



Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας  
Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Περιβαλλοντική Κατάλυση για  
Αντιρρύπανση και Παραγωγή Καθαρής Ενέργειας

**Διπλωματική Εργασία**  
**«Αξιοποίηση βιοελαίου για παραγωγή βιοκαυσίμων και  
χημικών προστιθέμενης αξίας»**

**Τεχοβίτου Τριανταφυλλιά**

**Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Κορδούλη Αναστασία Ελένη**

**Πάτρα, Σεπτέμβριος 2026**

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία της φοιτήτριας Τεχοβίτου Τριανταφυλλιάς που την εκπόνησε. Στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης ο συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημόσιου δανεισμού, παρουσίασης στο κοινό και ψηφιακής διάχυσής τους διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο το χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του συγγραφέα/δημιουργού ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του συγγραφέα/δημιουργού. Ο συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.

**Αξιοποίηση βιοελαίου για παραγωγή βιοκαυσίμων και χημικών  
προστιθέμενης αξίας**

Τεχοβίτου Τριανταφυλλιά

Επιτροπή Επίβλεψης Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια:

Αναστασία Ελένη Κορδούλη

Επίκουρη καθηγήτρια Τμήματος Χημείας,  
Πανεπιστημίου Πατρών

Συν-Επιβλέπων Καθηγητής:

Σογομών Μπογοσιάν

Καθηγητής Τμήματος Χημικών  
Μηχανικών, Πανεπιστημίου Πατρών

Πάτρα, Σεπτέμβριος 2026

*Ευχαριστίες*

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους καθηγητές του Ελληνικού Ανοικτού Πανεπιστημίου για τις γνώσεις που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Θα ήθελα επίσης, να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτριά μου, κα. Κορδούλη Αναστασία Ελένη, για την πολύτιμη καθοδήγηση και την στήριξή της σε όλη την πορεία της εργασίας μου. Τέλος, ευχαριστώ από καρδιάς την οικογένειά μου για την αγάπη, την υπομονή και την στήριξη που έδειξαν σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

## Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζει την αξιοποίηση του βιοελαίου για την παραγωγή βιοκαυσίμων και χημικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, στο πλαίσιο της ανάγκης για μετάβαση σε πιο βιώσιμες μορφές ενέργειας και σε τεχνολογίες που στηρίζουν την κυκλική οικονομία. Η αυξανόμενη εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα, η επιβάρυνση του περιβάλλοντος και η ανάγκη περιορισμού των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, καθιστούν απαραίτητη τη στροφή προς τις ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Στο πλαίσιο αυτό, η βιομάζα παρουσιάζεται ως εξαιρετικά σημαντική πρώτη ύλη, καθώς μπορεί να προέλθει από γεωργικά, δασικά, βιομηχανικά και αστικά υπολείμματα, καθιστώντας δυνατή την ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας, καυσίμων και χημικών. Η εργασία ξεκινά με την εξέταση των βασικών ειδών βιομάζας, εστιάζοντας στις αμυλούχες/σακχαρούχες, στις τριγλυκεριδικές και στις λιγνοκυτταρινούχες πηγές. Κάθε κατηγορία χαρακτηρίζεται από διαφορετικές δυνατότητες εκμετάλλευσης, αλλά και διαφορετικούς περιορισμούς. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη λιγνοκυτταρινούχο βιομάζα, η οποία, ως άφθονη και μη βρώσιμη ύλη χαμηλού κόστους, μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς. Ωστόσο, η σύνθετη σύσταση της βιομάζας από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη απαιτεί στάδια προεπεξεργασίας, ώστε να διευκολυνθεί η μετατροπή της σε χρήσιμα προϊόντα. Στη συνέχεια, η έρευνα εστιάζει στο βιοέλαιο και τις θερμοχημικές μεθόδους παραγωγής του, εξετάζοντας κυρίως τις τεχνικές της πυρόλυσης και της υδροθερμικής υγροποίησης. Η ταχεία πυρόλυση ξεχωρίζει ως μέθοδος παραγωγής, αφού εξασφαλίζει υψηλές αποδόσεις σε βιοέλαιο, όταν οι συνθήκες θερμοκρασίας, ρυθμού θέρμανσης και χρόνου παραμονής είναι κατάλληλα ελεγχόμενες. Παράλληλα, η υδροθερμική υγροποίηση παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για πρώτες ύλες με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία, επειδή δεν απαιτείται προηγούμενη ξήρανση της βιομάζας. Το βιοέλαιο που παράγεται είναι ένα σύνθετο μείγμα από φαινόλες, κετόνες, αλδεϋδες και οργανικά οξέα, γεγονός που του προσδίδει σημαντικές δυνατότητες αξιοποίησης, αλλά παράλληλα δημιουργεί και αρκετά τεχνικά εμπόδια. Ένα από τα κύρια σημεία της μελέτης αυτής αποτελεί η ανάγκη για αναβάθμιση του βιοελαίου. Οι ιδιότητες του ακατέργαστου βιοελαίου, όπως η υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου, η οξύτητα και η περιεκτικότητα σε νερό, υποβαθμίζουν τη θερμογόνο δύναμή του και καθιστούν την αποθήκευσή του δύσκολη λόγω της αστάθειάς του. Τα χαρακτηριστικά αυτά καθιστούν το βιοέλαιο ακατάλληλο για άμεση

χρήση, και απαραίτητη τη βελτίωση της ποιότητάς του. Για τον σκοπό αυτό εξετάζονται διαφορετικές μέθοδοι αναβάθμισης, όπως η υδρογονοαποξυγόνωση, η καταλυτική πυρόλυση, η εστεροποίηση, η απόσταξη υπό κενό, η μοριακή απόσταξη, η επεξεργασία πλάσματος, η ηλεκτροχημική υδρογόνωση, η εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά, η εκχύλιση με υπερήχους, η γαλακτωματοποίηση και οι τεχνολογίες μεμβρανών. Η υδρογονοαποξυγόνωση ξεχωρίζει ως μέθοδος, καθώς αναβαθμίζει ποιοτικά το βιοέλαιο μειώνοντας το οξυγόνο και αυξάνοντας την απόδοσή του σε ενέργεια, ωστόσο η εφαρμογή της αντιμετωπίζει περιορισμούς που σχετίζονται με την υψηλή κατανάλωση υδρογόνου, το κόστος και την απενεργοποίηση των καταλυτών. Η αξιοποίηση του αναβαθμισμένου βιοελαίου μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή διαφόρων βιοκαυσίμων, όπως βιοντίζελ, πράσινο ντίζελ, βιοβενζίνη, καύσιμα αεροπορίας, αέριο σύνθεσης και βιοϋδρογόνο. Παράλληλα, οι χημικές ενώσεις που περιέχει μπορούν να λειτουργήσουν ως πρόδρομες ενώσεις για τη σύνθεση προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως φαινολικές ενώσεις, οργανικά οξέα, κετόνες και άλλα χημικά ενδιάμεσα. Έτσι, το βιοέλαιο δεν θεωρείται απλώς ένα εναλλακτικό καύσιμο, αλλά μια βάση για τη δημιουργία σύγχρονων βιοδιυλιστηρίων, όπου η παραγωγή ενέργειας συνδυάζεται με την παραγωγή χημικών προϊόντων. Τέλος, εξετάζονται οι τεχνοοικονομικές προκλήσεις και οι μελλοντικές προοπτικές της αξιοποίησης του βιοελαίου. Το κόστος παραγωγής και αναβάθμισης, οι απαιτήσεις σε υδρογόνο, ο σχεδιασμός των αντιδραστήρων, η μεταφορά θερμότητας και η διάρκεια ζωής των καταλυτών αποτελούν βασικά ζητήματα που επηρεάζουν την εφαρμογή των τεχνολογιών σε βιομηχανική κλίμακα. Παρά τα εμπόδια, η δημιουργία πιο αποτελεσματικών καταλυτών, η βελτίωση των μεθόδων παραγωγής και η χρήση αποβλήτων ως πρώτων υλών μπορούν να κάνουν το βιοέλαιο μια πραγματικά βιώσιμη λύση.

### **Λέξεις – Κλειδιά**

Βιοέλαιο, Λιγνοκυτταρινούχος Βιομάζα, Πυρόλυση, Αναβάθμιση βιοελαίου, Βιοκαύσιμα, Χημικά προστιθέμενης αξίας.

# Valorization of bio-oil for biofuels and value- added chemicals production

Techovitou Triantafyllia

## Abstract

This thesis examines the utilization of biooil for the production of biofuels and high value-added chemicals, in the context of the need to transition to more sustainable forms of energy and technologies that support the circular economy. The growing dependence on fossil fuels, the environmental impact, and the need to reduce greenhouse gas emissions make a shift toward renewable raw materials essential. In this context, biomass is considered as an extremely important raw material, which can be derived from agricultural, forestry, industrial, and municipal waste, enabling the simultaneous production of energy, fuels, and chemicals. The study begins by examining the main types of biomass, focusing on starchy/sugar, triglyceride, and lignocellulosic sources. Each category is characterized by different exploitation possibilities, but also by different limitations. Particular emphasis is placed on lignocellulosic biomass, which, as an abundant, low-cost, non-edible material, can be used to produce second-generation biofuels. However, the complex composition of this type of biomass—consisting of cellulose, hemicellulose, and lignin—requires pretreatment steps to facilitate its conversion into useful products. The study then focuses on bio-oil and the thermochemical methods used for its production, examining primarily the techniques of pyrolysis and hydrothermal liquefaction. Fast pyrolysis stands out as a production method, as it ensures high yields of bio-oil when the conditions of temperature, heating rate, and residence time are properly controlled. At the same time, hydrothermal liquefaction is of particular interest for raw materials with high moisture content because no prior drying of the biomass is required. The bio-oil produced is a complex mixture of phenols, ketones, aldehydes, and organic acids, a fact that gives it significant potential for

utilization but also creates several technical challenges. One of the main points of this study is the need for upgrading bio-oil. The properties of crude bio-oil, such as its high oxygen concentration, acidity, and water content, reduce its calorific value and make it difficult to store due to its instability. These characteristics make the bio-oil unsuitable for direct use and make it necessary to improve its quality. For this purpose, different upgrading methods are examined, such as hydrodeoxygenation, catalytic pyrolysis, esterification, vacuum distillation, molecular distillation, plasma treatment, electrochemical hydrogenation, supercritical fluid extraction, ultrasound extraction, emulsification, and membrane technologies. Hydrodeoxygenation stands out as a method because it improves the quality of bio-oil by reducing its oxygen content and increasing its energy yield; however, its application faces limitations related to high hydrogen consumption, cost, and catalyst deactivation. The utilization of upgraded bio-oil can lead to the production of various biofuels, such as biodiesel, green diesel, bio-gasoline, aviation fuels, synthesis gas, and biohydrogen. At the same time, the chemical compounds it contains can serve as precursors for the synthesis of high-value-added products, such as phenolic compounds, organic acids, ketones, and other chemical intermediates. Thus, bio-oil is not considered merely an alternative fuel, but rather a basis for the development of modern biorefineries, where energy production is combined with the production of chemical products. Finally, the techno-economic challenges and future prospects of bio-oil utilization are examined. Production and upgrading costs, hydrogen requirements, reactor design, heat transfer, and catalyst lifespan are key issues that affect the implementation of these technologies on an industrial scale. Despite the obstacles, the development of more effective catalysts, improvements in production methods, and the use of waste as raw materials can make bio-oil a truly sustainable solution.

**Keywords**

Bio-oil, Lignocellulosic biomass, Pyrolysis, Bio-oil upgrading, Biofuels, Value-added chemicals

## Περιεχόμενα

|                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------|-----|
| Περίληψη.....                                                      | v   |
| Abstract .....                                                     | vii |
| Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων .....                                 | xii |
| Κατάλογος Πινάκων .....                                            | xiv |
| Συντομογραφίες & Ακρωνύμια.....                                    | xv  |
| 1. Εισαγωγή.....                                                   | 1   |
| 2. Η βιομάζα ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.....                     | 12  |
| 2.1 Αμυλούχος /σακχαρούχος βιομάζα.....                            | 13  |
| 2.2 Τριγλυκεριδική βιομάζα.....                                    | 16  |
| 2.3 Λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα.....                                | 19  |
| 3. Το βιοέλαιο ως προϊόν βιομάζας.....                             | 25  |
| 3.1 Ανάγκη για αξιοποίηση και αναβάθμιση του βιοελαίου.....        | 29  |
| 3.2 Χημική σύσταση και χαρακτηριστικά του βιοελαίου .....          | 33  |
| 4. Προεπεξεργασία της βιομάζας για την παραγωγή του βιοελαίου..... | 37  |
| 4.1 Μέθοδοι θερμικής προεπεξεργασίας.....                          | 39  |
| 4.1.1 Τερφάρισμα.....                                              | 39  |
| 4.1.2 Έκρηξη ατμού .....                                           | 41  |
| 4.1.3 Υδροθεμική προεπεξεργασία .....                              | 44  |
| 4.2 Μέθοδοι χημικής προεπεξεργασίας .....                          | 48  |
| 4.2.1 Προεπεξεργασία με οξύ και αλκάλια.....                       | 48  |
| 4.2.2 Προεπεξεργασία με ιοντικά υγρά.....                          | 51  |
| 4.2.3 Διόγκωση ινών αμμωνίας (AFEX) .....                          | 54  |
| 4.3 Βιολογική προεπεξεργασία .....                                 | 57  |
| 5. Χαρακτηριστικά και παραγωγή βιοελαίου .....                     | 60  |
| 5.1 Οι ιδιότητες του βιοελαίου και η εμπορική του αξία.....        | 60  |
| 5.2 Μέθοδοι παραγωγής βιοελαίου.....                               | 62  |
| 5.2.1 Αργή πυρόλυση (slow pyrolysis).....                          | 63  |
| 5.2.2 Ταχεία πυρόλυση (fast pyrolysis ) .....                      | 65  |
| 5.2.3 Στιγμιαία πυρόλυση (flash pyrolysis) .....                   | 68  |
| 5.2.4 Καταλυτική πυρόλυση (catalytic pyrolysis) .....              | 70  |

|                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.2.5 Υδροθερμική υγροποίηση (HTL) .....                                                     | 74  |
| 5.2.6 Συνυγροποίηση (co-liquefaction).....                                                   | 78  |
| 5.2.7 Υδρογόνωση.....                                                                        | 79  |
| 5.3 Βιομηχανικές εφαρμογές του βιοελαίου .....                                               | 80  |
| 6. Μέθοδοι μετεπεξεργασίας και αναβάθμισης του βιοελαίου .....                               | 83  |
| 6.1 Μέθοδοι καταλυτικής αναβάθμισης .....                                                    | 83  |
| 6.1.1 Καταλυτική πυρόλυση .....                                                              | 83  |
| 6.1.2 Εστεροποίηση .....                                                                     | 86  |
| 6.2 Μέθοδοι θερμικής αναβάθμισης .....                                                       | 89  |
| 6.2.1 Απόσταξη υπό κενό.....                                                                 | 89  |
| 6.2.2 Μοριακή απόσταξη .....                                                                 | 91  |
| 6.3 Μέθοδοι αναβάθμισης με υδρογόνο .....                                                    | 94  |
| 6.3.1 Υδρογονοαποξυγόνωση (HDO).....                                                         | 94  |
| 6.3.2 Επεξεργασία πλάσματος .....                                                            | 98  |
| 6.3.3 Ηλεκτροχημική υδρογόνωση .....                                                         | 100 |
| 6.4 Άλλες μέθοδοι αναβάθμισης .....                                                          | 103 |
| 6.4.1 Διαχωρισμός μεμβράνης .....                                                            | 103 |
| 6.4.2 Εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό .....                                                   | 105 |
| 6.4.3 Γαλακτωματοποίηση.....                                                                 | 107 |
| 6.4.4 Εκχύλιση με υπερήχους .....                                                            | 109 |
| 7. Παραγωγή βιοκαυσίμων και προϊόντων προστιθέμενης αξίας από βιοέλαιο .....                 | 114 |
| 7.1 Βιοκαύσιμα .....                                                                         | 114 |
| 7.2 Προϊόντα προστιθέμενης αξίας.....                                                        | 116 |
| 7.2.1 Καρβοξυλικά οξέα .....                                                                 | 116 |
| 7.2.2 Φουρφουράλη και άλλα φουρανικά παράγωγα .....                                          | 117 |
| 7.2.3 Κετόνες και αλδεϋδες.....                                                              | 117 |
| 7.2.4 Φαινολικές ενώσεις.....                                                                | 118 |
| 7.2.5 Σάκχαρα .....                                                                          | 118 |
| 8. Τεχνοοικονομική ανάλυση του βιοελαίου, προκλήσεις και περιορισμοί στην κλιμάκωση<br>..... | 120 |
| 8.1 Κόστος διαδικασίας παραγωγής και αναβάθμισης του βιοελαίου.....                          | 120 |
| 8.2 Προκλήσεις για τη μεταφορά θερμότητας και το σχεδιασμό του αντιδραστήρα ...              | 122 |
| 8.3 Ο χρόνος ζωής του καταλύτη και η αναγέννησή του .....                                    | 125 |

|                                                        |     |
|--------------------------------------------------------|-----|
| 8.4 Απαιτήσεις υδρογόνου στην παραγωγή βιοελαίου ..... | 126 |
| 9.Μελλοντικές προοπτικές.....                          | 129 |
| 10. Συμπεράσματα .....                                 | 132 |

## **Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων**

Εικόνα 1.1. Βλάβες που προκαλούνται από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων και τη βιομηχανία των ορυκτών καυσίμων και λύσεις για μια δίκαιη μετάβαση σε καθαρές εναλλακτικές λύσεις

Εικόνα 1.2. Η ταξινόμηση των βιοκαυσίμων και οι γενεές τους.

Εικόνα 1.3. Διάγραμμα μετατροπής της βιομάζας σε βιοέλαιο και του βιοελαίου σε προϊόντα προστιθέμενης αξίας

Εικόνα 2.1 Σχηματική απεικόνιση των διαφορετικών κατηγοριών και γενεών βιοκαυσίμων με βάση τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών τους.

Εικόνα 2.2 Σχηματική αναπαράσταση της προεπεξεργασίας λιγνοκυτταρινούχων υποστρωμάτων

Εικόνα 2.3 Ο συντακτικός τύπος της κυτταρίνης.

Εικόνα 2.4 Δομικές μονάδες της ημικυτταρίνης.

Εικόνα 2.5. Χημική δομή των μονομερών της λιγνίνης.

Εικόνα 3.1. Σχηματική αναπαράσταση της αξιοποίησης του βιοελαίου και του βιοκάρβουνου με βάση την ολοκληρωμένη ιδέα του βιοδυλιστηρίου.

Εικόνα 3.2 Τεχνικές αναβάθμισης/κλασματοποίησης του βιοελαίου.

Εικόνα 3.3 Προτεινόμενες χημικές ομάδες που προέρχονται από συστατικά βιομάζας.

Εικόνα 4.1 Προεπεξεργασίες για την αναβάθμιση του βιοελαίου με τα πιθανά κύρια προϊόντα και τα παραπροϊόντα τους.

Εικόνα 4.2 Διάγραμμα Van-Krevelen για διαφορετική βιομάζα με φρέσκια βιομάζα.

Εικόνα 4.3 Σχηματική απεικόνιση εξοπλισμού έκρηξης ατμού.

Εικόνα 4.4 Διαμόρφωση αντιδραστήρων για προεπεξεργασία βιομάζας με έκρηξη ατμού  
α) Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου b) Αντιδραστήρας συνεχούς ροής.

Εικόνα 4.5 Διάγραμμα φάσεων του νερού.

Εικόνα 4.6 Αλλαγές των τριών κύριων συστατικών μετά από αλκαλική προεπεξεργασία.

Εικόνα 4.7 Προεπεξεργασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας με τη χρήση ιοντικών υγρών.

Εικόνα 4.8 Οι επιδράσεις της AFEX στην προσβασιμότητα της κυτταρίνης.

Εικόνα 4.9 Η διάταξη του αντιδραστήρα AFEX και το σύστημα θέρμανσης.

Εικόνα 4.10 Σχηματική αναπαράσταση της προεπεξεργασίας της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας

Εικόνα 5.1. Συνθέσεις βιοελαίου που προέρχονται από διάφορες πρώτες ύλες βιομάζας.

Εικόνα 5.2 Αντιδράσεις και προϊόντα από την ταχεία πυρόλυσης της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας.

Εικόνα 5.3 Διαδικασία καταλυτικής πυρόλυσης.

Εικόνα 5.4 Ροή διεργασίας αντιδραστήρα HTL διαλείποντος έργου.

Εικόνα 5.5 Ροή διεργασίας αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας στην HTL.

Εικόνα 6.1 Αναβάθμιση βιοελαίου μέσω της καταλυτικής πυρόλυσης.

Εικόνα 6.2 Αντίδραση εστεροποίησης του βιοελαίου.

Εικόνα 6.3 Συσκευή απόσταξης κενού διαλείποντος έργου.

Εικόνα 6.4 Τυπικές αντιδράσεις που περιλαμβάνονται στην HDO.

Εικόνα 6.5 Σύστημα παραγωγής αναβαθμισμένου βιοελαίου βασισμένο στην κατάλυση σύζευξης πλάσματος.

Εικόνα 6.6 Ηλεκτροχημικό κελί για αναβάθμιση βιοελαίου.

Εικόνα 6.7 Σχηματική απεικόνιση διαχωρισμού μεμβράνης βιοελαίου.

Εικόνα 6.8. Ένα ημισυνεχές σύστημα υπερκρίσιμης εκχύλισης CO<sub>2</sub>.

Εικόνα 6.9 a) Τύπος γαλακτώματος. b) Τιμές HLB για διαφορετικά γαλακτώματα και συμπεριφορές μείγματος.

## **Κατάλογος Πινάκων**

Πίνακας 1. Διαδικασίες/τεχνολογίες για την παραγωγή της πρώτης γενιάς βιοκαυσίμων

Πίνακας 2. Συνθήκες διεργασίας πυρόλυσης και αποδόσεις προϊόντος.

Πίνακας 3. Ιδιότητες βιοελαίου και ορυκτών καυσίμου.

Πίνακας 4. Επίδραση της υδροθερμικής προεπεξεργασίας στις ιδιότητες της βιομάζας

Πίνακας 5. Επίδραση της όξινης προεπεξεργασίας στις ιδιότητες της βιομάζας και στη διαδικασία πυρόλυσης.

Πίνακας 6. Βιομάζα που χρησιμοποιείται στην αργή πυρόλυση, οι αποδόσεις του βιοεξανθρακώματος και του βιοελαίου, και οι τιμές θερμαντικής αξίας.

Πίνακας 7. Τα χαρακτηριστικά και η τεχνική σκοπιμότητα των τριών διεργασιών πυρόλυσης.

Πίνακας 8 Παράμετροι διεργασίας πυρόλυσης και HTL.

Πίνακας 9. Επισκόπηση των μεθόδων μετεπεξεργασίας για την αναβάθμιση βιοελαίου

## **Συντομογραφίες & Ακρωνύμια**

|      |                                                      |
|------|------------------------------------------------------|
| AFEX | Διόγκωση Ινών Αμμωνίας                               |
| FCC  | Μονάδα Καταλυτικής Πυρόλυσης σε Ρευστοποιημένη Κλίνη |
| FT   | Fischer-Tropsch                                      |
| GC   | Αέρια Χρωματογραφία                                  |
| GCV  | Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη                            |
| HDO  | Υδρογονοαποξυγόνωση                                  |
| HHV  | Τιμή Θερμογόνου Δύναμης                              |
| HLB  | Τιμή Ισορροπίας Υδρόφιλου-Λιπόφιλου                  |
| HTL  | Υδροθερμική Υγροποίηση                               |
| LCB  | Λιγνοκυτταρινούχος Βιομάζα                           |
| SPMD | Μοριακή Απόσταξη Μικρής Διαδρομής                    |

## 1. Εισαγωγή

Η κλιματική αλλαγή θεωρείται μια από τις πιο σοβαρές προκλήσεις της σύγχρονης εποχής μας, καθώς επιφέρει επιπτώσεις που αφορούν τόσο το περιβάλλον, όσο και την κοινωνία και την οικονομία. Τα ακραία καιρικά φαινόμενα, οι παρατεταμένες ξηρασίες, η όξυνση των ωκεανών και η υπερθέρμανση του πλανήτη είναι άρρηκτα συνδεδεμένα με τη χρήση των ορυκτών καυσίμων και την αδιάκοπη αύξηση των αερίων του θερμοκηπίου (1,2). Από τις επιστημονικές μελέτες, επιβεβαιώνεται ότι αυτές οι εκπομπές προκαλούν ταχύτατη αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της γης και ενισχύουν τις οικολογικές και κοινωνικές επιπτώσεις της κλιματικής κρίσης (1).

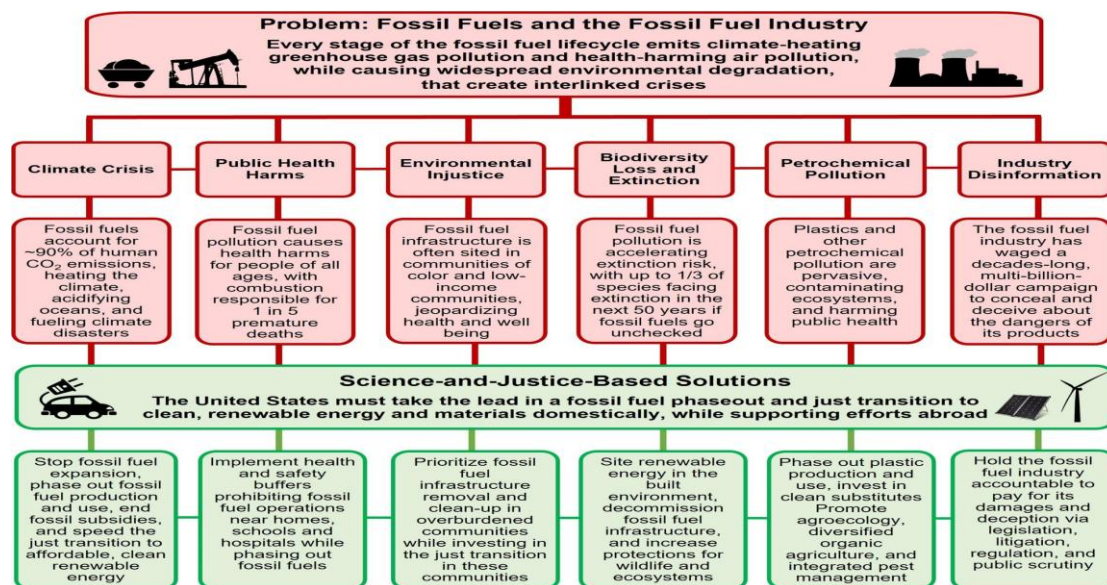
Παρά τις διαδοχικές προειδοποιήσεις που έχει δώσει η επιστημονική κοινότητα, η παγκόσμια παραγωγή ενέργειας εξακολουθεί να στηρίζει σε μεγάλο ποσοστό τη χρήση των μη ανανεώσιμων πηγών. Πρόσφατα στοιχεία αναφέρουν, ότι το 80% της παγκόσμιας ενεργειακής προσφοράς, εξακολουθεί να παρέχεται από τα ορυκτά καύσιμα (3). Αντίθετα, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αποτελούν μόλις το 6,75% της συνολικής παραγωγής ενέργειας για το έτος 2022, οι οποίες παραμένουν σε χαμηλά επίπεδα και δεν έχουν ξεπεράσει ούτε το 10% του παγκόσμιου ενεργειακού μείγματος (4).

Η εξάρτηση αυτή δεν περιορίζεται μόνο στον περιβαλλοντικό τομέα, αλλά συνδέεται τόσο με κοινωνικές όσο και οικονομικές συνέπειες. Το 80% περίπου του παγκόσμιου πληθυσμού, ζει σε χώρες που εξαρτώνται από την εισαγωγή ορυκτών καυσίμων, με αποτέλεσμα να καθίστανται ευάλωτοι σε αυξήσεις τιμών έξι δισεκατομμύρια άνθρωποι (2). Σημαντικές αιτίες οικονομικής ανασφάλειας, ανιχνεύονται στην αστάθεια των αγορών ενέργειας καθώς και στις συνεχείς διακυμάνσεις στην προσφορά και στη ζήτηση. Επιπροσθέτως, η καύση του άνθρακα και των πετρελαϊκών προϊόντων συνεχίζει να αποτελεί τη βασική πηγή της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, επιταχύνοντας τη συσσώρευση των αερίων του θερμοκηπίου, γεγονός που προκαλεί σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και στην ποιότητα ζωής (5).

Είναι πλέον δεδομένο ότι απαιτείται μια σταδιακή μείωση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα, καθιστώντας αναγκαία τη μετάβαση σε καθαρές μορφές ενέργειας. Έτσι, για να αποφευχθούν οι δυσμενείς επιπτώσεις, η παγκόσμια επιστημονική κοινότητα, κρίνει απαραίτητο το μετριασμό της κλιματικής αλλαγής, ενώ παράλληλα καθοριστικό ρόλο στην

επίτευξη της κλιματικής ουδετερότητας έχουν και οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Υπολογίζεται ότι έως και το 2050, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας θα είναι ικανές να απανθρακοποιήσουν ως και το 90% των σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, με αποτέλεσμα η εφαρμογή καθαρών τεχνολογιών να είναι καταλυτική στη δραστική μείωση των εκπομπών αυτών (2).

Ωστόσο η ενεργειακή μετάβαση δεν εξελίσσεται με τον ίδιο ρυθμό σε όλες τις περιοχές του πλανήτη. Το έτος 2022, περίπου 600 δισεκατομμύρια δολάρια ανήλθαν από επενδύσεις σε έργα καθαρής ενέργειας. Από αυτές τις νέες επενδύσεις, η Κίνα και οι αναπτυσσόμενες οικονομίες αντιπροσωπεύουν σχεδόν το 80% (4). Η ανομοιόμορφη αυτή κατανομή, αναδεικνύει την ανάγκη για διεθνή συνεργασία και πολιτικές που στοχεύουν στη διασφάλιση μιας δίκαιης ενεργειακής μετάβασης (1). Ταυτόχρονα προβάλλεται η σημασία της ανάπτυξης τεχνολογιών αποθήκευσης και ενίσχυσης ενεργειακής ανθεκτικότητας, προκειμένου οι κοινωνίες να μπορούν να ανταπεξέλθουν σε μελλοντικές προκλήσεις (3).



Εικόνα 1.1. Βλάβες που προκαλούνται από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων και τη βιομηχανία των ορυκτών καυσίμων και λύσεις για μια δίκαιη μετάβαση σε καθарές εναλλακτικές λύσεις (1).

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ηλιακή, αιολική, υδροηλεκτρική, βιομάζα) είναι απαραίτητες για την απανθρακοποίηση και την ενεργειακή ασφάλεια. Η επίτευξη της βιώσιμης ανάπτυξης απαιτεί την αναγκαία εφαρμογή και λειτουργία αποδοτικών βιοδυλιστηρίων, τα οποία προωθούν την αξιοποίησης της βιομάζας, ώστε η μετάβαση από μια γραμμική σε μια κυκλική οικονομία να είναι καθοριστική. Η βιομάζα ως αναγνωρισμένη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, έχει γίνει το επίκεντρο για την παραγωγή όχι μόνο ηλεκτρικής ή θερμικής ενέργειας, αλλά και βιοκαυσίμων, καθώς και χημικών υψηλής

προστιθέμενης αξίας. Οι κύριες πηγές της βιομάζας είναι η ξυλεία, οι καλλιέργειες και διάφορα απόβλητα (γεωργικά, αστικά, ζωικά, βιομηχανικά), μέσω της χρήσης των οποίων, εκτός του ότι παράγεται ανανεώσιμη ενέργεια, περιορίζονται ταυτόχρονα τα προβλήματα διάθεσης απορριμμάτων και της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Ανάλογα με τα κύρια συστατικά τους, οι πηγές της βιομάζας μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριες ομάδες: αμυλούχος/σακχαρούχος βιομάζα, τριγλυκεριδική βιομάζα και λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα (5).

Με αφετηρία τη βιομάζα, βασικό κομμάτι της παγκόσμιας στροφής σε πιο “καθαρές” πηγές ενέργειας, αποτελούν τα βιοκαύσιμα. Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες, τα βιοκαύσιμα έχουν τη δυνατότητα να εξελιχθούν, σε μια εναλλακτική λύση των συμβατικών καυσίμων, συνοδευόμενα από σημαντικά περιβαλλοντικά και οικονομικά οφέλη. Υπολογίζεται ότι έως και το 2030, το 6% της παγκόσμιας ενεργειακής κατανάλωσης, θα είναι σε θέση να καλυφθεί από τα βιοκαύσιμα, με την εκτίμηση να φτάνει ως το 30% μέχρι το 2050. Τα πλεονεκτήματα που σχετίζονται με τη χρήση αυτών των τεχνολογιών, περιλαμβάνουν την αξιοποίηση υπολειμμάτων και αποβλήτων, τη μείωση των εκπομπών καθώς και την ενίσχυση της ενεργειακής ασφάλειας, προσφέροντας ταυτόχρονα, νέες ευκαιρίες στην αγροτική οικονομία. Παρά τις προκλήσεις που υπάρχουν από το υψηλό αρχικό κόστος και τον ανταγωνισμό χρήσεων γης, η βιοενέργεια εξακολουθεί να θεωρείται παράγοντας για μια πραγματικά βιώσιμη ενεργειακή μετάβαση (6).

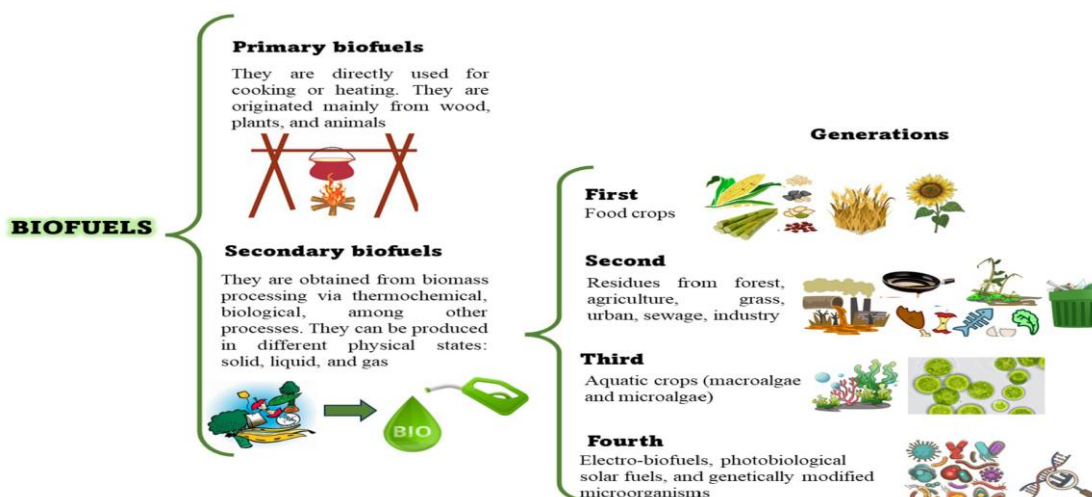
Λόγω αυτών των προοπτικών, η έρευνα εστιάζει πλέον στις τεχνολογικές εφαρμογές που επιτρέπουν την αποτελεσματικότερη αξιοποίηση της βιομάζας και των οργανικών αποβλήτων, ώστε να μετατρέπονται σε ενεργειακούς πόρους (5). Μέσω των τεχνολογιών της μετατροπής της βιομάζας συμπεριλαμβανομένης της πυρόλυσης και της αεριοποίησης, μπορούν να μετατρέψουν οργανικά υλικά σε αέρια ή υγρά βιοκαύσιμα, με αποτέλεσμα αυτά να έχουν σημαντικό πιο χαμηλό αποτύπωμα σε άνθρακα σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα (2). Η απαίτηση για την ενσωμάτωση τέτοιων τεχνολογιών σε συνδυασμό με τις πολιτικές στήριξης των βιοκαυσίμων, επιταχύνει ουσιαστικά τη βιώσιμη ενεργειακή μετάβαση και εξασφαλίζει την ενεργειακή ασφάλεια (2,6)

Λόγω των ιδιοτήτων της αποικοδόμησης, τα βιοκαύσιμα θεωρούνται βιώσιμα και φιλικά προς το περιβάλλον. Αυτά διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τα πρωτογενή και τα δευτερογενή βιοκαύσιμα, όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.2. Τα πρωτογενή βιοκαύσιμα χρησιμοποιούνται απευθείας, χωρίς προηγούμενη επεξεργασία, για μαγείρεμα ή για θέρμανση και η προέλευσή τους είναι κυρίως το ξύλο, τα φυτά ή τα ζώα. Τα δευτερογενή

βιοκαύσιμα παράγονται μετά από επεξεργασία της βιομάζας, όπου απαιτούνται θερμοχημικές, βιολογικές ή καταλυτικές διεργασίες. Αυτά είναι δυνατόν να συντεθούν και στις τρεις φυσικές καταστάσεις, δηλαδή ως στερεά, υγρά ή αέρια. Επιπλέον, ανάλογα με το είδος και την πηγή των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τους, μπορούν να ταξινομηθούν σε βιοκαύσιμα πρώτης, δεύτερης, τρίτης και τέταρτης γενιάς (7,8).

Τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς μπορούν να παραχθούν από καλλιέργειες τροφίμων, όπως για παράδειγμα το καλαμπόκι, το ζαχαροκάλαμο, η σόγια κ.α., και δίνουν την υπόσχεση να μειώσουν τις εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα. Κάποια από τα παραγόμενα βιοκαύσιμα αυτής της γενιάς είναι το βιοντίζελ, το βιοαέριο, η βιοαιθανόλη κ.α. (6,9). Η δεύτερη γενιά βιοκαυσίμων προσελκύει περισσότερο το ενδιαφέρον, διότι μπορούν να παραχθούν αποτελεσματικότερα βιοκαύσιμα, κάποια από τα οποία είναι το βιοντίζελ και η κυτταρινική βιοαιθανόλη (6). Αυτά προέρχονται κυρίως από απόβλητη βιομάζα (π.χ. δασικά υπολείμματα, απόβλητα μαγειρικά έλαια, απόβλητα της βιομηχανίας τριφίμων). Τα λιγνοκυτταρινούχα απόβλητα προσελκύουν περισσότερο το ενδιαφέρον, χρησιμοποιώντας μεθόδους όπως η προεπεξεργασία, η ενζυμική υδρόλυση, η αεριοποίηση και η πυρόλυση. Λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητας και της αφθονίας της τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς αποτελούν πλέον την υποσχόμενη εναλλακτική λύση (8). Αυτά ονομάστηκαν έτσι, λόγω της προέλευσής τους από πόρους ξύλου, οι οποίοι περιέχουν ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη (9–11).

Οι δύο επόμενες γενιές βιοκαυσίμων αποτελούν τα βιοκαύσιμα τρίτης και τέταρτης γενιάς. Τα τρίτης γενιάς βιοκαύσιμα χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη μικροοργανισμούς, από τους οποίους τα μικροφύκη υπόσχονται την παραγωγή βιοντίζελ. Το βασικό τους πλεονέκτημα έναντι των άλλων πηγών ενέργειας είναι η υψηλή περιεκτικότητα σε λιπίδια και θρεπτικά συστατικά, καθιστώντας τα ευνοϊκή επιλογή για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Τέλος, τα βιοκαύσιμα τέταρτης γενιάς μπορούν να προέλθουν από γενετικά τροποποιημένους μικροοργανισμούς και να δώσουν βιοκαύσιμα όπως το πράσινο ντίζελ, τα πράσινα καύσιμα της αεροπορίας και τη βιοβενζίνη (6,8,9).



Εικόνα 1.2. Η ταξινόμηση των βιοκαυσίμων και οι γενεές τους (8).

Στο επίκεντρο της παρούσας μελέτης, βρίσκεται η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα λόγω της υψηλής θερμαντικής ικανότητας, καθώς αναγνωρίζεται ως ένας σημαντικός ενεργειακός πόρος για την παραγωγή βιοκαυσίμων και “πράσινων” χημικών προστιθέμενης αξίας. Δομείται κυρίως από τα βιοπολυμερή, κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη, τα οποία ονομάστηκαν έτσι λόγω της προέλευσης τους από πόρους ξύλου, καθώς και από ίχνη ανόργανων ορυκτών και οργανικών εκχυλισμάτων (7,9). Δεδομένου ότι μόνο ένα μικρό ποσοστό της ετήσιας παγκόσμιας παραγωγής της βιομάζας αξιοποιείται, αναδεικνύει το περιθώριο ανάπτυξης που μπορεί να υπάρξει για τις ενεργειακές και χημικές εφαρμογές. Ως τροφοδοσία της δεύτερης γενιάς, η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα είναι ελκυστική λόγω της άφθονης διαθεσιμότητάς της, του μη βρώσιμου χαρακτήρα της και της δυνατότητας να αποδώσει υγρά καύσιμα υψηλής αξίας, με την προϋπόθεση ότι θα υποστεί κατάλληλη προεπεξεργασία, ώστε να διασφαλιστούν ικανοποιητικές αποδόσεις και ποιότητας προϊόντων (7,8). Η θερμοχημική μετατροπή της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, μέσω διεργασιών όπως αυτή της ταχείας πυρόλυσης ή της υδροθερμικής υγροποίησης, έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή του βιοελαίου, το οποίο λειτουργεί ως υγρό ενδιάμεσο για περαιτέρω μετατροπή σε καύσιμα (8).

Μαζί με την ανάπτυξη βιώσιμων τεχνολογιών της βιομάζας, σημαντική ερευνητική προσοχή έχει δοθεί στην παραγωγή και στην αξιοποίηση του βιοελαίου (bio-oil), ένα υγρό προϊόν, το οποίο παράγεται από τη θερμική μετατροπή οργανικών πρώτων υλών, και λειτουργεί ως ενδιάμεσο στάδιο για την παραγωγή βιοκαυσίμων και χημικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας (12). Ως επί των πλείστων, η παραγωγή του επιτυγχάνεται από τις κύριες διεργασίες της ταχείας πυρόλυσης, της αεριοποίησης και της θερμοχημικής

υγροποίησης, έχοντας ως αποτέλεσμα τη μετατροπή των λιγνοκυτταρινούχων υλικών και των οργανικών αποβλήτων σε υγρά καύσιμα (7). Η σύνθεση του βιοελαίου δείχνει την υψηλή του περιεκτικότητα σε οξυγονούχες ενώσεις και σε μια πληθώρα οργανικών μορίων στις οποίες συγκαταλέγονται αλκοόλες, φαινόλες, αλδεΐδες, κετόνες και καρβοξυλικά οξέα (9).

Η σύστασή του, καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο της πρώτης ύλης και από τις συνθήκες της αντίδρασης, όπως η θερμοκρασία, ο ρυθμός θέρμανσης και ο χρόνος παραμονής του στον αντιδραστήρα (10,12). Κατά τη διάρκεια της διεργασίας της ταχείας πυρόλυσης, η απόδοση σε βιοέλαιο μπορεί να φτάσει το 70% της αρχικής βιομάζας, εφόσον έχουν εξασφαλιστεί βέλτιστες συνθήκες και υψηλοί ρυθμοί θέρμανσης (13). Εν αντιθέσει, η υδροθερμική υγροποίηση, πραγματοποιείται παρουσία νερού, σε μέτριες θερμοκρασίες γύρω στους 250°C κάτω από υψηλή πίεση μετατρέποντας την υγρή βιομάζα σε βιοέλαιο, χωρίς να απαιτείται διαδικασία ξήρανσης πριν τη διεργασία (9,11).

Το βιοέλαιο που παράγεται, είναι ένα σκούρο καφέ υγρό, το οποίο περιέχει υψηλή συγκέντρωση οξυγονούχων ενώσεων, γεγονός που δυσχεραίνει την απευθείας χρήση του στις υπάρχουσες διατάξεις, χωρίς περαιτέρω κατεργασία (9). Ταυτόχρονα, η υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο προκαλεί προβλήματα στη σταθερότητά του, ενώ το μεγάλο ποσοστό νερού μειώνει τη θερμογόνο αξία του και αυξάνει τη διαβρωτικότητα του (9,10,14). Τα εν λόγω χαρακτηριστικά, καθιστούν απαραίτητη την αναβάθμισή του με διεργασίες καταλυτικού ή φυσικοχημικού χαρακτήρα, όπως είναι η καταλυτική πυρόλυση και η υδρογονοαποξυγόνωση (HDO), με στόχο να παραχθούν καύσιμα αποδοτικότερα και ενεργειακά σταθερότερα (14,15).

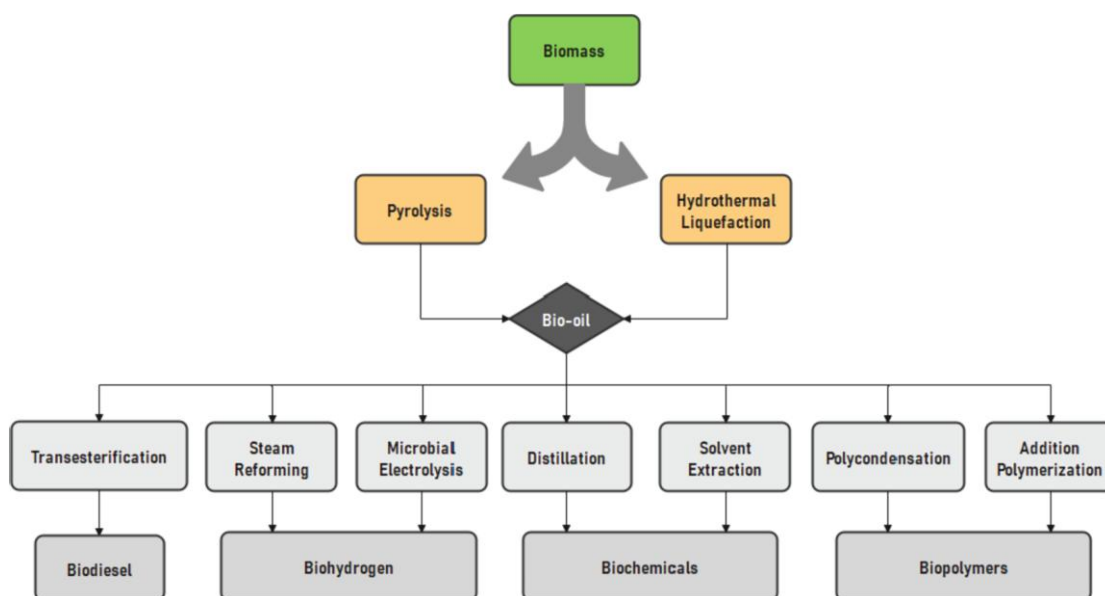
Πρόσφατες μελέτες υπογραμμίζουν ότι η υδρογονοαποξυγόνωση (HDO), είναι η πιο αποτελεσματική μέθοδος για τη βελτίωση της ποιότητας του βιοελαίου, αφού μπορεί να μειώσει την περιεκτικότητα σε οξυγόνο και να αυξήσει τη θερμαντική του αξία (10,14). Η χρήση μεταλλικών σουλφιδικών καταλυτών όπως κοβάλτιο, μολυβδαίνιο και νικέλιο συχνά στηριγμένοι σε αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), πυρίτιο ( $\text{SiO}_2$ ) ή σε ζεόλιθους αποτελεί βασική διεργασία και συμβάλλει στη απομάκρυνση του νερού (10,14,15). Επιπλέον, η ανάπτυξη των διλειτουργικών καταλυτών βελτιώνει την εκλεκτικότητα και τη σταθερότητα του βιοελαίου, καθιστώντας τη διεργασία της υδρογονοαποξυγόνωσης βασική για την αναβάθμιση υγρών καυσίμων από τη βιομάζα (10).

Η ταχεία πυρόλυση και η υδροθερμική υγροποίηση θεωρούνται απαραίτητες διεργασίες για την παραγωγή βιοελαίου από λιγνοκυτταρινούχα υπολείμματα ή από πρώτες ύλες

υψηλής υγρασίας. Έτσι, σε συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας επιτυγχάνεται ο αποπολυμερισμός της βιομάζας και το παραγόμενο βιοέλαιο είναι σταθερότερο και με μικρότερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο, απ' ό,τι εκείνο της πυρόλυσης (9,11). Πέρα από τη βελτιωμένη σταθερότητα, το τελικό προϊόν της θερμοχημικής υγροποίησης, χρησιμοποιείται ως πολύτιμη πρώτη ύλη για την παραγωγή υγρών καυσίμων και χημικών προστιθέμενης αξίας (9,16).

Το αναβαθμισμένο βιοέλαιο, λόγω της σταθερότητάς του και της χαμηλής του περιεκτικότητας σε οξυγόνο, θεωρείται ένα αξιόλογο ενδιάμεσο προϊόν για την παραγωγή των βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς και χημικών προστιθέμενης αξίας. Η περαιτέρω αξιοποίηση του, στηρίζεται σε καταλυτικές και θερμοχημικές διεργασίες όπως η καταλυτική αναμόρφωση, η υδροθερμική επεξεργασία και η υδρογονοαποξυγόνωση (HDO), με τις οποίες βελτιώνεται η σταθερότητα και η ενεργειακή πυκνότητα του προϊόντος και μειώνεται η ποσότητα του οξυγόνου (9,11,14,15,17).

Η καταλυτική αναμόρφωση του βιοελαίου μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή κλασμάτων καυσίμων, ενώ παράλληλα επιτρέπει την ανάκτηση πολύτιμων χημικών ενώσεων όπως αλδεΐδες, κετόνες, φαινόλες και οργανικά οξέα (13,15,17). Πολλές από αυτές τις ενώσεις, αξιοποιούνται στη βιομηχανία των πολυμερών και άλλων χημικών προϊόντων όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.3., γεγονός που τους προσδίδει υψηλή προστιθέμενη αξία (16).



Εικόνα 1.3. Διάγραμμα μετατροπής της βιομάζας σε βιοέλαιο και του βιοελαίου σε προϊόντα προστιθέμενης αξίας (16).

Δύο βασικές τεχνικές που επιτρέπουν τη μετατροπή του παραγόμενου βιοελαίου σε βιοκαύσιμα είναι οι βιοχημικές και οι θερμοχημικές διεργασίες. Η κυρίαρχη μέθοδος των βιοχημικών διεργασιών είναι η μετεστεροποίηση. Με τη μετεστεροποίηση, τα έλαια και τα λίπη μετασχηματίζονται σε μεθυλεστέρα (βιοντίζελ) και γλυκερόλη, χρησιμοποιώντας τη μεθανόλη ή κάποια άλλη αλκοόλη σε αλκαλικό διάλυμα NaOH/KOH, οδηγώντας στον τελικό διαχωρισμό του μεθυλεστέρα ως καύσιμο (6,15). Πριν τη μετεστεροποίηση, προηγείται μια διαδικασία προεπεξεργασίας για τη μείωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων. Αυτό το βήμα είναι αναγκαίο, διότι ο καταλύτης (συνήα KOH ή H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) θα επιλεχθεί με βάση τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και το νερό. Έτσι, το βιοέλαιο που προέρχεται από λιπίδια ή μίγματα με χρησιμοποιημένα μαγειρικά λάδια, μπορεί να οδηγήσει σε αλκυλεστέρες με ιδανικά χαρακτηριστικά για κινητήρες, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη οξύτητα και βελτιωμένες ιδιότητες ροής (6).

Η εστεροποίηση των όξινων κλασμάτων με αλκοόλες, για το βιοέλαιο που προέρχεται από την πυρόλυση, επιτυγχάνει τη συστηματική αναβάθμιση της ποιότητας του καυσίμου, επιφέροντας μείωση του ιξώδους, του ρυθμού γήρανσης, της πυκνότητας, της οξύτητας, καθώς και του περιεχόμενου οξυγόνου και νερού, αυξάνοντας παράλληλα την ενεργειακή του αξία. Ετερογενείς καταλύτες όπως ο ζεόλιθος HZSM-5 ή αργιλοπυριτικά υλικά, χρησιμοποιούνται κατά κόρον, λόγω της ευκολίας του διαχωρισμού από τα προϊόντα (15,17). Επίσης, οι τεχνικές διάλυσης/γαλακτωματοποίησης με ντίζελ/βιοντίζελ αποτελούν ήπιες μεθόδους αναβάθμισης. Αν και αυτές οι αναβαθμίσεις φέρνουν βελτίωση στην ανάφλεξη, δεν παρουσιάζουν ουσιαστική αύξηση του δείκτη HHV (υψηλή θερμοαντική αξία), ενώ αυξάνουν και τη διαβρωτικότητα των γαλακτωμάτων (15). Τέλος, η μετεστεροποίηση των ελαίων μελετάται και με βιοκαταλυτικές (ενζυμικές) μεθόδους, οι οποίες προσφέρουν οφέλη, λόγω του υψηλού δείκτη FFA (περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα), των υψηλών αποδόσεων και της πολλαπλής χρήσης των ενζύμων (16).

Πέρα από αυτές τις ήπιες και καταλυτικές κατεργασίες, εφαρμογή βρίσκουν και άλλες συμπληρωματικές μέθοδοι, όπως η απόσταξη κενού και η μοριακή απόσταξη. Η πρώτη μέθοδος έχει εφαρμοστεί αποτελεσματικά για το διαχωρισμό ελαφρών συστατικών του βιοελαίου, όπως το μυρμηκικό οξύ, το οξικό οξύ και η υδροξυακετόνη, ενώ η μοριακή απόσταξη επικεντρώνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, με πιο σύντομο χρόνο θέρμανσης και βελτιωμένη αποτελεσματικότητα διαχωρισμού (15,16). Παράλληλα, προωθούνται και κάποιες διαχωριστικές μέθοδοι όπως για παράδειγμα, η εκχύλιση με υπερκρίσιμα υγρά, όπου εκμεταλλεύεται τις ιδιότητες των υπερκρίσιμων διαλυτών για την ανάκτηση των

χημικών σε χαμηλές θερμοκρασίες και τη μείωση της χρήσης των οργανικών διαλυτών. Από την άλλη πλευρά, η τεχνολογία των μεμβρανών, προσφέρει χαμηλές απαιτήσεις σε ενέργεια, ευκολία λειτουργίας και κλιμάκωση, αλλά αντιμετωπίζει προκλήσεις, όπως το κόστος και τη ρύπανση των μεμβρανών (15).

Στις θερμοχημικές οδούς, το βιοέλαιο μετατρέπεται σε βιοκαύσιμα και ενέργεια μέσω της πυρόλυσης, της αεριοποίησης και της καύσης. Η πυρόλυση ορίζεται ως θερμική αποδόμηση, που λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες 300°C - 800°C, χωρίς την παρουσία οξυγόνου, παράγοντας βιοέλαιο, biochar και αέριο σύνθεσης. Ανάλογα με τη θερμοκρασία, το χρόνο παραμονής και το ρυθμό θέρμανσης μπορεί να ταξινομηθεί σε διάφορους τύπους, όπως αργή πυρόλυση, ενδιάμεση πυρόλυση, ταχεία πυρόλυση, στιγμιαία πυρόλυση, καταλυτική πυρόλυση και υδροπυρόλυση (6,12,15). Δεδομένου ότι το ακατέργαστο βιοέλαιο είναι ασταθές και έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε οξυγόνο, κρίνεται αναγκαίο να αναβαθμιστεί με μεθόδους όπως φιλτράρισμα για μείωση του άνθρακα, προσθήκη διαλυτών/γαλακτωματοποίηση για βελτίωση της σταθερότητας του δείκτη HHV και εστεροποίηση για μείωση της οξύτητας του (15,17). Τέλος, η καταλυτική πυρόλυση πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (περίπου 400 °C), σε μικρότερους χρόνους παραμονής και στοχεύει στην απομάκρυνση του οξυγόνου πριν την υδροποίηση, ώστε να προκύψει ένα υγρό προϊόν λιγότερο οξυγονούχο και ελαφρύτερο (12).

Πέρα από την πυρόλυση, άλλη μια θερμοχημική διεργασία είναι η αεριοποίηση, η οποία μέσω της μερικής οξείδωσης με οξυγόνο ή ατμό σε θερμοκρασία περίπου 800-1000°C, μετατρέπει τη βιομάζα σε αέριο σύνθεσης (syngas). Το αέριο που παράγεται είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί απευθείας ως καύσιμο θέρμανσης, σε μηχανές ντίζελ ή και σε αεροστρόβιλους, ενώ έχει τη δυνατότητα να μετατραπεί και σε υγρά καύσιμα μέσω της διεργασίας Fischer-Tropsch, όπου μπορεί να ληφθεί υδρογόνο για κυψέλες καυσίμου. Συνεπώς, το βιοέλαιο έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί σαν πρώτη ύλη στις διεργασίες αεριοποίησης, οδηγώντας σε καύσιμα συνθετικής προέλευσης (6,16).

Η πιο σημαντική μέθοδος παραγωγής ενέργειας από τη βιομάζα είναι η καύση, παράγοντας όμως και κάποια παραπροϊόντα (μονοξείδιο του άνθρακα, οξείδια αζώτου και θείου, αιωρούμενα σωματίδια), και συνεπώς απαιτείται πρόσθετος καθαρισμός των καυσαερίων πριν την απόρριψή τους. Επιπρόσθετα, η περιεκτικότητα σε νερό και η χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα της βιομάζας, οδηγούν σε χαμηλότερη ενεργειακή απόδοση έναντι των ορυκτών καυσίμων (6). Σε πρακτικό επίπεδο έχει πραγματοποιηθεί δοκιμαστικά, η καύση του βιοελαίου σε μονάδες παραγωγής θερμότητας και ενέργειας (καυστήρες καύσης,

κινητήρες ντίζελ και Stirling, οχήματα μεταφοράς και στροβίλους), ενώ αξιοσημείωτη είναι και η πρώτη εμπορική μονάδα παραγωγής ενέργειας (καυστήρας στροβιλισμού, 5 MWh) που λειτούργησε το 1996 (16).

Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, η αναβάθμιση του βιοελαίου είναι βασική προϋπόθεση, για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ενδιάμεσο καύσιμο, κυρίως μέσω της υδρογονοαποξυγόνωσης, ώστε να μειωθεί η ποσότητα του οξυγόνου και να βελτιωθούν η οξύτητα, το ιξώδες και η θερμαντική του αξία. Αν και από τη μία η υδρογονοαποξυγόνωση προσφέρει τη βελτίωση των παραπάνω, από την άλλη χρησιμοποιεί καταλύτες (συνήθως Ni) και περιλαμβάνει διεργασίες όπως cracking, αποκαρβονυλίωση, αποκαρβοξυλίωση και υδρογόνωση, όπου η απενεργοποίηση των καταλυτών παραμένει το ίδιο πρόβλημα (17). Οι ίδιες δυσκολίες παρουσιάζονται και από την πλευρά της πυρόλυσης, όπου τα βιοέλαια περιέχουν υψηλή οξύτητα, θερμική αστάθεια και διαβρωτικότητα και κατά συνέπεια είναι αναγκαία η αναβάθμισή τους, ώστε να μπορούν να παραχθούν βενζίνη, ντίζελ και καύσιμα αεροπορίας (7).

Η αναβάθμιση του βιοελαίου είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που καθορίζει το κόστος της συνολικής διεργασίας. Η HDO προσφέρει μεγάλη βελτίωση στη σταθερότητα και τη θερμογόνο δύναμη, αλλά απαιτεί υψηλές πιέσεις υδρογόνου, καταλύτες με αντοχή στην απενεργοποίηση και ανθεκτικούς αντιδραστήρες. Σύμφωνα με τις μελέτες, οι συνδυασμένες διεργασίες (πχ, ταχεία πυρόλυση με υδρογονοκατεργασία) επιτυγχάνουν βελτιωμένη οικονομική απόδοση, υπό την προϋπόθεση της σωστής διαχείρισης του H<sub>2</sub>, της βελτιστοποίησης των συνθηκών λειτουργίας και της αξιοποίηση των παραπροϊόντων (12,14,17). Προβλήματα όπως η σταθερότητα, το ιξώδες και η ανάμειξη των βιοελαίων δυσχεραίνουν την αποθήκευση και την μεταφορά του, ενώ για να είναι εμπορικά αξιοποιήσιμο είναι αναγκαία η ανάπτυξη και τυποποίηση των διαδικασιών χαρακτηρισμού του και των παραγώγων του (12,14). Τέλος, συγκριτικές μελέτες καταλήγουν στο συμπέρασμα, ότι η παραγωγή καυσίμων από βιοέλαιο δεν έχει ακόμη βρει την ανταγωνιστική της διαδρομή, γεγονός που προκαλεί την ανάπτυξη νέων σχημάτων και τη βελτιστοποίηση σε όλο το ρεύμα των διεργασιών (8,14,15).

Οι μελλοντικές προοπτικές εστιάζουν σε συνδυασμένα σχήματα διεργασιών, που περιλαμβάνουν προγενέστερη αναβάθμιση (πχ καταλυτική πυρόλυση) και μεταγενέστερη αναβάθμιση (υδρογονοαποξυγόνωση), ώστε να επιτυγχάνεται η μείωση του οξυγόνου και του φορτίου του καταλύτη (7). Στη καταλυτική έρευνα χρησιμοποιούνται μη πολύτιμα μεταλλικά υλικά σε μεσοπορώδεις φορείς με ρυθμιζόμενη οξύτητα ή βασικότητα, έχοντας

ως στόχο την εκλεκτική αποξυγόνωση, τη μείωση του κωκ και την αυξημένη ανθεκτικότητα σε αρωματικές και ανόργανες ενώσεις. Ταυτόχρονα, η ενεργειακή ολοκλήρωση της αναβάθμισης και η στοχευμένη ρύθμιση του υδρογόνου, αναδεικνύονται χρήσιμες για τον περιορισμό επενδυτικού και λειτουργικού κόστους (14,15,17). Σε επίπεδο βιοδιυλιστηρίων, η ταυτόχρονη ανάπτυξη καυσίμων και χημικών υψηλής προστιθέμενης αξίας από ροές αποβλήτων σε καύσιμα, ενισχύει την οικονομία και τα περιβαλλοντικά οφέλη (8,16). Συνολικά, οι προοπτικές βασίζονται στην στοχευμένη απομάκρυνση του οξυγόνου, τη συνεπεξεργασία σε υφιστάμενες υποδομές, την εντατικοποίηση διεργασιών και την τυποποίηση, δίνοντας έμφαση σε ανθεκτικούς καταλύτες, προκειμένου τα αναβαθμισμένα κλάσματα να τηρούν τις προδιαγραφές των καυσίμων και να μπορούν να ενταχθούν εύκολα σε εφοδιαστικές αλυσίδες (7,12,14,15).

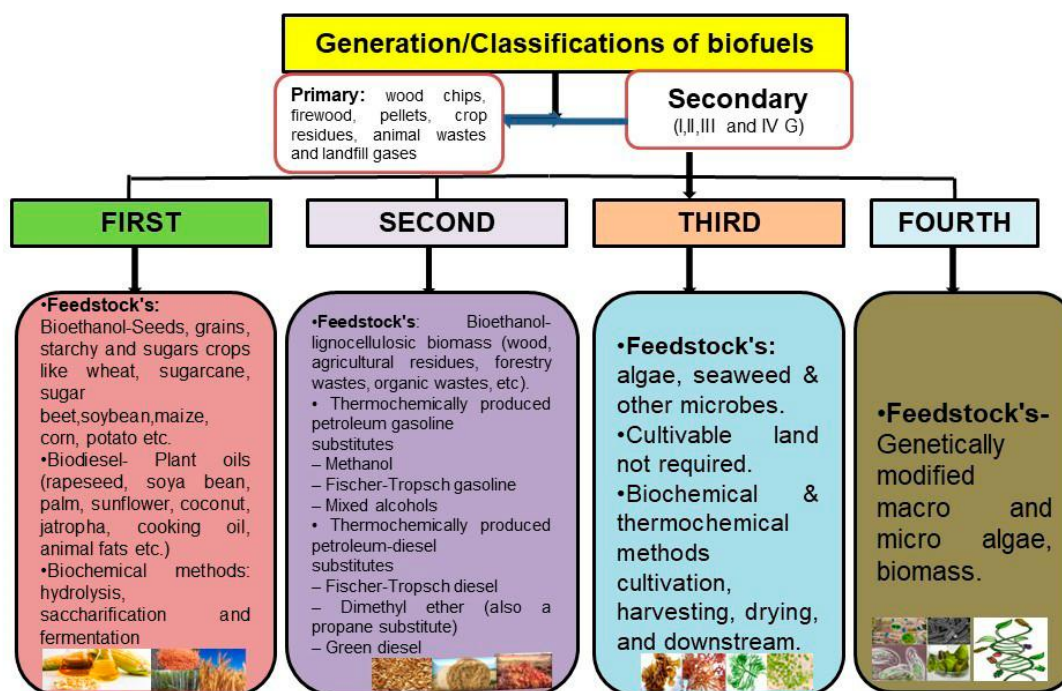
Ο σκοπός αυτής της εργασίας είναι η διερεύνηση και η αποτίμηση των σύγχρονων τεχνολογιών για την παραγωγή και την αναβάθμιση του βιοελαίου από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, με το ενδιαφέρον να επικεντρώνεται στη χρήση του, ως εναλλακτική πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοκαυσίμων και χημικών προστιθέμενης αξίας (6–9,12). Η ανάλυση επικεντρώνεται στις θερμοχημικές διεργασίες (κυρίως ταχείας πυρόλυσης και της θερμικής υγροποίησης), στα χαρακτηριστικά του παραγόμενου βιοελαίου και στις καταλυτικές οδούς αναβάθμισης, συνδυάζοντας νέες τεχνικές προεπεξεργασίας και μεταεπεξεργασίας που έχουν στόχο τη μείωση των οξυγονούχων ενώσεων, τη βελτίωση της σταθερότητας και της θερμογόνου δύναμης του καυσίμου (7,12,15–17). Παράλληλα, διερευνώνται οι δυνατότητες της αξιοποίησης του αναβαθμισμένου βιοελαίου για την παραγωγή βιοκαυσίμων και βιοπροϊόντων υψηλής αξίας, στοχεύοντας στην ανάπτυξη τόσο των βιώσιμων βιοδιυλιστηρίων όσο και της κυκλικής βιοοικονομίας. Τέλος, βασικός στόχος είναι η ανάδειξη των κύριων πλεονεκτημάτων, των τεχνολογικών προκλήσεων και των ερευνητικών προτεραιοτήτων, ώστε να εκτιμηθεί με ακρίβεια η συμβολή του βιοελαίου στην απαλλαγή του ενεργειακού και χημικού τομέα από τον άνθρακα (8,16).

## 2. Η βιομάζα ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας

Η βιομάζα ορίζεται ως το βιοαποδομήσιμο οργανικό υλικό φυτικής ή ζωικής προέλευσης, καθώς και τα υπολείμματα και απόβλητα των ζωντανών οργανισμών (18,19). Η βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας είτε άμεσα ή να μετατραπεί σε άλλα ενεργειακά προϊόντα μέσω φυσικών, χημικών ή βιολογικών διεργασιών, όπως καύσιμα μεταφορών, θερμική και ηλεκτρική ενέργεια και άλλα βιοπροϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως η βιοαιθανόλη, το βιοέλαιο, το βιοντίζελ κ.α. (8,19). Λόγω της προέλευσής της από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και από βιολογικά απόβλητα, αποκτά το χαρακτηριστικά του σχεδόν μηδενικού ισοζυγίου του άνθρακα και μπορεί να αναγνωριστεί ως μια οικονομικά βιώσιμη, καθαρή και περιβαλλοντολογικά φιλική πρώτη ύλη για “πράσινα” καύσιμα (8,18).

Ανάλογα με την προέλευσή της και τη σύστασή της, η βιομάζα μπορεί να κατηγοριοποιηθεί με ποικίλους τρόπους. Ως προς τις πηγές της βιομάζας, μπορεί να γίνει ταξινόμηση σε βασικές κατηγορίες όπως, η ξυλεία, τα δασικά, γεωργικά και ζωικά υπολείμματα, οι ενεργειακές καλλιέργειες, καθώς επίσης και τα βιομηχανικά και αστικά απόβλητα (8,20). Επιπλέον, σύμφωνα με τα κύρια χαρακτηριστικά της, μπορεί να ταξινομηθεί στις παρακάτω βασικές ομάδες: την αμυλούχα/ σακχαρούχα βιομάζα, την τριγλυκεριδική βιομάζα και τη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα (8). Τα βιοκαύσιμα που προκύπτουν από αυτές τις κατηγορίες βιομάζας επίσης μπορούν να διακριθούν σε πρωτογενή και δευτερογενή. Τα πρωτογενή είναι εκείνα που χρησιμοποιούνται άμεσα (χωρίς περίπλοκη χημική ή βιολογική επεξεργασία), κυρίως για θέρμανση και μαγείρεμα (π.χ. καυσόξυλα, υπολείμματα καλλιεργειών, ξυλοκάrbουνο). Τα δευτερογενή βιοκαύσιμα που παράγονται μετά από επεξεργασία της βιομάζας (χημική, θερμική ή και βιολογική) μπορούν να ταξινομηθούν περαιτέρω σε τέσσερις γενιές. Πιο συγκεκριμένα, τα πρώτης γενιάς βιοκαύσιμα παράγονται από βρώσιμες καλλιέργειες πλούσιες σάκχαρα, άμυλο και έλαια (π.χ. καλαμπόκι, ζαχαροκάλαμο, ηλίανθος), η δεύτερης γενιάς προέρχεται από μη βρώσιμη ύλη (π.χ. άχυρο, αγριαγκινάρα, τηγανέλαια), τα βιοκαύσιμα τρίτης γενιάς αφορά βιομάζα από άλγη πλούσια σε έλαια και τα τέταρτης γενιάς αφορούν τεχνολογικά εξελιγμένα βιοκαύσιμα που συνδυάζουν γενετικά τροποποιημένους μικροοργανισμούς με τεχνολογίες δέσμευσης και αποθήκευσης CO<sub>2</sub> (19). Τέλος, γίνεται μια προτεινόμενη διάκριση μεταξύ της παραδοσιακής/ συμβατικής βιομάζας, που συνδέεται με πρακτικές

χαμηλής απόδοσης και υψηλών εκπομπών ρύπων, με τη σύγχρονη βιομάζα, η οποία υπό την προϋπόθεση της σωστής διαχείρισης και της αξιοποίησης των κατάλληλων τεχνολογιών, είναι δυνατή η παραγωγή της υψηλής ποιότητας βιοκαυσίμων όπως βιοαιθανόλη, βιοέλαιο, βιοντίζελ, που παράγονται από φυτικά έλαια, βιομηχανικά και οργανικά απόβλητα (20).



Εικόνα 2.1 Σχηματική απεικόνιση των διαφορετικών κατηγοριών και γενεών βιοκαυσίμων με βάση τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών τους (20).

## 2.1 Αμυλούχος /σακχαρούχος βιομάζα

Η αμυλούχος/ σακχαρούχος βιομάζα συγκαταλέγεται στις κύριες κατηγορίες πρώτων υλών βιομάζας, και μαζί με τις τριγλυκεριδικές και τις λιγνοκυτταρινούχες, αποτελεί μια από τις κύριες ομάδες πρώτων υλών της βιοενέργειας (8,21). Η κατηγορία σακχαρούχες και αμυλούχες πρώτες ύλες, περιλαμβάνει εδώδιμες καλλιέργειες και τα απόβλητά τους, με υψηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα και άμυλο, τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή βιοαιθανόλης, ένα βιοκαύσιμο πρώτης γενιάς (20–22). Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών των βιοαποβλήτων είναι οι καλλιέργειες πλούσιες σε σάκχαρα (ζαχαροκάλαμο, μελάσσα, ζαχαρότευτλα κτλ.), τα δημητριακά (ρύζι, κριθάρι, σιτάρι) και άλλα προϊόντα με βάση το άμυλο (πατάτες, καλαμπόκι και άλλες καλλιέργειες) (23–25). Επιπλέον, περιλαμβάνονται και ανάλογα ρεύματα αποβλήτων από την αλυσίδα τροφίμων,

τα οποία περιέχουν μεγάλη περιεκτικότητα υδατανθράκων, πρωτεϊνών, αμύλου και λιπιδίων και έχουν αναδειχθεί ως μια ελκυστική πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοκαυσίμων και προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας (8,22,26).

Ως προς τη μοριακή τους δομή, τα αμυλούχα απόβλητα είναι πολυμερή α-γλυκόζης και αποτελούνται από την αλυσίδα αμύλου και τον διακλαδισμένο πολυσακχαρίτη αμυλοπηκτίνη. Το άμυλο λειτουργεί ως αποθήκη σακχάρων σε πολλά φυτά και συντίθεται από μεγάλες αλυσίδες πολυσακχαριτών, που μπορούν να διασπαστούν σχετικά εύκολα σε μονοσακχαρίτες, να επεξεργαστούν περαιτέρω για την παραγωγή βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς και κυρίως της βιοαιθανόλης (21,25,26). Η υψηλή περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες και άμυλο είναι κοινό χαρακτηριστικό για πολλές καλλιέργειες όπως πατάτα, καλαμπόκι, σιτάρι κτλ. Για παράδειγμα, το σιτάρι περιλαμβάνει 60–75% άμυλο σε σχέση με το ξηρό του βάρος, ενώ οι κόκκοι αραβοσίτου περιέχουν 62–70% άμυλο, από τα οποία το 25% είναι αμυλόζη και το 75% αμυλοπηκτίνη (23). Ομοίως, η ρίζα ζαχαρότευτλου έχει περιεκτικότητα 15-20% υδατάνθρακες (συνήθως σακχαρόζη), ενώ τα απόβλητα τροφίμων έχουν 35,5–69% σάκχαρα και 3,9–21,9% πρωτεΐνες, γεγονός που τα καθιστά ιδανικά μέσα για την παραγωγή βιοκαυσίμων και βιοπροϊόντων (23,26).

Η σακχαρούχος/αμυλούχος βιομάζα χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή βιοαιθανόλης μέσω ζύμωσης σακχάρων και αμύλου και αποτελεί την τυπική πρώτη ύλη των συμβατικών βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς (19,20,22). Δεδομένου ότι η παραγωγή της βιοαιθανόλης από αμυλούχες πρώτες ύλες βασίζεται σε καθιερωμένες τεχνολογίες, οι καλλιέργειες σακχάρων (ζαχαρότευτλο, ζαχαροκάλαμο) υφίστανται απευθείας ζύμωση του χυμού τους, ενώ άλλα αμυλούχα υλικά (όπως σιτηρά), απαιτούν πρώτα ενζυμική υδρόλυση και στη συνέχεια ζύμωση, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1 (20). Η μέθοδος παραγωγής βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς περιλαμβάνει διάφορα στάδια μετατροπής ανάλογα με την πρώτη ύλη, με τη βιοαιθανόλη να περιλαμβάνει διαδικασίες όπως αυτές της υδρόλυσης, της υγροποίησης, της σακχαροποίησης, της ζύμωσης και της ανάκτησης του προϊόντος (20,22,26). Εκτός από τις παραπάνω καλλιέργειες, η βιομετατροπή αμυλούχων αποβλήτων τροφίμων προς βιοαιθανόλη, ακολουθεί παρόμοια στάδια με τα παραπάνω, ενώ διεργασίες όπως όπως ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση (simultaneous saccharification and fermentation, SSF) και ξεχωριστή υδρόλυση και ζύμωση (separate hydrolysis and fermentation, SHF) μπορούν να οδηγήσουν σε υψηλές αποδόσεις αιθανόλης (22,26). Επιπροσθέτως, η αμυλούχος/σακχαρούχος βιομάζα, μέσω της ροής των αποβλήτων μπορεί να αξιοποιηθεί σε θερμοχημικές διεργασίες υγροποίησης (HTL), εξασφαλίζοντας τη συνεχή

παραγωγή βιοελαίου. Υπό αυτές τις συνθήκες, η υγρή βιομάζα παράγει βιοπετρέλαιο, στερεό υπόλειμμα, υδατική φάση και αέρια προϊόντα, δίνοντας τη δυνατότητα να παραχθούν υγρά βιοκαύσιμα, από υψηλής περιεκτικότητας σε οργανική ύλη υγρά απόβλητα (18).

Διάφορα χαρακτηριστικά, όπως η υψηλή περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες, η σχετικά άμεση υδρόλυση προς ζυμώσιμα σάκχαρα και η απλή τεχνολογία μετατροπής της, κάνουν την αμυλούχο/ σακχαρούχο βιομάζα να πλεονεκτεί ως πρώτη ύλη για βιοκαύσιμα. Καλλιέργειες όπως το ζαχαρότευτλο, η κασάβα, η πατάτα και το καλαμπόκι, παρέχουν υψηλή απόδοση ανά μονάδα γης, μεγάλες αποδόσεις αιθανόλης, σύντομους κύκλους παραγωγής καλλιεργειών, ανθεκτικότητα σε διάφορες κλιματικές συνθήκες και σε ορισμένες περιπτώσεις μειωμένες ανάγκες σε λιπάσματα (20,21,23,26). Η παραγωγή της βιοαιθανόλης από τις παραπάνω καλλιέργειες συνδέεται με τις περιορισμένες εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου και γι' αυτό το λόγο τα βιοκαύσιμα χαρακτηρίζονται ουδέτερα ως προς το ισοζύγιο του άνθρακα (20). Επιπλέον, η εκμετάλλευση των αποβλήτων τροφίμων με υψηλές περιεκτικότητες σε σάκχαρα και πρωτεΐνες, παρέχει τη δυνατότητα παραγωγής βιοκαυσίμων και χημικών προστιθέμενης αξίας όπως μεθάνιο, αιθανόλη, υδρογόνο, ένζυμα, βιοπολυμερή, βιοπλαστικά και οργανικά οξέα (26).

Παρόλα αυτά, η χρήση πρώτων υλών από αυτού του τύπου βιομάζα, επιφέρει και κάποια μειονεκτήματα. Τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς που παράγονται από εδώδιμη βιομάζα, θέτουν ηθικά ζητήματα εξαιτίας της περιορισμένης διαθεσιμότητας γεωργικής γης και της σύγκρουσης συμφερόντων με την αγορά τροφίμων (21). Καταγράφονται αυξημένες απαιτήσεις σε γη, με κίνδυνο αποψίλωσης, καταστροφής οικοτόπων και υπερβολικής κατανάλωσης νερού, καθώς και επιπτώσεις στις τιμές των βασικών διατροφικών καλλιεργειών (8,20). Επιπλέον, παρότι οι αμυλούχες πρώτες ύλες προσφέρουν ευκολότερη υδρόλυση και λιγότερο πολύπλοκη επεξεργασία συγκριτικά με τη λιγνοκυτταρινούχο βιομάζα, η οικονομική τους βιωσιμότητα καθορίζεται από την εποχική διαθεσιμότητα, τις μεταβολές στις τιμές και τις πιθανές συγκρούσεις με την επισιτιστική ασφάλεια (23). Όσον αφορά τα οργανικά απόβλητα τροφίμων, η ενζυμική υδρόλυση θεωρείται ως το πιο ακριβό βήμα για την παραγωγή της βιοαιθανόλης οδηγώντας σε μεγάλη αύξηση του συνολικού κόστους και λειτουργώντας ως εμπόδιο για την εκτεταμένη βιομηχανική χρήση (26). Συμπερασματικά, οι θερμοχημικές διεργασίες όπως η υδροθερμική υγροποίηση, μολονότι ενδείκνυνται για την υγρή βιομάζα συνδέονται με τη υπερβολική κατανάλωση νερού και τις επακόλουθες απαιτήσεις επεξεργασίας λυμάτων, ενώ δεν έχουν αποκτήσει ακόμη πλήρη

εμπορική εφαρμογή (18). Συνολικά, οι αμυλούχες καλλιέργειες χρησιμοποιούνται ως οι κύριες πρώτες ύλες για την παγκόσμια παραγωγή βιοαιθανόλης, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε υδατάνθρακες και της ευρείας διαθεσιμότητάς τους (23).

Πίνακας 1. Διαδικασίες/τεχνολογίες για την παραγωγή της πρώτης γενιάς βιοκαυσίμων

| Είδος βιοκαυσίμου | Προϊόν                                                                                                                                    | Πρώτη ύλη                                                                                                             | Διαδικασίες/τεχνολογίες μετατροπής                                                        |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| Βιοντίζελ         | Βιοντίζελ(μεθυλεστέρες και αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων) που προέρχεται από ενεργειακές καλλιέργειες<br><br>βιοντίζελ από οργανικά απόβλητα | Ελαιούχα φυτά (σόγια, ηλίανθος, ελαιοκράμβη, φοινικέλαιο κλπ.)<br><br>Απόβλητα έλαια, λάδι μαγειρέματος/ τηγανίσματος | Ψυχρή και θερμή έκθλιψη, ξήρανση, εκχύλιση, μετεστεροποίηση, καθαρισμός<br><br>Υδρογόνωση |
| βιοαιθανόλη       | Συμβατική αιθανόλη<br>Αμυλούχος αιθανόλη                                                                                                  | Ζαχαρότευτλα, σιτάρι και άλλα δημητριακά                                                                              | Άμεση ζύμωση χυμού, ενζυμική υδρόλυση, ζύμωση                                             |

## 2.2 Τριγλυκεριδική βιομάζα

Η τριγλυκεριδική βιομάζα αποτελείται από πρώτες ύλες με υψηλή περιεκτικότητα σε τριγλυκερίδια (φυτικά έλαια, φυτικά ή ζωικά λίπη, γράσα κτλ.), οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοκαυσίμων όπως το βιοντίζελ, το πράσινο ντίζελ και τα καύσιμα αεροπορίας. Ως χαρακτηριστικές τριγλυκεριδικές πρώτες ύλες, περιλαμβάνουν έλαια πλούσια σε λιπίδια, όπως βρώσιμα έλαια (σόγια, έλαιο καρύδας, κραμβέλαιο και ηλιέλαιο), μη βρώσιμα (καστορέλαιο, *Jatropha curcas*, μικροφύκη), ζωικά λίπη(κοτόπουλο, βοδινό, χοιρινό), καθώς και χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (8,19). Παράλληλα, γεωργικά προϊόντα όπως το πίτουρο ρυζιού, παράγουν μια ποικιλία βιοδραστικών ενώσεων με σημαντική ποσότητα λιπιδίων (15-20%), με το έλαιο που παράγεται από αυτό το πίτουρο να εμφανίζει αυξημένη οξύτητα, λόγω της υδρόλυσης των τριγλυκεριδίων προς ελεύθερα λιπαρά οξέα και επομένως να μην προτείνεται για κατανάλωση σε ακατέργαστη μορφή. Με βάση αυτά τα δεδομένα, η χρήση λαδιού από πίτουρο ρυζιού για μη edώδιμες χρήσεις, και

ειδικότερα για την παραγωγή βιοντίζελ (μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων – FAME), προτείνεται ως εναλλακτική λύση τα τελευταία χρόνια (27).

Το βασικό προϊόν της τριγλυκεριδικής βιομάζας είναι το βιοντίζελ. Το βιοντίζελ περιγράφεται ως καύσιμο που αποτελείται από μείγμα αλκυλεστέρων και προκύπτει από πρώτες ύλες με υψηλή περιεκτικότητα τριγλυκεριδίων, τα οποία αντιδρούν με αλκοόλες παρουσία καταλύτη (19,28). Η κύρια μέθοδος είναι η μετεστεροποίηση (αλκοόλυση), δηλαδή η αντίδραση των τριγλυκεριδίων με αλκοόλες μικρής αλυσίδας, όπως μεθανόλη ή αιθανόλη, χρησιμοποιώντας ομογενείς, ετερογενείς ή ενζυμικούς καταλύτες, όπου τα τριγλυκερίδια μετατρέπονται σε ενδιάμεσα διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια και τελικά σε αλκυλεστέρες λιπαρών οξέων και γλυκερόλη (8,19). Εκτός από το βιοντίζελ, για να πραγματοποιηθεί η μετατροπή των τριγλυκεριδίων σε βιοκαύσιμα αεροπορίας, πρέπει να γίνει απομάκρυνση του οξυγόνου. Για να συμβεί αυτό, η πρώτη ύλη αντιδρά με υδρογόνο σε υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας παρουσία στερεών καταλυτών, με αποτέλεσμα να προκύπτουν υδρογονάνθρακες με μεγάλη ανθρακική αλυσίδα, νερό, διοξείδιο του άνθρακα και μονοξείδιο του άνθρακα. Οι υδρογονάνθρακες αυτοί που παράγονται αντιστοιχούν στο κλάσμα ντίζελ, όπου στη συνέχεια είναι απαραίτητη η πυρόλυση και η ισομερίωσή τους, ώστε να παραχθούν υδρογονάνθρακες με αριθμό ατόμων άνθρακα από 8 ως 16. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το μίγμα των υδρογονανθράκων να μπορεί να ταξινομηθεί σε ελαφρά αέρια, νάφθα, βιοκαύσιμο αεροπορίας και “πράσινο” ντίζελ (28).

Όσον αφορά τις ιδιότητες του καυσίμου, το βιοντίζελ είναι μη τοξικό, ανανεώσιμο και βιοδιασπώμενο, ενώ κατά την καύση του απελευθερώνονται μικρότερες ποσότητες από διοξείδιο του άνθρακα, μονοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του θείου και σωματίδια σε σχέση με το συμβατικό πετρέλαιο (20,28). Ακόμη, λόγω της παρόμοιας σύστασής του με το ορυκτό ντίζελ, μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα σε κινητήρες ντίζελ, χωρίς να απαιτούνται σημαντικές τροποποιήσεις όπως στο βιοαέριο ή στη βιοαιθανόλη (19). Η ανάμειξη του ανανεώσιμου βιοκαυσίμου αεροπορίας με συμβατικά καύσιμα αεροπορίας μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του ποσοστού του αριθμού και της μάζας των εκπεμπόμενων σωματιδίων, κατά 50% και 70% αντίστοιχα, ενώ η παραγωγή και η χρήση αυτών των βιοκαυσίμων μπορεί να περιορίσει την εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα και να μειώσει την παραγωγή του CO<sub>2</sub> έως και 68,1% μέχρι το 2050 (28). Ως προς τις πρώτες ύλες, η αξιοποίηση των μη βρώσιμων και χρησιμοποιημένων ελαίων, τα βιομηχανικά, αστικά και οικιακά απόβλητα, που χρησιμοποιούνται σε βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς, βοηθούν στη

μείωση της συσσώρευσης των βιολογικών αποβλήτων στο περιβάλλον και παράλληλα δεν προκαλούν αύξηση στο κόστος των τροφικών καλλιεργειών (25). Στη περίπτωση του ελαίου ρυζιού, η υψηλή οξύτητα που εμφανίζει λόγω των ελεύθερων λιπαρών οξέων, οδηγεί σε μεγάλες απώλειες κατά τη διάρκεια της διύλισης του πετρελαίου, ενισχύοντας έτσι την αξιοποίηση του πίτουρου ρυζιού ως πρώτη ύλη για την παραγωγή του βιοντίζελ (27).

Εκτός από τα πλεονεκτήματα, η τριγλυκεριδική βιομάζα παρουσιάζει και κάποια μειονεκτήματα. Τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς που προέρχονται από έλαια σπόρων (ηλιέλαιο, κραμβέλαιο, σογιέλαιο κτλ.) χρειάζονται μεγάλες επενδύσεις σε κεφάλαιο (γεωργική γη και νερό), χρόνο και ενέργεια για την παραγωγή των πρώτων υλών, ενώ παράλληλα ανταγωνίζονται τα τρόφιμα. Συνεπώς παρατηρείται αύξηση του κόστους των καλλιεργειών τροφίμων καθώς και περιβαλλοντικές επιπτώσεις (8,25). Επιπλέον, η κατάλληλη επιλογή για την πρώτη ύλη από τριγλυκερίδια επηρεάζει την ποιότητα και το κόστος παραγωγής του βιοντίζελ, δεδομένου ότι το κόστος της πρώτης ύλης μπορεί να φτάσει ως το 60-80% του συνολικού κόστους (28). Ταυτόχρονα, η βιομηχανική μέθοδος παραγωγής βιοντίζελ με αλκαλική μετεστεροποίηση, χρησιμοποιεί πρώτη ύλη με υψηλό βαθμό καθαρότητας, χωρίς υγρασία, φώσφορο και ελεύθερα λιπαρά οξέα με στόχο την αποφυγή των αντιδράσεων σαπωνοποίησης που επηρεάζουν την απόδοση της διεργασίας (27). Η ανεπιθύμητη αντίδραση της σαπωνοποίησης, στην παραγωγή βιοντίζελ, μπορεί να αποφευχθεί μέσω της ενζυματικής κατάλυσης, αλλά μειονεκτήματα όπως το υψηλό κόστος των ενζύμων και η αναστολή τους παρουσία μεθανόλης, είναι ακόμα υπαρκτά. Μια εναλλακτική λύση για τη μείωση του σχηματισμού του σάπωνα, είναι η χρήση ετερογενών καταλυτών, αλλά και αυτή απαιτεί την προσοχή στην απενεργοποίησή τους και τη δυνατότητα να επαναχρησιμοποιηθούν (28).

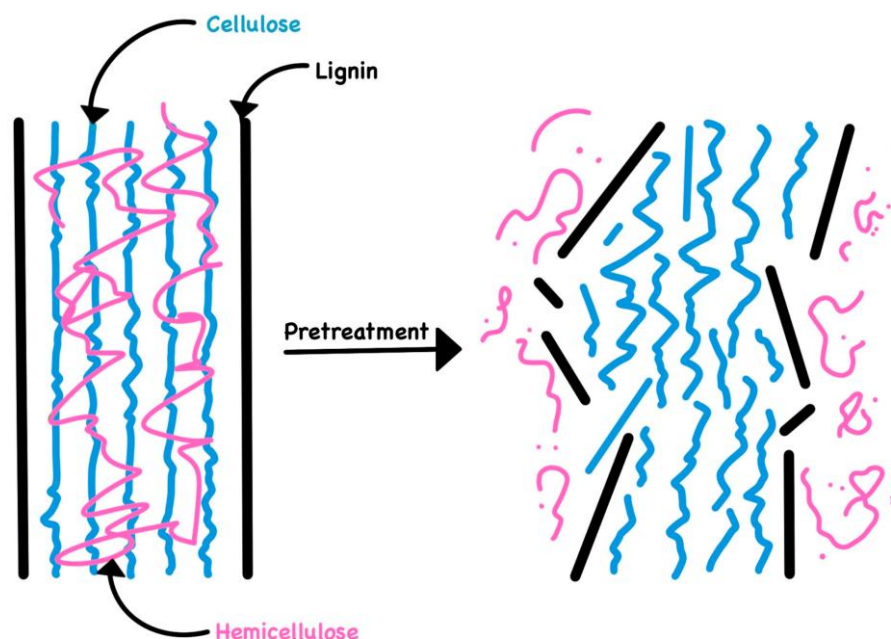
Τέλος, το πράσινο ή αλλιώς ανανεώσιμο ντίζελ, είναι ένα παραφινικό βιοκαύσιμο βιολογικής προέλευσης, το οποίο παράγεται με υδρογονοεπεξεργασία λιπιδικών πρώτων υλών, όπως απόβλητα, φυτικά έλαια, ζωικά λίπη και έχει χημική σύσταση παρόμοια με αυτή του συμβατικού ντίζελ. Σε σύγκριση με το βιοντίζελ, δεν περιέχει οξυγόνο, αρωματικές ενώσεις ή ναφθένια, με αποτέλεσμα να έχει μεγαλύτερη σταθερότητα, βελτιωμένη απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες και αυξημένο αριθμό κετανίων, επιτρέποντας την άμεση χρήση του (είτε ως καθαρό, είτε ως μείγμα) χωρίς καμία τροποποίηση στους κινητήρες (29,30). Επιπλέον, η αξιοποίηση αποβλήτων βιομάζας για την παραγωγή πράσινου ντίζελ βοηθά στον περιορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων

και βελτιώνει τη βιωσιμότητα των βιοδιωλιστηρίων, καθιστώντας το ένα καύσιμο φιλικότερο προς το περιβάλλον (8).

## 2.3 Λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα

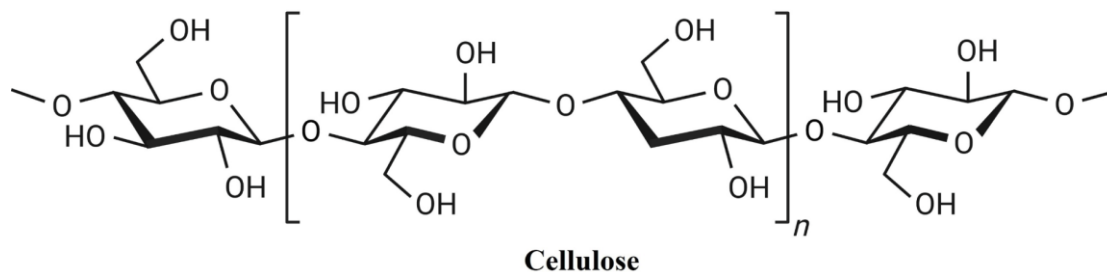
Η λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα(LCB) περιλαμβάνει κυρίως οργανική πρώτη ύλη φυτικής προέλευσης, και αποτελείται από τρία βασικά συστατικά: την κυτταρίνη, την ημικυτταρίνη και τη λιγνίνη (7,31). Στη δομή της επίσης περιέχονται μικρό μέρος από τέφρα, πρωτεΐνη, εκχυλίσματα, πηκτίνες και ανόργανες ενώσεις. Ο ετήσιος ρυθμός παραγωγής της έχει τη δυνατότητα να αγγίζει τους  $2 \times 10^{11}$  τόνους, και λόγω αυτής της αφθονίας και της ανανεώσιμης φύσης της μπορεί να αποτελέσει την βασική πρώτη ύλη στη φιλοσοφία της κυκλικής βιο-οικονομίας (31). Οι κύριες πηγές αυτού του είδους βιομάζας περιλαμβάνουν δασικά και γεωργικά υπολείμματα, ζωικά και βιομηχανικά απόβλητα, καθώς και απόβλητα τροφίμων με τα πρώτα να αποτελούν τη πιο άφθονη και οικονομική πρώτη ύλη (31,32).

Η λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα έχει περιεκτικότητα κατά βάρος 35-45% σε κυτταρίνη, 25-30% σε ημικυτταρίνη και 20-35% λιγνίνη (12). Η LCB ανήκει στην κατηγορία της ξηρής βιομάζας και έτσι μπορεί να διαχωριστεί από τις δύο προηγούμενες κατηγορίες βιομάζας (αμυλούχος/σακχαρούχος και τριγλυκεριδική) που αποτελούν συνήθως την υγρή βιομάζα (9). Η δομή της είναι αρκετά ανθεκτική, δεδομένου ότι η λιγνίνη προστατεύει την ημικυτταρίνη και την κυτταρίνη από την αποδόμηση, κάνοντας το τοίχωμα του κυττάρου αδιαπέραστο στη δράση των ενζύμων, δημιουργώντας έτσι τεχνολογικές και λειτουργικές προκλήσεις για τη μετατροπή της σε βιοκαύσιμα. Για το λόγο αυτό, η λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα, χρειάζεται να υποβληθεί σε διαδικασίες προεπεξεργασίας, όπως φυσικές, χημικές, βιολογικές ή υβριδικές, ώστε να αλλάξει η δομή της, να βελτιωθεί η δυνατότητα της βιοδιάσπασης και να καταστεί διαθέσιμη για μετατροπή σε βιοενέργεια (31).



Εικόνα 2.2 Σχηματική αναπαράσταση της προεπεξεργασίας λιγνοκυτταρινούχων υποστρωμάτων (33).

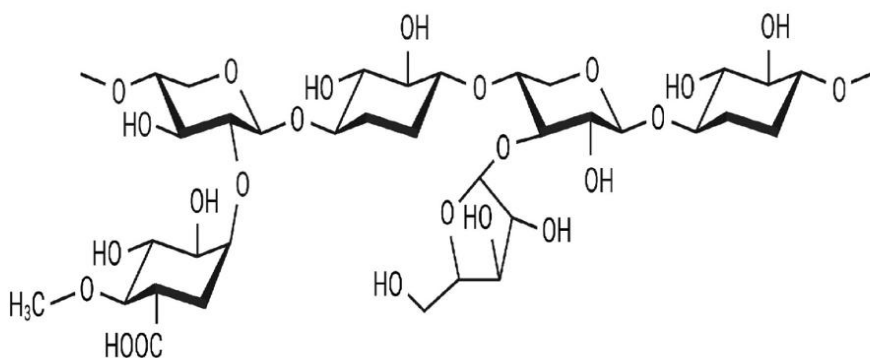
Η κυτταρίνη είναι ένας πολυσακχαρίτης του κυτταρικού τοιχώματος των φυτών και κατέχει το μεγαλύτερο ποσοστό στη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα (9). Δομείται από δακτύλιους πυρανόξης, οι οποίοι συνδέονται με  $\beta$ -1,4-γλυκοζιτικούς δεσμούς (7,31,34). Η κρυσταλλική της δομή αποδίδεται στις αλληλεπιδράσεις υδρογόνου ανάμεσα στις υδροξυλομάδες του δακτυλίου, μέσω ενδομοριακών και διαμοριακών δεσμών, και τις προσδίδουν ιδιαίτερες φυσικές και χημικές ιδιότητες και την καθιστά αδιάλυτη στους περισσότερους διαλύτες (31). Επιπλέον, η κυτταρίνη έχει τη δυνατότητα να μετατραπεί σε βιοκαύσιμα μέσω θερμοχημικών ή βιολογικών διεργασιών και η περιεκτικότητά της μπορεί να αυξηθεί με τεχνικές προεπεξεργασίας, όπως την όξινη ή την ενζυμική υδρόλυση (9).



Εικόνα 2.3 Ο συντακτικός τύπος της κυτταρίνης (9).

Η ημικυτταρίνη είναι μια ετερογενής ομάδα διακλαδισμένων πολυσακχαριτών και αποτελεί το δεύτερο πιο άφθονο συστατικό της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας (7,9). Ο μέσος βαθμός πολυμερισμού της είναι γύρω στα 200, ενώ η περιεκτικότητά και το είδος

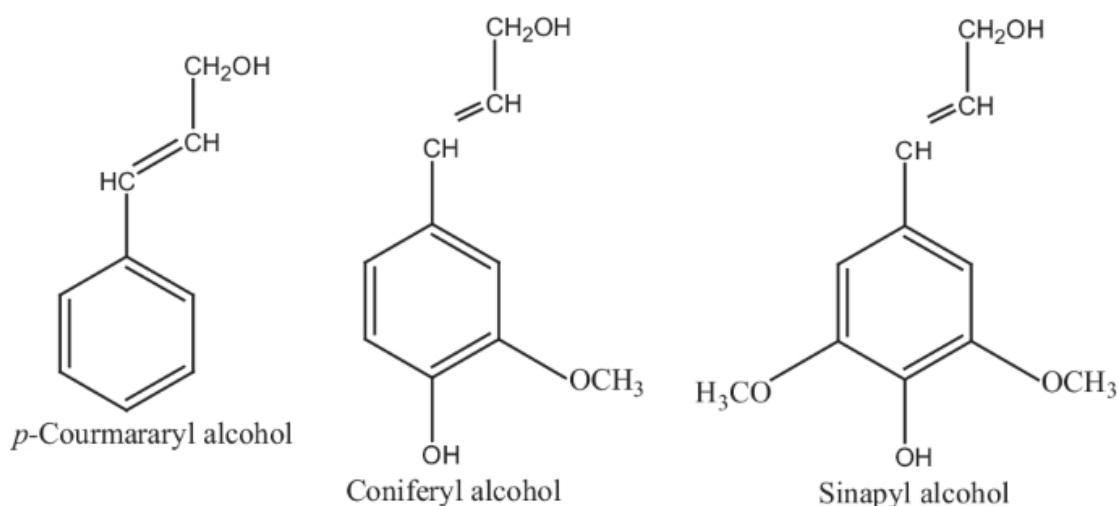
των πολυσακχαριτών καθορίζονται από την προέλευση της βιομάζας. Δηλαδή η περιεκτικότητα της ημικυτταρίνης αλλάζει αν η βιομάζα είναι το σκληρό ξύλο (10-15%), το μαλακό ξύλο (18-23%) ή τα ποώδη φυτά (20-25%). Επίσης, όταν η ημικυτταρίνη εκτίθεται σε θερμότητα ή χημικές ουσίες, διασπάται ταχύτερα σε σχέση με την κυτταρίνη, ενώ προϋποθέτει ενζυμική υδρόλυση των σακχάρων για να μπορούν τελικά να μετατραπούν σε βιοκαύσιμα (9,31).



## Hemicellulose

Εικόνα 2.4 Δομικές μονάδες της ημικυτταρίνης.

Η λιγνίνη είναι ένα άμορφο, σύνθετο πολυμερές φαινόλης, με τρισδιάστατη διακλαδισμένη δομή, το οποίο περιέχει φαινολικές-προπανικές ενώσεις και + μονομερών που προέρχονται από την p-κουμαρυλική αλκοόλη, την κωνιφερυλική αλκοόλη και την σιναπυλική αλκοόλη (Εικόνα 2.5) (35,36). Η ύπαρξη πολλών υδροξυλομάδων και πολικών ομάδων επιτρέπουν τη δημιουργία ισχυρών ενδομοριακών και διαμοριακών δυνάμεων, σε αντίθεση με τη γραμμική δομή της κυτταρίνης (35). Η λιγνίνη έχει τη μεγαλύτερη θερμική αντοχή στη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα και η αποσύνθεσή της στην πυρόλυση γίνεται εξώθερμα σε θερμοκρασία 160–900 °C, οδηγώντας στον σχηματισμό αρωματικών προϊόντων, τα οποία στο σύνολό τους αποτελούν το 15-30% του βιοελαίου (36). Ο ρόλος της είναι πολύ σημαντικός, καθώς μαζί με την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη, σχηματίζουν ένα κυτταρικό τοίχωμα το οποίο παρέχει προστασία και ανθεκτικότητα στους πολυσακχαρίτες λόγω της υδροφοβικότητάς του (31,34). Η ποσότητά της στη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα διαφέρει ανάλογα με το είδος των φυτών, ενώ λόγω της δομής της και του υψηλού ενεργειακού περιεχομένου της, μπορεί και αυξάνει τη θερμαντική αξία του βιοελαίου (9,31).



Εικόνα 2.5. Χημική δομή των μονομερών της λιγνίνης (36).

Βασικές πρώτες ύλες της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας αποτελούν προϊόντα, όπως ρύζι, σιτάρι, άχυρο καλαμποκιού κ.α., όπου το ενεργειακό τους δυναμικό εκτιμάται σε 15-70EJ/έτος, ανάλογα με τους παράγοντες συγκομιδής και την ανακτησιμότητά τους (31). Μεγάλες ποσότητες παράγονται επίσης από κλαδέματα, υλοτομικά υπολείμματα και υπολείμματα αραίωσης, καθώς επίσης και από ξυλώδεις ενεργειακές καλλιέργειες (32,34). Επιπλέον, υπολείμματα όπως κλαδέματα ξύλου, κουκούτσια φρούτων, άχυρα και κέλυφη ξηρών καρπών, απαιτούν δύσκολες κατεργασίες αλλά μπορούν να αναβαθμιστούν σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας για την παραγωγή βελτιστοποιημένων βιοκαυσίμων (32). Πολλά αγροτικά απόβλητα, τα οποία περιλαμβάνουν υπολείμματα δασικής και βιομηχανικής προέλευσης, θεωρούνται άφθονες και ανανεώσιμες πηγές βιοκαυσίμων, εξαιτίας της ύπαρξης ενεργειακών ενώσεων υπό τη μορφή πολυσακχαριτών και άλλων υδατανθράκων (33).

Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας είναι ότι τα φυτά απορροφούν διοξείδιο του άνθρακα μέσω της φωτοσύνθεσης, αντισταθμίζοντας έτσι τις εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα που εκλύονται κατά τη θερμοχημική μετατροπή σε βιοκαύσιμα. Επίσης, ο στοιχειακός προσδιορισμός επιλεγμένων ειδών, δείχνει ότι η λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα εμφανίζει υψηλά επίπεδα υδρογόνου και πτητικών ενώσεων και μικρή συγκέντρωση θείου σε σύγκριση με τον άνθρακα, κάνοντάς την πιο δραστική σε θερμικές διεργασίες, όπως η αεριοποίηση (32). Ακόμα, το χαμηλό κόστος και οι υψηλοί ρυθμοί της παραγωγής της, την καθιστούν έναν ελκυστικό πόρο για την παραγωγή ενέργειας και προϊόντων προστιθέμενης αξίας (31).

Από την άλλη πλευρά, οι διαδικασίες της προεπεξεργασίας που εφαρμόζονται για την τροποποίηση των δομών της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, αποτελούν το ακριβότερο στάδιο μεταξύ όλων των διαθέσιμων μεθόδων, καθώς αντιστοιχεί στο 20% του κόστους παραγωγής (31). Η λιγνίνη, ως υδρόφοβο πολυμερές με αρωματικές και αλειφατικές αλυσίδες, είναι θερμικά πιο σταθερή από την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη, με αποτέλεσμα η αποσύνθεσή της να γίνεται πιο δύσκολα λόγω του μεγάλου θερμοκρασιακού εύρους που παρουσιάζει (160°C-900°C) (36). Επιπλέον, μερικές τεχνικές προεπεξεργασίας έχουν ως χαρακτηριστικό τη μεγάλη κατανάλωση ενέργειας και νερού, ενώ ταυτόχρονα απαιτούν εξοπλισμό και αντιδραστήρες ανθεκτικούς στη διάβρωση, αυξάνοντας έτσι το κόστος της λειτουργίας. Ταυτόχρονα, σε αυτές τις τεχνικές, παράγονται κάποιες ανασταλτικές ενώσεις όπως αλδεΐδες, φουρφουράλες και φαινολικά οξέα, τα οποία μειώνουν την απόδοση της διεργασίας (31). Τέλος, για να μετατραπεί η κυτταρίνη σε ζυμώσιμα σάκχαρα, απαιτείται ενζυμική υδρόλυση και προεπεξεργασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, γεγονός που την καθιστά ως επεξεργασία, σύνθετη, χρονοβόρα και δαπανηρή (23).

Η λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα μπορεί να μετατραπεί σε μια μεγάλη ποικιλία βιοκαυσίμων και προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Μετά την παραγωγή μονοσακχαριτών, με ενζυμική υδρόλυση και προεπεξεργασία βιομάζας, η ζύμωση χρησιμοποιείται για τη μετατροπή των σακχάρων σε υγρά βιοκαύσιμα όπως βιοαιθανόλη, βιοβουτανόλη και βιοκαύσιμα αεροπορίας (34). Επιπλέον, η LCB και τα απόβλητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοαιθανόλης, βιοντίζελ, βιοϋδρογόνου και βιοαερίου, χρησιμοποιώντας καθαρά υποστρώματα που δεν περιέχουν άμυλο ή συνδυασμό υποστρωμάτων φυτικής προέλευσης (33).

Όσον αφορά τις θερμοχημικές μεθόδους, η λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα μπορεί να αξιοποιηθεί με διεργασίες όπως την πυρόλυση, την υδροθερμική υγροποίηση, την αεριοποίηση και την άμεση καύση (9,32). Η πυρόλυση, δηλαδή η θερμική αποσύνθεση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, απουσία οξυγόνου, θεωρείται μια από τις πιο σημαντικές τεχνολογίες για την παραγωγή βιοελαίου, βιοεξανθρακώματος και αερίου σύνθεσης. Στις διάφορες διεργασίες πυρόλυσης, η βιομάζα θερμαίνεται σε διαφορετικές θερμοκρασίες ανάλογα με τον τύπο πυρόλυσης, επιτυγχάνοντας αποδόσεις για τα διάφορα προϊόντα, οι οποίες αναλύονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2) (32).

Πίνακας 2. Συνθήκες διεργασίας πυρόλυσης και αποδόσεις προϊόντος (32).

| Συνθήκες διεργασίας                      | Αργή πυρόλυση | Ενδιάμεση πυρόλυση       | Γρήγορη πυρόλυση | Flash πυρόλυση |
|------------------------------------------|---------------|--------------------------|------------------|----------------|
| Θερμοκρασία/°C                           | 400–500       | 500–650                  | 850–1250         | 900–1200       |
| Μέγεθος σωματιδίων τροφοδοσίας/mm        | 5–55          | 1–5                      | < 1              | 1–5            |
| Ρυθμός θέρμανσης/°C s <sup>-1</sup>      | 0,1–0,8       | 1,0–10                   | 10–1000          | >1000          |
| Χρόνος παραμονής ατμών                   | 25–35 ώρες    | 0,5–20 δευτερόλεπτα      | 0,5–10           | <1 δευτ.       |
| Ρυθμός αποσύνθεσης                       | Αργός         | Ενδιάμεσος               | Γρήγορα          | Πολύ γρήγορο   |
| Απόδοση προϊόντων                        |               |                          |                  |                |
| Κύρια φάση προϊόντος                     | Στερεά φάση   | Στερεές και υγρές φάσεις | Υγρή φάση        | Υγρή φάση      |
| Βιο-έλαιο/% κ.β. ξηρής τροφής            | 20–50         | 35–50                    | 60–75            | 75             |
| Βιοεξανθράκωμα/% κ.β. ξηρής τροφοδοσίας  | 25–35         | 25–40                    | 10–25            | 12             |
| Αέριο πυρόλυσης/% κ.β. ξηρής τροφοδοσίας | 20–50         | 20–30                    | 10–30            | 13             |

Το βιοέλαιο, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο και νερό, παρουσιάζει μικρότερη ενεργειακή πυκνότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα ορυκτά καύσιμα, περιορίζοντας έτσι τη δυνατότητα της άμεσης χρήσης του (6,31). Για αυτό το λόγο, έχουν εφαρμοστεί διάφορες διεργασίες αναβάθμισής του, όπως υδρογονοαποξυγόνωση, καταλυτική πυρόλυση, εστεροποίηση, που στόχο έχουν να απομακρύνουν το οξυγόνο, αυξάνοντας έτσι τη θερμαντική του αξία και βελτιώνοντας τη σταθερότητά του (12,37).

Εκτός από την πυρόλυση, η υδροθερμική υγροποίηση είναι επίσης μια σημαντική διεργασία για να μετατρέψει τη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα σε βιοαργό (biogrude), και έπειτα αυτό με διύλιση να μετατραπεί σε χημικά προϊόντα όπως βιοέλαιο, βιοκάρβουνο και βιοαέριο, χρησιμοποιώντας νερό σε υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Συμπερασματικά, και η πυρόλυση και η υγροποίηση αποτελούν μεθόδους αρκετά σημαντικές, ώστε η λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα να μπορεί να μετατραπεί σε υγρά βιοκαύσιμα, με το βιοέλαιο να αποτελεί μια υποσχόμενη λύση απέναντι στα ορυκτά καύσιμα (9,31).

### 3. Το βιοέλαιο ως προϊόν βιομάζας

Ως βιοέλαιο (bio-oil) ορίζεται το υγρό προϊόν που παράγεται από την ταχεία πυρόλυση της βιομάζας, δηλαδή την ταχεία θέρμανση σε αδρανές περιβάλλον, ώστε να δημιουργηθούν ατμοί, οι οποίοι θα συμπυκνωθούν και θα σχηματίσουν το παραπάνω υγρό κλάσμα. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 400°C–600°C και χρόνο παραμονής ατμών 1 με 2 δευτερόλεπτα (12). Αν και η ταχεία πυρόλυση είναι η δημοφιλέστερη μέθοδος παρασκευής του βιοελαίου, η θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας μπορεί να γίνει και με άλλες μορφές πυρόλυσης, όπως αργή πυρόλυση, ενδιάμεση πυρόλυση, flash πυρόλυση και υδρογονοπυρόλυση και η λεπτομερής ανάλυσή τους θα γίνει σε επόμενη ενότητα(15,38).

Εκτός από την πυρόλυση, η υδροθερμική υγροποίηση (HTL) είναι επίσης μια κοινή μέθοδος για την παρασκευή του βιοελαίου, η οποία βασίζεται στη χρήση νερού ως διαλύτη, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με την πυρόλυση. Επιπλέον, η υδροθερμική υγροποίηση μπορεί να επεξεργαστεί τη βιομάζα χωρίς να προηγηθεί ξήρανση, με την προϋπόθεση να εφαρμόσει πιέσεις από 5 ως 20 MPa (39). Κατά την HTL με χρήση καταλυτών, επιτρέπεται η αποξυγόνωση της βιομάζας μέσω αποκαρβοξυλίωσης, κάτω από πιο ήπιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (200–300 °C, 25 MPa), ώστε το τελικό βιοέλαιο να είναι κατάλληλο για κατεργασία προς καύσιμα ή χημικά. Επίσης, έχουν μελετηθεί ποικίλες πρώτες ύλες για αυτή διεργασία κάποιες από τις οποίες είναι η λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα, μικροφύκη και μακροφύκη, κοπριά και ζωικά απόβλητα, υπολείμματα της βιομηχανίας τροφίμων, καθώς και λάσπη από την επεξεργασία αστικών λυμάτων (12).

Προκειμένου να εξασφαλιστούν υψηλές αποδόσεις του βιοελαίου, το μέγεθος των σωματιδίων της βιομάζας δεν πρέπει να ξεπερνά τα 3 mm, ώστε να γίνεται ευκολότερη η μεταφορά θερμότητας, ενώ παράλληλα απαιτούνται χρόνοι αντίδρασης κάτω των 2s και ταχεία ψύξη των θερμών ατμών, για να αποφευχθούν δευτερογενείς αντιδράσεις. Ως ιδανική θερμοκρασία για αυξημένη απόδοση σε βιοέλαιο από πολλά είδη βιομάζας, θεωρείται η τιμή των 500°C, ενώ η ταχεία πυρόλυση παρουσιάζεται ως αποτελεσματικός τρόπος μετατροπής της βιομάζας χαμηλής ποιότητας σε βιοέλαιο και άλλα προϊόντα υψηλής αξίας, χρησιμοποιώντας συνήθως αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης (15). Ειδικότερα στη βιομάζα μικροφυκών, η υδροθερμική υγροποίηση αποτελεί μια διεργασία

μετατροπής σε υγρό καύσιμο, η οποία περιλαμβάνει αντιδράσεις αποπολυμερισμού (υδρόλυση, αποκαρβοξυλίωση, αφυδάτωση), ακολουθούμενες από μηχανισμούς συμπύκνωσης που σχηματίζουν αδιάλυτες ενώσεις. Παράλληλα, μαζί με τις άλλες θερμοχημικές οδούς μελετάται και η αεριοποίηση, η οποία παράγει ως κύρια προϊόντα μεθάνιο και αέριο σύνθεσης (syn-gas) (40).

Το βιοέλαιο περιγράφεται ως ένα σκούρο καφέ, παχύρευστο υγρό, με έντονη οσμή, η σύσταση του οποίου εξαρτάται από το είδος της τροφοδοσίας και τον τύπο της πρώτης ύλης και μπορεί να θεωρηθεί ως ένα σύνθετο μείγμα πολλών οργανικών ενώσεων, όπως οξέα, αλδεΐδες, αλκοόλες, κετόνες, εστέρες, γουαϊακόλες και φαινόλες (41). Το νερό αποτελεί βασικό συστατικό του βιοελαίου και αντιπροσωπεύει περίπου το 30-40% της μάζας του, ενώ η ύπαρξή του οφείλεται κυρίως στην αρχική υγρασία της βιομάζας ή στην αντίδραση αφυδάτωσης που λαμβάνει χώρα κατά τη διεργασία της πυρόλυσης. Η παρουσία του νερού, από τη μια πλευρά συμβάλλει στη μείωση του ιξώδους του βιοελαίου βελτιώνοντας τις ιδιότητες ροής του, από την άλλη όμως, αυξάνει την περιεκτικότητα σε οξυγόνο με αποτέλεσμα να μειώνεται η θερμαντική του αξία και να καθυστερεί η ανάφλεξη στην καύση του βιοελαίου (42).

Συγκριτικά με τα ορυκτά καύσιμα, το βιοέλαιο παρουσιάζει ορισμένα χαρακτηριστικά όπως υψηλότερα ποσοστά νερού και οξυγόνου, χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη, όξινο pH και μικρότερη χημική σταθερότητα (Πίνακας 3). Η αστάθεια του βιοελαίου προέρχεται από ορισμένες ενώσεις που περιέχουν οξυγόνο και έχουν την τάση να πολυμερίζονται, να συμπυκνώνονται και να επιταχύνονται έτσι οι αντιδράσεις οξείδωσης. Επιπλέον, η έκθεση του βιοελαίου σε θερμοκρασία 80°C αυξάνει το ιξώδες, ενώ κατά την αποθήκευσή του εκτός από το ιξώδες αυξάνεται η οξύτητα και η περιεκτικότητα σε νερό (36).

Πίνακας 3. Ιδιότητες βιοελαίου και ορυκτών καυσίμου (36).

| Ιδιότητα καυσίμου | Βιοέλαιο | Αργό πετρέλαιο | Βαρύ μαζούτ | Ντίζελ | Βενζίνη |
|-------------------|----------|----------------|-------------|--------|---------|
| Νερό(%)           | 20-30    | 0.3            | 0.1         | 0.1    | 0.025   |
| Στερεό(%)         | <1       | -              | 0.2-2.5     | <0.5   | -       |
| Τέφρα(%)          | 0.1-0.5  | 0.02 -0.07     | >0.3        | <0.01  | -       |
| C(%)              | 32-50    | 84 -87         | 85-86       | 85-86  | 84-88   |
| H(%)              | 8-11     | 11-14          | 12.5-14     | 13-15  | 12-16   |
| N(%)              | <0.4     | 0.02-1.7       | 0.2         | 0.1    | 0.1     |
| O(%)              | 45-60    | 0.08-1.82      | 1           | -      | -       |

|                              |              |              |               |                |                |
|------------------------------|--------------|--------------|---------------|----------------|----------------|
| <b>S(%)</b>                  | <0.3         | 0.06-2       | >1            | 0.2-0.5        | 0.08           |
| <b>Σταθερότητα</b>           | Ασταθές      | -            | Σταθερό       | Σταθερό        | Σταθερό        |
| <b>Ιξώδες</b>                | 10-90 (40°C) | 20-40 (40°C) | 20-200 (80°C) | 1.6-5.8 (40°C) | 0.6-0.7 (40°C) |
| <b>Πυκνότητα(g/mL)</b>       | 1.2          | 0.7-1.0      | <0.98         | 0.85           | 0.7-0.8        |
| <b>Σημείο ανάφλεξης (°C)</b> | 70-100       | -10 – 28     | <130          | 40-55          | -50~ -40       |
| <b>HHV (MJ/kg)</b>           | 15-18        | 41-45        | 39-41         | 40-46          | 46             |
| <b>pH</b>                    | 2.0-4.0      | -            | -             | -              | -              |

Το βιοέλαιο συνιστά ένα μείγμα υδατικής και ελαιώδους φάσης και χαρακτηρίζεται από τις παραπάνω φυσικοχημικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα του νερού κυμαίνεται από 15% ως 35%, ανάλογα με τον τύπο της πρώτης ύλης και τις συνθήκες της πυρόλυσης. Βάσει των κανονισμών του βιοελαίου, για έλαιο γρήγορης πυρόλυσης, το ανώτερο επιτρεπτό όριο περιεκτικότητας σε νερό είναι 25% με 30% για την αξιοποίησή του ως καύσιμο σε τουρμπίνες και λέβητες. Παράλληλα, η ύπαρξη εκατοντάδων οξυγονούχων ενώσεων, προσδίδουν στο βιοέλαιο πολικό χαρακτήρα με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η ανάμειξή του με τα ορυκτά καύσιμα, γεγονός που του προσδίδει χαμηλή θερμαντική αξία και αστάθεια κατά την αποθήκευση και τη μεταφορά του (43).

Οι διεργασίες γήρανσης του βιοελαίου που καταλύονται από όξινες αντιδράσεις συμπύκνωσης και πολυμερισμού, οδηγούν σε αύξηση της αναλογίας των αδιάλυτων ενώσεων στο νερό και του συνολικού ιξώδους. Ταυτόχρονα, συνθήκες αποθήκευσης όπως υγρασία και θερμοκρασία, επιταχύνουν την αποικοδόμησή του, προκαλώντας αύξηση στο ιξώδες και διαχωρισμό των φάσεων. Επιπλέον, η κατώτερη θερμαντική του αξία είναι περίπου 15-25 MJ/kg (χαμηλότερη από αυτή των ορυκτών καυσίμων), ενώ η υψηλή πυκνότητα, το ιξώδες και η οξύτητά του, δυσχεραίνουν την άντληση και το χειρισμό του (44).

Όσον αφορά τις αποδόσεις, το βιοέλαιο έχει τη μισή θερμαντική αξία σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα, γεγονός που οδηγεί στην ανάπτυξη προηγμένων διεργασιών ταχείας πυρόλυσης, λόγω της δυνατότητας παραγωγής του βιοελαίου από βιομάζα. Στην ενδιάμεση πυρόλυση πραγματοποιούνται χημικές αντιδράσεις, οι οποίες παρέχουν μεγαλύτερη ευελιξία στη βελτιστοποίηση της διαδικασίας, δίνοντας αποδόσεις 40-60% βιοέλαιο, 15-25% βιοεξανθράκωμα και 20-30% αέριο. Η flash πυρόλυση, η οποία χαρακτηρίζεται από πιο υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης και πιο μικρούς χρόνους αντίδρασης, μπορεί να επιτύχει

αποδόσεις σε βιοέλαιο που ξεπερνούν το 75% (15). Από την άλλη, η αργή πυρόλυση σαν διεργασία ευνοεί την παραγωγή βιοεξανθρακώματος, ενώ η στροφή σε διεργασίες όπως ενδιάμεση, ταχεία και flash πυρόλυση ενισχύουν την απόδοση του βιοελαίου και μειώνουν την ποσότητα του βιοεξανθρακώματος. Συγκεκριμένα, στην αργή πυρόλυση, στους 350°C, παρατηρούνται αποδόσεις, όπως 46% στερεό, 39% υγρό, 15% αέριο σε υπολείμματα λεμονομυρτιάς και 35% στερεό, 50% υγρό και 17% αέριο στην πεύκη (41). Στην υδροθερμική υγροποίηση, η παραγωγή βιοελαίου από άχυρο ρυζιού είναι 36,23% στους 320°C, ενώ από άχυρο σίτου περίπου 46% (12). Όσον αφορά τα μικροφύκη, η υδροθερμική υγροποίηση της *Chlorella vulgaris* έδωσε πειραματική απόδοση 30%, ενώ σε πίνακες πρόσφατων μελετών, ανάλογα με το υπόστρωμα και τη θερμοχημική διεργασία (υδροθερμική υγροποίηση, θερμική υγροποίηση, καταλυτική θερμοχημική υγροποίηση) εμφανίζονται αποδόσεις από 8% έως 99% (39,40). Από πλευράς οικονομικής βιωσιμότητας, η αύξηση της απόδοσης του βιοελαίου επιφέρει σημαντική μείωση του κόστους πιο πολύ από μια βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης της τροφοδοσίας (39). Επιπλέον, σε εναλλακτικές τεχνολογίες όπως η πυρόλυση μικροκυμάτων υπό κενό, ο υψηλός ρυθμός θέρμανσης και ο μικρός χρόνος κατεργασίας, οδήγησαν σε “καθαρότερο” βιοέλαιο από επιβλαβή κατάλοιπα με απόδοση που αγγίζει το 84% (40).

Σχετικά με τη δυνατότητα να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα, το βιοέλαιο χαρακτηρίζεται ως ένα “πράσινο” καύσιμο που αναγνωρίζεται παγκοσμίως, το οποίο παρά τους περιορισμούς του, προσφέρει άμεση αξιοποίηση σε παραγωγή ενέργειας και στους κινητήρες, ενώ δοκιμές καύσης απέδειξαν ότι μπορεί να αντικαταστήσει βαριά και ελαφριά καύσιμα σε λέβητες. Πρακτικά παραδείγματα αναφέρουν τη μακροχρόνια χρήση του βιοελαίου για παραγωγή θερμότητας σε καυστήρα 5 MWth, καθώς και ταυτόχρονη καύση με άνθρακα ή άλλα καύσιμα, έχοντας υπόψη ότι η θερμοαντικειμενική του αξία είναι μισή από αυτή του ντίζελ (43).

Ως ανανεώσιμο υγρό καύσιμο, το βιοέλαιο προσφέρει ευκολία στη μεταφορά και στην αποθήκευση και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο του ντίζελ ή ως καύσιμο σε λέβητες, κινητήρες και τουρμπίνες με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Επιπροσθέτως, μπορεί να αξιοποιηθεί ως πρώτη ύλη στην παραγωγή ρητινών και συγκολλητικών ουσιών, ενώ μετά την αναβάθμισή του μετατρέπεται σε καύσιμα μεταφορών και μπορεί να παράγει άνυδρα σάκχαρα φαρμακευτικής χρήσης και χημικά προϊόντα, όπως λιπάσματα και οργανικά οξέα (12).

Όσον αφορά τον τομέα χημικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, το βιοέλαιο χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ρητινών και συγκολλητικών φαινόλης και φορμαλδεΰδης με αυξημένη αντοχή στη συγκόλληση σε σύγκριση με άλλες ρητίνες, και αξιοποιείται ως βάση για πολυόλες που παράγουν πολυουρεθάνες με βελτιωμένη αντοχή εφελκισμού, ενισχυμένη θερμική αντοχή και δυνατότητα βιοδιάσπασης (12). Τέλος, η χρήση βιοελαίου στην ασφαλτόστρωση μπορεί να βελτιώσει την απόδοση και να μειώσει την κατανάλωση συνδετικού υλικού, ενώ μέσω της κλασματοποίησης μπορούν να ληφθούν βαριά κλάσματα υψηλής ενεργειακής αξίας, ενδιάμεσα κλάσματα για ρητίνες και ελαφρύτερα κλάσματα για ανάκτηση οξέων (39).

### **3.1 Ανάγκη για αξιοποίηση και αναβάθμιση του βιοελαίου**

Η εκρηκτική αύξηση του πληθυσμού σε συνδυασμό με την τεχνολογική εξέλιξη, οδηγεί στην αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων, ενώ την ίδια στιγμή οι ενεργειακοί πόροι με τα περιορισμένα αποθέματα, εξαντλούνται. Έτσι, η παραγωγή βιοκαυσίμων από ανανεώσιμους πόρους, παρουσιάζει προοπτικές ανάπτυξης, προκειμένου να καλυφθεί αυτή η αυξημένη ανάγκη (45). Αυτή η αυξανόμενη απαίτηση για βιώσιμους πόρους, έχει επιφέρει σημαντικές εξελίξεις στον τομέα παραγωγής βιοελαίου (46). Η παραγωγή βιοελαίου αναδεικνύεται μια ελκυστική επιλογή, διότι προσφέρει τη δυνατότητα παραγωγής drop-in καυσίμων σε καύσιμα που χρησιμοποιούνται στις μεταφορές και στους λέβητες. Κρίσιμα στοιχεία για τη μετατροπή της βιομάζας σε βιοέλαιο, αποτελούν ο τύπος της πρώτης ύλης, ο χαρακτηρισμός και η προκατεργασία της, η αρχιτεκτονική του αντιδραστήρα και οι λειτουργικές παράμετροι που επιλέγονται για τη διεργασία (29). Το πλήθος των διαφορετικών ενώσεων στο βιοέλαιο, αναδεικνύει τη δυνατότητα να λειτουργεί ως πηγή χημικών ειδών, καθιστώντας εφικτή την άμεση αξιοποίησή του σε χημικές βιομηχανίες (39).

Για την παραγωγή βιοελαίου, έχουν τεθεί υπό έρευνα διάφορες λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες, χρησιμοποιώντας ως βασικές τεχνικές την πυρόλυση και την υδροθερμική υγροποίηση. Οι δύο αυτές τεχνικές αξιολογούνται συγκριτικά ως προς την αποδοτικότητα και τους περιορισμούς, ενώ ταυτόχρονα υπογραμμίζονται τα χαρακτηριστικά του βιοελαίου και η ανάγκη για αναβάθμισή του (45). Το βιοέλαιο που παράγεται μέσω ταχείας πυρόλυσης χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγονούχες ενώσεις (με το ποσοστό του νερού να αγγίζει το 60%) και την παρουσία των όξινων ενώσεων. Παράλληλα τα βιοέλαια

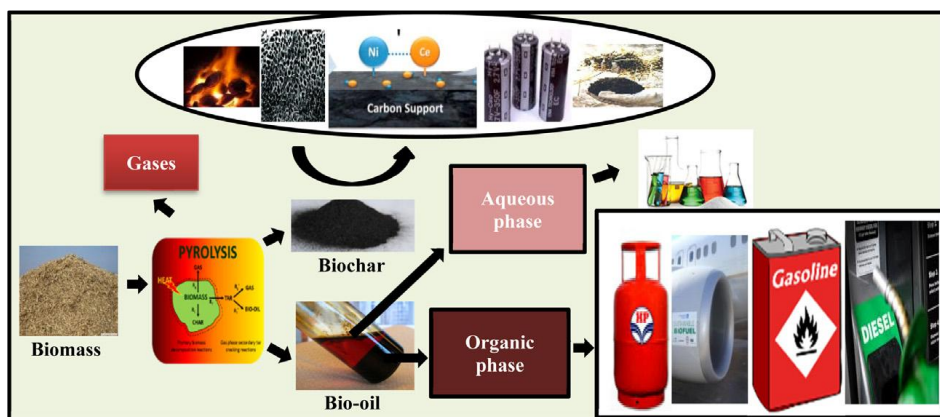
ορίζονται ως εξαιρετικά πολύπλοκα μίγματα με δυσκολία στην πλήρη ταυτοποίηση τους, με 400 περίπου αναγνωρισμένες οργανικές ενώσεις να συγκροτούν το μεγαλύτερο μέρος της συνολικής σύστασης (47).

Αν και το βιοέλαιο περιέχει ποικιλία οργανικών ενώσεων όπως φαινόλες, αρωματικούς υδρογονάνθρακες, εστέρες κτλ, η υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο του προσδίδει αρνητικές ιδιότητες όπως μεγάλο ιξώδες, αστάθεια, διαβρωτικότητα και χαμηλή θερμαντική αξία. Έτσι, χωρίς την κατάλληλη επεξεργασία παρατηρείται αύξηση μοριακού βάρους λόγω αντιδράσεων πολυμερισμού και συμπύκνωσης, που οδηγούν σε διαχωρισμό φάσεων και σχηματισμό κόμμεος (12). Από την άλλη, βασικό πλεονέκτημα είναι ότι το βιοέλαιο προτιμάται συνήθως ως υγρό καύσιμο έναντι των στερεών ή των αερίων προϊόντων, καθώς διαθέτει μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα και προσφέρει ευελιξία στην μεταφορά και στην αποθήκευσή του. Ως προς τα φυσικά χαρακτηριστικά του, το βιοέλαιο εμφανίζεται ως ένα παχύρευστο καφέ σκούρο υγρό, με τιμές pH που κυμαίνονται από 3,5 ως 4,2, χαρακτηριστική οσμή και ενεργειακή αξία που ισοδυναμεί με το 70% ως 95% με εκείνη των ορυκτών καυσίμων (48).

Λόγω των διαφορών στη χημική σύσταση του ακατέργαστου βιοελαίου και των υγρών ορυκτών καυσίμων, υπάρχει έντονη ερευνητική προσπάθεια για τη βελτιστοποίηση των μεθόδων παραγωγής και αναβάθμισής του. Η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία και πολικές οξυγονούχες ενώσεις, προκαλεί δυσκολίες στην ανάμειξη με κλασικά ορυκτέλαια, ενώ η περιεκτικότητα του οξυγόνου είναι παράγοντας που διακρίνει τα βιοέλαια από τα ορυκτά καύσιμα (47). Επιπλέον, ένα ακόμα πλεονέκτημα που παρουσιάζει το βιοέλαιο είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε φούρνους, καυστήρες και τουρμπίνες, ενώ χημικές ουσίες που εκχυλίζονται από αυτό, βρίσκουν εφαρμογή ως αρωματικές ύλες, αγροχημικά, συγκολλητικά, ρητίνες και λιπάσματα. Η μετατροπή του σε βιοκαύσιμα μεταφορών (όπως βιοντίζελ ή βιο-jet) και η αξιοποίησή του ως χημική πρώτη ύλη, προϋποθέτει την κατάλληλη αναβάθμιση μέσω τεχνικών όπως καταλυτική πυρόλυση, προσθήκη διαλυτών και υδρογόνωση (45).

Η διαφοροποίηση του βιοελαίου σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα οφείλεται στη χαμηλή θερμαντική του αξία λόγω της παρουσίας του οξυγόνου, στα υψηλά επίπεδα υγρασίας και αζώτου, στο υψηλό ιξώδες, στη διαβρωτικότητα και στη θερμική του αστάθεια. Συνεπώς, η αναβάθμισή του στοχεύει στη βελτίωση της καύσης με ενίσχυση του λόγου H/C και την ελαχιστοποίηση της διάβρωσης, καθιστώντας το καύσιμο περισσότερο λειτουργικό (48). Τα επίπεδα του οξυγόνου στα βιοέλαια πυρόλυσης κυμαίνονται γύρω στο 35%-40% κατά

βάρος σε ξηρή κατάσταση. Παράλληλα τα βιοέλαια μπορούν να θεωρηθούν ως μικρογαλακτώματα, όπου η μια φάση είναι υδατική και περιέχει διαλυμένες οργανικές ενώσεις και η άλλη φάση αποτελείται από ολιγομερή λιγνίνης που παραμένουν αδιάλυτα (47).



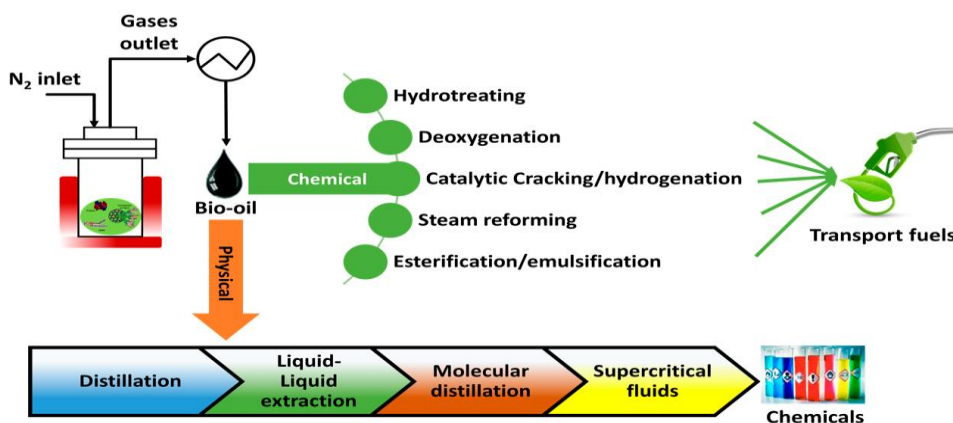
Εικόνα 3.1. Σχηματική αναπαράσταση της αξιοποίησης του βιοελαίου και του βιοκάρβουνου με βάση την ολοκληρωμένη ιδέα του βιοδιυλιστηρίου (42).

Προκειμένου να επιτευχθεί η συνεπεξεργασία σε ένα διυλιστήριο με ορυκτά καύσιμα, η περιεκτικότητα του οξυγόνου πρέπει να μειωθεί κάτω από 7% κ.β., διασφαλίζοντας έτσι την σταθερότητα του βιοελαίου. Υπό αυτές τις συνθήκες, το βιοέλαιο είναι σχεδόν πλήρως αναμείξιμο με τα κλάσματα του πετρελαίου, ενώ ταυτόχρονα εμφανίζει περιορισμένη διαβρωτικότητα και καλύτερη πτητικότητα (49). Στο πλαίσιο της αναβάθμισης, διερευνώνται φυσικές και χημικές μέθοδοι με σκοπό τη μείωση του ιξώδους, της οξύτητας, της περιεκτικότητας σε οξυγόνο και άζωτο, της τέφρας και του νερού. Οι διεργασίες αναβάθμισης αποσκοπούν στην αντιμετώπιση φαινομένων όπως ο διαχωρισμός των φάσεων, οι αντιδράσεις πολυμερισμού, η εναπόθεση άνθρακα και ο σχηματισμός ιζημάτων (48).

Η έρευνα εστιάζει στη βελτίωση των προκατεργασιών που στόχο έχουν τη βελτίωση της απόδοσης και της ποιότητας του βιοελαίου. Συγκεκριμένα, το τερφάρισμα είναι μια ήπια θερμική κατεργασία, σε αδρανή ατμόσφαιρα, που αναβαθμίζει τις ιδιότητες της βιομάζας, αλλά μπορεί να περιορίσει την τελική απόδοση του βιοελαίου. Η έκρηξη ατμού είναι μια επεξεργασία όπου η βιομάζα επεξεργάζεται με ατμό υψηλής πίεσης και έπειτα απότομη αποσυμπίεση, με αποτέλεσμα να διαταράσσεται η δομή της και να διευκολύνεται η προσβασιμότητα της κυτταρίνης (50). Σε περιπτώσεις βιομάζας με υψηλή υγρασία, διαδρομές σε υδατικό μέσο μπορούν να ελαχιστοποιήσουν ή να εξαλείψουν την ανάγκη για

ξήρανση πριν την επεξεργασία, ενισχύοντας την αποδοτικότητα της διεργασίας. Παράλληλα, η κατάσταση της τροφοδοσίας θεωρείται κρίσιμη, καθιστώντας απαραίτητη την προεπεξεργασία για τη διασφάλιση της απόδοσης και της ποιότητας των προϊόντων (51). Η διόγκωση ινών αμμωνίας, είναι μια προκατεργασία, η οποία διεισδύει στις ίνες κυτταρίνης προκαλώντας την αποδόμησή της μετά από απότομη πτώση πίεσης, αυξάνοντας την προσβασιμότητα της κυτταρίνης. Τέλος, προεπεξεργασίες όπως οι υδροθερμικές, οι βιολογικές, οι ιοντικές υγρές διεργασίες και οι προεπεξεργασίες με οξύ ή αλκάλια, αναφέρονται ως τεχνικές όπου αλλάζουν τη δομή της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, απομακρύνουν κάποια ανεπιθύμητα ανόργανα συστατικά και έχουν ως στόχο να βελτιώσουν την ποιότητα και την απόδοση του βιοελαίου (50).

Οι τεχνολογίες αναβάθμισης του βιοελαίου στοχεύουν στην ενίσχυση της θερμαντικής του αξίας, τη βελτίωση της σταθερότητας και της οξύτητας, τη μείωση του ιξώδους αλλά και της περιεκτικότητας του οξυγόνου (εικόνα 3.2). Ενδεικτικά, κάποιες από τις μεθόδους μετεπεξεργασίας είναι: η γαλακτωματοποίηση, η καταλυτική πυρόλυση, η εστεροποίηση, η χρήση υπερκρίσιμων ρευστών, η υδρογόνωση και η υδρογονοαποξυγόνωση (HDO) (48). Εστιάζοντας στην υδρογονοαποξυγόνωση, αυτή αποτελεί μια θεμελιώδη και υποσχόμενη μέθοδο για την παραγωγή υδρογονανθρακικών καυσίμων ή χημικών δομικών στοιχείων. Ωστόσο, μια βασική πρόκληση είναι η ανάγκη για υδρογόνο υψηλής πίεσης, που έχει ως αποτέλεσμα το οικονομικό κόστος και τα ζητήματα ασφαλείας, αποφεύγοντας έτσι το εμπορικό οξυγόνο (12). Επίσης, εξετάζονται κάποιες τεχνικές διαχωρισμού (π.χ. εκχύλιση νερού, κλασματοποίηση), καθώς και η συνεπεξεργασία του βιοελαίου με τα ορυκτά καύσιμα σε μονάδες τύπου FCC, επιδιώκοντας τη δημιουργία ενός προϊόντος έτοιμο για χρήση (42).



Εικόνα 3.2 Τεχνικές αναβάθμισης/κλασματοποίησης του βιοελαίου (35).

Παρόλο που η βιομάζα παρουσιάζεται ως ανανεώσιμη πηγή που έχει τη δυνατότητα να υποκαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα, η μετατροπή της σε βιοέλαιο μέσω της πυρόλυσης οδηγεί σε προϊόντα χαμηλής ποιότητας. Η καταλυτική πυρόλυση παράγει βιοέλαιο υψηλής ποιότητας και η αποτελεσματικότητα της υδρογονοαποξυγόνωσης εξαρτάται από τη δομή του καταλύτη, τον αριθμό των όξινων θέσεων κατά Lewis και Bronsted και από την ποσότητα του μεταλλικού φορτίου. Επιπροσθέτως, για την αποτελεσματικότητα της υδρογονοαποξυγόνωσης του βιοελαίου εξετάζονται καταλύτες ζεολίθων, οξείδια μετάλλων, διλειτουργικοί καταλύτες, ενώ παράλληλα η μελέτη επεκτείνεται σε τεχνικές όπως η καταλυτική πυρόλυση πλάσματος και η συν-πυρόλυση (co-pyrolysis) (52).

Η θερμοχημική μετατροπή προωθεί την απανθρακοποίηση, αλλά η εφαρμογή μεγάλης κλίμακας μπορεί να περιοριστεί από τεχνολογικούς και οικονομικούς φραγμούς. Τα κύρια εμπόδια που εντοπίζονται και καθιστούν αναγκαία την αναβάθμιση του βιοελαίου είναι η αυξημένη περιεκτικότητα σε οξυγόνο, η παραγωγή πίσσας κατά την αεριοποίηση, η απενεργοποίηση του καταλύτη και ο έλεγχος των εκπομπών κατά την καύση (51). Συνολικά, για να είναι δυνατή η αξιοποίηση του ακατέργαστου βιοελαίου, απαιτείται αναβάθμιση. Στη παρούσα ενότητα παρουσιάστηκαν επιγραμματικά οι τεχνικές προεπεξεργασίας της βιομάζας, οι μέθοδοι παραγωγής του βιοελαίου και η μετεπεξεργασία του, και η λεπτομερής ανάλυση θα γίνει σε επόμενα κεφάλαια (50).

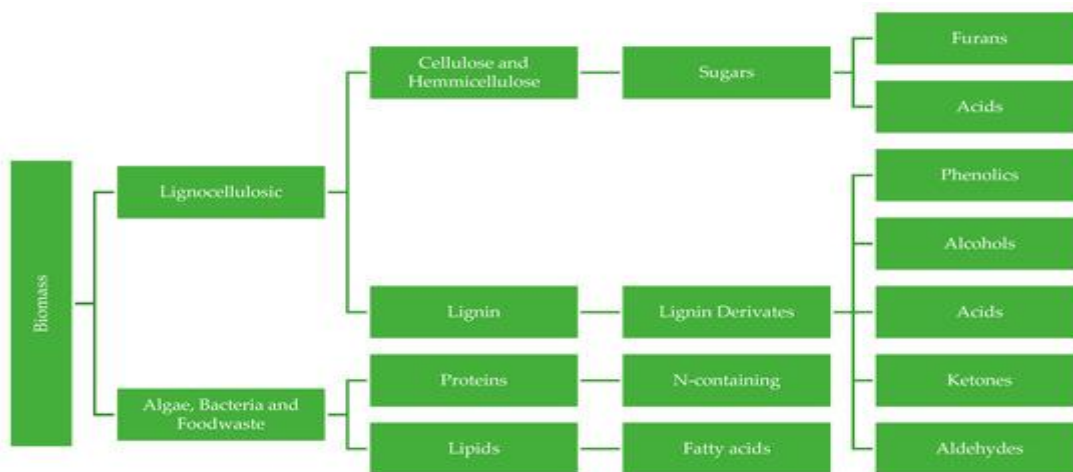
### **3.2 Χημική σύσταση και χαρακτηριστικά του βιοελαίου**

Το βιοέλαιο, ως προϊόν που προκύπτει από τη θερμοχημική μετατροπή της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, αποτελείται από πολυάριθμες διαφορετικές οργανικές ενώσεις. Περιγράφεται ως ένα μείγμα που περιέχει ενώσεις όπως φαινόλες, αλδεΐδες, κετόνες, φουράνια, αλκοόλες, οξέα, υδρογονάνθρακες και άλλες ενώσεις ανάλογα με την πρώτη ύλη (35,39). Η τελική του σύσταση εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας, τη διαδικασία παραγωγής του, την προεπεξεργασία της πρώτης ύλης, ενώ μπορεί να επηρεαστεί από χειρισμούς πριν ή και μετά την επεξεργασία του (39).

Όπως αναφέραμε και παραπάνω, τα κύρια γνωρίσματα του βιοελαίου που προκύπτει από ταχεία πυρόλυση είναι η υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγονούχες ενώσεις και νερό. Η σύσταση του βιοελαίου εξαρτάται από τον τύπο της βιομάζας, τις συνθήκες της πυρόλυσης, τη μέθοδο καθαρισμού και την αποθήκευσή του, εξηγώντας έτσι τη σημαντική διαφοροποίηση των ιδιοτήτων του (47). Λόγω της παρουσίας των εκατοντάδων ενώσεων

που περιλαμβάνει το βιοέλαιο σε μικρές συγκεντρώσεις, χρησιμοποιείται η περιγραφή του με τους όρους χημικών οικογενειών και λειτουργικών ομάδων. Παραδείγματα των οξυγονούχων ενώσεων που υπάρχουν στο βιοέλαιο είναι τα καρβοξυλικά οξέα, νερό, αλκοόλες, εστέρες, αλδεΐδες κ.α., οι οποίες καλύπτουν μεγάλο εύρος μοριακών βαρών και λειτουργικότητων. Το νερό αποτελεί το κυρίαρχο συστατικό του βιοελαίου και προκύπτει συνήθως από τις αντιδράσεις αφυδάτωσης προϊόντων αποπολυμερισμού υδατανθράκων στο υγρό ενδιάμεσο (49).

Τα χημικά συστατικά του βιοελαίου συνδέονται άμεσα με τα κύρια κλάσματα της βιομάζας, δηλαδή την κυτταρίνη, την ημικυτταρίνη, τη λιγνίνη, και τις αντίστοιχες θερμοχημικές αντιδράσεις που θα ακολουθήσουν. Ενδεικτικά, η θερμική διάσπαση της κυτταρίνης σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες, δίνει ως κύριο προϊόν τη λεβογλυκοζάνη, ενώ η λιγνίνη παράγει υψηλές ποσότητες φαινολικών ενώσεων (15,39). Επίσης, η χημική του σύνθεση αποτελείται από ενώσεις όπως φαινόλες, καρβοξυλικά οξέα, αλδεΐδες, κετόνες, εστέρες, φουράνια και σάκχαρα, με ένα μέρος του μείγματος να συντίθεται από oligομερή υψηλού μοριακού βάρους. Επιπλέον, μπορούν να ανιχνευτούν και μικρές ποσότητες θείου και αζώτου (35). Στην υγρή φάση της πυρόλυσης, συχνά περιλαμβάνονται ενώσεις όπως φαινόλες, αλδεΐδες, λεβογλυκοζάνη και υδροξυ-ακεταλδεΐδη, καθώς και αλειφατικές/αρωματικές ενώσεις και νερό (15). Το βιοέλαιο επιπλέον μπορεί να νοηθεί ως ένα υλικό με δυναμική σύνθεση (μίγμα μονομερών, oligομερών, πολυμερών κτλ.), του οποίου η πραγματική του σύνθεση μπορεί να καθοριστεί από τη μέθοδο πυρόλυσης, τις πρώτες ύλες και τις συνθήκες αποθήκευσης. Επιπροσθέτως, η υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο σε σύγκριση με αυτή του πετρελαίου και το χαμηλό pH του, προκαλείται από τις υψηλές ποσότητες οργανικών οξέων, όπως το μυρμηκικό και το οξικό οξύ (12).



Εικόνα 3.3 Προτεινόμενες χημικές ομάδες που προέρχονται από συστατικά βιομάζας (39).

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοελαίου παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, με τις ενδεικτικές τιμές να κυμαίνονται σε: ιξώδες 25-100 cP, σχετική πυκνότητα 1,1-1,3 g/mL, pH 2,8-4 και περιεκτικότητα σε νερό 15-30%. Η θερμογόνος δύναμή του κυμαίνεται μεταξύ 16-26 MJ/kg, τιμή αισθητά χαμηλότερη από τα ορυκτά καύσιμα, γεγονός που αποδίδεται στην υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο, η οποία αγγίζει το 35-50% κ.β. σε ξηρή βάση (39,43,47). Η παρουσία αυτή των οξυγονούχων ενώσεων, σε συνδυασμό με τη χαμηλή περιεκτικότητα σε άζωτο, συνδέεται άμεσα με τη θερμική αστάθεια και την έντονη διαβρωτικότητα του καυσίμου (39).

Χημικά, το βιοέλαιο χαρακτηρίζεται ως ένα εξαιρετικά πολικό υγρό, αποτελούμενο από μια υδατική φάση με διαλυμένα οργανικά οξέα και μια οργανική φάση (αδιάλυτη στο νερό), η οποία απαρτίζεται κυρίως από ολιγομερή λιγνίνης (35,47). Ο διαχωρισμός αυτών των φάσεων μπορεί να προκληθεί κατά τη διαδικασία "γήρανσης" του προϊόντος, όπου οι αντιδράσεις πολυμερισμού και συμπύκνωσης οδηγούν σε σταδιακή αύξηση του κλάσματος των αδιάλυτων συστατικών (44).

Για τον προσδιορισμό των πτητικών οργανικών ενώσεων χρησιμοποιείται η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας (GC) και της φασματομετρίας μάζας (MS). Συγκεκριμένα μέσω αυτών των τεχνικών μπορούν να ταυτοποιηθούν περίπου το 14,6-26,1% οργανικές πτητικές ενώσεις, ενώ το υπόλοιπο κομμάτι αποτελείται από οργανικές ενώσεις που δεν μπορούν να ταυτοποιηθούν με αυτή τη μέθοδο (47). Οι ταυτοποιημένες ενώσεις περιλαμβάνουν κυρίως θραύσματα πολυσακχαριτών και προϊόντα αποδόμησης λιγνίνης, όπως το οξικό οξύ, υδροξυακετόνη (ακετόλη), μεθανόλη, φουρφουράλη και φαινολικές ενώσεις. Ωστόσο, σε περιεκτικότητα πάνω από 5% κ.β. εμφανίζονται μόνο η γλυκοαλδεΐδη, το οξικό οξύ, η ακετόλη και η λεβογλυκοζάνη και δικαιολογούν το διαχωρισμό και την εμπορική τους χρήση (49). Συμπληρωματικά, άλλες τεχνικές που χρησιμοποιούνται και αποτυπώνουν λειτουργικές ομάδες και δομικά χαρακτηριστικά του βιοελαίου είναι η φασματομετρία μάζας εξαιρετικά υψηλής ανάλυσης (UHRMS), ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR), η φασματοσκοπία υπέρυθρης μετατροπής Fourier (FTIR), η χρωματογραφία διαπερατότητας πηκτής (GPC) και η χρωματογραφία φυγοκεντρικής κατανομής (CPC) (44).

Σε επίπεδο κύριων χημικών ομάδων, οι φαινόλες συνιστούν ένα από τα μεγαλύτερα κλάσματα που προέρχονται από τη λιγνίνη. Ενδεικτικά, οι πιο βασικές φαινόλες που υπάρχουν στο βιοέλαιο είναι η γουαϊακόλη, η κρεσόλη, η ευγενόλη, η κατεχόλη και η συριγγόλη. Σημαντικές ομάδες παρουσιάζονται επίσης οι αλδεΐδες και οι κετόνες, στις

οποίες συγκαταλέγονται ενώσεις όπως φουρφουράλη, γλυκολαλδεϋδη και υδροξυακεταλδεϋδη (39). Όσον αφορά τα οργανικά οξέα, το οξικό οξύ είναι κυρίαρχο οξύ και μαζί με το προπανικό οξύ, το λεβουλνικό οξύ και τα λιπαρά οξέα, υπάρχουν συνήθως στις υψηλότερες αναλογίες στο βιοέλαιο. Σχετικά με τα σάκχαρα και τις αλκοόλες, αυτά που συνήθως σχετίζονται με την αποδόμηση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης είναι η ακετόλη, η αιθυλενογλυκόλη, η λεβογλυκοζάνη και η κελλοβιοσάνη. Τέλος, οι αζωτούχες ενώσεις έχουν μικρότερη συγκέντρωση στο βιοέλαιο με τη μορφή υπολειμμάτων, ωστόσο η παρουσία τους ενισχύεται όταν το βιοέλαιο παράγεται από βιομάζα με υψηλή συγκέντρωση πρωτεΐνης (39,43).

Στο βιοέλαιο, η περιεκτικότητα σε νερό επηρεάζει τα χαρακτηριστικά της καύσης, οδηγώντας σε χαμηλότερη ενεργειακή πυκνότητα και προβλήματα ανάφλεξης κυρίως σε κινητήρες συμπίεσης, ενώ παράλληλα μειώνει τις αδιαβατικές θερμοκρασίες φλόγας και την ταχύτητα της καύσης. Από την άλλη πλευρά όμως, το νερό ευνοεί το ψεκασμό λόγω μείωσης ιξώδους, αποδεικνύοντας έτσι ότι έχει τόσο αρνητικές όσο και θετικές επιδράσεις στην καύση. Επιπροσθέτως, τονίζεται ότι λόγω του όξινου χαρακτήρα του και των φαινομένων διάβρωσης που προκαλούνται από αυτό, απαιτούνται υλικά ανθεκτικά στα οξέα σε εξοπλισμό μεταφοράς και αποθήκευσης (47).

Με βάση όλα τα παραπάνω, η χημική σύσταση του βιοελαίου απαρτίζεται ουσιαστικά από ένα μίγμα οξυγονούχων οργανικών ενώσεων παρουσία ολιγομερών, τα οποία προέρχονται από τη λιγνίνη και τις δευτερεύουσες αντιδράσεις. Αυτή ακριβώς η σύνθεση είναι που προσδίδει στο βιοέλαιο χαρακτηριστικά όπως πολικότητα, οξύτητα, περιεκτικότητα σε νερό, αστάθεια και ταυτόχρονα εξηγεί την ανάγκη για περαιτέρω κατεργασία και αναβάθμιση, ώστε να μπορεί να αξιοποιηθεί και σε καύσιμο και σε χημικά προστιθέμενης αξίας (49).

## 4. Προεπεξεργασία της βιομάζας για την παραγωγή του βιοελαίου

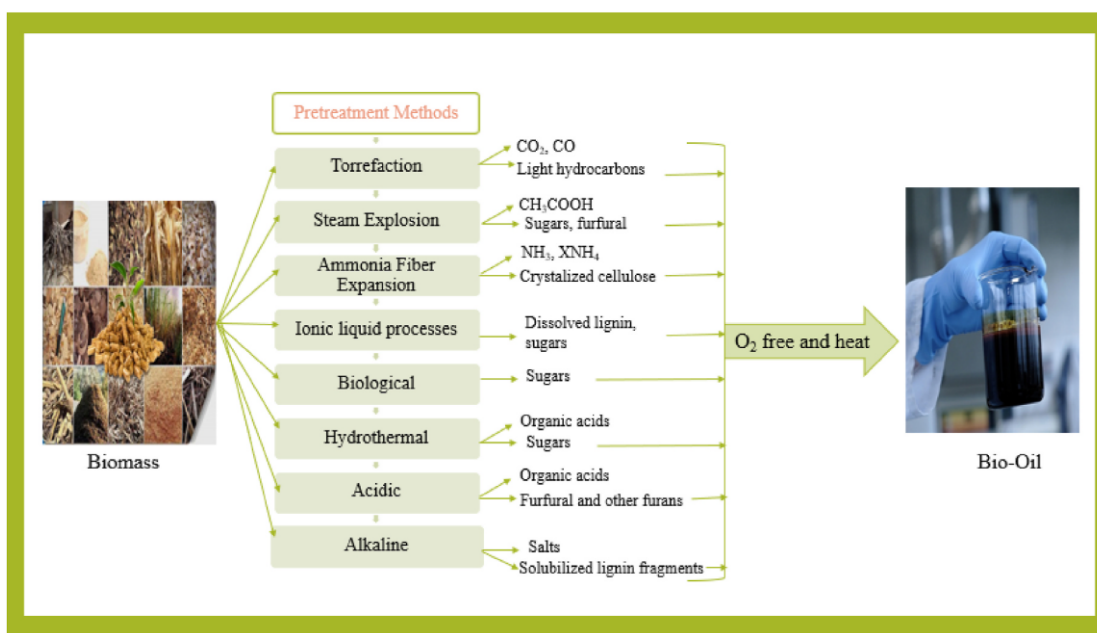
Το ακατέργαστο βιοέλαιο που παράγεται κυρίως με τη μέθοδο της πυρόλυσης συχνά περιέχει μεγάλες ποσότητες οξυγονούχων ενώσεων, προκαλώντας αστάθεια, διαβρωτικότητα και χαμηλή θερμαντική αξία. Τα χαρακτηριστικά αυτά, περιορίζουν τη χρήση του ως καύσιμο μεταφορών ή ως χημική πρώτη ύλη σε σχέση με τα συμβατικά ορυκτά κλάσματα (50). Παράλληλα έχει σημειωθεί ότι ένα από τα βασικά μειονεκτήματα κατά τις θερμοχημικές διεργασίες είναι η διαβρωτική φύση των βιοελαίων εξαιτίας των όξινων ιδιοτήτων τους. Στην περίπτωση της ταχείας πυρόλυσης, επισημαίνεται ότι η ποιότητα του βιοελαίου δεν είναι κατάλληλη για χρήση σε εξοπλισμό ενεργειακών εφαρμογών, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του νερού και του οξυγόνου που περιέχει. Με αυτή τη λογική θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν ο ρόλος της χημικής σύστασης της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, ώστε να προκύψει βιοέλαιο με αποδεκτά ποσοστά νερού, οξυγόνου και οξύτητας (53,54).

Με βάση όλα τα παραπάνω, η προεπεξεργασία της βιομάζας πριν από την πυρόλυση, χαρακτηρίζεται ως ένα κρίσιμο βήμα, το οποίο τροποποιεί τη δομή της τροφοδοσίας προκειμένου να είναι πιο προσβάσιμη σε οποιαδήποτε άλλη διεργασία μετατροπής της. Με το στάδιο αυτό βελτιώνονται εξ αρχής τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας και της ποιότητας του βιοελαίου. Επίσης είναι δύσκολο να περιγραφεί μια προεξέχουσα μέθοδος προεπεξεργασίας, αφού η επιλογή της εξαρτάται από το είδος της πρώτης ύλης και τα επιθυμητά προϊόντα, και έτσι θεωρείται εξατομικευμένη ανάλογα με τη βιομάζα. Ταυτόχρονα, η επιλογή της μεθόδου θα πρέπει να βασίζεται σε οικονομικές και περιβαλλοντικές επιπτώσεις και όχι μόνο στην αναμενόμενη απόδοση (55).

Σε ένα γενικότερο πλαίσιο ταξινόμησης, οι μέθοδοι προεπεξεργασίας μπορούν διακρίνονται σε τρεις τύπους: τις θερμικές, τις χημικές και τις βιολογικές. Η κατάλληλη επιλογή της μεθόδου σχετίζεται με την εκάστοτε τροφοδοσία, το κόστος και το επιθυμητό προϊόν (56). Η τεχνοοικονομική ανάλυση του σταδίου θεωρείται ζωτικής σημασίας, δεδομένου ότι η προεπεξεργασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας αντιπροσωπεύει σχεδόν το 40% του συνολικού κόστους παραγωγής. Ως εκ τούτου επισημαίνεται ότι είναι απαραίτητο να επιλέγονται βέλτιστες συνθήκες προεπεξεργασίας για τη δεδομένη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, ώστε να διασφαλίζεται η ζητούμενη απόδοση της ακόλουθης

διαδικασίας (31). Όσον αφορά την επίδραση στη δομή της βιομάζας, η προεπεξεργασία διασπά το φυτικό κυτταρικό τοίχωμα και διευκολύνει την πρόσβαση των ενζύμων στους πολυσακχαρίτες, επειδή η ακατέργαστη και μη προεπεξεργασμένη βιομάζα είναι συνήθως ανθεκτική στην ενζυμική αποσύνθεση. Επιπροσθέτως, εξαιτίας της μη ζυμώσιμης φύσης της λιγνίνης, πραγματοποιείται προεπεξεργασία της βιομάζας, προκειμένου να διαχωριστούν η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη (53).

Στο παρόν κεφάλαιο, οι μέθοδοι προεπεξεργασίας ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες: τις θερμικές, τις χημικές και τις βιολογικές. Οι θερμικές μέθοδοι όπως το τερφάρισμα, η έκρηξη ατμού και υδροθερμικές κατεργασίες, χρησιμοποιούνται για να μεταβάλλουν τη δομή της βιομάζας πριν από την πυρόλυση (50,54). Οι χημικές μέθοδοι προεπεξεργασίας περιλαμβάνουν κατεργασίες κάτω από όξινες ή αλκαλικές συνθήκες για την αλλοίωση του κυτταρικού τοιχώματος, καθώς και προεπεξεργασίες οι οποίες αφορούν τα ιοντικά υγρά και τη διόγκωση των ινών μέσω αμμωνίας. Συγχρόνως έχει σημειωθεί ότι κάποιες χημικές μέθοδοι συνδέονται με προβλήματα όπως η διάβρωση του εξοπλισμού και ο σχηματισμός ανασταλτικών παραπροϊόντων (53,56).



Εικόνα 4.1 Προεπεξεργασίες για την αναβάθμιση του βιοελαίου με τα πιθανά κύρια προϊόντα και τα παραπροϊόντα τους (50).

Η σημασία της χημικής σύστασης της τροφοδοσίας αποδεικνύεται και από την ύπαρξη ανόργανων ενώσεων όπως φωσφορικών, ανθρακικών, θεικών και χλωριούχων, οι οποίες λειτουργούν ως προσμίξεις και επηρεάζουν τη σύσταση των προϊόντων πυρόλυσης. Παράλληλα, η παρουσία μετάλλων όπως κάλιο, νάτριο, ασβέστιο, μαγνήσιο, επηρεάζουν

την παραγωγή του βιοελαίου, ενισχύοντας τη δημιουργία τέφρας, την αστάθεια του βιοελαίου και τη διάβρωση του αντιδραστήρα(57).

Η εφαρμογή πτητικών οργανικών διαλυτών και χημικών ουσιών που σχετίζονται με τη διάβρωση προϋποθέτουν αυστηρά πρωτόκολλα ασφαλείας λόγω της περιβαλλοντικής τους τοξικότητας. Έτσι, η βιολογική προεπεξεργασία περιγράφεται ως μια εναλλακτική με ήπιες συνθήκες λειτουργίας και χαμηλή ενεργειακή δαπάνη, έχοντας όμως ως εμπόδιο τους παρατεταμένους κύκλους αντίδρασης και την ενδεχόμενη κατανάλωση της λιγνοκυτταρίνης από τους μικροοργανισμούς (58).

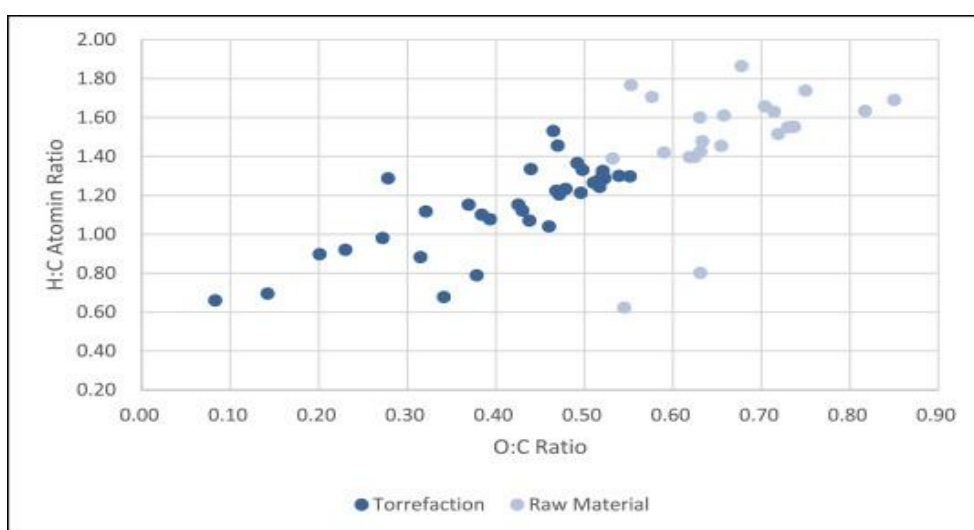
## 4.1 Μέθοδοι θερμικής προεπεξεργασίας

### 4.1.1 Τερφάρισμα

Το τερφάρισμα αποτελεί μια θερμική προεπεξεργασία της βιομάζας που έχει ως στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων του βιοελαίου και των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών της τροφοδοσίας πριν από ακόλουθες θερμοχημικές διεργασίες όπως για παράδειγμα η ταχεία πυρόλυση (57). Στην πραγματικότητα παρουσιάζεται ως μια θερμική επεξεργασία που διεξάγεται σε θερμοκρασίες 200-300°C σε αδρανή ατμόσφαιρα, για αυτό και συχνά αποκαλείται ως ήπια πυρόλυση. Έχει σημειωθεί ότι μέσω της μείωσης της υγρασίας και του οξυγόνου, βελτιώνονται ιδιότητες όπως η ενεργειακή πυκνότητα, η υδροφοβικότητα και η ικανότητα άλεσης της τροφοδοσίας (50).

Στο πλαίσιο των θερμικών κατεργασιών πριν από την πυρόλυση, το τερφάρισμα περιγράφεται ως ένα στάδιο ξηρής θερμικής αποσύνθεσης που παράγει μερικώς αποπτητικοποιημένη βιομάζα, με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ημικυτταρίνη και μειωμένα υδρόφιλα στοιχεία. Συγχρόνως, έχει καταγραφεί ότι η κατεργασία συνοδεύεται από απομάκρυνση του δεσμευμένου νερού και την παραγωγή μη συμπυκνωμένων αερίων, όπως το CO<sub>2</sub> (54). Ο λειτουργικός σκοπός του τερφαρίσματος είναι η αλλοίωση της χημικής δομής της βιομάζας, με έμφαση στη μερική αποικοδόμηση της ημικυτταρίνης. Αυτό συμβαίνει επειδή η ημικυτταρίνη αποτελεί το λιγότερο ανθεκτικό στη θερμοκρασία κλάσμα της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, ακολουθούμενη από τη λιγνίνη και την κυτταρίνη, με αποτέλεσμα κατά το τερφάρισμα να αποικοδομείται πρώτα η ημικυτταρίνη (50,54). Η εν λόγω αυτή τροποποίηση έγκειται στο γεγονός, ότι η ημικυτταρίνη υποβαθμίζει το παραγόμενο βιοέλαιο λόγω απελευθέρωσης καρβοξυλικών οξέων και οξυγονούχων ενώσεων που οδηγούν στην αστάθεια του βιοελαίου (54).

Στο επίπεδο των αντιδράσεων, η βιομάζα υφίσταται χημικές μετατροπές, όπως η αποκαρβοξυλίωση και η αφυδάτωση, οι οποίες οδηγούν στην απομάκρυνση υγρασίας και οξυγόνου. Όσον αφορά τη βελτίωση της ποιότητας του βιοελαίου, δεδομένα δείχνουν ότι κατά το τερφάρισμα απελευθερώνονται οξυγονούχες ενώσεις με χαμηλό μοριακό βάρος (όπως CO και CO<sub>2</sub>), οδηγώντας στη μείωση των λόγων O/C και H/C (εικόνα 4.2) (59). Επιπλέον, η διεργασία αυτή ευνοεί το σχηματισμό διπλών δεσμών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα, οι οποίοι αποτελούν ενεργές θέσεις για τη προσθήκη υδρογόνου, συμβάλλοντας στη συγκράτηση των ατόμων του υδρογόνου στη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα και διευκολύνοντας έτσι την αποξυγόνωση κατά την πυρόλυση (50).



Εικόνα 4.2 Διάγραμμα Van-Krevelen για διαφορετική βιομάζα με φρέσκια βιομάζα (54).

Η σφοδρότητα της διεργασίας του τερφαρίσματος καθορίζεται πρωτίστως από τη θερμοκρασία και τον χρόνο παραμονής, παραμέτρους βάσει των οποίων η διεργασία ταξινομείται σε ήπια (200-235 °C), μέτρια (235-275 °C) και έντονη (275-300 °C) (59). Ειδικότερα, υπό συνθήκες θερμοκρασίας που ανήκουν στην κατηγορία της μέτριας διαδικασίας και σε χρόνο 20-30 min, επιτυγχάνεται σημαντική μείωση, κατά 80% της ημικυτταρίνης, επηρεάζοντας λιγότερο την κυτταρίνη και να διατηρούν έτσι το μεγαλύτερο μέρος της αρχικής μάζας του στερεού. Αντίθετα, σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 260°C, το τερφάρισμα μπορεί να μην είναι ευνοϊκό, καθώς προκαλείται έντονη μείωση της πτητικής ύλης (54).

Οι μεταβολές στη σύσταση και τη δομή προσδίδουν στη βιομάζα ιδιότητες, που διευκολύνουν το χειρισμό και την επακόλουθη μετατροπή. Διεξαγόμενο σε θερμοκρασία 200-300°C και σε ρυθμό θέρμανσης μικρότερο από 50°C/min, το τερφάρισμα βελτιώνει τη

θερμογόνο δύναμη και την ικανότητα άλεσης της βιομάζας (57). Παράλληλα, η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να μειώσει την ενέργεια ενεργοποίησης της πυρόλυσης και να αναβαθμίσει το κλάσμα των υδρογονανθράκων στο βιοέλαιο (60). Όταν το τερφάρισμα εφαρμόζεται ως προεπεξεργασία πριν από την ταχεία πυρόλυση, επηρεάζει τόσο τα ποσοστά της απόδοσης όσο και τη σύσταση του βιοελαίου. Η αύξηση της θερμοκρασίας του τερφαρίσματος, οδηγεί σε μείωση της απόδοσης του παραγόμενου βιοελαίου, και αύξηση της απόδοσης του βιοεξανθρακώματος και των συμπυκνωμένων αερίων. Μάλιστα για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 275°C, η μείωση της απόδοσης του βιοελαίου μπορεί να ξεπεράσει το 40% συγκριτικά με τη μη προεπεξεργασμένη βιομάζα (54).

Παρά τον παραπάνω συμβιβασμό, αρκετές μελέτες αναφέρουν ότι η βελτίωση των χαρακτηριστικών της ποιότητας του βιοελαίου, επιτυγχάνεται όταν προηγείται το τερφάρισμα. Έτσι, η ποιότητα του βιοελαίου μπορεί να βελτιωθεί, επειδή τροποποιείται η χημική σύσταση της βιομάζας πριν από την πυρόλυση (54). Μέσω αυτής της κατεργασίας, η τροφοδοσία καθίσταται πιο ομοιόμορφη και με λιγότερη ποσότητα οξυγόνου, κάτι που τη χαρακτηρίζει ελκυστική για τη βελτιστοποίηση της παραγωγής του βιοελαίου (59). Επιπλέον, σε μελέτη που αναφέρει την προσέγγιση δύο σταδίων (τερφάρισμα-ταχεία πυρόλυση), αναφέρεται ότι η ποιότητα του βιοελαίου βελτιώθηκε, αυξάνοντας τη συγκέντρωση σε φαινόλες και μειώνοντας ταυτόχρονα την παρουσία του νερού και των οξέων (61). Τέλος, μέθοδοι όπως η στιγμιαία πυρόλυση, η αργή πυρόλυση και το τερφάρισμα θεωρούνται υποσχόμενες επιλογές πριν την αεριοποίηση, καθιερώνοντας το τερφάρισμα ως μια ενδιαμέση θερμική μέθοδος για την αξιοποίηση της βιομάζας (53).

#### 4.1.2 Έκρηξη ατμού

Η έκρηξη ατμού είναι μια φυσικοχημική προεπεξεργασία, κατά την οποία η βιομάζα υποβάλλεται σε κορεσμένο ατμό και σε κλειστό περιβάλλον, με υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις 1-5MPa και σε προκαθορισμένο χρόνο παραμονής. Μετά το πέρας του χρόνου επεξεργασίας, η ταχεία αποσυμπίεση εξαναγκάζει τον ατμό σε βίαιη εκτόνωση στο εσωτερικό της βιομάζας, δημιουργώντας έτσι το χαρακτηριστικό φαινόμενο της έκρηξης (58). Η συγκεκριμένη μέθοδος συνδέεται με την αποδόμηση της ημικυτταρίνης και το μετασχηματισμό της λιγνίνης, γεγονός που μεγιστοποιεί την απόδοση της υδρόλυσης του κλάσματος της κυτταρίνης (53).

Αυτή η μέθοδος περιγράφεται ως μια διαδικασία δύο σταδίων, ξεκινώντας με το στάδιο της αυτοϋδρόλυσης και καταλήγοντας στο στάδιο της έκρηξης, όπου προκαλείται η

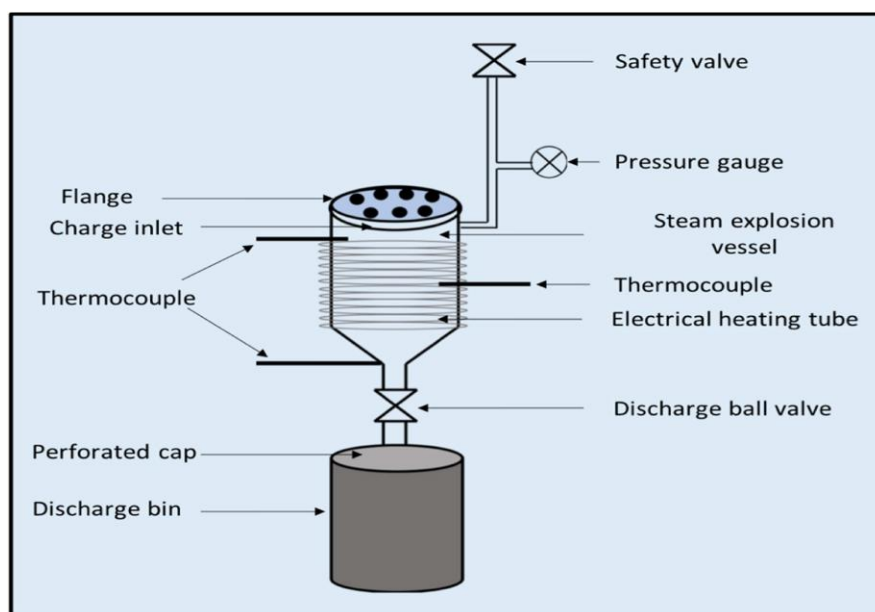
διάσπαση της συνοχής της βιομάζας. Παράλληλα, η μέθοδος αυτή αξιολογείται ως οικονομικά αποδοτική, λόγω της χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας και του περιορισμένου χρόνου κατεργασίας, ενώ παραμένει φιλική προς το περιβάλλον, χωρίς τη χρήση επικίνδυνων χημικών, δίνοντας τη δυνατότητα να εφαρμόζεται σε διαφορετικούς τύπους βιομάζας. Ωστόσο, η διαδικασία αυτή επιφέρει δυσκολίες που σχετίζονται με την υποβάθμιση των ημικυτταρινών, τη δημιουργία τοξικών παραπροϊόντων και τη διάσπαση του συμπλόκου της λιγνίνης με τους υδατάνθρακες (31).

Κατά την προεπεξεργασία της έκρηξης ατμού, χρησιμοποιούνται ορισμένα οξέα για να αυξήσουν την αποτελεσματικότητά της, ενώ η συγκέντρωση της λιγνίνης μειώνεται λόγω αντιδράσεων αποπολυμερισμού. Επίσης, έχουν χρησιμοποιηθεί ως καταλύτες το θειικό οξύ ή το διοξείδιο του άνθρακα για τη μείωση του απαιτούμενου χρόνου και θερμοκρασίας, ώστε να βελτιωθεί η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης της ημικυτταρίνης (55). Κατά τη χημική αυτή διεργασία, η αυτοϋδρόλυση μπορεί να προκαλέσει την απελευθέρωση οργανικών οξέων από τη βιομάζα, τα οποία συμβάλλουν στη διάσπαση των γλυκοζιδικών δεσμών. Μέσω της πίεσης και της θερμοκρασίας, οι ακετυλομάδες αποκόπτονται από τη ημικυτταρίνη με αποτέλεσμα την παραγωγή του οξικού οξέος αλλά και άλλων οργανικών οξέων. Οι όξινες συνθήκες και η υψηλή θερμοκρασία μπορούν να επηρεάσουν το κλάσμα της λιγνίνης, μέσω της ομολυτικής διάσπασης ασταθών δεσμών μεταξύ αιθέρα και οξέων που ευθύνονται για την αποικοδόμησή της (62).

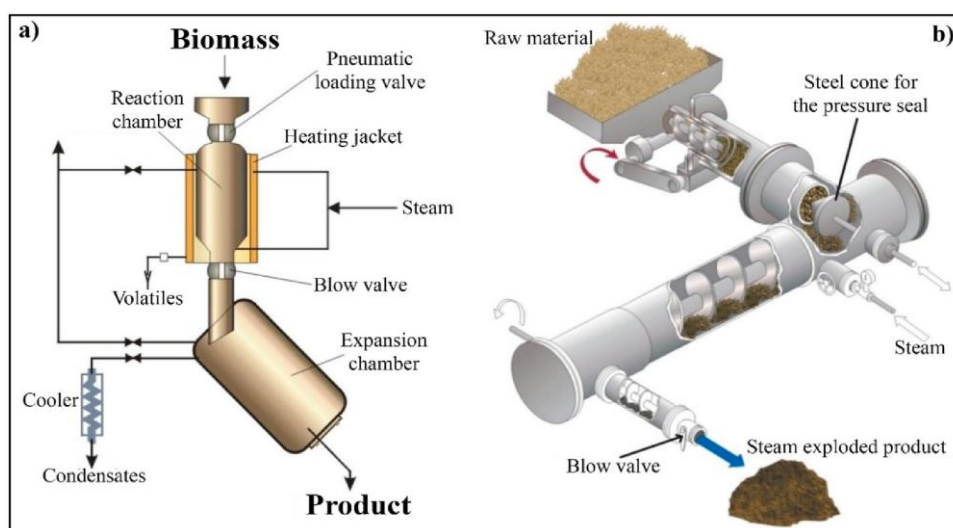
Η μηχανική δράση της έκρηξης ατμού αποδίδεται στην στιγμιαία αποσυμπίεση και την εξάτμιση του παγιδευμένου νερού, προκαλώντας έντονη διατάραξη της δομής και ενισχύοντας την προσβασιμότητα της κυτταρίνης. Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας και της πορώδους δομής, αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την μετέπειτα επεξεργασία, ενώ παράλληλα εξετάζεται και η επίδρασή της στη κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης, μέσω της απομάκρυνσης άμορφων συστατικών και αναδιοργάνωσης της δομής (50)

Υπό πειραματικές συνθήκες, η βιομάζα τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα με την προσθήκη νερού σε προκαθορισμένες αναλογίες υγρού προς στερεό. Μέσω ελεγχόμενης θέρμανσης, το σύστημα αγγίζει θερμοκρασίες της τάξεως των 160–260 °C και πιέσεις μεταξύ 0,69–4,83 MPa, όπου και παραμένει για συγκεκριμένο χρόνο παραμονής (residence time) προκειμένου να επιτευχθεί η υδρόλυση της ημικυτταρίνης. Ακολουθεί ακαριαία εκτόνωση της πίεσης, η οποία προκαλεί την εκρηκτική αποσυμπίεση του δείγματος κατά την έξοδό του από τη βαλβίδα εκκένωσης. Τέλος, το παραχθέν υλικό δύναται να υποβληθεί σε ξήρανση, προτού οδηγηθεί στο στάδιο της πυρόλυσης για την παραγωγή βιοελαίου

(εικόνα 4.3) (60). Στο επίπεδο του εξοπλισμού, χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, συνεχούς και ημισυνεχούς λειτουργίας, με τους δύο πρώτους να χρησιμοποιούνται πιο συχνά στην προεπεξεργασία της βιομάζας με την έκρηξη ατμού (εικόνα 4.4). Η λειτουργία συνεχούς ροής επιτρέπει καλύτερο έλεγχο παραμέτρων και μπορεί να περιορίσει τον σχηματισμό παραπροϊόντων, σε αντίθεση με του διαλείποντος έργου που στηρίζεται σε ακαριαία εκτόνωση φορτίου (62). Σε άλλη βιβλιογραφική αναφορά, η διατάραξη της δομής επιτυγχάνεται με ατμό υψηλής θερμοκρασίας για 2-3 min, με επακόλουθη εκρηκτική αποσυμπίεση της βιομάζας (63).



Εικόνα 4.3 Σχηματική απεικόνιση εξοπλισμού έκρηξης ατμού (60).



Εικόνα 4.4 Διαμόρφωση αντιδραστήρων για προεπεξεργασία βιομάζας με έκρηξη ατμού α) Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου β) Αντιδραστήρας συνεχούς ροής (62).

Η εφαρμογή της έκρηξης ατμού πριν από την πυρόλυση επιφέρει σημαντικές μεταβολές στην κινητική της αντίδρασης, επηρεάζοντας παράλληλα τη σύσταση και στις φυσικές ιδιότητες του βιοελαίου. Μετά την προεπεξεργασία, έχει σημειωθεί μείωση της ποσότητας της ημικυτταρίνης και αύξηση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης, ενώ η έναρξη της πυρόλυσης της βιομάζας μπορεί να συμβεί σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες, εξαιτίας της απομάκρυνσης της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης. Επιπρόσθετα, με την έκρηξη ατμού έχει παρατηρηθεί σημαντική ελάττωση της συγκέντρωσης των αλκαλίων και των αλκαλικών γαίων (60).

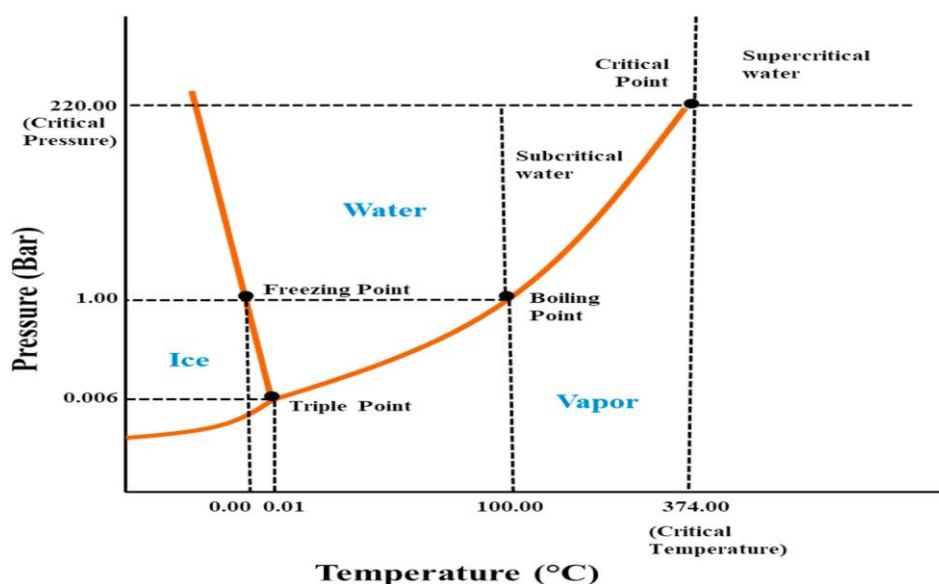
Όσον αφορά τις φυσικοχημικές ιδιότητες, η έκρηξη ατμού επιφέρει σημαντικές αλλαγές στο παραγόμενο βιοέλαιο, με κυριότερη τη μείωση του ιξώδους. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης έδειξαν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης φαινολικών ενώσεων, όπως η φουρφουράλη και 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη, αποδίδεται στην απομάκρυνση των συστατικών της ημικυτταρίνης. Η βελτίωση της ποιότητας των προϊόντων πυρόλυσης, συνδέεται με τον περιορισμό των οξειδωμένων προϊόντων και όξινων ουσιών, ενισχύοντας έτσι την ποιότητα και τη σταθερότητα τους (64).

Παρόλα αυτά πρέπει να ληφθούν υπόψιν και κάποια μειονεκτήματα. Η έκρηξη ατμού μπορεί να συνοδεύεται από ατελή διάσπαση της λιγνίνης με τους υδατάνθρακες, και τη δημιουργία ανασταλτικών ουσιών που επηρεάζουν τη συνολική απόδοση. Σε πιο αυστηρές συνθήκες αντίδρασης, η συγκεκριμένη προεπεξεργασία θα μπορούσε να οδηγήσει στην άμεση μετατροπή των απελευθερωμένων πεντοζών σε φουρφουράλη. Προκειμένου να μειωθούν οι τελικές συγκεντρώσεις των αναστολέων, προτείνεται έκπλυση της βιομάζας με νερό. Τέλος, από πλευράς σχεδιασμού και κόστους, προέχει η ανάγκη για αντιδραστήρες και υλικά ανθεκτικά στην πίεση, ενώ το κόστος της προεπεξεργασίας παραμένει μια σημαντική πρόκληση (62).

#### **4.1.3 Υδροθεμική προεπεξεργασία**

Η υδροθεμική προεπεξεργασία είναι μια μέθοδος που αξιοποιεί το θερμό νερό υπό πίεση, για την κατεργασία βιομάζας με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία, διευκολύνοντας έτσι τη διάσπαση πολύπλοκων οργανικών ενώσεων σε απλούστερες (50). Η υδροθεμική επεξεργασία περιγράφεται σαν ένα υβρίδιο και αποτελεί συνδυασμό φυσικών και χημικών διεργασιών που λειτουργούν σε υδατικές συνθήκες (65). Παραδείγματα αυτών των διεργασιών αποτελούν η επεξεργασία με ζεστό νερό, οι διεργασίες με διοξείδιο του άνθρακα και η έκρηξη ατμού (31).

Η διεργασία αυτή είναι γνωστή και ως υγρό τερφάρισμα ή υδροθερμική απανθράκωση, αποτελεί μια ήπια μορφή θερμοχημικής επεξεργασίας σε θερμοκρασίες 180-260°C και σε χρόνους 5-240 λεπτά (59). Η λειτουργία με θερμό και πεπιεσμένο νερό (υποκρίσιμο νερό) απαιτεί πίεση πιο υψηλή από την πίεση κορεσμένων ατμών, ώστε το νερό να παραμείνει στη υγρή φάση.(60). Ως υποκρίσιμο νερό ορίζεται το υγρό μέσο που αντιστοιχεί σε θερμοκρασίες 100-374°C και πίεση 0,1-22MPa, ενώ το υπερκρίσιμο νερό προκύπτει από συνθήκες θερμοκρασιών μεγαλύτερες από 374°C και πιέσεις μεγαλύτερες από 22MPa.(εικόνα 4.5) Η χρήση του υποκρίσιμου νερού απαιτεί την εφαρμογή εξωτερικής πίεσης, συνήθως με αδρανή αέρια, ώστε να ενισχύονται οι υδρολυτικές αντιδράσεις (53,65).



Εικόνα 4.5 Διάγραμμα φάσεων του νερού (65).

Με την αύξηση της θερμοκρασίας ορισμένες ιδιότητες του νερού όπως το ιζώδες, η διηλεκτρική σταθερά, η πολικότητα αλλάζουν και βοηθούν το υποκρίσιμο νερό να εκτελέσει ευκολότερα αντιδράσεις όπως η μεταφορά μάζας και οι υδρολυτικές αντιδράσεις (65). Παράλληλα, ο αυτοϊοντισμός του νερού οδηγεί στην παραγωγή κατιόντων υδρογόνου ( $H^+$ ) και ανιόντων υδροξειδίου ( $OH^-$ ). Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η τιμή της σταθεράς ιοντισμού ( $K_w$ ) αυξάνεται, ενισχύοντας τη διαλυτότητα των οργανικών ενώσεων και τη δημιουργία μιας ομογενούς φάσης για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων (53). Το όξινο περιβάλλον διευκολύνει την υδρόλυση των πολυσακχαριτών και την απομάκρυνση των ακετυλομάδων της ημικυτταρίνης, που παράγει οξικό οξύ, ενισχύοντας περαιτέρω την υδρόλυση (65).

Όσον αφορά τη δομή, οι υδροθερμικές μέθοδοι επιτυγχάνουν την απομάκρυνση της ημικυτταρίνης, με ήπια αποδόμηση της λιγνίνης και της άμορφης κυτταρίνης, καθιστώντας την πιο προσβάσιμη σε επόμενες διεργασίες απομάκρυνσής της (65). Έχει επίσης διατυπωθεί ότι η μετατροπή της ημικυτταρίνης από τη γραμμική στην άμορφη δομή μπορεί να μειώσει την κρυσταλλικότητα και τη μηχανική αντοχή και να ενισχύσει τη διαλυτότητα της (64). Επιπλέον, η υδροθερμική επεξεργασία αυξάνει την ειδική επιφάνεια της βιομάζας με αντιδράσεις αποκαρβοξυλίωσης και αποκαρβονυλίωσης, οι οποίες απομακρύνουν πτητικές ενώσεις, οδηγώντας σε αναδιάταξη του άνθρακα. Με τη μείωση του οξυγόνου και την ενίσχυση ανθρακοποίησης, παράγεται ένα στερεό προϊόν με βελτιωμένη κατανομή πόρων και ενισχυμένη θερμική σταθερότητα (50).

Αναφορικά με την σύσταση του βιοελαίου, η υδροθερμική προεπεξεργασία μειώνει οξέα, φουράνες, κετόνες και αλδεϋδες, ενώ παράλληλα ενισχύει την παραγωγή σακχάρων και φαινολικών ενώσεων κατά το στάδιο της πυρόλυσης (54). Εκτός από τη μείωση των παραπάνω ενώσεων, μετά την προεπεξεργασία το βιοέλαιο εμφανίζει αύξηση σε λεβογλυκοζάνη, κάτι που το συνδέει με την υψηλότερη ποιότητά του και τη μικρότερη περιεκτικότητα σε νερό (59). Ως πρόσθετα οφέλη, έχουν αναφερθεί η βελτίωση της αλεστικότητας και της υδροφοβικότητας, καθώς και η δραστική μείωση των αλκαλίων τα οποία συνδέονται με το πρόβλημα της τέφρας (54). Επιπροσθέτως, μέσω της απομάκρυνσης των ακετυλομάδων, η διεργασία αυτή βελτιώνει τη χημική σύσταση του στερεού, εξασφαλίζοντας έτσι μεγαλύτερη μετατροπή σε επόμενα στάδια (59). Μερικές από τις παραπάνω ιδιότητες που δείχνουν την επίδραση της υδροθερμικής επεξεργασίας στη βιομάζα, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

Αντί για ατμό, η κατεργασία αυτή μπορεί να χρησιμοποιήσει υγρό θερμό νερό στους 170-230° C, επιτυγχάνοντας την απομάκρυνση της λιγνίνης και την υδρόλυση της ημικυτταρίνης, χωρίς να απαιτούνται χημικά ή καταλύτες, με τη προϋπόθεση όμως του ελέγχου του pH (55). Για την κατεργασία αυτή με τη μέθοδο του θερμού νερού, αναφέρεται επίσης ότι έχει διάρκεια περίπου 15 λεπτά και η ρύθμιση του pH από 4 ως 7, ελαχιστοποιεί την απόδοση των μονοσακχαριτών (53). Βασικό μειονέκτημα αποτελεί η μεγάλη κατανάλωση του νερού, που αποτελεί εμπόδιο για εμπορική κλίμακα (55).

Πίνακας 4. Επίδραση της υδροθερμικής προεπεξεργασίας στις ιδιότητες της βιομάζας (59).

| Βιομάζα         | Υδροθερμική προεπεξεργασία | Προεπεξεργασμένη βιομάζα                                                                         | Απόδοση βιοελαίου                         | Φυσικές ιδιότητες βιολαίου                                                                         | Χημική σύνθεση του βιοελαίου                                                    |
|-----------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Ξύλο οξιάς      | 190°C, 8min                | Χαμηλότερη περιεκτικότητα σε τέφρα                                                               | Αυξήθηκε από 60,23 σε 60,28               | Χαμηλότερη περιεκτικότητα σε νερό                                                                  | Πιο πολλά σάκχαρα (λεβογλυκοζάνη), λιγότερα καρβοξυλικά οξέα, κετόνες, φαινόλες |
| Ξύλο ευκαλύπτου | 160-190°C, 5min            | Λιγότερη ημικυτταρίνη, χαμηλότερη περιεκτικότητα σε μέταλλα                                      | Υψηλότερη απόδοση σε βιοέλαιο             |                                                                                                    | Χαμηλότερη περιεκτικότητα σε αλκυλοάνθρακες, λιγότερες κετόνες και φαινόλες     |
| Τσαμπί φρούτων  | 120-220°C, 60-120min       | Υψηλότερη θερμαντική αξία, χαμηλότερη περιεκτικότητα σε τέφρα και υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα |                                           | Χαμηλότερη περιεκτικότητα σε νερό, καμία εμφανής αλλαγή στο pH                                     | Πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε λεβογλυκοζάνη. Περισσότερες φαινολικές ενώσεις     |
| Πριονίδι πεύκου | 175°C, 40min               | Λιγότερη ημικυτταρίνη                                                                            | Λιγότερο ελαφρύ και περισσότερο βαρύ λάδι | Η περιεκτικότητα σε όξινα OH και οι μεθοξυομάδες μειώθηκαν, οι αλειφατικές υδροξυλομάδες αυξήθηκαν |                                                                                 |
| Ξύλο Bisch      | 150-250°C, 90min           | Χαμηλότερη περιεκτικότητα σε λιγνοκυτταρίνη,                                                     |                                           |                                                                                                    | Περισσότερες πτητικές ουσίες πυρόλυσης                                          |

|                     |                    |                                                                                               |  |  |                                                                                                     |
|---------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                     |                    | υψηλότερη<br>περιεκτικότητα σε<br>λιγνίνη                                                     |  |  |                                                                                                     |
| Ξύλου<br>ευκαλύπτου | 160-190°C,<br>5min | Αυξημένη<br>περιεκτικότητα σε<br>άνθρακα, μειωμένη<br>σε οξυγόνο,<br>λιγότερη<br>ημικυτταρίνη |  |  | Υψηλότερη<br>απόδοση σε<br>λεβογλυκοζάνη<br>και χαμηλότερες<br>αποδόσεις σε<br>δραστικές<br>ενώσεις |

Τέλος, το ενδιαφέρον στρέφεται στις υδροθερμικές επεξεργασίες με μικροκύματα, επειδή η θέρμανση είναι ομοιογενής και ο χρόνος αντίδρασης πολύ μικρότερος, ενώ παράλληλα μειώνει την οξύτητα του βιοελαίου και εξασφαλίζει υψηλότερες αποδόσεις σε σάκχαρα (54). Συνολικά, η υδροθερμική προεπεξεργασία είναι κατάλληλη για βιομάζα υψηλής υγρασίας, χωρίς την ανάγκη της ξήρανσης, γεγονός που την καθιστά οικονομικά βιώσιμη (65).

## 4.2 Μέθοδοι χημικής προεπεξεργασίας

### 4.2.1 Προεπεξεργασία με οξύ και αλκάλια

Η χημική προεπεξεργασία είναι μια κατεργασία που μεταβάλλει την εσωτερική δομή και τη χημική σύσταση της βιομάζας, καθιστώντας την έτσι προσβάσιμη για τα επόμενα στάδια (66). Δύο από τις πιο συχνές τεχνικές της χημικής προεπεξεργασίας είναι η όξινη και η αλκαλική προεπεξεργασία. Οι αλκαλικές τεχνικές εφαρμόζονται ευρέως για την τροποποίηση της λιγνίνης, ενώ οι όξινες αποδομούν τη λιγνοκυτταρίνη, μέσω της διάσπασης των γλυκοζιδικών δεσμών (58).

Η όξινη έκπλυση αποτελεί μια αποτελεσματική μέθοδο απομεταλλοποίησης, κατά την οποία επιτυγχάνεται η πλήρης απομάκρυνση των ανόργανων συστατικών στην τροφοδοσία, βελτιώνοντας την ποιότητα και την απόδοση του βιοελαίου (54). Η απομεταλλοποίηση είναι αναγκαία, διότι τα ανόργανα συστατικά της τέφρας λειτουργούν ως καταλύτες, προωθώντας τον σχηματισμό βιοεξανθρακώματος και αερίων (50,54). Τα διαλύματα των οξέων που χρησιμοποιούνται στην έκπλυση βρίσκονται σε συγκεντρώσεις 1-5% κ.β., ενώ συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 3-5% επιτυγχάνουν πλήρη απομάκρυνση των ανόργανων συστατικών, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης. Διάφορα οξέα

όπως το θειικό, το υδροχλωρικό, το υδροφορικό, το νιτρικό και το οξικό, έχουν χρησιμοποιηθεί ως αντιδραστήρια έκπλυσης σε θερμοκρασίες 50-60°C(54).

Η όξινη έκπλυση με υδροχλώριο ενισχύει την παραγωγή της λεβογλυκοζάνης, σε χαμηλές συγκεντρώσεις, λόγω της αυξημένης κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης και της αποτελεσματικής απομάκρυνσης των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών (50). Η όξινη κατεργασία καταστρέφει την εσωτερική δομή της λιγνοκυτταρίνης, προκαλώντας τη διάσπαση των γλυκοζιδικών δεσμών με κύριο συστατικό επίθεσης την ημικυτταρίνη. Σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης, προκαλείται η αποδόμηση των μονοσακχαριτών σε φουρφουράλη και 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη, ενώ η διάσπαση της λιγνίνης ελευθερώνει φαινόλες, οι οποίες έχουν ανασταλτική επίδραση στις επόμενες διεργασίες (54,66).

Παρότι η υδρολυτική ικανότητα των συμπυκνωμένων οξέων είναι υψηλή, αυτά παρουσιάζουν διάφορα μειονεκτήματα, όπως η τοξικότητα και η διαβρωτικότητα, καθιστώντας την έτσι οικονομικά και περιβαλλοντικά ασύμφορη. Για τον περιορισμό της διάβρωσης επιλέγονται συνήθως αραιά διαλύματα ανόργανων οξέων όπως  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$  κτλ., με το  $H_2SO_4$  να αποτελεί τον πιο συχνό καταλύτη σε διεργασίες αραιού οξέος (66). Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται οι επιδράσεις της όξινης προεπεξεργασίας σε διάφορες πρώτες ύλες. Επιπλέον έχει αναφερθεί ότι διαλυτά ανόργανα στοιχεία που παραμένουν στο βιοέλαιο, προκαλούν αντιδράσεις πολυμερισμού ή συμπύκνωσης, αυξάνοντας την πιθανότητα της διάβρωσης, περιορίζοντας έτσι την εφαρμογή του ως καύσιμο μεταφορών (60). Παρά τα οφέλη της όξινης προεπεξεργασίας, αυτή μπορεί να απομακρύνει μέρος της κυτταρίνης, και ταυτόχρονα να προκύψουν ανεπιθύμητα στοιχεία όπως P, Cl, S, N που απαιτούν την εντατική χρήση νερού για τη ρύθμιση του pH πριν από την πυρόλυση (54).

Πίνακας 5. Επίδραση της όξινης προεπεξεργασίας στις ιδιότητες της βιομάζας και στη διαδικασία πυρόλυσης (60)

| Βιομάζα                   | Όξινη προεπεξεργασία                     | Προεπεξεργασμένη βιομάζα           | Απόδοση βιοελαίου                      | Φυσικές ιδιότητες βιοελαίου       | Χημικές ιδιότητες βιοελαίου           |
|---------------------------|------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| Καλαμπόκι και switchgrass | 5% κ.β. $H_2SO_4$ στους 100°C για 2 ώρες | Χαμηλότερη περιεκτικότητα σε τέφρα | Τα οργανικά αυξήθηκαν από 52,2 σε 62,1 | Χαμηλότερη περιεκτικότητα σε νερό | Υψηλότερες αποδόσεις άνυδρων σακχάρων |

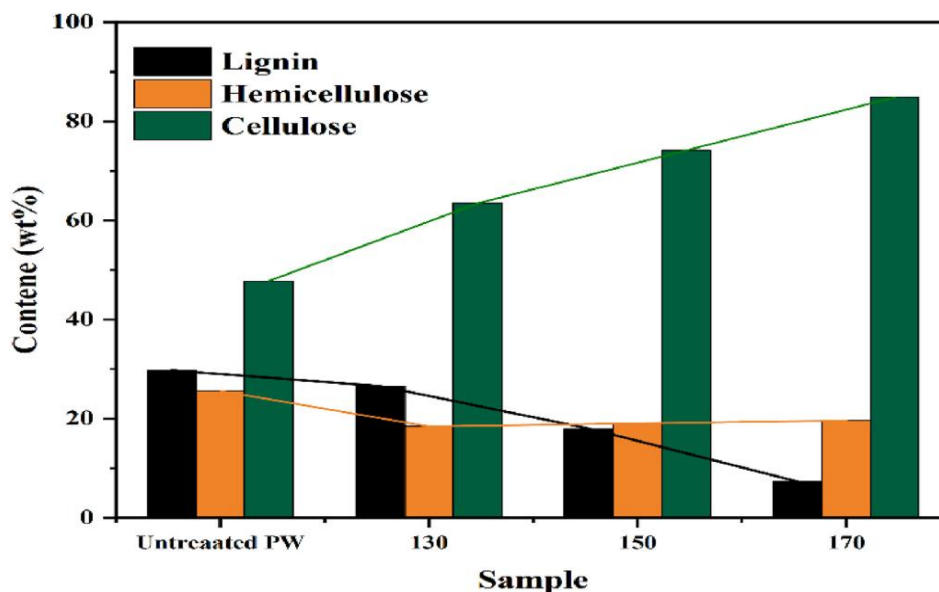
|                                    |                                                                         |                                                             |                               |                                                               |                                                                               |
|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Βαγάση ζαχαροκάλαμου και καλαμπόκι | Αραιωμένο $\text{H}_2\text{SO}_4$ στους $120^\circ\text{C}$ για 1 ώρα   | Χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ΑΑΕΜ                           |                               |                                                               | Υψηλότερη απόδοση λεβογλυκοζάνης και χαμηλότερες σε οξικό οξύ και φουρφουράλη |
| Βαγάση ζαχαροκάλαμου               | 10% κ.β. οξικό οξύ στους $90^\circ\text{C}$ για 210 λεπτά               | Χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ΑΑΕΜ                           |                               |                                                               | Περισσότερη λεβογλυκοζάνη και φουρφουράλη                                     |
| Βαγάση ζαχαροκάλαμου               | 0,1% κ.β. $\text{H}_2\text{SO}_4$ στους $145^\circ\text{C}$ για 0,5 ώρα | Υψηλότερος δείκτης κρυσταλλικότητας                         |                               |                                                               | Υψηλότερη απόδοση σε λεβογλυκοζάνη                                            |
| Ξύλινα ροκανίδια                   | 3M $\text{H}_2\text{SO}_4$ σε θερμοκρασία δωματίου για 1 ώρα            | Βραχύτερη αλυσίδα συστατικών ξύλου                          | Αύξηση από 30,1 σε 46,8       |                                                               | Υψηλότερη απόδοση σε λεβογλυκοζάνη                                            |
| Κέλυφος φιστικιού                  | 10% κ.β. $\text{HCl}$ στους $80^\circ\text{C}$ για 1 ώρα                | Υψηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα, λιγότερες ορυκτές ύλες | Υψηλότερη απόδοση σε βιοέλαιο | Χαμηλότερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο και άζωτο, λιγότερο νερό | Υψηλότερες αποδόσεις σακχάρων και φαινολών                                    |

\*ΑΑΕΜ: Απομάκρυνση αλκαλίων και αλκαλικών γαιών

Η αλκαλική προεπεξεργασία πραγματοποιείται σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, και έχει διάρκεια από λίγες ώρες ως ημέρες. Η διεργασία αυτή προκαλεί διόγκωση της κυτταρίνης, μείωση του βαθμού πολυμερισμού και της κρυσταλλικότητας, με αποτέλεσμα να διαταράσσεται η δομή της λιγνίνης, να διασπώνται τα σύμπλοκα λιγνίνης-υδατανθράκων και να αυξάνεται η προσβασιμότητα (66).

Σε σύγκριση με την όξινη προεπεξεργασία, τα αλκάλια διασπούν αποτελεσματικά τους εστερικούς δεσμούς, προστατεύοντας την ημικυτταρίνη και μειώνοντας την παραγωγή ανασταλτικών ενώσεων. Ωστόσο, η χρήση ισχυρών αλκαλίων μπορεί να προκαλέσει την απογύμνωση τερματικών ομάδων των υδατανθράκων και τον σχηματισμό παραπροϊόντων (50,66). Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται συνήθως λόγω της υψηλής διαλυτότητας και της χαμηλής κατανάλωσής τους κατά τις εφαρμογές είναι το  $\text{NaOH}$ , το  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , το  $\text{KOH}$ , με το  $\text{NaOH}$  να κυριαρχεί έναντι των άλλων δύο (66). Επίσης, μέσω της ανόργανης αλκαλικής προεπεξεργασίας, η δομή της λιγνοκυτταρίνης καταστρέφεται τροποποιώντας το πολύμορφο κρυσταλλικό πλέγμα της κυτταρίνης, ενώ παράλληλα απομακρύνεται μέρος

της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης (εικόνα 4.6) (67). Τα ιόντα του υδροξειδίου που υπάρχουν στα αλκαλικά διαλύματα, υδρολύουν τους εστερικούς δεσμούς προς υδατοδιαλυτά προϊόντα, ενώ η αποδόμηση της λιγνίνης σε μικρότερες ενώσεις μειώνει το σχηματισμό πίσσας κατά την πυρόλυση (64).



Εικόνα 4.6 Αλλαγές των τριών κύριων συστατικών μετά από αλκαλική προεπεξεργασία (64).

Έχει αναφερθεί ότι στις εφαρμογές πυρόλυσης, τα διαλύματα αλκαλίων έχουν διασπαστική επίδραση στους δεσμούς αλκυλίου-αρυλίου, με το NaOH να παρουσιάζει ιδιαίτερη ικανότητα στην απομάκρυνση της λιγνίνης, αυξάνοντας το πορώδες και την ειδική επιφάνεια μετά την απολιγνοποίηση (58). Ως μειονεκτήματα επίσης καταγράφονται η χαμηλή απόδοση του στερεού, η υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα και το αυξημένο ενεργειακό κόστος λόγω της απαίτησης για έκπλυση και ξήρανση μετά την κατεργασία (60).

Εν κατακλείδι, η αλκαλική προεπεξεργασία έχει στόχο την αποσύνδεση του κυτταρικού τοιχώματος μέσω της εκχύλισης του πλέγματος της λιγνίνης και των ημικυτταρινών, ενώ η όξινη προεπεξεργασία προκαλεί μερική απελευθέρωση των μονομερών της λιγνίνης και των μονοσακχαριτών μέσω διάσπασης ισχυρών δεσμών. Η καταλληλότητα για διαφορετικές πρώτες ύλες και ο σχηματισμός ανασταλτικών παραπροϊόντων, είναι πεδία που αποτελούν περεταίρω διερεύνηση (67).

#### 4.2.2 Προεπεξεργασία με ιοντικά υγρά

Ως ιοντικά υγρά ορίζονται τα οργανικά άλατα που έχουν σημείο τήξης χαμηλότερο των 100°C και διαθέτουν την ικανότητα να διαλύσουν πολικές, μη πολικές, οργανικές,

ανόργανες και πολυμερικές ενώσεις. Λόγω της υψηλής θερμικής σταθερότητας και της μηδαμινής πτητικότητάς τους, τα ιοντικά υγρά προτείνονται ως ελκυστικές εναλλακτικές λύσεις, έναντι των συμβατικών πτητικών οργανικών ουσιών (53). Επιπροσθέτως, η υψηλή θερμοχημική σταθερότητά τους και η ρυθμιζόμενη δομή τους, τα καθιστούν ιδανικούς πράσινους διαλύτες για τις βιομηχανικές εφαρμογές (57).

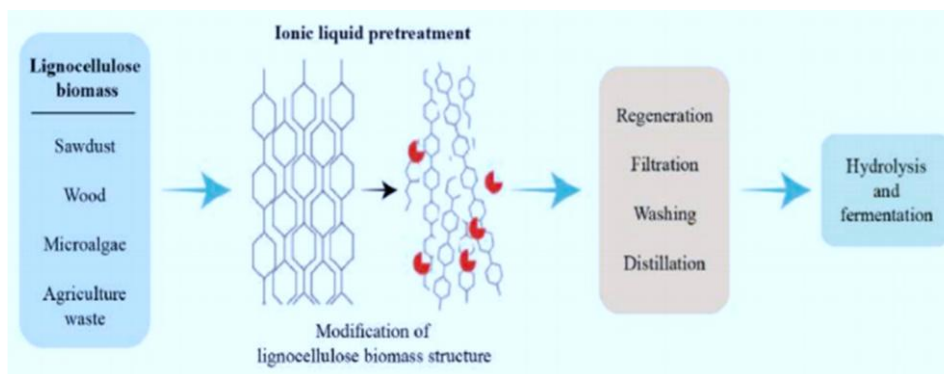
Η χρήση ιοντικών υγρών επιτυγχάνει τη διάλυση ή την κλασμάτωση της λιγνοκυτταρίνης, οδηγώντας σε αποδόμηση της δομής της και στην αύξηση της ενζυμικής πεπτικότητας της κυτταρίνης. Αναφέρεται επίσης, ότι οι συνθήκες προεπεξεργασίας με ιοντικά υγρά, εφαρμόζονται σε θερμοκρασιακό εύρος 80-160°C (57). Επιπλέον, η δυνατότητα εφαρμογής αυτής της μεθόδου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση, μειώνει την κατανάλωση ενέργειας και τη φθορά του εξοπλισμού λόγω διάβρωσης (50).

Όσον αφορά τη σύσταση, τα ιοντικά υγρά αποτελούνται από ένα οργανικό κατιόν και ένα πιο μικρό ανόργανο ή οργανικό ανιόν. Η προεπεξεργασία αυτή μπορεί να σχεδιαστεί και να συντεθεί μέσω αλλαγής των ανιόντων ή κατιόντων σύμφωνα με διαφορετικές πρακτικές εφαρμογές. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα ιοντικά υγρά με κατιόντα αλκυλο-ιμιδαζολίου είναι από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα στην προεπεξεργασία της λιγνοκυτταρίνης. Επιπλέον, η χρήση χολινικών ιοντικών υγρών προσφέρουν υψηλή αποδοτικότητα στην απομάκρυνση της λιγνίνης και άλλων άμορφων συστατικών (67). Σύμφωνα με άλλες αναφορές, επισημαίνεται ότι μια ποικιλία ιοντικών υγρών μπορεί να σχεδιαστεί με διαφορετικά ζεύγη ανιόντων και κατιόντων με παραδείγματα όπως NMMO (N-μεθυλομορφολίνη-N-οξείδιο), [AMIM]Cl (χλωριούχο 1-αλλυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο), [BMIM]Cl (χλωριούχο 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο), [MBP]Cl (χλωριούχο 3-μεθυλ-N-πυριδίνη) και [BDTA]Cl [βενζυλ-διμεθυλ(τετραενυλ)αμινοχλωρίδιο], τα οποία χρησιμοποιούνται συνήθως στην προεπεξεργασία της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας (66).

Τα ιοντικά υγρά μπορούν να "ανοίξουν" τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των μορίων της λιγνοκυτταρίνης, γεγονός που οδηγεί στην αποσύνδεση της δομής της και τη διάλυση των συστατικών της. Ο μηχανισμός της διάλυσης της κυτταρίνης αποδίδεται στην αλληλεπίδραση των ανιόντων και κατιόντων του ιοντικού υγρού με τα άτομα υδρογόνου και οξυγόνου των υδροξυλομάδων της κυτταρίνης, προκαλώντας έτσι τη διάσπαση των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των αλυσίδων κυτταρίνης. Μέσω αυτής της προεπεξεργασίας, η διεργασία διάλυσης και αναγέννησης, προκαλεί την τροποποίηση της κυτταρίνης σε λιγότερο άμορφες ή κρυσταλλικές μορφές, ενώ ταυτόχρονα η διαλυτοποίηση της

ημικυτταρίνης και της λιγνίνης αυξάνει την προσβασιμότητα του υλικού και την απόδοση της ενζυμικής υδρόλυσης (66). Συγκεκριμένα, τα ιοντικά υγρά του ιμιδαζολίου, μετατρέπουν την κρυσταλλική κυτταρίνη σε άμορφη, αυξάνοντας τις φαινολικές υδροξυλομάδες στη λιγνίνη και μειώνοντας το μοριακό βάρος, με αποτέλεσμα να επιτρέπεται ο διαχωρισμός πολυσακχαριτών και λιγνίνης (67).

Η προεπεξεργασία με ιοντικά υγρά περιλαμβάνει την εμβάπτιση της βιομάζας σε ιοντικό υγρό, όπου αναπτύσσονται φυσικές και χημικές αλληλεπιδράσεις που τροποποιούν τη δομή και τις ιδιότητες της βιομάζας (64). Η καθίζηση της κυτταρίνης και της λιγνίνης μετά τη διάλυσή τους σε ιοντικά υγρά, πραγματοποιείται συνήθως με τη χρήση ακετόνης και νερού, επιτρέποντας παράλληλα την ανακύκλωση και την επαναχρησιμοποίηση του ιοντικού υγρού (εικόνα 4.7) (31).



Εικόνα 4.7 Προεπεξεργασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας με τη χρήση ιοντικών υγρών (31).

Όσον αφορά επίσης τη περιγραφή της διεργασίας και της αναγέννησης, κατά το στάδιο της διάλυσης, τα ανιόντα εισέρχονται στο εσωτερικό των ινών της κυτταρίνης, ενώ τα κατιόντα προσροφώνται στην επιφάνεια της κυτταρίνης και παρεμβάλλονται στις αλυσίδες λόγω ισχυρών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με τα ανιόντα. Η μείωση της κρυσταλλικότητας και η εξασθένιση των δεσμών υδρογόνου μειώνει τα ενεργειακά φράγματα και ευνοεί τον σχηματισμό πτητικών προϊόντων (50).

Η προεπεξεργασία με ιοντικά υγρά σχετίζεται με μεταβολές που μπορεί να μειώσουν τη θερμοκρασία που απαιτείται για την πυρόλυση και να αλλάξουν τη δομή της βιομάζας. Επιπλέον, η χρήση ιοντικών υγρών βελτιώνει την ποιότητα των υγρών καυσίμων κατά την πυρόλυση, καθώς μειώνεται η οξύτητα του βιοελαίου και αυξάνονται οι συγκεντρώσεις φαινολικών και αρωματικών ενώσεων στα προϊόντα (64). Σε παλαιότερες ανασκοπήσεις αναφέρεται ότι η εφαρμογή προεπεξεργασίας με ιοντικά υγρά πριν από την πυρόλυση, δεν έχει αναπτυχθεί επαρκώς (57). Αντίθετα, νέες προσεγγίσεις περιγράφουν την ικανότητα

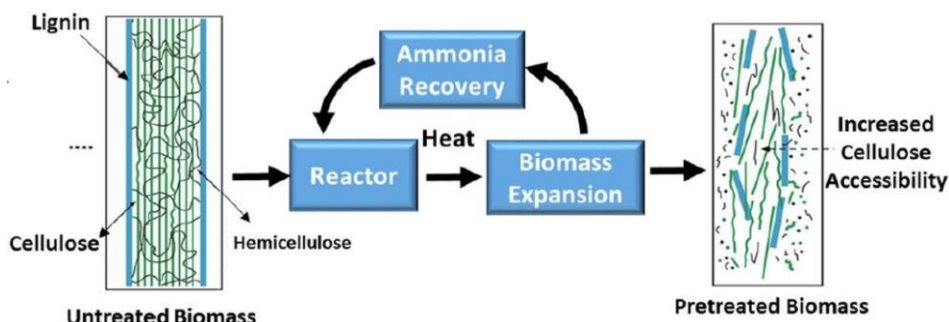
απομάκρυνσης της λιγνίνης και την προοπτική ανακύκλωσης, όμως το αυξημένο κόστος και το υψηλό ιξώδες αποτελούν λειτουργικά εμπόδια (50).

Ένα από τα πιο σημαντικά μειονεκτήματα της συγκεκριμένης προεπεξεργασίας είναι το υψηλό κόστος, καθιστώντας έτσι την ανακύκλωσή τους προϋπόθεση για την οικονομική βιωσιμότητα της διεργασίας (31,68). Επιπλέον, η τοξικότητα των ιμιδαζολικών ιοντικών υγρών απέναντι στις κυτταρινάσες, τις ημικυτταρινάσες και τους μικροοργανισμούς, επιβάλλει το διαχωρισμό του διαλύματος των σακχάρων από το ιοντικό υγρό για την επιτυχή βιομετατροπή (66). Επιπροσθέτως, η παρουσία ιοντικών υγρών μπορεί να επιφέρει μερική ή πλήρη απενεργοποίηση ενζυμικών πρωτεϊνών, μειώνοντας την αποτελεσματικότητα της ενζυμικής υδρόλυσης (67).

Ένας σημαντικός λειτουργικός περιορισμός είναι η υψηλή ευαισθησία των ιοντικών υγρών στην παρουσία οξυγόνου και νερού, με το ποσοστό υγρασίας στη βιομάζας να επηρεάζει άμεσα την αποτελεσματικότητα της προεπεξεργασίας (64). Τέλος, οι μελλοντικές κατευθύνσεις πρέπει να περιλαμβάνουν το σχεδιασμό ιοντικών υγρών με κατάλληλες ιδιότητες, τον περιορισμό ιξώδους με τη χρήση συνδιαλυτών, και την αύξηση της αντοχής των ενζύμων στα ιοντικά υγρά (67).

#### 4.2.3 Διόγκωση ινών αμμωνίας (AFEX)

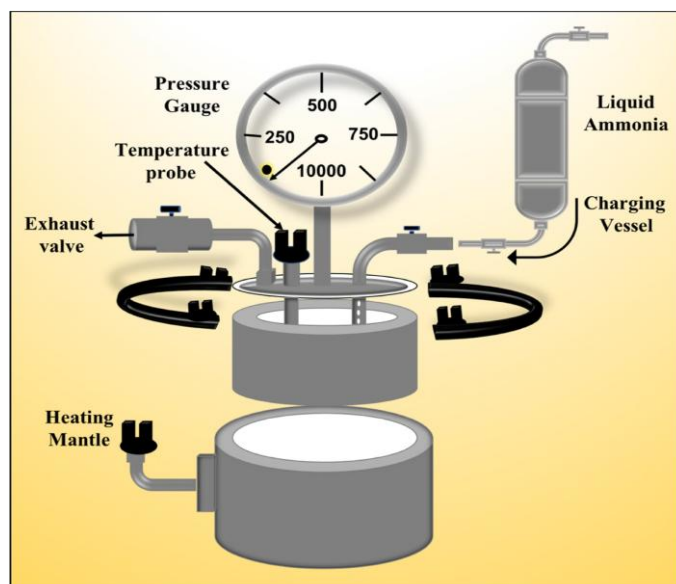
Η διόγκωση ινών αμμωνίας (Ammonia Fiber Expansion/Explosion - AFEX) είναι μια προεπεξεργασία η οποία ενισχύει την προσβασιμότητα της κυτταρίνης, αποδομώντας την ανθεκτική δομή της βιομάζας. Στη διεργασία αυτή, η υγρή αμμωνία εισχωρεί βαθιά στη μάζα της βιομάζας, και κατά την ταχεία αποσυμπίεση, προκαλεί βίαιη διόγκωση του κυτταρικού τοιχώματος. Μέσω της AFEX, διασπώνται οι δεσμοί υδρογόνου και διαταράσσονται τα σύμπλοκα λιγνίνης και υδατανθράκων, οδηγώντας σε μείωση της κρυσταλλικότητας και αύξηση της διαθέσιμης επιφάνειας (εικόνα 4.8) (50).



Εικόνα 4.8 Οι επιδράσεις της AFEX στην προσβασιμότητα της κυτταρίνης (50).

Κατά τη διεργασία αυτή προάγεται η αποκρυστάλλωση της ημικυτταρίνης, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η προσβασιμότητα της λιγνοκυταρινούχας βιομάζας, διευκολύνοντας έτσι τα επόμενα στάδια μετατροπής (58). Η αρχική προσέγγιση της τεχνικής, βασίστηκε στη χρήση συμπυκνωμένης αμμωνίας υπό πίεση, όπου στη συνέχεια υποβαλλόταν σε ακαριαία εκτόνωση, με αποτέλεσμα το υλικό να είναι πιο εύπεπτο. Η διεργασία αυτή ονομάστηκε αρχικά «έκρηξη αμμωνίας με κατάψυξη», εξελίχθηκε σε «έκρηξη ινών αμμωνίας» και τελικά μετονομάστηκε σε AFEX. Επιπλέον, η ικανότητα της αμμωνίας να κατανέμεται μεταξύ υγρής και αέριας φάσης, επιτρέπει την καλύτερη εισχώρηση στη βιομάζα, ακόμα και σε χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης (56).

Η εφαρμογή της μεθόδου AFEX λαμβάνει χώρα σε ειδικό αντιδραστήρα, με ελεγχόμενη θερμοκρασία και πίεση καθώς και γραμμή εισαγωγής υγρής αμμωνίας (60). Για την κλασική μέθοδο της διόγκωσης ινών με αμμωνία, χρησιμοποιείται αντιδραστήρας υψηλής πίεσης από ανοξείδωτο χάλυβα, όπου η βιομάζα κατεργάζεται με άνυδρη ή αέρια αμμωνία σε λόγους 0,6:1 έως 2:1 και υγρασία 30–80%, σε πίεση περίπου 2-3 MPa, θερμοκρασία 80-140°C και χρόνο 10-60min σε κλειστό δοχείο (εικόνα 4.9) (56,58,60). Μετά την προεπεξεργασία, το μίγμα θερμαίνεται μέχρι τη ζητούμενη θερμοκρασία, όπου έπειτα εκτονώνεται απότομα με το άνοιγμα της βαλβίδας, οπότε το υπόλειμμα της αμμωνίας εξατμίζεται και η θερμοκρασία του συστήματος αρχίζει να μειώνεται (56,60).



Εικόνα 4.9 Η διάταξη του αντιδραστήρα AFEX και το σύστημα θέρμανσης (60)

Όσον αφορά τη σύνθεση βιοελαίου κατά την πυρόλυση, η προεπεξεργασία αυτή πραγματοποιήθηκε στους 100 °C με διαφορετικές φορτίσεις αμμωνίας και χρόνο

παραμονής και στη συνέχεια η πυρόλυση της προεπεξεργασμένης βιομάζας πραγματοποιήθηκε σε κυλινδρικό αντιδραστήρα στους 400 °C με ρυθμό θέρμανσης 30 °C/min. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η προεπεξεργασία επηρέασε σημαντικά τις φυσικές ιδιότητες των δειγμάτων, ωστόσο δεν επηρέασε τις ιδιότητες του παραγόμενου βιοελαίου. Οι αποδόσεις σε βιοέλαιο και παραπροϊόντα, ήταν σχεδόν παρόμοιες με της μη προεπεξεργασμένης βιομάζας και ιδιότητες όπως το pH και το ιξώδες, δεν εμφάνισαν αξιοσημείωτες μεταβολές. Τα δεδομένα αυτά, δηλώνουν ότι η AFEX δεν επηρεάζει την κινητική της πυρόλυσης, καθιστώντας αναγκαία την περαιτέρω διερεύνηση των μηχανισμών αντίδρασης (60).

Σημαντικό πλεονέκτημα της προεπεξεργασίας της διόγκωσης των ινών αμμωνίας, είναι ότι βελτιώνει την πεπτικότητα της βιομάζας και την απελευθέρωση των σακχάρων, βελτιστοποιώντας έτσι τις αποδόσεις σε βιοέλαιο. Παράλληλα, η αποδόμηση των δεσμών μεταξύ της λιγνίνης και των υδατανθράκων, επιτυγχάνει τριπλάσια αύξηση στην απόδοση της γλυκόζης και ξυλόζης κατά την ενζυμική υδρόλυση (50,69). Επιπλέον, η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται ως «ξηρή» διεργασία που δεν παράγει υγρά απόβλητα διευκολύνοντας τη διαχείριση αποβλήτων και περιορίζοντας δραστικά τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Επιπροσθέτως, η λειτουργία σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, περιορίζει την υποβάθμιση σακχάρων και τον σχηματισμό ανασταλτικών ενώσεων (50). Η αμμωνία που χρησιμοποιείται μπορεί να ανακυκλώνεται με απόδοση άνω του 95%, διασφαλίζοντας χαμηλή κατανάλωση χημικών και μείωση του κόστους προεπεξεργασίας. Σημειώνεται ότι η μέθοδος ενδείκνυται σε γεωργικά υπολείμματα χαμηλής περιεκτικότητας σε λιγνίνη (πχ καλαμπόκι), ενώ παράλληλα μπορεί να βελτιώσει την ογκομετρική πυκνότητα της βιομάζας (50,56).

Στα κύρια μειονεκτήματα της μεθόδου αναφέρονται υψηλά κεφαλαιουχικά και λειτουργικά κόστη, λόγω ανάγκης για ειδικούς αντιδραστήρες υπό πίεση και συστήματα ανάκτησης αμμωνίας. Η διαχείριση της αμμωνίας επιβάλλει την εφαρμογή αυστηρών μέτρων ασφαλείας, λόγω της επικινδυνότητάς της (50,66). Επιπλέον, η διεργασία αυτή μπορεί να χαρακτηριστεί ως ενεργοβόρα, καθώς περιλαμβάνει αυξημένες θερμοκρασίες και πιέσεις, επιβαρύνοντας άμεσα το συνολικό κόστος παραγωγής. Επίσης, η χαμηλή αποτελεσματικότητα σε ξυλώδη βιομάζα υψηλής περιεκτικότητας σε λιγνίνη, περιορίζει τη δυνατότητα εφαρμογής της σε όλες τις τροφοδοσίες. Όσον αφορά τις βιομηχανικές εφαρμογές, η απελευθερωμένη αμμωνία μπορεί να συμπιεστεί και να

επαναχρησιμοποιηθεί, ωστόσο η ενεργειακή απαίτηση της συμπύκνωσης αποτελεί σημαντική επιβάρυνση (50).

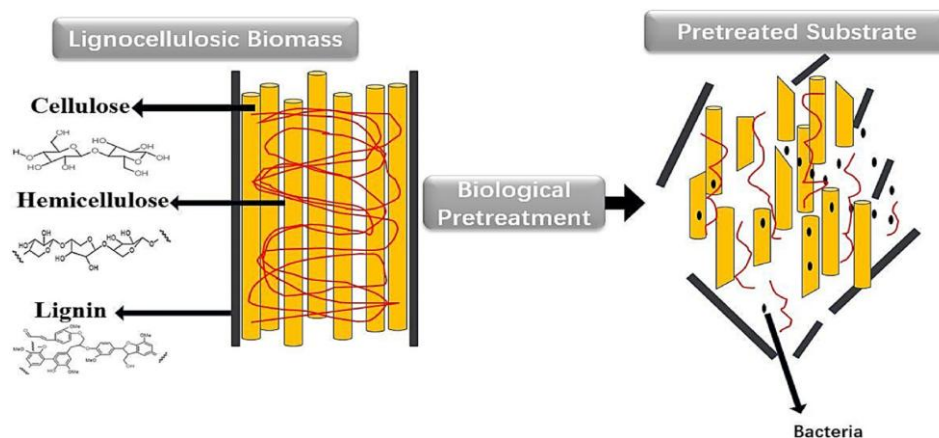
Τέλος, μέσω της τεχνοοικονομικής αξιολόγησης και της ανάλυσης κύκλου ζωής, η μετατροπή βιοελαίου σε αμμωνία υπολογίζεται από δείκτες οικονομικής εφικτότητας και περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Στο πλαίσιο αυτό, η ανακύκλωση της αμμωνίας αποτελεί επιλογή για τον περιορισμό της χρήσης χημικών, οδηγώντας σε μια πιο οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον βιομηχανική εφαρμογή (69).

### 4.3 Βιολογική προεπεξεργασία

Η βιολογική προεπεξεργασία αξιοποιεί τα ένζυμα που εκκρίνονται από μικρόβια για την αποδόμηση της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης, προσδίδοντας στην αντίδραση πυρόλυσης μεγαλύτερη αξιοπιστία. Επίσης, ορίζεται και ως προεπεξεργασία με μικροοργανισμούς, η οποία δεν απαιτεί άφθονη ενέργεια και νερό, όπως οι υπόλοιπες προεπεξεργασίες. Μικροοργανισμοί, όπως βακτήρια και μύκητες, αξιοποιούν εξειδικευμένα ένζυμα για την διάσπαση του υποστρώματος, με τη βιολογική προεπεξεργασία να αποτελεί μια υδρολυτική διεργασία (55,66). Η επεξεργασία αυτή στοχεύει στη μείωση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης και τη διάσπαση του φράγματος της λιγνίνης (εικόνα 4.10) (64). Η βιολογική απελευθέρωση της κυτταρίνης από τη δομή της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης αναβαθμίζει την ποιότητα της βιομάζας, προετοιμάζοντάς την για μια πιο αποδοτική πυρόλυση. Σε σύγκριση με άλλες θερμοχημικές προεπεξεργασίες, η βιολογική διεργασία παρουσιάζουν το πλεονέκτημα της χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας και του καλύτερου περιβαλλοντικού αποτυπώματος (54).

Η βιολογική προεπεξεργασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας χαρακτηρίζεται ως μία από τις πιο συμφέρουσες και πράσινες μεθόδους, δεδομένου ότι διεξάγεται σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος και δεν απαιτεί εισροές ενέργειας ή χημικών ουσιών. Ο τελικός στόχος της κατεργασίας της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας είναι να αποπολυμερίσει πολύπλοκες ενώσεις, όπως η λιγνίνη, σε μονομερικές μονάδες (60). Η μικροβιακή προσβολή του λιγνοκυτταρινικού υλικού αυξάνει τη δραστηριότητα ορισμένων ενζύμων όπως των κυτταρασών, ημικυτταρασών και λιγνολυτικών ενζύμων. Επιπλέον, η προεπεξεργασία με μύκητες μπορεί να αποικοδομήσει τοξικές ενώσεις, με το στέλεχος *Amorphotheca resinae* ZN1 να χρησιμοποιεί αποτελεσματικά τοξίνες και σάκχαρα ως μοναδικές πηγές άνθρακα (67). Η βιολογική διάσπαση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας

από μύκητες και βακτήρια επιτυγχάνεται μέσω της έκκρισης κυτταρολυτικών και λιγνινολυτικών ενζύμων, όπως λακκάση, υπεροξειδάση μαγγανίου, υπεροξειδάση λιγνίνης και πολυδύναμη υπεροξειδάση (54).



Εικόνα 4.10 Σχηματική αναπαράσταση της προεπεξεργασίας της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας

Οι μύκητες που χρησιμοποιούνται σε αυτόν τον τύπο προεπεξεργασίας είναι μύκητες λευκής σήψης, καστανής σήψης και ήπιας σήψης. Μεταξύ όλων των ειδών των μυκήτων, οι μύκητες λευκής σήψης, όπως οι *Pycnoporus cinnabarinus* και *Pleurotus ostreatus*, θεωρούνται οι καταλληλότεροι για προεπεξεργασία σε σχέση με τα υπόλοιπα είδη (55). Μέσω της παραγωγής οργανικών οξέων χαμηλού μοριακού βάρους, οι μύκητες αυτοί ρυθμίζουν το pH και διασφαλίζουν τη διαθεσιμότητα υπεροξειδίου του υδρογόνου, που απαιτείται για την αποδόμηση της ημικυτταρίνης (54). Για παράδειγμα, η εφαρμογή μυκήτων λευκής σήψης στα υπολείμματα καλαμποκιού τροποποίησε τις αποδόσεις του βιοελαίου και αύξησε τη σχετική περιεκτικότητα σε φουράνια. Από την άλλη, η προεπεξεργασία τους σε άχυρο σίτου ενίσχυσε την απόδοση του βιοελαίου και ορισμένων ενώσεων υψηλής αξίας, όπως η ισοσορβίδα (64). Στους μύκητες καστανής σήψης τα ένζυμα μπορούν να τροποποιήσουν τη δομή της λιγνίνης, επιτρέποντας την αποικοδόμηση των πολυμερών των πολυσακχαριτών. Συνεπώς, σχηματίζεται ένα εύθραυστο καφέ υπόλειμμα που διατηρεί το μεγαλύτερο μέρος της αρχικής λιγνίνης (54).

Βασικό πλεονέκτημα της βιολογικής προεπεξεργασίας είναι η ανάδειξή της ως μια “πράσινη” εναλλακτική, με ήπιες λειτουργικές συνθήκες, χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και βιώσιμα λειτουργικά πλεονεκτήματα. Η ενζυμική υδρόλυση περιλαμβάνει ήπιες συνθήκες με pH=4,8 και θερμοκρασία 45-50°C, χωρίς να παρουσιάζεται και το πρόβλημα της διάβρωσης στους αντιδραστήρες. Χάρη στον απλό εξοπλισμό μπορεί να αποδομήσει τη λιγνίνη σε κάποιο βαθμό, ενώ παράλληλα μπορεί να χρησιμοποιηθεί βιομάζα τόσο υψηλής,

όσο και χαμηλής υγρασίας. Παρά την αποτελεσματική διάσπαση της κυτταρίνης και των ημικυτταρινών, ο ρυθμός υδρόλυσης είναι χαμηλός, γεγονός που την καθιστά σαν μέθοδο εξαιρετικά χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων (53).

Ωστόσο, η πρακτική εφαρμογή της βιολογικής προεπεξεργασίας αντιμετωπίζει κρίσιμες προκλήσεις, όπως ο βραδύτερος χρόνος επεξεργασίας, με την ολοκλήρωση της διαδικασίας να συμβαίνει σε 10-14 μέρες περίπου, αλλά και την πιθανή κατανάλωση σακχάρων από μικρόβια κατά την ανάπτυξή τους (50,55). Με όλα τα παραπάνω, δημιουργείται η ανάγκη περαιτέρω διερεύνησης της βιολογικής προεπεξεργασίας της βιομάζας, με στόχο να βελτιωθούν τα χαρακτηριστικά και η ποιότητα του βιοελαίου (60).

## 5. Χαρακτηριστικά και παραγωγή βιοελαίου

### 5.1 Οι ιδιότητες του βιοελαίου και η εμπορική του αξία

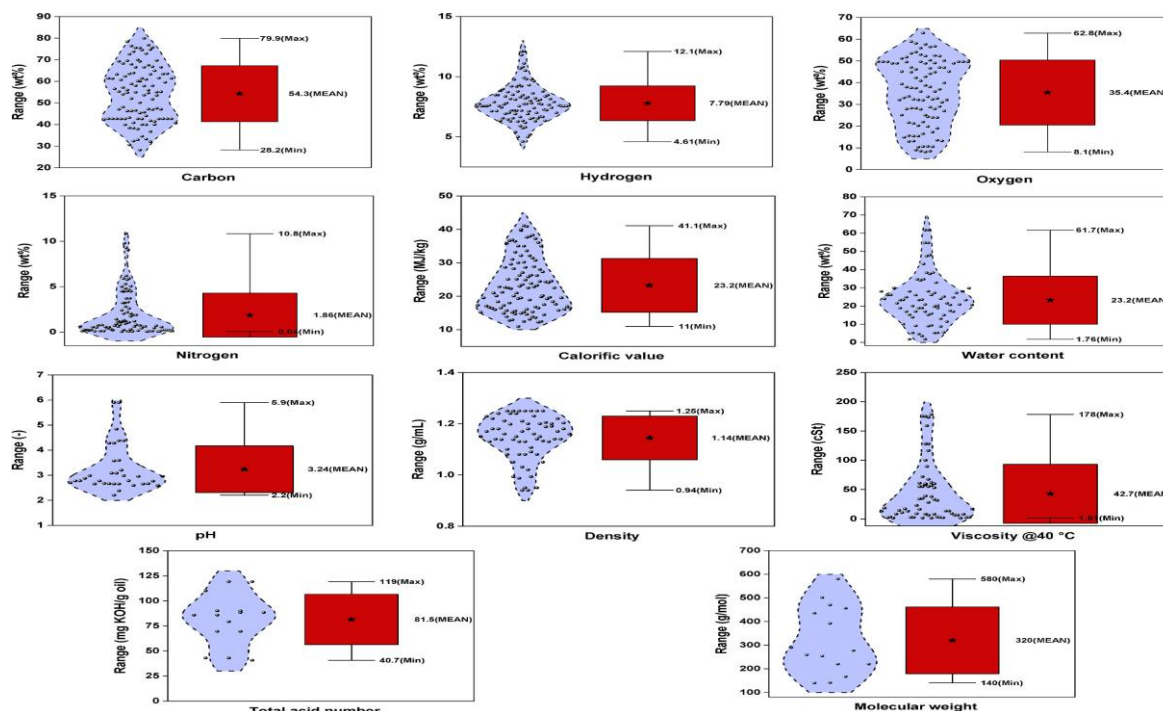
Το βιοέλαιο, το προϊόν που προκύπτει από θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας, είναι ένα σκουρόχρωμο, ιξώδες υγρό, το οποίο αποτελείται από μίγμα οργανικών ενώσεων που στο μόριο τους φέρουν οξυγόνο, όπως αλκοόλες, φαινόλες, αλδεΐδες, κετόνες, αιθέρες, εστέρες και φουράνια, μαζί με νερό. Οι ενώσεις αυτές αποτελούν παράγωγα της υδρόλυσης και του αποπολυμερισμού των τριών κύριων συστατικών της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη), αξιοποιώντας τα αγροτικά υπολείμματα ως πρώτη ύλη (45). Σε επίπεδο φυσικών χαρακτηριστικών, πρόκειται για ένα σκούρο καφέ υγρό με οσμή καπνού και χαρακτηριστικά που επιτρέπουν την ελεύθερη ροή (12,38,70).

Η χημική σύσταση του βιοελαίου, μπορεί να περιλαμβάνει ένα σύνθετο μείγμα μονομερών και ολιγομερών παραγώγων, με την οργανική φάση να παρουσιάζει χημική αστάθεια. Η πραγματική σύσταση εξαρτάται από κρίσιμες παραμέτρους, όπως η αποτελεσματικότητα διαχωρισμού του απανθρακώματος (char), η τεχνική πυρόλυσης που εφαρμόστηκε, τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης, καθώς και οι συνθήκες συμπύκνωσης και αποθήκευσης (12). Το βιοέλαιο περιλαμβάνει εκατοντάδες χημικές ενώσεις, όπως αλδεΐδες, αλκοόλες, αμίνες, οξέα, εστέρες, αιθέρες, κετόνες, παράγωγα φαινολών, γουαϊακόλες, φουράνια, ολιγομερή, συριγγόλες και σάκχαρα. Τα αυξημένα επίπεδα φαινολών και σακχάρων, ευνοούν τις αντιδράσεις διασταυρούμενου πολυμερισμού κατά την αποθήκευση, ιδίως όταν συνυπάρχουν παράγοντες πολυμερισμού (π.χ. φουρφοουράλη) και όξινοι καταλύτες, όπως το οξικό οξύ (39,71,72).

Η υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγονούχες οργανικές ενώσεις ευθύνεται για το υψηλό ποσοστό οξυγόνου στο βιοέλαιο (30-50% wt%), προσδίδοντας στο βιοέλαιο ιδιότητες όπως όξινο pH (περίπου 2.5–3.5) και μεταβλητό ιξώδες που αυξάνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Παράλληλα, η υψηλή συγκέντρωση αζώτου και οξυγόνου προκαλεί προβλήματα διάβρωσης και θερμικής αστάθειας, ενώ το υψηλό ιξώδες και η παρουσία νερού δυσχεραίνουν την άμεση αξιοποίηση του κλάσματος ως καύσιμο κίνησης (12,50). Το νερό στο βιοέλαιο προκύπτει από την αρχική υγρασία της τροφοδοσίας και τα προϊόντα της πυρόλυσης, και υψηλές τιμές του υποβαθμίζουν την ποιότητα του καυσίμου. Ως αποδεκτό εύρος περιεκτικότητας σε νερό στο βιοέλαιο δίνεται το 25–26 wt %, γεγονός που απαιτεί

προηγούμενη ξήρανση της βιομάζας μέσω προεπεξεργασίας (45). Σε ορισμένες περιπτώσεις, όταν το ποσοστό νερού υπερβεί ένα συγκεκριμένο ποσοστό, προκαλεί τον διαχωρισμό φάσεων του βιοελαίου, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μιας υδατικής και μιας οργανικής φάσης. Ανάλογα με τη μέθοδο επεξεργασίας που θα χρησιμοποιηθεί (π.χ. ταχεία πυρόλυση έναντι υδροθερμικής υγροποίησης), η ίδια αρχική βιομάζα μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετικές συνθέσεις (39).

Η σύνθεση της μητρικής βιομάζας, η μέθοδος και οι συνθήκες παρασκευής της, επηρεάζουν τις κύριες φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοελαίου. Έναντι των ορυκτών καυσίμων, το βιοέλαιο παρουσιάζει έντονα διαφοροποιημένες ιδιότητες με ενδεικτικές μέσες τιμές περιεκτικότητας για τον άνθρακα 54,3 wt%, για το υδρογόνο 7,79 wt%, για το άζωτο 1,86 wt%, για το οξυγόνο 35,4 wt%, και μέτρια θερμογόνο δύναμη 23,2 MJ/kg (Εικόνα 5.1). Στο ίδιο σύνολο μέσων τιμών αναφέρονται περιεκτικότητα σε νερό 23,2 wt%, pH 3,24, πυκνότητα 1,4 g/mL, ιξώδες 42,7 cSt και ολικός αριθμός οξέος (TAN) 81,5 mg KOH /g oil, στοιχεία που εξηγούν τη διαβρωτική φύση του βιοελαίου και τους περιορισμούς που έχει στο χειρισμό και την άντλησή του σε σχέση με καύσιμα, όπως το ντίζελ ή η βενζίνη (73). Ως αποτέλεσμα, η απευθείας χρήση σε κινητήρες εσωτερικής καύσης είναι αδύνατη χωρίς αναβάθμιση, σε αντίθεση με πυρολυτικά έλαια από πλαστικά που εμφανίζουν υψηλότερη θερμογόνο δύναμη (74).



Εικόνα 5.1. Συνθέσεις βιοελαίου που προέρχονται από διάφορες πρώτες ύλες βιομάζας (73).

Παρότι το μίγμα του βιοελαίου μπορεί να είναι πλούσιο σε ενώσεις με προστιθέμενη αξία, η οξύτητά του και η χαμηλή θερμαντική του αξία εμποδίζουν την άμεση εφαρμογή του ως καύσιμο. Η σταθερότητα κατά τη μεταφορά και την αποθήκευσή του, επηρεάζεται από τα οργανικά οξέα και το νερό, πυροδοτώντας τη διάβρωση των υλικών και το διαχωρισμό του υγρού σε δύο στρώματα. Συνεπώς, η περαιτέρω επεξεργασία του βιοελαίου κρίνεται αναγκαία, ώστε να βελτιωθούν οι ιδιότητες καυσίμου και να επιτευχθεί συμβατότητα με υφιστάμενα πρότυπα και υποδομές (73,74).

Παρά τους περιορισμούς, η υγρή φάση ενισχύει την εμπορική αξία του προϊόντος, καθώς έχει χαρακτηριστεί ως ένα από τα πιο πολλά υποσχόμενα καύσιμα με ουδέτερο ισοζύγιο άνθρακα για το μέλλον, ενώ η χρήση του συνδέεται με σημαντική μείωση εκπομπών διοξειδίου του θείου και οξειδίων του αζώτου, και μπορεί να αποθηκευτεί και να μεταφερθεί αξιοποιώντας τις διαθέσιμες υποδομές. Τα χαρακτηριστικά αυτά το καθιστούν πιο πρακτική επιλογή σε πολλές ενεργειακές εφαρμογές σε σύγκριση με το βιοαέριο ή τον ξυλοκάρβουνο, παρότι η οξύτητα και το υψηλό ιξώδες του εμποδίζουν την άμεση χρήση του ως καύσιμο κίνησης (70). Λόγω της μεγαλύτερης θερμαντικής του ισχύος σε σχέση με τη βιομάζα από την οποία παράγεται, το βιοέλαιο χρησιμοποιείται κυρίως ως καύσιμο, χωρίς να αξιοποιείται το πλούσιο χημικό του περιεχόμενο. Η ελλιπής κατανόηση του τρόπου διερεύνησης του χημικού του δυναμικού, ως πηγής χημικών ουσιών προστιθέμενης αξίας και, ως εκ τούτου, ως πηγής ενδιάμεσων χημικών ειδών, οφείλεται στην ποικιλόμορφη σύνθεση του. Επιπλέον, υπογραμμίζεται, ότι η μεγιστοποίηση της απόδοσης σε βιοέλαιο, μπορεί να μειώσει το κόστος περισσότερο από τη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης της διεργασίας, με την πυρόλυση να εμφανίζεται σε κάποιες περιπτώσεις πολύ ακριβότερη από τις υδροθερμικές μεθόδους επεξεργασίας υπολειμμάτων (39).

Συμπερασματικά, η εμπορική αξία του βιοελαίου προκύπτει από τη δυνατότητά του να λειτουργεί ως υγρό καύσιμο και πηγή χημικών, αλλά η αξιοποίηση σε κλίμακα αγοράς καθορίζεται από την επιτυχή αντιμετώπιση ζητημάτων, όπως οξύτητα, ιξώδες, περιεκτικότητα σε νερό/οξυγόνο και αστάθεια κατά την αποθήκευση. Κατά συνέπεια, η διεργασία αναβάθμισης για βελτίωση των ιδιοτήτων του βιοελαίου, είναι απαραίτητη προϋπόθεση για να ανταποκρίνεται στις προδιαγραφές των σημερινών καυσίμων και να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί στα υπάρχοντα δίκτυα (73,74).

## **5.2 Μέθοδοι παραγωγής βιοελαίου**

### 5.2.1 Αργή πυρόλυση (slow pyrolysis)

Ως πυρόλυση ορίζεται η θερμοχημική διεργασία αποδόμησης της βιομάζας σε συνθήκες έλλειψης ή απουσίας οξυγόνου. Κατά τη διεργασία αυτή, σχηματίζονται τρεις φάσεις: ενός στερεού (βιοεξανθράκωμα), ενός υγρού (βιοέλαιο) και ενός μίγματος αερίων που αποτελείται από  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  και ανώτερους υδρογονάνθρακες. Με βάση τις συνθήκες λειτουργίας, και κυρίως τον ρυθμό θέρμανσης και τον χρόνο παραμονής, η πυρόλυση ταξινομείται συνήθως σε αργή, ταχεία και στιγμιαία (16,38,66).

Η αργή πυρόλυση περιγράφεται ως η πιο κλασική μορφή πυρόλυσης και συνδέεται με χαμηλό ρυθμό θέρμανσης, σχετικά μικρές θερμοκρασίες και μεγάλους χρόνους παραμονής ατμών και προϊόντων. Σύμφωνα με μελέτες, η διεργασία αυτή διεξάγεται τυπικά στους 300-500 °C, με χρόνους παραμονής που μπορεί να εκτείνονται από λίγα λεπτά έως πολλές ώρες ή και ημέρες, ανάλογα με τον τύπο του συστήματος και το τελικό προϊόν (15,74). Οι παρατεταμένοι χρόνοι παραμονής ευνοούν τον επαναπολυμερισμό και τον επανασυνδυασμό των πτητικών προϊόντων μέσα στον αντιδραστήρα, ενισχύοντας την απόδοση σε στερεό υπόλειμμα και βαριά κλάσματα. Αυτός είναι ο λόγος που στην αργή πυρόλυση ευνοείται η παραγωγή στερεού κλάσματος και πίσσας, ενώ το υγρό κλάσμα βιοελαίου και τα αέρια παράγονται σε συγκριτικά μικρότερες ποσότητες από ότι στις ταχύτερες μορφές πυρόλυσης (15).

Η συγκεκριμένη τεχνολογία αποτελεί τη βάση για την παραγωγή ξυλοκάρβουνου, δηλαδή για ανθρακοποίηση. Στην παραδοσιακή ανθρακοποίηση, όταν ο στόχος είναι ο βιοεξανθράκωμα, η διεργασία διεξάγεται στους 400°C υπό συνθήκες υψηλού χρόνου παραμονής και οι παραγόμενοι ατμοί συχνά δεν συμπυκνώνονται, αλλά αξιοποιούνται για παροχή θερμικής ενέργειας στην ίδια τη διεργασία (15,70). Σε άλλες μελέτες, η αργή πυρόλυση περιλαμβάνει θέρμανση στους 300-700°C σε πυρολυτικό αντιδραστήρα, με χαμηλό ρυθμό θέρμανσης της τάξης των 10-20 °C/min. Λόγω του χαμηλού ρυθμού θέρμανσης, η ολοκλήρωση της διεργασίας απαιτεί αυξημένο χρόνο παραμονής, οδηγώντας σε υψηλή απόδοση στερεού υπολείμματος και μικρότερες ποσότητες υγρών και αερίων προϊόντων (16).

Η κατανομή των προϊόντων δεν εξαρτάται μόνο από τον χρόνο παραμονής και από τη θερμοκρασία, αλλά καθορίζεται και από τη σύσταση της πρώτης ύλης. Η φύση της πρώτης ύλης επηρεάζει καθοριστικά την κατανομή των προϊόντων πυρόλυσης (απανθράκωμα, βιοέλαιο και αέρια), καθώς η διαφοροποιημένη θερμική αποδόμηση της κυτταρίνης, της

ημικυτταρίνης και της λιγνίνης προσδιορίζει τόσο την απόδοση όσο και τη χημική σύσταση των παραγόμενων κλασμάτων. (15,45). Ειδικότερα, η ημικυτταρίνη διασπάται πρώτη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από την κυτταρίνη, ενώ η λιγνίνη αποσυντίθεται σε ευρύτερο θερμοκρασιακό εύρος, αποτελώντας την κύρια πηγή του στερεού υπολείμματος άνθρακα. Συνεπώς, πρώτες ύλες με υψηλή περιεκτικότητα σε κυτταρίνη και ημικυτταρίνη, θεωρούνται ευνοϊκότερες για παραγωγή υγρών προϊόντων, ενώ υψηλότερα ποσοστά λιγνίνης συνδέονται περισσότερο με το σχηματισμό του στερεού υπολείμματος (45).

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην αργή πυρόλυση είναι κρίσιμη, με τις αποδόσεις να μην μεταβάλλονται πάντα σταθερά προς μία κατεύθυνση, αλλά να παρουσιάζουν διακυμάνσεις. Διάφορα είδη βιομάζας που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά τη διερεύνηση της αργής πυρόλυσης και της επίδρασης διαφορετικών παραμέτρων λειτουργίας, φαίνονται στον Πίνακα 6. Για παράδειγμα, σε πειράματα με άχυρο ρυζιού, παρατηρήθηκε ότι η ποσότητα του βιοελαίου αυξανόταν έως περίπου τους 400 °C, και στη συνέχεια μειωνόταν. Αντίστοιχα, η πυρόλυση της βαγάσσης ζαχαροκάλαμου σε υψηλές θερμοκρασίες, ευνόησε την απόδοση σε αέριο σύνθεσης και του υδρογόνου, ενώ το CH<sub>4</sub> επικρατεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (15,16).

Πίνακας 6. Βιομάζα που χρησιμοποιείται στην αργή πυρόλυση, οι αποδόσεις του βιοεξανθρακώματος και του βιοελαίου, και οι τιμές θερμαντικής αξίας (16).

| Βιομάζα                | Πυρολυτική<br>θερμοκρασία<br>°C | Απόδοση<br>βιοεξανθρακώματος% | Απόδοση<br>βιοελαίου<br>% | GCV<br>βιοελαίου<br>MJkg <sup>-1</sup> | GCV<br>βιοεξάνθρακα<br>MJkg <sup>-1</sup> |
|------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------|
| Πεύκο                  | 300–720                         | 57.5                          | 8.45                      | 23                                     | 32                                        |
| Κέλυφος<br>φοικοπυρήνα | 500                             | 37.07                         | -                         | -                                      | 27.5                                      |
| Τσαμπί<br>φρούτων      | 500                             | 35.14                         | -                         | -                                      | 26.18                                     |
| Λάσπη<br>φοινικέλαιου  | 500                             | 79.16                         | -                         | -                                      | 9.8                                       |
| Βαγάσση                | 600                             | 35.9                          | 44.5                      | 31.5                                   | -                                         |
| Πριονίδι               | 600                             | 43.1                          | 41                        | 33.67                                  | -                                         |
| Άχυρο ρυζιού           | 600                             | 35                            | 46                        | 13.9                                   | 11.8                                      |
| Μικροφύκη              | 710                             | 44.6                          | 36.6                      | 1.2-3.4                                | -                                         |
| Άχυρο<br>ζαχαροκάλαμου | 450                             | 36.8                          | 43.02                     | -                                      | 25.37                                     |

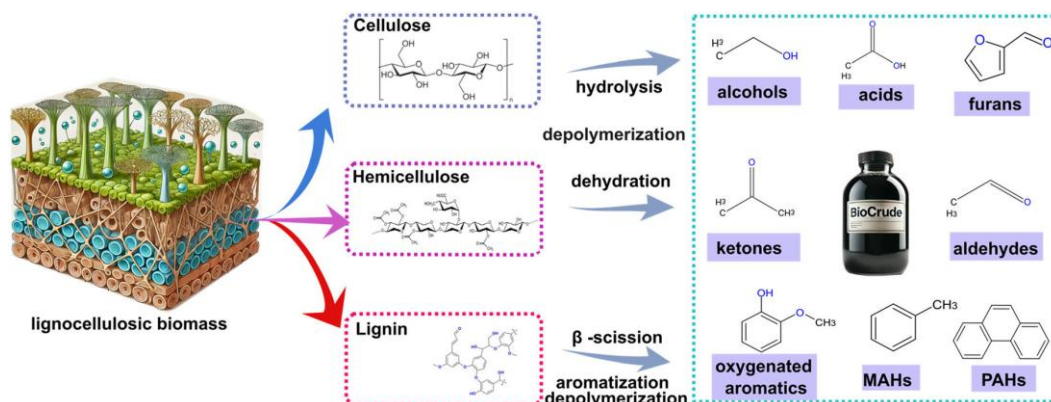
|                                    |         |       |       |       |       |
|------------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|
| Βαγίαση<br>ζαχαροκάλαμου           | 450     | 26.04 | 50.31 | -     | 27.93 |
| Βιομάζα<br>επεξεργασμένη<br>με οξύ | 450     | 31.27 | 45.08 | -     | 27.04 |
| Κέλυφη κάσιους                     | 700     | 22-30 | 10-11 | 31-34 | 25-28 |
| Φύκια                              | 550     | 31    | 45    | 21.68 | -     |
| Άχυρο σίτου                        | 300-750 | 42.5  | -     | -     | 16-25 |
| Πράσινα<br>απόβλητα                | 300-750 | 45.5  | -     | -     | 14-27 |

Η μειωμένη ποιότητα του βιοελαίου στην αργή πυρόλυση αποδίδεται στις δευτερογενείς αντιδράσεις ατμών-άνθρακα, καθώς και στην υψηλή υγρασία και οξύτητα του υγρού κλάσματος. Έτσι, η μεγάλη παραμονή ατμών ευνοεί αντιδράσεις, όπως cracking και επαναπολυμερισμού, περιορίζοντας την απόδοση σε βιοέλαιο και αυξάνοντας την ποσότητα των αερίων ή των βαριών προϊόντων (45,74). Κατά συνέπεια, στην περίπτωση που επιδιώκεται υψηλή απόδοση και ποιότητα βιοελαίου, η αργή πυρόλυση μειονεκτεί έναντι των εντατικών μορφών. Παρόλα αυτά, παραμένει εξαιρετικά αποτελεσματική όταν ο κύριος στόχος είναι η παραγωγή βιοεξανθρακώματος (biochar) (70,74).

Ως προς τον εξοπλισμό, η επιλογή του κατάλληλου αντιδραστήρα παίζει καθοριστικό ρόλο στην ποσότητα, ποιότητα και χαρακτηριστικά των προϊόντων πυρόλυσης. Οι πιο συνηθισμένοι τύποι για αργή πυρόλυση είναι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης (fixed bed), οι διαλείποντος έργου (batch) και οι κλίβανοι. Οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης χαρακτηρίζονται από την απλότητά τους, τους υψηλούς χρόνους παραμονής και τη χρήση τους κυρίως σε μικρής κλίμακας συστήματα, ωστόσο η απομάκρυνση πίσσας αποτελεί σημαντική πρόκληση για την ποιότητα του αερίου προϊόντος (15). Συνοψίζοντας, η αργή πυρόλυση συνιστά μια τεχνολογικά ώριμη θερμοχημική διεργασία, με βασικά πλεονεκτήματα την απλότητα της λειτουργίας και την ισχυρή παραγωγή βιοεξανθρακώματος. Ο κύριος περιορισμός της, στο πλαίσιο της παραγωγής βιοελαίου, έγκειται στη χαμηλή απόδοση και ποιότητά του, λόγω των συνθηκών που ευνοούν δευτερογενείς αντιδράσεις και αλληλεπιδράσεις πτητικών-άνθρακα (15,74).

## 5.2.2 Ταχεία πυρόλυση (fast pyrolysis )

Ως ταχεία πυρόλυση ορίζεται η θερμοχημική διεργασία αποδόμησης οργανικών υλικών σε αδρανές περιβάλλον, η οποία στοχεύει στη γρήγορη μετατροπή της βιομάζας σε ατμούς που στη συνέχεια συμπυκνώνονται σε υγρό πυρολυτικό έλαιο. Συγκριτικά με την αργή πυρόλυση, χαρακτηρίζεται από εξαιρετικά υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης και πολύ μικρότερους χρόνους παραμονής, γεγονός που ευνοεί την παραγωγή υγρής φάσης αντί στερεού άνθρακα (38,74). Ως βασικό χαρακτηριστικό της διεργασίας, είναι η η απότομη θέρμανση της βιομάζας η οποία μετατρέπεται σε ατμούς και μικρότερη ποσότητα στερεού υπολείμματος (char), με τους ατμούς να υγροποιούνται μέσω ψύξης σε ένα σκουρόχρωμο, παχύρρευστο υγρό, το βιοέλαιο. Η εικόνα 5.2 παρουσιάζει χημικές οδούς για την πυρόλυση λιγνοκυτταρινικής βιομάζας, αποκαλύπτοντας ότι οι αντιδράσεις β-σχάσης, υδρόλυσης, αποπολυμερισμού, αφυδάτωσης και αρωματοποίησης παράγουν αλκοόλες, φαινολικά οξέα, φουράνια, κετόνες, αλδεΐδες και μονοκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (7). Η ταχεία πυρόλυση περιγράφεται ως αποτελεσματική τεχνική, επειδή συνδυάζει υψηλό ρυθμό θέρμανσης, ελεγχόμενη θερμοκρασία λειτουργίας, σύντομη παραμονή ατμών και άμεση ψύξη, ώστε να περιοριστούν οι δευτερογενείς αντιδράσεις (15,70).



Εικόνα 5.2 Αντιδράσεις και προϊόντα από την ταχεία πυρόλυσης της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας (7).

Οι συνθήκες λειτουργίας που αναφέρονται συχνότερα για αυτόν τον τύπο πυρόλυσης κινούνται περίπου σε θερμοκρασίες 400–700 °C, με ρυθμούς θέρμανσης 10–100 °C/s και χρόνο παραμονής μικρότερο από 2s, ικανοποιώντας τις απαιτήσεις για γρήγορη θερμική αποδόμηση (16). Στην πράξη, οι αποδόσεις βιοελαίου φτάνουν το 50-70% κ.β., ενώ παράγονται ταυτόχρονα μικρότερα ποσοστά βιοεξανθρακώματος και μη συμπυκνώσιμων αερίων (15,74). Η προετοιμασία της τροφοδοσίας είναι κρίσιμο στοιχείο της διεργασίας, γιατί η βιομάζα πρέπει να είναι λεπτοτεμαχισμένη, ώστε να είναι αποτελεσματική η μεταφορά θερμότητας. Για να πετύχουμε μεγάλη παραγωγή υγρού, τα σωματίδια πρέπει να

έχουν πολύ μικρό μέγεθος, ώστε να μειώνονται οι περιορισμοί θερμικής αγωγιμότητας και να επιτυγχάνεται γρήγορη θέρμανση του σωματιδίου (15).

Παράλληλα, η μείωση της υγρασίας της πρώτης ύλης σε επίπεδα κάτω του 10% κρίνεται αναγκαία πριν την πυρόλυση, επειδή η περίσσεια νερού επηρεάζει την ποιότητα του παραγόμενου υγρού προϊόντος και αυξάνει το φορτίο της διεργασίας. Εκτός από την υγρασία, παράγοντες όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος παραμονής ατμών, ο ρυθμός θέρμανσης, το μέγεθος σωματιδίων, το είδος του αδρανούς αερίου και η χρήση καταλυτών, επηρεάζουν την απόδοση και τη σύσταση των προϊόντων (16,71).

Ένα από τα πιο σημαντικά βήματα της ταχείας πυρόλυσης είναι η γρήγορη απομάκρυνση και άμεση ψύξη των θερμών ατμών. Αυτή η απαίτηση βοηθά, ώστε τα αρχικά προϊόντα να μην διασπαστούν περαιτέρω σε αέρια ή να επαναπολυμεριστούν προς βιοεξανθράκωμα, τα οποία περιορίζουν τη συνολική απόδοση του υγρού κλάσματος (71). Συνθήκες όπως υψηλός ρυθμός θέρμανσης, ελάχιστος χρόνος επαφής των ατμών με θερμές επιφάνειες και θερμοκρασία κοντά στους 500 °C, είναι οι ιδανικές για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης σε βιοέλαιο (71,74).

Ως προς τις ιδιότητες, το βιοέλαιο περιέχει σημαντικό ποσοστό οξυγονούχων ενώσεων και υγρασίας, γεγονός που συνδέεται με περιορισμένη σταθερότητα κατά την αποθήκευσή του. Για τον λόγο αυτό, παρότι η ταχεία πυρόλυση είναι ιδιαίτερα αποδοτική στην παραγωγή υγρού κλάσματος, το ακατέργαστο βιοέλαιο απαιτεί αναβάθμιση πριν την τελική του χρήση (74). Στην ταχεία πυρόλυση, το βιοέλαιο λαμβάνεται με βάση την ξηρή τροφοδοσία, ενώ το βιοεξανθράκωμα και τα αέρια υποπροϊόντα καίγονται για να δώσουν την απαραίτητη ενέργεια στο σύστημα, με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν ρεύματα αποβλήτων, εκτός από την τέφρα και τα καυσάερια. Το κύριο πλεονέκτημα της είναι η άμεση παραγωγή καυσίμου σε υγρή μορφή, κάτι που το καθιστά πλεονεκτικό όταν η τοποθεσία κατανάλωσης ενέργειας είναι μακριά από πηγές βιομάζας, καθώς το υγρό καύσιμο μπορεί να μεταφερθεί και να αποθηκευτεί ευκολότερα (66).

Σε επίπεδο εξοπλισμού, οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης αποτελούν την επικρατούσα επιλογή, επειδή προσφέρουν αποτελεσματική μεταφορά θερμότητας και καλή επαφή στερεών-αερίων φάσεων. Η επιλογή αντιδραστήρα συνδέεται άμεσα με την ικανότητα γρήγορης θέρμανσης της τροφοδοσίας και απομάκρυνσης των ατμών, που αποτελούν βασικές απαιτήσεις της διεργασίας (15,70). Εν κατακλείδι, η ταχεία πυρόλυση αποτελεί την κύρια θερμοχημική διεργασία για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης σε βιοέλαιο από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, σε αντίθεση με την αργή πυρόλυση που ευνοεί το

βιοεξανθράκωμα. Παρά τους περιορισμούς που αφορούν τη χημική σταθερότητα του ακατέργαστου βιοελαίου, η μέθοδος παραμένει πολύ σημαντική λόγω των σχετικά υψηλών αποδόσεων, της ενεργειακής αποδοτικότητας και της δυνατότητας ενσωμάτωσης σε αποκεντρωμένες ή μικρής κλίμακας εφαρμογές μετά από κατάλληλη αναβάθμιση (16,74).

### 5.2.3 Στιγμιαία πυρόλυση (flash pyrolysis)

Η στιγμιαία πυρόλυση αποτελεί μια μορφή πυρόλυσης με ακόμη υψηλότερους ρυθμούς θέρμανσης και ακόμη μικρότερους χρόνους παραμονής σε σύγκριση με την ταχεία πυρόλυση, από την οποία παράγονται τελικά αέρια και βιοέλαιο (Πίνακας 7). Η συγκεκριμένη μέθοδος θεωρείται ελκυστική για τη δημιουργία υγρών βιοκαυσίμων, επειδή οι εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες και οι πολύ σύντομοι χρόνοι αντίδρασης βοηθούν στην αποτροπή του επαναπολυμερισμού των αποσυντιθέμενων προϊόντων (15). Η στιγμιαία πυρόλυση ονομάζεται επίσης και εξαιρετικά γρήγορη πυρόλυση (ultrafast pyrolysis), και θεωρείται μια ελπιδοφόρα μέθοδος επεξεργασίας, επειδή μπορεί να δώσει έως περίπου 75% απόδοση σε βιοέλαιο κατά τη θερμική διάσπαση της βιομάζας, ενώ τα στερεά και αέρια βιοκαύσιμα παράγονται ως παραπροϊόντα σε μικρότερες αναλογίες (16).

Πίνακας 7. Τα χαρακτηριστικά και η τεχνική σκοπιμότητα των τριών διεργασιών πυρόλυσης (74).

| Διεργασία<br>πυρόλυσης | Θερμοκρασία<br>Πυρόλυσης (°C) | Ρυθμός<br>θέρμανσης (°C/s) | Χρόνος<br>παραμονής (s) | Μέγεθος<br>σωματιδίων (mm) | Απόδοση<br>η βιοελαίου<br>(wt%,d<br>t) | Πλεονεκτήματα                                                          | Μειονεκτήματα                                                     |
|------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Αργή<br>Πυρόλυση       | 300-500                       | 0.1-1.0                    | >300                    | 5-50                       | <30                                    | Υψηλή παραγωγή άνθρακα, απλός εξοπλισμός και φιλική προς το περιβάλλον | Χαμηλή ποιότητα βιοελαίου και χαμηλή απόδοση μετατροπής ενέργειας |
| Ταχεία<br>Πυρόλυση     | 400-600                       | 10-200                     | 0.5-10                  | <1                         | 50-70                                  | Υψηλότερη απόδοση βιοελαίου,                                           | Κακή ποιότητα βιοελαίου,                                          |

|                       |          |                 |      |      |       | υψηλή απόδοση διεργασίας, κατάλληλο για βιομηχανοποίηση  | πιο σύνθετη διεργασία                                     |
|-----------------------|----------|-----------------|------|------|-------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Στιγμιαία<br>Πυρόλυση | 450-1000 | $10^3$ - $10^4$ | <0.5 | <0.2 | 60-75 | Υψηλότερη απόδοση βιοελαίου και υψηλή ενεργειακή απόδοση | Υψηλές απαιτήσεις εξοπλισμού και διεργασίας, υψηλό κόστος |

Σχετικά με τις συνθήκες λειτουργίας, χαρακτηριστικά της στιγμιαίας πυρόλυσης αποτελούν η θερμοκρασία στην περιοχή 450-1000 °C, ο εξαιρετικά μικρός χρόνος παραμονής ατμών (<1s), και ρυθμός θέρμανσης έως  $10^4$  K/s. (15,70). Έτσι, χάρη στους υψηλότερους ρυθμούς θέρμανσης, τους σύντομους χρόνους παραμονής και τις υψηλότερες θερμοκρασίες, η στιγμιαία πυρόλυση ελαχιστοποιεί τους περιορισμούς μεταφοράς θερμότητας και μάζας, οδηγώντας σε μέγιστες αποδόσεις βιοελαίου (66). Ο συνδυασμός υψηλής θερμοκρασίας, ταχείας θέρμανσης και μικρού χρόνου παραμονής, εκτός από την υψηλή απόδοση βιοελαίου, σχετίζεται και με την ελαχιστοποίηση της παραγωγής του βιοεξανθρακώματος (70). Εκτός από τις βασικές παραμέτρους (θερμοκρασία, χρόνος παραμονής, ρυθμός θέρμανσης), οι αποδόσεις, τα συστατικά και οι ιδιότητες των προϊόντων πυρόλυσης επηρεάζονται και από το μέγεθος σωματιδίων τροφοδοσίας, το αέριο σάρωσης, την πρώτη ύλη και την αρχική περιεκτικότητα σε υγρασία της βιομάζας (66).

Βάσει πειραματικών δεδομένων, σημειώθηκε παραγωγή βιοελαίου της τάξης του 48.2% στους 500 °C, με μέγεθος σωματιδίων 1 mm και ροή αερίου σάρωσης 2 m<sup>3</sup>/h, γεγονός που δείχνει ότι οι πραγματικές αποδόσεις μεταβάλλονται σημαντικά ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας (15). Παρά την υψηλή της αποδοτικότητα, η στιγμιαία πυρόλυση δεν έχει επιτύχει ευρεία εμπορική αξιοποίηση λόγω τεχνικών περιορισμών. Αυτοί αφορούν κυρίως τη χαμηλή θερμική σταθερότητα, την παρουσία στερεών υπολειμμάτων στο παραγόμενο βιοέλαιο, καθώς και τη συγκέντρωση αλκαλίων στο βιοεξανθράκωμα, παράγοντες που υποβαθμίζουν την ποιότητα του καυσίμου και ευνοούν τον σχηματισμό πυρολυτικού

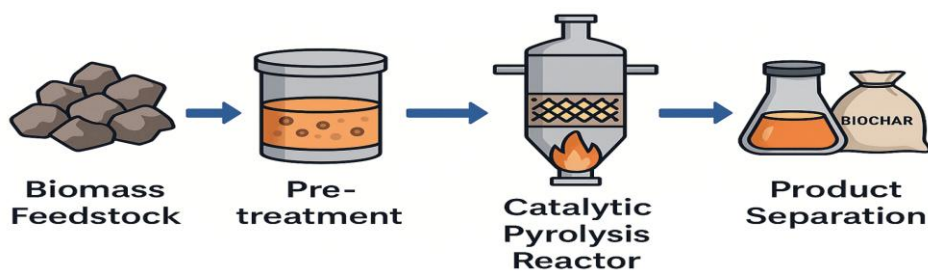
ύδατος (15,16). Σύμφωνα με πρόσφατη ανασκόπηση για τη χρήση πριονιδιού, το κύριο πρόβλημα της flash πυρόλυσης περιγράφεται ως η παρουσία του βιοεξανθρακώματος στα υγρά προϊόντα, τα οποία πυροδοτούν φαινόμενα πολυμερισμού στο βιοέλαιο, καθιστώντας το πιο παχύρρευστο. Επιπλέον παρατηρείται ανεπαρκής θερμοκρασιακή σταθερότητα, ενώ η καταλυτική δράση του βιοεξανθρακώματος μπορεί να προκαλέσει αύξηση της πυκνότητας του ελαίου και εμφάνιση στερεών υπολειμμάτων, γεγονός που καθιστά τη μέθοδο ασύμφορη λόγω του πρόσθετου κόστους αναβάθμισης για βελτίωση της ποιότητας (70).

Οι υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης και οι έντονοι ρυθμοί θέρμανσης, προσδίδουν στη διεργασία ένα ακόμα μειονέκτημα, λόγω της υψηλής ενεργειακής απαίτησης. Επιπλέον, η ξήρανση της βιομάζας πριν από την στιγμιαία πυρόλυση αποτελεί απαραίτητη προεπεξεργασία για την απομάκρυνση του περιεχομένου νερού της βιομάζας, προσδίδοντάς ακόμα ένα αρνητικό στοιχείο. Λόγω των παραπάνω περιορισμών, η υδροθερμική υγροποίηση (HTL) αναδεικνύεται ως εναλλακτική επιλογή για τη μετατροπή της βιομάζας, επειδή πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και μπορεί να εξοικονομήσει σημαντική ποσότητα ενέργειας (16).

Παρόλα αυτά, η στιγμιαία πυρόλυση εξακολουθεί να είναι κρίσιμη υποκατηγορία πυρόλυσης στη βιβλιογραφία παραγωγής βιοελαίου, διότι συνδέεται με πολύ υψηλές αποδόσεις υγρών προϊόντων όταν επιτυγχάνονται οι κατάλληλες συνθήκες γρήγορης θέρμανσης, της ελάχιστης παραμονής και του σωστού ελέγχου παραμέτρων λειτουργίας (15).

#### **5.2.4 Καταλυτική πυρόλυση (catalytic pyrolysis)**

Ως καταλυτική πυρόλυση ορίζεται η θερμική διάσπαση βιομάζας με την παρουσία καταλύτη και απουσία οξυγόνου, με στόχο την παραγωγή βιοελαίου, αερίων και στερεού υπολείμματος (46). Χάρη στην καταλυτική δράση, η βιομάζα αποδομείται σε θερμοκρασίες μικρότερες συγκριτικά με την κλασική πυρόλυση, ενώ παράλληλα περιορίζει τα ανεπιθύμητα παραπροϊόντα. Η καταλυτική διεργασία ενισχύει τη σταθερότητα και το ενεργειακό φορτίο του βιοελαίου, περιορίζοντας τις οξυγονούχες ενώσεις που σχετίζονται με τη διαβρωτική συμπεριφορά και τη μειωμένη ενεργειακή απόδοση (10).



Εικόνα 5.3 Διαδικασία καταλυτικής πυρόλυσης (70).

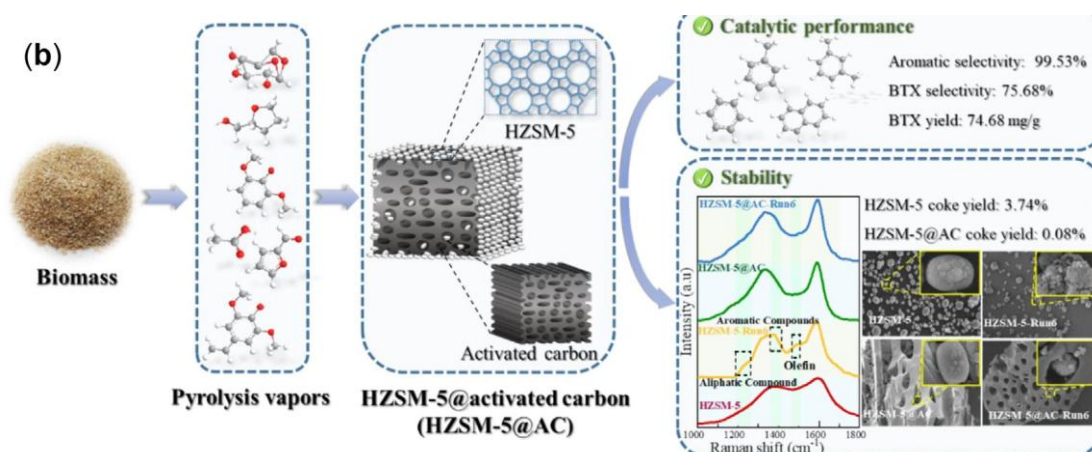
Η ενσωμάτωση καταλυτών στη διαδικασία της πυρόλυσης συνδέεται με μείωση του οξυγόνου στο βιοέλαιο και παραγωγή προϊόντος χαμηλότερου ιξώδους και περιορισμένη διαβρωτικότητα (44). Κατά τη διεργασία αυτή, πραγματοποιούνται αντιδράσεις όπως διάσπαση αρωματικών πλευρικών αλυσίδων (cracking) αποκαρβοξυλίωση και αφυδάτωση, οδηγώντας σε απομάκρυνση του οξυγόνου και διάσπαση μεγαλύτερων μορίων σε μικρότερα. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά και οι αποδόσεις των προϊόντων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο καταλύτη και τις συνθήκες της διεργασίας (70).

Η καταλυτική πυρόλυση εφαρμόζεται κυρίως με διατάξεις *in situ* και *ex situ*, με βασικό σημείο διαφοροποίησης τον τρόπο επαφής καταλύτη-βιομάζας και καταλύτη-ατμών. Κατά την *in situ* μέθοδο, η πρώτη ύλη αναμειγνύεται με τον καταλύτη και το μίγμα εισάγεται στον αντιδραστήρα, ώστε η αναβάθμιση στερεής και αέριας φάσης να εξελίσσεται ταυτόχρονα με την πυρόλυση (75). Μέσω της ομοιόμορφης ανάμιξης, επιτυγχάνεται η έναρξη της καταλυτικής επίδρασης ήδη από τη φάση παραγωγής ατμών με αποτέλεσμα να μειώνεται η πιθανότητα επαναπολυμερισμού (76). Λόγω της δυνατότητας εκτέλεσης της διεργασίας σε έναν αντιδραστήρα, η *in situ* διαμόρφωση έχει χαρακτηριστεί ως η απλούστερη και οικονομικότερη μέθοδος για την πυρόλυση βιομάζας με καταλύτη (75). Ο διαχωρισμός του καταλύτη από το στερεό υπόλειμμα είναι δύσκολος και ενδέχεται να ενισχύσει τον σχηματισμό κωκ, ενώ ο μικρός χρόνος παραμονής των ατμών περιορίζει την ποιότητα της αναβάθμισης. Υπό αυτές τις συνθήκες, συχνά απαιτούνται υψηλότεροι λόγοι καταλύτη/βιομάζας προκειμένου να διασφαλιστεί η άμεση αλληλεπίδραση μεταξύ καταλύτη και πτητικών (76).

Κατά την *ex situ* μέθοδο, η βιομάζα πυρολύεται σε πρώτο αντιδραστήρα χωρίς καταλύτη και στη συνέχεια οι ατμοί διοχετεύονται σε έναν δεύτερο αντιδραστήρα, όπου πραγματοποιείται η επαφή τους με την καταλυτική κλίνη. Οι θερμοκρασίες πυρόλυσης και καταλυτικής μετατροπής ελέγχονται χωριστά, γεγονός που ευνοεί τη μεγιστοποίηση της απόδοσης και την ακριβή διαχείριση της ποιοτικής βελτίωσης (76). Η επεξεργασία των

ατμών σε δεύτερο στάδιο μπορεί να παρατείνει τον χρόνο ζωής του καταλυτικού υλικού, και επιτρέπει την ανεξάρτητη βελτιστοποίηση πυρόλυσης και κατεργασίας ατμών (70).

Προκειμένου να αυξηθεί η αποδοτικότητα και να μειωθεί η ποσότητα του οξυγόνου στο υγρό προϊόν, η έρευνα επικεντρώνεται στην ανάπτυξη ζεολιθικών, οξειδικών και διλειτουργικών καταλυτών (10). Οι ζεόλιθοι θεωρούνται ιδιαίτερα αποτελεσματικοί για αρωματοποίηση και αποοξυγόνωση λόγω της τρισδιάστατης πορώδους δομής, την πληθώρα ενεργών όξινων θέσεων και τη δυνατότητα ανταλλαγής ιόντων, ενώ εμφανίζουν ανθεκτικότητα σε σχέση με καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης και ευγενών μετάλλων (εικόνα 5.4) (77). Ο ζεόλιθος ZSM-5 έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως, είτε στην αρχική του μορφή, είτε τροποποιημένος, για βιοέλαια πλουσιότερα σε αρωματικούς και ολεφινικούς υδρογονάνθρακες (70). Η ταυτόχρονη εφαρμογή H-ZSM-5 και πυριτίας-αλουμίνας έχει συνδεθεί με αύξηση της απόδοσης σε αρωματικές ενώσεις και μείωση του κωκ, βελτιώνοντας την κατανομή προϊόντων (44). Ζεολιθικές δομές με τρισδιάστατα δίκτυα πόρων (MFI, BEA, FAU) αποδίδουν περισσότερα αρωματικά συγκριτικά με διςδιάστατα ή μονοδιάστατα, ενώ η αποοξυγόνωση ενισχύεται όταν χρησιμοποιούνται συνδυαστικά μεσοπορώδη και μικροπορώδη υλικά (7). Εκτός από ζεόλιθους, έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης οξείδια μετάλλων, αλκαλικές γαίες καθώς και ενεργός άνθρακας ή βιοεξανθράκωμα, με διαφοροποιήσεις ως προς το κόστος, την αποοξυγόνωση και την καταλυτική δραστηριότητα (46).



Εικόνα 5.4 Ροή διεργασίας αντιδραστήρα HTL διαλείποντος έργου (9).

Η διάμετρος των πόρων επηρεάζει άμεσα τη διάχυση και τη σταθερότητα του καταλύτη, καθώς οι μικροί πόροι μπορεί να περιορίσουν τη μεταφορά μάζας και οι μεγάλοι πόροι να ευνοήσουν τα πολυαρωματικά που οδηγούν σε κωκ. Καθώς οι ατμοί πυρόλυσης εισέρχονται στους πόρους, οι καταλυτικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, αυξάνουν τον

βαθμό πυρόλυσης και μειώνουν την πιθανότητα περαιτέρω αντιδράσεων των προϊόντων (75). Τα όξινα χαρακτηριστικά του καταλύτη επηρεάζουν την κατανομή προϊόντων, επιτρέποντας την παραγωγή συγκεκριμένων ενώσεων, ενώ παράλληλα εμποδίζει την υπερβολική διάσπαση των μορίων (7). Αντιδράσεις όπως αφυδάτωση, αποκαρβοξυλίωση, ρωγμάτωση, αποαλκυλίωση και ολιγομερισμός, μπορούν να οδηγήσουν σε σύνθεση αρωματικών ενώσεων BTX. Στην καταλυτική πυρόλυση, η απόδοση και η ποιότητα επηρεάζονται άμεσα από τη θερμοκρασία, με το εύρος θερμοκρασιών 400–600 °C να οδηγεί σε μέγιστη απόδοση βιοελαίου μέσω της καταλυτικής πυρόλυσης της βιομάζας (77).

Ο χρόνος παραμονής αποτελεί καθοριστικό παράγοντα, αφού μικρότεροι χρόνοι τείνουν να ευνοούν υψηλότερες αποδόσεις και καλύτερη ποιότητα βιοελαίου, αναστέλλοντας τις δευτερεύουσες διεργασίες διάσπασης και επαναπολυμερισμού. Η παρατεταμένη παραμονή των ατμών ενδέχεται να αυξήσει τη μετατροπή προς αέρια και άνθρακα, μειώνοντας τη συνολική απόδοση βιοελαίου (46). Ο λόγος καταλύτη/βιομάζας επηρεάζει την κατανομή προϊόντων, δεδομένου ότι η αυξημένη συγκέντρωση καταλύτη ενδέχεται να προκαλέσει έντονο cracking και γρήγορη απενεργοποίηση εξαιτίας του σχηματισμού κωκ. Για τη μέγιστη απόδοση, ο λόγος καταλύτη προς πρώτη ύλη να κυμαίνεται από 0.3 έως 0.7 (77).

Οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης εξασφαλίζουν αποτελεσματική μεταφορά θερμότητας και ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας, μέσω της αιώρησης της βιομάζας, σε μια θερμή, ρευστοποιημένη κλίνη άμμου ή άλλων αδρανών υλικών. Αυτοί οι αντιδραστήρες είναι κατάλληλοι για παραγωγή μεγάλης κλίμακας, ωστόσο χαρακτηρίζονται από σύνθετη λειτουργία και αυξημένο κίνδυνο σε φαινόμενα διάβρωσης (46). Παράλληλα, αντιδραστήρες αυτού του τύπου έχουν εξεταστεί για βελτιωμένη μεταφορά θερμότητας, ενώ ο λεπτομερής έλεγχος των συνθηκών της αντίδρασης επιτυγχάνεται αποτελεσματικότερα σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης (10). Στους ζεόλιθους, η εναπόθεση άνθρακα αποτελεί τον κύριο μηχανισμό απενεργοποίησης, ενώ η παρουσία του σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης μπορεί να αυξήσει την πτώση πίεσης (70).

Η απενεργοποίηση του καταλύτη οφείλεται συνήθως σε σχηματισμό κωκ, σε συσσωμάτωση και δηλητηρίαση που προκαλούν οι προσμίξεις (46). Οι τροποποιήσεις στη δομή του ZSM-5 μπορούν να περιορίσουν προβλήματα όπως ο σχηματισμός κωκ, βελτιώνοντας έτσι την καταλυτική απόδοση κατά την αναβάθμιση του βιοελαίου (44). Προκειμένου να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα της απενεργοποίησης, απαιτείται η τακτική αναγέννησή του, η ανάπτυξη πιο ανθεκτικών καταλυτών και η χρήση εξελιγμένων τεχνικών

αναγέννησης (46). Οι τεχνολογίες τύπου FCC προσφέρουν λύση στο πρόβλημα της γρήγορης απενεργοποίησης, αλλά συνοδεύονται από υψηλό κόστος και πολύπλοκες διεργασίες στη λειτουργία τους. Τέλος, η ίδια διεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την αναβάθμιση του ακατέργαστου βιοελαίου, με στόχο τη μείωση του οξυγόνου, της οξύτητας, της αστάθειας και τελικά, την παραγωγή καυσίμων και χημικών υψηλής προστιθέμενης αξίας. (70).

### 5.2.5 Υδροθερμική υγροποίηση (HTL)

Η υδροθερμική υγροποίηση (HTL) αποτελεί μια διεργασία που μετατρέπει υγρή ή υγροποιημένη βιομάζα σε βιοέλαιο, υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Η συγκεκριμένη τεχνολογία θεωρείται κατάλληλη για οργανικά απόβλητα, επειδή μπορεί να τα επεξεργαστεί με την αρχική τους υγρασία αποφεύγοντας σημαντικά το κόστος σε σχέση με τις κλασικές θερμικές μεθόδους (44).

Λόγω της δυνατότητάς της να παράγει καύσιμα και χημικά από οργανικές ύλες, η HTL θεωρείται μια από τις πιο ελπιδοφόρες θερμοχημικές διεργασίες για την παρασκευή ανανεώσιμων καυσίμων (Πίνακας 8). Η διεργασία αυτή, γνωστή και ως ένυδρη πυρόλυση, πραγματοποιείται παρουσία διαλύτη, κυρίως νερού, σε μέτριες θερμοκρασίες της τάξης των 300-400 °C και σε υψηλές πιέσεις 200-300 bar. Το παραγόμενο βιοέλαιο εμφανίζει συνήθως θερμογόνο δύναμη 30-40 MJ kg<sup>-1</sup>, ωστόσο η υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου (5-26,7 wt%) που περιέχει, καθιστά αναγκαία περαιτέρω αναβάθμιση πριν χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο άμεσης χρήσης (11,16).

Πίνακας 8 Παράμετροι διεργασίας πυρόλυσης και HTL (45).

|                                 | Πυρόλυση                                                                                                                                      | Υδροθερμική υγροποίηση                                                                                                                                                                  |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Μηχανισμός αντίδρασης</b>    | Εμφανίζεται σε περιβάλλον με έλλειψη οξυγόνου, σε αδρανή ατμόσφαιρα. Θερμική αποσύνθεση βιομάζας. Μετατροπή μικρών μορίων σε ελαιώδη προϊόντα | Παρουσιάζεται παρουσία νερού σαν διαλύτη, περιλαμβάνει αποικοδόμηση πολυμερών βιομάζας, ακολουθούμενη από αποκαρβοξυλίωση, διαλυτοποίηση, αφυδάτωση και υδρογόνωση λειτουργικών ομάδων. |
| <b>Περιεκτικότητα σε νερό %</b> | <10                                                                                                                                           | 80-90                                                                                                                                                                                   |

|                             |                                                                                         |                                                                                                           |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Παραπροϊόντα</b>         | Ατμοί συμπυκνώνονται για να σχηματίσουν βιοέλαιο, άνθρακα και μη συμπυκνώσιμα αέρια     | Βιοέλαιο ή βιοαργό, στερεό υπόλειμμα, βιοεξανθράκωμα και ποικίλες οργανικές ενώσεις.                      |
| <b>Συνθήκες αντίδρασης</b>  | Μικρός χρόνος παραμονής αερίου (~1s), ατμοσφαιρική πίεση, υψηλή θερμοκρασία (400-500°C) | Μεγαλύτερος χρόνος παραμονής (0,2-1 h), υψηλότερη πίεση λειτουργίας, χαμηλότερες θερμοκρασίες (300-400°C) |
| <b>Κατάσταση μάζας</b>      | Ξηρή πρώτη ύλη                                                                          | Υγρή πρώτη ύλη                                                                                            |
| <b>Αναγωγικός καταλύτης</b> | Όχι                                                                                     | Ναι                                                                                                       |
| <b>Απόδοση</b>              | Υψηλή απόδοση βιοελαίου ως 80% σε βάση ξηρού βάρους, χαμηλότερη ποιότητα καυσίμου       | Σχετικά χαμηλή παραγωγή ελαίου (20-60%), βιοέλαιο καλύτερης ποιότητας                                     |
| <b>Σκοπός</b>               | Χαμηλότερο κόστος κεφαλαίου                                                             | Υψηλότερο κόστος κεφαλαίου                                                                                |

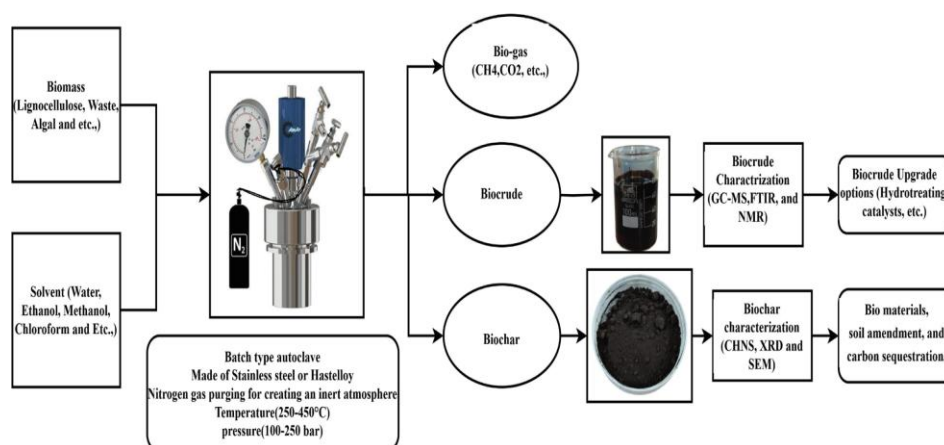
Η εφαρμογή υδροθερμικών συνθηκών κατά την υγροποίηση βελτιώνει τον βαθμό μετατροπής της πρώτης ύλης, παράγοντας σχετικά "καθαρό" βιοέλαιο, με το νερό να λειτουργεί ως μέσο υγροποίησης. Η χρήση του νερού ως διαλύτη σε υποκρίσιμη ή υπερκρίσιμη κατάσταση προσφέρει πλεονεκτήματα λόγω της υψηλής διαλυτότητάς του, του χαμηλού κόστους και της αφθονίας του (78,79). Το νερό αποτελεί τον πυρήνα της διεργασίας και δρα ταυτόχρονα ως διαλύτης, καταλύτης και αντιδρών, με τις ιδιότητές του να μεταβάλλονται δραστικά κοντά στο κρίσιμο σημείο (16).

Η παραγωγή βιοελαίου, βιοεξανθρακώματος και αέριων προϊόντων, επιτυγχάνεται αποτελεσματικά από την υγρή βιομάζα, χωρίς να απαιτείται ξήρανση πριν από την τροφοδοσία. Ως υγρές τροφοδοσίες αναφέρονται, μεταξύ άλλων, άλγες, ιλύς λυμάτων, ποώδη υλικά, αστικά στερεά απόβλητα, κοπριά, ζωικά απόβλητα και οργανικά απόβλητα (9). Το αέριο μείγμα αποτελείται από  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  και ελαφρούς υδρογονάνθρακες, ενώ στο νερό διαλύονται πολικές ενώσεις, όπως οι αλκοόλες και τα οξέα (11). Η υδροθερμική υγροποίηση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από το κρίσιμο σημείο του νερού. Θερμοκρασίες κάτω από περίπου 275 °C οδηγούν σε ατελή διάσπαση των συστατικών της βιομάζας, ενώ υπερβολικά υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να οδηγήσουν σε σχηματισμό μη συμπυκνώσιμων αερίων και βιοεξανθράκωμα, μέσω δευτερογενών

αντιδράσεων (18). Η συγκέντρωση των ιόντων  $\text{OH}^-$  και  $\text{H}_3\text{O}^+$ , αυξάνεται δραστικά σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας κοντά στο κρίσιμο σημείο του νερού ( $374^\circ\text{C}$  και  $22,064\text{ MPa}$ ). Ιδιότητες του νερού, όπως το ιξώδους, η πυκνότητα, η διηλεκτρική σταθερά, η πολικότητα, μεταβάλλονται καθώς πλησιάζουμε το κρίσιμο σημείο, επηρεάζοντας τη διαλυτοποίηση οργανικών ενώσεων και τη συμπεριφορά αντιδράσεων οξέος-βάσης (71).

Η απόδοση σε βιοέλαιο και η ποιότητά του εξαρτώνται άμεσα από τη σύσταση της βιομάζας, την προετοιμασία της τροφοδοσίας, το μέγεθος σωματιδίων, τον τύπο διαλύτη, τη θερμοκρασία, την πίεση και τον χρόνο παραμονής (18)[18]. Καθώς το νερό χρησιμοποιείται ως το κύριο μέσο της διεργασίας, η πρώτη ύλη εισάγεται ως υδατικό αιώρημα (10-20% στερεά), αποφεύγοντας έτσι την ανάγκη για δαπανηρές μεθόδους ξήρανσης (11). Ως παράδειγμα, έχει αναφερθεί ότι η ενέργεια που απαιτείται για συμβατική ξήρανση θα ξεπερνούσε εκείνη που απαιτείται για την επεξεργασία βιομάζας με περιεκτικότητα υγρασίας  $>30\%$ , με υδροθερμική τεχνολογία σε υπερκρίσιμες συνθήκες (18).

Η υδροθερμική υγροποίηση πραγματοποιείται συχνά σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, λόγω του απλού τρόπου λειτουργίας τους. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της λειτουργίας αντιδραστήρα αυτού του τύπου, είναι ότι μπορεί να διαχειριστεί τροφοδοσίες πλούσιες σε στερεά, αποφεύγοντας τις αποφράξεις σωληνώσεων και τα προβλήματα άντλησης της πρώτης ύλης (18). Οι αντιδραστήρες αυτοί, επιτρέπουν την αποτελεσματική ανάμειξη του αιωρήματος με ρυθμούς  $180\text{-}1300\text{ rpm}$ , χρησιμοποιώντας μηχανική ή μαγνητική ανάδευση (εικόνα 5.5). Η θέρμανση του αιωρήματος γίνεται σε υψηλή θερμοκρασία ( $200\text{-}400^\circ\text{C}$ ), με πιέσεις της τάξης των  $10\text{-}25\text{ MPa}$ , και χρόνος που διαρκεί κατά κανόνα μερικές ώρες. Ταυτόχρονα, έχουν αναπτυχθεί συστήματα συνεχούς ροής, που επιτυγχάνουν παροχές  $15\text{-}30\text{ L/h}$ , χρόνο παραμονής περίπου  $5\text{ min}$  και προθέρμανση γύρω στους  $170^\circ\text{C}$  (9).



Εικόνα 5.5 Ροή διεργασίας αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας στην HTL (9).

Η προσθήκη καταλύτη μπορεί να μεταβάλει την κατανομή και την ποιότητα των προϊόντων, με τους αλκαλικούς καταλύτες να θεωρούνται εξαιρετικά αποτελεσματικοί για βιομάζες πλούσιες σε υδατάνθρακες, όπως τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά. Επιπλέον, η χρήση όξινων καταλυτών, όπως το θειικό, το φωσφορικό ή το p-τολουολοσουλφονικό οξύ, επιτρέπει τη διεξαγωγή της HTL σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και μικρότερα χρονικά διαστήματα (9,78). Μόλις ολοκληρωθεί η διεργασία, η ανάκτηση των προϊόντων γίνεται με συλλογή της αέριας φάσης και διαχωρισμό υγρών και στερεών, όπου τα στερεά μπορούν να καθιζάνουν και η υδατική φάση μαζί με το βιοέλαιο να παραμείνουν στο ανώτερο τμήμα (9).

Στη διεργασία της υδροθερμικής υγροποίησης, το μέσο αντίδρασης μπορεί να είναι υδατικό, ή οργανικός διαλύτης (όπως μεθανόλη, γλυκερόλη, ακετόνη, ισοπροπυλική αλκοόλη και αιθυλενογλυκόλη) ή μίγματα νερού με συνδιαλύτη. Ο συνδυασμός κατάλληλου διαλύτη και θερμοκρασιών 300-400 °C, μπορεί να οδηγήσει σε αποπολυμερισμό πολύπλοκων τροφοδοσιών προς μονομερή μέσω πλήθους αντιδράσεων, όπως αφυδάτωση, αποκαρβοξυλίωση, αποκαρβονυλίωση, αποαζωτοποίηση, αφυδρογόνωση και οξυγόνωση/αποξυγόνωση, καθώς και αλκυλίωση/αποαλκυλίωση. Η χρήση καταλυτών και συνδιαλυτών, αποτελεί μια συμπληρωματική μέθοδο για τη βελτίωση της ποιότητας του βιοελαίου, αυξάνοντας την τιμή της θερμογόνου δύναμης (HHV) (11).

Ανάμεσα στις θεμελιώδεις θερμοχημικές διεργασίες που μετατρέπουν την ανανεώσιμη ύλη σε υγρά καύσιμα, η υγροποίηση αναφέρεται ως μία από τις βασικές κατηγορίες διεργασιών, μαζί με την καύση, την αεριοποίηση και την πυρόλυση (45). Προκειμένου το βιοέλαιο να αξιοποιηθεί ως καύσιμο μεταφορών ή να επεξεργαστεί σε διυλιστήρια, είναι απαραίτητη η αναβάθμισή του, μέσω της απομάκρυνση οξυγονούχων ενώσεων και της

διάσπασης των μεγάλων μορίων σε ελαφρύτερα κλάσματα. Η ένταξη της HTL σε βιομηχανικά διυλιστήρια, σε συνδυασμό με μελέτες τεχνικο-οικονομικής ανάλυσης και εκτίμησης κύκλου ζωής, αποτελούν βασικά βήματα για τεκμηρίωση της οικονομικής και περιβαλλοντικής βιωσιμότητας της τεχνολογίας (11).

### 5.2.6 Συνυγροποίηση (co-liquefaction)

Η συνυγροποίηση είναι μια μορφή υδροθερμικής υγροποίησης, κατά την οποία δύο ή περισσότερες πρώτες ύλες υγροποιούνται ταυτόχρονα, με στόχο τη βελτίωση της απόδοσης και της ποιότητας του παραγόμενου βιοελαίου, τη μείωση των υποπροϊόντων και τη διεύρυνση της βάσης αξιοποιήσιμων πόρων της βιομάζας. Με την ταυτόχρονη επεξεργασία διαφορετικών ρευμάτων επιτυγχάνεται καλύτερη εκμετάλλευση της τροφοδοσίας και μείωση του κόστους παραγωγής, ενισχύοντας έτσι τόσο την ποσότητα, όσο και την ποιότητα του προϊόντος (9). Δεδομένου ότι η τροφοδοσία μπορεί να είναι μίγμα διαφόρων αποβλήτων η έρευνα στρέφεται στη συνυγροποίηση, επιτρέποντας τη μετατροπή διαφορετικών υλικών μέσα από ένα κοινό σύστημα επεξεργασίας (12).

Η συνδυασμένη επεξεργασία υλικών, όπως για παράδειγμα φύκη με κοπριά, λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες με ιλύ ή μίγματα μικροφυκών και λιγνοκυτταρινούχων υλικών, ενισχύει την απόδοση της υγροποίησης στους 250–360 °C, υπό υψηλή πίεση, όταν εφαρμόζονται κατάλληλες συνθήκες (9,12). Αυτή η συνέργεια έχει συνδεθεί με την εφαρμογή ηπιότερων συνθηκών λειτουργίας και το χαμηλότερο κόστος μεταφοράς και συλλογής των υλικών. Η προσαρμογή της βιοχημικής σύστασης του μίγματος τροφοδοσίας μπορεί να βελτιώσει την απόδοση και να τροποποιήσει τις ιδιότητες του τελικού βιοελαίου (12).

Οι ιδιότητες των πρώτων υλών επηρεάζονται από τον τόπο και τον χρόνο συλλογής τους, με αποτέλεσμα ορισμένες τροφοδοσίες να δίνουν χαμηλές αποδόσεις βιοελαίου. Ο συνδυασμός χαμηλότερης ποιότητας πρώτων υλών με υλικά υψηλής πτητικότητας, ενισχύει την παραγωγή υγρών μέσω συνεργιστικών αλληλεπιδράσεων που ευνοούν τη μετατροπή της βιομάζας σε βιοέλαιο, βελτιώνοντας ταυτόχρονα τους λόγους H/C και τις τιμές θερμογόνου δύναμης (11). Σύμφωνα με τα παραπάνω παραδείγματα αποβλήτων, η ταυτόχρονη υγροποίηση μικροφυκών και κοπριάς χοίρων σε διαφορετικούς λόγους μάζας και θερμοκρασίας, έδειξε σχεδόν σταθερή απόδοση βιοελαίου περίπου 23% όταν η κοπριά ήταν έως 50%, ενώ η απόδοση αυξήθηκε έως 35,7% όταν το ποσοστό κοπριάς έφτασε το 75%. Επιπλέον, η συνυγροποίηση της *Spartina alterniflora* και της *Spirulina* σε θερμό

συμπιεσμένο νερό για 30 min, οδήγησε σε συνεργιστικό αποτέλεσμα στη φάση του βιοελαίου που ανακτάται με διχλωρομεθάνιο, με αύξηση της παραγωγικότητας βιοελαίου έως 45,63 wt% για μίγμα 50:50 σε θερμοκρασίες HTL 260–320 °C (9).

Ο συνδυασμός ιλύος λυμάτων με λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες κατά την υδροθερμική υγροποίηση, αυξάνει την ποσότητα και βελτιώνει τα χαρακτηριστικά του βιοελαίου. Για παράδειγμα, τα χαρακτηριστικά του παραγόμενου βιοελαίου βελτιώθηκαν σημαντικά μέσω της συνυγροποίησης του αχύρου ρυζιού με ιλύ σε 300 °C σε αιθανόλη. Τα αλκάλια που περιέχονται στην ιλύ δρουν καταλυτικά και μειώνουν τα όξινα και αζωτούχα μόρια (12). Η χρήση πλαστικών υψηλής περιεκτικότητας σε υδρογόνο έχει συσχετιστεί με την αύξηση της ποιότητας και της απόδοσης του βιοελαίου, μέσω συνεργιστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των τροφοδοσιών. Η συνυγροποίηση HDPE με *Spirulina* σε αιθανόλη έδωσε βιοέλαιο με αναλογίες O/C = 0,04, H/C = 0,30 και HHV = 48,4 MJ/kg σε λόγο 1:1, με τιμές συγκρίσιμες με βιοέλαιο από υγροποίηση καθαρού HDPE (11).

Η ποσότητα και η ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος επηρεάζονται άμεσα από τον διαλύτη, τον καταλύτη, τη θερμοκρασία, τον χρόνο και την αναλογία των πρώτων υλών (12). Μετά τη συνυγροποίηση, το βιοέλαιο μπορεί να συνεπεξεργαστεί με ορυκτά κλάσματα σε διυλιστήρια, μέσω υδρογονοκατεργασίας και υδρογονοπυρόλυσης για παραγωγή καυσίμων χαμηλού άνθρακα. Τέλος, μια αναλογία της τάξης του 10% κατά βάρος, θεωρείται ιδανική για βιομηχανική χρήση, προκειμένου να περιοριστούν οι πιθανές επιδράσεις ακαθαρσιών (όπως το οξυγόνο) στην ποιότητα των προϊόντων και να αποφεύγεται η επικίνδυνη αύξηση πίεσης από αέρια προϊόντα (18).

### 5.2.7 Υδρογόνωση

Η υδρογόνωση είναι μια διεργασία που περιλαμβάνει την προσθήκη υδρογόνου σε ακόρεστους υδρογονάνθρακες και καταλύεται από μέταλλα, όπως το νικέλιο και η πλατίνα. Με τον τρόπο αυτό ενισχύεται η σταθερότητα του βιοελαίου, επειδή περιορίζεται ο σχηματισμός πίσσας και κωκ (46). Η παραγωγή βιοκαυσίμων από βιομάζα αποτελεί μια διαδικασία δύο σταδίων, η οποία περιλαμβάνει την πυρόλυση και στη συνέχεια την καταλυτική υδρογόνωση. Κατά τη μετατροπή του βιοελαίου σε υδρογονάνθρακες ή χημικές πρώτες ύλες, η υδρογόνωση συμβάλλει στον περιορισμό της παρουσίας οξυγόνου, αζώτου, θείου, ολεφινών και αρωματικών ενώσεων (12).

Η αντίδραση λαμβάνει χώρα συνήθως σε ήπιες θερμοκρασίες 200–400 °C, και σε υψηλή πίεση υδρογόνου (4–20 MPa), είτε σε διαλείποντος έργου αντιδραστήρα, είτε σε

αντιδραστήρα σταθερής κλίνης συνεχούς ροής. Στις βασικές μετατροπές περιλαμβάνονται η υδρογόνωση δεσμών C-O, C=O και C=C, η αφυδάτωση της ομάδας C-OH, η συμπύκνωση και η αποκαρβονιλίωση μέσω ρήξης δεσμών C-C, καθώς και η υδρογονολύση δεσμών C-O-C (12). Η υδρογόνωση μπορεί να πραγματοποιηθεί κατά την υδρογονοκατεργασία, με κύρια αντίδραση την υδρογονοαποξυγόνωση (HDO), έχοντας ως στόχο τη βελτίωση της ποιότητας του καυσίμου προϊόντος, αυξάνοντας την περιεκτικότητά του σε υδρογόνο. Ενώ ο πρωταρχικός στόχος της υδρογονοεπεξεργασίας δεν είναι η διάσπαση μεγάλων μορίων, ενδέχεται να συμβεί μερική διάσπαση (15).

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται συχνά στην αναβάθμιση του βιοελαίου, επειδή αυτό περιέχει ενώσεις πλούσιες σε οξυγόνο, όπως οξέα, αλδεΐδες, εστέρες, κετόνες και φαινόλες. Για την υδρογονοκατεργασία του βιοελαίου έχουν αξιολογηθεί καταλύτες όπως Ru/C, Pd/C, Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-Cu/SiO<sub>2</sub>, Ru/TiO<sub>2</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15). Λόγω της σύνθετης σύστασης του βιοελαίου, η υδρογόνωση ακολουθεί πολλαπλές διαδρομές, όπως συμπύκνωση με αφυδάτωση, αποκαρβοξυλίωση, υδρογόνωση ακόρεστων δεσμών και υδρογονοπυρόλυση μεγάλων μορίων. Επίσης, το υδρογόνο ανάγει τις καρβονυλικές ενώσεις σε αλκοόλες, οι οποίες στη συνέχεια μπορούν να μετατραπούν σε αλκάνια. Ενώσεις τύπου φουρανίου, όπως η φουρφουράλη, υδρογονώνονται προς φουρφουρυλική αλκοόλη και φουράνιο και μπορούν να δώσουν περαιτέρω τετραϋδροφουράνιο, n-βουτανόλη, 1-πεντανόλη και άλλους υδρογονάνθρακες. Όσον αφορά τις φαινολικές ενώσεις, η υδρογόνωση του δακτυλίου παράγει κυκλοεξανόλη και κυκλοεξάνιο, ενώ τα σάκχαρα, όπως η γλυκόζη, μετατρέπονται αρχικά σε σορβιτόλη και στη συνέχεια σε ελαφρύτερα κλάσματα υδρογονανθράκων (C1-C6) (74).

Συμπερασματικά, η υδρογόνωση αποτελεί μια διεργασία που συνδέεται με την παραγωγή αναβαθμισμένων υγρών προϊόντων από βιομάζα, αλλά και μια μέθοδος αναβάθμισης του ήδη παραγόμενου βιοελαίου. Η προσθήκη υδρογόνου περιορίζει το οξυγόνο, σταθεροποιεί τα ασταθή μόρια και αναβαθμίζει τα παράγωγα του βιοελαίου σε καύσιμα και χημικές πρώτες ύλες υψηλής προστιθέμενης αξίας. Παρά την αποτελεσματικότητά της, η διεργασία συνοδεύεται από σχηματισμό κωκ, απενεργοποίηση καταλύτη και υψηλή κατανάλωση υδρογόνου, στοιχεία που αυξάνουν τα τεχνικά και οικονομικά εμπόδια της εφαρμογής της (74).

### 5.3 Βιομηχανικές εφαρμογές του βιοελαίου

Οι κύριες εφαρμογές του βιοελαίου περιλαμβάνουν την άμεση χρήση του ως καυσίμο για λέβητες, την παραγωγή καυσίμων υψηλότερης ποιότητας για κινητήρες μετά από αναβάθμιση, καθώς και την αξιοποίησή του για παραγωγή χημικών προϊόντων, συνδεδεμένων υλικών και ανθρακούχων υλικών. Η μετατροπή του βιοελαίου σε χρήσιμα προϊόντα έχει αποτελέσει το επίκεντρο πολυάριθμων μελετών, επειδή η ευρεία εμπορική διάθεση του βιοελαίου παρουσιάζει ακόμη σημαντικά εμπόδια (80).

Το βιοέλαιο αποτελεί μια ελπιδοφόρα εναλλακτική των ορυκτών καυσίμων, επειδή είναι ανανεώσιμο και μπορεί να παράγει χαμηλότερες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, ενώ η ανάλυση των ιδιοτήτων του είναι προϋπόθεση για την αποδοτική χρήση του στη βιομηχανία. Παράλληλα, μπορεί να παράγεται από διαφορετικές πρώτες ύλες και να αναβαθμίζεται ώστε να διασφαλίζεται η συμβατότητά του, με τις τρέχουσες υποδομές καυσίμων (44). Ως ανανεώσιμο υγρό καύσιμο, μπορεί να μεταφερθεί και να αποθηκευτεί σχετικά εύκολα, αντικαθιστώντας έτσι, το ντίζελ ή το μαζούτ σε στατικές εφαρμογές, όπως λέβητες, μηχανές, καμίνους και στροβίλους για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Επιπλέον, γίνεται αναφορά ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε φούρνους, καυστήρες, αεριοστροβίλους και μονάδες ισχύος, ενώ παράλληλα εξετάζεται η τεχνική της συγκαύσης του με άνθρακα, βαρύ και ελαφρύ πετρέλαιο και φυσικό αέριο (12,43).

Το αναβαθμισμένο βιοέλαιο χρησιμοποιείται ευρέως ως βιοκαύσιμο, είτε απευθείας σε λέβητες είτε σε ανάμιξη με συμβατικά καύσιμα πριν από την έγχυση σε λέβητες ή κινητήρες εσωτερικής καύσης για παραγωγή θερμότητας ή ισχύος. Η χρήση του ως καύσιμο προσφέρει χαμηλότερες εκπομπές NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> και CO<sub>2</sub> σε σύγκριση με τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα, ενώ μετά από κατάλληλη αναβάθμιση μπορεί να μετατραπεί σε εναλλακτικά καύσιμα μεταφορών, όπως βιοντίζελ, βιοβενζίνη και βιοκαύσιμα αεροπορίας (35).

Εκτός από την αξιοποίησή του ως καύσιμο, το βιοέλαιο είναι μίγμα οργανικών ενώσεων με προστιθέμενη αξία και γι' αυτό έχει προσελκύσει το έντονο ενδιαφέρον ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών. Στη χημική βιομηχανία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή αρωματικών ενώσεων, ολεφινών, ρητινών, συγκολλητικών, αγροχημικών και λιπασμάτων, ενώ έχει αναφερθεί και η χρήση εκχυλισμένων συστατικών του για αρωματικές ύλες τροφίμων (43). Από τις ενώσεις αυτές, οι πολυόλες, τα καρβοξυλικά οξέα, τα φαινολικά και τα λεβουλινικά οξέα έχουν μελετηθεί περισσότερο ως προϊόντα του βιοελαίου. Επιπροσθέτως, μέσω της αναβάθμισης, το βιοέλαιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ανυδροσακχάρων, όπως η λεβογλυκοζάνη, τα οποία συνδέονται με φαρμακευτικές εφαρμογές, και βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή (12,80).

Οι περισσότερες από τις εφαρμογές του, ως χημική πρώτη ύλη, βασίζονται στην υψηλή περιεκτικότητα σε φαινολικές ενώσεις, για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται στην παραγωγή ρητινών και συγκολλητικών φαινόλης-φορμαλδεΰδης, ενώ έχει επισημανθεί ότι θεωρείται κατάλληλο για φαινολικές ρητίνες, λόγω της υψηλής δραστηριότητας και του χαμηλού μοριακού του βάρους. Αναφέρεται επίσης ότι η χρήση του για την παραγωγή πολυολών, από τις οποίες παράγονται στη συνέχεια αφροί πολυουρεθάνης με αυξημένη αντοχή, θερμική σταθερότητα και βιοαποικοδομησιμότητα (39). Το βιοέλαιο εφαρμόζεται επίσης στη βιομηχανία ως βιο-συνδετικό σε ασφατικά υλικά είτε απευθείας, είτε σε ανάμειξη με πετρελαϊκά συνδετικά, καθώς έχει αναφερθεί ότι μπορεί να βελτιώσει την απόδοση της ασφάλτου και περιορίζει την κατανάλωση συμβατικών υλικών. Μια ακόμη εφαρμογή αφορά το πυρολιγνικό οξύ, δηλαδή η υδατική φάση του βιοελαίου από ταχεία πυρόλυση, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βιοκτόνο (80).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο διαχωρισμός του βιοελαίου σε κλάσματα, τα οποία προορίζονται για διαφορετική χρήση. Για παράδειγμα, τα βαρύτερα κλάσματα είναι καταλληλότερα για εφαρμογές καυσίμων, τα ενδιάμεσα πλούσια σε φαινόλες και αλδεΰδες για την παραγωγή των ρητινών και αφρών πολυουρεθάνης, ενώ τα ελαφρύτερα κλάσματα χρησιμεύουν για την ανάκτηση οργανικών οξέων, όπως το οξικό οξύ. Τέλος, η δυνατότητα συνεπεξεργασίας του βιοελαίου με ορυκτές τροφοδοσίες σε μονάδες FCC, μπορεί να τροποποιήσει την ποιότητα του βιοελαίου, ωστόσο η εμπορική αξιοποίησή του εξακολουθεί να περιορίζεται από τεχνικά και οικονομικά εμπόδια (39,70).

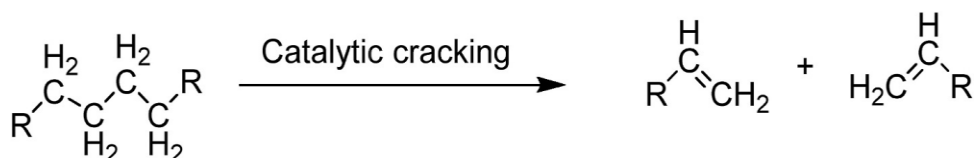
## 6. Μέθοδοι μετεπεξεργασίας και αναβάθμισης του βιοελαίου

### 6.1 Μέθοδοι καταλυτικής αναβάθμισης

#### 6.1.1 Καταλυτική πυρόλυση

Οι μέθοδοι που αφορούν την καταλυτική αναβάθμιση χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της ποιότητας του βιοελαίου, καθώς το βιοέλαιο μετά την πυρόλυσή της βιομάζας, περιέχει υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγονούχες ενώσεις, και εμφανίζει υψηλή οξύτητα, αστάθεια, αυξημένο ιξώδες και χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα. Η επιλογή κατάλληλων καταλυτών προωθούν αντιδράσεις όπως cracking, αφυδάτωση, αποκαρβοξυλίωση και αποκαρβονυλίωση, μειώνοντας το οξυγόνο και βελτιώνοντας την ενεργειακή απόδοση και τη σταθερότητα του τελικού προϊόντος (7,50).

Η καταλυτική πυρόλυση αποτελεί μία από τις βασικές μεθόδους αναβάθμισης του βιοελαίου. Μέσω αυτής της διεργασίας, τα μεγάλα και σύνθετα μόρια του βιοελαίου διασπώνται σε μικρότερους υδρογονάνθρακες, παρόμοιους με αυτούς που περιέχονται στο ντίζελ και τη βενζίνη, αναβαθμίζοντας την ποιότητα του τελικού προϊόντος (εικόνα 6.1) (50). Η τεχνική αυτή αξιοποιείται συχνά για τη μετατροπή του βιοελαίου σε βιοκαύσιμα ή χημικές ουσίες, επειδή συνήθως λειτουργεί σε σχετικά χαμηλή πίεση χωρίς να απαιτεί πρόσθετο υδρογόνο. Επιπλέον, δεν απαιτείται ξεχωριστό στάδιο για την απομάκρυνση του οξυγόνου, αφού η αποξυγόνωση λαμβάνει χώρα στην ίδια καταλυτική διεργασία (7,12).



Εικόνα 6.1 Αναβάθμιση βιοελαίου μέσω της καταλυτικής πυρόλυσής [48].

Η εφαρμογή της καταλυτικής πυρόλυσής είναι αναγκαία λόγω των χαρακτηριστικών και της σύνθεσης που παρουσιάζει το βιοέλαιο. Ως σύνθετο μείγμα οξυγονούχων ενώσεων όπως φαινόλες, οξέα, εστέρες, γραμμικές και κυκλικές κετόνες, φουράνια και αρωματικές ενώσεις, παρουσιάζει ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά, όπως υψηλό ιξώδες, οξύτητα και χαμηλή σταθερότητα (7,45). Για τον λόγο αυτό, το ακατέργαστο βιοέλαιο δεν μπορεί να

χρησιμοποιηθεί άμεσα σε κινητήρες ή λέβητες καύσης, όπως τα ορυκτά καύσιμα. Επομένως, απαιτείται ένα επιπλέον στάδιο αναβάθμισης, ώστε να περιοριστούν οι ανεπιθύμητες ιδιότητές του και να αυξηθεί η ενεργειακή του απόδοση ως καύσιμο (7,50).

Κατά την καταλυτική πυρόλυση, τα άτομα οξυγόνου απομακρύνονται κυρίως με τη μορφή  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ή  $\text{CO}$ , μέσω αντιδράσεων όπως αφυδάτωση, cracking υδρογονάνθρακων και αντιδράσεις σύζευξης. Μέσω της αποκαρβοξυλίωσης και της αποκαρβονυλίωσης, επιτυγχάνεται η μετατροπή των οξυγονούχων ενώσεων σε υδρογονάνθρακες υψηλής σταθερότητας (7,12). Η καταλυτική πυρόλυση του βιοελαίου διεξάγεται συνήθως σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 300 και 550 °C. Αναφέρεται, ότι η καταλυτική πυρόλυση σε αυτές τις θερμοκρασίες, περιλαμβάνει αποοξυγόνωση και τα προϊόντα της είναι αέρια, υδατοδιαλυτές οργανικές ουσίες, νερό, οργανικές ουσίες διαλυτές σε έλαιο και κωκ (7,15).

Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται ευρύτερα στην καταλυτική πυρόλυση είναι οι ζεόλιθοι και τα μεταλλικά οξείδια, επειδή διαθέτουν πορώδη δομή και υψηλή πυκνότητα όξινων κέντρων (Πίνακας 9). Το cracking πάνω σε πορώδεις στερεούς καταλύτες, όπως οι ζεολιθικοί καταλύτες, θεωρείται μία εξαιρετικά αποτελεσματική μέθοδος για την αναβάθμιση του βιοελαίου, καθώς μετατρέπει αποτελεσματικά τα μεγάλα οξυγονούχα μόρια σε μικρότερους υδρογονάνθρακες. Ανάμεσα στους διάφορους καταλύτες, ο ZSM-5 είναι ο πιο διαδεδομένος. Ο συνδυασμός της μορφοεκλεκτικότητάς του, η δομή των πόρων και η υψηλή συγκέντρωση όξινων θέσεων που διαθέτει, βοηθούν στη μετατροπή των οξυγονούχων ουσιών της βιομάζας σε σταθερούς υδρογονάνθρακες, ενώ οι καταλύτες όπως ο HZSM-5 συγκαταλέγονται στους πιο αποτελεσματικούς για την παραγωγή αρωματικών ενώσεων (7,12).

Η δομή του ζεόλιθου επηρεάζει καθοριστικά την απόδοση της καταλυτικής διάσπασης. Έχουν μελετηθεί ζεόλιθοι με μικρούς, μεσαίους και μεγάλους πόρους, με τους μεσοπορώδεις όπως οι ZSM-5 και ZSM-11, να ευνοούν τον σχηματισμό προϊόντων με αρωματικούς δακτυλίου, λόγω του κατάλληλου χώρου πόρων και της ευνοϊκής στερεοχημικής διάταξης (7). Σε αντίθεση, τύποι ζεολίθων όπως MCM-22 και TNU-9, διαθέτουν μεγαλύτερες κυλινδρικούς πόρους (~7,1 Å), με αποτέλεσμα να επιτρέπουν τον σχηματισμό κωκ και έτσι παράγουν λιγότερα αρωματικά. Συνολικά, η διάμετρος των πόρων και η οξύτητα του καταλύτη επηρεάζουν την κατανομή των προϊόντων, τον βαθμό αποοξυγόνωσης και τη δημιουργία κωκ (7,43).

Η βελτίωση των καταλυτών αποτελεί ένας από τους κυριότερους τομείς για την εξέλιξη της διεργασίας. Ζεόλιθοι, οι οποίοι συνδυάζουν μικροπορώδη και μεσοπορώδη δομή, αντιμετωπίζουν τα προβλήματα διάχυσης επιτρέποντας την πρόσβαση μεγαλύτερων μορίων στις ενεργές θέσεις, ενισχύοντας έτσι αντιδράσεις cracking και αποξυγόνωσης (50). Παράλληλα, ζεολιθικοί καταλύτες ενσωματωμένοι σε υποστρώματα αλουμίνας και μετάλλων, προσφέρουν καλύτερα αποτελέσματα από τους απλούς ζεολίθους, και αυξάνουν την απόδοση υδρογονανθράκων στην περιοχή της βενζίνης. Επιπλέον, μέταλλα όπως Ni, Fe και Mo και μεταλλικά οξείδια όπως  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $CaO$ ,  $CeO_2$ ,  $Fe_2O_3$  και  $Al_2O_3$  χρησιμοποιούνται είτε μόνα τους, είτε σε συνδυασμό με ζεολίθους, ενισχύοντας τις διεργασίες αποξυγόνωσης, διάσπασης και αναμόρφωσης (7,50).

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της καταλυτικής πυρόλυσης είναι ότι μπορεί να βελτιώσει τόσο την απόδοση όσο και την ποιότητα των υγρών προϊόντων. Μελέτες δείχνουν ότι η καταλυτική πυρόλυση, εκτός από την απόδοση και την ποιότητα των προϊόντων, συνδέεται με χαμηλότερο σχηματισμό κωκ και την ικανότητα να παράγει συγκεκριμένα κλάσματα καυσίμου, όπως τα αρωματικά (7). Η διεργασία μπορεί επίσης να ενσωματωθεί σε ήδη υπάρχουσες τεχνολογίες δύλισης. Η ενσωμάτωση της ρευστοποιημένης καταλυτικής πυρόλυσης (FCC) και της υδρογονοεπεξεργασίας, ενισχύει την οικονομική αποδοτικότητα, ενώ η συνεπεξεργασία 10 wt% βιοελαίου με 90 wt% αερίελλαιο κενού, σε μονάδες FCC οδηγεί σε αυξημένη παραγωγή βενζίνης (50).

Παρά τα πλεονεκτήματα αυτά, η μέθοδος της καταλυτικής πυρόλυσης παρουσιάζει σημαντικούς περιορισμούς. Η εμφάνιση κωκ θεωρείται ένα εμπόδιο για τη διεργασία, επειδή οδηγεί σε απενεργοποίηση του καταλύτη, ενώ στους καταλύτες HZSM-5 η υψηλή οξύτητα και η περιορισμένη διάχυση μέσα στους μικρούς πόρους ευνοούν δευτερογενείς αντιδράσεις (12). Η χαμηλή καταλυτική δράση σε οξυγονούχες αρωματικές ενώσεις, όπως φαινόλες και γουαϊακόλες, καθώς και σε πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες, αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα επειδή η απουσία υδρογόνου δεν ευνοεί την αποτελεσματική μετατροπή τους. Επιπλέον, η απενεργοποίηση του καταλύτη μπορεί να οφείλεται όχι μόνο σε εναπόθεση του κωκ αλλά και σε δηλητηρίαση, ενώ η ευαισθησία της διεργασίας σε προσμίξεις της τροφοδοσίας συνιστά μειονέκτημα της καταλυτικής πυρόλυσης (37,50).

Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων μελετώνται τρόποι αναγέννησης καταλυτών και χρήση προσθέτων για τη μείωση του κωκ, αλλά και η ανάπτυξη αποδοτικότερων καταλυτών για διάσπαση και υδρογονοεπεξεργασία. Στις νεότερες κατευθύνσεις περιλαμβάνονται ακόμη η βαθύτερη κατανόηση των μηχανισμών αντίδρασης

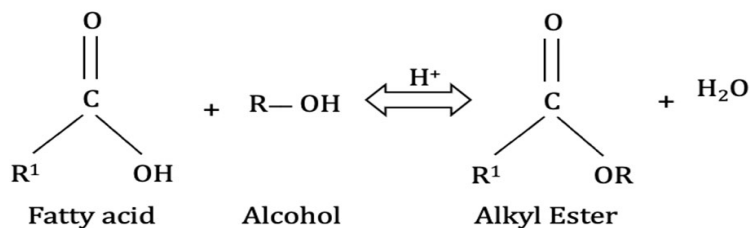
μέσω μελετών με πρότυπες ενώσεις, η βελτιστοποίηση μεθόδων προεπεξεργασίας για την απομάκρυνση αλκαλικών μετάλλων και τη μείωση του νερού, καθώς και η αξιοποίηση νανοκαταλυτών, οι οποίοι είναι χρήσιμοι για την αναβάθμιση του βιοελαίου λόγω της υψηλής ενεργού επιφάνειας που διαθέτουν, της ρυθμιζόμενης μορφολογίας και της σύνθεσής τους (50).

Εν κατακλείδι, η καταλυτική πυρόλυση αποτελεί σημαντική μέθοδο αναβάθμισης του βιοελαίου, διότι επιτυγχάνει διάσπαση μεγάλων οξυγονούχων μορίων και αποξυγόνωση χωρίς την απαίτηση εξωτερικού υδρογόνου. Η απόδοσή της εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο, την πορώδη δομή, την οξύτητα και την αντοχή στην απενεργοποίηση του καταλύτη, καθώς επίσης και στις συνθήκες λειτουργίας, παράγοντες που καθορίζουν τόσο την εκλεκτικότητα προς επιθυμητά καύσιμα και τη μελλοντική βιωσιμότητα της τεχνικής (7,50).

### 6.1.2 Εστεροποίηση

Η εστεροποίηση αποτελεί μία από τις απλές και οικονομικές μεθόδους της καταλυτικής αναβάθμισης του βιοελαίου, επειδή μετατρέπει τα οργανικά οξέα στους αντίστοιχους εστέρες, οι οποίες είναι λιγότερο διαβρωτικοί και πιο κατάλληλοι για εφαρμογές καυσίμων (43,45). Συγκεκριμένα, η τεχνική αυτή βασίζεται στη χημική αντίδραση ανάμεσα στα καρβοξυλικά οξέα του βιοελαίου, με μια αλκοόλη, όπως μεθανόλη ή αιθανόλη, παρουσία όξινου καταλύτη, οδηγώντας στην παραγωγή εστέρων και νερού (εικόνα 6.2) (15,50).

Ο ρόλος της εστεροποίησης στην αναβάθμιση του βιοελαίου σχετίζεται άμεσα με το υψηλό ποσοστό οργανικών οξέων, τα οποία είναι υπεύθυνα σε μεγάλο βαθμό για την αστάθεια και τη διαβρωτικότητα του (45). Μέσω της μετατροπής αυτών των οξέων σε εστέρες μειώνονται οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, ελαττώνεται η τιμή της οξύτητας και αυξάνεται η ενεργειακή πυκνότητα, καθώς η αλκοόλη προσθέτει επιπλέον άνθρακα και υδρογόνο στο τελικό μείγμα (7).



Εικόνα 6.2 Αντίδραση εστεροποίησης του βιοελαίου (15).

Εκτός της εστεροποίησης των οργανικών οξέων, λαμβάνουν χώρα και παράλληλες αντιδράσεις σταθεροποίησης. Για παράδειγμα, η αιθανόλη αντιδρά με τα οργανικά οξέα και τις αλδεΐδες για το σχηματισμό εστέρων και ακεταλών, ενώ οι υδροξυλομάδες μπορούν να μετατραπούν σε αιθέρες, γεγονός που συμβάλλει περαιτέρω στη μείωση του ρυθμού γήρανσης του ελαίου ακόμη και όταν χρησιμοποιούνται χαμηλές συγκεντρώσεις αλκοόλης (7). Από την άλλη, επειδή το νερό είναι παραπροϊόν της εστεροποίησης, η απομάκρυνσή του μπορεί να αυξήσει την απόδοση της αντίδρασης. Για τον λόγο αυτό, η αναστρέψιμη εστεροποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μονάδα απόσταξης, στην οποία η απομάκρυνση του νερού μετατοπίζει την ισορροπία προς τον σχηματισμό εστέρων και βελτιώνει την απόδοση της διεργασίας (15,45).

Η εστεροποίηση πραγματοποιείται συνήθως υπό ατμοσφαιρική πίεση και, στην περίπτωση της μεθανόλης, σε θερμοκρασία περίπου στους 60 °C, δηλαδή σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το σημείο ζέσεως της αλκοόλης που περιέχεται στο μείγμα (15). Άλλες βιβλιογραφικές πηγές αναφέρουν πως η εστεροποίηση του βιοελαίου παρουσία αιθανόλης ή μεθανόλης, διεξάγεται γενικά σε θερμοκρασία 55–60 °C και με χρόνο παραμονής 1–4h (43). Η μέθοδος μπορεί επιπλέον να πραγματοποιηθεί σε υπερκρίσιμες συνθήκες για υψηλότερη απόδοση. Έχει αναφερθεί ότι η καταλυτική αναβάθμιση του βιοελαίου με υπερκρίσιμη αιθανόλη είναι πιο αποδοτική από τις υποκρίσιμες διεργασίες, καθώς η επεξεργασία με υπερκρίσιμη αιθανόλη οδήγησε σε βιοκαύσιμο με χαμηλότερο ιξώδες, υψηλότερη περιεκτικότητα σε εστέρες και σχεδόν 100 wt% απόδοση (7,15).

Στην εστεροποίηση του βιοελαίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο ομογενείς όσο και ετερογενείς καταλύτες, ωστόσο προτιμάται η ετερογενής κατάλυση, εξαιτίας του ευκολότερου διαχωρισμού του καταλύτη από τα προϊόντα της αντίδρασης (15). Μεταξύ των καταλυτών που έχουν μελετηθεί περιλαμβάνονται ζεόλιθοι, αργιλοπυριτικά υλικά, ιοντοανταλλακτικές ρητίνες, καθώς και όξινοι καταλύτες όπως  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  και κιτρικό οξύ (43). Συχνά ως καταλύτης εστεροποίησης χρησιμοποιείται το θειικό οξύ, αλλά είναι καυστικό και η απομάκρυνσή του από τα προϊόντα είναι δύσκολη. Επιπλέον, η χρήση υγρών οξέων προκαλεί περιβαλλοντική επιβάρυνση καθιστώντας αναγκαία την εξουδετέρωση ή την αναπλήρωσή τους μετά το στάδιο αναβάθμισης, ενώ οι στερεοί όξινοι καταλύτες παρουσιάζουν ισχυρή οξύτητα, μπορούν σε ορισμένες περιπτώσεις να λειτουργήσουν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από το  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και διαχωρίζονται ευκολότερα από τα προϊόντα. Οι στερεοί όξινοι καταλύτες θεωρούνται επίσης ασφαλέστεροι για το περιβάλλον, επειδή δεν παράγουν τοξικά παραπροϊόντα και δεν είναι εύφλεκτοι (37). Παρόλα αυτά, οι υψηλού

μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες που περιέχονται στο βιοέλαιο μπορούν να φράξουν τους πόρους των καταλυτών, μειώνοντας την αποτελεσματικότητά του κατά την αναβάθμιση (37,50).

Ως προς τα αποτελέσματα της διεργασίας, η εστεροποίηση βελτιώνει χαρακτηριστικά του βιοελαίου, καθώς ελαττώνει το ιξώδες, την πυκνότητα, τον ρυθμό γήρανσης, την οξύτητα, την περιεκτικότητα σε οξυγόνο και την περιεκτικότητα σε νερό, ενώ παράλληλα αυξάνει τη θερμογόνο δύναμη (15). Η άμεση προσθήκη αλκοόλης στο βιοέλαιο προσφέρει και ένα ακόμη πλεονέκτημα, καθώς μειώνει άμεσα το ιξώδες και αυξάνει τη θερμογόνο δύναμη του υγρού. Επιπλέον, η εστεροποίηση θεωρείται ένα σημαντικό στάδιο προκατεργασίας πριν την υδρογονοκατεργασία, καθώς ελαττώνει την οξύτητα και το περιεχόμενο οξυγόνο, μειώνοντας έτσι την κατανάλωση υδρογόνου στο επόμενο στάδιο. Η αποτελεσματικότητα της διεργασίας φαίνεται και από τις μεταβολές της χημικής σύστασης του βιοελαίου. Σημειώνεται πως η εστεροποίηση μείωσε το ποσοστό των οργανικών οξέων από 11,49% σε 2,3%, ενώ το ποσοστό των εστέρων αυξήθηκε από 3,23% σε 26,26% (43). Αναφέρεται επίσης πως η χρήση καταλύτη Pt στηριγμένο σε φορέα  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ , με υπερκρίσιμες αλκοόλες και παρουσία υδρογόνου, απομάκρυνε αποτελεσματικά οξέα και αλδεϋδες από το βιοέλαιο, ενώ οι εστέρες έγιναν τα κυρίαρχα συστατικά του αναβαθμισμένου προϊόντος (7).

Παρόλα αυτά, η ύπαρξη συγκεκριμένων ενώσεων στο βιοέλαιο, πορούν να επηρεάσουν σημαντικά την απόδοση της εστεροποίησης. Ενώσεις όπως η φαινόλη και η φουρφουράλη επηρεάζουν την απόδοση των στερεών όξινων καταλυτών κατά την εστεροποίηση του οξικού οξέος με μεθανόλη, με τη φαινόλη συγκεκριμένα να μειώνει καταλυτική απόδοση, λόγω προσρόφησης στις ίδιες θέσεις με το οξικό οξύ πάνω στη δομή του καταλύτη. Παρά τις δυσκολίες αυτές, σημειώνεται ότι η ταυτόχρονη εστεροποίηση τόσο του οργανικού, όσο και του υδατικού κλάσματος του πυρολυτικού βιοελαίου, προσφέρει τη δυνατότητα αξιοποίησης ενός μείγματος, το οποίο περιλαμβάνει ελεύθερα λιπαρά οξέα, φαινόλες και άλλα οργανικά οξέα. Η ταυτόχρονη αυτή κατεργασία μπορεί να ενισχύσει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών και να βελτιώσει τόσο την κινητική της αντίδρασης όσο και την εκλεκτικότητα των προϊόντων (50).

Συνοψίζοντας, η εστεροποίηση αναδεικνύεται σε μια ελκυστική επιλογή για την αναβάθμιση του βιοελαίου, λόγω της απλότητας της διεργασίας, των ήπιων συνθηκών αντίδρασης (θερμοκρασία και πίεση) και του χαμηλού κόστους αλκοολών, όπως η μεθανόλη (15). Ωστόσο, η επιλογή κατάλληλου καταλύτη, η διαχείριση του παραγόμενου

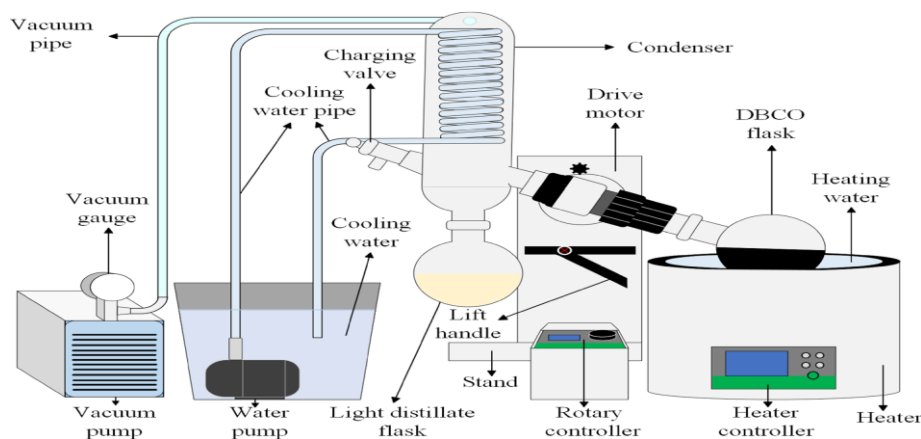
νερού και η απενεργοποίηση του καταλύτη από προσμίξεις του βιοελαίου παραμένουν βασικά εμπόδια για την αποδοτική εφαρμογή της μεθόδου (37,50).

## **6.2 Μέθοδοι θερμικής αναβάθμισης**

### **6.2.1 Απόσταξη υπό κενό**

Η απόσταξη είναι μια τεχνική διαχωρισμού των συστατικών ενός υγρού μίγματος με βάση το σημείο ζέσεως ή την πτητικότητα τους. Λόγω της σύνθετης δομής του βιοελαίου έχουν μελετηθεί διάφορες τεχνικές απόσταξης, όπως η ατμοσφαιρική απόσταξη, η απόσταξη υπό κενό και η μοριακή απόσταξη (35,43). Στην ατμοσφαιρική απόσταξη, η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί αντιδράσεις που οδηγούν στην παραγωγή νερού, αλκοολών, αλδεϋδών και οξέων, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να λάβει χώρα ο πολυμερισμός των οξυγονούχων οργανικών ενώσεων. Για τον λόγο αυτό, το βιοέλαιο πυρόλυσης δεν εξατμίζεται πλήρως, καθώς ένα μεγάλο ποσοστό του παραμένει ως υπόλειμμα, γεγονός που καθιστά αναγκαία τη χρήση χαμηλότερων θερμοκρασιών διαχωρισμού (35,81).

Η απόσταξη υπό κενό χρησιμοποιείται στις περιπτώσεις όπου είναι απαραίτητη η μείωση της θερμοκρασίας απόσταξης. Αν και είναι πιο δαπανηρή και ενεργοβόρα μέθοδος από την ατμοσφαιρική, η απόσταξη υπό κενό λειτουργεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, συνήθως για υγρά με σημεία ζέσεως άνω των 150 °C, αποφεύγοντας τον πολυμερισμό του βιοελαίου και εμποδίζοντας τη γήρανση και την υποβάθμιση των ευαίσθητων συστατικών του βιοελαίου (35,50). Επιπλέον, σε αντίθεση με την ατμοσφαιρική απόσταξη, δεν παράγεται νερό και το απόσταγμα, δηλαδή το οργανικό κλάσμα, περιέχει ενώσεις με μειωμένη περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Με τον τρόπο αυτό η διεργασία μειώνει τα σημεία ζέσεως των συστατικών και επιτρέπει τον διαχωρισμό του βιοελαίου σε πιο ήπιες θερμικές συνθήκες (35,43).



Εικόνα 6.3 Συσκευή απόσταξης κενού διαλείποντος έργου (82).

Έχει αναφερθεί ότι το υπόλειμμα της απόσταξης υπό κενό στους 100 °C και σε πίεση 10 kPa περιέχει 55–60% λιγότερο νερό σε σύγκριση με το ακατέργαστο βιοέλαιο, ενώ εμφανίζει βελτιωμένη θερμογόνο δύναμη και οξύτητα. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι το αποσταγμένο οργανικό κλάσμα περιείχε ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους, όπως οξικό οξύ, ακετόνη, ακρολεΐνη, μεθανόλη και γλυκολαλδεΐδη, και εμφάνιζε μικρότερη περιεκτικότητα σε νερό και οξυγονούχες ενώσεις από το ακατέργαστο βιοέλαιο (43).

Χρησιμοποιώντας βιοέλαιο από *Saccharina jaronica*, η απόσταξη υπό κενό σε πίεση 40 mmHg και σε θερμοκρασίες 40–160 °C οδήγησε στον σχηματισμό δύο φάσεων, ενός ελαφρού και ενός πυκνότερου κλάσματος. Ο διαχωρισμός αυτός προέκυψε λόγω των διαφορετικών πολικών ιδιοτήτων των συστατικών του βιοελαίου, όπως σάκχαρα και αρωματικές ενώσεις, που συνυπάρχουν στο βιοέλαιο (43,50). Παρομοίως, στην περίπτωση του ακατέργαστου ελαίου από πυρόλυση κενών τσαμπιών καρπού φοίνικα, η ασυνεχής απόσταξη υπό κενό πραγματοποιήθηκε στους 80–95 °C και 30–45 kPa με σκοπό την παραγωγή ελαφρού αποστάγματος. Στους 95 °C και υπό πίεση 30 kPa, η μέγιστη απόδοση του ελαφρού αποστάγματος κυμάνθηκε από 69,73 έως 88,27% ενώ οι κυριότερες λειτουργικές ομάδες που ανιχνεύθηκαν στο αρχικό και στο ελαφρύ απόσταγμα αντιστοιχούσαν σε νερό, οξικό οξύ και φαινόλη (50,82).

Το ελαφρύ απόσταγμα αυτής της διεργασίας είχε ανοιχτό καστανό χρώμα, οσμή καπνού, πυκνότητα 0,96–0,99 g/ml και ιξώδες 0,60–0,93 cP. Επιπλέον, σημειώθηκε πως κατά την απόσταξη υπό κενό το οξικό οξύ και η φαινόλη, βασικά συστατικά του ακατέργαστου βιοελαίου, διαλύονται στην υδατική φάση που προκύπτει από το ελαφρύ απόσταγμα (82). Στη μελέτη του βιοελαίου από πευκοβελόνες υπό συνθήκες μειωμένης πίεσης, τα κλάσματα που προέκυψαν περιείχαν οξέα, αλκοόλες, αλδεΐδες, εστέρες, κετόνες,

φαινόλες και ολιγομερή προερχόμενα από τη λιγνίνη. Τα μεσαία κλάσματα που ελήφθησαν σε πιέσεις 0,5 και 1 bar παρουσίασαν σημαντική μείωση του κινηματικού ιξώδους και αυξημένη θερμική απόδοση ενώ το ιξώδες όλων των κλασμάτων ήταν συγκρίσιμο με εκείνο του ντίζελ (83).

Επιπλέον, επισημαίνεται ότι η απόσταξη υπό κενό μπορεί να διαχωρίσει αποτελεσματικά ελαφρά και μεσαία αποστάγματα του βιοελαίου, όπως νερό, οξικό οξύ, φαινόλη και κετόνες. Η βελτίωση των παραμέτρων της διεργασίας και η ανάπτυξη πιο αποδοτικών μονάδων απόσταξης, αποτελούν βασικούς στόχους για την αύξηση της απόδοσης και της ποιότητας των κλασμάτων (50). Μια παρόμοια θερμική μέθοδος είναι η ξηρή απόσταξη χαμηλής θερμοκρασίας, κατά την οποία έχουν παρατηρηθεί δύο αζεοτροπικά στάδια. Το αρχικό στάδιο εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, συνήθως 100–120 °C, και αφορά ελαφριά συστατικά όπως το νερό και το τολουόλιο, ενώ το δεύτερο σε θερμοκρασίες άνω των 180 °C αντιστοιχεί σε ενώσεις υψηλού σημείου ζέσεως, όπως φαινόλες και ινδόλες (50,81).

Παρά τα πλεονεκτήματά της, η απόσταξη υπό κενό παραμένει μια πιο περίπλοκη και απαιτητική σε ενέργεια μέθοδος σε σύγκριση με την ατμοσφαιρική. Τέλος, σημειώνεται ότι, παρόλο που η διεργασία μπορεί να απομακρύνει πολικές ενώσεις, να βελτιώσει τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ελαφρών και μεσαίων κλασμάτων και να περιορίσει τις μεταλλικές προσμίξεις, τα ποσοστά χλωρίου, αζώτου και οξυγόνου συχνά παραμένουν υψηλότερα από τα αποδεκτά όρια, καθιστώντας αναγκαία την πρόσθετη επεξεργασία (50,84).

### 6.2.2 Μοριακή απόσταξη

Η μοριακή απόσταξη, γνωστή και ως απόσταξη μικρής διαδρομής αποτελεί παραλλαγή της απόσταξης υπό κενό. Σε αντίθεση με τη κλασική απόσταξη υπό κενό, η μοριακή απόσταξη εφαρμόζεται σε πολύ υψηλό κενό και επιτρέπει τον κλασματικό διαχωρισμό συστατικών με κοντινά σημεία ζέσεως και θερμικά ασταθών ενώσεων του βιοελαίου (35). Ειδικότερα, η μέθοδος αυτή επιτρέπει στη μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων ατμού να είναι μεγαλύτερη από την απόσταση μεταξύ της επιφάνειας εξάτμισης και της επιφάνειας συμπύκνωσης υπό συνθήκες υψηλού κενού. Κατά αυτόν τον τρόπο, ο διαχωρισμός των συστατικών επιτυγχάνεται με βάση τις διαφορές στους ρυθμούς εξάτμισης κάθε συστατικού του υγρού μίγματος και όχι μόνο από τις θερμοκρασίες βρασμού, με τη μέθοδο να μην εξαρτάται από την ισορροπία φάσεων, όπως οι παραδοσιακές τεχνικές διαχωρισμού (85).

Η μοριακή απόσταξη θεωρείται ιδιαίτερα κατάλληλη για το βιοέλαιο, καθώς αυτό αποτελείται από ένα πλήθος ενώσεων με ευρύ φάσμα σημείων ζέσεως και υψηλή θερμοευαισθησία. Οι ιδιότητες αυτές μπορεί να οδηγήσουν σε αντιδράσεις όπως οξυγόνωση, πολυμερισμό και αποικοδόμηση κατά τη θέρμανση, ενώ η μοριακή απόσταξη εφαρμόζεται για την κλασμάτωση θερμικά ασταθών συστατικών υπό υψηλό κενό (35,48). Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες και με εξαιρετικά σύντομο χρόνο θέρμανσης, της τάξης των δευτερολέπτων. Με αυτόν τον τρόπο, αποφεύγεται αποτελεσματικά ο σχηματισμός δύσκολων υπολειμμάτων, η οπτανθρακοποίηση, ο πολυμερισμός και η θερμική αποσύνθεση, φαινόμενα που εμφανίζονται ευκολότερα σε άλλες αποστακτικές διεργασίες (85).

Η μέθοδος της μοριακής απόσταξης χαρακτηρίζεται από την ικανότητα να διαχωρίζει σε κλάσματα τα συστατικά της. Με αυτή τη διεργασία, τα οργανικά συστατικά διαχωρίζονται σε ελαφρά κλάσματα, που είναι πλούσια σε οξέα και κετόνες, σε μεσαία κλάσματα, που περιέχουν κυρίως σάκχαρα και φαινολικές ενώσεις, και σε βαριά κλάσματα, που είναι πλουσιότερα σε βαριές φαινόλες (35). Αυτός ο διαχωρισμός γίνεται με βάση την πτητικότητα τους, χωρίς να προκαλεί θερμική υποβάθμιση. Παράλληλα, το νερό μπορεί να διαχωριστεί σε θερμοκρασία ακόμη και 50 °C, ενώ η εφαρμογή επαναλαμβανόμενων σταδίων μπορεί να αποδώσουν και τέταρτο κλάσμα, το οποίο αποτελείται κυρίως από αλδεΐδες, φαινόλες και σάκχαρα (35,50).

Πέρα από τις βασικές αρχές της μεθόδου, η μοριακή απόσταξη μικρής διαδρομής (SPMD) αποτελεί μια εξελιγμένη, και φιλική προς το περιβάλλον τεχνική απόσταξης, η οποία πραγματοποιείται σε συνθήκες υψηλού κενού και χρησιμοποιείται στη βιομηχανία τροφίμων, για τον φυσικό καθαρισμό φυτικών ελαίων. Στη συγκεκριμένη μελέτη, η SPMD βελτιστοποιήθηκε ως προς τη θερμοκρασία εξάτμισης (150–200 °C), την παροχή τροφοδοσίας (0,50–3,00 mL/min) και τη θερμοκρασία τροφοδοσίας (50–100 °C), οδηγώντας σε μείωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων στο 1,42 wt.% με απόδοση που έφτασε το 85,95%, κάτω από ιδανικές συνθήκες λειτουργίας (86).

Σε βιοέλαιο από πριονίδι, η μοριακή απόσταξη σε πίεση 60 Pa και θερμοκρασία 130 °C οδήγησε στον διαχωρισμό τριών διαφορετικών κλασμάτων (ελαφρύ, μεσαίο, βαρύ), επιτυγχάνοντας συνολική απόδοση ανάκτησης 85%. Στο μεσαίο απόσταγμα παρατηρήθηκαν βελτιωμένα χαρακτηριστικά, όπως μειωμένη ρευστότητα και περιορισμένη υγρασία, ενώ το βαρύ κλάσμα δεν περιείχε πτητικά συστατικά και παρουσίαζε σχετικά υψηλότερη θερμογόνο δύναμη. Σε μια ανάλογη δοκιμή με βιοέλαιο

από πεύκο, η μοριακή απόσταξη υπό πίεση 60 Pa και θερμοκρασία 50 °C, χρησιμοποιήθηκε για τον διαχωρισμό καρβοξυλικών οξέων από το βιοέλαιο. Στην περίπτωση αυτή, η περιεκτικότητα του ακατέργαστου βιοελαίου σε οξέα μειώθηκε από 4,85% σε μόλις 0,96% και 2,2% αντίστοιχα στα κλάσματα που ελήφθησαν, γεγονός που βελτίωσε τη συνολική ποιότητα του βιοελαίου (83).

Για το ακατέργαστο βιοέλαιο από άχυρο φιστικιού, η μοριακή απόσταξη πραγματοποιήθηκε στους 130 °C σε πιέσεις 0,5, 1 και 3 kPa, διαχωρίζοντας το βιοέλαιο σε ένα ελαφρύ και ένα βαρύ κλάσμα ελαίου. Η απόδοση του ελαφρού ελαίου κυμάνθηκε μεταξύ 29,8 και 34,8 wt%, εμφανίζοντας χαμηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα και υψηλότερη περιεκτικότητα σε υδρογόνο και οξυγόνο σε σχέση με το αντίστοιχο βαρύ κλάσμα. Στο ίδιο πείραμα, το ελαφρύ έλαιο που προέκυψε στα 1 kPa παρουσίασε διαφορά στην περιεκτικότητα μεταξύ κετονών και φαινολικών ενώσεων, με τις κετόνες να φθάνουν το 34,50% και τις φαινολικές ενώσεις το 5,84%. Αυτό δηλώνει ότι η μοριακή απόσταξη μπορεί να επιτύχει τον εκλεκτικό διαχωρισμό κύριων χημικών ομάδων του ακατέργαστου βιοελαίου, διευκολύνοντας έτσι τις επόμενες φάσεις κατεργασίας των κλασμάτων (85).

Έχει αναφερθεί επίσης ότι η μέθοδος βελτιώνει φυσικές ιδιότητες του βιοελαίου, όπως η περιεκτικότητα σε καρβοξυλικά οξέα, η περιεκτικότητα σε νερό και η θερμογόνος δύναμη. Επιπρόσθετα, ο ακριβής διαχωρισμός συστατικών υψηλής προστιθέμενης αξίας όπως το οξικό οξύ και οι φαινολικές ενώσεις, μπορεί να μειώσει την ανάγκη για πιο κοστοβόρες διεργασίες, όπως η υδρογονοεπεξεργασία (48,50). Ωστόσο, η μοριακή απόσταξη απαιτεί πολύ υψηλό κενό και μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας σε σχέση με την απόσταξη υπό κενό ή την ατμοσφαιρική απόσταξη. Επομένως, αν και είναι ιδανική για τα θερμικά ασταθή κλάσματα του βιοελαίου λόγω της υψηλής της απόδοσης, η εφαρμογή της συνδέεται με αυξημένες απαιτήσεις εξοπλισμού και λειτουργικού κόστους (48).

Με βάση τη θεωρία της μοριακής απόσταξης, σε σταθερή θερμοκρασία η χαμηλότερη πίεση αντιστοιχεί σε μεγαλύτερο ανώτατο όριο μοριακής διαμέτρου ώστε τα μόρια να φθάσουν στην επιφάνεια συμπίκνωσης. Ωστόσο, στο ακατέργαστο βιοέλαιο από άχυρο, δεν υπήρξε σημαντική συσχέτιση μεταξύ της απόδοσης του ελαφρού ελαίου, και της πίεσης λειτουργίας, γεγονός που αποδόθηκε στην υψηλή περιεκτικότητα σε ασφάλτενα, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλό ιξώδες και χαμηλή πτητικότητα (48,85). Επισημαίνεται επίσης ότι τα ασφάλτενα προσκολλώνται στο εσωτερικό τοίχωμα του συστήματος, εμποδίζοντας όχι μόνο τη δική τους εξάτμιση αλλά και την απελευθέρωση άλλων συστατικών από τη θερμαινόμενη επιφάνεια. Αντιθέτως, σε εξαιρετικά χαμηλές πιέσεις ορισμένα χαμηλού

σημείου ζέσεως συστατικά μπορεί να διαφύγουν εξαιτίας της αδυναμίας πλήρους ψύξης και συμπύκνωσής τους, γεγονός που γίνεται εντονότερο όσο η πίεση μειώνεται (50,85).

Τέλος, σε βιομηχανικό επίπεδο, έχει επισημανθεί ότι μικρές μεταβολές στις συνθήκες λειτουργίας της μοριακής απόσταξης ή στην επιλογή του θερμοδυναμικού μοντέλου μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντικές διαφορές στην απόδοση και στην καθαρότητα των προϊόντων. Όταν οι διαφορές αυτές μεταφέρονται σε εμπορική μονάδα, μπορούν να προκαλέσουν διακυμάνσεις στην καθαρή αξία της επένδυσης κατά αρκετά εκατομμύρια δολάρια (50,87).

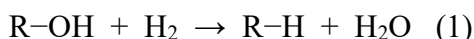
## 6.3 Μέθοδοι αναβάθμισης με υδρογόνο

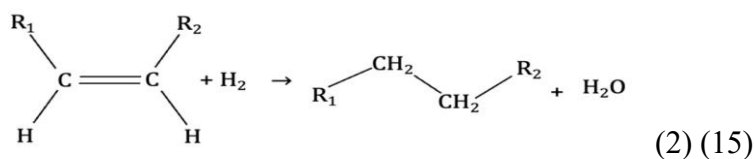
### 6.3.1 Υδρογονοαποξυγόνωση (HDO)

Η υδρογονοαποξυγόνωση ή υδρογονοκατεργασία αποτελεί μία από τις σημαντικότερες μεθόδους αναβάθμισης του βιοελαίου, καθώς χρησιμοποιεί υδρογόνο και καταλύτη για την απομάκρυνση του οξυγόνου από το βιοέλαιο και τη μετατροπή του σε υδρογονάνθρακες με χαμηλότερη οξύτητα και υψηλότερη θερμογόνο δύναμη (50). Πρόκειται για την πιο αποτελεσματική μέθοδο απομάκρυνσης οξυγόνου από το βιοέλαιο, η οποία παράλληλα μπορεί να μετατρέπει πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες σε μικρότερους υδρογονάνθρακες (7).

Η εφαρμογή της υδρογονοαποξυγόνωσης κρίνεται απαραίτητη λόγω της υψηλής συγκέντρωσης οξυγονούχων ομάδων στο βιοέλαιο, όπως οξέα, αλδεΐδες, εστέρες, κετόνες και φαινόλες, οι οποίες ευθύνονται για την αστάθεια, τη διαβρωτικότητα και τη χαμηλή ενεργειακή πυκνότητά του (15,74). Συγκεκριμένα, το βιοέλαιο πυρόλυσης χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο που φτάνει το 35–40 wt%, γι' αυτό και η αποξυγόνωση αποτελεί κρίσιμο στάδιο για την αξιοποίησή του ως καυσίμου (48).

Στο πλαίσιο της εφαρμογής της λαμβάνουν χώρα αλληλένδετες αντιδράσεις, με σημαντικότερες την υδρογονολύση, την υδρογόνωση, την υδρογονοδιάσπαση, την αποκαρβονυλίωση, την αποκαρβοξυλίωση, την αφυδάτωση και τον πολυμερισμό. Όσον αφορά τις αντιδράσεις υδρογονοκατεργασίας, το βιοέλαιο αντιδρά με υδρογόνο παρουσία στερεών καταλυτών, παράγοντας νερό και περισσότερο κορεσμένους δεσμούς C–C υπό υψηλή μερική πίεση υδρογόνου (45). Οι παρακάτω εξισώσεις (1) και (2), δείχνουν αυτούς τους μετασχηματισμούς που συμβαίνουν κατά την υδρογονοεπεξεργασία :





Υπό αυστηρές συνθήκες, η απομάκρυνση του οξυγόνου μπορεί να ξεπεράσει το 95% κυρίως μέσω του σχηματισμού νερού, αφήνοντας σχεδόν καθαρούς υδρογονάνθρακες, ναφθένια και αρωματικές ενώσεις (45).

Οι συνθήκες λειτουργίας της HDO αναφέρονται γενικά από μέτριες έως υψηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις υδρογόνου. Έχει αναφερθεί ότι η διεργασία πραγματοποιείται συνήθως σε θερμοκρασίες 150–400 °C και πιέσεις 10–60 MPa, ενώ σε άλλες μελέτες της υδρογονοκατεργασίας του βιοελαίου αναφέρονται θερμοκρασίες 300–400 °C και πίεση υδρογόνου 14–138 bar (7,50). Συχνά, η υδρογονοκατεργασία υλοποιείται σε δύο στάδια, με ένα αρχικό στάδιο σταθεροποίησης στους 250–275 °C και ένα δεύτερο στάδιο υδρογονοκατεργασίας στους 350–400 °C, ώστε να περιορίζεται ο πολυμερισμός του βιοελαίου στη δεύτερη, εντονότερη θερμικά φάση (45).

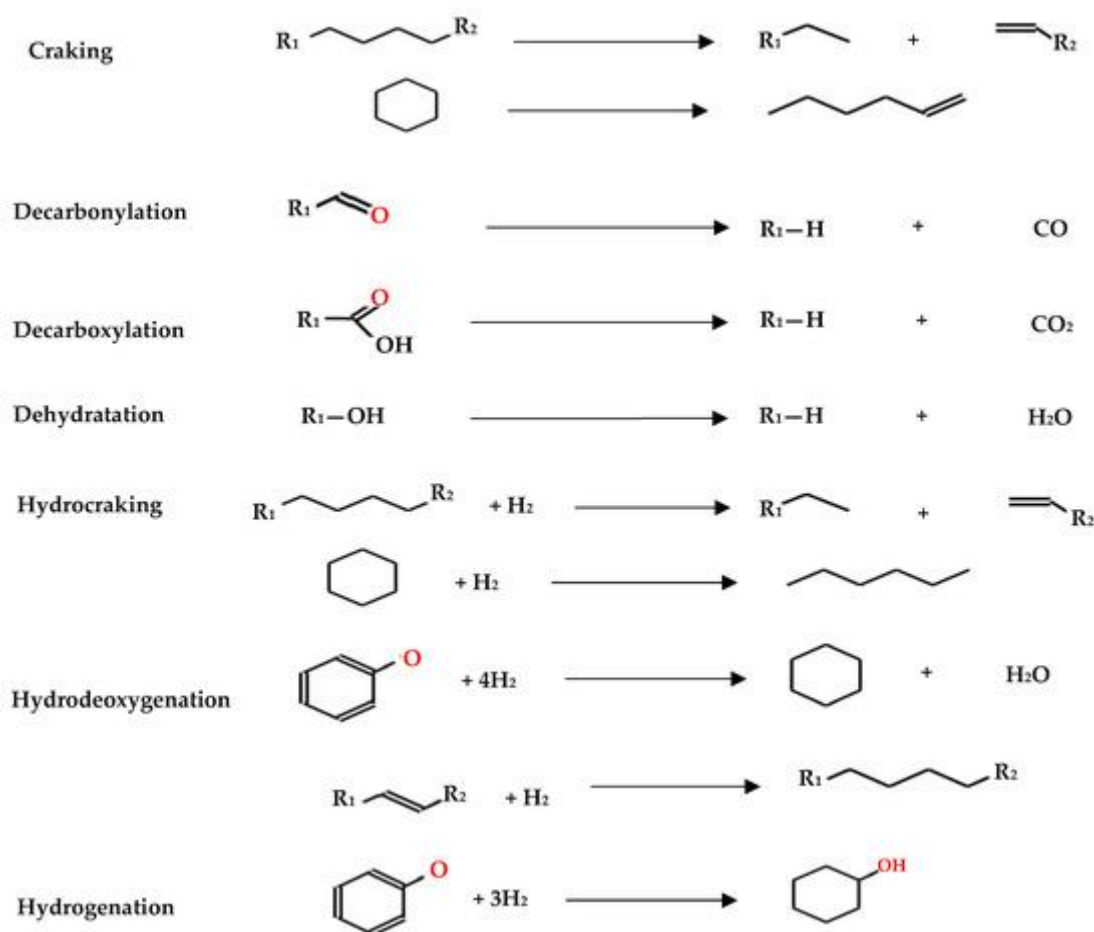
Η επιλογή του καταλύτη είναι καθοριστική για την αποδοτικότητα της διεργασίας. Για την αναβάθμιση του βιοελαίου έχουν δοκιμαστεί διάφοροι καταλύτες, , όπως Ru/C, Pd/C, Ni–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni–Cu/SiO<sub>2</sub>, Ru/TiO<sub>2</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15). Παράλληλα, έχει αναφερθεί ότι για την HDO έχει χρησιμοποιηθεί καταλύτες που περιλαμβάνουν ευγενή μέταλλα, όπως Ru και Pd, αλλά και μη ευγενή μέταλλα, όπως Ni, Co και Fe, υποστηριγμένα σε όξινους φορείς (7). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι θειούχοι καταλύτες CoMo και NiMo, καθώς αποτελούν τις πλέον διαδεδομένες επιλογές για την αναβάθμιση του βιοελαίου. Οι καταλύτες αυτοί, έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον για τη βελτίωση της ποιότητας του βιοελαίου μέσω της υδρογονοκατεργασίας, ενώ έχει αναφερθεί ότι οι καταλύτες NiMo είναι αποτελεσματικότεροι στην αποξυγόνωση από τους CoMo και ότι η θειούχα μορφή τους είναι πιο ενεργή από την οξειδωμένη (37).

Εκτός από τους συμβατικούς θειούχους καταλύτες, έχουν μελετηθεί και εναλλακτικοί καταλύτες μεταβατικών μετάλλων, οξειδίων, φωσφιδίων και ευγενών μετάλλων, οι οποίοι έχουν αξιολογηθεί ως προς την αποτελεσματικότητά τους στην HDO. Μεταξύ αυτών, το Ni<sub>2</sub>P ξεχωρίζει ως υλικό επειδή διαθέτει υψηλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα, θερμική σταθερότητα και χημική ανθεκτικότητα, ενώ παρουσιάζει μικρότερη τάση για υδρογονόλυση δεσμών C-C, η οποία είναι συνήθως ανεπιθύμητη. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι στο Ni<sub>2</sub>P οι μεταλλικές θέσεις Ni ευνοούν την υδρογόνωση των αρωματικών και τη

διάσπαση των δεσμών C-O, ενώ τα είδη φωσφόρου δημιουργούν όξινες θέσεις Bronsted μέσω σχηματισμού ομάδων P-OH, διευκολύνοντας την άμεση υδρογονοαποξυγόνωση των υδροξυ- και μεθοξυ-ομάδων (17). Στο ίδιο πλαίσιο, η χρήση φωσφόρου ως όξινου ενισχυτή μπορεί να δημιουργεί θέσεις Bronsted και Lewis, ενισχύοντας τις οδούς αφυδάτωσης και ισομερίωσης και βελτιώνοντας τη διασπορά του μετάλλου (74).

Η σύνθεση του καταλύτη και οι συνθήκες αντίδρασης επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την κατανομή των προϊόντων. Για παράδειγμα, η επεξεργασία βιοελαίου από ξύλο λεύκας πάνω σε καταλύτες NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> υπό πίεση 75 bar H<sub>2</sub>, έδειξε μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα ο καταλύτης NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ο οποίος πέτυχε απόδοση 71,9 wt% με μόνο 2,4 wt% οξυγόνο, έναντι 58,7 wt% απόδοσης και 6,9 wt% οξυγόνου για το NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7). Σε άλλη περίπτωση, η υδρογονοαποξυγόνωση ελαφρού βιοελαίου από φοινικέλαιο με καταλύτες Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, βελτίωσε σημαντικά την ποιότητα του αναβαθμισμένου βιοελαίου ως προς τη μείωση του οξυγόνου και την υψηλότερη θερμογόνο δύναμη (37).

Η HDO έχει μελετηθεί επίσης σε πρότυπες ενώσεις και μίγματα τα οποία αναπαριστούν τη σύνθετη σύσταση του βιοελαίου. Η χρήση πρότυπων ενώσεων όπως φαινόλες, ανισόλη, φουρφουράλη, 2-μεθυλοφουράνιο, οξικά οξέα και κετόνες, θεωρείται αναγκαία λόγω της πολυπλοκότητας του βιοελαίου, γεγονός που επιτρέπει τη διερεύνηση της δραστηριότητας και της εκλεκτικότητας στις αντιδράσεις αφυδάτωσης, αποκαρβοξυλίωσης, υδρογόνωσης, υδρογονολύσης και υδρογονοδιάσπασης (εικόνα 6.4). Επιπλέον, η μελέτη μορίων που περιέχουν υδροξύλιο όπως της γουαϊακόλης και του προπιονικού οξέος, έδειξε ότι μπορούν να διεξαχθούν ταυτόχρονα αντιδράσεις υδρογονοαποξυγόνωσης και εστεροποίησης, οι οποίες ενισχύονται και από τη οξύτητα του καταλύτη (17).



Εικόνα 6.4 Τυπικές αντιδράσεις που περιλαμβάνονται στην HDO (17).

Παρά τα πλεονεκτήματά της, η HDO παρουσιάζει και σημαντικούς περιορισμούς. Η διεργασία απαιτεί μεγάλες ποσότητες υδρογόνου, συχνά 50–70 g H<sub>2</sub> ανά kg βιομάζας που επεξεργάζεται, επιβαρύνοντας άμεσα το κόστος της λειτουργίας της (7). Παράλληλα, η ανάγκη για λειτουργία υπό υψηλή πίεση αυξάνουν το κόστος του εξοπλισμού, και σε συνδυασμό με το παραπάνω, κάνουν τη διεργασία λιγότερο ελκυστική (45). Ένα ακόμη βασικό πρόβλημα είναι η απενεργοποίηση των καταλυτών η οποία οφείλεται κυρίως στον σχηματισμό κωκ, τη σύντηξη και τη δηλητηρίαση των καταλυτικών θέσεων. Η δημιουργία κωκ προκύπτει από τον πολυμερισμό ακόρεστων υδρογονανθράκων και τη συμπύκνωση οξυγονούχων μορίων, προκαλώντας σοβαρά προβλήματα σε μικροπορώδη υλικά, όπως οι ζεόλιθοι λόγω της παρεμπόδισης των αντιδρώντων να έρθουν σε επαφή με τις δραστικές θέσεις του καταλύτη (17).

Ο βαθμός εναπόθεσης άνθρακα εξαρτάται τόσο από τη φύση του καταλύτη όσο και από τις συνθήκες λειτουργίας όπως η θερμοκρασία, η πίεση και ο χρόνος. Παρατηρείται ότι οι υψηλότερες θερμοκρασίες μπορούν να βελτιώσουν την απόδοση της HDO, αλλά

ταυτόχρονα να οδηγούν σε εντονότερο σχηματισμό κωκ, ενώ η διατήρηση υψηλής μερικής πίεσης υδρογόνου μειώνει τον σχηματισμό του (17). Παράλληλα, η υψηλή οξύτητα και οι περιορισμένοι πόροι των ζεολιθικών φορέων επιταχύνουν την εναπόθεση κωκ, ενώ ενώσεις όπως το νερό και το CO μπορούν να δηλητηριάσουν τις ενεργές θέσεις και να μειώσουν την απόδοση της διεργασίας (7,17).

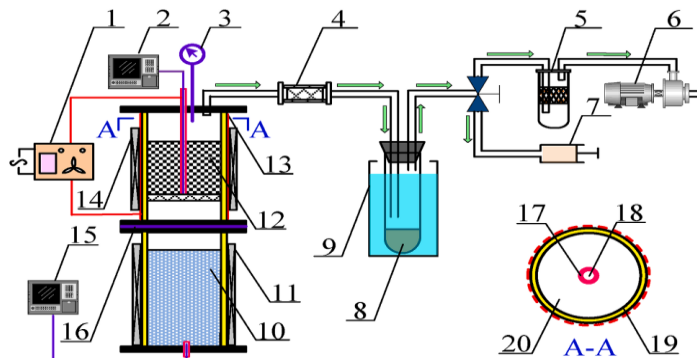
Συνοψίζοντας, η υδρογονοαποξυγόνωση παραμένει μία από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους για την αναβάθμιση του βιοελαίου, επειδή απομακρύνει το οξυγόνο, αυξάνει τον λόγο H/C και βελτιώνει σημαντικά την ποιότητα του τελικού προϊόντος [16]. Παρ' όλα αυτά, η ανάγκη για μεγάλες ποσότητες υδρογόνου, η απαίτηση για ανθεκτικούς και εκλεκτικούς καταλύτες και η απενεργοποίησή τους από κωκ, εξακολουθούν να αποτελούν βασικές προκλήσεις για την εφαρμογή της μεθόδου (7).

### 6.3.2 Επεξεργασία πλάσματος

Η επεξεργασία πλάσματος αποτελεί μία από τις νεότερες μεθόδους μετεπεξεργασίας του βιοελαίου, κατά την οποία ιονισμένα αέρια χρησιμοποιούνται για την τροποποίηση της χημικής του σύστασης. Στη διεργασία αυτή παράγονται δραστικά είδη, όπως ηλεκτρόνια, ιόντα και ρίζες, μέσω υψηλής τάσης (10–30 kV) και συχνότητας (1–10 kHz), όπου τα υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια διασπούν τα μόρια του υδρογόνου σε ατομικό υδρογόνο, το οποίο απομακρύνει το οξυγόνο από φαινόλες και κετόνες (50)

Σε πειραματική διάταξη παραγωγής αναβαθμισμένου βιοελαίου με κατάλυση συζευγμένη με πλάσμα (plasma coupling catalysis), χρησιμοποιήθηκαν δύο αντιδραστήρες σε σειρά, όπου ο πρώτος στη βάση χρησιμοποιήθηκε για την πυρόλυση της βιομάζας, και ο ανώτερος ως αντιδραστήρας καταλυτικής επεξεργασίας με πλάσμα (εικόνα 6.5) (88,89). Η διάταξη βασίστηκε σε πλάσμα τύπου DBD (εκκένωση διηλεκτρικού φραγμού) που κάλυπτε το στρώμα του καταλύτη, με το σύστημα να λειτουργεί σε κενό (50 kPa) και τις θερμοκρασίες να φτάνουν τους 700 °C στο στάδιο της πυρόλυσης και τους 500 °C για την κατάλυση. Στο ίδιο πλαίσιο παρατηρήθηκε ότι, οι παράγοντες της διεργασίας επηρέαζαν σημαντικά την απόδοση του βιοελαίου και τις αλληλεπιδράσεις τους, με το υψηλότερο ποσοστό (41,80 %) να σημειώνεται σε ένταση εκκένωσης 186 mA, πάχος κλίνης καταλύτη 18 mm και διάμετρο σωματιδίων καταλύτη 2,5 mm (89). Με την προσθήκη διμεταλλικού καταλύτη Ni–Fe/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στη ζώνη πλάσματος, επιτεύχθηκε η μέγιστη παραγωγή H<sub>2</sub> (47,65 mmol/g) στους 500 °C, βελτιώνοντας συγχρόνως την πυρόλυση, την απομάκρυνση της πίσσας, αλλά και της σταθερότητας του συστήματος (88). Επιπλέον, η χρήση

αποκλειστικά HZSM-5 απέδωσε εκλεκτικότητα 71,56 % σε μονοκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες η οποία ωστόσο αυξήθηκε στο 79,45 % με λόγο στρωμάτων Al-SBA-15/HZSM-5 ίσο με 1:3, περιορίζοντας όμως την απόδοση βιοελαίου στο 35,33 % (89).



- 1.plasma power, 2.catalytic temperature measuring, 3.vacuum gauge, 4.filter, 5.stabilizing cylinder,  
6.vacuum pump, 7.gas sampler, 8.liquid collector, 9.cold trap, 10.biomass, 11.electric heating jacket, 12.catalyst, 13.copper mesh, 14.electric heating jacket, 15.pyrolysis temperature measuring,  
16.asbestos pad, 17.stainless steel pipe, 18.hollow hole, 19.quartz medium, 20.discharge gap

Εικόνα 6.5 Σύστημα παραγωγής αναβαθμισμένου βιοελαίου βασισμένο στην κατάλυση σύζευξης πλάσματος (89).

Η χρήση μη θερμικού πλάσματος με φουρφουράλη και δεκαεξάνιο ως δότη υδρογόνου, οδήγησε σε μεγαλύτερη παραγωγή αερίων, σε σχηματισμό μονοκυκλικών αρωματικών και μονο-οξυγονωμένων ενώσεων στο υγρό προϊόν και σε μείωση των δι-οξυγονωμένων ενώσεων. Στην ίδια μελέτη επισημαίνεται ότι, το μη θερμικό πλάσμα παρήγαγε βιοέλαιο χαμηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο, με μέγιστη απόδοση 11,32 wt% στα 70 W, ενώ η αύξηση της ισχύος ενισχύει την παραγωγή CO και CO<sub>2</sub>, βελτιώνοντας έτσι την αποξυγόνωση. Παράλληλα, η μείωση της συνέργειας του H<sub>2</sub> έδειξε ότι το υδρογόνο καταναλωνόταν στις αντιδράσεις αποξυγόνωσης, ενώ τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας και τα δραστικά είδη του πλάσματος αυξάνουν την πιθανότητα αντιδράσεων ιονισμού, διέγερσης και διάσπασης των αερίων μορίων (90).

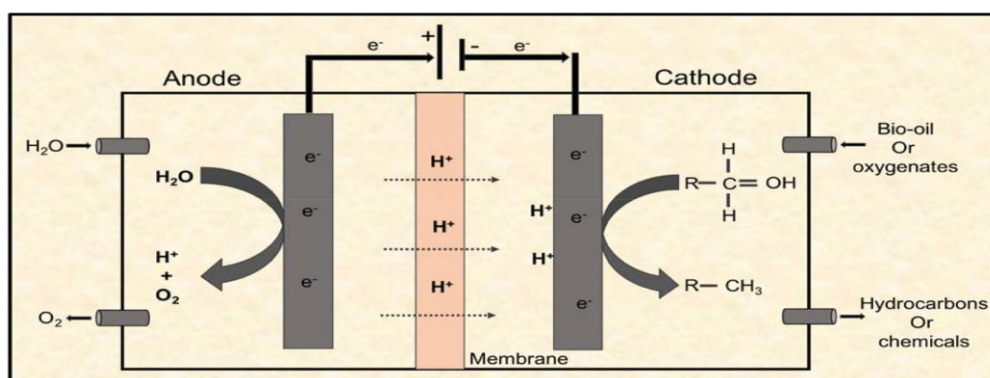
Συμπερασματικά, η τεχνολογία πλάσματος αποτελεί μια ελκυστική λύση αναβάθμισης, επειδή μπορεί να ενισχύσει την αποξυγόνωση, να αυξήσει τον λόγο H/C και να βελτιώσει την ποιότητα του τελικού βιοελαίου μέσω συνεργιστικών φαινομένων ανάμεσα στο πλάσμα, τον καταλύτη και τους δότες υδρογόνου. Παρά τα οφέλη της όμως, το υψηλό κόστος λειτουργίας, οι τεχνικές δυσκολίες και οι απαιτήσεις ειδικού εξοπλισμού περιορίζουν τη χρήση της, καθιστώντας αναγκαία την βελτιστοποίηση της διαδικασίας, ώστε να μπορέσει να αξιοποιηθεί στη βιομηχανία (50).

### 6.3.3 Ηλεκτροχημική υδρογόνωση

Το βιοέλαιο παρουσιάζει υψηλή διαβρωτικότητα, χαμηλή θερμογόνο δύναμη και θερμική αστάθεια, γεγονός που καθιστά αναγκαία την περαιτέρω αναβάθμισή του. Η ηλεκτροχημική αναβάθμιση, ή ηλεκτροκαταλυτική υδρογόνωση, αποτελεί μία γνωστή διεργασία μετατροπής οξυγονούχων ή καρβονυλιούχων ενώσεων σε οργανικές ενώσεις προστιθέμενης αξίας ή σε υδρογονάνθρακες (91,92). Με την ηλεκτροχημική κατεργασία δεν απαιτείται η εξωτερική τροφοδοσία υδρογόνου, σε αντίθεση με τις κλασικές διεργασίες, όπως η υδρογονοαποξυγόνωση (50).

Συγκριτικά με τις κλασικές μεθόδους υδρογόνωσης, οι οποίες απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες, πιέσεις και εξωτερικό υδρογόνο, η διεργασία αυτή λειτουργεί υπό ήπιες συνθήκες και χρησιμοποιεί το νερό ως πηγή υδρογόνου, μειώνοντας έτσι το κόστος λειτουργίας. Επιπλέον, το γεγονός ότι μπορεί να τροφοδοτηθεί με ανανεώσιμη ηλεκτρική ενέργεια, όπως ηλιακή ή αιολική, την καθιστά ως διεργασία χαμηλών εκπομπών άνθρακα (74). Η ηλεκτροχημική αναβάθμιση περιλαμβάνει κυρίως τρεις μορφές, την ηλεκτροχημική υδρογόνωση, την ηλεκτροχημική οξείδωση και τον ηλεκτροκαταλυτικό διμερισμό. Οι αντιδράσεις της ηλεκτροχημικής υδρογόνωσης λαμβάνουν χώρα στο αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος), χρησιμοποιώντας ιόντα υδρογόνου για να αυξήσουν την περιεκτικότητα σε υδρογόνο και να απομακρύνουν το οξυγόνο από τα μόρια του βιοελαίου (93).

Συνήθως, η ηλεκτροχημική υδρογόνωση πραγματοποιείται σε μία ηλεκτρολυτική κυψέλη μεμβράνης, αποτελούμενη από ένα θάλαμο ανόδου και καθόδου, οι οποίοι διαχωρίζονται μέσω μιας μεμβράνης ανταλλαγής κατιόντων. Στην άνοδο, το νερό οξειδώνεται προς παραγωγή  $H^+$  και  $O_2$ , και στη συνέχεια τα ιόντα  $H^+$  μεταφέρονται μέσω της μεμβράνης στην κάθοδο, όπου ενώνονται με τις οξυγονούχες ενώσεις που βρίσκονται εκεί για να τις υδρογονώσουν (εικόνα 6.6 ) (74). Στο ηλεκτροχημικό κελί, ο ηλεκτρολύτης είναι ένα υδατικό διάλυμα άλατος, οξέος ή βάσης που επιτρέπει τη μεταφορά ιόντων μεταξύ των ηλεκτροδίων, με την κύρια αντίδραση να πραγματοποιείται στο ηλεκτρόδιο εργασίας. (93).



Εικόνα 6.6 Ηλεκτροχημικό κελί για αναβάθμιση βιοελαίου (91).

Η χρήση αντιδραστήρα με μεμβράνη παλλαδίου δημιουργεί μία εναλλακτική διαδρομή για τη πραγματοποίηση της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, τα πρωτόνια που παράγονται από την ηλεκτρόλυση του νερού στην άνοδο, μεταφέρονται μέσω μεμβράνης Nafion στην κάθοδο, όπου ανάγονται σε  $H_{2ads}$  στην επιφάνεια του παλλαδίου και μετά διαχέονται και αντιδρούν με ακόρεστα οργανικά μόρια για την υδρογόνωσή τους. Κατά τον μηχανισμό της ηλεκτροκαταλυτικής υδρογόνωσης του βιοελαίου σε διπλό σύστημα μεμβρανών, η αντίδραση πραγματοποιείται είτε μέσω διασπασμένων ιόντων υδρογόνου είτε μέσω του ίδιου του νερού, μειώνοντας έτσι τη διαβρωτικότητα και την υψηλή περιεκτικότητα σε νερό (94).

Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι αναβάθμιση πρότυπων ενώσεων του βιοελαίου με αυτή τη μέθοδο είναι αρκετά αποδοτική. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η εκλεκτική αναγωγή της φουρφουράλης προς φουρφυλική αλκοόλη σε κελί τύπου H, όπου η πλατίνα παρουσίασε εκλεκτικότητα 99%, ενώ όταν χρησιμοποιήθηκε κάθοδος Pt/ενεργός άνθρακας ινών, η μετατροπή της φουρφουράλης αυξήθηκε στο 82 % (74). Παρόμοια, στην περίπτωση της γουαϊακόλης, σε κελί τύπου H με κάθοδο Ru/C, το κύριο προϊόν είναι η κυκλοεξανόλη, το ενδιάμεσο η φαινόλη, ενώ η διεργασία καθορίστηκε από τη διαδρομή της απομεθοξυγόνωσης (91). Η ηλεκτροχημική υδρογονοαποξυγόνωση της φαινόλης έχει επίσης μελετηθεί ως μια εναλλακτική μέθοδος έναντι της κλασικής θερμοχημικής επεξεργασίας. Σε ένα διαιρεμένου τύπου ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, οι καταλύτες Pt-C, Ru-C και ο διμεταλλικός PtRu-C συγκρίθηκαν ως προς την ενεργότητα, την εκλεκτικότητα και τη φαρανταϊκή απόδοση, με τον PtRu-C να δίνει τον υψηλότερο ρυθμό και εκλεκτικότητα (>30%) προς κυκλοεξάνιο (95).

Με βάση τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman operando, έχει αποδειχθεί η ύπαρξη ενός κετονικού ενδιάμεσου προϊόντος στην ηλεκτροχημική υδρογονοαποξυγόνωση

της φαινόλης. Στην ίδια μελέτη αναφέρθηκε επίσης ότι υψηλότερα δυναμικά οδήγησαν σε υψηλότερους ρυθμούς ηλεκτροχημικής υδρογονοαποξυγόνωσης, αλλά σε χαμηλότερες φαρανταϊκές αποδόσεις (95). Επιπλέον, κατά την αποξυγόνωση βιοελαίου σε ηλεκτροχημικά κελιά με κεραμική μεμβράνη αγωγής ιόντων οξυγόνου, παρατηρήθηκε ελάττωση του οξυγόνου κατά 24,5% περίπου και αύξηση του ποσοστού του άνθρακα κατά 16%, μετά την ηλεκτροχημική κατεργασία. Κατά την επεξεργασία βιοελαίου πυρόλυσης πεύκου, η αναβάθμιση σε διπλό ηλεκτροχημικό κελί μεμβρανών οδήγησε σε βελτίωση ορισμένων ιδιοτήτων του βιοελαίου, καθώς το pH αυξήθηκε από 2,6 σε 4,5 και ο ολικός αριθμός οξύτητας μειώθηκε από 193 σε 149 mg KOH/g ξηρού δείγματος. Η μείωση αυτή αποδόθηκε στο ότι απομακρύνθηκαν ουσίες που έχουν καρβονυλικές ομάδες, όπως είναι τα οξέα και οι αλδεΐδες, γεγονός που δείχνει ότι οι καρβονυλικές ομάδες υδρογονώθηκαν με επιτυχία, κατά τη διάρκεια της διεργασίας (91).

Οι βιβλιογραφικές αναφορές σχετικά με την ηλεκτροκαταλυτική αναβάθμιση πραγματικών βιοελαίων παραμένουν περιορισμένες, επειδή η πολύπλοκη φύση τους δυσχεραίνει το κλείσιμο των ισοζυγίων μάζας, καθώς και την ποιοτική και ποσοτική αναγνώριση των προϊόντων. Στο υδατοδιαλυτό κλάσμα βιοελαίου λεύκας, οι περισσότερες κετόνες και αλδεΐδες μετατρέπονται στις αντίστοιχες αλκοόλες μέσω ηλεκτροκαταλυτικής υδρογόνωσης, ενώ οι δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης έδειξαν αύξηση της σταθερότητας λόγω παρεμπόδισης του πολυμερισμού (93).

Από τεχνολογικής απόψεως, οι μεμβρανικοί ηλεκτροχημικοί αντιδραστήρες παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με το κλασική διάταξη τύπου H. Στον αντιδραστήρα πολυμερικής ηλεκτρολυτικής μεμβράνης, η υψηλή αγωγιμότητα, το λεπτό φιλμ της διάταξης μεμβράνης-ηλεκτροδίων και ο στερεός ηλεκτρολύτης μειώνουν την εσωτερική αντίσταση της μεταφοράς πρωτονίων με αποτέλεσμα τον περιορισμό της κατανάλωσης ισχύος, ενώ το μικρότερο μέγεθος του αντιδραστήρα και η δυνατότητα στοίβαξης ευνοούν την κλιμάκωση (94).

Παρά τα πλεονεκτήματα αυτά, η ηλεκτροκαταλυτική αναβάθμιση πραγματικών τροφοδοσιών εξακολουθεί να αντιμετωπίζει σημαντικά εμπόδια. Η υδρογόνωση πρότυπων ενώσεων βασίζεται κυρίως σε ηλεκτρόδια ευγενών μετάλλων υψηλού κόστους, ενώ ο διαχωρισμός των προϊόντων από τον ηλεκτρολύτη στην υγρή φάση εξακολουθεί να αποτελεί πρόκληση που περιορίζει τη βιομηχανική εφαρμογή της μεθόδου. Επίσης σημαντική πρόκληση αποτελεί και ο σχηματισμός κωκ στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ο οποίος επηρεάζει την αποδοτικότητα της διεργασίας (94).

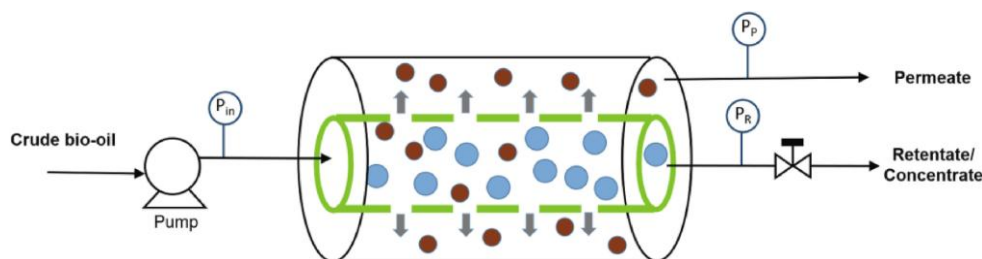
Για όλους τους παραπάνω λόγους, υπογραμμίζεται η ανάγκη για την ανάπτυξη σταθερών και αποδοτικών ηλεκτροκαταλυτών χαμηλού κόστους, καθώς και η αξιοποίηση ανανεώσιμης ηλεκτρικής ενέργειας και πιο οικονομικών υλικών ηλεκτροδίων. Συνοψίζοντας, η ηλεκτροχημική υδρογόνωση αναδεικνύεται ως μία ήπια και εκλεκτική προσέγγιση για την αναβάθμιση του βιοελαίου, αλλά απαιτεί περαιτέρω έρευνα για τη βελτίωση της εκλεκτικότητας, τον περιορισμό του πολυμερισμού και του κωκ, καθώς και την εφαρμογή της σε σύνθετα δείγματα (50).

## 6.4 Άλλες μέθοδοι αναβάθμισης

### 6.4.1 Διαχωρισμός μεμβράνης

Οι τεχνικές διαχωρισμού μεμβράνης, όπως η μικροδιήθηση (0,05–10  $\mu\text{m}$ ), η υπερδιήθηση (1–100 nm) και η νανοδιήθηση (<2 nm), χρησιμοποιούνται για την κλασμάτωση του βιοελαίου. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου εξαρτάται από τον διαχωρισμό των επιμέρους συστατικών σε σχέση με τη σύσταση της τροφοδοσίας, ενώ ο διαχωρισμός με συγγένεια προτείνεται όταν υπάρχουν μεγάλες διαφορές στο pH, την πολικότητα ή τους δεσμούς υδρογόνου, ενώ η διαπερατότητα επιλέγεται όταν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στο μοριακό βάρος και όταν τα υλικά είναι διαπερατά (50).

Κατά τη διήθηση, μια ημιδιαπερατή μεμβράνη λειτουργεί ως φυσικός φραγμός που επιτρέπει στα μικρότερα συστατικά του πυρολυτικού ελαίου να διέρχονται μέσα από συγκεκριμένους πόρους ως διήθημα, ενώ κρατά τα μεγαλύτερα σωματίδια ως συμπύκνωμα (εικόνα 6.7). Ωστόσο, η σταδιακή προσρόφηση των διαλυμένων ουσιών μέσα στη στιβάδα της μεμβράνης ή στην επιφάνειά της δυσκολεύει τη μεταφορά μάζας και δημιουργεί ένα στρώμα ιζήματος κατά τη συνεχή λειτουργία (96).



Εικόνα 6.7 Σχηματική απεικόνιση διαχωρισμού μεμβράνης βιοελαίου (50).

Κατά την επεξεργασία ξυλοξικού οξέος από υπολείμματα cranberry, οι μέθοδοι της νανοδιήθησης και της αντίστροφης ώσμωσης οδήγησαν σε κατακράτηση των φαινολών στο συμπύκνωμα και σε διέλευση του οξικού οξέος στο διήθημα. Οι αντίστοιχες αποδόσεις ήταν

44,7% για τις φαινόλες με μεμβράνη νανοδιήθησης (NF) και 45% για το οξικό οξύ με μεμβράνη αντίστροφης ώσμωσης (RO), δείχνοντας ότι ο διαχωρισμός μεμβράνης μπορεί να απομονώσει πολύτιμα συστατικά σε διαφορετικά κλάσματα (97). Σε άλλη εφαρμογή διήθησης, από υδατικό έλαιο πυρόλυσης βιομάζας, επιτεύχθηκε ο διαχωρισμός του οξικού οξέος και σακχάρων, όπως η γλυκόζη, μέσω μονάδας νανοδιήθησης/αντίστροφης ώσμωσης σε θερμοκρασία 21 °C και πίεση 0,5–5,8 MPa. Επιπλέον, σημειώθηκε ότι κατά τη νανοδιήθηση ελαίου πυρόλυσης από σκληρό ξύλο, τα διηθήματα με μοριακή μάζα μικρότερη των 200 Da και 400 Da παρουσίασαν υψηλότερο λόγο H/C, της τάξης 1,44–1,68 (96).

Εκτός από την απευθείας κλασμάτωση του βιοελαίου, οι μεμβράνες έχουν εφαρμοστεί και στον διαχωρισμό ελαιωδών γαλακτωμάτων που σχετίζονται με ρεύματα πυρόλυσης. Σε μια κεραμική μεμβράνη που κατασκευάστηκε από υπολείμματα πυρόλυσης αποβλήτων γεώτρησης, η ροή διήθησης έφθασε τα 236,8 L h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> bar<sup>-1</sup> σε διαμεμβρανική πίεση 0,2 bar και ο λόγος απόρριψης λαδιού ξεπέρασε το 99% (98).

Οι τεχνολογίες μεμβρανών έχουν εφαρμοστεί επίσης σε συνδυασμό με αντιδραστήρες, με σκοπό την επεξεργασία πρότυπων ενώσεων του βιοελαίου. Στην ατμοαναμόρφωση οξικού οξέος ως πρότυπης ένωσης του βιοελαίου, οι αντιδραστήρες με ασύμμετρες μεμβράνες κοίλων ινών νικελίου έδωσαν υψηλότερη απόδοση αεριοποίησης άνθρακα και υψηλότερη απόδοση υδρογόνου λόγω της *in situ* απομάκρυνσης του H<sub>2</sub>, ενώ οι καταλυτικοί μικροαντιδραστήρες μεμβράνης χαρακτηρίστηκαν από μεγαλύτερη εκλεκτικότητα και διαπερατότητα υδρογόνου (99). Παρομοίως, η αξιοποίηση αντιδραστήρα με μεμβράνη παλλαδίου για την ατμοαναμόρφωση μιγμάτων βιοελαίου/αιθανόλης στους 580 °C, με αναλογία ατμού/άνθρακα 2,5, αύξησε την παραγωγή υδρογόνου υπό συνθήκες πίεσης 1–3,3 bar στην τροφοδοσία και 0,1 bar στο διήθημα. Με συνθήκες λειτουργίας 3,3 bar και 0,6 cm s<sup>-1</sup>, σημειώθηκε ανάκτηση υδρογόνου 57,74% και καθαρότητα 99,8%, ενώ η συνολική παραγωγή υδρογόνου αυξήθηκε από 0,309 σε 0,367 g H<sub>2</sub> (g C)<sup>-1</sup> σε σύγκριση με τον συμβατικό αντιδραστήρα (100).

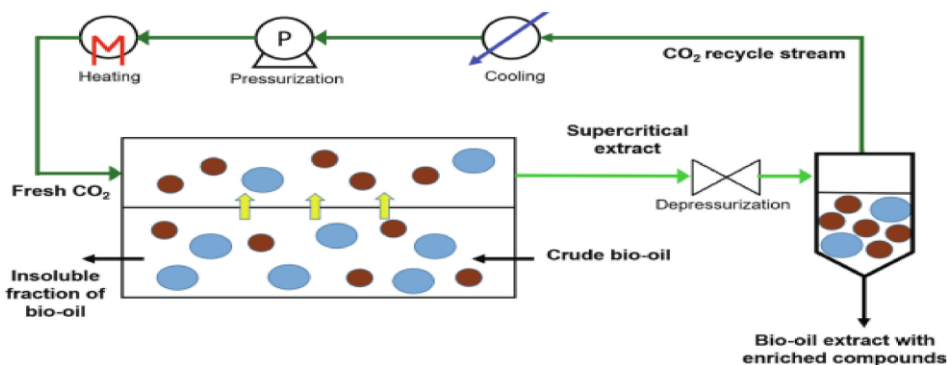
Συνολικά, ο διαχωρισμός μεμβράνης αποτελεί μέθοδο αναβάθμισης, η οποία αξιοποιείται τόσο για τον διαχωρισμό των κλασμάτων του βιοελαίου όσο και σε συστήματα αντιδραστήρα-μεμβράνης για παραγωγή καθαρού υδρογόνου. Παρ' όλα αυτά, η ρύπανση της μεμβράνης, η μείωση της αποτελεσματικότητας λόγω του συμπυκνωμένου οριακού στρώματος, και το επιπλέον κόστος που συνδέεται με το ιξώδες της τροφοδοσίας και την ανάγκη προεπεξεργασίας, παραμένουν κρίσιμα εμπόδια για τη βιομηχανική εφαρμογή (96).

#### 6.4.2 Εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό

Ως υπερκρίσιμα ορίζονται τα ρευστά που βρίσκονται σε θερμοκρασία και πίεση πάνω από το κρίσιμο σημείο τους, όπου δεν υπάρχουν διακριτές υγρές και αέριες φάσεις. Σε αυτή την κατάσταση τα ρευστά μπορούν να διαλύουν υλικά όπως ένα υγρό και να διαχέονται μέσα από στερεά όπως ένα αέριο, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα υποκατάστατα των οργανικών διαλυτών (15,48). Οι ιδιότητες αυτές συνδέονται με πυκνότητα παρόμοια με των υγρών, διαχυτότητα και ιξώδες παρόμοια με των αερίων, καθώς και με υψηλότερους ρυθμούς μεταφοράς θερμότητας και μάζας. Για τον λόγο αυτό, τα υπερκρίσιμα ρευστά αξιοποιούνται τόσο κατά την υδροθερμική υγροποίηση της βιομάζας για την αύξηση της απόδοσης ή της ποιότητας του βιοελαίου όσο και στην αναβάθμιση του βιοελαίου που έχει ήδη παραχθεί (15,43).

Μία από τις σημαντικότερες εφαρμογές της μεθόδου είναι η εκχύλιση με υπερκρίσιμο CO<sub>2</sub>, το οποίο παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον επειδή συμπεριφέρεται παρόμοια με μη πολικούς υδρογονανθρακικούς διαλύτες. Το υπερκρίσιμο CO<sub>2</sub> θεωρείται εξαιρετικός διαλύτης, επειδή είναι χημικά αδρανές, μη εύφλεκτο, μη τοξικό, φιλικό προς το περιβάλλον, υγροποιείται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, δεν αφήνει υπολείμματα διαλύτη, είναι εύκολα διαθέσιμο και χαμηλού κόστους (35,50).

Η διαλυτότητα θεωρείται καθοριστική ιδιότητα για την εκχύλιση με υπερκρίσιμο CO<sub>2</sub>, καθώς έχει βρεθεί ότι το μέσο αυτό διαλύει αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, αλδεΐδες, κετόνες, εστέρες, μικρά αρωματικά μόρια, αλογονωμένους υδρογονάνθρακες και αλκοόλες μικρού μοριακού βάρους (35). Επιπροσθέτως, έχει σημειωθεί ότι η διεργασία εκχύλισης με υπερκρίσιμο CO<sub>2</sub> πραγματοποιείται σε υψηλή πίεση και σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, με αποτέλεσμα τη μείωση της περιεκτικότητας του βιοελαίου σε νερό και τη βελτίωση της θερμογόνου δύναμης και της σταθερότητάς του. Παρακάτω, παρουσιάζεται η εικόνα που απεικονίζει μια τυπική εκχύλιση με υπερκρίσιμο CO<sub>2</sub> σε εργαστηριακή κλίμακα (50).



Εικόνα 6.8. Ένα ημисυνεχές σύστημα υπερκρίσιμης εκχύλισης CO<sub>2</sub> (50).

Σε πειραματικές μελέτες εκχύλισης βιοελαίου από μαλακό ξύλο με υπερκρίσιμο CO<sub>2</sub> σημειώθηκαν αποδόσεις 6-13 wt.% και 13-14 wt.% σε πιέσεις 200 και 300 bar αντιστοίχως, ενώ τα εκχυλίσματα περιείχαν κυρίως αλδεΐδες, φουρανόνες, κωνιφερυλική αλκοόλη, κωνιφερυλική αλδεΐδη και βανιλίνη. Αντίστοιχα, στη κλασματοποίηση πραγματικού και προσομοιωμένου βιοελαίου με υπερκρίσιμο CO<sub>2</sub> αναφέρθηκε μέγιστη απόδοση εκχύλισης 88.6 wt.% με τα εκχυλίσματα να παρουσιάζουν σχεδόν πλήρη πτητικότητα, ενώ παρατηρήθηκε αύξηση των συγκεντρώσεων αλδευδών, κετονών και φαινολών (35).

Εκτός από το CO<sub>2</sub>, για την αναβάθμιση του βιοελαίου έχουν εξεταστεί και άλλα υπερκρίσιμα ρευστά, όπως το νερό, η μεθανόλη, η αιθανόλη, η 1-βουτανόλη, το προπάνιο και το άζωτο. Αυτά τα ρευστά έχουν ταυτόχρονα τα χαρακτηριστικά των υγρών και των αερίων, και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκλεκτική απομόνωση ενώσεων υψηλής προστιθέμενης αξίας ή για την περαιτέρω αναβάθμιση του βιοελαίου (15,50). Η χρήση υπερκρίσιμων αλκοολών είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την αναβάθμιση του βιοελαίου, επειδή το χαμηλό ιξώδες και η υψηλή διαχυτότητά τους διευκολύνουν την απομάκρυνση οξυγονούχων ομάδων. Η αναβάθμιση βιοελαίου με υπερκρίσιμη 1-βουτανόλη παρουσία ετερογενούς καταλύτη Ru/C έχει δώσει προϊόν με καλύτερα χαρακτηριστικά σε σύγκριση με την αναβάθμιση σε υποκρίσιμο διαλύτη ή χωρίς διαλύτη. Επίσης, οι ιδιότητες του βιοελαίου φαίνονται βελτιωμένες με τη χρήση υπερκρίσιμης αιθανόλης και καταλυτών νικελίου, αλλά θα πρέπει να αναφερθεί ότι αξιοσημείωτη βελτίωση παρουσιάζουν ακόμη και χωρίς εξωτερικό καταλύτη (17,48).

Συστήματα υπερκρίσιμου νερού έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για την αναβάθμιση βιοελαίων από άλγες και άλλα υποστρώματα, οδηγώντας σε μείωση της οξύτητας και αύξηση της θερμογόνου δύναμης. Σε ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα, αναφέρθηκε ότι η περιεκτικότητα του επεξεργασμένου ελαίου σε άζωτο και οξυγόνο μειώθηκε περίπου στο μισό με επεξεργασία σε υπερκρίσιμο νερό στους 430 °C, για 6 h, παρουσία καταλύτη Mo<sub>2</sub>C 10% κ.β., με το τελικό προϊόν να παρουσιάζει υψηλή θερμογόνο δύναμη περίπου 42 MJ/kg και χαμηλή οξύτητα (45,48). Οι διεργασίες εκχύλισης και αναβάθμισης σε υπερκρίσιμα ρευστά πραγματοποιούνται τόσο απουσία, όσο και παρουσία καταλυτών, όπου η χρήση ευγενών μετάλλων (Pd, Ru, Pt) μπορεί να οδηγήσει σε βελτίωση της απόδοσης του υγρού και της θερμογόνου δύναμης του προϊόντος. Ταυτόχρονα, επισημαίνεται ότι υπερκρίσιμα μέσα όπως η μεθανόλη, η αιθανόλη και το νερό, μπορούν να παρουσιάζουν συμπεριφορά παρόμοια με καταλύτη, διευκολύνοντας αντιδράσεις εστεροποίησης και μειώνοντας τον σχηματισμό στερεού υπολείμματος (50).

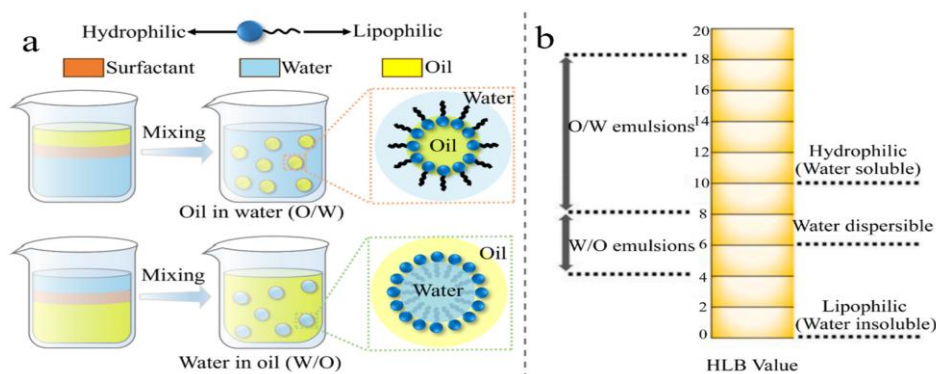
Παρά τα πλεονεκτήματά της, η μέθοδος παρουσιάζει και σημαντικούς περιορισμούς. Η ανάγκη για ανθεκτικό εξοπλισμό σε υψηλές πιέσεις και το υψηλό κόστος των διαλυτών ή της λειτουργίας αποτελούν βασικά μειονεκτήματα, καθώς στην περίπτωση του CO<sub>2</sub> οι πιέσεις ξεπερνούν τα 150 bar, γεγονός που αυξάνει το λειτουργικό κόστος σε σύγκριση με άλλες τεχνικές διαχωρισμού όπως η απόσταξη και ο διαχωρισμός μέσω μεμβρανών. Συγχρόνως, η χρήση υπερκρίσιμου νερού ενδέχεται να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα διάβρωσης, ενώ για τη βιομηχανική εφαρμογή της διεργασίας απαιτείται περαιτέρω βελτιστοποίηση της εκλεκτικότητας και της οικονομικής βιωσιμότητας (35,50).

Τέλος, σε μια τεchnοοικονομική σύγκριση της αναβάθμισης με υπερκρίσιμη αιθανόλη με τη κλασική υδρογόνωση, έχει αναφερθεί ελάχιστη τιμή πώλησης καυσίμου 0.0383 \$/MJ για τη διαδρομή της υπερκρίσιμης αιθανόλης, έναντι 0.0417 \$/MJ για την υδρογόνωση, παρά το γεγονός ότι η τιμή της αιθανόλης επιβαρύνει σημαντικά το συνολικό κόστος (50).

#### 6.4.3 Γαλακτωματοποίηση

Μία από τις μεθόδους αναβάθμισης του βιοελαίου είναι η γαλακτωματοποίηση, η οποία βασίζεται στη δημιουργία διασποράς δύο μη αναμίξιμων υγρών με μηχανική ανάδευση ή τη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών. Η υψηλή περιεκτικότητα σε πολικές ενώσεις καθιστά το βιοέλαιο ακατάλληλο για απευθείας ανάμειξη με το ντίζελ (43). Έτσι, μέσω της ανάμειξης βιοελαίου-ντίζελ και επιφανειοδραστικών ουσιών, βελτιώνεται η διαλυτότητα του βιοελαίου με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός πιο σταθερού μίγματος με βελτιωμένες ιδιότητες καυσίμου (15,17).

Η επιτυχία της διεργασίας καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από την επιλογή του επιφανειοδραστικού, επειδή εξαρτάται από την τιμή της υδροφιλικής-λιποφιλικής ισορροπίας και από τις χημικές ιδιότητές του. Ανάλογα με το λόγο έλαιο προς νερό μπορούν να σχηματιστούν δύο τύποι γαλακτώματος: έλαιο σε νερό (O/W) και νερό σε έλαιο (W/O) (εικόνα 6.9a). Οι τιμές ισορροπίας υδρόφιλου-λιπόφιλου (HLB) κυμαίνονται γενικά από 0 έως 20 και διακρίνονται σε λιπόφιλες τιμές 4–8 (ευνοούν το W/O) και υδρόφιλες τιμές 9–15 (ευνοούν το O/W), ενώ για να ολοκληρωθεί η γαλακτωματοποίηση απαιτούνται δύο μη αναμίξιμα υγρά, επιφανειοδραστικές ουσίες για την υποβοήθηση της ανάμειξης και ανάδευση που απαιτείται για τη διασπορά (εικόνα 6.9 b) (17,43,74).



Εικόνα 6.9 α) Τύπος γαλακτώματος. β) Τιμές HLB για διαφορετικά γαλακτώματα και συμπεριφορές μείγματος (74).

Η γαλακτωματοποίηση του βιοελαίου με ντίζελ δεν είναι εύκολη διεργασία λόγω της σύνθετης χημικής δομής του βιοελαίου και της τάσης για διαχωρισμό των φάσεων του. Στη διαδικασία αυτή, το βιοέλαιο σχηματίζει την υδατική φάση, ενώ το καύσιμο ντίζελ σχηματίζει την ελαιώδη φάση, και για την αποτελεσματική γαλακτωματοποίηση έχουν αναφερθεί ως κατάλληλα ποσοστά 10–50% βιοέλαιο, 50–90% ντίζελ και 1–10% επιφανειοδραστικής ουσίας. Επίσης, διεργασία της γαλακτωματοποίησης βελτιώνει τη θερμογόνο δύναμη, το pH και τη σταθερότητα του βιοελαίου. Παράλληλα, η αύξηση περιεκτικότητας σε βιοέλαιο οδηγεί σε αύξηση του ιξώδους του μείγματος, και για τον λόγο αυτό περιεκτικότητα 10–20 wt.% βιοελαίου και 4–6 wt.% επιφανειοδραστικής ουσίας, έχει αναφερθεί ως βέλτιστη επιλογή για την παραγωγή σταθερού γαλακτωματοποιημένου βιοελαίου (43).

Έχει διαπιστωθεί ότι η χρήση αλκοολών, όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη, ως βοηθητικά πρόσθετα βελτιώνει τη σταθερότητα των γαλακτωμάτων του βιοελαίου. Παράλληλα, ο συνδυασμός των γαλακτωματοποιητών Span 80 και Tween 60 στο μείγμα βιοελαίου-ντίζελ, αύξησε τη θερμογόνο δύναμη στα 44 MJ/kg, και η σταθερότητα διατηρήθηκε για 40 ημέρες (17,43,50). Οι γαλακτωματοποιητές παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη διεργασία, για αυτό και έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλες επιφανειοδραστικές ουσίες όπως Span 60, Span 85, Span 100, Tween 80, λεκιθίνη, Atlox 4914, λιγνίνη, PGO, lanolin, Hypermer B246, Brij 58 και Brij 72 (43). Η ανάμιξη δύο ή περισσότερων επιφανειοδραστικών βοηθά στην επίτευξη της κατάλληλης τιμής HLB για αποτελεσματική γαλακτωματοποίηση, ωστόσο ο συνδυασμός αυτών δεν είναι πάντοτε κατάλληλος, λόγω διαφορών στη θερμική σταθερότητα (43,48).

Νεότερες μελέτες δείχνουν ότι η σταθερή γαλακτωματοποίηση με πλήρη διασπορά των δύο καυσίμων μπορεί να επιτευχθεί με ανάδευση, και ειδικότερα με ανάδευση με τη βοήθεια από μικροκύματα ή με υπερηχητική γαλακτωματοποίηση (45). Η μέθοδος των υπερήχων στη γαλακτωματοποίηση του βιοελαίου με ντίζελ μπορεί επίσης να παράγει σταθερά γαλακτώματα, ενώ κρίσιμοι παράγοντες για τη σταθερότητα του γαλακτώματος είναι η δοσολογία του γαλακτωματοποιητή, η τιμή HLB, η αναλογία του βιοελαίου, η ταχύτητα διάτμησης και ο χρόνος διεργασίας (50). Σε μελέτη με πυρολυμένο κέλυφος φοινικοπυρήνα, βρέθηκε ότι μείγμα βιοελαίου και ντίζελ σε αναλογία 10:90, και 10% πρόσθετων ουσιών, παρήγαγε σταθερό γαλάκτωμα με ανώτερη θερμογόνο δύναμη 42.19 MJ/kg, ελάχιστη πυκνότητα 0.86 g/cm<sup>3</sup> και pH 3.29 (45).

Ως μέθοδος αναβάθμισης, η γαλακτωματοποίηση χαρακτηρίζεται ως οικονομική, εύκολη και απλή, ενώ το γαλάκτωμα που προκύπτει παρουσιάζει ευνοϊκά χαρακτηριστικά ανάφλεξης. Παράλληλα, το γαλάκτωμα του βιοελαίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως λιπαντικό, με τη λιπαντική ικανότητα του γαλακτώματος να αυξάνεται όταν αυξάνεται το κρίσιμο περιεχόμενο βιοελαίου σε αυτό (17,43). Παρόλο που η γαλακτωματοποίηση προσφέρει σημαντικά οφέλη, παρουσιάζει επίσης ορισμένους περιορισμούς. Η διαδικασία αυτή χρειάζεται επιφανειοδραστικές ουσίες και πολλή ενέργεια, ενώ λόγω της απουσίας χημικών αντιδράσεων, οι ανεπιθύμητες ενώσεις του βιοελαίου παραμένουν στο μείγμα. Έχει επιπλέον χαρακτηριστεί ως προσωρινή λύση για την αναβάθμιση του βιοελαίου, καθώς παρά τη βελτίωση κάποιων ιδιοτήτων, δεν αντιμετωπίζει αποτελεσματικά ιδιότητες όπως η διαβρωτικότητα και ο αριθμός κετανίου, ενώ σε εφαρμογές κινητήρων τα γαλακτώματα μπορεί να είναι περισσότερο διαβρωτικά από το καθαρό βιοέλαιο ή το ντίζελ και να οδηγούν σε αυξημένη φθορά και ανάγκες συντήρησης (15).

Συνολικά, η γαλακτωματοποίηση αποτελεί ήπια φυσική μέθοδο αναβάθμισης του βιοελαίου, όπου το προϊόν διαχέεται σε ένα δεύτερο υγρό καύσιμο με τη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών και μηχανικής ενέργειας. Η τεχνική αυτή βελτιώνει κυρίως τη σταθερότητα, την αναμιξιμότητα και ορισμένες ιδιότητες καυσίμου του βιοελαίου, ωστόσο η ανάγκη για πρόσθετες ουσίες, η κατανάλωση ενέργειας και το γεγονός ότι δεν απομακρύνει χημικά τις ανεπιθύμητες ενώσεις περιορίζουν τη χρήση της ως ολοκληρωμένης μεθόδου (15,43).

#### 6.4.4 Εκχύλιση με υπερήχους

Κατά την εκχύλιση με υπερήχους ηχητικά κύματα υψηλής συχνότητας χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία μικροσκοπικών φυσαλίδων στο βιοέλαιο. Οι φυσαλίδες αυτές καταρρέουν απότομα δημιουργούνται συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας που διευκολύνουν τη διάσπαση μεγάλων και πολύπλοκων μορίων σε μικρότερα, με μεγαλύτερη σταθερότητα και θερμογόνο δύναμη, και μικρότερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο (50). Μέσω της χρήσης εξανίου, τολουολίου και διχλωρομεθανίου, η μέθοδος αυτή επιτυγχάνει τον διαχωρισμό κλασμάτων με ξεχωριστή σύσταση, και με ελάχιστη απώλεια δείγματος, καθώς δεν χρησιμοποιούνται στατικές φάσεις (50,101).

Στη μελέτη για την παραγωγή υδρογόνου από απόβλητο βιοέλαιο αναφέρεται ότι η χρήση μόνο υπερήχων δεν αποτελεί καλή επιλογή, εξαιτίας της κατανάλωσης ενέργειας και της αποδοτικότητας της διεργασίας. Προκειμένου να αυξηθεί η παραγωγή υδρογόνου, προστέθηκαν φωτοθερμικά υλικά όπως η αιθάλη, οι νανοσωλήνες άνθρακα και το  $\text{SiO}_2$ , με την αιθάλη να εμφανίζει τη σημαντικότερη ενισχυτική επίδραση. Με την προσθήκη 5 mg αιθάλης ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου έφθασε τα  $180,1 \mu\text{mol h}^{-1}$ , δηλαδή ήταν 1,7 φορές υψηλότερος από τον ρυθμό χωρίς προσθήκη αιθάλης. Ο συνδυασμός φωτός και υπερήχων αύξησε το ρυθμό παραγωγής υδρογόνου κατά 66,7 φορές σε σύγκριση με την περίπτωση όπου υπήρχε μόνο φως χωρίς υπερήχους (102).

Οι αρχικές δοκιμές έδειξαν ότι το ποσοστό του βιοελαίου που εκχυλιζόταν με έναν μόνο διαλύτη αυξανόταν μαζί με την πολικότητα του διαλύτη, γι' αυτό η διαδοχική κλασμάτωση σχεδιάστηκε με σειρά αυξανόμενης πολικότητας. Ύστερα από την αξιολόγηση διαφορετικών προσεγγίσεων, η μέθοδος της διαδοχικής εκχύλισης με τη βοήθεια υπερήχων (UASE) αναδείχθηκε ως η αποτελεσματικότερη επιλογή, επειδή προστατεύει τη σύσταση του δείγματος, αποφεύγοντας αλληλεπιδράσεις με στερεά και αντιδράσεις οξέος-βάσης (101).

Τέλος, ως μέθοδος μετεπεξεργασίας του βιοελαίου, η εκχύλιση με υπερήχους περιγράφεται ότι αυξάνει την απόδοση εκχύλισης και μειώνει τον χρόνο επεξεργασίας. Ωστόσο, συνδέεται και με πιθανή φθορά του εξοπλισμού λόγω σπηλαιώσης, καθώς και την απαίτηση για εξειδικευμένο εξοπλισμό. Ολοκληρώνοντας αυτό το κεφάλαιο, ο παρακάτω πίνακας συνοψίζει όλες τις μεθόδους της μετεπεξεργασίας του βιοελαίου μαζί με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους (50).

Πίνακας 9. Επισκόπηση των μεθόδων μετεπεξεργασίας για την αναβάθμιση βιοελαίου (50).

| Μέθοδος μετά τη θεραπεία            | Περιγραφή                                                                                                                                                           | Φόντα                                                                                                                                                   | Μειονεκτήματα                                                                          |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Υδρογονοεπεξεργασία                 | Καταλυτική προσθήκη υδρογόνου σε βιο-έλαιο σε υψηλές θερμοκρασίες (300–400 °C) και πίεση H <sub>2</sub> ( 14 και 138 bar).                                          | Μειώνει την περιεκτικότητα σε οξυγόνο, βελτιώνει τη θερμαντική αξία και είναι συμβατό με την υποδομή των διυλιστηρίων.                                  | Απαιτείται υψηλή κατανάλωση υδρογόνου, ακριβοί καταλύτες και εξοπλισμός υψηλής πίεσης. |
| Εκχύλιση υπερκρίσιμου υγρού         | Χρησιμοποιεί υπερκρίσιμα ρευστά (π.χ. CO <sub>2</sub> ) για την εξαγωγή πολύτιμων ενώσεων.                                                                          | Η υψηλή επιλεκτικότητα και απόδοση, λειτουργώντας σε χαμηλές θερμοκρασίες, μετριάζει το υψηλό ιξώδες του βιοελαίου και αποφεύγει τη θερμική υποβάθμιση. | Απαιτεί εξοπλισμό υψηλής πίεσης και υψηλό κόστος υπερκρίσιμων ρευστών,                 |
| Διαχωρισμός μεμβράνης               | Χρησιμοποιεί επιλεκτικές μεμβράνες, όπως μικροδιήθηση (0,05–10 μm), υπερδιήθηση (1–100 nm) και νανοδιήθηση (<2 nm) για τον διαχωρισμό των συστατικών του βιοελαίου. | Ενεργειακά αποδοτική και με δυνατότητα συνεχούς λειτουργίας.                                                                                            | Ρύπανση μεμβράνης, ανάγκη για περιοδικό καθαρισμό ή αντικατάσταση.                     |
| Απόσταξη κενού και μοριακή απόσταξη | Διαχωρισμός με βάση τα σημεία βρασμού υπό μειωμένη πίεση.                                                                                                           | Διαχωρίζει αποτελεσματικά τα κλάσματα υψηλής αξίας και μειώνει τη θερμική υποβάθμιση.                                                                   | Απαιτείται εξειδικευμένος εξοπλισμός και υπάρχει πιθανότητα ατελούς διαχωρισμού.       |

| Μέθοδος μετά τη θεραπεία | Περιγραφή                                                                            | Φόντα                                                                                                                                                                                                                                                                        | Μειονεκτήματα                                                                          |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Καταλυτική πυρόλυση      | Χρησιμοποιεί καταλύτες για να διασπάσει μεγάλα μόρια σε μικρότερους υδρογονάνθρακες. | Παραγωγή καυσίμων και χημικών ουσιών υψηλής ποιότητας και απομάκρυνση ετεροατομικών ενώσεων.                                                                                                                                                                                 | Απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες, ακριβούς καταλύτες και είναι επιρρεπές σε απενεργοποίηση. |
| Γαλακτωματοποίηση        | Ανάμειξη βιοελαίου με νερό ή διαλύτες για τον σχηματισμό σταθερών γαλακτωμάτων.      | Βελτιώνει τις ιδιότητες καύσης και μειώνει το ιξώδες και τη διαβρωτικότητα.                                                                                                                                                                                                  | Δυνατότητα διαχωρισμού φάσεων και ανάγκη για γαλακτωματοποιητές.                       |
| Ηλεκτροχημική υδρογόνωση | Χρησιμοποιεί ηλεκτρική ενέργεια για την υδρογόνωση των συστατικών του βιοελαίου.     | Υψηλής επιλεκτικότητας, αποοξυγόνωση οργανικών ενώσεων, μειώνοντας την οξύτητα των βιοελαίων και αυξάνοντας τη σταθερότητα και την ενεργειακή τους περιεκτικότητα, γεγονός που βελτιώνει τη μακροπρόθεσμη αποθήκευση των υγρών πυρόλυσης και τις ήπιες συνθήκες λειτουργίας. | Ακριβά ηλεκτρόδια, υψηλή κατανάλωση ενέργειας και σχηματισμός οπτάνθρακα.              |
| Εκχύλιση με υπερήχους    | Διαταράζτε τα σύνθετα μοριακά συσσωματώματα και τα γαλακτώματα στο βιο-έλαιο         | Αυξάνει την απόδοση της εκχύλισης και μειώνει τον χρόνο επεξεργασίας.                                                                                                                                                                                                        | Πιθανότητα ζημιάς στον εξοπλισμό λόγω σπηλαίωσης και απαιτεί εξειδικευμένο εξοπλισμό.  |

| Μέθοδος μετά τη<br>θεραπεία | Περιγραφή                                                                          | Φόντα                                                                                  | Μειονεκτήματα                                                                                                 |
|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Εστεροποίηση                | Σχηματισμός εστέρα από ένα καρβοξυλικό οξύ και μια αλκοόλη, με νερό ως παραπροϊόν. | Μειώνει την οξύτητα και αυξάνει τη σταθερότητα.                                        | Απαιτεί καταλύτες και παράγει υποπροϊόντα που χρειάζονται απομάκρυνση.                                        |
| Επεξεργασία πλάσματος       | Χρησιμοποιεί ιονισμένα αέρια για να τροποποιήσει τη χημική σύνθεση.                | Αποτελεσματικό στη διάσπαση σύνθετων μορίων και στην απομάκρυνση οξυγονωμένων ενώσεων. | Απαιτεί εξειδικευμένο εξοπλισμό, υψηλό λειτουργικό κόστος, τεχνικές δυσκολίες και υψηλή κατανάλωση ενέργειας. |

## 7. Παραγωγή βιοκαυσίμων και προϊόντων προστιθέμενης αξίας από βιοέλαιο

### 7.1 Βιοκαύσιμα

Το βιοέλαιο μπορεί να αποτελέσει εναλλακτική λύση στα υγρά ορυκτά καύσιμα που χρησιμοποιούνται στις μεταφορές ή στον βιομηχανικό τομέα. Όπως αναλύσαμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, το ακατέργαστο βιοέλαιο δεν θεωρείται καύσιμο υψηλής ποιότητας, δεδομένου ότι παρουσιάζει χαμηλή κατώτερη θερμογόνο δύναμη και υψηλή συγκέντρωση οξυγόνου και υγρασίας. Επιπλέον, το υψηλό του ιξώδες και η οξυτότά του, η οποία προκαλεί έντονη διαβρωτική δράση, περιορίζουν την άμεση αξιοποίησή του. Όσον αφορά τις πιο ήπιες μεθόδους, η εστεροποίηση μελετάται ως μια μέθοδος μετατροπής του βιοελαίου σε βιοντίζελ ή σε εστεροποιημένα καύσιμα με καλύτερη σταθερότητα και πιο υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο σε σχέση με το αρχικό βιοέλαιο (16). Αντίστοιχα, η γαλακτωματοποίηση με ντίζελ ή βιοντίζελ σε συνδυασμό με τη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών, βελτιώνουν τις ιδιότητες του βιοελαίου ως υγρό καύσιμο. Σε αναφορές για τις τεχνολογίες αναβάθμισης του βιοελαίου σημειώνεται ότι η γαλακτωματοποίηση, μειώνει το ιξώδες και αυξάνει τη θερμογόνο δύναμη, ενώ παράλληλα βελτιώνει τη σταθερότητα του τελικού μείγματος (15,91)

Εκτός από τα μείγματα καυσίμων, η βαθύτερη αναβάθμιση του βιοελαίου στοχεύει στην παραγωγή υδρογονανθρακικών καυσίμων που είναι καταλληλότερα για χρήση στις μεταφορές. Αυτό επιτυγχάνεται συνήθως, μέσω της υδρογονοκατεργασίας και συγκεκριμένα με υδρογονοαποξυγόνωση και υδρογονοπυρόλυση, ώστε να απομακρυνθεί σχεδόν όλο το οξυγόνο από το αναβαθμισμένο βιοέλαιο. Έτσι, παράγονται υδρογονάνθρακες στην περιοχή της νάφθας και του ντίζελ (πράσινο ντίζελ), με παράλληλη σημαντική αύξηση της θερμογόνο δύναμης του προϊόντος (49). Με την ίδια λογική, η συνεπεξεργασία προ-υδρογονωμένου βιοελαίου μαζί με αερίελο κενού σε μονάδες ρευστοποιημένης κλίνης μπορεί να δώσει προϊόντα όπως βενζίνη, νάφθα, ολεφίνες και άλλα ελαφρά αέρια, οπότε το βιοέλαιο μπορεί να αποτελέσει και βασική πρώτη ύλη για τη δημιουργία της βιο-βενζίνης. Επιπλέον, οι μέθοδοι της κλασμάτωσης και της εκχύλισης μπορούν να διαχωρίσουν το μείγμα του βιοελαίου σε κλάσματα με υψηλή συγκέντρωση

συγκεκριμένων χημικών ενώσεων, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν είτε σε καθαρότερα καύσιμα, είτε σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας (49,103).

Επιπλέον, το βιοέλαιο μπορεί ακόμη να υποβληθεί σε ατμοαναμόρφωση (steam reforming), κατά την οποία οι οξυγονούχες ενώσεις και οι υδρογονάνθρακες του μετατρέπονται παρουσία νερού σε αέρια προϊόντα, σε θερμοκρασίες 350–1000 °C (91). Όταν ο ατμός βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες, πραγματοποιείται η αντίδραση μετατόπισης αερίου-νερού, η οποία μετατρέπει το CO σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>, ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες το H<sub>2</sub> μπορεί να αντιδράσει ξανά με το CO προς σχηματισμό CH<sub>4</sub> (16). Παράλληλα, η ανάμειξη με βαρύ αεριέλαιο και η συνδιύλιση μπορούν να δώσουν προϊόντα ποιότητας διωλιστηρίου, όπως βενζίνη, ντίζελ και LPG, καθώς οι οξυγονούχες ενώσεις μετατρέπονται σε CO, CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O, ενώ ο ανθρακικός σκελετός οδηγείται στην παραγωγή πολύτιμων καυσίμων (42). Από την άλλη, όταν το βιοέλαιο υποβάλλεται σε αεριοποίηση, παράγεται αέριο σύνθεσης, το οποίο μπορεί στη συνέχεια να μετατραπεί σε συνθετικό ντίζελ (FT-diesel) μέσω της σύνθεσης Fischer–Tropsch (8).

Μια άλλη κατηγορία καυσίμων που παράγεται από βιοέλαιο είναι τα καύσιμα αεροπορίας, τα οποία δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας ως καύσιμο αλλά πρέπει να αναβαθμιστούν πριν αξιοποιηθούν ως κλάσμα κηροζίνης ή ως μίγμα. Οι καταλυτικές διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την αναβάθμιση του βιοελαίου σε αεροπορικά καύσιμα, είναι η καταλυτική πυρόλυση και η υδρογονοαποξυγόνωση, με τη δεύτερη να θεωρείται εξαιρετικά υποσχόμενη, λόγω της μετατροπής του ακατέργαστου βιοελαίου σε υδρογονάνθρακες και νερό (104). Μετά τον διαχωρισμό και την κλασμάτωση του βιοελαίου, η κλασματική απόσταξη στην περιοχή 160–245 °C, απέδωσε το κλάσμα αεροπορικού καυσίμου, το οποίο έχει βελτιωμένες φυσικές και χημικές ιδιότητες (96).

Το υδρογόνο θεωρείται ένα από τα πιο υποσχόμενα ανανεώσιμα καύσιμα, καθώς παρουσιάζει υψηλή θερμογόνο δύναμη έως 120,7 MJ/kg. Επιπλέον, όταν χρησιμοποιείται σε κινητήρες εσωτερικής καύσης παράγει μόνο νερό και δεν εκπέμπει αέρια του θερμοκηπίου. Το υδρογόνο που παράγεται από βιοέλαιο ονομάζεται βιοϋδρογόνο και παράγεται είτε με αναμόρφωση με ατμό, είτε με μικροβιακή ηλεκτρόλυση του βιοελαίου που έχει προέλθει από πυρόλυση ή υδροθερμική υγροποίηση της βιομάζας (16). Το υδρογόνο που προκύπτει από την ατμοαναμόρφωση του βιοελαίου σε ένα διωλιστήριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την αναβάθμιση του ίδιου του βιοελαίου προς βιοκαύσιμα μέσω υδρογονοαποξυγόνωσης, αναδεικνύοντας τη μέθοδο αυτή ενδιαφέρουσα για την παραγωγή υδρογόνου (80).

Εκτός από την κλασική ατμοαναμόρφωση, η ηλεκτροχημική σταθεροποίηση και αναβάθμιση του βιοελαίου μπορεί να παράγει υδρογόνο ως παραπροϊόν, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως τελικό καύσιμο, είτε να καταναλωθεί άμεσα για τις ανάγκες των επόμενων σταδίων της υδρογονοαποξυγόνωσης. Παρ' όλα αυτά, η ατμοαναμόρφωση παραμένει η κυριότερη θερμοχημική οδός για παραγωγή βιοϋδρογόνου από βιοέλαιο, με τη συνολική απόδοση να βασίζεται κυρίως στον κατάλληλο καταλύτη, στον σχεδιασμό του αντιδραστήρα και τον έλεγχο του σχηματισμού κωκ. Συμπερασματικά, το βιοέλαιο δεν αποτελεί ένα μόνο τελικό καύσιμο, αλλά μία ενδιαμέση πλατφόρμα από την οποία μπορούν να προκύψουν προϊόντα όπως το βιοντίζελ, το πράσινο ντίζελ, η βιο-βενζίνη, η βιο-κηροζίνη, το συνθετικό ντίζελ, το αέριο σύνθεσης, το βιοϋδρογόνο και αέρια προϊόντα, όπως το μεθάνιο και το LPG (105).

## **7.2 Προϊόντα προστιθέμενης αξίας**

Το βιοέλαιο που προκύπτει από τη θερμοχημική επεξεργασία της βιομάζας δεν θεωρείται μόνο ένα καύσιμο μετά από αναβάθμιση, αλλά χρησιμοποιείται και ως πρώτη ύλη για να παραχθούν βιοπροϊόντα και πολυμερή υψηλής προστιθέμενης αξίας. Η μετατροπή του βιοελαίου σε χρήσιμα προϊόντα έχει αποτελέσει αντικείμενο πολυάριθμων μελετών, που στοχεύουν στην αξιολόγηση της βιωσιμότητας των διαφορετικών μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία του (16). Το βιοέλαιο αποτελεί μίγμα φαινολών, αλδεϋδών, κετονών, φουρανίων, αλκοολών, οξέων, υδρογονανθράκων και πολλών ακόμη ενώσεων. Η σύστασή του εξαρτάται από την πρώτη ύλη, την προεπεξεργασία, τη διεργασία, τις συνθήκες λειτουργίας και τα στάδια αναβάθμισης που θα ακολουθήσουν (40,103).

### **7.2.1 Καρβοξυλικά οξέα**

Τα οξέα που καταγράφονται με τις υψηλότερες περιεκτικότητες στο βιοέλαιο είναι συνήθως το οξικό, το προπιονικό, το λεβουλινικό και τα λιπαρά οξέα. Η ανάκτηση του οξικού οξέος από το βιοέλαιο αποτελεί μια οικονομικά αποδοτική μέθοδο αξιοποίησής του, πέρα από τη χρήση του ως καύσιμο, όπως συμβαίνει επίσης με το γλυκολικό και το μυρμηκικό οξύ (39). Με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα για τη σύσταση του πυρολυτικού ελαίου, μόνο τέσσερα μόρια —η γλυκολαλδεϋδη, το οξικό οξύ, η ακετόλη και η λεβογλυκοζάνη— βρίσκονται σε αρκετά υψηλά ποσοστά (>5 % κ.β.) έτσι ώστε να θεωρείται δικαιολογημένος ο διαχωρισμός και η εμπορική τους διάθεση στην αγορά χημικών. Τα κυριότερα συστατικά με δύο έως τέσσερις άνθρακες (C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>) που

καταγράφονται στο βιοέλαιο είναι η γλυκολαλδεϋδη, το οξικό οξύ, η ακετόλη και το προπιονικό οξύ (49).

### 7.2.2 Φουρφουράλη και άλλα φουρανικά παράγωγα

Οι ενώσεις του φουρανίου αποτελούν ένα μικρότερο, αλλά ιδιαίτερα σημαντικό κλάσμα του βιοελαίου. Η προέλευση των φουρανικών ενώσεων συνδέεται με τη θερμοχημική διάσπαση των υδατανθρακικών κλασμάτων της βιομάζας. Κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης, οι γλυκολυτικοί δεσμοί της κυτταρίνης διασπώνται σε ολιγομερή και ανυδροσάκχαρα, όπως η λεβογλυκοζάνη, ενώ η δευτερογενής πυρόλυση οδηγεί σε μικρότερα μόρια, όπως αλδεϋδες, κετόνες, φουράνια και οξέα. Η θερμική αποδόμηση της ημικυτταρίνης παράγει φουράνια, όπως φουρφουράλη και HMF, σε συνδυασμό με οξικό οξύ και αλδεϋδες (7). Η φουρφουράλη αποτελεί ένα από τα πιο χαρακτηριστικά αλδεϋδικά συστατικά του βιοελαίου. Σε μια έρευνα με επεξεργασμένα κελύφη από ηλιόσπορο, διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωση φουρφουράλης έφτασε το 97%, με την απόδοση της διεργασίας να φτάνει το 33% (39). Έχει σημειωθεί επίσης ότι με τη βοήθεια του νερού μπορούν να διαχωριστούν σάκχαρα και πολικές ενώσεις, όπως το λεβουλινικό οξύ και η φουρφυλική αλκοόλη, από τις φαινολικές ενώσεις, επειδή τα σάκχαρα με εξαμελείς δακτυλίους, το λεβουλινικό οξύ και η φουρφυλική αλκοόλη, μπορούν να μετατραπούν, μέσω όξινης κατάλυσης, σε λεβουλινικό οξύ, το οποίο αποτελεί ενδιαμέσο χημικό για την παραγωγή άλλων προϊόντων προστιθέμενης αξίας (80).

### 7.2.3 Κετόνες και αλδεϋδες

Οι αλδεϋδες και οι κετόνες θεωρούνται επίσης μια σημαντική κατηγορία προϊόντων προστιθέμενης αξίας. Οι αλδεϋδες συνήθως βρίσκονται σε ποσοστά μικρότερα από 25% και βασικά τους συστατικά είναι η φουρφουράλη, η γλυκολαλδεϋδη και η υδροξυακεταλδεϋδη, ενώ η υδροξυακετόνη αποτελεί μια από τις πιο συχνά απαντούμενες κετόνες (39).

Η υδροξυακεταλδεϋδη παρουσιάζει ξεχωριστή αξία, καθώς μπορεί να αποτελέσει πρόδρομη ένωση για τη σύνθεση αιθυλενογλυκόλης μέσω της διεργασίας της υδρογόνωσης ή της ζύμωσης. Παράλληλα, έχει επίσης αναφερθεί ως παράγοντας αμαύρωσης των τροφίμων με αποτέλεσμα η χρησιμότητά της να μην περιορίζεται μόνο στη χημική παραγωγή, αλλά να φτάνει μέχρι και τον κλάδο των τροφίμων (49). Επιπλέον, κλάσματα βιοελαίου που περιέχουν πολλές αλδεϋδες και φαινόλες έχουν προταθεί για τη μερική

υποκατάσταση φαινολικών πρώτων υλών σε ρητίνες τύπου resol, αλλά και στη σύνθεση αφρών πολυουρεθάνης (39).

Από τη μεριά των κετονών, η ακετόλη λόγω της μεγάλης δραστηριότητας και της χρησιμότητάς της στην οργανική σύνθεση, θεωρείται βασικό ενδιάμεσο προϊόν για τη χημική βιομηχανία. Η παρουσία των υδροξυλικών και των καρβονυλικών ομάδων που έχει στη δομή της, της επιτρέπει τη συμμετοχή σε ένα μεγάλο αριθμό αντιδράσεων, όπως η αφυδάτωση, η υδρογόνωση, η οξείδωση και ο πολυμερισμός. Επίσης, ενώσεις όπως η προπυλενογλυκόλη, η ακετόνη, η ακρολεΐνη, τα φουρανικά παράγωγα και η προπιοναλδεΐδη αποτελούν παραδείγματα προϊόντων που προέρχονται από την ακετόλη. Παράλληλα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα στις βιομηχανίες τροφίμων, κλωστοϋφαντουργίας και καλλυντικών. Όπως αναφέραμε και παραπάνω, η γλυκολαλδεΐδη και η ακετόλη συγκαταλέγονται στις τέσσερις ενώσεις που βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις, με τη γλυκολαλδεΐδη να περιέχεται σε ποσοστό 1,0–13,7 % κ.β. σε τυπικά μείγματα βιοελαίου, ενώ η ακετόλη βρίσκεται σε επίπεδα από 2,6 έως 8,6 % κ.β (49).

#### 7.2.4 Φαινολικές ενώσεις

Οι φαινολικές ενώσεις αποτελούν συχνά το μεγαλύτερο κλάσμα του βιοελαίου, επειδή προέρχονται από τη λιγνίνη. Η φαινόλη, η γουαϊακόλη, η κρεσόλη, η ευγενόλη, η κατεχόλη και η συριγγόλη συνιστούν τα κυριότερα φαινολικά συστατικά του βιοελαίου, ενώ έχουν αναφερθεί και βιοέλαια με παράγωγα φαινόλης που φτάνουν έως και 90% (39). Οι μονοφαινολικές ενώσεις του βιοελαίου βρίσκουν εφαρμογές στη χημική βιομηχανία, στα φαρμακευτικά προϊόντα, στην επεξεργασία τροφίμων και στην παραγωγή ρητινών. Οι ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΐδης χρησιμοποιούνται ως συγκολλητικά σε σύνθετα ξύλου, ενώ οι φαινόλες που προέρχονται από βιοέλαιο μπορούν να υποκαταστήσουν εν μέρει τη φαινόλη πετρελαϊκής προέλευσης (96). Ο διαχωρισμός της φαινόλης από το βιοέλαιο μπορεί να γίνει επίσης με τη χρήση οργανικών διαλυτών μέσω της διαδικασίας της εκχύλισης. Επιπλέον, έχει αναφερθεί πως με τη μέθοδο της διαδοχικής εκχύλισης με χλωροφόρμιο και οξικό αιθυλεστέρα, διαχωρίστηκε το 62,2 % κ.β. των φουρανίων, των κετονών, των αλκοολών και των φαινολικών ενώσεων από το βιοέλαιο (16).

#### 7.2.5 Σάκχαρα

Τα σάκχαρα, και κυρίως τα ανυδροσάκχαρα, αποτελούν ένα ακόμη σημαντικό κλάσμα προϊόντων προστιθέμενης αξίας. Στο βιοέλαιο, η λεβογλυκοζάνη, η κελλοβιοζάνη και η

κελλοτριοζάνη αναφέρονται ως οι κύριοι υδατάνθρακες, , με περιεκτικότητα που κυμαίνεται μεταξύ 12–17 % κ.β.. Η σημασία τους είναι μεγάλη, επειδή δεν αποτελούν μόνο δείκτες της αποδόμησης της κυτταρίνης, αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως βασικά υλικά σε επόμενα βήματα της βιομηχανικής επεξεργασίας. Πιο συγκεκριμένα, η λεβογλυκοζάνη μπορεί να μετατραπεί σε γλυκόζη με υδρόλυση και να χρησιμοποιηθεί έμμεσα για την παραγωγή βιοαιθανόλης, ενώ έχει αναφερθεί και η δυνατότητα αξιοποίησής του για την παραγωγή λιπαρών οξέων (49). Το γεγονός ότι η καταλυτική πυρόλυση μπορεί να κάνει την παραγωγή πιο εκλεκτική προς τη λεβογλυκοζάνη, κάνει την ένωση αυτή ακόμη πιο σημαντική. Επίσης, αναφέρεται πως η χρήση του καταλύτη  $Zn_4Fe-C500$  μείωσε τη θερμοκρασία πυρόλυσης της κυτταρίνης στους 300 °C, επιτυγχάνοντας απόδοση λεβογλυκοζάνης 80,1 % κ.β. (7). Εκτός από το βιοέλαιο, η λεβογλυκοζάνη αξιοποιείται σε φαρμακευτικές εφαρμογές, περιλαμβάνοντας τη σύνθεση φαρμάκων, βιολογικά δραστικών ενώσεων, αρωμάτων και φυτοφαρμάκων. Παρόλα αυτά, η ανάκτησή της είναι δύσκολη λόγω της σύνθετης χημικής της δομής της κολλώδους υφής που εμφανίζει το σάκχαρο όταν αραιωθούν οι φαινόλες, της καθαρότητας των κρυστάλλων της λεβογλυκοζάνης και του κεφαλαιουχικού κόστους των σταδίων αναβάθμισης που απαιτούνται για την εξαγωγή κρυστάλλων του σακχάρου (96).

Συνοψίζοντας, τα προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας που προκύπτουν από το βιοέλαιο περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα ενώσεων που αποτελείται από οργανικά οξέα, φουράνια, κετόνες, αλδεΐδες, φαινολικά παράγωγα και σάκχαρα. Γι' αυτόν τον λόγο, η εκχύλιση και ο διαχωρισμός σε κλάσματα θεωρούνται πολύ καλές μέθοδοι βελτίωσης, επειδή διαχωρίζουν το σύνθετο μίγμα των ενώσεων του βιοελαίου σε διακριτά λεπτά χημικά και σε κλάσματα εμπλουτισμένα σε ορισμένες κατηγορίες ενώσεων (103).

## 8. Τεχνοοικονομική ανάλυση του βιοελαίου, προκλήσεις και περιορισμοί στην κλιμάκωση

### 8.1 Κόστος διαδικασίας παραγωγής και αναβάθμισης του βιοελαίου

Η οικονομική ανάλυση διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην αξιολόγηση της σκοπιμότητας και της βιωσιμότητας των τεχνολογιών παραγωγής βιοελαίου, καθώς επιτρέπει τον υπολογισμό του κεφαλαιουχικού και του λειτουργικού κόστους, την αξιολόγηση της κερδοφορίας και την εξέταση της βιωσιμότητας από τη χρήση διαφορετικών πρώτων υλών. Επιπλέον, η τεχνοοικονομική ανάλυση των διεργασιών δεν βοηθά μόνο στην κατανόηση της δομής του κόστους, αλλά στον εντοπισμό βελτιώσεων της διεργασίας, ενώ μέσω αυτής υποστηρίζονται οι στρατηγικές για την εμπορική αξιοποίηση των θερμοχημικών τεχνολογιών των βιοκαυσίμων (15).

Σύμφωνα με τεχνοοικονομικές μελέτες για το βιοέλαιο πυρόλυσης, το μεγαλύτερο μέρος του κόστους παραγωγής προκύπτει από την αγορά, τη μεταφορά και την ξήρανση της πρώτης ύλης, καθώς και από την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας κατά τη διεργασία της πυρόλυσης. Το κόστος της ηλεκτρικής κατανάλωσης μπορεί να μειωθεί εάν χρησιμοποιηθεί περίπου το 18% του βιοελαίου σε κινητήρες ντίζελ για την παραγωγή ενέργειας, ενώ περαιτέρω μείωση του κόστους επιτυγχάνεται με την πώληση του βιοεξανθρακώματος. Για καλλιέργειες όπως η ιτιά και ο μίσχανθος, το κόστος παραγωγής από την ταχεία πυρόλυση υπολογίζεται μεταξύ 12 και 26 δολάρια/GJ (91). Η πυρόλυση, λόγω της ικανότητάς της να επεξεργάζεται διάφορες πρώτες ύλες, απαιτεί σημαντικά αρχικά κεφάλαια, αλλά είναι κατάλληλη για αποκεντρωμένα συστήματα, παρουσιάζοντας μέτρια απόδοση και χαμηλά λειτουργικά έξοδα, ενώ παράγει ταυτόχρονα τόσο βιοέλαιο, όσο και βιοεξανθράκωμα. Σε αντίθεση, η υδροθερμική υγροποίηση είναι η ακριβότερη θερμοχημική διεργασία, επειδή απαιτεί αντιδραστήρες υψηλής πίεσης και εξοπλισμό ανθεκτικό στη διάβρωση, ενώ η πυρόλυση παραμένει μια από τις πιο συμφέρουσες επιλογές λόγω του χαμηλότερου κόστους, ιδιαίτερα όταν συνδυάζεται με τεχνολογίες αναβάθμισης και ελέγχου εκπομπών (70).

Το κόστος της αναβάθμισης αλλάζει ανάλογα με τη μέθοδο που επιλέγεται, καθώς οι τεχνικές αναβάθμισης του βιοελαίου ταξινομούνται σε φυσικές, χημικές και άλλες προσεγγίσεις με διαφορετικές απαιτήσεις διεργασίας. Στη σύγκριση των μεθόδων, η

γαλακτωματοποίηση αναφέρεται ως μια απλή διαδικασία, αλλά με υψηλή ενεργειακή κατανάλωση και υψηλό κόστος επιφανειοδραστικών ουσιών, η ατμοαναμόρφωση θεωρείται δαπανηρή λόγω των υψηλών θερμοκρασιών, η υδρογονοεπεξεργασία παρουσιάζει δυσκολίες εξαιτίας του πολύπλοκου εξοπλισμού, της εύκολης απόφραξης του αντιδραστήρα, της ανάγκης για υψηλής καθαρότητας υδρογόνου (εξαιρετικά ακριβό αντιδραστήριο, ειδικά όταν δεν παράγεται *in situ*) και της απενεργοποίησης του καταλύτη, η εστεροποίηση ξεχωρίζει λόγω της απλότητας και του χαμηλού κόστους ορισμένων διαλυτών που χρησιμοποιεί (17).

Η τεχνοοικονομική ανάλυση εξετάζει ταυτόχρονα τις τεχνικές και τις οικονομικές πλευρές του προϊόντος, υπολογίζοντας όλες τις σχετικές δαπάνες και τις τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται στη διεργασία, ενώ η ελάχιστη τιμή πώλησης καυσίμου (MFSP) χρησιμοποιείται ως βασικός δείκτης για τον έλεγχο της οικονομικής σκοπιμότητας. Αν και τα καύσιμα από βιομάζα είναι συνήθως ακριβότερα από τη βενζίνη και το ντίζελ το κόστος παραγωγής για το ακατέργαστο βιοέλαιο έχει υπολογιστεί στα 2,08 δολάρια/gal με εσωτερικό βαθμό απόδοσης 10%, ενώ σε περιπτώσεις όπου το βιοέλαιο συνδυάζεται με αέριο έλαιο κενού οι αντίστοιχες τιμές MFSP υπολογίστηκαν σε 2,63 και 2,60 δολάρια/gal (42). Επιπλέον, το βιοέλαιο μπορεί να θεωρηθεί οικονομικό καύσιμο για λέβητες, καθώς το κόστος του υπολογίζεται στα 7,62 δολάρια/GJ με βάση την κατώτερη θερμογόνο δύναμη. Ωστόσο, η απευθείας καύση του παρουσιάζει ακόμα τεχνικές δυσκολίες, όπως σχηματισμός κωκ, γήρανση, διαχωρισμός φάσεων και διάβρωση. Αντιθέτως, η παραγωγή βιοκαυσίμου μέσω υδρογονοαποξυγόνωσης δεν θεωρείται ακόμη τεχνοοικονομικά εφικτή, καθώς η τιμή του προϊόντος υπολογίζεται από 2,11 έως 6,55 \$/gal και τα κύρια προβλήματα παραμένουν το υψηλό κόστος υδρογόνου και καταλύτη, οι αυστηρές συνθήκες λειτουργίας και η απενεργοποίηση των καταλυτών (80).

Οι τεχνοοικονομικές μελέτες δείχνουν ότι το κόστος παραγωγής βιοελαίου επηρεάζεται άμεσα από το μέγεθος του διυλιστηρίου και τη διαμόρφωση της διεργασίας, με τιμές που κυμαίνονται από 1,73 \$/gal για μονάδα 2,4 μετρικών τόνων/ημέρα έως 0,41 \$/gal για μονάδα 1000 μετρικών τόνων/ημέρα, ενώ για την ταχεία πυρόλυση 2000 τόνων/ημέρα το κόστος ανέρχεται σε 1,09 \$/L, με τις 3000 t/day να ορίζονται ως η οικονομικά βέλτιστη δυναμικότητα. Όσον αφορά την αναβάθμιση του βιοελαίου πυρόλυσης, το κεφαλαιουχικό κόστος καλύπτει το 30–40% των συνολικών εξόδων, η πρώτη ύλη το 30%, ο καταλύτης για την υδρογονοεπεξεργασία το 13–18% και το κόστος εργασίας το 12–15%, ενώ η ανάκτηση

θερμότητας από τα αέρια της πυρόλυσης βοηθά στη μείωση των συνολικών λειτουργικών δαπανών της μονάδας (15).

Σε μια συγκριτική μελέτη ανάμεσα στην πυρόλυση και την υδροθερμική υγροποίηση με πρώτη ύλη τη βαγάσση, η πυρόλυση αναδείχθηκε πιο κερδοφόρα για την παραγωγή βιοκαυσίμου, επειδή η υγροποίηση απαιτεί περισσότερη ενέργεια για την άντληση του υλικού σε υψηλή πίεση, ενώ η χρήση αιθανόλης αυξάνει επιπλέον το λειτουργικό κόστος. Τα συνολικά λειτουργικά έξοδα εκτιμήθηκαν στα 14,57 εκατομμύρια \$/έτος για την υγροποίηση και στα 6,16 εκατομμύρια \$/έτος για την πυρόλυση, ενώ το περιθώριο μονάδας υπολογίστηκε σε  $-0,24$  \$/L και  $-0,21$  \$/L, αντίστοιχα, γεγονός που δείχνει ότι η πυρόλυση πλεονεκτεί οικονομικά σε σχέση με την υγροποίηση (91). Ταυτόχρονα, η αξιοποίηση του βιοεξανθρακώματος ως παραπροϊόν που αποφέρει έσοδα, μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την οικονομική απόδοση του ολοκληρωμένου βιοδιυλιστηρίου. Πιο αναλυτικά, η χρήση του ως στερεό καύσιμο με τιμή 50 \$/MT συνέβαλε κατά 2,8% στα συνολικά έσοδα, η μετατροπή του σε ενεργό άνθρακα με τιμή 1188 \$/MT αύξησε το ποσοστό συμμετοχής στο 51,11%, ενώ η ταυτόχρονη παραγωγή φουρφουράλης ή μικτών αλκοολών μαζί με τα καύσιμα μείωσε την ελάχιστη τιμή πώλησης περίπου στα 2,78 και 2,77 \$/gal (42).

Τέλος, ένα από τα βασικά οικονομικά εμπόδια για την πυρόλυση πριονιδιού είναι το μεγάλο κόστος των εγκαταστάσεων, καθώς απαιτούνται επενδύσεις όχι μόνο για την κατασκευή του αντιδραστήρα αλλά και για τα συστήματα προεπεξεργασίας της τροφοδοσίας, τους καταλύτες, τον έλεγχο των εκπομπών και τον αναλυτικό εξοπλισμό. Παράλληλα, η αβεβαιότητα στην αγορά, οι διακυμάνσεις στην ποιότητα και τα προβλήματα στην αλυσίδα εφοδιασμού απαιτούν την τυποποίηση των διεργασιών, την ανάπτυξη οικονομικών καταλυτών, την ένταξη του βιοελαίου στις υπάρχουσες υποδομές καυσίμων και την κατάλληλη πολιτική στήριξη, ώστε να ενισχυθεί η εμπορική βιωσιμότητα της τεχνολογίας (70).

## 8.2 Προκλήσεις για τη μεταφορά θερμότητας και το σχεδιασμό του αντιδραστήρα

Η κλιμάκωση των διεργασιών πυρόλυσης και αναβάθμισης από εργαστηριακή κλίμακα σε πιλοτική και εμπορική λειτουργία, παρουσιάζει σοβαρά τεχνικά και οικονομικά προβλήματα, ενώ η ομοιόμορφη μεταφορά θερμότητας, που χρειάζεται για να παραμένει σταθερή η ποιότητα του βιοελαίου, γίνεται ολοένα δυσκολότερη σε μεγαλύτερες κλίμακες.

Στους αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης και συστήματα κοχλία εμφανίζονται συχνά θερμοκρασιακές διαβαθμίσεις και τοπικές υπερθερμάνσεις, οι οποίες οδηγούν στη δημιουργία πίσσας ή εξανθρακώματος. Επιπλέον, οι αλλαγές στα χαρακτηριστικά της βιομάζας, όπως η υγρασία και το μέγεθος των σωματιδίων, προκαλούν διακυμάνσεις στην απόδοση και στην ποιότητα του βιοελαίου (7).

Οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης χρησιμοποιούνται συχνά σε εργαστηριακές μελέτες λόγω της απλότητας του σχεδιασμού και της ευκολίας λειτουργίας τους, η αποτελεσματικότητά τους σε βιομηχανική κλίμακα δεν έχει επιβεβαιωθεί πλήρως στην πράξη. Ο χαμηλός ρυθμός μεταφοράς θερμότητας αποτελεί τον βασικό περιορισμό, γεγονός που δυσχεραίνει την κλιμάκωση της διεργασίας, ενώ η ασυνεχής ή ημιασυνεχής λειτουργία τους, ο μεγάλος χρόνος παραμονής των στερεών και η δυσκολία απομάκρυνσης του εξανθρακώματος περιορίζουν τη συνεχή και αποδοτική παραγωγή βιοελαίου (41). Οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης θεωρούνται ιδανικοί για πρώτες ύλες με μικρό μέγεθος σωματιδίων, επειδή προσφέρουν εξαιρετικά χαρακτηριστικά μεταφοράς θερμότητας και μάζας, ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας, συνεχή λειτουργία και υψηλές αποδόσεις σε βιοέλαιο. Παρόλα αυτά, η λειτουργία τους είναι πιο περίπλοκη και απαιτεί περισσότερα συστήματα ελέγχου, ενώ στην περίπτωση των κλινών φυσαλίδων (bubbling fluidized beds) το υγρό προϊόν μπορεί να επιμολυνθεί από λεπτή σκόνη εξανθρακώματος σε ποσοστό μέχρι 15 % κ.β., ανάλογα με τον σχεδιασμό του αντιδραστήρα και την ταχύτητα του αερίου (70). Στους αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης φυσαλίδων, η συνεχής ροή αδρανούς αερίου προς τα πάνω μέσα από μια κλίνη που περιέχει θερμαινόμενο υλικό και αλεσμένη βιομάζα δημιουργεί ομοιόμορφο θερμοκρασιακό προφίλ και μεγάλη ικανότητα αποθήκευσης θερμότητας, με αποτέλεσμα να ευνοείται ο υψηλός ρυθμός θέρμανσης και η υψηλή απόδοση βιοελαίου. Αντίθετα, στους αντιδραστήρες κυκλοφορούσας κλίνης (circulating fluidized bed reactors) η μεγαλύτερη ταχύτητα του αερίου οδηγεί στην ανακύκλωση της άμμου και του εξανθρακώματος με τη βοήθεια κυκλώνων και καυστήρα αλλά ο σχεδόν ίσος χρόνος παραμονής ατμών και βιοεξανθρακώματος οδηγεί συχνά στην παραγωγή βιοελαίου με υψηλότερη περιεκτικότητα σε βιοεξανθράκωμα (104).

Η αποξεστική πυρόλυση παρουσιάζει σημαντικές διαφορές από τις υπόλοιπες μεθόδους, επειδή η θερμότητα μεταφέρεται από την επιφάνεια του αντιδραστήρα στη βιομάζα υπό την επίδραση εξωτερικής πίεσης, με αποτέλεσμα τη γρήγορη απομάκρυνση των πτητικών, ενώ παράλληλα αναπτύσσεται μια έντονη θερμοκρασιακή κλίση στην

επιφάνεια του σωματιδίου. Σε αυτούς τους αντιδραστήρες, η αντίδραση συμβαίνει μόνο σε μια λεπτή επιφάνεια και όχι στο εσωτερικό της βιομάζας. Η απόδοση εξαρτάται έντονα από την πίεση που εφαρμόζεται, την επαφή με τη θερμή επιφάνεια και τη θερμοκρασία της επιφάνειας του αντιδραστήρα, ενώ προβλήματα όπως η χαμηλή μηχανική αντοχή, οι απώλειες ενέργειας και ο σχηματισμός άνθρακα αποτελούν εμπόδια για τη συστηματική χρήση τους (41).

Κατά τη διεργασία αναβάθμισης του βιοελαίου μέσω υδρογονοαποξυγόνωσης, η σύγκριση ανάμεσα στους αντιδραστήρες ασυνεχούς και συνεχούς λειτουργίας, δείχνει σημαντικές διαφορές ως προς τη μεταφορά μάζας και ενέργειας, τον έλεγχο των παραμέτρων και την προοπτική κλιμάκωσης. Οι αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας προσφέρουν καλύτερη ανάμιξη των αντιδρώντων, πιο αποδοτική μεταφορά θερμότητας και μάζας ανάμεσα στις φάσεις, χαμηλότερο λειτουργικό κόστος και μεγαλύτερη ασφάλεια, ενώ ταυτόχρονα επιτυγχάνουν υψηλότερο βαθμό αποξυγόνωσης και σε μικρότερο σχηματισμό κωκ σε σχέση με τους αντιδραστήρες ασυνεχούς λειτουργίας (17). Αν και η υδρογονοαποξυγόνωση είναι πολύ αποτελεσματική στην απομάκρυνση του οξυγόνου από εστέρες, αλδεΐδες, φαινόλες, κετόνες και οξέα, η πλήρης αποξυγόνωση του βιοελαίου δεν αποτελεί πάντα επιθυμητό στόχο από την άποψη του σχεδιασμού της διεργασίας. Λόγω του έντονα εξώθερμου χαρακτήρα των αντιδράσεων HDO, η πλήρης αποξυγόνωση μπορεί να προκαλέσει τοπικές υπερθερμάνσεις και θερμική διαφυγή ιδιαίτερα σε συστήματα ασυνεχούς λειτουργίας ή σταθερής κλίνης, ενώ πολύ υψηλές πιέσεις υδρογόνου και θερμοκρασίες άνω των 400 °C ευνοούν ανεπιθύμητο cracking και χαμηλή απόδοση σε καύσιμα αεροπορίας (104). Όσον αφορά την καταλυτική πυρόλυση και ειδικότερα την καταλυτική υδρογονοπυρόλυση, αυτή αυξάνει την πολυπλοκότητα του αντιδραστήρα, επειδή η *in situ* αποξυγόνωση βελτιώνει την ποιότητα του υγρού προϊόντος αλλά συνοδεύεται από ταχεία εναπόθεση κωκ και γήρανση του καταλύτη, καθιστώντας αναγκαία την τακτική αναγέννηση ή την αντικατάσταση του καταλύτη (7).

Συνολικά, ο τρόπος που σχεδιάζεται και λειτουργεί ο αντιδραστήρας επηρεάζει άμεσα τη συνολική απόδοση της διεργασίας, τη διαμόρφωση του συστήματος και τις ενεργειακές απαιτήσεις, ενώ τα φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας και μάζας αποτελούν ένα από τα μεγαλύτερα εμπόδια στην πυρόλυση. Επειδή οι αντιδράσεις πυρόλυσης είναι ενδόθερμες, η αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, η μείωση της υγρασίας της τροφοδοσίας κάτω από περίπου 10% και η άλεση της βιομάζας σε λεπτότερα σωματίδια 2–3 mm ενισχύουν την

απόδοση σε βιοέλαιο, αλλά την ίδια στιγμή η μέθοδος μεταφοράς θερμότητας καθορίζει το μέγεθος, την πολυπλοκότητα και τη δυνατότητα κλιμάκωσης του συστήματος (70).

### 8.3 Ο χρόνος ζωής του καταλύτη και η αναγέννησή του

Η σταθερότητα και η αναγέννηση των καταλυτών αποτελούν καθοριστικούς παράγοντες για την εμπορική βιωσιμότητα τόσο της καταλυτικής πυρόλυσης όσο και των διεργασιών HDO. Σε συνεχή λειτουργία, οι καταλύτες δέχονται μεγάλες θερμικές και χημικές πιέσεις που οδηγούν σε απενεργοποίηση μέσω απόθεσης κωκ, συσσωμάτωσης, δηλητηρίασης από ενώσεις θείου και αζώτου και απώλειας της διασποράς των ενεργών μετάλλων (7). Ο σχηματισμός κωκ προκύπτει από τον πολυμερισμό ακόρεστων υδρογονανθράκων και την πολυσυμπύκνωση οξυγονωμένων οργανικών ενώσεων, με αποτέλεσμα να προκαλείται φράξιμο των πόρων του καταλύτη. Αυτό το πρόβλημα είναι ακόμα πιο έντονο σε υλικά με μικρούς πόρους, όπως οι ζεόλιθοι, ενώ οι φαινολικές ενώσεις λειτουργούν ως σημαντικοί πρόδρομοι του κωκ (17).

Στους καταλύτες HZSM-5, τα μεγάλα μόρια δυσκολεύονται να κινηθούν μέσα στους μικρούς πόρους, γεγονός που επηρεάζει αρνητικά την καταλυτική απόδοση, καθώς ο ρυθμός με τον οποίο εξέρχονται τα προϊόντα πυρόλυσης από τους πόρους είναι ιδιαίτερα χαμηλός. Ταυτόχρονα, η υψηλή οξύτητα των καταλυτών αυτών ευνοεί τον σχηματισμό κωκ και μειώνει τον χρόνο ζωής τους, γι' αυτό είναι απαραίτητο να βελτιωθεί η διάχυση και η οξύτητα, αλλά και να αναπτυχθούν νέα, πολυλειτουργικά υλικά (12).

Η συσσωμάτωση ή θερμική γήρανση του καταλύτη προκαλεί τη μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας του καταλύτη, λόγω της ανάπτυξης των κρυσταλλιτών, της κατάρρευσης των πόρων και της δομικής υποβάθμισής του. Κατά την υδρογονοαποξυγόνωση της γουαϊακόλης, η δραστηριότητα του καταλύτη  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  μειώθηκε από 100% σε 10% μέσα σε μόλις 8 ώρες, ενώ παράγοντες όπως είναι το νερό και το  $\text{CO}$ , αποτελούν τις κύριες αιτίες δηλητηρίασης του καταλύτη (17). Σε βιομηχανικό επίπεδο, οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην HDO και την υδρογονοπυρόλυση, θα πρέπει να διατηρούν δραστηριότητα και εκλεκτικότητα για περισσότερο από 500 ώρες συνεχούς λειτουργίας. Πρόσφατες εξελίξεις για διλειτουργικούς καταλύτες, όπως ο  $\text{Ni-Fe}/\text{ZSM-5}$  και ο  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , δείχνουν ότι μπορούν να αντέξουν από 350 έως 1500 ώρες και εκλεκτικότητα προς υδρογονάνθρακες της περιοχής diesel έως 70 % κ.β, ενώ η ιεραρχική δομή των πόρων τους, συνδέεται με περιορισμό του κωκ μέσω βελτιωμένης μεταφοράς μάζας (7).

Στην ατμοαναμόρφωση του βιοελαίου, μια αποτελεσματική λύση είναι η χρήση δύο κλινών, στις οποίες η μία κλίνη χρησιμοποιείται για την αντίδραση και η άλλη για αναγέννηση του καταλύτη με αεριοποίηση ή οξείδωση. Επιπλέον, η καταλυτική αναμόρφωση δύο σταδίων μειώνει τις πρόδρομες ενώσεις του κωκ κατά το αρχικό στάδιο, περιορίζοντας την εναπόθεσή του στο δεύτερο, σταθεροποιώντας έτσι τη δραστηριότητα του καταλύτη σε μακρόχρονη λειτουργία (91). Ο κύκλος ζωής των καταλυτών περιορίζεται σε πολλές περιπτώσεις κάτω από το όριο των 200 ωρών εξαιτίας του σχηματισμού κωκ, παρά τις σημαντικές τεχνολογικές προόδους. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα κρίσιμο, καθώς η αναβάθμιση του βιοελαίου αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο μέρος του συνολικού κόστους παραγωγής βιοκαυσίμου και η αποδοτικότητα των διεργασιών μετεπεξεργασίας βασίζεται κυρίως στο αν μπορούν να επιτύχουν σωστή υδρογόνωση και απομάκρυνση του οξυγόνου (105).

Τέλος, οι μέθοδοι αναγέννησης σε πραγματικό χρόνο, όπως η οξειδωτική απομάκρυνση του κωκ και τα συστήματα περιστρεφόμενης κλίνης παρουσιάζουν αυξανόμενο ενδιαφέρον επειδή επιτρέπουν την εναλλαγή ανάμεσα στην αντίδραση και την αναγέννηση του καταλύτη, χωρίς να χρειάζεται πλήρη διακοπή της διεργασίας. Παρ' όλα αυτά, η αναγέννηση μπορεί να καταστρέψει τη δομή του υποστρώματος ή να οδηγήσει σε απώλεια των μετάλλων του καταλύτη, γι' αυτό απαιτείται περαιτέρω μελέτη της κινητικής αναγέννησης, της θερμικής σταθερότητας και της επαναχρησιμοποίησης ώστε οι μονάδες επεξεργασίας βιομάζας να μπορούν να λειτουργούν για μεγάλα χρονικά διαστήματα (7).

## **8.4 Απαιτήσεις υδρογόνου στην παραγωγή βιοελαίου**

Το υδρογόνο είναι απαραίτητο κυρίως κατά την αναβάθμιση του βιοελαίου, όπου η απομάκρυνση του οξυγόνου είναι αναγκαία για τη μετατροπή του σε υδρογονάνθρακες υψηλότερης ποιότητας, κατάλληλους για καύσιμα. Ειδικότερα, η υδρογονοαποξυγόνωση και η καταλυτική υδρογονοπυρόλυση θεωρούνται ως βασικές διεργασίες για την αποξυγόνωση του βιοελαίου, αλλά και ως διεργασίες με σημαντικές απαιτήσεις σε υδρογόνο, οι οποίες επηρεάζουν άμεσα την πρακτική εφαρμογή και την οικονομική τους βιωσιμότητα. Η κατανάλωση υδρογόνου κατά την υδρογονοαποξυγόνωση μεταβάλλεται σημαντικά ανάλογα με τη σύσταση της πρώτης ύλης, τον τύπο του καταλύτη και τις συνθήκες αντίδρασης. Για βιοέλαια που προέρχονται από λιγνοκυτταρινούχο βιομάζα, η απαιτούμενη ποσότητα κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 50–70 g H<sub>2</sub> ανά kg βιομάζας κυρίως

επειδή πρέπει να απομακρυνθεί το υψηλό ποσοστό οξυγόνου του βιοελαίου, το οποίο συνήθως βρίσκεται στο εύρος 20–40 % κ.β. (7).

Εκτός από την ποσότητα του υδρογόνου που καταναλώνεται, ενεργειακή επιβάρυνση προκαλεί και η συμπίεσή του στις πιέσεις λειτουργίας που απαιτεί η HDO (4 έως 60 MPa). Για να επιτευχθεί αυτή η συμπίεση, χρειάζονται περίπου 8–15 MJ ανά kg H<sub>2</sub>, γεγονός που αυξάνει τις ενεργειακές ανάγκες και το λειτουργικό κόστος της διεργασίας. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία για την υδρογονοαποξυγόνωση του βιοελαίου, σε διεργασίες ασυνεχούς λειτουργίας, η κατανάλωση υδρογόνου είναι περίπου 100–300 NL/kg βιοελαίου, ενώ σε διεργασίες συνεχούς λειτουργίας η τιμή αυτή φθάνει περίπου τα 600 NL/kg βιοελαίου (7,80). Άλλες μελέτες δείχνουν ότι η επεξεργασία του βιοελαίου με υδρογόνο γίνεται συνήθως μεταξύ 200 και 500 °C με πίεση από 3 έως 30 MPa, ενώ για αποτελεσματική αποξυγόνωση συχνά απαιτούνται θερμοκρασίες 300–400 °C και υψηλές πιέσεις, οι συνθήκες αυτές διασφαλίζουν τη διατήρηση του νερού στην υγρή φάση και αποφεύγεται ο υπερβολικός σχηματισμός στερεού άνθρακα (50,91). Η επίδραση της πίεσης του υδρογόνου είναι καθοριστική και σε επίπεδο εκλεκτικότητας. Υπό συνθήκες χαμηλής αρχικής πίεσης, η υδρογόνωση γίνεται πιο εύκολα από την αποξυγόνωση, ενώ η αύξηση της πίεσης ενισχύει τις αντιδράσεις αποξυγόνωσης και μπορεί να περιορίσει τον σχηματισμό αερίων και κωκ, βελτιώνοντας ταυτόχρονα τη θερμογόνο δύναμη του προϊόντος (36).

Μια εναλλακτική προσέγγιση για τη μείωση της εξάρτησης από εξωτερική τροφοδοσία υδρογόνου είναι η χρήση ενώσεων-δοτών υδρογόνου μέσα στο ίδιο το στάδιο αναβάθμισης. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν αλκοόλες, όπως η μεθανόλη, αιθανόλη και ισοπροπανόλη, αλλά και ενώσεις όπως το μυρμηκικό οξύ, η τετραλίνη και η δεκαλίνη, οι οποίες διασπώνται κατά την αντίδραση και απελευθερώνουν υδρογόνο, διευκολύνοντας τη μερική αποξυγόνωση και τη σταθεροποίηση του βιοελαίου (7). Παράλληλα, η ηλεκτροκαταλυτική υδρογόνωση παρουσιάζεται ως μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική έναντι της συμβατικής υδρογόνωσης, επειδή αξιοποιεί τα πρωτόνια που παράγονται από την οξείδωση του νερού σε ηλεκτρολυτικό κελί με μεμβράνη και έτσι δεν απαιτείται εξωτερική παροχή υδρογόνου υπό υψηλή πίεση και θερμοκρασία (50,91).

Αν και οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν υδρογόνο λειτουργούν πολύ καλά, το υψηλό κόστος του υδρογόνου παραμένει ένας από τους βασικότερους ανασταλτικούς παράγοντες για τη βιομηχανική εφαρμογή τους. Οι τεchnοοικονομικές μελέτες της υδρογονοαποξυγόνωσης επισημαίνουν ότι μεγάλο μέρος του συνολικού κόστους παραγωγής συνδέεται με το υδρογόνο και τον καταλύτη, ενώ παράλληλα υπογραμμίζεται η

ανάγκη για μεθόδους παραγωγής υδρογόνου υψηλής πίεσης με χαμηλό κόστος (80). Συνεπώς, οι απαιτήσεις υδρογόνου δεν αποτελούν μόνο τεχνικό χαρακτηριστικό των διεργασιών αναβάθμισης του βιοελαίου, αλλά καθοριστικό παράγοντα για τη σκοπιμότητα, την ενεργειακή απόδοση και την προοπτική κλιμάκωσης των διεργασιών αναβάθμισης του βιοελαίου (7).

## 9.Μελλοντικές προοπτικές

Οι μελλοντικές προοπτικές της αξιοποίησης του βιοελαίου συνδέονται με τη βελτιστοποίηση των μεθόδων αναβάθμισης, ώστε να αυξηθούν η ποιότητα και η απόδοση του τελικού προϊόντος. Όσον αφορά την προεπεξεργασία, οι συνθήκες του τερφαρίσματος, πρέπει να ρυθμίζονται ανάλογα με το είδος της βιομάζας, ενώ τα συστήματα έκρηξης ατμού πρέπει να γίνουν πιο οικονομικά στην κατανάλωση ενέργειας και πιο εύκολα στην εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα, κατανοώντας καλύτερα την επίδραση της πίεσης του ατμού και της συχνότητας της εκτόνωσης στη δομή της πρώτης ύλης (50). Παράλληλα, τονίζεται ότι το βιοέλαιο δεν μπορεί ακόμη να αντικαταστήσει άμεσα τα συμβατικά καύσιμα κυρίως επειδή η ανταγωνιστικότητά του παραμένει χαμηλή ακόμη και όταν συνδυάζεται με τεχνικές αναβάθμισης, γεγονός που καθιστά αναγκαίες νέες στρατηγικές για να μειωθεί το κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας, ώστε να είναι δυνατή η επιτάχυνση της εμπορικής αξιοποίησης του. Παράλληλα, η έρευνα πρέπει να ρίξει το βάρος της στη βελτίωση του βιοελαίου ελέγχοντας καλύτερα τη βιομάζα και τις συνθήκες παραγωγής, στην ανάπτυξη νέων σύνθετων καταλυτών καθώς και την φασματοσκοπική και χημική ανάλυση του βιοελαίου και των προϊόντων αναβάθμισης (35).

Όσον αφορά τις μεθόδους μετεπεξεργασίας, απαιτείται βαθύτερη διερεύνηση της χημείας που λαμβάνει χώρα κατά την προσθήκη διαλυτών και τη γαλακτωματοποίηση, λόγω της περιορισμένης γνώσης για τους μηχανισμούς αντίδρασης ανάμεσα στους διαλύτες και στα συστατικά του βιοελαίου. Επιπλέον, η διήθηση μέσω μεμβρανών και η ηλεκτροχημική υδρογόνωση απαιτεί τη χρήση οικονομικότερων και αποδοτικότερων υλικών, καθώς το υψηλό κόστος, η ανάγκη για συχνό καθαρισμό, η κατανάλωση υδρογόνου και οι απαιτήσεις σε ηλεκτρική ενέργεια παραμένουν βασικά εμπόδια για την ευρύτερη εφαρμογή τους (91). Η περαιτέρω εξέλιξη της υδρογονοαποξυγόνωσης θεωρείται κρίσιμη, επειδή η μεγάλη ποικιλία των οργανικών συστατικών του βιοελαίου καθιστά τη διεργασία σύνθετη, ενώ βασικά προβλήματα παραμένουν ο σχηματισμός κωκ και η απώλεια της καταλυτικής απόδοσης. Για να αντιμετωπιστούν αυτά τα προβλήματα, προτείνεται η ρύθμιση παραμέτρων όπως η οξύτητα του καταλύτη, η πίεση, η θερμοκρασία, η χρήση διαλυτών και η διάρκεια της αντίδρασης, σε συνδυασμό με την εφαρμογή κλασμάτωσης και σταθεροποίησης πριν από την HDO, ώστε να περιορίζεται η κωκοποίηση και να διευκολύνεται η αποτελεσματικότερη αποξυγόνωση (36).

Η υδροθερμική επεξεργασία λειτουργεί καλά σε διάφορα υλικά, όπως τα γεωργικά υπολείμματα και τα φύκη, αλλά χρειάζεται περαιτέρω βελτιστοποίηση για τον περιορισμό των ανασταλτικών ενώσεων, ενώ η βιολογική προεπεξεργασία μπορεί να γίνει πιο αποτελεσματική μέσω της ταυτοποίησης μικροοργανισμών με αυξημένη ικανότητα στην αποδόμηση της λιγνίνης. Αντίστοιχα, για τις όξινες και αλκαλικές κατεργασίες προτείνεται η αναζήτηση χημικών που προκαλούν λιγότερη διάβρωση, ενώ στις τεχνικές μετεπεξεργασίας η έρευνα επικεντρώνεται σε ανθεκτικότερους και οικονομικότερους καταλύτες για την υδρογονοκατεργασία, σε ανανεώσιμες πηγές υδρογόνου, σε μικτά υπερκρίσιμα ρευστά, στη δημιουργία καλύτερων μεμβρανών και καταλυτών που ενισχύουν την εστεροποίηση και την επεξεργασία με πλάσμα (50).

Από την πλευρά ενός βιοδιυλιστηρίου, η μελλοντική πρόοδος βασίζεται στην ενσωμάτωση του βιοελαίου σε ολοκληρωμένες αλυσίδες αξιοποίησης, όπου προτείνεται η αρχική απομάκρυνση της υδατικής φάσης, ακολουθεί η λήψη χρήσιμων χημικών ουσιών και στη συνέχεια η αναβάθμιση του οργανικού υπολείμματος προς καύσιμα μεταφορών. Παρόλα αυτά, η εμπορική εφαρμογή αυτής της προσέγγισης παρουσιάζει δυσκολίες εξαιτίας του κόστους και της φθοράς των καταλυτών, αλλά και της ανάγκης για εξειδικευμένους αντιδραστήρες και υψηλές πιέσεις, γι' αυτό η βελτίωση της οικονομικής βιωσιμότητας συνδέεται με καλύτερες αποδόσεις, τη χρήση φθηνών πρώτων υλών ή αποβλήτων, φθινότερο υδρογόνο, μεγαλύτερο χρόνο ζωής των καταλυτών και αξιοποίηση παραπροϊόντων όπως το βιοεξανθράκωμα (42). Σε ανασκοπήσεις που εστιάζουν σε λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες όπως το πριονίδι, υπογραμμίζεται η ανάγκη για βελτίωση των συνθηκών πυρόλυσης, ώστε να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη αποδοτικότητα, ενώ παράλληλα απαιτείται η μελέτη της επίδρασης των ιδιοτήτων της πρώτης ύλης στην απόδοση και στην ποιότητα των προϊόντων. Επιπλέον, υπογραμμίζεται η ανάγκη για τυποποιημένα πρωτόκολλα πυρόλυσης, για ανάπτυξη οικονομικών καταλυτών με βάση το βιοεξανθράκωμα ή άλλα απόβλητα, για μελέτη της αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησής τους, αλλά και για την αποτελεσματικότερη ενσωμάτωση του αναβαθμισμένου βιοελαίου στις ήδη υπάρχουσες ενεργειακές υποδομές (70).

Τέλος, η τεχνοοικονομική ανάλυση αποτελεί το απαραίτητο εργαλείο για την αξιολόγηση όλων αυτών των καινοτομιών, επειδή απαιτούνται συγκρίσεις ανάμεσα στο κόστος και το όφελος, ενιαία μοντέλα που να καλύπτουν όλη την αλυσίδα παραγωγής και εντοπισμός των βασικών παραγόντων που επηρεάζουν το κόστος. Συνεπώς, η εφαρμογή των μεθόδων σε μεγάλη κλίμακα, η ένταξή τους σε προϋπάρχουσες εγκαταστάσεις και η

παράλληλη αξιολόγηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων αποτελούν βασικές προϋποθέσεις ώστε το βιοέλαιο να εξελιχθεί σε μια πραγματική βάση για την παραγωγή βιοκαυσίμων και προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας (50).(38)

## 10. Συμπεράσματα

Η συγκεκριμένη εργασία επικεντρώθηκε στην αξιοποίηση του βιοελαίου ως βασικού ενδιάμεσου προϊόντος για την παραγωγή βιοκαυσίμων και χημικών υψηλής προστιθέμενης αξίας, ενισχύοντας τις προσπάθειες για τη μετάβαση σε μια πιο πράσινη και κυκλική οικονομία. Η αυξανόμενη ανάγκη για απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα σε συνδυασμό με τις περιβαλλοντικές, κοινωνικές και οικονομικές επιπτώσεις που προκαλούν αυτά, οδηγεί στην ανάγκη για νέες τεχνολογίες που θα αξιοποιούν ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Στο πλαίσιο αυτό, η βιομάζα αποτελεί μια ανανεώσιμη πρώτη ύλη με ιδιαίτερη σημασία, καθώς μπορεί να επεξεργαστεί υπολείμματα και απόβλητα, παράγοντας βιοκαύσιμα και άλλα χημικά προϊόντα.

Η μελέτη της βιομάζας έδειξε ότι πρόκειται για μια ευέλικτη πηγή με μεγάλη διαθεσιμότητα, που προσφέρει λύσεις όχι μόνο στον τομέα της ενέργειας, αλλά και στην παραγωγή χημικών προϊόντων. Η ταξινόμηση της βιομάζας σε αμυλούχο/σακχαρούχο, τριγλυκεριδική και λιγνοκυτταρινούχο, έδειξε ότι κάθε τύπος παρουσιάζει διαφορετικά πλεονεκτήματα και περιορισμούς. Η λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα αναδείχθηκε ως η πιο κατάλληλη επιλογή για την παραγωγή βιοελαίου, καθώς δεν ανταγωνίζεται την τροφική αλυσίδα, προσφέρεται σε μεγάλες ποσότητες και προέρχεται από γεωργικά, δασικά και βιομηχανικά υπολείμματα. Παρόλα αυτά, η ανθεκτική δομή της που αποτελείται από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη, παρουσιάζει δυσκολίες στη μετατροπή της και κάνει απαραίτητη την προεπεξεργασία της.

Στη συνέχεια της εργασίας, αναδείχθηκε ο ρόλος του βιοελαίου ως προϊόν το οποίο παράγεται μέσω της θερμοχημικής μετατροπής της βιομάζας. Το βιοέλαιο αποτελεί ένα σύνθετο μείγμα εκατοντάδων οργανικών ενώσεων, με κυριότερες τις φαινόλες, τις κετόνες, τις αλδεΐδες και τα οργανικά οξέα. Από τη μία πλευρά, μέσω αυτών των ενώσεων μπορούν να παραχθούν χημικά προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας, από την άλλη όμως η υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο και νερό, η οξύτητα, η χημική αστάθεια, το αυξημένο ιξώδες και η διαβρωτικότητα περιορίζουν σημαντικά την άμεση χρήση του ως καύσιμο. Έτσι, ένα από τα βασικά συμπεράσματα της εργασίας είναι ότι, το βιοέλαιο έχει μεγάλη αξία ως ενδιάμεσο προϊόν, υπό την προϋπόθεση ότι θα πρέπει να σταθεροποιηθεί και να αναβαθμιστεί, ώστε να ανταποκρίνεται στις ανάγκες των τελικών εφαρμογών.

Πριν από την παραγωγή του βιοελαίου, καθοριστικό ρόλο έχει η προεπεξεργασία της βιομάζας. Η παρούσα εργασία έδειξε ότι η προεπεξεργασία αποτελεί ένα σημαντικό στάδιο, αφού διευκολύνει τη διάσπαση της δομής της βιομάζας, απομακρύνει τα ανεπιθύμητα συστατικά και ενισχύει την απόδοση της διαδικασίας. Το τερφάρισμα αυξάνει την ενεργειακή απόδοση μειώνοντας την υγρασία, η έκρηξη ατμού συμβάλλει στη διάσπαση της δομής της βιομάζας, ενώ η υδροθερμική προεπεξεργασία ευνοεί την αποδόμηση ορισμένων συστατικών. Οι χημικές μέθοδοι, όπως η χρήση οξέων, αλκαλίων και ιοντικών υγρών, είναι αποτελεσματικές στην απελευθέρωση της κυτταρίνης και την αφαίρεση της λιγνίνης, όμως παρουσιάζουν μειονεκτήματα που αφορούν το υψηλό κόστος, τη φθορά των υλικών, την αναγέννηση των διαλυτών και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η βιολογική προεπεξεργασία είναι πιο ήπια, όμως συνήθως απαιτεί μεγαλύτερους χρόνους. Συνεπώς, η προεπεξεργασία αποτελεί καθοριστικό στάδιο καθώς συνδέει τη βελτίωση της τεχνικής απόδοσης με την ανάγκη περιορισμού του συνολικού κόστους.

Η παραγωγή του βιοελαίου αναδείχθηκε ως κρίσιμο στάδιο, επειδή καθορίζει τόσο την ποσότητα όσο και την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Η πυρόλυση, και ιδιαίτερα η ταχεία πυρόλυση, εμφανίζεται ως μία από τις πιο βασικές μεθόδους παραγωγής, καθώς μέσω της εφαρμογής κατάλληλων συνθηκών λειτουργίας επιτυγχάνονται υψηλές αποδόσεις σε υγρό προϊόν. Η σύσταση του βιοελαίου και η κατανομή των προϊόντων επηρεάζονται από τη θερμοκρασία, τον ρυθμό θέρμανσης, τον χρόνο παραμονής των ατμών, το μέγεθος των σωματιδίων και τη διεργασία της ταχείας ψύξης. Η αργή πυρόλυση ευνοεί περισσότερο την παραγωγή στερεού υπολείμματος, η στιγμιαία πυρόλυση απαιτεί πολύ έντονο έλεγχο των συνθηκών, ενώ η καταλυτική πυρόλυση προσφέρει το πλεονέκτημα της άμεσης αναβάθμισης του βιοελαίου, επειδή μπορεί να μειώσει ορισμένες οξυγονούχες ενώσεις βελτιώνοντας τις ιδιότητες του υγρού προϊόντος. Η μελέτη αναδεικνύει την υδροθερμική υγροποίηση ως μια αξιόλογη μέθοδο παραγωγής, με ιδιαίτερο ενδιαφέρον για πρώτες ύλες με υψηλή υγρασία. Σε αντίθεση με την πυρόλυση, δεν απαιτείται προηγούμενη ξήρανση της βιομάζας, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται η μείωση του ενεργειακού κόστους σε ορισμένες εφαρμογές. Από την άλλη επισημαίνεται ότι παρά την αυξημένη χημική σταθερότητα και τη χαμηλότερη συγκέντρωση οξυγόνου στο βιοέλαιο της υδροθερμικής υγροποίησης, η συγκεκριμένη διεργασία απαιτεί υψηλές πιέσεις και εξειδικευμένο εξοπλισμό. Επίσης στην εργασία παρουσιάστηκαν η συνυγροποίηση και η υδρογόνωση, όπου δείχνουν ότι ο συνδυασμός πρώτων υλών προσδίδει μεγαλύτερη ευελιξία στην παραγωγή του βιοελαίου ευνοώντας τη δημιουργία προϊόντων πλούσιων σε

υδρογονάνθρακες. Επομένως, η επιλογή της μεθόδου παραγωγής δεν εξαρτάται μόνο από την απόδοση, αλλά και από το είδος της βιομάζας, το κόστος, και τη δυνατότητα της βιομηχανικής κλιμάκωσης.

Το πιο σημαντικό κομμάτι αυτής της εργασίας είναι η αναβάθμιση του βιοελαίου. Το ακατέργαστο βιοέλαιο έχει χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα, αυξημένη οξύτητα, αστάθεια και αποθηκεύεται δύσκολα, ενώ η υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο εμποδίζει την άμεση χρήση του σε συμβατικούς κινητήρες. Επομένως, η αναβάθμιση δεν αποτελεί απλώς ένα στάδιο βελτίωσης, αλλά βασική προϋπόθεση για την αξιοποίηση του βιοελαίου. Στην παρούσα εργασία η υδρογονοαποξυγόνωση αναδείχθηκε ως μία από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους αναβάθμισης, επειδή απομακρύνει το οξυγόνο κυρίως με τη μορφή νερού και οδηγεί σε προϊόντα με υψηλότερη ενεργειακή αξία. Μέσω αυτής της διεργασίας, το βιοέλαιο μπορεί να αποκτήσει φυσικοχημικές ιδιότητες παρόμοιες με τα συμβατικά καύσιμα. Παρά τα πλεονεκτήματά της, η μέθοδος παρουσιάζει σημαντικά εμπόδια, υψηλές απαιτήσεις σε υδρογόνο, αυξημένες πιέσεις, ανάγκη για ανθεκτικούς καταλύτες και προβλήματα απενεργοποίησης λόγω κωκ. Επομένως, η μελλοντική της εφαρμογή εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα φθηνού υδρογόνου και την ανάπτυξη καταλυτών με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.

Εκτός από την υδρογονοαποξυγόνωση, η καταλυτική πυρόλυση, η εστεροποίηση και οι θερμοχημικές μέθοδοι αναβάθμισης αποτελούν επιπλέον λύσεις στην προσπάθεια βελτίωσης του βιοελαίου. Η καταλυτική πυρόλυση μπορεί να μειώσει την περιεκτικότητα σε οξυγόνο και να οδηγήσει σε ενώσεις χαμηλότερου μοριακού βάρους, όμως συνδέεται με το σχηματισμό κωκ και την απενεργοποίηση καταλυτών. Η εστεροποίηση είναι ιδιαίτερα σημαντική για τη μείωση της οξύτητας, καθώς μετατρέπει τα οργανικά οξέα στους αντίστοιχους εστέρες, βελτιώνοντας τη σταθερότητα και το ιξώδες του βιοελαίου. Οι τεχνικές της απόσταξης υπό κενό και της μοριακής απόσταξης διακρίνονται για την ικανότητά τους να διαχωρίζουν το βιοέλαιο σε ηπιότερες συνθήκες, ενώ οι μεμβράνες, η εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά, η γαλακτωματοποίηση και η εκχύλιση με υπερήχους είναι πιο ήπιες τεχνικές αναβάθμισης.

Η χρήση του αναβαθμισμένου βιοελαίου για την παραγωγή βιοκαυσίμων επιβεβαιώνει τη σημασία του ως ενδιάμεσο προϊόν. Μέσω κατάλληλων διεργασιών μπορεί να οδηγήσει σε βιοντίζελ, πράσινο ντίζελ, βιοβενζίνη, καύσιμα αεροπορίας, αέριο σύνθεσης και βιοϋδρογόνο. Αξίζει να επισημανθεί ότι συγκεκριμένες μέθοδοι, όπως η

υδρογονοκατεργασία και κυρίως η υδρογονοαποξυγόνωση μπορούν να παράγουν υδρογονανθρακικά καύσιμα συμβατά με τις υπάρχουσες υποδομές. Παράλληλα, η αεριοποίηση του βιοελαίου μπορεί επίσης να οδηγήσει σε αέριο σύνθεσης, το οποίο με τη σειρά του μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή συνθετικών καυσίμων ή υδρογόνου. Το βιοέλαιο δεν περιορίζεται μόνο στον τομέα της παραγωγής βιοκαυσίμων. Χημικές ενώσεις όπως οι φαινόλες, τα καρβοξυλικά οξέα, οι κετόνες, οι αλδεΐδες, η φουρφουράλη και τα φουρανικά παράγωγα, καθώς και τα σάκχαρα, μπορούν να αποτελέσουν βάση για χημικά προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας. Έτσι, η παραγωγή βιοκαυσίμων αλλά και χημικών προϊόντων μπορεί να αυξήσει την οικονομική βιωσιμότητα των βιοδιυλιστηρίων.

Η τεχνοοικονομική ανάλυση της εργασίας έδειξε ότι η εμπορική εφαρμογή του βιοελαίου εξακολουθεί να αντιμετωπίζει σοβαρούς περιορισμούς. Παράγοντες όπως το κόστος της πρώτης ύλης, η μεταφορά, η ξήρανση, η κατανάλωση ενέργειας για τη θέρμανση των αντίστοιχων αντιδραστήρων, ο εξοπλισμός, οι απαιτήσεις σε υδρογόνο και οι καταλύτες επηρεάζουν τη βιωσιμότητα της διεργασίας. Σημαντικές δυσκολίες προκαλούνται από τους περιορισμούς στη μεταφορά θερμότητας και τον σχεδιασμό των αντιδραστήρων, ειδικά όταν η διεργασία μεταφέρεται από εργαστηριακή σε βιομηχανική κλίμακα. Ο χρόνος ζωής των καταλυτών και η δυνατότητα αναγέννησής τους είναι παράμετροι μεγάλης σημασίας, διότι η απενεργοποίηση των καταλυτών αυξάνει το κόστος και μειώνει τη σταθερότητα της παραγωγής. Επιπλέον, η ανάγκη για μεγάλες ποσότητες υδρογόνου δημιουργεί ένα από τα μεγαλύτερα εμπόδια για τις διεργασίες αναβάθμισης του βιοελαίου.

Στο τελευταίο κεφάλαιο της εργασίας, οι μελλοντικές προοπτικές επικεντρώνονται στην ανάπτυξη συνδυασμένων διεργασιών και στην βελτιστοποίηση της απόδοσης. Προτεραιότητα δίνεται στην ανάπτυξη σταθερών καταλυτών και στον περιορισμό του κωκ, ενώ παράλληλα απαιτείται η χρήση βιώσιμου υδρογόνου και η συνεπεξεργασία στις υπάρχουσες βιομηχανικές υποδομές. Η χρήση αποβλήτων ως πρώτη ύλη και η δημιουργία βιώσιμων βιοδιυλιστηρίων συμβάλλουν στη μείωση του λειτουργικού κόστους, ενισχύοντας παράλληλα το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας.

Συνοψίζοντας, η εργασία οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αξιοποίηση του βιοελαίου αποτελεί έναν από τους πιο υποσχόμενους πυλώνες της πράσινης χημείας και της κυκλικής οικονομίας, καθώς προσφέρει μια βιώσιμη εναλλακτική στα ορυκτά καύσιμα για την παραγωγή τόσο της ενέργειας (βιοκαύσιμα), όσο και των χημικών υψηλής προστιθέμενης αξίας. Παρά τις προοπτικές του, η ευρεία εμπορική εφαρμογή του βιοελαίου προϋποθέτει

στάδια αναβάθμισης, καθώς η υψηλή οξύτητα, το οξυγόνο και η χημική αστάθεια περιορίζουν την άμεση χρήση του.

## Βιβλιογραφία

Ακολουθούν οι βιβλιογραφικές αναφορές (πηγές) της Εργασίας.

1. Wolf S, Bullard R, Buonocore JJ, Donley N, Farrelly T, Fleming J, et al. Scientists' warning on fossil fuels. *Oxf Open Clim Change*. 2025 Jan 10;5(1):kgaf011. doi:10.1093/oxfclm/kgaf011
2. Osman AI, Chen L, Yang M, Msigwa G, Farghali M, Fawzy S, et al. Cost, environmental impact, and resilience of renewable energy under a changing climate: a review. *Environ Chem Lett*. 2023 Apr;21(2):741–64. doi:10.1007/s10311-022-01532-8
3. Nekahi A, Anil Kumar MR, Deng S, Li X, Petropoulos A, Nanda J, et al. Toward Green Renewable Energies and Energy Storage for the Sustainable Decarbonization and Electrification of Society. *Electrochem Energy Rev*. 2025 Dec;8(1):12. doi:10.1007/s41918-025-00247-y
4. Adua L, Clark B, Auerbach D, Zhang KX. The promises and risks of relying on renewable energies in the fight against climate change. *Discov Sustain*. 2025 Sep 30;6(1):988. doi:10.1007/s43621-025-01844-z
5. Azni MA, Md Khalid R, Hasran UA, Kamarudin SK. Review of the Effects of Fossil Fuels and the Need for a Hydrogen Fuel Cell Policy in Malaysia. *Sustainability*. 2023 Feb 22;15(5):4033. doi:10.3390/su15054033
6. Bisht GS, Pandey S. Biofuels for a Sustainable Future: Generations, Technologies, and Key Challenges in Renewable Energy. *BioEnergy Res*. 2025 May 13;18(1):43. doi:10.1007/s12155-025-10842-y
7. Yan P, Peng H, Rabiee H, Ge L, Weng Y, Ma B, et al. Advances in lignocellulosic biomass pyrolysis and catalytic upgrading for sustainable biofuel production: process design strategies and reaction rationales. *Green Chem*. 2025;27(35):10444–77. doi:10.1039/D5GC02199E

8. Quevedo-Amador RA, Escalera-Velasco BP, Arias AMR, Reynel-Ávila HE, Moreno-Piraján JC, Giraldo L, et al. Application of waste biomass for the production of biofuels and catalysts: a review. *Clean Technol Environ Policy*. 2024 Apr;26(4):943–97. doi:10.1007/s10098-023-02728-4
9. Mozas Santhos Kumar J, Prakash R, Panneerselvam P. Hydrothermal liquefaction – A sustainable technique for present biofuel generation: Opportunities, challenges and future prospects. *Fuel*. 2025 Apr;385:134141. doi:10.1016/j.fuel.2024.134141
10. Choudhary P, Pandey VK, Pathak A. Process innovations in catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for sustainable conversion: A review on economical approach. *Biomass Bioenergy*. 2025 Oct;201:108073. doi:10.1016/j.biombioe.2025.108073
11. Nallasivam J, Prashanth PF, Vinu R. Hydrothermal liquefaction of biomass for the generation of value-added products. In: *Biomass, Biofuels, Biochemicals* [Internet]. Elsevier; 2022 [cited 2025 Dec 11]. p. 65–107. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780323885119000185>  
doi:10.1016/B978-0-323-88511-9.00018-5
12. Kumar V, Sharma N, Abdelaal AS, Chakraborty P, Thomas J, Duhan L, et al. Bio-oil production and catalytic upgrade to value added product: A review on recent technologies. *J Energy Inst*. 2025 Feb;118:101880. doi:10.1016/j.joei.2024.101880
13. Tuppurainen V, Nissilä A, Tanskanen J. Process simulation and techno-economic analysis of fast pyrolysis bio-oil hydrodeoxygenation using a slurry catalyst reactor. *Chem Eng Sci*. 2026 Jan;320:122567. doi:10.1016/j.ces.2025.122567
14. Gil A, Sancho-Sanz I, Korili SA. Progress and Perspectives in the Catalytic Hydrotreatment of Bio-Oils: Effect of the Nature of the Metal Catalyst. *Ind Eng Chem Res*. 2024 Jul 10;63(27):11759–75. doi:10.1021/acs.iecr.4c00747
15. Parvari E, Mahajan D, Hewitt EL. A Review of Biomass Pyrolysis for Production of Fuels: Chemistry, Processing, and Techno-Economic Analysis. *Biomass*. 2025 Sep 9;5(3):54. doi:10.3390/biomass5030054

16. Ali Qamar O, Jamil F, Hussain M, Al-Muhtaseb AH, Inayat A, Waris A, et al. Feasibility-to-applications of value-added products from biomass: Current trends, challenges, and prospects. Chem Eng J. 2023 Feb;454:140240. doi:10.1016/j.cej.2022.140240
17. Carrasco Díaz A, Abdelouahed L, Brodu N, Montes-Jiménez V, Taouk B. Upgrading of Pyrolysis Bio-Oil by Catalytic Hydrodeoxygenation, a Review Focused on Catalysts, Model Molecules, Deactivation, and Reaction Routes. Molecules. 2024 Sep 12;29(18):4325. doi:10.3390/molecules29184325
18. Shahbeik H, Kazemi Shariat Panahi H, Dehghani M, Guillemain GJ, Fallahi A, Hosseinzadeh-Bandbafha H, et al. Biomass to biofuels using hydrothermal liquefaction: A comprehensive review. Renew Sustain Energy Rev. 2024 Jan;189:113976. doi:10.1016/j.rser.2023.113976
19. Ishak MAM, Ani AY, Syed Ismail SNA, Ali MLM, Ahmad R. Conversion of biomass to biofuels. In: Value-Chain of Biofuels [Internet]. Elsevier; 2022 [cited 2026 May 10]. p. 49–67. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128243886000051> doi:10.1016/B978-0-12-824388-6.00005-1
20. Malik K, Capareda SC, Kamboj BR, Malik S, Singh K, Arya S, et al. Biofuels Production: A Review on Sustainable Alternatives to Traditional Fuels and Energy Sources. Fuels. 2024 May 2;5(2):157–75. doi:10.3390/fuels5020010
21. Palmisano G, Jitan SA, Garlisi C. Green heterogeneous catalysis. In: Heterogeneous Catalysis [Internet]. Elsevier; 2022 [cited 2026 May 10]. p. 193–242. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780323898454000072> doi:10.1016/B978-0-323-89845-4.00007-2
22. Kazmi A, Sultana T, Ali A, Nijabat A, Li G, Hou H. Innovations in bioethanol production: A comprehensive review of feedstock generations and technology advances. Energy Strategy Rev. 2025 Jan;57:101634. doi:10.1016/j.esr.2024.101634

23. Kumar D, Thakur G, Singh P, Dutt S, Mangal V, Kumar D, et al. Biofuel production from starchy crops: advanced technology and current perspectives. Arch Microbiol. 2025 Sep;207(9):220. doi:10.1007/s00203-025-04428-7
24. Harsha Varthan MK, Keerthana V, Saravanan A, Deivayanai VC, Rejith Kumar RS, Raveendran SK, et al. Harnessing global biomass for bioenergy: Assessment techniques, technological advances, and environmental perspectives. Fuel. 2026 Feb;405:136599. doi:10.1016/j.fuel.2025.136599
25. Goswami L, Kayalvizhi R, Dikshit PK, Sherpa KC, Roy S, Kushwaha A, et al. A critical review on prospects of bio-refinery products from second and third generation biomasses. Chem Eng J. 2022 Nov;448:137677. doi:10.1016/j.cej.2022.137677
26. Onyeaka H, Mansa RF, Wong CMVL, Miri T. Bioconversion of Starch Base Food Waste into Bioethanol. Sustainability. 2022 Sep 11;14(18):11401. doi:10.3390/su141811401
27. Wancura JHC, Brondani M, Vezaro FD, Martins-Vieira JC, Moreira BP, Dos Santos MSN, et al. Motivations to produce biofuels from rice bran: An overview involving a recent panorama. Ind Crops Prod. 2023 Nov;203:117170. doi:10.1016/j.indcrop.2023.117170
28. Gómez-Castro FI, Gutiérrez-Antonio C, Romero-Izquierdo AG, May-Vázquez MM, Hernández S. Intensified technologies for the production of triglyceride-based biofuels: Current status and future trends. Renew Sustain Energy Rev. 2023 Sep;184:113580. doi:10.1016/j.rser.2023.113580
29. Julio AAV, Milessi TS, Ocampo Batlle EA, Silva Lora EE, Yepes Maya DM, Escobar Palacio JC. Techno-economic and environmental potential of Renewable Diesel as complementation for diesel and biodiesel in Brazil: A comprehensive review and perspectives. J Clean Prod. 2022 Oct;371:133431. doi:10.1016/j.jclepro.2022.133431
30. Douvartzides SL, Charisiou ND, Papageridis KN, Goula MA. Green Diesel: Biomass Feedstocks, Production Technologies, Catalytic Research, Fuel Properties and

Performance in Compression Ignition Internal Combustion Engines. *Energies*. 2019 Feb 28;12(5):809. doi:10.3390/en12050809

31. Ahmed SF, Mofijur M, Chowdhury SN, Nahrin M, Rafa N, Chowdhury AT, et al. Pathways of lignocellulosic biomass deconstruction for biofuel and value-added products production. *Fuel*. 2022 Jun;318:123618. doi:10.1016/j.fuel.2022.123618
32. Cheah KW, Taylor MJ, Evans G, Samson A, Skoulou V. Overview of biomass conversion to biofuels. In: *Value-Chain of Biofuels* [Internet]. Elsevier; 2022 [cited 2026 May 10]. p. 1–48. Available from:  
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128243886000075>  
doi:10.1016/B978-0-12-824388-6.00007-5
33. Aruwajoye GS, Kassim A, Saha AK, Gueguim Kana EB. Prospects for the Improvement of Bioethanol and Biohydrogen Production from Mixed Starch-Based Agricultural Wastes. *Energies*. 2020 Dec 15;13(24):6609. doi:10.3390/en13246609
34. Hossain MS, Therasme O, Rajendran K, Volk TA, Kumar V, Kumar D. Biochemical conversion of woody biomass to liquid biofuels. In: *Sustainable Biorefining of Woody Biomass to Biofuels and Biochemicals* [Internet]. Elsevier; 2024 [cited 2026 May 10]. p. 81–101. Available from:  
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780323911870000011>  
doi:10.1016/B978-0-323-91187-0.00001-1
35. Lachos-Perez D, Martins-Vieira JC, Missau J, Anshu K, Siakpebru OK, Thengane SK, et al. Review on Biomass Pyrolysis with a Focus on Bio-Oil Upgrading Techniques. *Analytica*. 2023 May 20;4(2):182–205. doi:10.3390/analytica4020015
36. Gea S, Hutapea YA, Piliang AFR, Pulungan AN, Rahayu R, Layla J, et al. A Comprehensive Review of Experimental Parameters in Bio-oil Upgrading from Pyrolysis of Biomass to Biofuel Through Catalytic Hydrodeoxygenation. *BioEnergy Res*. 2023 Mar;16(1):325–47. doi:10.1007/s12155-022-10438-w
37. Li S, Wu Y, Dao MU, Dragoi EN, Xia C. Spotlighting of the role of catalysis for biomass conversion to green fuels towards a sustainable environment: Latest

- innovation avenues, insights, challenges, and future perspectives. *Chemosphere*. 2023 Mar;318:137954. doi:10.1016/j.chemosphere.2023.137954
38. Κορδούλης Χ. Μέθοδοι Αξιοποίησης Βιομάζας για Παραγωγή Βιοκαυσίμων. Πάτρα: Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο; 2013.
39. Machado H, Cristino AF, Orišková S, Galhano Dos Santos R. Bio-Oil: The Next-Generation Source of Chemicals. *Reactions*. 2022 Jan 28;3(1):118–37. doi:10.3390/reactions3010009
40. Ahmed SF, Rafa SJ, Mehjabin A, Tasannum N, Ahmed S, Mofijur M, et al. Bio-oil from microalgae: Materials, production, technique, and future. *Energy Rep*. 2023 Nov;10:3297–314. doi:10.1016/j.egyr.2023.09.068
41. Vuppaladadiyam AK, Vuppaladadiyam SSV, Sahoo A, Murugavelh S, Anthony E, Bhaskar T, et al. Bio-oil and biochar from the pyrolytic conversion of biomass: A current and future perspective on the trade-off between economic, environmental, and technical indicators. *Sci Total Environ*. 2023 Jan;857:159155. doi:10.1016/j.scitotenv.2022.159155
42. Gupta S, Mondal P, Borugadda VB, Dalai AK. Advances in upgradation of pyrolysis bio-oil and biochar towards improvement in bio-refinery economics: A comprehensive review. *Environ Technol Innov*. 2021 Feb;21:101276. doi:10.1016/j.eti.2020.101276
43. Panwar NL, Paul AS. An overview of recent development in bio-oil upgrading and separation techniques. *Environ Eng Res*. 2020 Oct 11;26(5):200382–0. doi:10.4491/eer.2020.382
44. Khan A, Arif M, Sharma K, Salama ES. Bio-oil and aviation production: applications and upgradation. In: *Artificial Intelligence in Biofuels Production* [Internet]. Elsevier; 2026 [cited 2026 May 12]. p. 123–54. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780443267185000075> doi:10.1016/B978-0-443-26718-5.00007-5

45. Singh S, Pant KK, Krishania M. Current perspective for bio-oil production from agricultural residues in commercialization aspect: A review. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2023 Oct;175:106160. doi:10.1016/j.jaap.2023.106160
46. Rezvani B. Novel techniques in bio-oil production through catalytic pyrolysis of waste biomass: Effective parameters, innovations, and techno-economic analysis. *Can J Chem Eng*. 2025 Aug;103(8):3531–44. doi:10.1002/cjce.25587
47. Stelmach S, Ignasiak K, Czardybon A, Bigda J. Evaluation of Bio-Oils in Terms of Fuel Properties. *Processes*. 2023 Nov 28;11(12):3317. doi:10.3390/pr11123317
48. Shan Ahamed T, Anto S, Mathimani T, Brindhadevi K, Pugazhendhi A. Upgrading of bio-oil from thermochemical conversion of various biomass – Mechanism, challenges and opportunities. *Fuel*. 2021 Mar;287:119329. doi:10.1016/j.fuel.2020.119329
49. Pinheiro Pires AP, Arauzo J, Fonts I, Domine ME, Fernández Arroyo A, Garcia-Perez ME, et al. Challenges and Opportunities for Bio-oil Refining: A Review. *Energy Fuels*. 2019 Jun 20;33(6):4683–720. doi:10.1021/acs.energyfuels.9b00039
50. Rezvani B. Novel techniques of pretreatments and post-treatments for bio-oil upgrading: A comprehensive review. *Biomass Bioenergy*. 2025 Oct;201:108086. doi:10.1016/j.biombioe.2025.108086
51. Ma C, Hu J, Wang H, Yu Y, Tan C. Advances and challenges in biomass thermochemical conversion: From resource utilization to process optimization. *Renew Sustain Energy Rev*. 2026 Jan;226:116385. doi:10.1016/j.rser.2025.116385
52. Dada TK, Sheehan M, Murugavelh S, Antunes E. A review on catalytic pyrolysis for high-quality bio-oil production from biomass. *Biomass Convers Biorefinery*. 2023 Feb;13(4):2595–614. doi:10.1007/s13399-021-01391-3
53. Nanda S, Mohammad J, Reddy SN, Kozinski JA, Dalai AK. Pathways of lignocellulosic biomass conversion to renewable fuels. *Biomass Convers Biorefinery*. 2014 Jun;4(2):157–91. doi:10.1007/s13399-013-0097-z

54. Alvarez-Chavez BJ, Godbout S, Palacios-Rios JH, Le Roux É, Raghavan V. Physical, chemical, thermal and biological pre-treatment technologies in fast pyrolysis to maximize bio-oil quality: A critical review. *Biomass Bioenergy*. 2019 Sep;128:105333. doi:10.1016/j.biombioe.2019.105333
55. Shah AA, Seehar TH, Sharma K, Toor SS. Biomass pretreatment technologies. In: *Hydrocarbon Biorefinery* [Internet]. Elsevier; 2022 [cited 2026 May 12]. p. 203–28. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128233061000145> doi:10.1016/B978-0-12-823306-1.00014-5
56. Balan V, Mohammadi M, Dale BE. Advancements in ammonia-based pretreatment: key benefits and industry applications. *RSC Sustain*. 2025;3(10):4228–49. doi:10.1039/D5SU00070J
57. Zadeh ZE, Abdulkhani A, Aboelazayem O, Saha B. Recent Insights into Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Critical Review on Pretreatment, Characterization, and Products Upgrading. *Processes*. 2020 Jul 8;8(7):799. doi:10.3390/pr8070799
58. Zhang X, Zhang Y, Zhang S, Yao L, Hao Y. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review on the pretreatment and catalysts. *Fuel Process Technol*. 2025 Dec;279:108352. doi:10.1016/j.fuproc.2025.108352
59. Dai L, Zhou N, Li H, Deng W, Cheng Y, Wang Y, et al. Recent advances in improving lignocellulosic biomass-based bio-oil production. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2020 Aug;149:104845. doi:10.1016/j.jaap.2020.104845
60. Kumar R, Strezov V, Weldekidan H, He J, Singh S, Kan T, et al. Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels. *Renew Sustain Energy Rev*. 2020 May;123:109763. doi:10.1016/j.rser.2020.109763
61. Wu N, Niu Q, Pieters J, Ronsse F. Influence of torrefaction as pretreatment on the fast pyrolysis of sugarcane trash. *Energy Convers Manag*. 2023 Sep;291:117291. doi:10.1016/j.enconman.2023.117291

62. Hoang AT, Nguyen XP, Duong XQ, Ağbulut Ü, Len C, Nguyen PQP, et al. Steam explosion as sustainable biomass pretreatment technique for biofuel production: Characteristics and challenges. *Bioresour Technol.* 2023 Oct;385:129398. doi:10.1016/j.biortech.2023.129398
63. Singhal A, Roslander C, Goel A, Ismailov A, Erdei B, Wallberg O, et al. Combined leaching and steam explosion pretreatment of lignocellulosic biomass for high quality feedstock for thermochemical applications. *Chem Eng J.* 2024 Jun;489:151298. doi:10.1016/j.cej.2024.151298
64. Liu N, Dou C, Yang X, Bai B, Zhu S, Tian J, et al. Effects of pretreatment procedure, compositional feature and reaction condition on the devolatilization characteristics of biomass during pyrolysis process: A review. *J Energy Inst.* 2025 Feb;118:101943. doi:10.1016/j.joei.2024.101943
65. Sarker TR, Pattnaik F, Nanda S, Dalai AK, Meda V, Naik S. Hydrothermal pretreatment technologies for lignocellulosic biomass: A review of steam explosion and subcritical water hydrolysis. *Chemosphere.* 2021 Dec;284:131372. doi:10.1016/j.chemosphere.2021.131372
66. He M, Yan B, Luo L, Wu G, Peng L, Yang X, et al. Lignocellulosic biomass as a key substrate for sustainable production of biofuel. In: *Biofuels Production from Lignocellulosic Materials* [Internet]. Elsevier; 2025 [cited 2026 May 12]. p. 75–99. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978044316052300009X> doi:10.1016/B978-0-443-16052-3.00009-X
67. Zhou M, Tian X. Development of different pretreatments and related technologies for efficient biomass conversion of lignocellulose. *Int J Biol Macromol.* 2022 Mar;202:256–68. doi:10.1016/j.ijbiomac.2022.01.036
68. Rahman MM, Choudhary H, Simmons BA, Gladden JM, Rodriguez A. Advances in ionic liquid recycling for lignocellulosic biomass pretreatment. *Green Chem.* 2025;27(48):15338–73. doi:10.1039/D5GC03051J

69. Zheng JL, Zhu YH, Dong YY, Chen Y, Zhu MQ. Techno-economic analysis and life cycle assessment of industrial production of ammonia via bio-oil conversion. *Energy*. 2023 Oct;280:128223. doi:10.1016/j.energy.2023.128223
70. Kaoje H, Adeleke A, Anosike-Francis E, Jesuloluwa S, Ogedengbe T, Rasheed H, et al. Transforming Sawdust Waste into Renewable Energy Resources: A Comprehensive Review on Sustainable Bio-Oil and Biochar Production via Thermochemical Processes. *J Renew Mater*. 2025;13(12):2375–430. doi:10.32604/jrm.2025.02025-0109
71. Osman AI, Mehta N, Elgarahy AM, Al-Hinai A, Al-Muhtaseb AH, Rooney DW. Conversion of biomass to biofuels and life cycle assessment: a review. *Environ Chem Lett*. 2021 Dec;19(6):4075–118. doi:10.1007/s10311-021-01273-0
72. Kumar A, Anand R. Progress in biofuel generation and its application in fuel cell. In: *Advanced Biofuels* [Internet]. Elsevier; 2019 [cited 2026 May 13]. p. 371–403. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081027912000155> doi:10.1016/B978-0-08-102791-2.00015-5
73. Shahbeik H, Shafizadeh A, Gupta VK, Lam SS, Rastegari H, Peng W, et al. Using nanocatalysts to upgrade pyrolysis bio-oil: A critical review. *J Clean Prod*. 2023 Aug;413:137473. doi:10.1016/j.jclepro.2023.137473
74. Lv S, Wu Z, Yang J, Zhao W, Gao A, Gao W, et al. Pyrolytic oil from biomass, plastics, and tires: Production, properties, and tailored upgrading strategies for sustainable application. *Renew Sustain Energy Rev*. 2026 Jan;226:116480. doi:10.1016/j.rser.2025.116480
75. Rangel MDC, Mayer FM, Carvalho MDS, Saboia G, De Andrade AM. Selecting Catalysts for Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. *Biomass*. 2023 Jan 10;3(1):31–63. doi:10.3390/biomass3010003
76. El Bari H, Fanezoune CK, Dorneanu B, Arellano-Garcia H, Majozzi T, Elhenawy Y, et al. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: Recent advances and

comprehensive overview. J Anal Appl Pyrolysis. 2024 Mar;178:106390.

doi:10.1016/j.jaap.2024.106390

77. Wang Y, Akbarzadeh A, Chong L, Du J, Tahir N, Awasthi MK. Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil production: A review. Chemosphere. 2022 Jun;297:134181. doi:10.1016/j.chemosphere.2022.134181
78. Nanda S, Berruti F. A technical review of bioenergy and resource recovery from municipal solid waste. J Hazard Mater. 2021 Feb;403:123970. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123970
79. Park YK, Ha JM, Oh S, Lee J. Bio-oil upgrading through hydrogen transfer reactions in supercritical solvents. Chem Eng J. 2021 Jan;404:126527. doi:10.1016/j.cej.2020.126527
80. Hu X, Gholizadeh M. Progress of the applications of bio-oil. Renew Sustain Energy Rev. 2020 Dec;134:110124. doi:10.1016/j.rser.2020.110124
81. Yuan C, Li C, Cheng X, Amani Babadi A, Chen M, Ni G, et al. Study on Low-Temperature dry distillation characteristics and product distribution of algal-derived bio-oils. Sep Purif Technol. 2024 Jun;338:126528. doi:10.1016/j.seppur.2024.126528
82. Oktavia FD, Steven S, Putri AHI, Hernowo P, Restiawaty E, Bindar Y. Vacuum distillation of raw bio-crude oil (RBCO) from empty fruit bunches (EFB) pyrolysis to produce light distillate containing acetic acid and phenol for sustainable chemical purposes. Braz J Chem Eng. 2024 Mar 25;42(2):709–26. doi:10.1007/s43153-024-00448-w
83. Sharma RK, Haydary J, Singh TP, Nazari MA, Mandal S, Verma A. Fractional distillation of pine needle bio-oil: comprehensive characterization and rheological properties across temperature gradients. Biomass Convers Biorefinery. 2025 Apr;15(8):12429–40. doi:10.1007/s13399-024-06044-9
84. Zeb W, Roosen M, Knockaert P, Janssens S, Withoeck D, Kusenbergh M, et al. Purification and characterisation of post-consumer plastic pyrolysis oil fractionated by

vacuum distillation. J Clean Prod. 2023 Sep;416:137881.

doi:10.1016/j.jclepro.2023.137881

85. Zhang F, Wang B, Wang F, Liu SS, Fan YC, Duan PG. Catalytic hydrotreating of crude bio-oil from straw and its distillates obtained by molecular distillation: A comparative study. J Anal Appl Pyrolysis. 2023 Nov;176:106253.  
doi:10.1016/j.jaap.2023.106253
86. Seifollahi F, Eikani MH, Khandan N. Optimization of operating conditions for lampante olive oil deacidification by short path molecular distillation: Waste valorization approach. J Clean Prod. 2024 May;454:142304.  
doi:10.1016/j.jclepro.2024.142304
87. Rakhmetova O, Brown RJ, Rainey TJ. Effect of thermodynamic models on process modelling and techno-economics for biofuel. A case study using fractional distillation of an algae biocrude. J Clean Prod. 2024 Jul;463:142741.  
doi:10.1016/j.jclepro.2024.142741
88. Xu Z, Gao N, Ma Y, Wang W, Quan C, Tu X, et al. Biomass volatiles reforming by integrated pyrolysis and plasma-catalysis system for H<sub>2</sub> production: Understanding roles of temperature and catalyst. Energy Convers Manag. 2023 Jul;288:117159.  
doi:10.1016/j.enconman.2023.117159
89. Fan Y, Han Y, Zhu J, Chen Y, Cai Y, Zhao W. Production optimization of refined bio-oil through plasma coupling catalysis and composite zeolite effect of Al-SBA-15/HZSM-5. Fuel. 2023 Sep;347:128494. doi:10.1016/j.fuel.2023.128494
90. Khatibi M, Nahil MA, Williams PT. Interaction of furfural and hexadecane as bio-oil and plastics pyro-oil model compounds with non-thermal plasma processing as a route to in-situ hydrogen donor upgrading of bio-oil. Biomass Bioenergy. 2024 Aug;187:107301. doi:10.1016/j.biombioe.2024.107301
91. Kumar R, Strezov V. Thermochemical production of bio-oil: A review of downstream processing technologies for bio-oil upgrading, production of hydrogen and high value-

added products. *Renew Sustain Energy Rev.* 2021 Jan;135:110152.

doi:10.1016/j.rser.2020.110152

92. Wang H, Liu J. Electrochemical corrosion study of carbon steel in bio-oil environments. *Renew Energy.* 2024 Feb;221:119823.  
doi:10.1016/j.renene.2023.119823
93. Page JR, Manfredi Z, Bliznakov S, Valla JA. Recent Progress in Electrochemical Upgrading of Bio-Oil Model Compounds and Bio-Oils to Renewable Fuels and Platform Chemicals. *Materials.* 2023 Jan 1;16(1):394. doi:10.3390/ma16010394
94. Chen G, Liang L, Li N, Lu X, Yan B, Cheng Z. Upgrading of Bio-Oil Model Compounds and Bio-Crude into Biofuel by Electrocatalysis: A Review. *ChemSusChem.* 2021 Feb 18;14(4):1037–52. doi:10.1002/cssc.202002063
95. Page JR, Pophali A, Kim T, Lopez-Ruiz JA, Bliznakov S, Valla JA. Effect of Pt and Ru-based catalysts on the electrochemical hydrodeoxygenation of phenol to cyclohexane. *Catal Sci Technol.* 2024;14(19):5559–73. doi:10.1039/D4CY00634H
96. Mohan A, Emmer Å, Engvall K, Jonsson M. Recent progress in separation strategies for upgrading bio-oil: mechanisms, challenges and a way forward. *Sep Purif Technol.* 2026 Jun;392:137146. doi:10.1016/j.seppur.2026.137146
97. Bennani G, Ndao A, Konan D, Brassard P, Le Roux É, Godbout S, et al. Valorisation of Cranberry Residues through Pyrolysis and Membrane Filtration for the Production of Value-Added Agricultural Products. *Energies.* 2023 Nov 25;16(23):7774.  
doi:10.3390/en16237774
98. Li Y, Li Y, Liu D, Wang Y, Chen J, Ma Y, et al. Preparing ceramic membranes for oil-in-water emulsions separation with oil-based drilling cutting pyrolysis residues (ODPRs) as raw material. *Ceram Int.* 2023 Oct;49(19):31559–68.  
doi:10.1016/j.ceramint.2023.07.107
99. Wang M, Hu Z, Xue K, Ding Z, Sunarso J, Purnami P, et al. Enhanced H<sub>2</sub> production via catalytic steam reforming of acetic acid as bio-oil model compound using

asymmetric-structured nickel hollow fiber membrane. J Membr Sci. 2025

Feb;717:123637. doi:10.1016/j.memsci.2024.123637

100. Iglesias-Vazquez Sergio, Valecillos Jose, Remiro Aingeru, Landa Leire, Alique David, Santos-Carballes Alejandro J., et al. High-purity Green Hydrogen Production by Bio-oil/ethanol Mixtures Steam Reforming in Pd-based Membrane Reactors. Chem Eng Trans. 2023 Mar;100:259–64. doi:10.3303/CET23100044
101. Ruiz W, Gascon G, Chacón-Patiño ML, Rodgers RP, Dayton DC, Barrère-Mangote C, et al. Ultrasound-Assisted Sequential Extraction for Lignocellulose Pyrolysis Bio-Oil Fractionation. Part I: Method Development. Energy Fuels. 2024 Sep 19;38(18):17687–96. doi:10.1021/acs.energyfuels.4c01959
102. Li X, Wang Y, Liu C, Wei H, Xu J, Lu C, et al. Enhanced Hydrogen Production via Photothermal-Coupled Ultrasound Pyrolysis of Waste Bio-Oil. Chem – Asian J. 2024 Nov 4;19(21):e202400764. doi:10.1002/asia.202400764
103. Chan YH, Loh SK, Chin BLF, Yiin CL, How BS, Cheah KW, et al. Fractionation and extraction of bio-oil for production of greener fuel and value-added chemicals: Recent advances and future prospects. Chem Eng J. 2020 Oct;397:125406. doi:10.1016/j.cej.2020.125406
104. Lahijani P, Mohammadi M, Mohamed AR, Ismail F, Lee KT, Amini G. Upgrading biomass-derived pyrolysis bio-oil to bio-jet fuel through catalytic cracking and hydrodeoxygenation: A review of recent progress. Energy Convers Manag. 2022 Sep;268:115956. doi:10.1016/j.enconman.2022.115956
105. Hansen S, Mirkouei A, Diaz LA. A comprehensive state-of-technology review for upgrading bio-oil to renewable or blended hydrocarbon fuels. Renew Sustain Energy Rev. 2020 Feb;118:109548. doi:10.1016/j.rser.2019.109548

Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν.1599/1986, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής μου εργασίας, δεν προσβάλλει κάθε μορφής δικαιώματα διανοητικής ιδιοκτησίας, προσωπικότητας και προσωπικών δεδομένων τρίτων, δεν περιέχει έργα/εισφορές τρίτων για τα οποία απαιτείται άδεια των δημιουργών/δικαιούχων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον και πληρούν τους κανόνες της επιστημονικής παράθεσης.