kg γλυκόζης. Έτσι, ένας μετρικός τόνος αμύλου μπορεί θεωρητικά να ζυμωθεί σε 719,5 λίτρα αιθανόλης ή 564 λίτρα βουτανόλης (*Koutinas et al., 2004*).



Εικόνα 4: Πρώτες ύλες που περιέχουν άμυλο.

Καλαμπόκι

Το καλαμπόκι είναι η κύρια πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοαιθανόλης πρώτης γενεάς στις Η.Π.Α. και αναμένεται να παραμείνει η κυρίαρχη πρώτη ύλη, αν και η διαθεσιμότητά της πιθανόν να μειωθεί ελαφρά μέχρι το τέλος του 2015 (*Urbanichuk, 2006*). Στην Ελλάδα, η ετήσια καλλιέργεια καλαμποκιού καταλαμβάνει έκταση περίπου 2.000.000 στρέμματα με μέση ετήσια παραγωγή τα 2,3 εκατομμύρια τόνους σπόρου καλαμποκιού (*Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας ; Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων*). Ο σπόρος περιέχει κατά μέσο όρο 66% άμυλο για την παραγωγή βιοκαυσίμων, 29% γλουτένη (πρωτεΐνη) και 4% λίπος. Από 1 στρέμμα καλαμποκιού ή 1 τόνο σπόρου παράγονται κατά μέσο όρο 370 λίτρα βιοαιθανόλης (*Agribusiness Handbook, 2009*). Η παραγωγή βιοϋδρογόνου από καλαμπόκι δεν έχει ακόμη καταστεί οικονομικά εφικτή (*Vendruscolo, 2014*).

Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται οι πέντε μεγαλύτερες παραγόμενες ποσότητες καλαμποκιού το 2013 και οι αντίστοιχες χώρες παραγωγής.

Πίνακας 7: Παραγόμενες ποσότητες καλαμποκιού σε μετρικούς τόνους το χρονολογικό έτος 2013 (FAOSTAT, 2015).

Χώρα	Παραγόμενη Ποσότητα Καλαμποκιού (t)
Η.Π.Α.	353.699.441
Κίνα	217.830.000
Κίνα (ηπειρωτική χώρα)	217.730.000
Βραζιλία	80.538.495
Αργεντινή	32.119.211

Σιτάρι-Κριθάρι

Η κυριότερη αμυλούχος πρώτη ύλη παραγωγής βιοαιθανόλης πρώτης γενεάς στην Ε.Ε. είναι το σιτάρι και το κριθάρι (*Pimental, 2001*).

Στην Ελλάδα η καλλιέργεια σκληρού σιταριού καταλαμβάνει έκταση περίπου 7 εκατομμύρια στρέμματα ετησίως και αυτή του μαλακού 1 εκατομμύριο στρέμματα. Η παραγωγή κυμαίνεται στα 1,8 και 0,5 εκατομμύρια τόνους και οι αποδόσεις 150-800 κιλά ανά στρέμμα και 200-900 κιλά ανά στρέμμα, αντίστοιχα. Ο σπόρος περιέχει 60-75% άμυλο για παραγωγή βιοκαυσίμων πρώτης γενεάς, 9-14% γλουτένη και 2-4% λίπος. Από ένα στρέμμα σιτάρι παράγονται κατά μέσο όρο 240 λίτρα βιοαιθανόλης (*Sramkova et al., 2009*).

Σε ότι αφορά το κριθάρι η καλλιέργειά του είναι διάσπαρτη σε όλη τη χώρα. Η μέση συνολική καλλιεργούμενη έκταση ανέρχεται σε 1 εκατομμύριο στρέμματα τα τελευταία χρόνια, με ετήσια παραγωγή 0,25 εκατομμύρια τόνους. Το κριθάρι χρησιμοποιείται κυρίως ως ζωοτροφή και για την παραγωγή αλκοολούχων ποτών (μπύρα). Ο σπόρος περιέχει περίπου 61% άμυλο για παραγωγή βιοκαυσίμων πρώτης γενεάς, 12% πρωτεΐνη και 2% λίπος. Από ένα στρέμμα κριθάρι παράγονται κατά μέσο όρο 210 λίτρα βιοαιθανόλης (*Griffey et al., 2010*).

Οι κυριότερες χώρες που παράγουν σιτάρι είναι η Κίνα, η ηπειρωτική Κίνα, η Ινδία, οι Η.Π.Α. και η Ρωσική Ομοσπονδία. Σε ότι αφορά την παραγωγή κριθαριού, η Ρωσική Ομοσπονδία, η Γαλλία, η Γερμανία, ο Καναδάς και η Ισπανία κατέχουν τις πέντε πρώτες θέσεις (Πίνακας 8).

Μανιόκα

Η μανιόκα αντιπροσωπεύει μια σημαντική εναλλακτική πηγή αμύλου για την παραγωγή βιοκαυσίμων πρώτης γενεάς. Ευδοκίμει σε τροπικά και υποτροπικά κλίματα, ενώ παγκοσμίως είναι η τρίτη σε ποσότητα πρώτη ύλη παραγωγής υδατανθράκων (αμυλούχοι κόνδυλοι) μετά το ζαχαροκάλαμο και το ζαχαρότευτλο. Η μεγαλύτερη παραγωγός χώρα μανιόκας είναι η Νιγηρία και ακολουθούν η Ταϊλάνδη, η Ινδονησία, η Βραζιλία και το Κονγκό (Πίνακας 9). Ο κόνδυλος περιέχει περίπου 62% υγρασία, 35% άμυλο και σάκχαρα, 2% πρωτεΐνη και 0,3% λίπος. Η στρεμματική απόδοση της μανιόκας ανέρχεται σε 1-4 τόνους και η παραγόμενη βιοαιθανόλη σε 150 λίτρα ανά

τόνο (Kuiper et al, 2007). Επίσης, έχει εκτιμηθεί ότι η ζύμωση του αμύλου της μανιόκας από το βακτήριο *Clostridium saccharoperbutylaceticum* αποδίδει 16,4-16,9 g/L βουτανόλη με μια απόδοση 0,26-0,35 g/g υποστρώματος (Thang et al., 2010).

Πίνακας 8: Παραγόμενη ποσότητα σιταριού και κριθαριού στις πέντε πρώτες παραγωγούς χώρες ανά τον κόσμο για το χρονολογικό έτος 2013 (FAOSTAT, 2015).

Χώρα	Παραγόμενη Ποσότητα (t)
Κίνα	121.726.500
Κίνα (ηπειρωτική χώρα)	121.720.000
Ινδία	93.510.000
Η.Π.Α.	57.966.658
Ρωσική Ομοσπονδία	52.090.797
Ρωσική Ομοσπονδία	15.388.704
Γαλλία	10.315.900
Γερμανία	10.343.600
Καναδάς	10.237.100
Ισπανία	10.057.600

Πίνακας 9: Παραγόμενη ποσότητα μανιόκας στις πέντε πρώτες παραγωγούς χώρες ανά τον κόσμο για το χρονολογικό έτος 2013 (FAOSTAT, 2015).

Χώρα	Παραγόμενη Ποσότητα Μανιόκας (t)
Νιγηρία	54.000.000
Ταϊλάνδη	30.228.000
Ινδονησία	23.936.921
Βραζιλία	21.225.782
Κονγκό	16.500.000

Στον Πίνακα 10 παρατίθεται το δυναμικό παραγωγής βιοαιθανόλης διαφόρων πρώτων υλών.

2.2.3 Φυτικά έλαια

Σύμφωνα με την Οδηγία 2003/30/ΕΚ τα καθαρά φυτικά έλαια από ελαιούχα φυτά, φυσικά ή εξευγενισμένα αλλά μη χημικώς τροποποιημένα, τα οποία παράγονται με συμπίεση, έκθλιψη ή ανάλογες μεθόδους θεωρούνται βιοκαύσιμα. Αυτό ισχύει μόνο όταν είναι συμβατά με τον τύπο του χρησιμοποιούμενου κινητήρα και τις αντίστοιχες απαιτήσεις εκπομπών αερίων ρύπων.

Ο Rudolph Diesel δοκίμασε τα φυτικά έλαια ως καύσιμο στη μηχανή του, περισσότερα από 100 χρόνια πριν (Shay, 1993). Τα κύρια πλεονεκτήματα των φυτικών ελαίων ως καύσιμο κινητήρων είναι, εκτός από την άμεση διαθεσιμότητα και την ανανεωσιμότητά τους (Yusuf et al., 2011 ; Demirbas, 2005a), η χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο και αρωματικούς υδρογονάνθρακες καθώς

Πίνακας 10: Δυναμικό παραγωγής βιοαιθανόλης (L/t) διαφόρων πρώτων υλών
(Kumar et al., 2006).

Πρώτη Ύλη	Δυναμικό Παραγωγής Βιοαιθανόλης (L/t)
Ζαχαροκάλαμο	70
Ζαχαρότευτλο	110
Γλυκοπατάτα	125
Πατάτα	110
Μανιόκα	180
Αραβόσιτος	360
Ρύζι	430
Κριθάρι	250
Σιτάρι	340
Γλυκό Σόργο	60
Βαγάσση και άλλη κυτταρινούχος βιομάζα	280

και η βιοαποικοδομησιμότητα (Goering et al., 1982). Σε ότι αφορά τα μειονεκτήματά τους είναι το υψηλό ιξώδες, η χαμηλή πτητικότητα και η δραστικότητα ακόρεστων αλυσίδων υδρογονανθράκων (Demirbas, 2003 ; Komers et al., 2001 ; Darnoko and Cheryan, 2000 ; Pryde, 1983). Ειδικότερα, το ιξώδες τους είναι από 10 έως 17 φορές μεγαλύτερο από το Νο. 2 καύσιμο πετρέλαιο (το Νο. 2 καύσιμο πετρέλαιο είναι ένα καύσιμο μηχανής ντήζελ με υδρογονάνθρακες με 10 έως 20 άτομα άνθρακα) (Srivastava and Prasad, 2000 ; Ma and Hanna, 1999). Έτσι, τα φυτικά έλαια μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα σε μηχανές ντήζελ, αλλά είναι αναγκαία η μείωση του ιξώδους τους με μεθόδους όπως η αραίωση, η μικρογαλακτωματοποίηση, η πυρόλυση, η καταλυτική πυρόλυση και η μετεστεροποίηση (Demirbas, 2009). Η απευθείας χρήση των φυτικών ελαίων ως καύσιμα, που προηγήθηκε της χρήσης του βιοντήζελ, τέθηκε στο περιθώριο με την εμφάνισή του.

Παγκοσμίως, υπάρχουν περισσότερα από 280 είδη φυτών με μικρή ή μεγάλη περιεκτικότητα των σπόρων, των βολβών ή των ριζών τους σε λάδι (El Bassam, 1998). Η απόδοση κάθε καλλιέργειας σε φυτικό έλαιο είναι ο βασικότερος παράγοντας που καθορίζει την καταλληλότητα της πρώτης ύλης για την παραγωγή βιοντήζελ. Τα φυτικά έλαια με υψηλότερες αποδόσεις σε βιοντήζελ είναι προτιμότερα επειδή μειώνουν το κόστος παραγωγής (Yusuf et al., 2011 ; Gui et al., 2008 ; Demirbas, 2005a), ενώ ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν και εκείνα που παράγονται σε μεγάλες ποσότητες και έχουν σχετικά μικρό κόστος (Pinto et al., 2005 ; Karmakar et al., 2010).

Εδώδιμα φυτικά έλαια όπως το ηλιέλαιο και το σογιέλαιο στην Αμερική, το κραμβέλαιο στην Ευρώπη, το φοινικέλαιο στην Μαλαισία, έχουν χρησιμοποιηθεί για παραγωγή βιοντήζελ και έχει αποδειχθεί ότι είναι καλά υποκατάστατα του πετρελαίου (Pinto et al., 2005 ; Karmakar et al., 2010). Μη εδώδιμα έλαια όπως το *Pongamia pinnata* (Karanja ή Honge) (Naik et al., 2008 ; Sahoo et al., 2009 ; Sahoo and Das., 2009) το *Jatropha curcas* (Jatropha ή Ratanjyote) (Sahoo et al., 2009 ; Sahoo and Das., 2009 ; Lu et al., 2009 ; Vyas et al., 2009) και το *Madhuca indica* (Mahua)

(Godiganur et al., 2009 ; Bhale et al., 2009), επίσης έχουν αποδειχθεί κατάλληλα για παραγωγή βιοντήζελ και αποτελούν πολλά υποσχόμενες πρώτες ύλες στις αναπτυσσόμενες χώρες όπου οι διαθέσιμες ποσότητες βρώσιμων ελαίων δεν είναι υψηλές. Εν δυνάμει κατάλληλες πρώτες ύλες είναι και το καστορέλαιο, το φυσικέλαιο, το έλαιο καρύδας, το έλαιο βαμβακόσπορου, το σησαμέλαιο κ.α. (Karmakar et al., 2010). Στους Πίνακες 11,12 και 13 παρουσιάζονται οι αποδόσεις καλλιεργειών σε διάφορα φυτικά έλαια και η σύνθεση των λιπαρών οξέων τους, οι φυσικοχημικές ιδιότητες των πρώτων υλών για την παραγωγή βιοντήζελ καθώς και η απόδοση σε βιοντήζελ των συνηθέστερα χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών για την παραγωγή του.

Πίνακας 11: Δυναμικό παραγωγής βιοντήζελ (L/t σπόρων) διαφόρων πρώτων υλών (Granda et al., 2007).

Πρώτη Ύλη	Απόδοση σε βιοντήζελ (L/t σπόρων)
Σόγια	204
Canola	446
Ελαιοκράμβη	382
Ηλίανθος	405

Ακολουθεί μια σύντομη καταγραφή των βασικών χαρακτηριστικών των συνηθέστερα χρησιμοποιούμενων εδώδιμων ελαίων για την παραγωγή βιοντήζελ.

Κραμβέλαιο

Η ελαιοκράμβη είναι ένα ετήσιο φυτό το οποίο καλλιεργείται συνήθως για την παραγωγή ελαίου. Θεωρείται παγκοσμίως το τρίτο σημαντικότερο ελαιοπαραγωγό φυτό, μετά τη σόγια και τον φοίνικα, με περιεκτικότητα σε λάδι που κυμαίνεται μεταξύ 30 και 50%. Σε ότι αφορά το κραμβέλαιο αποτελεί την πιο σημαντική πρώτη ύλη για την βιομηχανία παραγωγής βιοντήζελ στην Ευρώπη και στον Καναδά. Οι σπόροι της ελαιοκράμβης είναι μικροί και το περιεχόμενό τους σε έλαιο μπορεί να περιορισθεί υπό θερμές και ξηρές συνθήκες. Περίπου 1,1 L κραμβέλαιου είναι απαραίτητα για την παραγωγή 1 L υποκατάστατου του πετρελαίου. Παρ' όλα αυτά, υπάρχει μεγάλη ανησυχία σχετικά με την χρήση του κραμβέλαιου για την παραγωγή βιοντήζελ, επειδή η ελαιοκράμβη αναπτύσσεται με τη χρήση λιπάσματος υψηλής περιεκτικότητας σε άζωτο και με την παραγωγή της παράγεται και N_2O , ένα αέριο του θερμοκηπίου με 296 φορές μεγαλύτερη συμβολή στην υπερθέρμανση του πλανήτη σε σχέση με αυτή του CO_2 . Έχει εκτιμηθεί ότι το 3-5% του N_2 που παρέχεται ως βελτιωτικό για την ελαιοκράμβη μετατρέπεται σε N_2O (Lewis, 2007).

Σογιέλαιο

Το σογιέλαιο χρησιμοποιείται ως κύρια πηγή εδώδιμου ελαίου σε όλο τον κόσμο. Η σόγια, με περίπου 222 εκατομμύρια τόνους, αποτελεί το πιο σημαντικό φυτό που καλλιεργείται παγκοσμίως και περιέχει έλαιο και η παραγωγή της αναμένεται να επεκταθεί ειδικά στις Η.Π.Α., τη Βραζιλία και την Αργεντινή (Bockey, 2006).

Πίνακας 12: Αποδόσεις καλλιεργειών σε διάφορα φυτικά έλαια και σύνθεση των λιπαρών οξέων τους (Van Gerpen et al., 2004 ; Lewis 2007).

Έλαιο	Απόδοση σε έλαιο (L/ha)	Ποσότητα % σε έλαιο	Προφίλ λιπαρών οξέων					
			Καπροϊκό C10	Καπρυλικό C8	Καπρικό C10	Λαυρικό C12	Μυριστικό C14	Παλμιτικό C16
Σογιέλαιο	446	15-20					<0,5	7,0-11,0
Ηλιέλαιο	952	25-35					<1,0	3,0-6,0
Κραμβέλαιο	1190	38-46						4,9
Φοινικο-πυρηνέλαιο		44-65		3,0-5,0	3,0-7,0	40,0-52,0	14,0-18,0	7,0-9,0
Φοινικέλαιο	5950	30-60					0,5-2,0	32,0-45,0
Ελαιόλαδο	1212	45-70					0,1-1,2	7,0-16,0
Jajoba	1818	45-50						34
Mahua		35-42						20,0-25,0
Jatropha	1892	30-40					0,5-1,4	12,0-17,0
Neem (Πυρήνα)		40-50					0,2-2,60	13,6-16,2
Καλαμποκέλαιο	172	48		4,0	7,0		0,2-1,0	8,0-12,0
Έλαιο πίτουρου ρυζιού	828	15-23					0,4-1,0	12,0-18,0
Σησαμέλαιο	696							7,0-9,0
Έλαιο Καρύδας	2689	63-65	0-0,8	5,0-9,0	6,0-10,0	44,0-52,0	13,0-19,0	8,0-11,0
Έλαιο Βαμβακόσπορου	325	18-25					0,4	20,0
Φυστικέλαιο	1059	45-55						6,0-9,0
Καστορέλαιο	1413	45-50						2,0
Έλαιο Καφέ	459							34

(συνέχεια Πίνακα 12)

Έλαιο	Απόδοση σε έλαιο (L/ha)	Ποσότητα % σε έλαιο	Προφίλ λιπαρών οξέων					
			Στεατικό C18	Ολεϊκό C8:1	Λινολενικό C18:3	Λινελαϊκό C18:2	Αραχιδικό C20	Ειδικά λιπαρά οξέα
Σογιέλαιο	446	15-20	2,0-6,0	19,0-34,0	5,0-11,0	43,0-56,0	<1,0	
Ηλιέλαιο	952	25-35	1,0-3,0	14,0-35,0	<1,5	44,0-75,0	0,6-4,0	Βεχενικό 0,8
Κραμβέλαιο	1190	38-46	1,6	33,0	7,4	20,4		Ερουκικό 23,0
Φοινικοπυρηνέλαιο		44-65	1,0-3,0	11,0-19,0		0,5-2,0		
Φοινικέλαιο	5950	30-60	2,0-7,0	38,0-52,0		5,0-11,0		
Ελαιόλαδο	1212	45-70	1,0-3,0	65,0-80,0		4,0-10,0	0,1-1,3	
Jojoba	1818	45-50		0,55-0,77			28,0-31,0	Παλμιτελαϊκό 0,25 ; Βεχενικό 14,2
Mahua		35-42	20,0-25,0	41,0-51,0		10,0-14,0	0,0-3,3	
Jatropha	1892	30-40	5,0-9,5	37,0-63,0		19,0-41,0	0,3	
Neem (Πυρήνα)		40-50	14,4-24,0	49,0-62,0		2,3-15,8	0,8-3,4	
Καλαμποκέλαιο	172	48	2,0-5,0	19,0-49,0	<2,0	34,0-62,0		
Έλαιο πίτουρου ρυζιού	828	15-23	1,0-3,0	40,0-50,0	0,5-1,0	29,0-42,0	<2,5	Παλμιτελαϊκό 0,2-0,4
Σησαμέλαιο	696		4,0-5,0	40,0-50,0		35,0-45,0	0,4-1,0	
Έλαιο Καρύδας	2689	63-65	1,0-3,0	5,0-8,0		0,0-1,0	0,0-0,5	Παλμιτελαϊκό 2,5
Έλαιο Βαμβακόσπορου	325	18-25	2,0	35,0	0,1-2,1	42,0	0,5 Μεγ.	
Φυστικέλαιο	1059	45-55	3,0-6,0	52,0-60,0		13,0-27,0	2,0-4,0	Λιγνοκερικό 1-3 Βεχενικό 1-3
Καστορέλαιο	1413	45-50	1,0	7,0		5,0		Κικκινελαϊκό 86-90 ; Διύδροξυ στεατικό 0,7
Έλαιο καφέ	459		7,0	9,0		44,0		

Πίνακας 13: Φυσικοχημικές ιδιότητες των κοινών πρώτων υλών παραγωγής βιοντήζελ (*Barnwal and Sharma, 2005 ; Sanford et al., 2009*).

Έλαιο	Θερμοκρασία Υγροποίησης °C	Υγρασία - Αδιάλυτα - Ασαπωνοποίητα (% w/w)	Πυκνότητα kg/m ³	Κινηματικό ιξώδες 40 °C mm ² /s	Αριθμός Κετανίου	Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg)	Σημείο Ανάφλεξης (°C)	Αριθμός Σαπωνοποίησης	Αριθμός Ιωδίου
Canola	-	0,85	911,50	34,72	37,60	39,70	246	189,80	-
Σογιέλαιο	22-27	0,77	913,80	28,87	37,90	39,60	254	195,30	128-143
Ηλιέλαιο	16-20	0,65	916,10	35,84	37,10	39,60	274	193,14	125-140
Φοινικέλαιο	42-45	0,03	918,00	44,79	42,00		267	208,63	48-58
Φυσιτέλαιο	26-32	-	902,60	39,60	41,80	39,80	271	191,50	84-100
Καλαμποκέλαιο	14-21	1,67	909,50	30,75	37,60	39,50	277	183,06	103-128
Έλαιο πίτουρου ρυζιού	24-28	2,73	918,50	36,68	-	-	-	201,27	90-108
Σησαμέλαιο	21-24	-	913,30	36,00	41,80	39,40	260	196,50	103-116
Έλαιο βαμβακόσπορου	32-38	-	914,80	33,50	-	39,40	234	198,50	103-115
Jatropha	31	0,16	940,00	33,90	-	38,65	225	200,80	82-98
Neem	35-36	2,16	918,50	50,30	-	-	-	209,66	65-80
Karanja	30-31	0,72	936,50	43,61	-	-	-	188,50	81-90
Mahua	23-31		960,00	24,50	-	36,00	232	190,50	58-70
Έλαιο λιναρόσπορου	19-21	0,64	923,60	25,75	34,60	39,30	241	187,63	-
Έλαιο καρύδας	20-24	2,74	918,00	27,26	-	-	-	267,56	7,5-10,5
Καστορέλαιο	3	0,41	955,00	251,20	42,30	37,40	-	191,08	83-86
Καπνέλαιο	16-18	-	917,50	27,70	-	-	-	191,50	125-154
Έλαιο βόειου λίπους	-	0,84	-	45,30	-	-	-	198,00	-
Έλαιο κίτρινου λίπους	41	0,68	-	132,10	-	-	-	198,36	-

Μπορεί να παραχθεί με καθόλου ή σχεδόν μηδενικό άζωτο. Αυτό είναι κι ένα χαρακτηριστικό στο οποίο πλεονεκτεί σε σχέση με άλλες πρώτες ύλες παραγωγής βιοντήζελ, αφού το βελτιωτικό αζώτου είναι μία από τις πιο δαπανηρές ενεργειακά εισροές στις καλλιέργειες (*Karmakar et al., 2010*). Οι Pimental και Patzek (2005) εκτίμησαν την απαιτούμενη ενέργεια για την παραγωγή βιοντήζελ από σογιέλαιο. Ανέφεραν ότι απαιτούνταν 5546 kg σόγιας για την παραγωγή 1000 kg σογιέλαιου και 27% περισσότερη ενέργεια από ορυκτά καύσιμα σε σχέση με το καύσιμο βιοντήζελ που παραγόταν.

Ηλιέλαιο

Ο ηλίανθος έχει υψηλή περιεκτικότητα σε έλαιο και οι καλλιέργειές του είναι από τις πιο πολλά υποσχόμενες ελαιούχες καλλιέργειες για την παραγωγή βιοντήζελ. Θεωρείται η δεύτερη κύρια πηγή βρώσιμου ελαίου μαζί με τη σόγια. Ο ηλίανθος μπορεί να αναπτυχθεί σε μια ποικιλία κλιματικών συνθηκών αλλά θεωρείται αναποτελεσματικός χρήστης των θρεπτικών συστατικών. Η μέση απόδοσή του στην παραγωγή βιοντήζελ φαίνεται να είναι χαμηλότερη από αυτή της σόγιας (*Pimental and Patzek, 2005*).

Φοινικέλαιο – Φοινικοπυρηνέλαιο

Το έλαιο εξάγεται τόσο από τη σάρκα όσο και από τον σπόρο του καρπού του φοίνικα. Ο καρπός αποτελείται από ένα εξωτερικό πολτό, ο οποίος είναι η πηγή του ακατέργαστου φοινικέλαιου και από δύο ή τρεις πυρήνες οι οποίοι είναι η πηγή ενός άλλου είδους ελαίου, του φοινικοπυρηνέλαιου. Το ακατέργαστο φοινικέλαιο είναι ημιστερεό σε θερμοκρασία δωματίου. Το φοινικοπυρηνέλαιο είναι πλούσιο σε λαυρικό και μυριστικό λιπαρό οξύ με μια εξαιρετική οξειδωτική σταθερότητα και απότομη τήξη (*Karmakar et al., 2010*).

Η Μαλαισία είναι παγκοσμίως η μεγαλύτερη παραγωγός χώρα σε φοίνικα και οι καλλιέργειες φοίνικα καλύπτουν τα 2/3 των γεωργικών της εκτάσεων. Το φοινικέλαιο έχει αποδειχθεί ότι είναι μια αποδοτική πηγή βιοντήζελ. Από τη μέση απόδοση, δηλαδή περίπου 6000 L φοινικέλαιου/ha, μπορούν να παραχθούν 4800 L βιοντήζελ (*Addison and Hiraga, 2010*). Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ότι το φοινικέλαιο μπορεί να έχει υψηλή περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα, τα οποία απαιτούν επιπλέον μετεστεροποίηση μεθανόλης πριν χρησιμοποιηθεί το έλαιο ως βιοντήζελ. Έτσι αυξάνεται κατά κάποιο τρόπο το κόστος παραγωγής (*Crabbe et al., 2001*).

Στον συγκεντρωτικό Πίνακα 14 παρουσιάζονται στοιχεία σχετικά με τις κυριότερες χώρες παραγωγής των ανωτέρω ελαίων και τις παραγόμενες ποσότητες αυτών.

2.2.4 Ζωικά λίπη

Ανάμεσα στα ζωικά λίπη το βοδινό λίπος, τα ιχθυέλαια, το χοιρινό λίπος, το βόειο ζωικό λίπος και το λαρδί θεωρούνται ανανεώσιμες πηγές ελαίων (*Karmakar et al., 2010*). Τα ζωικά λίπη, τα οποία έχουν παρόμοια χημική δομή με τα φυτικά έλαια με τη μόνη διαφορά να σημειώνεται στην κατανομή των λιπαρών οξέων, αποτελούν μια άριστη πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντήζελ. Παρ' όλα αυτά, δεν έχουν μελετηθεί τόσο όσο τα φυτικά έλαια (*Beggs, 1997*). Αποτελούν μια φθηνότερη πρώτη ύλη από τα φυτικά έλαια, όμως περιέχουν ένα αρκετά υψηλό ποσοστό

Πίνακας 14: Παραγόμενες ποσότητες εδωδιμων φυτικών ελαίων για το χρονολογικό έτος 2012
(FAOSTAT, 2015).

Χώρα	Παραγόμενη ποσότητα (t)
Κίνα (ηπειρωτική χώρα)	5.157.000
Γερμανία	3.216.004
Καναδάς	3.149.000
Ινδία	2.101.000
Κραμβέλαιο	
Κίνα	10.656.900
Κίνα (ηπειρωτική χώρα)	10.238.900
Η.Π.Α.	9.195.900
Βραζιλία	6.920.000
Σογιέλαιο	
Ουκρανία	3.671.437
Ρωσική Ομοσπονδία	3.632.000
Αργεντινή	1.541.600
Τουρκία	819.049,12
Ηλιέλαιο	
Ινδονησία	26.900.000
Μαλαισία	18.785.030
Ταϊλάνδη	1.780.000
Νιγηρία	940.000
Φοινικέλαιο	
Ινδονησία	2.581.000
Μαλαισία	2.014.900
Νιγηρία	556.600
Ταϊλάνδη	165.600
Φοινικοπυρηνέλαιο	

ελεύθερων λιπαρών οξέων της τάξεως του 5-30%, όταν αυτό το ποσοστό στα εξευγενισμένα και μη φυτικά έλαια είναι της τάξεως του <0,05% και 0,3-0,7% αντίστοιχα (Van Gerpen et al., 2004). Τα υψηλά ποσοστά ελεύθερων λιπαρών οξέων συμβάλλουν στην επιβράδυνση της διαδικασίας μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων των ζωικών λιπών, αφού ένα στάδιο διαμόρφωσης του ποσοστού των ελεύθερων λιπαρών οξέων στα επιθυμητά επίπεδα απαιτείται (Ma et al., 1998).

2.3 Βιοκαύσιμα δεύτερης γενεάς

Τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενεάς παράγονται από περισσότερους τύπους βιομάζας απ' ό τι τα βιοκαύσιμα πρώτης γενεάς και με συνθετότερες καινοτόμες διεργασίες. Γενικότερα, η βιομάζα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή τους είναι κυρίως υπολειμματική, όπως οι υπολειμματικές ελαιούχες ύλες. Επίσης, χρησιμοποιείται λιγνινοκυτταρινούχος βιομάζα όπως τα βιομηχανικά και άλλα οργανικά απόβλητα, τα μη βρώσιμα κατάλοιπα φυτικής παραγωγής τροφίμων, τα υπολείμματα της υλοτομίας και η μη βρώσιμη βιομάζα φυτών (π.χ. χόρτα ή δέντρα που καλλιεργούνται για την παραγωγή ενέργειας) (Nigam and Singh, 2011 ; Demirbas et al., 2011 ; Sánchez and Cardona, 2008). Οι λιγνινοκυτταρινούχες πρώτες ύλες αποτελούν τον πιο άφθονο, ανανεώσιμο και φθινό φυσικό πόρο στη γη, αποτελώντας το 50% της παγκόσμιας βιομάζας (Balat et al., 2008).

Τα συνθετικά βιοκαύσιμα, τα οποία παράγονται από θερμοχημικές και καταλυτικές διεργασίες παραγωγής όπως πυρόλυση, αεριοποίηση και Fischer-Tropsch, ανήκουν στα βιοκαύσιμα δεύτερης γενεάς. Το υδρογόνο από αέριο σύνθεσης και το βιοαέριο αποτελούν τα κύρια αέρια βιοκαύσιμα δεύτερης γενεάς (Nigam and Singh, 2011). Όσον αφορά στα υγρά βιοκαύσιμα, συμπεριλαμβάνονται μεταξύ άλλων το βιοντίζελ και η βιοαιθανόλη η οποία παράγεται από λιγνινοκυτταρινούχο υλικό (Sánchez and Cardona, 2008 ; Balat et al., 2008 ; Tomás-Pejó et al., 2008).

2.3.1 Λιγνινοκυτταρινούχες πρώτες ύλες

Ενεργειακά Φυτά

Τα ενεργειακά φυτά προέρχονται από ενεργειακές καλλιέργειες οι οποίες, ανάλογα με τον κύκλο ζωής τους, διακρίνονται σε ετήσιες και πολυετείς. Οι ετήσιες περιλαμβάνουν τα ενεργειακά φυτά ινώδες σόργο, κενάφ, ελαιοκράμβρη και βρασική ή αιθίοπια. Σε ό τι αφορά τις πολυετείς καλλιέργειες αποτελούνται από αυτοφυή ή καλλιεργούμενα φυτά, τα οποία αποτελούν πηγή βιομάζας καθ' όλη τη διάρκεια του έτους και πραγματοποιείται συνεχής χρήση τους για την παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενεάς από την περιεχόμενη σε αυτά κυτταρίνη και ημικυτταρίνη. Ειδικότερα οι πολυετείς ενεργειακές καλλιέργειες διακρίνονται σε (Χρήστου):

- γεωργικές: στις οποίες συμπεριλαμβάνονται η αγριαγκινάρα, το καλάμι, ο μίσχανθος και το switchgrass και
- δασικές: στις οποίες συμπεριλαμβάνονται ο ευκάλυπτος και η ψευδακακία.

Οι μέσες αποδόσεις βιομάζας (τόνοι ξηρού βάρους ανά στρέμμα ανά έτος) των ανωτέρω καλλιεργειών συνοψίζονται στον Πίνακα 15. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι το δυναμικό παραγωγής βιοαιθανόλης από το ινώδες σόργο ανέρχεται στα 315 λίτρα ανά τόνο ξηρής βιομάζας (Αλεξοπούλου), από το κενάφ στα 304 λίτρα ανά τόνο ξηρής βιομάζας, από τον ευκάλυπτο στα 532 λίτρα ανά τόνο ξηρής βιομάζας και από το μίσχανθο επίσης στα 532 λίτρα ανά τόνο ξηρής βιομάζας (De Canio et al., 2011). Οι μεγαλύτερες παραγόμενες ποσότητες ενεργειακών φυτών ανά τον κόσμο για το χρονολογικό έτος 2013 παρουσιάζονται στον Πίνακα 16.



Εικόνα 5: Ετήσια ενεργειακά φυτά.



Εικόνα 6: Γεωργικές πολυετείς ενεργειακές καλλιέργειες.



Εικόνα 7: Δασικά φυτά.

Πίνακας 15: Μέση απόδοση βιομάζας (τόνοι ξηρού βάρους ανά στρέμμα ανά έτος) ενεργειακών φυτών (Αλεξοπούλου).

Ενεργειακό Φυτό	Μέση απόδοση βιομάζας (τόνοι ξηρού βάρους ανά στρέμμα ανά έτος)
Ινώδες σόργο	2,5
Κενάφ	1,5
Αγριαγκινάρα	1,5
Καλάμι	2,5
Μίσχανθος	2,0
Switchgrass	2,0
Ευκάλυπτος	<3,5
Ψευδακακία	1,2

Πίνακας 16: Παραγόμενες ποσότητες ενεργειακών φυτών στις πέντε πρώτες παραγωγούς χώρες ανά τον κόσμο για το χρονολογικό έτος 2013 (FAOSTAT, 2014).

Χώρα	Παραγόμενη Ποσότητα (t)
Η.Π.Α.	9.881.788
Νιγηρία	6.700.000
Μεξικό	6.308.146
Ινδία	5.280.000
Αιθιοπία	4.338.262
} Σόργο	
Καναδάς	17.935.000
Κίνα	14.400.014
Κίνα (ηπειρωτική χώρα)	14.400.000
Ινδία	7.820.000
Γερμανία	5.784.300
} Ελαιοκράμβη	

Υπολείμματα γεωργικών καλλιεργειών

Τα υπολείμματα γεωργικών καλλιεργειών αποτελούν το μη βρώσιμο μέρος του φυτού, το οποίο ύστερα από την απομάκρυνση και συλλογή του παραγόμενου καρπού παραμένει στον αγρό. Αποτελούν σημαντικές πηγές λιγνινοκυτταρινούχων πρώτων υλών για την παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενεάς και μια πληθώρα παραμέτρων καθορίζει τις παραγόμενες ποσότητές τους. Οι παράμετροι αυτές είναι: το είδος των καλλιεργειών, η αμειψισπορά, το μείγμα των καλλιεργειών καθώς και το ύψος της παραγωγής καρπών, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από τη σοδειά και την αρόσιμη έκταση (Μαλαμής, 2011).

Η συνολική παραγόμενη ποσότητα γεωργικών υπολειμμάτων σε παγκόσμιο επίπεδο και για 27 είδη καλλιεργειών ανέρχεται περίπου στους $4 \cdot 10^9$ t, εκ των οποίων οι $3 \cdot 10^9$ t προέρχονται από καλλιέργειες δημητριακών (Lal, 2008 ; Lal, 2005). Ειδικότερα προέρχονται από καλλιέργειες σιταριού, κριθαριού, ρυζιού, αραβοσίτου κ.α.. Την αμέσως επόμενη σημαντική πηγή υπολειμμάτων αποτελούν τα φύλλα και οι μίσχοι των ζαχαροκάλαμων, ενώ σημαντικές πηγές αποτελούν και οι καλλιέργειες βαμβακιού, ηλίανθου, φοινίκων, καρυδιών, μπανανών, σταφυλιών, ξηρών καρπών και καφέ (FAO, 2001).

Σε ότι αφορά την παραγόμενη ποσότητα αγροτικών υπολειμμάτων στην Ε.Ε.-27, εκτιμάται ότι ανέρχεται κατά μέσο όρο στους $258 \cdot 10^6$ t ξηρού υλικού ετησίως. Τη μεγαλύτερη εκατοστιαία συμβολή σε αγροτικά υπολείμματα παρουσιάζει η καλλιέργεια σιταριού (42,2%) και ακολουθεί αυτή του κριθαριού (18,8%) και του αραβοσίτου (18,8%) (Scarlat et al., 2010). Το θεωρητικό δυναμικό των γεωργικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα ανέρχεται στα $8-9 \cdot 10^9$ kg ξηρής βιομάζας ετησίως (Αλεξοπούλου). Στον Πίνακα 17 παρουσιάζεται η μέση σύσταση υπολειμμάτων βασικών γεωργικών φυτών σε αγρούς.

Πίνακας 17: Συστατικά βιομάζας υπολειμμάτων βασικών γεωργικών φυτών (Philippoussis, 2009 ; Manios and Verdonck, 1985 ; Clark et al., 1978).

Υπόλειμμα	Κυτταρίνη (% ξηρού υλικού)	Ημικυτταρίνη (% ξηρού υλικού)	Λιγνίνη (% ξηρού υλικού)
Αραβόσιτος (στελέχη/φλοιός)	36,4-40,0	25,0-29,0	13,0-21,0
Στελέχη καλαμιών/κατάλοιπα	34,4-42,6	28,4-30,6	17,1-19,7
Άχυρο ρυζιού	22,8-38,4	17,7-28,5	6,4-18,0
Άχυρο αραβοσίτου	31,5-39,5	21,2-29,0	5,6-15
Άχυρο σιταριού	30,5	28,4	18,0

Η παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενεάς από άχυρο ρυζιού, άχυρο σίτου, άχυρο καλαμποκιού και βαγιάση ζαχαροκάλαμου παρουσιάζει ενδιαφέρον σε παγκόσμιο επίπεδο, εξαιτίας της διαθεσιμότητάς τους καθ' όλη τη διάρκεια του έτους. Η παγκόσμια παραγωγή των ανωτέρω γεωργικών υπολειμμάτων παρουσιάζεται στον Πίνακα 18. Από άχυρο ρυζιού μπορούν δυνητικά να παραχθούν 205 δισεκατομμύρια λίτρα βιοαιθανόλης ετησίως, δηλαδή η μεγαλύτερη ποσότητα βιοαιθανόλης σε σχέση με αυτές που παράγονται από τα υπόλοιπα προαναφερθέντα γεωργικά υπολείμματα.

Υπολείμματα γεωργικών βιομηχανιών

Σημαντικά βιομηχανικά λιγνινοκυτταρινούχα παραπροϊόντα και απόβλητα, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενεάς, προέρχονται από τις εξής βιομηχανικές μονάδες:

Πίνακας 18: Διαθέσιμες ποσότητες γεωργικών υπολειμμάτων (σε εκατομμύρια τόνους) για παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενεάς.

Γεωργικό Υπόλειμμα	Αφρική	Ασία	Ευρώπη	Αμερική	Ωκεανία	Βιβλιογραφία
Άχυρο ρυζιού	20,9	667,6	3,9	37,2	1,7	<i>Kim and Dale, 2004 ; Balat et al., 2008</i>
Άχυρο σίτου	5,34	145,20	132,59	62,64	8,57	<i>Kim and Dale, 2004</i>
Άχυρο καλαμποκιού	0,00	33,90	28,61	140,86	0,24	<i>Kim and Dale, 2004</i>
Βαγάσση	11,73	74,88	0,01	87,62	6,49	<i>Kim and Dale, 2004</i>

Πίνακας 19: Παγκόσμιο δυναμικό παραγωγής βιοαιθανόλης από γεωργικά απόβλητα.

Γεωργικό Υπόλειμμα	Ετήσιο Δυναμικό Παραγωγής Βιοαιθανόλης (GI)	Βιβλιογραφία
Άχυρο ρυζιού	205	<i>Kim and Dale, 2004</i>
Άχυρο σίτου	104	<i>Georgieva et al., 2008</i>
Άχυρο καλαμποκιού	58,6	<i>Kim and Dale, 2004</i>
Βαγάσση ζαχαροκάλαμου	51,3	<i>Kim and Dale, 2004</i>

Πίνακας 20: Απόδοση σε βουτανόλη διαφόρων γεωργικών υπολειμμάτων παραγόμενων στις Η.Π.Α. (*Kadam, 2000*).

Γεωργικό Υπόλειμμα	Παραγωγή Βουτανόλης (L/t)
Βαγάσση	180
Στέλεχος καλαμποκιού	185
Άχυρο ρυζιού	167
Άχυρο σόργου	143
Άχυρο σίτου	179

α) Βιομηχανία Ζάχαρης

Σύμφωνα με την Ελληνική Βιομηχανία Ζάχαρης το τεύτλο περιέχει:

- 14-17% ζάχαρη
- 76-78% νερό
- 4-5% αδιάλυτα ξηρά συστατικά και
- 2-3% διαλυτά ξηρά συστατικά (αζωτούχα και μη αζωτούχα οργανικά και ανόργανα συστατικά).

Τα αδιάλυτα ξηρά συστατικά (κυτταρίνη, λιγνίνη, πηκτίνη, πεντοζάνες) αποτελούν τα κύρια συστατικά του παραπροϊόντος που λέγεται πούλπα (νωπή ή ξηρή, πέλλετς). Από την επεξεργασία 1.000 τόνων τεύτλων με περιεκτικότητα ζάχαρης 14,5%, παράγονται 115-120 τόνοι ζάχαρη

(11,5%-12,0%), 40 τόνοι μελάσα (περιεκτικότητας σε σακχαρόζη 47%) και 35-40 τόνοι ξηρή πούλπα. Η απόδοση της τελευταίας σε βιοαιθανόλη ανέρχεται περίπου στα 250 λίτρα ανά τόνο (Sutton and Peterson, 2001). Με βάση την απόδοση αυτή, η παραγωγή βιοαιθανόλης από την πούλπα της Ελληνικής Βιομηχανίας Ζάχαρης ισοδυναμεί με 8,75-10,0 λίτρα ανά τόνο τεύτλων.

β) Ορυζόμυλοι

Ο φλοιός αποτελεί περίπου το 20% του βάρους του ρυζιού και είναι ένα σύνθετο λιγνινοκυτταρινούχο υλικό με υψηλή περιεκτικότητα σε λιγνίνη (15,38%) και τέφρα (18,71%). Επίσης, περιέχει περίπου 35,62% κυτταρίνη και 11,96% ημικυτταρίνη και θεωρείται μια χαμηλή κόστους πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Η ζύμωση του φλοιού σε βιοαιθανόλη αποδίδει 165 λίτρα ανά τόνο (Saha et al., 2005).

γ) Εκκοκκιστήρια Βαμβακιού

Το βαμβάκι μετά τη συγκομιδή του μεταφέρεται σε ειδικούς χώρους που λέγονται εκκοκκιστήρια. Τα περισσότερα εκκοκκιστήρια διαθέτουν μηχανισμούς που απομακρύνουν τα διάφορα ξένα σώματα όπως φύλλα, σπόροι, φλοιοί, άχρηστες ίνες καθώς και την περιττή υγρασία. Τα παραπροϊόντα που παράγονται από τα εκκοκκιστήρια αντιπροσωπεύουν το 10% του βάρους του ακόκκιστου βαμβακιού. Η απόδοση βιοαιθανόλης ανέρχεται στα 191 λίτρα ανά τόνο παραπροϊόντος (Agblevor et al., 2003).

δ) Ελαιοουργεία

Τα απόβλητα των ελαιοουργείων, λόγω του ιδιαίτερα υψηλού οργανικού φορτίου τους το οποίο δεν αποδομείται εύκολα και της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε πολυφαινολικές ενώσεις, ανήκουν στην κατηγορία των επικίνδυνων αποβλήτων και για τον λόγο αυτό χρήζουν ειδικής διαχείρισης (Λαζαρίδου). Τα σπουδαιότερα απόβλητα των ελαιοουργείων είναι ο ελαιοπολτός και ο ελαιοπυρήνας.

Ο ελαιοπολτός περιέχει ένα υψηλό ποσοστό υδατανθράκων της τάξεως του 80% ανά ξηρό βάρος (Vanouraki, 2010), γεγονός που μαρτυρά τη δυνατότητα ζύμωσης των υδατανθράκων του σε βιοαιθανόλη κάτι το οποίο επαληθεύεται και από πειραματικά δεδομένα (Ballesteros et al., 2002).

Ο ελαιοπυρήνας, το στερεό απόβλητο της επεξεργασίας του ελαιοκάρπου για την παραγωγή ελαιολάδου, περιέχει υγρασία περίπου 38% όταν προέρχεται από φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία 3 φάσεων (τα οποία αποτελούν την πλειονότητα ελαιοουργείων που λειτουργούν στον Ελλαδικό Χώρο), ελαιόλαδο 5-7% και χρησιμοποιείται για την παραγωγή ακατέργαστου πυρηνέλαιου και πυρηνόξυλου. Στην Ελλάδα παράγονται περίπου 500.000 τόνοι ελαιοπυρήνα ετησίως. Όσον αφορά στο ελαιοπυρηνόξυλο έχει χρησιμοποιηθεί μόνο για την παραγωγή θερμικής ενέργειας (Δήμος και Κούκιος, 2009). Περιέχει: 24% κυτταρίνη, 23,4% ημικυτταρίνη, 48,4% λιγνίνη, 4% τέφρα και σύμφωνα με τους De Canio et al. (2011) η απόδοση βιοαιθανόλης 340 λίτρα ανά τόνο ξηρού πυρηνόξυλου είναι υπερτιμημένη.

Δασοκομικά υπολείμματα - απόβλητα δασοκομικών προϊόντων – υπολείμματα χαρτιού

Στην κατηγορία αυτή εμπίπτουν τα βιοαποικοδομήσιμα στερεά απόβλητα τα οποία προέρχονται από τη δραστηριότητα της υλοτομίας, από τις διεργασίες επεξεργασίας και μεταποίησης του ξύλου και τέλος το χαρτί που αποτελεί το 20% των αστικών στερεών αποβλήτων.

Τα βιοαποικοδομήσιμα στερεά απόβλητα τα οποία προέρχονται από τη δραστηριότητα της υλοτομίας παράγονται από το αραιώμα δέντρων, την εκχέρωση, τη διάνοιξη δρόμων και τη φυσική φθορά. Περιλαμβάνουν τα υπολείμματα φλοιών, κορμών, κλαδιών και φύλλων δασικών δέντρων και προέρχονται από νεκρά δέντρα, δέντρα μηδενικής δασικής αξίας των οποίων η κοπή είναι χρήσιμη για το δάσος και από αχρησιμοποίητη δασική ξυλεία. Σε ότι αφορά την παραγόμενη ποσότητα δασικών υπολειμμάτων υλοτομίας στον Ελλαδικό Χώρο, εκτιμάται περίπου στα 2,7 εκατομμύρια τόνους ετησίως (*Βάμβουκα-Καλούμενου, 2011*).

Στα υπολείμματα από τις διεργασίες επεξεργασίας και μεταποίησης του ξύλου περιλαμβάνονται υπολείμματα τα οποία προέρχονται από τα πριονιστήρια καθώς και από την κατασκευή δαπέδων, επίπλων, κουφωμάτων, παλετών και συσκευασιών. Ειδικότερα, περιλαμβάνονται οι φλοιοί, τα πελεκίσματα, τα πριονίδια, τα ροκανίδια, οι φλούδες ξύλου, κατεστραμμένα προϊόντα, η σκόνη τριβείων κ.α. (*Skog and Rosen, 1997 ; Mckeever, 1995*).

Τέλος, το χαρτί που περιλαμβάνεται στα αστικά στερεά απόβλητα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Η διεθνής βιβλιογραφία αναφέρει αποδόσεις βιοαιθανόλης από χαρτί αστικών αποβλήτων 350-400 λίτρα ανά τόνο (*Wayman et al., 1992*) έως 420 λίτρα ανά τόνο (*Reddy et al., 2007*).

Πίνακας 21: Συστατικά επιλεγμένων δέντρων και δασοκομικών υπολειμμάτων
(*Philippoussis, 2009 ; Cheremisinoff, 1976*).

Είδος	Κυτταρίνη (% ξηρού υλικού)	Ημικυτταρίνη (% ξηρού υλικού)	Λιγνίνη (% ξηρού υλικού)
Κορμός έλατου	43	27	28,6
Πεύκο	44	26	27,8
Ροκανίδι/Πριονίδι (μαλακό ξύλο)	38-50	11-25	23-30
Ροκανίδι/Πριονίδι (σκληρό ξύλο)	43-45	24-26	1,7-2,0

Βιολογικά απόβλητα

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2008/98/ΕΚ, ως βιολογικά απόβλητα ορίζονται τα βιοαποικοδομήσιμα απόβλητα κήπων και πάρκων (πράσινα κηπευτικά απορρίμματα τα οποία περιλαμβάνουν υπολείμματα κλάδευσης κήπων και δημόσιων χώρων πρασίνου συμπεριλαμβανομένων και υπολειμμάτων χλοοκοπής, φυλλάματα κ.α.), τα απορρίμματα τροφών

και μαγειρείων από σπίτια, εστιατόρια, εγκαταστάσεις ομαδικής εστίασης και χώρους πωλήσεων λιανικής και τα συναφή απόβλητα από βιομηχανίες τροφίμων. Ειδικότερα, οι βιομηχανίες φρούτων και λαχανικών παράγουν, μαζί με τα κύρια προϊόντα τους (χυμοί, παγωτά, μαρμελάδες, πολτοί, κονσέρβες), μεγάλους όγκους αποβλήτων ίσους περίπου με το 50% των πρώτων υλών (Sousa and Correia, 2010). Οι πρώτες ύλες περιέχουν κυτταρίνη και ημικυτταρίνη μέχρι 32% (καρότα) και 8,7% (μήλα) αντίστοιχα, οπότε τα απόβλητα της επεξεργασίας τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενεάς. Τα απόβλητα προκύπτουν κυρίως από τα στάδια της αποφλοιώσης, του τεμαχισμού και του καθαρισμού, ενώ παρουσιάζουν σε μεγάλο ποσοστό παρόμοια χαρακτηριστικά με αυτά της προς επεξεργασία πρώτης ύλης λόγω της φύσης των διεργασιών σε τέτοιου τύπου βιομηχανίες (Μαλαμής, 2011).

Αξίζει να σημειωθεί ότι στα βιολογικά απόβλητα δεν συμπεριλαμβάνονται τα δασοκομικά ή γεωργικά υπολείμματα, η κοπριά, η λυματολάσπη ή άλλα βιοαποικοδομήσιμα απόβλητα όπως τα φυσικά υφάσματα, το χαρτί και το επεξεργασμένο ξύλο. Επίσης, εξαιρούνται τα παραπροϊόντα της παραγωγής τροφίμων τα οποία δεν αποτελούν απόβλητα. Τα βιολογικά απόβλητα αποτελούν σχεδόν το 50% των αστικών στερεών αποβλήτων και προκειμένου να επιλεγεί η κατάλληλη μέθοδος επεξεργασίας τους είναι απαραίτητη η μελέτη της σύστασής τους. Η αξιολόγηση 12 συστατικών και 20 παραμέτρων των οικιακών βιοαποβλήτων έδειξε ότι υπάρχουν διαφορές στη σύσταση των βιολογικών αποβλήτων αστικού οικισμού και των βιολογικών αποβλήτων που προέρχονταν από μονοκατοικίες. Ειδικότερα, η σύσταση των τελευταίων δεν παρέμενε σταθερή στις 4 εποχές του έτους, εν αντιθέσει με τη σύσταση των αστικών βιολογικών αποβλήτων τα οποία αποτελούνταν κυρίως (58,2%) από υπολείμματα φρούτων και λαχανικών. Όσον αφορά στα απόβλητα μονοκατοικιών αποτελούνταν κυρίως από απόβλητα κήπων, η σύσταση των οποίων διαφοροποιούνταν ανάλογα με την εποχή του έτους (Hanc et al., 2011).

Στον Πίνακα 22 παρουσιάζονται αναλυτικά τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και η στοιχειακή ανάλυση των πράσινων απορριμμάτων και στον Πίνακα 23 η σύσταση των ξηρών διατροφικών απορριμμάτων, δύο σημαντικών ροών των αστικών στερεών απορριμμάτων. Τέλος, στον Πίνακα 24 συνοψίζονται στοιχεία σχετικά με την απόδοση σε βιοαιθανόλη διατροφικών απορριμμάτων από διάφορες πηγές.

2.3.2 Χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια

Ένα σημαντικό εμπόδιο που συναντάται στην παραγωγή βιοντίζελ από εδώδιμα φυτικά έλαια είναι το υψηλό κόστος παραγωγής τους. Συνεπώς, ένας τρόπος για να μειωθεί το κόστος αυτού του καυσίμου και να εξασφαλισθεί η μακροπρόθεσμη εμπορική βιωσιμότητά του είναι η χρήση λιγότερο δαπανηρών πρώτων υλών. Σε αυτές συμπεριλαμβάνονται τα χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (Canakci and Van Gerpen, 2003), η διάθεση των οποίων αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα σε πολλά μέρη του κόσμου (Kulkarni and Dalai, 2006). Αυτό το απειλητικό για το περιβάλλον πρόβλημα θα μπορούσε να μετατραπεί τόσο σε οικονομικό όσο και σε περιβαλλοντικό όφελος, μέσω της ορθής αξιοποίησης και διαχείρισης των τηγανέλαιων ως υποκατάστατο καυσίμου. Τα προϊόντα που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος, όπως ελεύθερα λιπαρά οξέα και ορισμένα πολυμερισμένα τριγλυκερίδια, μπορεί να επηρεάσουν

Πίνακας 22: Φυσιοχημικά χαρακτηριστικά και στοιχειακή ανάλυση των πράσινων απορριμμάτων (Williams, 2005 ; Pichtel, 2005).

Πράσινα απορρίμματα	Υγρασία (% νωπής βάσης)	Πτητικά Στερεά (% νωπής βάσης)	Στερεό Υπόλειμμα (% νωπής βάσης)	C	H	O	N	S
Γρασίδι	75,24	18,64	1,62	43,18	5,96	36,43	4,46	0,42
Φύλλα	9,97	66,92	3,82	52,15	6,11	30,34	6,99	0,16
Κορμοί	50,00	42,25	0,50	50,12	6,40	42,26	0,14	0,08
Αειθαλείς θάμνοι	69,00	25,18	0,81	48,51	6,54	40,44	1,71	0,19
Λουλούδια	53,94	35,64	2,34	46,65	6,61	40,18	1,21	0,26
Ξύλο και φλοιός	20,00	67,89	0,80	50,46	5,97	42,37	0,15	0,05

Πίνακας 23: Σύσταση ξηρών διατροφικών απορριμμάτων (Matsakas et al., 2014).

Κλάσμα	% w/w
Διαλυτά	33,81 ± 0,42
Γλυκόζη	4,39 ± 0,20
Φρουκτόζη	3,47 ± 0,12
Σουκρόζη	4,38 ± 0,10
Συνολικά αναγωγικά σάκχαρα	12,54 ± 0,93
Πρωτεΐνες	0,54 ± 0,01
Λιπαρά	11,91 ± 0,68
Ακατέργαστη πρωτεΐνη	10,51 ± 0,37
Πηκτίνη	3,92 ± 0,33
Κυτταρίνη	18,30 ± 0,19
Ημικυτταρίνη	7,55 ± 0,93
Λιγνίνη Klason	2,16 ± 0,25
Τέφρα	11,03 ± 0,42

* Αρχική Υγρασία: 1,03 ± 0,20 % w/w

την αντίδραση μετεστεροποίησης και τις ιδιότητες του παραγόμενου βιοντήζελ. Εξαιρώντας όμως αυτό το φαινόμενο, το βιοντήζελ από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια συντελεί σε καλύτερη απόδοση κινητήρα και λιγότερες εκπομπές ρύπων, όταν δοκιμάζεται σε εμπορικούς κινητήρες ντήζελ. Από ένα λίτρο χρησιμοποιημένου μαγειρικού ελαίου που ανακυκλώνεται παράγονται περίπου 0,9 λίτρα βιοντήζελ (Kulkarni and Dalai, 2006). Η εκτιμώμενη ποσότητα τηγανελαιών που συλλέγεται στην Ευρώπη είναι περίπου 0,49 έως 0,70 εκατομμύρια γαλόνια ημερησίως (Supple et al., 2002).

Πίνακας 24: Παραγωγή βιοαιθανόλης από διατροφικά απορρίμματα προερχόμενα από διάφορες πηγές.

Πηγή διατροφικών απορριμμάτων	Περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες % w/w		Παράμετροι απόδοσης αιθανόλης		Βιβλιογραφία
	Διαλυτοί ^α	Εδώδιμες ίνες	Συγκέντρωση g/L	Παραγωγικότητα g/L · h	
Καφετέρια	47,70	14,90	29,10	1,94	<i>Moon et al., 2009</i>
Εστιατόριο	-	-	8,00	-	<i>Walker et al., 2012</i>
Καφετέρια & Σπίτια	69,00		32,20	0,55	<i>Uncu and Cekmecioglu, 2011</i>
Καφετέρια	-	-	48,63	2,03	<i>Jeong et al., 2012</i>
Καφετέρια	-	-	57,50	4,11	<i>Kim et al., 2008</i>
Σπίτια	12,24	18,30	42,78	2,85	<i>Matsakas et al., 2014</i>
Σπίτια	12,24	18,30	34,85	2,32	<i>Matsakas et al., 2014</i>

^α Διαλυτά σάκχαρα και άμυλο

2.3.3 Κτηνοτροφικά απόβλητα

Κτηνοτροφικά απόβλητα θεωρούνται τα λύματα των ζώων (κόπρος και ούρα), το τυρόγαλο και τα κατάλοιπα σφαγείων (*Κορωναίος, 2012*). Η φυσική τους κατάσταση μπορεί να είναι υγρή, υδαρή, ημιστερεή ή στερεή. Παράγοντες που καθορίζουν τη μορφή, τη σύσταση και τον όγκο των αποβλήτων των κτηνοτροφικών μονάδων είναι οι συνθήκες εκτροφής, το σιτηρέσιο, η εποχικότητα (κλιματολογικές συνθήκες), η ηλικία και το είδος των εκτρεφόμενων ζώων (*Μαλαμής, 2011*). Η οργανική ύλη των ζωικών λυμάτων περιέχει ενέργεια δεσμευμένη στα μόριά της, το μεγαλύτερο μέρος της οποίας διάφοροι μικροοργανισμοί μπορούν να χρησιμοποιήσουν προκειμένου να καλυφθούν οι ανάγκες του μεταβολισμού τους. Εάν η δράση πραγματοποιείται υπό αναερόβιες συνθήκες παράγεται το βιοαέριο, αέριο μείγμα το οποίο είναι πλούσιο σε μεθάνιο και παρουσιάζει υψηλό ενεργειακό ενδιαφέρον (*Κορωναίος, 2012*). Στον Πίνακα 25 παρουσιάζονται οι αποδόσεις σε βιοαέριο των κύριων κτηνοτροφικών αποβλήτων.

2.3.4 Ιλύς βιολογικών καθαρισμών

Η απορρύπανση των λυμάτων πραγματοποιείται με τη χρήση φυσικοχημικών ή/και βιολογικών διεργασιών, με τις βιολογικές μεθόδους και ειδικότερα τη μέθοδο της ενεργούς ιλύος να εφαρμόζονται στην πλειοψηφία των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων (*Σταμάτογλου, 2012*). Η ιλύς αποτελεί το στερεό υπόλειμμα της επεξεργασίας λυμάτων και βρίσκεται συνήθως σε υγρή ή ημιστερεή κατάσταση, με τη συγκέντρωση των στερεών να κυμαίνεται από 1,5% έως 12% κατά

βάρος. Χαρακτηρίζεται ως πρωτοβάθμια, δευτεροβάθμια ή τριτοβάθμια λύς, ανάλογα με το είδος της επεξεργασίας των λυμάτων από την οποία προέρχεται (πρωτοβάθμια, δευτεροβάθμια ή τριτοβάθμια αντίστοιχα) (Metcalf and Eddy, 1991). Σήμερα, η σταθεροποίηση της παραγόμενης λύς των μονάδων βιολογικής επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών λυμάτων πραγματοποιείται με την αναερόβια χώνευση, βιολογική διεργασία κατά την οποία οργανικό υλικό, απουσία οξυγόνου, μετατρέπεται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα (βιοαέριο) (Βλυσίδης και Λυμπεράτος, 2011).

Πίνακας 25: Απόδοση σε βιοαέριο ανά είδος κτηνοτροφικού αποβλήτου (Βασιλειάδης, 2011).

Είδος αποβλήτου	Απόδοση σε βιοαέριο (m ³ /t)
Κοπριά βοείων	45
Κοπριά χοίρων	60
Ξηρή κοπριά ορνίθων	200
Νωπή κοπριά ορνίθων	60
Τυρόγαλο	18
Τυροκομικά προϊόντα ακατάλληλα για βρώση από τον άνθρωπο	340
Υπολείμματα σφαγείου	160
Αίμα	70
Απόβλητα επεξεργασίας ψαριών	65

2.4 Βιοκαύσιμα τρίτης γενεάς

Η τρίτη γενεά βιοκαυσίμων είναι η τελευταία που μελετάται από τους ερευνητές. Οι ερευνητές στρέφουν το ενδιαφέρον τους, το οποίο παλιά περιοριζόταν στα γεωργικά υποστρώματα και στα υπολείμματα φυτικών ελαίων, στους μικροσκοπικούς οργανισμούς. Ως εκ τούτου, τα βιοκαύσιμα τρίτης γενεάς, τα οποία παράγονται κυρίως από μικρόβια και μικροφύκη, θεωρούνται μια βιώσιμη εναλλακτική πηγή ενέργειας που στερείται των μειονεκτημάτων των βιοκαυσίμων πρώτης και δεύτερης γενεάς (Nigam and Singh, 2011).

Στα υγρά βιοκαύσιμα τρίτης γενεάς περιλαμβάνεται το βιοντήζελ και η βιοιθανόλη που παράγονται από μικροφύκη και μακροφύκη. Επιπροσθέτως, μερικά είδη φυκών παράγουν πολυσακχαρίτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα στη ζύμωση για παραγωγή βιοβουτανόλης. Σε ότι αφορά τα αέρια βιοκαύσιμα, το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από πράσινα φύκη και μικρόβια ενώ από βιομάζα φυκών παράγεται και μεθάνιο (Vertès et al., 2010). Ο παρακάτω πίνακας συνοψίζει στοιχεία σχετικά με τη σύσταση της βιομάζας φυκών.

Πίνακας 26: Σύσταση βιομάζας φυκών (Chang et al., 2010).

Είδος	Μακροφύκη			Μικροφύκη <i>Chlorella,</i> <i>Spirulina,</i> <i>Porphyridium</i>
	Πράσινα φύκη Πράσινη πορφύρα	Κόκκινα φύκη Πορφύρα	Καφέ φύκη Kelps	
Νερό (% νωπού βάρους)	70-85%	70-80%	79-90%	80-90%
Μεταλλικά Στοιχεία (τέφρα, % ξηρού βάρους)	10-25%	25-35%	30-50%	-
Υδατάνθρακες (κύρια συστατικά)	25-50% (κυτταρίνη, άμυλο)	30-60% (άγαρ, καρραγενάνη)	30-50% (αλγινικό, φουκοειδή)	4-57%
Κυτταρίνη	20-40%	2-10%	2-10%	-
Πρωτεΐνες	10-15%	7-15%	7-15%	26-63%
Λιπαρά	1-2%	1-5%	2-5%	2-40%

2.4.1 Μικροφύκη

Τα μικροφύκη είναι μικροσκοπικοί φωτοσυνθετικοί οργανισμοί, εκ των οποίων πολλοί είναι μονοκύτταροι (Chen et al., 2009) και πιστεύεται ότι είναι μια από τις πρώτες μορφές ζωής στη γη (Falkowski et al., 2004). Αφού μπορούν να κατοικήσουν σε ποικίλα περιβάλλοντα, δηλαδή από το γλυκό νερό, το υφάλμυρο έως το θαλασσινό νερό, είναι ικανοί να ευδοκιμήσουν σε διάφορες ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας και pH. Αυτές οι ιδιαιτερότητες καθιστούν τα μικροφύκη τους πιο άφθονους οργανισμούς στη γη (Subhadra and Edwards, 2010 ; Rosenberg et al., 2008 ; Huntley and Redalje, 2007).

Θεωρούνται ως μια από τις πιο πολλά υποσχόμενες πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοκαυσίμων αφού περιέχουν μεγάλες ποσότητες υδατανθράκων και λιπιδίων (Wijffels and Barbosa, 2010 ; Williams and Laurens, 2010). Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν σε σχέση με τις πρώτες ύλες παραγωγής βιοκαυσίμων πρώτης και δεύτερης γενεάς είναι ο γρήγορος ρυθμός ανάπτυξής τους, η δυνατότητα καλλιέργειάς τους ανεξάρτητα με το διαθέσιμο έδαφος, η υψηλή ικανότητα πρόσληψης CO₂ και άλλων αερίων του θερμοκηπίου και τέλος η μικρή χρονική περίοδος συγκομιδής τους (1-10 μέρες) (Harun et al., 2010 ; Minowa, 1995). Μικροφύκη με υψηλή περιεκτικότητα σε λιπίδια χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοντήζελ, ενώ η παραγωγή βιοϋδρογόνου και βιοαιθανόλης απαιτεί υψηλή περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες.

Τα μικροφύκη έχουν αναδειχθεί ως μια από τις πιο σημαντικές εναλλακτικές πηγές λιπιδίων για την παραγωγή βιοντήζελ τρίτης γενεάς, διότι εκτός από την γρήγορη αναπαραγωγή τους και την ευκολότερη καλλιέργεια σε σχέση με άλλου είδους φυτά που προαναφέρθηκαν, μπορούν να επιτύχουν υψηλότερη απόδοση ελαίου για την παραγωγή βιοντήζελ (Πίνακας 27). Όσα έχουν υψηλό περιεχόμενο σε έλαιο δύνανται να δώσουν μέχρι και 25 φορές υψηλότερη απόδοση σε έλαιο συγκριτικά με αυτή των παραδοσιακών καλλιεργειών, όπως το φοινικέλαιο, για παραγωγή βιοντήζελ. Μικροφύκος με παραγωγή ελαίου τουλάχιστον 70% κατά βάρος ξηρής βιομάζας χρειάζεται μόνο 0,1 m² γης ανά kg βιοντήζελ για την παραγωγή 121,104 kg βιοντήζελ το χρόνο. Αυτή η υψηλή παραγωγή είναι ένας λόγος για τον οποίο τα μικροφύκη έχουν αναγνωρισθεί ως μια δυναμική πηγή για παραγωγή βιοντήζελ, μια διαδικασία στην οποία προηγουμένως κυριαρχούσε το φοινικέλαιο (Ahmad et al., 2011).

Τα τελευταία χρόνια έχει υπάρξει αξιοσημείωτη πρόοδος στην έρευνα σχετικά με τη δυνατότητα αξιοποίησης των μικροφυκών ως προηγμένη πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαιθανόλης (Subhadra and Edwards, 2010 ; Rosenberg et al., 2008 ; Huntley and Redalje, 2007). Τα μικροφύκη *Chlorella*, *Dunaliella*, *Chlamydomonas*, *Scenedesmus*, *Spirulina* περιέχουν μεγάλη ποσότητα (>50% ξηρού βάρους) αμύλου και γλυκογόνου, χρήσιμες πρώτες ύλες για την παραγωγή αιθανόλης (Ueda et al., 1996). Μπορούν ακόμη να αφομοιώσουν κυτταρίνη, η οποία επίσης ζυμώνεται σε βιοαιθανόλη (Chen et al., 2009). Ο Demirbas (2010) απέδειξε την παραγωγή υδρογόνου από τα μικροφύκη *Cladophora fracta* και *Chlorella protothecoid* μέσω πυρόλυσης και αεριοποίησης ατμού. Επίσης, η υπολειμματική βιομάζα μικροφυκών που προέρχεται από διαδικασίες εκχύλισης ελαίου χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή υδρογόνου (Yang et al., 2010). Τέλος, σε μελέτη στην οποία πραγματοποιήθηκε ζύμωση προκατεργασμένων φυκών (για παράδειγμα *Nannochloropsis sp.* και *Arthrospira Platensis*), παρουσία του βακτηρίου *Clostridium Saccharoperbutylacetonicum*, με 10% βάση/οξύ, παρήχθησαν 2,3 g/L βουτανόλη (Ellis et al., 2012). Ο Πίνακας 28 συνοψίζει στοιχεία σχετικά με το περιεχόμενο άμυλο ή την περιεχόμενη ζυμώσιμη βιομάζα κάποιων φυκών.

2.4.2 Μακροφύκη

Τα μακροφύκη ή φύκη είναι θαλάσσιοι πολυκύτταροι οργανισμοί οι οποίοι ανήκουν στα κατώτερα φυτά, αποτελούνται από ένα φύλλο (leaf-like) και μερικές φορές από ένα στέλεχος/κοτσάνι και μία ρίζα (Carlsson et al., 2007 ; Chen et al., 2009). Τα μακροφύκη έχουν τη δυνατότητα να αναπτύσσονται με γρήγορο ρυθμό και να αποδίδουν μεγάλες ποσότητες βιομάζας. Οι μεγάλες αποδόσεις βιομάζας οφείλονται στο γεγονός ότι χρειάζονται λιγότερη ενέργεια για την παραγωγή του ιστού στήριξής τους σε σχέση με τα φυτά και στο ότι έχουν την ικανότητα να προσλαμβάνουν θρεπτικά συστατικά σε όλη την επιφάνειά τους (Wi et al., 2009).

Τα μακροφύκη χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοαιθανόλης μετατρέποντας τα αποθηκευμένα τους συστατικά σε ζυμώσιμα σάκχαρα (Adams et al., 2009). Οι ποσότητες βιοαιθανόλης που μπορούν να παραχθούν ποικίλλουν σημαντικά μεταξύ των ειδών των φυκών καθώς και μεταξύ στελεχών ίδιου είδους (Rojan et al., 2011). Τα μακροφύκη του γένους *Laminaria*, *Saccorhiza* και *Alaria* ανήκουν στα καφέ φύκη, τα οποία αποτελούν σημαντική πρώτη ύλη για την

Πίνακας 27: Σύγκριση μικροφυκών με άλλες πρώτες ύλες παραγωγής βιοντήζελ
(Mata et al., 2010).

Πρώτη Ύλη	Περιεκτικότητα σπόρων σε έλαιο (% έλαιο κατά βάρος ξηρής βιομάζας)	Απόδοση σε έλαιο (L ελαίου/ha/year)	Χρήση γης (m ² έτος/kg βιοντήζελ)	Παραγωγικότητα βιοντήζελ (kg/ha/χρόνο)
Καλαμπόκι/ Αραβόσιτος	44	172	66	152
Κάναβις	33	363	31	321
Σόγια	18	636	18	562
Έλαιο Jatropha	28	741	15	656
Camelina	42	915	12	809
Ελαιοκράμβη	41	974	12	862
Ηλίανθος	40	1070	11	946
Castor	48	1307	9	1156
Φοινικέλαιο	36	5366	2	4747
Μικροφύκος (χαμηλή περιεκτικότητα σε έλαιο)	30	58,700	0,2	51,927
Μικροφύκος (μέτρια περιεκτικότητα σε έλαιο)	50	97,800	0,1	86,515
Μικροφύκος (υψηλή περιεκτικότητα σε έλαιο)	70	136,900	0,1	121,104

παραγωγή βιοαιθανόλης και οι κύριοι αποθηκευτικοί πολυσακχαρίτες τους, λαμιναρίνη και μαννιτόλη, είναι εύκολα χρησιμοποιούμενοι από συγκεκριμένους μικροοργανισμούς (Adams et al., 2009 ; Nobe et al., 2003 ; Horn et al., 2000a). Τα κόκκινα φύκη όπως το *Gelidium amansii*, τα οποία αποτελούνται από κυτταρίνη, γλουκάνη και γαλακτάνη, μπορούν επίσης να αποτελέσουν μια δυναμική πρώτη ύλη για βιομετατροπή σε αιθανόλη. Με βιομετατροπή των σακχάρων της

βιομάζας των φυκών, χρησιμοποιώντας ζυμομύκητες ή βακτήρια, παράγεται και βουτανόλη (Kim et al., 2010 ; Yoon et al., 2010 ; Wi et al., 2009).

Πίνακας 28: Φύκη για παραγωγή βιοαιθανόλης.

Μικροφύκος	% άμυλο ή βιομάζα μετά την εκχύλιση ελαίου (g/ξηρό βάρος)	Βιβλιογραφική Αναφορά
<i>Saccharina latissima</i>	~50,0 (βιομάζα)	Adams et al., 2009
<i>Green alga</i> NKG 121701	>50,0 (άμυλο)	Matsumoto et al., 2003
<i>Laminaria hyperborea</i>	55,0 (βιομάζα)	Horn et al., 2000a,b
<i>Spirogyra</i> sp.	43,3 (βιομάζα μετά την εκχύλιση ελαίου)	Hossain et al., 2008
<i>Oedogonium</i> sp.	33,6 (βιομάζα μετά την εκχύλιση ελαίου)	Hossain et al., 2008
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> UTEX 90	53,0 (άμυλο)	Kim et al., 2006
<i>C. reinhardtii</i> (UTEX2247)	45,0 (άμυλο)	Hirano et al., 1997
<i>C. reinhardtii</i>	17,0 (άμυλο)	Spolaore et al., 2006
<i>Chlorella vulgaris</i>	12,0-17,0 (άμυλο)	Spolaore et al., 2006
<i>C. vulgaris</i>	37,0 (άμυλο)	Hirano et al., 1997
<i>Chlorella</i> sp. TISTR 8262	21,5 (άμυλο)	Rodjaroen et al., 2007
<i>Chlorella</i> sp. TISTR 8485	27,0 (άμυλο)	Rodjaroen et al., 2007
<i>Chlorella</i> sp. TISTR8593	22,0 (άμυλο)	Rodjaroen et al., 2007
<i>Synechococcus</i> sp.	15,0 (άμυλο)	Spolaore et al., 2006
<i>Chlorococum</i> sp. TISTR8583	26,0 (άμυλο)	Rodjaroen et al., 2007
<i>Chlorococum</i> sp. TISTR 8973	16,8 (άμυλο)	Rodjaroen et al., 2007
<i>Scenedesmus</i> sp. TISTR 8579	20,4 (άμυλο)	Rodjaroen et al., 2007

<i>Scenedesmus</i> sp. TISTR 8982	13,3 (άμυλο)	<i>Rodjaroen et al., 2007</i>
<i>S. acuminatus</i> TISTR 8457	7,3 (άμυλο)	<i>Rodjaroen et al., 2007</i>
<i>S. acutiformis</i> TISTR 8495	16,4 (άμυλο)	<i>Rodjaroen et al., 2007</i>
<i>S. acutus</i> TISTR 8447	18,6 (άμυλο)	<i>Rodjaroen et al., 2007</i>
<i>S. arcuatus</i> TISTR 8587	12,9 (άμυλο)	<i>Rodjaroen et al., 2007</i>
<i>S. armatus</i> TISTR 8591	15,4 (άμυλο)	<i>Rodjaroen et al., 2007</i>
<i>S. obliquus</i> TISTR 8522	23,7 (άμυλο)	<i>Rodjaroen et al. (2007)</i>
<i>S. obliquus</i> TISTR 8546	23,4 (άμυλο)	<i>Rodjaroen et al., 2007</i>
<i>Nostoc</i> sp. TISTR 8872	30,7 (άμυλο)	<i>Rodjaroen et al., 2007</i>
<i>Nostoc</i> sp. TISTR 8873	32,9 (άμυλο)	<i>Rodjaroen et al., 2007</i>
<i>N. maculiforme</i> TISTR 8406	30,1 (άμυλο)	<i>Rodjaroen et al., 2007</i>
<i>N. muscorum</i> TISTR 8871	33,5 (άμυλο)	<i>Rodjaroen et al., 2007</i>
<i>N. paludosum</i> TISTR 8978	32,1 (άμυλο)	<i>Rodjaroen et al., 2007</i>
<i>N. piscinale</i> TISTR 8874	17,4 (άμυλο)	<i>Rodjaroen et al., 2007</i>
<i>Oscillatoria</i> sp. TISTR 8869	9,7 (άμυλο)	<i>Rodjaroen et al., 2007</i>
<i>O. jasarvensis</i> TISTR 8980	9,7 (άμυλο)	<i>Rodjaroen et al., 2007</i>
<i>O. obscura</i> TISTR 8245	12,6 (άμυλο)	<i>Rodjaroen et al., 2007</i>
<i>O. okeni</i> TISTR 8549	8,1 (άμυλο)	<i>Rodjaroen et al., 2007</i>
<i>Phormidium angustissimum</i> TISTR 8979	28,5 (άμυλο)	<i>Rodjaroen et al., 2007</i>
<i>Spirulina fusiformis</i>	37,3-56,1 (άμυλο)	<i>Rafiqul et al., 2003</i>

Όπως και τα μικροφύκη, τα μακροφύκη αναπτύσσονται σε ένα περιβάλλον πλούσιο σε CO₂ το οποίο μετατρέπουν σε λιπίδια και βιομάζα. Μετεστεροποίηση των λιπιδίων πραγματοποιείται με σκοπό την παραγωγή βιοντήζελ, οι παραγόμενες ποσότητες του οποίου όμως είναι πολύ μεγαλύτερες όταν ως πρώτη ύλη χρησιμοποιούνται τα μικροφύκη (*Kumar et al., 2014*). Τέλος, τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον των ερευνητών έχει στραφεί στην παραγωγή υδρογόνου από

ζύμωση μακροφυκών, βιομάζα η οποία μπορεί να αποδομηθεί βιολογικά σε απλά σάκχαρα, εξαιτίας της αμελητέας περιεκτικότητάς της σε λιγνίνη (Shi et al., 2013 ; John et al., 2011 ; Shi et al., 2011). Οι Jung et al. (2011) διερεύνησαν τη δυναμική παραγωγής υδρογόνου από ζύμωση πράσινων (*Codium fragile*) , κόκκινων (*Gelidium amansii*, *Porphyra tenera*, *Gracilaria verrucosa*) και καφέ φυκών (*Laminaria japonica*, *Undaria pinnatifida*, *Hizikia fusiforme*, *Ecklonia stolonifera*), προτείνοντας το μακροφύκος *L. Japonica*, ως το καταλληλότερο για την παραγωγή υδρογόνου.

3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ

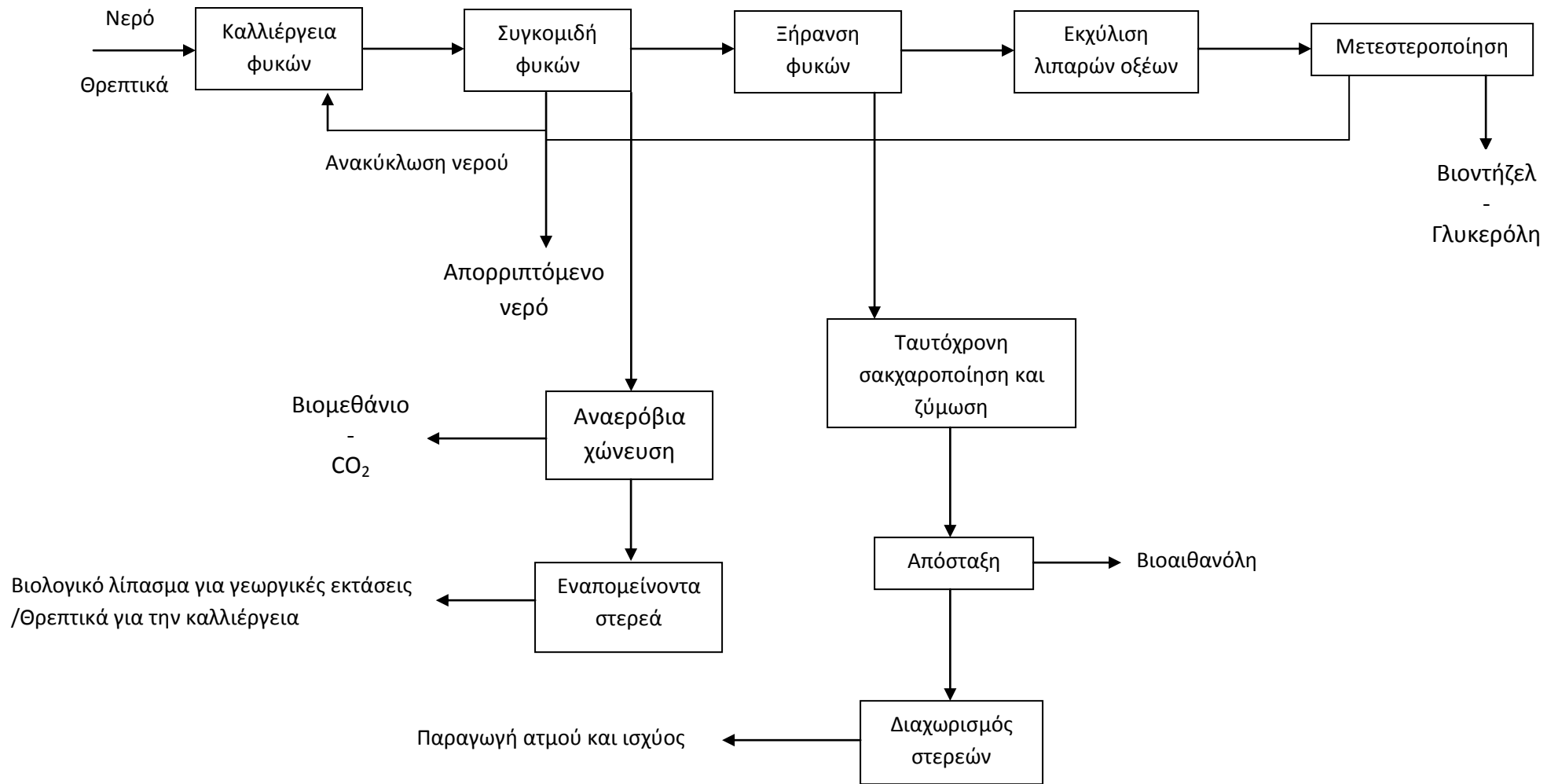
3.1 Εισαγωγή

Τα βιοκαύσιμα, όπως προαναφέρθηκε, ανάλογα με την πρώτη ύλη και την τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή τους ταξινομούνται σε πρώτης, δεύτερης και τρίτης γενεάς. Σε ότι αφορά τα βιοκαύσιμα πρώτης γενεάς, η διαδικασία παραγωγής του τελικού καύσιμου προϊόντος είναι σχετικά απλή και θα αναλυθεί για κάθε βιοκαύσιμο στο παρόν κεφάλαιο. Εν αντιθέσει, συνθετότερες διεργασίες και πιο συγκεκριμένα θερμοχημικές και βιοχημικές οδοί μετατροπής της βιομάζας σε καύσιμο ακολουθούνται, ώστε να παραχθούν τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενεάς (*Mohammadi et al., 2011*).

Η βιοχημική οδός μετατροπής περιλαμβάνει τη μετατροπή της περιεχόμενης στην πρώτη ύλη κυτταρίνης και ημικυτταρίνης σε ζυμώσιμα σάκχαρα, τα οποία ζυμώνονται σε αλκοόλη με τη χρήση κατάλληλων μικροοργανισμών. Σε ότι αφορά τη θερμοχημική οδό μετατροπής, περιλαμβάνει την τεχνολογία αεριοποίησης (ή πυρόλυσης) κάτω από υψηλές θερμοκρασίες προκειμένου η λιγνινοκυτταρινούχος βιομάζα να μετατραπεί σε ένα ενδιάμεσο αέριο (ή υγρό) προϊόν, το οποίο στη συνέχεια μπορεί να μετασχηματιστεί σε διάφορα συνθετικά βιοκαύσιμα (*Damartzis and Zabaniotou, 2011 ; Sims et al., 2010 ; Foust et al., 2009*). Μια από τις κύριες διαφορές μεταξύ των διαφορετικών οδών μετατροπής αποτελεί το γεγονός ότι η αιθανόλη είναι το κύριο προϊόν ζύμωσης που λαμβάνεται μέσω της βιοχημικής οδού, ενώ μια μεγάλη ποικιλία βιοκαυσίμων μπορεί να παραχθεί από το αέριο σύνθεσης (*syngas*) που παράγεται μέσω της θερμοχημικής οδού (*Piccolo and Bezzo, 2009*). Η παραγωγή βιοκαυσίμου από το αέριο σύνθεσης πραγματοποιείται είτε μέσω της Fischer-Tropsch (FT) διεργασίας, χρησιμοποιώντας ανόργανο ή μεταλλικό καταλύτη, είτε μέσω της ζύμωσης του αερίου σύνθεσης χρησιμοποιώντας μικροβιακό καταλύτη (*Mohammadi et al., 2011*).

Σε ότι αφορά τα βιοκαύσιμα τρίτης γενεάς, η μετατροπή της βιομάζας φυκών σε βιοκαύσιμα πραγματοποιείται μέσω βιοχημικής, θερμοχημικής, χημικής οδού ή με απευθείας καύση. Η βιοχημική οδός περιλαμβάνει την αναερόβια χώνευση, την αλκοολική ζύμωση και τη βιολογική παραγωγή υδρογόνου παρουσία φωτός. Με τον όρο θερμοχημική μετατροπή νοείται η θερμική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών σε καύσιμα προϊόντα, η οποία πραγματοποιείται μέσω της αεριοποίησης, της ρευστοποίησης και της πυρόλυσης. Η χημική μετατροπή συνεπάγεται τη μετεστεροποίηση των εκχυλισμένων από τα φύκη ελαίων και τέλος στην απευθείας καύση η ξηρή βιομάζα φυκών καίγεται για την παραγωγή θερμικής ενέργειας και ισχύος (*Singh et al., 2011*). Ένας βιώσιμος τρόπος για την παραγωγή βιοκαυσίμων τρίτης γενεάς παρουσιάζεται στην Εικόνα 8.

Στο παρόν κεφάλαιο θα αναλυθούν εκτενώς οι διεργασίες παραγωγής της βιοαιθανόλης, του βιοντήζελ, του βιοϋδρογόνου, της βιοβουτανόλης και του βιοαερίου. Επιπλέον, θα εξεταστούν οι εναλλακτικοί τρόποι μετατροπής της βιομάζας σε βιοκαύσιμα που προαναφέρθηκαν, δηλαδή η διεργασία Fischer-Tropsch που εφαρμόζεται στο παραγόμενο, από την αεριοποίηση της βιομάζας, αέριο σύνθεσης (*syngas*) και η ζύμωσή του σε βιοκαύσιμα.



Εικόνα 8: Στάδια παραγωγής βιοκαυσίμων από βιομάζα φυκών (Singh et al., 2011).

3.2 Βιοαιθανόλη

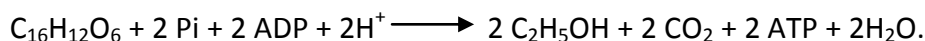
Η βιοαιθανόλη αποτελεί ένα σημαντικό βιοκαύσιμο στα κύρια βήματα παραγωγής του οποίου περιλαμβάνονται: (1) η προκατεργασία της πρώτης ύλης, (2) η σακχαροποίηση για την απελευθέρωση των ζυμώσιμων σακχάρων από τους πολυσακχαρίτες, (3) η ζύμωση των ελεύθερων σακχάρων και (4) η απόσταξη για τον διαχωρισμό της αιθανόλης. Η πολυπλοκότητα της παραγωγικής διαδικασίας εξαρτάται από τη χρησιμοποιούμενη πρώτη ύλη. Έτσι, υφίσταται ένα ευρύ φάσμα σχεδιαζόμενων και υλοποιούμενων τεχνολογιών, στο οποίο περιλαμβάνεται τόσο η απλή μετατροπή των σακχάρων με ζύμωση όσο και η πολλαπλών σταδίων μετατροπή της λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας σε αιθανόλη (*Sánchez and Cardona, 2008*).

Η ζύμωση μπορεί να οριστεί ως η μεταβολική διαδικασία κατά την οποία πολύπλοκες οργανικές ενώσεις μετατρέπονται σε απλούστερες, με τη βοήθεια της δράσης ενζύμων που εκκρίνονται από μικροοργανισμούς. Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι ζύμωσης, ανάλογα με τις απαιτήσεις της διεργασίας σε οξυγόνο, η αερόβια και η αναερόβια, ενώ οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοαιθανόλης ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες:

- ✓ τις ζύμες (είδη *Saccharomyces*)
- ✓ τα βακτήρια (είδη *Zygomonas*) και
- ✓ τους μύκητες.

Οι ανωτέρω μικροοργανισμοί είναι επιλεκτικοί όσον αφορά στα ζυμωτικά χαρακτηριστικά τους, καθώς ορισμένοι εξ αυτών ζυμώνουν μόνο εξόζες ή πεντόζες ή μείγματα αυτών. Αρκετές προσπάθειες πραγματοποιούνται από ερευνητές με στόχο την παραγωγή ιδανικών μικροοργανισμών, οι οποίοι θα είναι ικανοί να παράγουν αιθανόλη από οποιοδήποτε υδατάνθρακα.

Η συνολική αντίδραση μετατροπής της γλυκόζης σε αιθανόλη από ζύμες και υπό αναερόβιες συνθήκες είναι η εξής:



Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, ο μέγιστος θεωρητικός συντελεστής μετατροπής της γλυκόζης σε αιθανόλη είναι 51% κατά βάρος. Όμως, λαμβάνοντας υπόψη ότι μέρος της γλυκόζης χρησιμοποιείται από τον μικροοργανισμό για την παραγωγή κυτταρικής μάζας και μεταβολικών προϊόντων διαφορετικών της αιθανόλης, παρατηρείται μείωση του συντελεστή μετατροπής από το θεωρητικό μέγιστο. Στην πράξη, ένα ποσοστό της τάξεως του 40-48% της γλυκόζης μετατρέπεται σε αιθανόλη, με συντελεστή μετατροπής περίπου 46%. Δηλαδή, από 1000 kg ζυμώσιμα σάκχαρα μπορούν να παραχθούν περίπου 583 L καθαρής αιθανόλης ($d = 789 \text{ kg/m}^3$) (*Naik et al., 2010 ; Lee et al., 2007*).

Γενικότερα, η αιθανόλη μπορεί να παραχθεί με διεργασία διαλείποντος, ημι-διαλείποντος ή συνεχούς έργου. Η επιλογή της καταλληλότερης διεργασίας εξαρτάται από τον τύπο του

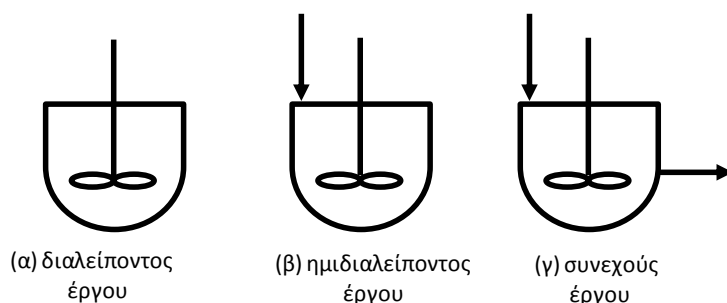
υδρολύματος καθώς και από τις ιδιότητες του μικροοργανισμού που συμμετέχει στη ζύμωση (De Canio et al., 2011 ; Chandel et al., 2007).

3.2.1 Διεργασίες παραγωγής βιοαιθανόλης

3.2.1.1 Τύποι βιοαντιδραστήρων

Βιοαντιδραστήρες ονομάζονται τα δοχεία στα οποία λαμβάνουν χώρα βιολογικές αντιδράσεις, όπως είναι η μικροβιακή ανάπτυξη, οι οποίες αποσκοπούν (α) στην παραγωγή βιομάζας (κυτταρικής μάζας), (β) στην παραγωγή συγκεκριμένων μεταβολικών προϊόντων, (γ) στην απομάκρυνση ή μετατροπή ορισμένων θρεπτικών συστατικών, (δ) στην καταλυτική βιομετατροπή κάποιων χημικών ενώσεων ή (ε) σε κάποιο συνδυασμό των (α)-(δ). Γενικά, διακρίνονται δύο τύποι αντιδραστήρων κατ' αναλογία με τους χημικούς αντιδραστήρες, ο αναδευόμενος και ο αυλωτός.

Διακρίνονται τρεις βασικοί τρόποι λειτουργίας. Ο αναδευόμενος αντιδραστήρας ονομάζεται διαλείποντος έργου (batch) όταν παραμένει κλειστός όσον αφορά στη μεταφορά μάζας κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του (Εικόνα 9α). Ειδικότερα, το υπόστρωμα και τα κύτταρα εισάγονται ταυτόχρονα στον βιοαντιδραστήρα, η σύσταση μεταβάλλεται χρονικά και τα προϊόντα συλλέγονται αφού ολοκληρωθεί η αντίδραση. Με την ολοκλήρωση της ζύμωσης ο βιοαντιδραστήρας πλένεται, αποστειρώνεται και το νέο μέσο εισάγεται σε αυτόν (Balat, 2010b). Στον αντιδραστήρα ημι-διαλείποντος έργου ή συνεχούς τροφοδότησης (semibatch ή fedbatch) τα αντιδρώντα (θρεπτικό μέσο) προστίθενται σταδιακά καθώς η ζύμωση εξελίσσεται και ο όγκος του αντιδρώντος διαλύματος αυξάνει με το χρόνο (Εικόνα 9β) (Balat, 2010b), ενώ στον συνεχούς έργου (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR) υπάρχει συνεχής τροφοδότηση και απορροή και όσον αφορά στον όγκο και στη σύσταση συνήθως παραμένουν χρονικά σταθερά (μόνιμη κατάσταση) (Εικόνα 9γ) (De Canio et al., 2011).



Εικόνα 9: Τρόποι λειτουργίας αναδευόμενων αντιδραστήρων (Canio et al., 2011).

3.2.1.2 Διεργασία διαλείποντος έργου

Παραδοσιακά η αιθανόλη παράγεται με διεργασία διαλείποντος έργου. Όπως προαναφέρθηκε, το υπόστρωμα, ο μικροοργανισμός και τα θρεπτικά συστατικά τροφοδοτούνται στον βιοαντιδραστήρα. Ειδικότερα, όσον αφορά στον μικροοργανισμό, βρίσκεται αρχικά σε περιβάλλον υψηλής συγκέντρωσης υποστρώματος και τελικά σε περιβάλλον υψηλής

συγκέντρωσης προϊόντος. Τα πλεονεκτήματα της διεργασίας διαλείποντος έργου είναι (α) το χαμηλό κόστος επένδυσης, (β) ο εύκολος έλεγχος της διεργασίας, (γ) η μεγάλη ευελιξία εφόσον ο βιοαντιδραστήρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την παραγωγή άλλων προϊόντων, ενώ στα μειονεκτήματα αυτής περιλαμβάνονται (α) η χαμηλή παραγωγικότητα και (β) το υψηλό κόστος εργασίας λόγω της ασυνεχούς λειτουργίας του αντιδραστήρα (Chandel et al., 2007).

Η Melle-Boinot (διεργασία διαλείποντος έργου με ανακύκλωση κυττάρων τα οποία χρησιμοποιούνται ως εμβόλιο στον επόμενο κύκλο παραγωγής) αποτελεί την τυπική διεργασία διαλείποντος έργου παραγωγής καύσιμης αιθανόλης. Περιλαμβάνει τη ζύγιση και αποστείρωση της πρώτης ύλης, τη ρύθμιση του pH με προσθήκη H_2SO_4 και των βαθμών Brix στο εύρος 14-22. Το προκύπτον διάλυμα υπόκειται σε ζύμωση με τη χρήση ζυμών. Μετά την ολοκλήρωση της ζύμωσης και εφόσον το διάλυμα καθιζάνει, φυγοκεντρείται και οδηγείται στη μονάδα διαχωρισμού αιθανόλης. Όσον αφορά στα κύτταρα, ανακυκλώνονται στη μονάδα ζύμωσης προκειμένου να επιτευχθεί υψηλή συγκέντρωση κυτταρικής μάζας κατά τη διάρκεια της ζύμωσης (Kosaric and Velikonja, 1995).

3.2.1.3 Διεργασία ημι-διαλείποντος έργου

Η διεργασία ημι-διαλείποντος έργου, σε συνδυασμό με την ανακύκλωση κυττάρων, είναι η πιο συχνά εφαρμοζόμενη διεργασία παραγωγής βιοαιθανόλης στη Βραζιλία. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι υπάρχει δυνατότητα επίτευξης υψηλής παραγωγικότητας τελικού προϊόντος.

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό είναι ότι κατά τη διάρκεια της ζύμωσης η συγκέντρωση του υποστρώματος πρέπει να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα, ενώ η παραγόμενη αιθανόλη συσσωρεύεται στο μέσο. Αυτό επιτυγχάνεται με τη διαβίβαση στον αντιδραστήρα του διαλύματος τροφοδοσίας που περιέχει το υπόστρωμα σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές. Με αυτό τον τρόπο αίρεται η παρεμπόδιση που προκαλείται στον μικροοργανισμό από την υψηλή συγκέντρωση υποστρώματος ή προϊόντος στο ζυμωτικό υγρό (Sánchez and Cardona, 2008).

Ο ρυθμός τροφοδοσίας είναι η παράμετρος που παίζει κρίσιμο ρόλο στην αύξηση της απόδοσης σε αιθανόλη και στην αύξηση της παραγωγικότητας. Η παραγωγικότητα επηρεάζεται από το ρυθμό τροφοδοσίας, ο οποίος με τη σειρά του επηρεάζεται από τη συγκέντρωση της κυτταρικής μάζας. Στην ιδανική περίπτωση η συγκέντρωση της κυτταρικής μάζας θα πρέπει να διατηρηθεί στα επίπεδα που μεγιστοποιούν την απόδοση αιθανόλης και την παραγωγικότητα αυτής (Chandel et al., 2007).

3.2.1.4 Διεργασία συνεχούς έργου

Η διεργασία συνεχούς έργου αποτελεί ένα ανοιχτό σύστημα. Διάλυμα τροφοδοσίας που περιέχει υπόστρωμα διαβιβάζεται συνεχώς στον αντιδραστήρα με συγκεκριμένο ρυθμό, ενώ ζυμωτικό υγρό απομακρύνεται από τον αντιδραστήρα με τον ίδιο ρυθμό. Οι συνεχείς ζυμώσεις πραγματοποιούνται σε αντιδραστήρες συνεχούς ανάδευσης (απλοί ή σε σειρά) ή εμβολικής ροής (Chandel et al., 2007).

Ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη συστημάτων συνεχούς έργου έχουν οδηγήσει στη μείωση του κόστους των εφαρμοζόμενων διεργασιών. Οι συνεχείς διεργασίες παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα συγκριτικά με τις συμβατικές διεργασίες διαλείποντος έργου, κυρίως λόγω του μειωμένου κατασκευαστικού κόστους των βιοαντιδραστήρων, των μειωμένων απαιτήσεων σε συντήρηση και λειτουργικών απαιτήσεων, του καλύτερου ελέγχου της διεργασίας και των υψηλότερων παραγωγικότητων. Η πλειοψηφία των πλεονεκτημάτων της συγκεκριμένης διεργασίας οφείλονται στην υψηλή κυτταρική συγκέντρωση, η οποία μπορεί να επιτευχθεί με τεχνικές ακινητοποίησης των κυττάρων, ανάκτηση και ανακύκλωση της κυτταρικής μάζας ή έλεγχο της μικροβιακής ανάπτυξης (Sánchez & Cardona, 2008 ; Chandel et al., 2007). Για όλους τους ανωτέρω λόγους, το 30% της παραγωγής αιθανόλης στη Βραζιλία πραγματοποιείται με διεργασίες συνεχούς έργου (Mussatto et al., 2010 ; Monte Alegre et al., 2003). Κύριο μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι στις ζύμες που καλλιεργούνται υπό αναερόβιες συνθήκες για μεγάλο χρονικό διάστημα, ελαττώνεται η ικανότητα να συνθέτουν αιθανόλη.

Σε υψηλούς χρόνους πλήρωσης αντιδραστήρα (dilution rate, D , h^{-1}), όπου επιτυγχάνονται υψηλές παραγωγικότητες, δεν υπάρχει πλήρης κατανάλωση του υποστρώματος με αποτέλεσμα τη μείωση των αποδόσεων. Επιπροσθέτως, η παρουσία αιθανόλης στο ζυμωτικό υγρό έχει ως αποτέλεσμα την παρεμπόδιση του ρυθμού ανάπτυξης των μικροοργανισμών. Στις διεργασίες συνεχούς έργου το φαινόμενο αυτό μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με χρήση συστοιχίας αντιδραστήρων συνεχούς έργου ή με απομάκρυνση της αιθανόλης από το ζυμωτικό υγρό με τη βοήθεια μονάδων κενού ή μεμβρανών, αλλά μια τέτοιου είδους διαμόρφωση αυξάνει το κόστος κεφαλαίου (Sánchez and Cardona, 2008). Σημαντικό ρόλο στη διεργασία συνεχούς έργου παίζει και ο αερισμός του βιοαντιδραστήρα, καθώς επηρεάζει την κυτταρική συγκέντρωση, τον συντελεστή απόδοσης κυτταρικής μάζας από γλυκόζη, τη βιωσιμότητα των κυττάρων και την παραγωγή αιθανόλης, η οποία μειώνεται τόσο υπό μικροαερόβιες όσο και αερόβιες συνθήκες (Alferone et al., 2004).

3.2.2 Παραγωγή αιθανόλης από σακχαρούχες πρώτες ύλες

Η κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαιθανόλης είναι το ζαχαροκάλαμο στη μορφή χυμού ή μελάσας (παραπροϊόν της βιομηχανίας ζάχαρης). Το 79% της αιθανόλης στη Βραζιλία παράγεται από χυμό ζαχαροκάλαμου και το υπόλοιπο 21% από μελάσα, η οποία αποτελεί την κύρια πρώτη ύλη παραγωγής αιθανόλης στην Ινδία (Sánchez and Cardona, 2008 ; Wilkie et al., 2000). Ο μικροοργανισμός που χρησιμοποιείται ευρέως είναι η ζύμη *Saccharomyces cerevisiae*, κυρίως λόγω της ικανότητάς της να υδρολύει τη σακχαρόζη που περιέχεται στο ζαχαροκάλαμο σε γλυκόζη και φρουκτόζη, δύο εύκολα αφομοιώσιμα σάκχαρα (Sánchez and Cardona, 2008 ; Bullock, 2002).

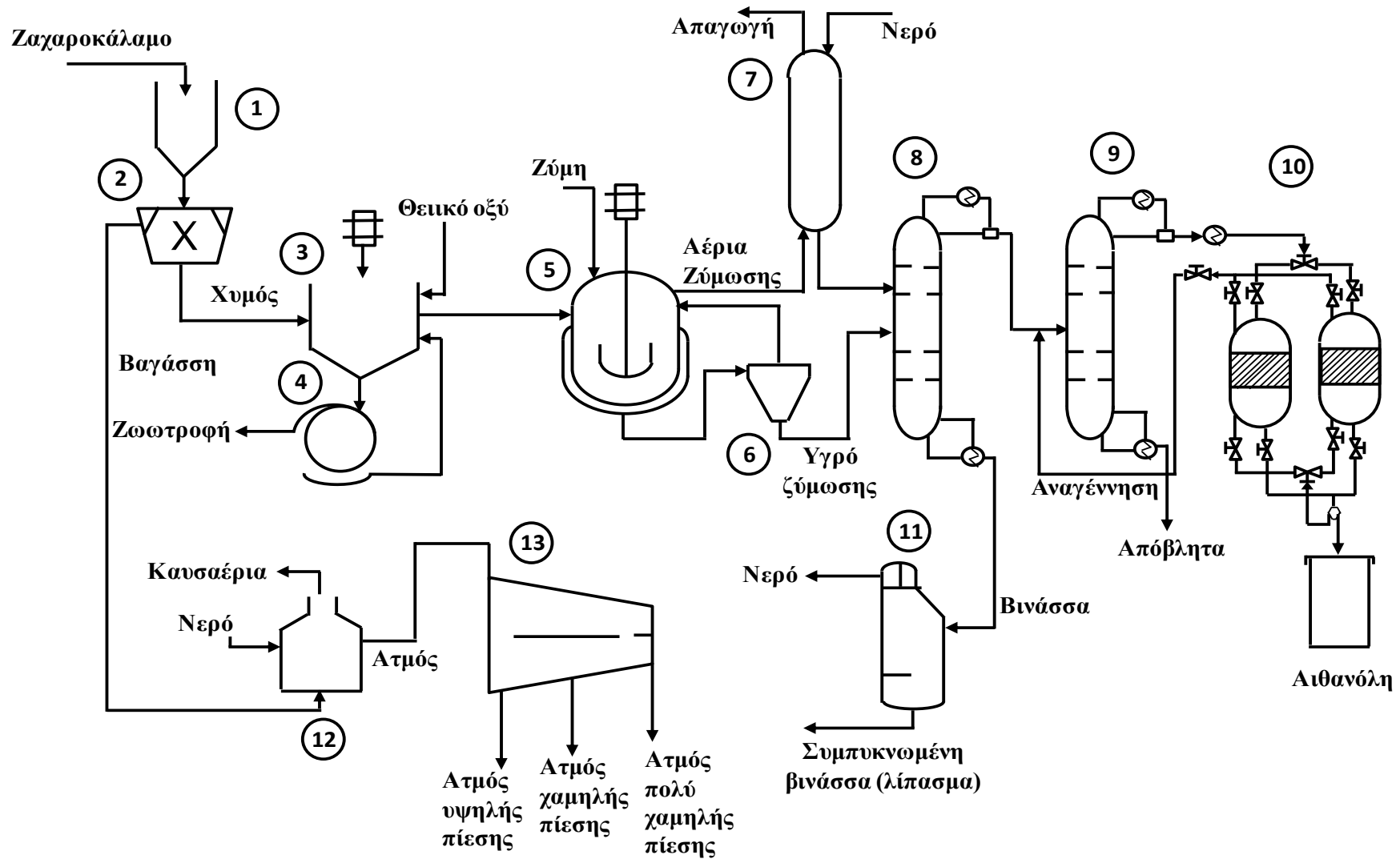
Η υψηλή οσμωτική πίεση των μέσων που βασίζονται στη μελάσα είναι αρνητικός παράγοντας της αλκοολικής ζύμωσης. Μελέτες διεξάγονται προκειμένου να βρεθούν στελέχη της ζύμης *S. cerevisiae* με υψηλή ανθεκτικότητα στα άλατα και τη θερμοκρασία. Η κύρια προσέγγιση για την αποφυγή της αρνητικής επίδρασης των αλάτων και άλλων συστατικών στη ζύμωση, είναι η προσθήκη διαφόρων ουσιών που εξουδετερώνουν την παρεμποδιστική δράση των προαναφερθέντων συστατικών (π.χ. ζεόλιθοι, EDTA κ.α.) (Sánchez and Cardona, 2008). Άλλες

ζύμες όπως η *Schizosaccharomyces pombe*, πλεονεκτούν στη δυνατότητα αντοχής υψηλών οσμωτικών πιέσεων (λόγω υψηλής ποσότητας αλάτων στην πρώτη ύλη) και υψηλών συγκεντρώσεων στερεών (Sánchez and Cardona, 2008 ; Bullock, 2002).

Ο πιο πολλά υποσχόμενος μικροοργανισμός για την παραγωγή αιθανόλης είναι ο *Zygomonas mobilis*, καθώς οι αποδόσεις του ανέρχονται στο 97% της μέγιστης θεωρητικής. Όμως, παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα όπως το μικρό εύρος σακχάρων που μεταβολίζει (γλυκόζη, φρουκτόζη, σακχαρόζη), ο σχηματισμός του πολυσακχαρίτη λεβάνη (αποτελείται από μόρια φρουκτόζης και η ύπαρξή του αυξάνει το ιξώδες του υγρού ζύμωσης) κατά τη διάρκεια της ζύμωσης πρώτων υλών στις οποίες υπάρχει σακχαρόζη και η δημιουργία σορβιτόλης (προϊόν αναγωγής της φρουκτόζης) η οποία μειώνει την απόδοση μετατροπής της σακχαρόζης σε αιθανόλη (Lee and Huang, 2000).

Κατά την παραγωγή αιθανόλης από ζαχαροκάλαμο η πρώτη ύλη πλένεται, συνθλίβεται και αλέθεται για την εκχύλιση του χυμού του ζαχαροκάλαμου και την παραλαβή της βαγάσσης. Ο χυμός διαβιβάζεται στη μονάδα διαύγασης, όπου ρυθμίζεται το pH και απομακρύνονται οι ακαθαρσίες με τη βοήθεια περιστροφικού φίλτρου. Ο πλακούντας που δημιουργείται κατά την διήθηση ονομάζεται *cachaza* και πωλείται ως συστατικό ζωτροφής ή χρησιμοποιείται για κομποστοποίηση. Σε ότι αφορά το χυμό ζαχαροκάλαμου αποστειρώνεται και διαβιβάζεται στη μονάδα ζύμωσης, όπου μετατρέπεται σε αιθανόλη από τη ζύμη *S. cerevisiae*. Τα κύτταρα της ζύμης απομακρύνονται με φυγοκέντρηση και ανακυκλώνονται στον αντιδραστήρα. Όσον αφορά στη βαγάσση, χρησιμοποιείται για την συμπαραγωγή ατμού και ισχύος προκειμένου να καλυφθούν οι ενεργειακές ανάγκες της μονάδας. Για τον σκοπό αυτό απαιτείται η εγκατάσταση μονάδων συμπαραγωγής, οι οποίες αποτελούνται από (α) καυστήρα για την καύση της βαγάσσης, (β) λέβητα όπου το νερό μετατρέπεται σε ατμό και (γ) στροβιλογεννήτρια (ατμοστρόβιλος) όπου παράγεται ατμός και ηλεκτρική ενέργεια. Το πλεόνασμα αυτής μπορεί να πωληθεί στο δίκτυο ηλεκτρικής ενέργειας. Στην Εικόνα 10 παρουσιάζεται ένα απλοποιημένο διάγραμμα ροής παραγωγής βιοαιθανόλης από ζαχαροκάλαμο.

Η επεξεργασία της παραγόμενης βινάσσης (υποπροϊόν το οποίο λαμβάνεται μετά τη ζύμωση των ζαχαρότευτλων κατά την παραγωγή αλκοόλης, ζύμης, κιτρικού οξέος ή άλλων οργανικών ενώσεων) περιλαμβάνει ένα στάδιο εξάτμισης που οδηγεί στην παραλαβή ενός παραπροϊόντος με εμπορικό ενδιαφέρον, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα στις φυτείες ζαχαροκάλαμου. Αν η βινάσση υποστεί εξάτμιση σε μικρό βαθμό μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο για την άρδευση όσο και τη λίπανση των φυτειών ζαχαροκάλαμου. Ως εκ τούτου, ο περιβαλλοντικός αντίκτυπος της όλης διεργασίας μειώνεται αφού η πιο σημαντική υγρή εκροή μετατρέπεται σε ένα προϊόν προστιθέμενης αξίας. Το νερό των εξατμιστήρων και των πυθμένων των στηλών διύλισης συλλέγεται και διαβιβάζεται στη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων. Μέρος του νερού μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην τροφοδοσία των συστημάτων συμπαραγωγής (Quintero et al., 2008).



Εικόνα 10: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής παραγωγής αιθανόλης από ζαχαροκάλαμο. 1. Δεξαμενή πύσης, 2. Μύλος (άλεσης), 3. Διαυγαστήρας, 4. Περιστροφικό φίλτρο, 5. Αντιδραστήρας (ζυμωτήρας), 6. Φυγόκεντρος, 7. Πύργος απορρόφησης αιθανόλης, 8. Στήλη συμπύκνωσης, 9. Στήλη διύλισης, 10. Μοριακά κόσκινα, 11. Εξατμιστήρας, 12. Καυστήρας, 13. Στροβιλογεννήτρια (Quintero et al., 2008).

3.2.3 Παραγωγή αιθανόλης από αμυλούχες πρώτες ύλες

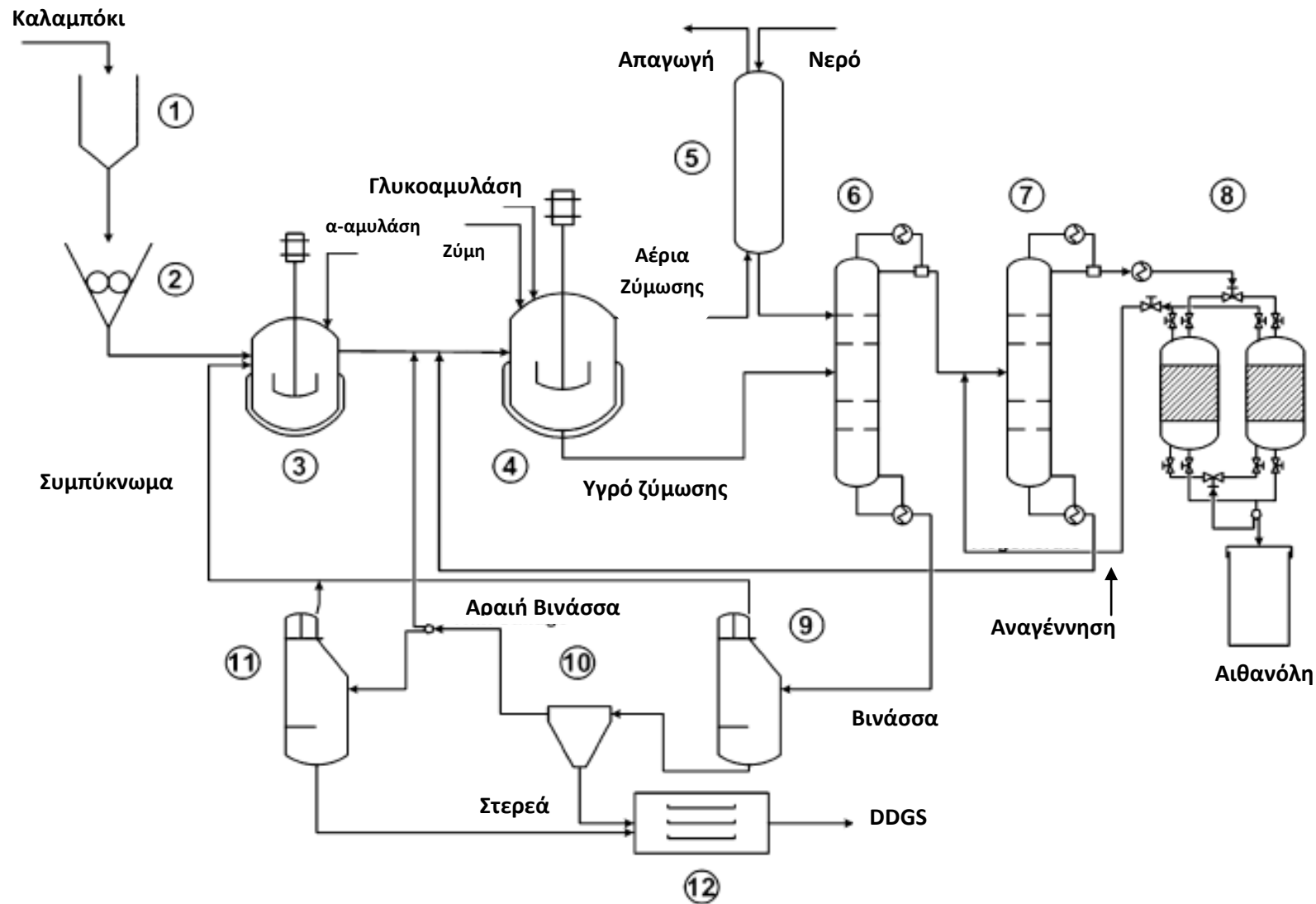
Το άμυλο, πολυμερές της γλυκόζης, αποτελεί μια πρώτη ύλη υψηλής απόδοσης για την παραγωγή αιθανόλης, αλλά απαιτείται ένα στάδιο υδρόλυσής του αφού δεν είναι δυνατό να μετατραπεί άμεσα σε αιθανόλη. Παραδοσιακά το άμυλο υδρολύεται με χρήση οξέων, όμως η χρήση ενζύμων έχει διαδοθεί τα τελευταία χρόνια. Πιο συγκεκριμένα, η διεργασία μετατροπής του αμύλου σε ζυμώσιμα σάκχαρα πραγματοποιείται με τη χρήση των ενζύμων α-αμυλάση και γλυκοαμυλάση (*Sánchez and Cardona, 2008*).

Το ένζυμο α-αμυλάση, που χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου υδρόλυσης το οποίο καλείται ρευστοποίηση (*liquefaction*), προέρχεται από θερμοανθεκτικά βακτήρια όπως το *Bacillus licheniformis* ή από γενετικά τροποποιημένους μικροοργανισμούς όπως *Escherichia coli* και *Bacillus subtilis* (*Sánchez and Cardona, 2008*). Το προϊόν του πρώτου σταδίου είναι ένα διάλυμα αμύλου που περιέχει δεξτρίνες και μικρές ποσότητες γλυκόζης. Το ρευστοποιημένο άμυλο υφίσταται σακχαροποίηση (*saccharification*) με τη δράση των γλυκοαμυλασών, οι οποίες προέρχονται κυρίως από τον μύκητα *Aspergillus niger* ή από διάφορα είδη *Rhizopus*, το τελικό προϊόν της οποίας είναι η γλυκόζη (*Shigechi et al., 2004 ; Pandey et al., 2000*).

Στις Η.Π.Α. η αιθανόλη παράγεται αποκλειστικά από καλαμπόκι. Το καλαμπόκι αλέθεται για την εκχύλιση του αμύλου, το οποίο υδρολύεται ενζυμικά προς παραλαβή σιροπιού γλυκόζης, που στη συνέχεια ζυμώνεται προς αιθανόλη. Υπάρχουν δύο είδη άλεσης καλαμποκιού που εφαρμόζονται στη βιομηχανία: η ξηρή και η νωπή (*Naik et al., 2010 ; Sánchez and Cardona, 2008*). Κατά τη διάρκεια της νωπής άλεσης, ο σπόρος του καλαμποκιού διαχωρίζεται στα συστατικά του. Ειδικότερα, διαχωρίζεται σε πέντε βασικά συστατικά: άμυλο, φύτρο, γλουτένη, ίνες και απόνερα εμποτισμού (*steep liquor*). Το άμυλο μετατρέπεται σε αιθανόλη και τα υπόλοιπα συστατικά υφίστανται περαιτέρω επεξεργασία και/ή χρησιμοποιούνται ως ζωοτροφή (*Bothast and Schlicher, 2005 ; Blanchard, 1992*). Σε ότι αφορά την ξηρή άλεση, οι σπόροι δεν κλασματοποιούνται, τα θρεπτικά τους συστατικά λαμβάνουν μέρος στη διεργασία και συγκεντρώνονται σε ένα παραπροϊόν απόσταξης το οποίο ονομάζεται *Dried Distiller's Grains with solubles (DDGS)* και χρησιμοποιείται ως ζωοτροφή (*Bothast and Schlicher, 2005*).

Το 67% της παραγωγής από αμυλούχες πρώτες ύλες προέρχεται από τη διαδικασία της ξηρής άλεσης, ενώ το 33% από τη διαδικασία της νωπής. Η ανάπτυξη της βιομηχανίας ξηρής άλεσης οφείλεται κυρίως στο μικρότερο κόστος επένδυσης ανά γαλόνι αιθανόλης και στα κίνητρα που δίνονται στους συνεταιρισμούς (*Mussatto et al., 2010*). Η ρευστοποίηση, η σακχαροποίηση και η ζύμωση είναι όμοιες και για τις δυο τεχνολογίες άλεσης (*Sánchez and Cardona, 2008*).

Στην Εικόνα 11 απεικονίζεται ένα απλοποιημένο διάγραμμα ροής παραγωγής αιθανόλης από καλαμπόκι. Αρχικά, οι κόκκοι καλαμποκιού πλένονται, συνθλίβονται και αλέθονται (ξηρή άλεση). Έπειτα, το αμυλούχο υλικό ζελατινοποιείται έτσι ώστε να διαλυτοποιηθούν η αμυλόζη και η αμυλοπηκτίνη. Ακολουθεί το στάδιο της ρευστοποίησης, κατά το οποίο με προσθήκη α-αμυλάσης επιτυγχάνεται μερική υδρόλυση (περίπου 10%) του αμύλου.



Εικόνα 11: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής παραγωγής αιθανόλης από καλαμπόκι. 1. Δεξαμενή πλύσης, 2. Θραυστήρας, 3. Αντιδραστήρας ρευστοποίησης, 4. SSF αντιδραστήρας, 5. Πύργος απορρόφησης αιθανόλης, 6. Στήλη συμπύκνωσης, 7. Στήλη διύλισης, 8. Μοριακή κόσσινα, 9. Πρώτος εξατμιστήρας, 10. Φυγικόκεντρος, 11. Δεύτερος εξατμιστήρας, 12. Ξηραντήρας (Quintero et al., 2008).

Το υδρόλυμα έχει χαμηλότερο ιξώδες και περιέχει ολιγομερή του αμύλου (δεξτρίνες). Το ρευστοποιημένο άμυλο εισέρχεται στη μονάδα ταυτόχρονης σακχαροποίησης και ζύμωσης (τεχνολογία που γεννήθηκε τη δεκαετία του '70 και αφορούσε την παραγωγή αιθανόλης από λιγνινοκυτταρινούχα υλικά αλλά υιοθετήθηκε με επιτυχία και από τη βιομηχανία παραγωγής αιθανόλης από αμυλούχες πρώτες ύλες) όπου υδρολύεται σε γλυκόζη με την προσθήκη του ενζύμου γλυκοαμυλάση (*Quintero et al., 2008*). Η γλυκόζη αφομοιώνεται αμέσως από τη ζύμη *S. cerevisiae* και μετατρέπεται σε αιθανόλη. Τα αέρια της ζύμωσης, κυρίως το CO₂, πλένονται στον πύργο απορρόφησης, έτσι ώστε να ανακτηθεί περισσότερο από 98% της εξατμιζόμενης αιθανόλης του αντιδραστήρα και να οδηγηθεί στην πρώτη αποστακτική στήλη. Το υγρό της ζύμωσης που περιέχει 8-11% w/w αιθανόλη, ανακτάται σε ένα στάδιο διαχωρισμού που αποτελείται από δύο αποστακτικές στήλες. Στην πρώτη στήλη (συμπύκνωσης) τα υδατικά διαλύματα αιθανόλης συμπυκνώνονται μέχρι και 63%. Στη στήλη διύλισης, η συγκέντρωση του αιθανολικού ρεύματος φθάνει μια σύσταση κοντά στο αζεότροπο (95,6%). Η αφυδάτωση αυτή της αιθανόλης επιτυγχάνεται μέσω προσρόφησης στην αέρια φάση με μοριακά κόσκινα. Το ρεύμα που προκύπτει κατά τη διάρκεια της αναγέννησης των μοριακών κοσκίων περιέχει 70% αιθανόλη και ανακυκλώνεται στη στήλη διύλισης.

Σε ότι αφορά τη βινάσσα οδηγείται προς εξάτμιση και τα προκύπτοντα στερεά διαχωρίζονται με φυγοκέντρηση. Το εναπομείναν υγρό υφίσταται συμπύκνωση με εξάτμιση, από την οποία προκύπτει ένα παραπροϊόν που ονομάζεται Condensed Distilled Solubles (CDS) ή «σιρόπι». Το «σιρόπι» και τα στερεά που συλλέγονται αναμειγνύονται και ξηραίνονται για την παραγωγή ενός παραπροϊόντος, του DDGS (Dried Distiller's Grains with Solubles), το οποίο χρησιμοποιείται ως ζωοτροφή, δεδομένης της υψηλής περιεκτικότητάς του σε πρωτεΐνες και βιταμίνες (*Quintero et al., 2008 ; Renewable Fuels Association*). Το συμπυκνωμένο νερό από τους εξατμιστήρες ανακυκλώνεται στο στάδιο ρευστοποίησης, ενώ τα προϊόν που παραμένει στον πυθμένα της στήλης διύλισης και ένα κλάσμα της αραιής βινάσσας ανακυκλώνονται στον SSF αντιδραστήρα.

Η παραγωγή αιθανόλης από δημητριακά, κυρίως στην Ευρώπη, πραγματοποιείται εφαρμόζοντας διεργασία παρόμοια με αυτή του καλαμποκιού. Εκτός από το καλαμπόκι και τα δημητριακά, η αιθανόλη μπορεί να παραχθεί από σίκαλη, κριθάρι (*Wang et al., 1997*) και σόργο (*Zhan et al., 2003*).

Παραγωγή αιθανόλης από μανιόκα

Η μανιόκα αποτελεί μια σημαντική εναλλακτική πηγή αμύλου, όχι μόνο για παραγωγή αιθανόλης αλλά και σιροπιών γλυκόζης. Η παραγωγή αιθανόλης γίνεται είτε με χρήση όλου του κονδύλου ή μετά από εκχύλιση του αμύλου.

Η εκχύλιση πραγματοποιείται με εφαρμογή βιομηχανικών μεθόδων όπως η μέθοδος εκχύλισης της Alfa Laval (*FAO, 2004*) ή με παραδοσιακές διεργασίες σε μικρής και μεσαίας κλίμακας βιομηχανικές μονάδες. Οι συγκεκριμένες διεργασίες είναι ισοδύναμες με αυτή της νωπής άλεσης που εφαρμόζεται στην παραγωγή αιθανόλης από καλαμπόκι, ενώ η παραγωγή αιθανόλης με τη

χρήση όλου του κονδύλου είναι ισοδύναμη με την παραγωγή από καλαμπόκι όπου εφαρμόζεται η τεχνολογία ξηρής άλεσης. Οι κόνδυλοι έχουν υψηλό περιεχόμενο σε υγρασία (περίπου 70%) γεγονός που ευνοεί την εύκολη αλλοίωσή τους. Συνεπώς, η μεταφορά από τον τόπο συλλογής στη μονάδα παραγωγής αιθανόλης πρέπει να είναι άμεση και η χρήση τους πρέπει να πραγματοποιείται εντός 3-4 ημερών από την ημέρα συλλογής τους. Μία λύση στο συγκεκριμένο πρόβλημα αποτελεί η χρήση ξηρών τσιπ μανιόκας. Οι παραγωγοί στέλνουν τους κόνδυλους σε μικρά εργοστάσια κοπής όπου οι κόνδυλοι αποφλοιώνονται, τεμαχίζονται και αφήνονται στον ήλιο για 2-3 μέρες (Sánchez and Cardona, 2008).

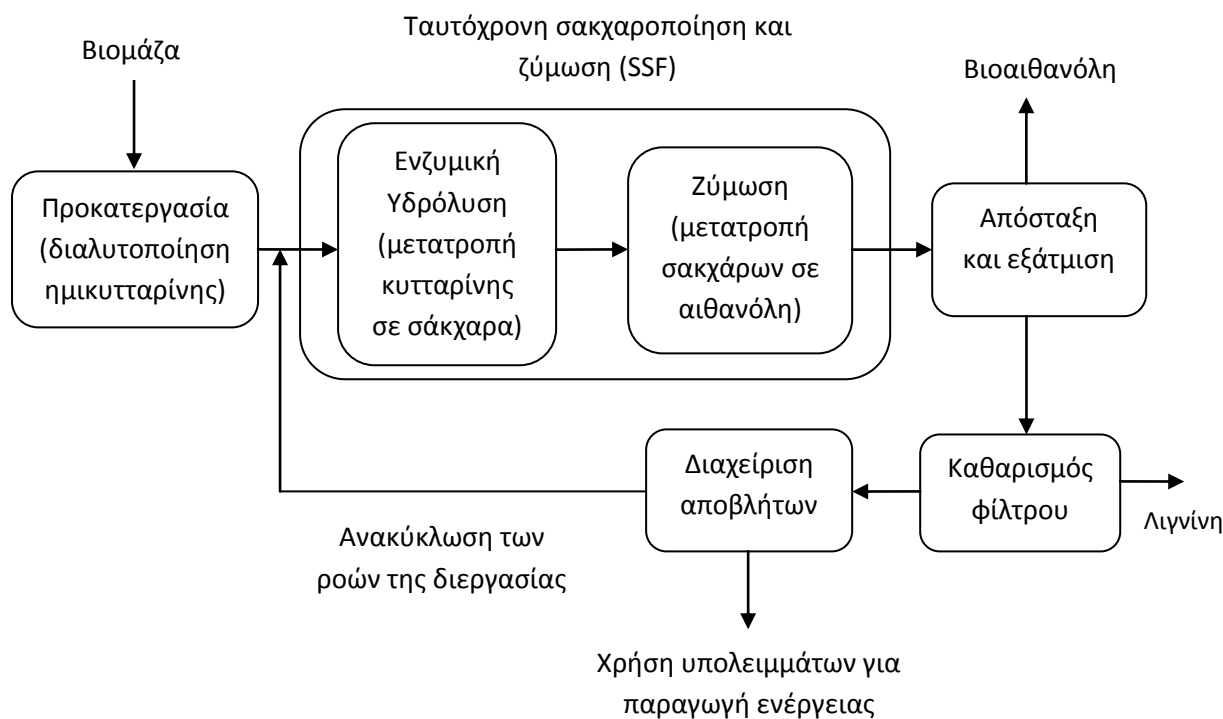
Το πρώτο στάδιο της διεργασίας παραγωγής αιθανόλης από μανιόκα είναι η άλεση των ξηρών τσιπ μανιόκας ή των νωπών κονδύλων (στην περίπτωση που εξασφαλίζεται συνεχής τροφοδοσία πρώτης ύλης). Ακολουθεί ρευστοποίηση/σακχαροποίηση του αμύλου και μετατροπή της γλυκόζης σε αιθανόλη. Στην περίπτωση που χρησιμοποιηθούν νωποί κόνδυλοι, τα ινώδη στερεά παραλαμβάνονται στη βινάσσα μετά την απόσταξη και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ζωοτροφή. Τα λύματα μπορούν να υποστούν αναερόβια χώνευση για την παραγωγή βιοαερίου, το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή ατμού και ισχύος για τη διεργασία. Όμως, οι παραγόμενες ποσότητες ατμού δεν δύνανται να καλύψουν τις ανάγκες της διεργασίας και έτσι η χρήση φυσικού αερίου ή άλλου συμβατικού καυσίμου απαιτείται (Dai et al., 2006).

3.2.4 Παραγωγή αιθανόλης από λιγνινοκυτταρινούχες πρώτες ύλες

Η λιγνινοκυτταρινούχος βιομάζα αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη πρώτη ύλη για την παραγωγή αιθανόλης. Η διεργασία μετατροπής της σε αιθανόλη αποτελείται από τέσσερα στάδια: (1) την προκατεργασία της πρώτης ύλης, (2) την υδρόλυση, (3) τη ζύμωση και (4) τον διαχωρισμό των προϊόντων/απόσταξη (Εικόνα 12) (Hahn-Hagerdal et al., 2006). Βασική πρόκληση αποτελεί η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου προκατεργασίας. Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες ανά τον κόσμο για την ανάπτυξη μεγάλης κλίμακας παραγωγή αιθανόλης από λιγνινοκυτταρινούχο βιομάζα, με κύριο περιοριστικό παράγοντα τον βαθμό πολυπλοκότητας στην επεξεργασία της πρώτης ύλης. Αυτός σχετίζεται με τη φύση και τη σύνθεση της πρώτης ύλης, καθώς δύο από τα κύρια πολυμερή που περιέχονται σε αυτή πρέπει να αποπολυμεριστούν ώστε να αποδώσουν ζυμώσιμα σάκχαρα τα οποία θα μετατραπούν σε αιθανόλη ή άλλα προϊόντα. Η διεργασία αποδόμησης είναι περίπλοκη, ενεργοβόρα και όχι πλήρως ανεπτυγμένη (Sánchez and Cardona, 2008).

3.2.4.1 Προκατεργασία

Η προκατεργασία στοχεύει στην απομάκρυνση της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης, στη μείωση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης και στην αύξηση του πορώδους των υλικών (Sun and Cheng, 2002). Επιπροσθέτως, έχει ως στόχο την προσπέλαση όλων των εμποδίων στην υδρόλυση που σχετίζονται με τη δομή και τη σύνθεση της πρώτης ύλης, ώστε να βελτιωθεί ο ρυθμός της ενζυμικής υδρόλυσης και να αυξηθούν οι αποδόσεις σε ζυμώσιμα σάκχαρα που προέρχονται από την κυτταρίνη ή την ημικυτταρίνη (Patel et al., 2007 ; Mosier et al., 2005a ; Silverstein, 2004 ; Sun and Cheng, 2002). Ακόμη, πρέπει να συμβάλλει στην αποφυγή του σχηματισμού παρεμποδιστών



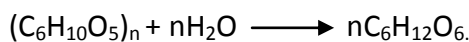
Εικόνα 12: Βιολογική μετατροπή βιομάζας σε αιθανόλη (Hahn-Hagerdal et al., 2006).

της υδρόλυσης και της ζύμωσης και να είναι οικονομικά αποδοτική (Silverstein, 2004 ; Sun and Cheng, 2002). Η απόδοση της υδρόλυσης της κυτταρίνης είναι μικρότερη από 20% επί της θεωρητικής όταν δεν πραγματοποιείται προκατεργασία, ενώ όταν πραγματοποιείται συχνά υπερβαίνει το 90% επί της θεωρητικής (Hamelinck et al., 2005 ; Lynd, 1996).

Φυσικές, φυσικοχημικές, χημικές και βιολογικές μέθοδοι προκατεργασίας έχουν αναπτυχθεί (Sun and Cheng, 2002). Ειδικότερα, στη λιγνινοκυτταρινούχο βιομάζα μπορεί να εφαρμοστεί μηχανική προκατεργασία (Rivers and Emert, 1987), εκτόνωση ατμού (Brownell and Saddler, 1987), έκρηξη αμμωνίας (Alizadeh et al., 2005 ; Teymouri et al., 2005 ; Teymouri et al., 2004), επεξεργασία με υπερκρίσιμο CO₂ (Kim and Hong, 2001), προκατεργασία με άλκαλι ή οξύ (Champagne, 2007 ; Martin et al., 2007 ; Silverstein et al., 2007), προκατεργασία με όζον (Indacoechea et al., 2006) και βιολογική προκατεργασία (Patel et al., 2007).

3.2.4.2 Υδρόλυση

Με την ολοκλήρωση της προκατεργασίας η κυτταρίνη οδηγείται προς υδρόλυση, η οποία ουσιαστικά αποτελεί τη διάσπαση ενός μορίου με την προσθήκη ενός μορίου νερού:



Αρκετές διεργασίες υδρόλυσης της κυτταρίνης σε γλυκόζη έχουν αναπτυχθεί. Οι περισσότερες χρησιμοποιούν κυτταρινολυτικά ένζυμα ή θειικό οξύ σε ποικίλες συγκεντρώσεις (Balat et al., 2008 ; Sánchez and Cardona, 2008 ; Mosier et al., 2002). Το θειικό οξύ είναι φθηνότερο από τα

κυτταρινολυτικά ένζυμα, όμως το κόστος απόρριψής του μετά τη χρήση του αυξάνει σημαντικά το συνολικό κόστος χρήσης του. Παρ' όλα αυτά, το μεγαλύτερο μειονέκτημα στη χρήση του θειικού οξέος είναι ότι αποδομεί τη γλυκόζη στις υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για την υδρόλυση της κυτταρίνης (*Mosier et al., 2002*). Όσον αφορά στην ενζυμική υδρόλυση, έχει αποδειχθεί περισσότερο αποτελεσματική σε σχέση με την όξινη υδρόλυση για τη ζύμωση που ακολουθεί, αν και αποτελεί μια πιο αργή διεργασία.

Όξινη Υδρόλυση

Από ερευνητικές μελέτες έχει αποδειχθεί ότι, υπό ελεγχόμενες συνθήκες κατεργασίας, στην όξινη υδρόλυση της λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας παράγεται κυρίως ξυλόζη από την ξυλάνη, ενώ τα κλάσματα λιγνίνης και κυτταρίνης παραμένουν αναλλοίωτα. Η ξυλάνη εξαιτίας της άμορφης δομής της είναι πιο ευαίσθητη στην υδρόλυση, όταν η πρώτη ύλη έχει υποστεί ήπια όξινη κατεργασία, σε σχέση με την κυτταρίνη η οποία απαιτεί έντονες συνθήκες κατεργασίας εξαιτίας της κρυσταλλικής φύσης της (*Rahman et al., 2007*).

Η υδρόλυση με αραιό οξύ (H_2SO_4 και HCl) είναι η πιο παλιά τεχνολογία που έχει εφαρμοστεί στην μετατροπή κυτταρινούχου βιομάζας σε αιθανόλη και πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο διενεργείται κάτω από ήπιες συνθήκες ($190\text{ }^\circ C$, 0,7% οξύ, 3 min) για να ανακτηθούν οι πεντόζες, ενώ στο δεύτερο στάδιο τα εναπομείναντα στερεά υποβάλλονται σε εντονότερες συνθήκες ($215\text{ }^\circ C$, 0,4% οξύ, 3 min) για την ανάκτηση των εξοζών (*Demirbas, 2007b ; Hamelinck et al., 2005 ; Demirbas, 2006b*). Το κύριο πλεονέκτημα αυτών των διεργασιών είναι ο γρήγορος ρυθμός αντίδρασης, κάτι το οποίο διευκολύνει τις συνεχείς διεργασίες. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα αποτελεί η χαμηλή απόδοση σε σάκχαρα. Για γρήγορες και συνεχείς διεργασίες και προκειμένου να επιτευχθεί επαρκής διείδυση του οξέος, το μέγεθος των σωματιδίων της πρώτης ύλης πρέπει να μειώνεται έτσι ώστε η μέγιστη διάστασή τους να είναι στην περιοχή λίγων χιλιοστών (*Badger, 2002*). Κύρια πρόκληση αποτελεί η αύξηση των αποδόσεων της γλυκόζης πάνω από 70%, σε μια οικονομικά βιώσιμη βιομηχανική διεργασία, διατηρώντας ένα υψηλό ρυθμό υδρόλυσης της κυτταρίνης και ελαχιστοποιώντας την αποσύνθεση της γλυκόζης (*Balat et al., 2008*).

Η υδρόλυση με πυκνό οξύ παρέχει ολοκληρωμένη μετατροπή της κυτταρίνης σε γλυκόζη και της ημικυτταρίνης σε πεντόζες, με μικρό βαθμό αποδόμησης. Οι σημαντικότεροι παράγοντες για να καταστεί αυτή η διεργασία οικονομικά βιώσιμη είναι η βελτιστοποίηση της ανάκτησης σακχάρων και η οικονομικά αποδοτική ανάκτηση του οξέος για ανακύκλωση (*Demirbas, 2007b ; Demirbas, 2004b*). Χρησιμοποιούνται σχετικά ήπιες θερμοκρασίες και πίεση δημιουργείται μόνο κατά την άντληση υλικού από ένα δοχείο σε άλλο. Όσον αφορά στους χρόνους αντίδρασης είναι αρκετά μεγαλύτεροι σε σχέση με αυτούς της υδρόλυσης με αραιό οξύ (*Balat et al., 2008*). Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται 70% θειικό οξύ σε θερμοκρασία 313-323 K και για 2-4 h σε αντιδραστήρα. Η χαμηλή θερμοκρασία και πίεση οδηγεί στην ελαχιστοποίηση της αποδόμησης των σακχάρων. Το υδρολυμένο υλικό πλένεται για την ανάκτηση των σακχάρων. Στο δεύτερο στάδιο, όπου το κυτταρινικό κλάσμα πρέπει να αποπολυμεριστεί, το στερεό υπόλειμμα της πρώτης φάσης αφυδατώνεται και εμποτίζεται σε 30-40% θειικό οξύ για 50 min στους 373 K, με

στόχο την περαιτέρω υδρόλυση της κυτταρίνης (*Chandel et al., 2007*). Το σημαντικότερο πλεονέκτημα των υδρολύσεων με πυκνό οξύ είναι η δυνατότητα υψηλής απόδοσης σε ανάκτηση σακχάρων (*Demirbas, 2005b*).

Ενζυμική Υδρόλυση

Η ενζυμική υδρόλυση της λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας είναι μια αρκετά αργή διεργασία, καθώς η υδρόλυση της κυτταρίνης παρεμποδίζεται από τα δομικά χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων, όπως η περιεχόμενη σε αυτά λιγνίνη και ημικυτταρίνη, η επιφάνεια και η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης (*Pan et al., 2006*). Πιο συγκεκριμένα, αρχικά σημειώνεται μια φάση γρήγορης υδρόλυσης, η οποία ακολουθείται από μια αργή δευτερεύουσα φάση που ίσως διαρκεί μέχρι να καταναλωθεί όλο το υπόστρωμα. Αυτό οφείλεται (α) στο γεγονός ότι υδρολύεται γρήγορα το εύκολα «προσβάσιμο» κλάσμα κυτταρίνης, (β) στην παρεμπόδιση από το προϊόν και (γ) στην αργή αδρανοποίηση των απορροφημένων μορίων ενζύμου (*Balat et al., 2008*).

Τόσο τα βακτήρια όσο και οι μύκητες μπορούν να παράγουν κυτταρινάσες για την υδρόλυση της λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας. Αυτοί οι μικροοργανισμοί μπορεί να είναι αερόβιοι ή αναερόβιοι, μεσόφιλοι ή θερμοφιλοί. Ειδικότερα, τα βακτήρια που ανήκουν στα γένη *Clostridium*, *Cellulomonas*, *Bacillus*, *Thermomonospora*, *Ruminococcus*, *Bacteriodes*, *Erwinia*, *Acetovibrio*, *Microbispora* και *Streptomyces* μπορούν να παράγουν κυτταρινάσες (*Balat et al., 2008*). Οι νηματοειδής μύκητες είναι η κύρια πηγή κυτταρινασών και ημικυτταρινασών (*Gusakov et al., 2007*). Οι περισσότερες εμπορικές κυτταρινάσες αποκτώνται αερόβια από τον μύκητα *Trichoderma reesei*, αν και ένα μικρό ποσοστό αποκτάται από τον *Aspergillus Niger* (*Zhang and Lynd, 2004*). Άγριου τύπου και μεταλλαγμένα στελέχη του γένους *Trichoderma* (*T. viride*, *T. reesei*, *T. longibrachiatum*) έχουν θεωρηθεί οι πιο παραγωγικοί και ισχυροί καταστροφείς της κρυσταλλικής κυτταρίνης (*Balat et al., 2008*).

Το κόστος χρήσης της ενζυμικής υδρόλυσης είναι χαμηλό συγκριτικά με αυτό της όξινης υδρόλυσης, καθώς η ενζυμική υδρόλυση συχνά πραγματοποιείται σε ήπιες συνθήκες (pH 4,8 και θερμοκρασία 318-323 K) και δεν παρουσιάζει προβλήματα διάβρωσης (*Balat et al., 2008*). Γενικότερα, είναι περισσότερο ελκυστική μέθοδος γιατί έχει μεγαλύτερη απόδοση από την όξινα καταλυόμενη υδρόλυση και γιατί οι παραγωγοί ενζύμων έχουν μειώσει σημαντικά το κόστος τους χρησιμοποιώντας σύγχρονες μεθόδους βιοτεχνολογίας (*Pan et al., 2005*).

3.2.4.3 Ζύμωση

Υπάρχουν δύο τρόποι με τους οποίους μπορεί να πραγματοποιηθεί η ζύμωση του παραγόμενου υδρολύματος. Στην περίπτωση που πραγματοποιείται χωριστά από την υδρόλυση της βιομάζας, η διεργασία ονομάζεται χωριστή υδρόλυση και ζύμωση (*Separate Hydrolysis and Fermentation, SHF*). Αντιθέτως, στην ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση (*Simultaneous Saccharification and Fermentation, SSF*) οι δύο διεργασίες πραγματοποιούνται ταυτόχρονα. Ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος μικροοργανισμός για τη ζύμωση λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας είναι η ζύμη *S. Cerevisiae*, η οποία ζυμώνει τις εξόζες που περιέχονται στο υδρολυμένο υλικό αλλά όχι τις πεντόζες, ενώ έχει την ικανότητα παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων βιοαιθανόλης και αντοχής

στην παραγόμενη βιοαιθανόλη και άλλες παρεμποδιστικές ενώσεις (*Balat et al., 2008 ; Sánchez and Cardona, 2008*).

Χωριστή υδρόλυση και ζύμωση

Το στερεό υπόλειμμα της προκατεργασίας, το οποίο περιέχει την κυτταρίνη σε τέτοια μορφή ώστε να «προσβάλλεται» από τα οξέα ή τα ένζυμα, υποβάλλεται σε υδρόλυση. Οι κύριοι παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη σχετικά με την υδρόλυση είναι ο χρόνος αντίδρασης, η θερμοκρασία, το pH, η ποσότητα του ενζύμου και το φορτίο του υποστρώματος. Μόλις η υδρόλυση ολοκληρωθεί, το παραγόμενο υδρόλυμα ζυμώνεται και μετατρέπεται σε αιθανόλη (*Sánchez and Cardona, 2008*). Το κύριο πλεονέκτημα της συγκεκριμένης διεργασίας είναι η δυνατότητα διεξαγωγής κάθε σταδίου (υδρόλυση και ζύμωση) στις βέλτιστες συνθήκες (*Sánchez and Cardona, 2008 ; Hahn-Hagerdal et al., 2006*). Όμως μειονεκτεί στο γεγονός ότι τα κυτταρινολυτικά ένζυμα παρεμποδίζονται από το προϊόν, έτσι ώστε ο ρυθμός της υδρόλυσης μειώνεται βαθμιαία όταν η γλυκόζη και η κελλοβιόζη συσσωρεύονται (*Hahn-Hagerdal et al., 2006 ; Xiao et al., 2004*).

Ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση

Η ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση αποτελεί μια πιο ελκυστική διεργασία σε σχέση με την χωριστή υδρόλυση και ζύμωση, αφού επιτυγχάνονται μεγαλύτερες αποδόσεις αιθανόλης και μικρότερη κατανάλωση ενέργειας. Οι κυτταρινάσες και οι μικροοργανισμοί προστίθενται ταυτόχρονα, ώστε η γλυκόζη που σχηματίζεται από την ενζυμική υδρόλυση να καταναλώνεται απευθείας από τα μικροβιακά κύτταρα και να μετατρέπεται σε αιθανόλη. Με αυτό τον τρόπο ξεπερνιέται το πρόβλημα της παρεμπόδισης από το προϊόν όμως η χρήση αραιών μέσων, ώστε να επιτυγχάνονται οι κατάλληλες ρεολογικές ιδιότητες στο αιώρημα, οδηγεί σε χαμηλές συγκεντρώσεις τελικού προϊόντος. Επιπροσθέτως, η υδρόλυση δεν πραγματοποιείται στις βέλτιστες συνθήκες και απαιτούνται υψηλότερες ποσότητες ενζύμου, κάτι το οποίο να μεν ευνοεί την μετατροπή του υποστρώματος αλλά αυξάνει το κόστος της διεργασίας (*Sánchez and Cardona, 2008*).

Τα κύρια πλεονεκτήματα της διεργασίας είναι (α) η αύξηση του ρυθμού υδρόλυσης λόγω της άμεσης μετατροπής των σακχάρων που παρεμποδίζουν τη δράση των κυτταρινασών, (β) οι υψηλότερες αποδόσεις προϊόντος, (γ) οι χαμηλότερες απαιτήσεις για στείρες συνθήκες αφού η γλυκόζη μετατρέπεται αμέσως σε αιθανόλη, (δ) ο λιγότερος χρόνος που απαιτείται για να ολοκληρωθεί η διεργασία και (ε) ο μικρότερος όγκος αντιδραστήρα (*Lin & Tanaka, 2006 ; Sun and Cheng, 2002*). Όσον αφορά στο κύριο μειονέκτημα, είναι ότι η βέλτιστη θερμοκρασία της υδρόλυσης και τη ζύμωσης διαφέρουν (*De Canio et al., 2011*).

3.2.4.4 Ανάκτηση προϊόντων

Η απόσταξη αποτελεί μια υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων διαδικασία διαχωρισμού, η οποία χρησιμοποιείται για την ανάκτηση των υδατοδιαλυτών προϊόντων της ζύμωσης. Τεχνολογίες απόσταξης που επιτρέπουν την οικονομική ανάκτηση προϊόντων ζύμωσης περισσότερο πτητικών

από το νερό, τα οποία συναντώνται σε ρεύματα που περιέχουν μια ποικιλία προσμίξεων, έχουν αναπτυχθεί και αποδειχθεί εμπορικά (*Madson and Lococo, 2000*).

Το πρώτο βήμα στην ανάκτηση των προϊόντων αποτελεί η τροφοδότηση του τελικού μείγματος της ζύμωσης σε μια αποστακτική στήλη, έτσι ώστε να ανακτηθεί η αιθανόλη στο προϊόν της κορυφής. Το μεγαλύτερο μέρος του νερού μαζί με τα στερεά παραλαμβάνεται στο ρεύμα του πυθμένα της στήλης. Το εμπλουτισμένο σε αιθανόλη ρεύμα (37%) οδηγείται σε μία δεύτερη αποστακτική στήλη, προκειμένου το μείγμα αιθανόλης-νερού να συμπυκνωθεί και να αποκτήσει τη σύσταση του αζεότροπου, δηλαδή περίπου 95% κατά βάρος αιθανόλη. Όσον αφορά στο προϊόν του πυθμένα της πρώτης στήλης μπορεί να συμπυκνωθεί περαιτέρω με φυγοκέντρηση ή άλλες διεργασίες, έτσι ώστε να σχηματισθεί ένα προϊόν με υψηλό περιεχόμενο σε στερεά το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε λέβητα (*Hamelinck et al., 2005 ; US Department of Energy, 1993 ; Hinman et al., 1992 ; Wyman and Hinman, 1990*).

Όταν η αιθανόλη χρησιμοποιείται ως ένυδρο καύσιμο, το αζεότροπο μείγμα είναι κατάλληλο χωρίς περαιτέρω επεξεργασία (*US Department of Energy, 1993 ; Hinman et al., 1992 ; Wyman and Hinman, 1990*). Στην αντίθετη περίπτωση, όπου άνυδρη αιθανόλη απαιτείται να αναμειχθεί με βενζίνη, ο διαχωρισμός αιθανόλης-νερού κρίνεται απαραίτητος λόγω του ότι το νερό παρουσιάζει μικρή αναμειξιμότητα με τη βενζίνη. Οι βασικοί τρόποι επίτευξης αυτού του διαχωρισμού είναι η απόσταξη με τη χρήση ενός τρίτου συστατικού όπως το βενζόλιο ή το κυκλοεξάνιο, η χρήση μοριακών κοσκίνων που επιλεκτικά απορροφούν την αιθανόλη ή την υδατική φάση του μείγματος καθώς και η χρήση μεμβρανών έκχυσης που είναι διαπερατές σε ένα μόνο από τα συστατικά, όπως τα νερό, ενώ συγκρατούν την αιθανόλη (*Vertès et al., 2010 ; Wyman, 1994*).

3.3 Βιοντήζελ

Η απευθείας χρήση των φυτικών ελαίων σε κινητήρες ντήζελ είναι απίθανη τεχνικά λόγω του υψηλού ιξώδους τους, της χαμηλής σταθερότητας έναντι της οξειδωσης (και των επακόλουθων αντιδράσεων πολυμερισμού) και της χαμηλής πτητικότητάς τους, η οποία επηρεάζει το σχηματισμό μιας σχετικά μεγάλης ποσότητας τέφρας εξαιτίας της ατελούς καύσης. Προκειμένου η απευθείας χρήση τους σε σύγχρονους κινητήρες ντήζελ να καταστεί εφικτή, τα φυτικά έλαια πρέπει να υποβάλλονται σε επεξεργασία ώστε να αποκτούν τις κατάλληλες ιδιότητες, όπως αυτές ορίζονται από το Αμερικανικό ή Ευρωπαϊκό πρότυπο (Πίνακας 29) (*Ma and Hanna, 1999*). Διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας για τη μείωση του ιξώδους των φυτικών ελαίων έχουν εξεταστεί. Σε αυτές περιλαμβάνονται η αραίωση, η μικρογαλακτωματοποίηση, η πυρόλυση, η καταλυτική πυρόλυση και η μετεστεροποίηση (*Demirbas, 2009c ; Robles-Medina et al., 2005*).

3.3.1 Αραίωση φυτικών ελαίων

Τα φυτικά έλαια δύνανται να χρησιμοποιηθούν για να λειτουργήσει ένας κινητήρας μόνο στην περίπτωση ανάμειξής τους με συμβατικό καύσιμο ντήζελ σε κατάλληλη αναλογία. Η επιτυχής πειραματική ανάμειξη του φυτικού ελαίου με καύσιμο ντήζελ έχει πραγματοποιηθεί από πολλούς

Πίνακας 29: Ιδιότητες βιοντήζελ σύμφωνα με το Αμερικανικό (ASTM D-6751) και Ευρωπαϊκό πρότυπο (EN 14214) για χρήση σε οχήματα (Robles-Medina et al., 2009).

Ιδιότητα	ASTM D-6751			EN 14214		
	Όρια	Μέθοδος	Μονάδες	Όρια	Μέθοδος	Μονάδες
Κινηματικό Ιξώδες (40 °C)	1,9-6,0	D 445	mm ² /s	3,5-5,0	EN ISO 3104	mm ² /s
Πυκνότητα (15 °C)				860-900	EN ISO 3675/ EN ISO 12185	kg/m ³
Περιεχόμενος εστέρας				96,6 (min)	pr EN 14103	% w/w
Αριθμός κετανίου	47, 0 (min)	D 613	-	51,0 (min)	EN ISO 5165	-
Σημείο ανάφλεξης	130,0 (min)	D 93	°C	120,0 (min)	ISO/CD 3679	°C
Σημείο θόλωσης	Report	D 2500	°C			
Υγρασία	0,050 ^a (max)	D 2709	% v/v	500 (max)	EN ISO 12937	mg/kg
Θεική τέφρα	0,020 (max)	D 874	% w/w	0,020 (max)	ISO 3987	% w/w
Θείο	0,05 (max)	D 5453	% w/w	10,0 (max)	DIN 51680	mg/kg
Διάβρωση χάλκινου ελάσματος	No. 3 (max)	D 130	-	No. 3 (3h στους 50 °C)	EN ISO 2160	-
Υπόλειμμα άνθρακα	0,050 ^b (max)	D 4530	% w/w	0,3 ^c (max)	EN ISO 10370	% w/w

Αριθμός Οξύτητας	0,80 (max)	D 664	mg KOH/g	0,50 (max)	prEN 14104	mg KOH/g
Ελεύθερη γλυκερόλη	0,020 (max)	D 6584	% w/w	0,020 (max)	prEN 14105	% w/w
Συνολική γλυκερόλη	0,240 (max)	D 6584	% w/w	0,250 (max)	prEN 14105	% w/w
Περιεχόμενος φώσφορος	0,001 (max)	D 4951	% w/w	10 (max)	prEN 14107	mg/kg
Αριθμός ιωδίου				120 (max)	prEN 14111	-
Οξειδωτική σταθερότητα (110 °C)				6 (min)	prEN 14112	h
Μονογλυκερίδια				0,8 (max)	prEN 14105	% w/w
Διγλυκερίδια				0,2 (max)	prEN 14105	% w/w
Τριγλυκερίδια				0,2 (max)	prEN 14105	% w/w
Θερμοκρασία απόσταξης	360 ^d (max)	D 1160	°C			

^a συμπεριλαμβανομένων των ιζημάτων

^b 100% του δείγματος

^c 10% του δείγματος

^d 90% ανάκτηση

ερευνητές. Το χρονολογικό έτος 1980 η Βραζιλιάνικη εταιρεία Caterpillar χρησιμοποίησε μείγμα με 10% φυτικό έλαιο σε κινητήρες με προθάλαμο καύσης, ώστε να διατηρηθεί η συνολική ισχύς χωρίς καμία τροποποίηση στον κινητήρα. Σε εκείνο το σημείο η αντικατάσταση του καύσιμου ντήζελ με 100% φυτικό έλαιο δεν ήταν πρακτική, όμως η χρήση ενός μείγματος 20% φυτικού ελαίου και 80% ντήζελ αποδείχθηκε ότι ήταν επιτυχής (Narayan, 2002 ; Ziejewski et al., 1986). Μερικά βραχυπρόθεσμα πειράματα χρησιμοποίησαν αναλογία φυτικού ελαίου/καύσιμου ντήζελ μέχρι 50/50 (Ziejewski et al., 1986). Ο Pramanik (2003) ανακάλυψε ότι ένα μείγμα με 50% έλαιο *Jatropha* και 50% καύσιμο ντήζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες ντήζελ χωρίς μεγάλες λειτουργικές δυσκολίες, αλλά απαιτείται περαιτέρω μελέτη για να αποδειχθεί η μακροχρόνια αντοχή του κινητήρα. Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι η χρήση 100% φυτικού ελαίου είναι πιθανή, όμως απαιτούνται μικρές τροποποιήσεις στο σύστημα καυσίμου (Ramadhas et al., 2004). Γενικότερα, το χαμηλό ιξώδες συμβάλλει στην καλύτερη απόδοση του κινητήρα και μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού του ντήζελ (Singh and Singh, 2010).

3.3.2 Μικρογαλακτωματοποίηση

Προκειμένου να μειωθεί το υψηλό ιξώδες των φυτικών ελαίων έχουν μελετηθεί τα μικρογαλακτώματα, τα οποία αποτελούν ισοτροπικές, διαυγείς ή ημιδιαφανείς και θερμοδυναμικά σταθερές διασπορές ελαίου, νερού, επιφανειοδραστικού και συχνά ενός μικρού αμφίφιλου μορίου, το οποίο ονομάζεται συνεπιφανειοδραστικό. Η διάμετρος των σταγονιδίων στα μικρογαλακτώματα κυμαίνεται από 100 έως 1000 Α. Ένα μικρογαλάκτωμα μπορεί να δημιουργηθεί με ή χωρίς καύσιμο ντήζελ, από φυτικά έλαια μαζί με έναν εστέρα και ένα παράγοντα διασποράς (συνδιαλύτης) ή από φυτικά έλαια, μια αλκοόλη και ένα επιφανειοδραστικό (Srivasta and Prasad, 2000). Αλκοόλες μικρής αλυσίδας όπως η αιθανόλη ή η μεθανόλη έχουν χρησιμοποιηθεί για μικρογαλακτώματα (Billaud et al., 1995).

Τα μικρογαλακτώματα λόγω του περιεχομένου τους σε αλκοόλη έχουν χαμηλότερες τιμές θερμογόνου δύναμης απ' ότι το καύσιμο ντήζελ, αλλά οι αλκοόλες έχουν υψηλές λανθάνουσες θερμότητες εξάτμισης και τείνουν να ψύχουν το θάλαμο καύσης, κάτι το οποίο μειώνει τη δημιουργία οπτανθρακώματος στα στόμια των σωλήνων. Ένα μικρογαλάκτωμα μεθανόλης με φυτικά έλαια «συμπεριφέρεται» περίπου όπως το καύσιμο ντήζελ. Η χρήση της 2-οκτανόλης ως ένα αποτελεσματικό αμφίφιλο στη μικκυλιακή διαλυτοποίηση της μεθανόλης σε τριολεΐνη και σογιέλιο έχει δοκιμαστεί και το ιξώδες μειώθηκε στα 11,2 cSt στους 25 °C (Srivasta and Prasad, 2000 ; Ma and Hanna, 1999 ; Ziejewski, 1984). Οι δοκιμές του κινητήρα που έχουν αναφερθεί, σχετικά με ένα μικρογαλάκτωμα το οποίο αποτελείται από σογιέλαιο, μεθανόλη, 2-οκτανόλη και βελτιωτικό κετανίου (αναλογία 52,7 : 13,3 : 33,3 : 1), αποδεικνύουν τη συσσώρευση του άνθρακα γύρω από τα ανοίγματα των ακροφυσίων έγχυσης και αρκετές εναποθέσεις στις βαλβίδες εξαγωγής (Srivasta and Prasad, 2000). Οι Ziejewski et al. (1984) παρασκεύασαν ένα γαλάκτωμα με περιεκτικότητα 53% (v/v) σε εξευγενισμένα αλκάλια και ηλιέλαιο, 13,3 % v/v αιθανόλη και 33,4 % v/v 1-βουτανόλη. Μικρότερα ιξώδη και καλύτερες μέθοδοι ψεκασμού παρατηρήθηκαν με την αύξηση της 1-βουτανόλης.

3.3.3 Θερμική και καταλυτική πυρόλυση

Ως πυρόλυση ορίζεται η μετατροπή μιας οργανικής ουσίας σε άλλη (διάσπαση χημικών δεσμών και απόδοση μικρών μορίων), με χρήση θερμότητας ή με χρήση θερμότητας και παρουσία καταλύτη, απουσία αέρα ή οξυγόνου (*Canakci et al., 2009 ; Mohan et al., 2006 ; Pramanik, 2003*). Το υλικό που πυρολύεται μπορεί να είναι φυτικό έλαιο, ζωικό λίπος, φυσικά λιπαρά οξέα ή μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων. Η διαδικασία μετατροπής είναι απλή, αρκετά αποτελεσματική συγκρινόμενη με άλλες θερμικές μεθόδους, χωρίς παραγωγή αποβλήτων και πρόκληση ρύπανσης.

Η πυρόλυση των λιπών έχει ερευνηθεί για περισσότερα από 100 χρόνια, ειδικά στις περιοχές του κόσμου όπου υπάρχει έλλειψη σε κοιτάσματα πετρελαίου, ενώ πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει την πυρόλυση τριγλυκεριδίων για την παραγωγή υγρού καυσίμου κατάλληλου για χρήση σε κινητήρες ντήζελ (*Canakci et al., 2009 ; Pramanik, 2003*). Η θερμική και καταλυτική πυρόλυση λιπών και ελαίων οδηγεί στην παραγωγή αλκανίων, αλκενίων, αλκαδιενίων, κυκλοαλκανίων, αλκυλοβενζολίων, αρωματικών, καρβοξυλικών οξέων και μικρών ποσοτήτων αέριων προϊόντων (*Lima et al., 2003 ; Adjaye et al., 1996 ; Shay, 1993*).

Η διαδικασία της πυρόλυσης φυτικών ελαίων ή ζωικών λιπών λαμβάνει χώρα σε δύο διαδοχικά και διακριτά στάδια. Το πρώτο στάδιο, γνωστό ως πρωταρχική πυρόλυση, χαρακτηρίζεται από το σχηματισμό οξέων μέσω της αποσύνθεσης των μορίων τριγλυκεριδίου, η οποία προκύπτει από το σπάσιμο των δεσμών C-O των γλυκεριδίων της αλυσίδας του τριγλυκεριδίου. Το δεύτερο στάδιο, το οποίο ονομάζεται δευτερογενής πυρόλυση, χαρακτηρίζεται από την αποδόμηση των παραγόμενων στο πρώτο στάδιο οξέων, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό υδρογονανθράκων με παρόμοιες ιδιότητες με αυτές των πετρελαϊκών προϊόντων (*Maher and Bressler, 2007*).

Ακόμη, η καταλυτική πυρόλυση φυτικών ελαίων για την παραγωγή βιοκαυσίμων έχει μελετηθεί (*Pioch et al., 1993*). Αρκετοί καταλύτες έχουν εξετασθεί για την παραγωγή υδρογονανθράκων από λίπη και έλαια. Μεταξύ των κύριων καταλυτών οι ζεόλιθοι, τα μεταλλικά οξειδία, η σίλικα, η αλουμίνα και μείγματα αυτών έχουν ξεχωρίσει (*Maher and Bressler, 2007*). Η παρουσία καταλυτών στην αντίδραση της πυρόλυσης ευνοεί την ακολουθία συγκεκριμένων πορειών αντίδρασης και κατά συνέπεια μεταβάλλει την τελική σύνθεση των προϊόντων. Για παράδειγμα, ο ζεόλιθος HZSM-5, εξαιτίας της υψηλής οξύτητάς του και σε συνδυασμό με την υψηλή επιλεκτικότητά του οδηγεί στον σχηματισμό γραμμικών υδρογονανθράκων μικρής αλυσίδας, κυκλικών, αλειφατικών και αρωματικών ενώσεων όπως το βενζόλιο, το τολουόλιο και το ξυλόλιο. Απ' την άλλη πλευρά, ο καταλύτης σίλικα - αλουμίνα, λόγω των σημείων υψηλής οξύτητας που διαθέτει, της άμορφης δομής των πόρων του και της μικρής ειδικής επιφάνειας, οδηγεί στον σχηματισμό υδρογονανθράκων μικρής αλυσίδας με μεγαλύτερη αναλογία αλειφατικών υδρογονανθράκων σε βάρος των αρωματικών υδρογονανθράκων (*Idem et al., 1997*).

3.3.4 Μετεστεροποίηση λιπών και ελαίων

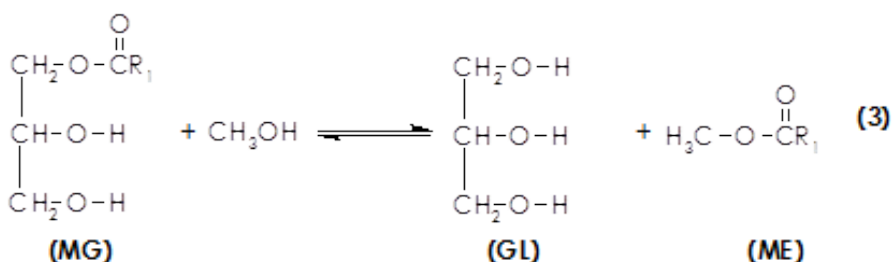
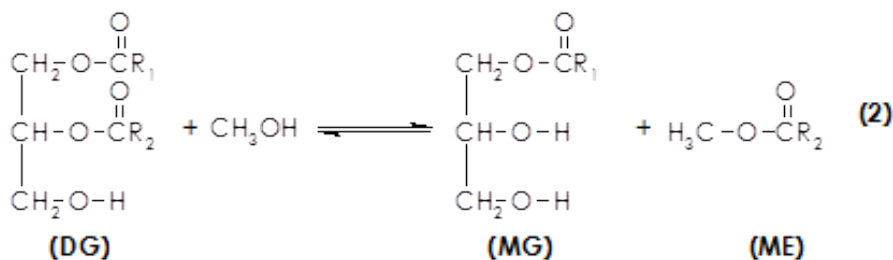
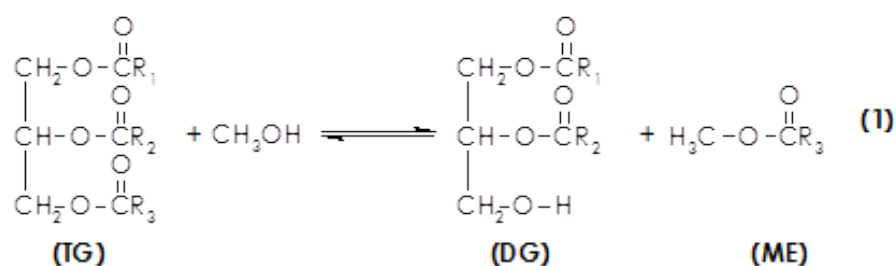
Η μετεστεροποίηση είναι η πιο βιώσιμη διαδικασία, από όσες είναι γνωστές μέχρι σήμερα, για τη μείωση του ιξώδους των φυτικών ελαίων. Θεωρείται η καλύτερη επιλογή καθώς εκτός του ότι η διαδικασία είναι σχετικά απλή, τα φυσικά χαρακτηριστικά των (μ)εθυλεστέρων λιπαρών οξέων (δηλαδή του παραγόμενου βιοντήζελ) είναι αρκετά κοντά σε αυτά του καύσιμου ντήζελ. Επίσης, παράγεται γλυκερόλη ως παραπροϊόν, η οποία έχει εμπορική αξία (*Gunstone and Hamilton, 2001*).

Η μετεστεροποίηση (ή αλκοόλυση) είναι η χημική αντίδραση μεταξύ ενός τριγλυκεριδίου και μιας αλκοόλης παρουσία καταλύτη. Συνίσταται από τρεις διαδοχικές αντιστρεπτές αντιδράσεις όπου τα τριγλυκερίδια μετατρέπονται σε διγλυκερίδια, τα διγλυκερίδια σε μονογλυκερίδια και τέλος τα μονογλυκερίδια σε γλυκερόλη (Εικόνα 13). Σε κάθε βήμα παράγεται ένας εστέρας και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να παράγονται τελικά τρία μόρια εστέρων από ένα μόριο τριγλυκεριδίου (*Demirbas, 2009c ; Sharma and Singh, 2008*). Η αλκοόλη απαιτείται στην αντίδραση για να «ενωθεί» με τους παραγόμενους εστέρες. Σύμφωνα με τη στοιχειομετρική αναλογία της αντίδρασης 1 mol τριγλυκεριδίου απαιτεί 3 mol αλκοόλης. Όμως, λόγω της αναστρέψιμης φύσης της αντίδρασης, περίσσεια αλκοόλης χρησιμοποιείται για να μετατοπίσει την ισορροπία της αντίδρασης προς το προϊόν. Η αιθανόλη και η μεθανόλη χρησιμοποιούνται εμπορικά εξαιτίας του χαμηλού κόστους τους και των φυσικών και χημικών πλεονεκτημάτων τους. Έχουν την ικανότητα να διαλύονται εύκολα και να αντιδρούν γρήγορα με τα τριγλυκερίδια και το NaOH (*Maeda, 2008 ; Duran et al., 2005 ; Ma and Hanna, 1999*). Όσον αφορά στον καταλύτη, συνήθως χρησιμοποιείται για να βελτιώσει την ταχύτητα και την απόδοση της αντίδρασης. Η αντίδραση μετεστεροποίησης απαιτεί έναν καταλύτη όπως το υδροξείδιο του νατρίου για να διασπά τα μόρια του ελαίου (*Maeda, 2008 ; Duran et al., 2005 ; Ma and Hanna, 1999*). Ο όξινος ή ο βασικός καταλύτης επιλέγονται ανάλογα με τη φύση του ελαίου που χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοντήζελ και πιο συγκεκριμένα η επιλογή του εξαρτάται από το περιεχόμενο των ελεύθερων λιπαρών οξέων στο ακατέργαστο έλαιο. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα δεν πρέπει να υπερβαίνουν μια συγκεκριμένη ποσότητα προκειμένου να πραγματοποιηθεί η μετεστεροποίηση με βασικό καταλύτη. Ένας άλλος καταλύτης που χρησιμοποιείται είναι η λιπάση, η οποία υπερέχει των όξινων και βασικών καταλυτών, αλλά το κόστος της είναι περιοριστικός παράγοντας για τη χρήση της σε μεγάλη κλίμακα παραγωγής βιοντήζελ (*Demirbas, 2009c*).

Μερικοί παράγοντες, συμπεριλαμβανομένης της μοριακής αναλογίας αλκοόλης/φυτικού ελαίου, της θερμοκρασίας, της καθαρότητας των αντιδρώντων (κυρίως η περιεχόμενη υγρασία) και το περιεχόμενο ελεύθερων λιπαρών οξέων επιδρούν στην πορεία της μετεστεροποίησης και θα αναλυθούν παρακάτω με βάση τον τύπο του χρησιμοποιούμενου καταλύτη (*Schuchardt et al., 1998*).

Αλκαλικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση

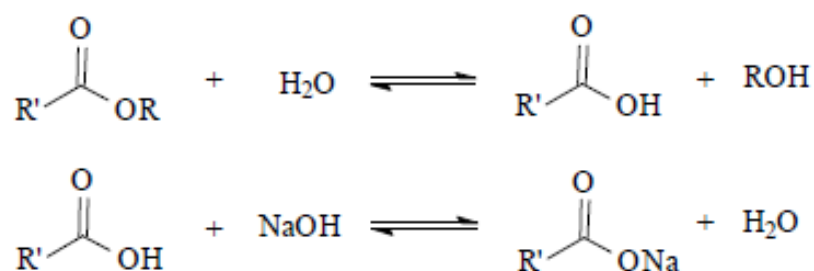
Η αλκαλικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση φυτικών ελαίων πραγματοποιείται πιο γρήγορα



Εικόνα 13: Αντίδραση μετεστεροποίησης με μεθανόλη.

απ' ότι μια όξινα καταλυόμενη μετεστεροποίηση. Εξαιτίας αυτού του γεγονότος και δεδομένου ότι οι αλκαλικοί καταλύτες είναι λιγότερο διαβρωτικοί από όξινες ενώσεις, στις βιομηχανικές διεργασίες συνήθως προτιμώνται οι βασικοί καταλύτες όπως υδροξείδια και ανθρακικό νάτριο ή κάλιο. Αυτού του είδους η μετεστεροποίηση επηρεάζεται από την περιεκτικότητα των ελαίων σε νερό και ελεύθερα λιπαρά οξέα, τα οποία αντιδρούν με βασικούς καταλύτες και σχηματίζουν σάπωνες και νερό (Schuchardt et al., 1998).

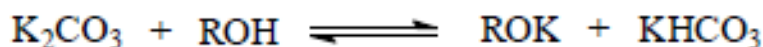
Ο μηχανισμός της αντίδρασης μιας αλκαλικά καταλυόμενης μετεστεροποίησης έχει διαμορφωθεί σε τέσσερα βήματα όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 14. Το πρώτο βήμα είναι η αντίδραση της βάσης με την αλκοόλη, από την οποία παράγεται ένα αλκοξείδιο και ο πρωτονιομένος καταλύτης. Η πυρηνόφιλη «επίθεση» του αλκοξειδίου στο άτομο άνθρακα του καρβονυλίου που περιέχεται στο μόριο τριγλυκεριδίου, έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός τετραεδρικού ενδιάμεσου από το οποίο σχηματίζονται ένας αλκυλεστέρας και το ανιόν του διγλυκεριδίου. Το ανιόν αυτό αποπρωτονιώνει τον καταλύτη αναγεννώντας τα ενεργά κέντρα του και ο καταλύτης είναι πάλι σε θέση να αντιδράσει με ένα δεύτερο μόριο αλκοόλης, ξεκινώντας ένα νέο καταλυτικό κύκλο. Τα διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια μετατρέπονται με τον ίδιο μηχανισμό σε ένα μείγμα αλκυλεστέρων και γλυκερόλης (Schuchardt et al., 1998 ; Sridharan and Mathai, 1974).



R' = ανθρακική αλυσίδα του λιπαρού οξέος

R = αλκυλομάδα της αλκοόλης

Εικόνα 15: Αντίδραση σαπωνοποίησης των παραγόμενων αλκυλεστέρων λιπαρών οξέων (Schuchardt et al., 1998).



R = αλκυλομάδα της αλκοόλης

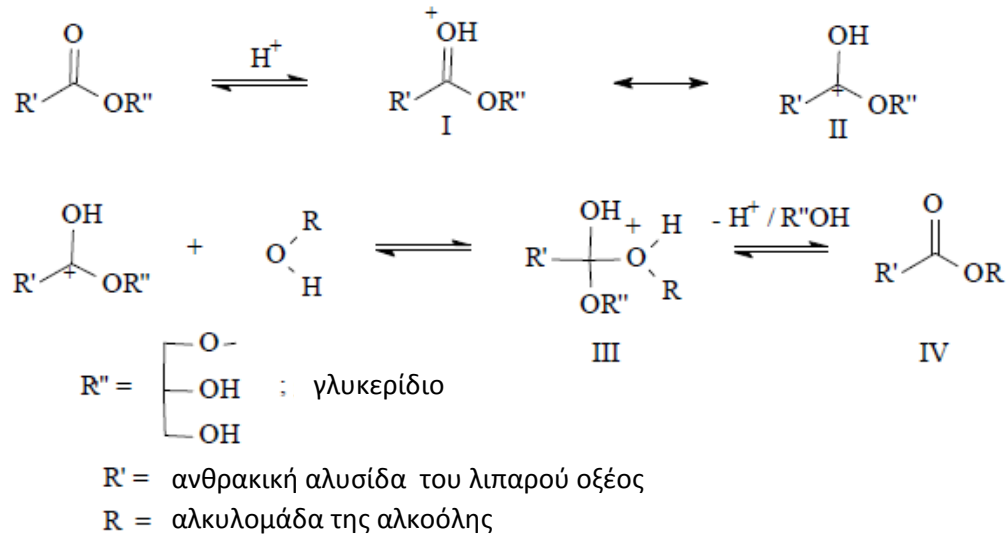
Εικόνα 16: Αντίδραση ανθρακικού καλίου με αλκοόλη (Schuchardt et al., 1998).

Όξινα καταλυόμενη μετεστεροποίηση

Η μετεστεροποίηση καταλύεται από ενώσεις που θεωρούνται οξέα σύμφωνα με τη θεωρία Brønsted - Lowry και ειδικότερα κυρίως από σουλφονικά και θειικά οξέα. Αυτοί οι καταλύτες δίνουν μεγάλη απόδοση σε αλκυλεστέρες, αλλά οι αντιδράσεις είναι αργές, απαιτητικές, πραγματοποιούνται σε θερμοκρασίες άνω των 100 ° C και απαιτούνται παραπάνω από 3 ώρες για να επιτευχθεί πλήρης μετατροπή (Schuchardt et al., 1998).

Η μοριακή αναλογία αλκοόλης/φυτικού ελαίου είναι ένας από τους κύριους παράγοντες που επηρεάζουν τη μετεστεροποίηση. Ναι μεν απαιτείται μια περίσσεια αλκοόλης για τον σχηματισμό των προϊόντων, αλλά μια υπερβολική ποσότητα αλκοόλης δυσκολεύει την ανάκτηση της γλυκερόλης. Συνεπώς, η ιδανική μοριακή αναλογία αλκοόλης/φυτικού ελαίου πρέπει να προσδιορίζεται εμπειρικά σε κάθε μεμονωμένη διαδικασία (Schuchardt et al., 1998). Στην εξεταζόμενη μετεστεροποίηση υψηλή αναλογία αλκοόλης και τριγλυκεριδίων απαιτείται (τουλάχιστον 20:1) (Karmakar et al., 2010).

Ο μηχανισμός της όξινα καταλυόμενης αντίδρασης μετεστεροποίησης των φυτικών ελαίων (για ένα μονογλυκερίδιο) φαίνεται στην Εικόνα 17. Ο μηχανισμός μπορεί να επεκταθεί και για δι- ή τριγλυκερίδια (Keim, 1945).

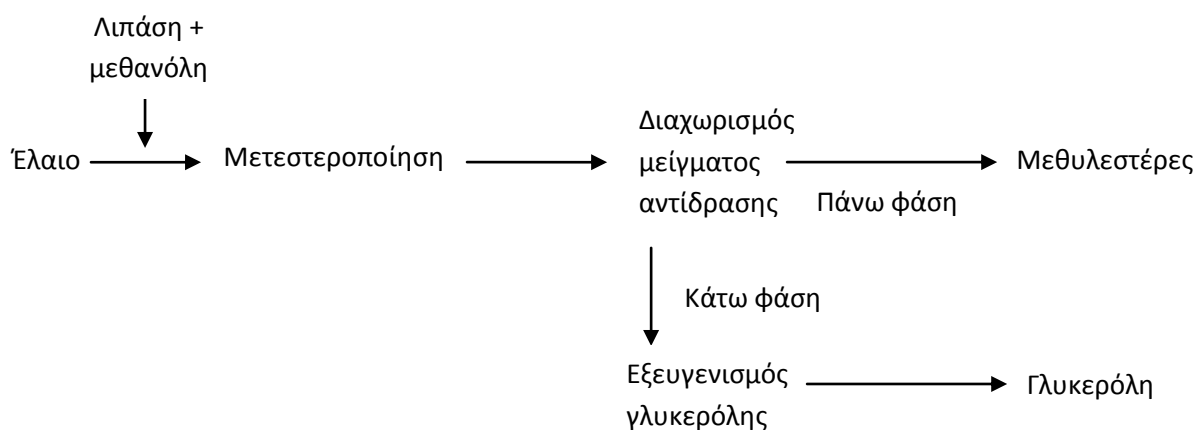


Εικόνα 17: Μηχανισμός όξινα καταλυόμενης μετεστεροποίησης (*Schuchardt et al., 1998*).

Η πρωτονίωση της ομάδας καρβonyλίου του εστέρα οδηγεί στον σχηματισμό του καρβοκατιόντος, το οποίο μετά από μια πυρηνόφιλη προσβολή της αλκοόλης παράγει ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο. Το ενδιάμεσο εξαλείφει τη γλυκερόλη για να σχηματίσει ένα νέο εστέρα και για να αναγεννηθεί ο καταλύτης. Σύμφωνα με τον ανωτέρω μηχανισμό, καρβοξυλικά οξέα μπορεί να σχηματιστούν από την αντίδραση του καρβοκατιόντος με το νερό που περιέχεται στο μείγμα της αντίδρασης. Αυτό υποδεικνύει ότι μια όξινα καταλυόμενη αντίδραση μετεστεροποίησης θα πρέπει να πραγματοποιείται απουσία νερού, έτσι ώστε να αποφεύγεται ο σχηματισμός καρβοξυλικών οξέων ο οποίος μειώνει τις αποδόσεις των αλκυλεστέρων (*Schuchardt et al., 1998*).

Μετεστεροποίηση καταλυόμενη από λιπάση

Λόγω της διαθεσιμότητάς τους και της ευκολίας με την οποία χειρίζονται, τα υδρολυτικά ένζυμα έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε οργανικές συνθέσεις. Δεν απαιτούν κανένα συνένζυμο, είναι αρκετά σταθερά και συχνά είναι ανθεκτικά σε οργανικούς διαλύτες. Η διεργασία μετεστεροποίησης με λιπάση παρουσιάζει ομοιότητες με την αλκαλικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση, με τη μόνη διαφοροποίηση να παρατηρείται στην αναλογία καταλύτη - διαλύτη και στον χρόνο ανάδευσης. Οι ενζυμικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι αρκετά αργές και απαιτούν από 4 έως 40 h (ή περισσότερο) για να ολοκληρωθούν σε θερμοκρασία 35 °C έως 45 °C. Οι λιπάσες είναι γνωστό ότι έχουν την τάση να δρουν καλύτερα σε μακριάς αλυσίδας λιπαρές αλκοόλες απ' ό,τι σε μικρής αλυσίδας. Έτσι, η αποτελεσματικότητα της μετεστεροποίησης των τριγλυκεριδίων με μεθανόλη είναι πιθανό να μην είναι συγκρίσιμη με αυτή που πραγματοποιείται με αιθανόλη σε συστήματα με ή χωρίς διαλύτη (*Karmakar et al., 2010 ; Singh and Singh, 2010*).



Εικόνα 18: Διάγραμμα ροής παραγωγής βιοντήζελ με καταλύτη τη λιπάση (Kamini et al., 2000).

Μετεστεροποίηση με ετερογενή καταλύτη

Το οξείδιο και το μεθοξείδιο του ασβεστίου είναι ετερογενείς καταλύτες αδιάλυτοι σε οργανικούς διαλύτες. Έτσι, η χρήση τους οδηγεί σε πολύ αργή αντίδραση εξαιτίας της μικρής μεταφοράς μάζας στο τριφασικό μείγμα ελαίου-αλκοόλης-καταλύτη. Σε αυτή την περίπτωση, ένας συν-διαλύτης όπως το τετραϋδροφουράνιο προστίθεται για την ενίσχυση μεταφοράς μάζας μεταξύ των αντιδρώντων, με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της αντίδρασης (5-10 min, $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$) χωρίς υπολείμματα καταλύτη είτε στον εστέρα είτε στη γλυκερόλη (Karmakar et al., 2010).

3.4 Βιοβουτανόλη

Η βουτανόλη παράγεται κυρίως χημικά είτε μέσω της διαδικασίας «Οχο», η οποία αποτελεί την πιο κοινή χημική οδό παραγωγής της και περιλαμβάνει την αντίδραση του προπυλενίου με μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο παρουσία κατάλληλου καταλύτη, είτε με την αλδολική διαδικασία που ξεκινά με την ακεταλδεΐδη (Ezeji et al., 2007a ; Park, 1996). Ωστόσο, υπάρχει η δυνατότητα παραγωγής της βουτανόλης από ανανεώσιμες πηγές (βιομάζα), μέσω διεργασίας που αναφέρεται ως «Ζύμωση ακετόνης-βουτανόλης-αιθανόλης» ή «ABE ζύμωση» αφού τα κύρια χημικά προϊόντα της είναι η ακετόνη, η βουτανόλη και η αιθανόλη με μια αναλογία 3:6:1 (García et al., 2011 ; European Biofuels Technology Platform, 2009 ; Jones and Woods, 1986).

3.4.1 ABE ζύμωση

3.4.1.1 Μικροοργανισμοί

Η ABE ζύμωση είναι μια δοκιμασμένη βιομηχανική διεργασία που χρησιμοποιεί βακτήρια του γένους Clostridia, τα οποία έχουν την ικανότητα να μετατρέπουν ένα ευρύ φάσμα πηγών άνθρακα σε καύσιμα και χημικά προϊόντα όπως η βουτανόλη, η ακετόνη και η αιθανόλη (García et al., 2011 ; Ezeji et al., 2007b ; Jones and Woods, 1986). Τα βακτήρια του γένους Clostridia είναι ραβδόμορφα Gram-θετικά βακτήρια, αυστηρά αναερόβια και σχηματίζουν σπόρια (Jones and Woods, 1986). Η επιλογή των βακτηριακών στελεχών στην παραγωγή βιοβουτανόλης βασίζεται κυρίως στο είδος της πρώτης ύλης, στην παραγωγικότητα που στοχεύει η διεργασία, στην

απαίτηση επιπλέον θρεπτικών, στην ανοχή σε βουτανόλη και στην αντίσταση στα βακτηριοφάγα (*Kumar and Gayen, 2011*).

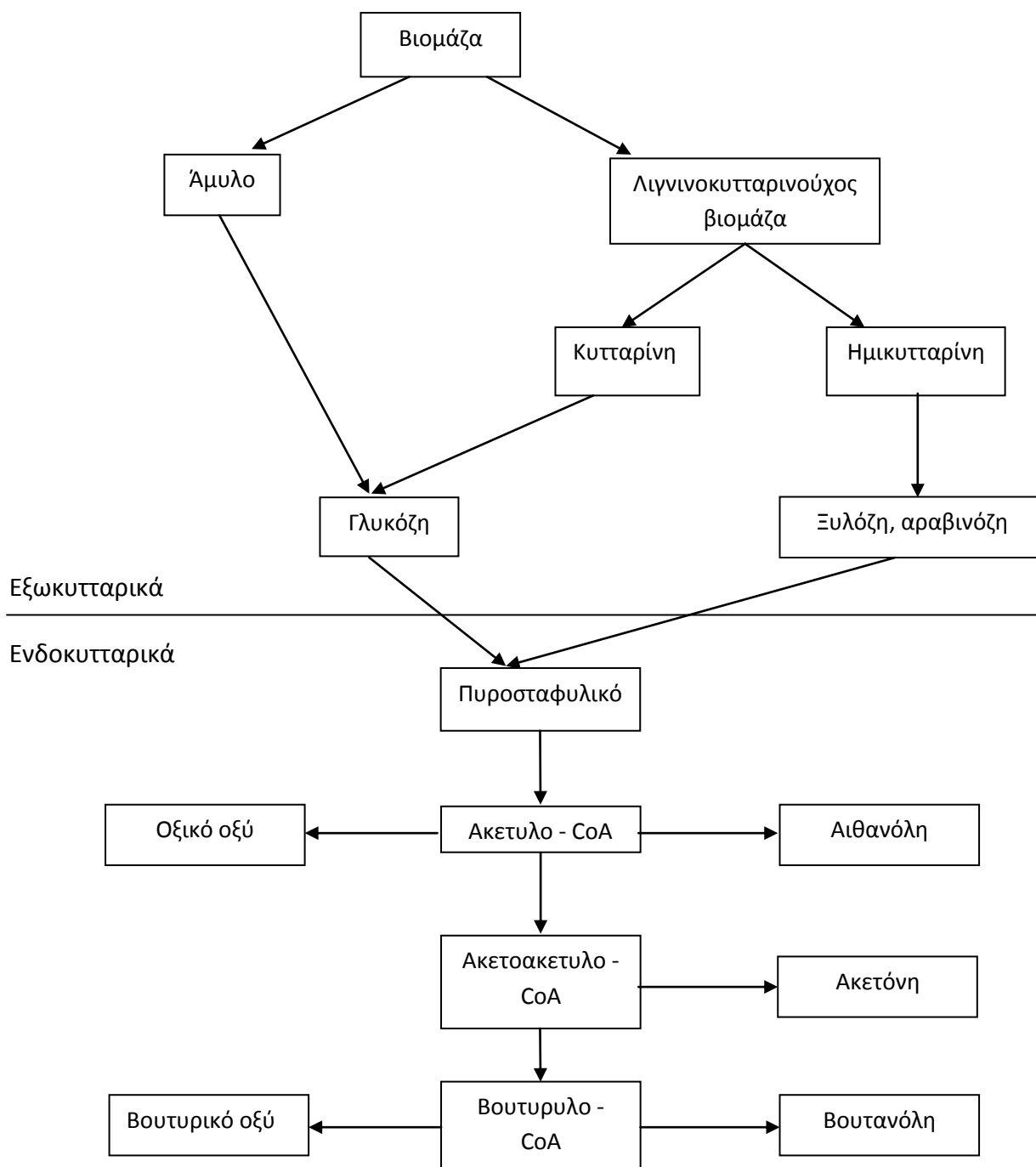
Αρχικά, η βιομηχανική παραγωγή βουτανόλης βασίστηκε στην αναερόβια μετατροπή των υδατανθράκων σε ακετόνη, βουτανόλη και αιθανόλη από στελέχη του *Clostridium acetobutylicum* (*Qureshi et al., 2010a ; Johnson et al., 1997 ; Jones and Woods, 1986*), αφού τα βακτήρια του γένους *Clostridia* εκκρίνουν αρκετά ένζυμα που διευκολύνουν τη διάσπαση των πολυμερών των υδατανθράκων σε μονομερή (Εικόνα 19) (*Jones and Woods, 1986*). Σε αυτά τα ένζυμα συμπεριλαμβάνονται μεταξύ άλλων η α-αμυλάση, α-γλυκοζιδάση, β-αμυλάση, β-γλυκοζιδάση, γλυκοαμυλάση, πουλλουλανάση και αμυλοπουλλουλανάση. Οι μονοσακχαρίτες που παράγονται μεταφέρονται εντός του κυττάρου με ειδικά συστήματα μεταφοράς συνδεδεμένα με μεμβράνη και στη συνέχεια μεταβολίζονται μέσω της γλυκόλυσης ή της οδού της φωσφορικής πεντόζης. Στην αρχή θεωρήθηκε ότι αυτό ήταν και το μοναδικό είδος βακτηρίων που μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στην ABE ζύμωση. Όμως, κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1990, τα βακτήρια *C. beijerinckii*, *C. Saccharoperbutylacetonicum* και *C. saccharobutylicum* μαζί με το *C. Acetobutylicum* παρουσίασαν σημαντική δραστηριότητα για σύνθεση βουτανόλης με υψηλότερους ρυθμούς (*Huang et al., 2010*).

Η κύρια πρόκληση στην εκβιομηχάνιση της ABE ζύμωσης σχετίζεται με τη χαμηλή αντοχή των μικροοργανισμών σε βουτανόλη, καθώς καταστρέφει την κυτταρική μεμβράνη. Για την αντιμετώπιση αυτής της πρόκλησης και προκειμένου η ζύμωση σε βουτανόλη να καταστεί ανταγωνιστική, διάφορες προσεγγίσεις έχουν πραγματοποιηθεί για τον σχεδιασμό ανώτερων στελεχών παραγωγής βιοβουτανόλης (*Foda et al., 2010 ; Huang et al., 2010 ; Dürre, 2007*).

Πιο συγκεκριμένα, η γενετική τροποποίηση των στελεχών, μέσω για παράδειγμα της τεχνολογίας ανασυνδυσμένου DNA, σε συνδυασμό με την παραδοσιακή μεταλλαξιγένεση έχουν χρησιμοποιηθεί για να τροποποιήσουν στοχευμένες μεταβολικές οδούς των βακτηρίων του γένους *Clostridia*. Παρά την πρόοδο που έχει σημειωθεί, η παραγωγή ενός ανώτερου βιομηχανικού στελέχους (με τη χρήση της τεχνολογίας του ανασυνδυσμένου DNA) για την παραγωγή βιοβουτανόλης δεν έχει αποδώσει μέχρι στιγμής. Ωστόσο, όσες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί παρείχαν σημαντικές πληροφορίες για μελλοντική έρευνα στον τομέα της γενετικής μηχανικής. Δεδομένου ότι η βουτανόλη είναι τοξική για τα βακτήρια, η ταυτόχρονη ζύμωση και ανάκτηση της βουτανόλης θα μπορούσε να αποτελέσει την καλύτερη βραχυπρόθεσμη λύση δεδομένων των μέχρι σήμερα διαθέσιμων βακτηριακών στελεχών του γένους *Clostridia* (*Kumar and Gayen, 2011 ; Ezeji et al., 2007a*).

3.4.1.2 Παραγωγή βουτανόλης

Τα τελευταία χρόνια, η υψηλή τιμή του αργού πετρελαίου και η αυξημένη ανησυχία σχετικά με την υπερθέρμανση του πλανήτη έχουν ανανεώσει το ενδιαφέρον για βιοτεχνολογική παραγωγή βουτανόλης, όχι μόνο για χρήση ως χημικό αλλά και ως εναλλακτικό καύσιμο (*Lee et al., 2008*). Παρουσιάζει ενδιαφέρον το γεγονός ότι ορισμένες βιομηχανικές συνεργασίες έχουν διαμορφωθεί



Εικόνα 19: Απλοποιημένος μεταβολισμός βιομάζας από βακτήρια του γένους *Clostridia* (Ezeji et al., 2007b).

προκειμένου να καταστήσουν τη βιοβουτανόλη μια βιώσιμη εναλλακτική λύση (OECD, 2008). Οι τομείς της ABE ζύμωσης που βρίσκονται υπό έρευνα και ανάπτυξη είναι η χρήση εναλλακτικών υποστρωμάτων για ζύμωση (Pfromm et al., 2010 ; Qureshi et al., 2010a), η απομάκρυνση των παρεμποδιστών που συμπεριλαμβάνονται στα προϊόντα υδρόλυσης της βιομάζας (Cho et al., 2009 ; Qureshi et al., 2008b), η ανάκτηση προϊόντος (Saravanan et al., 2010 ; Fouad and Feng, 2009 ; Takriff et al., 2008), η βελτίωση των αναλυτικών μεθόδων για την παρακολούθηση της διεργασίας

(Mariano et al., 2010 ; Junne et al., 2008) και η μεταβολική μηχανική των ειδών Clostridium και άλλων πιθανών παραγωγών (Huang et al., 2010 ; Atsumi et al., 2008b).

Αρκετές πηγές άνθρακα, όπως η γλυκόζη, το άμυλο, το καλαμπόκι, η μελάσα και η μελάσα σόγιας έχουν χρησιμοποιηθεί για εργαστηριακή παραγωγή βιοβουτανόλης. Όμως, η σημαντική επίδραση του κόστους της πρώτης ύλης στην τιμή της βουτανόλης έχει στρέψει το ενδιαφέρον των ερευνητών στη χρήση γεωργικών υπολειμμάτων για την παραγωγή της (Qureshi et al., 2010b ; Ezeji et al., 2007b). Εξαιτίας του γεγονότος ότι τα βακτήρια του γένους Clostridia δεν έχουν την ικανότητα να υδρολύουν αποτελεσματικά γεωργικά υπολείμματα πλούσια σε φυτικές ίνες, η γεωργική βιομάζα πρέπει να προκατεργάζεται και να υδρολύεται σε απλά σάκχαρα με τη χρήση οικονομικών μεθόδων. Αξίζει να αναφερθεί ότι κατά τη διάρκεια της προκατεργασίας και της υδρόλυσης ένα σύνθετο μείγμα μικροβιακών παρεμποδιστών παράγεται (Ezeji et al., 2007b).

Διάφορες μέθοδοι προκατεργασίας όπως η χρήση αραιού οξέος (Purwadi et al., 2004), θερμού νερού με ελεγχόμενο pH (Mosier et al., 2005b) και η έκρηξη αμμωνίας (AFEX) (Teymouri et al., 2005) είναι διαθέσιμες για τη διαλυτοποίηση και τον από-πολυμερισμό της βιομάζας. Στην προκατεργασία με αραιό οξύ παράγονται σημαντικές ποσότητες παρεμποδιστών των μικροβίων, εν αντιθέσει με τις άλλες δυο προκατεργασίες όπου οι συγκεντρώσεις τους είναι χαμηλές. Ειδικότερα, η υδρόλυση της λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας οδηγεί στην παραγωγή ανεπιθύμητων συστατικών στο υδρόλυμα, τα οποία διαχωρίζονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με την προέλευσή τους. Ενώσεις που απελευθερώνονται από την ημικυτταρίνη (π.χ. οξικό οξύ, φερουλικό οξύ, γλουκουρονικό οξύ κλπ.), προϊόντα αποδόμησης της λιγνίνης (π.χ. συριγγικό οξύ) και προϊόντα αποδόμησης των σακχάρων (π.χ. φουρφουράλη, υδροξυ-μεθυλοφουρφουράλη[HMF] και λεβουλινικό οξύ). Ως εκ τούτου, για τον πλήρη από-πολυμερισμό της λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας είναι δύσκολο να αποφευχθεί η παραγωγή παρεμποδιστών, ανεξάρτητα από τη μέθοδο προκατεργασίας και υδρόλυσης που χρησιμοποιείται (Ezeji et al., 2007a).

Παραδοσιακά η ζύμωση για την παραγωγή βουτανόλης πραγματοποιούνταν σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, καθώς κατάλληλες τεχνολογίες για την αντιμετώπιση των προβλημάτων της τοξικότητας του προϊόντος (βουτανόλη) δεν ήταν διαθέσιμες. Όσον αφορά στις διεργασίες ημι-διαλείποντος έργου, προτιμούνταν σε βιομηχανικό επίπεδο, καθώς οδηγούν σε υψηλότερη συγκέντρωση και παραγωγικότητα του επιθυμητού προϊόντος. Οι ζυμώσεις διαλείποντος και ημι-διαλείποντος έργου περιορίζονταν από διάφορους παράγοντες όπως η κατανάλωση χρόνου για την αποστείρωση των βιοαντιδραστήρων, ο επανα-εμβολιασμός, η αναστολή από τον διαλύτη και η χαμηλή παραγωγικότητα. Οι περιορισμοί αυτοί αντισταθμίστηκαν με τη χρήση συνεχών διεργασιών (Kumar and Gayen, 2011), οι οποίες έχουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις διαλείποντος έργου. Μόνο μία καλλιέργεια εμβολίου είναι αρκετή σε ζύμωση για μεγάλο χρονικό διάστημα. Επιπλέον, η δραστική μείωση του χρόνου αποστείρωσης και εμβολιασμού οδηγεί σε αυξημένη παραγωγικότητα. Οι πιο κοινές τεχνικές συνεχούς ζύμωσης που έχουν δοκιμαστεί είναι με τη χρήση ελεύθερων κυττάρων, ακινητοποιημένων κυττάρων και με ανακύκλωση κυττάρων (Lee et al., 2008 ; Qureshi et al., 2004 ; Nimcevic and Gapes, 2000).

Γενικότερα, η ζύμωση πραγματοποιείται σε δύο στάδια εκ των οποίων το πρώτο αποτελεί στάδιο ανάπτυξης στο οποίο παράγεται οξικό και βουτυρικό οξύ. Όσον αφορά στο δεύτερο στάδιο χαρακτηρίζεται από τη μετατροπή των οξέων σε ακετόνη και βουτανόλη. Στο τέλος της ζύμωσης η κυτταρική μάζα και άλλα αιωρούμενα σωματίδια απομακρύνονται με φυγοκέντρηση και μπορούν να πωληθούν ως ζωοτροφή (Green, 2011 ; Qureshi et al., 2008a). Στη ζύμωση παράγεται επίσης διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο σε μικρά ποσά (Green, 2011).

3.4.1.3 Ανάκτηση βουτανόλης

Είναι γνωστό ότι τόσο κατά τη διάρκεια διεργασιών διαλείποντος έργου όσο και συνεχών διεργασιών, παρουσία των βακτηρίων του γένους Clostridia, ο σχηματισμός βουτανόλης μειώνεται καθώς η βουτανόλη είναι τοξική για τους μικροοργανισμούς (Lee et al., 2008 ; Liu and Qureshi, 2009). Αυτό αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά εμπόδια στη ζύμωση σε βουτανόλη σε εμπορική κλίμακα, αφού τα βακτηριακά στελέχη σπάνια ανέχονται περισσότερο από 2% βουτανόλης (Liu and Qureshi, 2009).

Προκειμένου να προσπελαστεί το εμπόδιο της μειωμένης ανοχής των μικροοργανισμών σε βουτανόλη, εκτός από τις προσπάθειες τροποποίησής τους που έχουν πραγματοποιηθεί, τεχνικές επί τόπου ανάκτησης του προϊόντος έχουν αναπτυχθεί. Η παραγωγή και η επιλεκτική απομάκρυνση της βουτανόλης διεξάγονται ταυτόχρονα, ώστε να διατηρηθεί χαμηλή η συγκέντρωση της παραγόμενης βουτανόλης. Οι πιο κοινές τεχνικές αφαίρεσης της βουτανόλης που θα μπορούσαν να ενσωματωθούν στην ABE ζύμωση είναι η προσρόφηση, η εκχύλιση υγρού-υγρού, η αντίστροφη όσμωση, η διεξάτμιση, η έκχυση και η απογύμωση με αέρα (Zheng et al., 2009 ; Lee et al., 2008 ; Ezeji et al., 2007a).

Παρ' όλα αυτά, η βιομηχανική παραγωγή βουτανόλης μέσω της ABE ζύμωσης δεν έχει καταστεί ακόμη βιώσιμη και δεν μπορεί να προβλεφθεί τότε θα πραγματοποιηθεί αυτό. Σημαντικές τεχνολογικές βελτιώσεις στην παραγωγή της με ζύμωση απαιτούνται ώστε να αντιμετωπιστούν οι χαμηλές αποδόσεις της διεργασίας, η αντιοικονομική ανάκτηση της βουτανόλης και τα προβλήματα που σχετίζονται με τους χρησιμοποιούμενους μικροοργανισμούς (Garcia et al., 2011 ; OECD, 2008). Αξίζει να αναφερθεί ότι τα τελευταία χρόνια εταιρείες ερευνούν εναλλακτικούς τρόπους παραγωγής βουτανόλης, οι οποίοι θα μπορούσαν να επιτρέψουν σταδιακά την παραγωγή βουτανόλης σε βιομηχανική κλίμακα.

3.5 Βιοϋδρογόνο

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί τόσο από την ηλεκτρόλυση του νερού όσο και από την αναμόρφωση μεθανίου, διεργασίες που επί του παρόντος αποτελούν σχεδόν τον αποκλειστικό τρόπο παραγωγής του (Levin and Chahine, 2010). Όμως, η χρήση της βιομάζας ως κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογόνου έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών τα τελευταία χρόνια και πλέον έχουν διαμορφωθεί κατάλληλες τεχνολογίες παραγωγής βιοϋδρογόνου. Παρ' όλα αυτά, απαιτούνται συντονισμένες προσπάθειες έρευνας και ανάπτυξης ώστε οι προτεινόμενες τεχνολογίες να καταστούν οικονομικά ανταγωνιστικές, σε σχέση με τις

υφιστάμενες μεθόδους παραγωγής υδρογόνου (αναμόρφωση ορυκτών καυσίμων και ηλεκτρόλυση του H₂O) (Balat and Kirtay, 2010 ; Demirbas, 2008d).

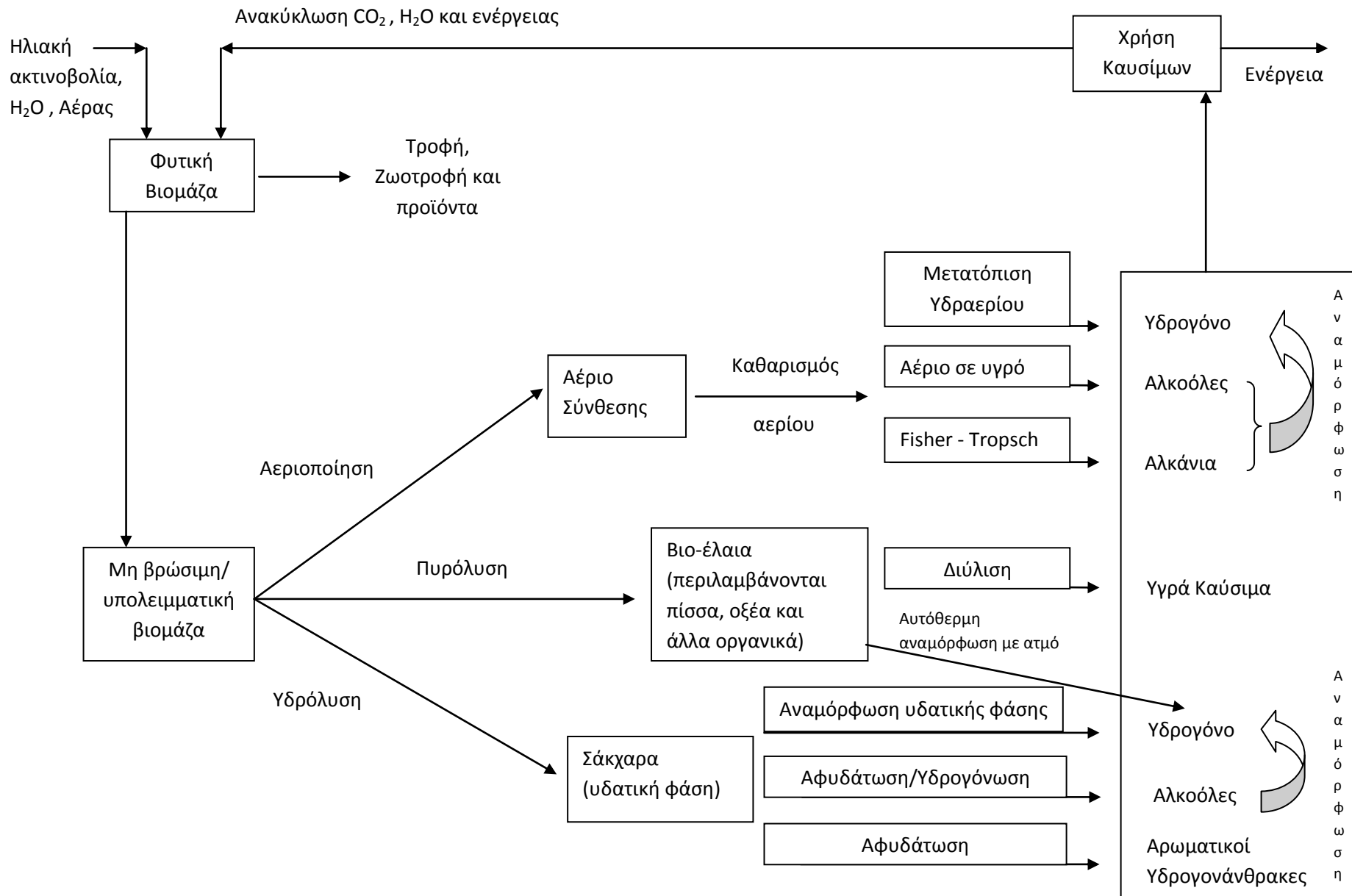
Οι μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου από βιομάζα διαχωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τις θερμοχημικές και τις βιολογικές. Οι κύριες θερμοχημικές διεργασίες είναι η πυρόλυση, η αεριοποίηση, η αεριοποίηση με υδρατμούς σε υπερκρίσιμες συνθήκες και η αναμόρφωση των βιο-ελαίων με υδρατμούς. Σε ότι αφορά τη βιολογική παραγωγή υδρογόνου, πραγματοποιείται με εξαρτώμενες και μη εξαρτώμενες από το φως διεργασίες. Σε αυτές περιλαμβάνονται η βιοφωτόλυση του νερού με χρήση μικροφυκών (άμεση βιοφωτόλυση και έμμεση βιοφωτόλυση), η φωτο-ζύμωση, η ζύμωση απουσία φωτός και το σύστημα υβριδικού αντιδραστήρα (συνδυασμός ζύμωσης απουσία και παρουσία φωτός) (Tanksale et al., 2010 ; Das et al., 2006 ; Kalinci, 2009 ; Milne et al., 2002). Το σημαντικότερο μειονέκτημα των θερμοχημικών διεργασιών είναι ο σχηματισμός τέφρας και πίσσας από τη θερμική αποσύνθεση της τροφοδοτούμενης βιομάζας (Swami et al., 2008), ενώ οι βιολογικές διεργασίες μετατροπής υπερτερούν στο ότι είναι φιλικότερες προς το περιβάλλον και λιγότερο ενεργοβόρες (Das and Veziroglu, 2001). Τα κύρια στάδια μετατροπής της βιομάζας σε υδρογόνο παρουσιάζονται στην Εικόνα 20.

3.5.1 Θερμοχημικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου

3.5.1.1 Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι μια διεργασία που πραγματοποιείται σε θερμοκρασιακό εύρος 650-800 K, πίεση 0,1-0,5 MPa και απουσία αέρα, μετατρέποντας τη βιομάζα σε στερεά (κάρβουνο), υγρά (πίσσα και άλλες οργανικές ουσίες) και αέρια προϊόντα (Balat, 2010a ; Demirbas, 2009b ; Kalinci, 2009 ; Jalan and Srivastana, 1999). Μπορεί να διαχωριστεί σε δύο υποκατηγορίες: την αργή και την ταχεία πυρόλυση. Η αργή πυρόλυση δεν θεωρείται κατάλληλη για την παραγωγή υδρογόνου, καθώς τα παραγόμενα προϊόντα είναι κυρίως στερεά. Όσον αφορά στην ταχεία πυρόλυση είναι μια υψηλής θερμοκρασίας διεργασία, στην οποία η βιομάζα θερμαίνεται ταχέως απουσία αέρα για να σχηματιστεί ατμός και εν συνεχεία συμπυκνώνεται σε ένα σκούρο καφέ βιολογικό υγρό (Ni et al., 2006). Σχετίζεται κυρίως με παραγωγή πίσσας σε θερμοκρασίες της τάξεως των 675-775 K (Bridgwater, 2003) ή/και αερίου σε υψηλές θερμοκρασίες (Encinar et al., 1998). Στα προϊόντα της ταχείας πυρόλυσης συμπεριλαμβάνονται (Ni et al., 2006):

- αέρια προϊόντα που περιλαμβάνουν το H₂, CH₄, CO, CO₂ και άλλα αέρια, ανάλογα με την οργανική φύση της βιομάζας που πυρολύεται,
- υγρά προϊόντα τα οποία περιλαμβάνουν την πίσσα και έλαια που παραμένουν σε υγρή μορφή σε θερμοκρασία δωματίου και
- στερεά προϊόντα που αποτελούνται κυρίως από κάρβουνο, σχεδόν καθαρό άνθρακα και άλλα αδρανή υλικά.



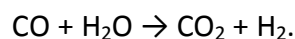
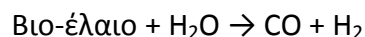
Εικόνα 20: Παραγωγή υδρογόνου και υγρών καυσίμων από βιομάζα (Tanksale et al., 2010).

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί απευθείας μέσω ταχείας πυρόλυσης, εάν επιτυγχάνονται υψηλές θερμοκρασίες και επαρκείς χρόνοι παραμονής της πτητικής φάσης, ως εξής:



Το μεθάνιο και οι άλλοι πτητικοί υδρογονάνθρακες που παράγονται μπορούν να αναμορφωθούν με υδρατμούς έτσι ώστε να παραχθεί περισσότερο υδρογόνο: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$. Επιπροσθέτως, η παραγωγή υδρογόνου μπορεί να αυξηθεί περαιτέρω με την αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (Ni et al., 2006). Εκτός όμως από τα αέρια προϊόντα, το υδρογόνο μπορεί επίσης να παραχθεί από την καταλυτική αναμόρφωση με υδρατμούς του παραγόμενου βιο-ελαίου ή των υδρογονανθρακικών κλασμάτων του (Basagiannis and Verykios, 2008 ; Basagiannis and Verykios, 2007 ; Basagiannis and Verykios, 2006 ; Vagia and Lemonidou, 2007 ; Galdamez et al., 2005; Evans et al., 2003).

Ειδικότερα, η παραγωγή υδρογόνου μέσω της αναμόρφωσης με υδρατμούς του βιο-ελαίου έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον αρκετών ερευνητών τα τελευταία χρόνια. Όμως, η πολύπλοκη σύσταση του βιο-ελαίου και η εναπόθεση άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια κατά τη διεξαγωγή της αντίδρασης, έχει στρέψει το ενδιαφέρον των ερευνητών κυρίως σε διεργασίες αναμόρφωσης των πρότυπων ενώσεων του βιο-ελαίου όπως το οξικό οξύ και στη διερεύνηση αποδοτικών (ως προς την απόδοση προς παραγόμενο υδρογόνο και αντοχή στις εναποθέσεις άνθρακα) καταλυτικών συστημάτων για την αναμόρφωσή τους (Wu et al., 2007). Η καταλυτική αναμόρφωση του βιο-ελαίου διεξάγεται στους 1025 - 1125 K με καταλύτες Ni και αποτελεί μια διεργασία δύο σταδίων, η οποία περιλαμβάνει επιπλέον και την αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (Nath and Das, 2003):



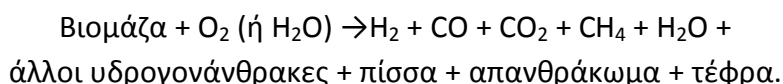
Πειραματική μελέτη έχει δείξει ότι όταν καταλύτης με βάση το Ni χρησιμοποιείται, η μέγιστη απόδοση υδρογόνου μπορεί να φτάσει το 90% (Ni et al., 2006).

Οι πιο σημαντικοί παράμετροι ελέγχου της διεργασίας της πυρόλυσης είναι η θερμοκρασία, ο ρυθμός θέρμανσης, ο χρόνος παραμονής και ο τύπος του χρησιμοποιούμενου καταλύτη. Για την παραγωγή των αέριων προϊόντων και ειδικότερα του υδρογόνου απαιτείται υψηλή θερμοκρασία, υψηλός ρυθμός θέρμανσης και μεγάλος χρόνος παραμονής της πτητικής φάσης (Demirbas, 2002a). Οι ανωτέρω παράμετροι μπορούν να ρυθμιστούν με την επιλογή του κατάλληλου αντιδραστήρα και του κατάλληλου τρόπου μεταφοράς θερμότητας, όπως η μεταφορά θερμότητας με συναγωγή μεταξύ αέριου-στερεού και με αγωγή μεταξύ στερεού-στερεού. Οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένη κλίνης παρουσιάζουν υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης και έτσι αποτελούν έναν πολλά υποσχόμενο τύπο αντιδραστήρα για την παραγωγή υδρογόνου από πυρόλυση βιομάζας (Ni et al., 2006).

3.5.1.2 Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση βιομάζας είναι μια θερμική διεργασία που οδηγεί σε υψηλή παραγωγή αέριων προϊόντων και στον σχηματισμό μικρών ποσοτήτων απανθρακώματος και τέφρας (Demirbas, 2008c). Αποτελεί μία ιδιαίτερα αποδοτική και καθαρή τεχνολογία για την παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογές (Balat, 2008a ; Demirbas, 2006a). Γενικότερα, η τεχνολογία της αεριοποίησης συμβάλλει στη μετατροπή της βιομάζας σε καθαρά αέρια καύσιμα ή αέριο σύνθεσης (αλλιώς βιο-αέριο σύνθεσης), το οποίο αποτελείται από ένα αέριο μείγμα πλούσιο σε CO και H₂ (Demirbas, 2010a ; Demirbas, 2007a ; Balat, 2006). Είναι μια διεργασία που πραγματοποιείται σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες (> 1000 K) προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η παραγωγή αέριων, παρουσία αέρα ή οξυγόνου και με απόδοση σε υδρογόνο υψηλότερη από αυτή της πυρόλυσης (Balat, 2008a ; Demirbas, 2002b). Η μετατροπή πραγματοποιείται μέσω μη - καταλυτικών διεργασιών (Cobb, 2007), καταλυτικών διεργασιών (Lv et al., 2007) καθώς και μέσω διεργασιών αεριοποίησης ατμού (Dupont et al., 2007).

Πιο συγκεκριμένα, η βιομάζα η οποία πρέπει να έχει περιεκτικότητα σε υγρασία μικρότερη από 35%, υφίσταται μερική οξείδωση με αποτέλεσμα την παραγωγή ενός αέριου μείγματος και ξυλάνθρακα, ο οποίος εν συνεχεία μετατρέπεται σε H₂, CO, CO₂ and CH₄ (Balat, 2008a ; Demirbas, 2002b). Το αέριο μείγμα που παράγεται τελικά αποτελείται από H₂, CO, CH₄, N₂, CO₂, O₂ και πίσσα (Yoon et al., 2010), με την περιεκτικότητα του υδρογόνου να κυμαίνεται μεταξύ 6 και 6,5% (Demirbas, 2008a). Η σύνθεση του αέριου μείγματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την διαδικασία αεριοποίησης, το μέσο αεριοποίησης και τη σύνθεση της πρώτης ύλης (Balat, 2008b). Η αντίδραση μετατροπής είναι η εξής:



Η διαδικασία αυτή μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω με την αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (Balat, 2008b ; Demirbas, 2002b).

Ένα από τα κύρια προβλήματα που συναντάται στην αεριοποίηση βιομάζας είναι ο σχηματισμός της πίσσας, η οποία μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό αερολυμάτων πίσσας και τον πολυμερισμό σε μια πιο σύνθετη δομή. Τα ανωτέρω είναι ανεπιθύμητα στην παραγωγή υδρογόνου και επομένως είναι αναγκαία η ελαχιστοποίηση του σχηματισμού της πίσσας. Επί του παρόντος, αυτό επιτυγχάνεται με τις εξής τρεις μεθόδους: (α) κατάλληλος σχεδιασμός του αεριοποιητή, (β) κατάλληλος έλεγχος και λειτουργία και (γ) πρόσθετα/καταλύτες (Ni et al., 2006). Όσον αφορά στον αεριοποιητή, οι πιο σημαντικοί τύποι είναι ο αεριοποιητής σταθερής κλίνης (ομορροής ή αντιρροής), ο αεριοποιητής ρευστοαιωρούμενης κλίνης και ο αεριοποιητής ανακυκλούμενης κλίνης. Σε όλους αυτούς τους τύπους αεριοποιητών πρέπει να ακολουθεί το στάδιο του καθαρισμού του παραγόμενου βιο-αερίου, συνδυάζοντας την απομάκρυνση της πίσσας και των ανόργανων ακαθαρσιών (Stassen, 1993). Εκτός από τον τύπο του αντιδραστήρα, η θερμοκρασία αεριοποίησης επηρεάζει την κατανομή των προϊόντων και τη σύσταση του παραγόμενου αέριου μείγματος (Stevens, 2001).

Ακόμη, το μέσο αεριοποίησης και ο χρόνος παραμονής παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό και στην αποσύνθεση της πίσσας (Milne et al., 1998), ενώ η χρήση προσθέτων όπως ο δολομίτης και η ολιβίνη στο εσωτερικό του αεριοποιητή συμβάλλουν στη μείωσή της (Corella et al., 1999). Ειδικότερα, όταν χρησιμοποιείται ο δολομίτης μπορεί να επιτευχθεί 100% εξάλειψη της πίσσας (Sutton et al., 2001). Γενικότερα, η χρήση των καταλυτών δεν βελτιώνει την απόδοση σε αέριο αλλά την ποιότητα του παραγόμενου αερίου. Ως καταλύτες στην αεριοποίηση χρησιμοποιούνται ευρέως ο δολομίτης, οι καταλύτες με βάση το Ni και τα μεταλλικά αλκαλικά οξειδία (Demirbas, 2005c ; Narvaez et al., 1997). Τροποποιήσεις της μεθόδου όπως η εκπόνηση αεριοποίησης δύο σταδίων και η έγχυση δευτερεύοντος αερίου στον αεριοποιητή συμβάλλουν επίσης στη μείωση της πίσσας (Narvaez et al., 1997).

Επιπλέον πρόβλημα που προκύπτει στην αεριοποίηση βιομάζας είναι ο σχηματισμός της τέφρας, η οποία μπορεί να προκαλέσει εναποθέσεις, πυροσυσσωμάτωση, ρύπανση και συσσώρευση (Arvelakis and Koukios, 2002 ; Wornat et al., 1995). Προκειμένου να επιλυθούν τα προβλήματα που προκύπτουν από την τέφρα, κλασμάτωση και έκπλυση έχουν εφαρμοστεί για να μειωθεί ο σχηματισμός της τέφρας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (Arvelakis and Koukios, 2002 ; Arvelakis et al., 2002 ; Arvelakis et al., 2001 ; Turn et al., 1997). Αν και η κλασμάτωση είναι αποτελεσματική για την απομάκρυνση της τέφρας, ίσως χειροτερέψει την ποιότητα της εναπομείνουσας τέφρας. Από την άλλη πλευρά, η έκπλυση μπορεί να αφαιρέσει ανόργανο κλάσμα της βιομάζας βελτιώνοντας και την ποιότητα της εναπομείνουσας τέφρας (Arvelakis and Koukios, 2002). Στον Πίνακα 30 παρουσιάζεται η σύσταση του βιο-αερίου σύνθεσης που παράγεται από την αεριοποίηση της βιομάζας.

Πίνακας 30: Σύσταση βιο-αερίου σύνθεσης από την αεριοποίηση της βιομάζας (Demirbas, 2008a).

Συστατικό	Περιεκτικότητα (% v/v, ξηρά και ελεύθερη αζώτου)
Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)	28-36
Υδρογόνο (H ₂)	22-32
Διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂)	21-30
Μεθάνιο (CH ₄)	8-11
Αιθυλένιο (C ₂ H ₄)	2-4
Βενζόλιο - Τολουόλιο - Ξυλόλιο (BTX)	0,84-0,96
Αιθάνιο (C ₂ H ₆)	0,16-0,22
Πίσσα	0,15-0,24
Άλλα (NH ₃ , H ₂ S, HCl, σκόνη, τέφρα, κλπ.)	<0,021

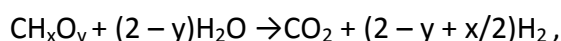
3.5.1.3 Αεριοποίηση με υδρατμούς σε υπερκρίσιμες συνθήκες

Όταν η βιομάζα έχει υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία (>35%) η αεριοποίησή της είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί με νερό σε υπερκρίσιμες συνθήκες, λόγω του ότι είναι δυνατή η επίτευξη

αεριοποίησης μέχρι και 100% και ογκομετρικής αναλογίας υδρογόνου μέχρι και 50% (Demirbas, 2009a ; Ni et al., 2006 ; Demirbas, 2004a).

Όταν το νερό είναι ένα υπερκρίσιμο ρευστό, δηλαδή σε θερμοκρασία και πίεση πάνω από 647,2 K και 22,1 MPa αντίστοιχα (Demirbas, 2009a ; Demirbas, 2004a ; Matsumura, 2004), η βιομάζα αποσυντίθεται σε μικρά μόρια ή σε αέρια σε λίγα λεπτά και με υψηλή απόδοση (Matsumura, 2004). Η χαμηλότερη διηλεκτρική σταθερά του υπερκρίσιμου νερού σε σχέση με αυτή του νερού στην υγρή φάση, ο κατά πολύ μικρότερος αριθμός δεσμών υδρογόνου και η ασθενέστερη ισχύς τους, συντελεί στη διαμόρφωση της παρόμοιας συμπεριφοράς του νερού με αυτή άλλων οργανικών μη-πολικών διαλυτών. Κατά συνέπεια παρατηρείται πλήρης ανάμειξη σε μία φάση, όπως και στη συμβατική αεριοποίηση, των οργανικών ενώσεων της βιομάζας και των αερίων με το υπερκρίσιμο νερό (Lu et al., 2006).

Η συνολική χημική μετατροπή που πραγματοποιείται στην αεριοποίηση με υδρατμούς σε υπερκρίσιμες συνθήκες μπορεί να αναπαρασταθεί από την απλουστευμένη αντίδραση:



όπου x: η στοιχειακή μοριακή αναλογία του H/C και

γ: η στοιχειακή μοριακή αναλογία του O/C στη βιομάζα.

Η ανωτέρω αντίδραση είναι ενδόθερμη και το προϊόν της είναι το αέριο σύνθεσης, η ποιότητα του οποίου εξαρτάται από τα x και τα γ (Guo et al., 2007) και αποτελείται από H₂, CO₂, CO, CH₄ και μικρές ποσότητες C₂H₄ και C₂H₆ (Guo et al., 2007 ; Lu et al., 2006).

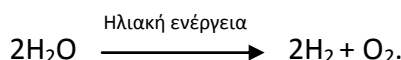
Η αεριοποίηση με υδρατμούς σε υπερκρίσιμες συνθήκες, εκτός του ότι πλεονεκτεί στη δυνατότητα χρήσης βιομάζας με υψηλό περιεχόμενο υγρασίας χωρίς να απαιτείται ξήρανση (Guo et al., 2007 ; Yan et al., 2006), παρουσιάζει αρκετά ακόμη θετικά στοιχεία. Συμπύεση του υδρογόνου δεν απαιτείται καθώς παράγεται σε υψηλή πίεση και μπορεί να αποθηκευτεί άμεσα (Lu et al., 2006), ενώ σημαντικό είναι και το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης δεν σχηματίζεται πίσσα και απανθράκωμα (σχεδόν καθαρός άνθρακας και τέφρα) (Ni et al., 2006).

3.5.2 Βιολογικές διεργασίες παραγωγής υδρογόνου

Η βιολογική παραγωγή υδρογόνου ως παραπροϊόν του μεταβολισμού μικροοργανισμών αποτελεί ένα νέο τομέα της τεχνολογικής ανάπτυξης που προσφέρει τη δυνατότητα παραγωγής χρησιμοποιήσιμου υδρογόνου από μια ποικιλία ανανεώσιμων πηγών (Cheong and Hansen, 2006). Όλες οι διεργασίες παραγωγής βιολογικού υδρογόνου ελέγχονται από ένζυμα που παράγουν υδρογόνο, όπως η υδρογενάση και η νιτρογενάση. Γενικά, τα υδρογονογεννητικά και τα νιτρογεννητικά ένζυμα καταλύουν την παραγωγή του βιολογικού υδρογόνου (Loubette and Junker, 2006). Στον Πίνακα 31 δίδονται στοιχεία σχετικά με τον ρυθμό σύνθεσης H₂ μέσω διαφορετικών τεχνολογιών.

3.5.2.1 Άμεση βιοφωτόλυση

Η άμεση βιοφωτόλυση είναι μια βιολογική διεργασία που χρησιμοποιεί τα φωτοσυνθετικά συστήματα των μικροαλγών και την ηλιακή ενέργεια για να μετατρέψει το νερό σε χημική ενέργεια με τη μορφή υδρογόνου. Η αντίδραση μετατροπής είναι η εξής:



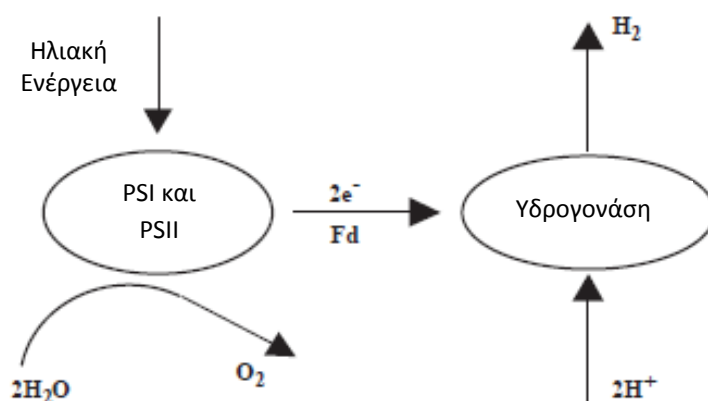
Πίνακας 31: Σύγκριση ρυθμών σύνθεσης H₂ μέσω διαφορετικών τεχνολογιών (Levin et al., 2004).

Σύστημα Παραγωγής H ₂	Ρυθμός σύνθεσης H ₂
Άμεση Βιοφωτόλυση	0,070 mmol H ₂ /(L · h)
Έμμεση Βιοφωτόλυση	0,355 mmol H ₂ /(L · h)
Φωτο-ζύμωση	0,160 mmol H ₂ /(L · h)
CO-οξείδωση από τον <i>Rhodocyclus gelatinosus</i>	96,00 mmol H ₂ /(L · h)
Ζυμώσεις απουσία φωτός	
Μεσόφιλο, καθαρό στέλεχος ^a	21,00 mmol H ₂ /(L · h)
Μεσόφιλο, απροσδιόριστο στέλεχος ^b	64,50 mmol H ₂ /(L · h)
Μεσόφιλο, απροσδιόριστο στέλεχος	121,00 mmol H ₂ /(L · h)
Θερμόφιλο, απροσδιόριστο στέλεχος	8,20 mmol H ₂ /(L · h)
Ακραία θερμοφιλο, καθαρό στέλεχος ^c	8,40 mmol H ₂ /(L · h)

^a Είδη *Clostridium* No 2
^b Σύνολο άγνωστων μικροοργανισμών που καλλιεργήθηκαν σε φυσικό υπόστρωμα και επιλέχθηκαν ανάλογα με τις συνθήκες καλλιέργειας στον βιοαντιδραστήρα
^c *Caldicellulosiruptor saccharolyticus*

Τα δύο διαθέσιμα φωτοσυνθετικά συστήματα είναι: (α) το φωτοσύστημα I (PSI) που παράγει αναγωγικό μόριο για την αναγωγή του CO₂ και (β) το φωτοσύστημα II (PSII) όπου διασπάται το νερό και παράγεται οξυγόνο. Στη διεργασία της βιοφωτόλυσης δύο φωτόνια από το νερό μπορούν να οδηγήσουν είτε στην αναγωγή του CO₂, μέσω του φωτοσυνθετικού συστήματος PSI, είτε στον σχηματισμό του υδρογόνου παρουσία της υδρογονάσης. Η αναγωγή του CO₂ λαμβάνει χώρα στα πράσινα φυτά, λόγω έλλειψης της υδρογονάσης. Εν αντιθέσει, τα μικροφύκη, όπως τα πράσινα φύκη και τα κυανοβακτήρια (μπλε - πράσινα φύκη), περιέχουν υδρογονάση και έχουν την ικανότητα να παράγουν υδρογόνο. Σε αυτή τη διεργασία, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 21, παράγονται ηλεκτρόνια όταν το σύστημα PSII απορροφά ηλιακή ενέργεια, τα οποία μεταφέρονται στη φερεδοξίνη (Fd) χρησιμοποιώντας την ηλιακή ενέργεια που απορροφάται από το σύστημα PSI και εν τέλει η υδρογονάση λαμβάνει τα ανωτέρω ηλεκτρόνια για την παραγωγή υδρογόνου (Ni et al., 2006).

Το ένζυμο υδρογονάση είναι ευαίσθητο στο οξυγόνο και επομένως, προκειμένου να καταστεί βιώσιμη η παραγωγή υδρογόνου, είναι απαραίτητη η διατήρηση χαμηλών επιπέδων οξυγόνου δηλαδή κάτω από 0,1% (Das et al., 2008 ; Hallenbeck and Benemann, 2002). Αυτό καθίσταται δυνατό με τη χρήση του πράσινου φύκου *Chlamydomonas reinhardtii*, το οποίο έχει τη δυνατότητα να καταστρέφει το οξυγόνο κατά την οξειδωτική αναπνοή (Das et al., 2008 ; Melis et al., 2000). Η ποσότητα του παραγόμενου υδρογόνου με τη χρήση αυτής της μεθόδου είναι χαμηλή και μπορεί να προσεγγίσει περίπου τα 0,07 mmol/h ανά λίτρο (Resnick, 2004 ; Manish and Banerjee, 2008). Αντιθέτως, τα μεταλλαγμένα που προέρχονται από τα μικροφύκη αναφέρεται ότι έχουν καλή αντοχή στο O₂ και επομένως η χρήση τους οδηγεί σε υψηλότερη παραγωγή υδρογόνου (Ni et al., 2006).

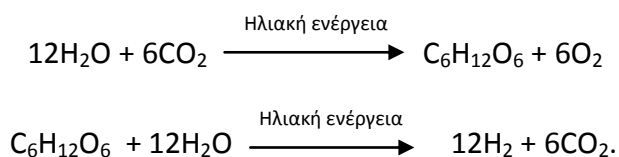


Εικόνα 21: Άμεση βιοφωτόλυση (Ni et al., 2006).

3.5.2.2 Έμμεση βιοφωτόλυση

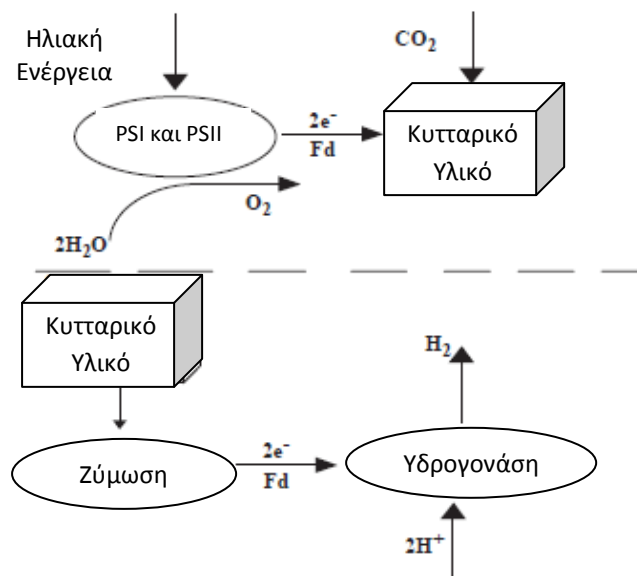
Στην έμμεση βιοφωτόλυση πραγματοποιείται διαχωρισμός του οξυγόνου και του υδρογόνου, αντιμετωπίζοντας με αυτό τον τρόπο την ευαισθησία της διεργασίας στην παρουσία του οξυγόνου (Manish and Banerjee, 2008 ; Hallenbeck and Benemann, 2002 ; Balat, 2009). Πιο συγκεκριμένα, η διεργασία της έμμεσης βιοφωτόλυσης περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια (Εικόνα 22): (α) παραγωγή βιομάζας μέσω της φωτοσύνθεσης, (β) συγκέντρωση βιομάζας, (γ) αερόβια ζύμωση απουσία φωτός με απόδοση 4 mol H₂/mol_{γλυκόζης} στο κύτταρο του φύκου μαζί με 2 mol οξικού οξέος και (δ) μετατροπή των 2 mol οξικού οξέος σε υδρογόνο (Ni et al., 2006).

Σε μια τυπική διεργασία έμμεσης βιοφωτόλυσης τα κυανοβακτήρια χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υδρογόνου μέσω των ακόλουθων αντιδράσεων (Levin et al., 2004):



Η παραγόμενη ποσότητα H₂ από κυανοβακτήρια που δεν δεσμεύουν το N₂, κυμαίνεται από 0,02 μmol H₂/mg α χλωροφύλλης/h (*Synechococcus* PCC 6307) έως 0,40 μmol H₂/mg α χλωροφύλλης/h (*Arhanocapsa montana*) (Levin et al., 2004). Αυτοί οι ρυθμοί είναι αρκετά χαμηλοί σε σχέση με

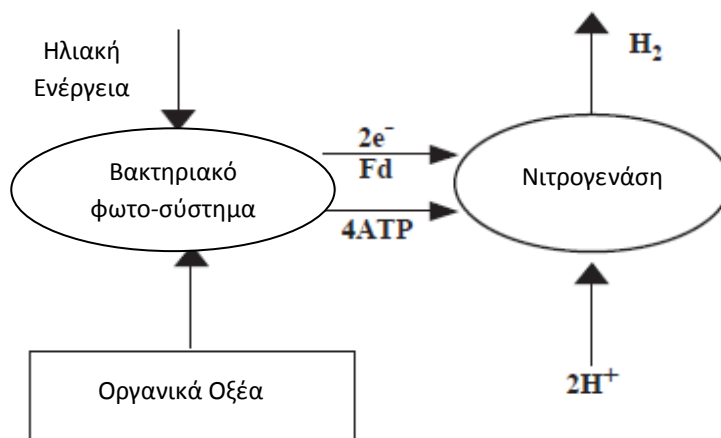
αυτούς των κυανοβακτηρίων που έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν το N_2 , οι οποίοι κυμαίνονται από 0,17 $\mu\text{mol H}_2/\text{mg}$ α χλωροφύλλης/h (*Nostoc linckia* IAM M-14) έως 4,2 $\mu\text{mol H}_2/\text{mg}$ α χλωροφύλλης/h (*Anabaena variabilis* IAM M-58) (Masukawa et al., 2001).



Εικόνα 22: Έμμεση βιοφωτόλυση (Ni et al., 2006).

3.5.2.3 Φωτο-ζύμωση

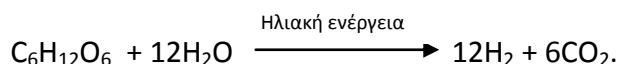
Τα φωτοσυνθετικά βακτήρια έχουν την ικανότητα να παράγουν υδρογόνο, μέσω της δράσης των νιτρογενασών τους, χρησιμοποιώντας την ηλιακή ενέργεια και οργανικά οξέα ή βιομάζα. Αυτή η διεργασία ονομάζεται φωτο-ζύμωση και απεικονίζεται στην Εικόνα 23.



Εικόνα 23: Φωτο-ζύμωση (Ni et al., 2006).

Ειδικότερα, αυτά τα βακτήρια δεν είναι αρκετά ισχυρά για να διαχωρίσουν από μόνα τους το νερό. Ωστόσο, σε αναερόβιες συνθήκες χρησιμοποιούν απλά οργανικά οξέα, όπως το οξικό οξύ ή ακόμα και το δισουλφίδιο του υδρογόνου, ως δότη ηλεκτρονίων. Αυτά τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στο νιτρογενεντικό ένζυμο μέσω της φερρεδοξίνης και με χρήση ενέργειας σε

μορφή της τριφωσφορικής αδενοσίνης (ATP). Όταν το άζωτο απουσιάζει, το ένζυμο αυτό μπορεί να ανάγει τα πρωτόνια σε υδρογόνο χρησιμοποιώντας επιπλέον ενέργεια με τη μορφή της ATP (Manish and Banerjee, 2008). Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής (Levin et al., 2004):



Γενικότερα, η φωτο-ζύμωση πλεονεκτεί έναντι των διάφορων άλλων βιολογικών διεργασιών παραγωγής υδρογόνου, λόγω των σχετικά υψηλότερων αποδόσεων των υποστρωμάτων προς υδρογόνο, της ικανότητάς της να «παγιδεύει» ενέργεια σε ένα ευρύ φάσμα φωτός και της ευελιξίας της σε πηγές μεταβολικών υποστρωμάτων (Fedrorov et al., 1998). Σε διεργασίες φωτο-ζύμωσης έχουν επιτευχθεί αποδόσεις της τάξεως του 80% (Resnick, 2004). Παρ' όλα αυτά, η φωτο-ζύμωση υστερεί στο ότι γίνεται χρήση νιτρογενετικών ενζύμων με υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις, στη χαμηλή απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας και στην απαίτηση μεγάλων πολύπλοκων αναερόβιων φωτο-βιοαντιδραστήρων που απαιτούν μεγάλες εκτάσεις γης για την εγκατάστασή τους (Fedrorov et al., 1998).

Τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί κάποιες προσπάθειες για την παραγωγή υδρογόνου από βιομηχανικά και γεωργικά απόβλητα με σκοπό την αποτελεσματικότερη διαχείριση των αποβλήτων. Η φωτο-ζύμωση διαφόρων τύπων υπολειμματικής βιομάζας μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή υδρογόνου (Πίνακας 32).

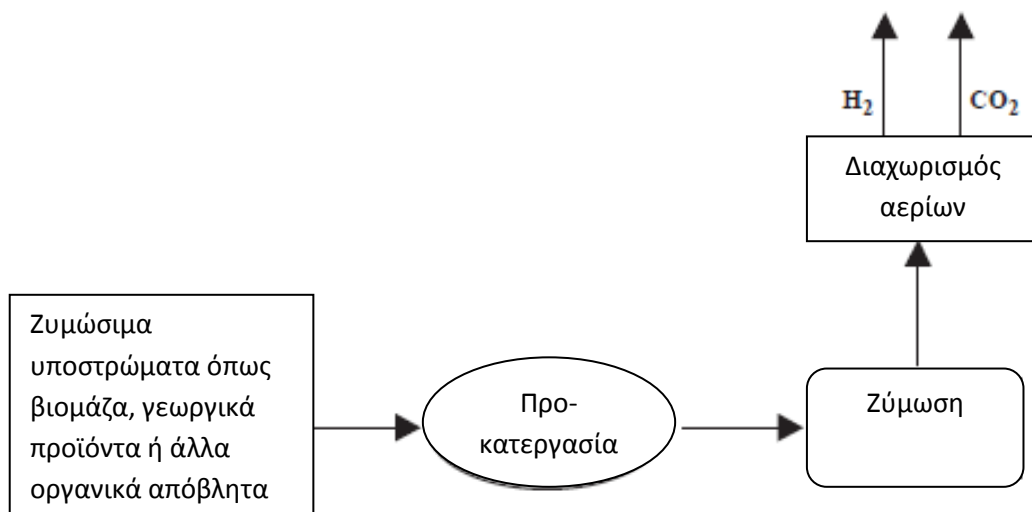
Πίνακας 32: Μελέτες παραγωγής υδρογόνου μέσω φωτο-ζύμωσης.

Είδος βιομάζας	Σύστημα βακτηρίων	Αποδοτικότητα μετατροπής H ₂	Βιβλιογραφική Αναφορά
Γαλακτικό οξύ	<i>Rhodobacter sphaeroides</i> ακίνητοποιημένο	86%	Fedrorov et al., 1998
Άλας ή εστέρας γαλακτικού οξέος	<i>Rhodobacter capsulatus</i>	30%	Tsygankov et al., 1998
Λύματα	<i>Rhodobacter sphaeroides</i> Ακίνητοποιημένο	53%	Zhu et al., 1999
Λύματα διυλιστηρίου ζάχαρης	<i>Rhodobacter sphaeroides</i> O.U.001	0,005 L H ₂ /h/L καλλιέργειας	Yetis et al., 2000

3.5.2.4 Ζύμωση απουσία φωτός

Αναερόβια βακτήρια καθώς και μερικά μικροφύκη, όπως τα πράσινα φύκη, έχουν τη δυνατότητα να παράγουν υδρογόνο ζυμώνοντας υποστρώματα πλούσια σε υδατάνθρακες, σε θερμοκρασιακό εύρος 30 °C έως 80 °C και απουσία φωτός (Lin and Jo, 2003). Αυτή η διεργασία ονομάζεται ζύμωση απουσία φωτός (Εικόνα 24) και αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη διεργασία

παραγωγής βιολογικού υδρογόνου (*O-Thong et al., 2008*). Τα βακτήρια *Clostridium pasteurianum*, *Clostridium butyricum* και *Clostridium beijerinckii* οδηγούν σε υψηλή παραγωγή H₂, σε αντίθεση με το βακτήριο *Clostridium propionicum* το οποίο οδηγεί σε χαμηλή παραγωγή H₂ (*Levin et al., 2004 ; Hawkes et al., 2002 ; Nath and Das, 2004*).

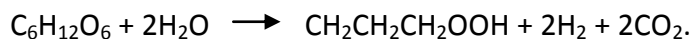


Εικόνα 24: Ζύμωση απουσία φωτός (*Ni et al., 2006*).

Το προϊόν της ζύμωσης απουσίας φωτός είναι ένα αέριο μείγμα που περιέχει κυρίως CO₂ και H₂, αλλά μπορεί επίσης να περιέχει και μικρότερες ποσότητες CH₄, CO, ή/και H₂S, ανάλογα με την πορεία της αντίδρασης και το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται. Θεωρώντας ως πρότυπο υπόστρωμα τη γλυκόζη, το πολύ 4 mol H₂ παράγονται ανά mol_{γλυκόζης} όταν το τελικό προϊόν είναι το οξικό οξύ. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής (*Ren et al., 2006 ; Hawkes et al., 2002*):



Όμως, όταν το τελικό προϊόν είναι το βουτυρικό οξύ παράγονται 2 mol H₂ και η αντίδραση είναι η εξής (*Ren et al., 2006 ; Hawkes et al., 2002*):



Στην πραγματικότητα η παραγωγή 4 mol H₂ / mol_{γλυκόζης} δεν επιτυγχάνεται καθώς τα τελικά προϊόντα συνήθως περιέχουν και οξικό και βουτυρικό οξύ (*Hawkes et al., 2002*).

Υπάρχουν σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την ποσότητα του παραγόμενου υδρογόνου μέσω ζύμωσης απουσίας φωτός. Αυτοί είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, η μερική πίεση του αερίου και η τιμή του pH, η οποία πρέπει να διατηρείται μεταξύ 5 και 6 έτσι ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη παραγωγή υδρογόνου (*Khanal et al., 2004 ; Fang and Liu, 2002 ; Kumar and Das, 2000*). Όταν η συγκέντρωση του υδρογόνου αυξάνεται, τα μεταβολικά μονοπάτια στρέφονται προς την παραγωγή περισσότερων αναγωγικών υποστρωμάτων όπως το γαλακτικό, η αιθανόλη, η ακετόνη, η βουτανόλη ή αλανίνη, τα οποία μειώνουν την παραγωγή υδρογόνου (*Niel et al., 2003*).

Λόγω του γεγονότος ότι δεν απαιτείται η ηλιακή ακτινοβολία, η παραγωγή υδρογόνου με ζύμωση απουσία φωτός δεν έχει μεγάλες απαιτήσεις γης και δεν επηρεάζεται από τις καιρικές συνθήκες. Ως εκ τούτου, η εφικτότητα της διεργασίας της προσδίδει αυξανόμενη εμπορική αξία (Ni et al., 2006).

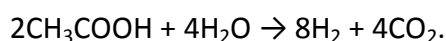
3.5.2.5 Συνδυασμός ζύμωσης απουσία και παρουσία φωτός

Στο συνδυασμό της ζύμωσης απουσία και παρουσία φωτός πραγματοποιούνται οι εξής αντιδράσεις σε ένα υβριδικό σύστημα δύο σταδίων:

Στάδιο I - Ζύμωση απουσία φωτός (προαιρετικά αναερόβια):



Στάδιο II - Φωτο-ζύμωση (φωτοσυνθετικά βακτήρια):



Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία των ανωτέρω αντιδράσεων θα ήταν δυνατό να προσεγγισθεί η μέγιστη θεωρητική απόδοση των 12 mol H₂ / mol γλυκόζης (Kotay and Das, 2008).

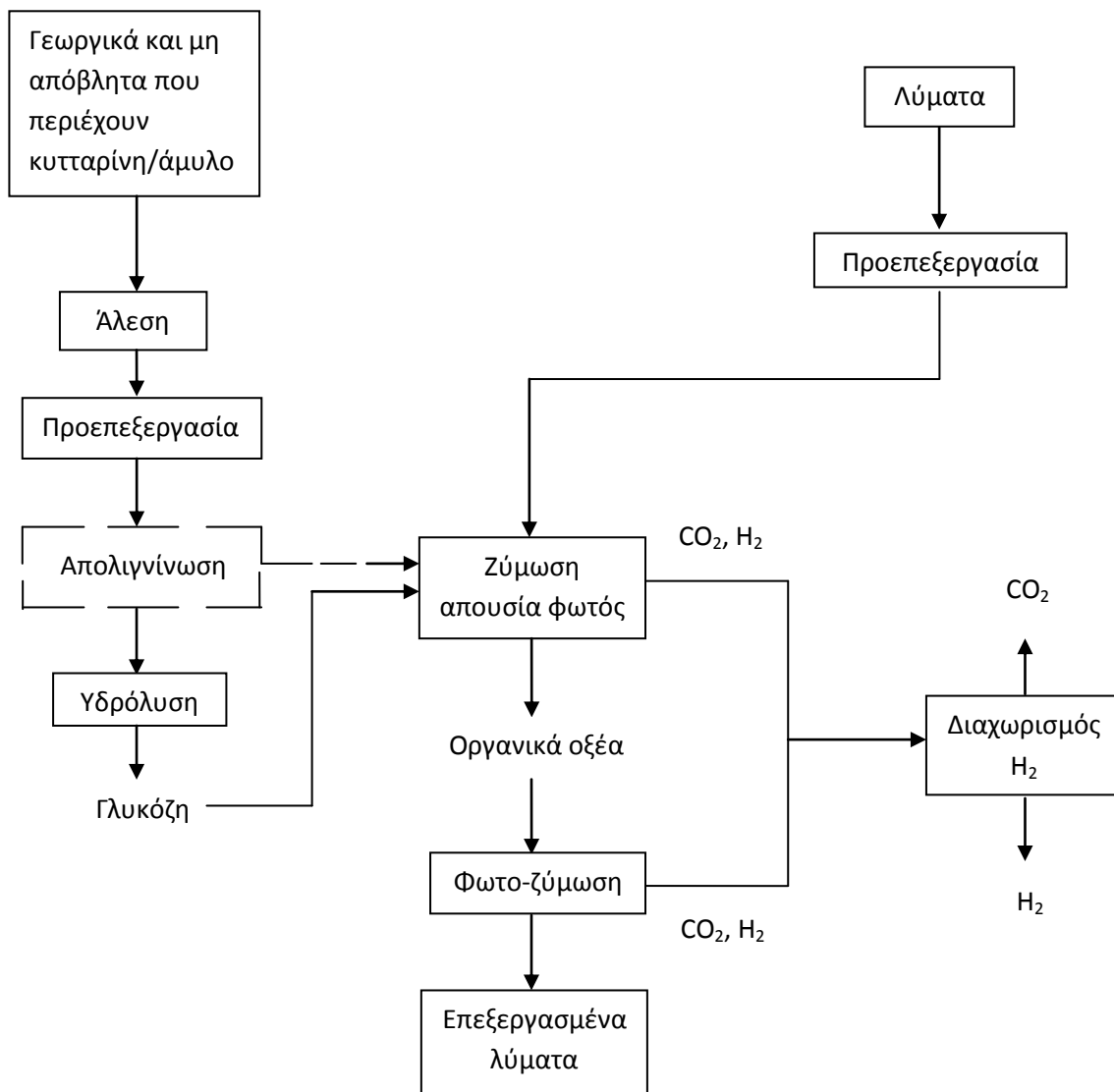
Τόσο τα απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων όσο και τα απόβλητα της ενεργούς ιλύος από βιολογικούς καθαρισμούς (λυματολάσπη) αποτελούν ροές αποβλήτων πλούσιες σε υδατάνθρακες. Οι περιεχόμενοι υδατάνθρακες δηλαδή το άμυλο, η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη, μπορούν να μετατραπούν σε οργανικά οξέα με περαιτέρω επεξεργασία και εν συνεχεία σε υδρογόνο, χρησιμοποιώντας κατάλληλες τεχνολογίες βιολογικού μετασχηματισμού. Στην Εικόνα 25 παρουσιάζεται ένα διάγραμμα για την παραγωγή βιοϋδρογόνου από κυτταρίνη/ άμυλο που περιέχουν τα γεωργικά απόβλητα και τα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων, μέσω του υβριδικού συστήματος δύο σταδίων της αναερόβιας, απουσία φωτός ζύμωσης, και της φωτο-ζύμωσης (Kardan and Kargi, 2006).

3.6 Βιοαέριο

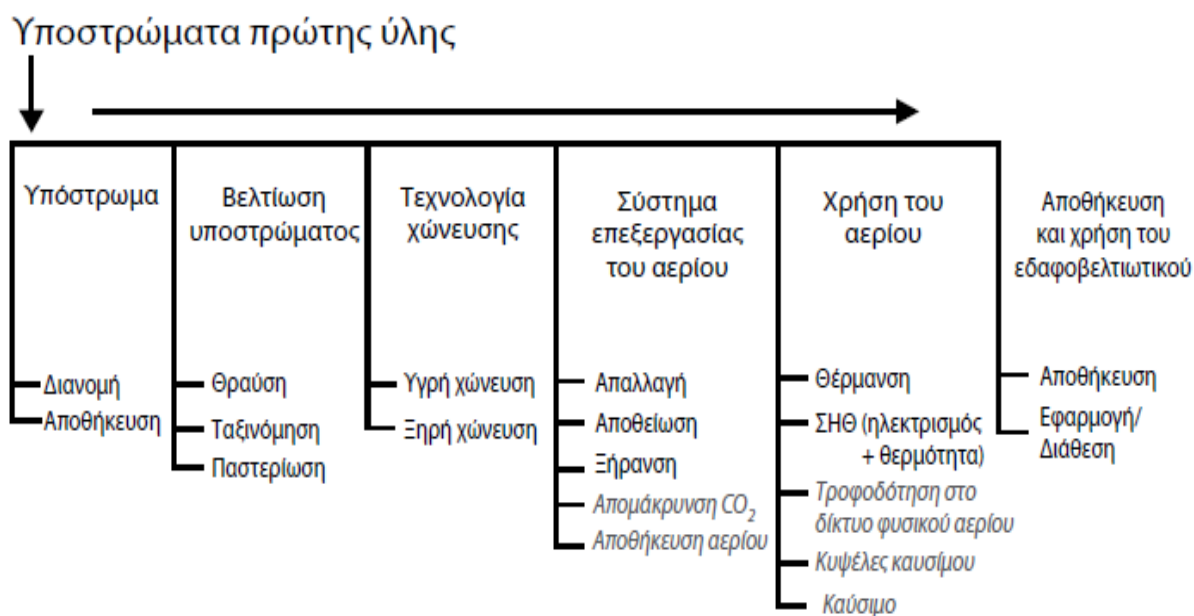
Το βιοαέριο αποτελεί ένα σημαντικό βιοκαύσιμο, το οποίο όπως έχει ήδη αναφερθεί παράγεται από την πλήρη βιολογική αποδόμηση της οργανικής ύλης υπό αναερόβιες συνθήκες και με τη συνδυασμένη δράση μεικτού πληθυσμού μικροοργανισμών. Με άλλα λόγια, κατά τη διεργασία σχηματισμού του βιοαερίου (αναερόβια χώνευση), τα σύνθετα οργανικά μόρια αποδομούνται βακτηριακά σε μικρότερα μόρια όπως το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα. Αξίζει να αναφερθεί ότι η διεργασία τη αναερόβιας χώνευσης συναντάται και στη φύση όπου επικρατούν αναερόβιες συνθήκες, όπως για παράδειγμα στο έδαφος (αποτελεί τη βασική βιολογική διεργασία που λαμβάνει χώρα στους χώρους υγειονομικής ταφής των απορριμμάτων) αλλά και στο πεπτικό σύστημα των μηρυκαστικών ζώων (Agroenergy, 2015 ; Βλυσίδης και Λυμπεράτος, 2011 ; Σιούλας et al., 2008).

3.6.1 Τμήματα μονάδας βιοαερίου

Μια μονάδα βιοαερίου είναι αρκετά σύνθετη, αποτελείται από πολλά τμήματα και η διάταξή της εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο και τις ποσότητες της παρεχόμενης πρώτης ύλης. Στην Εικόνα 26 απεικονίζονται τα κύρια βήματα της διεργασίας σε μια μονάδα βιοαερίου. Τα βήματα της διεργασίας που περιγράφονται με πλάγιους χαρακτήρες δεν αποτελούν τυπικές πρακτικές για τις αγροτικές μονάδες βιοαερίου.



Εικόνα 25: Παραγωγή υδρογόνου από γεωργικά απόβλητα και υγρά απόβλητα βιομηχανίας τροφίμων (Kafdan and Kargi, 2006).



Εικόνα 26: Βήματα διεργασίας σε μια μονάδα βιοαερίου (Σιούλας *et al.*, 2008).

Τα αναερόβια συστήματα που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοαερίου διακρίνονται σε υγρά και ξηρά, ανάλογα με την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε στερεά. Στα υγρά συστήματα η περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε στερεά είναι έως 15-20% (τυπικά 10%) και στα ξηρά συστήματα είναι άνω του 20% (τυπικά 30%) (Βλυσίδης και Λυμπεράτος, 2011). Κατάλληλοι χωνευτήρες (digesters), δηλαδή αεροστεγείς αντιδραστήρες όπου πραγματοποιείται η αποσύνθεση της πρώτης ύλης απουσία οξυγόνου, αποτελούν τον πυρήνα μιας μονάδας βιοαερίου. Υπάρχουν δύο βασικοί τύπων χωνευτήρων, ασυνεχείς και συνεχείς, ανάλογα με τον τρόπο εισαγωγής της πρώτης ύλης. Ειδικότερα, οι χωνευτήρες ασυνεχούς τύπου πληρώνονται με ένα μέρος της νωπής πρώτης ύλης το οποίο αφήνεται να χωνευθεί και αφού αφαιρεθεί ένα νέο μέρος τροφοδοτείται στον χωνευτήρα και η διεργασία επαναλαμβάνεται. Σε ότι αφορά τους χωνευτήρες συνεχούς τύπου, η πρώτη ύλη τροφοδοτείται συνεχώς στον χωνευτήρα και παράγεται βιοαέριο, χωρίς διακοπή για τη φόρτωση νέας πρώτη ύλης και την εκφόρτωση των χωνεμένων υπολειμμάτων (Γιακουμέλος, 2012).

Το χωνεμένο υπόλειμμα αντλείται από τον χωνευτήρα και μεταφέρεται μέσω αγωγών στις εγκαταστάσεις αποθήκευσης που βρίσκονται κοντά του, όπου αποθηκεύεται προσωρινά (μερικές ημέρες). Η αποθήκευση του χωνεμένου υπολείμματος μπορεί να γίνει σε δεξαμενές από σκυρόδεμα ή τεχνητές λίμνες. Κατά την αποθήκευση και επεξεργασία του είναι πιθανό να συμβούν απώλειες μεθανίου και θρεπτικών ουσιών, ενώ έως και 20% της συνολικής παραγωγής βιοαερίου μπορεί να λάβει χώρα εκεί. Προκειμένου λοιπόν να αποτραπούν οι εκπομπές μεθανίου και να συλλεχθεί η πρόσθετη παραγωγή αερίου, οι δεξαμενές αποθήκευσης πρέπει να καλύπτονται με αεροστεγείς μεμβράνες για ανάκτηση του αερίου.

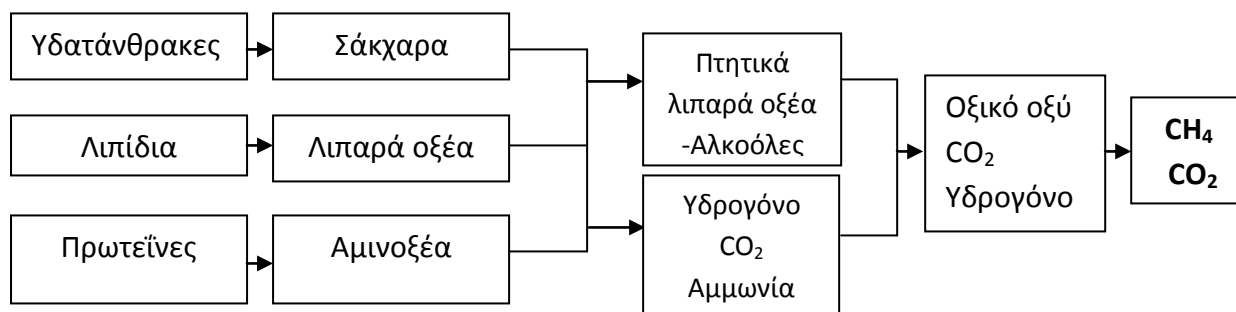
Στην περίπτωση που το χωνεμένο υπόλειμμα χρησιμοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό μεταφέρεται από τη μονάδα βιοαερίου μέσω σωληνώσεων ή με ειδικά βυτιοφόρα και

αποθηκεύεται σε δεξαμενές που βρίσκονται π.χ. στα αγροκτήματα που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί. Η συνολική χωρητικότητα αυτών των δεξαμενών πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη, αφού σύμφωνα με την υφιστάμενη νομοθεσία σε πολλές ευρωπαϊκές χώρες απαιτούνται έξι έως εννέα μήνες αποθήκευσης του χωνεμένου υπολείμματος προκειμένου να εξασφαλισθεί η βέλτιστη και αποδοτική χρήση του ως λίπασμα. Επίσης, οι δεξαμενές πρέπει να καλύπτονται με φυσικό ή τεχνητό επιπλέον στρώμα, με στόχο την ελαχιστοποίηση των επιφανειακών εκπομπών.

Όσον αφορά στο παραγόμενο βιοαέριο αποθηκεύεται, βελτιώνεται και χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας (Σιούλας *et al.*, 2008).

3.6.2 Βιοχημική διεργασία παραγωγής βιοαερίου

Η αναερόβια χώνευση περιλαμβάνει βιολογικές διεργασίες οι οποίες ταξινομούνται στα εξής τέσσερα διακριτά στάδια: (1) την υδρόλυση, (2) την οξυγένεση, (3) την ακετογένεση και (4) τη μεθανογένεση (Εικόνα 27). Διαφορετικά είδη μικροοργανισμών είναι υπεύθυνα για την ομαλή ολοκλήρωση καθενός από τα παραπάνω στάδια (Γιακουμέλος, 2012 ; Weiland, 2009 ; Σιούλας *et al.*, 2008). Θα ακολουθήσει μια σύντομη ανάλυση για κάθε ένα εξ αυτών.



Εικόνα 27: Στάδια παραγωγής βιοαερίου.

(1) Υδρόλυση

Στην υδρόλυση οι σύνθετες οργανικές μακρομοριακές ενώσεις όπως οι πρωτεΐνες, οι υδατάνθρακες, τα νουκλεϊκά οξέα και τα λιπίδια μετατρέπονται σε υδατοδιαλυτές ενώσεις μικρότερης μοριακής αλυσίδας, δηλαδή στα oligομερή και στα μονομερή τους (π.χ. λιπαρά οξέα, σάκχαρα, αμινοξέα). Η υδρόλυση πραγματοποιείται μέσω της δράσης εξωκυτταρικών υδρολυτικών ενζύμων που παράγονται και εκκρίνονται από ειδικά βακτήρια, ενώ κρίνεται απαραίτητη προκειμένου οι σύνθετες οργανικές ενώσεις να αποκτήσουν μορφή και μέγεθος τέτοια ώστε να μπορούν να διαπεράσουν το κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων και να χρησιμοποιηθούν ως πηγή ενέργειας ή θρεπτικών υλικών (Agroenergy, 2015 ; Σιούλας *et al.*, 2008).

(2) Οξυγένεση

Κατά τη διάρκεια της οξυγένεσης τα προϊόντα της υδρόλυσης διασπώνται με τη βοήθεια οξεογενών βακτηρίων και μετατρέπονται σε οξικό οξύ (50%), διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο (20%) καθώς και σε πτητικά λιπαρά οξέα και αλκοόλες (30%). Τα λιπαρά οξέα και οι αλκοόλες

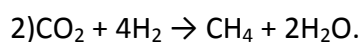
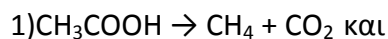
πρέπει να περάσουν από το στάδιο της ακετογένεσης, εν αντιθέσει με το οξικό οξύ, το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο τα οποία αποτελούν μεθανογενή υποστρώματα (Agroenergy, 2015 ; Σιούλας *et al.*, 2008).

(3) Ακετογένεση

Στο στάδιο της ακετογένεσης τα πτητικά λιπαρά οξέα και οι αλκοόλες μετατρέπονται σε μεθανογενή υποστρώματα, δηλαδή οξειδώνονται σε οξικό οξύ, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα (Agroenergy, 2015 ; Σιούλας *et al.*, 2008).

(4) Μεθανογένεση

Τέλος, η μεθανογένεση αποτελεί το τελευταίο στάδιο της αναερόβιας χώνευσης στο οποίο δρουν μεθανοπαράγωγα βακτήρια αυστηρά αναερόβια. Σε αυτό το στάδιο το οξικό οξύ και το υδρογόνο αποτελούν τα κύρια υποστρώματα για τον σχηματισμό του μεθανίου. Πιο συγκεκριμένα, περίπου το 70% του παραγόμενου μεθανίου προέρχεται από τη διάσπαση του οξικού οξέος, ενώ το υπόλοιπο 30% προκύπτει από την αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα χρησιμοποιώντας το υδρογόνο ως πηγή ενέργειας (Agroenergy, 2015 ; Σιούλας *et al.*, 2008 ; Βλυσίδης και Λυμπεράτος, 2011). Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι εξής (Βλυσίδης και Λυμπεράτος, 2011):



3.6.3 Καθαρισμός και αναβάθμιση βιοαερίου

Το βιοαέριο που εξέρχεται από τον χωνευτήρα είναι διαποτισμένο με υδρατμούς και περιέχει, εκτός από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, ποσότητες υδρόθειου και αμμωνίας. Το υδρόθειο είναι ιδιαιτέρως τοξικό με δυσάρεστη οσμή, ενώ πιθανή αντίδρασή του με τους περιεχόμενους στο βιοαέριο υδρατμούς έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή θειικού οξέος το οποίο είναι διαβρωτικό. Έτσι, κρίνεται απαραίτητη η αποθείωση και η ξήρανση του βιοαερίου. Η αφαίρεση του υδρόθειου (H₂S) από το βιοαέριο μπορεί να γίνει με διάφορες μεθόδους, βιολογικές ή χημικές, στο εσωτερικό ή εξωτερικά του χωνευτήρα (Σιούλας *et al.*, 2008).

Μετά τον καθαρισμό του βιοαερίου ακολουθεί η αναβάθμισή του (απομάκρυνση του CO₂ και προσθήκη προπανίου) και η απόσμιση. Το παραγόμενο αέριο, το οποίο είναι κατάλληλο για χρήση στον τομέα των μεταφορών (συμπιεσμένο) ή για διοχέτευση στο δίκτυο φυσικού αερίου, ονομάζεται βιομεθάνιο και το περιεχόμενό του σε μεθάνιο είναι ενισχυμένο από το συνηθισμένο 50-75% σε περισσότερο από 95%. Οι τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί έως σήμερα για την αναβάθμιση του βιοαερίου είναι οι εξής: απορρόφηση νερού, Pressure Swing Absorption (PSA), χημική απορρόφηση, απορρόφηση με διαλύτη διμεθυλαιθέρων πολυαιθυλενικής γλυκόλης (Selexol) και διαχωρισμός με μεμβράνες. Σε στάδιο ανάπτυξης βρίσκεται και ο κρυογενής διαχωρισμός (Σιούλας *et al.*, 2008).

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται έντονη κινητικότητα σε θέματα όπως (Γιακουμέλος 2012 ; Ζαφείρης, 2008):

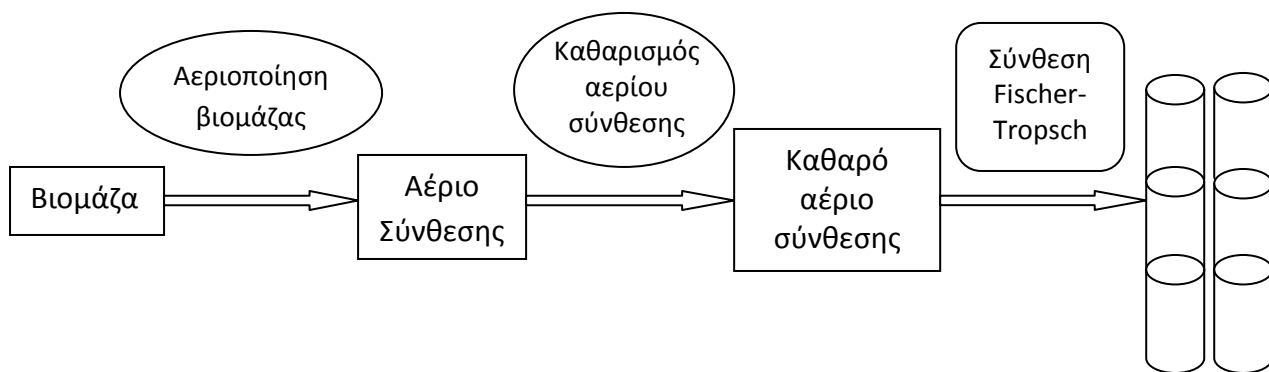
- 1) η ανάπτυξη της τεχνολογίας αεριοποίησης για παραγωγή συνθετικού αερίου (CO - H₂) και Bio-SNG (Bio-synthetic Natural gas), από λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες,
- 2) η ανάπτυξη εξειδικευμένης τεχνολογίας για την κατασκευή, εγκατάσταση και λειτουργία νέων χωνευτήρων (digesters),
- 3) η αυτοματοποίηση της ολοκληρωμένης αλυσίδας παραγωγής ενέργειας από την πρώτη ύλη ως το τελικό προϊόν,
- 4) η ανάπτυξη ολοκληρωμένων συστημάτων διανομής αερίου και θερμότητας,
- 5) η βελτίωση των μεθόδων αναβάθμισης του βιοαερίου και η ενίσχυση της διείσδυσής του στο δίκτυο του φυσικού αερίου και της χρήσης του ως καύσιμο μεταφορών στις αστικές συγκοινωνίες και τα γεωργικά μηχανήματα,
- 6) η παραγωγή υδρογόνου από αναβαθμισμένο βιοαέριο και η χρήση του σε κυψέλη καυσίμου (fuel cell) και μικρο-αεριοστροβίλους (micro gas turbine) για παραγωγή ενέργειας,
- 7) η παραγωγή βιοαερίου από ενεργειακά φυτά με τη διαδικασία της υγρής και ξηρής ζύμωσης που πραγματοποιείται κυρίως στη Γερμανία και
- 8) η βελτίωση των μεθόδων εκτίμησης του δείκτη επικινδυνότητας καρκίνου (cancer unit risk factors) από τις εκπομπές καυσαερίων οχημάτων που κινούνται με βιοαέριο.

3.7 Εναλλακτικοί τρόποι παραγωγής βιοκαυσίμων

Όπως προαναφέρθηκε η θερμοχημική οδός παραγωγής βιοκαυσίμων συνεπάγεται την αεριοποίηση της βιομάζας και τη μετατροπή της στο αέριο σύνθεσης (syngas), το οποίο αποτελείται από ένα αέριο μείγμα πλούσιο σε CO και H₂. Το παραγόμενο αέριο σύνθεσης δύναται να μετατραπεί σε διάφορα βιοκαύσιμα, είτε μέσω της διεργασίας Fischer - Tropsch είτε μέσω ζύμωσης (Mohammadi et al., 2011 ; Munasinghe and Khanal, 2010).

3.7.1 Διεργασία Fischer - Tropsch

Η διεργασία Fischer - Tropsch αποτελείται από ένα σύνολο επιμέρους καταλυτικών διεργασιών, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή καυσίμων και χημικών ουσιών από το αέριο σύνθεσης. Πιο συγκεκριμένα, τρία είναι τα κύρια στάδια μετατροπής της βιομάζας σε υγρό βιοκαύσιμο μέσω της σύνθεσης Fischer - Tropsch. Αρχικά, πραγματοποιείται η μετατροπή της βιομάζας στο αέριο σύνθεσης μέσω της αεριοποίησης. Έπειτα, μια διαδικασία καθαρισμού εφαρμόζεται έτσι ώστε να απομακρυνθούν οι ακαθαρσίες από το αέριο σύνθεσης, το οποίο στη συνέχεια οδηγείται στον καταλυτικό αντιδραστήρα της διεργασίας για να παραχθεί «πράσινη» βενζίνη, «πράσινο» ντίζελ καθώς και άλλα βιοκαύσιμα (Εικόνα 28) (Demirbas, 2006b ; Hamelinck et al., 2004 ; Tijmensen et al., 2002).

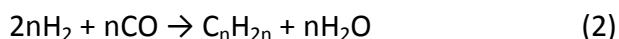
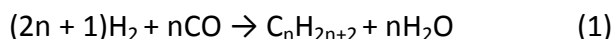


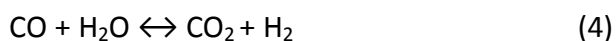
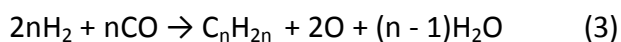
Εικόνα 28: Μετατροπή βιομάζας σε υγρά βιοκαύσιμα μέσω της διεργασίας Fischer - Tropsch (Hu et al., 2012).

Αξίζει να αναφερθεί ότι η προκατεργασία της βιομάζας πριν την αεριοποίηση είναι απαραίτητη και σε γενικές γραμμές περιλαμβάνει τη διαλογή της βιομάζας, τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων της και την ξήρανση (Hu et al., 2012). Το μικρότερο μέγεθος των σωματιδίων της βιομάζας παρέχει μεγαλύτερη επιφάνεια και πορώδη δομή ανά μονάδα βιομάζας, κάτι το οποίο διευκολύνει τη μεταφορά θερμότητας και τη μετατροπή της βιομάζας κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης. Συνήθως, το μέγεθος των σωματιδίων τροφοδοσίας κυμαίνεται από 20 έως 80 mm (McKendry, 2002). Σε ότι αφορά την ξήρανση είναι καθοριστικής σημασίας, καθώς η ξηρή βιομάζα μπορεί να βελτιώσει την αποτελεσματικότητα της αεριοποίησης, αλλά μειώνει το περιεχόμενο υδρογόνου στο αέριο προϊόν κάτι το οποίο είναι ανεπιθύμητο για τη σύνθεση Fischer - Tropsch που ακολουθεί. Η ξήρανση μπορεί να μειώσει την υγρασία της βιομάζας σε ένα ποσοστό της τάξεως του 10% - 15%. Άλλες τεχνολογίες προκατεργασίας που μπορεί να εφαρμοστούν είναι η φρύξη, η πυρόλυση και η πελετοποίηση (Hu et al., 2012). Όσον αφορά στον καθαρισμό του αερίου σύνθεσης (η τεχνολογία της αεριοποίησης έχει αναλυθεί εκτενώς στην Ενότητα 3.5.1.2) κρίνεται απαραίτητος, καθώς η παρουσία ακαθαρσιών μπορεί να μειώσει την απόδοση της καταλυτικής μετατροπής του σε βιοκαύσιμα.

Οι εμπορικά διαθέσιμοι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται στη διεργασία Fischer - Tropsch διακρίνονται σε υψηλής και χαμηλής θερμοκρασίας. Ο αντιδραστήρας υψηλής θερμοκρασίας λειτουργεί με καταλύτες σιδήρου σε θερμοκρασία περίπου 340 °C και χρησιμοποιείται για την παραγωγή ολεφίνων και βενζίνης. Αντίστοιχα, ο αντιδραστήρας χαμηλής θερμοκρασίας χρησιμοποιεί καταλύτες με βάση το σίδηρο ή το κοβάλτιο σε θερμοκρασία περίπου 230 °C και χρησιμοποιείται για την παραγωγή ντήζελ (Dry, 2004). Γενικότερα, οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται βασίζονται στο σίδηρο, στο κοβάλτιο, στο νικέλιο και το ρουθίνιο, αλλά μόνο το σίδηρο και το κοβάλτιο έχουν βιομηχανική εφαρμογή (Dry, 2004 ; Dry, 2002).

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στη διεργασία Fischer - Tropsch είναι οι εξής:





Εκτός από τα αλκάνια (Εξίσωση 1) και τα αλκένια (εξίσωση 2), μερικές οξυγονούχες ενώσεις (Εξίσωση 3) μπορεί να σχηματιστούν. Επίσης, η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (Εξίσωση 4) που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη ρύθμιση της αναλογίας του μονοξειδίου του άνθρακα και του υδρογόνου (Hu et al., 2012).

3.7.2 Ζύμωση αερίου σύνθεσης σε βιοκαύσιμα

Το συνθετικό αέριο αντιπροσωπεύει ένα από τα πιο ευέλικτα υποστρώματα για τη διαδικασία της βιολογικής ζύμωσης, από την οποία μπορεί να παραχθεί μια ποικιλία ανανεώσιμων καυσίμων και χημικών προϊόντων. Μπορεί να παραχθεί από μια πληθώρα οργανικών υλικών συμπεριλαμβανομένης της βιομάζας. Αποτελεί επίσης ένα φθινό υπόστρωμα, κοστίζοντας ≤ 6 \$ ανά εκατομμύριο BTU, με το κόστος της πρώτης ύλης να είναι ≤ 0.10 \$/lb προϊόντος.

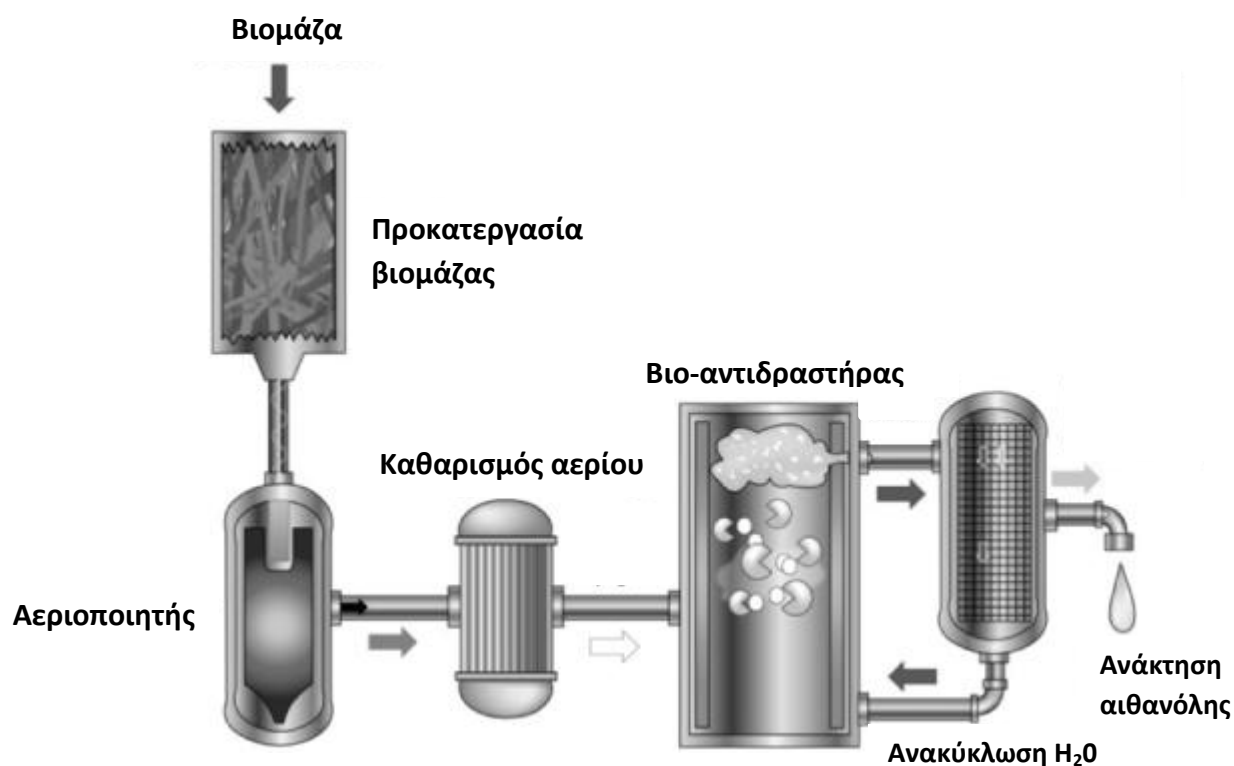
Η ζύμωση του συνθετικού αερίου είναι πιθανή μικροβιακή πορεία στην οποία αναερόβιοι μικροοργανισμοί μεσολαβούν για τη βιοκαταλυτική μετατροπή των συστατικών του συνθετικού αερίου σε ποικίλα χρήσιμα βιοχημικά προϊόντα και βιοκαύσιμα. Αυτοί οι μικροοργανισμοί ταξινομούνται ως αυτότροφοι ή μονοανθρακοτροφικοί (unicarbootrophic). Οι αυτότροφοι χρησιμοποιούν τα C_1 συστατικά του συνθετικού αερίου συμπεριλαμβανομένων του CO και/ή του CO_2 ως πηγή άνθρακα και το H_2 ως πηγή ενέργειας, ενώ οι μονοανθρακοτροφικοί (unicarbootrophs) είναι σε θέση να χρησιμοποιούν τα C_1 συστατικά ως μοναδική πηγή άνθρακα καθώς και ως πηγή ενέργειας.

Γενικότερα, από τη ζύμωση του συνθετικού αερίου μπορεί να παραχθεί υδρογόνο, αιθανόλη, βουτανόλη, οξικό οξύ, βουτυρικό οξύ, μεθάνιο, βιοπολυμεροί και μονοκυτταρική πρωτεΐνη (CSP), με την αιθανόλη να αποτελεί το πλέον επιθυμητό προϊόν (Mohammadi et al., 2011 ; Munasinghe and Khanal, 2010). Όσον αφορά στον τύπο του βιοαντιδραστήρα που χρησιμοποιείται, τόσο αντιδραστήρες διαλείποντος έργου όσο και συνεχούς ροής έχουν εξεταστεί (Munasinghe and Khanal, 2010). Στην Εικόνα 29 απεικονίζεται σχηματικά η διαδικασία ζύμωσης του αερίου σύνθεσης σε αιθανόλη.

3.8 Βιοδιωλιστήριο

Το βιοδιωλιστήριο αποτελεί μια εγκατάσταση που ενσωματώνει τις διαδικασίες και τον εξοπλισμό μετατροπής της βιομάζας (α) σε καύσιμα που χρησιμοποιούνται στον τομέα των μεταφορών, (β) σε ενέργεια και (γ) σε εμπορεύσιμα χημικά προϊόντα (Cherubini and Ulgiati, 2010 ; Demirbas and Demirbas, 2010 ; National Renewable Energy Laboratory, 2008 ; Taylor, 2008). Ειδικότερα, χρησιμοποιείται κάθε συστατικό της πρώτης ύλης (οργανικά υπολείμματα, ενεργειακές καλλιέργειες και υδάτινη βιομάζα) για να παραχθούν χρησιμοποιήσιμα προϊόντα, τα οποία ενδεχομένως υποστούν περαιτέρω χημική, βιοχημική, βιολογική, θερμοχημική επεξεργασία και διαχωρισμό. Η βιωσιμότητα ενός βιοδιωλιστηρίου εξαρτάται από την πλήρη αξιοποίηση της

βιομάζας, έτσι ώστε να παραχθεί ένα σύνολο ποικίλων προϊόντων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μόνο με ένα βέλτιστο συνδυασμό διεργασιών, στις οποίες συμπεριλαμβάνονται θερμοχημικές, βιοχημικές και χημικές διεργασίες (Εικόνα 30) (Ghatak, 2011).



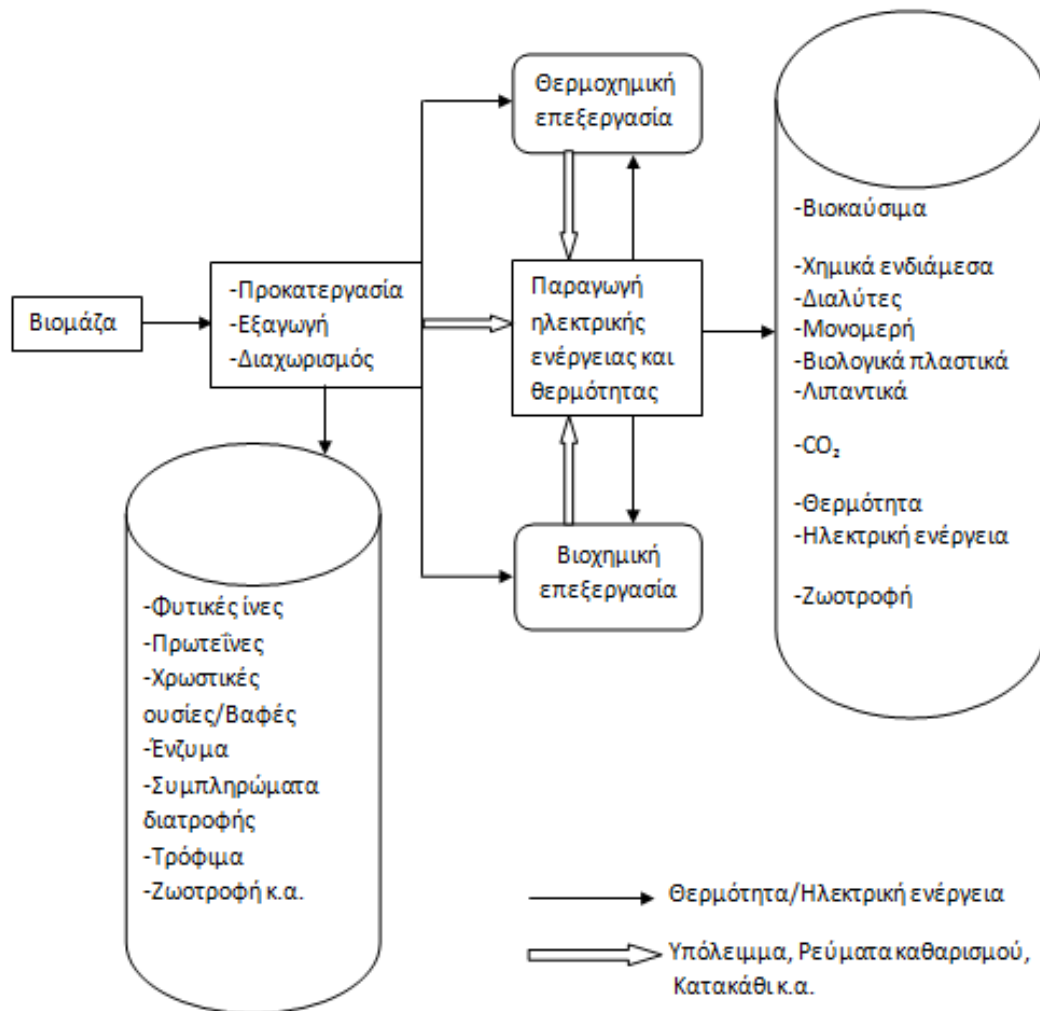
Εικόνα 29: Ζύμωση του αερίου σύνθεσης σε αιθανόλη.

Ένα βιοδιυλιστήριο θα μπορούσε, για παράδειγμα, να παράγει μικρές ποσότητες ενός ή περισσότερων χημικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, μεγάλες ποσότητες υγρών καυσίμων μεταφορών μικρότερης αξίας και ταυτόχρονα να παράγει ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα για ίδια χρήση και ίσως για πώληση (Subhadra et al., 2010 ; National Renewable Energy Laboratory, 2008). Με τη συμπαγωγή των χημικών προϊόντων, το κόστος παραγωγής των δευτερογενών φορέων ενέργειας (καύσιμα, θερμότητα, ισχύς) καθίσταται πιο κερδοφόρο, ιδιαίτερα στην περίπτωση που η βιοδιύλιση ενσωματώνεται στις υπάρχουσες βιομηχανίες χημικών, υλικών και ενέργειας (Demirbas and Demirbas, 2010). Η δημιουργία βιοδιυλιστηρίων στοχεύει στην αντικατάσταση των διυλιστηρίων πετρελαίου, τα οποία παράγουν πολλαπλά καύσιμα και προϊόντα από ακατέργαστο πετρέλαιο (Cherubini and Ulgiati, 2010 ; National Renewable Energy Laboratory, 2008 ; Taylor, 2008).

Τα βιοδιυλιστήρια κατηγοριοποιούνται με βάση την πρώτη ύλη τους, τις τεχνολογίες παραγωγής που ενσωματώνονται σε αυτά και τέλος με βάση την τεχνολογία μετατροπής που εφαρμόζουν. Αναλυτικότερα στοιχεία παρουσιάζονται στον Πίνακα 33.

Παρά το γεγονός ότι η εφαρμογή της ιδέας του βιοδιυλιστηρίου στη χημική βιομηχανία είναι σε εξέλιξη, βιομηχανικά βιοδιυλιστήρια συναντώνται σπάνια. Ωστόσο, η ανάπτυξη των βιοδιυλιστηρίων στην Ευρώπη, τις Η.Π.Α. και τη Βραζιλία δείχνει μια θετική τάση, η οποία μπορεί να εξαπλωθεί σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς ανά τον κόσμο. Γνωστά παραδείγματα

βιοδιυλιστηρίων που βρίσκονται σε λειτουργία είναι οι βιομηχανίες χαρτοπολτού όπως η Lenzing AG (Αυστρία), η Portucel Soporcel (Πορτογαλία), η Zellstoff Stendal (Γερμανία) ή εταιρείες που χρησιμοποιούν γεωργικά υπολείμματα για την παραγωγή ενεργειακών και προστιθέμενης αξίας προϊόντων όπως η INBICON (Δανία), η Ensyn (Καναδάς), η Cristal Union (Γαλλία) και η DuPont (Η.Π.Α.) (International Energy Agency, 2009).



Εικόνα 30: Απεικόνιση βιοδιυλιστηρίου (Smith, 2007).

Η συνεχιζόμενη ανάπτυξη των ανωτέρω βιοδιυλιστηρίων, αλλά και η δημιουργία νέων, μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία μεγαλύτερης ποικιλίας πρώτων υλών, τεχνολογιών και παραπροϊόντων. Επίσης, μπορεί να επιτευχθεί βιώσιμη διαχείριση της βιομάζας που θα οδηγήσει στην παραγωγή ενός ευρέος φάσματος βιολογικών προϊόντων και ενέργειας. Γενικότερα, η υιοθέτηση της ιδέας του βιοδιυλιστηρίου μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στην ολοκληρωμένη ανάπτυξη ενός κράτους (International Energy Agency, 2009).

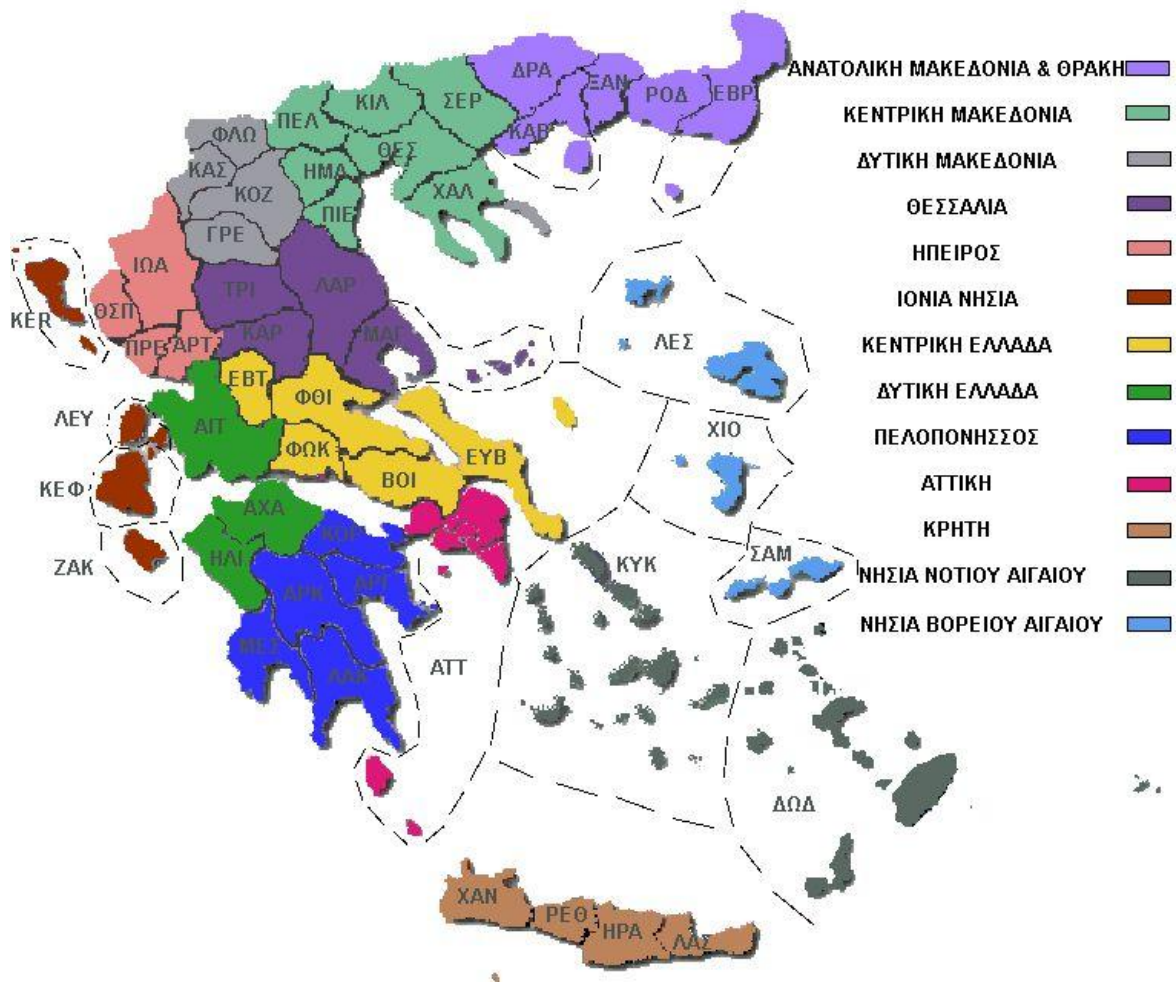
Πίνακας 33: Κατηγοριοποίηση βιοδιυλιστηρίων: ^a με βάση την πρώτη ύλη, ^b με βάση την τεχνολογία παραγωγής, ^c με βάση την πορεία μετατροπής (Demirbas and Demirbas, 2010).

^a Κατηγορία βιοδιυλιστηρίου	Πρώτη ύλη	Προϊόντα
Πράσινο βιοδιυλιστήριο	Χόρτα, Πράσινα φυτά	Αιθανόλη
Βιοδιυλιστήριο σιτηρών	Σιτηρά, Αμυλούχα φυτά, Σακχαρούχα φυτά	Βιοαιθανόλη
Βιοδιυλιστήριο ελαιούχων σπόρων	Καλλιέργειες ελαιούχων σπόρων, Ελαιούχα φυτά	Φυτικά έλαια, Βιοντήζελ
Βιοδιυλιστήριο δασικής βιομάζας	Δασικά υπολείμματα, Φλοιοί, Πριονίδια, Ίνες, Υγρά από πολτοποίηση	Καύσιμα, Ενέργεια, Χημικά προϊόντα, Διάφορα υλικά
Βιοδιυλιστήριο λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας	Γεωργικά απόβλητα, Υπολείμματα καλλιιεργειών, Αστικά απόβλητα ξύλου, Βιομηχανικά οργανικά απόβλητα	Βιοαιθανόλη, Βιο-έλαιο, Αέρια προϊόντα
^b Γενεά βιοδιυλιστηρίου	Πρώτη ύλη	Προϊόντα
Πρώτη	Σάκχαρα, Άμυλο, Φυτικά έλαια, Ζωικά λίπη	Βιοαλκοόλες, Φυτικά έλαια, Βιοντήζελ, Βιοσυνθετικό αέριο, Βιοαέριο
Δεύτερη	Καλλιέργειες μη βρώσιμων φυτών, Άχυρο σίτου, Καλαμπόκι, Ξύλο, Στερεά απόβλητα, Ενεργειακές καλλιέργειες	Βιοαλκοόλες, Βιο-έλαιο, Βιο-DMF, Βιοϋδρογόνο, Βιο-ντήζελ (Fischer- Tropsch)
Τρίτη	Φύκη	Φυτικά έλαια, Βιοντήζελ, Καύσιμο αεριωθούμενων
Τέταρτη	Φυτικά έλαια, Βιοντήζελ	Βιολογική βενζίνη
^c Βιοδιυλιστήριο	Προϊόντα	
Με βάση το συνθετικό αέριο	Συνθετικό αέριο, Υδρογόνο, Μεθανόλη, Διμεθυλαιθέρας, Ντήζελ (Fischer - Tropsch)	
Με βάση την πυρόλυση	Βιο-έλαιο, Καύσιμο ντήζελ, Χημικά προϊόντα, Οξυγονούχες ενώσεις, Υδρογόνο	
Με βάση την υδροθερμική αναβάθμιση	C _x H _x , Καύσιμο ντήζελ, Χημικά προϊόντα	
Με βάση τη ζύμωση	Βιοαιθανόλη	
Με βάση τα φυτικά έλαια	Βιοντήζελ, Καύσιμο ντήζελ, Βενζίνη	

4. Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΕΛΛΑΔΙΚΟΥ ΧΩΡΟΥ

4.1 Γενικά χαρακτηριστικά

Η Ελλάδα είναι χώρα της Νοτιοανατολικής Ευρώπης και βρίσκεται στο νοτιότερο άκρο της Βαλκανικής χερσονήσου, στην Ανατολική Μεσόγειο. Καταλαμβάνει την 97^η θέση ανάμεσα στις 100 μεγαλύτερες χώρες του κόσμου και πρωτεύουσά της είναι η Αθήνα. Έχει έκταση 131.957 km², αποτελείται από 13 περιφέρειες (Εικόνα 31) και σύμφωνα με στοιχεία της Ελληνικής Στατιστικής Αρχής ο μόνιμος πληθυσμός της χώρας ανέρχεται στα 10.816.286 κατοίκους. Το κλίμα της χώρας είναι τυπικά μεσογειακό, με σχετικά ζεστά και ξηρά καλοκαίρια, ήπιους και βροχερούς χειμώνες και γενικότερα μακρές περιόδους ηλιοφάνειας κατά τη μεγαλύτερη διάρκεια του χρόνου (Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία, 2014). Στον Πίνακα 34 παρουσιάζεται αναλυτικά ο μόνιμος πληθυσμός και η έκταση κάθε περιφέρειας της χώρας.



Εικόνα 31: Οι 13 περιφερειακές ενότητες της Ελλάδας.

Σύμφωνα με στοιχεία του Υπουργείου Παραγωγικής Ανασυγκρότησης Περιβάλλοντος και Ενέργειας σχετικά με την ενεργειακή κατάσταση της Ελλάδας, ο λιγνίτης αποτελεί την κύρια πηγή ενέργειας ενώ σημαντική πηγή αποτελεί και το πετρέλαιο. Παρ' όλα αυτά, υπάρχει μια σταθερή συμβολή της υδροηλεκτρικής ενέργειας στη συνολική ηλεκτρική παραγωγή, μια σταδιακή αύξηση

Πίνακας 34: Έκταση και μόνιμος πληθυσμός ανά περιφέρεια (ΕΛ.ΣΤΑΤ., 2011).

Περιφέρεια	Έκταση (km ²)	Πληθυσμός (κάτοικοι)
Κεντρικής Μακεδονίας	18.811	1.882.108
Στερεάς Ελλάδας	15.549	547.390
Πελοποννήσου	15.490	577.903
Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης	14.157	608.132
Θεσσαλίας	14.037	732.762
Δυτικής Ελλάδας	11.350	679.796
Δυτικής Μακεδονίας	9.451	283.689
Ηπείρου	9.203	336.856
Κρήτης	8.336	623.065
Νοτίου Αιγαίου	5.286	309.015
Βορείου Αιγαίου	3.836	199.231
Αττικής	3.808	3.828.434
Ιονίων Νήσων	2.307	207.855
Σύνολο Χώρας	131.957	10.816.286

των σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από φυσικό αέριο και μια μικρή αλλά συνεχής αύξηση των εγκατεστημένων σταθμών παραγωγής αιολικής ενέργειας. Τα ανωτέρω σηματοδοτούν μια νέα εποχή για τη διείσδυση των ανανεώσιμων πόρων στην Ελλάδα και την παραγωγή ενέργειας μέσω της αξιοποίησής τους.

Όσον αφορά στη βιομάζα, μπορεί να αποτελέσει μια σημαντική πρώτη ύλη στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και στην παραγωγή ενέργειας για θέρμανση, ψύξη και χρήση στον τομέα των μεταφορών. Η ετήσια διαθέσιμη βιομάζα από γεωργικά και δασικά υπολείμματα στον Ελλαδικό Χώρο ισοδυναμεί με το 30 - 40% της συνολικής κατανάλωσης πετρελαίου στη χώρα (Dimitroulopoulou et al., 2009). Ειδικότερα, η διαθέσιμη βιομάζα της χώρας από καλλιέργειες εκτιμάται στα 7,5 εκατομμύρια τόνους και από δασικά υπολείμματα στα 2,7 εκατομμύρια τόνους. Παρά το γεγονός αυτό, στην Ελλάδα σήμερα μόνο το 3% της συνολικά απαιτούμενης ενέργειας καλύπτεται από βιομάζα, η οποία χρησιμοποιείται κυρίως για τη θέρμανση κατοικιών (Mondol and Koumpetsos, 2013).

Στο αμέσως επόμενο υπο-κεφάλαιο θα υπάρξει μια σύντομη ανάλυση σχετικά με το κατά πόσο η παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων από βιομάζα έχει εδραιωθεί στην Ελλάδα και έχει διεισδύσει στον ενεργειακό τομέα της χώρας.

4.2 Παραγωγή και χρήση βιοκαυσίμων

Η αυξανόμενη ατμοσφαιρική ρύπανση από τη χρήση ορυκτών καυσίμων, η διαφαινόμενη εξάντληση των αποθεμάτων αργού πετρελαίου αλλά και η οικονομική εξάρτηση από τις

ευμετάβλητες αγορές του αργού πετρελαίου, είναι μόνο μερικοί από τους λόγους που οδήγησαν και την Ελλάδα στην αναζήτηση νέων, φιλικότερων προς το περιβάλλον, πηγών ενέργειας όπως τα βιοκαύσιμα.

Οι θεσμοί της Ευρωπαϊκής Ένωσης αναγνώρισαν το σημαντικό ρόλο που δύνανται να διαδραματίσουν τα βιοκαύσιμα στο άμεσο μέλλον στον ενεργειακό τομέα και έτσι θέσπισαν άμεσα το νομικό πλαίσιο που διέπει τη χρήση τους. Όπως προαναφέρθηκε, η Ε.Ε. με την κοινοτική Οδηγία 2003/30/ΕΚ επιδίωξε να προάγει τη χρήση βιοκαυσίμων στα κράτη μέλη της θέτοντας στόχους για την ελάχιστη αναλογία βιοκαυσίμων που θα πρέπει να διατίθεται στις αγορές των κρατών μελών. Η κατάργησή της με τη θέσπιση της Οδηγίας 2009/28/ΕΚ, οδήγησε στον ορισμό υποχρεωτικών εθνικών στόχων για τα κράτη μέλη της Ε.Ε. σχετικά με το συνολικό μερίδιο ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στην ακαθάριστη τελική κατανάλωση ενέργειας και το μερίδιο ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στις μεταφορές. Η ενσωμάτωση της Οδηγίας 2003/30/ΕΚ στην Ελληνική νομοθεσία πραγματοποιήθηκε δύο χρόνια αργότερα με τον Νόμο 3423 περί εισαγωγής στην ελληνική αγορά των βιοκαυσίμων (ειδικά του βιοντίζελ) με στόχο τη χρήση τους το 2010. Με τον Νόμο 3769 του 2009 πραγματοποιήθηκε περαιτέρω προώθηση του βιοντίζελ στην αγορά ενώ ορίστηκε και το πλαίσιο για την εισαγωγή της βιοαιθανόλης στην αγορά. Όσον αφορά στην Οδηγία 2009/28/ΕΚ ενσωματώθηκε στην Ελληνική νομοθεσία τρία χρόνια αργότερα από τη θέσπισή της, με τον νόμο 4062 του 2012. Όπως παρατηρείται, υπήρξε καθυστέρηση στην υιοθέτηση μέτρων για την ένταξη των βιοκαυσίμων στην ελληνική αγορά. Συνεπώς, λαμβάνοντας υπόψη το Ευρωπαϊκό και κατ' επέκταση το Ελληνικό θεσμικό πλαίσιο, που στοχεύει στην προώθηση της χρήσης των βιοκαυσίμων στην Ελλάδα, κρίνεται απαραίτητο να εξεταστεί κατά πόσο έχουν επιτευχθεί ή δύνανται να επιτευχθούν οι στόχοι που τίθενται από τη νομοθεσία.

Η παραγωγή βιοκαυσίμων στην Ελλάδα συγκεντρώνεται σε εταιρείες παραγωγής βιοντίζελ. Η διάθεση βιοντίζελ στην Ελλάδα ξεκίνησε τον Δεκέμβριο του 2005, όταν οι πρώτες ποσότητες διακινήθηκαν από την εταιρεία ΕΛ.ΒΙ. - ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΒΙΟΠΕΤΡΕΛΑΙΑ Α.Β.Ε.Ε. προς τα διυλιστήρια της χώρας, για ανάμειξη με το πετρέλαιο κίνησης. Σύμφωνα με στοιχεία της 6^{ης} Εθνικής Έκθεσης, σχετικά με την προώθηση της χρήσης των βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων για μεταφορές στην Ελλάδα την περίοδο 2005-2010, οι ελληνικές εταιρείες παραγωγής βιοντίζελ με εγχώριες μονάδες παραγωγής είχαν δυναμικότητα 702.450 ΜΤ το χρονολογικό έτος 2008 (Πίνακας 35). Ακόμη, το ίδιο έτος δραστηριοποιήθηκαν εταιρείες εισαγωγής βιοντίζελ οι οποίες φαίνονται στον Πίνακα 36. Οι ετήσιες απαιτούμενες ποσότητες βιοντίζελ παράγονται κατά προτεραιότητα στις μονάδες παραγωγής βιοντίζελ της χώρας, χρησιμοποιώντας εγχώριες πρώτες ύλες όπως τα φυτικά έλαια (π.χ. βαμβακέλαιο, σογιέλαιο), ο ηλιάνθος, η ελαιοκράμβη κ.α., ενώ οι επιπλέον αυτών ποσότητες είτε παράγονται από εισαγόμενες πρώτες ύλες είτε εισάγονται ως τελικό προϊόν από άλλα κράτη μέλη. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά στην ποσότητα βιοντίζελ που διακινείται στην ελληνική αγορά, το 99,3% παράγεται στη χώρα ενώ ένα ποσοστό της τάξης του 0,4% εισάγεται από χώρες της Ε.Ε. και από τρίτες χώρες (*European Commission, 2011*). Έρευνα πραγματοποιείται σχετικά με την αξιοποίηση των απόβλητων βρώσιμων ελαίων και λιπών για παραγωγή βιοντίζελ 2^{ης} γενεάς.

Πίνακας 35: Ελληνικές εταιρείες παραγωγής βιοντίζελ με εγχώριες μονάδες παραγωγής (ΥΠΕΚΑ, 2010).

Εταιρεία	Δυναμικότητα έτους 2008 (ΜΤ)
ΕΛ.ΒΙ. - ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΒΙΟΠΕΤΡΕΛΑΙΑ Α.Β.Ε.Ε.	79.200
ΠΑΥΛΟΣ Ν. ΠΕΤΤΑΣ Α.Β.Ε.Ε.	99.000
VERT OIL Α.Ε.	10.450
AGROINVEST Α.Ε.Β.Ε.	230.000
STAFF COLOUR - ENERGY Α.Β.Ε.Ε.	11.000
ΕΚΚΟΚΚΙΣΤΗΡΙΑ - ΚΛΩΣΤΗΡΙΑ ΒΟΡΕΙΟΥ ΕΛΛΑΔΟΣ Α.Ε.	6.600
ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ Ε.Π.Ε.	21.000
ΕΛΙΝ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ Α.Ε.	73.300
ΒΙΟΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΑΠΑΝΤΩΝΙΟΥ Α.Ε.	9.000
MIL OIL HELLAS Α.Ε.	9.900
ΦΥΤΟΕΝΕΡΓΕΙΑ Α.Ε.	21.000
GF ENERGY Α.Ε.	99.000
ΜΑΝΟΣ Α.Ε.	33.000
Συνολική δυναμικότητα	702.450

Πίνακας 36: Εταιρείες εισαγωγής βιοντίζελ (ΥΠΕΚΑ, 2010).

Εταιρεία	Προέλευση βιοντίζελ
ΜΟΤΟΡ ΟΙΛ (ΕΛΛΑΣ) ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΑ ΚΟΡΙΝΘΟΥ Α.Ε.	Εισαγωγή από εταιρείες Ε.Ε.
BIODIESEL Α.Ε.	Εισαγωγή από εταιρείες Ε.Ε.
DP LUBRIFICANTI SRL	Απευθείας εισαγωγή από μονάδες παραγωγής Ε.Ε.
CAFFARO CHIMICA SRL	Απευθείας εισαγωγή από μονάδες παραγωγής Ε.Ε.

Τα τελευταία χρόνια στην Ελλάδα ένα μικρό ποσοστό βιοντίζελ είναι προαναμεμιγμένο με το διατιθέμενο πετρέλαιο κίνησης. Σε ότι αφορά το ποσοστό ανάμειξης, στο τέλος του 2005 ήταν 2,5% κατ' όγκο σε βιοντίζελ, σύντομα ανέβηκε στο 4,5%, ενώ από τις αρχές του 2010 ανήλθε στο 6,5%. Στις αρχές του 2013 διατίθεται στην Ελλάδα το καύσιμο Β7, το οποίο είναι ουσιαστικά πετρέλαιο κίνησης αποτελούμενο από αυτούσιο βιοντίζελ σε ποσοστό που φτάνει το 7%. Η ανάμειξη πραγματοποιείται είτε από τα διυλιστήρια είτε από τις εταιρίες που εισάγουν πετρέλαιο κίνησης, προτού το καύσιμο διατεθεί στην αγορά. Το καύσιμο Β7 διατίθεται σε οποιοδήποτε πρατήριο υγρών καυσίμων εντός της Ελληνικής Επικράτειας (ΥΠΕΚΑ, 2015). Στον Πίνακα 37 φαίνεται η ετήσια παραγωγή βιοντίζελ στην Ελλάδα για τα χρονολογικά έτη 2008 έως 2012.

Πίνακας 37: Παραγωγή βιοντίζελ στην Ελλάδα τα χρονολογικά έτη 2008 έως 2012
(U.S. Energy Information Administration).

Χρονολογικό έτος	2008	2009	2010	2011	2012
Παραγωγή (χιλιάδες βαρέλια ανά ημέρα)	1,3	1,4	2,4	2	2,3

Ένα άλλο βιοκαύσιμο το οποίο παράγεται στην Ελλάδα και θεωρείται από πολλούς ο ενεργειακός φορέας του μέλλοντος είναι το βιοαέριο. Η κύρια αγορά βιοαερίου στην Ελλάδα αφορά στην ηλεκτροπαραγωγή (από Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (Χ.Υ.Τ.Α.) και βιολογικούς καθαρισμούς), ενώ η κάλυψη θερμικών αναγκών είναι περιορισμένη (γίνεται μόνο για εσωτερική χρήση στις μονάδες αναερόβιας χώνευσης) (Σιούλας *et al.*, 2008). Το χρονολογικό έτος 2007 λειτουργούσαν στην Ελλάδα 15 μονάδες βιοαερίου (Εικόνα 32). Το ίδιο έτος η συνολική ισχύς των εγκατεστημένων μονάδων ηλεκτροπαραγωγής ανήλθε στα 37,4 MW και η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια στις 155,9 GWh (ΚΑΠΕ, 2012). Σύμφωνα με τη βάση δεδομένων της Ρυθμιστικής Αρχής Ενέργειας έχουν δοθεί 73 άδειες μονάδων παραγωγής βιοαερίου από οργανικό υλικό, συνολικής ισχύος 399,7 MW. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στις υπάρχουσες μονάδες αφορούν κυρίως αγροτοβιομηχανικά απόβλητα και απόβλητα των Χ.Υ.Τ.Α.. Στις υφιστάμενες μονάδες παραγωγής βιοαερίου συμπεριλαμβάνονται: (1) η μονάδα βιοαερίου στον Χ.Υ.Τ.Α. Άνω Λιοσίων της Αθήνας, ισχύος 23,5 MW, όπου το παραγόμενο βιοαέριο χρησιμοποιείται σε μηχανές εσωτερικής καύσης, (2) η μονάδα βιοαερίου ισχύος 11,4 MW, μέρος της μονάδας επεξεργασίας αστικών αποβλήτων στο νησί της Ψυττάλειας (έργο της ΕΥΔΑΠ), που λειτουργεί με στόχο την ενεργειακή αξιοποίηση με συμπαραγωγή της παραγόμενης ιλύος από τη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων και (3) η μονάδα ισχύος 5MW στον Χ.Υ.Τ.Α. των Ταγαράδων της Θεσσαλονίκης.

Όσον αφορά στη βιοαιθανόλη, δεν έχουν ακόμη αναπτυχθεί μονάδες παραγωγής στη χώρα και δεν υπάρχει παραγωγή ή εισαγωγή για χρήση ως καύσιμο στον τομέα των μεταφορών. Αξίζει να αναφερθεί ότι η παραγωγή της στην Ελλάδα είχε συνδεθεί με το σχέδιο μετατροπής των εργοστασίων της Ελληνικής Βιομηχανίας Ζάχαρης στη Λάρισα και στην Ξάνθη σε εργοστάσια παραγωγής βιοαιθανόλης, το οποίο όμως ναυάγησε. Η βιοαιθανόλη θα παραγόταν σε συνδυασμό με την παραγωγή υψηλής διατροφικής αξίας ζωοτροφών, ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Το 51,3% της βιοαιθανόλης που διακινείται στην ελληνική αγορά (δεν προορίζεται για αυτοκίνηση) εισάγεται από χώρες της Ε.Ε. και το 48,7% από τρίτες χώρες (European Commission, 2011). Αρκετές μελέτες γίνονται σε εργαστηριακό επίπεδο σχετικά με την παραγωγή βιοαιθανόλης από ποικίλες πρώτες ύλες, όπως για παράδειγμα σπόρους σιτηρών, καλαμπόκι, ζαχαρότευτλα και γλυκό σόργο. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται έρευνα σχετικά με την παραγωγή βιοαιθανόλης από υπολειμματική βιομάζα, ενώ εγκατάσταση βιομετατροπής των ξηραμένων οικιακών βιοαποβλήτων των δήμων Παπάγου-Χολαργού και Ασπροπύργου σε βιοαιθανόλη έχει εγκατασταθεί στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Ειδικότερα, η ανωτέρω μονάδα έχει εγκατασταθεί στο πλαίσιο του προγράμματος Waste2Bio, το οποίο συγχρηματοδοτείται από το χρηματοδοτικό όργανο LIFE+ της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, προκειμένου να παραχθεί αλκοόλη και να μελετηθεί ως προς τα ποιοτικά της χαρακτηριστικά,



Εικόνα 32: Μονάδες βιοαερίου στην Ελλάδα (σε λειτουργία το χρονολογικό έτος 2007) (ΚΑΠΕ, 2012).

ώστε μελλοντικά να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο στην αυτοκίνηση (*Unit of Environmental Science and Technology, 2015*). Τέλος, στην Ελλάδα δεν υπάρχουν μονάδες παραγωγής βιοβουτανόλης και βιοϋδρογόνου, ενώ η παραγωγή τους εξετάζεται σε εργαστηριακό επίπεδο.

Η μεγάλη καθυστέρηση που έχει σημειωθεί στην Ελλάδα, σχετικά με τη διείσδυση των βιοκαυσίμων στις μεταφορές, είχε σαν αποτέλεσμα και την αδυναμία επίτευξης των στόχων που τίθενται από τη νομοθεσία. Το 2005 η Ελλάδα απείχε δραματικά από τον ενδεικτικό στόχο του 2% για τη συμμετοχή των βιοκαυσίμων στις μεταφορές, καθώς η διάθεση βιοντίζελ στην ελληνική αγορά ξεκίνησε στο τέλος του έτους και πιο συγκεκριμένα τον Δεκέμβριο του 2005. Επίσης, από το 2005 και έως το 2010 δεν μπόρεσαν να επιτευχθούν για κανένα έτος οι στόχοι που το κράτος είχε θέσει και κατ' επέκταση ο εθνικός στόχος διείσδυσης των βιοκαυσίμων στις μεταφορές σε ποσοστό 5,75% μέχρι το 2010 (*IOBE, 2010*). Προκειμένου να προσεγγισθεί ο στόχος 10% για το μερίδιο της ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στις μεταφορές το 2020, το πρώην Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής είχε υπολογίσει και συμπεριλάβει στις δεσμεύσεις της χώρας προς την Ευρωπαϊκή Ένωση την απορρόφηση 345.000 t βιοκαυσίμων για το 2014 και 634.000 t για το 2020.

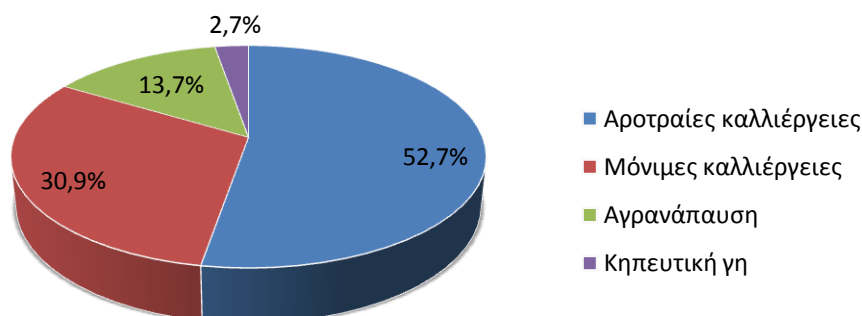
Συμπερασματικά, η αξιοποίηση της βιομάζας για παραγωγή βιοκαυσίμων στον Ελλαδικό Χώρο βρίσκεται σε αρκετά πρώιμο στάδιο και απαιτείται η διαμόρφωση ενός ολοκληρωμένου σχεδίου διαχείρισής της, με απώτερο στόχο την ολοένα και αυξανόμενη διείσδυσή της στον ενεργειακό τομέα της χώρας σύμφωνα με τις επιταγές της Ευρωπαϊκής και Ελληνικής νομοθεσίας. Στο πλαίσιο αυτό, η στροφή προς τη χρήση υπολειμματικής βιομάζας (βιοαπόβλητα, γεωργικά και δασικά υπολείμματα, βιομηχανικά και κτηνοτροφικά απόβλητα, ιλύς βιολογικών καθαρισμών) ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοκαυσίμων, θα συντελέσει στον περιορισμό της εναπόθεσής της στους χώρους ταφής και συγχρόνως στον περιορισμό της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος από τη διάθεσή της αλλά και από τις επιπτώσεις της χρήσης συμβατικών μορφών ενέργειας.

4.3 Θεωρητικά διαθέσιμο δυναμικό υπολειμματικής βιομάζας

Στο παρόν υπο-κεφάλαιο θα γίνει μια όσο το δυνατόν ακριβέστερη εκτίμηση της διαθέσιμης υπολειμματικής βιομάζας της χώρας, προκειμένου να εκτιμηθεί κατά πόσο η παραγωγή βιοκαυσίμων από υπολειμματική βιομάζα είναι εφικτή στην Ελλάδα.

Αγροτικά Υπολείμματα

Σύμφωνα με στοιχεία της Ελληνικής Στατιστικής Αρχής, η συνολική καλλιεργούμενη γεωργική γη της Ελλάδας ανέρχεται στα 36.766,1 χιλ. στρέμματα, εκ των οποίων τα 31.745,5 χιλ. στρέμματα καλλιεργούνται. Το 52,7% της καλλιεργούμενης έκτασης (19.389,1 χιλ. στρέμματα) καταλαμβάνουν οι αροτραίες καλλιέργειες, το 30,9 % (11.369,3 χιλ. στρέμματα) οι μόνιμες καλλιέργειες, το 2,7 % (987,1 χιλ. στρέμματα) οι κηπευτικές καλλιέργειες και το 13,7% (5.020,6 χιλ. στρέμματα) οι αγραναπαύσεις (Εικόνα 33).



Εικόνα 33: Κατανομή των γεωργικών εκτάσεων στην Ελλάδα.

Δύο είναι οι κύριες κατηγορίες αγροτικών υπολειμμάτων. Τα υπολείμματα των ετήσιων καλλιεργειών (σιτηρά, ρύζι, καλαμπόκι, βαμβάκι, καπνός και ζαχαρότευτλα) και των εποχιακών καλλιεργειών (κλαδέματα δέντρων και αμπελώνων). Τα γεωργικά υπολείμματα αποτελούν μια σημαντική πηγή ενέργειας στις αγροτικές περιοχές της Ελλάδας και συνεισφέρουν στην ενεργειακή παραγωγή κυρίως με την καύση των ξύλων. Στον Πίνακα 38 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των γεωργικών υπολειμμάτων που προκύπτουν από την ελληνική αγροτική δραστηριότητα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας. Πιο αναλυτικά, στον

συγκεκριμένο πίνακα αναφέρονται οι κύριες καλλιέργειες που συναντώνται στον Ελλαδικό Χώρο και ο τύπος του υπολείμματος που παράγεται από κάθε μία. Επιπροσθέτως, παρατίθενται συντελεστές που υποδεικνύουν την αναλογία παραγόμενου προϊόντος και υπολείμματος, στοιχεία σχετικά με την περιεχόμενη υγρασία σε κάθε είδους υπόλειμμα καθώς και το ποσοστό διαθεσιμότητάς του για παραγωγή ενέργειας.

Ένα μέρος από τις συνολικά παραγόμενες ποσότητες γεωργικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα προορίζεται για συγκεκριμένη χρήση. Για παράδειγμα, το άχυρο της καλλιέργειας σιτηρών χρησιμοποιείται ως ζωοτροφή ή λίπασμα. Έτσι, το ποσοστό διαθεσιμότητάς του για παραγωγή ενέργειας προκύπτει από την ποσότητα αυτού που δεν καταναλώνεται στην κύρια χρήση του. Όσον αφορά στις δενδρώδεις καλλιέργειες βασικό υπόλειμμα είναι τα κλαδέματα, τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως ως πρώτη ύλη για θέρμανση. Έτσι, η συνολική ποσότητα των υπολειμμάτων που συλλέγεται είναι διαθέσιμη για παραγωγή ενέργειας, με εξαίρεση ένα μικρό ποσοστό της το οποίο παραμένει στην καλλιεργούμενη γη ώστε να δράσει ως λίπασμα. Γενικότερα, τόσο η κύρια χρήση κάθε υπολείμματος όσο και οι δυσκολίες στη συγκομιδή και στον χειρισμό του διαμορφώνουν την εκτιμώμενη διαθεσιμότητα κάθε υπολείμματος για παραγωγή ενέργειας (Alexoroulou et al., 1999).

Όμως, εκτός από τα στοιχεία του Πίνακα 38, τα οποία αποτελούν τη βάση για τους υπολογισμούς των παραγόμενων ποσοτήτων των βασικών αγροτικών υπολειμμάτων της Ελλάδας, είναι απαραίτητη η γνώση κάποιων επιπλέον στοιχείων. Ειδικότερα, κρίνεται απαραίτητη η γνώση της καλλιεργούμενης γεωργικής γης ανά είδος καλλιέργειας και η μέση απόδοση κάθε φυτικής καλλιέργειας, οι οποίες παρουσιάζονται μαζί με τις υπολογισμένες παραγόμενες ποσότητες αγροτικών υπολειμμάτων στον Πίνακα 39.

Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια της εξίσωσης:

$$\text{Συνολική ποσότητα αγροτικού υπολείμματος (t/yr σε ξηρή βάση)} = [(καλλιεργούμενη \text{ γεωργική γη (στρέμματα)} * \text{μέση απόδοση (kg/στρέμμα)} * 10^{-3} \text{ t/kg}) / (\text{αναλογία προϊόντος/υπολείμματος})] * [(100-\text{υγρασία})/100] * \text{διαθεσιμότητα}/100$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα στοιχεία σχετικά με την καλλιεργούμενη γεωργική γη κάθε καλλιέργειας ελήφθησαν από την Ετήσια Γεωργική Στατιστική Έρευνα του χρονολογικού έτους 2012, ενώ οι μέσες αποδόσεις των φυτικών καλλιεργειών στην Ελλάδα από συγκεκριμένη βιβλιογραφική πηγή (Ταβουλάρης, 2012).

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 39, το θεωρητικά διαθέσιμο δυναμικό γεωργικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας, ανήλθε στα **3.916.418,76 t** ξηρού βάρους το χρονολογικό έτος 2012. Στην Εικόνα 34 παρουσιάζονται με τη μορφή ραβδογράμματος οι παραγόμενες ποσότητες των δέκα πρώτων γεωργικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα.

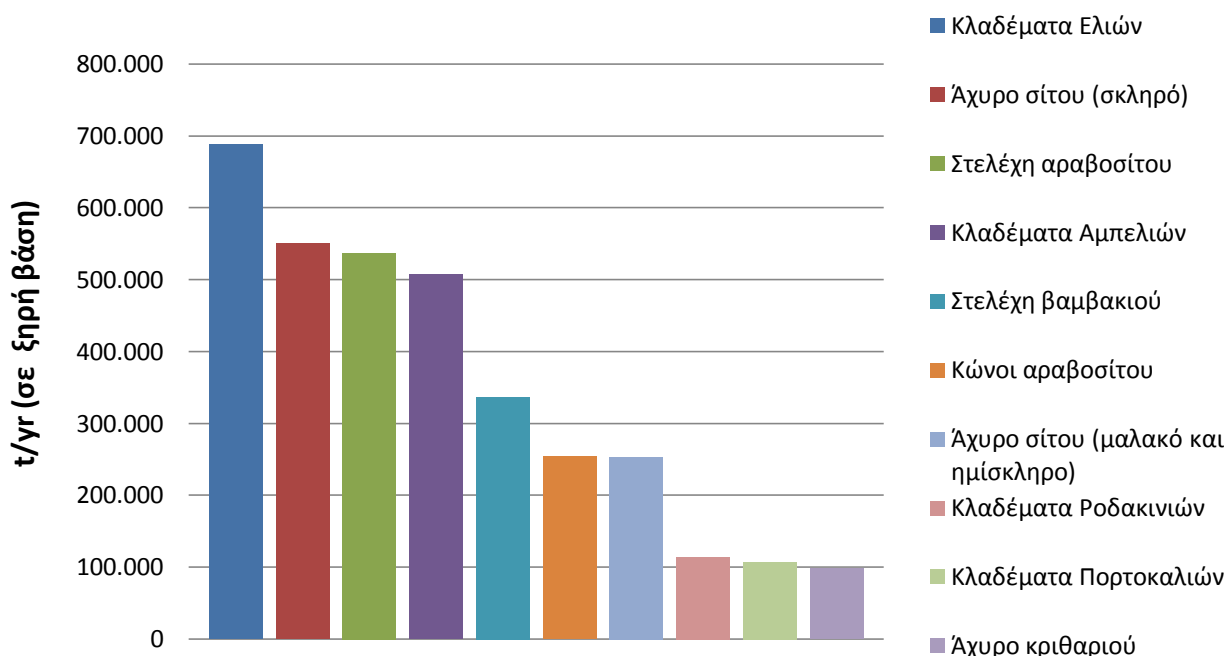
Πίνακας 38: Χαρακτηριστικά γεωργικών υπολειμμάτων (*European Bioenergy Networks, 2003*).

Καλλιέργεια	Τύπος Υπολείμματος	Αναλογία προϊόντος/υπολείμματος	Υγρασία (%)	Διαθεσιμότητα (%)	Θερμογόνος δύναμη (MJ/ kg ξηρού υλικού)
Σιτάρι	Άχυρο	1,00	15	50	17,9
Κριθάρι	Άχυρο	1,24	15	50	17,5
Καλαμπόκι	Κώνοι	3,75	50	60	18,4
Καλαμπόκι	Στελέχη	1,42	60	60	18,5
Ηλίανθος	Άχυρο	0,50	40	60	14,2
Βαμβάκι	Στελέχη	0,50	45	60	18,2
Ζαχαρότευτλα	Φύλλα	2,51	75	50	14,6
Καπνός	Στελέχη	0,91	85	60	16,1
Αμπέλια	Κλαδέματα	1,20	40	80	18,3
Ρύζι	Άχυρο	1,00	25	60	16,7
Αμυγδαλιές	Κλαδέματα	0,28	40	80	18,4
Ελιές	Κλαδέματα	0,98	35	50	18,1
Ροδακινιές	Κλαδέματα	2,51	40	80	19,4
Αχλαδιές	Κλαδέματα	1,26	40	80	18,0
Μηλιές	Κλαδέματα	1,20	40	80	17,8
Βερικοκιές	Κλαδέματα	2,84	40	80	19,3
Λεμονιές	Κλαδέματα	2,22	40	80	17,6
Πορτοκαλιές	Κλαδέματα	2,90	40	80	17,6
Κερασιές	Κλαδέματα	1,20	40	80	19,1
Μανταρινιές	Κλαδέματα	1,55	40	80	17,6

Πίνακας 39: Παραγωγή γεωργικού υπολείμματος ανά είδος καλλιέργειας σε επίπεδο χώρας.

Είδος καλλιέργειας	Έκταση (στρέμματα)	Μέση απόδοση (kg/στρέμμα)	Παραγωγή προϊόντος (t/yr)	Παραγωγή γεωργικού υπολείμματος (t/yr σε ξηρή βάση)
Σιτηρά για καρπό				
Σιτάρι σκληρό	5.175.700,00	250	1.293.925,00	549.918,13
Αραβόσιτος (στελέχη)	2.117.100,00	1500	3.175.650,00	536.729,58
Αραβόσιτος (κώνοι)	2.117.100,00	1500	3.175.650,00	254.052,00
Σιτάρι μαλακό και ημίσκληρο	1.707.100,00	350	597.485,00	253.931,13
Κριθάρι	1.278.600,00	225	287.685,00	98.601,71
Ρύζι	307.700,00	700	215.390,00	96.925,50
Βιομηχανικά φυτά				
Βαμβάκι	2.922.400,00	175	511.420,00	337.537,20
Ηλίανθος	618.000,00	200	123.600,00	88.992,00
Ζαχαρότευτλα	109.800,00	8000	878.400,00	43.745,02
Καπνός	164.700,00	225	37.057,50	3.665,03

Μόνιμες καλλιέργειες				
Αμπελουργικές	844.700,00	1500	1.267.050,00	506.820,00
Κανονικοί Δενδρώνες				
Ελιές	8.302.320,10	250	2.075.580,03	688.330,11
Ροδακινιές	322.297,00	1850	596.249,45	114.023,80
Πορτοκαλιές	270.165,00	2400	648.396,00	107.320,72
Αμυγδαλιές	161.212,00	315	50.781,78	87.054,48
Μηλιές	87.036,00	1350	117.498,60	46.999,44
Κερασιές	110.300,00	750	82.725,00	33.090,00
Μανταρινιές	57.794,00	1600	92.470,40	28.635,99
Αχλαδιές	32.114,00	1200	38.536,80	14.680,69
Λεμονιές	36.784,00	1750	64.372,00	13.918,27
Βερικοκιές	46.713,00	1450	67.733,85	11.447,97



Εικόνα 34: Παραγόμενες ποσότητες των δέκα πρώτων γεωργικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα.

Οι ανωτέρω υπολογισμοί που έγιναν για την Ελλάδα πραγματοποιήθηκαν και σε επίπεδο νομού και περιφέρειας, λαμβάνοντας υπόψη στοιχεία της Ελληνικής Στατιστικής Αρχής. Έτσι, όπως φαίνεται στους Πίνακες 40 και 41, προέκυψε το θεωρητικά διαθέσιμο δυναμικό γεωργικών υπολειμμάτων για κάθε περιφέρεια και κάθε νομό της χώρας. Σημειώνεται ότι δεν υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα για τις καλλιεργούμενες εκτάσεις ζαχαρότευτλων σε επίπεδο νομού. Επίσης, αξίζει να αναφερθεί ότι το θεωρητικά διαθέσιμο δυναμικό γεωργικών υπολειμμάτων της Ελλάδας, το οποίο προέκυψε από υπολογισμούς σε επίπεδο περιφέρειας, είναι ελάχιστα μεγαλύτερο από αυτό που προέκυψε από τους υπολογισμούς σε επίπεδο χώρας. Αυτή η μικρή διαφοροποίηση οφείλεται στο γεγονός ότι τα πιο πρόσφατα διαθέσιμα στοιχεία για τις περιφέρειες και τους νομούς της χώρας αναφέρονται στο χρονολογικό έτος 2007, εν αντιθέσει με αυτά της χώρας τα οποία αναφέρονται στο χρονολογικό έτος 2012. Στον Πίνακα 42 παρουσιάζονται τα κύρια γεωργικά υπολείμματα για κάθε περιφέρεια της χώρας.

Υπολείμματα γεωργικών βιομηχανιών

Σε ότι αφορά τα υπολείμματα γεωργικών βιομηχανιών που δύνανται να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας στην Ελλάδα, προέρχονται από την κονσερβοποίηση των φρούτων, τους ορυζόμυλους, τα ελαιουργεία και τέλος από τα εκκοκκιστήρια βαμβακιού (*European Bioenergy Networks, 2003*). Δεδομένου ότι δεν υπάρχουν επίσημα στοιχεία σχετικά με τις παραγόμενες ποσότητες βιομηχανικών αποβλήτων στον Ελλαδικό Χώρο, θα ακολουθηθεί συγκεκριμένη μεθοδολογία προκειμένου να εκτιμηθούν. Ειδικότερα, θα ληφθούν υπόψη συγκεκριμένα βιβλιογραφικά δεδομένα τα οποία συνδέουν την παραγόμενη ποσότητα του γεωργικού προϊόντος με αυτή του αντίστοιχου αποβλήτου. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ο φλοιός ρυζιού αποτελεί

Πίνακας 40: Θεωρητικά διαθέσιμο δυναμικό γεωργικών υπολειμμάτων ανά περιφέρεια.

Περιφέρεια	Θεωρητικά διαθέσιμο δυναμικό γεωργικών υπολειμμάτων (t/yr σε ξηρή βάση)
Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης	537.044,26
Κεντρικής Μακεδονίας	946.431,26
Δυτικής Μακεδονίας	246.336,31
Ηπείρου	98.546,56
Θεσσαλίας	513.748,41
Στερεάς Ελλάδας	275.905,12
Ιονίων Νήσων	105.592,17
Δυτικής Ελλάδας	335.837,83
Πελοποννήσου	446.377,32
Αττικής	64.342,21
Βορείου Αιγαίου	86.840,58
Νοτίου Αιγαίου	51.403,82
Κρήτης	253.584,62
Σύνολο Χώρας	3.961.990,47

περίπου το 20% του βάρους του ρυζιού, με μέση περιεκτικότητα σε υγρασία 10% (Saha et al., 2005 ; European Bioenergy Networks, 2003). Σε ότι αφορά τα παραπροϊόντα που παράγονται από τα εκκοκκιστήρια βαμβακιού αντιπροσωπεύουν το 10% του βάρους του ακόκκιστου βαμβακιού (Agblevor et al., 2003 ; European Bioenergy Networks, 2003). Τα κύρια χαρακτηριστικά των βιομηχανικών αποβλήτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 43.

Προκειμένου να υπολογιστούν οι ετήσιες παραγόμενες ποσότητες των κύριων βιομηχανικών αποβλήτων της Ελλάδας (Πίνακας 44) χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω εξίσωση:

$$\text{Συνολική ποσότητα βιομηχανικού υπολείμματος (t/yr σε ξηρή βάση)} = \text{παραγόμενη ποσότητα γεωργικού προϊόντος (t/yr)} * (\text{αναλογία υπολείμματος/προϊόντος}) * [(100-\text{υγρασία})/100]$$

Οι ετήσιες παραγόμενες ποσότητες των γεωργικών προϊόντων για το χρονολογικό έτος 2012, ελήφθησαν από τον Πίνακα 39.

Πίνακας 41: Θεωρητικά διαθέσιμο δυναμικό γεωργικών υπολειμμάτων σε επίπεδο νομού.

Γεωργικό Υπόλειμμα (t/year σε ξηρή βάση)

Νομός	Σίτου (μαλακό και ημίσκληρο)	Σίτου (σκληρό)	Άχυρο			Κώνοι		Στελέχη			Κλαδέματα				
			Κριθαριού	Ρυζιού	Ηλίανθου	Αραβοσίτου	Αραβοσίτου	Καπνού	Βαμβακιού	Πορτοκαλιών	Ροδακινιών	Μηλιών	Αμυγδαλιών	Ελιών	Αμπελών-Σταφιδαμπελιών
Δράμας	10.080,9	11.845,4	3.263,3	0,0	61,6	13.398,4	28.306,4	71,6	10.323,6	0,0	94,1	86,5	44,7	468,2	3.000,0
Καβάλας	3.449,8	2.106,2	1.019,6	5.685,8	0,0	25.796,5	54.499,6	49,5	899,9	35,5	174,7	419,1	8.090,9	8.222,9	16.800
Έβρου	25.355,9	40.531,5	3.672,2	510,2	14.045,5	17.793,2	37.591,3	43,9	34.203,2	0,0	63,4	138,4	327,7	2.181,9	3.000,0
Ξάνθης	10.880,6	3.174,8	850,1	0,0	52,56	15.587,5	32.931,4	571,3	5.193,4	0,0	3,8	29,5	0,0	497,6	600,0
Ροδόπης	11.089,9	17.657,9	4.106,6	0,0	1.345,9	2.574,6	5.439,3	1.286,6	32.063,3	0,0	10,2	130,9	187,4	770,3	1.200,0
Ημαθίας	1.047,2	4.229,1	1.004,3	1.662,4	1,4	6.089,9	12.866,2	110,3	16.671,5	0,0	64.507,4	10.378	551,5	199,8	4.200,0
Θεσ/κης	27.430,0	40.737,8	4.109,9	42.243,1	1.491,8	10.154,5	21.453,1	62,0	14.408,2	0,0	294,5	250,8	901,2	1.615,6	7.200,0
Κιλκίς	34.607,3	56.404,9	2.060,8	126,7	89,7	5.546,4	11.717,9	55,2	10.038,9	0,0	42,4	74,2	297,5	137,3	3.600,0
Πέλλας	5.668,3	7.557,2	2.568,5	187,2	0,0	12.080,1	25.521,3	31,7	16.482,2	0,0	64.314,5	7.941,8	173,4	462,9	3.600,0
Πιερίας	13.039,3	13.420,2	2.255,7	1.204,2	30,2	3.283,5	6.937,1	1.095,0	5.371,1	0,0	821,8	694,9	197,8	1.975,4	1.800,0
Σερρών	10.853,7	47.469,6	4.966,4	14.731,1	336,5	28.895,7	61.047,3	537,3	34.289,3	0,0	65,4	80,3	8.972,2	3.224,8	3.600,0
Χαλ/κής	4.186,2	28.809,5	2.987,5	0,0	50,3	305,9	646,4	0,9	2.312,4	26,1	90,2	61,8	458,3	22.507,4	7.800,0
Γρεβενών	22.947,3	960,2	4.981,2	0,0	39,3	1.221,6	2.580,9	32,2	2,1	0,0	0,0	265,8	82,2	5,6	1.200,0
Κασ/ριάς	11.119,9	4.700,4	783,8	0,0	0,0	971,2	2.051,8	23,2	0,0	0,0	30,6	7.318,8	11,2	0,0	1.200,0
Κοζάνης	32.030,0	42.696,7	6.332,8	0,0	1,8	8.823,8	18.641,8	61,6	35,7	0,0	2.692,3	4.195,4	683,8	129,7	5.400,0
Φλώρινας	8.448,6	3.905,9	5.264,1	0,0	62,9	10.597,6	22.389,4	0,0	0,0	0,0	3.253,0	1.871,3	283,2	7,5	6.000,0

Άρτας	212,3	58,6	44,5	0,0	0,0	2.102,4	4.441,7	0,0	221,0	18.473	25,3	370,3	143,5	4.565,2	1.200,0
Θεσ/τίας	9,2	0,0	19,4	169,6	0,0	1.844,0	3.895,8	0,0	0,0	1.572,4	33,0	27,5	55,5	7.125,0	0,0
Ιωαν/ων	340,4	52,6	360,9	0,0	0,0	3.423,9	7.233,5	0,0	0,0	31,9	68,7	45,6	104,4	158,7	2.400,0
Πρέβεζας	37,1	47,0	30,1	0,0	0,0	4.961,3	10.481,7	3,5	262,3	1.677,5	10,0	17,3	42,6	7.381,6	600,0
Καρ/τσας	1.540,2	20.849,1	1.058,7	0,0	13,1	6.234,9	13.172,4	3,8	54.135,6	0,0	15,8	191,5	444,0	202,2	2.400,0
Λάρισας	17.413,6	68.423,7	13.269,5	7,9	0,0	9.804,5	20.713,7	108,0	54.197,5	0,0	4.537,3	12.953	20.237	6.595,7	17.400
Μαγ/σίας	1.450,6	18.905,5	3.175,2	0,0	0,0	1.251,1	2.643,3	0,0	8.858,0	105,0	303,5	9.765,1	11.137	21.305,2	2.400,0
Τρικάλων	4.920,6	8.436,7	2.635,9	0,0	64,9	12.218,2	25.813,2	15,5	15.924,7	3,2	148,9	1.595,2	217,5	1.000,1	3.000,0
Ζακύνθου	17,3	702,7	58,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	285,2	0,0	1,6	16,3	8.296,9	12.000
Κέρκυρας	0,0	3,3	1,9	0,0	0,0	99,0	209,1	0,0	0,0	974,2	26,9	93,5	99,0	16.905,1	3.000,0
Κεφ/νιάς	0,0	461,1	142,0	0,0	0,0	3,6	7,6	0,0	0,0	216,1	1,9	0,0	97,5	4.200,7	3.600,0
Λευκάδας	4,2	1,5	61,6	0,0	0,0	14,5	30,7	0,0	0,0	177,7	0,0	29,4	170,2	5.521,2	2.400,0
Αιτ/νίας	829,6	1.781,3	1.592,0	4.511,1	1,2	15.391,1	32.516,4	3,9	2.981,1	13.409	79,6	203,9	604,1	33.239,1	2.400,0
Αχαΐας	748,3	2.726,7	3.483,9	0,0	0,0	3.251,0	6.868,3	0,0	0,0	2.378,2	50,6	450,6	663,7	17.554,5	50.400
Ηλείας	876,6	450,6	2.119,8	0,0	0,0	15.755,0	33.285,3	0,0	637,1	10.305	3,9	19,7	53,6	33.206,2	27.600
Βοιωτίας	23,4	25.005,3	2.670,7	0,0	0,0	2.596,3	5.485,2	0,0	26.668,6	0,0	13,9	9,8	1.293,0	15.203,5	19.800
Ευβοίας	473,4	6.872,2	2.595,0	0,0	0,0	1.150,9	2.431,6	0,0	1.269,4	1.093,2	186,7	421,4	3.008,7	25.668,5	9.000,0
Ευρ/νίας	20,5	0,0	0,0	0,0	0,0	68,7	145,2	0,0	0,0	0,0	0,0	91,0	107,5	455,3	0,0
Φθι/δας	1.435,2	35.374,4	4.374,4	1.604,2	3,6	4.195,6	8.863,9	82,9	23.122,8	0,0	217,5	358,3	1.240,8	23.799,6	4.200,0
Φωκίδας	202,9	407,2	131,4	0,0	0,0	450,2	951,1	3,8	49,1	149,4	4,4	335,6	1.294,4	5.209,0	1.200,0
Αργο/δας	178,0	1.025,1	515,6	0,0	0,0	78,0	164,7	0,0	0,0	39.281	245,1	4,1	448,4	24.771,1	4.800,0

Αρκαδίας	2.800,3	1.161,7	1.798,4	0,0	0,0	1.260,5	2.663,1	0,0	0,0	524,4	33,9	3.488,7	1.380,2	14.463,7	7.800,0
Κορι/θίας	327,2	5.910,9	754,7	0,0	0,0	315,1	665,7	0,0	0,0	5.597,4	307,3	1.635,2	616,5	19.482,5	87.600
Λακωνίας	64,4	131,0	343,8	0,0	0,0	408,1	862,2	0,0	0,0	30.657	15,6	46,1	227,7	59.416,3	3.000,0
Μεσ/νίας	90,4	243,0	84,7	147,0	0,0	542,0	1.145,2	0,0	0,0	1.501,8	0,2	73,8	20,7	57.801,0	24.000
Ν.Αθηνών	146,2	149,5	4,7	0,0	0,0	56,4	119,2	0,9	238,3	497,2	0,4	46,0	73,7	2.244,1	1.800,0
Ν. Ανατ. Αττικής	667,6	2.230,0	38,7	72,7	0,0	5,1	10,8	0,0	14,0	379,4	58,6	106,5	753,3	7.003,5	22.200
Ν. Δυτ. Αττικής	32,7	2.283,8	388,5	0,0	0,0	61,7	130,3	0,0	930,1	32,8	0,0	4,6	49,2	3.426,4	4.800,0
Ν. Πειραιά	55,4	247,5	58,4	0,0	0,0	2,1	4,4	0,0	14,3	767,9	0,4	0,6	150,2	7.089,2	600,0
Λέσβου	169,6	3.111,4	7.154,5	0,0	0,0	59,9	126,6	0,0	0,0	547,9	16,9	365,4	131,2	42.845,9	4.800,0
Σάμου	14,7	173,4	26,3	0,0	0,0	7,9	16,8	0,0	0,0	626,6	4,8	165,8	15,2	7.833,4	8.400,0
Χίου	16,4	100,5	9,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	924,0	3,4	1,0	156,3	6.737,4	600,0
Δωδ/σων	71,9	5.329,2	888,7	0,0	0,0	74,1	156,6	0,0	0,0	2.130,0	212,7	22,7	5,5	12.877,5	5.400,0
Κυκλ/δων	62,6	54,7	4.153,6	0,0	0,0	22,9	48,4	0,0	0,0	497,0	20,3	72,7	352,8	3.321,0	13.200
Ηρακλ/ου	259,3	96,8	1.354,3	0,0	0,0	75,0	158,4	0,0	0,0	2.146,4	8,9	187,0	28,0	62.911,0	72.600
Λασιθίου	15,7	144,4	9,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	594,3	41,7	222,5	839,9	17.734,4	6.600,0
Ρεθύμνου	12,1	9,3	100,6	0,0	0,0	3,9	8,2	0,0	0,0	1.816,7	8,8	243,7	3,2	28.143,2	7.200,0
Χανίων	0,0	0,0	43,4	0,0	0,0	26,4	55,8	0,0	0,0	10.128	35,8	358,0	233,1	30.227,8	7.200,0

Πίνακας 42: Κύρια γεωργικά υπολείμματα για κάθε περιφέρεια της χώρας.

Γεωργικό Υπόλειμμα (t/year σε ξηρή βάση)

Περιφέρεια	Άχυρο			Κώνιοι		Στελέχη		Κλαδέματα			
	Σίτου (μαλακό και ημίσκληρο)	Σίτου (Σκληρό)	Κριθαριού	Αραβοσίτου	Αραβοσίτου	Βαμβακιού	Πορτοκαλιών	Ροδακινιών	Αμυγδαλιών	Ελιών	Αμπελιών – Σταφιδάμπελιών
Αν. Μακεδονίας και Θράκης	60.857,1	75.315,8	-	75.150,2	158.768,0	82.683,4	-	-	-	-	-
Κεντρικής Μακεδονίας	96.832,0	198.628,3	-	-	140.189,3	99.573,6	-	130.136,2	-	-	-
Δυτικής Μακεδονίας	74.545,8	52.263,2	17.361,9	21.614,2	45.663,9	-	-	-	-	-	-
Ηπείρου	-	-	-	12.331,6	26.052,7	-	21.754,8	-	-	19.230,5	4.200,0
Θεσσαλίας	-	116.615,0	-	29.508,7	62.342,6	133.115,8	-	-	32.035,5	-	-
Ιονίων Νήσων	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34.923,9	21.000,0
Δυτικής Ελλάδας	-	-	-	34.397,1	72.670,0	-	26.092,2	-	-	83.999,8	80.400,0
Στερεάς Ελλάδας	-	67.659,1	-	-	17.877,0	51.109,9	-	-	-	70.335,9	34.200,0
Πελοποννήσου	-	-	-	-	-	-	77.561,6	-	-	175.934,6	127.200
Αττικής	-	4.910,8	-	-	-	1.196,7	1.677,3	-	-	19.763,2	29.400,0
Βορείου Αιγαίου	-	3.385,3	7.190,4	-	-	-	2.098,5	-	-	57.416,7	13.800,0
Νοτίου Αιγαίου	-	5.383,9	5.042,3	-	-	-	2.627,0	-	-	16.198,5	18.600,0
Κρήτης	-	-	-	-	-	-	14.685,4	-	-	139.016,4	93.600,0

Πίνακας 43: Χαρακτηριστικά βιομηχανικών αποβλήτων (*European Bioenergy Networks, 2003*).

Βιομηχανία	Υπόλειμμα	Αναλογία υπολείμματος/ προϊόντος	Υγρασία (%)
Ορυζόμυλοι	Φλοιός ρυζιού	0,20	10
Ελαιουργεία	Ελαιοπυρηνόξυλο	0,23	30
Εκκοκκιστήρια βαμβακιού	Υπολείμματα εκκόκκισης	0,10	17
Κονσερβοποιείες ροδάκινου	Πυρήνας ροδάκινου	0,04	20
Μονάδες αποφλοιώσης	Κελύφη καρυδιού	1,50	8
Μονάδες αποφλοιώσης	Κελύφη αμυγδάλου	0,95	5
Μονάδες αποφλοιώσης	Κελύφη φουντουκιού	1,07	5

Πίνακας 44 : Παραγόμενες ποσότητες κύριων βιομηχανικών αποβλήτων για το χρονολογικό έτος 2012.

Βιομηχανία	Παραγωγή βιομηχανικού αποβλήτου (t/yr σε ξηρή βάση)
Ορυζόμυλοι	38.770,20
Ελαιουργεία	334.168,38
Εκκοκκιστήρια βαμβακιού	42.447,86
Κονσερβοποιείες ροδάκινου	19.079,98
Μονάδες αποφλοιώσης καρυδιού	33.396,00
Μονάδες αποφλοιώσης αμυγδάλου	45.830,56
Μονάδες αποφλοιώσης φουντουκιού	1.219,80
Σύνολο Χώρας	514.912,78

Δασικά Υπολείμματα

Προτού παρουσιασθούν στοιχεία σχετικά με τις διαθέσιμες ποσότητες δασικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα κρίνεται απαραίτητο να παρατεθούν κάποιες χρήσιμες πληροφορίες για τα δάση της χώρας, η συνολική έκταση των οποίων είναι 25.124,180 km². Τα 16.350,050 km² καλύπτονται από δημόσια δάση, ενώ τα υπόλοιπα 8.774,130 km² από μη δημόσια δάση. Στους Πίνακες 45 και 46 παρουσιάζονται οι δασικές εκτάσεις της χώρας σε επίπεδο νομού και περιφέρειας καθώς και η έκταση των ελληνικών δασών ανάλογα με το δασοπονικό είδος.

Πίνακας 45: Κατανομή δασών ανάλογα με το δασοπονικό είδος (Βούτσινος *et al.*, 2009).

Δασοπονικό είδος	Έκταση (km ²)	Ποσοστό (%)
Κωνοφόρα		
Χαλέπιος - Τραχεία πεύκη	4.757,77	18,9
Ελάτη - Ερυθρελάτη	3.297,62	13,1
Μαύρη πεύκη	1.370,47	5,5
Λοιπά κωνοφόρα	237,87	0,9
Σύνολο κωνοφόρων	9.663,730	38,4
Πλατύφυλλα		
Δρυς	7.475,49	29,8
Οξιά	2.190,70	8,7
Λοιπά φυλλοβόλα	1.017,65	4,1
Αείφυλλα	4.776,61	19,0
Σύνολο Πλατύφυλλων	15.460,450	61,6

Όπως προαναφέρθηκε στα δασικά υπολείμματα συμπεριλαμβάνονται, εκτός από το χαρτί που θα εξετασθεί στη συνέχεια, τα βιοαποικοδομήσιμα στερεά απόβλητα που προέρχονται από τη δραστηριότητα της υλοτομίας καθώς και από τις διεργασίες επεξεργασίας και μεταποίησης του ξύλου. Αυτά τα υπολείμματα είναι ογκώδη, η συγκομιδή και η μεταφορά τους είναι ιδιαίτερα δύσκολη και δαπανηρή, ενώ επί του παρόντος έχουν μικρή εμπορική αξία (Searle and Malins, 2013). Επομένως, μόνο αν η συγκομιδή αυτής της ροής αποβλήτων καταστεί οικονομική και αποδοτική, τα δασικά υπολείμματα θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν ενεργειακά. Η θερμογόνο δύναμη της δασικής βιομάζας σχετίζεται θετικά με το ποσοστό του περιεχόμενου άνθρακα στη βιομάζα, ενώ σχετίζεται αρνητικά με το ποσοστό υγρασίας της. Τα ξύλα πλατύφυλλων έχουν μικρότερη θερμογόνο δύναμη από τα ξύλα κωνοφόρων, με τις μέσες τιμές να ανέρχονται στα 18,27 MJ/ kg ξηρού υλικού και στα 19,74 MJ/ kg ξηρού υλικού αντίστοιχα (Κορωναίος, 2012).

Σύμφωνα με τον απολογισμό των δραστηριοτήτων δασικών υπηρεσιών του έτους 2011, ο οποίος έχει δημοσιευτεί από το Υπουργείο Παραγωγικής Ανασυγκρότησης Περιβάλλοντος και Ενέργειας, το χρονολογικό έτος 2011 παρήχθησαν από τα δημόσια δάση της χώρας 770.416,45 κ.μ ξυλεία. Ειδικότερα, παρήχθησαν:

- 225.536,08 κ.μ τεχνική ξυλεία,
- 50.711,60 κ.μ βιομηχανική ξυλεία και
- 494.168,77 κ.μ καυσόξυλα.

Οι παραπάνω ποσότητες υλοτομήθηκαν κυρίως από είδη Ελάτης, Ερυθρελάτης, Πεύκης, Οξιάς, Λεύκης, Δρυός, Καστανιάς και δευτερευόντως από μερικά ακόμη είδη πλατύφυλλων. Από τη συνολική παραγόμενη ξυλεία τα 211.612,95 κ.μ. αποτελούν ξυλεία κωνοφόρων και τα 558.803,50 κ.μ. ξυλεία πλατύφυλλων. Όσον αφορά στη συνολική παραγόμενη ποσότητα ξυλανθράκων ανήλθε στα 170.562 kg το 2011. Αντίστοιχα, η δασική παραγωγή των μη δημοσίων δασών

Πίνακας 46: Δασικές εκτάσεις σε χιλιάδες στρέμματα ανά νομό και περιφέρεια (ΕΛ.ΣΤΑΤ., 2000).

Περιφέρεια Αν. Μακεδονίας και Θράκης	4.151,2	Περιφέρεια Δυτικής Μακεδονίας	2.241,9	Περιφέρεια Ηπείρου	2.141,9	Περιφέρεια Στερεάς Ελλάδας	2.970,8	Περιφέρεια Αττικής	371,5
Νομός Δράμας	1.537,0	Νομός Γρεβενών	657,1	Νομός Άρτας	187,7	Νομός Βοιωτίας	231,2	Περιφέρεια Βορείου Αιγαίου	429,9
Νομός Καβάλας	507,5	Νομός Κασ/ριάς	542,2	Νομός Θεσ/τίας	160,4	Νομός Ευβοίας	739,9	Νομός Λέσβου	252,1
Νομός Έβρου	998,4	Νομός Κοζάνης	575,9	Νομός Ιωαν/ων	1.715,9	Νομός Ευρυτανίας	810,2	Νομός Σάμου	157,5
Νομός Ξάνθης	607,4	Νομός Φλωρίνης	466,7	Νομός Πρεβέζης	77,9	Νομός Φθιώτιδος	706,2	Νομός Χίου	20,3
Νομός Ροδόπης	500,9					Νομός Φωκίδος	483,3		
Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας	4.007,1	Περιφέρεια Θεσσαλίας	2.192,0	Περιφέρεια Ιονίων Νήσων	142,4	Περιφέρεια Πελοποννήσου	1.731,8	Περιφέρεια Νοτίου Αιγαίου	232,4
Νομός Ημαθίας	448,9	Νομός Καρ/τσας	460,2	Νομός Ζακύνθου	36,8	Νομός Αργολίδος	72,6	Νομός Δωδ/σων	232,4
Νομός Θεσ/ικης	531,1	Νομός Λάρισας	490,9	Νομός Κέρκυρας	3,2	Νομός Αρκαδίας	779,2	Νομός Κυκλάδων	0,0
Νομός Κιλκίς	272,0	Νομός Μαγ/σίας	379,3	Νομός Κεφ/νιάς	57,3	Νομός Κορινθίας	394,7		
Νομός Πέλλης	448,1	Νομός Τρικάλων	861,6	Νομός Λευκάδας	45,1	Νομός Λακωνίας	272,8	Περιφέρεια Κρήτης	256,5
Νομός Πιερίας	473,7			Περιφέρεια Δυτικής Ελλάδας	1.542,2	Νομός Μεσσηνίας	212,5	Νομός Ηρακλείου	30,2
Νομός Σερρών	857,0			Νομός Αιτ/νίας	883,2			Νομός Λασιθίου	85,4
Νομός Χαλκιδικής	976,3			Νομός Αχαΐας	384,9			Νομός Ρεθύμνου	14,7
				Νομός Ηλείας	274,1			Νομός Χανίων	126,2

ανήλθε το έτος 2011 στα 380.765,07 κ.μ. και η συνολική παραγωγή ξυλανθράκων στα 679.320 kg. Ένα συμπέρασμα, σχετικά με την κατανομή στις περιφέρειες της χώρας των βιοαποικοδομήσιμων στερεών αποβλήτων τα οποία προέρχονται από τη δραστηριότητα της υλοτομίας, μπορεί να προκύψει από τα στοιχεία του Πίνακα 46. Σύμφωνα με αυτά, το μεγαλύτερο μέρος των δασών συναντάται στην Περιφέρεια Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης και ακολουθεί η Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας. Έπονται οι Περιφέρειες Στερεάς Ελλάδας, Δυτικής Μακεδονίας, Θεσσαλίας και Ηπείρου. Ελάχιστες δασικές εκτάσεις συναντώνται στην Περιφέρεια Ιονίων Νήσων. Συνεπώς, το διαθέσιμο δυναμικό δασικών υπολειμμάτων κατανέμεται κατ' αντιστοιχία με τα στοιχεία του προαναφερθέντα πίνακα στο σύνολο της χώρας.

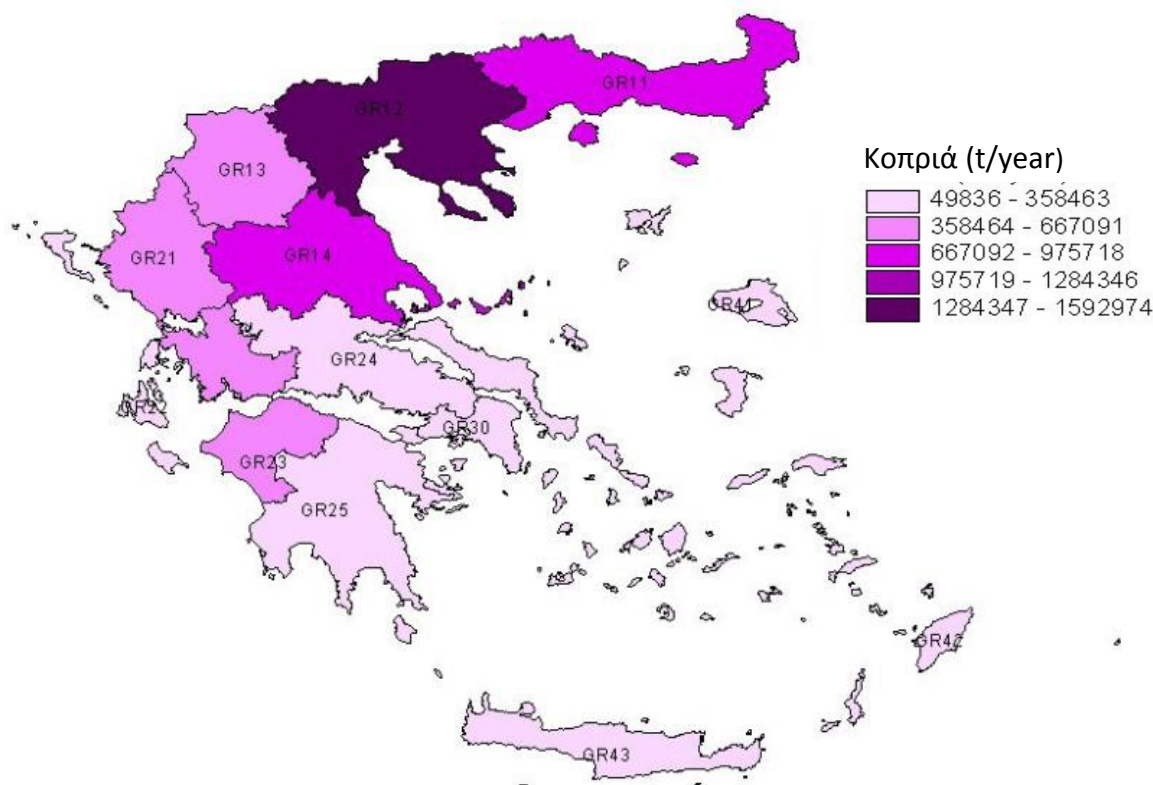
Κτηνοτροφικά απόβλητα

Στην Ελλάδα, σύμφωνα με στοιχεία της Ελληνικής Στατιστικής Αρχής για το χρονολογικό έτος 2009, το ζωικό κεφάλαιο αποτελείται κυρίως από πρόβατα και αίγες και πιο συγκεκριμένα από 91.933 εκμεταλλεύσεις με 9.156.821 πρόβατα και 71.585 εκμεταλλεύσεις με 4.213.230 αίγες. Υπάρχουν επίσης 16.679 εκμεταλλεύσεις με 648.067 βοοειδή και 19.332 εκμεταλλεύσεις με 947.222 χοίρους. Στον Πίνακα 47 παρουσιάζονται οι παραγόμενες ποσότητες κτηνοτροφικών αποβλήτων για κάθε περιφέρεια της χώρας, σύμφωνα με στοιχεία παραδοτέων που συντάχθηκαν από το Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας στο πλαίσιο του έργου BIG>EAST (Biogas for Eastern Europe).

Πίνακας 47: Παραγόμενες ποσότητες κτηνοτροφικών αποβλήτων για κάθε περιφέρεια της χώρας (Σιούλας, 2009).

Περιφέρεια	Κτηνοτροφικά απόβλητα (* 10³ t)
Ιονίων Νήσων	50
Βορείου Αιγαίου	78
Νοτίου Αιγαίου	185
Κρήτης	105
Ηπείρου	649
Δυτικής Μακεδονίας	438
Πελοποννήσου	226
Στερεάς Ελλάδας	253
Αττικής	79
Δυτικής Ελλάδας	547
Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης	762
Θεσσαλίας	791
Κεντρικής Μακεδονίας	1593
Σύνολο Χώρας	5756

Οι ίδιες ποσότητες απεικονίζονται στην Εικόνα 35 με μορφή χάρτη, η χρωματική διαφοροποίηση του οποίου έχει προκύψει από την ομαδοποίηση των παραγόμενων ποσοτήτων κτηνοτροφικών αποβλήτων σε πέντε κατηγορίες.



Εικόνα 35: Ετήσια παραγωγή κτηνοτροφικών αποβλήτων στις περιφέρειες της Ελλάδας (Σιούλας, 2009).

Ζυμώσιμα απόβλητα και χαρτί

Προκειμένου να υπολογισθεί η παραγόμενη ποσότητα ζυμώσιμων αποβλήτων (τροφικά υπολείμματα - απόβλητα κήπων και πάρκων) και η αξιοποιήσιμη ποσότητα υπολειμματικού χαρτιού, σε επίπεδο χώρας και περιφέρειας, είναι απαραίτητη η γνώση των αντίστοιχων παραγόμενων ποσοτήτων Αστικών Στερεών Αποβλήτων (ΑΣΑ), στοιχεία τα οποία ελήφθησαν από την Αναθεώρηση Εθνικού Σχεδιασμού Διαχείρισης Αποβλήτων (2014). Επίσης, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι τα ζυμώσιμα απόβλητα αποτελούν το 42% των ΑΣΑ (τροφικά υπολείμματα (40%) - πράσινα υπολείμματα (2%)) και το χαρτί-χαρτόνι το 30%, σύμφωνα με στοιχεία του Υπουργείου Παραγωγικής Ανασυγκρότησης Περιβάλλοντος και Ενέργειας (Πίνακας 48 και Πίνακας 49).

Απόβλητα βρώσιμα έλαια και λίπη

Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία η ποσότητα των απόβλητων βρώσιμων ελαίων και λιπών που μπορεί να συλλεχθεί χωριστά ώστε να αξιοποιηθεί κατάλληλα, εκτιμάται κατ' ελάχιστο στα 5 kg/κάτοικο ετησίως (Αναθεώρηση Εθνικού Σχεδιασμού Διαχείρισης Αποβλήτων, 2014). Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη αυτή την εκτίμηση και τα διαθέσιμα στοιχεία για τον μόνιμο πληθυσμό της χώρας ανά περιφέρεια για το χρονολογικό έτος 2011 (Πίνακας 34), υπολογίστηκαν οι αντίστοιχες παραγόμενες ποσότητες απόβλητων βρώσιμων ελαίων και λιπών (Πίνακας 50).

Πίνακας 48: Τροφικά και πράσινα υπολείμματα ανά περιφέρεια για το χρονολογικό έτος 2011.

Περιφέρεια	Παραγωγή ΑΣΑ (t)	Τροφικά υπολείμματα (t)	Πράσινα υπολείμματα (t)
Αν. Μακεδονίας και Θράκης	258.567	103.427	5.171
Κεντρικής Μακεδονίας	867.072	346.829	17.341
Δυτικής Μακεδονίας	142.172	56.869	2.843
Ηπείρου	89.755	35.902	1.795
Θεσσαλίας	381.946	152.778	7.639
Ιονίων Νήσων	137.117	54.847	2.742
Δυτικής Ελλάδας	286.328	114.531	5.727
Στερεάς Ελλάδας	285.120	114.048	5.702
Αττικής	2.314.044	925.618	46.281
Πελοποννήσου	128.099	51.240	2.562
Βορείου Αιγαίου	75.659	30.264	1.513
Νοτίου Αιγαίου	210.990	84.396	4.220
Κρήτης	397.888	159.155	7.958
Σύνολο Χώρας	5.574.757	2.229.903	111.495

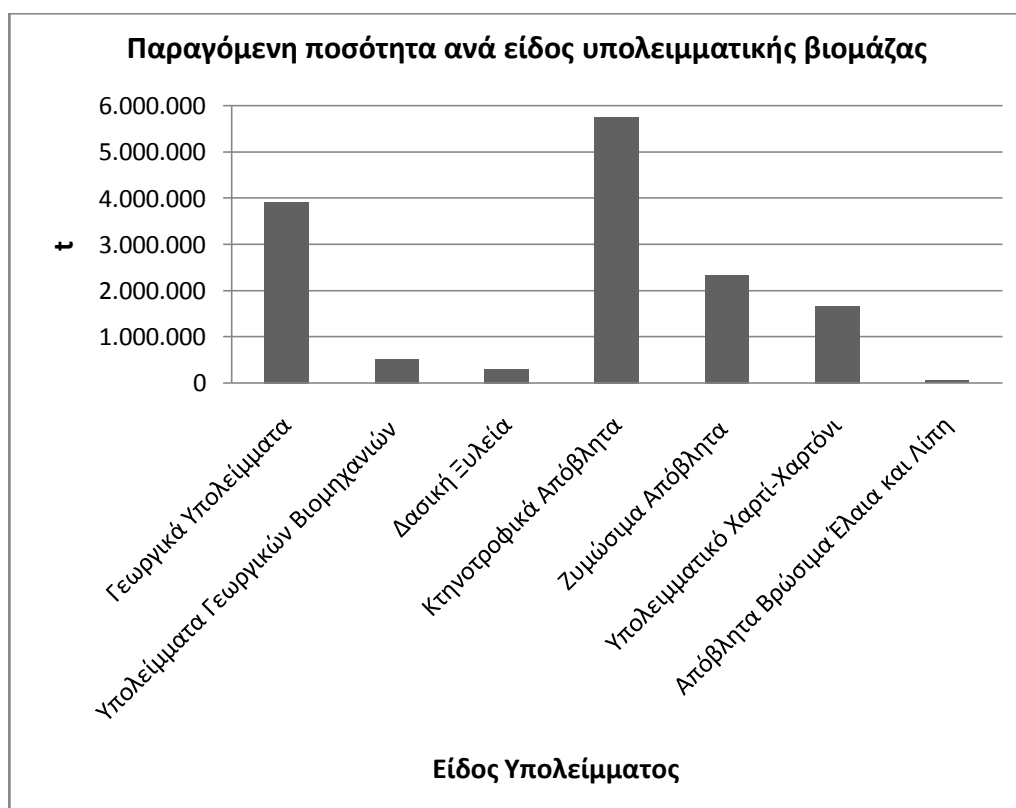
Πίνακας 49: Παραγωγή ζυμώσιμων αποβλήτων και υπολειμματικού χαρτιού-χαρτονιού για το χρονολογικό έτος 2011.

Περιφέρεια	Ζυμώσιμο Κλάσμα (t)	Χαρτί-Χαρτόνι (t)
Αν. Μακεδονίας και Θράκης	108.598,14	77.570,10
Κεντρικής Μακεδονίας	364.170,24	260.121,60
Δυτικής Μακεδονίας	59.712,24	42.651,60
Ηπείρου	37.697,10	26.926,50
Θεσσαλίας	160.417,32	114.583,80
Ιονίων Νήσων	57.589,14	41.135,10
Δυτικής Ελλάδας	120.257,76	85.898,40
Στερεάς Ελλάδας	119.750,40	85.536,00
Αττικής	971.898,48	694.213,20
Πελοποννήσου	53.801,58	38.429,70
Βορείου Αιγαίου	31.776,78	22.697,70
Νοτίου Αιγαίου	88.615,80	63.297,00
Κρήτης	167.112,96	119.366,40
Σύνολο Χώρας	2.341.397,94	1.672.427,10

Πίνακας 50: Παραγωγή απόβλητων βρώσιμων ελαίων και λιπών για το χρονολογικό έτος 2011.

Περιφέρεια	Απόβλητα βρώσιμα έλαια και λίπη (t)
Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης	3.040,66
Κεντρικής Μακεδονίας	9.410,54
Δυτικής Μακεδονίας	1.418,45
Ηπείρου	1.684,28
Θεσσαλίας	3.663,81
Ιονίων Νήσων	1.039,28
Δυτικής Ελλάδας	3.398,98
Στερεάς Ελλάδας	2.736,95
Αττικής	19.142,17
Πελοποννήσου	2.889,52
Βορείου Αιγαίου	996,16
Νοτίου Αιγαίου	1.545,08
Κρήτης	3.115,33
Σύνολο Χώρας	54.081,43

Στην Εικόνα 36 συνοψίζονται σε ραβδόγραμμα οι παραγόμενες ποσότητες ανά είδος υπολειμματικής βιομάζας σε επίπεδο χώρας.



Εικόνα 36: Ετήσια παραγόμενη ποσότητα ανά είδος υπολειμματικής βιομάζας σε επίπεδο χώρας.

5. ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΠΡΟΤΑΣΕΩΝ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

5.1 Εισαγωγή

Προκειμένου να διατυπωθεί μια ολοκληρωμένη πρόταση αξιοποίησης των βιοαποβλήτων και της υπολειμματικής βιομάζας στον Ελλαδικό Χώρο για παραγωγή βιοκαυσίμων, είναι αναγκαίο να ληφθούν υπόψη τόσο οι στόχοι, ποσοτικοί και μη, που τίθενται από την Ευρωπαϊκή και Ελληνική Νομοθεσία, όσο και το θεωρητικά διαθέσιμο δυναμικό των διαφόρων κατηγοριών αποβλήτων. Δεδομένων των ανωτέρω, η πρόταση που διαμορφώνεται για κάθε ροή αποβλήτων εστιάζει κατ' αρχήν στην αποτελεσματικότερη διαχείριση της παραγόμενης υπολειμματικής βιομάζας, έτσι ώστε να καταστεί ευκολότερη η περαιτέρω αξιοποίησή της για παραγωγή βιοκαυσίμων.

5.2 Περιγραφή εναλλακτικών προτάσεων

5.2.1 Αξιοποίηση απόβλητων βρώσιμων ελαίων και λιπών για παραγωγή βιοντήζελ

Στη χώρα μας η χρήση των απόβλητων βρώσιμων ελαίων και λιπών ως πρώτη ύλη για παραγωγή βιοντήζελ δεν έχει εφαρμοσθεί ακόμη, παρά μόνο σε εργαστηριακό επίπεδο. Σε ότι αφορά τη διαχείρισή τους, οι επικρατέστεροι τρόποι που εφαρμόζονται είναι: (1) η ανεξέλεγκτη διάθεση στο αποχετευτικό δίκτυο, (2) η απόρριψη στο έδαφος και (3) η τελική διάθεση στους Χ.Υ.Τ.Α. μαζί με τα υπόλοιπα απορρίμματα. Η σημαντική επιβάρυνση του υδροφόρου ορίζοντα αλλά και του εδάφους αποτελούν άμεση απόρροια των ανωτέρω. Έτσι, κρίνεται απαραίτητο να βρεθεί ένας αποτελεσματικότερος τρόπος διαχείρισης της υπολειμματικής ελαιούχου βιομάζας, προκειμένου να μετατραπεί σε ένα αξιοποιήσιμο προϊόν αλλά και να προστατευθεί το περιβάλλον από τις επιπτώσεις της λαθεμένης διαχείρισής της. Η παραγωγή βιοντήζελ εξ αυτής ίσως αποτελέσει τον πλέον κατάλληλο και ωφέλιμο εναλλακτικό τρόπο αξιοποίησής της.

Πιο συγκεκριμένα, προτείνεται να διαμορφωθεί ένα σχέδιο συλλογής και αξιοποίησης των απόβλητων βρώσιμων ελαίων και λιπών το οποίο θα αποτελείται από συγκεκριμένα βήματα. Αρχικά, πρέπει να πραγματοποιείται χωριστή συλλογή των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων και λιπών. Κάθε περιφέρεια της χώρας καλείται να συνάψει συμφωνία με εταιρεία/ες που δραστηριοποιούνται στην ανακύκλωση χρησιμοποιημένων ελαίων, οι οποίες θα προμηθεύσουν τους δήμους της με κατάλληλες δεξαμενές συλλογής των αποβλήτων. Αξίζει να αναφερθεί ότι σήμερα δραστηριοποιούνται συνολικά 42 εταιρείες συλλογής και μεταφοράς απόβλητων βρώσιμων ελαίων και λιπών με πανελλαδική κάλυψη (πλην της Περιφέρειας Ηπείρου). Στη συνέχεια, ο κάθε δήμος πρέπει να φροντίσει για τη σωστή χωροθέτηση των δεξαμενών εντός των ορίων του, ούτως ώστε να εξυπηρετούν όλους τους κατοίκους. Οι δεξαμενές μπορούν να τοποθετηθούν σε σχολεία, αθλητικά κέντρα, κτήρια του δήμου όπως τα ΚΑΠΗ ή ακόμη και σε καταστήματα αλυσίδων σούπερ μάρκετ που συμμετέχουν στη δράση. Οι ιδιοκτήτες χώρων μαζικής εστίασης (ταβέρνες, εστιατόρια, ξενοδοχεία), παρασκευαστήριων έτοιμων τροφίμων και γενικότερα οποιασδήποτε μονάδας, μικρής ή μεγάλης, που παράγει τα συγκεκριμένα απόβλητα και βρίσκεται στο δήμο, πρέπει να τοποθετούν τα απόβλητα βρώσιμα έλαια και λίπη σε ειδικά

δοχεία και να τα μεταφέρουν στις ειδικές δεξαμενές ή να συνάψουν συμφωνία με κάποια εταιρεία ώστε να τα συλλέγει από τον χώρο τους. Οι εταιρείες ανακύκλωσης θα είναι υπεύθυνες για τη διεκπεραίωση κατάλληλων δρομολογίων για τη συλλογή των ανωτέρω αποβλήτων και την προσωρινή αποθήκευσή τους. Η αποθήκευση θα πραγματοποιείται σε μεγάλες δεξαμενές οι οποίες θα βρίσκονται στις εγκαταστάσεις της εταιρείας. Τέλος, όταν συλλέγεται ο απαραίτητος όγκος αποβλήτων θα οδηγείται σε μονάδες παραγωγής βιοντίζελ.

Το βιοντίζελ που παράγεται μετά από κατάλληλη επεξεργασία των χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων και λιπών είναι φιλικό προς το περιβάλλον, ενώ δύναται να αντικαταστήσει και τα ορυκτά καύσιμα. Αρχικά, προτείνεται να προωθηθεί η χρήση μειγμάτων με περιεχόμενο σε βιοντίζελ μεγαλύτερο από 7% ή καθαρού βιοντίζελ (εφόσον πληροί τις κατάλληλες προδιαγραφές) σε συγκεκριμένα οχήματα όπως τα αστικά λεωφορεία, τα απορριμματοφόρα και σταδιακά να επεκταθεί σε ιδιωτικά πετρελαιοκίνητα αυτοκίνητα. Το χαμηλής ποιότητας βιοντίζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας. Αξίζει να σημειωθεί ότι η παραγωγή βιοντίζελ από τη συγκεκριμένη ροή αποβλήτων έρχεται σε συμφωνία με τις επιταγές της Ευρωπαϊκής και Ελληνικής Νομοθεσίας σχετικά με την περαιτέρω διείσδυση του βιοντίζελ στην ελληνική αγορά και γενικότερα των βιοκαυσίμων στον τομέα των μεταφορών, αλλά και με τις επιταγές περί ανακύκλωσης των απορριμμάτων με διαλογή στην πηγή και μείωσης των τελικών ποσοτήτων τους που καταλήγουν στους Χ.Υ.Τ.Α.. Σημαντικό παραπροϊόν της παραγωγής βιοντίζελ αποτελεί η γλυκερίνη, η οποία μπορεί να αξιοποιηθεί για παραγωγή χημικών, λιπασμάτων αλλά και φαρμακευτικών προϊόντων.

Προκειμένου να στεφθεί με επιτυχία η εν λόγω δράση κρίνεται απαραίτητο να υπάρξει οργάνωση σε κάθε δήμο και κατ' επέκταση σε κάθε περιφέρεια της χώρας. Επίσης, είναι αναγκαία η εποικοδομητική συνεργασία μεταξύ των αρμόδιων φορέων (Δημοτική Αρχή και Περιφέρεια) αλλά και μεταξύ των αρμόδιων φορέων και των εταιρειών ανακύκλωσης. Δεδομένου ότι η ανακύκλωση των χρησιμοποιημένων ελαίων δεν είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη και προκειμένου να σημειωθούν υψηλά ποσοστά συμμετοχής των πολιτών, η κινητοποίηση των οποίων κρίνεται ότι θα διαδραματίσει καταλυτικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα της δράσης, είναι απαραίτητη η ενημέρωση του κόσμου σχετικά με το νέο αυτό εγχείρημα και η ευαισθητοποίησή του. Ειδικότερα, οι πολίτες πρέπει να γνωρίζουν τους στόχους της δράσης και τα οφέλη τα οποία μπορεί να προκύψουν από την εφαρμογή της. Οφέλη τα οποία αφορούν τόσο στο περιβάλλον όσο και γενικότερα στην ενεργειακή κατάσταση της χώρας.

5.2.2 Αξιοποίηση κτηνοτροφικών αποβλήτων για παραγωγή βιοαερίου

Η εντατικοποίηση της κτηνοτροφίας στην Ελλάδα και κατ' επέκταση η αυξανόμενη παραγωγή κτηνοτροφικών αποβλήτων επιβάλουν την αναζήτηση εναλλακτικών μεθόδων επεξεργασίας αυτής της ροής αποβλήτων. Η διάθεσή τους στις χωματερές ή στους αγρούς και η αποτέφρωσή τους δεν αποτελούν πλέον αποδεκτούς τρόπους διαχείρισης, αφού έρχονται σε αντίθεση με τις δράσεις της χώρας περί βιώσιμης διαχείρισης των αποβλήτων και γενικότερα τις προσπάθειες περιορισμού της περιβαλλοντικής ρύπανσης.

Οι κύριες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοαερίου στη χώρα είναι τα απόβλητα των Χ.Υ.Τ.Α., τα αγροτοβιομηχανικά απόβλητα και η παραγόμενη ιλύς από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Ωστόσο, κρίνεται ότι η παραγωγή βιοαερίου από την αναερόβια χώνευση κτηνοτροφικών αποβλήτων μπορεί να αποτελέσει μια δυναμική λύση στο πρόβλημα διαχείρισής τους, μετατρέποντας αυτά τα υποστρώματα σε πολύτιμο ενεργειακό προϊόν. Ο χαμηλός λόγος C/N (5-17/1) οδηγεί σε χαμηλή απόδοση σε βιοαέριο. Επομένως, η συγχώνευση των κτηνοτροφικών αποβλήτων με μικρές ποσότητες άλλων υποστρωμάτων όπως για παράδειγμα υπολείμματα φυτικών ελαίων ή υποπροϊόντων ελαιουργίας οδηγεί σε αυξημένες αποδόσεις σε βιοαέριο.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Σιούλας *et al.*, 2008) οι αγροτικές εγκαταστάσεις αναερόβιας χώνευσης διακρίνονται ανάλογα με το σχετικό τους μέγεθος, τη λειτουργία και τη θέση τους σε: (1) εγκαταστάσεις οικογενειακής κλίμακας (μικρής κλίμακας), (2) εγκαταστάσεις κλίμακας αγροκτήματος (μεσαίας έως μεγάλης κλίμακας) και (3) κεντρικές εγκαταστάσεις βιοαερίου συγχώνευσης (μεσαίας έως μεγάλης κλίμακας). Προκειμένου να διαμορφωθεί μια ολοκληρωμένη πρόταση σχετικά με την αξιοποίηση των κτηνοτροφικών αποβλήτων για παραγωγή βιοαερίου στην Ελλάδα, πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη το γεγονός ότι το κατασκευαστικό και λειτουργικό κόστος μιας εγκατάστασης παραγωγής βιοαερίου είναι αρκετά υψηλό. Προκύπτει λοιπόν ότι η αναζήτηση συλλογικών λύσεων σε συνδυασμό με την αξιοποίηση εθνικών και ευρωπαϊκών κονδυλίων μπορεί να αποτελέσει λύση στο οικονομικό πρόβλημα που προκύπτει.

Προτείνεται η δημιουργία κεντρικών εγκαταστάσεων βιοαερίου συγχώνευσης, οι οποίες θα εξυπηρετούν γειτονικούς δήμους, σε περιοχές της Ελλάδας όπου υπάρχει έντονη κτηνοτροφική δραστηριότητα και το διαθέσιμο δυναμικό κτηνοτροφικών αποβλήτων είναι αρκετά υψηλό. Με αυτό τον τρόπο θα αξιοποιείται συλλογικά η κοπριά που παράγεται από διάφορα αγροκτήματα. Όπως φαίνεται από την Εικόνα 35, η μεγαλύτερη παραγωγή κτηνοτροφικών αποβλήτων, της τάξεως του 1.284.347 - 1.592.974 t/year συγκεντρώνεται στην Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας, ενώ σημαντική παραγωγή της τάξεως των 667.092 - 975.718 t/year σημειώνεται στις Περιφέρειες Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης και Θεσσαλίας. Η κάθε μονάδα πρέπει να εγκαθίσταται κοντά στις πηγές βιομάζας, ώστε να υπάρχει δυνατότητα εύκολης μεταφοράς των προσωρινά αποθηκευμένων σε δεξαμενές αποβλήτων και αποκομιδής των παραγόμενων προϊόντων. Πιο συγκεκριμένα, θεωρώντας ότι το παραγόμενο βιοαέριο θα οδηγείται σε μονάδες συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας, η περιοχή εγκατάστασης πρέπει να επιλεγεί ανάλογα με τη δυνατότητα πώλησης της παραγόμενης θερμότητας και διοχέτευσης της ηλεκτρικής ενέργειας στο δίκτυο. Αξίζει να σημειωθεί ότι μέρος της παραγόμενης ενέργειας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της μονάδας, συμβάλλοντας με αυτό τον τρόπο και στη μείωση του λειτουργικού κόστους της εγκατάστασης. Εναλλακτικά, η διοχέτευση του παραγόμενου βιοαερίου στο δίκτυο φυσικού αερίου ή η χρήση του ως καύσιμο μεταφορών είναι δυνατή, όμως και στις δύο περιπτώσεις προαπαιτείται η αναβάθμισή του. Τροχοπέδη αποτελεί το μη ολοκληρωμένο δίκτυο φυσικού αερίου της χώρας. Σε ότι αφορά το χωνεμένο υπόλειμμα, πρέπει να εξασφαλιστεί η εύκολη μεταφορά του στους αγρούς. Μέρος του χωνεμένου

υπολείμματος μπορεί να διατίθεται σε αγροτοκτηνοτρόφους που συμμετέχουν στη δράση, ενώ η περίσσεια αυτού μπορεί να πωλείται σε καλλιεργητές.

Αυτού του τύπου οι μονάδες βιοαερίου μπορούν να οργανωθούν με τη μορφή συνεταιριστικών επιχειρήσεων, στις οποίες οι αγροτοκτηνοτρόφοι θεωρούνται μέτοχοι, ενώ η ύπαρξη ενός διοικητικού συμβουλίου θα συμβάλλει στην αποτελεσματικότερη λειτουργία της επιχείρησης. Ακόμη, υπάρχει η δυνατότητα δημιουργίας δημοτικών επιχειρήσεων που θα αναλάβουν την αξιοποίηση των κτηνοτροφικών αποβλήτων γειτονικών δήμων. Σημειώνεται ότι η δημιουργία κεντρικών εγκαταστάσεων βιοαερίου συγχώνευσης προϋποθέτει την έγκαιρη διεκπεραίωση των κατάλληλων μελετών για την εκτίμηση της βιωσιμότητάς τους.

Σε ότι αφορά τις περιοχές της χώρας όπου η παραγωγή κτηνοτροφικών αποβλήτων δεν είναι τόσο έντονη, όπως η Περιφέρεια Δυτικής Μακεδονίας, Ηπείρου και Δυτικής Ελλάδας όπου σημειώνεται παραγωγή της τάξεως των 358.464 - 667.091 t/year, προτείνεται η δημιουργία μικρών και τεχνολογικά απλών μονάδων βιοαερίου κλίμακας αγροκτήματος. Αυτές οι μονάδες είναι συνδεδεμένες με ένα μόνο αγρόκτημα, όμως υπάρχει και η δυνατότητα επεξεργασίας αποβλήτων γειτονικών αγροκτημάτων. Για τη δημιουργία των αγροτικών εγκαταστάσεων αναερόβιας χώνευσης θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν Εθνικά ή Ευρωπαϊκά κονδύλια.

Συμπερασματικά, η παραγωγή βιοαερίου από κτηνοτροφικά απόβλητα παρέχει αρκετά κοινωνικο-οικονομικά οφέλη. Παρ' όλα αυτά, δεν πρέπει να παραβλέπεται το γεγονός ότι η ολοκληρωμένη διαχείριση των κτηνοτροφικών αποβλήτων και η επίβλεψη ενός συστήματος παραγωγής και αξιοποίησης βιοαερίου απαιτεί επιστημονικές και τεχνικές γνώσεις τις οποίες οι Έλληνες παραγωγοί δεν διαθέτουν. Έτσι, η συνεργασία των παραγωγών με νέους επιστήμονες που είτε θα δραστηριοποιούνται ως εργαζόμενοι της δημιουργηθείσας επιχείρησης είτε θα προσφέρουν εθελοντικά τις γνώσεις τους, θα μπορούσε να συμβάλλει στην αυξημένη αποτελεσματικότητα της δράσης. Σύμφωνα με στοιχεία παραδοτέων που συντάχθηκαν από το Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας στο πλαίσιο του έργου BIG>EAST (Biogas for Eastern Europe), το συνολικό δυναμικό παραγωγής βιοαερίου από κτηνοτροφικά απόβλητα στις δεκατρείς περιφέρειες της χώρας παρουσιάζεται στον Πίνακα 51. Αξίζει να αναφερθεί ότι για τους υπολογισμούς θεωρήθηκε ότι το ποσοστό της παραγόμενης βιομάζας που μπορεί τελικά να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοαερίου είναι περίπου 30%.

5.2.3 Αξιοποίηση υπολειμματικής λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας για παραγωγή βιοαιθανόλης

Η αμφισβήτηση της αειφορίας των βιοκαυσίμων πρώτης γενεάς και η ενθάρρυνση από την Ευρωπαϊκή Νομοθεσία (Οδηγία 2009/28/ΕΚ) για χρήση βιοκαυσίμων που παράγονται από υπολειμματική βιομάζα, έχει διεγείρει το ενδιαφέρον για λεπτομερέστερη μελέτη της παραγωγής βιοκαυσίμων δεύτερης γενεάς. Στο πλαίσιο αυτό, θα εξεταστεί η δυνατότητα αξιοποίησης της υπολειμματικής λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας του Ελλαδικού Χώρου για παραγωγή βιοκαυσίμων. Στην παρούσα μελέτη η υπολειμματική λιγνινοκυτταρινούχος βιομάζα θα διαχωριστεί σε δύο κατηγορίες: (1) στα υπολείμματα γεωργικών καλλιεργειών - δασικά

Πίνακας 51: Δυναμικό παραγωγής βιοαερίου από κτηνοτροφικά απόβλητα στις περιφέρειες της Ελλάδας (Σιούλας, 2009).

Περιφέρεια	Ισοδύναμο Βιοαέριο (*10 ⁴ m ³)
Ιονίων Νήσων	880
Βορείου Αιγαίου	1374
Νοτίου Αιγαίου	3270
Κρήτης	1870
Ηπείρου	11461
Δυτικής Μακεδονίας	7741
Πελοποννήσου	3988
Στερεάς Ελλάδας	4464
Αττικής	1393
Δυτικής Ελλάδας	9666
Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης	13449
Θεσσαλίας	13965
Κεντρικής Μακεδονίας	28132
Σύνολο Χώρας	101653

υπολείμματα υλοτομίας και (2) στο βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των αστικών στερεών αποβλήτων. Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται με βάση τα κοινά χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν τα απόβλητα κάθε κατηγορίας, χαρακτηριστικά τα οποία αποτελούν σημαντικές παραμέτρους για τον καθορισμό του τρόπου διαχείρισης και αξιοποίησής τους.

Διαχείριση υπολειμματικής λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας

Τα υπολείμματα γεωργικών καλλιεργειών και τα δασικά υπολείμματα υλοτομίας μπορούν να αποτελέσουν μια σημαντική πηγή βιομάζας στην Ελλάδα για παραγωγή βιοκαυσίμων. Ωστόσο, τόσο τα υπολείμματα που παράγονται από καλλιέργειες σε αγρούς όσο και τα δασικά υπολείμματα υλοτομίας παρουσιάζουν κάποια ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τα οποία οδηγούν σε σημαντική αύξηση του κόστους συλλογής, διαχείρισης και μεταφοράς τους. Αυτά είναι η μεγάλη διασπορά, η χαμηλή πυκνότητα αλλά και η εποχικότητα στη διαθεσιμότητά τους. Σημειώνεται ότι προκειμένου να προσπελασθεί το εμπόδιο της εποχικότητας πρέπει να εξετασθεί η δυνατότητα αποθήκευσης της βιομάζας που προβλέπεται ότι θα απαιτηθεί τους χειμερινούς μήνες, κατά τους οποίους η διαθεσιμότητά της είναι περιορισμένη. Κάποιες μορφές βιομάζας (π.χ. κορμοί δένδρων) μπορούν να αποθηκευτούν σε ανοιχτό χώρο χωρίς ιδιαίτερο πρόβλημα σε αντίθεση με κάποιες άλλες (π.χ. στελέχη καλαμποκιού, βαμβακιού) που έχουν σχετικά υψηλό περιεχόμενο σε υγρασία και απαιτούν ειδικές συνθήκες αποθήκευσης ή ειδική επεξεργασία πριν από αυτήν, ώστε να αποφευχθούν προβλήματα όπως η αποσύνθεση και η αυτανάφλεξη (*Biomass Energy, 2015*). Προκύπτει λοιπόν ότι οποιαδήποτε πρόταση αξιοποίησης αυτών των αποβλήτων προαπαιτεί τον

σχεδιασμό και τη δημιουργία ενός ολοκληρωμένου δικτύου συλλογής-διαχείρισης-μεταφοράς-μετατροπής σε χρήσιμο προϊόν, έτσι ώστε να εξασφαλισθεί η ομαλή τροφοδοσία καθ' όλη τη διάρκεια του έτους και να περιορισθεί το κόστος αξιοποίησης.

Κάθε περιφέρεια καλείται να διαμορφώσει και να εφαρμόσει σε συνεργασία με τους δήμους ένα ολοκληρωμένο σχέδιο διαχείρισης της διαθέσιμης υπολειμματικής βιομάζας, το οποίο θα περιλαμβάνει την κατάλληλη αξιοποίησή της για παραγωγή βιοκαυσίμων, εφόσον οι αρμόδιοι κρίνουν ότι είναι εφικτή. Εναλλακτικά, προτείνεται η δημιουργία κοινωνικών συνεταιριστικών επιχειρήσεων οι οποίες θα είναι υπεύθυνες για την παραγωγή, τη συγκέντρωση, την επεξεργασία και τη μεταφορά της βιομάζας σε κατάλληλους χώρους τους οποίους έχει υποδείξει η περιφέρεια. Στη συνέχεια, η περιφέρεια θα αναλαμβάνει τη μετατροπή της άμεσα αξιοποιήσιμης βιομάζας που της παραδίδεται σε βιοκαύσιμο. Και στις δύο περιπτώσεις η δημιουργία μικρής δυναμικότητας περιφερειακών μονάδων παραγωγής βιοκαυσίμων θα συμβάλλει σημαντικά στην περιφερειακή ανάπτυξη. Η συμμετοχή των πολιτών θεωρείται καταλυτική για την επιτυχή έκβαση του εγχειρήματος. Οι συμμετέχοντες στη δράση θα επωφελούνται από τη δωρεάν ή με μικρό αντίτιμο παροχή σε αυτούς μέρους του παραγόμενου προϊόντος.

Στο βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των αστικών στερεών αποβλήτων συμπεριλαμβάνονται τα απόβλητα κήπων και πάρκων (πράσινα κηπευτικά απορρίμματα τα οποία περιλαμβάνουν υπολείμματα κλάδευσης κήπων και δημόσιων χώρων πρασίνου συμπεριλαμβανομένων και υπολειμμάτων χλοοκοπής, φυλλώματα κ.α.), τα τροφικά υπολείμματα και το χαρτί - χαρτόνι. Προκειμένου να υπάρξει δυνατότητα αξιοποίησης αυτού του κλάσματος των ΑΣΑ και δεδομένου ότι ο ισχύων τρόπος διαχείρισής τους είναι αναποτελεσματικός, κρίνεται αναγκαία η αναθεώρησή του.

Σε ότι αφορά τα οργανικά απόβλητα (τροφικά υπολείμματα) στους περισσότερους δήμους της χώρας δεν πραγματοποιείται χωριστή συλλογή, αλλά απορρίπτονται μαζί με τα υπόλοιπα μη ανακυκλώσιμα απορρίμματα στους πράσινους κάδους. Προτείνεται η διαλογή τους στην πηγή σε ειδικούς κάδους, οι οποίοι θα τοποθετηθούν σε κατάλληλες θέσεις του οικιστικού ιστού έτσι ώστε να αποτρέπεται η μετατροπή τους σε «άχρηστο» υλικό και η απλή απόθεσή τους στους Χ.Υ.Τ.Α.. Αυτός ο τρόπος συλλογής έρχεται σε συμφωνία και με τις «απαιτήσεις» της Ευρωπαϊκής (Οδηγία 2008/98/ΕΚ) και Ελληνικής Νομοθεσίας (Νόμος 4042/2012) περί χωριστής συλλογής οργανικών αποβλήτων.

Όσον αφορά στο υπολειμματικό χαρτί-χαρτόνι, το μεγαλύτερο μέρος του απορρίπτεται στους προοριζόμενους για τα ανακυκλώσιμα υλικά μπλε κάδους. Παρ' όλα αυτά, είτε επιλεγθεί ως πρώτη ύλη για παραγωγή βιοκαυσίμων είτε συνεχιστεί η ανακύκλωσή με στόχο την εξοικονόμηση φυσικών πόρων, θεωρείται αναγκαία η χωριστή συλλογή του ούτως ώστε να εξασφαλίζεται η καλή ποιότητα του ανακτηθέντος υλικού. Αυτή μπορεί να πραγματοποιείται είτε σε ειδικό κάδο στον οποίο θα απορρίπτεται μόνο το χαρτί - χαρτόνι, είτε σε κάδο που εμπεριέχει διαχωριστικά για τη χωριστή συλλογή των ανακυκλώσιμων υλικών.

Τέλος, η διαχείριση των πράσινων απορριμμάτων (απόβλητα κήπων και πάρκων) είναι μια ιδιαίτερα δαπανηρή διαδικασία, παρά τη μικρή συνεισφορά τους στη συνολική ποσότητα των ΑΣΑ μιας πόλης (μόλις 2%). Αυτό οφείλεται στην αναγκαιότητα συλλογής τους μέσα από διαδικασίες κλαδεμάτων και καθαρισμών πάρκων και κήπων, στη δύσχροστη αναλογία όγκου και βάρους, στο μεγάλο κόστος μεταφοράς τους και τέλος στο κόστος ταφής τους (Μανιός, 2009). Παρ' ότι λοιπόν αποτελούν ένα ιδιαίτερο κλάσμα των αστικών στερεών αποβλήτων που μπορεί να μετατραπεί σε αξιοποιήσιμο προϊόν αποτρέποντας την ταφή του, δεν χρήζει ιδιαίτερης διαχείρισης στο σύνολο της χώρας. Εν αντιθέσει, τα απόβλητα κήπων και πάρκων συνήθως απορρίπτονται στους πράσινους κάδους μαζί με τα υπόλοιπα απορρίμματα, επιβαρύνοντας τον όγκο των δημοτικών αποβλήτων με φυτικά υλικά. Προκύπτει λοιπόν ότι ο κάθε δήμος αλλά και οι πολίτες πρέπει να κινητοποιηθούν για την αποτελεσματικότερη διαχείριση των φυτικών υπολειμμάτων. Ο δήμος πρέπει να είναι υπεύθυνος για τη συλλογή και επεξεργασία των υπολειμμάτων που προέρχονται από δημόσιους χώρους. Πιο συγκεκριμένα, η διαθέσιμη βιομάζα πρέπει να θρυμματίζεται είτε στο φορτηγό που τη συλλέγει και τη μεταφέρει είτε σε ειδικό χώρο του δήμου όπου εγκαθίστανται το κατάλληλο μηχάνημα (θρυμματιστής), έτσι ώστε να καταστεί ευκολότερη η αξιοποίησή της. Οι πολίτες πρέπει να αναλαμβάνουν τη διαχείριση των απορριμμάτων που προέρχονται από τους κήπους τους, τα οποία σε συνεννόηση με τον δήμο μπορούν να συγκεντρώνονται σε συγκεκριμένα σημεία και να συλλέγονται συγκεκριμένες μέρες. Εναλλακτικά, οι ιδιώτες μπορούν να τα μεταφέρουν στον χώρο θρυμματισμού που διαθέτει ο δήμος.

Επιλογή βιοκαυσίμου

Στην παρούσα υπο-ενότητα θα εξετασθεί η δυνατότητα παραγωγής ενός βιοκαυσίμου το οποίο δύναται να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο στον τομέα των μεταφορών. Η επιλογή του βιοκαυσίμου που θα παραχθεί από την υπολειμματική λιγνινοκυτταρινούχο βιομάζα έπεται της αποτελεσματικής συλλογής και επεξεργασίας της. Συνεπώς, λαμβάνοντας υπόψη τα ανωτέρω, τα εναλλακτικά βιοκαύσιμα που προτείνεται να παραχθούν είναι: (1) η βιοαιθανόλη, (2) το βιοϋδρογόνο και (3) η βιοβουτανόλη. Έχοντας αναλύσει αυτά τα βιοκαύσιμα και τις διεργασίες παραγωγής τους σε προηγούμενα κεφάλαια και προκειμένου να εντοπιστεί η βέλτιστη επιλογή, θα πραγματοποιηθεί η σύγκρισή τους εξετάζοντας αναλυτικά τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που παρουσιάζει το καθένα (Πίνακας 52).

Από τα στοιχεία του Πίνακα 52 προκύπτει ότι το βιοϋδρογόνο είναι το φιλικότερο προς το περιβάλλον και αποδοτικότερο βιοκαύσιμο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον τομέα των μεταφορών. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι σήμερα το υδρογόνο παράγεται σχεδόν αποκλειστικά από τα ορυκτά καύσιμα μέσω της αναμόρφωσης του μεθανίου, το κόστος παραγωγής του είναι αρκετά υψηλό και ότι η διείσδυση των βιοκαυσίμων στην ελληνική αγορά βρίσκεται σε αρκετά πρώιμο στάδιο, συμπεραίνεται ότι η αξιοποίηση της ελληνικής υπολειμματικής λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας για παραγωγή υδρογόνου προς το παρόν είναι δύσκολη. Όσον αφορά στη βουτανόλη, γενικά θεωρείται ανώτερο βιοκαύσιμο της αιθανόλης (Formanek et al., 1997 ; Parekh et al., 1998 ; Parekh et al., 1999) και όπως παρατηρείται και από τον Πίνακα 52 έχει καλύτερες ιδιότητες ως καύσιμο. Παρ' όλα αυτά, η ΑΒΕ ζύμωση έχει χαμηλή

Πίνακας 52: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αιθανόλης, βουτανόλης και υδρογόνου.

Βιοκαύσιμο	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Αιθανόλη	<ul style="list-style-type: none"> • Έχει ουδέτερο ισοζύγιο άνθρακα • Εύκολη αποθήκευση και διακίνηση ως υγρό βιοκαύσιμο • Προϊόντα καύσης: CO₂, H₂O • Πληρέστερη καύση συγκριτικά με τη βουτανόλη και μειωμένες εκπομπές CO λόγω υψηλότερου περιεχομένου σε O₂ (36%) • Έχει υψηλότερο αριθμό οκτανίων από τη βουτανόλη (112,5 έως 114) • Χρησιμοποιείται αυτούσια ή ως μείγμα με άλλα καύσιμα • Καύσιμα με περιεχόμενο σε αιθανόλη έως 15% ο/ο δεν απαιτούν τροποποίηση των κινητήρων • Μείγματα αιθανόλης-βενζίνης διαλύουν καρκινογόνες ουσίες που προέρχονται από τη βενζίνη 	<ul style="list-style-type: none"> • Για τη χρήση της απαιτείται τροποποίηση των συμβατικών κινητήρων των αυτοκινήτων • Μεγάλο κόστος παραγωγής • Σημαντικές ενεργειακές απαιτήσεις για την απόσταξη της αιθανόλης • Υγροσκοπική - Διαβρώνει τους αγωγούς μεταφοράς • Πτητικό υγρό • Χαμηλή θερμογόνος δύναμη (21,1 έως 21,3 MJ/L)
Βουτανόλη	<ul style="list-style-type: none"> • Έχει ουδέτερο ισοζύγιο άνθρακα • Έχει αριθμό οκτανίων συγκρίσιμο με της βενζίνης (87) • Χαμηλή τάση ατμών → ασφαλέστερη χρήση, μειωμένες εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων • Υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από την αιθανόλη • Αναμειγνύεται με τη βενζίνη σε οποιαδήποτε αναλογία • Χρησιμοποιείται αυτούσια σε συμβατικούς κινητήρες αυτοκινήτων 	<ul style="list-style-type: none"> • Η παρατεταμένη ή υπερβολική έκθεση στους ατμούς τους είναι τοξική για τους ανθρώπους • Χαμηλή τάση ατμών (0,023 bar) → δυσκολία στην έναρξη της λειτουργίας κρύου κινητήρα • Μεγάλο κόστος παραγωγής • Χαμηλή απόδοση ABE ζύμωσης σε βουτανόλη • Δεν είναι γνωστό αν προκαλεί ή όχι διάβρωση στους αγωγούς • Μέτρια θερμογόνος δύναμη (27,8 MJ/L)

Υδρογόνο

- Έχει ουδέτερο ισοζύγιο άνθρακα
 - Προϊόν καύσης: H₂O
 - «Καθαρότερη» καύση συγκριτικά με τα άλλα βιοκαύσιμα
 - Γρήγορη ταχύτητα καύσης
 - Πολύ υψηλή θερμογόνο δύναμη (122 MJ/kg)
 - Μη τοξικό
 - Άοσμο
 - Ευρέα όρια αναφλεξιμότητας → αποτελεσματική λειτουργία κινητήρων με φτωχά σε H₂ μείγματα
 - Πολύ μεγάλο κόστος παραγωγής συγκριτικά με τη βενζίνη (μεγαλύτερο της αιθανόλης και της βουτανόλης)
 - Αποδοτική τεχνολογία μεγάλης κλίμακας για την παραγωγή βιοϋδρογόνου δεν έχει αναπτυχθεί ακόμη
 - Δυσκολίες στην αποθήκευση λόγω αέριας φυσικής κατάστασης - Απαίτηση μεγάλων δεξαμενών αποθήκευσης
 - Ευρέα όρια αναφλεξιμότητας → υψηλές απαιτήσεις σε ασφάλεια κατά την αποθήκευση και διανομή - κίνδυνος έκρηξης από διαρροή
 - Πιο επικίνδυνο από τα υγρά βιοκαύσιμα
 - Υψηλό κόστος των μηχανών αυτοκινήτων που καίνε υδρογόνο - Δεν είναι ευρέως διαθέσιμες
-

απόδοση σε βουτανόλη και η τοξικότητα της βουτανόλης (τα βακτηριακά στελέχη που την παράγουν σπάνια «ανέχονται» περισσότερο από 2% βουτανόλη) αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα εμπόδια για την παραγωγή της σε εμπορική κλίμακα. Έτσι, κρίνεται ότι μόνο όταν υπάρξουν σημαντικές τεχνολογικές βελτιώσεις στη διεργασία θα επιτευχθούν οικονομικά αποδοτικές ζυμώσεις. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα τελευταία χρόνια εταιρείες ερευνούν εναλλακτικούς τρόπους παραγωγής βουτανόλης, οι οποίοι θα μπορούσαν να επιτρέψουν τη σταδιακή εκβιομηχάνιση της παραγωγής της ανά τον κόσμο.

Στη χώρα μας, τόσο η παραγωγή υδρογόνου και βουτανόλης όσο και η παραγωγή αιθανόλης από βιομάζα εξετάζεται μόνο σε εργαστηριακό επίπεδο. Ωστόσο, προκειμένου να επιλεγεί η παραγωγή ενός εκ των τριών βιοκαυσίμων, δεν μπορεί να παραβλεφθεί το γεγονός ότι η παγκόσμια παραγωγή βιοϋδρογόνου και βιοβουτανόλης βρίσκεται σε αρκετά πρώιμο στάδιο. Εν αντιθέσει, η αιθανόλη αποτελεί προς το παρόν το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο υγρό βιοκαύσιμο στον τομέα των μεταφορών και η παραγωγή της κυρίως από συμβατικές καλλιέργειες έχει εδραιωθεί στο εξωτερικό. Επίσης, το κόστος παραγωγής της είναι περισσότερο συγκρίσιμο με αυτό των ορυκτών καυσίμων απ' ό,τι το κόστος άλλων βιοκαυσίμων. Σε ότι αφορά τις δυσκολίες που υπάρχουν για την παραγωγή των βιοκαυσίμων λόγω της φύσης της πρώτης ύλης, δεν θεωρούνται καθοριστικός παράγοντας για την επιλογή καυσίμου καθώς είναι κοινές και στις τρεις

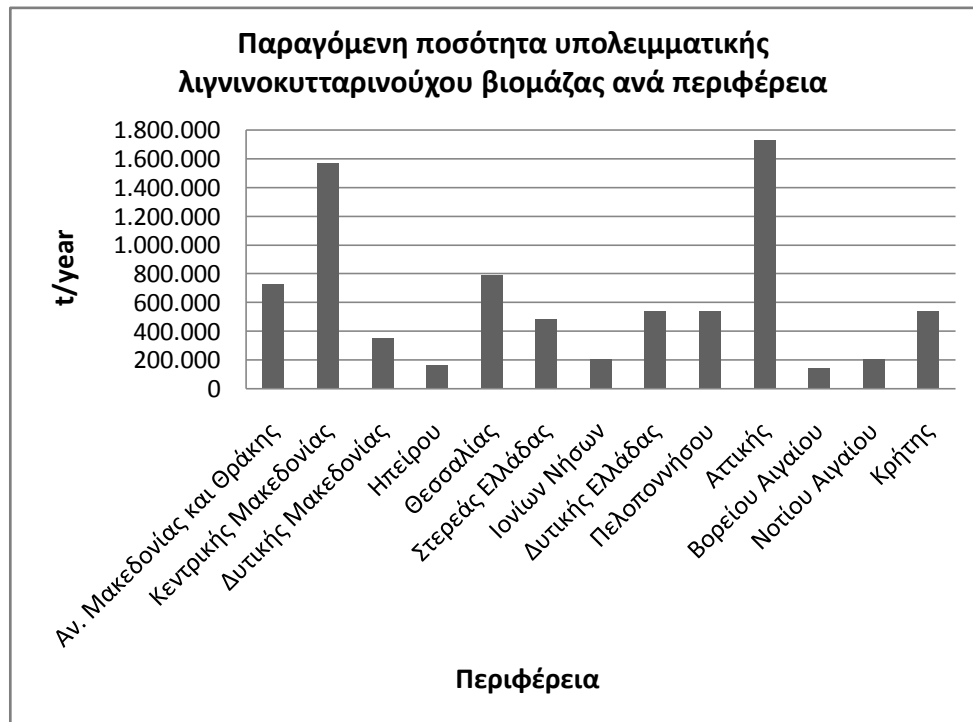
περιπτώσεις. Σημειώνεται ότι τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχει πραγματοποιηθεί εκτεταμένη έρευνα για τη διαμόρφωση οικονομικά αποδοτικών τεχνολογιών παραγωγής αιθανόλης από υπολειμματική λιγνινοκυτταρινούχο βιομάζα, αλλά η μεγάλης κλίμακας εμπορική παραγωγή βιοαιθανόλης από απόβλητα είναι πολύ περιορισμένη. Σημαντικό ρόλο στην τελική επιλογή βιοκαυσίμου θα διαδραματίσουν και οι επιταγές της Ευρωπαϊκής και Ελληνικής Νομοθεσίας. Ειδικότερα, η Ευρωπαϊκή Οδηγία 2009/30/EK προτείνει τη χρήση μειγμάτων βενζίνης/αιθανόλης στα αυτοκίνητα για μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου. Επίσης, με τον Νόμο 3769 του 2009 ορίζεται και το πλαίσιο για την εισαγωγή της βιοαιθανόλης στην ελληνική αγορά και τη διάθεσή της ως καύσιμο κίνησης, κάτι το οποίο έχει ήδη καθυστερήσει αρκετά.

Λαμβάνοντας υπόψη τα ανωτέρω, πιστεύεται ότι η παραγωγή βιοαιθανόλης μπορεί να αποτελέσει τη βέλτιστη επιλογή για την Ελλάδα. Η χρήση της υπολειμματικής λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας, η οποία αποτελεί ένα είδος βιομάζας χαμηλού κόστους το οποίο βρίσκεται σε αφθονία, ίσως αποτελέσει το μοναδικό τρόπο για τη βιώσιμη παραγωγή βιοκαυσίμων για χρήση στον τομέα των μεταφορών. Ωστόσο, όσον αφορά στο βιοϋδρογόνο δεν μπορεί να αγνοηθεί το γεγονός ότι έχει αναγνωρισθεί από την επιστημονική κοινότητα ως το πλέον κατάλληλο για σταδιακή αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων και με την απαιτούμενη βελτιστοποίηση της διεργασίας παραγωγής του από ανανεώσιμες πρώτες ύλες μπορεί να αποτελέσει το βιοκαύσιμο του μέλλοντος.

Αφού επιλέχθηκε το βιοκαύσιμο που θα παραχθεί, κρίνεται απαραίτητο να αξιολογηθούν οι παραγόμενες ποσότητες υπολειμματικής λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας στις περιφέρειες της χώρας, ούτως ώστε να υπάρξει μια εκτίμηση σχετικά με τις περιοχές της χώρας στις οποίες η παραγωγή του βιοκαυσίμου είναι εφικτή. Στην Εικόνα 37 απεικονίζεται με τη μορφή ραβδογράμματος η παραγόμενη ποσότητα υπολειμματικής λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας ανά περιφέρεια. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα δασικά υπολείμματα υλοτομίας, τα υπολείμματα που προκύπτουν από τις διεργασίες επεξεργασίας και μεταποίησης του ξύλου και τα υπολείμματα γεωργικών βιομηχανιών δεν συμπεριλαμβάνονται στις παραγόμενες ποσότητες, καθώς δεν ήταν διαθέσιμα όλα τα απαραίτητα στοιχεία για να πραγματοποιηθούν οι υπολογισμοί σε επίπεδο περιφέρειας.

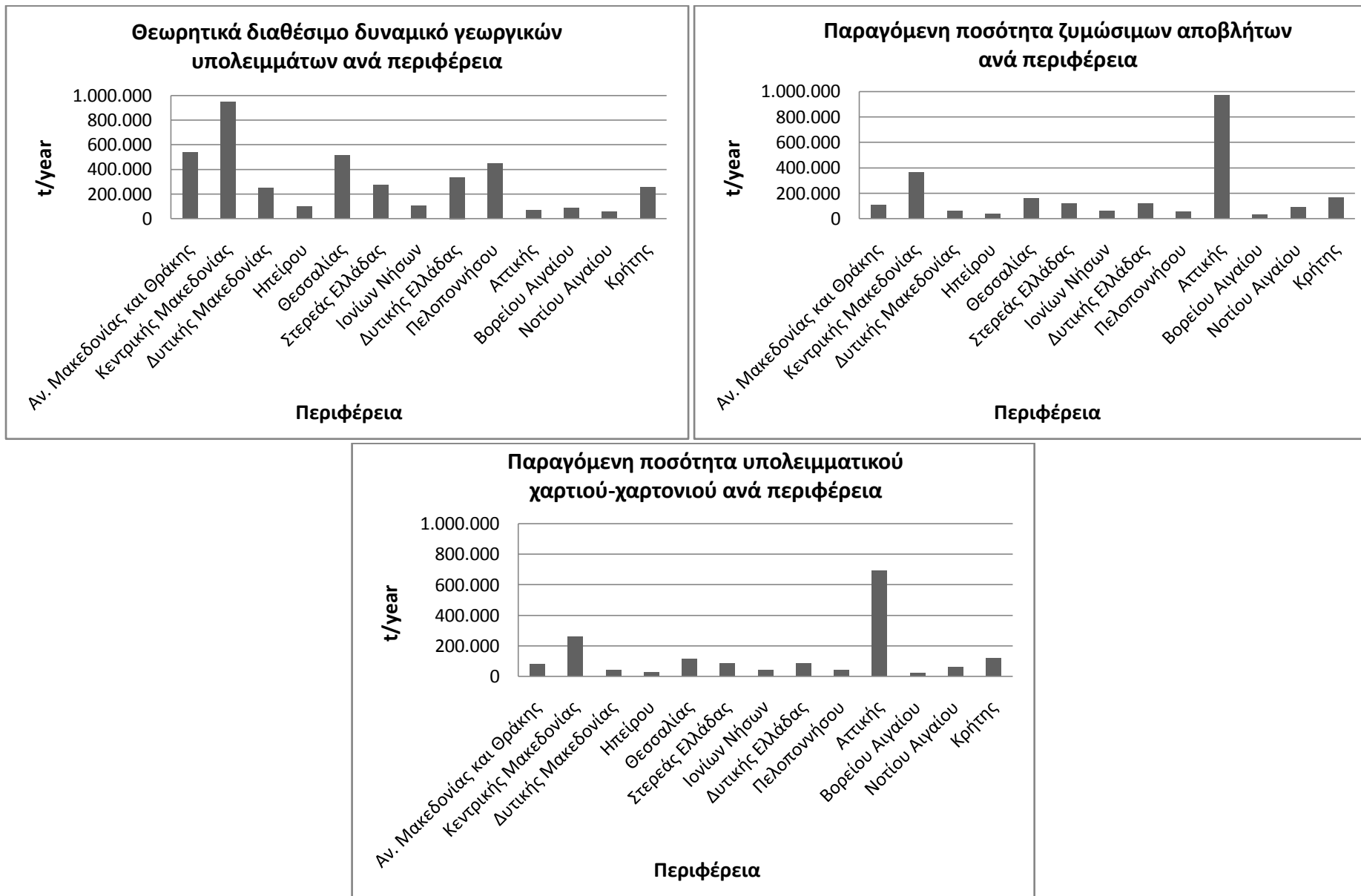
Από την Εικόνα 37 προκύπτει ότι στην Περιφέρεια Αττικής παρατηρείται η μέγιστη παραγόμενη ποσότητα υπολειμματικής βιομάζας της τάξεως του 1.730.453,89 t. Ακολουθεί η Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας με 1.570.723,10 t υπολειμματική βιομάζα, η Περιφέρεια Θεσσαλίας με 788.749,53 t και η Περιφέρεια Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης με 723.212,50 t. Τέλος, στις Περιφέρειες Δυτικής Ελλάδας, Πελοποννήσου και Κρήτης παράγονται περίπου 540.000 t βιομάζας. Έπονται οι υπόλοιπες περιφέρειες στις οποίες παράγονται μικρότερες ποσότητες βιομάζας. Όπως προαναφέρθηκε, οι ποσότητες είναι υποτιμημένες δεδομένης της έλλειψης στοιχείων για τα δασικά υπολείμματα και τα υπολείμματα γεωργικών βιομηχανιών. Οι ποσότητες των δασικών υπολειμμάτων, σύμφωνα με τα δεδομένα της Ενότητας 4.3 (σελ. 119), δεν αναμένεται να διαφοροποιήσουν ιδιαίτερα τη σειρά κατάταξης των περιφερειών, με εξαίρεση τις

Περιφέρειες Στερεάς Ελλάδας, Δυτικής Μακεδονίας και Ηπείρου οι οποίες αναμένεται να οδηγηθούν σε υψηλότερες θέσεις στην κατάταξη.



Εικόνα 37: Παραγόμενη ποσότητα υπολειμματικής λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας ανά περιφέρεια.

Εν συνεχεία, στην Εικόνα 38 παρουσιάζεται με τη μορφή ραβδογράμματος το δυναμικό κάθε αποβλήτου που συνδιαμορφώνει την τελική παραγόμενη ποσότητα υπολειμματικής βιομάζας ανά περιφέρεια. Οι υψηλές τιμές της παραγόμενης ποσότητας βιομάζας στην Περιφέρεια Αττικής προέρχονται από τον μεγάλο όγκο ζυμώσιμων αποβλήτων και υπολειμματικού χαρτιού-χαρτονιού, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 38. Όπως έχει αναφερθεί τα ζυμώσιμα απόβλητα αποτελούνται από τα τροφικά υπολείμματα (40%) και τα πράσινα υπολείμματα (2%). Προκύπτει λοιπόν ότι η Περιφέρεια Αττικής θα μπορούσε να περιοριστεί στην αξιοποίηση των ζυμώσιμων αποβλήτων για παραγωγή βιοαιθανόλης, ενώ για μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στη δράση και δεδομένης της έλλειψης σχετικής εμπειρίας μπορεί να υπάρξει συνεργασία μεταξύ δήμων. Η συμμετοχή των δήμων στη δράση θα εξασφαλίσει τη μείωση των βιολογικών αποβλήτων που θα οδηγούνται στους Χ.Υ.Τ.Α., με πολλαπλά οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη τόσο για τους δήμους όσο και για τους δημότες. Όσον αφορά στο χαρτί-χαρτόνι προτείνεται η συνέχιση της ανακύκλωσής του με στόχο την εξοικονόμηση φυσικών πόρων, εφαρμόζοντας όμως έναν αποτελεσματικότερο τρόπο διαχείρισης όπως προαναφέρθηκε. Σχετικά με την Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας, φαίνεται ότι τα γεωργικά υπολείμματα έχουν αρκετά μεγαλύτερη συμβολή στη συνολική ποσότητα της υπολειμματικής βιομάζας συγκριτικά με τα ζυμώσιμα απόβλητα και το υπολειμματικό χαρτί-χαρτόνι. Σε αυτή την περίπτωση όπως και στην περίπτωση της Περιφέρειας Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης, Θεσσαλίας, Πελοποννήσου και Δυτικής Ελλάδας προτείνεται τα γεωργικά υπολείμματα να μετατραπούν βιολογικά σε αιθανόλη.



Εικόνα 38: Δυναμικό αποβλήτων ανά περιφέρεια.

Τόσο στις περιπτώσεις που αναφέρθηκαν όσο και σε οποιαδήποτε άλλη περιφέρεια επιλεγθεί η παραγωγή βιοαιθανόλης από υπολειμματική λιγνινοκυτταρινούχο βιομάζα, κρίνεται ότι προτού τεθεί σε εφαρμογή οποιαδήποτε δράση πρέπει να πραγματοποιηθεί μια πλήρης ανάλυση κόστους-οφέλους προκειμένου να ελεγχθεί η βιωσιμότητα μιας τέτοιας επένδυσης. Θα ήταν ωφέλιμο να αναζητηθούν πιθανά Εθνικά και Ευρωπαϊκά κονδύλια ή ιδιώτες επενδυτές, ώστε να περιοριστεί η οικονομική επιβάρυνση των περιφερειών και των δήμων για τη δημιουργία των μονάδων παραγωγής βιοαιθανόλης. Επιπροσθέτως, πρέπει να ληφθούν σοβαρά υπόψη τυχόν προβλήματα που ενδέχεται να προκύψουν, δεδομένης της καινοτομίας ενός τέτοιου εγχειρήματος για τον Ελλαδικό Χώρο και να αναζητηθούν έγκαιρα πιθανές λύσεις. Τέλος, είναι απαραίτητο να συνυπολογιστεί η ενδεχόμενη επιφύλαξη των πολιτών για τη συμμετοχή στην πρωτοποριακή αυτή δράση, η οποία δύναται να αντιμετωπιστεί με την άμεση και ολοκληρωμένη ενημέρωσή τους. Στη δύσκολη οικονομική συγκυρία που διανύει η χώρα μας, η δημιουργία νέων θέσεων εργασίας που θα σχετίζονται με την διαχείριση και μετατροπή των υπολειμματικών πρώτων υλών σε βιοαιθανόλη ίσως αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της δράσης.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία είχε ως αντικείμενο μελέτης την αξιοποίηση της υπολειμματικής βιομάζας και των βιοαποβλήτων για παραγωγή βιοκαυσίμων. Ειδικότερα, αρχικά πραγματοποιήθηκε μια βιβλιογραφική επισκόπηση βασικών βιοκαυσίμων, αέριων και υγρών, τα οποία δύνανται να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα και στον τομέα των μεταφορών και έπειτα μελετήθηκε η δυνατότητα παραγωγής βιοκαυσίμων από υπολειμματική βιομάζα και βιοαπόβλητα στον Ελλαδικό Χώρο.

Πιο συγκεκριμένα, αναλύθηκε το θεσμικό πλαίσιο των βιοκαυσίμων, οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τους και τέλος οι διεργασίες παραγωγής της βιοαιθανόλης, του βιοντήζελ, της βιοβουτανόλης, του βιοϋδρογόνου και του βιοαερίου. Από την παραπάνω βιβλιογραφική έρευνα διαπιστώθηκε ότι τα βιοκαύσιμα αποτελούν πολλά υποσχόμενα εναλλακτικά καύσιμα και αναμένεται περαιτέρω διεξόδυσή τους στον τομέα των μεταφορών, τόσο σε Παγκόσμιο όσο και Ευρωπαϊκό επίπεδο. Άλλωστε, το Ευρωπαϊκό θεσμικό πλαίσιο στοχεύει στην προώθηση της χρήσης τους θέτοντας συγκεκριμένους στόχους, ποσοτικούς και μη, ενώ δίνει έμφαση στα βιοκαύσιμα που παράγονται από απόβλητα. Η σταδιακή διεξόδυση των βιοκαυσίμων στον ενεργειακό τομέα οποιασδήποτε χώρας θα μειώσει σημαντικά την κατανάλωση ορυκτών καυσίμων, η χρήση των οποίων επιβαρύνει σημαντικά το περιβάλλον. Επίσης, θα μειωθεί η επιβάρυνσή του από την απλή απόθεση ορισμένων ροών αποβλήτων και θα επιτευχθεί η ολοκληρωμένη και αποτελεσματική διαχείρισή τους, μέσω της αξιοποίησής τους για παραγωγή βιοκαυσίμων.

Με την ολοκλήρωση της παραπάνω ανάλυσης και έχοντας θέσει πλήρως το θεωρητικό πλαίσιο των βιοκαυσίμων εξετάστηκε η περίπτωση του Ελλαδικού Χώρου. Προέκυψε ότι η παραγωγή βιοκαυσίμων στην Ελλάδα βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο και συγκεντρώνεται σε εταιρείες παραγωγής βιοντήζελ, ενώ ένα ακόμη βιοκαύσιμο το οποίο παράγεται και θεωρείται από πολλούς ο ενεργειακός φορέας του μέλλοντος είναι το βιοαέριο. Όσον αφορά στους υπολογισμούς του θεωρητικά διαθέσιμου δυναμικού υπολειμματικής βιομάζας, οι οποίοι θεωρήθηκαν αναγκαίοι προκειμένου να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με το κατά πόσο είναι δυνατή η παραγωγή βιοκαυσίμων από υπολειμματική βιομάζα και βιοαπόβλητα στην Ελλάδα, πραγματοποιήθηκαν ακολουθώντας συγκεκριμένη μεθοδολογική προσέγγιση.

Παρατηρήθηκε ότι στην Ελλάδα τα κτηνοτροφικά απόβλητα παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη παραγόμενη ποσότητα, η οποία ανέρχεται στα **5756 * 10³ t** ετησίως. Ακολουθούν τα γεωργικά υπολείμματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας, το θεωρητικά διαθέσιμο δυναμικό των οποίων ανήλθε στην Ελλάδα στα **3.916.418,76 t** ξηρού βάρους το χρονολογικό έτος 2012. Από την πραγματοποιηθείσα ανάλυση διαπιστώθηκε ότι τα κύρια γεωργικά υπολείμματα που παράγονται στην Ελλάδα είναι τα κλαδέματα ελιών, το άχυρο σίτου (σκληρό), τα στελέχη αραβοσίτου, τα κλαδέματα αμπελιών και τα στελέχη βαμβακιού. Έπεται το ζυμώσιμο κλάσμα των αστικών στερεών αποβλήτων της χώρας, η ποσότητα του οποίου ανήλθε στα **2.341.397,94 t** το χρονολογικό έτος 2011, εκ των οποίων τα **2.229.903,00 t** ήταν τροφικά υπολείμματα και οι **111.495,00 t** πράσινα υπολείμματα. Σε ότι αφορά την αξιοποιήσιμη ποσότητα

υπολειμματικού χαρτιού-χαρτονιού ανήλθε στο **1.672.427,10 t** το 2011. Η παραγόμενη ποσότητα υπολειμμάτων γεωργικών βιομηχανιών στην Ελλάδα υπολογίστηκε ίση με **514.912,78 t** ξηρού βάρους το χρονολογικό έτος 2012, ενώ η δασική ξυλεία ίση με **308.166,58 t**. Την ελάχιστη παραγόμενη ποσότητα παρουσιάζουν τα απόβλητα βρώσιμα έλαια και λίπη, η οποία ήταν ίση με **54.081,43 t** το χρονολογικό έτος 2011.

Με βάση τους ανωτέρω υπολογισμούς διαμορφώθηκαν οι προτάσεις αξιοποίησης των βιοαποβλήτων και της υπολειμματικής βιομάζας στην Ελλάδα για παραγωγή βιοκαυσίμων. Θεωρήθηκε σημαντικό να προταθούν και νέοι τρόποι διαχείρισης κάθε ροής αποβλήτων, καθώς κρίθηκε ότι η μέχρι σήμερα διαχείρισή τους είναι αναποτελεσματική και η επιτυχής αξιοποίησή τους απαιτεί την αναθεώρησή της.

Όσον αφορά στα απόβλητα βρώσιμα έλαια και λίπη προτάθηκε η δημιουργία ενός σχεδίου συλλογής και αποθήκευσής τους σε κατάλληλες δεξαμενές, έτσι ώστε όταν συλλέγεται ο απαραίτητος όγκος αποβλήτων να οδηγείται σε μονάδες παραγωγής βιοντίζελ. Σχετικά με τη χρήση του παραγόμενου βιοντίζελ, θεωρείται ότι μπορεί σταδιακά να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα, ενώ το βιοντίζελ χαμηλής ποιότητας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας.

Επιπροσθέτως, προτάθηκε η αξιοποίηση των κτηνοτροφικών αποβλήτων για παραγωγή βιοαερίου. Από τα διαθέσιμα δεδομένα προέκυψε ότι υπάρχουν διαφοροποιήσεις στις παραγόμενες ποσότητες κτηνοτροφικών αποβλήτων στην Ελλάδα. Συνεπώς, η δημιουργία κεντρικών εγκαταστάσεων βιοαερίου συγχώνευσης σε περιοχές της Ελλάδας όπου υπάρχει έντονη κτηνοτροφική δραστηριότητα, όπως στην Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας, Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης και Θεσσαλίας, θεωρήθηκε η βέλτιστη επιλογή. Σε περιοχές της χώρας όπου η παραγωγή κτηνοτροφικών αποβλήτων δεν είναι τόσο έντονη, όπως στην Περιφέρεια Δυτικής Μακεδονίας, Ηπείρου και Δυτικής Ελλάδας, επιλέχθηκε η δημιουργία μικρών και τεχνολογικά απλών μονάδων βιοαερίου κλίμακας αγροκτήματος. Το παραγόμενο βιοαέριο δύναται να οδηγείται σε μονάδες συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας, ενώ εναλλακτική λύση αποτελεί και η διοχέτευσή του στο δίκτυο φυσικού αερίου ή η χρήση του ως καύσιμο μεταφορών.

Τέλος, η επιλογή του βιοκαυσίμου που θα παραχθεί από την υπολειμματική λιγνινοκυτταρινούχο βιομάζα έγινε αφού η λιγνινοκυτταρινούχος υπολειμματική βιομάζα διαχωρίστηκε σε δύο κατηγορίες:

- (1) στα υπολείμματα γεωργικών καλλιεργειών - δασικά υπολείμματα υλοτομίας, για τα οποία κρίθηκε αναγκαία η δημιουργία ενός ολοκληρωμένου δικτύου συλλογής της βιομάζας- διαχείρισης-μεταφοράς και μετατροπής σε χρήσιμο προϊόν και
- (2) στο βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των αστικών στερεών αποβλήτων στο οποίο συμπεριλαμβάνονται: (α) τα οργανικά απόβλητα (τροφικά υπολείμματα) για τα οποία προτάθηκε η διαλογή στην πηγή σε ειδικό κάδο και (β) το υπολειμματικό χαρτί-χαρτόνι για το

οποίο θεωρείται αναγκαία η χωριστή συλλογή είτε σε ειδικό κάδο, στον οποίο θα απορρίπτεται μόνο το χαρτί-χαρτόνι, είτε σε κάδο που εμπεριέχει διαχωριστικά για τη χωριστή συλλογή των ανακυκλώσιμων υλικών. Ακόμη, συμπεριλαμβάνονται (γ) τα πράσινα απορρίμματα για τη συλλογή και επεξεργασία των οποίων θεωρείται ότι είναι υπεύθυνος ο εκάστοτε δήμος, όταν προέρχονται από δημόσιους χώρους, ενώ οι πολίτες πρέπει να αναλαμβάνουν τη διαχείριση των απορριμμάτων που προέρχονται από τους κήπους τους.

Ο διαχωρισμός της βιομάζας πραγματοποιήθηκε διότι από τη βιβλιογραφική έρευνα διαπιστώθηκε ότι τα απόβλητα κάθε κατηγορίας παρουσιάζουν κάποια ιδιαίτερα-κοινά χαρακτηριστικά, τα οποία μπορούν να συμβάλλουν καθοριστικά στη διαμόρφωση ενός αποτελεσματικού τρόπου διαχείρισης και αξιοποίησης.

Το βιοκαύσιμο που επιλέχθηκε να παραχθεί χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη την υπολειμματική λιγνινοκυτταρινούχο βιομάζα είναι η βιοαιθανόλη. Από την αξιολόγηση των παραγόμενων ποσοτήτων υπολειμματικής λιγνινοκυτταρινούχου βιομάζας στις περιφέρειες της χώρας προέκυψε ότι η παραγωγή βιοαιθανόλης είναι πιο εφικτή στην Περιφέρεια Αττικής και στις Περιφέρειες Κεντρικής Μακεδονίας, Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης, Θεσσαλίας, Πελοποννήσου και Δυτικής Ελλάδας. Δεδομένου ότι στην Περιφέρεια Αττικής σημειώνεται μεγάλος όγκος ζυμώσιμων αποβλήτων, προτάθηκε να περιοριστεί στην αξιοποίηση αυτών για παραγωγή βιοαιθανόλης. Σχετικά με τις υπόλοιπες περιφέρειες η βιολογική μετατροπή των γεωργικών υπολειμμάτων σε αιθανόλη κρίθηκε ως η καλύτερη επιλογή. Τέλος, όσον αφορά στο χαρτί-χαρτόνι θεωρείται σημαντική η συνέχιση της ανακύκλωσής του με στόχο την εξοικονόμηση φυσικών πόρων.

Οι προτάσεις που διαμορφώθηκαν στην παρούσα εργασία έρχονται σε συμφωνία με τις επιταγές της Ευρωπαϊκής και Ελληνικής Νομοθεσίας σχετικά με την περαιτέρω διείσδυση των βιοκαυσίμων στην ελληνική αγορά και ειδικότερα στον τομέα των μεταφορών, τη χρήση βιοκαυσίμων που παράγονται από υπολειμματική βιομάζα, αλλά και με τις επιταγές περί ανακύκλωσης των απορριμμάτων με διαλογή στην πηγή και μείωσης των τελικών ποσοτήτων τους που καταλήγουν στους Χ.Υ.Τ.Α.. Συμπερασματικά, προτού τεθεί σε εφαρμογή οποιαδήποτε δράση πρέπει να πραγματοποιηθεί μια πλήρης ανάλυση κόστους-οφέλους προκειμένου να ελεγχθεί η βιωσιμότητά της. Εφόσον αποφασισθεί η εφαρμογή της, η αποτελεσματική συνεργασία όλων των αρμόδιων φορέων αλλά και των πολιτών κρίνεται ότι θα διαδραματίσει καταλυτικό ρόλο στην επιτυχή εφαρμογή της, η οποία θα επιφέρει αρκετά κοινωνικο-οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη για τη χώρα. Τέλος, οι νέες επενδύσεις δύνανται να συμβάλλουν στη δημιουργία θέσεων εργασίας, οι οποίες θα αποτελέσουν σημαντική ευκαιρία για πολλούς άνεργους επιστήμονες.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενογλώσση Βιβλιογραφία

- Adams J., Gallagher J. and Donnison I. (2009). Fermentation study on *Saccharina latissima* for bioethanol production considering variable pre-treatments. *Journal of Applied Phycology*, 21(5): 569-574.
- Addison K. and Hiraga M. (2010). Oil yields and characteristics. *Journey to forever*. Handmade Projects, Tamba, Japan <<http://journeytoforever.org>>.
- Adjaye J., Katikaneneni S. and Bakhshi N. (1996). Catalytic conversion of a biofuel to hydrocarbons: effect of mixtures of HZSM-5 and silica–alumina catalysts on product distribution. *Fuel Processing Technology*, 48(2): 115-143.
- Agblevor F., Batz S. and Trumbo J. (2003). Composition and ethanol production potential of cotton gin residues. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 105-108: 219-230.
- Agribusiness Handbook (2009). Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Ahmad A., Mat Yasin N., Derek C. and Lim J. (2011). Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15: 584-593.
- Aleklett K. and Campbell C. (2003). The peak and decline of world oil and gas production. *Minerals & Energy-Raw Materials Report*, 18(1): 35-42.
- Alexopoulou E., Nikolaou A. and Panoutsou C. (1999). National Report on Biomass in Greece. Al. 4.1030/D/97-029/ AFB IV-Bioguide III, CRES.
- Alfenore S., Cameleyre X., Benbadis L., Bideaux C., Uribelarrea J., Goma G., Molina-Jouve C. and Guillouet S. E. (2004). Aeration strategy: a need for very high ethanol performance in *Saccharomyces cerevisiae* fed-batch process. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 63(5): 537-542.
- Alizadeh H., Teymouri F., Gilbert T. and Dale B. (2005). Pretreatment of switchgrass by ammonia fiber explosion (AFEX). *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 124(1-3): 1133-1141.
- Antonopoulou G., Ntaikou I., Gavala H. N., Skiadas I. , Angelopoulos K. and Lyberatos G. (2007). Biohydrogen production from sweet sorghum biomass using mixed acidogenic cultures and pure cultures of *Ruminococcus albus*. *Global NEST Journal*, 9(2): 144-151.
- Arvelakis S., Gehrman H., Beckmann M. and Koukios E. G. (2002). Effect of leaching on the ash behavior of olive residue during fluidized bed gasification. *Biomass and Bioenergy*, 22(1): 55-69.

- Arvelakis S. and Koukios E. G. (2002). Physicochemical upgrading of agroresidues as feedstocks for energy production via thermochemical conversion methods. *Biomass and Bioenergy*, 22(5): 331-348.
- Arvelakis S., Vourliotis P., Kakaras E. and Koukios E. G. (2001). Effect of leaching on the ash behavior of wheat straw and olive residue during fluidized bed combustion. *Biomass and Bioenergy*, 20(6): 459-470.
- Atsumi S., Cann A., Connor M., Chen C., Smith K., Brynildsen M., Chou K., Hanai T. and Liao J. (2008). Metabolic engineering of *Escherichia coli* for 1-butanol production. *Metabolic Engineering*, 10(6): 305-311.
- Atsumi S., Hanai T. and Liao J. (2008). Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels. *Nature*, 451: 86-90.
- Badger P. C. (2002). Ethanol from cellulose: a general review. In: Janick J, Whipkey A, editors. *Trends in new crops and new uses*. Alexandria, VA: ASHS Press, pages 17–21.
- Balat M. (2010a). Global bio-fuel processing and production trends. *Energy, Exploration & Exploitation*, 25: 195-218.
- Balat M. (2010b). Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review. *Energy Conversion and Management*, 52(2): 858-875.
- Balat H. and Kirtay E. (2010). Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(14): 7416-7426.
- Balat M. (2009). Production of hydrogen via biological processes. *Energy Source - Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 31(20): 1802-1812.
- Balat M. (2008a). Hydrogen-rich gas production from biomass via pyrolysis and gasification processes and effects of catalyst on hydrogen yield. *Energy Source A - Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 30(6): 552-564.
- Balat M. (2008b). Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes. Part 2: reactions of gasification. *Energy Sources - Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 30(7): 636-648.
- Balat M., Balat H. and Öz C. (2008). Progress in bioethanol processing. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(5): 551-573.
- Balat M. and Balat H. (2008). A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. *Energy Conversion and Management*, 49(10): 2727-2741.
- Balat M. (2006). Sustainable transportation fuels from biomass materials. *Energy Education Science and Technology*, 17(1-2): 83-103.

- Ballesteros I., Oliva J., Negro M., Manzanares P. and Ballesteros M. (2002). Ethanol Production from Olive Oil Extraction Residue Pretreated with Hot Water. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 98-100(1-9): 717-732.
- Barnwal K. and Sharma P. (2005). Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9(4): 363-378.
- Basagiannis A. and Verykios X. (2008). Influence of the carrier on steam reforming of acetic acid over Ru-based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 82(1-2): 77-88.
- Basagiannis A. and Verykios X. (2007). Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(15): 3343- 3355.
- Basagiannis A. and Verykios X. (2006). Reforming reactions of acetic acid on nickel catalysts over a wide temperature range. *Applied Catalysis A: General*, 308(10): 182-193.
- Beggs R. (2001). Renewable Oil Fuels and Diesel Engines as Components of Sustainable System Design. Thesis. Master of Science in Environment and Management. University of Waterloo.
- Bhale P., Deshpande N. and Thombre S. (2009). Improving the low temperature properties of biodiesel fuel. *Renewable Energy*, 34(3): 794-800.
- Billaud F., Dominguez V., Broutin P. and Busson C. (1995). Production of hydrocarbons by pyrolysis of methyl esters from rapeseed oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 72(10): 1149-1154.
- Blanchard P. (1992). Technology of Corn Wet Milling and Associated Processes. *Industrial Chemistry Library*, Elsevier (Amsterdam-London-New York-Tokyo), 4: 69-125.
- Bockey D. (2006). Potentials for raw materials for the production of biodiesel – an analysis. Union zur Förderung von Oel-und Proteinpflanzen e.V., Berlin. Stand: 09/06, Union Zur Förderung Von Oelund Proteinpflanzen E.V. (UFOP). Report available from: www.ufop.de.
- Bohlmann G. (2006). Process economic considerations for production of ethanol from biomass feedstocks. *Industrial Biotechnology*, 2(1): 14-20.
- Bothast R. and Schlicher M. (2005). Biotechnological processes for conversion of corn into ethanol. *Applied Microbiology and Biotechnology* 67(1): 19-25.
- Brady D., Nigam P., Marchant R. and McHale A. (1997). Ethanol production at 45°C by immobilized *Kluyveromyces marxianus* IMB3 during growth on lactose-containing media. *Bioprocess Engineering*, 16(2): 101-104.
- Bridgwater A. V. (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, 91(2-3): 87-102.

- Brinquez S. (2009). Assessing Biofuels: Towards Sustainable Production and Use of Resources. United Nations Environment Programme.
- Brownell H. and Saddler J. (1987). Steam pretreatment of lignocellulosic material for enhanced enzymatic hydrolysis. *Biotechnology and Bioengineering*, 29(2): 228-235.
- Bullock G. E. (2002). Ethanol from Sugarcane. Sugar Research Institute, Australia, page 192.
- Canakci M., Ozsezen A., Arcaklioglu E. and Erdil A. (2009). Prediction of performance and exhaust emissions of a diesel engine fueled with biodiesel produced from waste frying palm oil. *Expert Systems with Application*, 36(5): 9268-9280.
- Canakci M. and Van Gerpen J. (2003). A Pilot Plant to Produce Biodiesel from High Free Fatty Acid Feedstocks. *Journal of the American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 46(4): 945-954.
- Cara C., Ruiz E., Ballesteros M., Manzanares P., Negro M. J. and Castro E. (2008). Production of fuel ethanol from steam-explosion pretreated olive tree pruning. *Fuel*, 87(6): 692-700.
- Carlsson A., Beilen J. , Möller R. and Clayton D. (2007). Micro- and Macro-algae: utility for industrial applications, EPOBIO project.
- Champagne P. (2007). Feasibility of producing bio-ethanol from waste residues: a Canadian perspective, resources. *Resources, Conservation and Recycling*, 50(3): 211-230.
- Chandel A. K., Es C., Rudravaram R, Narasu M. L., Rao L. V., Ravindra P. (2007). Economics and environmental impact of bioethanol production technologies: an appraisal. *Biotechnology and Molecular Biology Review* , 2(1): 14-32.
- Chang H., Kim N., Kang J. and Jeong C. (2010). Biomass-derived volatile fatty acid platform for fuels and chemicals. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15: 1-10.
- Chaudhari S., Dalai A. and Bakhshi N. (2003). Production of hydrogen and/or syngas (H₂ + CO) via steam gasification of biomass-derived chars. *Energy Fuels*, 17(4): 1062-1067.
- Chen P., Min M., Chen Y., Wang L., Li Y., Chen Q., Wang C., Wan Y., Wang X., Cheng Y., Deng S., Hennessy K., Lin X., Liu Y., Wang Y., Martinez B. and Ruan R. (2009). Review of the biological and engineering aspects of algae to fuels approach. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 2(4): 1-30.
- Cheong D. Y. and Hansen C. (2006). Bacterial stress enrichment enhances anaerobic hydrogen production in cattle manure sludge. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 72(4): 635-643.
- Cheremisinoff N., Cheremisinoff P., Morresi C. and Young A. (1976). Woodwastes utilization and disposal. Technomic Publishing Company, Westport, Connecticut.

- Cherubini F. and Ulgiati S. (2010). Crop residues as raw materials for biorefinery systems - a LCA case study. *Applied Energy*, 87(1): 47-57.
- Cho D. H., Lee Y. H., Um Y., Sang B. I. and Kim Y. H. (2009). Detoxification of model phenolic compounds in lignocellulosic hydrolysates with peroxidase for butanol production from *Clostridium beijerinckii*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 83(6): 1035-1043.
- Clark S., Buckingham C. and Charbonneau R. (1978). Laboratory scale composting: Studies. *Journal of Environmental Engineering ASCE*, 104(1): 47-59.
- Cobb J. T. (2007). Production of synthesis gas by biomass gasification. Proceedings of the 2007 spring national AIChE meeting, Houston - Texas, April 22-26.
- Corella J., Aznar M., Gil J. and Caballero M. (1999). Biomass gasification in fluidised bed: where to locate the dolomite to improve gasification? *Energy and Fuels*, 13(6): 1122-1127.
- Crabbe E., Nolasco-Hipolito C., Kobayashi G., Sonomoto K. and Ishikazi A. (2001). Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties. *Process Biochemistry*, 37(1): 65-71.
- Dai D., Hu Z., Pu G., Li H. and Wang C. (2006). Energy efficiency and potentials of cassava fuel ethanol in Guangxi region of China. *Energy Conversion and Management*, 47(13-14): 1686-1699.
- Dalcor and Camford (2005). Canadian hydrogen survey – 2004/2005. A study conducted for Natural Resources Canada by Dalcor Consultants Ltd and Camford Information Services.
- Damartzis T. and Zabaniotou A. (2011). Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1): 366-378.
- Darnoko D. and Cheryan M. (2000). Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(12): 1263-1267.
- Das D., Khanna N. and Veziroglu T. (2008). Recent developments in biological hydrogen production processes. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 14(2): 57-67.
- Das D., Dutta T., Nath K., Kotay S., Das A. and Veziroglu N. (2006). Role of Fehydrogenase in biological hydrogen production. *Current Science*, 90(12): 1627-1637.
- Das D. and Veziroglu T. (2001). Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(1): 13-28.
- Davis S. and Diegel S. (2006). *Transportation Energy Data Book: Edition 25*. Oak Ridge National Laboratory. Engineering Science & Technology Division, Center for Transportation Analysis.
- De Canio P., De Bari I. and Romano P. (2011). Latest Frontiers in the Biotechnologies for Ethanol Production from Lignocellulosic Biomass. *Agricultural and Environmental Biotechnology*

Basilicata University. ENEA Italian National Agency for New Technologies - Energy and Sustainable Economic Development, Italy.

- Delfort B., Durand I., Hillion G., Jaecker-Voirol A. and Montagne X. (2008). Glycerin for new biodiesel formulation. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 63(4): 395-404.
- Demirbas A. (2011). Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy*, 88: 17-28.
- Demirbas M., Balat M. and Balat H. (2011). Biowastes to biofuels. *Energy Conversion and Management*, 52: 1815-1828.
- Demirbas A. (2010a). Biofuels for future transportation necessity. *Energy Education and Science Technology - Part A*, 26(1): 13-23.
- Demirbas A. (2010b). Hydrogen from mosses and algae via pyrolysis and steam gasification. *Energy Sources - Part A*, 32(2): 172-179.
- Demirbas A. and Demirbas F. (2010). *Algae Energy: Algae as a new source of biodiesel*. Green Energy and Technology. London, Dordrecht, Heidelberg, New York: Springer Publishing.
- Demirbas A. (2009a). Diesel-like fuel from tallow by pyrolysis and supercritical water liquefaction. *Energy Source – Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 31(10): 824-830.
- Demirbas A. (2009b). Hydrogen-rich gases from biomass via pyrolysis and air-steam gasification. *Energy Sources - Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 31(19): 1728-1736.
- Demirbas A. (2009c). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50(1): 14-34.
- Demirbas A. (2008a). Biohydrogen generation from organic waste. *Energy Sources - Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 30(5): 475-482.
- Demirbas A. (2008b). Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conversion and Management*, 49(1): 125-130.
- Demirbas A. (2008c). Liquefaction of biomass using glycerol. *Energy Sources - Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 30(12): 1120-1126.
- Demirbas A. (2008d). Present and Future Transportation Fuels. *Energy Sources - Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 30: 1473-1483.
- Demirbas A. (2007a). Converting biomass derived synthetic gas to fuels via Fisher – Tropsh synthesis. *Energy Source - Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 29(16): 1507-1512.
- Demirbas A. (2007b). Progress and recent trends in biofuels. *Progress in Energy Combustion Science*, 33(1): 1-18.

- Demirbas A. (2006a). Energy priorities and new energy strategies. *Energy Education Science and Technology*, 16(1-2): 53.
- Demirbas A. (2006b). Global biofuel strategies. *Energy Education and Science Technology*, 17:32–63.
- Demirbas A. (2005a). Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Progress in Energy and Combustion Science*, 31(5-6): 466-487.
- Demirbas A. (2005b). Bioethanol from cellulosic materials: a renewable motor fuel from biomass. *Energy Sources*, 27(4): 327-337.
- Demirbas A. (2005c). Hydrogen production via pyrolytic degradation of agricultural residues. *Energy Sources*, 27(8): 769-775.
- Demirbas A. (2004a). Characterization of products from two lignite samples by supercritical fluid extraction. *Energy Sources*, 26(10): 933-939.
- Demirbas A. (2004b). Ethanol from cellulosic biomass resources. *International Journal of Green Energy*, 1(1): 79-87.
- Demirbas A. (2003). Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management*, 44(13): 2093-109.
- Demirbas A. (2002a). Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield. *Energy Conversion and Management*, 43(7): 897-909.
- Demirbas A. (2002b). Hydrogen production from biomass by the gasification process. *Energy Sources* 24(1): 59-68.
- Demirbas A. (2001). Yields of hydrogen of gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples. *Fuel*, 80(13): 1885-1891.
- Dimitroulopoulou C., Plemmenos V. and Ziomas I. (2009). Climate change mitigation-renewable primary energy consumption. National Centre for Environment and Sustainable Development, Greece: Athens.
- Dry M. (2004). Present and future applications of the Fischer–Tropsch process. *Applied Catalysis A: General*, 276: 1-3.
- Dry M. (2002). High quality diesel via the Fischer–Tropsch process—a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77(1): 43-50.
- Dupont C., Boissonnet G., Seiler J. M., Gauthier P. and Schweich D. (2007). Study about the kinetic processes of biomass steam gasification. *Fuel*, 86(1-2): 32-40.

- Duran A., Lapuerta M. and Rodriuez-Fernandez J. (2005). Neural networks estimation of diesel particulate matter composition from transesterified waste oils blends. *Fuel*, 84(16): 2080-2085.
- Dürre P. (2007). Biobutanol: An attractive biofuel. *Biotechnology Journal*, 2(12): 1525-1534.
- Dürre P. (1998). New insights and novel developments in Clostridial acetone/butanol/isopropanol fermentation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 49(6): 639-648.
- Earley J. (2009). US Trade Policies and Biofuels. ICTSD Programme on Agricultural Trade and Sustainable Development, Issue Paper No. 18.
- Echols M. (2009). Certification of Biofuels. ICTSD Programme on Agricultural Trade and Sustainable Development, Issue Paper No. 19.
- Eckey E. W. (1956). Esterification and interesterification. *Journal of the American Oils Chemists' Society*, 33(11): 575-579.
- Ellis J., Hengge N., Sims R. and Miller C. (2012). Acetone, butanol, and ethanol production from wastewater algae. *Bioresource Technology*, 111: 491-495.
- Emerging Markets (2008). Biodiesel 2020: Global Market Survey, Feedstock Trends and Market Forecasts, <http://www.emerging-markets.com/pdf/biodiesel2020study.pdf>.
- Encinar J. M., Beltran F. J., Ramiro A. and Gonzalez J. F. (1998). Pyrolysis/gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: influence of variables. *Fuel Processing Technology*, 55(3): 219-233.
- Energy Technology Network - Energy Technology Systems Analysis Program and International Renewable Energy Agency (2013). Production of liquid biofuels - Technology brief.
- Environmental Protection Agency (2010). Renewable Fuel Standard Program (RFS2) - Summary and Analysis of Comments, EPA-420-R-10-003.
- Escobar J., Lora E., Venturini O., Yanez E., Castillo E. and Almazan O. (2009). Biofuels: environment, technology and food security. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 13(6-7): 1275-1287.
- Evans R., Boyd L., Elam C., Czernik S., French R., Feik C., Philips S., Chaornet E. and Parent Y. (2003). Hydrogen from biomass-catalytic reforming of pyrolysis vapors. *Fuels Cells and Infrastructure Technologies Program Review*, National Renewable Energy Laboratory.
- European Bioenergy Networks (2003). Biomass survey in Europe, Country report of Greece.
- Ezeji T., Qureshi N. and Blaschek H. (2007a). Bioproduction of butanol from biomass: from genes to bioreactors. *Current Opinion in Biotechnology*, 18: 220-227.

- Ezeji T., Qureshi N. and Blaschek H. (2007b). Butanol production from agricultural residues: impact of degradation products on *Clostridium beijerinckii* growth and butanol fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, 97(6): 1460-1469.
- Fang H. and Liu H. (2002). Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. *Bioresource Technology*, 82(1): 87-93.
- FAO (2004). Global cassava market study. Business opportunities for the use of cassava. Proceedings of the Validation Forum on the Global Cassava Development Strategy, vol. 6. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome.
- FAO (Food and Agriculture Organization) (2001). Production yearbook, Rome, Italy.
- Farinelli B., Carter C., Lin C. and Sumner D. (2009). Import demand for Brazilian ethanol: a cross-country analysis. *Journal of Cleaner Production*, 17(1): S9–S17.
- Fedorov A. S., Tsygankov A. A, Rao K. K. and Hall D.O. (1998). Hydrogen photoproduction by *Rhodobacter sphaeroides* immobilised on polyurethane foam. *Biotechnology Letters*, 20(11): 1007-1009.
- Foda M., Dong H. and Li Y. (2010). Study the suitability of cheese whey for bio-butanol production by Clostridia. *Journal of American Science*, 6(8): 39-46.
- Formanek J., Mackie R. and Blaschek H. (1997). Enhanced butanol production by *Clostridium beijerinckii* BA101 grown in semidefined P2 medium containing 6 percent malodextrin or glucose. *Applied and Environmental Microbiology*, 63(6): 2306–2310.
- Formo M. (1954). Ester reactions of fatty materials. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 31(11): 548-559.
- Fouad E. and Feng X. (2009). Pervaporative separation of n-butanol from dilute aqueous solutions using silicalite-filled poly(dimethyl siloxane) membranes. *Journal of Membrane Science*, 339(1-2): 120-125.
- Foust T., Aden A., Dutta A. and Phillips S. (2009). An economic and environmental comparison of a biochemical and a thermochemical lignocellulosic ethanol conversion processes. *Cellulose*, 16(4): 547-565.
- Galdamez J., Garcia L. and Bilbao R. (2005). Hydrogen production by steam reforming of bio-oil using coprecipitated Ni–Al catalysts. Acetic acid as a model compound. *Energy Fuels*, 19(3): 1133-1142.
- García V., Pääkkilä J., Ojamo H., Muurinen E. and Keiski R. (2011). Challenges in biobutanol production: How to improve the efficiency? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15: 964-980.

- Gemici Z., Ulusarslan T. and Teke I. (2009). Currency of district cooling systems and alternative energy sources. *Energy Education Science and Technology - Part A*, 23: 31-53.
- Georgieva T., Mikkelsen M. and Ahring B. (2008). Ethanol production from wet exploded wheat straw hydrolysate by thermophilic anaerobic bacterium *Thermoanaerobacter BG1L1* in a continuous immobilized reactor. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 145(1-3): 99-110.
- Ghatak H. R. (2011). Biorefineries from the perspective of sustainability: Feedstocks, products and processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15: 4042-4052.
- Gibbons W. and Westby C. (1989). Co-fermentation of sweet sorghum juice and grain for production of fuel ethanol and distillers' wet grain. *Biomass*, 18(1): 43-57.
- Giselrød H. R., Patil V. and Tran K. (2008). Towards sustainable production of biofuels from microalgae. *International Journal of Molecular Sciences*, 9: 1188-1195.
- Gnansounou E., Dauriat A. And Wyman C. E. (2005). Refining sweet sorghum to ethanol and sugar: economic trade-offs in the context of North China. *Bioresource Technology*, 96(9): 985-1002.
- Godiganur S., Murthy C., Reddy R. (2009). 6BTA 5.9 G2-1 Cummins engine performance and emission tests using methyl ester mahua (*Madhuca indica*) oil/diesel blends. *Renewable Energy*, 34(10): 2172-2177.
- Goering E., Schwab W., Daugherty J., Pryde H. and Heakin J. (1982). Fuel properties of eleven vegetable oils. *Transactions of the American Society and of Agricultural and Biological Engineers*, 25(6): 1472-1483.
- Granda C., Zhu L. and Holzapple M. (2007). Sustainable liquid biofuels and their environmental impact. *Environmental Progress*, 26(3): 233-250.
- Green E. (2007). Fermentative production of butanol - the industrial perspective. *Current Option in Biotechnology*, 22: 337-343.
- Griffey C. (2010). Grain composition of Virginia winter barley and implications for use in feed, food, and biofuels production. *Journal of Cereal Science*, 51: 41-49.
- Gui M., Lee K. and Bhatia S. (2008). Feasibility of edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy*, 33(11): 1646-1653.
- Gunstone F. D. and Hamilton R. J. (2001). *Oleochemicals manufacture and applications*. Sheffield Academic Press/CRC Press.
- Guo L. J., Lu Y. J., Zhang X. M., Ji C. M., Guan Y. and Pei A. X. (2007). Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: a systematic experimental and analytical study. *Catalysis Today*, 129(3-4): 275-286.

- Gusakov A., Salanovich T., Antonov A., Ustinov B., Okunev O., Burlingame R., Emalfarb M., Baez M. and Sinitsyn A. (2007). Design of highly efficient cellulose mixtures for enzymatic hydrolysis of cellulose. *Biotechnology and Bioengineering*, 97(5): 1028-1038.
- Hahn-Hagerdal B., Galbe M., Gorwa-Grauslund M. F., Liden G. and Zacchi G. (2006). Bio-ethanol- the fuel of tomorrow from the residues of today. *Trends in Biotechnology*, 24(12): 549-556.
- Hallenbeck P. and Benemann J. (2002). Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(11-12): 1185-1193.
- Hamelinck C., van Hooijdonk G., Faaij A. (2005). Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. *Biomass Bioenergy*, 28: 384-410.
- Hamelinck C., Faaij, A., den Uil H. and Boerrigter H. (2004). Production of FT transportation fuels from biomass: technical options, process analysis and optimisation, and development potential. *Energy*, 29(11): 1743-1771.
- Hanc A., Novak P., Dvorak M., Habart J. and Svehla P. (2011). Composition and parameters of household bio-waste in four seasons. *Waste Management*, 31: 1450-1460.
- Hansel A. and Lindblad P. (1998). Towards optimization of cyanobacteria as biotechnologically relevant producers of molecular hydrogen, a clean and renewable energy source. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 50(2): 153-160.
- Harmer T. (2009). Biofuels Subsidies and the Law of the World Trade Organization. ICTSD Programme on Agricultural Trade and Sustainable Development, Issue Paper No.20.
- Harun R., Danquah M. and Forde G. (2010). Microalgal biomass as a fermentation feedstock for bioethanol production. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85(2): 199-203.
- Hawkes F. R. , Dinsdale R., Hawkes D. L. and Hussy I. (2002). Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimization. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (12): 1339-1347.
- Hinman N., Schell D., Riley C., Bergeron P. and Walter P. (1992). Preliminary estimate of the cost of ethanol production for SSF technology. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 34-35(1): 639-649.
- Hirano A., Ueda R., Hirayama S. and Ogushi Y. (1997). CO₂ fixation and ethanol production with microalgal photosynthesis and intracellular anaerobic fermentation. *Energy*, 22(2-3): 137-142.
- Holm-Nielsen J. B., Al Seadi T. and Oleskowicz-Popiel P. (2009). The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresource Technology*, 100: 5478-5484.
- Horn S., Aasen I. and Ostgaard K. (2000a). Production of ethanol from mannitol by *Zymobacter palmae*. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 24(1): 51-57.

- Horn S., Aasen I. and Ostgaard K. (2000b). Ethanol production from seaweed extract. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 25(5): 249-254.
- Hossain A., Saleh A., Aishah, S., Boyce A., Chowdhury P. and Naquiuddin M. (2008). Bioethanol production from agricultural waste biomass as a renewable bioenergy resource in biomaterials. 4th Kuala Lumpur International Conference on Biomedical Engineering 2008 - IFMBE Proceedings, 21: 300-305.
- Hu J., Yu F. and Lu Y. (2012). Application of Fischer-Tropsch Synthesis in Biomass to Liquid Conversion. *Catalysts*, 2: 303-326.
- Huang H., Liu H. and Gan Y. R. (2010). Genetic modification of critical enzymes and involved genes in butanol biosynthesis from biomass. *Biotechnology Advances*, 28(5): 651-657.
- Huntley M. and Redalje D. (2007). CO₂ mitigation and renewable oil from photosynthetic microbes: a new appraisal. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 12(4): 573-608.
- Idem R., Katikaneni S. and Bakhshi N. (1997). Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution. *Fuel Processing Technology*, 51(1-2): 101-125.
- Indacochea I., Bolado S., Garcí'a-Cubero M. T. and Diez R. (2006). Pretreatment processes of lignocellulosic material for bioethanol conversion: ozonolysis. 17th International congress of chemical and process engineering, Chisa, Prague.
- International Energy Agency (2009). Biorefineries: adding value to the sustainable utilisation of biomass.
- Jalan R. K. and Srivastava V. K. (1999). Studies on pyrolysis of a single biomass cylindrical pellet-kinetic and heat transfer effects. *Energy Conversion and Management*, 40(5): 467-494.
- Jeong S. M., Kim Y. J. and Lee D. H. (2012). Ethanol production by co-fermentation of hexose and pentose from food wastes using *Saccharomyces coreanus* and *Pichia stipitis*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29(8): 1038-1043.
- John R., Anisha G., Nampoothiri M. and Pandey A. (2011). Micro and macroalgal biomass: a renewable source for bioethanol. *Bioresource Technology*, 102(1): 186-193.
- Johnston M. and Holloway T. (2007). A global comparison of national biodiesel production potentials. *Environmental Science & Technology*, 41 (23): 7967-7973.
- Johnson J. L., Toth J., Santiwatanakul S., Chen J. S. (1997). Cultures of "Clostridium acetobutylicum" from various collections comprise *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium beijerinckii*, and two other distinct types based on DNA-DNA reassociation. *International Journal of Systematic Bacteriology*, 47(2): 420-424.

- Jones D. and Woods D. (1986). Acetone-butanol fermentation revisited. *Microbiological Reviews*, 50(4): 484-524.
- Jung K., Kim D. and Shin H. (2011). Fermentative hydrogen production from *Laminaria japonica* and optimization of thermal pretreatment conditions. *Bioresource Technology*, 102(3): 2745-2750.
- Junne S., Klein E., Angersbach A. and Goetz P. (2009). Electroptical measurements for monitoring metabolite fluxes in acetone-butanol-ethanol fermentations. *Biotechnology and Bioengineering*, 99(4): 862-869.
- Kadam K. (2000). Environmental Life Cycle Implications of Using Bagasse - Derived Ethanol as a Gasoline Oxygenate in Mumbai (Bombay). National Renewable Energy Laboratory, Report NREL/TP-580-28705.
- Kalinci Y., Hepbasli A. and Dincer I. (2009). Biomass-based hydrogen production: A review and analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 8799-8817.
- Kamini N. R., Fujii T., Kurosu T. and Lefuji H. Production, purification and characterization of an extracellular lipase from the yeast, *Cryptococcus sp.* S-2. *Process Biochemistry*, 36(4): 317-324.
- Kapdan I. K. and Kargi F. (2006). Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme and Microbial Technology*, 38(5): 569-582.
- Karmakar A., Karmakar S. and Mukherjee S. (2010). Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 101: 7201-7210.
- Katikaneni S., Adjaye J. and Bakhshi N. (1995). Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals over various cracking catalysts. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73(4): 484-497.
- Keim G. I. (1945). Process for treatment of fatty glycerides. US Patent, 2: 383-601.
- Khanal S.K., Chen W.H., Li L. and Sung S. (2004). Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products. *International Journal of Hydrogen Energy* 29(11): 1123-1131.
- Kim J. K., Oh B. R., Shin H. J., Eom C. Y. and Kim S. W (2008). Statistical optimization of enzymatic saccharification and ethanol fermentation using food waste. *Process Biochemistry*, 43(11): 1308-1312.
- Kim M. S., Baek J. S., Yun Y. S., Sim S., Park S. and Kim S. C. (2006). Hydrogen production from *Chlamydomonas reinhardtii* biomass using a two-step conversion process: anaerobic conversion and photosynthetic fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(6): 812-816.
- Kim S. and Dale B. (2004). Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. *Biomass and Bioenergy*, 26(4):361-375.

- Kim K. H. and Hong J. (2001). Supercritical CO₂ pretreatment of lignocelluloses enhances enzymatic cellulose hydrolysis. *Bioresource Technology*, 77(2): 139-144.
- Komers K., Stloukal R., Machek J. and Skopal F. (2001). Biodiesel from rapeseed oil, methanol and KOH 3. Analysis of composition of actual reaction mixture. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103(6): 363-371.
- Kotay S. M. and Das D. (2008). Biohydrogen as a renewable energy resource – prospects and potentials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1): 258-263.
- Koutinas A., Wang R. and Webb C. (2004). Evaluation of Wheat as Generic Feedstock for Chemical Production. *Industrial Crops and Products*, 20(1): 75-88.
- Kosaric N. and Velikonja J. (1995). Liquid and gaseous fuels from biotechnology: challenge and opportunities. *FEMS Microbiology Reviews*, 16(2-3): 111–142.
- Krishna S. H., Reddy T. J. and Chowdary G. V. (2001). Simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulosic wastes to ethanol using a thermotolerant yeast. *Bioresource Technology*, 77(2): 193-196.
- Kuiper L., Ekmekci B., Hamelinck C., Hettinga W., Meyer S. and Koop K. (2007). Bioethanol from Cassava. Project number: PBIONL062937. ECOFYS Netherlands BV.
- Kulkarni M. and Dalai A. (2006). Waste Cooking Oil - An Economical Source for Biodiesel: A Review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(9): 2901-2913.
- Kumar S., Manikandan G. and Prakash S. (2014). Comparison of biodiesel production from Macro and Micro algae. *International Journal of ChemTech Research*, 6(9): 4143-4147.
- Kumar M. and Gayern K. (2011). Developments in biobutanol production: New insights. *Applied Energy*, 88: 1999-2012.
- Kumar L., Dhavala P., Goswami A. and Maithel S. (2006). Liquid biofuels in South Asia: resources and technologies. *Asian Biotechnology and Development Review*, 8: 31–49.
- Kumar N. and Das D. (2000). Enhancement of hydrogen production by *Enterobacter coacae* IIT-BT 08. *Process Biochemistry*, 35(6): 589-593.
- Lal R. (2008). Crop residues as soil amendments and feedstock for bioethanol production. *Waste Management*, 28(4): 747-758.
- Lal R. (2005). World crop residues production and implications of its use as a biofuel. *Environment International*, 31(4): 575-584.

- Larson E. (2008). Biofuel production technologies: status, prospects and implications for trade and development. Report No. UNCTAD/DITC/TED/2007/10. United Nations Conference on Trade and Development, New York and Geneva.
- Lee S. Y., Park J. H., Jang S. H. , Nielsen L., Kim J. and Jung K. (2008). Fermentative butanol production by Clostridia. *Biotechnology and Bioengineering*, 101: 209-228.
- Lee S., Speight J. and Loyalka. S. (2007). *Handbook of alternative fuel technologies*. USA: CRC Press - Taylor and Francis Group.
- Lee W. C. and Huang C. T. (2000). Modeling of ethanol fermentation using *Zymomonas mobilis* ATCC 10988 grown on media containing glucose and fructose. *Biochemical Engineering Journal*, 4(3): 217-227.
- Leng T., Mohamed A. and Bhatia S. (1999). Catalytic conversion of palm oil to fuels and chemicals. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 77(1): 156-162.
- Levin D. and Chahine R. (2010). Challenges for renewable hydrogen production from biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10): 4962-4969.
- Levin D., Pitt L. and Love M. (2004). Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(2): 173-185.
- Lewis M. (2007). Biofuel mandates cause global warming, scientists say. Competitive Enterprise Institute, Washington.
- Lichts F.O [a] (2011). Industry Statistics: 2010, World Fuel Ethanol Production. Renewable Fuels Association.
- Lichts F. O [b] (2010). 2007 and 2008 World Fuel Ethanol Production. Renewable Fuels Association.
- Lima D., Soares V., Ribeiro E., Carvalho D., Cardoso E., Rassi F., Mundim K., Rubim J. and Suarez P. (2003). Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2): 987-996.
- Lin Y. and Tanaka S. (2006). Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 69(6): 629-642.
- Lin C. Y. and Jo C. H. (2003). Hydrogen production from sucrose using an anaerobic sequencing batch reactor process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78(6): 678-684.
- Liu S. and Qureshi N. (2009). How microbes tolerate ethanol and butanol. *New Biotechnology*, 26(3-4): 117-121.

- Love G., Gough S., Brady D., Barron N., Nigam P., Singh D., Marchant R. and McHale A. (1998). Continuous ethanol fermentation at 45°C using *Kluyveromyces marxianus* IMB3 immobilized in calcium alginate and kissiris. *Bioprocess Engineering*, 18(3): 187-189.
- Loubette N. and Junker M. (2006). State of the art of biological hydrogen production processes. Proceedings of 16th world hydrogen energy conference, Lyon- France: June 13-16.
- Lu H., Liu Y., Zhou H., Yang Y., Chen M. and Liang B. (2009). Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil. *Computers and Chemical Engineering*, 33(5):1091-1096.
- Lu Y. J., Guo L. J., Ji C. M., Zhang X. M., Hao X. H. and Yan Q. H. (2006). Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A parametric study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(7): 822-831.
- Lv P., Yuan Y., Wu C., Ma L., Chen Y. and Tsubaki N. (2007). Bio-syngas production from biomass catalytic gasification. *Energy Conversion and Management*, 48(4): 1132-1139.
- Lynd L. R. (1996). Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: Technology, Economics, the Environment, and Policy. *Annual Review of Energy and the Environment*, 21, 403-465.
- Ma F. and Hanna M. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70(1): 1-15.
- Ma F., Clements D. and Hanna A. (1998). The effects of catalyst, free fatty acids and water on transesterification of beef tallow. *Industrial Agricultural Products Center- Publicationw & Informaiton* 41: 1261-1264.
- Madson P. ana Lococo D. (2000). Recovery of volatile products from dilute high-fouling process streams. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 84-86(1-9): 1049-1061.
- Maeda K. (2008). Phase equilibrium of biodiesel compounds for the triolein-palmitic acid-methanol system with dimethyl ether as co-solvent. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 53(4): 973-977.
- Maher K. D. and Bressler D. C. (2007). Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource Technology*, 98(12): 2351-2368.
- Malca J. and Freire F. (2006). Renewability and life-cycle energy efficiency of bioethanol and bioethyl tertiary butyl ether (bioETBE): assessing the implications of allocation. *Energy*, 31: 3362-3380.
- Manios V. I. and Verdonck A. (1985). Decomposition of vine-canes in heap and evaluation of the produced compost. *Acta Horticulturae*, 172: 39-46.

- Manish S. and Banerjee R. (2008). Comparison of biohydrogen production processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1): 279-286.
- Mariano A. P., Costa C. B. B., Angelis D., Filho F. M, Atala D. I. P, WolfMaciel M. R. and Filho R. M. (2010). Optimisation of a fermentation process for butanol production by particle swarm optimisation (PSO). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85(7): 934-949.
- Martin C., Alriksson B., Sjö de A., Nilvebrant N. O. and Jonsson L. J. (2007). Dilute sulfuric acid pretreatment of agricultural and agro-industrial residues for ethanol production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 137-140(1-12): 339-352.
- Masukawa H., Nakamura K., Mochimaru M. and Sakurai H. (2001). Photohydrogen production and nitrogenase activity in some heterocystous cyanobacteria. *Biohydrogen II, I: Hydrogen Production*, pages 63-66.
- Mata T., Martins A. and Caetano N. (2010). Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1): 217-232.
- Matsakas L., Kekos D., Loizidou M. and Christakopoulos P. (2014). Utilization of household food waste for the production of ethanol at high dry material content. *Biotechnology for Biofuels*, <http://www.biotechnologyforbiofuels.com/content/7/1/4>.
- Matsumoto M., Yokouchi H., Suzuki N., Ohata H. and Matsunaga T. (2003). Saccharification of marine microalgae using marine bacteria for ethanol production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 105-108: 247-254.
- Matsumura Y. and Minowa T. (2004). Fundamental design of a continuous biomass gasification process using a supercritical water fluidized bed. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(7): 701-707.
- Matsuoka S., Ferro J. and Arruda P. (2009). The Brazilian experience of sugarcane ethanol industry. *In Vitro Cell. Dev. Biol. - Plant*, 45:372–381.
- Mattsson B., Cederberg C. and Blix. L. (2000). Agricultural land use in life cycle assessment (LCA): case studies of three vegetable oil crops. *Journal of Cleaner Production*, 8: 283-292.
- McKeever D. (1995). Resources potential of wood based wastes in the United States. *Proceedings of 2nd Biomass Conference of the Americas: Energy, Environment, Agriculture and Industry*. National Renewable Energy Laboratory - Golden, Colorado: August 21-24.
- McKendry P. (2002). Energy production from biomass (part 3): Gasification technologies. *Bioresource Technology*, 83: 55-63.
- Melis A., Zhang L., Forestier M., Ghirardi M. and Seibert M. (2000). Sustained photobiological hydrogen gas production upon reversible inactivation of oxygen evolution in the green algae *Chlamydomonas reinhardtii*. *Plant Physiology*, 122: 127-135.

- Milne T., Elam C. and Evans R. (2002). Hydrogen from biomass - state of the art and research challenges. Report for International Energy Agency, IEA/H2/ TR-02/001. National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO USA.
- Milne T., Abatzoglou N. and Evans R. (1998). Biomass gasifier “tars”: their nature, formation, and conversion, National Renewable Energy Laboratory, Technical Report, NREL/TP_570_25357.
- Minowa T., Yokoyama S., Kishimoto M. and Okakurat T. (1995). Oil production from algal cells of *Dunaliella tertiolecta* by direct thermochemical liquefaction. *Fuel*, 74(12): 1735-1738.
- Mohammadi M., Najafpourb G., Younesic H., Lahijanid P., Uzira M.H. and Mohameda A. R. (2011). Bioconversion of synthesis gas to second generation biofuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15: 4255-4273.
- Mohan D., Pittman C. and Steele P. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy Fuels*, 20(3): 848-889.
- Mondol J. and Koumpetsos N. (2013). Overview of challenges, prospects, environmental impacts and policies for renewable energy and sustainable development in Greece. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23: 431-442.
- Monte Alegre R., Rigo M. and Joekes I. (2003). Ethanol fermentation of a diluted molasses medium by *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on chrysotile. *Brazilian Archives of Biology and Technology* 46(4): 751-757.
- Moon H. C., Song I. S., Kim J. C., Shirai Y., Lee D. H., Kim J. K., Chung S. O., Kim D. H., Oh K. K. and Cho Y. S. (2009). Enzymatic hydrolysis of food waste and ethanol fermentation. *International Journal of Energy Research*, 33(2): 164-172.
- Mosier N., Wyman C., Dale B., Elander R., Holtzapple Y. Y. L. M. and Ladisch M. (2005a). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 96(6): 673-686.
- Mosier N., Hendrickson R., Ho N., Sedlak M. and Ladisch M. (2005b). Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover. *Bioresource Technology*, 96(18): 1986-1993.
- Mosier N., Ladisch C. and Ladisch M. (2002). Characterization of acid catalytic domains for cellulose hydrolysis and glucose degradation. *Biotechnology and Bioengineering*, 79(6): 610-618.
- Munasinghe P. and Khanal S. (2010). Biomass-derived syngas fermentation into biofuels: Opportunities and challenges. *Bioresource Technology*, 101: 5013-5022.
- Mussatto S., Dragone G., Guimarães P., Silva J. P., Carneiro L., Roberto I., Vicente A., Domingues L. and Teixeira J. (2010). Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production. *Biotechnology Advances*, 28(6): 817-830.

- Naik S., Goud V., Rout P. and Dalai A. (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2): 578-597.
- Naik M., Meher L., Naik S. and Das L. (2008). Production of biodiesel from high free fatty acid *Karanja* (*Pongamia pinnata*) oil. *Biomass Bioenergy*, 32(4): 354-357.
- Narayan C. (2002). Vegetable oil as engine fuels - prospect and retrospect. Proceedings on recent trends in automotive fuels, Nagpur, India.
- Narvaez I., Corella J. and Orio A. (1997). Fresh tar (from a biomass gasifier) elimination over a commercial steam-reforming catalyst. Kinetics and effect of different variables of operation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 36(2): 317-327.
- Nath K. and Das D. (2004). Improvement of fermentative hydrogen production: various approaches. *Applied Microbiology Biotechnology*, 65(5): 520-529.
- Ni M., Leung D., Leung M. and Sumathy K. (2006). An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Processing Technology*, 87: 461-472.
- Niehaus R., Goering C., Savage L. and Sorenson S. (1986). Cracked soybean oil as a fuel for a diesel engine. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 29(3): 683-689.
- Niel E.W.J.V., Claassenn P. and Stams A. (2003). Substrate and production inhibition of hydrogen production by the extreme thermophile *Caldicellulosiruptor saccharolyticus*. *Biotechnology and Bioengineering* 81(3): 255-262.
- Nigam P. and Singh A. (2011). Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37: 52-68.
- Nigam P., Banat I., Singh D, McHale A. and Marchant A. (1997). Continuous ethanol production by thermotolerant *Kluyveromyces marxianus* immobilized on mineral kisseris at 45°C. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 13(3): 283-288.
- Nimcevic D. and Gapes R. (2000). The acetone-butanol fermentation in pilot plant and preindustrial scale. *Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology*, 2(1): 15-20.
- Nobe R., Sakakibara Y., Fukuda N., Yoshida N., Ogawa K. and Suiko M. (2003). Purification and characterization of laminaran hydrolases from *Trichoderma viride*. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 67(6): 1349-1357.
- O-Thong S., Prasertsan P., Karakashev D. and Angelidaki I. (2004). Thermophilic fermentative hydrogen production by the newly isolated *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* PSU-2. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(4): 1204-1214.
- OECD (2008). *Economic Assessment of Biofuel Support Policies*, Paris: OECD Directorate for Trade and Agriculture.

- Oh Y.K., Raj S. M., Jung G.Y. and Park S. (2011). Current status of the metabolic engineering of microorganisms for biohydrogen production. *Bioresource Technology*, 120(8): 8357-8367.
- Pan X., Gilkes N. and Saddler J.N. (2006). Effect of acetyl groups on enzymatic hydrolysis of cellulosic substrates. *Holzforschung*, 60(4): 398–401.
- Pan X., Arato C., Gilkes N., Gregg D., Mabee W., Pye K., Xiao Z., Zhang X. and Saddler J. (2005). Biorefining of softwoods using ethanol organosolv pulping: Preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuelgrade ethanol and co-products. *Biotechnology and Bioengineering*, 90(4): 473-481.
- Pandey A., Nigam P., Soccol C.R., Soccol V. , Singh D. and Mohan R. (2000). Advances in microbial amylases. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 31(2): 135-152.
- Parekh M., Formanek J. and Blaschek H. (1999) Pilot-scale production of butanol by *Clostridium beijerinckii* BA101 using low-cost fermentation medium based on corn steep water. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 51(2):152-157.
- Parekh M., Formanek J. and Blaschek H. (1998). Development of cost-effective glucose-corn steep medium for the production of butanol by *Clostridium beijerinckii*. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 21(4-5):187-191.
- Park C. (1996). Pervaporative butanol fermentation using a new bacterial strain. *Biotechnology and Bioprocessing Engineering*, 1(1): 1-8.
- Patel S., Onkarappa R. and Shobha K. (2007). Funkal pretreatment studies on rice husk and bagasse for ethanol production. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 6(4): 1921-1926.
- Pfromm P., Amanor-Boadu V., Nelson R, Vadlani P. and Madl R. (2010). Bio-butanol vs. bio-ethanol: a technical and economic assessment for corn and switchgrass fermented by yeast or *Clostridium acetobutylicum*. *Biomass Bioenergy*, 34(4): 515-524.
- Philippoussis A. (2009). Production of Mushrooms Using Agro-Industrial Residues as Substrates. *Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilisation*, pages 163–196.
- Piccolo C. and Bezzo F. (2009). A techno-economic comparison between two technologies for bioethanol production from lignocellulose. *Biomass and Bioenergy*, 33(3): 478-491.
- Pimental D. and Patzek W. (2005). Ethanol production using corn, switchgrass and wood ; biodiesel production using soybean and sunflower. *Natural Resources Research* 14(1), 65–76.
- Pinto A., Guarieiro L., Rezende M., Ribeiro N., Torres E., Lopes W., Pereira P. and Andrade J. (2005). Biodiesel: an overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16: 1313-1330.

- Pioch D., Lozano P., Rasoanantoandro M., Graille J., Geneste P. and Guida A. (1993). Biofuels from catalytic cracking of tropical vegetable oils. *Oléagineux*, 48(6): 289-291.
- Pousa G., Santos, A. and Suarez, P. (2007). History and policy of biodiesel in Brazil. *Energy Policy*, 35(11): 5393-5398.
- Pramanik K. (2003). Properties and use of *Jatropha curcas* oil and diesel fuel blends in compression ignition engine. *Renewable Energy*, 28(2): 239-248.
- Pryde E. (1983). Vegetable oil as diesel fuel: overview. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 60(8): 1557-1558.
- Purwadi R., Niklasson C. and Taherzadeh M. (2004). Kinetic study of detoxification of dilute acid hydrolysates by $\text{Ca}(\text{OH})_2$. *Journal of Biotechnology*, 114(1-2): 187-198.
- Qureshi N., Saha B., Dien B., Hector R. and Cotta M. (2010a). Production of butanol (a biofuel) from agricultural residues: Part I - Use of barley straw hydrolysate. *Biomass and Bioenergy*, 34(4):559-65.
- Qureshi N., Saha B., Hector R., Dien B., Hughes S., Liu S., Iten L., Bowman M., Sarath G. and Cotta M. (2010b). Production of butanol (a biofuel) from agricultural residues: part II e use of corn stover and switchgrass hydrolysates. *Biomass and Bioenergy*, 34(4): 566-571.
- Qureshi N., Ebener J., Ezeji T., Dien B., Cotta M., Blaschek H. (2008a). Butanol production by *Clostridium beijerinckii* BA101. Part I: use of acid and enzyme hydrolysed corn fiber. *Bioresource Technology*, 99(13): 5915-5922.
- Qureshi N., Saha B., Hector R. and Cotta M. (2008b). Removal of fermentation inhibitors from alkaline peroxide pretreated and enzymatically hydrolyzed wheat straw: production of butanol from hydrolysate using *Clostridium beijerinckii* in batch reactors. *Biomass Bioenergy*, 32(12): 1353-1358.
- Qureshi N., Lai L.L. and Blaschek H.P.(2004). Scale-up of a high productivity continuous biofilm reactor to produce butanol by adsorbed cells of *Clostridium beijerinckii*. *Food and Bioproducts Processing*, 82(2): 164-173.
- Rafiqul I., Hassan A., Sulebele G., Orosco C. , Roustaian P. and Jalal K. (2003). Sal stress culture of blue-green algae *Spirulina fusiformis*. *Pakistan Journal of Biological Science*, 6(7): 648-650.
- Rahman S. H. A., Choudhury J. P., Ahmad A. L., Kamaruddin A.H. (2007). Optimization studies on acid hydrolysis of oil palm empty fruit bunch fiber for production of xylose. *Bioresource Technology*, 98(3): 554-559.
- Ramadhas A. S., Jayaraj S. and Muraleedharan C. (2004). Use of vegetable oils as I.C. engine fuels - a review. *Renewable Energy*, 29(5): 727-742.

- Reddy B., Kumar A. and Ramesh S. (2007). Sweet sorghum: A Water Saving Bio-Energy Crop. International conference on Linkages between Energy and Water Management for Agriculture in Developing Countries, International Crops Research Institute for the Semi-Arid Tropics Patancheru - Andhra Pradesh, India: January 29-30.
- Ren N, Li J., Li B., Wang Y. and Liu S. (2006). Biohydrogen production from molasses by anaerobic fermentation with a pilot-scale bioreactor system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(15): 2147-2157.
- Resnick R. (2004). The economics of biological methods of hydrogen production. Master thesis, Management of Technology Program. Sloan School of Management. Massachusetts Institute of Technology.
- Rivers D. and Emert G. (1987). Lignocellulose pretreatment: a comparison of wet and dry ball attrition. *Biotechnology Letters*, 9(5): 365-368.
- Robles-Medina A., Gonzalez-Moreno P., Esteban-Cerdan L. and Molina-Grima E. (2005). Biocatalysis: towards ever greener biodiesel production. *Biotechnology Advances*, 24(4): 291-298.
- Rodjaroen S., Juntawong N., Mahakhant A. and Miyamoto K. (2007). High Biomass production and starch accumulation in native green algal strains and cyanobacterial strains of Thailand. *Kasetsart Journal Natural Science*, 41(3): 570-575.
- Rojan J. , Anisha G., Madhavan Nampoothiri K. and Ashok Pandey (2011). Micro and macroalgal biomass: A renewable source for bioethanol. *Bioresource Technology*, 102(1): 186-193.
- Rosenberg J., Oyler G., Wilkinson L. and Betenbaugh M. (2008). A green light for engineered algae: redirecting metabolism to fuel a biotechnology revolution. *Biotechnology*, 19(5): 430-436.
- Ruiz E., Cara C., Ballesteros M., Manzanares P., Ballesteros I. and Castro E. (2006). Ethanol Production from Pretreated Olive Tree Wood and Sunflower Stalks by an SSF Process. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 631: 129-132.
- Saha B., Iten L., Cotta M. and Wu V. (2005). Dilute Acid Pretreatment, Enzymatic Saccharification, and Fermentation of Rice Hulls to Ethanol. *Biotechnology Progress*, 21(3): 816-822.
- Sahoo P., Das L., Babu M., Arora P., Singh V., Kumar N., et al. (2009). Comparative evaluation of performance and emission characteristics of *jatropha*, *karanja* and *polanga* based biodiesel as fuel in a tractor engine. *Fuel*, 88: 1698-1707.
- Sahoo P. and Das L. (2008). Combustion analysis of *Jatropha*, *Karanja* and *Polanga* based biodiesel as fuel in a diesel engine. *Fuel*, 88: 994-999.
- Sánchez O. and Cardona C. (2008). Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresource Technology*, 99(13): 5270-5295.

- Sandalow D. (2006). Ethanol: Lessons from Brazil - A High Growth Strategy for Ethanol. Aspen Institute. Program on Energy, the Environment and the Economy, Washington.
- Sanford D., White J., Shah P., Wee C., Valverde M. and Meier G. (2009). Feedstock and Biodiesel Characteristics Report. Renewable Energy Group, Inc., <http://www.regfuel.com>.
- Saravanan V., Waijers D. , Ziari M., Noordermeer M. (2010). Recovery of 1-butanol from aqueous solutions using zeolite ZSM-5 with a high Si/Al ratio; suitability of a column process for industrial applications. *Biochemical Engineering Journal*, 49(1): 33-39.
- Scarlat N., Martinov M. and Dellemand J. (2010). Assessment of the availability of agricultural crop residues in the European Union: potential and limitations for bioenergy use. *Waste Management and Research*, 30: 1889-1897.
- Schhardt Ulf., Sercheli R. and Vargas R. M. (1998). Transesterification fo vegetable oils: a Review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9(1): 199-210.
- Schwab A., Dykstra G., Selke E., Sorenson S. and Pryde E. (1988). Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 65(11): 1781-1786.
- Searle S. and Malins C. (2013). Availability of cellulosic residues and wastes in EU. International Council on Clean Transportation.
- Shakya B., Aye L. and Musgrave P. (2005). Technical feasibility and financial analysis of hybrid wind-photovoltaic system with hydrogen storage for Cooma. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(1): 9-20.
- Sharma Y. and Singh B. (2008). Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India. *Fuel*, 87(8-9): 1740-1742.
- Shay E. (1993). Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. *Biomass Bioenergy*, 4(4): 227-242.
- Shi X., Kim D., Shin H. and Jung K. (2013). Effect of temperature on continuous fermentative hydrogen production from *Laminaria japonica* by anaerobic mixed culures. *Bioresource Technology*, 144: 225-231.
- Shi X., Jung K., Kim D., Ahn Y. and Shin H. (2011). Direct fermentation of *Laminaria japonica* for biohydrogen production by anaerobic mixed culures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(10): 5857-5864.
- Shigechi H., Fujita Y., Koh J., Ueda M., Fukuda H. and Kondo A. (2004). Energy-saving direct ethanol production from low-temperature cooked corn starch using a cell-surface engineered yeast strain codisplaying glucoamylase and α -amylase. *Biochemical Engineering Journal*, 18(2): 149-153.

- Shimada Y., Sugihara A., Minamigawa Y., Higasbiyama K., Akimoto K., Fujikawa S., Komemushi S. and Tominaga Y. (1998). Enzymatic enrichment of arachidonic acid from *Mortierella* single-cell oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(9): 1213-1217.
- Silverstein R., Chen Y., Sharma-Shivappa R., Boyette M. and Osborne J. (2007). A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks. *Bioresource Technology*, 98(16): 3000-3011.
- Silverstein R. (2004). A Comparison of chemical pretreatment methods for converting cotton stalks to ethanol. Master Thesis (adv: R. Sharma), Biological and Agricultural Engineering, North Carolina State University.
- Sims R., Mabee W., Saddler J. and Taylor M. (2010). An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresource Technology*, 101(6): 1570-1580.
- Singh A., Olsen S. I. and Nigam P. S. (2011). A viable technology to generate third-generation biofuel. *Journal of Chemical Tehnology and Biotechnology*, 86: 1349-1353.
- Singh S. and Singh D. (2010). Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 200-216.
- Skog K. and Rosen H. (1997). United states wood biomass for energy and chemicals: possible changes in supply, end uses and environmental impacts. *Forest Product Journal*, 42(2): 63-69.
- Sousa B. A. A. and Correia R. T. P. (2010). Biotechnological Reuse of Fruit Residues as a Rational Strategy for Agro-industrial Resources. *Journal of Technology Management & Innovation*, 5(2): 104-122.
- Spolaore P., Joannis-Cassan C., Duran E. and Isambert A. (2006). Review: commercial application of microalgae. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 101(2): 87-96.
- Sramkova Z., Gregovab E., Sturdíka E. (2009). Chemical composition and nutritional quality of wheat grain. *Acta Chimica Slovaca*, 2(1): 115-138.
- Sridharan R. and Mathai I. M. (1974). Transesterification reactions. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 33: 178-187.
- Srivastava A. and Prasad R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(2): 111-133.
- Stassen H.E.M. and Knoef H.A.M. (1993). Small scale gasification systems. Biomass Technology Group, University of Twente.
- Stevens, D. (2001). Hot gas conditioning: recent progress with larger-scale biomass gasification systems. National Renewable Energy Laboratory subcontractor report: NREL/SR-510-29952, Golden, Colorado.

- Subhadra B. (2010). Sustainability of algal biofuel production using integrated renewable energy park (IREP) and algal biorefinery approach. *Energy Policy*, 38(10): 5892-5901.
- Subhadra B. and Edwards M. (2010). An integrated renewable energy park approach for algal biofuel production in United States. *Energy Policy*, 38(9): 4897-4902.
- Sun Y. and Cheng J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 83 (1): 1-11.
- Supple B., Holward-Hildige R., Gonzalez-Gomez E. and Leashy J. (2002). The Effect of Stream Treating Waste Cooking Oil on the Yield of Methyl Ester. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(2): 175-178.
- Suresh K., Kiran Sree N. and Rao L. (1999). Utilization of damaged sorghum and rice grains for ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation. *Bioresource Technology*, 68(3): 301-304.
- Sutton M. and Peterson J. (2001). Fermentation of sugar beet pulp for ethanol production using bioengineered *Klebsiella oxytoca* strain P2. *Journal of sugar beet research*, 38: 19-34.
- Sutton D., Kelleher B. and Ross J. (2001). Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Processing Technology*, 73(3): 155-173.
- Swami S., Chaudhari V., Kim D., Sim S. and Abraham M. (2008). Production of hydrogen from glucose as a biomass simulant: integrated biological and thermochemical approach. *Industrial and Engineering Chemical Research*, 47(10): 3645-3651.
- Sweethanol (2011). Sustainable ethanol for EU. Early Manual.
- Szulczyk K. (2010). Which is a better transportation fuel – butanol or ethanol? *International journal of Energy and Environment*, 1(1).
- Takriff M. , Yusof S. J. H. M. , Kadhum A. A. H., Jahim J. and Mohammad A. (2008). Recovery of acetone–butanol–ethanol from fermentation broth by liquid–liquid extraction. *Journal of Biotechnology*, 136: S478-S479.
- Tanksale A., Beltramini J. and Lu G. (2010). A review of catalytic hydrogen production processes from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 166-182.
- Taylor G. (2008). Biofuels and biorefinery concept. *Energy Policy*, 36(12): 4406–4409.
- Teymouri F., Laureano-Perez L., Alizadeh H. and Dale B. (2005). Optimization of the ammonia fiber explosion (AFEX) treatment parameters for enzymatic hydrolysis of corn stover. *Bioresource Technology*, 96(18): 2014-2018.

- Teymouri F., Laureano-Perez L., Alizadeh H. and Dale B. (2004). Ammonia fiber explosion treatment of corn stover. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 115: 951-963.
- Thang V., Kanda K. and Kobayashi G. (2010). Production of acetone-butanol-ethanol (ABE) in direct fermentation of cassava by *Clostridium saccharoperbutylacetonicum* N1-4. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 161(1-8): 157-170.
- Thompson W., Seth M. and Pat W. (2009). Renewable Identification Numbers are the Tracking Instrument and Bellwether of US Biofuel Mandates. *EuroChoices*, 8(3): 43-49.
- Tijmensen, M., Faaij A., Hamelinck C. and van Hardeveld M. (2002). Exploration of the possibilities for production of Fischer - Tropsch liquids and power via biomass gasification. *Biomass and Bioenergy*, 23(2): 129-152.
- Tomás-Pejó E., Oliva J. and Ballesteros M. (2008). Realistic approach for full-scale bioethanol production from lignocellulose: A review. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 67(11): 874-884.
- Tsygankov A., Fedorov A., Laurinavichene T., Gogotov I., Rao K. and Hall D. (1998). Actual and potential rates of hydrogen photoproduction by continuous culture of the purple non-sulphur bacterium *Rhodobacter capsulatus*. *Applied Microbiology and Biotechnology* 49(1): 102-107.
- Turhollow A. and Heady E. (1986). Large-scale ethanol production from corn and grain sorghum and improving conversion technology. *Energy in Agriculture*, 5(4): 309-316.
- Turn S., Kinoshita C. and Ishimura D. (1997). Removal of inorganic constituents of biomass feedstocks by mechanical dewatering and leaching. *Biomass and Bioenergy* 12(4): 241-252.
- Ueda R., Hirayama S., Sugata K. and Nakayama H. (1996). Process for the production of ethanol from microalgae. US Patent 5,578,472.
- Ulusoy Y., Arslan R. and Kaplan C. (2009). Emission characteristics of sunflower oil methylester. *Energy Sources - Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 31(11): 906-910.
- Uncu O. and Cekmecelioglu D. (2011): Cost-effective approach to ethanol production and optimization by response surface methodology. *Waste Management*, 31(4): 636-643.
- Urbanchuk J. (2006). Contribution of the ethanol industry to the economy of the United States. Prepared for the Renewable Fuels Association, Washington, DC, USA, February 21.
- US Department of Energy (1993). Assessment of costs and benefits of flexible and alternative fuel use in the US transportation sector. Technical Report Eleven: Evaluation of a potential wood to ethanol Process.

- Vagia E. and Lemonidou A. (2007). Thermodynamic analysis of hydrogen production via steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(2): 212-223.
- Van Gerpen J., Shanks B., Pruszko R., Clements D. and Knothe G. (2004). Biodiesel Production Technology. Subcontractor Report. National Renewable Energy Laboratory NREL/SR-510-36244.
- Vavouraki A. (2010). Development of integrated agroindustrial waste management politics maximizing materials recovery and energy exploitation. Preliminary Environmental Impact Assessment (EIA) Study. LIFE08 ENV/GR/000578.
- Vecchiet A. (2011). ABENGOA BIOENERGY: A restart of New Mexico ethanol production plant. European Community for sweet sorghum and ethanol.
- Vertès A., Qureshi N., Blaschek H. and Yukawa H. (2010). Biomass to Biofuels: Strategies for Global Industries. UK: WILEY Publishing.
- Vyas A., Subrahmanyam N. and Patel P. (2009). Production of biodiesel through transesterification of *Jatropha oil* using $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ solid catalyst. *Fuel*, 88(4): 625-628.
- Walker K., Vadlani P., Madl R., Ugorowski P. and Hohn K. (2012). Ethanol fermentation from food processing waste. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 32(4): 1280-1283.
- Wang S., Sosulski K., Sosulski F. and Ingledew M. (1997). Effect of sequential abrasion on starch composition of five cereals for ethanol fermentation. *Food Research International*, 30(8): 603-609.
- Wayman M. (1992). Bioconversion of waste paper to ethanol. *Process Biochemistry*, 27: 239-245.
- Weiland P. (2010). Biogas Production: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85: 849-860.
- Wi S., Kim H., Mahadevan S., Yang D. J. and Bae H. J. (2009). The potential value of the seaweed Ceylon moss (*Gelidium amansii*) as an alternative bioenergy resource. *Bioresource Technology*, 100(24): 6658-6660.
- Wiebe K., Croppenstedt A., Raney T., Skoet J., Zurek M., Tschirley J. and Cluff M. (2008). The state of food and agriculture. *BIOFUELS: prospects, risks and opportunities*.
- Wijffels R. and Barbosa M. (2010). An outlook on microalgal biofuels. *Science*, 329:796–799.
- Wilkie A., Riedesel K., Owens, J. (2000). Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, 19(2): 63-102.

- Williams P. and Laurens L. (2010). Microalgae as biodiesel and biomass feedstocks: review and analysis of the biochemistry, energetics & economics. *Energy and Environmental Science*, 3: 554-590.
- Wornat M., Hurt R., Yang N. and Headley T. (1995). Structural and compositional transformations of biomass chars during combustion. *Combustion and Flame*, 100(1-2): 131-143.
- Wu C., Yan Y., Li T. and Qi W. (2007). Preparation of hydrogen through catalytic steam reforming of bio-oil. *Chinese Journal of Process Engineering*, 7(6): 1114-1119.
- Wyman C. (1994). Ethanol from lignocellulosic biomass: technologies, economics and opportunities. *Bioresource Technology*, 50: 3-16.
- Wyman C. and Hinman N. (1990). Fundamentals of ethanol production from renewable feedstocks and use as a transportation fuel. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 24-25: 735-753.
- Xiao, Z., Zhang, X., Gregg, D. and Saddler J. (2004). Effects of sugar inhibition on cellulases and beta-glucosidase during enzymatic hydrolysis of softwood substrates. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 115(1-3): 1115-1126.
- Yan Q., Guo L. and Lu Y. (2006). Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification in supercritical water. *Energy Conversion and Management*, 47(11-12): 1515-1528.
- Yang Z., Guo R., Xu X., Fan X., Li X. (2010). Enhanced hydrogen production from lipid-extracted microalgal biomass residues through pretreatment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(18): 9618-9623.
- Yano Y., Blandford D. and Surry Y. (2010). The Impact of Feedstock Supply and Petroleum Price Variability on Domestic Biofuel and Feedstock Markets – the Case of the United States. Working Paper 2010:3. Department of Economics. Swedish University of Agricultural Sciences (SLU), Uppsala.
- Yetis M., Gunduz U., Eroglu I., Yucel M. and Turker L. (2000). Photoproduction of hydrogen from sugar refinery wastewater by *Rhodobacter sphaeroides* O.U.001. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(11): 1035-1041.
- Yoon S., Choi Y. and Lee J. (2010). Hydrogen production from biomass tar by catalytic steam reforming. *Energy Conversion and Management*, 51(1): 42-47.
- Yusuf N., Kamarudin S. and Yaakub Z. (2011). Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 52(7): 2741-2751.
- Zhan X., Wang D., Tuinstra M., Bean S., Seib P. and Sun X. (2003). Ethanol and lactic acid production as affected by sorghum genotype and location. *Industrial Crops and Products*, 18(3): 245-255.

- Zhang Y. H. P. and Lynd L. R. (2004). Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulose systems. *Biotechnology and Bioengineering*, 8(7): 797-824.
- Zhao R., Bean S., Wang D, Park S., Schober T. and Wilson J. (2009). Small-scale mashing procedure for predicting ethanol yield of sorghum grain. *Journal of Cereal Science*, 49(2): 230-238.
- Zheng Y.N., Li L.Z., Xian M., Ma Y.J., Yang J.M., Xu X. and He D.Z. (2009). Problems with the microbial production of butanol. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 36(9): 1127-1138.
- Zhu H., Suzuki T., Tsygankov A., Asada Y. and Miyake J. (1999). Hydrogen production from tofu wastewater by *Rhodobacter sphaeroides* immobilized in agar gels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 24(4): 305-310.
- Ziejewski M., Goettler H. and Pratt G. (1986). International congress and exposition, Detroit, MI; February 24–28 [Paper No. 860301].
- Ziejewski M., Kaufman K.R., Schwab A. and Pryde E. (1984). Diesel engine evaluation of a nonionic sunflower oil-aqueous ethanol microemulsion. *Journal of the American Oils Chemists' Society*, 61(10): 1620-1626.

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Αλεξοπούλου Ε. Βέλτιστες πρακτικές στην επιλογή ενεργειακών καλλιεργειών για τα Ελληνικά δεδομένα. Τμήμα Βιομάζας. Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας και Εξοικονόμησης Ενέργειας (ΚΑΠΕ).
- Αναθεώρηση Εθνικού Σχεδιασμού Διαχείρισης Αποβλήτων (2014). Σχέδια διαχείρισης αποβλήτων ανά ρεύμα αποβλήτου, με χρονικό ορίζοντα ολοκλήρωσης και άμεσους - μεσοπρόθεσμους και μακροπρόθεσμους στόχους (4^ο Παραδοτέο) - Τεύχος παραρτημάτων. Ειδική Υπηρεσία Διαχείρισης Επιχειρησιακού Προγράμματος «Περιβάλλον και Αειφόρος Ανάπτυξη». Υπουργείο Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής.
- Βάμβουκα-Καλούμενου Δ. (2011). Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας. Η περίπτωση της Κρήτης. Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων. Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Βασιλειάδης Μ. (2011). Βιοάεριο - Ο Ενεργειακός Φορέας του Μέλλοντος. Πρώτες ύλες και προϊόντα μονάδων βιοαερίου. Διαθέσιμο στο διαδικτυακό τόπο: http://www.renewablesb2b.com/ahk_greece/el/portal.
- Βλυσίδης Α. και Λυμπεράτος Γ. (2011). Περιβαλλοντική Μηχανική, Μέρος III: Επεξεργασία Στερεών και Ημιστερεών Αποβλήτων. Σχολή Χημικών Μηχανικών. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Βούτσινος Γ., Κοσμάς Κ., Καλκάνης Γ. και Σούτσας Κ. (2009). Διαχείριση Φυσικών Πόρων. Διδακτικό Βιβλίο. Παιδαγωγικό Ινστιτούτο. Υπουργείο Εθνικής Παιδείας και Θρησκευμάτων.

- Γιακουμέλος Λ. (2012). Τεχνολογίες παραγωγής και αξιοποίησης του βιοαερίου. Τμήμα Εκπαίδευσης. Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας (ΚΑΠΕ).
- Δήμος Β. και Κούκιος Ε. (2009). Αξιοποίηση του ελαιοπυρηνόξυλου για την παραγωγή βιοκαυσίμου με τη διαδικασία της βιοχημικής μετατροπής. Εργασία στο πλαίσιο του μαθήματος «Βιομάζα» του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Παραγωγή και Διαχείριση Ενέργειας». Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Ελληνική Στατιστική Αρχή (ΕΛ.ΣΤΑΤ.) (2014). Ετήσια Γεωργική Στατιστική Έρευνα – Προσωρινά αποτελέσματα καλλιεργούμενων εκτάσεων έτους 2012.
- Εφημερίς της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας (2012). Τεύχος Πρώτο: Αριθμός Φύλλου 70, 30 Μαρτίου.
- Εφημερίς της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας (2009). Τεύχος Πρώτο: Αριθμός Φύλλου 105, 1 Ιουλίου.
- Εφημερίς της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας (2005). Τεύχος Πρώτο: Αριθμός Φύλλου 304, 13 Δεκεμβρίου.
- Ζαφείρης Χ. (2008). Ενεργειακή Αξιοποίηση του Βιοαερίου: Τάσεις & Προοπτικές. Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας (ΚΑΠΕ).
- Ίδρυμα Οικονομικών & Βιομηχανικών Ερευνών (ΙΟΒΕ) (2010). Ο κλάδος των ανανεώσιμων καυσίμων στην Ελλάδα: προβλήματα και προοπτικές.
- Καρακώστα Χ. (2014). Απολογισμός Δραστηριοτήτων Δασικών Υπηρεσιών έτους 2011. Ειδική Γραμματεία Δασών. Υπουργείο Περιβάλλοντος Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής.
- Κορωναίος Χ. (2012). Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας. Διδακτικές Σημειώσεις. Διεπιστημονικό - Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Περιβάλλον και Ανάπτυξη». Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Κωνσταντίνου Κ. και Τσακρίδου, Ε. (2010). Παραγωγή Pellets από Αγροτικά Υπολείμματα. Περιφερειακό Ενεργειακό Κέντρο Κεντρικής Μακεδονίας.
- Λαζαρίδου Θ. Διαχείριση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων. Διεύθυνση Περιβάλλοντος & Χωρικού Σχεδιασμού. Περιφέρεια Ιονίων Νήσων. «Bioolea» project.
- Μαλαμής Δ. Κ. (2011). Σχεδιασμός, κατασκευή και λειτουργία βιοαντιδραστήρα για την επεξεργασία οργανικών αποβλήτων. Διδακτορική Διατριβή. Σχολή Χημικών Μηχανικών. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Μανιός Θ. (2009). Η Διαχείριση των Φυτικών Υπολειμμάτων Πάρκων και Δεντροστοιχιών του Δήμου Ηρακλείου στο ΤΕΙ Κρήτης. Περιοδικό Ενημέρωση - Τριμηνιαία Ενημερωτική Έκδοση Τ.Ε.Ι. Κρήτης Οκτωβρίου - Νοεμβρίου - Δεκεμβρίου, 1: 82-87.

Σιούλας Κ. (2009). Πακέτο Εργασίας 2 - Βιοαέριο στην Ελλάδα - Συνοπτική Έκθεση. Παραδοτέο 2.2 στο πλαίσιο του προγράμματος BIG>EASTE (Biogas for Eastern Europe). Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας (ΚΑΠΕ).

Σιούλας Κ., Al Seadi T., Rutz D., Prassl H., Kottner M., Finsterwalder T., Volk S. και Janssen R. (2008). Εγχειρίδιο Βιοαερίου. Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας (ΚΑΠΕ).

Σταμάτογλου Α. (2012). Παραγωγή Ενέργειας με αεριοποίηση ιλύων από μονάδες βιολογικών καθαρισμών. Διδακτορική Διατριβή. Σχολή Χημικών Μηχανικών. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Ταβουλάρης Κ. (2012). Μέσες Αποδόσεις Φυτικών Καλλιεργειών στην Ελλάδα. Τμήμα Αγροτικής Στατιστικής. Διεύθυνση Αγροτικής Πολιτικής και Τεκμηρίωσης. Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων.

ΥΠΕΚΑ (2010). 6^η Εθνική Έκθεση σχετικά με την προώθηση της χρήσης των βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων για μεταφορές στην Ελλάδα την περίοδο 2005-2012.

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

Διαδικτυακοί τόποι:

Agroenergy:

<http://www.agroenergy.gr/>

Biomass Energy:

<http://www.biomassenergy.gr/>

European Biofuels Technology Platform (EBTP), Biobutanol.:

<http://www.biofuelstp.eu/butanol.html>

European Biofuels Technology Platform:

<http://www.biofuelstp.eu/index.html>

European Commission:

<http://ec.europa.eu/energy/en>

Food and Agriculture Organization of the United Nations – Statistics Division (FAO):

<http://faostat3.fao.org/home/E>

National Renewable Energy Laboratory (NREL):

<http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html>

Unit of Environmental Science and Technology:

<http://www.uest.gr/index.php>

United States Department of Agriculture (USDA):

<http://www.usda.gov/>

U.S. Energy Information Administration:

<http://www.eia.gov/>

Εθνικό Πληροφοριακό Σύστημα για την Ενέργεια:

<http://195.251.42.2/cgi-bin/nisehist.sh>

Ελληνική Βιομηχανία Ζάχαρης:

<http://www.ebz.gr/>

Ελληνική Στατιστική Αρχή (ΕΛ.ΣΤΑΤ.):

<http://www.statistics.gr/portal/page/portal/ESYE>

Ιστοσελίδα Δικαίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης:

<http://eur-lex.europa.eu/homepage.html?locale=el>

Ιστοσελίδα Διαχείρισης των Ενεργειακών Πληροφοριών των Ηνωμένων Πολιτειών:

<http://www.eia.gov/>

Ιστοσελίδα Ευρωπαϊκής Ένωσης:

http://europa.eu/index_el.htm

Ιστοσελίδα Κέντρου Ανανεώσιμων Πηγών και Εξοικονόμησης Ενέργειας:

<http://www.cres.gr/kape/index.htm>

Ιστοσελίδα Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων:

<http://www.minagric.gr/index.php/el/>

Ρυθμιστική Αρχή Ενέργειας:

<http://www.rae.gr/site/portal.csp>

Υπουργείο Παραγωγικής Ανασυγκρότησης, Περιβάλλοντος και Ενέργειας (ΥΠΕΚΑ):

<http://www.ypeka.gr/>

Υπουργείο Παραγωγικής Ανασυγκρότησης, Περιβάλλοντος και Ενέργειας - Αγροτική Ανάπτυξη:

<http://www.minagric.gr/index.php/el/>