

# Ἡ δυνατότης βιομηχανικῆς παραγωγῆς φουρφουρόλης ἀπὸ ἐκχυλισμένους ἐλαιοπυρῆνας

ὑπὸ ΑΝΑΣΤ. ΚΩΝΣΤΑ, ΙΩΑΝ. Γ. ΜΙΤΣΟΤΑΚΗ, ΚΩΝ. ΚΑΡΑΠΑΝΑΓΙΩΤΟΥ, ΠΑΝΑΓ. ΞΕΝΙΚΟΥ \*

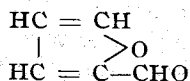
Ἐν ἀρχῇ ἀναφέρονται ὀλίγα τινὰ ἐπὶ τῶν ἰδιοτήτων, τῆς ἱστορίας, τῶν πρώτων ὑλῶν παρασκευῆς καὶ τοῦ τρόπου βιομηχανικῆς παραγωγῆς τῆς φουρφουρόλης εἰς τὸ ἐξωτερικόν. Ἐξετάζεται κατόπιν ὁ ἐλαιόκαρπος καὶ οἱ ἐλαιοπυρῆνες ἀπὸ ἀπώ-  
ψεως συστάσεως καὶ ποσοτικῶν σχέσεων.

Ἀκολουθεῖ ἡ περιγραφή τοῦ ἐργαστηριακοῦ μέρους τῆς μελέτης εἰς τὸ ὁποῖον ἐκτίθεται ἡ ἀκολουθηθεῖσα μέθοδος ἀναλύσεως πρὸς προσδιορισμὸν πεντοζανῶν εἰς τοὺς ἐκχυλισμένους ἐλαιοπυρῆνας, τὰ ληφθέντα ἀποτελέσματα ἐπὶ διαφόρων δειγμά-  
των, καὶ τὰ ἐξ αὐτῶν προκύπτοντα συμπεράσματα.

Εἰς τὸ τέλος παρατίθεται οἰκονομικὴ μελέτη ἐπὶ τῶν πιθανῶν οἰκονομικῶν ἀποτε-  
λεσμάτων μιᾶς τοιαύτης βιομηχανίας ἐν τῷ πλαισίῳ τῶν ἐν Ἑλλάδι συναφῶν συνθηκῶν.

## Γενικά

Ἡ φουρφουρόλη



εἶναι ὑγρὸν μὲ σημεῖον πήξεως  $-36,5^{\circ}\text{C}$ , σημεῖον βρασμοῦ  $161,7^{\circ}\text{C}$  καὶ εἰδικὸν βᾶρος 1,16. Ἀρχικῶς ἄ-  
χρους προσλαμβάνει γρήγορα χρῶμα καστανὸν λό-  
γῳ σχηματισμοῦ προϊόντων ὀξειδώσεως καὶ πολυ-  
μερισμοῦ. Ἐχει ὀσμὴν ἐνθυμίζουσαν κάπως τὸ πι-  
κραμύδαλον. Αἱ χημικαὶ τῆς ἰδιότητες χαρακτηρί-  
ζονται ἀπὸ τὸν ἀλδεϋδικὸν τῆς χαρακτηῖρα καὶ ἀπὸ  
τὸν φουρανικὸν δακτύλιον.

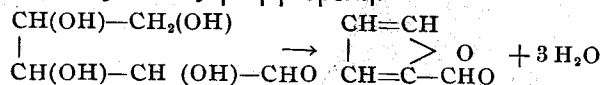
Ἡ ἀνακάλυψις τῆς φουρφουρόλης ἀποδίδεται  
εἰς τὸν Döbereiner (1832). Τὸ 1920 ἀνεκαλύφθη  
φουρφουρόλη εἰς τοὺς ἀτμούς τοὺς προερχομένους  
ἀπὸ ὑδρόλυσιν φλοιδῶν βρώμης καὶ τὸ 1922 ἤρχισε  
βιομηχανικὴ παραγωγή ἀπὸ τὴν ἴδιαν πρώτην ὑ-  
λην. Ὡς πηγή βιομηχανικῆς παραγωγῆς μπορεῖ  
νὰ χρησιμεύσῃ κάθε πρώτη ὑλὴ πλουσία εἰς πεντο-  
ζάνια, ὡς γνωστὸν δὲ αἱ πεντοζάνια καὶ μεθυλοπεν-  
τοζάνια ἀποτελοῦν, ὡς σύνθετοι πολυσακχαρίται,  
συστατικὸν τῶν κυτταρικῶν μεμβρανῶν καὶ συνο-  
δεῖουν ὄλας τὰς φυτικὰς κυτταρινικὰς πρώτας ὕλας.

Θεωρητικῶς 100 μ. πεντοζανῶν πρέπει νὰ δώ-  
σουν 72,7 μ. φουρφουρόλης, ἡ ἀπόδοσις ὅμως αὐτὴ  
εἶναι ἀδύνατον νὰ ληφθῇ ἀκόμη καὶ ἐργαστηριακῶς,  
λόγῳ μεσολαμβάνεως δευτερευουσῶν ἀντιδράσεων.  
Ἡ εὐνοϊκώτερα δυνατὴ ἀπόδοσις μπορεῖ νὰ φθάσῃ  
τὰ 65%, ἐνῶ αἱ βιομηχανικαὶ ἀποδόσεις εἶναι κα-  
τώτερα τοῦ ἡμίσεος τῆς εὐνοϊκώτερας ἀποδόσεως  
(περὶ τὰ 30% ἐπὶ τῶν πεντοζανῶν). Εἰς τὸν ἐπόμε-  
νον πίνακα ἀναφέρονται αἱ εὐνοϊκώτεροι δυνατοὶ  
καὶ αἱ βιομηχανικαὶ ἀποδόσεις ἐπὶ ξηροῦ, ὡς ἀνα-  
φέρονται εἰς τὴν ξένην βιβλιογραφίαν (7, 8).

Ἡ βιομηχανικὴ παραγωγή (7, 8, 9, 11, 15) βα-  
σίζεται ἐπὶ τῆς ὑδρόλύσεως τῶν πεντοζανῶν εἰς ὀ-  
ξινον περιβάλλον ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  ἢ  $\text{HCl}$ ) πρὸς πεντόζας

Πρώτη ὑλὴ	Ἐννοϊκώτεροι δυνατοὶ ἀποδόσεις	Πραγματο- ποιούμεναι βιομηχανικαὶ ἀποδόσεις
Φλοιοὶ βρώμης	21—23 %	10—11 %
Κῶνοι ἀραβοσίτου	23—24 »	10—11 »
Φλοιοὶ βαμβάκοσπόρου	20—23 »	9—10 »
» σικάλεως	17 »	—
Κάλαμοι ἀραβοσίτου	16,5 »	—
Ἐκχυλισμένοι ἐλαιοπυρῆνες	14—16 »	6—8 »
Φλοιοὶ ὀρύζης	12—13 »	6 »

( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ ), αἱ ὁποῖαι ἐν συνεχείᾳ δίδουν δι' ἀπο-  
σπάσεως ὕδατος φουρφουρόλην



Ἡ κινητικὴ τῶν ἀντιδράσεων παραγωγῆς φουρ-  
φουρόλης ἔχει ἀποτελέσει θέμα πολλῶν ἐργασιῶν  
(11, 12). Ἡ καταστροφή τῆς παραγομένης φουρ-  
φουρόλης ἐπιταχύνεται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν ἰόν-  
των ὑδρογόνου, δηλαδὴ ἀπὸ τὸν συντελεστὴν ποῦ  
προκαλεῖ τὴν ὑδρόλυσιν τῶν πεντοζανῶν πρὸς πεν-  
τόζας, διὰ τοῦτο δὲ εἶναι δύσκολος ἡ ἀποφυγὴ  
τῆς καταστροφῆς μεγάλου μέρους τῆς φουρφουρό-  
λης. Τὰ προϊόντα τῆς καταστροφῆς εἶναι πισσώδη  
προϊόντα συμπεκνώσεως καὶ κατώτερα ὀξέα, κυ-  
ρίως μυρμηκικὸν ὄξύ. Ἡ παραγομένη φουρφουρόλη  
ἀποσπάζεται διὰ διοχετεύσεως ὑδρατμοῦ καὶ πρὸς  
ταχυτέραν ἀπομάκρυνσιν ταύτης ἀπὸ τὸ ὀξινον πε-  
ριβάλλον χρησιμοποιοῦνται καὶ διάφοροι διαλύται.  
Ἀπὸ πληροφορίας μᾶς ἦτο γνωστὸν ὅτι εἰς τὴν  
Ἰταλίαν ἐγένοντο ἐπιανελημμέναι προσπάθειαι πα-  
ραγωγῆς φουρφουρόλης ἀπὸ ἐκχυλισμένους ἐλαιο-  
πυρῆνας, χωρὶς νὰ ἀνακοινωθοῦν αἱ ἐπιτευχθεῖσαι  
ἀποδόσεις. Διὰ νὰ μελετήσωμεν τὸ ζήτημα ἀπὸ ἐλ-  
ληνικῆς πλευρᾶς, ἀπεφασίσσαμεν νὰ ἐκτελέσωμεν μίαν  
σειρὰν προσδιορισμῶν τῆς περιεκτικότητος τῶν ἐλ-  
ληνικῶν ἐλαιοπυρῆνων εἰς πεντοζάνια. Ὡς εἶναι φυ-  
σικὸν ἡ περιεκτικότης αὐτῆ, ὅπως ἄλλωστε συμ-

\* Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Ἀναστ. Κώνστα.

βαίνει καί δι' οίονδήποτε συστατικόν τῶν φυτικῆς ἢ ζωικῆς προελεύσεως πρώτων ὑλῶν, δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ εἶναι σταθερά ἀλλὰ θὰ κυμαίνεται, ἐξαρτωμένη ἀπὸ τὴν ποικιλίαν τῆς ἐλαίας, τὰς συνθήκας ὑφ' ἧς φύεται τὸ ἐλαιόδενδρον καὶ ὠριμάζει ὁ ἐλαιόκαρπος, τὸν τόπον τῆς παραγωγῆς καὶ ἀπὸ τὸν τρόπον καὶ τὸν χρόνον ἀποθηκεύσεως τῶν ἐλαιοπυρρήνων. Πρὶν προχωρήσωμεν εἰς τὸ ἐργαστηριακὸν μέρος τῆς μελέτης μας ἔθεωρήσαμεν σκόπιμον νὰ προτάξωμεν ὀλίγας λέξεις ἐπὶ τοῦ ἐλαιοκάρπου καὶ τῶν ἐλαιοπυρρήνων.

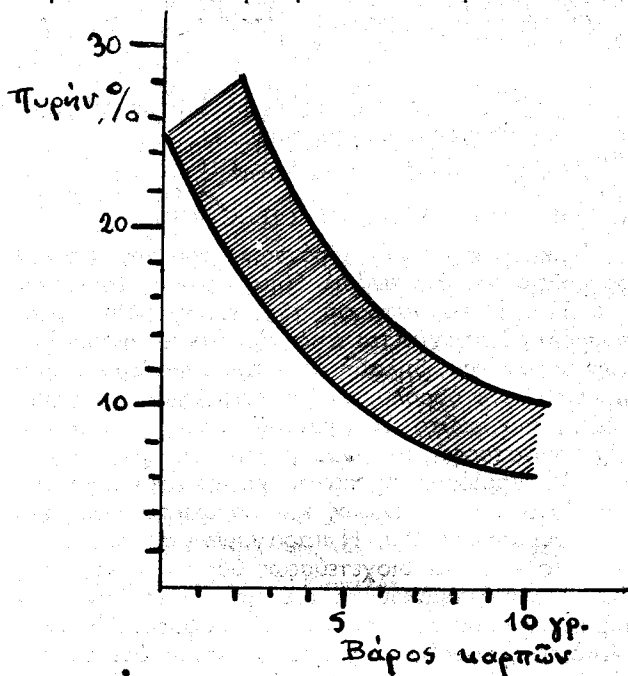
#### Ἐλαιόκαρπος καὶ ἐλαιοπυρρήνες

Ἐπὶ τῶν ἐλαίων (1-6) καὶ εἰς τὰς ἄλλας ἐλαιοπαραγωγούς χώρας (13, 14) πολλὰ ἐργασίαι ἀναφερόμεναι εἰς τὴν σύστασιν τοῦ ἐλαιοκάρπου. Κατωτέρω ἀναφέρονται ἐνδεικτικῶς τὰ ὅρια διακυμάνσεως μερικῶν στοιχείων τοῦ ἐλαιοκάρπου μὲ φυσικὴν ὑγρασίαν.

Βάρος καρπῶν	0,5—10 γρ. καὶ ἄνω
Ποσοστὸν βάρους σαρκώδους τμήματος πυρρήνος	70—90 % 10—30 %

Ὁ πυρρὴν ἐξ ἄλλου ἀποτελεῖται ἀπὸ 83—92 % ξυλῶδες κέλυφος καὶ 8—17 % ἐνδοκάρπιον.

Τὸ ποσοστὸν τοῦ πυρρήνος ἐπὶ τοῦ συνολικοῦ βάρους τοῦ ἐλαιοκάρπου εὐρίσκεται εἰς κάποιαν ἀμεσον σχέσιν πρὸς τὸ βάρος, δηλαδὴ τὸ μέγεθος τοῦ καρποῦ. Ὅσον μικρότερος εἶναι ὁ καρπὸς τόσο μᾶλλον



Σχ. 1.

γαλύτερον εἶναι τὸ ποσοστὸν βάρους τοῦ πυρρήνος. Συλλέξαντες διάφορα δεδομένα τῆς βιβλιογραφίας, ἀναφερόμενα εἰς φυσιολογικῶς ἀνεπτυγμένους ἐλαίους,

Διὰ βάρος φλωρογλυκιδίου α κάτω τοῦ 0,003 γρ.	Διὰ 0,003 - 0,30 γρ.	Ἄνω τοῦ 0,30 γρ.
Φουρφοουρόλη = $(\alpha + 0,0052) \times 0,517$	$(\alpha + 0,0052) \times 0,518$	$(\alpha + 0,0052) \times 0,518$
Πεντοζάναι = $(\alpha + 0,0052) \times 0,8949$	$(\alpha + 0,0052) + 0,8866$	$(\alpha + 0,0052) \times 0,824$

ἀνεύρομεν ἕνα κανόνα τὸν ὁποῖον ἐκφράζει τὸ σχ. 1. Τὸ ποσοστὸν βάρους τοῦ πυρρήνος περιλαμβάνεται, ἐκτὸς ἐλαχίστων ἐξαιρέσεων, μὴ ὑπερβαίνουσῶν τὸ 5 %, μεταξὺ δύο καμπυλῶν (περιοχὴ γραμμοσκιάς).

Ἐλαίαι βάρους ἄνω τῶν 4 γρ. κατὰ τεμάχιον, καταναλίσκονται συνήθως ὡς βρώσιμοι, ἐνῶ κάτω τῶν 4 γρ. (ἐκτὸς εἰδικῶν ἐξαιρέσεων) χρησιμοποιοῦνται πρὸς παραγωγὴν ἐλαίου. Εἰς τὰς ἐλαίας αὐτὰς ὁ πυρρὴν ἀποτελεῖ κατὰ μέσον ὄρον τὸ 20 % τοῦ συνολικοῦ βάρους τοῦ καρποῦ, ἐπειδὴ δὲ ὁ πυρρὴν ἀποτελεῖται κατὰ μέσον ὄρον ἀπὸ 90 % ξυλῶδες κέλυφος καὶ 10 % ἐνδοκάρπιον, τὸ ξυλῶδες μέρος ἀποτελεῖ κατὰ μέσον ὄρον τὰ 18 % τοῦ ἐλαιοκάρπου.

Τὸ ἀπομένον ὑπόλειμμα, μετὰ τὴν ἐκθλίψιν τοῦ ἐλαιοκάρπου, ὀνομάζομεν ἐλαιοπυρρήνας (πυρρῆνα, λιοκόκκι κλπ.) τοῦτο δὲ ἀποτελεῖ (μὲ φυσικὴν ὑγρασίαν περὶ τὰ 28 %) 35—40 % τοῦ καρποῦ. Οἱ ἐλαιοπυρρήνες ὑποβάλλονται ἐν συνεχείᾳ εἰς ἐκχύλισιν πρὸς παραλαβὴν τοῦ περιεχομένου 7—10 % ἐλαίου, τὸ ὁποῖον ὀνομάζεται πυρρηνέλαιον, ὃν καὶ δὲν εἶναι μόνον ἔλαιον τοῦ κυρίως πυρρήνος, ἀλλὰ ἔλαιον μὴ ἀποληφθὲν κατὰ τὴν ἐκθλίψιν καὶ ἔλαιον τοῦ ἐνδοκαρπιοῦ. Οἱ λαμβανόμενοι ἐκχύλισμένοι ἐλαιοπυρρήνες μὲ ὑγρασίαν 20% περίπου, ἀποτελοῦν περὶ τὰ 75% τῶν ἀρχικῶν, ἤτοι περὶ τὰ 30% τοῦ ἀρχικοῦ ἐλαιοκάρπου καὶ ἀποτελοῦνται ἀπὸ 60% περίπου συντρίμματα ξυλῶδους κελύφους καὶ 40% συντρίμματα σαρκῶς καὶ ἐνδοκαρπιοῦ. Ἡ μέση σύστασις τῶν μὴ ἀλλοιωθέντων ἐκχύλισμένων ἐλαιοπυρρήνων ἐπὶ ξηροῦ εἶναι ἡ ἀκόλουθος:

Ἀκατέργαστοι Ἴνες (Κυτταρίνη+Λιγνίνη)	50—55 %
Πεντοζάναι	23—27 %
Διαλυτοὶ ὕδατάνθρακες	5—10 %
Πρωτεΐναι	5—10 %
Τέφρα	3—7 %

Ἀνεφέραμεν τὰ ἀνωτέρω διότι, ὡς θὰ ἀποδείξωμεν κατωτέρω, ἡ περιεκτικότης τοῦ ξυλῶδους κελύφους εἰς πεντοζάναις, εἶναι σημαντικῶς ἀνωτέρα τῆς τοῦ σαρκώδους μέρους.

#### Τρόπος ἐργασίας

Τὰ ἐξετασθέντα δείγματα υπεβάλλοντο ἀρχικῶς εἰς ξήρανσιν καὶ ὅλα τὰ ἀποτελέσματα λογίζονται ἐπὶ ξηροῦ. Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν πεντοζανῶν ἐχρησιμοποίησαμεν τὴν μέθοδον Tollens (6α) ὡς αὕτη ἔχει τροποποιηθῆ ὑπὸ τοῦ Α.Ο.Α.С. (Association of Official Agricultural Chemists). Ἡ μέθοδος βασίζεται εἰς προσβολὴν τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν ὑλικοῦ διὰ HCl ὑπὸ αὐστηρῶς καθωρισμένης συνθήκας, ἀποσταξιν τῆς παραγόμενης φουρφοουρόλης, δέσμευσιν ταύτης διὰ φλωρογλυκίνης, ζύγισιν τοῦ σχηματισθέντος φλωρογλυκιδίου καὶ ὑπολογισμὸν διὰ τύπου, εἰς τὸν ὁποῖον λαμβάνονται ὑπ' ὄψιν αἱ ἀναπόφευκτοὶ ἐπώλειαι, τῆς παραχθείσης φουρφοουρόλης ἢ τῶν ἀντιστοιχοῦσῶν πεντοζανῶν. Οἱ συντελεσταὶ ὑπολογισμοῦ ἔχουν ὡς κάτωθι:

Όλα αι αναφερόμενοι αναλύσεις έγινοντο εις διπλούν και λαμβάνετο ο μέσος όρος, ο οποίος και εστρογγυλεύετο εις το πρώτον δεκαδικόν ψηφίον. Τα άποτελέσματα των διπλών αναλύσεων σπανίως διέφερον πέραν του 0,1 % εις φουρφουρόλην.

#### Άποτελέσματα αναλύσεων

Έξετελέσθη κατ' αρχήν μία σειρά αναλύσεων επί προσφάτων εκχυλισμένων ελαιοπυρήνων προερχομένων από το εργοστάσιον «Παλλάς—Αθηνά» του Πειραιώς. Αι αναλύσεις έγινοντο άμέσως μετά την εκχύλισιν. Έπροτιμήθη το εργοστάσιον αυτό, διότι παραλαμβάνει ελαιοπυρήνας από διάφορα μέρη της Ελλάδος και η σύνθεσις τούτων θα άποτελή, τρόπον τινά, ένα μέσον όρον των ελαιοπυρήνων της Ελλάδος.

Αρ.	Χρονολογία παραγωγής	Φουρφουρόλη	Πεντοζάναι
1	1ον 10ήμερον Ν/βρίου 1955	14,7 %	25,5 %
2	2ον » » »	14,1 »	24,4 »
3	3ον » » »	14,2 »	24,6 »
4	1ον » Δ/βρίου »	14,5 »	25,0 »
5	2ον » » »	14,1 »	24,4 »
6	3ον » » »	14,3 »	24,8 »
7	1ον » Ιαν/ρίου 1956	14,4 »	24,9 »
8	2ον » » »	14,7 »	25,5 »
9	3ον » » »	14,3 »	24,8 »

Ελάβομεν επίσης δείγματα εκχυλισμένων ελαιοπυρήνων έσοδειας 1955 - 56 από δύο πυρηνελαιουργεία της Κρήτης, τα όποια μας έδωσαν τα έξης άποτελέσματα :

Αριθ.	Προέλευσις δείγματος	Φουρφουρόλη	Πεντοζάναι
10	Έργοστάσιον ΑΒΕΑ—Χανίων μέσον δείγμα 1955—56	13,5 %	23,4 %
11	Έργοστάσιον «ΜΙΝΩΣ» Έιραπέτρας άρχης 1955—56	13,6 »	23,5 »
12	Έργοστάσιον «ΜΙΝΩΣ» Έιραπέτρας τέλους 1955—56	15,4 »	26,7 »

Έξ άλλου εξετελέσαμεν τας κάτωθι αναλύσεις επί εκχυλισμένων ελαιοπυρήνων παλαιότερων έσοδειών :

Αριθ.	Προέλευσις δείγματος	Χρονολογία αναλύσεως	Φουρφουρόλη	Πεντοζάναι
13	Έργοστάσιον Πειραιώς Έσοδ. 1954—55	Αύγ/τος 1955	13,8 %	23,9 %
14	Έργοστάσιον Πειραιώς Έσοδ. 1954—55	» »	14,5 »	25,0 »
15	Έργοστάσιον Χανίων Έσοδ. 1954—55	» »	14,2 »	24,6 »
16	Έργοστάσιον Χανίων Έσοδ. 1954—55	» 1956	11,1 »	19,2 »
17	Έργοστάσιον Χανίων Έσοδ. 1952—53	» 1955	10,3 »	17,8 »

Τα ύπ' αριθ. 1—4 δείγματα διεφυλάξαμεν εις το εργοστάσιον εις πλατυλαίμους φιάλας και μετά 8 μήνας περίπου επανελάβομεν τας αναλύσεις τούτων με τα κάτωθι άποτελέσματα :

Αρ.	Είδος δείγματος	Φουρφουρόλη	Πεντοζάναι
18	Δείγμα αρ. 1 μετά 8μηνον	15,3 %	26,5 %
19	» αρ. 2 » »	14,8 »	25,6 »
20	» αρ. 3 » »	14,8 »	25,6 »
21	» αρ. 4 » »	15,2 »	26,3 »

Αναφέραμεν ήδη ότι οι εκχυλισμένοι ελαιοπυρήνες άποτελούνται κατά μέσον όρον περίπου από 60 % συντρίμματα ξυλώδους κελύφους και από 40 % συντρίμματα σαρκός και ένδσκαρπίου, θα είχε συνεπώς σημασίαν να εξετάσωμεν πώς κατανέμονται αι πεντοζάναι μεταξύ τούτων. Έπειδή εξ άλλου, ως διαπιστούται εκ των δειγμάτων 16 και 17, κατά την παλαιώσιν των ελαιοπυρήνων ελαττούται η περιεκτικότης τούτων εις πεντοζάνας, θα είχε σημασίαν να εξακριβώσωμεν ποία πεντοζάναι καταστρέφονται πρώται. Προς τούτο επί ένός δείγματος προσφάτου παραγωγής και ένός παραμείναντος επί 18 μήνας εις ύπαιθριον σωρόν εις το εργοστάσιον Χανίων, προέβημεν εις διαχωρισμόν διά λαβίδος των συντριμμάτων κελύφους και σαρκός και εξετελέσαμεν προσδιορισμούς πεντοζανών. Παρατηρήθη ότι είναι άδύνατον να γίνει πλήρης διαχωρισμός, διότι σημαντικόν ποσοστόν ξυλώδους κελύφους έχει άλεσθή τόσον, ώστε συγχέεται με το σαρκώδες μέρος, ως εκ τούτου τα δύο ληφθέντα τμήματα ήσαν περίπου άνα 50 % του άρχικού.

Αριθ.	Είδος δείγματος	Φουρφουρόλη	Πεντοζάναι
22	Προσφάτως εκχυλισθ. ελαιοπυρήνες	14,6 %	25,3 %
23	Ξυλώδες τμήμα του δείγματος 22	19,9 »	34,5 »
24	Σαρκώδες » » »	10,7 »	18,6 »
25	Έλαιοπυρήνες εκχυλισ. πρό 18 μηνών	12,8 »	23,2 »
26	Ξυλώδες τμήμα του δείγματος 25	18,1 »	31,3 »
27	Σαρκώδες » » »	6,8 »	11,8 »

Έξ όλων των άνωτέρω προσδιορισμών καταφαίνονται τα έξης :

1) Η περιεκτικότης των προσφάτως εκχυλισμένων ελαιοπυρήνων εις πεντοζάνας είναι μεταξύ 23,6 και 26,7 %, η δέ εργαστηριακή άπόδοσις εις φουρφουρόλην 13,5—15,4 % επί ξηρού.

2) Κατά την φύλαξιν ελαιοπυρήνων εις το εργοστάσιον εις μικρά ποσά, εις τα όποια έμεσολάβησε και φυσική ξήρανσις, η όποια άνέστειλε τας ζυμώσεις, παρατηρήθη έλαφρά αύξησις της άποδόσεως εις φουρφουρόλην 0,6—0,7 % (δείγματα 18—21), προφανώς διότι αι ζυμώσεις προσέβαλον κατά πρωτημσιν τούς διαλυτούς υδατάνθρακας του σαρκώδους τμήματος, χωρίς να καταστρέφουν πεντοζάνας.

3) Κατά την παλαιώσιν των ελαιοπυρήνων εις μεγάλους σωρούς, όπου η ξήρανσις είναι βραδυτάτη και λαμβάνουν χώραν πάσης φύσεως ζυμώσεις, παρατηρείται σοβαρά μείωσις της άποδόσεως εις

φουρφουρόλην (δείγματα 16, 17 και 25).

4) Το ξυλώδες κέλυφος είναι πολύ πλουσιώτερον εις πεντοζάνας από την σάρκα (δείγμα 23).

5) Κατά την παλαιώσιν καταστρέφονται ταχύτερον αι πεντοζάναι τής σαρκός (δείγμα 27) ενώ αι πεντοζάναι του ξυλώδους κελύφους παραμένουν και επί παλαιών ελαιοπυρήνων εις ύψηλόν επίπεδον (δείγμα 26).

#### Η οικονομική άποψις

Η σημερινή διεθνής παραγωγή φουρφουρόλης είναι περί τους 50 χιλιάδας τόνους, με μεγάλην ύπεροχην τών Η.Π.Α. όπου η κυρία πρώτη ύλη είναι σήμερον οι κώνιοι άραβοσίτου και φλοιοί βρώμης και κυριώτερος παραγωγός η Quaker Oats Co. Η άρχική χρήσις τής φουρφουρόλης υπήρξεν η παραγωγή συνθετικών φαινολικών ρητινών, σήμερον όμως η κυριώτερα κατανάλωσις φαίνεται να είναι η παραγωγή άδιπικου όξέος δια τó νάυλον. Λόγω τής ιδιότητος να διαλύη κατά μεγάλην προτίμησιν τας άκορέστους και άρώματικας ενώσεις, άποτελεί τόν μάλλον διαδεδομένον σήμερον έκλεκτικόν διαλύτην τής βιομηχανίας όρυκτελαίων και φυτικών ελαίων. Χρησιμοποιείται επίσης ως διαλύτης διαφόρων ρητινών κλπ.

Η τιμή τής φουρφουρόλης εις την Άμερικην κυμαίνεται περί τα 0,12 δολλ. ανά λίβραν ήτοι περί τας 8 δρχ. ανά χγρ. Εις τας Εύρωπαϊκάς χώρας η τιμή άνέρχεται, λόγω μεταφορικών έξόδων και προστατευτικών δασμών εις τó διπλάσιον περίπου, τούτο δέ καθιστά δυνατήν την βιομηχανικήν παραγωγήν εις την Εύρώπην παρά τó ύψηλότερον κόστος παραγωγής.

Συμφώνως προς τά έργαστηριακά μας άποτελέσματα δυνατόμεθα να δεχθώμεν μίαν μέσην έργαστηριακήν άπόδοσιν επί ξηροϋ περί τα 14%, όπότε με βιομηχανικήν άπόδοσιν 50% και ύγρασίαν έκχυλισμένων ελαιοπυρήνων 20%, θα έχωμεν βιομηχανικήν άπόδοσιν περί τα 5,6% φουρφουρόλης. Εις την ίδιαν περίπου βιομηχανικήν άπόδοσιν καταλήγομεν άν ύπολογίσωμιν 30% επί τών πεντοζάνων. Έκ τών πληροφοριών μας συμπεραίνομεν ότι η παραγωγή ενός έργοστασίου, δια να είναι τούτο οικονομικώς άποδοτικόν, δέν θα ώφειλε να είναι μικροτέρα τών 3 τόννων ήμερησίως, τó όποιον άντιστοιχεί περίπου εις 1 000 τόννους έτησίως. Δια την παραγωγήν αύτην θα απαιτηθούν 18 000 τόννοι έκχυλισμένων ελαιοπυρήνων, τó ποσόν δέ αυτό άποτελεί, δι' έλληνικάς συνθήκας, ένα μέγιστον δυνατόν συγκεντρώσεως εις έν σημειόν, όπου τó έργοστάσιον φουρφουρόλης θα προσαρτηθή εις έν από τά μεγάλα πυρηνελαιουργεία, από τó όποιον θα προμηθεύεται την πρώτην ύλην του, χωρίς δαπάνας μεταφορικών, άβαστάκτους δια μίαν τόσον εύτελή πρώτην ύλην. Άρκεί να σημειωθή ότι εις μίαν έσοδείαν 100 000 τόννων ελαιολάδου, άντιστοιχούν συνολικώς περί τους 150 000 τόννους έκχυλισμένων ελαιοπυρήνων, δια να τονισθή πόσον δυσχερές θα είναι τó πρόβλημα τής συγκεντρώσεως μεγαλύτερων ποσοτήτων πρώτης ύλης από τά 45

πυρηνελαιουργεία τής Έλλάδος κατανεμημένα εις όλην την χώραν. Σημειώτέον επίσης ότι, επειδή η Έλλάς είναι πτωχή εις καύσιμα, όσον ποσόν ελαιοπυρήνων δέν καταναλίσκεται ως καύσιμον από τά ίδια πυρηνελαιουργεία, εύρίσκει εύκολον κατανάλωσιν εις καμίνους άσβέστου και κεραμοποιίας τής περιοχής των.

Κατά άμερικανικάς πληροφορίας (10) η αξία ενός έργοστασίου άνέρχεται εις 0,10—0,35 δολλ. ανά 1 έτησίως παραγομένην λίβραν φουρφουρόλης, η 220—770 δολλ. ανά έτήσιον μετρικόν τόννον. Συνεπώς έν έργοστάσιον δυναμικότητος 1 000 τόννων θα στοιχίση μεταξύ 220 και 770 χιλ. δολλαρίων ήτοι μεταξύ 6,6 και 23,0 έκατομμύρια δρχ. Η αναφερθεΐσα δυναμικότης είναι μικρά δι' άμερικανικάς συνθήκας, είναι λοιπόν φυσικόν να δεχθώμεν ότι η αξία θα πλησιάζη προς τόν μεγαλύτερον άριθμόν, αλλά και από άλλας πηγάς συμπεραΐνομεν ότι τó έν λόγω έργοστάσιον θα στοιχίση περί τά 20 έκατομμύρια δρχ. Επί πλέον θα απαιτηθούν περί τά 5 έκατομμ. δια κεφάλαια κινήσεως. Τόν τόκον τών ούτω απαιτηθησομένων 25 έκατομμ. δρχ. ύπολογίζομεν προς 10%.

Από συγκεντρωθείσας πληροφορίας τά έξοδα καταργασίας ήτοι θεϊκόν όξύ, ηλεκτρική ενέργεια, άτμός, νερά, έργατικά και συνήθης συντήρησις, θα άνέλθουν εις 250—300 δρχ. περίπου ανά τόννον καταργαζομένων ελαιοπυρήνων. Ύπολογίζοντες ταύτα εις 275 δρχ. και την αξίαν τών έκχυλ. ελαιοπυρήνων εις 250 δρχ. και προσθέτοντες τά αναλογούντα γενικά έξοδα, άποσβέσεις κλπ. καταλήγομεν εις τόν άκόλουθον προϋπολογισμόν κόστους:

Έκχυλισμ. ελαιοπ. 18 000 τ. προς 250 δρχ. =	4 500 000
Δαπάναι καταργασ. » » 275 » =	5 000 000
Δαπάναι παραγ. 1 000 000 χγρ. » 9,50 » =	9 500 000
Γενικά έξοδα	250 000
Τόκοι κεφαλαίων 25 000 000 » 10% =	2 500 000
Άπόσβ. μηχαν. 15 000 000 » 10% =	1 500 000
» κτιρίων 5 000 000 » 5% =	250 000
Συνολ. κόστος 1 000 000 χγρ. » 14,00 δρχ. =	14 000 000

Εάν προηγηθή διαχωρισμός του ξυλώδους μέρους από τó σαρκώδες, τότε η εις φουρφουρόλην άπόδοσις του ίδιου έργοστασίου καταργαζομένου 18 000 τόννων ξυλώδους μέρους θα άνέλθη πιθανόν εις 7,5% ήτοι εις 1 350 000 χγρ. φουρφουρόλης. Εις την περίπτωσην αύτην θα πρέπει άφ' ενός να ύπολογισθούν έξοδα διαχωρισμού και άφ' έτέρου (επειδή δέν θα είναι δυνατή συγκέντρωσις 18 000 τόννων ξυλώδους χωρίς μεταφοράς έκ πολλών σημείων) έξοδα μεταφοράς. Εκτιμώμεν τας έπιβαρύνσεις αυτές εις 80 δρχ. όπότε τó ξυλώδες μέρος θα στοιχίση περί τας 330 δρχ. κατά τόννον, ενώ τó κόστος τών παραχθησομένων 1 350 τόννων φουρφουρόλης θα άνέλθη εις 11,50 δρχ. ανά χγρ.

Μεταξύ τών παραπροϊόντων τής αντιδράσεως παράγεται και μεθανόλη, αλλά η ποσότης ταύτης δέν φαίνεται να είναι τόση, ώστε να συμφέρη η άπόσταξις και καθαρισμός. Ύς ύπόλειμμα τής κατε-

γασίας άπομένει σημαντικό ποσοστόν τών έκχυλισμένων έλαιοπυρήνων (περί τά 60—70% επί ξηρού) τó όποιον είναι εμπλουτισμένον εις ύγρασίαν και θεικόν όξύ. Η μόνη πιθανότης αξιοποιήσεως τούτου πρός τó παρόν είναι νά χρησιμοποιηθῆ ώς καύσιμον διά τó ίδιον εργοστάσιον, χωρίς νά είναι βέβαιον ότι δι' αύτου θά καλυφθούν όλαι αι εις άτμόν άνάγκαι. Διά τῆς μερικῆς αξιοποιήσεως τών ύπολειμμάτων αύτών είναι πιθανόν νά έπέλθῃ μία έλάττωσις τῆς τιμῆς κόστους κατά 1,00—1,50 δρχ., αλλά διά νά βεβαιωθῆ τούτο άπαιτούνται πειράματα εις ήμιβιομηχανικήν κλίμακα. Έν πάση περιπτώσει και ύπό τās εύνοικώτερας συνθήκας, πιθανάς μὲν άλλ' άβεβαίας, ή τιμή κόστους τῆς παραχθησομένης φουρφουρόλης θά είναι πολύ ύψηλότερα άπό τήν τιμήν πωλήσεως εις τήν Άμερικῆν, τών 8 δρχ. κατά χγρ. Η άμερικανική τιμή κόστους είναι χαμηλή διότι 1) ή πρώτη ύλη είναι πολύ φθηνή διότι υπάρχουν άλλα πολύ φθηνότερα καύσιμα, 2) ή άπόδοσις τών πρώτων ύλῶν είναι κατά 50% άνωτέρα, 3) αι μονάδες εργοστασίων είναι πολύ μεγαλύτεραι (ύφίσταται εκεί εργοστάσιον έτησίως παραγωγῆς 14000 τόννων), 4) ό τόκος είναι πολύ χαμηλότερος.

Εις άλλας εύρωπαϊκάς χώρας όπου κατώρθωσαν νά σταθοῦν βιομηχανία φουρφουρόλης, βασίζονται κυρίως εις προστατευτικούς δασμούς, αλλά έχουν και έπιτόπιον κατανάλωσιν, ένῶ εις τήν Ελλάδα ή μόνη ύφισταμένη σήμερα κατανάλωσις είναι μία βιομηχανία χρησιμοποιούσα τήν φουρφουρόλην ώς έκλεκτικόν διαλύτην έκχυλίσεως όρυκταλαίων, τῆς όποίας όμωσ αι άπώλειαι είναι έλάχισται.

Διά νά καταστή βιώσιμος μία βιομηχανία φουρφουρόλης άπό έκχυλισμένους έλαιοπυρήνας ύπό τās ύφισταμένας συνθήκας, θά πρέπει νά επιδιωχθῆ περαιτέρω αξιοποιήσις και τών ύπολοίπων συστατικών και όχι μόνον τών πεντοζανῶν, αι όποια αποτελοῦν μόνον τó 1/4 τοῦ συνόλου. Πιθανόν νά είναι δυνατόν, διά πλήρους ύδρολύσεως τῆς κυτταρίνης νά παραχθῆ γλυκόζη και οινόπνευμα με σύγχρονον παραγωγήν καθαράς λιγνίνης, ή όποια σήμερα έχει αξιόλογον κατανάλωσιν εις ώρισμένας πλαστικάς ύλας. Τó θέμα έχει άνάγκην περαιτέρω μακράς μελέτης διά τήν όποίαν δέν άρκοῦν τά άπλά μέσα με τά όποια έγιναν οι προσδιορισμοί τῆς παρουσῆς μελέτης.

### Συμπέρασμα

Καταδεικνύεται ότι οι έκχυλισμένοι έλαιοπυρήνες, έφόσον δέν έχουν ύποστῆ άκόμη σοβαράν άποσύνθεσιν, περιέχουν περί τά 25% πεντοζάνας. Τó ποσοστόν αύτό αναγόμενον εις έλαιοπυρήνας φυσικής ύγρασίας, άντιστοιχεί εις βιομηχανικήν άπόδοσιν εις καθαράν φουρφουρόλην περί τά 5,6%. Όταν ή άποσύνθεσις τών έλαιοπυρήνων προχωρήσῃ, τότε ή άπόδοσις εις φουρφουρόλην ύφίσταται σημαντικήν μείωσιν.

Είναι δυνατόν νά διαχωρισθοῦν οι έλαιοπυρήνες και νά ληφθοῦν έξ αύτῶν περί τά 50% ξυλώδεις

μέρος άπό τά κελύφη τών πυρήνων, τά όποια είναι πολύ πλουσιώτερα εις πεντοζάνας και δύνανται νά άποδώσουν βιομηχανικῶς περί τά 7,5% φουρφουρόλης.

Βάσει διαφόρων ύπαρχόντων στοιχείων ύπελογίσθη ότι ή τιμή κόστους τῆς παραχθησομένης φουρφουρόλης θά είναι διά τήν περίπτωσιν κατεργασίας τοῦ συνόλου τών έκχυλισμένων έλαιοπυρήνων περί τās 14 δρχ. κατά χιλιόγραμμον και διά τήν περίπτωσιν κατεργασίας μόνον τοῦ ξυλώδους μέρους περί τās 11,50 δρχ. με πιθανότητα μείωσεως τών αριθμῶν αύτῶν κατά 1—1,50 δρχ. Υπό τās συνθήκας αύτάς ή βιομηχανία αύτή κρίνεται ώς μή βιώσιμος. Τονίζεται ή άνάγκη περαιτέρω μελέτης τοῦ ζητήματος πρός τήν κατεύθυνσιν τῆς αξιοποιήσεως και τών ύπολοίπων συστατικῶν τών έκχυλισμένων έλαιοπυρήνων.

(Τó εργαστηριακόν μέρος τῆς παρουσῆς μελέτης έξετελέσθη εις τó Χημειον τοῦ Έργοστασίου Έλευσίνος «Έλαιουργική» Συν. Π. Ε.)

### R É S U M É

*La possibilité de la production industrielle du furfural à partir de grignons d'olive épuisés*

Par A. KONSTAS, J. MITSOTAKIS,  
C. CARAPANAYIOTIS, P. ΧΕΝΙΚΟΣ

Aprés une brève introduction historique, la question des rendemens theoriques et pratiques des matieres premières utilisées dans l'industrie est exposée. Ensuite il est appelé que le fruit de l'olivier est constitué d' environ 80% de pulpe et 20% de noyau, ce dernier étant formé de 83—92% de coquille ligneuse et 8—17 d' endosperme.

Aprés l'expression de l'huile et l'extraction des grignons par solvant, on obtient les grignons épuisés qui représentent 35—40% du fruit brut et se composent, à sec de 50—55% de fibres celluloses, 23—27% de pentosanes, 5—10% de carbohydrates solubles, 5—10% de protéines et 3—7% de cendres. Par ailleurs on peut distinguer environ 60% de débris de coquille et 40% de débris pulpe.

Divers échantillons de grignons de différentes régions de la Grèce ont été examinés. Le dosage des pentosanes a été fait par la méthode Tollens modifiée par l'Association of Official Agriculture Chemists of U. S. A. Les résultats obtenus indiquent que les grignons frais contiennent à sec 23.6—26.7% de pentosanes et leur rendement en furfural au laboratoire s'élève à 13.5—15.4%. Les grignons peuvent être séparés en deux parties égales dont la partie ligneuse contient 34.5% et la pulpe 18.6% de pentosanes. Pendant le vieillissement en tas, la teneur en pentosanes diminue (d' environ 7% dans 2 ans) mais la destruction des pentosanes de la pulpe

progresse plus rapidement que celle de la partie ligneuse.

Une étude économique d'une usine ayant une production annuelle de 1.000 tonnes de furfural indique que cette industrie exigerait un capital d'environ 850.000 dollars et que, se basant sur un rendement industriel de grignons humides en furfural de 5,6%, on arriverait à un prix de revient presque double du prix de vente aux U.S.A. Le traitement séparé de la partie ligneuse et la valorisation des divers sous-produits de l'hydrolyse, pourra diminuer sensiblement le prix de revient mais sans l'abaisser jusqu'au niveau des prix américains.

(Laboratoire de l'usine «Elaïourgiki»)

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Σαρακωμένου Δ.: 'Η ελληνική έλαια. 'Αθήναι, 1930.
2. 'Αναγνωστοπούλου Ν.: 'Η ελληνική έλαιοκομία. 'Αθήναι, 1931.
3. Γαλανού Σ. και Ματθαιοπούλου Γ.: 'Η σύσταση των ελληνικών ελαιών. Πεπραγμένα του Κεντρικού Χημικού 'Εργαστηρίου. 1922.
4. Γαλανού Σ. και 'Αναγνωστοπούλου Π.: 'Η σύσταση των ελληνικών ελαιών. 'Αθήναι, 1937.

5. Μπομπή Ν.: Μελέτη περί του κερκυραϊκού ελαιοκάπου και έλαιου. Κέρκυρα, 1932.
6. Γαλανού Σ.: Χημεία τροφίμων και εσφραγιστικών. Τόμ. 4, σελ. 398—405, 'Αθήναι, 1948.
- 6α. Γαλανού Σ.: Χημεία τροφίμων και εσφραγιστικών. Τόμ. 2, σελ. 208, 'Αθήναι, 1947.
7. Ullman's: *Encyklopädie der Technischen Chemie*. Band 7, σ. 707—714, (1956).
8. Kirk—Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 6, σ. 995—1002, (1951).
9. Hitchcock L.—Duffey N.: *Commercial Production of Furfural in its twenty fifth year*. *Chem. Engin. Process*. 44, 9.669, (1948).
10. Duffey H.—Wells P.: *Economics of Furfural Production*. *Ind. Eng. Chem.* 47, 1408—1411, (1955).
11. Dunlop A.: *Furfural. Production and Behavior*. *Ind. Eng. Chem.* 40, 204 (1948).
12. Williams D.—Dunlop A.: *Kinetics of Furfural Destruction etc*. *Ind. Eng. Chem.* 40, 239 (1948).
13. Simoni R.—Martinenghi G.: *Olivicoltura e Oleificio*. Milano, 1950.
14. De Soroa J. M.: *El Aceite de oliva*. Madrid. σ. 43—44, (1936).
15. Mention M.: *Derivés Industriels du Furfural*. *Chimie et Industrie* 73, 722 (1955).

## Θέρμανσις και εξάτμισις διά καταιονισμοῦ ὑγρῶν ἐπὶ ὀριζοντίων σωλήνων

\*Υπό ΑΝΑΣΤ. ΚΩΝΣΤΑ \*

Μετά σύντομον εισαγωγήν ἐπὶ τῶν γνωστῶν συσκευῶν συμπυκνώσεως, καὶ ἐπὶ τοῦ τρόπου ὑπολογισμοῦ τῶν συντελεστῶν μεταφορᾶς θερμότητος, ἀναπτύσσεται μαθηματικὸς τύπος πρὸς ἐξεύρεσιν τοῦ πάχους τοῦ ὑγροῦ ὑμένους τοῦ σχηματιζομένου κατὰ τὸν καταιονισμὸν ὑγρῶν ἐπὶ ὀριζοντίων σωλήνων. Ἐν συνεχείᾳ μελετῶνται δύο τελειῶς διάφοροι περιπτώσεις συμπυκνώσεως, ἥτοι ἀφ' ἑνὸς σιροπιῦ σταφίδος καὶ ἀφ' ἑτέρου διαλυμάτων ὀρυκτελαίων εἰς ὀργανικὸν διαλύτην, περιγράφονται οἱ συμπυκνωτῆρες, ἀνευρίσκεται τρόπος ὑπολογισμοῦ τῶν συντελεστῶν μεταφορᾶς θερμότητος καὶ καταδεικνύεται ὅτι οἱ συντελεσταί, οἱ ὑπολογιζόμενοι διά τῶν μεθόδων τῶν προτεινομένων εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν, συμφωνοῦν πολὺ καλὰ μὲ τὰ πειραματικὰ δεδομένα.

Διὰ τὴν εξάτμισιν διαλυτικῶν ὑγρῶν καὶ διὰ τὴν συμπύκνωσιν διαλυμάτων χρησιμοποιοῦνται οἱ διάφοροι γνωστοὶ τύποι συσκευῶν ἀποστάξεως καὶ συμπυκνώσεως. Εἰς τὰς συσκευὰς αὐτὰς τὸ πρὸς εξάτμισιν διάλυμα φέρεται εἰς τὸν συμπυκνωτῆρα, ὅπου θερμαίνεται συνήθως δι' ἀτμοῦ καὶ παραμένει μέχρις ὅτου φθάσῃ τὸν ἐπιδικώμενον βαθμὸν συμπυκνώσεως. Ἀναλόγως τοῦ ἐφαρμοζομένου τύπου συσκευῆς, ὁ ἀτμὸς κυκλοφορεῖ εἴτε ἐντὸς τῶν σωλήνων, ὅποτε τὸ πρὸς συμπύκνωσιν διάλυμα εὐρίσκεται εἰς τὸν χώρον τοῦ συμπυκνωτῆρος, εἴτε ἐκτὸς τῶν σωλήνων, ὅποτε διὰ τῶν σωλήνων κυκλοφορεῖ

τὸ πρὸς συμπύκνωσιν διάλυμα. Παραλλήλως πρὸς τοὺς συμπυκνωτῆρας αὐτοὺς κατασκευάζονται σήμερον καὶ συμπυκνωτῆρες μεγάλου ὕψους εἰς τοὺς ὁποίους τὸ διάλυμα ῥεεῖ ἐπὶ μιᾶς κατακορύφου θερμαινομένης ἐπιφανείας, σχηματίζον οὕτω ἕνα λεπτότατον ὑμέναιον.

Ὡς γνωστὸν, ὁ συντελεστὴς μεταφορᾶς θερμότητος  $K =$  θερμίδες ἀνά τετραγ. μέτρον, ἀνά βαθμὸν διαφορᾶς θερμοκρασίας καὶ ἀνά ὥραν ( $Kcal/m^2 \cdot ^\circ C \cdot h.$ ) μεταξὺ δύο ρευστῶν διαχωριζομένων ὑπὸ μεταλλικῆς ἐπιφανείας εἶναι

$$1/K = 1/a_1 + 1/a_2 + \delta_m / \lambda_m \quad (I)$$

ἐνθα  $a_1 = \delta$  συντελεστὴς μεταφορᾶς μεταξὺ παρειᾶς καὶ θερμαίνοντος ρευστοῦ εἰς  $Kcal/m^2 \cdot h \cdot ^\circ C.$

\* Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ ἴδιου.