

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ (Τ.Ε.Ι.)
ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ**

**ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΙΤΗΡΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ
ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗΣ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
του σπουδαστή Καραλέκα Ευστάθιου**

ΚΑΛΑΜΑΤΑ 2009

**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ (Τ.Ε.Ι.)
ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ**

**ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΙΤΗΡΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ
ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗΣ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
του σπουδαστή **Καραλέκα Ευστάθιου**

ΚΑΛΑΜΑΤΑ 2009

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	3
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	
1.1. Ιστορική αναδρομή.....	5
1.2. Θεσμικό πλαίσιο.....	
1.2.1. Πράσινη Βίβλος: Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας.....	7
1.2.2. Λευκή Βίβλος: Ενέργεια για το μέλλον: Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας.....	8
1.2.3. Πρωτόκολλο του Κιότο.....	9
1.2.4. Πράσινη Βίβλος για την ασφάλεια του ενεργειακού Εφοδιασμού.....	11
1.2.5. Οδηγία 2003/30/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 8 ^{ης} Μαΐου 2003.....	12
1.2.6. Οδηγία 2003/96/ΕΚ του Συμβουλίου της 27 ^{ης} Οκτωβρίου 2003.....	14
1.2.7. Πρώτη έκθεση σχετικά με την προώθηση της χρήσης βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων για τις μεταφορές στην Ελλάδα για την περίοδο 2005-2010 (Άρθρο 4 της οδηγίας 2003/30/ΕΚ).....	15
1.3. Σκοπός της εργασίας.....	16
2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ	
2.1. Αιθανόλη.....	19
2.2. Η βιοαιθανόλη ως καύσιμο κίνησης.....	21
2.3. Ιδιότητες της βιοαιθανόλης ως αμιγές καύσιμο.....	22
2.4. Ιδιότητες της βιοαιθανόλης ως πρόσθετο βενζίνης.....	23
2.5. Εκπομπές από τη χρήση μειγμάτων αιθανόλης-βενζίνης σε σχέση με τη συμβατική βενζίνη.....	26
2.6. ΕΤΒΕ.....	27
2.7. Πρόσθετα βενζίνης.....	29
3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗΣ	
3.1. Τεχνολογίες παραγωγής βιοαιθανόλης.....	31
3.2. Παραγωγή βιοαιθανόλης από αμυλούχο πρώτη ύλη.....	34
3.2.1. Αμυλο.....	35
3.2.2. Τεχνολογίες παραγωγής βιοαιθανόλης από αμυλούχο πρώτη ύλη.....	38
3.3. Παραγωγή βιοαιθανόλης με τη μέθοδο της Ξηρής Άλεσης... ..	
3.3.1. Συνοπτική περιγραφή της παραγωγικής διαδικασίας μονάδας ξηρής άλεσης.....	43
3.3.2. Καθαρισμός και αποθήκευση της πρώτης ύλης.....	49
3.3.3. Άλεση της πρώτης ύλης.....	49
3.3.4. Επεξεργασία αλεσμένης πρώτης ύλης για την Παρασκευή σακχαρούχου χυμού.....	50
3.3.5. Ζύμωση.....	54
3.3.6. Ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση.....	58

3.3.7. Ταυτόχρονη σακχαροποίηση, καλλιέργεια ζύμης και ζύμωση.....	59
3.3.8. Απόσταξη.....	59
3.3.9. Ανάκτηση άνυδρης βιοαιθανόλης.....	61
3.3.10. Μετουσίωση.....	62
3.3.11. Υποπροϊόντα.....	62
3.3.12. Ανάγκες της μονάδας σε νερό.....	67
3.3.13. Ενεργειακές ανάγκες της μονάδας.....	68
3.3.14. Ζύμη – ένζυμα – χημικά.....	69
3.3.15. Διαχείριση αποβλήτων.....	71
3.3.16. Εργαστηριακές αναλύσεις.....	72
3.3.17. Συστήματα ελέγχου της παραγωγής.....	73
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	74
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	77

ΠΡΟΛΟΓΟΣ



Η παρούσα εργασία πραγματεύεται την παραγωγή βιοαιθανόλης και ΕΤΒΕ (Α.Τ.Β.Α) – (Ethyl Tertiary Butyl Ether) στην Ελλάδα.

Αρχικά παρουσιάζεται το θεσμικό πλαίσιο που αναπτύχθηκε για την προώθηση των βιοκαυσίμων στην Ε.Ε. και ο σχεδιασμός του ελληνικού κράτους για την ενσωμάτωση των κοινοτικών οδηγιών στην ελληνική νομοθεσία.

Στη συνέχεια γίνεται πλήρης περιγραφή των πρώτων υλών, της παραγωγικής διαδικασίας, του εξοπλισμού, της βιοαιθανόλης και των υποπροϊόντων.

Λόγω τεχνικών προβλημάτων στην ανάμιξη της βιοαιθανόλης με τη βενζίνη στις ελληνικές συνθήκες, έχει αποφασιστεί να μετατρέπεται σε ΕΤΒΕ του οποίου το κόστος παραγωγής επίσης αναλύεται.

Καθώς το νομοθετικό πλαίσιο για την παραγωγή, τη χρήση της βιοαιθανόλης και βιοκαυσίμων και τη διάθεση στη χώρα μας είναι ευνοϊκό, για τις ανάγκες της εργασίας γίνονται κάποιες υποθέσεις με βάση την

εμπειρία άλλων κρατών. Ευνοϊκές εμφανίζονται και οι επενδυτικές ευκαιρίες μέσω του νέου αναπτυξιακού νόμου.

Σύμφωνα με αποτελέσματα εργασιών, για μονάδα ετήσιας δυναμικότητας 57,000,000 λίτρων αιθανόλης, το συνολικό ετήσιο κόστος είναι 0,6252 €/λίτρο όταν ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται σιτάρι και 0,05529 €/λίτρο όταν ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται καλαμπόκι.

Η παραγωγή ETBE που επιβαρύνεται επιπλέον και με το κόστος μετατροπής της βιοαιθανόλης σε ETBE, είναι οικονομικά βιώσιμη μόνο αν η μείωση στον Ειδικό Φόρο Κατανάλωσης της βενζίνης για τη βιοαιθανόλη είναι μεγαλύτερη του 85% για πρώτη ύλη σιτάρι και μεγαλύτερη του 76% για πρώτη ύλη καλαμπόκι. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον καθηγητή μου κύριο Λιναρδόπουλο για την βοήθεια του στην συγκέντρωση πληροφοριών και την διόρθωση της παρούσας πτυχιακής.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Ιστορική αναδρομή

Η αιθανόλη χρησιμοποιείτο ως καύσιμο κίνησης από τον προηγούμενο αιώνα. Η πιο γνωστή περίπτωση είναι το μοντέλο T, αυτοκίνητο που σχεδιάστηκε από τον Henry Ford στις αρχές του αιώνα, ώστε να λειτουργεί με οποιαδήποτε αναλογία αιθανόλης - βενζίνης. Κατά τη διάρκεια των δύο παγκοσμίων πολέμων αιθανόλη χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο στην Αμερική και την Ευρώπη, μετά το δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο όμως, η βενζίνη επικράτησε γιατί ήταν πολύ φθηνότερη.

Τη δεκαετία του 1960, η ενεργειακή πολιτική της Βραζιλίας επικεντρώθηκε στην προώθηση της αιθανόλης ως καύσιμο κίνησης με αποτέλεσμα ως σήμερα να είναι η πρώτη παραγωγός χώρα βιοαιθανόλης για χρήση στις μεταφορές.

Τη δεκαετία του 1970 αναθερμάνθηκε το ενδιαφέρον για την αιθανόλη στην Αμερική εξαιτίας του πετρελαϊκού εμπάργκο και περιβαλλοντικών προβληματισμών σχετικά με τη χρήση του μολύβδου ως βελτιωτικό οκτανίων. Στην Αμερική η παραγωγή της ενισχύθηκε με φορολογικές ελαφρύνσεις και άρχισε να χρησιμοποιείται ως βελτιωτικό οκτανίων σε αναλογία 10% του μείγματος βενζίνης - αιθανόλης. Την επόμενη δεκαετία αναπτύχθηκε περισσότερο η βιομηχανία παραγωγής βιοαιθανόλης, κυρίως με μονάδες μικρής δυναμικότητας, τεχνολογικά απλοϊκές και ευάλωτες στις διακυμάνσεις τιμής καλαμποκιού και βενζίνης.

Από το 1990 και μετά, η δημιουργία μονάδων από αγροτικούς συνεταιρισμούς έδωσε τη δυνατότητα αύξησης της δυναμικότητας. Σε

αυτό συνετέλεσε ο επιμερισμός του κόστους εγκατάστασης και του επιχειρηματικού ρίσκου στους συνεταίρους και η μείωση της εξάρτησης από την τιμή της Πρώτης ύλης, καθώς οι ιδιοκτήτες των μονάδων παρείχαν και την πρώτη ύλη. Η καθετοποίηση της παραγωγής, η αύξηση της δυναμικότητας και η παράλληλη τεχνολογική ανάπτυξη συνετέλεσαν στην αύξηση των αποδόσεων και τη μείωση του κόστους παραγωγής. Αργότερα δημιουργήθηκαν μονάδες από επενδυτές μη αγρότες και τελευταίως εμφανίζονται και μονάδες ιδιωτικές, καθώς η αγορά της βιοαιθανόλης στην Αμερική έχει σταθεροποιηθεί. [Novozymes, 2004] [DiPardo, 2002] [Lee, H., 1994].

Στην Ευρώπη η ανάπτυξη της βιομηχανίας παραγωγής βιοαιθανόλης διαφέρει μεταξύ των κρατών - μελών. Οι χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή είναι η Γαλλία, η Ισπανία και η Σουηδία [Berg, C., 2004].

Μέχρι προσφάτως την μεγαλύτερη παραγωγή είχε η Γαλλία, στην οποία η παραγωγή σε εμπορική κλίμακα αναπτύχθηκε μετά το 1990 με την εισαγωγή φορολογικών κινήτρων. Η παραγωγή γίνεται κυρίως από σακχαρότευτλα και δευτερευόντως από σιτάρι. Η αιθανόλη προστίθεται στη βενζίνη αφού μετατραπεί σε ETBE. [Poitrat, E., 1998].

Τα τελευταία χρόνια η Ισπανία είναι η μεγαλύτερη παραγωγός χώρα. Αυτό οφείλεται σε μία μεγάλη εταιρία, η οποία έχει επενδύσει στην κατασκευή μεγάλων μονάδων παραγωγής αιθανόλης από σιτηρά. Ισχυρό κίνητρο για την ανάπτυξη της βιομηχανίας βιοαιθανόλης στην Ισπανία αποτελεί η πλήρης απαλλαγή των βιοκαυσίμων από το φόρο που εφαρμόζεται στα συμβατικά καύσιμα. Όπως και στη Γαλλία, η αιθανόλη δεν προστίθεται αυτούσια στο καύσιμο, αλλά μετατρέπεται σε ETBE. [Monier, V., 2000].

Οι νέες μονάδες γίνονται όλο και μεγαλύτερες με αποτέλεσμα να αποκτούν οικονομίες κλίμακας, πιο προηγμένες τεχνολογικά και τα υποπροϊόντα της παραγωγής καθιερώνονται στην αγορά.

1.2. Θεσμικό πλαίσιο

1.2.1. Πράσινη Βίβλος: Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας

Η πράσινη βίβλος της 20^{ης} Νοεμβρίου 1996 πραγματεύεται τον καθορισμό των στόχων, τον εντοπισμό των εμποδίων και τον προσδιορισμό των κατάλληλων μέτρων για την προώθηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

Δεδομένου του ανεπαρκούς και άνισου τρόπου εκμετάλλευσης του ισχυρού δυναμικού ανανεώσιμων πηγών της Ευρωπαϊκής Ένωσης και των ευεργετικών επιδράσεων της ισχυροποίησης στον εν λόγω τομέα, τέθηκε ο στόχος του διπλασιασμού εντός 15ετίας της συμμετοχής των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην ακαθάριστη εσωτερική ενεργειακή κατανάλωση, δηλαδή στο 12% για το 2010 σε σχέση με το 6% του 1996 με τάση να φτάσει σε ποσοστό μεταξύ 7,4 και 9% το 2010 χωρίς παρεμβάσεις.

Η προώθηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι σύμφωνη με τη συνολική στρατηγική αειφόρου ανάπτυξης και συμβάλλει στα εξής:

- Προστασία του περιβάλλοντος
- Μείωση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα
- Μείωση της εξάρτησης από τις εισαγωγές ενέργειας
- Ενίσχυση της ανταγωνιστικότητας της ευρωπαϊκής βιομηχανίας
- Τόνωση της περιφερειακής ανάπτυξης

- Ενίσχυση της απασχόλησης
- Δημιουργία επιχειρηματικών ευκαιριών για εξαγωγή τεχνολογιών σε τρίτες χώρες.



1.2.2. Λευκή βίβλος: Ενέργεια για το μέλλον: Ανανεώσιμες Πηγές ενέργειας

Η λευκή βίβλος της 26^{ης} Νοεμβρίου 1997 είναι το αποτέλεσμα του διαλόγου που εγκαινιάστηκε με την πράσινη βίβλο της 20^{ης} Νοεμβρίου 1996. Σε αυτήν αναλύεται η κοινοτική στρατηγική και το πλάνο δράσης που θα ακολουθηθεί σε σχέση με τα θέματα που πραγματεύεται η πράσινη βίβλος.

Η λευκή βίβλος θέτει ως στόχο τον διπλασιασμό του ποσοστού συμμετοχής -από 6% σε 12%- των ΑΠΕ στην ακαθάριστη εσωτερική ενεργειακή κατανάλωση.

Εκτιμάται πως η επίτευξη του στόχου θα συμβάλλει στα εξής:

- Δημιουργία μεταξύ 500 και 900 000 θέσεων εργασίας.

- Μείωση του κόστους για καύσιμα κατά τρία δισεκατομμύρια ECU ετησίως ξεκινώντας από το 2010.
- Περιορισμό των εισαγωγών καυσίμων στο 82,6%.
- Μείωση των εκπομπών CO₂ κατά 402 εκατομμύρια τόνους το χρόνο.

Το πλάνο δράσης στοχεύει στην εξασφάλιση ίσων ευκαιριών στην αγορά για τις ΑΠΕ με τα εξής μέσα:

- Εισαγωγή ποικίλων μέτρων πολιτικών, νομικών, διοικητικών, οικονομικών και προώθησης.
- Ενίσχυση του ρόλου των ΑΠΕ στην διαμόρφωση άλλων πολιτικών που πραγματεύονται θέματα όπως το περιβάλλον, η ενέργεια, η απασχόληση, η φορολογία, ο ανταγωνισμός, ο αγροτικός τομέας, η έρευνα και η τεχνολογική ανάπτυξη
- Ενσωμάτωση των επιταγών της λευκής βίβλου σε εθνικό επίπεδο των κρατών μελών αναλόγως των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους.

1.2.3. Πρωτόκολλο του Κιότο

Το Πρωτόκολλο του Κιότο είναι μία πρόταση τροποποίησης της διεθνούς συνθήκης για την αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη.

Τα κράτη τα οποία το επικύρωσαν, ανέλαβαν την υποχρέωση να μειώσουν τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και άλλων αερίων του θερμοκηπίου που συνδέονται με την αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη.

Συγκεκριμένα, μέσω αυτής της συμφωνίας τα βιομηχανοποιημένα κράτη δεσμεύτηκαν να μειώσουν τις συνολικές εκπομπές αερίων του

θερμοκηπίου κατά 5,2% εν συγκρίσει με το έτος 1990. Αξίζει να σημειωθεί πως σε σχέση με τα αναμενόμενα επίπεδα εκπομπών για το 2010 ελλείπει του Πρωτοκόλλου, ο στόχος αυτός αντιστοιχεί σε μείωση της τάξης του 29%.

Οι εθνικοί στόχοι ποικίλουν από μείωση 8% για την Ευρωπαϊκή Ένωση και κάποια άλλα κράτη, σε 7% για τις Ηνωμένες Πολιτείες, 6% για την Ιαπωνία, 0% για τη Ρωσία και επιτρεπόμενη αύξηση 8% για την Αυστραλία και 10% για την Ισλανδία.

Επίσης στο Πρωτόκολλο επαναβεβαιώθηκε η αρχή της υποχρέωσης των ανεπτυγμένων κρατών να χρηματοδοτούν και να παρέχουν τεχνογνωσία σε άλλες χώρες για σχετικές μελέτες και εφαρμογές.

Μέχρι τον Οκτώβριο του 2004 το Πρωτόκολλο του Κιότο είχε επικυρωθεί από 288 κράτη που οι εκπομπές τους αναλογούν στο 44% των συνολικών εκπομπών. Κύριοι πολέμιοί του είναι οι ΗΠΑ, η Ρωσία αλλά και η Αυστραλία.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση συντάσσεται με την προσπάθεια. Σύμφωνα με το Πρωτόκολλο του Κιότο, η Ε.Ε. (σύμφωνα με την οποία αντιστοιχεί το 24% περίπου των βιομηχανικών εκπομπών αερίων, παγκοσμίως) πρέπει μεταξύ 2008 και 2012 να περικόψει τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και πέντε άλλων επιβλαβών αερίων κατά 8%.

Η χώρα μας, όφειλε να έχει ενσωματώσει στο εθνικό της δίκτυο την κοινοτική οδηγία 2001/81/EU, σχετικά με τον περιορισμό των εκπομπών ορισμένων ρύπων στην ατμόσφαιρα, από μεγάλες βιομηχανίες, μέχρι την 27^η Νοεμβρίου του 2002. Όμως δεν το έκανε, με αποτέλεσμα η Ε.Ε. μέσω του Δικαστηρίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, να προβεί σε καταγγελία κατά της Ελλάδας.

1.2.4. Πράσινη Βίβλος για την ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού

Σκοπός της Πράσινης Βίβλου της 29^{ης} Νοεμβρίου 2000 είναι η χάραξη στρατηγικής για την ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού έναντι των κινδύνων -οικονομικών, κοινωνικών, φυσικών και οικολογικών- που συνδέονται με την συνεχώς αυξανόμενη εξωτερική του εξάρτηση.

Η στρατηγική αυτή θα αποβλέπει στην εξασφάλιση της διαθεσιμότητας των ενεργειακών προϊόντων στην αγορά σε τιμές προσιτές για όλους τους καταναλωτές.

Οι ενεργειακές ανάγκες της Ε.Ε. καλύπτονται κατά 50% από εισαγωγές, ποσοστό που υπολογίζεται πως μπορεί να φτάσει στο 70% τα επόμενα είκοσι ή τριάντα χρόνια. Βασικό πρόβλημα είναι πως οι εισαγωγές αυτές γίνονται κυρίως από δύο μόνο προμηθευτές, κατά 45% από τη Μέση Ανατολή και κατά 40% από τη Ρωσία. Πετρέλαιο στην πρώτη και φυσικό αέριο στη δεύτερη περίπτωση.

Απαραίτητο είναι να ληφθεί υπόψη και η προστασία του περιβάλλοντος. Περίπου 80% της ενέργειας που καταναλώνεται στην Ευρωπαϊκή Ένωση έχει ως πηγή τα ορυκτά καύσιμα, δηλαδή πετρέλαιο, φυσικό αέριο και άνθρακα, με αποτέλεσμα σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα.

Απώτερος σκοπός της κίνησης αυτής είναι η ρύθμιση της προσφοράς με την έννοια του ορθολογικού καταμερισμού της μεταξύ των διαφόρων πηγών ενέργειας εξωτερικών και μη, αλλά και ο έλεγχος της ζήτησης, χωρίς βέβαια να ζημιώνεται ο καταναλωτής.

Γενικές κατευθύνσεις είναι οι εξής:

- Εξοικονόμηση ενέργειας.
- Σωστή διαχείριση της πυρηνικής ενέργειας.
- Περιορισμός της κατανάλωσης ορυκτών καυσίμων μέσω της αποδοτικότερης χρήσης της ενέργειας στη βιομηχανία, τις μεταφορές και τις κατοικίες.
- Χρησιμοποίηση ανανεώσιμων πηγών για ηλεκτρική ενέργεια, θέρμανση, κλιματισμό και -το σημαντικότερο- για κίνηση των μέσων μεταφοράς ειδικά των αυτοκινήτων.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η μεταφορά -ιδίως η οδική- ευθύνεται για το ένα τρίτο των εκπομπών CO², αλλά για τα εννέα δέκατα της αύξησής τους.

1.2.5. Οδηγία 2003/30/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 8^{ης} Μαΐου 2003

Η Οδηγία 2003/30/EK αποσκοπεί στην προώθηση της χρήσης των βιοκαυσίμων και άλλων ανανεώσιμων καυσίμων με αντικατάσταση του πετρελαίου ντίζελ και της βενζίνης στις μεταφορές, σύμφωνα με τις δεσμεύσεις για την ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού, την αλλαγή του κλίματος, την προώθηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και την προστασία του περιβάλλοντος.

Για τη έκδοση της Οδηγίας λήφθηκαν υπόψη μεταξύ των άλλων τα εξής:

- Η στρατηγική βιώσιμης ανάπτυξης που συμφωνήθηκε στο Ευρωπαϊκό Συμβούλιο του Γκέτεμποργκ τον Ιούνιο του 2001.

- Η ορθολογική χρήση των φυσικών πόρων, δηλαδή του πετρελαίου του φυσικού αερίου και των στερεών καυσίμων, που αποτελούν τις κυριότερες πηγές διοξειδίου του άνθρακα.
- Το υπάρχον δυναμικό βιομάζας ικανής να παράγει βιοκαύσιμα.
- Η κατανάλωση ενέργειας και οι εκπομπές CO₂ που οφείλονται στις μεταφορές και ιδίως τις οδικές.
- Το Πρωτόκολλο του Κιότο.
- Η ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού.
- Η ποιότητα των καυσίμων, οι εκπομπές των οχημάτων και η ποιότητα του αέρα.
- Οι τεχνολογικές εξελίξεις και τα τεχνικά πρότυπα.
- Η Κοινή Αγροτική Πολιτική και η βιώσιμη αγροτική ανάπτυξη.

Τα κύρια σημεία της Οδηγίας είναι τα ακόλουθα:

1. Η διασφάλιση μίας ελάχιστης συμμετοχής βιοκαυσίμων και άλλων ανανεώσιμων καυσίμων στις αγορές των κρατών μελών με τιμή αναφοράς το 2% του ενεργειακού περιεχομένου του συνόλου της διατιθέμενης βενζίνης και ντίζελ έως την 31^η Δεκεμβρίου 2005 και αντιστοίχως 5,75% έως την 31^η Δεκεμβρίου 2010.
2. Τα βιοκαύσιμα μπορούν να διατίθενται σε τρεις μορφές:
 - Ως αμιγή βιοκαύσιμα ή με υψηλή περιεκτικότητα σε παράγωγα πετρελαιοειδών σύμφωνα με συγκεκριμένα ποιοτικά πρότυπα που ισχύουν για τις μεταφορές.
 - Ως βιοκαύσιμα αναμεμειγμένα με παράγωγα πετρελαιοειδών, σύμφωνα με τα συναφή ευρωπαϊκά πρότυπα που δίνουν τις

σχετικές με τα καύσιμα μεταφορών τεχνικές προδιαγραφές (EN 228 και EN 590).

- Ως ρευστά που προέρχονται από βιοκαύσιμα, όπως ο ΕΤΒΕ (αιθυλ-τρι-βουτυλ-αιθέρας), σε ποσοστό που καθορίζεται από την προηγούμενη παράγραφο.

3. Τα Κράτη μέλη πρέπει να λαμβάνουν υπόψη τη συνολική κλιματική και περιβαλλοντική ισορροπία των διαφόρων τύπων βιοκαυσίμων και άλλων ανανεώσιμων καυσίμων, την ανταγωνιστικότητα και την ασφάλεια του εφοδιασμού και να ενεργούν ανάλογα.

1.2.6. Οδηγία 2003/96/ΕΚ του Συμβουλίου της 27^{ης} Οκτωβρίου 2003

Η οδηγία 2003/96/ΕΚ αφορά την αναδιάρθρωση του κοινοτικού πλαισίου φορολογίας των ενεργειακών προϊόντων και της ηλεκτρικής ενέργειας.

Στα πλαίσια της διασφάλισης της ορθής λειτουργίας της εσωτερικής αγοράς, των κανόνων του ανταγωνισμού και της υλοποίησης άλλων πολιτικών κρίθηκε απαραίτητη η επιβολή ελαχίστων επιπέδων φορολογίας στα περισσότερα ενεργειακά προϊόντα και την ηλεκτρική ενέργεια σε κοινοτικό επίπεδο

Επειδή η φορολογία των ενεργειακών προϊόντων μπορεί να αποτελέσει μέσο για την επίτευξη των στόχων του Πρωτοκόλλου του Κιότο και την προστασία του περιβάλλοντος, παρέχεται η δυνατότητα στα κράτη μέλη να μειώνουν ή και να απαλλάσσουν από τους ειδικούς φόρους κατανάλωσης τα βιοκαύσιμα, των οποίων το κόστος παραγωγής είναι

μεγαλύτερο από αυτό των συμβατικών καυσίμων. Έτσι παρέχεται στους παραγωγούς και τους διανομείς η δυνατότητα της μείωσης του βασικού κόστους και παράλληλα βελτιώνεται η ανταγωνιστική θέση των βιοκαυσίμων στην αγορά.

1.2.7. Πρώτη έκθεση σχετικά με την προώθηση της χρήσης βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων για τις μεταφορές στην Ελλάδα για την περίοδο 2085 — 20 10. (Άρθρο 4 της Οδηγίας 2083/30/ΕΚ)

Η έκθεση αυτή συντάχθηκε στα πλαίσια της υποχρέωσης των κρατών μελών να ενημερώνουν για την πορεία υλοποίησής των στόχων προώθησης της χρήσης βιοκαυσίμων στις μεταφορές και μεταξύ άλλων αναφέρει τα εξής:

- Το ελληνικό κράτος σε συνεργασία με όλους τους αρμόδιους φορείς βρίσκεται στη διαδικασία ενσωμάτωσης της οδηγίας 2003/30/ΕΚ στο εθνικό δίκαιο.
- Τα προσφορότερα βιοκαύσιμα για την Ελλάδα είναι το βιοντίζελ και η βιοαιθανόλη
- Λόγω τεχνικών δυσχερειών στην ανάμιξη της βιοαιθανόλης με τη βενζίνη, προκρίνεται η μετατροπή της σε ETBE (Ethyl Tertiary Butyl Ether) και η χρήση του τελευταίου σε αντικατάσταση του MTBE (Methyl Tertiary Butyl Ether) ως συστατικό ανάμιξης με τη βενζίνη.
- Το ποσοστό ανάμιξης της βιοαιθανόλης στη βενζίνη μπορεί να ανέλθει μέχρι 5% κατ' όγκο (υπό θέσπιση κανονισμός EN 228:2004) ενώ του ETBE σε 15% κατ' όγκο.

- Η μετατροπή σε ETBE μπορεί να γίνει στις υπάρχουσες μονάδες παραγωγής MTBE των διυλιστηρίων οι οποίες χρειάζονται μόνο ελάχιστες τροποποιήσεις.
- Η κατανάλωση βενζίνης στην Ελλάδα για το 2002 ανέρχεται σε 3.492.000 τόνους (2.572.000 αμόλυβδης και 92.000 LRP).
- Εκτιμάται πως η αναγκαία ποσότητα βιοαιθανόλης για την Ικανοποίηση του στόχου του 2% για το 2005 ανέρχεται σε 120.000 τόνους, ενώ θα χρειαστούν 390.000 τόνοι για να καλυφθεί ο στόχος του 5,75% για το έτος 2010.
- Προς το παρόν δεν παράγεται ούτε εισάγεται βιοαιθανόλη στην Ελλάδα για χρήση ως βιοκαύσιμο μεταφορών, αλλά σύντομα θα λειτουργούν 2 μονάδες στην Βόρεια Ελλάδα.
- Η Ελληνική νομοθεσία εναρμονίστηκε προς την αντίστοιχη ισχύουσα Ευρωπαϊκή (Οδηγίες 2003/30/EC, 2003/96/EC, 2003/17/EC) με καθυστέρηση στο τέλος του 2005.
- Απαραίτητη κρίνεται η μερική ή ολική αποφορολόγηση των βιοκαυσίμων προκειμένου να καταστούν ανταγωνιστικά στην αγορά, βάσει της οδηγίας 2003/96/ΕΚ, η οποία θα εφαρμοστεί έπειτα από μελέτη του θέματος από τους αρμόδιους φορείς.

1.3. Σκοπός της εργασίας

Σε όλο τον κόσμο υπάρχει ένα συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ). Η χρήση ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας έχει σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις και σχετίζεται άμεσα με το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Παράλληλα τα αποθέματα μειώνονται με γρήγορους ρυθμούς και η αναζήτηση

εναλλακτικών πηγών ενέργειας είναι επιβεβλημένη για τη διασφάλιση της ενεργειακής επάρκειας μακροπρόθεσμα. Οι Α.Π.Ε. προσφέρουν τη δυνατότητα αντιμετώπισης αυτών των προβλημάτων και συνεισφέρουν στη μείωση της εξάρτησης από τις εισαγωγές καυσίμων.

Στον τομέα των μεταφορών -ιδιαίτερα των οδικών- αντιστοιχεί ένα μεγάλο ποσοστό της συνολικής ενεργειακής κατανάλωσης. Στην Ε.Ε. το ποσοστό αυτό είναι 32% και βασίζεται σε παράγωγα πετρελαίου κατά 98%, απορροφώντας το 67% της συνολικής ζήτησης σε πετρέλαιο. Ο τομέας των μεταφορών ευθύνεται επίσης για το 28% των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα στην ΕΕ, και για το 90% της εκτιμώμενης αύξησής του.[Kavalon, B., 2004].

Τα βιοκαύσιμα προέρχονται από βιομάζα (ανανεώσιμη πηγή ενέργειας) και η συμμετοχή τους στον τομέα των μεταφορών παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα:

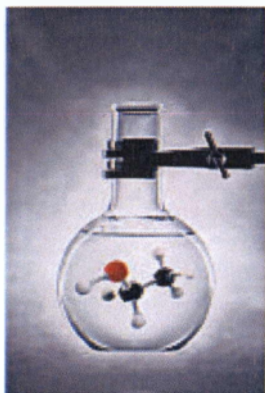
- Καθαρότερο περιβάλλον
- Μείωση της συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα.
- Μείωση της εξάρτησης από τις εισαγωγές ενέργειας.
- Τόνωση της περιφερειακής ανάπτυξης.
- Ενίσχυση του αγροτικού εισοδήματος και συγκράτησή του αγροτικού πληθυσμού στην περιφέρεια.
- Ενίσχυση της απασχόλησης
- Αλλά και μειονεκτήματα: όπως απαλλοτριώσεις δασών για καλλιέργεια ενεργειακών φυτών (Αμαζόνιο, Η.Π.Α.).
- Άνοδο των τιμών σε τρόφιμα από την ανάπτυξη των ενεργειακών καλλιεργειών.

Η Ε.Ε. προωθεί την παραγωγή και χρήση των βιοκαυσίμων κυρίως μέσω δυο κοινοτικών οδηγιών. Η οδηγία 2003/30/ΕΚ θέτει ως στόχο τη συμμετοχή των βιοκαυσίμων και άλλων ανανεώσιμων καυσίμων σε ποσοστό τουλάχιστον 2% μέχρι το τέλος του 2005 και τουλάχιστον 5,75% μέχρι το τέλος του 2010 επί της συνολικής κατανάλωσης βενζίνης και ντίζελ. Η οδηγία 2003/96/ΕΚ δίνει τη δυνατότητα στα κράτη μέλη να μειώνουν ή να απαλλάσσουν από τους ειδικούς φόρους κατανάλωσης τα βιοκαύσιμα έτσι ώστε να είναι ανταγωνιστικά, δεδομένου ότι το κόστος παραγωγής τους είναι μεγαλύτερο από αυτό των συμβατικών καυσίμων.

Όπως φαίνεται, μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα, θα υπάρχει η δυνατότητα παραγωγής και χρήσης της βιοαιθανόλης ως καύσιμο κίνησης στην Ελλάδα. Πολύ σύντομα θα έχουμε τους δύο πρώτους σταθμούς παραγωγής βιοαιθανόλης σε Ξάνθη και Λάρισα.



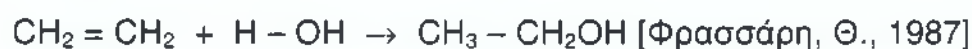
2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ



2.1. Αιθανόλη

Η αιθανόλη ή αιθυλική αλκοόλη (εμπειρική ονομασία: οινόπνευμα) είναι ένα διαυγές, άχρωμο υγρό, λεπτόρρευστο, αρκετά πτητικό, με χαρακτηριστική ευχάριστη μυρωδιά και είναι άριστος διαλύτης πολλών ενώσεων [Φρασσάρη, Θ., 1987]. Παρασκευάζεται με δύο τρόπους:

1. Από αιθυλένιο με προσθήκη νερού. Η αιθανόλη αυτή λέγεται συνθετική διότι το αιθυλένιο παρασκευάζεται από πετρέλαιο.



αιθυλένιο νερό αιθυλική αλκοόλη

2. Με αλκοολική ζύμωση ορισμένων σακχάρων.

Φυσικά χαρακτηριστικά:

- Σημείο τήξης: - 115° C [Grassi, G., 2003]
- Σημείο ζέσεως: 78.3° C [Φρασσάρη, Θ., 1987]
- Ειδικό βάρος: 0.789 g/ml στους 20° C [AEA Technology, 2003]

- Διαλυτότητα στο νερό: Σε όλες τις αναλογίες. Η περιεκτικότητα αιθανόλης στα διαλύματα μετράται σε αλκοολικούς βαθμούς που είναι ο αριθμός των ml καθαρής αιθανόλης σε 100 ml διαλύματος [Σακελλαρίδης, Π. Οδ., 1989]. Στην ξένη βιβλιογραφία χρησιμοποιείται επίσης η ίδια μονάδα διπλασιασμένη αναφερόμενη ως «proof». Π.χ. 50 αλκοολικοί βαθμοί, 100 proof.
- Τάση ατμών στους 20° C : 0.059 bar [RYSSSEN Distilleries, 2001]
- Τάση ατμών στους 40° C : 0.18 bar [RYSSSEN Distilleries, 2001]
- Τάση ατμών στους 60° C : 0.42 bar [RYSSSEN Distilleries, 2001]

Χημικά χαρακτηριστικά:

- Χημικός τύπος: C₂H₅OH
- Μοριακό βάρος: 46. 1 [Grassi, G., 2003]
- Άνθρακας (κ.β.): 52.1% [Grassi, G., 2003]
- Υδρογόνο (κ.β.): 13.1% [Grassi, G., 2003]
- Οξυγόνο (κ.β.) : 34.7% [Grassi, G, 2003]
- Αναλογία άνθρακα / υδρογόνου : 4 [Grassi, G., 2003]
- Στοιχειομετρική αναλογία καύσης (αέρας / αιθανόλη) : 9.0 [Μπούκης, Ι., Φ., 1991] [Grassi, G., 2003]

Θερμικές ιδιότητες:

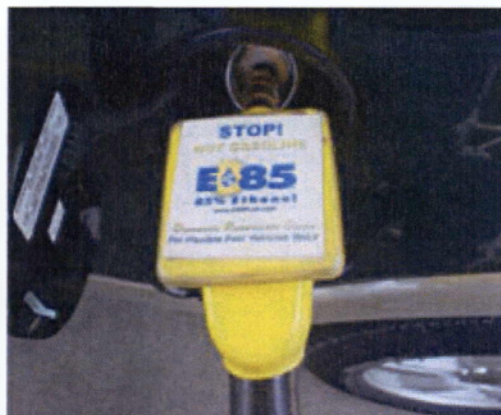
- Κατώτερη θερμογόνος δύναμη: 6,429 kcal/kg [ΥΠ.ΑΝ., 2004]
- Θερμοκρασία ανάφλεξης: 35° C [Grassi, G., 2003]
- Θερμοκρασία αυτανάφλεξης : 400° C [RYSSSEN Distilleries, 2001]

- Ειδική θερμότητα (kcal/kg °C) : 0.60 [Grassi, G., 2003]
- Λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης : 204.6 cal/kg [RYSSEN Distilleries, 2001].

Χρήσεις:

Η αιθυλική αλκοόλη χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες φαρμάκων, καλλυντικών και χρωμάτων, για την κατασκευή θερμομέτρων, για την παρασκευή αλκοολούχων ποτών, για φωτισμό, θέρμανση, ως καύσιμο κίνησης και ως πρόσθετο σε συμβατικά καύσιμα. Επίσης ως πρώτη ύλη για την παρασκευή άλλων οργανικών ενώσεων και ως διαλύτης σε εργαστήρια και εργοστάσια. [Φρασσάρη Θ., 1987] [Σακελλαρίδης, Π. Οδ., 1989].

2.2. Η βιοαιθανόλη ως καύσιμο κίνησης



Η βιοαιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε αυτούσια ως καύσιμο σε ειδικά τροποποιημένα οχήματα, είτε ως πρόσθετο καυσίμου. Τα οχήματα που μπορούν να λειτουργήσουν με καύσιμο βιοαιθανόλη είναι τα

Dedicated Vehicles (DVs) και τα Flexible Fuel Vehicles (FFVs). Τα DVs είναι οχήματα σχεδιασμένα να καίνε αιθανόλη, ενώ τα FFVs μπορούν να δουλέψουν με οποιαδήποτε αναλογία βενζίνης - αιθανόλης. [Wyman, C. E., 1996] [Man, M. D., 2001].

Στις Η.Π.Α. συνήθως χρησιμοποιείται το E10, μείγμα δηλαδή 90% βενζίνης και 10% αιθανόλης, ενώ προωθείται και το E85 (85% αιθανόλη) το οποίο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τα συμβατικά οχήματα. Σε πειραματικό στάδιο βρίσκεται και το oxydiesel, που είναι μείγμα πετρελαίου κίνησης με 15% αιθανόλη και κάποια πρόσθετα ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις μηχανές diesel. [Wyman, C. E., 1996] [DiPardo, 2002] [Mann, M. D., 2001].

Στη Βραζιλία το σύνολο της βενζίνης που χρησιμοποιείται περιέχει πάνω από 20% αιθανόλη, υπάρχουν δε οχήματα που κινούνται με καθαρή βιοαιθανόλη.

Στην Ευρώπη η βιοαιθανόλη αναμειγνύεται με τη βενζίνη σε αναλογία μέχρι 5%, ή μετατρέπεται σε ETBE που αναμειγνύεται σε αναλογία μέχρι 15%, (περιεχόμενη αιθανόλη 7%) σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228:2004 [ΥΠ.ΑΝ., 2004].

2.3. Ιδιότητες της βιοαιθανόλης ως αμιγές καύσιμο

Η βιοαιθανόλη έχει πολλά χαρακτηριστικά που την καθιστούν εύχρηστη ως καύσιμο αυτούσια με πιθανή αποδοτικότητα μέχρι και 15% πάνω από τη βενζίνη σε κατάλληλες μηχανές. Αυτό αντισταθμίζει το γεγονός ότι η αιθανόλη περιέχει περίπου τα δύο τρίτα του ενεργειακού περιεχομένου κατ' όγκο της βενζίνης, που σημαίνει πως με δεδομένο όγκο καυσίμου ένα όχημα μπορεί να καλύψει το 75% με 80% της απόστασης

που θα διανύσει με βενζίνη. Για δεδομένο ενεργειακό περιεχόμενο, η πτώση της απόδοσης που συνεπάγεται η ανάγκη μεγαλύτερου ντεπόζιτου, είναι ελάχιστη. [Wyman, C. E., 1996].

Η αιθανόλη έχει μεγαλύτερο αριθμό οκτανίων (96-113) [Wyman, C. E., 1996] από τη βενζίνη (85-96). Κατά συνέπεια έχει εξαιρετικές αντικροτικές ιδιότητες και αυξάνει τη δύναμη δεδομένου μεγέθους μηχανής και την αποδοτικότητά της μέχρι και 10% [Wyman, C. E., 1996].

Επίσης, λόγω μεγαλύτερου όγκου καυσαερίων (exhaust gas), θεωρείται ότι μπορεί να παράγει περί το 7% περισσότερο έργο [Wyman, C. E., 1996]. Τέλος, έχει μεγαλύτερη θερμότητα εξάτμισης (heat of vaporization), με αποτέλεσμα καθώς εξατμίζεται να ρίχνει τη θερμοκρασία της μηχανής και να αυξάνει την απόδοσή της, αλλά και να προκαλεί προβλήματα σε χαμηλές θερμοκρασίες [Wyman, C. E., 1996].

2.4. Ιδιότητες της βιοαιθανόλης ως πρόσθετο βενζίνης



Η βιοαιθανόλη όταν προστίθεται στη βενζίνη, τροποποιεί τις ιδιότητές της ως εξής:

Αριθμός οκτανίων

Η αιθανόλη έχει μεγαλύτερο αριθμό οκτανίων από τη βενζίνη με συνέπεια να αυξάνει τον αριθμό οκτανίων του μείγματος, ακόμα και πάνω από αυτόν της καθαρής αιθανόλης ιδιαίτερα όταν αναμειγνύεται με βενζίνες λίγων οκτανίων. Ως εκ τούτου, βελτιώνει την απόδοση και τις αντικροτικές ιδιότητες, συνεπώς μπορεί να αντικαταστήσει άλλα αντικροτικά, που είναι τοξικά όπως το βενζένιο. [Wyman, C. E., 1996].

Περιεκτικότητα σε οξυγόνο

Λόγω μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε οξυγόνο (περίπου 35% κατά βάρος) [Μπούκης, Ι., Φ., 1991], η βιοαιθανόλη προστιθέμενη στη βενζίνη, μειώνει τις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα και άκαυστων υδρογονανθράκων που μολύνουν την ατμόσφαιρα. Επίσης συντελεί σε πληρέστερη καύση και συνεπώς μεγαλύτερη απόδοση, γεγονός που αντισταθμίζει τη μικρότερη θερμογόνο δύναμη των μειγμάτων σε σχέση με την βενζίνη. [Wyman, C. E., 1996].

Τάση ατμών

Η αιθανόλη παρόλο που έχει χαμηλότερη τάση ατμών από τη βενζίνη αυξάνει την τάση ατμών του μείγματος, γεγονός που μπορεί να έχει αντίκτυπο στη δημιουργία νέφους και το σχηματισμό όζοντος στην ατμόσφαιρα [Wyman, C. E., 1996] [DiPardo, 2002).

Σε υψηλές θερμοκρασίες η αυξημένη πτητικότητα της αιθανόλης μπορεί να οδηγήσει σε παύσεις της παροχής καυσίμου [Wyman, C. E., 1996] [Μπούκης, Ι., Φ., 1991].

Ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, η τάση ατμών του μείγματος μπορεί να ξεπερνά τα επιτρεπτά όρια, με συνέπεια να μη

μπορεί να χρησιμοποιηθεί παρά μόνο με συγκεκριμένους τύπους βενζίνης χαμηλής τάσης ατμών [Wyman, C. E., 1996]. Αυτός είναι ένας πολύ σημαντικός λόγος που το ελληνικό κράτος σχεδιάζει την εισαγωγή της βιοαιθανόλης στην ελληνική αγορά ύστερα από μετατροπή της σε ETBE (αιθυλ-τρι-βουτυλ-αιθέρας) [ΥΠ.ΑΝ., 2004].

Διαλυτότητα νερού στο μείγμα

Παρουσία νερού το μείγμα αιθανόλης - βενζίνης τείνει να διαχωριστεί και η αιθανόλη να περάσει στο νερό. Η τάση αυτή εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την αναλογία της αιθανόλης στο μείγμα, τη σύνθεση της βενζίνης (π.χ. περιεχόμενοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες) και φυσικά από την ποσότητα του νερού. [Μπούκης, Ι. Φ., 1991] [Wyman, C. E., 1996] [DiPardo, 2002].

Αυτό το χαρακτηριστικό είναι τεράστιας σημασίας για το ελληνικό δίκτυο διανομής καυσίμων καθώς το τοπικό σύστημα των νησιών και κάποιων παράκτιων περιοχών είναι κοινό για όλα τα υγρά καύσιμα από τα πλοία στις δεξαμενές. Ένα στρώμα νερού χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των διαφορετικών καυσίμων, γεγονός που αυξάνει πολύ την πιθανότητα παρουσίας σημαντικών ποσοτήτων νερού στο μείγμα. Αυτός είναι ο δεύτερος λόγος που ευνοείται η εισαγωγή της βιοαιθανόλης στην ελληνική αγορά μετά από μετατροπή της σε ETBE [ΥΠ.ΑΝ., 2004].

Η αιθανόλη δεν παρουσιάζει τοξικότητα, καθώς είναι βιοδιασπώμενη [Wyman, C. E., 1996]. Επίσης δεν παρουσιάζει προβλήματα συμβατότητας με τα υλικά των μηχανών όταν προστίθεται στη βενζίνη σε μικρές ποσότητες (5%-10%) [Wyman, C. E., 1996].

2.5. Εκπομπές από τη χρήση μειγμάτων αιθανόλης-βενζίνης σε σχέση με τη συμβατική βενζίνη:

Εκπομπές παράγονται κατά τη μεταφορά, αποθήκευση και χρήση (καύση) των καυσίμων. Η σύγκριση των εκπομπών του μείγματος E10 (βενζίνη 90%, αιθανόλη 10%) με τη συμβατική βενζίνη δίνει τα εξής αποτελέσματα:

- *Μονοξείδιο του άνθρακα:*

Μείωση κατά 20% περίπου σε παλαιωμένα οχήματα, λιγότερο σε πιο καινούργια. Ομοίως και για E85 ή E95. [Wyman, C. E., 1996]

- *Οξείδια του αζώτου (NOx):*

Αύξηση κατά 3%. Αντιθέτως μείωση μέχρι και 20% για E85 ή E95. [Wyman, C. E., 1996].

- *Πτητικές οργανικές ενώσεις στο καυσαέριο (Exhaust Volatile Organic Compounds):*

Μείωση κατά 7%. Για E85 ή E95 μείωση περί το 30%, αν και υπάρχουν αναφορές για αντίθετα αποτελέσματα οι οποίες όμως δεν θεωρούνται έγκυρες. [Wyman, C. E., 1996].

- *Εξατμιστικές εκπομπές (Evaporative emissions):*

Σαφώς μεγαλύτερες λόγω μεγαλύτερης τάσης ατμών. Για E85 ή E95 μάλλον θα υπάρχει μείωση σε σχέση με τη βενζίνη. [Wyman, C. E., 1996].

- *Αλδεύδες:*

Επίπεδα ακεταλδεύδης λίγο πάνω από το διπλάσιο. Φορμαλδεύδη αύξηση περίπου 30%. Για E85 ή E95 επίπεδα ακεταλδεύδης αρκετές

φορές μεγαλύτερα που πιθανόν να επιβάλλουν καταλυτικά συστήματα για έλεγχο των εκπομπών αλδεϋδων. [Wyman, C. E., 1996]

- Άλλες εκπομπές:

Συγκεντρώσεις αρωματικών ενώσεων όπως το βενζένιο, το τολουόλιο, το αιθυλοβενζένιο και άλλοι υδρογονάνθρακες, είναι σαφώς μικρότερες. [Wyman, C. E., 1996].

Θα πρέπει να σημειωθεί πως τα προαναφερόμενα στοιχεία προέρχονται από αμερικανικές μελέτες. Στην Ευρώπη οι εκπομπές θα είναι διαφορετικές, γιατί το ποσοστό αιθανόλης στο μείγμα σύμφωνα με το πρότυπο EN 228:2004 είναι 5% (ή 7% για χρήση ETBE) αλλά και γιατί ενδεχομένως υπάρχουν διαφορές στη σύσταση του καυσίμου, την τεχνολογία Των οχημάτων κ.α.

2.6. ETBE



*100% compatible
con la biogasolina*

Το ETBE (Ethyl Tertiary Butyl Ether) ή αλλιώς ο αιθυλ-τρι-βουτυλ-αιθέρας προέρχεται από την αντίδραση της αιθανόλης (45% κ.ο.) με ισοβουτυλένιο (55% κ.ο.), μπορεί δηλαδή να παραχθεί από βιοαιθανόλη. Θεωρείται πως η χρήση του αντί της βιοαιθανόλης ενδείκνυται ως πρόσθετο της βενζίνης λόγω των προβλημάτων που παρουσιάζει το μείγμα βιοαιθανόλης - βενζίνης αφενός λόγω αυξημένης τάσης ατμών και αφετέρου λόγω τάσης διαχωρισμού παρουσία νερού. [ΥΠ.ΑΝ., 2004] [Wyman, C. E., 1996].

Το ETBE έχει μικρότερη τάση ατμών τόσο από την αιθανόλη όσο και από το MTBE, το οποίο κυρίως χρησιμοποιείται ως βελτιωτικό της βενζίνης, συνεισφέροντας έτσι στη μείωση της πτητικότητας του καυσίμου. Επιπλέον δεν είναι ευαίσθητο στην παρουσία νερού. Ο βαθμός οκτανίων του ETBE δεν απέχει πολύ από αυτόν της αιθανόλης και είναι σαφώς μεγαλύτερος αυτού του MTBE. [Mann, M. D., 2001].

Η μετατροπή της βιοαιθανόλης σε ETBE μπορεί να γίνει στις υπάρχουσες εγκαταστάσεις για την παραγωγή MTBE με ελάχιστες μετατροπές, αφού το δεύτερο παρασκευάζεται με τον ίδιο τρόπο αλλά από μεθανόλη [ΥΠ.ΑΝ., 2004].

Η αναλογία ETBE στη βενζίνη μπορεί να φτάσει μέχρι και 15% (περιεχόμενη βιοαιθανόλη 7%) κατ' όγκο σύμφωνα με το πρότυπο EN 228:2004, οπότε αυξάνει και το ποσοστό βιοαιθανόλης στο καύσιμο, αφού όταν προστίθεται απευθείας το ανώτερο επιτρεπόμενο ποσοστό είναι 5% [ΥΠ.ΑΝ., 2004].

2.7. Πρόσθετα βενζίνης

Παλαιότερα ως βελτιωτικό οκτανίων χρησιμοποιείτο ο μόλυβδος. Επειδή όμως προκάλεσε σοβαρή μόλυνση του περιβάλλοντος, αντικαταστάθηκε από αρωματικούς υδρογονάνθρακες όπως το βενζένιο και οξυγονούχες ενώσεις όπως το MTBE, η αιθανόλη κ.α. [Μπούκης, Ι. Φ., 1991]. Οι τελευταίες, εκτός του ότι βελτιώνουν τον αριθμό οκτανίων, αυξάνουν το περιεχόμενο στο καύσιμο οξυγόνο.

Η χρήση των αρωματικών υδρογονανθράκων όμως σταδιακά υποχώρησε λόγω της τοξικότητάς τους και το MTBE επικράτησε έναντι της βιοαιθανόλης γιατί ήταν φθηνότερο [Mann, M. D., 2001]. Στις Η.Π.Α. αρχικά το ενδιαφέρον στράφηκε προς την αιθανόλη (και το ETBE) γιατί το MTBE ανιχνεύθηκε σε υπόγεια ύδατα. Στην Ευρώπη το MTBE συνήθως χρησιμοποιείται σε μικρότερο ποσοστό στο καύσιμο από ότι στις Η.Π.Α. και η χρήση του δεν έχει δημιουργήσει τέτοιου είδους προβλήματα [Ahlberg, R., 2001].

Γεγονός όμως είναι πως το MTBE αναμιγνύεται τόσο καλά με το νερό που το μολύνει πολύ γρήγορα και σε μεγάλες αποστάσεις. Η βιοαιθανόλη δεν προκαλεί τέτοιου είδους προβλήματα, καθώς είναι βιοδιασπώμενη [Armstrong, S. R., 1999]. Επιπλέον, η διαφορά στο περιεχόμενο οξυγόνο μεταξύ των δύο είναι τόση που για το ίδιο επίπεδο οξυγόνου στη βενζίνη αρκεί ο μισός όγκος αιθανόλης. [DiPardo, 2002] [BBI International, 2003].

Ανεξάρτητα από αυτά όμως, η χρήση της βιοαιθανόλης κερδίζει συνεχώς έδαφος σε όλο τον κόσμο, γιατί συμβάλλει στη μείωση της εξάρτησης των κρατών από τις εισαγωγές καυσίμων και στην καταπολέμηση του φαινομένου του θερμοκηπίου διότι προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, σε αντίθεση με τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες και το MTBE. [Elam, N., 2000] [Poitrat, E., 1998].

Η βιοαιθανόλη προέρχεται από βιομάζα, δηλαδή από φυτά τα οποία για να αναπτυχθούν απορροφούν διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα, μέσω της φωτοσύνθεσης. Έτσι, ουσιαστικά το διοξείδιο του άνθρακα που εκλύεται στην ατμόσφαιρα από την καύση της αιθανόλης -σε κάποιο βαθμό- ανακυκλώνεται.



3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗΣ

3.1. Τεχνολογίες παραγωγής βιοαιθανόλης

Η βιοαιθανόλη, όπως έχει προαναφερθεί, παρασκευάζεται με αλκοολική ζύμωση. Τα σάκχαρα (υδατάνθρακες) που αποτελούν το υπόστρωμα αυτής της διεργασίας μπορούν να παραληφθούν από ένα πλήθος διαφορετικών πρώτων υλών, που ομαδοποιούνται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- Πρώτες ύλες σακχαρούχες των οποίων οι περιεχόμενοι υδατάνθρακες είναι μονοσακχαρίτες ή ολιγοσακχαρίτες.
- Πρώτες ύλες που περιέχουν άμυλο (πολυσακχαρίτης)
- Πρώτες ύλες με υδατάνθρακες σε μορφή κυτταρίνης (πολυσακχαρίτης).



Σακχαρούχες πρώτες ύλες

Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει τη μελάσα, το σακχαροκάλαμο, τα σακχαρότευτλα, το γλυκύ σόργο κ.α. Τα σάκχαρα παραλαμβάνονται με απλές φυσικές διεργασίες (συμπύεση, εκχύλιση) και το προκύπτον σακχαροδιάλυμα ζυμώνεται άμεσα [Μπούκης, Ι. Φ., 1991].

Με αυτόν τον τρόπο παράγονται μεγάλες ποσότητες βιοαιθανόλης στη Βραζιλία από σακχαροκάλαμο. Επίσης στη Γαλλία το μεγαλύτερο μέρος της παραγόμενης βιοαιθανόλης είναι από σακχαρότευτλα. Η παραγωγή από σακχαρότευτλα είναι μία εποχιακή δραστηριότητα, καθώς δεν μπορούν να αποθηκευτούν για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Το γλυκό σόργο αποτελεί μία ελκυστική προοπτική, αλλά προς το παρόν δεν καλλιεργείται στην Ελλάδα.



Αμυλούχες πρώτες ύλες

Η παραγωγή βιοαιθανόλης από πρώτες ύλες με βάση το άμυλο είναι πιο περίπλοκη. Το άμυλο βρίσκεται στο σπύρο των δημητριακών (σιτάρι, κριθάρι, καλαμπόκι κ.λπ.), καθώς και σε κάποιους κονδύλους όπως η πατάτα. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν αμυλούχα υπολείμματα από βιομηχανίες παραγωγής ζυμαρικών, επεξεργασίας πατάτας, ζαχαρότευτλων, αλεύρων, κ.α. [BBI International, 2003]. Το άμυλο δεν μπορεί να ζυμωθεί άμεσα, αλλά πρέπει πρώτα να μετατραπεί

σε απλά (ζυμώσιμα) σάκχαρα όπως η γλυκόζη. Η διάσπαση αυτή επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ενζύμων, νερού και θερμότητας (υδρόλυση).

Στις Η.Π.Α. η βιοαιθανόλη παράγεται κυρίως από καλαμπόκι και λιγότερο από καρποδοτικό σόργο (Milo) με αυτή τη μέθοδο. Επίσης στην Ευρώπη (π.χ. Γαλλία, Ισπανία) ως επί το πλείστον χρησιμοποιούνται αμυλούχες πρώτες ύλες και συγκεκριμένα σιτάρι και κριθάρι.



Κυτταρινούχες πρώτες ύλες

Ακόμη δυσκολότερη είναι η επεξεργασία κυτταρινούχων πρώτων υλών. Η κυτταρίνη, μία μακρά αλυσίδα από μόρια γλυκόζης ενωμένα σε κρυσταλλική δομή (πολυσακχαρίτης), είναι η πιο διαδεδομένη οργανική ένωση στη φύση, καθώς αποτελεί την κύρια δομική (σκελετική) ύλη των φυτών. Τυπικά αποτελεί το 35% με 50% του προς χρήση υλικού, ενώ 20% με 35% είναι ημικυτταρίνη, επίσης πολυσακχαρίτης και το υπόλοιπο λιγνίνη [Wyman, C. E., 1996]. Η λιγνίνη δεν είναι υδαάνθρακας και δεν ζυμώνεται. Τα άλλα δύο συστατικά που συνδυασμένα αποτελούν το 65% με 75% της βιομάζας μπορούν να διασπαστούν σε απλά σάκχαρα. Η τεχνολογία αυτή είναι σχετικά καινούργια και το συνολικό κόστος μίας τέτοιας μονάδας μεγάλο, παρόλο που πρόκειται για φθηνή πρώτη ύλη. [Μπούκης, Ι. Φ., 1991] [Wyman, C. E., 1996].

Η μέθοδος αυτή δεν είναι ακόμη διαδεδομένη εμπορικά. Αν όμως το κόστος πάψει να είναι απαγορευτικό, θα δώσει μεγάλη ώθηση στην παραγωγή βιοαιθανόλης λόγω της αφθονίας της πρώτης ύλης. Η πρώτη ύλη –η βιομάζα- μπορεί να προέρχεται από υπολείμματα καλλιεργειών (π.χ. στελέχη καλαμποκιού, άχυρο), δασικά υπολείμματα, συστατικά αστικών αποβλήτων, απόβλητα κάποιων βιομηχανιών (π.χ. τροφίμων, παραγωγής χαρτιού) αλλά και καλλιέργειες ξυλοδοτικές και χορτοδοτικές που προορίζονται ειδικά γι'αυτό το σκοπό (ενεργειακές). [DiPardo, 2002] [Lynd, R. L., 1991].

Στην παρούσα μελέτη εξετάζεται η παραγωγή αιθανόλης από καρπό σιτηρών. Η επιλογή μονάδας παραγωγής βιοαιθανόλης από αμυλούχο πρώτη ύλη δεν αποκλείει το ενδεχόμενο χρησιμοποίησης και σακχαρούχου πρώτης ύλης, με κάποια αλλαγή του εξοπλισμού, αν οι συνθήκες είναι κατάλληλες.

3.2. Παραγωγή βιοαιθανόλης από αμυλούχο πρώτη ύλη

Όπως αναφέρθηκε ως πρώτη ύλη θα χρησιμοποιηθεί κυρίως καρπός σιταριού, η καλλιέργεια του οποίου είναι η πιο διαδεδομένη καλλιέργεια σιτηρών στην Ελλάδα, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και καρπός αραβοσίτου. Η χρήση κριθαριού επίσης δεν αποκλείεται, αλλά μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στη διαδικασία [BBI International, 2003] και φαίνεται να έχει μικρή απόδοση [Monier, V., 2000].

Η επεξεργασία των διαφορετικών σπόρων γίνεται με τον ίδιο εξοπλισμό και ελάχιστες τροποποιήσεις στις λειτουργικές παραμέτρους του σταδίου της υδρόλυσης.

Η σύνθεση του καρπού των τριών σιτηρών ως προς τα συστατικά τους παρατίθεται στον πίνακα 3.1.:

Πίνακας 3.1.: Τυπική ανάλυση καρπών σιταριού, κριθαριού και αραβόσιτου

Τυπική ανάλυση	Σιτάρι	Κριθάρι	Καλαμπόκι
Άμυλο (%ξ.β.)	65,3	60,0	70,0
Πρωτεΐνες (%ξ.β.)	13,0	10,0	9,5
Ινώδεις ουσίες (%ξ.β.)	9,0	10,2	11,5
Λίπη (%ξ.β.)	2,0	3,0	3,9
Τέφρα (%ξ.β.)	2,5	2,5	1,6
Υγρασία (%ξ.β.)	12,5	10,0	14,0
Λοιπά (%ξ.β.)	8,7	14,3	3,5

(%ξ.β.) είναι το ποσοστό επί του ξηρού βάρους

Πηγή: Rendell, Stuart, Australian Biofuels Pty Ltd, July 2004. "Fuel Ethanol production in the Murray and Murrumbidgee river regions of Australia", presented in Griffith and Moama, NSW.

Οι τιμές του πίνακα 3.1 είναι ενδεικτικές, καθώς η σύσταση του σπόρου επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως ο γενότυπος και οι καλλιεργητικές συνθήκες. Οι μεγαλύτερες διαφορές που βρέθηκαν σε σχέση με άλλες πηγές είναι: Ποσοστό ινωδών ουσιών του σπόρου του καλαμποκιού 3-4% [Wyman, C. E., 1996] και ποσοστό υδατανθράκων 63,7 στην επενδεδυμένη κριθή και 72,1 στη γυμνοκριθή αντίστοιχα [Καραμάνος, Α. Ι., 1994].

3.2.1. Άμυλο

Το άμυλο βρίσκεται στα φυτικά κύτταρα με τη μορφή αμυλοκοκκίων οι οποίοι διαφέρουν σε σχήμα και μέγεθος αναλόγως του φυτού και σχηματίζονται συνήθως στα αποταμιευτικά του όργανα [Τσέκος, Ι., 1989].

Πρόκειται για ένα μη σακχαροειδή πολυσακχαρίτη, πολύ μεγάλου μοριακού βάρους, που αποτελείται από πολλά μόρια γλυκόζης ενωμένα με γλυκοζιτικό δεσμό. Το άμυλο διαφοροποιείται σε δύο τύπους, ένα γραμμικό πολυσακχαρίτη, την αμυλόζη και ένα διακλαδισμένο, την αμυλοπηκτίνη. [Μπούκης, Ι. Φ., 1991] [Σακελλαρίδης, Π. Οδ., 1989].

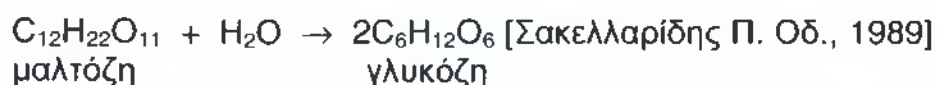
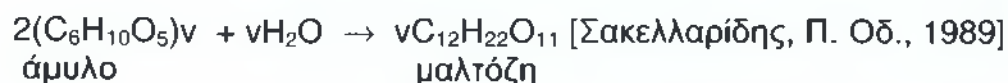
Η αμυλόζη βρίσκεται στο εσωτερικό του αμυλόκοκκου σε αναλογία 10-20% του αμύλου και έχει πολύ μικρότερο μοριακό βάρος από την αμυλοπηκτίνη. Η δεύτερη (το υπόλοιπο 80-90% του αμύλου), αποτελεί το περίβλημα του αμυλόκοκκου. [Σακελλαρίδης, Π. Οδ., 1989] [Τσέκος, Ι., 1989].

Το άμυλο είναι σκόνη λευκή, άμορφη και άγευστη, αδιάλυτη στο ψυχρό νερό. Σε μείγμα με θερμό νερό η αμυλόζη διαλύεται ενώ η αμυλοπηκτίνη σχηματίζει την αμυλόκολλα, με άλλα λόγια το μείγμα ζελατινοποιείται. Με παράλληλη επίδραση όμως αραιών οξέων μετατρέπεται τελικώς σε διαλυτό άμυλο. [Σακελλαρίδης, Π. Οδ., 1989].

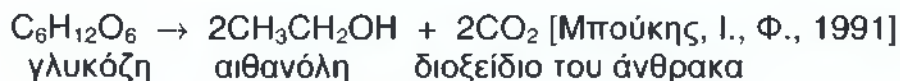
Όπως έχει ήδη αναφερθεί το άμυλο υδρολύεται με την επίδραση αραιών οξέων ή ενζύμων. Τελικό προϊόν είναι η γλυκόζη, ένα απλό σάκχαρο (μονοσακχαρίτης) που μπορεί να ζυμωθεί για παραγωγή βιοαιθανόλης. Ενδιάμεσο προϊόν αυτής της διαδικασίας είναι οι δεξτρίνες, πολυσακχαρίτες ποικίλου μοριακού βάρους που προκύπτουν από τη μερική διάσπαση του αμύλου [Διαμαντίδης, Γ., 1990]. Οι ουσίες αυτές είναι διαλυτές στο νερό, με αποτέλεσμα όταν το άμυλο έχει πλήρως διασπαστεί προς δεξτρίνες, το μείγμα να εμφανίζεται αραιωμένο, όπως πριν ζελατινοποιηθεί (καθώς το μήκος των πολυσακχαριτών μειώνεται, το ιξώδες του μείγματος ελαττώνεται) [Σακελλαρίδης, Π. Οδ., 1989] [Μπούκης, Ι. Φ., 1991] [Wyman, C.E., 1996].

Στο επόμενο στάδιο της υδρόλυσης οι δεξτρίνες διασπώντες σε μόρια μαλτόζης. Η μαλτόζη είναι ένας δισακχαρίτης που αποτελείται από δύο μόρια γλυκόζης ενωμένα με αφαίρεση ενός μορίου νερού. Τελικώς η μαλτόζη υδρολύεται προς γλυκόζη. [Διαμαντίδης, Γ., 1990].

Οι αντιδράσεις της υδρόλυσης του αμύλου έχουν ως εξής:



Η μετατροπή της γλυκόζης σε αιθανόλη μέσω της αλκοολικής ζύμωσης φαίνεται στη χημική εξίσωση:



Υδατάνθρακες του τύπου $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (εξόζες) όπως είναι η γλυκόζη μετατρέπονται σε αιθανόλη και διοξείδιο του άνθρακα μέσω της αλκοολικής ζύμωσης [Σακελλαρίδης, Π. Οδ., 1989]. Ζύμωση, γενικότερα, ονομάζεται η διάσπαση οργανικών ενώσεων προς απλούστερες ενώσεις με τη βοήθεια ενζύμων (οργανικοί καταλύτες) που παράγονται από μικροοργανισμούς (ζυμομύκητες και βακτήρια) και αδένες ζωντανών οργανισμών [Σακελλαρίδης, Π. Οδ., 1989]. Στην περίπτωση της παραγωγής βιοαιθανόλης σε βιομηχανική κλίμακα χρησιμοποιείται ο ζυμομύτηκας (ζύμη) *Saccharomyces cerevisiae* [Μπούκης, Ι., Φ., 1991]. Η θεωρητική απόδοση αυτής της αντίδρασης είναι 92 κιλά αιθανόλης και 88

κιλά διοξειδίου του άνθρακα από 180 κιλά γλυκόζη. Στην πράξη βέβαια δεν υπάρχουν τέτοιες αποδόσεις, καθώς ένα μέρος των σακχάρων χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη της ζύμης. [Hamilton, C., 2004].

Η πρακτική απόδοση συνήθως είναι 84,6 – 87,1 κιλά αιθανόλης από 180 κιλά γλυκόζης [Μπούκης, Ι. Φ., 1991].

3.2.2. Τεχνολογίες παραγωγής βιοαιθανόλης από αμυλούχο πρώτη ύλη

Υπάρχουν δύο μέθοδοι επεξεργασίας της αμυλούχου πρώτης ύλης. Η μέθοδος της υγρής και η μέθοδος της ξηρής αλέσεως.

Ξηρή άλεση

Με τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται ολόκληρος ο καρπός των δημητριακών για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Το άμυλο μετατρέπεται σταδιακά σε αιθανόλη και CO₂. Η αιθανόλη διαχωρίζεται από το μείγμα και το CO₂ συνήθως ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα.

Τα υπόλοιπα συστατικά του σπόρου αποτελούν το υπόλειμμα της διαδικασίας και πωλούνται ως ζωοτροφή σε διάφορες μορφές, αναλόγως της επεξεργασίας που ακολουθείται.

Υγρή άλεση

Οι μονάδες παραγωγής βιοαιθανόλης υγρής αλέσεως είναι ουσιαστικά τύπου «biorefinery» (βιοδιυλιστήρια), παράγουν δηλαδή μία γκάμα προϊόντων. Σε αυτά περιλαμβάνονται υψηλής αξίας προϊόντα όπως

το σιρόπι φρουκτόζης (HFCS, High Fructose Corn Syrup), δεξτρίνη, σιρόπι γλυκόζης, βιταμίνες, αντιβιοτικά, πρόσθετα τροφίμων και ζωοτροφών κ.α. Επίσης παράγονται προϊόντα όπως ζωοτροφές γλουτένης (corn gluten feed, corn gluten meal), αραβοσιτέλαιο και διοξείδιο του άνθρακα [Sharouri, H., 2002].

Η άλεση και η επεξεργασία είναι πιο περίπλοκες από ότι στην ξηρή άλεση γιατί ο κόκκος πρέπει να διασπαστεί στα συστατικά του. Καταρχήν απομακρύνεται το φύτρο από τον σπόρο ο οποίος αλέθεται. Στη συνέχεια διαχωρίζεται ο φλοιός από το ενδοσπέρμιο και από το τελευταίο λαμβάνονται το άμυλο και η γλουτένη (πρωτεΐνη) [BBI, 2000]. Αφού εξαχθεί το περιεχόμενο στο φύτρο έλαιο (αραβοσιτέλαιο), το υπόλοιπο προστίθεται στους φλοιούς σχηματίζοντας ένα τύπο ζωοτροφής (Corn Gluten Feed) σε ξηρή ή υγρή μορφή, με 18% πρωτεΐνη [BBI, 2000]. Από την επεξεργασία της γλουτένης (Gluten) προκύπτει ένα πρόσθετο ζωοτροφών με ποσοστό πρωτεϊνών περί το 60% (Corn Gluten Meal) [BBI, 2000] [Whims, J., 2002].

Το άμυλο μπορεί να αξιοποιηθεί με διάφορους τρόπους, εκτός της παραγωγής βιοαιθανόλης, αν κρίνεται επικερδέστερο από τις συνθήκες της αγοράς. Αναλόγως του τρόπου κατεργασίας διαφοροποιείται σε βιομηχανικό άμυλο, άμυλο τροφίμων, προζελατινοποιημένο, κολλαρίσματος, ή μετατρέπεται σε δεξτρίνες, γλυκόζη άμορφη ή κρυσταλλική κ.α. Το άμυλο χρησιμοποιείται στην υφαντουργία, τη ζυθοποιία, την αλλαντοποιία, τη μπισκοτοποιία, τη ζαχαροπλαστική, την παραγωγή αντιβιοτικών, την παραγωγή χημικών προϊόντων, φαρμακευτικών προϊόντων, ζωοτροφών, κολλών, χαρτονιών, υφαντικών υλών, στην αναλυτική χημεία, το κολλαρίσμα και άλλους τομείς. [Σφήκας, Α. Γ., 1992].

Η μέθοδος ξηρής αλέσεως έχει τρία πλεονεκτήματα έναντι της υγρής αλέσεως:

- Χαμηλότερο κόστος επένδυσης ανά μονάδα πρώτης ύλης.
- Υψηλότερη απόδοση σε βιοαιθανόλη ανά μονάδα πρώτης ύλης.
- Ευκολία εμπορίας υποπροϊόντων.

Τα χαρακτηριστικά αυτά επιτρέπουν την εμπορική εκμετάλλευση αυτής της μεθόδου σε μονάδες δυναμικότητας μικρότερης από την απαιτούμενη ελάχιστη για βιώσιμες μονάδες υγρής αλέσεως, όπως φαίνεται στον πίνακα 3.2. [Whims, J., 2002].

Πίνακας 3.2.: Σύγκριση του κέρδους για διαφορετικές δυναμικότητες και τεχνολογίες παραγωγής

Μέθοδος	Δυναμικότητα											
	15 mgy			30 mgy			40 mgy			100 mgy		
	Καθαρό προ φόρων κέρδος			Καθαρό προ φόρων κέρδος			Καθαρό προ φόρων κέρδος			Καθαρό προ φόρων κέρδος		
	Ανά γαλόνι αιθαν.	Ανά bushel α' ύλης	Επί του συν. κεφαλ.	Ανά γαλόνι αιθαν.	Ανά bushel α' ύλης	Επί του συν. κεφαλ.	Ανά γαλόνι αιθαν.	Ανά bushel α' ύλης	Επί του συν. κεφαλ.	Ανά γαλόνι αιθαν.	Ανά bushel α' ύλης	Επί το συν. κεφαλ.
	\$/Ga.	\$/Bu.	ROI	\$/Ga.	\$/Bu.	ROI	\$/Ga.	\$/Bu.	ROI	\$/Ga.	\$/Bu.	ROI
Ξηρή άλεση	0.059	0.160	8,2%	0.171	0.460	33,8%	0.205	0.540	45,6%	■	■	■
Υγρή άλεση	■	■	■	0	0	0,0%	0.104	0.270	10,8%	0.230	0.520	30,2%

Πηγή: Whims, John, May 2002. "Corn Based Ethanol Costs and Margins, Attachment I", Agricultural marketing resource center, Department of Agricultural Economics, Kansas State University.

- Mgy = εκατομμύρια γαλόνια ανά έτος.
- Ga. = γαλόνι = 3,785 λίτρα
- Bu. = bushel = 25,4 κιλά.
- ROI = Ποσοστό καθαρού προ φόρων κέρδους επί του συνολικού κεφαλαίου επένδυσης της επιχείρησης

Ο πίνακας 3.2 συνοψίζει τα αποτελέσματα οικονομικής μελέτης με βάση στοιχεία που αφορούν την αμερικάνικη βιομηχανία παραγωγής βιοαιθανόλης στην οποία ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται το καλαμπόκι. Ο χρησιμοποιούμενος δείκτης κερδοφορίας για τη σύγκριση μεταξύ των

δυναμικότητων και των μεθόδων είναι το καθαρό προ φόρων κέρδος ως ποσοστό επί του συνολικού κεφαλαίου επένδυσης (ROI). Το καθαρό προ φόρων κέρδος υπολογίζεται επίσης ανά γαλόνη αιθανόλης (\$/Ga.) διαιρούμενο με τη δυναμικότητα και ανά bushel πρώτης ύλης (\$/Bu) διαιρούμενο με τα bushel πρώτης ύλης που χρησιμοποιούνται ανά έτος.

Το ποσοστό χρηματοδότησης είναι 40%, με επιτόκιο 6% για 20 έτη, σε όλες τις περιπτώσεις. Η δυναμικότητα 15 mrgy αντικαθίσταται με 100 mrgy για την υγρή μέθοδο για την οποία επιτυγχάνονται οικονομίες κλίμακας σε μεγαλύτερες δυναμικότητες. Από τη σύγκριση αυτή φαίνεται πως στην ξηρά μέθοδο οι οικονομίες κλίμακας εμφανίζονται σε μικρότερα μεγέθη, άρα ενδείκνυται για μονάδες μικρότερης δυναμικότητας [Whims, J., 2002].

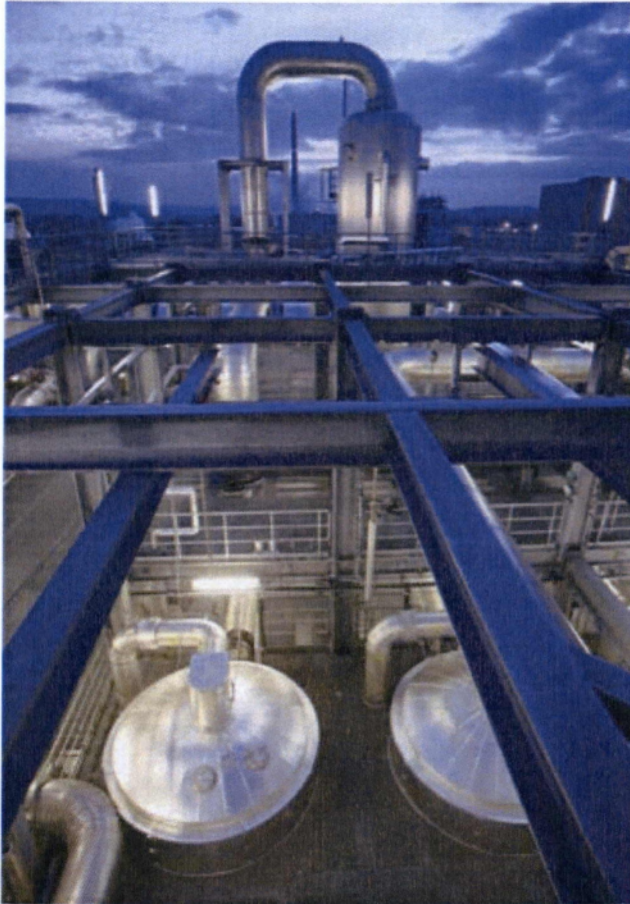
Όλες οι νέες μονάδες που κατασκευάζονται τόσο στις Ηνωμένες Πολιτείες όσο και στην Ευρώπη είναι ξηρής αλέσεως. Η τυποποίηση στο σχεδιασμό έχει μειώσει αρκετά το κόστος επένδυσης, ενώ μικρότερες είναι οι ενεργειακές ανάγκες παραγωγής και το κόστος λειτουργίας γενικότερα σε σχέση με παλαιότερα. [Sharoufi, H., 2002].

Η μέθοδος της ξηρής άλεσης δεν είχε εξελιχθεί για δεκαετίες. Όμως λόγω της μεγάλης σημασίας που έχει αποκτήσει η χρήση της βιοαιθανόλης ως καύσιμο (ή πρόσθετο καυσίμου), αν και η τεχνολογία παραγωγής της από άμυλο θεωρείται ώριμη, γίνονται συνεχείς προσπάθειες βελτίωσής της. Παράλληλα υπάρχουν προοπτικές για διαφοροποίηση και αύξηση της αξίας των υποπροϊόντων, αναβάθμιση των υπολειμμάτων σε εμπορεύσιμα προϊόντα, κ.α.

Δεδομένων των τεχνολογικών εξελίξεων και στις δύο μεθόδους (υγρή και ξηρή), γίνονται προσπάθειες να συνδυαστούν, ώστε ο νέος

τύπος παραγωγής που θα προκύψει να εκμεταλλεύεται τα πλεονεκτήματα και των δύο (Biorefinery concept) [Leanne. L., 2004].

* Η περιγραφή της υγρής αλευροποίησης βασίστηκε μόνο σε αμερικάνικη βιβλιογραφία. Έτσι τα δεδομένα αφορούν μόνο το καλαμπόκι ως πρώτη ύλη.



3.3. Παραγωγή βιοαιθανόλης με τη μέθοδο της Ξηρής Άλεσης

3.3.1. Συνοπτική περιγραφή της παραγωγικής διαδικασίας μονάδας ξηρής άλεσης

Καθαρισμός και αποθήκευση

Η πρώτη ύλη παραλαμβάνεται, καθαρίζεται και μεταφέρεται σε σιλό για αποθήκευση.

Άλεση

Η πρώτη ύλη αλέθεται ώστε να ελευθερωθεί το άμυλο για να μπορέσει στη συνέχεια να αναμιχθεί με νερό.

Επεξεργασία αλεσμένης πρώτης ύλης για την παρασκευή σακχαρούχου χυμού

Το άμυλο, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι ένας πολυσακχαρίτης που πρέπει να διασπαστεί σε απλά σάκχαρα τα οποία μπορούν να ζυμωθούν προς αιθανόλη. Αυτό γίνεται σε τρία στάδια:

A' στάδιο

Θερμική επεξεργασία (Cooking)

Αρχικά το άλευρο αναμιγνύεται με νερό σχηματίζοντας ένα πολτό (slurry) που περιέχει περίπου ένα κιλό πρώτης ύλης ανά 3,3 λίτρα [Singh,

V., 2001]. Το μείγμα αυτό στη συνέχεια θερμαίνεται, οι μεμβράνες των κυττάρων σπάνε και το άμυλο διαλύεται στο νερό. Με την αύξηση της θερμοκρασίας το μείγμα ζελατινοποιείται σχηματίζοντας μία παχύρρευστη μάζα (mash). Η υψηλή θερμοκρασία συντελεί και στη μείωση των βακτηριακών προσβολών. [Μπούκης, Ι. Φ., 1991] [Φρασσάρη, Θ., 1987] [Thornburg, R. H., 1998].

B' στάδιο

Υγροποίηση, ή κατάλυση του αμύλου σε σύνθετα σάκχαρα (Liquefaction)

Στον πολτό προστίθεται το ένζυμο α-αμυλάση. Καθώς η θερμοκρασία φτάνει στο άριστο επίπεδο για τη δράση του ενζύμου, το άμυλο διασπάται σε μείγμα δεξτρινών. Στο τέλος της υγροποίησης, ο πολτός εμφανίζεται αραιότερος, όπως πριν τη ζελατινοποίηση, διότι η αμυλοπηκτίνη που ευθύνεται για το σχηματισμό της «αμυλόκολλας», έχει διασπαστεί σε δεξτρίνες, όπως και η αμυλόζη. [Μπούκης, Ι., Φ., 1991] [Wyman, C. E., 1996] [Thornburg, R. H., 1998].

Γ' στάδιο

Σακχαροποίηση (Saccharification)

Στο στάδιο της σακχαροποίησης, η θερμοκρασία μειώνεται στο κατάλληλο επίπεδο και προστίθεται στο μείγμα το ένζυμο γλυκοαμυλάση που υδρολύει τις δεξτρίνες με προϊόν το δισακχαρίτη μαλτόζη. Η μαλτόζη επίσης υδρολύεται δίνοντας γλυκόζη. [Διαμαντίδης, Γ., 1990] [Laveille, P. 1996].

Κατά τη διάρκεια της παρασκευής του σακχαρούχου χυμού, το μείγμα αναδεύεται συνεχώς και το ΡΗ ρυθμίζεται στο άριστο για κάθε ένζυμο επίπεδο.

Ζύμωση

Η αλκοολική ζύμωση είναι μία αναερόβια και εξώθερμη διαδικασία.

Το μείγμα ψύχεται και μεταφέρεται στη δεξαμενή ζυμώσεως. Προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα ζύμης, που θα μετατρέψει τα σάκχαρα σε αιθανόλη. Στο τέλος της ζύμωσης το μείγμα περιέχει 12-15% αιθανόλη (ζύθος) και η ζύμη απενεργοποιείται, καθώς δεν επιβιώνει σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αλκοόλης. [BBI International, 2003].

Κατά τη διάρκεια της ζύμωσης εκλύεται θερμότητα που είναι σημαντικό να απομακρύνεται συνεχώς και να διατηρείται η θερμοκρασία σταθερή. Παράλληλα με την αιθανόλη παράγεται και διοξείδιο του άνθρακα [Thornburg, R. H., 1998].

Απόσταξη

Η απόσταξη διαχωρίζει την αιθανόλη από το ζύθο ο οποίος περιέχει - εκτός της αιθανόλης- νερό, τα μη ζυμώσιμα στερεά της πρώτης ύλης και τα κύτταρα της ζύμης. Ο ζύθος θερμαίνεται και καθώς η αιθανόλη βράζει σε χαμηλότερη θερμοκρασία από το νερό, εξατμίζεται πρώτη. Ο ατμός δεσμεύεται και συμπυκνώνεται σε αιθανόλη συγκέντρωσης 96% κατ' όγκο (192 proof). [Μπούκης, Ι. Φ., 1991].

Αφυδάτωση

Για να χρησιμοποιηθεί η αιθανόλη ως πρόσθετο στη βενζίνη θα πρέπει να αφυδατωθεί περαιτέρω. Το προϊόν που προκύπτει καλείται άνυδρη αιθανόλη και είναι σχεδόν 200 proof (100% καθαρή αλκοόλη), [BBI International, 2003].

Μετουσίωση

Στην αιθανόλη που προορίζεται για καύσιμο προστίθεται ένα μικρό ποσοστό (μέχρι 5%) κάποιου ενδεδειγμένου προϊόντος, συνήθως βενζίνης, που την καθιστά ακατάλληλη για τροφική κατανάλωση [Tiffany, D. G., 2003].

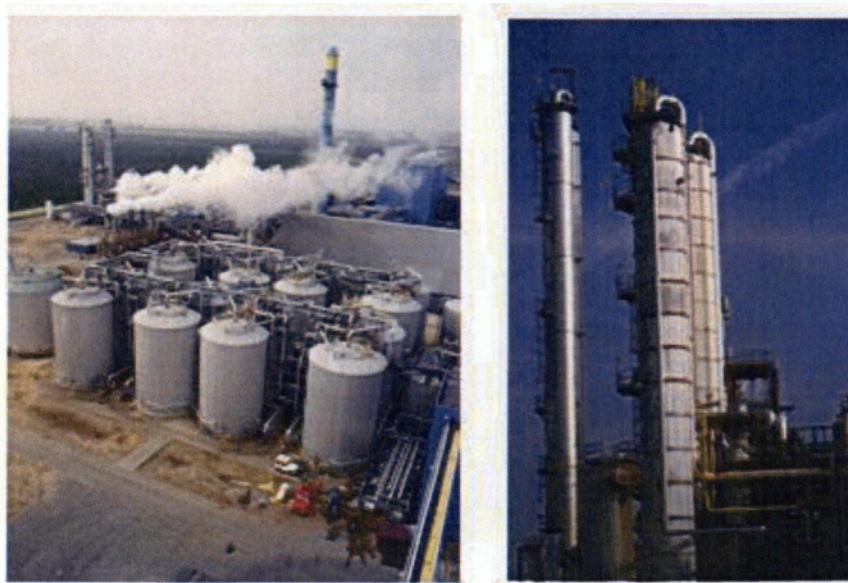
Υποπροϊόντα

Το υπόλειμμα από την απόσταξη (Whole stillage) περιέχει όλα τα διαλυτά και αδιάλυτα συστατικά της πρώτης ύλης -εκτός του αμύλου- και τα κύτταρα της ζύμης. Αξιοποιείται ως ζωοτροφή υψηλής θρεπτικής αξίας, κυρίως για τη σίτιση βοοειδών. Σε χοίρους και πουλερικά μπορεί να δοθεί περιορισμένη ποσότητα λόγω του μεγάλου ποσοστού ινών που περιέχει [Leanne, L., 2004]. Στη μορφή που εξέρχεται από τις στήλες της απόσταξης έχει περίπου 90% νερό και πρέπει να καταναλωθεί άμεσα.

Κατά κανόνα το νερό με τα διαλυτά συστατικά (Thin stillage) αφαιρείται και συμπυκνώνεται σε σιρόπι (Condensed Distillers Solubles). Το υπόλοιπο, οι υγροί κόκκοι απόσταξης (Distillers Wet Grain), με υγρασία περί το 60%, επίσης δεν διατηρείται για μεγάλο διάστημα για αυτό

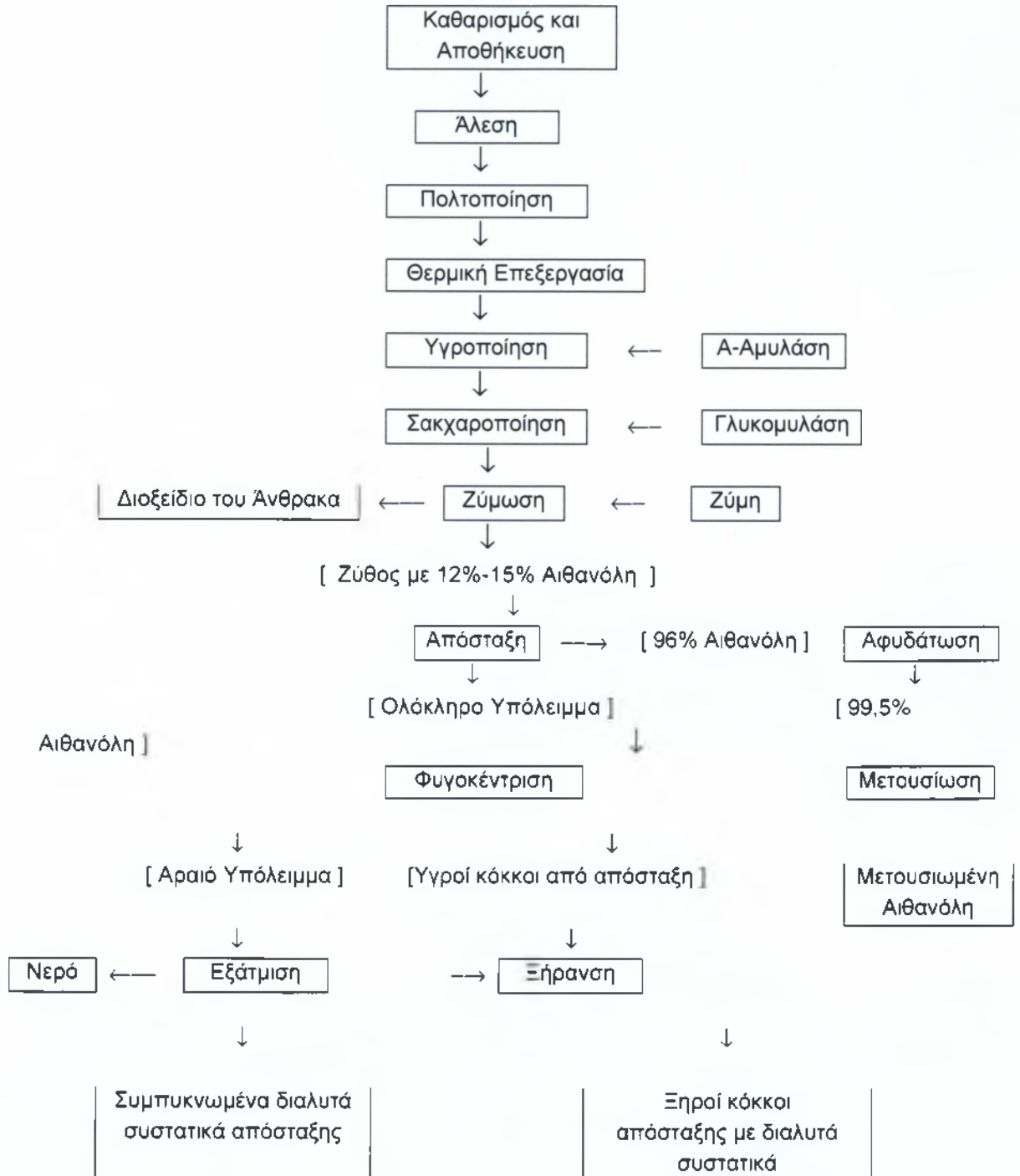
ξηραίνεται δίνοντας τους ξηρούς κόκκους απόσταξης (Distillers Dried Grain) με υγρασία 10%, στους οποίους προστίθεται το σιρόπι. Οι ξηροί κόκκοι απόσταξης με διαλυτικά συστατικά (Distillers Dried Grains with Solubles, DDGS) είναι η συνηθέστερη μορφή εμπορίας του υπολείμματος ως ζωοτροφή. Περιέχει 10-12% νερό και 30% πρωτεΐνη.

Το παραγόμενο κατά τη ζύμωση διοξείδιο του άνθρακα ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Σε ελάχιστες περιπτώσεις δεσμεύεται, καθαρίζεται και συμπιέζεται για να πωληθεί.



**Μονάδα παραγωγής βιοαιθανόλης (www.nrel.gov)
Αριστερά οι ζυμωτήρες - Δεξιά οι πύργοι απόσταξης**

ΞΗΡΗ ΑΛΕΣΗ



3.3.2. Καθαρισμός και αποθήκευση της πρώτης ύλης

Η πρώτη ύλη μετά την παραλαβή της καθαρίζεται και αποθηκεύεται σε σιλό. Σημαντικό πλεονέκτημα της παραγωγής βιοαιθανόλης από αμυλούχο πρώτη ύλη και συγκεκριμένα από σπόρους σιτηρών είναι η ευκολία αποθήκευσής τους. Μειώνοντας το ποσοστό υγρασίας στο 12% με 14%, οι απώλειες είναι ελάχιστες και ο χρόνος αποθήκευσης για καλή ποιότητα σπόρου, μπορεί να φτάσει το ένα έτος. Η σωστή διαχείριση του σπόρου επιβάλλει άριστο αερισμό και εβδομαδιαίες επιθεωρήσεις, ιδιαίτερα την άνοιξη και το φθινόπωρο που οι μεταβολές της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος είναι απότομες. Η θερμοκρασία και η υγρασία πρέπει να διατηρούνται στα επιθυμητά επίπεδα σε ολόκληρο τον όγκο του αποθηκευμένου σπόρου. Ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται όταν η ποιότητα του σπόρου είναι χαμηλή, όταν παρατηρείται σχηματισμός υγρασίας πάνω στους σπόρους, μούχλα, ή έντομα.

Συνήθως εκτός των μεγάλων σιλό για την αποθήκευση μεγάλων ποσοτήτων σπόρου υπάρχουν και ένα ή δύο μικρότερα που μεταφέρεται ο σπόρος για τις καθημερινές ανάγκες της μονάδας. [AgEBB, 1996].

3.3.3. Άλεση της πρώτης ύλης

Οι κόκκοι σιταριού, κριθαριού ή καλαμποκιού καθαρίζονται και αλέθονται, συνήθως σε σφυρόμυλους (hammermills) ή σε κυλινδρόμυλους (roller mills) [Singh, V., 2001] [Wyman, C. E., 1996] [Thornburg, R. H., 1998]. Σκοπός της αλέσεως είναι το σπάσιμο των κυτταρικών τοιχωμάτων ώστε να ελευθερωθεί το άμυλο για να μπορέσει στη συνέχεια να αναμειχθεί με νερό. Τα σωματίδια του προκύπτοντος «αλεύρου» (meal) πρέπει να

έχουν μέγεθος 3 - 3,5 mm. Μικρότερα ή μεγαλύτερα μεγέθη δημιουργούν προβλήματα στα επόμενα στάδια. [Wyman, C. E., 1996] [BBI International, 2003].

3.3.4. Επεξεργασία αλεσμένης πρώτης ύλης για την Παρασκευή σακχαρούχου χυμού

Έχουν ήδη περιγραφεί τα στάδια μετατροπής της αμυλούχου πρώτης ύλης σε αιθανόλη. Οι τεχνολογικές εξελίξεις όμως όσον αφορά την ξηρή αλευροποίηση έχουν ως αποτέλεσμα διαφοροποιήσεις της διαδικασίας. Στη συνέχεια θα περιγραφούν οι πιο διαδεδομένες σε εμπορική κλίμακα μέθοδοι.

Ασυνεχής (Batch cooking)

Ο παραδοσιακός τρόπος επεξεργασίας είναι αυτός του διαλείποντος έργου ή ασυνεχής (Batch Cooking) [Μπούκης, Ι. Φ., 1991].

Ο πολτός παρασκευάζεται σε ένα δοχείο και θερμαίνεται για να διαλυθεί το άμυλο και να ζελατινοποιηθεί. Στο μείγμα προστίθενται τα απαραίτητα χημικά (για ρύθμιση του PH κλπ) και η α-αμυλάση για τη μετατροπή του αμύλου σε δεξτρίνες. Το PH ρυθμίζεται μεταξύ 6,0 και 6,5 [Μπούκης, Ι. Φ., 1991] και η θερμοκρασία στους 93°C-149°C [BBI International, 2003].

Μετά την ολοκλήρωση αυτής της διαδικασίας, η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 60°C-66°C, το PH σε 4.5-5.0 και προστίθεται η γλυκοαμυλάση για την αποικοδόμηση των δεξτρινών σε ζυμώσιμα σάκχαρα [Μπούκης, Ι. Φ., 1991]. Εναλλακτικά το ένζυμο αυτό μπορεί να προστεθεί

μαζί με τη ζύμη. Υπάρχει δηλαδή η δυνατότητα να γίνεται η σακχαροποίηση παράλληλα με τη ζύμωση, πρακτική που έχει πλεονεκτήματα τα οποία θα συζητηθούν στη συνέχεια [Wyman, C. E., 1996]. Και στις δύο περιπτώσεις, το μείγμα ψύχεται περισσότερο, μέχρι τους 32°C και μεταφέρεται στο ζυμωτή. Το χρησιμοποιημένο δοχείο καθαρίζεται και η διαδικασία επαναλαμβάνεται [BBI International, 2003].

Συνεχής (Continuous Cooking)

Η διαφορά της ασυνεχούς από τη συνεχή επεξεργασία είναι ότι ενώ στην πρώτη το μείγμα βρίσκεται σε ένα δοχείο καθ' όλη τη διάρκειά της, στη δεύτερη τροφοδοτείται συνεχώς σε ένα σύστημα δοχείων και σωλήνων όπου ρέει για χρόνο αρκετό ώστε να προετοιμαστεί κατάλληλα για τη ζύμωση [BBI International, 2003].

Το άλευρο αναμιγνύεται με νερό και ο πολτός (slurry) που προκύπτει θερμαίνεται στους 120°C-150°C για μικρό χρονικό διάστημα, ώστε να διευκολυνθεί η διάλυση του αμύλου στο νερό και η ζελατινοποίησή του (mashing) [Thornburg, R. H., 1998]. Επιπλέον η υψηλή θερμοκρασία είναι απαραίτητη για την αποστείρωση του μείγματος. Η ύπαρξη ζημιογόνων βακτηρίων στον πολτό μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα, καθώς καταναλώνουν τα παραγόμενα σάκχαρα μειώνοντας την απόδοση και παράγουν ζημιογόνες ουσίες που δημιουργούν προβλήματα στη ζύμωση [Thornburg, R. H., 1998].

Στη συνέχεια ο πολτός ψύχεται στους 95°C και προστίθεται η α-αμυλάση. Το μείγμα ρέει διαμέσου ενός αντιδραστήρα (post liquefaction reactor) που αποτελείται από αναδευόμενα τμήματα για όσο χρόνο

χρειάζεται για να μετατραπεί το άμυλο σε δεξτρίνες. [Thornburg, R. H., 1998].

Έπειτα το μείγμα ψύχεται με νερό μέχρι θερμοκρασίας 60°C-65°C [Wyman, C. E., 1996] [Singh. V., 2001], προστίθεται η γλυκοαμυλάση και περνάει σε αναδευόμενο δοχείο για την τελική μετατροπή του σε ζυμώσιμα σάκχαρα. [Thornburg, R. H., 1998].

Μετά το τέλος της σακχαροποίησης το μείγμα που θα χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για τη ζύμωση ψύχεται μέχρι τους 32°C [BBI International, 2003].

Η διαδικασία της υδρόλυσης, όπως και κάθε άλλου σταδίου της παραγωγής έχει παραλλαγές αναλόγως του σχεδιασμού. Παραδείγματος χάριν μπορεί πρώτα να προστεθεί η α-αμυλάση στον πολτό στους 88°C για την υγροποίηση και μετά να προστεθεί αραιό υπόλειμμα και να αυξηθεί η θερμοκρασία στους 110°C για 20min πριν τη σακχαροποίηση [McAloon, A., 2000].

Μία συνήθης πρακτική είναι η α-αμυλάση να προστίθεται σε δύο φάσεις [BBI International, 2003]. Αρχικά για διευκόλυνση της διάλυσης του αμύλου στο νερό και μετά για την αποικοδόμηση του αμύλου, αφού έχει μεσολαβήσει ένα διάστημα σε υψηλή θερμοκρασία.

Η συνεχής θερμική επεξεργασία μπορεί να γίνει είτε με ατμό υπό πίεση (Pressurized cooking stage), είτε με ψεκασμό ατμού (Steam sparge) [BBI International, 2003].

Στη πρώτη περίπτωση που το μείγμα βράζει υπό πίεση, η απόδοση αυξάνεται λόγω πληρέστερης ζελατινοποίησης και χρησιμοποιείται μικρή ποσότητα ενζύμου.

Αυτή η μέθοδος συνεχούς επεξεργασίας είναι ευέλικτη, καθώς επιτρέπει διορθωτικές επεμβάσεις αν χρειαστεί, ενώ απαιτεί αυστηρό έλεγχο όλων των παραμέτρων και περιεκτικότητα σε στερεά λιγότερο του 40%. Τέλος είναι η οικονομικότερη μέθοδος και υπάρχει η δυνατότητα να συνδυαστεί με ταυτόχρονη σακχαροποίηση - ζύμωση.

Στην περίπτωση ψεκασμού ατμού προκαλείται αύξηση της θερμοκρασίας στα σημεία εφαρμογής του ατμού που μπορεί να προκαλέσει γρηγορότερη αποικοδόμηση του ενζύμου, αλλά μειώνεται ο χρόνος μετατροπής του αμύλου. [BBI International, 2003].

Η ασυνεχής επεξεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί με πιο παχύρρευστα μείγματα και επιτρέπει καλύτερο έλεγχο της διαδικασίας, αλλά έχει αυξημένο κόστος εργατικών και ενέργειας. Επίσης για την απρόσκοπτη λειτουργία της μονάδας δεν αρκεί ένα δοχείο, και το κόστος αγοράς δύο ή τριών είναι δυσανάλογα μεγάλο σε σχέση με την απόδοση. [BBI International, 2003].

Κατά τη συνεχή επεξεργασία ο χρόνος μέχρι την υδρόλυση σε ζυμώσιμα σάκχαρα είναι μικρότερος και απαιτούνται μικρότερες ποσότητες ένζυμων. Χρειάζεται όμως μεγαλύτερη προσοχή κατά το σχεδιασμό όσον αφορά τις διαδικασίες αποστείρωσης ιδιαίτερα όταν γίνεται ανακύκλωση νερού γιατί είναι ευκολότερο να μολυνθεί το μείγμα. [BBI International, 2003].

Μέρος του φρέσκου νερού που προστίθεται για την επεξεργασία μπορεί να αντικατασταθεί με ανακύκλωση νερού από άλλα τμήματα της μονάδας. Έτσι, μπορεί να αξιοποιηθεί το νερό από τους εξατμιστές (evaporators) με συμπύκνωσή του. [BBI International, 2003].

Επίσης μπορεί να ανακυκλωθεί ένα ποσοστό του αραιού υπολείμματος (backsetting) [Wyman, C. E., 1996]. Όταν ακολουθείται αυτή η πρακτική, χρειάζεται επισταμένος έλεγχος του ΡΗ (το αραιό υπόλειμμα ρίχνει το ΡΗ), της παρουσίας βακτηρίων και του ποσοστού στερεών στο υπόλειμμα, διότι δημιουργούν σοβαρά προβλήματα στην παραγωγική διαδικασία. Γενικά ανακυκλώνεται μέχρι 40% του αραιού υπολείμματος [BBI International, 2003]. Αυτή η πρακτική μειώνει όχι μόνο τις ανάγκες σε νερό αλλά και σε ενέργεια για θέρμανση, αφού η θερμοκρασία του αραιού υπολείμματος είναι τουλάχιστον 70°C. Επιπλέον το αραιό υπόλειμμα εφοδιάζει τον πολτό με θρεπτικά στοιχεία για τη ζύμη. [Wyman, C. E., 1996].

3.3.5. Ζύμωση

Η ζύμωση μπορεί να γίνει με δύο τύπους αντιδραστήρων, τον ασυνεχή και το συνεχή. Επίσης υπάρχει η δυνατότητα σύνδεσης συνεχών αντιδραστήρων στη σειρά. [Μπούκης, Ι. Φ., 1991].

Ασυνεχείς αντιδραστήρες

Ο πολτός μεταφέρεται στον ασυνεχή αναδευόμενο αντιδραστήρα (Batch Stirred Tank Reactor, BSTR) [Μπούκης, Ι. Φ., 1991] όπου προστίθεται η ζύμη (περίπου 1 κιλό ανά 8300 λίτρα πολτού) [BBI International, 2003]. Η θερμοκρασία διατηρείται στους 32°C και το ΡΗ σε 4,0-5,0 [Wyman, C. E., 1996].

Απαραίτητη για τον πολλαπλασιασμό και την ανάπτυξη των μικροοργανισμών που προκαλούν τη ζύμωση - συνήθως ο μύκητας

saccharomyces cerevisiae - [Μπούκης, Ι. Φ., 1991] [Thornburg, R. H., 1998] είναι η προσθήκη θρεπτικών στοιχείων και αέρα. Επίσης απαραίτητη είναι η απομάκρυνση της εκλυόμενης θερμότητας κατά τη διάρκεια της ζύμωσης που γίνεται με κυκλοφορία του πολτού μέσω εξωτερικών εναλλακτών [Hamilton, C., 2004] [Thornburg, R. H., 1998] [Tiffany, D. G., 2003]. Ο ρυθμός μετατροπής των σακχάρων σε αιθανόλη αυξάνεται μέχρι ένα σημείο και μετά βαθμιαία ελαττώνεται μέχρι τα κύτταρα της ζύμης να απενεργοποιηθούν από την υψηλή συγκέντρωση αλκοόλης [BBI International, 2003].

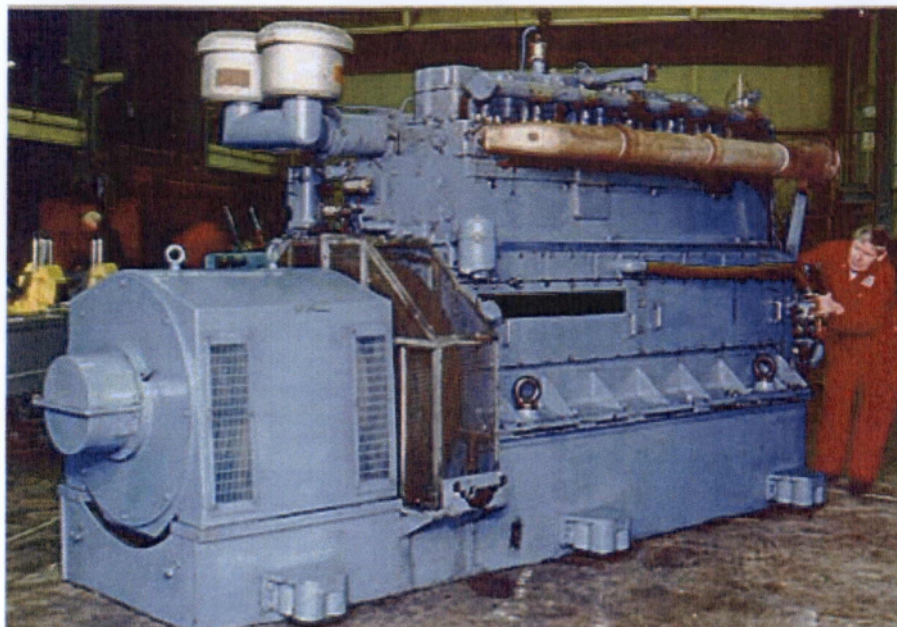
Η ζύμωση διαρκεί 48-72 ώρες [Μπούκης, Ι. Φ., 1991] [Wyman, C. E., 1996]. Ο πολτός που έχει υποστεί ζύμωση καλείται ζύθος (beer) και συνήθως πριν την απόσταξη αποθηκεύεται προσωρινά σε μία δεξαμενή (beer well), γεγονός που προσφέρει μία ευελιξία στη μετάβαση από το ζυμωτήρα στο σύστημα απόσταξης [BBI International, 2003] [Hamilton, C., 2004].

Το κόστος αγοράς των ασυνεχών αντιδραστήρων είναι χαμηλό, δεν απαιτείται ιδιαίτερος έλεγχος, ούτε εξειδικευμένη εργασία και οι πιθανότητες μόλυνσης είναι ελάχιστες αν ακολουθούνται οι συνήθεις πρακτικές αποστείρωσης του υλικού [BBI International, 2003] [Thornburg, R. H., 1998] [Çaylak, B., 1996]. Έχουν όμως το μειονέκτημα της χαμηλής παραγωγικότητας [Μπούκης, Ι. Φ., 1991].

Συνεχείς αντιδραστήρες

Υπάρχουν δύο τύποι αντιδραστήρων που λειτουργούν με συνεχή ροή. Οι συνεχείς αντιδραστήρες ανάδευσης (Continuous stirred tank

bioreactors, CSTB) και οι αντιδραστήρες εμβολικής ροής (Plug flow bioreactors, PFB) [Μπούκης, Ι. Φ., 1991].



Σε αυτούς τους αντιδραστήρες ο ζύθος ρέει με σταθερή ταχύτητα έτσι ο όγκος του υγρού μέσα στον αντιδραστήρα παραμένει επίσης σταθερός. Η ζύμη μπορεί να προστίθεται μαζί με το ζύθο ή παραμένει μέσα στον αντιδραστήρα σε ακινητοποιημένη μορφή (immobilized yeast) [Μπούκης, Ι. Φ., 1991].

Επίσης υπάρχει η δυνατότητα σύνδεσης δυο ή περισσότερων αντιδραστήρων σε σειρά (συνεχής ζύμωση, cascading). Σε αυτή την περίπτωση συνήθως στον πρώτο αντιδραστήρα αναπτύσσεται η ζύμη. Ο ζύθος ρέει μαζί με θρεπτικά στοιχεία και παρέχεται οξυγόνο για τις ανάγκες των μικροοργανισμών. Η θερμότητα που παράγεται εξαιτίας της ζύμωσης απομακρύνεται συνεχώς. [Thornburg, R. H., 1998].

Στη συνέχεια ο ζύθος μεταφέρεται με αντλίες στον επόμενο αντιδραστήρα στον οποίο προστίθεται επιπλέον ποσότητα ζύθου. Εκτός του πρώτου αντιδραστήρα, ανάγκη αερισμού δεν υφίσταται, η απομάκρυνση όμως της θερμότητας είναι απαραίτητη καθώς η θερμοκρασία πρέπει να διατηρείται στους 32°C (οπωσδήποτε κάτω από 34°C) καθ' όλη τη διάρκεια της ζύμωσης [Μπούκης, Ι. Φ., 1991] [Thornburg, R. H., 1998].

Συνήθως χρησιμοποιούνται τρεις ή τέσσερις αντιδραστήρες στη σειρά, όμως υπάρχουν και μονάδες με περισσότερους. Ο ζύθος τελικώς μεταφέρεται στη δεξαμενή προσωρινής αποθήκευσης.

Η ζύμωση διαρκεί περίπου 48 ώρες σε έναν συνεχή αντιδραστήρα και 10-18 ώρες σε αντιδραστήρες στη σειρά [Μπούκης, Ι. Φ., 1991]. Η συνεχής ζύμωση έχει μικρότερες απαιτήσεις σε εργασία και καθαρισμό, η μετάβαση μεταξύ των σταδίων της παραγωγής είναι ομαλότερη, αλλά χρειάζεται μεγαλύτερη προσοχή να μη μολυνθεί ο ζύθος [BNI International, 2003].

Η απομάκρυνση της θερμότητας γίνεται με τη βοήθεια νερού το οποίο ρέει σε κλειστό κύκλωμα. Περνάει διαδοχικά από τους ψυκτικούς πύργους στους οποίους ψύχεται και από τους εναλλάκτες μέσω των οποίων απορροφά θερμότητα από τον πολτό.[BBI International, 2003].

Η απαραίτητη ποσότητα ζύμης μπορεί να αγοραστεί, αλλά επειδή η επιλογή αυτή είναι δαπανηρή, συνήθως αγοράζεται μία μικρή ποσότητα και καλλιεργείται στη μονάδα. Αν και μία ποσότητα σακχάρων καταναλώνεται για την ανάπτυξή της, η ζύμη αυτή είναι καλύτερης ποιότητας. Η πρακτική αυτή απαιτεί πολύ καλό καθαρισμό προς αποφυγή μολύνσεων. [BBI International, 2003] [Novozymes, 2004].

Η παραγωγικότητα της συνεχούς ζύμωσης μπορεί να αυξηθεί με αύξηση του πληθυσμού των κυττάρων της ζύμης στους αντιδραστήρες, η οποία μπορεί να επιτευχθεί με την κατακράτησή τους μέσω ανακύκλωσης, ακινητοποίησης κλπ. [Μπούκης, Ι. Φ., 1991] [Çaylak, B., 1996].

Η επιλογή βιότυπων ζυμών με αντοχή σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αιθανόλης δρα αποτελεσματικά ενάντια στην ανασταλτική δράση της αιθανόλης. Το ίδιο ισχύει και για το διαχωρισμό της ανάπτυξης της ζύμης από την παραγωγή της αιθανόλης που μπορεί να γίνει εντελώς χωριστά ή στον πρώτο από μία σειρά αντιδραστήρων όπως ήδη περιγράφηκε (Novozymes, 2004). Η απομάκρυνση της αιθανόλης από το περιβάλλον της ζύμωσης (flash fermentation) είναι άλλος ένας τρόπος αντιμετώπισης του ίδιου προβλήματος [Μπούκης, Ι. Φ., 1991] [Novozymes, 2004].

3.3.6. Ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση

Στην περίπτωση της ασυνεχούς ζύμωσης, οι υψηλές συγκεντρώσεις γλυκόζης προκαλούν οσμωτικό σοκ στη ζύμη. Αυτό το πρόβλημα λύθηκε με την εφαρμογή ταυτόχρονης σακχαροποίησης και ζύμωσης (Simultaneous Saccharification and Fermentation, SSF). Τα απλά σάκχαρα μετατρέπονται σε αιθανόλη άμεσα, μειώνοντας το συνολικό χρόνο παραγωγής αιθανόλης και τον κίνδυνο μόλυνσεων. [Novozymes, 2004].

Η θερμοκρασία κατά τη διαδικασία είναι περίπου 35°C, κατάλληλη για τη ζύμη, αλλά χαμηλή για τη σακχαροποίηση η οποία επιβραδύνεται. Η επιβράδυνση αυτή όμως αντισταθμίζεται από την άμεση μετατροπή της γλυκόζης από τη ζύμη σε αιθανόλη. Η συγκέντρωση της γλυκόζης

παραμένει σε χαμηλά επίπεδα και έτσι περιορίζεται η ανασταλτική της δράση ως τελικό προϊόν στην σακχαροποίηση. [Wyman, C. E., 1996].

3.3.7. Ταυτόχρονη σακχαροποίηση, καλλιέργεια ζύμης και ζύμωση

Η μέθοδος της ταυτόχρονης σακχαροποίησης, καλλιέργειας ζύμης και ζύμωσης (Simultaneous Saccharification, Yeast Propagation and Fermentation, SSYPF) περιλαμβάνει τον πολλαπλασιασμό της ζύμης στη διαδικασία ταυτόχρονης σακχαροποίησης - ζύμωσης. Το αποτέλεσμα είναι βελτίωση της απόδοσης και ακόμη μεγαλύτερη μείωση των πιθανοτήτων μόλυνσης του υποστρώματος. [Novozymes, 2004].

3.3.8. Απόσταξη

Ο ζύθος που εξέρχεται από τους ζυμωτήρες τυπικά περιέχει αιθανόλη σε συγκέντρωση 12-15%, νερό, υπολείμματα και παραπροϊόντα της ζύμωσης [BBI International, 2003]. Τα υπολείμματα είναι μη ζυμώσιμα στερεά της πρώτης ύλης και κύτταρα ζύμης. Τα παραπροϊόντα της ζύμωσης περιλαμβάνουν γλυκερίνη, ακεταλδεύδη, ηλεκτρικό οξύ και ζυμέλαια, μείγμα δηλαδή ανώτερων αλκοολών. [Wyman, C. E., 1996] [Σακελλαρίδης, Π. Οδ., 1989].

Ο διαχωρισμός της αιθανόλης από τα υπόλοιπα συστατικά του ζύθου επιτυγχάνεται με τη μέθοδο της απόσταξης. Το σημείο ζέσεως της αιθανόλης είναι 78,3°C. Αυτή η διαφορά επιτρέπει το διαχωρισμό τους στη

συσκευή απόσταξης, καθώς με την άνοδο της θερμοκρασίας η αιθανόλη εξατμίζεται πρώτη και απομονώνεται. [BBI International, 2003].

Το σύστημα απόσταξης συνήθως αποτελείται από τρεις ή τέσσερις αποστακτικές στήλες. Ο ζύθος εισέρχεται στο μέσο της πρώτης στήλης. Η αιθανόλη εξατμίζεται και μεταφέρεται μαζί με υδρατμούς και άλλα πτητικά συστατικά (ανώτερες αλκοόλες, αλδεΐδες, κλπ) στο άνω άκρο της στήλης, ενώ τα μη ζυμώσιμα στερεά με το υπόλοιπο νερό πέφτουν στη βάση της και απομακρύνονται με άντληση για να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία. Από την κορυφή της πρώτης στήλης η αιθανόλη σε συγκέντρωση 40-75% περνάει στη δεύτερη στήλη όπου αφαιρείται επιπλέον νερό και η αιθανόλη φτάνει σε συγκέντρωση περίπου 95% κατά βάρος (96% κατ' όγκο). Στην τρίτη στήλη μεγιστοποιείται η ανάκτηση της αιθανόλης η οποία καθαρίζεται από ανεπιθύμητες ουσίες που τη συνοδεύουν μέχρι αυτό το στάδιο.(π.χ. ζυμέλαια) [BBI International, 2003].

Κάποιες φορές επιλέγεται να συνδυαστούν οι δύο τελευταίες στήλες σε μία. Επίσης μπορεί να προστεθεί μία ακόμη στήλη για μεγαλύτερη καθαρότητα τελικού προϊόντος. [BBI Internatioanl, 2003] [Singh, V., 2001].

Κατά τη διάρκεια της απόσταξης καταναλώνεται το μεγαλύτερο ποσοστό του χρησιμοποιούμενου στη μονάδα ατμού. Οι περισσότερες μονάδες εφαρμόζουν τεχνικές όπως η επανασυμπύκνωση ατμών ή η επαναχρησιμοποίηση ατμών στη διαδικασία για μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης [Μπούκης, Ι. Φ., 1991]. Για αυτό το λόγο οι στήλες θερμαίνονται με εναλλάκτες ατμού (steam heat exchangers) και όχι με ψεκασμό ατμού άμεσα (direct steam injection), ώστε να είναι δυνατή η ανάκτηση του ατμού ως συμπύκνωμα που είναι οικονομικότερη [BBI International, 2003].

Υπάρχουν και μονάδες που δουλεύουν με συστήματα απόσταξης εν κενώ (vacuum distillation) σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

3.3.9. Ανάκτηση άνυδρης βισαιθανόλης

Ο μέγιστος βαθμός συγκέντρωσης που μπορεί να φτάσει η αιθανόλη με την κλασσική απόσταξη είναι 96% κατ' όγκο (95% κατά βάρος). Αιτία αυτού του περιορισμού είναι η ύπαρξη αζεοτρόπου. Το μείγμα δηλαδή αιθανόλης νερού (αζεοτροπικό) στη συγκέντρωση αυτή έχει χαμηλότερο σημείο ζέσεως και από τα δύο συστατικά του, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να διαχωριστούν περαιτέρω αυξανόμενης της θερμοκρασίας. [Σακελλαρίδης, Π. Οδ., 1989] [BBI International, 2003].

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι αντιμετώπισης αυτού του προβλήματος. Παραδοσιακά χρησιμοποιείτο η αζεοτροπική απόσταξη, στην οποία συμμετείχε όμως το κυκλοεξάνιο (cyclohexane) το βενζένιο (benzene), χημικά ακριβά αλλά και επικίνδυνα [Novozymes, 2004]. Άλλωστε η όλη διαδικασία ήταν ακριβή και απαιτούσε μεγάλα ποσά ενέργειας.

Τα τελευταία χρόνια η αζεοτροπική απόσταξη έχει αντικατασταθεί από τα μοριακά κόσκινα (molecular sieves or molsieve) που φτιάχνονται από ζεόλιθο (zeolite) και είναι σωματίδια με μικροσκοπικούς πόρους. Η λειτουργία τους συνίσταται στην εκλεκτική απορρόφηση των μορίων νερού στους πόρους τους, ενώ τα μόρια της αιθανόλης περνούν ελεύθερα. Αυτό οφείλεται στο μέγεθος των πόρων του κόσκινου που είναι τόσο (3\AA) ώστε

να απορροφούνται τα μόρια του νερού που είναι μικρότερα (2,5Å) και να διαφεύγουν τα μόρια της αιθανόλης που είναι μεγαλύτερα (4Å). Η αιθανόλη που προκύπτει είναι 100% καθαρή ή πολύ κοντά στο 100%. [Novozymes 2004].

Η μέθοδος αυτή είναι οικονομικότερη της προηγούμενης. Η μονάδα απαλλάσσεται από το κόστος αγοράς της στήλης αζεοτροπικής απόσταξης και υπάρχει μία μείωση της καταναλισκόμενης ενέργειας της τάξης του 20% [Novozymes, 2004]. Τα μοριακά κόσκινα έχουν χαμηλό κόστος, είναι απλά και σταθερά στη λειτουργία τους, απαιτούν λιγότερη εργασία και είναι φιλικά προς το περιβάλλον. Επίσης υπάρχει η δυνατότητα να λειτουργήσουν ενοποιημένα με το σύστημα απόσταξης μειώνοντας τις ενεργειακές ανάγκες του συστήματος. [Novozymes, 2004] [Business Brains, 2002].

Η βιοαιθανόλη αφού αφυδατωθεί συμπυκνώνεται, ψύχεται και αποθηκεύεται.

3.3.10. Μετουσίωση

Η άνυδρη βιοαιθανόλη αναμιγνύεται με μικρές ποσότητες (2-5%) άλλων ουσιών, όπως η βενζίνη ή το ETBE, για να μην μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία τροφίμων. [Σακελλαρίδης, Π. Οδ., 1989] [Tiffany, D. G., 2003].

3.3.11. Υποπροϊόντα

Η παραγωγική διαδικασία που αναλύθηκε έχει δύο κύρια υποπροϊόντα: Διοξειδίο του άνθρακα και υπόλειμμα από την απόσταξη. Το υπόλειμμα και οι τύποι των ζωοτροφών που προκύπτουν από τα διάφορα

στάδια της επεξεργασίας του, περιγράφονται στη συνέχεια με βάση το καλαμπόκι ως πρώτη ύλη.

Διοξείδιο του άνθρακα

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) παράγεται σε μεγάλες ποσότητες, περίπου ένα κιλό ανά κιλό παραγόμενης αιθανόλης, κατά τη διάρκεια της ζυμώσεως. Το CO₂ καθαρίζεται (ανάκτηση υπολειμμάτων αιθανόλης) και μετά μπορεί απλώς να ελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα, ή να δεσμευτεί, να συμπιεστεί και να πωληθεί για χρήση στην παραγωγή αναψυκτικών, στην ψύξη και κατάψυξη τροφίμων, στην παραγωγή ξηρού πάγου και άλλες βιομηχανικές εφαρμογές. [Μπούκης, Ι. Φ., 1991] [BBI International, 2003].

Ελάχιστες μονάδες εκμεταλλεύονται εμπορικά το διοξείδιο του άνθρακα γιατί το κόστος του εξοπλισμού και τα λειτουργικά έξοδα είναι πολύ υψηλά. [BBI International, 2003].

Ολόκληρο υπόλειμμα

Ο πολτός που απομένει μετά την ανάκτηση της αιθανόλης με την απόσταξη είναι ένα μείγμα 10% στερεών - από τους κόκκους της πρώτης ύλης και τα κύτταρα της ζύμης - και 90% νερού και καλείται ολόκληρο υπόλειμμα (Whole Stillage [BBI, 2000].

«Στο υπόλειμμα περιέχονται: ινώδες υδατανθρακούχο υλικό, ζύμη υψηλής πρωτεϊνικής αξίας, πρωτεΐνες από την αρχική πρώτη ύλη, καθώς και μη ζυμούμενα στερεά και διαλυτές πρώτες ύλες όπως διάφορα ανόργανα (μέταλλα) και άλλα θρεπτικά υλικά», [Μπούκης, Ι. Φ., 1991].

Το ολόκληρο υπόλειμμα έχει μεγάλη διατροφική αξία ως ζωοτροφή, αλλά πρέπει να δοθεί για τροφή μέσα σε μία μέρα [BBI, 2000]. Επιπλέον είναι δύσκολη η διαχείριση και η μεγάλων ποσοτήτων με τόση

περιεκτικότητα σε νερό (παραγωγή 572.000 λίτρων ανά 100 τόνους επεξεργασμένης πρώτης ύλης χονδρικά) [BBI, 2000].

Ως επί το πλείστον, ακολουθεί περαιτέρω επεξεργασία η οποία συνίσταται στο διαχωρισμό του ολόκληρου υπολείμματος με φυγοκέντρηση σε δύο προϊόντα: τους υγρούς κόκκους από απόσταξη (DWG, Distillers Wet Grain or dryer feed) και το αραιό υπόλειμμα (Thin stillage) [Singh, V., 2001] [BBI, 2000].

Υγροί κόκκοι από απόσταξη

Οι υγροί κόκκοι από απόσταξη περιέχουν 55% με 65% υγρασία και περνούν άλλο ένα στάδιο επεξεργασίας, αυτό της ξήρανσης [BBI, 2000]. Αν-σε ελάχιστες περιπτώσεις- δεν ξηραθούν, συνήθως αναμειγνύονται με τα συμπυκνωμένα διαλυτά συστατικά απόσταξης και πωλούνται ως ζωοτροφή. Το μειονέκτημα αυτής της μορφής είναι ότι δεν διατηρείται πολύ, περίπου δύο εβδομάδες σε κρύο καιρό και δεν ξεπερνάει τη μία εβδομάδα το καλοκαίρι [Rendell, Sl, 2004] [BBI International, 2003]. Η σύσταση των υγρών κόκκων από απόσταξη φαίνεται στον πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3.: Τυπική ανάλυση υγρών κόκκων από απόσταξη

Υγρασία	% προϊόντος	70%
Ξηρή ουσία	% προϊόντος	30%
Πρωτεΐνες	% ξηρής ουσίας	27%
Εύπεπτες ουσίες	% ξηρής ουσίας	69,9%
Λίπος	% ξηρής ουσίας	4,6%
Ενέργεια που μπορεί να μεταβολιστεί	MJ/Kg ξηρής ουσίας	10,6%

Πηγή: Rendell, Stuart, Australian Biofuels Pty Ltd, July 2004. "Fuel Ethanol production in the Murray and Murrumbidgee river regions of Australia", presented in Griffith and Moama, NSW.

Ξηροί κόκκοι απόσταξης

Από την ξήρανση των υγρών κόκκων προκύπτουν οι ξηροί κόκκοι απόσταξης (DDG, Distillers Dried Grain) που περιέχουν 10% υγρασία και 30% πρωτεΐνη Αν και οι υγροί κόκκοι προτιμώνται από τα βοοειδή και πιθανώς να έχουν μια ελάχιστα μεγαλύτερη πρωτεϊνική αξία, οι ξηροί κόκκοι είναι πολύ πιο εύκολο να μεταφερθούν και να αποθηκευτούν [BBI, 2000].

Αραιό υπόλειμμα

Το αραιό υπόλειμμα είναι ένα υγρό που περιέχει 2% με 5% ξηρής ουσίας υπό μορφή λεπτότατων σωματιδίων. Η σύνθεσή του διαφέρει αναλόγως της διαδικασίας παραγωγής, αλλά γενικά περιέχει 5% με 10% πρωτεΐνη, ίνες, λίπη και έλαια [BBI, 2000].

Ένα ποσοστό του αραιού υπολείμματος μπορεί να ανακυκλωθεί προστιθέμενο στον πολτό κατά τη θερμική του επεξεργασία [Wyman, C. E., 1996]. Το υπόλοιπο ως επί το πλείστον περνά σε επόμενο στάδιο επεξεργασίας, εκτός από κάποιες περιπτώσεις που πωλείται σε κοντινά αγροκτήματα ως συμπλήρωμα ζωοτροφών [BEI, 2000].

Συμπυκνωμένα διαλυτά συστατικά απόσταξης

Τα συμπυκνωμένα διαλυτά συστατικά απόσταξης (CDS, Condensed Distillers Solubles or thick stillage) προκύπτουν από συμπύκνωση μέσω εξάτμισης του αραιού υπολείμματος. Το παχύρευστο αυτό σιρόπι έχει συγκέντρωση 35% με 40% σε στερεά και μπορεί να ακολουθήσει δύο οδούς: να πωληθεί ως συμπλήρωμα ζωοτροφής (μέσα σε 2-3 ημέρες), ή να προστεθεί στους ξηρούς κόκκους απόσταξης. Η τελευταία επιλογή που ακολουθείται συνήθως δίνει τους ξηρούς κόκκους απόσταξης με διαλυτά συστατικά (DDGS Distillers Dried Grains with Solubles). [BBI, 2000] [BBI International, 2003].

Ξηροί κόκκοι απόσταξης με διαλυτά συστατικά

Η προσθήκη του σιροπιού στους ξηρούς κόκκους αυξάνει την ποσότητα και τη διατροφική τους αξία και λύνει το πρόβλημα εμπορίας του υγρού προϊόντος. Πρόκειται για την πιο συνήθη μορφή εμπορίας του υπολείμματος από την απόσταξη του ζύθου μίας μονάδας παραγωγής βιοαιθανόλης. Το σιρόπι προστίθεται στους κόκκους πριν ξηραθούν (DWG) και το τελικό προϊόν έχει 10-12% υγρασία, περίπου 30% πρωτεΐνες και 8-9% λίπος. [Singh, V., 2001] [BBI, 2000].

Η ξήρανση του υπολείμματος (DDG και DDGS) γίνεται σε διαφόρων τύπων ξηραντήρες. Το ποσοστό της υγρασίας δεν πρέπει να ξεπερνάει το 10-12% γιατί το προϊόν υποβαθμίζεται. Λιγότερη από 10% υγρασία σημαίνει επιπλέον ενέργεια για την ξήρανση και έχει ως αποτέλεσμα πολύ σκόνη κατά τη μεταφορά. Όταν εμπεριέχονται υπόλοιπα σακχάρων, το προϊόν αλλοιώνεται (καψαλίζεται) κατά την ξήρανση και δημιουργούνται κηλίδες. [BBI International, 2003].

Πριν την ξήρανση αναμειγνύονται οι υγροί κόκκοι με λίγο ήδη ξηραμένο προϊόν για ρύθμιση της περιεχόμενης υγρασίας σε 25-30% πριν την εισαγωγή στον ξηραντήρα [BBI International, 2003].

Η ποιότητα του προϊόντος είναι πολύ σημαντική, αφού η πώλησή του αποφέρει περί το 30% των συνολικών εσόδων της μονάδας [Rendell, S., 2004]. Εκτός της περιεχόμενης υγρασίας σημαντική είναι η σύσταση και το χρώμα του, που όταν προέρχεται από καλαμπόκι είναι χρυσαφί [BBI International, 2003].

Η ζωοτροφή αυτή προορίζεται κυρίως για βοοειδή. Σε χοίρους και πουλερικά μπορεί να χορηγηθεί μόνο σε περιορισμένες ποσότητες, λόγω του υψηλού ποσοστού ινωδών ουσιών που περιέχει [Leanne, L., 2004].

3.3.12. Ανάγκες της μονάδας σε νερό

Η παραγωγή βιοαιθανόλης από σπόρους σιτηρών έχει μεγάλες απαιτήσεις σε νερό. Όπως έχει ήδη φανεί από την περιγραφή της παραγωγικής διαδικασίας, το νερό χρησιμοποιείται με δύο τρόπους:

- Ως συστατικό (process water) που έρχεται σε επαφή με το προϊόν (π.χ. το νερό που προστίθεται στο άλευρο για την πολτοποίηση).
- Ως μέσο για διάφορες λειτουργίες (non-process water) που δεν έρχεται σε επαφή με το προϊόν. Ως μέσο, το νερό χρησιμοποιείται για ψύξη, για θέρμανση, για παραγωγή ατμού κ.α. [BBI International, 2003].

Η ποιότητα του νερού είναι πολύ σημαντική για την εύρυθμη λειτουργία της μονάδας. Για το λόγο αυτό προβλέπεται σύστημα επεξεργασίας του νερού πριν τη χρησιμοποίησή του. Νερό χαμηλής ποιότητας μπορεί να προκαλέσει συσσώρευση αλάτων, διάβρωση και ανάπτυξη μικροβίων στον εξοπλισμό με αποτέλεσμα μείωση της απόδοσης και φθορά των μηχανημάτων. [BBI International, 2003].

Η ποσότητα του φρέσκου νερού (make up water) που χρειάζεται στη μονάδα εξαρτάται από τη χρησιμοποιούμενη τεχνολογία. Το συνολικά καταναλισκόμενο νερό είναι περισσότερο, αλλά ένα μέρος του καλύπτεται με δέσμευση του απορριπτόμενου από διάφορα στάδια της διαδικασίας νερού και ανακύκλωση του. Οποσδήποτε φρέσκο νερό χρησιμοποιείται στον λέβητα. Επίσης στους ψυκτικούς πύργους το νερό ανακυκλώνεται αλλά προστίθεται φρέσκο για να καλύψει τις απώλειες λόγω εξάτμισης. [BBI, 2000].

3.3.13. Ενεργειακές ανάγκες της μονάδας

Μία μονάδα παραγωγής βιοαιθανόλης έχει υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις. Περίπου τα δύο τρίτα της δαπανούμενης θερμικής ενέργειας χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ατμού και περί το ένα τρίτο για την ξήρανση του υπολείμματος. Ο ατμός χρησιμοποιείται κυρίως στην εξάτμιση, στην θέρμανση του πολτού και στην απόσταξη. Η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας είναι πολύ μικρότερη. Λόγω του ότι το ενεργειακό κόστος είναι από τα σημαντικότερα της μονάδας γίνονται συνεχείς προσπάθειες βελτίωσης του σχεδιασμού και της χρησιμοποιούμενης τεχνολογίας, με αποτέλεσμα η ποσότητα της απαιτούμενης ενέργειας να μειώνεται συνεχώς [BBI International, 2003].

Σημαντική οικονομία ενέργειας γίνεται με την ανακύκλωση ρευστών. Παραδείγματος χάριν χρησιμοποιώντας το νερό που θερμαίνεται από μία διαδικασία σε κάποια άλλη που απαιτεί θερμό νερό ως συστατικό ή μέσω των εναλλακτών. Οι εναλλάκτες χρησιμοποιούνται σε όλα τα στάδια της παραγωγής για θέρμανση, ψύξη, συμπύκνωση ή εξάτμιση. Η χρήση τους περιορίζει τις ανάγκες για ατμό ή κρύο νερό, μειώνοντας το κόστος για ενέργεια. Στο εσωτερικό τους μπορεί να κυκλοφορεί νερό, πολτός, ζύθος, υπόλειμμα ή αιθανόλη. Επίσης η επανασυμπύεση ατμού αντί παραγωγής νέου είναι πολύ αποδοτικότερη. [BBI International, 2003].

Αν χρησιμοποιείται θερμικός οξειδωτής (thermal oxidizer) για την επεξεργασία των αέριων αποβλήτων, μπορεί να συνδυαστεί με εναλλάκτες ώστε η θερμότητα που αποβάλλεται από το σύστημα να χρησιμοποιείται είτε για τη προθέρμανση των εισερχομένων καυσαερίων είτε στην ξήρανση του υπολείμματος. Ακόμη καλύτερα, ένας ατμοπαραγωγός ανάκτησης

(Heat Recovery Steam Generator) σε αυτή τη θέση μπορεί να αντικαταστήσει πλήρως το λέβητα. [BBI International, 2003].

Για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της μονάδας χρησιμοποιείται φυσικό αέριο διότι είναι η φθηνότερη επιλογή. Συμπληρωματικά πρέπει να είναι διαθέσιμη και μία δεύτερη πηγή ενέργειας (π.χ. προπάνιο) για περιπτώσεις διακοπής της παροχής φυσικού αερίου. [BBI International, 2003] [BBI, 2000].

Τις ανάγκες σε φυσικό αέριο μπορεί να περιορίσει η επεξεργασία του απορριπτόμενου νερού με αναερόβια χώνευση μέσω της οποίας παράγεται βιοαέριο που μπορεί να αξιοποιηθεί ως πηγή υγείας. [BBI International, 2003] [Novozymes, 2004].

Η εισαγωγή τεχνολογιών συμπαραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας (Cogeneration of Heat and Power, CHP) μπορεί να συμβάλλει στην εξοικονόμηση ενέργειας. Αξιοποιώντας διάφορες πηγές ενέργειας (π.χ. ανανεώσιμες), τεχνολογίες όπως η καύση, η αεριοποίηση και η αναερόβια χώνευση παράγουν ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα με τη μορφή ατμού ή θερμού νερού. [Novozymes, 2004].

3.3.14. Ζύμη – ένζυμα – χημικά

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα ένζυμα που χρησιμοποιούνται για την υδρόλυση είναι η α-αμυλάση και η γλυκοαμυλάση. Για τη ζύμωση η συνηθέστερη επιλογή είναι ο ζυμομύκητας *Saccharomyces Cerevisiae*.

Σε μία μονάδα παραγωγής αιθανόλης χρειάζονται κάποια χημικά για τη θρέψη της ζύμης, για ρύθμιση του PH, για συντήρηση του εξοπλισμού, για καθαρισμό κ.λ.π. Επίσης απαραίτητη είναι η χρήση αντιαφριστικών,

διότι ο σχηματισμός αφρού είναι συνηθισμένο φαινόμενο της παραγωγής με δυσάρεστα αποτελέσματα. [BBI International, 2003].

Το είδος και οι ποσότητες των ενζύμων και χημικών εξαρτώνται από τη διαδικασία παραγωγής και τον εξοπλισμό κάθε μονάδας. Στους πίνακες 3.4 και 3.5 παρατίθενται δύο παραδείγματα των αναγκών μίας μονάδας σε ένζυμα και χημικά. Τα στοιχεία προέρχονται από προσφορές δύο μεγάλων ευρωπαϊκών εταιριών για την κατασκευή μονάδας παραγωγής βιοαιθανόλης.

Πίνακας 3.4.: Ποσότητες ενζύμων και χημικών για την παραγωγή 1000 λίτρων αιθανόλης (πρώτη ύλη, καλαμπόκι περιέχον 70% άμυλο)

Ένζυμα		
A-αμυλάση (Novo 120 I)	λίτρα	1,0 – 1,25
AMG (Novo 300 L)	λίτρα	1,4 -1,8
Χημικά		
H ₂ SO ₄ συγκ. (94%)	κιλά	15
Καυστική σόδα (50%)	κιλά	35
Χλωριούχο ασβέστιο (68%)	κιλά	2
Φωσφορικό διαμμώνιο	κιλά	3
Καθαριστικοί παράγοντες		Μικρές ποσότητες
Αντιαφριστικοί παγάγοντες	κιλά	0 -0,1

Πηγή: Προσφορά μεγάλης αυστριακής εταιρίας για εγκατάσταση μονάδας παραγωγής βιοαιθανόλης στην Ελλάδα προς το Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών. (1999).

Στον πίνακα 3.4 φαίνονται οι ανάγκες σε ένζυμα και χημικά ανά 1000 λίτρα παραγόμενης βιοαιθανόλης με πρώτη ύλη καλαμπόκι που περιέχει 70% άμυλο.

Πίνακας 3.5.: Ποσότητες ενζύμων και χημικών ανά ώρα και ανά έτος για μία μονάδα παραγωγής 70.000 τόνων αιθανόλης ανά έτος

	Κατανάλωση ανά ώρα	Κατανάλωση ανά έτος
Αντιαφριστικό έλαιο	2,5 κιλά / ώρα	20 τόνοι / έτος
NaOH, καυστική σόδα 50%	53 κιλά / ώρα	424 τόνοι / έτος
H ₂ SO ₄ θειικό οξύ 96%	50 κιλά / ώρα	400 τόνοι / έτος

H ₃ PO ₄ , φωσφορικό οξύ 75%	5 κιλά / ώρα	40 τόνοι / έτος
Ένζυμα (περίπου)	30 κιλά / ώρα	800.000 ευρώ / έτος

Πηγή: Προσφορά μεγάλης φινλανδικής εταιρίας για εγκατάσταση μονάδας παραγωγής βιοαιθανόλης στην Ελλάδα προς το Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών. (1999).

3.3.15. Διαχείριση αποβλήτων

Αέρια απόβλητα

Η μεγαλύτερη πηγή ρυπογόνων εκπομπών στην ατμόσφαιρα από σε μία μονάδα παραγωγής βιοαιθανόλης είναι η ξήρανση του υπολείμματος (περίπου 60% των συνολικών εκπομπών) καθώς το περιεχόμενο νερό που εξατμίζεται συμπαρασύρει επιβλαβείς οργανικές ουσίες (Volatile Organic Compounds, VOCs). Παλαιότερα χρησιμοποιούνταν πλυντρίδες καυσαερίων που μείωναν κατά 60-70% τις ουσίες αυτές στο απορριπτόμενο αέριο, αλλά τις μετέφεραν στο απορριπτόμενο από το σύστημα νερό.

Ο θερμικός οξειδωτής (thermal oxidizer) μετατρέπει αυτές τις ενώσεις σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό χρησιμοποιώντας θερμική ενέργεια. Προσφέρει πάνω από 99% διάσπαση των VOCs, μεγάλη μείωση των στερεών σωματιδίων και των οσμών και λειτουργεί πολύ αποδοτικότερα. [BBI International, 2003] [Novozymes, 2004]

Υγρά απόβλητα

Η εισαγωγή της αναερόβιας χώνευσης αποτελεί μία ελκυστική λύση στη διαχείριση του απορριπτόμενου από την παραγωγή νερού και μπορεί να συνδυαστεί και με αερόβια χώνευση. Με τη αναερόβια χώνευση οι περιεχόμενες οργανικές ενώσεις μετατρέπονται σε μεθάνιο (βιοαέριο) που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας μειώνοντας τις απαιτήσεις σε φυσικό αέριο. [BBI International, 2003].

Το προκύπτον νερό μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί στην παραγωγή σε αντίθεση με παλιότερα που ανακυκλωνόταν μόνο ένα ποσοστό, καθώς η περιεκτικότητα σε οργανικές ουσίες δημιουργούσε προβλήματα στη ζύμωση. Έτσι νερό απορρίπτεται μόνο από τους ψυκτικούς πύργους και το σύστημα επεξεργασίας του φρέσκου νερού, αν και πλέον υπάρχουν διαδικασίες που καταλήγουν σε μηδενική ή σχεδόν μηδενική απόρριψη νερού από τη μονάδα, περιορίζοντας ταυτόχρονα τις ανάγκες για φρέσκο νερό [Novozymes, 2004].

3.3.16. Εργαστηριακές αναλύσεις

Η ύπαρξη εργαστηρίου είναι απαραίτητη για την ορθή λειτουργία της μονάδας και την εξασφάλιση ποιοτικού προϊόντος. Οι εργαστηριακές αναλύσεις που πρέπει να γίνονται σύμφωνα με το BBI International, June 2003, "Ethanol Plant Development Handbook", BBI International, fourth edition, 2003, αφορούν τα εξής:

- Μέγεθος σωματιδίων του αλεσμένου αλεύρου
- Ποσοστό υγρασίας στην πρώτη ύλη
- Ποσοστό υγρασίας στην αιθανόλη

- Παρουσία προσμίξεων στην αιθανόλη
- Ανάλυση περιεχομένων στο μείγμα σακχάρων
- ΡΗ μείγματος
- Ισοδύναμο δεξτρόζης (γλυκόζης)

3.3.17. Συστήματα ελέγχου της παραγωγής

Τα σύγχρονα συστήματα ελέγχου είναι πολυσύνθετα και έχουν πολλές δυνατότητες. Η παρακολούθηση και ο έλεγχος όλων των διαδικασιών από ένα κεντρικό υπολογιστή και η επεξεργασία των δεδομένων προς εξαγωγή χρήσιμων πληροφοριών έχουν βελτιώσει τη λειτουργία των μονάδων βιοαιθανόλης. Καθώς συλλέγεται πλήθος στοιχείων ακόμα και οι μικρότερες αλλαγές μιας παραμέτρου καταγράφονται και αναλύονται με αποτέλεσμα τον περιορισμό των αποκλίσεων από τις άριστες τιμές και συνεπώς τη μείωση του κόστους την αύξηση της απόδοσης, αλλά και τη μείωση των αναγκών σε ανθρώπινο δυναμικό. [Novozymes, 2004].

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα προαναφερόμενα, ένα πρώτο συμπέρασμα που προκύπτει, είναι ότι η αναδυόμενη χρήση των βιοκαυσίμων αποτελεί μια από τις βασικές εκφάνσεις της πράσινης επιχειρηματικότητας. Η αιθανόλη και το βιοντίζελ είναι τα δύο σημαντικότερα είδη βιοκαυσίμων, που προσφέρουν και το πλεονέκτημα της συμμόρφωσης των χωρών με τις δεσμεύσεις του πρωτοκόλλου του Κιότο, στο πλαίσιο της μείωσης των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου.

Η εφαρμογή των βιοκαυσίμων συντελεί στην παραγωγή θερμότητας για βιομηχανικές χρήσεις, στην παραγωγή ηλεκτρισμού, ενώ παράλληλα λειτουργεί και ως υποκατάστατο του πετρελαίου στις μεταφορές.

Ανάμεσα στις παγκόσμιες συγκυρίες που ευνοούν τη χρήση τους, είναι η αυξανόμενη εξάρτηση της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ) από τις εισαγωγές ορυκτών καυσίμων με την απορρέουσα συνεπαγόμενη ενεργειακή ανασφάλεια που προκαλεί, το διαρκώς διογκούμενο οικολογικό πρόβλημα από τις εκπομπές ρύπων, αλλά και το συνολικό πρόβλημα ζήτημα των κλιματικών αλλαγών, αιχμή του οποίου συνιστά το φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Η επαναστατικότητα της χρήσης των βιοκαυσίμων θεωρείται δεδομένη. Οι παράπλευρες παρενέργειες επιπτώσεις όμως αρχίζουν να κάνουν την εμφάνισή τους λαμβάνοντας ευρύτερες οικονομικές και κοινωνικές διαστάσεις. Η μετατροπή γεωργικών προϊόντων σε καύσιμα σηματοδοτεί την εγκατάλειψη των παραδοσιακών μεθόδων αλλά και των προϊόντων καλλιέργειας, γεγονός που σε πρώτο επίπεδο δε συνιστά απειλή, λαμβάνοντας υπόψη πως ΗΠΑ, Ευρώπη, Κίνα, Ιαπωνία και άλλες

χώρες έχουν δεσμευτεί να καλύπτουν το 10% των αναγκών τους από βιοκαύσιμα.

Η κριτική που ασκείται στη χρήση των βιοκαυσίμων εδράζεται σε τρία επίπεδα: Σε πρώτο επίπεδο η εγκατάλειψη παραδοσιακών προϊόντων και μορφών καλλιέργειας αναμένεται μακροπρόθεσμα να οδηγήσει στη μη αξιοποίηση εκείνων των προϊόντων που αποτελούν το συστατικό πλεονέκτημα κάθε περιοχής, γέννημα-θρέμμα της κάθε έκτασης, με συνέπεια την απώλεια της φυσικής ανταγωνιστικότητάς τους, κάτι που αποτελεί το συγκριτικό αποτέλεσμα κάθε περιοχής. Για πολλούς η καθολική επιβολή παραγωγής βιοκαυσίμων μέσω της κοινοτικής εναρμόνισης των κρατών-μελών της ΕΕ, δημιουργεί αμφιβολίες ως προς τη μελλοντική δυνατότητα των παραγωγών, να επιστρέψουν στο παραδοσιακό know how. Με άλλα λόγια το έδαφος, το κλίμα και οι υπόλοιποι φυσικοί πόροι προδιαγράφουν τις δυνατότητες που έχει αυτή η χώρα. Άλλες δυνάμεις έχουν μια φυσική προδιάθεση για την παραγωγή συγκεκριμένων προϊόντων, η διατήρηση της τεχνογνωσίας των οποίων απειλείται σε βάθος χρόνου.

Σε ένα δεύτερο επίπεδο η διεύρυνση της εκμετάλλευσης των αγροτικών καλλιεργειών για την παραγωγή βιοκαυσίμων και κυρίως της αιθανόλης, εκτιμάται πως θα συντελέσει στην εκχέρσωση σημαντικού τμήματος των δασών. Μεγάλα τροπικά δάση στη Βραζιλία (η οποία μαζί με τις ΗΠΑ αποτελούν τους δύο μεγαλύτερους παραγωγούς βιοκαυσίμων), αποψιλώνονται καθημερινά, με αποτέλεσμα οι παρούσες εκτάσεις να μην επαρκούν και ενώ οι αγρότες να επεκτείνουν τις δραστηριότητές τους σε παρθένα εδάφη. Το οικολογικό αυτό πρόβλημα που προκαλείται από την αλόγιστη χρήση των βιοκαυσίμων, επιφέρει εμπόδια στην ομαλή διατήρηση

της διατροφικής αλυσίδας, εκμηδενίζοντας ουσιαστικά το όφελος της μείωσης εκπομπών ρύπων.

Σε ένα τρίτο επίπεδο η ταχεία ανάπτυξη παραγωγής βιοκαυσίμων έχει ήδη πολλαπλασιάσει τις ανάγκες σε προϊόντα από τα δάση, αυξάνοντας δραστικά τις τιμές βασικών ειδών διατροφής. Αρκετοί διεθνείς οργανισμοί, μεταξύ των οποίων ο ΟΗΕ και ο ΟΟΣΑ έχουν επισημάνει τους κινδύνους που εγείρει η απότομη αύξηση της ζήτησης των βιοκαυσίμων. Όπως προβλέπει ο Οργανισμός Τροφίμων του ΟΗΕ, η ζήτηση για βιοκαύσιμα θα αυξηθεί κατά 170% τα επόμενα τρία χρόνια, ενώ έκθεση του ΟΟΣΑ προβλέπει αύξηση στην τιμή των τροφίμων που θα κυμανθεί μεταξύ του 20% και 50% την επόμενη δεκαετία. Σημαντική αύξηση καταγράφεται σε μια σειρά από βασικά είδη διατροφής (δημητριακά, σιτηρά), στα οποία βασίζεται η παραγωγή βιοκαυσίμων.

Οι αρνητικές συνέπειες από τη χρήση βιοκαυσίμων επιφέρουν αναστάτωση στις αγορές, ενώ ταυτόχρονα η προστιθέμενη αξία που προκύπτει από τη μείωση εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα εξουδετερώνεται από τα οικολογικά προβλήματα που η ίδια η χρήση γεννά.

Οι ενστάσεις και οι φόβοι εξαιτίας του ανταγωνισμού ανάμεσα στη χρήση καλλιεργειών για την παραγωγή τροφίμων για την παγκόσμια αγορά βιοκαυσίμων, καθιστά επιτακτική την κανονιστική διαμόρφωση προτύπων για την εύρυθμη και λειτουργική ανάπτυξη της παγκόσμιας αγοράς βιοκαυσίμων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη βιβλιογραφία

1. AEA Technology, 2003. "International resource costs of biodiesel and bioethanol", Department of Transport, UK.
2. AgEBB, 1996. "General Information on Grain Drying, Storage and Management", part of the Missouri System of Crop Production, Extension Manual 165, Agricultural Electronic Bulletin Board.
3. Ahlberg, R., Gennart, J.-P., Mitchell, R. E., Schulte-Koerne, Thomas, M. E. Vahervuori, H., Vrijhof, H. and Watts, C. D., August 2001. "An Environmental Risk Assessment of MTBE Use in Europe", ECETOC/EFOA Task Force on Environmental Risk Assessment of MTBE.
4. Armstrong, Sarah R., March 1999. "Ethanol. Brief Report on its Use in Gasoline", Cambridge Environmental Inc., Sponsored by the Renewable Fuels Association.
5. BBI International, June 2003. "Ethanol Plant Development Handbook", BBI International, fourth edition, 2003.
6. Berg, Christoph, April 2004. "World Fuel Ethanol Analysis and Outlook", www.distill.com.
7. Bryan & Bryan, Inc., January 2000. "Iowa Ethanol Plant Pre-Feasibility Study", BBI.
8. BUSINESS BRAINS Ethanol Project Consultants, 2002. "Molecular Sieve Dehydration", www.ethanolindia.net
9. Çaylak, Belkis and Fazilet Vardar Sukan, 1996. "Comparison of Different Production Processes for Bioethanol", Turk J Chem 22 (1998), 351-359, Tübitak.
10. Coltrain, David, 2001. "Economics of Ethanol", Arthur Capper Cooperative Center Department of Agriculture Economics Kansas State Economics. Risk and Profit 2001 Conference, Holiday Inn, Manhattan, Kansas. August 16-17, 2001.
11. DiPardo, Joseph, 2002. "Outlook for Biomass Ethanol Production and Demand", ETA, DOE. www.eia.doe.gov

12. Elam, Nils, 2000. "Alternative fuels (ethanol), in Sweden", Investigation and evaluation for IEA Bioenergy, Task 27 by Atrax Energi AB September -00.
13. Grassi, Giuliano, 2003. "Microdistillery for decentralized Bioethanol production", LAMNET, .Project no. ICA4-CT-2001-10106, FTA, Florence, WIP, Munich, EUBIA, Brussels.
14. Hamilton, Chris, 18 March 2004. "Biofuels Made Easy", presentation to Melbourne Branch, Lurgi Pacific Pty Ltd.
15. Hellenic Republic Ministry of Development Directorate General for Energy, Renewable Energy Sources and Energy Saving Directorate, July 2004. "1st National Report regarding promotion of the use of biofuels or other Renewable fuels for transport in Greece for the period 2005-2010 (Article 4 of Directive 2003/30/EC)".
16. Kavalov, Boyan, January 2004. "Biofuel potentials in the EU", Joint research center, European Commission.
17. Krishnan, M.S., Taylor, F., Davison, B.H. and NP. Nghiem, 2000. "Economic analysis of fuel ethanol production from corn starch using fluidized-bed bioreactors", Bioresource Technology, Volume 75, Issue 2, November 2000, pages 99-105, Elsevier Science Ltd.
18. Labeille, P., Baret, J. L., Beaux, Y. and F. Duchiron, 1996. "Comparative study of wheat flour saccharification and ethanol production with two glucoamylase preparations", Industrial Crops and Products 6 (1997) 291-295, Elsevier Science Ltd.
19. Lee, Hyunok, Glauber, Joseph W. and Daniel A. Summer, 1994. "Increased industrial uses of agricultural commodities: policy, trade and ethanol", Contemporary Economic Policy, July 1994 v12 n3 p22(

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Διαμαντίδης, Γρηγόρης, 1990. «Εισαγωγή στη Βιοχημεία», University Studio Press.
2. Καραμάνος, Ανδρέας Ι., 1994. «Τα σιτηρά των ευκρατών κλιμάτων», Ανωτάτη Γεωπονική Σχολή Αθηνών.
3. Λόης, Ευριπίδης, Ιανουάριος 2005. «Το Μέλλον και οι Προοπτικές των Εναλλακτικών Καυσίμων», Παρουσίαση στο 1^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Εναλλακτικών Καυσίμων, Ιανουάριος 25-28 2005, Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου.
4. Μπούκης, Ι. Φ., Ιούνιος 1991. «Μελέτη διερεύνησης τεχνολογιών παραγωγής αιθανόλης από βιομάζα, με χημικο-βιολογική μετατροπή», Κέντρο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (Κ.Α.Π.Ε.).
5. Σακελλαρίδης, Παύλος Οδ., 1989. «Χημεία Τόμος Β», Εκδόσεις Ιδρύματος Ευγενίδου.
6. Σφήκας, Α. Γ., 1992. «Ειδική Γεωργία Ι. Σιτηρά, Ψυχανθή και Χορτοδοτικά φυτά», Α. Π. Θ., Υπηρεσία δημοσιευμάτων.
7. Τσέκος, Ι. και Ε. Κουκόλη, 1989. «Βοτανική Τόμος Α'», Εκδοτικός Οίκος αδελφών Κυριακίδη.
8. Υπουργείο Οικονομίας και Οικονομικών, Νοέμβριος 2004. Σχέδιο Νόμου «Κίνητρα Ιδιωτικών Επενδύσεων για την Οικονομική Ανάπτυξη και την Περιφερειακή Σύγκλιση».
9. Φρασσάρη, Θ. και Π. Δρούκα — Λιαπάτη, 1987. «Χημεία», Οργανισμός Εκδόσεων Διδακτικών Βιβλίων.

Συνδέσεις

www.dei.gr

www.depa.gr

www.elke.gr

www.europa.eu.int/comm/energy_transport

www.minagric.gr

www.statistics.gr

www.vpan.gr