



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ α -ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ ΣΕ
ΗΠΙΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Διπλωματική εργασία

Κώστας Νικόλαος

Επιβλέπων: Νικόλαος Παπαγιαννάκος
Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα 2014

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία δεν θα ολοκληρωνόταν με επιτυχία εάν δεν υπήρχε η στήριξη και η βοήθεια συγκεκριμένων ανθρώπων. Ειδικότερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Παπαγιαννάκο που μου εμπιστεύτηκε την εργασία, αλλά και για την στήριξη και την καθοδήγηση του καθόλη τη διάρκεια της. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Δρ. Ηρώ Λουλούδη για την αμέριστη βοήθεια της σε ότι πρόβλημα και αν αντιμετώπιζα. Οι γνώσεις της είναι αξιοθαύμαστες και την ευχαριστώ που μου μετέδωσε κάποιες από αυτές με μεγάλη επιθυμία. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Κατερίνα Ζέρβα και τις υποψήφιες διδάκτορες του εργαστηρίου Βιοτεχνολογίας και Βιολογικών Συστημάτων του ΕΜΠ για την υποστήριξη τους στις αναλύσεις των δειγμάτων. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα του εργαστηρίου Μηχανικής Χημικών Διεργασιών, τον Βαλάντη για τη βοήθεια και την ηθική του υποστήριξη κατά τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας.

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα.....	i
Κατάλογος Διαγραμμάτων.....	iii
Κατάλογος Πινάκων.....	vi
Κατάλογος Σχημάτων.....	vii
Κατάλογος Εικόνων.....	viii
Περίληψη.....	1
Abstract.....	3
1. Θεωρητικό μέρος.....	4
1.1 Βιομάζα : Προέλευση και χρήσεις.....	4
1.1.1 Λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα.....	5
1.2 Υδρόλυση λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας.....	12
1.2.1 Υδροθερμική υδρόλυση κυτταρίνης.....	13
1.2.2 Υδρόλυση κυτταρίνης με στερεούς όξινους καταλύτες (ετερογενής κατάλυση).....	14
1.3 Μηχανισμοί υδρόλυσης κυτταρίνης.....	17
1.3.1 Αποικοδόμηση γλυκοζιτικού δεσμού.....	17
1.3.2 Αποικοδόμηση σακχάρων.....	18
1.4 Κινητικά μοντέλα υδρόλυσης κυτταρίνης.....	21
2. Πειραματικό μέρος.....	35
2.1 Αντιδραστήρια.....	35
2.2 Πειραματική διάταξη.....	36
2.3 Πειραματική διαδικασία.....	38
2.3.1 Πειράματα θερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης α-κυτταρίνης σε ήπιες συνθήκες.....	38
2.3.2 Διαδικασία οξίνισης φυλλόμορφου αργίλου Diabond-G.....	41
2.3.3 Αναλυτικές τεχνικές.....	42
3. Ανάπτυξη κινητικού μοντέλου.....	54
4. Αποτελέσματα.....	61
4.1 Θερμική υδρόλυση α-κυτταρίνης σε ήπιες συνθήκες.....	61
4.1.1 Μελέτη έκπλυσης της μη αντιδρώσας κυτταρίνης.....	61

4.1.2	Επιβεβαίωση της επίδρασης των υγρών προϊόντων – Ανάκτησης/Επαναχρησιμοποίησης διηθήματος θερμικής υδρόλυσης κυτταρίνης	65
4.1.3	Επιβεβαίωση της επίδρασης της περιεκτικότητας α- κυτταρίνης στη θερμική υδρόλυσή της και του ρόλου των υγρών προϊόντων.....	69
4.1.4	Μελέτη της επίδρασης του οξυγόνου στη θερμική υδρόλυση της κυτταρίνης – Χρήση αδρανούς ατμόσφαιρας N ₂	71
4.1.5	Μελέτη της επίδρασης του χρόνου έψησης (ageing) στους 155°C της α- κυτταρίνης στη θερμική υδρόλυσή της (6h 180°C).....	74
4.1.6	Μελέτη της επίδρασης της επεξεργασίας της α-κυτταρίνης – Ανάκτηση/Επαναχρησιμοποίηση στερεού υπολείμματος θερμικής υδρόλυσης	76
4.2	Καταλυτική υδρόλυση α-κυτταρίνης σε ήπιες συνθήκες	80
4.2.1	Μελέτη της καταλυτικής υδρόλυσης α-κυτταρίνης σε περιεκτικότητα κυτταρίνης 1.5% κ.β.....	80
4.2.2	Μελέτη της ανάκτησης/επαναχρησιμοποίησης στερεού καταλύτη	83
4.3	Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στο κινητικό μοντέλο.....	85
5.	Συμπεράσματα	100
6.	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	102
7.	Παράρτημα	103
	Πίνακας ακρωνυμίων	111
8.	Βιβλιογραφία.....	112

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Τυπικό θερμοκρασιακό πρόγραμμα αντιδραστήρα.....	38
Διάγραμμα 2: Προφίλ θερμοκρασίας-χρόνου για τη θέρμανση και ψύξη του αντιδραστήρα σε θερμοκρασίες 160-190°C	39
Διάγραμμα 3: Πειραματικά δεδομένα [ισμ] συγκέντρωσης κυτταρίνης-χρόνου για T=160°C-190°C	59
Διάγραμμα 4: Πειραματικά δεδομένα, [ισμ] συγκέντρωσης γλυκόζης-χρόνου για T=160°C-190°C	59
Διάγραμμα 5: Πειραματικά δεδομένα, από βιβλιογραφία, συγκέντρωσης TRS-χρόνου για T=160°C-190°C.....	60
Διάγραμμα 6: Πειραματικά δεδομένα, από βιβλιογραφία, συγκέντρωσης οξέων-χρόνου για T=160°C-190°C.....	60
Διάγραμμα 7: Μάζα εκπλυόμενου οργανικού άνθρακα στο διήθημα, συναρτήσει του νερού έκλυσης για 1.5% κ.β σε κυτταρίνη	61
Διάγραμμα 8: Μάζα εκπλυόμενου οργανικού άνθρακα στο διήθημα, συναρτήσει του νερού έκλυσης για 5% κ.β σε κυτταρίνη.....	62
Διάγραμμα 9: Μάζα εκπλυόμενου οργανικού άνθρακα στο διήθημα, συναρτήσει του νερού έκλυσης για 10% κ.β σε κυτταρίνη	63
Διάγραμμα 10: Μετατροπή κυτταρίνης με χρήση διηθήματος και συνολική μετατροπή για 12 ώρες αντίδρασης με χρήση νερού και διηθήματος	67
Διάγραμμα 11: Απόδοση σε γλυκόζη με χρήση διηθήματος και συνολική μετατροπή για 12 ώρες αντίδρασης με χρήση νερού και διηθήματος	68
Διάγραμμα 12: Απόδοση σε TRS με χρήση διηθήματος και συνολική μετατροπή για 12 ώρες αντίδρασης με χρήση νερού και διηθήματος	68
Διάγραμμα 13: Μετατροπή υδρόλυσης σε μείγματα συγκέντρωσης κυτταρίνης 1.5%, 5%, 10%	69
Διάγραμμα 14: Απόδοση υδρόλυσης σε γλυκόζη σε μείγματα συγκέντρωσης κυτταρίνης 1.5%, 5%, 10%, T=180°C	70
Διάγραμμα 15: Απόδοση σε TRS σε μείγματα κυτταρίνης συγκέντρωσης 1.5%, 5%, 10%, T=180°C.....	70
Διάγραμμα 16: Μετατροπή κυτταρίνης σε αέρα και σε άζωτο για αναλογία κυτταρίνης-νερού: 3gr/200ml, T=180°C	72
Διάγραμμα 17: Απόδοση σε γλυκόζη σε αέρα και σε άζωτο για αναλογία κυτταρίνης-νερού: 3gr/200ml, T=180°C	72
Διάγραμμα 18: Απόδοση σε TRS σε αέρα και σε άζωτο για αναλογία κυτταρίνης-νερού: 3gr/200ml, T=180°C.....	73
Διάγραμμα 19: Εξάρτηση της τιμής του pH από το χρόνο και τη θερμοκρασία αντίδρασης σε αέρα και σε άζωτο T=160°C-190°C, t=0-3h	73
Διάγραμμα 20: Μετατροπή κυτταρίνης, συναρτήσει του χρόνου έψησης της στους 155°C. 74	
Διάγραμμα 21: Απόδοση σε γλυκόζη σε σχέση με το χρόνο έψησης της κυτταρίνης στους 155°C.....	75
Διάγραμμα 22: Απόδοση σε TRS σε σχέση με το χρόνο έψησης της κυτταρίνης στους 155°C	75

Διάγραμμα 23: Μετατροπή κυτταρίνης (TOC), Κυτταρίνη/νερό= 7.85gr/157ml, T=180°C....	78
Διάγραμμα 24: Απόδοση σε γλυκόζη (επί της θεωρητικής), Κυτταρίνη/νερό= 7.85gr/157ml, T=180°C.....	78
Διάγραμμα 25: Απόδοση σε TRS (επί της θεωρητικής), Κυτταρίνη/νερό= 7.85gr/200ml, T=180°C.....	78
Διάγραμμα 23: Μετατροπή κυτταρίνης (TOC), Κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, T=180°C.....	79
Διάγραμμα 24: Απόδοση σε γλυκόζη (επί της θεωρητικής), Κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, T=180°C.....	79
Διάγραμμα 25: Απόδοση σε TRS (επί της θεωρητικής), Κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, T=180°C	79
Διάγραμμα 29: Μετατροπή κυτταρίνης με χρήση καταλυτών: κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, 1:1 T=160°C, 180°C, t=6h	81
Διάγραμμα 30: Απόδοση σε γλυκόζη με χρήση καταλυτών: κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, 1:1 T=160°C, 180°C, t=6h	81
Διάγραμμα 31: Απόδοση σε TRS με χρήση καταλυτών: κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, 1:1 T=160°C, 180°C, t=6h	82
Διάγραμμα 32: Σύγκριση καταλυτικής , μη καταλυτικής μετατροπής και επανάκτησης καταλύτη: κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, T=180°C, t=6h	83
Διάγραμμα 33: Σύγκριση απόδοσης σε γλυκόζη καταλυτικής , μη καταλυτικής υδρόλυσης κυτταρίνης, και επανάκτησης καταλύτη: κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, κυτταρίνη/καταλύτης =10:1, T=180°C, t=6h	84
Διάγραμμα 34: Σύγκριση απόδοσης σε TRS καταλυτικής , μη καταλυτικής υδρόλυσης κυτταρίνης, και επανάκτησης καταλύτη: κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, κυτταρίνη/καταλύτης =10:1, T=180°C, t=6h	84
Διάγραμμα 35: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων κυτταρίνης στο μοντέλο για T=160°C και α=β=1	86
Διάγραμμα 36: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων TRS στο μοντέλο για T=160°C και α=β=1	86
Διάγραμμα 37: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων γλυκόζης στο μοντέλο για T=160°C και α=β=1	87
Διάγραμμα 38: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων οξέων στο μοντέλο για T=160°C και α=β=1	87
Διάγραμμα 39: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων κυτταρίνης στο μοντέλο για T=180°C και β=1	90
Διάγραμμα 40: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων TRS στο μοντέλο για T=180°C και β=1.....	90
Διάγραμμα 41: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων γλυκόζης στο μοντέλο για T=180°C και β=1	91
Διάγραμμα 42: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων γλυκόζης στο μοντέλο για T=180°C και β=1	91
Διάγραμμα 43: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων κυτταρίνης στο μοντέλο για T=180°C και χρήση k ₉	94
Διάγραμμα 44: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων TRS στο μοντέλο για T=180°C και χρήση k ₉	94

Διάγραμμα 45: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων γλυκόζης στο μοντέλο για $T=180^{\circ}\text{C}$ και χρήση k_9	95
Διάγραμμα 46: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων οξέων στο μοντέλο για $T=180^{\circ}\text{C}$ και χρήση k_9	95
Διάγραμμα 47: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων κυτταρίνης στο μοντέλο για $T=160^{\circ}\text{C}$, αντιδράσεις νιοστής τάξης και χρήση k_9	97
Διάγραμμα 48: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων TRS στο μοντέλο για $T=160^{\circ}\text{C}$, αντιδράσεις νιοστής τάξης και χρήση k_9	97
Διάγραμμα 49: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων γλυκόζης στο μοντέλο για $T=160^{\circ}\text{C}$, αντιδράσεις νιοστής τάξης και χρήση k_9	98

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά πρότυπης α-κυτταρίνης	35
Πίνακας 2: Καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την υδρόλυση της α-κυτταρίνης.....	35
Πίνακας 3: Πειραματικές συνθήκες θερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης κυτταρίνης	39
Πίνακας 4: Εκπλύσεις διηθημένης κυτταρίνης	49
Πίνακας 5: Μάζα οργανικού άνθρακα που ξεπλένεται συναρτήσει του νερού έκπλυσης για 1.5% κ.β σε κυτταρίνη	61
Πίνακας 6: Μάζα οργανικού άνθρακα που ξεπλένεται συναρτήσει του νερού έκπλυσης για 5% κ.β σε κυτταρίνη	62
Πίνακας 7: Μάζα οργανικού άνθρακα που ξεπλένεται συναρτήσει του νερού έκπλυσης για 10% κ.β σε κυτταρίνη	62
Πίνακας 8: Πειραματικές και θεωρητικές τιμές για $T=160^{\circ}\text{C}$ και $\alpha=\beta=1$	85
Πίνακας 9: Πειραματικές και θεωρητικές τιμές για $T=160^{\circ}\text{C}$ και $\alpha=\beta=0.3$	88
Πίνακας 10: Πειραματικές και θεωρητικές τιμές για $T=160^{\circ}\text{C}$ και $\alpha=\beta=0.5$	88
Πίνακας 11: Πειραματικές και θεωρητικές τιμές για $T=180^{\circ}\text{C}$ και $\beta=1$	90
Πίνακας 12: Πειραματικές και θεωρητικές τιμές που προσομοιάζουν καλύτερα το μοντέλο για $T=180^{\circ}\text{C}$	94
Πίνακας 13: Θεωρητικές και πειραματικές τιμές για $T=160^{\circ}\text{C}$ για αντιδράσεις νιοστής τάξης	96

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Θερμοχημική και βιοχημική μετατροπή λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας	4
Σχήμα 2: Σύσταση λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας	5
Σχήμα 3: Δομή μορίου κυτταρίνης	6
Σχήμα 4: Δομική μονάδα κυτταρίνης	6
Σχήμα 5: XRD γράφημα από κυτταρίνη Avicel PH-101	9
Σχήμα 6: Μονομερή που απαρτίζουν την ημικυτταρίνη	11
Σχήμα 7: Απεικόνιση δομής λιγνίνης	12
Σχήμα 8: Μηχανισμός κατάλυσης από πρωτονιομένο ζεόλιθο της υδρόλυσης κυτταρίνης σε γλυκόζη	14
Σχήμα 9: Συνδυασμός μετατροπής της κυτταρίνης και διαχωρισμού προϊόντων με καταλύτη κατιοανταλλακτική ρητίνη	15
Σχήμα 10: Μηχανισμός διάλυσης και υδρόλυσης κυτταρίνης (10)	17
Σχήμα 11: Μηχανισμός διάσπασης γλυκοζιτικού δεσμού (14)	18
Σχήμα 12: Στάδια μετατροπής βιομάζας	19
Σχήμα 13: Μηχανισμός μετατροπής κυτταρίνης καταλυόμενη από οξέα Bronsted	20
Σχήμα 14: Μηχανισμός αποδόμησης γλυκόζης σε υδροθερμικές συνθήκες με ή χωρίς την παρουσία ισχυρού στερεού οξέος (16)	20
Σχήμα 15: Αποδόμηση μονομερούς σε 5-HMF και στη συνέχεια σε οξέα και humins	20
Σχήμα 16: Κινητικό μοντέλο Saeman	21
Σχήμα 17: Τροποποιημένο μοντέλο Saeman	22
Σχήμα 18: Μοντέλο δύο παράλληλων αντιδράσεων πρώτης τάξης	22
Σχήμα 19: Μοντέλο σειριακών και παράλληλων αντιδράσεων πρώτης τάξης	23
Σχήμα 20: Μοντέλο υδρόλυσης Conner	25
Σχήμα 21: Κινητικό μοντέλο αποσύνθεσης γλυκόζης	26
Σχήμα 22: Μοντέλο Abatzoglou	27
Σχήμα 23: Στοιχειομετρικές αντιδράσεις αποδόμησης της κυτταρίνης	28
Σχήμα 24: Αναπαράσταση αντίδρασης του σφαιρικού σωματιδίου κυτταρίνης	29
Σχήμα 25: Μηχανισμός μετατροπής κυτταρίνης του Paolo Calvini	30
Σχήμα 26: Παράλληλες αντιδράσεις οξειδωμένης και μη-οξειδωμένης κυτταρίνης	31
Σχήμα 27: Μηχανισμός Marcelo H. Gehlen	31
Σχήμα 28: Αντιδράσεις αποσύνθεσης του 5-HMF	32
Σχήμα 29: Αντιδράσεις αποσύνθεσης της γλυκόζης	33
Σχήμα 30: Διαδικασία διήθησης μείγματος – έκπλυσης διηθημένης κυτταρίνης – δειγματοληψίας	46
Σχήμα 31: Πρώτη θεώρηση του μηχανισμού θερμικής υδρόλυσης της α-κυτταρίνης	54
Σχήμα 32: Πρώτη θεώρηση κινητικού μοντέλου παρουσία N ₂	85
Σχήμα 33: Πρώτη περίπτωση τροποποιημένου μοντέλου	92
Σχήμα 34: Δεύτερη περίπτωση τροποποιημένου μοντέλου	92
Σχήμα 35: Τελική θεώρηση του μηχανισμού θερμικής υδρόλυσης της α-κυτταρίνης. Κινητικό μοντέλο ν-οστής τάξης	99

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Απεικόνιση μικροϊνών κυτταρίνης σεάμορφες και κρυσταλλικές περιοχές	7
Εικόνα 2: Απεικόνιση μιας μικροΐνας κυτταρίνης που περιέχει τις μορφές I _α και I _β	8
Εικόνα 3: Περιστροφή αλυσίδων κυτταρίνης	8
Εικόνα 4: Δείκτης κρυσταλλικότητας 8 κυτταρινών, υπολογισμένοι με 4 διαφορετικές μεθόδους	10
Εικόνα 5: Δείκτες κρυσταλλικότητας υπολογισμένοι απο XRD και NMR για 4 είδη κυτταρίνης, όταν αυτές είναι ακατέργαστες και όταν έχουν υποστεί αλκαλική επεξεργασία με NaOH και NH ₃	10
Εικόνα 6: Ποσοστό άμορφης κυτταρίνης (υπολογισμένο απο XRD) για 4 είδη κυτταρίνης, όταν αυτές είναι ακατέργαστες και όταν έχουν υποστεί αλκαλική επεξεργασία με NaOH και NH ₃	11
Εικόνα 7: Απόδειξη ύπαρξης ολιγομερών στο χρωματογράφημα HPLC.....	24
Εικόνα 8: Χρωματογράφημα HPLC υψηλής ανάλυσης σε ολιγομερή	25
Εικόνα 9: Φωτογραφία ενός μη διαλυτού προϊόντος humin από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο	33
Εικόνα 10: Πειραματική διάταξη, πείραμα υπό προετοιμασία.....	37
Εικόνα 11: Πειραματική διάταξη, πείραμα σε εξέλιξη	37
Εικόνα 12: Αντιδραστήρας Parr.....	37
Εικόνα 13: Λήψη δειγμάτων μετά από τη δεύτερη διήθηση	41
Εικόνα 14: Συσκευή TOC	43
Εικόνα 15: Παραγωγή humins από πείραμα με χρήση καταλύτη Zeolite-Y.....	82

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμικής υδρόλυσης α-κυτταρίνης σε ήπιες συνθήκες, με σκοπό την ανάπτυξη του μαθηματικού κινητικού μοντέλου που να την περιγράφει.

Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα καταλυτικής υδρόλυσης της α-κυτταρίνης σε παρόμοιες συνθήκες, με στόχο τον έλεγχο της δραστικότητας καταλυτικών υλικών τριών διαφορετικών ομάδων και τη σύγκρισή τους τόσο με τα αποτελέσματα των υδροθερμικών πειραμάτων όσο και με τη δραστικότητα προγενέστερα μελετημένων καταλυτών. Διεξήχθησαν ακόμα πειράματα για την μελέτη της αποδραστικοποίησης επιλεγμένων καταλυτών.

Χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας διαλείποντος έργου πλήρους ανάμειξης, και τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες από 160°C ως 190°C, για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους υδρόλυσης από 0 ως 18 ώρες. Όσον αφορά στα καταλυτικά πειράματα, χρησιμοποιήθηκαν αναλογίες καταλύτη 10:1 και 1:1. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες ήταν της κατηγορίας των όξινων ρητινών, των οξινισμένων φυλλόμορφων αργίλων και των ζεολίθων.

Οι αναλύσεις των πειραμάτων αφορούσαν στον προσδιορισμό της μετατροπής της κυτταρίνης με όργανο μέτρησης ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), καθώς και με σταθμική μέτρηση του στερεού υπολείμματος της υδρόλυσης. Προσδιορίστηκαν επίσης η γλυκόζη καθώς και τα ολικά αναγωγικά σάκχαρα στα υγρά προϊόντα, ενώ πραγματοποιούνταν και μέτρηση του pH.

Για την ανάπτυξη του μαθηματικού κινητικού μοντέλου της θερμικής υδρόλυσης της κυτταρίνης πραγματοποιήθηκε αρχικά βιβλιογραφική αναζήτηση σχετικών κινητικών μοντέλων και μελέτη των παραμέτρων που αναφέρονταν σε αυτά, ώστε να εξαχθούν ασφαλείς αρχικές τιμές των κινητικών παραμέτρων για τη διευκόλυνση της προσαρμογής των θεωρητικά υπολογιζόμενων στις πειραματικές τιμές. Ο μηχανισμός της θερμικής υδρόλυσης της κυτταρίνης που θεωρήθηκε τελικά περιλαμβάνει εννέα συνολικά μονοπάτια παράλληλων και σειριακών αντιδράσεων και προέκυψε τόσο από τα βιβλιογραφικά όσο και από τα πειραματικά δεδομένα και συμπεράσματα της παρούσας και προγενέστερης διπλωματικής εργασίας. Η εύρεση των κινητικών παραμέτρων που πετύχαιναν την καλύτερη προσαρμογή πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο αριστοποίησης Simplex.

Με το προτεινόμενο κινητικό μοντέλο θεωρούνται αντιδράσεις ν-οστής τάξης ως προς κάθε αντιδρών με τα υδρογονοκατιόντα να δρουν καταλυτικά.

Από την προσομοίωση προέκυψαν τελικά οι καλύτερες κινητικές παράμετροι (σταθερές ρυθμού και τάξεις αντίδρασης) που αφορούν στο πρώτο βασικό σκέλος του συνολικού μηχανισμού (την υδρόλυση της κυτταρίνης προς παραγωγή TRS και γλυκόζης με καταλύτη H⁺) για τους 160°C ή 180°C παρουσία αδρανούς ατμόσφαιρας N₂.

Λέξεις κλειδιά: α-κυτταρίνη, βιομάζα, βιοκαύσιμα, θερμική υδρόλυση, μαθηματικό κινητικό μοντέλο, ετερογενής καταλυτική υδρόλυση, όξινες ρητίνες, οξινισμένοι φυλλόμορφοι άργιλοι, ζεόλιθοι

Abstract

In the present diploma thesis some experiments were performed of the thermal hydrolysis of α -cellulose in mild conditions. The aim was to retrieve reliable experimental data in order to build a mathematical kinetic model describing the thermal hydrolysis of α -cellulose.

The activity of three materials was investigated in the heterogeneous hydrolysis of α -cellulose, in order to compare it to that of the thermal hydrolysis. Also, the deactivation of the two most active acid resins was studied.

The medium of hydrolysis was deionized water. The reactions were performed in a batch reactor. The temperature ranged from 160°C to 190°C and the reaction time ranged from 0 to 18 hours. The cellulose-catalyst ratio was 10:1 and 1:1. The catalysts studied were classified in three categories: a) acids resins b) acidified clays and c) zeolites.

The conversion was determined by total organic carbon analysis (TOC) as well as by gravimetric analysis. The concentration of glucose and the total reducing sugars (TRS) in the liquid products were determined by the Glucokit Method and by the Miller Method 1953, respectively. Moreover, the acidity of the liquid products was determined by pH analysis.

For the determination of the appropriate kinetic model, a literature review was performed. Another task was to find initial values for the determination of the kinetic parameters of the proposed mathematical model by the Simplex method.

The proposed mechanism of thermal hydrolysis includes nine pathways of parallel and consecutive reactions. It is a combination of the mechanisms proposed in literature and the experimental observations and conclusions of this work and a previous one.

A n-th order kinetic model for each reaction step was considered where acidity (H^+) acts as a catalyst.

The optimization of the kinetic parameters (reaction rate constant, reaction orders) at 160°C reaction temperature under N_2 inert atmosphere gave insight to the first basic steps of the thermal hydrolysis of cellulose, e.g its conversion to TRS and glucose.

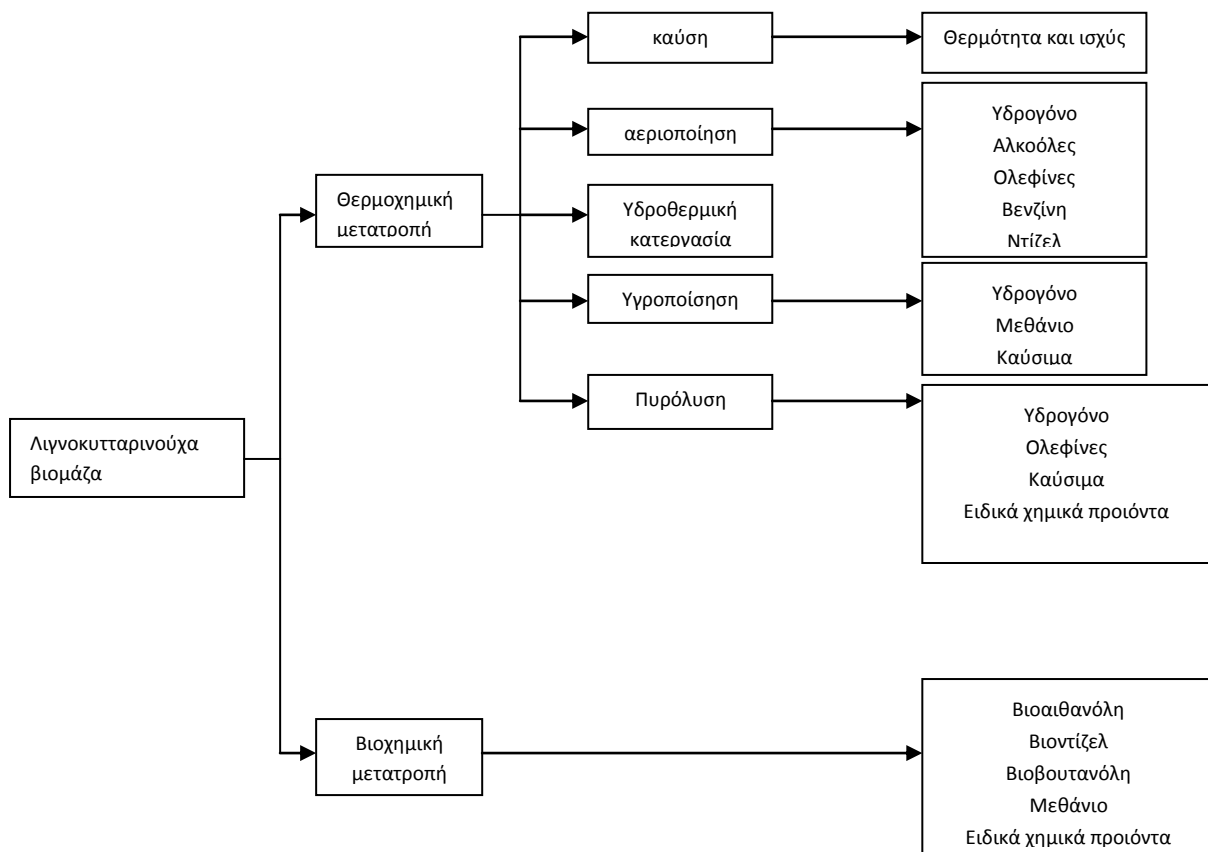
Key Words: cellulose, biomass, biofuels, thermal hydrolysis, mathematical kinetic model, hydrolysis mechanism, heterogeneous hydrolysis, acid resins, acidified clays, zeolites

1. Θεωρητικό μέρος

1.1 Βιομάζα : Προέλευση και χρήσεις

Ως βιομάζα μπορεί να χαρακτηριστεί οποιοδήποτε υλικό παράγεται από ζωντανούς οργανισμούς. Είναι το βιοδιασπώμενο κλάσμα των προϊόντων, καθώς και των απορριμμάτων και των υπολειμμάτων βιολογικής προέλευσης της γεωργίας (συμπεριλαμβανομένων ζωικών και φυτικών συστατικών), της δασοκομίας και των συσχετιζόμενων βιομηχανιών συμπεριλαμβανομένου των ιχθυοτροφίας και της υδατοκαλλιέργειας, όπως επίσης και το βιοδιασπώμενο κλάσμα βιομηχανικών και αστικών απορριμμάτων (1). Για παράδειγμα, βιομάζα μπορεί να είναι το ξύλο και άλλα προϊόντα του δάσους, υπολείμματα καλλιεργειών, κτηνοτροφικά απόβλητα, απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων, φυτικά απόβλητα (άχυρα, πριονίδια, άχρηστοι καρποί ή κουκούτσια κ.α), ζωικά απόβλητα (κοπριά λίπος ζώων, άχρηστα αλιεύματα) κ.α.

Η βιομάζα έχει πολλές χρήσεις τόσο στις αναπτυσσόμενες χώρες (χρήση σε υλικά κατασκευών, παραγωγή ζωοτροφών, παραγωγή λιπασμάτων, παραγωγή ενέργειας κ.α) όσο και στις αναπτυγμένες (παραγωγή ενέργειας, παραγωγή χαρτιού, χρήση σε υλικά κατασκευών κ.α). Στο παρακάτω σχεδιάγραμμα απεικονίζεται η πορεία μετατροπής της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας σε διάφορες χημικές ουσίες.



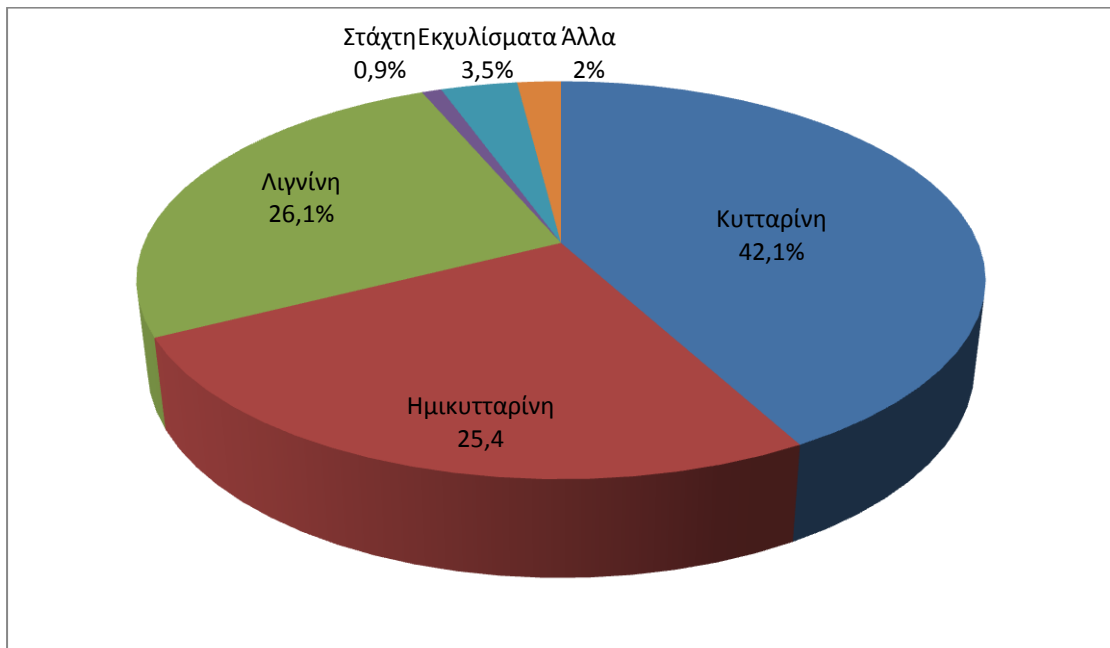
Σχήμα 1: Θερμοχημική και βιοχημική μετατροπή λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας

1.1.1 Λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα είναι μία κατηγορία βιομάζας που περιλαμβάνει τη φυτική ξηρή ύλη. Είναι η πιο άφθονη πρώτη ύλη στη Γη για την παραγωγή βιοκαυσίμων, κυρίως βιοαιθανόλης.

1.1.1.1 Σύσταση

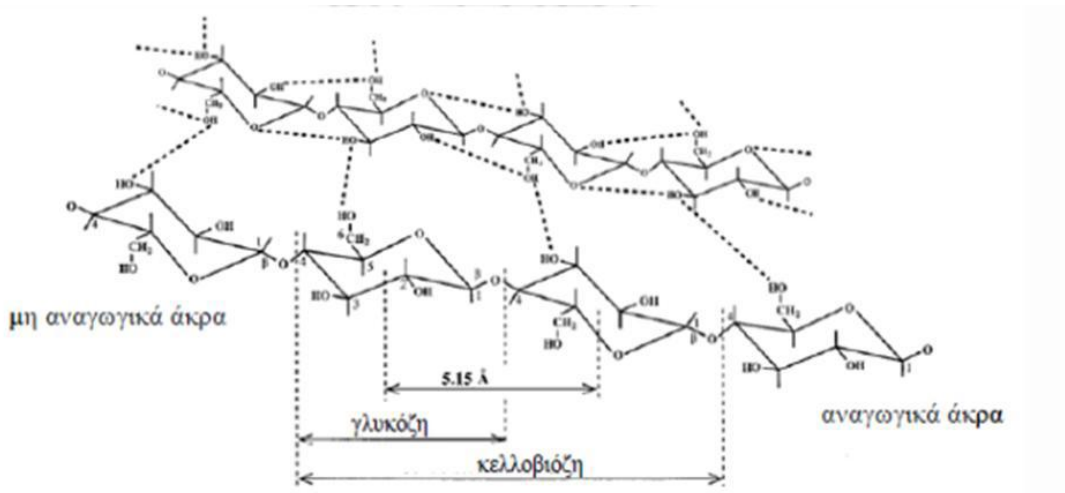
Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα είναι ένα μίγμα οργανικών μοριών (πολυμερή) και περιλαμβάνει πολλούς διαφορετικούς πολυσακχαρίτες, φαινολικά πολυμερή και πρωτεΐνες. Τα κύρια συστατικά της είναι η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη. Βέβαια σε ελάχιστο ποσοστό αποτελείται και από εκχυλίσματα, στάκτη κ.α όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (2).



Σχήμα 2: Σύσταση λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας

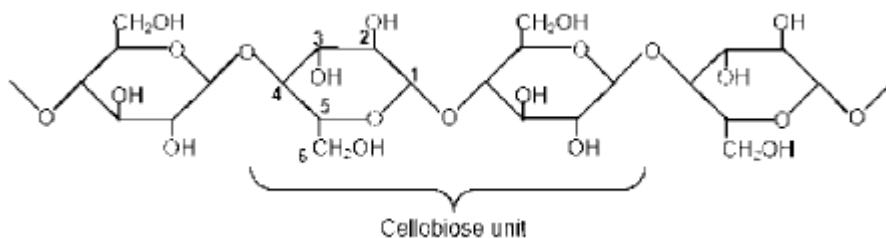
1.1.1.2 Δομικά στοιχεία

Κυτταρίνη: Η κυτταρίνη είναι ένας γραμμικός πολυσακχαρίτης (πολυμερές) που αποτελείται από μονομερή γλυκόζης (μονάδες β 1,4-D γλυκόζης) που περιλαμβάνουν μια γραμμική αλυσίδα. Οι μονάδες γλυκόζης συνδέονται μεταξύ τους με έναν δεσμό που ονομάζεται β-1,4 γλυκοζιτικός δεσμός. Οι αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου και έτσι συγκροτείται ένα μόριο κυτταρίνης όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 3: Δομή μορίου κυτταρίνης

Η κυτταρίνη είναι μία οργανική ένωση με χημικό τύπο $(C_6H_{10}O_5)_n$. Η δομική μονάδα αυτού του πολυμερούς είναι η σελοβιόζη που αποτελείται από δύο μονομερή γλυκόζης όπως φαίνεται στο σχήμα 4. Η γραμμικότητα των αλυσίδων της κυτταρίνης σε συνδυασμό με το γεγονός ότι τα υδροξείδια είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα και στις δύο πλευρές του μονομερούς, επιτρέπει το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων κυτταρίνης. Έτσι αρκετές παράλληλες αλυσίδες ενώνονται η μία με την άλλη με αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας ένωσης (3). Η κυτταρίνη είναι το πιο άφθονο πολυμερές στη Γη και συναντάται σε δύο μορφές, την άμορφη και την κρυσταλλική.

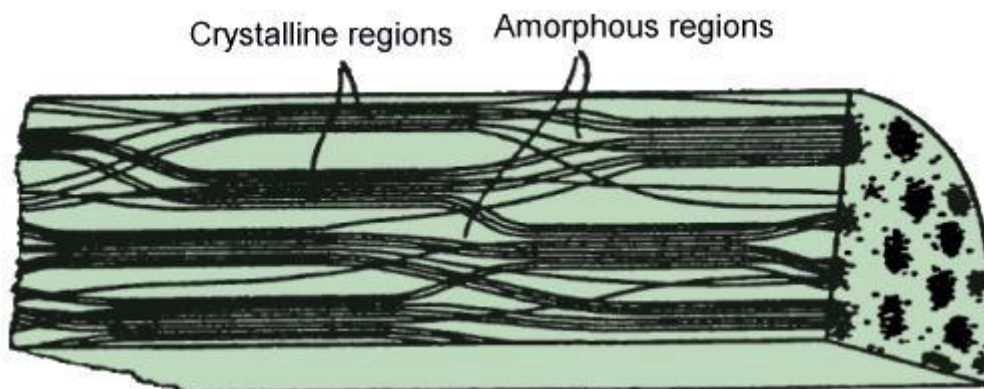


Σχήμα 4: Δομική μονάδα κυτταρίνης

Η κυτταρίνη δεν έχει ενιαία χημική δομή. Σε κάποιες περιοχές της κυτταρίνης, οι αλυσίδες έχουν πολύ μικρή απόσταση μεταξύ τους, συνδέονται δηλαδή με ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου ενώ σε κάποιες άλλες οι δεσμοί μεταξύ των αλυσίδων είναι πιο «χαλαροί» καθιστώντας έτσι την κρυσταλλική και την άμορφη περιοχή αντίστοιχα.

Δεσμοί υδρογόνου αναπτύσσονται μεταξύ των υδροξυλίων της κυτταρίνης και των ατόμων οξυγόνου που βρίσκονται στην ίδια ή σε μία γειτονική αλυσίδα, κρατώντας τις αλυσίδες σταθερά μαζί, δίπλα-δίπλα διαμορφώνοντας μικροϊνίδια. Η κρυσταλλική δομή και οι δεσμοί υδρογόνου περιορίζουν κατά πολύ την πρόσβαση στους β-1,4 γλυκοζιτικούς δεσμούς από αντιδραστήρια ή καταλύτες. Αυτός ο περιορισμός κάνει την υδρόλυση κυτταρίνης πιο αργή. Το άμορφο κομμάτι της κυτταρίνης είναι πιο προσβάσιμο από το νερό και άλλα αντιδραστήρια, από ότι το κρυσταλλικό. Το κρυσταλλικό μέρος της κυτταρίνης έχει πολύ μεγαλύτερη συνεκτική ενεργειακή πυκνότητα από ότι το μη κρυσταλλικό. Άρα το μη

κρυσταλλικό μέρος αντιδρά πιο εύκολα (4). Με τη βοήθεια του παρακάτω σχήματος, μπορεί κανείς να κατανοήσει την διαφορά των άμορφων με τις κρυσταλλικές περιοχές.

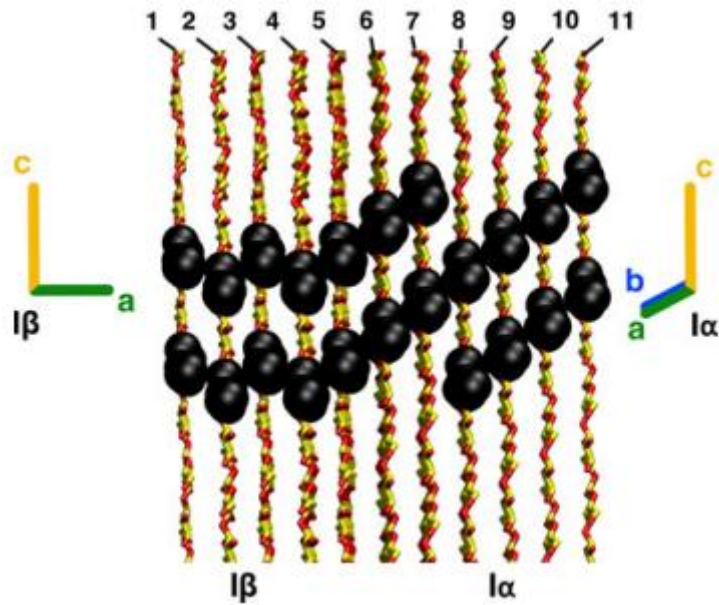


Εικόνα 1: Απεικόνιση μικροϊνών κυτταρίνης σε άμορφες και κρυσταλλικές περιοχές

Η δομή της κυτταρίνης δεν έχει κατανοηθεί πλήρως και η υπόθεση ότι η κυτταρίνη έχει δύο περιοχές, την κρυσταλλική και την άμορφη, μπορεί να μην είναι ρεαλιστική. Κάποιοι ερευνητές υποστήριξαν ότι υπάρχει μια παρακρυσταλλική περιοχή η οποία έχει μεγαλύτερη κινητικότητα από την κρυσταλλική κυτταρίνη (5).

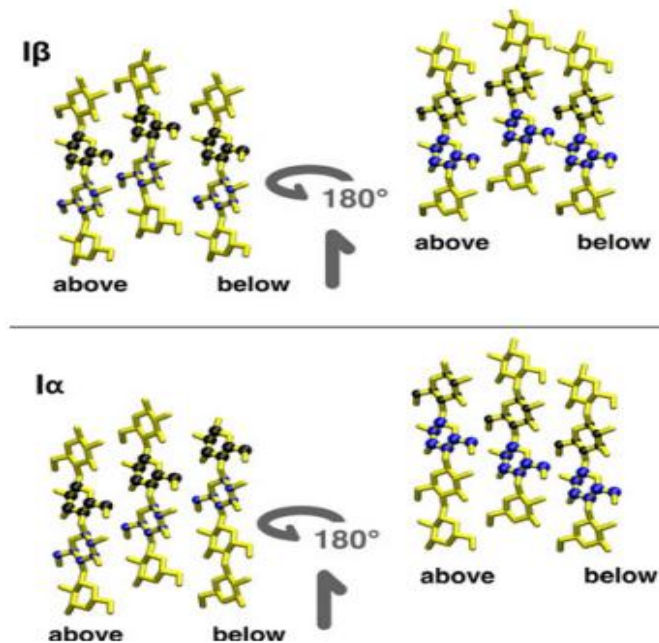
Οι Sunkyu Park et al. ανέλυσαν την α-κυτταρίνη σε XRD και NMR και διαπιστώθηκαν τέσσερα κρυσταλλικά αλλόμορφα κυτταρίνης, την κυτταρίνη I, II, III και IV. Η κυτταρίνη I είναι η πιο συχνή μορφή στη φύση. Η κυτταρίνη II μπορεί να προκύψει είτε από αλκαλική επεξεργασία είτε από διάλυση και ανακρυστάλλωση. Οι κυτταρίνες III_I και III_{II} σχηματίζονται από τις I και II αντίστοιχα, από επεξεργασία με υγρή αμμωνία και η αντίδραση είναι αντιστρεπτή. Οι κυτταρίνες IV_I και IV_{II} μπορούν να σχηματιστούν από θέρμανση των μορφών III_I και III_{II} αντίστοιχα (5).

Η κρυσταλλική δομή της κυτταρίνης I είναι μία μίξη δύο κρυσταλλικών μορφών, της κυτταρίνης I_α (triclinic) και I_β (monoclinic). Η διαφορά των δύο αυτών μορφών βρίσκεται στον τρόπο σύνδεσης των αλυσίδων με τους δεσμούς υδρογόνου και στο ότι οι αλυσίδες πακετάρονται διαφορετικά (5).



Εικόνα 2: Απεικόνιση μιας μικροϊνας κυτταρίνης που περιέχει τις μορφές I_α και I_β

Στην παραπάνω εικόνα, οι μαύρες σφαίρες είναι μονομερή στα οποία η κύρια ομάδα αλκοόλης είναι στραμμένη προς τα έξω της σελίδας. Για κάθε μονομερές, μία περιστροφή 180° ως προς τον άξονα c θα αλλάξει την κατεύθυνση στρέψης των ομάδων αλκοόλης. Η παρακάτω εικόνα δείχνει την επίδραση αυτής της περιστροφής στον σχετικό προσανατολισμό των μονομερών εντός των γειτονικών στρωμάτων της κυτταρίνης I_β και I_α (6).



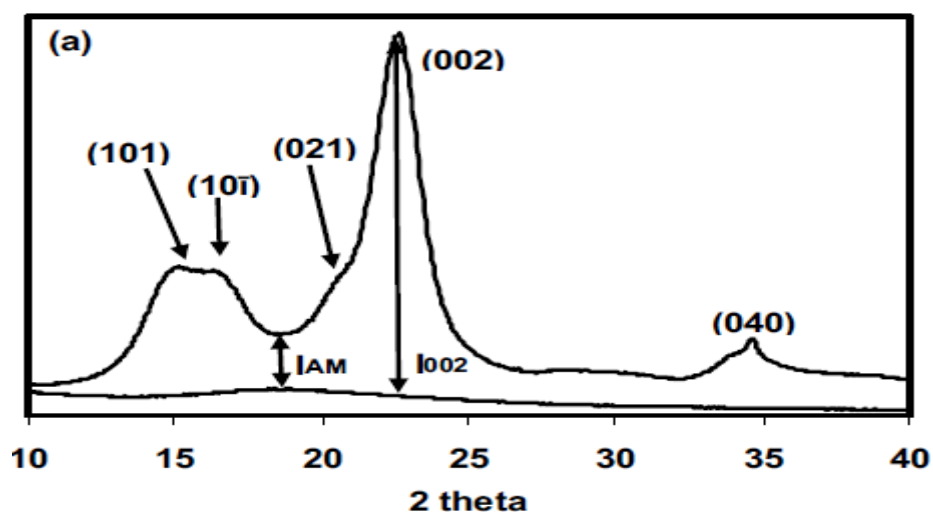
Εικόνα 3: Περιστροφή αλυσίδων κυτταρίνης

Η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης έχει απασχολήσει πολλούς ερευνητές, διότι η γνώση της καθιστά ικανή την ανάπτυξη κινητικών μοντέλων με το μηχανισμό των δύο παράλληλων αντιδράσεων της κυτταρίνης (της άμορφης και της κρυσταλλικής) σε ολιγοσακχαρίτες.

Με τον όρο κρυσταλλικότητα κυτταρίνης εννοούμε το κλάσμα μάζας της κρυσταλλικής κυτταρίνης, το ποσοστό της κυτταρίνης δηλαδή, που έχει κρυσταλλική δομή μικροσκοπικά. Το ποσοστό αυτό εκφράζεται με ένα δείκτη ο οποίος ονομάζεται δείκτης κρυσταλλικότητας (CI) (7).

Γνωρίζοντας έτσι το ποσοστό της άμορφης και της κρυσταλλικής κυτταρίνης, από τη συγκέντρωση της ολικής κυτταρίνης στο διάλυμα που γίνεται η αντίδραση, γίνεται γνωστή και η συγκέντρωση των δύο αυτών μορφών, συνεπώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κινητικές εκφράσεις.

Υπάρχουν πολλοί τρόποι υπολογισμού της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης, δηλαδή του δείκτη κρυσταλλικότητας. Η πιο δημοφιλής μέθοδος είναι η XRD height method, κατά την οποία ένα στερεό δείγμα κυτταρίνης υποβάλλεται σε ανάλυση XRD και από το γράφημα (σχήμα 5) υπολογίζεται ο λόγος ύψους της απορρόφησης της κρυσταλλικής κορυφής ($I_{002}-I_{AM}$) προς το ύψος της συνολικής απορρόφησης I_{002} και αυτός είναι ίσος με το δείκτη κρυσταλλικότητας. Οι άλλοι τρόποι υπολογισμού αφορούν τη μέθοδο NMR (5).



Σχήμα 5: XRD γράφημα από κυτταρίνη Avicel PH-101

Οι Sunkyu Park et al. μελέτησαν 8 είδη κυτταρίνης και με μεθόδους XRD και NMR κατέληξαν στα παρακάτω αποτελέσματα.

Cellulose tested	XRD method			NMR method
	Peak height	Peak deconvolution	Amorphous subtraction	C4 peak separation
BMCC	95.2	73.1	82.4	73.8
Avicel PH-101*	91.7 ± 1.5	60.6 ± 1.0	77.7 ± 1.9	56.7 ± 2.2
SigmaCell 50	91.2	61.3	79.4	56.1
SigmaCell 20	84.8	64.2	67.0	52.6
JT Baker cellulose	85.5	61.5	69.1	49.1
Fluka cellulose	82.9	52.9	61.6	48.6
SolkaFloc cellulose	78.3	56.8	57.2	43.9
Sigma α-cellulose	78.0	55.9	54.4	41.5

Εικόνα 4: Δείκτης κρυσταλλικότητας 8 κυτταρινών, υπολογισμένοι με 4 διαφορετικές μεθόδους (5)

Είναι ξεκάθαρο ότι η πιο δημοφιλής μέθοδος για υπολογισμό δείκτη κρυσταλλικότητας, δηλαδή η XRD height method έχει τιμές που είναι συγκριτικά μεγαλύτερες από τις άλλες μεθόδους (5). Οι άλλες XRD και NMR μέθοδοι που παρουσιάζονται, στις οποίες συνεισφέρουν και η άμορφη και η κρυσταλλική κυτταρίνη στο συνολικό φάσμα του XRD ή NMR, παρέχουν μια πιο ακριβή μέτρηση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης.

Οι Ashutosh Mittal et al. μελέτησαν την επίδραση της αλκαλικής επεξεργασίας με NaOH και NH₃ στην κρυσταλλική κυτταρίνη. Χρησιμοποίησαν 4 διαφορετικά είδη κυτταρίνης και υπολόγισαν το περιεχόμενο σε άμορφο και κρυσταλλικό μέρος. Οι υπολογισμοί αυτοί έγιναν για τις 4 κυτταρίνες όταν αυτές δεν έχουν υποστεί επεξεργασία και για επεξεργασία με NaOH και NH₃ με τις μεθόδους XRD και NMR. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται παρακάτω.

Cellulose samples	Treatment conditions	Crystallinity index (%)	
		XRD	NMR
Avicel	Control	74	84
	NaOH 25°C	53	74
	NH ₃ 25°C	54	54
		130°C	74
α-cellulose	Control	58	66
	NaOH 25°C	49	66
	NH ₃ 25°C	55	53
		130°C	64
Cotton linters	Control	73	82
	NaOH 25°C	44	66
	NH ₃ 25°C	52	62
		130°C	76
Corn stover	Control	50	65
	NaOH 25°C	44	60
	NH ₃ 25°C	51	50
		130°C	68

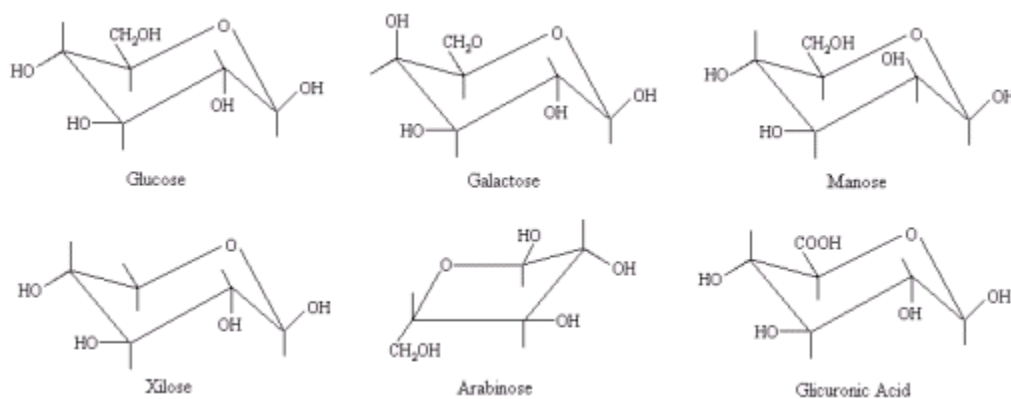
Εικόνα 5: Δείκτες κρυσταλλικότητας υπολογισμένοι από XRD και NMR για 4 είδη κυτταρίνης, όταν αυτές είναι ακατέργαστες και όταν έχουν υποστεί αλκαλική επεξεργασία με NaOH και NH₃ (8).

Cellulose samples	Treatment conditions	Amorphous content (%)	Cellulose allomorphs (Cl, %)			Crystallite size (Å)	Cellulose conversion (%)	
			I	II	III ₁		16 h	24 h
Avicel	Control	26	74	-	-	46	39	46
	NaOH 25°C	47	-	53	-	37	66	76
	NH ₃ 25°C	46	-	-	54	38	49	59
		130°C	26	-	-	74	55	36
α-cellulose	Control	42	58	-	-	40	41	48
	NaOH 25°C	51	-	49	-	33	65	77
	NH ₃ 25°C	45	-	-	55	45	51	62
		130°C	36	-	-	64	55	43
Cotton linters	Control	27	73	-	-	55	36	41
	NaOH 25°C	56	-	44	-	40	67	78
	NH ₃ 25°C	48	-	-	52	57	43	52
		130°C	24	-	-	76	68	42
Corn stover	Control	50	50	-	-	30	78	86
	NaOH 25°C	56	-	44	-	34	79	87
	NH ₃ 25°C	49	-	-	51	54	76	85
		130°C	32	-	-	68	56	55

Εικόνα 6: Ποσοστό άμορφης κυτταρίνης (υπολογισμένο από XRD) για 4 είδη κυτταρίνης, όταν αυτές είναι ακατέργαστες και όταν έχουν υποστεί αλκαλική επεξεργασία με NaOH και NH₃ (8).

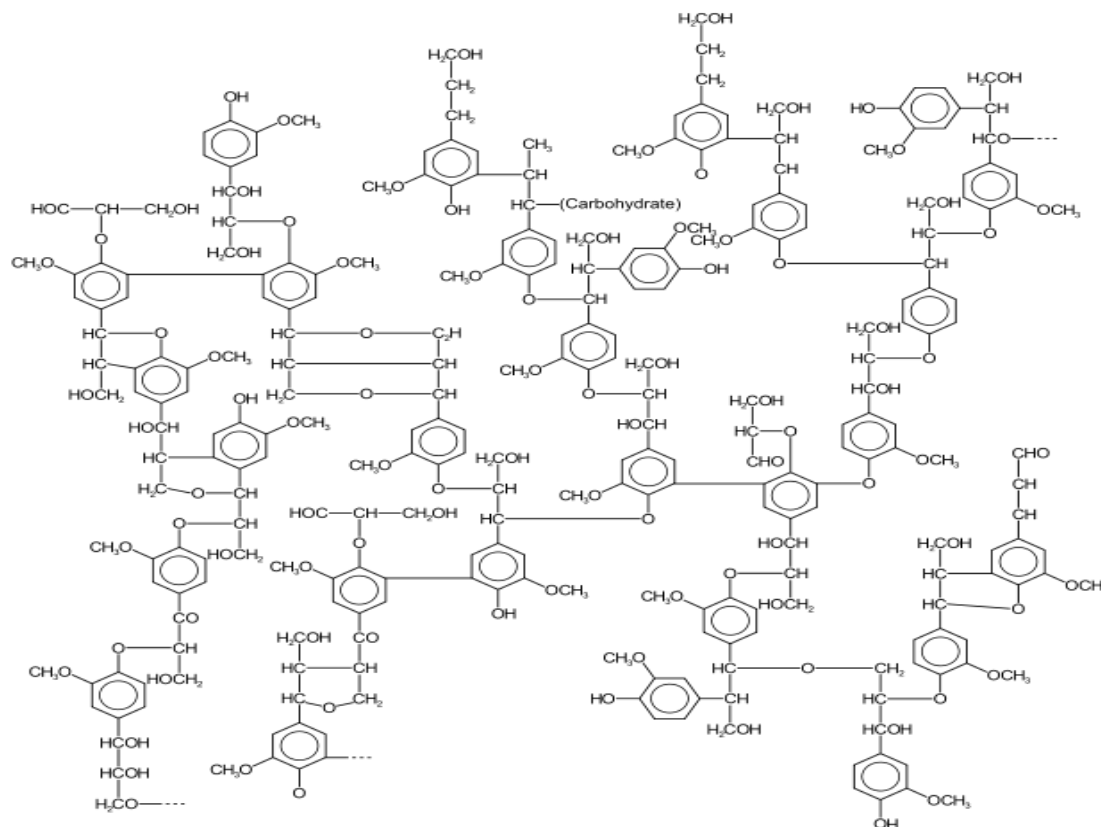
Ημικυτταρίνη: Η ημικυτταρίνη είναι ένα δομικό, άμορφο πολυμερές που αποτελείται κυρίως εξόζες (γλυκόζη, γαλακτόζη, μαννόζη) και πεντόζες (ξυλόζη, ραμνόζη, αραβινόζη). Οι τρεις κύριοι τύποι των ημικυτταρινών είναι α) ξυλάνες, οι οποίες έχουν σκελετό από πολύ-β-1,4-ξυλάνη με πλευρικές συνδέσεις σε αραβινόζη, β) γλυκουρονικό οξύ και αραβινογλυκουρονικό οξύ και γ) μαννάνες, οι οποίες αποτελούνται από γλυκομαννάνες, γαλακτομαννάνες και αραβινογαλακτάνες.

Η ημικυτταρίνη σε αντίθεση με την κυτταρίνη, δεν έχει κρυσταλλική δομή. Αυτό συμβαίνει επειδή η δομή της ημικυτταρίνης είναι διακλαδισμένη και επειδή υπάρχουν ακετυλομάδες που συνδέονται με την πολυμερική αλυσίδα. Η ημικυτταρίνη όπως και η κυτταρίνη είναι εξίσου αδιάλυτη στο νερό στις χαμηλές θερμοκρασίες, υδρολύεται όμως πιο εύκολα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από αυτές της κυτταρίνης (3).



Σχήμα 6: Μονομερή που απαρτίζουν την ημικυτταρίνη

Λιγνίνη: Η λιγνίνη είναι ένα περίπλοκο πολυμερές δομούμενο από αρωματικές αλκοόλες που σχηματίζουν ένα δίκτυο ανάμεσα στα μακροινίδια κυτταρίνης. Η βασική της δομική μονάδα είναι το φαινυλοπροπάνιο χωρίς αλυσίδες κανονικά επαναλαμβανόμενων μονάδων, ή κάποιους δεσμούς που να υδρολύονται εύκολα, είτε χημικά, είτε ενζυμικά (3).



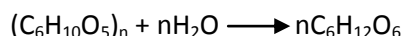
Σχήμα 7: Απεικόνιση δομής λιγνίνης

1.2 Υδρόλυση λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας

Τον 19^ο αιώνα και στις αρχές του 20^{ου} αναπτύχθηκαν οι πρώτες μέθοδοι υδρόλυσης λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας. Σύμφωνα με αυτές τις παραδοσιακές μεθόδους, η υδρόλυση πραγματοποιείται για να αντιδράσει η κυτταρίνη με ένα οξύ. Το οξύ μπορεί να είναι είτε αραιό κάτω από υψηλή πίεση και θερμοκρασία, είτε πυκνό σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και σε ατμοσφαιρική πίεση. Οι πιθανότητες αντίδρασης της βιομάζας είναι αναρίθμητες λόγω της ετερογενούς σύστασης των λιγνοκυτταρινούχων, που αποτελούνται από κυτταρίνη με πρωτοταγή, δευτεροταγή και τριτοταγή υδροξύλια, ημικυτταρίνες με ακεταλικές και εστερικές ομάδες, και λιγνίνη με φαινολικές, αλκοολικές και ψευδο-όξινες ομάδες.

Η εκτεταμένη έρευνα και τα τεχνολογικά επιτεύγματα στην περιοχή της όξινης υδρόλυσης έχουν οδηγήσει στη δημιουργία διάφορων τύπων όξινης υδρόλυσης. Οι αποδόσεις όμως των επιθυμητών προϊόντων παραμένουν χαμηλές.

Η υδρόλυση της κυτταρίνης αποτελεί την κύρια φάση μετατροπής της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας σε σάκχαρα (σακχαροποίηση). Κατά την υδρόλυση, η κυτταρίνη μετατρέπεται σε απλά μόρια γλυκόζης σύμφωνα με την αντίδραση



Αυτή η αντίδραση καταλύεται από πυκνό οξύ, αραιό οξύ ή ένζυμα (9).

1.2.1 Υδροθερμική υδρόλυση κυτταρίνης

Η πιο απλή μέθοδος υδρόλυσης κυτταρίνης είναι η θερμική διότι γίνεται χωρίς τη χρήση καταλύτη σε θερμοκρασίες από 150°C μέχρι 220°C για χρονικό διάστημα από μερικά λεπτά μέχρι 48h. Η υδροθερμική υδρόλυση μπορεί να λάβει χώρα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, ημιδιαλείποντος έργου καθώς και συνεχούς έργου. Ως αντιδραστήρια χρησιμοποιούνται η κυτταρίνη και το νερό. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι είναι φιλική προς το περιβάλλον διότι, όπως προαναφέρθηκε, δεν χρησιμοποιούνται επιπλέον καταλύτες ή άλλα χημικά. Η υδροθερμική υδρόλυση διαχωρίζεται σε τρεις κατηγορίες (10), ανάλογα με την φυσική κατάσταση του νερού και τις συνθήκες αντίδρασης.

- Επεξεργασία με υπερκρίσιμο νερό με θερμοκρασία πάνω από 374.3 °C και πίεση πάνω από 22.1 MPa.
- Επεξεργασία με υποκρίσιμο νερό με θερμοκρασία να κυμαίνεται από 300 °C έως 374 °C
- Υγροθερμική κατεργασία με θερμοκρασία από 150 °C έως 300 °C.

Από την υδρόλυση της κυτταρίνης και γενικά της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, προκύπτει πληθώρα προϊόντων λόγω των διαφορετικών μοριακών δομών της λιγνίνης, ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης όπως:

- Αρωματικές ενώσεις (φαινόλες)
- Πολυσακχαρίτες (ξυλάνες και γλυκάνες όπως σελλοβιόζη, σελλοτριόζη, σελλοτετρόζη, σελλοπεντόζη)
- Μονοσακχαρίτες (κυρίως ξυλόζη, γλυκόζη, φρουκτόζη)
- Άλλα αφυδατωμένα προϊόντα

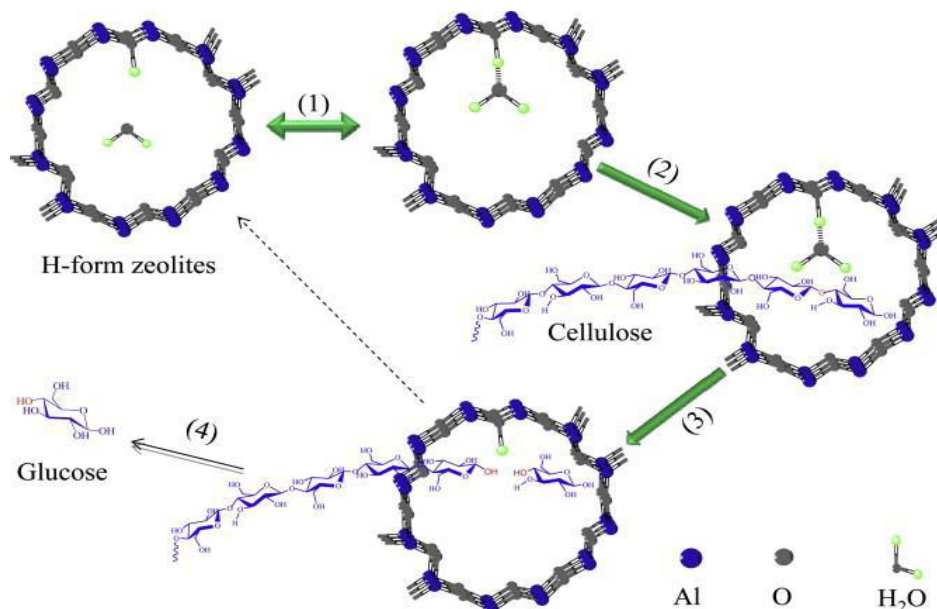
1.2.2 Υδρόλυση κυτταρίνης με στερεούς όξινους καταλύτες (ετερογενής κατάλυση)

Για την υδρόλυση κυτταρίνης μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφόρων ειδών καταλύτες, ομογενείς και ετερογενείς. Οι ομογενείς παρόλο που είναι ελκυστικοί από την άποψη μεταφοράς μάζας και της αποτελεσματικότητας στην αντίδραση, παρουσιάζουν πολλά μειονεκτήματα, με κυριότερα τη διάβρωση του αντιδραστήρα και του εξοπλισμού καθώς και τη δυσκολία διαχωρισμού τους από τα διαλύματα των προϊόντων. Αντίθετα, οι στερεοί καταλύτες δεν εμφανίζουν αυτά τα μειονεκτήματα και επίσης διαθέτουν μοναδικές ιδιότητες και πλεονεκτήματα που αφορούν κυρίως τη δραστηκότητα, την εκλεκτικότητα, τη διάρκεια ζωής τους και την ευκολία στην ανάκτηση και επαναχρησιμοποίησή τους.

Οι στερεοί καταλύτες διαθέτουν όξινα κέντρα τα οποία αποτελούν πηγή για την καταλυτική λειτουργία τους. Είναι στερεά τα οποία μπορούν να δώσουν πρωτόνια ή να δεχτούν ηλεκτρόνια κατά τις αντιδράσεις. Στις καταλυτικές διεργασίες υδρόλυσης λόγω της παρουσίας νερού η όξινη ισχύς και οι καταλυτικές δράσεις μειώνονται, συνεπώς η επιλογή ενός καλού στερεού καταλύτη πρέπει να γίνει με βάση τα παρακάτω κριτήρια: να είναι ανεκτικός στο νερό, να έχει μεγάλη οξύτητα και πολλά όξινα κέντρα για να είναι αποτελεσματική η πρόσβαση των πολυσακχαριτών (11).

Πρωτονιομένοι ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι είναι καταλύτες μη τοξικοί και μη διαβρωτικοί και μπορούν εύκολα να ανακτηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η δράση του καταλύτη αυτού κατά την υδρόλυση κυτταρίνης σε γλυκόζη.



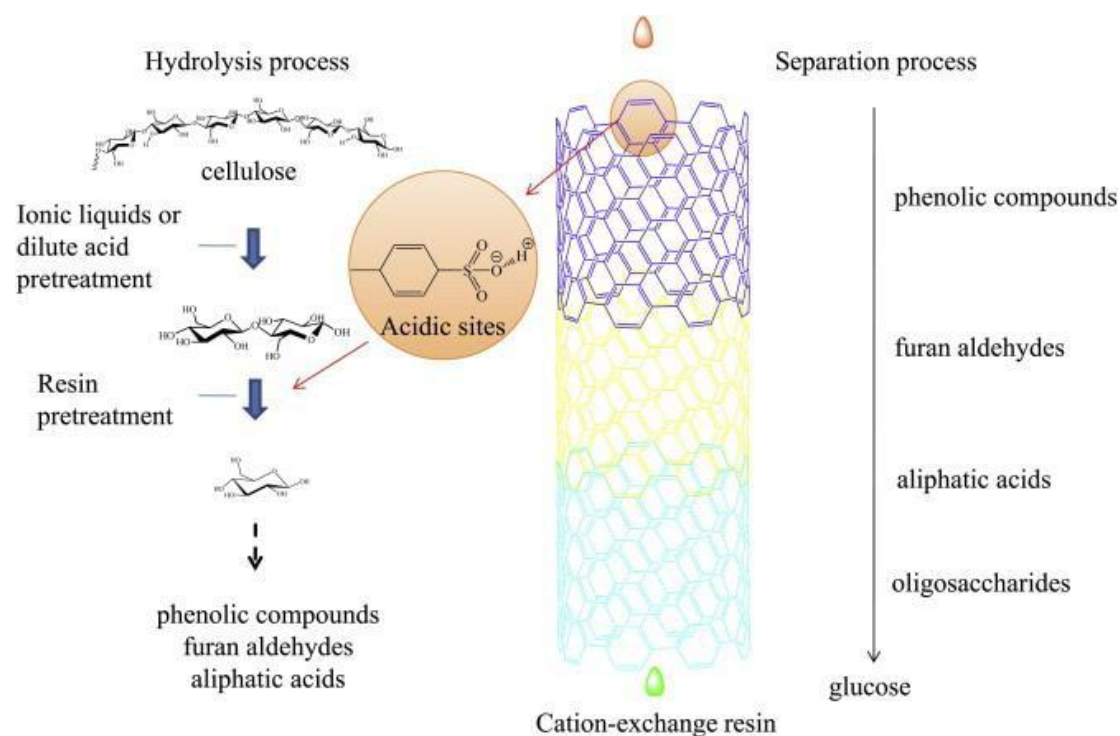
Σχήμα 8: Μηχανισμός κατάλυσης από πρωτονιομένο ζεόλιθο της υδρόλυσης κυτταρίνης σε γλυκόζη

Η διαδικασία κατάλυσης, όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα είναι η εξής : Αρχικά συμβαίνει απορρόφηση ενός μορίου νερού στο όξινο κέντρο του ζεόλιθου. Στη συνέχεια ακολουθεί διάχυση του πολυσακχαρίτη στους εσωτερικούς πόρους του ζεόλιθου.

Ο πολυσακχαρίτης υδρολύεται στην όξινη θέση με το προσροφημένο νερό και τέλος τα προϊόντα της υδρόλυσης διαχέονται έξω από τους πόρους. Συνεπώς, για την αποτελεσματική χρήση των πρωτονιομένων ζεόλιθων για την κατάλυση της υδρόλυσης της κυτταρίνης τα κυτταρινούχα υλικά πρέπει είτε να διαλυθούν σε έναν διαλυτικό μέσο ή να επεξεργαστούν κατάλληλα οι ζεόλιθοι ώστε οι πόροι τους να αποκτήσουν μεγέθη που να επιτρέπουν στα υποστρώματα την πρόσβαση στις καταλυτικές τους θέσεις. Οι πρωτονιομένοι ζεόλιθοι εμφανίζουν χαμηλή δραστικότητα επομένως για βιομηχανική χρήση δεν θεωρούνται χρήσιμοι για την υδρόλυση της κυτταρίνης.

Όξινες ρητίνες

Οι όξινες ρητίνες χρησιμοποιούνται για την υδρόλυση πολλών ενώσεων όπως η κυτταρίνη και οι αλειφατικοί εστέρες. Παρακάτω απεικονίζεται η καταλυτική δράση όξινης ρητίνης στο μηχανισμό υδρόλυσης της κυτταρίνης (11).



Σχήμα 9: Συνδυασμός μετατροπής της κυτταρίνης και διαχωρισμού προϊόντων με καταλύτη κατιοανταλλακτική ρητίνη

Οι καταλύτες αυτοί όταν αρχικά μελετήθηκαν από τους Hartler et al. δεν εμφάνιζαν μεγάλη δραστικότητα, αργότερα όμως επιτεύχθηκε απόδοση γλυκόζης μέχρι και 38,9% με την όξινη ρητίνη NKC-9. Το σημαντικό πλεονέκτημα αυτών των καταλυτών που τους κάνουν να ξεχωρίζουν από τους υπόλοιπους είναι η διπλή λειτουργία που τους χαρακτηρίζει. Δηλαδή, εκτός από την καταλυτική τους δράση, οι ρητίνες λειτουργούν ως μια μεμβράνη που επιτρέπει τη διάχυση προϊόντων κατά τη διάρκεια της υδρόλυσης.

Όξινοι φυλλόμορφοι άργιλοι

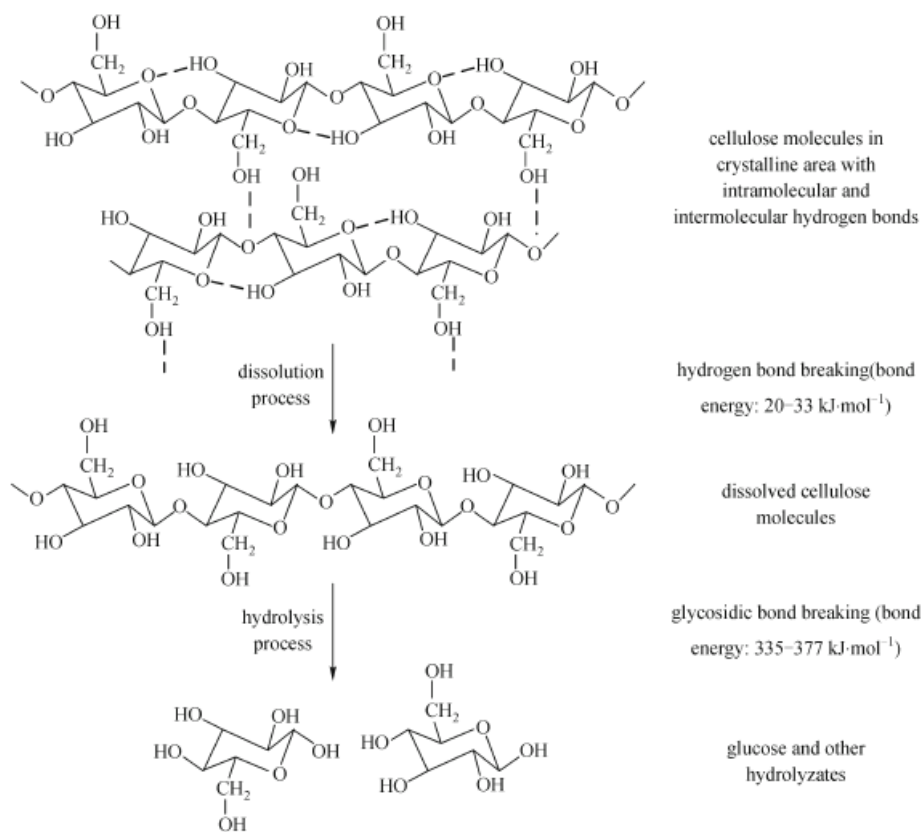
Οι φυλλόμορφοι άργιλοι μπορούν να μετατραπούν σε στερεούς καταλύτες με πολλαπλές δράσεις χάρη στα εγγενή τους φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (π.χ. μεγάλη ειδική επιφάνεια, ικανότητα να διογκώνονται σε πολικά μέσα, κατιοανταλλακτική ικανότητα και εγγενή οξύτητα), τα οποία εξαρτώνται από τη σύνθεση και στη δομή τους. Για το λόγο αυτό, ο σχεδιασμός και η παρασκευή καινοτόμων καταλυτών βασισμένων στους φυλλόμορφους άργιλους έχει τραβήξει το ενδιαφέρον των ερευνητών εδώ και τέσσερις δεκαετίες (12). Όσον αφορά στο σχεδιασμό και την προετοιμασία τέτοιων καταλυτών, η αξιοποίηση των φυλλόμορφων αργίλων γίνεται με τέσσερις διαφορετικές θεωρήσεις: 1) το ίδιο το πλέγμα του φυλλόμορφου αργίλου περιέχει ενεργά κέντρα για κατάλυση 2) τα κατιόντα εντός του ενδοστρωματικού τους χώρου ιονανταλλάσσονται επιλεκτικά με τα ενεργά συστατικά για το σκοπό της κατάλυσης 3) λειτουργικά νανοσωματίδια (nanoparticles-NPs) ή σύμπλοκα μέσω της διαδικασίας της υποστύλωσης των φυλλόμορφων αργίλων “δένονται” χημικά με τα φύλλα τους και δημιουργούν μικροπορώδη υλικά παρόμοια με αυτά των ζεολίθων και 4) οι φυλλόμορφοι άργιλοι ή τα παράγωγά τους χρησιμοποιούνται ως καταλυτικοί φορείς.

Η ιονανταλλαγή των φυλλόμορφων αργίλων με κατιόντα υδρογόνου η οποία γίνεται με επεξεργασία τους με ανόργανα ή οργανικά οξέα είναι ειδική περίπτωση ιονανταλλαγμένων φυλλόμορφων αργίλων και αυτό γιατί αυτή η διεργασία επηρεάζει το υλικό τουλάχιστον με τρεις τρόπους : i) ιονανταλλαγή των κατιόντων υδρογόνου με τα αντισταθμιστικά κατιόντα ανάμεσα στα φύλλα, ii) μερική ή ολική κατάρρευση των φύλλων οδηγώντας σε περισσότερες Ακμή – Επιφάνεια (EF-edge to face) διευθετήσεις των φύλλων και περισσότερες εκτεθειμένες όξινες θέσεις όπως και μειωμένο μέγεθος σωματιδίων, iii) επιλεκτική απομάκρυνση των κεντρικών ατόμων των τετραεδρικών και οκταεδρικών φύλλων. Συνεπώς η οξίνιση των φυλλόμορφων αργίλων μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα περισσότερες όξινες θέσεις συγχρόνως με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια για το τελικό υλικό σε σχέση με το αρχικό. Τα αποτελέσματα αυτά είναι και τα δύο πολύ θετικά όσον αφορά στην κατάλυση. Η συγκέντρωση, το είδος του οξέος και η θερμοκρασία και ο χρόνος αντίδρασης είναι οι κύριοι και αποφασιστικοί παράγοντες για τις τελικές φυσικοχημικές ιδιότητες του τελικού οξινισμένου φυλλόμορφου αργίλου.

Για την υδρόλυση της κυτταρίνης σε αναγωγικά σάκχαρα οι Tong et al. παρασκεύασαν μια σειρά μοντιμοριλλονιτών οξινισμένων με διαλύματα θεικού ή φωσφορικού οξέος διαφόρων συγκεντρώσεων. Οι μετατροπή της κυτταρίνης έφτασε το 91.2% ενώ η μέγιστη απόδοση σε αναγωγικά σάκχαρα ήταν 16.9% (13).

1.3 Μηχανισμοί υδρόλυσης κυτταρίνης

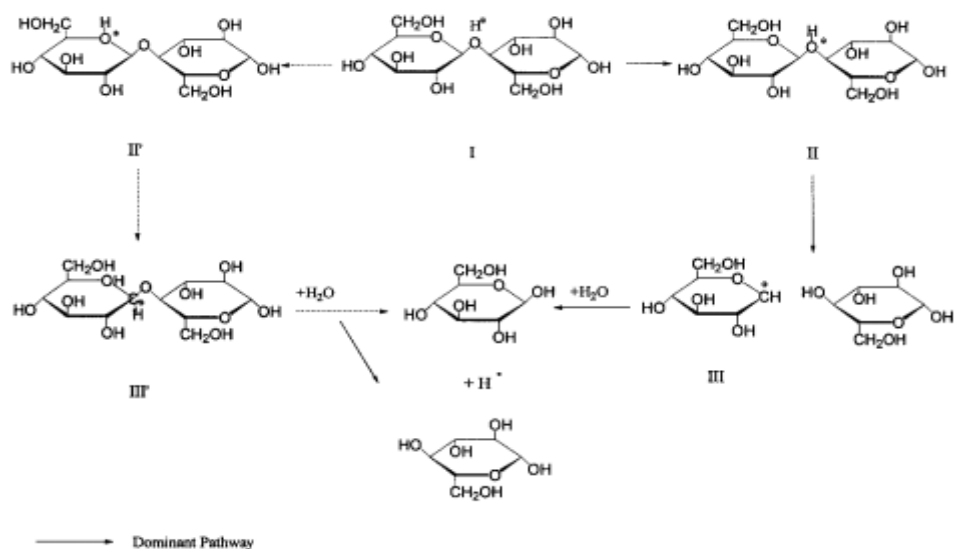
Ένας μηχανισμός που έχει προταθεί για την υδροθερμική υδρόλυση της κυτταρίνης υποδεικνύει ότι, πριν από την αντίδραση υδρόλυσης γίνεται διάλυση της κυτταρίνης στο νερό (10). Κατά τη διάλυση συμβαίνει σχάση των δεσμών υδρογόνου των αλυσίδων. Έτσι δημιουργούνται διαλυμένα μόρια τα οποία στη συνέχεια υδρολύονται με σπάσιμο των γλυκοζιτικών δεσμών και παράγονται μόρια με μικρό βαθμό πολυμερισμού. Η υδρόλυση συνεχίζεται μέχρι να παραχθούν μονομερή (σχήμα 10).



Σχήμα 10: Μηχανισμός διάλυσης και υδρόλυσης κυτταρίνης (10)

1.3.1 Αποικοδόμηση γλυκοζιτικού δεσμού

Η υδρόλυση της κυτταρίνης είναι μία πολύπλοκη ετερογενής αντίδραση υγρού-στερεού. Περιλαμβάνει φυσικούς παράγοντες, όπως και την χημική αντίδραση υδρόλυσης. Ο μηχανισμός διάσπασης του γλυκοζιτικού δεσμού απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 11: Μηχανισμός διάσπασης γλυκοζιτικού δεσμού (14)

Η υδρόλυση διαδραματίζεται σε τρία βήματα. Η αντίδραση αρχίζει με ένα πρωτόνιο που αλληλεπιδρά ραγδαία με το γλυκοζιτικό οξύγονο που συνδέει δύο μονάδες γλυκόζης και σχηματίζεται ένα συζευγμένο οξύ. Στη συνέχεια, γίνεται σχάση του γλυκοζιτικού δεσμού C-O και σπάσιμο του συζευγμένου οξέος σε ένα ιόν καρβονίου. Με προσθήκη νερού προκύπτει μία ελεύθερη μονάδα γλυκόζης και πρωτόνιο. Ο σχηματισμός του ενδιάμεσου ιόντος καρβονίου γίνεται πιο ραγδαία στο τέλος της αλυσίδας πολυσακχαριτών παρά στη μέση αυτής. Σύμφωνα με αυτό, η απόδοση σε μονοσακχαρίτες μετά από μερική υδρόλυση είναι υψηλότερη από ότι αυτή που υπολογίστηκε επί τη βάση μιας τυχαίας διάσπασης δεσμού (14).

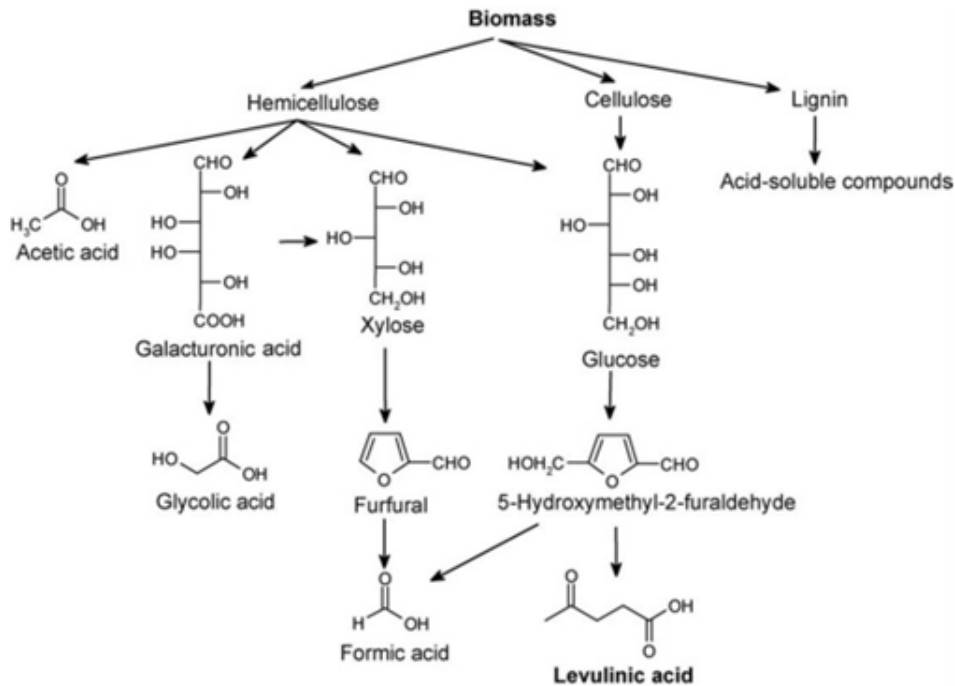
Η βραδεία υδρόλυση της κυτταρίνης εξηγείται από τη σταθερότητα των γλυκοζιτικών δακτυλίων, οι οποίοι κρατούνται σταθερά στην κρυσταλλική δομή, όπως προσδιορίζεται από τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλίων και των ατόμων υδρογόνου των γειτονικών αλυσίδων. Γι' αυτό, οι ρυθμοί υδρόλυσης της άμορφης κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης είναι πολύ ταχύτεροι.

Η ενέργεια ενεργοποίησης της ομογενούς όξινης υδρόλυσης της κυτταρίνης (με πυκνό οξύ) βρέθηκε περίπου ίση με 28 Kcal/mol. Από αυτό μπορεί να συμπεράνει κανείς ότι το βραδύτερο στάδιο, που ελέγχει την ταχύτητα της αντίδρασης, είναι η χημική δράση και όχι φυσικό φαινόμενο όπως η διάχυση για παράδειγμα (15).

1.3.2 Αποικοδόμηση σακχάρων

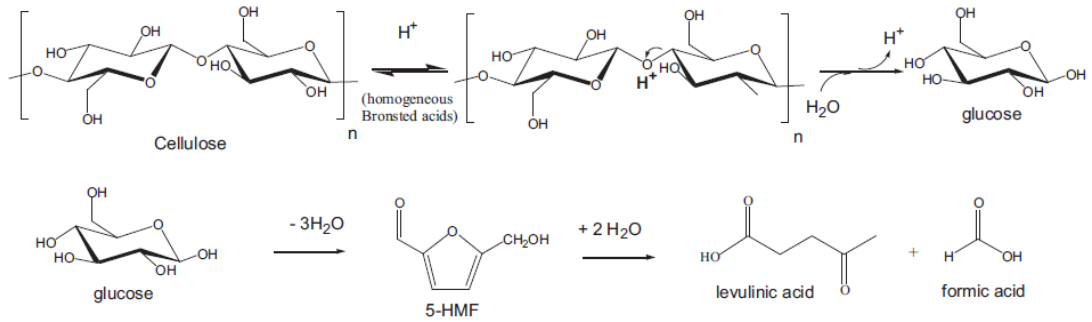
Η γενικότερη «ιδέα» του μηχανισμού υδρόλυσης της κυτταρίνης είναι η εξής. Η κυτταρίνη αφού διαλυθεί στο νερό, υδρολύεται με σχάση των γλυκοζιτικών δεσμών και παράγονται σάκχαρα χαμηλότερου μοριακού βάρους, από τα οποία στη συνέχεια παράγονται μονομερή. Όμως η αντίδραση δεν σταματά εκεί. Σε υψηλές θερμοκρασίες γίνεται αποδόμηση των μονομερών της γλυκόζης προς άλλα προϊόντα. Τα σάκχαρα

αποικοδομούνται, καταλυόμενα από υδρογονοκατιόν του οξέος (στην υδροθερμική υδρόλυση, από το υδρογονοκατιόν του νερού). Κατά την αποικοδόμηση λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις παραγωγής διάφορων παραπροϊόντων που ανάμεσα σε αυτά, παράγονται και οξέα. Μια γενικότερη εικόνα των δράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την αποικοδόμηση δίνεται στα παρακάτω σχήματα.

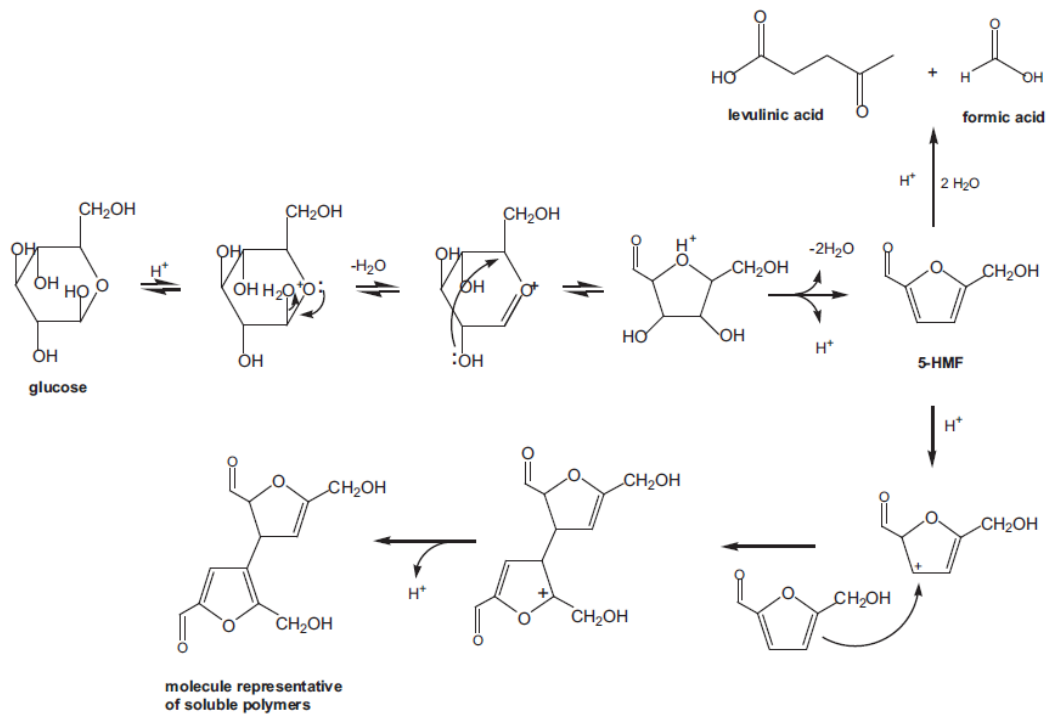


Σχήμα 12: Στάδια μετατροπής βιομάζας

Οι Flora Chambon et al. (16) μελέτησαν πειραματικά την μετατροπή της κυτταρίνης σε υδροθερμικές συνθήκες χρησιμοποιώντας οξέα Bronsted και στερεά οξέα Lewis. Και στις δύο περιπτώσεις η γλυκόζη αποικοδομείται σε παραπροϊόντα όπως το 5-HMF που περιέχουν και οξέα όπως το λεβουλινικό, και μυρμηγκικό οξύ. Στα παρακάτω σχήματα απεικονίζεται ο μηχανισμός αποδόμησης που οδηγεί σε αυτά τα παραπροϊόντα χρησιμοποιώντας οξέα Bronsted (σχήμα 13) και οξέα Lewis (σχήμα 14). Η υδρόλυση της κυτταρίνης που καταλύεται από οξέα Bronsted προχωρά, όπως και στην υδροθερμική υδρόλυση, μέσω της σχάσης των β-1,4-γλυκοζιτικών δεσμών, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό της γλυκόζης, η οποία μπορεί να αποικοδομηθεί περαιτέρω σε 5-HMF το οποίο υποβάλλεται σε ενυδάτωση προς παραγωγή λεβουλινικού και φορμικού οξέος.

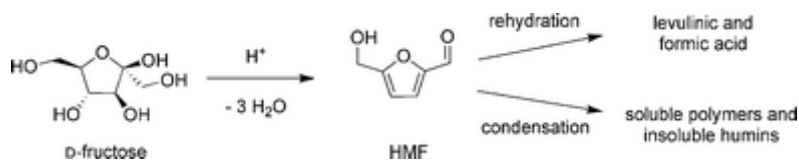


Σχήμα 13: Μηχανισμός μετατροπής κυτταρίνης καταλυόμενη από οξέα Bronsted



Σχήμα 14: Μηχανισμός αποδόμησης γλυκόζης σε υδροθερμικές συνθήκες με ή χωρίς την παρουσία ισχυρού στερεού οξέος (16)

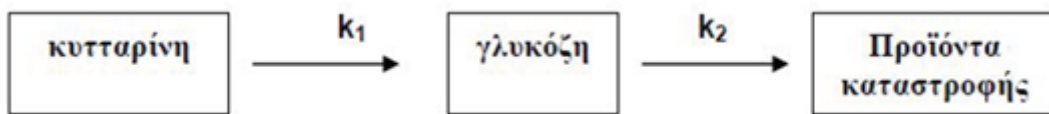
Έχει παρατηρηθεί επίσης ότι εκτός από τα οξέα, το 5-HMF παρουσία οξίνου περιβάλλοντος οδηγείται προς την παραγωγή κάποιων μη διαλυτών προϊόντων με σκούρο καφέ χρώμα (humins).



Σχήμα 15: Αποδόμηση μονομερούς σε 5-HMF και στη συνέχεια σε οξέα και humins

1.4 Κινητικά μοντέλα υδρόλυσης κυτταρίνης

Η υδροθερμική υδρόλυση της κυτταρίνης είναι, όπως προαναφέρθηκε, μία ετερογενής αντίδραση της οποίας η μοντελοποίηση έχει απασχολήσει πολλούς ερευνητές. Μία απλουστευμένη περιγραφή της συμπεριφοράς της κυτταρίνης στην αντίδραση έγινε από τον Saeman (17), ο οποίος θεώρησε το μοντέλο που περιγράφεται στο παρακάτω σχήμα.

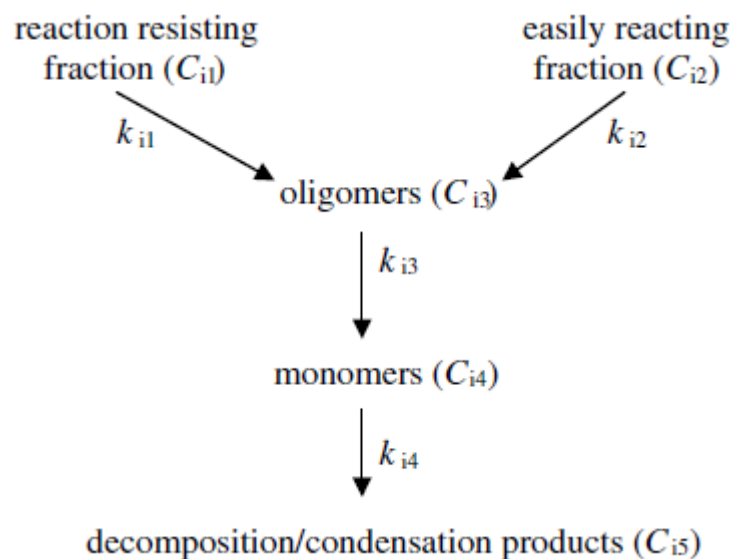


Σχήμα 16: Κινητικό μοντέλο Saeman

Σύμφωνα λοιπόν με το παραπάνω μοντέλο, η κυτταρίνη αντιδρά προς παραγωγή γλυκόζης, η οποία στη συνέχεια αποσυντίθεται σε προϊόντα αποικοδόμησης. Το παραπάνω μοντέλο, όμως, περιγράφει την υδρόλυση της κρυσταλλικής κυτταρίνης. Η προκατεργασμένη όμως κυτταρίνη έχει υποστεί μείωση της κρυσταλλικής της δομής, επομένως αποτελείται πλέον από σημαντικό ποσοστό άμορφης. Έτσι, λόγω της σημαντικότητας της συμβολής της άμορφης κυτταρίνης στην κινητική της αντίδρασης, αλλά και λόγω της σημαντικής παρουσίας υδατοδιαλυτών ολιγοσακχαριτών στο διάλυμα, το παραδοσιακό μοντέλο του Saeman τροποποιήθηκε για να περιγράψει ικανοποιητικά την κινητική της υδρόλυσης της προκατεργασμένης (μειωμένης κρυσταλλικότητας) κυτταρίνης.

Η ύπαρξη δύο αντιδράσεων της κυτταρίνης προς σάκχαρα είναι απαραίτητη διότι ο ρυθμός της αντίδρασης του κρυσταλλικού μέρους διαφέρει από τον ρυθμό της αντίδρασης του άμορφου μέρους και αυτό είναι λογικό αν σκεφτεί κανείς ότι οι δεσμοί της κρυσταλλικής κυτταρίνης σπάνε πιο δύσκολα από τους δεσμούς της άμορφης.

Οι Sidiras et al. (18) μοντελοποίησαν την αντίδραση άχυρου σίτου και το κινητικό τους μοντέλο ισχύει για την κυτταρίνη, την ημικυτταρίνη και τη λιγνίνη. Προσομοίωσαν την υδρόλυση και των δύο μερών της κυτταρίνης με δύο παράλληλες αντιδράσεις ψευδοπρώτης τάξης. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, η υδρόλυση της κυτταρίνης (άμορφου και κρυσταλλικού μέρους) οδηγεί στην παραγωγή ολιγομερών (σάκχαρα χαμηλότερου μοριακού βάρους) τα οποία στη συνέχεια παράγουν μονομερή (γλυκόζη, φρουκτόζη), τα οποία σε υψηλές θερμοκρασίες αποσυντίθενται σε προϊόντα αποικοδόμησης τα οποία περιλαμβάνουν οξέα (19). Το μοντέλο αυτό ισχύει για μη ισοθερμοκρασιακούς αντιδραστές διαλείποντος έργου και απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.

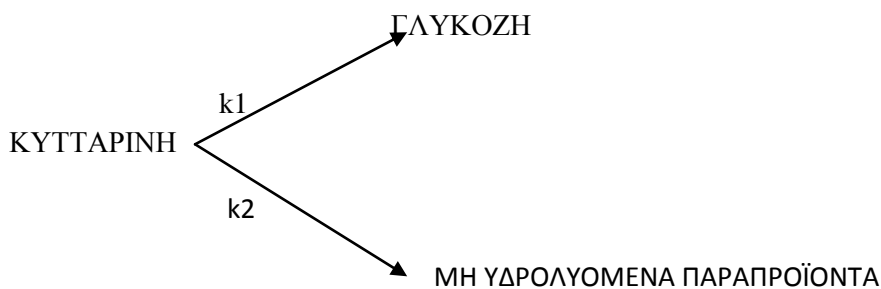


Σχήμα 17: Τροποποιημένο μοντέλο Saeman

Το κλάσμα βάρους της κυτταρίνης που αντιδρά εύκολα είναι η άμορφη ενώ το κλάσμα βάρους που αντιδρά δύσκολα είναι το ποσοστό της κρυσταλλικής κυτταρίνης (19). Για την ανάπτυξη αυτού του μοντέλου γίνονται οι παρακάτω παραδοχές:

- Η κυτταρίνη και ειδικότερα η προκατεργασμένη δεν μπορεί να θεωρηθεί ομογενής, γιατί αποτελείται από ένα κρυσταλλικό ή ανθιστάμενο στην υδρόλυση και ένα άμορφο ή εύκολα υδρολύσιμο μέρος.
- Ο αποπολυμερισμός και των δύο μερών της κυτταρίνης οδηγεί σε μίγμα υδατοδιαλυτών ολιγοσακχαριτών τα οποία υδρολύονται περαιτέρω στην υδατική φάση προς γλυκόζη.

Οι William Shu-Lai Mok et al. (20)θεώρησαν άλλον έναν πιθανό μηχανισμό για την υδρόλυση κυτταρίνης. Σύμφωνα με αυτόν, η κυτταρίνη υδρολύεται σε γλυκόζη αλλά και σε κάποια μη υδρολύσιμα παραπροϊόντα σε μορφή δύο παράλληλων αντιδράσεων πρώτης τάξης όπως απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.

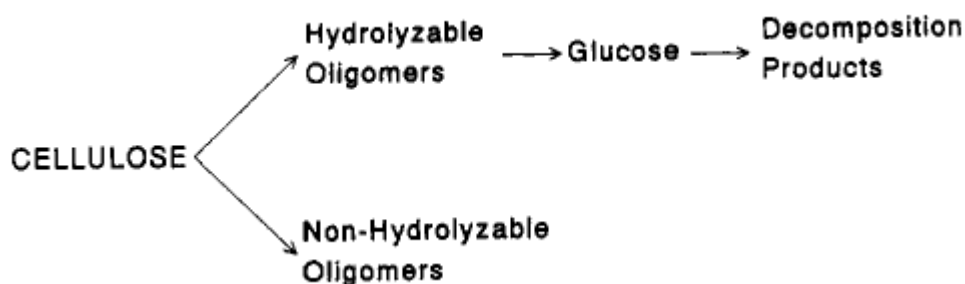


Σχήμα 18: Μοντέλο δύο παράλληλων αντιδράσεων πρώτης τάξης

Το μονοπάτι που οδηγεί στην παραγωγή μη υδρολυόμενων προϊόντων που δεν μπορούν να παράξουν γλυκόζη, παρατηρήθηκε σε πειράματα χωρίς τη χρήση οξέος (20). Ίσως αυτή να ήταν η αιτία, σύμφωνα με τους παραπάνω ερευνητές, για τις χαμηλές αποδόσεις σε γλυκόζη σε χαμηλές θερμοκρασίες και παρουσία οξέος.

Το παραπάνω μοντέλο αποτελεί μια λογική προσέγγιση του προβλήματος όταν η ποσότητα των προϊόντων αποσύνθεσης είναι πολύ μικρή. Γενικά έχει μειονεκτήματα σε σχέση με άλλα μοντέλα, διότι δεν μπορεί να περιγράψει πλήρως το περίπλοκο σύνολο των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, δεν υποστηρίζει την αποσύνθεση της γλυκόζης στο νερό και ο ρυθμός υδρόλυσης θεωρείται ίδιος σε κάθε σημείο της κυτταρίνης.

Το κλασικό μοντέλο του Saeman δεν μπορεί να περιγράψει επαρκώς την υδρόλυση της κυτταρίνης σε θερμοκρασίες μικρότερες των 220 °C. Οι William Shu-Lai Mok et al. θεωρούν ότι η γλυκόζη σχηματίζεται μέσω ενός ενδιάμεσου που περιλαμβάνει ολιγομερή και ότι ίσως σχηματίζεται απευθείας από τη στερεή φάση της κυτταρίνης αλλά οι μελέτες τους δεν μπορούν να αποδείξουν κάτι τέτοιο. Ποσοτική σακχαροποίηση του υπολείμματος υποδεικνύει μικρή αλλαγή στη χημική δομή που συμβαίνει στη στερεά φάση της κυτταρίνης (20). Επομένως, πρότειναν ένα μοντέλο που να απεικονίζει όλες τις παρατηρήσεις τους. Το μοντέλο αυτό απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.



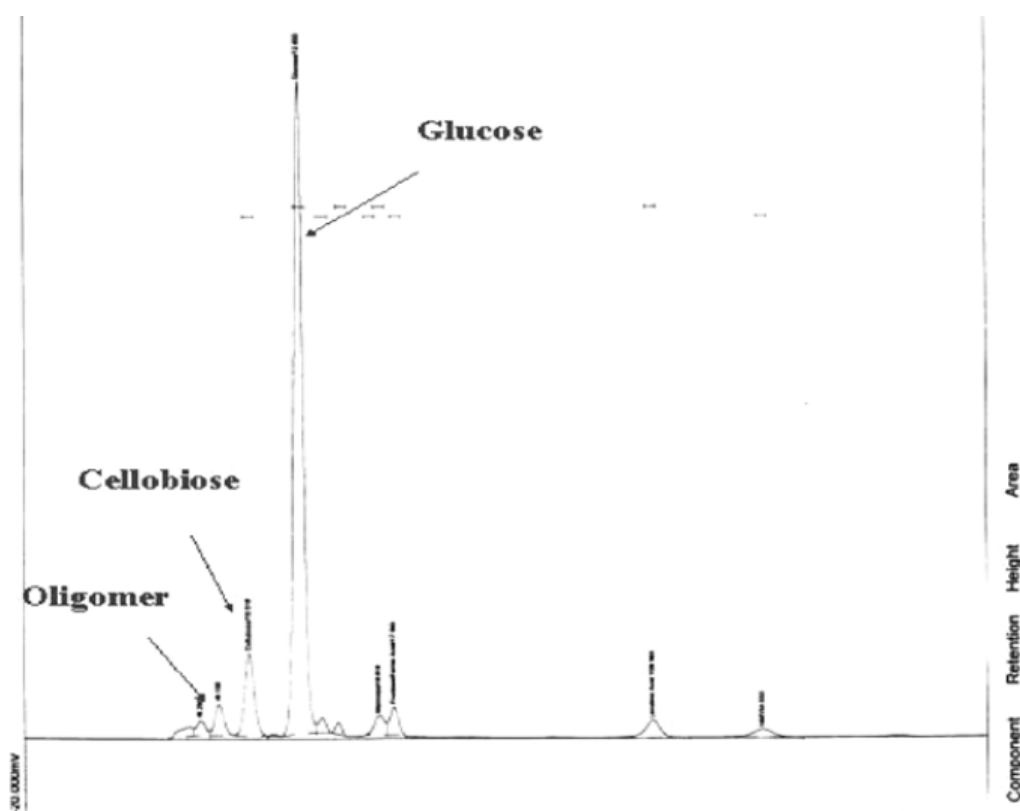
Σχήμα 19: Μοντέλο σειριακών και παράλληλων αντιδράσεων πρώτης τάξης

Αξιοσημείωτο είναι ότι ο William Shu-Lai Mok και οι συνεργάτες του δεν λαμβάνουν υπόψη τον διαχωρισμό της κυτταρίνης σε άμορφη και κρυσταλλική και θεωρούν ότι ο ρυθμός υδρόλυσης είναι ο ίδιος σε κάθε σημείο της κυτταρίνης.

Οι Qian Xiang et al. (21) δούλεψαν για την παραγωγή ενός πιο πολύπλοκου μοντέλου. Πραγματοποίησαν πειράματα σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου χρησιμοποιώντας H_2SO_4 ως καταλυτικό οξύ. Σύμφωνα με αυτούς, η όξινη καταλυτική υδρόλυση δεν ελέγχεται μόνο από τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση οξέος, αλλά και από τη φυσική κατάσταση της κυτταρίνης. Κάτω από χαμηλές θερμοκρασίες και χαμηλή συγκέντρωση οξέος η δομή της κυτταρίνης είναι σταθερή και κρυσταλλική. Ως εκ τούτου, η επικρατούσα κατάσταση της αντίδρασης είναι η υδρόλυση από τα άκρα της αλυσίδας. Η γλυκόζη έτσι γίνεται το κύριο προϊόν σακχάρων. Ωστόσο, όταν η θερμοκρασία και/ή η συγκέντρωση οξέος φθάσει σε κάποιο επίπεδο, η δομή της κυτταρίνης γίνεται ασταθής από τη σχάση των δεσμών υδρογόνου που χάρη σε αυτούς τους δεσμούς συγκρατούνται οι αλυσίδες κυτταρίνης. Μόλις η κρυσταλλική δομή της κυτταρίνης διαταραχθεί, τα μόρια των οξέων μπορούν να

διεισδύουν μέσα στα εσωτερικά στρώματα των αλυσίδων κυτταρίνης. Στα πειράματά τους απέδειξαν ότι σημαντικές ποσότητες ολιγομερών προκύπτουν ως ενδιάμεσα της αντίδρασης κάτω από συνθήκες αραιού οξέος και υψηλής θερμοκρασίας. Ανακάλυψαν επίσης ότι η θραύση των δεσμών υδρογόνου λαμβάνει χώρα μάλλον απότομα σε απόκριση της θερμοκρασίας. Όμως η αντίδραση είναι ετερογενής και υπάρχουν και άλλοι παράγοντες, πέρα από τη χημική αντίδραση, που επηρεάζουν τη διαδικασία. Ο ρυθμός ετερογενούς υδρόλυσης των κυτταρινών είναι μία έως δύο τάξεις μεγέθους μικρότερος από τον ρυθμό της ομογενούς υδρόλυσης. Η ετερογενής υδρόλυση φαίνεται να επηρεάζεται από φυσικούς παράγοντες όπως ο βαθμός κρυσταλλικότητας, η κατάσταση του οιδήματος και η μηχανική αποσύνθεση.

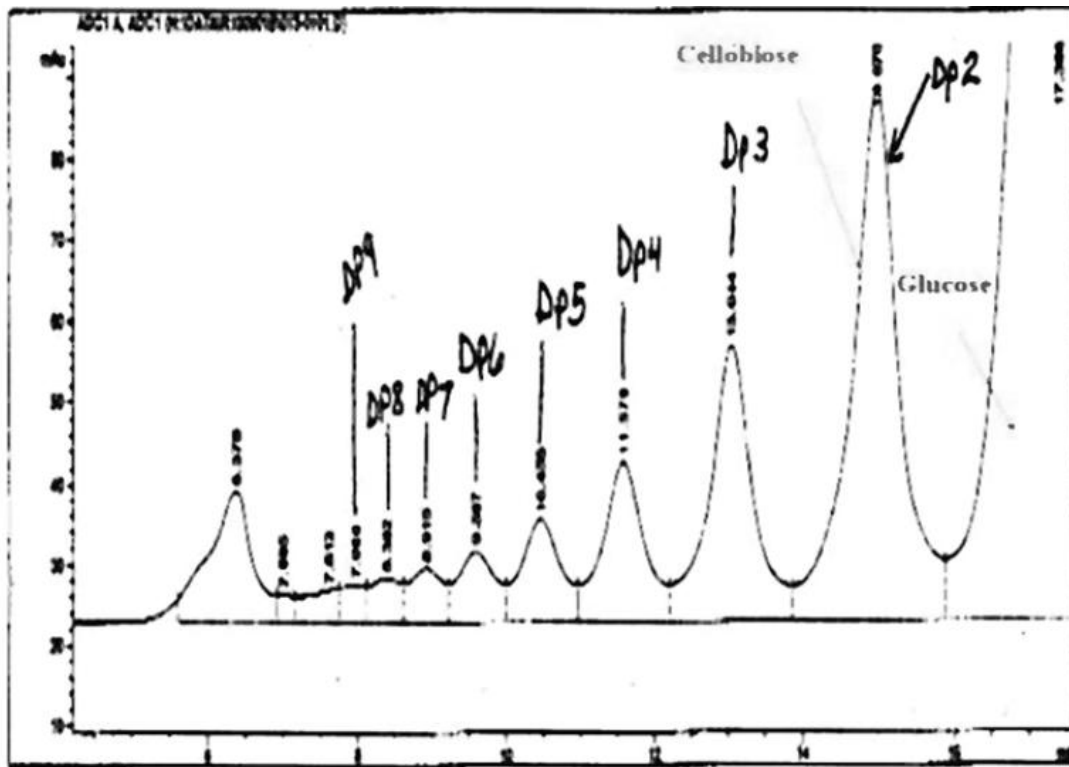
Η απόδειξη ύπαρξης ολιγομερών έγινε με ανάλυση υγρής χρωματογραφίας (HPLC) όπου εμφανίστηκαν και άλλα προϊόντα με τη μορφή κορυφών (21) όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 7: Απόδειξη ύπαρξης ολιγομερών στο χρωματογράφημα HPLC

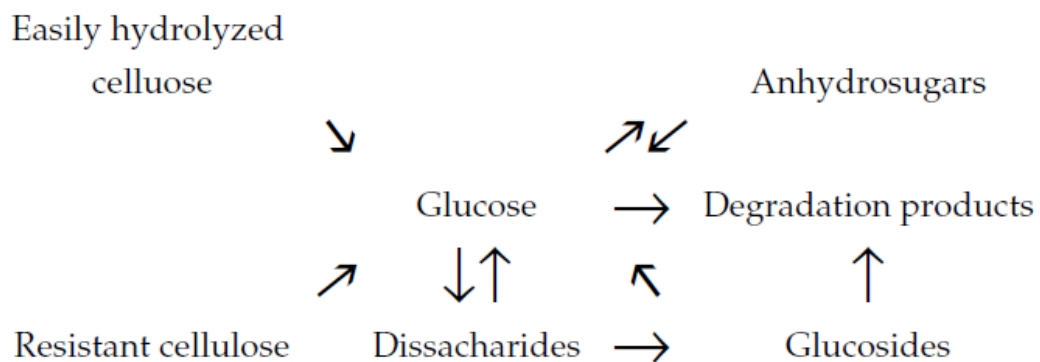
Μια περαιτέρω υγρή χρωματογραφική ανάλυση με υψηλή ανάλυση ολιγομερών φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Το χρωματογράφημα δείχνει ότι η γλυκόζη και τα ολιγομερή χαμηλού μοριακού βάρους είναι τα κύρια προϊόντα της υδρόλυσης. Βλέποντας

το χρωματογράφημα μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι η ποσότητα των ολιγομερών μειώνεται με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού.



Εικόνα 8: Χρωματογράφημα HPLC υψηλής ανάλυσης σε ολιγομερή

Στην έρευνά τους οι Qian Xiang et al. ξεκίνησαν παίρνοντας ως βάση το παραδοσιακό μοντέλο του Saeman. Η παρουσία όμως της άμορφης κυτταρίνης τους ανάγκασε να περιπλέξουν το μοντέλο. Έτσι εφάρμοσαν το μοντέλο που προτάθηκε από τους Conner et al. (22) και απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.

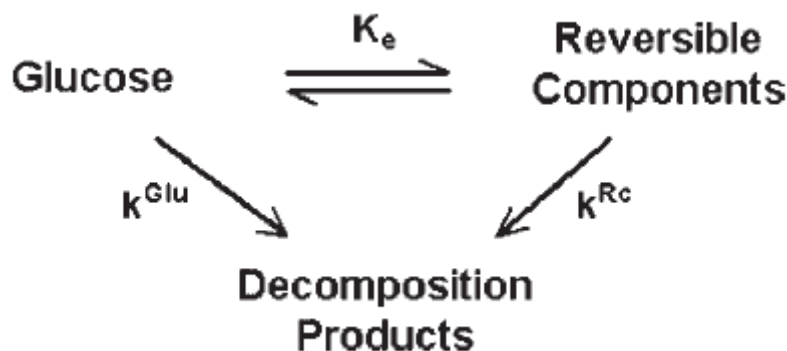


Σχήμα 20: Μοντέλο υδρόλυσης Conner

Κύριο χαρακτηριστικό αυτού του μοντέλου είναι η ύπαρξη αντιστρεπτής δράσης της γλυκόζης σε δισακχαρίτες και σε άνυδρα σάκχαρα κάτι που δεν έχει περιγραφεί στους προηγούμενους μηχανισμούς που αναφέρθηκαν. Με τη χρήση αυτού του μοντέλου (με την ένταξη δηλαδή των αντιστρεπτών αντιδράσεων γλυκόζης με 1,6 άνυδρα σάκχαρα και δισακχαρίτες) πέτυχαν καλύτερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων. Ένας αριθμός ερευνητών που έχουν διεξάγει μελέτες στις αντιδράσεις της γλυκόζης στο υδατικό διάλυμα, υποστήριξαν ότι η ισομερίωση της γλυκόζης σε φρουκτόζη (και μαννόζη) είναι ένα σημαντικό μονοπάτι αντίδρασης ειδικά σε συνθήκες αραιού οξέος ή συνθήκες καθαρού νερού. Η ίδια η φρουκτόζη υπόκειται σε αποσύνθεση και σε άλλες αντιστρέψιμες αντιδράσεις, αφού πρώτα σχηματιστεί από τη γλυκόζη μέσω της αντιστρεπτής αντίδρασης ισομερισμού. Εάν προσθέσει κανείς την αντιστρεπτή αντίδραση ισομερείωσης της γλυκόζης στο κινητικό μοντέλο που περιγράφεται στο παραπάνω σχήμα, καθώς και την αποσύνθεση της φρουκτόζης καταλαβαίνει κανείς πόσο πολύπλοκος γίνεται ο μηχανισμός υδρόλυσης.

Υποθέτοντας ότι η αντίδραση αποσύνθεσης της γλυκόζης (εξαιρούνται όλες οι αντιστρεπτές αντιδράσεις) ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης, μπορούν να εξαχθούν ορισμένα συμπεράσματα από το προφίλ των πειραματικών δεδομένων της γλυκόζης. Πρώτον, οι συνολικά αντιστρέψιμες αντιδράσεις, συμπεριλαμβανομένης και της ισομερείωσης και αφυδάτωσης, έχουν ένα μεγαλύτερο ρυθμό αντίδρασης από την αποσύνθεση της γλυκόζης και η ισορροπία φτάνει σε πρώιμη φάση της αντίδρασης. Δεύτερον, οι ευθείες γραμμές λαμβάνονται αφού επικρατεί ισορροπία. Αυτό υποδεικνύει ότι τα συστατικά που παράγονται από την αντιστρεπτή αντίδραση υπόκεινται επίσης σε αποσύνθεση, η οποία συμβαίνει περίπου στο ίδιο επίπεδο ρυθμού αντίδρασης με την αποσύνθεση της γλυκόζης. Αυτό εξασφαλίζει την πρώτη τάξης φύσης αντίδραση της αντίδρασης αποσύνθεσης. Τρίτον, η συγκέντρωση οξέος και η θερμοκρασία θα επηρεάζει τόσο τον ρυθμό αποσύνθεσης της γλυκόζης όσο και το ρυθμό των αντιστρεπτών αντιδράσεων (23).

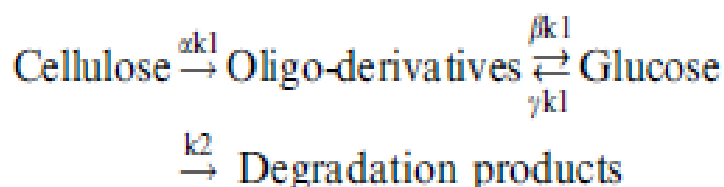
Με βάση τα συμπεράσματα αυτά, προτάθηκε ένα απλοποιημένο μοντέλο για το μηχανισμό αποσύνθεσης της γλυκόζης το οποίο φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 21: Κινητικό μοντέλο αποσύνθεσης γλυκόζης

Το παραπάνω μοντέλο διαμορφώθηκε βασισμένο στις παρακάτω υποθέσεις: Πρώτον, όλες οι αντιστρεπτές αντιδράσεις έχουν συνδυαστεί σε μία, με σταθερά K_e . Δεύτερον, δεδομένου ότι η αντιστρεπτή αντίδραση είναι ταχύτερη, η ισορροπία επιτυγχάνεται αμέσως. Τρίτον, τα συστατικά που συμμετέχουν σε αντιστρέψιμες αντιδράσεις, υπόκεινται σε αποικοδόμηση με ρυθμό αντίδρασης στα ίδια επίπεδα όπως η αποδόμηση της γλυκόζης. Ως εκ τούτου, η αντιστρεπτή αντίδραση δεν επηρεάζει την αντίδραση πρώτης τάξης της αποσύνθεσης της γλυκόζης μόλις το σύστημα φθάσει σε ισορροπία. Τέταρτον, τόσο η κινητική σταθερά k^{Glu} όσο και η σταθερά ισορροπίας K_e είναι συναρτήσεις του pH και της θερμοκρασίας.

Είναι γνωστό ότι η αντίδραση των ολιγομερών προς γλυκόζη είναι δύο ή τρεις φορές μεγαλύτερη από ότι η υδρόλυση της κυτταρίνης σε διαλυτά ολιγομερή (24). Με αυτή τη λογική θα έπρεπε ο σχηματισμός των ολιγομερών να μην αναγνωριζόταν. Αλλά οι Abatzoglou et al. (25) παρατήρησαν με αναλύσεις ότι σχηματίζονται ολιγομερή κατά τη διάρκεια της υδρόλυσης της α-κυτταρίνης με H_2SO_4 περιεκτικότητας από 0.2% έως 1% κατά βάρος. Έτσι τροποποίησαν και αυτοί το μοντέλο Saeman και σύμφωνα με τις παρατηρήσεις τους πρότειναν το μοντέλο που απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 22: Μοντέλο Abatzoglou

Βασισμένοι σε αυτόν τον μηχανισμό, μελέτησαν τρεις πιθανότητες. Υποστήριξαν δηλαδή ότι κατά την υδρόλυση της κυτταρίνης συμβαίνει ένα από τα παρακάτω τρία σενάρια.

- Η αντίδραση ολιγομερών προς γλυκόζη είναι στην ισορροπία
- Η αντίδραση ολιγομερών προς γλυκόζη δεν είναι στην ισορροπία
- Δεν υπάρχουν αντιδράσεις επαναπολυμερισμού ($\gamma=0$)

Η τρίτη περίπτωση έδωσε για τους Abatzoglou et al. την καλύτερη προσαρμογή των θεωρητικών στις πειραματικές τιμές. Αυτά τα αποτελέσματα τους οδήγησαν στο να προτείνουν μια διαδικασία δύο σταδίων για βελτίωση της απόδοσης της γλυκόζης στην οποία η αντίδραση της κυτταρίνης σε ολιγομερή καταλύεται σε ένα πρώτο στάδιο, που ακολουθείται από την αντίδραση ολιγομερών σε γλυκόζη σε ένα δεύτερο στάδιο υπό ηπιότερες συνθήκες. Αυτή η προσέγγιση θα μειώσει το σχηματισμό προϊόντων αποικοδόμησης (24).

Οι Eiji Kamio et al. (26) ανέπτυξαν θεωρητικό μοντέλο υδρόλυσης της κυτταρίνης με κύρια διαφορά, σε σχέση με αυτά που έχουν αναπτυχθεί παραπάνω, την εισαγωγή της υδρόλυσης των ολιγομερών απευθείας σε παραπροϊόντα, τα οποία τα ονομάζουν προϊόντα πυρόλυσης. Οι ερευνητές αυτοί, έκαναν την παραδοχή ότι η κυτταρίνη αποτελείται από

σφαιρικά σωματίδια και ότι το πρώτο στάδιο της αντίδρασης γίνεται στην επιφάνεια του σωματιδίου.

Πιο συγκεκριμένα, τα στερεά σωματίδια της κυτταρίνης αποσυντίθενται σε τέσσερα στάδια. Αυτά είναι τα εξής:

- Υδρόλυση των στερεών σωματιδίων κυτταρίνης σε ολιγοσακχαρίτες.
- Αποσύνθεση ολιγοσακχαριτών σε μονοσακχαρίτες και προϊόντα πυρόλυσης.
- Αποσύνθεση μονοσακχαριτών σε προϊόντα πυρόλυσης.
- Πολυμερισμός των προϊόντων πυρόλυσης σε προϊόντα πίσσας (humins).

Να σημειωθεί ότι στην έρευνα που έγινε από τους Eiji Kamio et al. διαπιστώθηκε ότι τα προϊόντα πίσσας σχηματίζονται σε μία θερμοκρασία μεγαλύτερη από 533 K αλλά οι ποσότητες αυτών των προϊόντων είναι πολύ μικρές. Εφόσον δεν μπορούσαν να αναλύσουν τις συγκεντρώσεις των προϊόντων πίσσας εξαιτίας των μικρών ποσοτήτων τους και της περίπλοκης χημικής δομής τους, παρέλειψαν το τέταρτο στάδιο από το μοντέλο αποσύνθεσης της κυτταρίνης. Για την παραγωγή του θεωρητικού μοντέλου θεώρησαν τις στοιχειομετρικές αντιδράσεις που απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα.

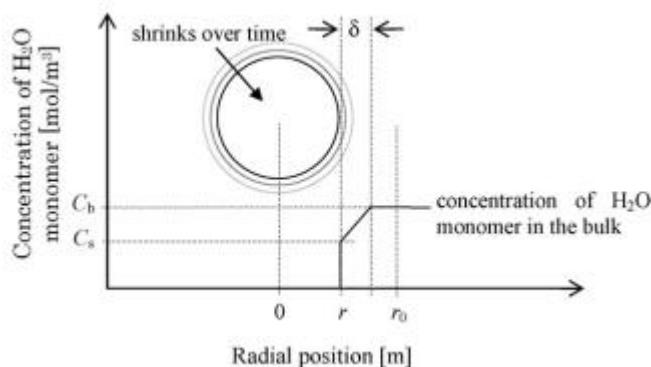


Σχήμα 23: Στοιχειομετρικές αντιδράσεις αποδόμησης της κυτταρίνης

Για τους Eiji Kamio et al. , η κυτταρίνη που συμμετέχει στην αντίδραση είναι ένα κρυσταλλικό μόριο-σωματίδιο το οποίο αποτελείται από 230, κατά μέσο όρο, μόρια γλυκόζης. Η κυτταρίνη υπάρχει στην υγρή φάση σε στερεή κατάσταση. Τα ολιγομερή αποτελούνται κατά μέσο όρο από τρεις μονάδες γλυκόζης, τα μονομερή αποτελούνται από γλυκόζη και φρουκτόζη. Με τα σύμβολα r_1 - r_4 εκφράζονται οι ρυθμοί των τεσσάρων αντιδράσεων αντίστοιχα. Οι αντιδράσεις είναι πρώτης τάξης ως προς τα συστατικά τους.

Ένα κρυσταλλικό μόριο κυτταρίνης σταδιακά συρρικνώνεται σε θερμοκρασίες κάτω από 523 K. Δηλαδή, η αντίδραση αποσύνθεσης της κυτταρίνης σε ολιγομερή λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του σωματιδίου της μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης. Είναι μία επιφανειακή-ετερογενής αντίδραση. Ως εκ τούτου, το πρώτο στάδιο το περιγράφει ένα μοντέλο επιφανειακής αντίδρασης, γίνεται δηλαδή εισαγωγή της μεταφοράς μάζας στο μοντέλο. Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, γίνεται παραδοχή σφαιρικού σχήματος του σωματιδίου με αρχική διάμετρο r_0 (σχήμα 24). Η χημική αντίδραση της αποσύνθεσης της κυτταρίνης σε ολιγομερή συμβαίνει στην επιφάνεια του σωματιδίου. Η αντίδραση αυτή

είναι υδρόλυση από ένα μονομερές νερού. Τα μονομερή του νερού σχηματίζονται και στην κύρια μάζα του ρευστού και στο φιλμ κοντά στο σωματίδιο, αλλά καταναλώνονται σε αντιδράσεις υδρόλυσης στην επιφάνεια του σωματιδίου κυτταρίνης. Όπως φαίνεται και από το σχήμα, παρατηρείται βαθμίδα συγκέντρωσης των μονομερών του νερού κοντά στην επιφάνεια του μορίου κυτταρίνης (26).



Σχήμα 24: Αναπαράσταση αντίδρασης του σφαιρικού σωματιδίου κυτταρίνης

Για την κρυσταλλική κυτταρίνη (που δεν έχει πόρους), το μονομερές H_2O δεν μπορεί να διαχυθεί στο μόριο, επειδή δεν έχει πόρους, και η συγκέντρωση του μονομερούς H_2O γίνεται μηδενική στην επιφάνεια του μορίου της κυτταρίνης. Η αποσύνθεση της κυτταρίνης σε ολιγομερή συμβαίνει σε δύο στάδια. Αυτά είναι :

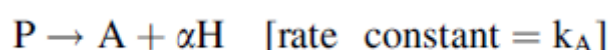
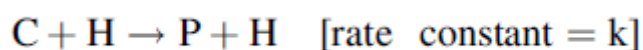
- Διάχυση του μονομερούς του νερού μέσω του φιλμ που περιβάλλει ένα μόριο κυτταρίνης, προς την επιφάνεια του σωματιδίου.
- Υδρόλυση του νερού με ένα μόριο κυτταρίνης στην επιφάνεια του σωματιδίου κυτταρίνης.

Για το πρώτο στάδιο που περιγράφει τη μεταφορά μάζας του μονομερούς του νερού, γίνεται υπόθεση μίας κατά προσέγγιση γραμμικής κινητήριας δύναμης για τη μεταφορά ενός μονομερούς νερού από τον κύριο όγκο του νερού στην επιφάνεια ενός σωματιδίου κυτταρίνης.

Για την εξαγωγή του μαθηματικού μοντέλου έγινε υπόθεση μιας οριζόντιας σταθερής κατάστασης, επομένως ο ρυθμός λόγω μεταφοράς μάζας του μονομερούς του νερού μέσα στο φιλμ εξισώνεται με τον ρυθμό υδρόλυσης στην επιφάνεια του σωματιδίου κυτταρίνης. Έτσι προκύπτει έκφραση του φαινόμενου ρυθμού αντίδρασης του μονομερούς του νερού για ένα σωματίδιο κυτταρίνης. Με βάση τη σχέση αυτού του ρυθμού με τον φαινόμενο ρυθμό αντίδρασης του μορίου κυτταρίνης για μία μονάδα σωματιδίου κυτταρίνης ($r_A=75.7r_B$) προκύπτει ο ρυθμός κατανάλωσης της κυτταρίνης και έτσι προκύπτει το ολοκληρωμένο μαθηματικό μοντέλο. Επομένως προσπάθησαν να προσαρμόσουν με αυτό το μοντέλο τις θεωρητικές τιμές στις πειραματικές. Το μοντέλο τους απέδειξαν ότι ισχύει για χαμηλές μέγιστες θερμοκρασίες καθώς εκεί υπάρχει συμφωνία μεταξύ των θεωρητικών

και πειραματικών τιμών. Αποκλίνει όμως για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 533 K και θεώρησαν ότι αυτό γίνεται λόγω σχηματισμού προϊόντων πίσσας τα οποία δεν συμπεριλήφθηκαν στο μοντέλο.

Κάποια από τα παραπάνω μοντέλα που αναφέρθηκαν κάνουν λόγο για παραγωγή οξέων. Κανένα όμως από αυτά δεν αναφέρεται σε καταλυτική δράση αυτών των οξέων που φαίνεται να υπάρχει σύμφωνα με τους Paolo Calvinini et al. (27) οι οποίοι υποστηρίζουν το μηχανισμό του παρακάτω σχήματος.



Σχήμα 25: Μηχανισμός μετατροπής κυτταρίνης του Paolo Calvinini

Το σύμβολο C αναπαριστά τις αλυσίδες κυτταρίνης που δεν έχουν αποδομηθεί. Το H είναι ένας όξινος παράγοντας χαμηλού μοριακού βάρους, P είναι οι αλυσίδες αποδομημένης κυτταρίνης, με άλλα λόγια το προϊόν (ολιγομερή, γλυκόζη) της αντίδρασης και A το προϊόν αποικοδόμησης της κυτταρίνης που αποδομήθηκε. Σύμφωνα με το παραπάνω μοντέλο λοιπόν, ένας παράγοντας οξύτητας αντιδρά σαν καταλύτης και βοηθά στη σχάση των αλυσίδων κυτταρίνης. Αυτό οδηγεί στην παραγωγή προϊόντων P τα οποία στη συνέχεια αποσυντίθενται σε προϊόντα αποικοδόμησης A και προκύπτει περίσσεια οξύτητας α . Η καταλυτική δράση του όξινου παράγοντα φαίνεται και από το γεγονός ότι υπάρχει και στα αντιδρώντα και στα προϊόντα της πρώτης αντίδρασης.

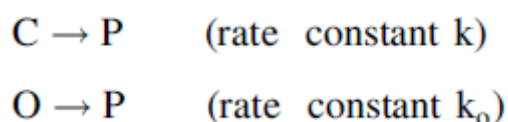
Για να εφαρμοστεί αυτό το μοντέλο έγιναν κάποιες παραδοχές. Η υποθέσεις λοιπόν είναι :

- Η αποδόμηση συμβαίνει κατά τυχαίο τρόπο.
- Όλες οι αντιδράσεις ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης ως προς κάθε ένα συστατικό.
- Η συγκέντρωση του προσροφημένου νερού δεν αλλάζει κατά τη διάρκεια της αποδόμησης.
- Το στάδιο της σχάσης των αλυσίδων της κυτταρίνης είναι η παραγωγή των προϊόντων P.
- Η παραγωγή προϊόντος A από το P προκύπτει από μία χημική αναδιάταξη στο τέλος των σπασμένων αλυσίδων το οποίο αυξάνει την οξύτητα χωρίς να μικραίνουν οι αλυσίδες κυτταρίνης, δηλαδή ο βαθμός πολυμερισμού των παραπροϊόντων A είναι περίπου ίδιος με τον βαθμό πολυμερισμού των προϊόντων P ($DP_A \approx DP_P$).

Το παραπάνω μοντέλο, σύμφωνα με αυτούς τους ερευνητές, είναι ο ένας από τους δύο παράλληλους μηχανισμούς που συμβαίνουν κατά την αντίδραση της κυτταρίνης. Αυτό το μοντέλο αποτελεί το μηχανισμό υδρόλυσης της κυτταρίνης. Όμως κατά την αντίδραση της κυτταρίνης δεν συμβαίνει μόνο υδρόλυση αλλά και οξειδωσή της.

Είναι γνωστό ότι ο αρχικός βαθμός οξείδωσης έχει παραβλεπεί στις κινητικές μελέτες, όπου ούτε τα δείγματα κυτταρίνης καθαρίζονται με ακρίβεια πριν την επιταχυνόμενη «γήρανση» ούτε η περαιτέρω ανάπτυξη καρβονυλικών ομάδων λαμβάνεται υπόψη. Χωρίς να ληφθεί υπόψη το γνωστό γεγονός ότι οι πλευρικές καρβονυλικές ομάδες υπόκεινται σε β-αλκόξυ κατακερματισμό κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας των δειγμάτων για ιξωδομετρική ανάλυση σε αλκαλικούς διαλύτες, αξίζει να σημειωθεί ότι σε όξινες συνθήκες, οι οξειδωμένες ομάδες είναι ασταθείς και μπορεί να προκαλέσουν περαιτέρω σχάση δεσμών ακόμα και σε θερμοκρασίες δωματίου, λόγω της παρουσίας των ομάδων RO- στη β θέση, προκαλώντας έναν παράλληλο μηχανισμό αποδόμησης (μηχανισμός αφυδάτωσης των β-οξυαλδεϋδών και ιδίως των β-οξυοξέων).

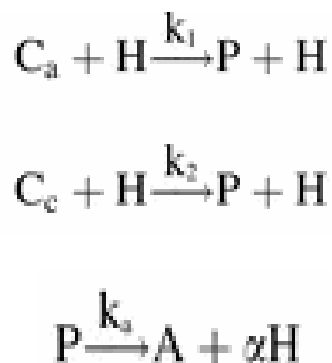
Άρα δηλαδή οι ερευνητές αυτοί (27) διαχωρίζουν την κυτταρίνη σε οξειδωμένη και μη οξειδωμένη. Πιστεύουν ότι γίνεται μία ταυτόχρονη αποδόμηση των γλυκοζιτικών δεσμών στις άμορφες περιοχές και στο οξειδωμένο κλάσμα αυτών. Κινητικά αυτό παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 26: Παράλληλες αντιδράσεις οξειδωμένης και μη-οξειδωμένης κυτταρίνης

Σύμφωνα με αυτόν τον μηχανισμό, η κυτταρίνη αποτελείται από δύο μέρη, την κυτταρίνη που δεν έχει αποδομηθεί (C) και την οξειδωμένη κυτταρίνη (O). Είναι δύο παράλληλες αντιδράσεις πρώτης τάξης που συμβαίνουν ταυτόχρονα και δίνουν και τα δύο μέρη της κυτταρίνης προϊόντα P. Η παρουσία οξυγόνου στο διάλυμα που γίνεται η αντίδραση φαίνεται να δρα καταλυτικά και να βοηθά στη σχάση δεσμών και έτσι να οξειδώνει κάποια μέρη της κυτταρίνης και να δημιουργούνται οι οξειδωμένες μορφές O.

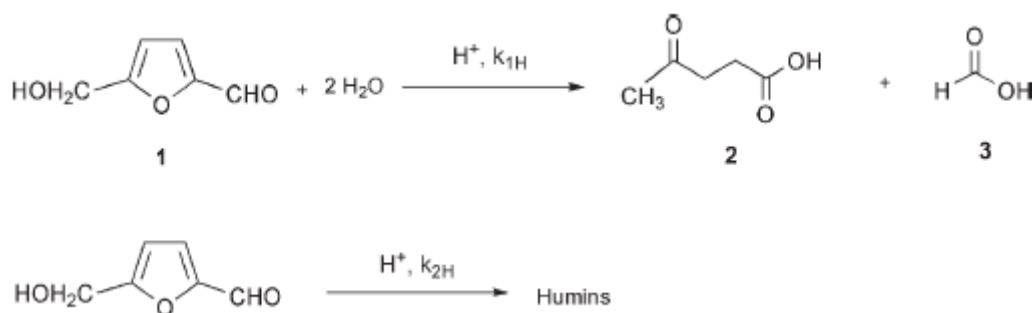
Ο Marcelo H. Gehlen (28) υιοθέτησε της ιδέες των Paolo Calvini et al. και ανέπτυξε το μοντέλο ακόμα περισσότερο. Πιο συγκεκριμένα, πρόσθεσε την άποψη του διαχωρισμού της κυτταρίνης σε άμορφη και κρυσταλλική και η κάθε μία έχει τον δικό της ρυθμό υδρόλυσης δίχως όμως να αναφέρεται σε οξειδωμένες μορφές κυτταρίνης. Το μοντέλο αυτό απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.



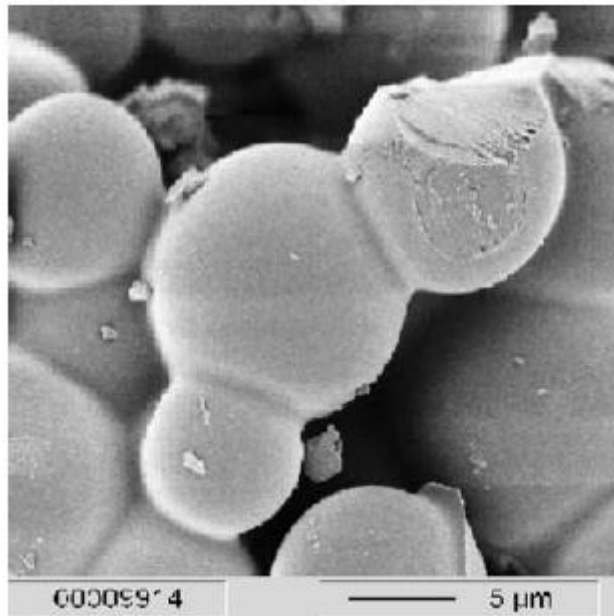
Σχήμα 27: Μηχανισμός Marcelo H. Gehlen

Με C_a και C_c συμβολίζεται η άμορφη και η κρυσταλλική κυτταρίνη αντίστοιχα, με H ο παράγοντας οξύτητας, με P τα προϊόντα και με A τα προϊόντα αποικοδόμησης ενώ με α συμβολίζεται η περίσσεια οξύτητας. Ο μηχανισμός αυτός ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ως προς τα αντιδρώντα και η επίλυση των εξισώσεων που προκύπτουν γίνεται με αριθμητικές μεθόδους.

Οι B.Girisuta et al. (29) μελέτησαν την αποσύνθεση του 5-HMF σε λεβουλινικό οξύ, αναπτύσσοντας κινητικό μοντέλο μόνο για αυτό το μέρος του συμπλέγματος αντιδράσεων της υδρόλυσης της κυτταρίνης. Η όξινη καταλυτική αποσύνθεση του 5-HMF σε λεβουλινικό οξύ και φορμικό οξύ παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα. Το φορμικό οξύ θεωρείται παραπροϊόν, όπως επίσης παραπροϊόντα θεωρούνται και κάποιες αδιάλυτες ουσίες με σκούρο καφέ χρώμα, γνωστές ως humins καθώς επίσης και κάποια αέρια συστατικά χάρη στη θερμική αποσύνθεση των προϊόντων. Τα humins παρατηρήθηκαν σε όλα τα πειράματά τους. Προσδιορίστηκε η σύσταση ενός τυπικού δείγματος humin. Ένα τέτοιο παραπροϊόν λοιπόν αποτελείται από άνθρακα σε ποσοστό 61.2% κατά βάρος και υδρογόνο 4.5% κατά βάρος. Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος SEM για την ανάλυση δειγμάτων αυτών των παραπροϊόντων (humins). Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται η όψη των μη διαλυτών αυτών προϊόντων.



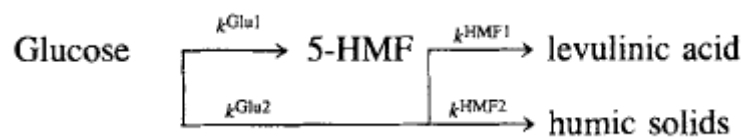
Σχήμα 28: Αντιδράσεις αποσύνθεσης του 5-HMF



Εικόνα 9: Φωτογραφία ενός μη διαλυτού προϊόντος humin από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο

Όπως δείχνει και το παραπάνω σχήμα είναι ένας μηχανισμός δύο παράλληλων αντιδράσεων πρώτης τάξης. Τα κατιόντα υδρογόνου καταλύουν τις αντιδράσεις, οπότε οι κινητικές εκφράσεις περιλαμβάνουν της συγκέντρωση των H^+ . Οι δύο αυτοί τύποι οξέων, αποδείχτηκε με πειράματα, που χρησιμοποιήθηκαν τα οξέα ως καταλύτες, ότι δεν δρουν καταλυτικά στην αποσύνθεση του 5-HMF. Οι ερευνητές αυτοί, υποστηρίζουν ότι πηγές για παραγωγή humins είναι, εκτός από το 5-HMF, το λεβουλινικό και φορμικό οξύ. Παρόλα αυτά δεν πρόσθεσαν αυτή τη θεωρία ως μονοπάτι στο κινητικό τους μοντέλο διότι στις συνθήκες που μελέτησαν την αντίδραση δεν γίνεται αποσύνθεση των δύο αυτών οξέων, υπονοώντας ότι το 5-HMF η μόνη πηγή για την παραγωγή των humins.

Σε αντίθεση με τους παραπάνω ερευνητές, οι Kent D. Baugh et al. (30) υποστήριξαν ότι η παραγωγή των humins γίνεται και από τη γλυκόζη όπως φαίνεται απο το παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 29: Αντιδράσεις αποσύνθεσης της γλυκόζης

Το παραπάνω μοντέλο απεικονίζει τις κύριες αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια αποσύνθεσης της γλυκόζης και ισχύει για pH από 2 έως 4. Βέβαια όσον αφορά το λεβουλινικό οξύ σημαντικές ποσότητες παρατηρήθηκαν για $pH < 2.5$. Το φορμικό οξύ το οποίο, όπως είναι γνωστό, παράγεται παράλληλα με το λεβουλινικό οξύ από το 5-HMF, δεν παρατηρήθηκε στα πειράματά τους.

Ανακεφαλαιώνοντας, έχουν αναπτυχθεί πολλά κινητικά μοντέλα που προσπαθούν να εξηγήσουν την συμπεριφορά της κυτταρίνης κατά την υδροθερμική υδρόλυσή της. Οι μηχανισμοί του κάθε μοντέλου διαφέρουν είτε στο τρόπο που αντιδρά η κυτταρίνη (εάν θα ληφθούν υπόψη οι δύο μορφές της, ή εάν αντιδρά ενιαία), είτε στο τι χημικά στοιχεία καταλύουν την αντίδραση (κάποιοι υποστηρίζουν ότι καταλυτικά λειτουργεί μόνο το H^+ ενώ κάποιοι άλλοι λαμβάνουν υπόψη και το O_2) και είτε στα προϊόντα που παράγονται από κάθε αντίδραση του μοντέλου. Θα ήταν ενδιαφέρον όμως εάν θα μπορούσε κάποιος να συνδυάσει αυτά τα στοιχεία που προκύπτουν από αυτά τα μοντέλα, ώστε να φτιάξει ένα πιο σύνθετο μοντέλο το οποίο να περιλαμβάνει όλες τις επιμέρους παρατηρήσεις που προέκυψαν από αυτά τα μοντέλα και να μπορεί να εξηγεί τη συμπεριφορά της κυτταρίνης, και αργότερα συνολικά της βιομάζας, κατά την υδρόλυσή της.

2. Πειραματικό μέρος

2.1 Αντιδραστήρια

Για τα πειράματα υδροθερμικής υδρόλυσης χρησιμοποιήθηκαν ως αντιδραστήρια η κυτταρίνη και φυσικά το νερό. Ο τύπος κυτταρίνης που χρησιμοποιήθηκε είναι η α-κυτταρίνη. Η α-κυτταρίνη είναι εμπορική πρότυπη ουσία σε μορφή σκόνης (Sigma Aldrich α-cellulose-powder C8002). Μια πρότυπη α-κυτταρίνη έχει ορισμένα χαρακτηριστικά που την κάνει να ξεχωρίζει από τους άλλους τύπους κυτταρίνης. Τα χαρακτηριστικά αυτά παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά πρότυπης α-κυτταρίνης

Ιδιότητα	Τιμή/μορφή
Εμφάνιση (χρώμα)	Άσπρο-απόχρωση του άσπρου
Εμφάνιση (μορφή)	Σκόνη
Μαζική Πυκνότητα Σκόνης (g/cc)	3.1 - 4.3
35 Mesh: 500μm (% συγκρατούμενο)	≤20.0 %
100 Mesh: 150μm (% διερχόμενο)	≥50.0 %
200 Mesh: 75μm (% διερχόμενο)	≥35.0 %

Όσον αφορά τα πειράματα της καταλυτικής υδρόλυσης της κυτταρίνης, οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2: Καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την υδρόλυση της α-κυτταρίνης

Όξινες ρητίνες	Οξιτισμένοι Φυλλόμορφοι Άργιλοι	Ζεόλιθοι
Amberlyst CSP3	2M H ₂ SO ₄ Diabond-G	Zeolite-Y
Lewatit GF101		Ultra-stable Y zeolite
Purolite CT275		

Ο φυλλόμορφος άργιλος Diabond-G είναι ελληνικός μπεντονίτης ποιότητας χυτηρίων, με περιεκτικότητα >85% σε μοντμοριλλονίτη (διοκταεδρικό σμεκτίτη), της εταιρίας Αργυρομεταλλευμάτων & Βαρυτίνης Α.Ε.Ε.

Η διαδικασία της παρασκευής του οξιτισμένου φυλλόμορφου αργίλου Diabond-G παρουσιάζεται στη συνέχεια (§2.3 Πειραματική Διαδικασία).

Ο καταλύτης Purolite CT275 είναι ένα μακροπορώδες, ισχυρά όξινο πολυμερές. Στις ξεχωριστές του ιδιότητες περιλαμβάνονται, η μεγαλύτερη αντοχή σε οξέα και η υψηλή

θερμική σταθερότητα. Ο καταλύτης αυτός έχει μια ξεχωριστή δομή με μεγάλες διαμέτρους πόρων και όγκο, επιτρέποντας έτσι την πρόσβαση των αντιδρώντων στα ενεργά όξινα κέντρα. Λόγω της μεγαλύτερης πορώδους δομής, ο καταλύτης έχει αντίσταση στη μόλυνσή του, λόγω του σχηματισμού πολυμερών ως παραπροϊόντα. Ο Purolite CT275 διαμορφώθηκε για να καταλύει πολλές οργανικές αντιδράσεις συμπεριλαμβανομένων και των αντιδράσεων παραγωγής οξυγονούχων ενώσεων όπως οι αιθέρες MTBE, TAME και ETBE.

Ο Lewatit GF101 είναι μία ισχυρά όξινη, μακροπορώδης ρητίνη με σφαιρική μορφή, με ομάδες σουλφονικού οξέος και ταιριάζει ιδανικά για να καταλύει οργανικές αντιδράσεις. Έχει μεγάλη δομή πόρων, υψηλό βαθμό διασυνδέσεως και καλή μηχανική σταθερότητα. Αυτή η ρητίνη είναι ιδιαίτερα κατάλληλη για τη μείωση των ελεύθερων λιπαρών οξέων σε τριγλυκερίδια πριν μετεστεροποίηση σε βιοντίζελ. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα απομακρύνονται με εστεροποίηση με μεθανόλη ή αιθανόλης στους αντίστοιχους εστέρες.

Η προμήθεια των ζεολίθων Ultra-Stable Y και zeolite-Y έγινε από το University College London (UCL) Department of Chemical Engineering, καθηγητής Γ. Μανός.

2.2 Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα υδροθερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης κυτταρίνης πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch) όγκου 450 ml. Ο αντιδραστήρας αυτός αποτελείται από ανοξείδωτο χάλυβα και είναι της εταιρείας Parr Instruments μοντέλο 4842. Η διάταξη εκτός από τον αντιδραστήρα περιέχει ηλεκτρικό μοτέρ μηχανικής ανάδευσης, το μανδύα που προσδίδει θερμότητα στον αντιδραστήρα, το θερμοστοιχείο που βυθίζεται στο εσωτερικό του δοχείου, τη κεντρική μονάδα όπου εκεί καταγράφεται και ρυθμίζεται η επιθυμητή θερμοκρασία του πειράματος καθώς και η τελική θερμοκρασία που επιθυμούμε να φτάσει το πείραμα και τα δύο όργανα μέτρησης και καταγραφής της πίεσης (μανόμετρα). Για τη ψύξη του αντιδραστήρα και του μοτέρ ανάδευσης, η διάταξη περιέχει ένα κύκλωμα ψύξης με νερό βρύσης. Τέλος, για πειράματα υδρόλυσης παρουσία N_2 και απουσία O_2 υπάρχει δίπλα από τη διάταξη μία μπουκάλα N_2 από την οποία υπάρχει η δυνατότητα παροχής αερίου N_2 στο εσωτερικό του αντιδραστήρα με σωληνάκι.

Στις παρακάτω εικόνες απεικονίζεται η προαναφερθείσα πειραματική διάταξη. Στην πρώτη εικόνα απεικονίζεται η διάταξη όταν το πείραμα είναι υπό προετοιμασία και η απουσία του αντιδραστήρα είναι σκόπιμη ώστε να διακριθεί το θερμοστοιχείο που βυθίζεται μέσα του. Επίσης μπορεί κανείς να παρατηρήσει την κεντρική μονάδα στα αριστερά και την κύρια πειραματική διάταξη στη μέση, αποτελούμενη, εκτός από το θερμοστοιχείο, από το κύκλωμα ψύξης του αντιδραστήρα, τον αναδευτήρα και το τριχοειδές σωληνάκι για την εισαγωγή N_2 , από τη μπουκάλα που βρίσκεται δεξιά της

εικόνας, τα οποία είναι προσαρμοσμένα στο καπάκι του δοχείου αντίδρασης. Στην δεύτερη εικόνα απεικονίζεται η διάταξη όταν το πείραμα είναι σε εξέλιξη, όταν δηλαδή ο αντιδραστήρας είναι σε λειτουργία με θέρμανση παρεχόμενη από το θερμαντικό μανδύα και ρύθμιση ανάδευσης και θέρμανσης από την κεντρική μονάδα. Στην τρίτη εικόνα απεικονίζεται το ανοξείδωτο δοχείο όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση.



Εικόνα 10: Πειραματική διάταξη, πείραμα υπό προετοιμασία



Εικόνα 11: Πειραματική διάταξη, πείραμα σε εξέλιξη

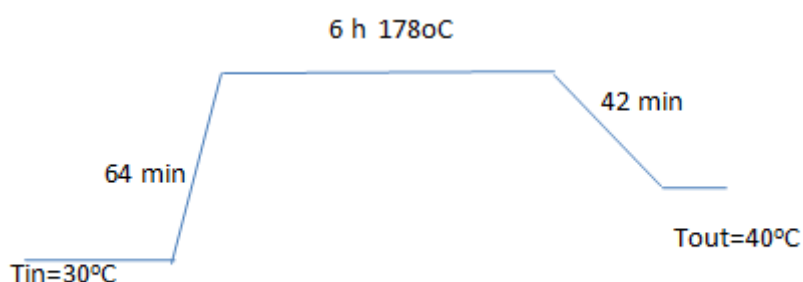


Εικόνα 12: Ανοξείδωτο δοχείο αντιδραστήρα

2.3 Πειραματική διαδικασία

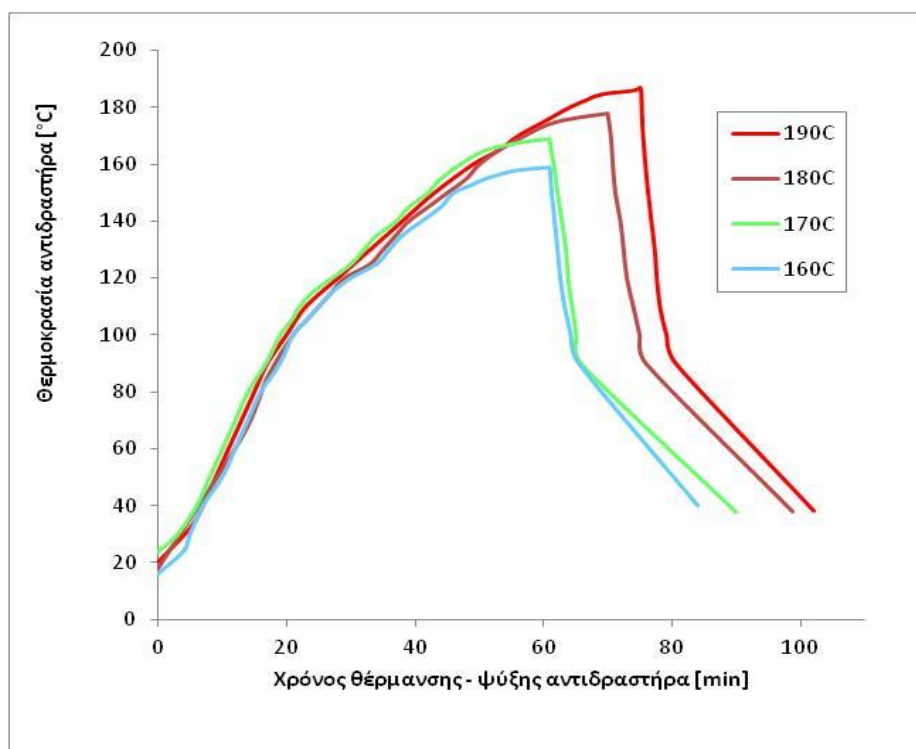
2.3.1 Πειράματα θερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης α-κυτταρίνης σε ήπιες συνθήκες

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν περιλάμβαναν μία περίπου ώρα θέρμανση του αντιδραστήρα μέχρι η θερμοκρασία της αντίδρασης να γίνει ίση με την επιθυμητή μέγιστη θερμοκρασία. Μόλις η θερμοκρασία του αντιδραστήρα φτάσει την επιθυμητή τιμή, το πείραμα συνεχίζεται ισοθερμοκρασιακά για τον επιλεγόμενο ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης και μόλις περάσει αυτό το διάστημα, ακολουθεί ψύξη του αντιδραστήρα έως τους 40°C. Επειδή βιβλιογραφικά έχει παρατηρηθεί ότι η αντίδραση υδρόλυσης της κυτταρίνης ξεκινά από τους 150°C και επειδή κατά τη ψύξη πρέπει να σταματήσει η αντίδραση όσο το δυνατόν γρηγορότερα, χρησιμοποιείται αρχικά παροχή μεγάλου όγκου νερού ώστε η θερμοκρασία να πέσει όσο το δυνατόν πιο γρήγορα κάτω από τους 150°C. Ένα τυπικό γράφημα για το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του αντιδραστήρα απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 1: Τυπικό θερμοκρασιακό πρόγραμμα αντιδραστήρα

Έγινε καταγραφή της πορείας της θερμοκρασίας κατά τη θέρμανση και ψύξη από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία αντίδρασης και αντίστροφα. Η γνώση αυτού του προφίλ θερμοκρασίας-χρόνου (διάγραμμα 2) είναι απαραίτητη για την κατάστρωση μαθηματικού μοντέλου υδρόλυσης της κυτταρίνης.



Διάγραμμα 2: Προφίλ θερμοκρασίας-χρόνου για τη θέρμανση και ψύξη του αντιδραστήρα σε θερμοκρασίες 160-190°C

Πραγματοποιήθηκαν 32 πειράματα σε διάφορες συνθήκες όπως θερμοκρασία, αναλογία κυτταρίνης-νερού, ισοθερμοκρασιακός χρόνος αντίδρασης και αναλογία καταλύτη-κυτταρίνης. Έγιναν επίσης πειράματα κατά τα οποία απουσίαζε το οξυγόνο, διότι διοχετευόταν άζωτο στο εσωτερικό του αντιδραστήρα για 40 min. Τα πειράματα με τη χρήση αζώτου δεν πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες διαφορετικές από αυτές των υπόλοιπων πειραμάτων. Οι πειραματικές αυτές συνθήκες παρουσιάζονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3: Πειραματικές συνθήκες θερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης κυτταρίνης

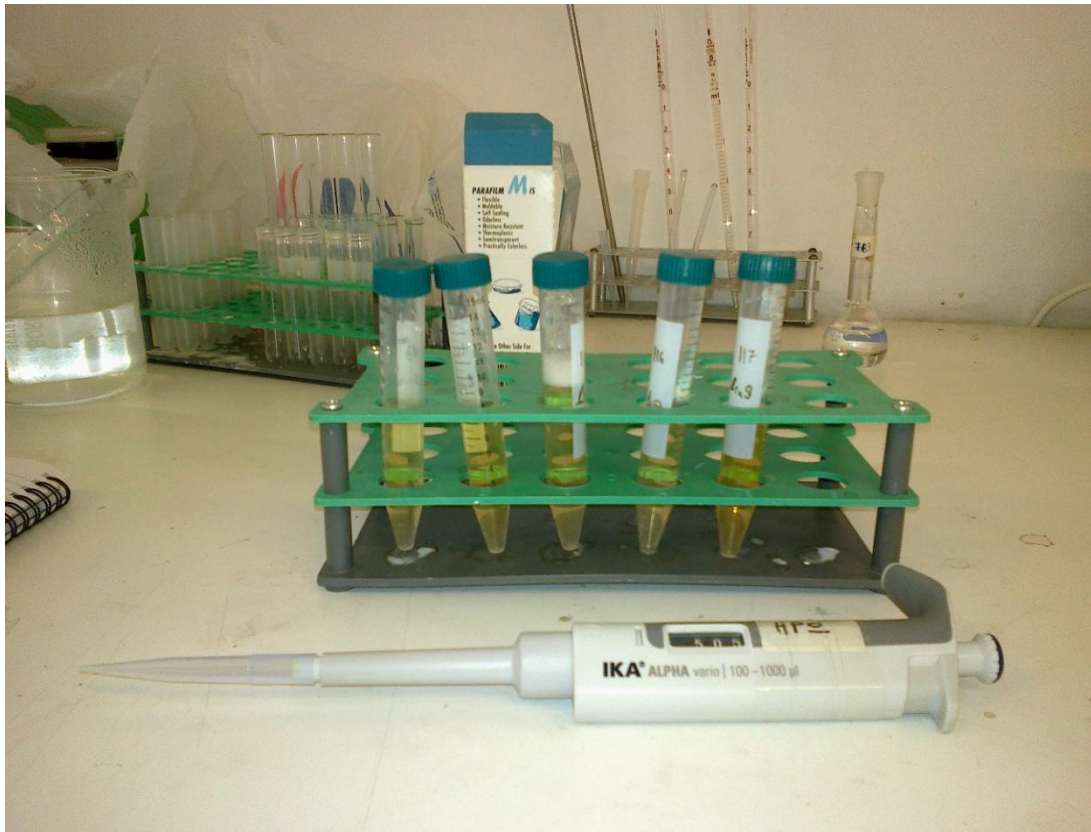
Τυπικές Πειραματικές Συνθήκες Θερμικής και Καταλυτικής Υδρόλυσης α-Κυτταρίνης σε Ήπιες Συνθήκες	
Ξήρανση α-κυτταρίνης:	3h στους 110°C
α-Κυτταρίνη/Νερό Απιονισμένο [gr/ml] :	3/200 (1.5% κ.β.) 10/200 (5% κ.β.) 20/200 (10% κ.β.)
Καταλύτης/α-Κυτταρίνη [gr/ gr]:	1/10 1/1
Θερμοκρασία αντίδρασης [°C]:	160, 170, 180, 190
Ισοθερμοκρασιακός Χρόνος Αντίδρασης [h]:	0, 0.25, 0.5, 1, 3, 6, 18

Για τη θερμική υδρόλυση, οι αναλογίες 3/200, 10/200, 20/200 επιτεύχθηκαν αναμιγνύοντας 3, 10, 20 gr κυτταρίνης αντίστοιχα, με 200 ml απιονισμένου νερού. Ενώ για την καταλυτική υδρόλυση, οι αναλογίες 1/10 και 1/1 επιτεύχθηκαν αναμιγνύοντας 0.3, 3 gr καταλύτη αντίστοιχα με 3 gr κυτταρίνης.

Για την υλοποίηση των πειραμάτων απαραίτητη προϋπόθεση ήταν η ετοιμασία του δείγματος κυτταρίνης, αλλά και του καταλύτη για τα καταλυτικά πειράματα. Αρχικά ζυγίζονταν ποσότητα κυτταρίνης μεγαλύτερη από την επιθυμητή σε ζυγό ακριβείας τριών δεκαδικών ψηφίων και ακολουθούσε ξήρανό της σε φούρνο θερμοκρασίας 110⁰C για 3 ώρες. Στη συνέχεια γινόταν ζύγιση της επιθυμητής, για το κάθε πείραμα, ποσότητας κυτταρίνης στο ζυγό. Αφού γινόταν προσθήκη των 200 ml απιονισμένου νερού στον αντιδραστήρα, προστιθόταν προσεκτικά και η ποσότητα της κυτταρίνης μέσα σε αυτόν. Για τα πειράματα καταλυτικής υδρόλυσης προστίθονταν και τα απαιτούμενα gr καταλύτη μετά την προσθήκη κυτταρίνης. Μόλις τελείωνε η γέμιση του δοχείου του αντιδραστήρα με το απαιτούμενο μίγμα υγρού-στερεού, έκλεινε ο αντιδραστήρας βυθίζοντας το θερμοστοιχείο μέσα του. Ανοίγοντας την βάνα νερού η οποία έδινε παροχή ψύξης στον αναδευτήρα, και αφού ανοιγόταν η βρύση ώστε να επιτευχθεί σταθερή παροχή ψύξης, γινόταν έλεγχος για διαρροές. Στη συνέχεια αφού εφαρμοζόταν το στέλεχος του μοτέρ στο αντίστοιχο που βρίσκεται στο καπάκι του αντιδραστήρα, τοποθετούνταν ο μανδύας γύρω από τον αντιδραστήρα. Τέλος, από την κεντρική μονάδα οριζόνταν η θερμοκρασία του πειράματος και η απαιτούμενη ένδειξη της ταχύτητας στον αναδευτήρα καθώς επίσης με πάτημα ενός διακόπτη ξεκινούσε η θέρμανση. Όταν ολοκληρωνόταν ο ισοθερμοκρασιακός χρόνος, έκλεινε η θέρμανση, αφαιρούταν ακαριαία ο μανδύας από τον αντιδραστήρα και άνοιγε η βάνα που οδηγούσε στη ψύξη του αντιδραστήρα με ταυτόχρονο κλείσιμο της βάνας η οποία έδινε παροχή ψύξης στον αναδευτήρα. Μόλις η θερμοκρασία του αντιδραστήρα έφτανε τους 40⁰C έκλεινε η βρύση καθώς και η κεντρική μονάδα και το πείραμα τελείωνε.

Μετά το τέλος του πειράματος, το περιεχόμενο του αντιδραστήρα διηθούταν σε κωνική φιάλη. Κατά τη διήθηση όμως, στερεά υπολείμματα κυτταρίνης έμεναν στην παράπλευρη επιφάνεια του αντιδραστήρα. Για να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα γινόταν έκπλυση του αντιδραστήρα με μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού συνήθως 50 ml το οποίο διηθούταν μέσω του ίδιου ηθμού, στο οποίο βρισκόταν η κυτταρίνη που δεν αντέδρασε, στην ίδια κωνική φιάλη. Στη συνέχεια ακολουθούσε δεύτερη διήθηση σε 3 μπουκαλάκια των 15 ml τα οποία διατηρούνταν στην κατάψυξη. Για ορισμένα πειράματα έγιναν περισσότερα ξεπλύματα και λαμβάνονταν δείγμα πριν από το ξέπλυμα για λόγους που εξηγούνται παρακάτω (βλ 2.3.3.2).

Όπως γίνεται αντιληπτό, κατά τη διήθηση δεν είναι δυνατόν να «περάσει» όλος ο διαλύτης στο διήθημα. Κάποια ποσότητα θα συγκρατείται στο διηθητικό χαρτί αλλά και στην μη αντιδρώσα κυτταρίνη. Πράγματι με βάση κάποιους υπολογισμούς που έγιναν, διαπιστώθηκε ότι το υγρό παρακράτημα ήταν περίπου 20 ml για τα πειράματα με 1.5% κ.β κυτταρίνη, 45 ml για 5% κ.β κυτταρίνη και 85 ml για 10% κ.β κυτταρίνη. Η πειραματική διαδικασία αυτών των πειραμάτων ολοκληρωνόταν με ξήραση της υπολειπόμενης κυτταρίνης που δεν αντέδρασε στους 110⁰C και ζυγίζονταν μέχρι εξακρίβωσης μηδενικής απώλειας βάρους. Η ζύγιση της εξυπηρετούσε την μέτρηση μετατροπής της κυτταρίνης με έναν από τους δύο τρόπους (βλ. 2.3.3).



Εικόνα 13: Λήψη δειγμάτων μετά από τη δεύτερη διήθηση

2.3.2 Διαδικασία οξίνισης φυλλόμορφου αργίλου Diabond-G

Επιλέχθηκε να δημιουργηθεί διάλυμα θεικού οξέος (Sigma Aldrich, Sulfuric acid 95-97%) συγκέντρωσης 2M. Για αυτή τη συγκέντρωση υπολογίστηκε η απαιτούμενη μάζα του προς αραιώση με απιονισμένο νερό σε φιάλη όγκου 1000ml. Σε μία σφαιρική φιάλη προστέθηκαν 250 ml H_2SO_4 και η φιάλη αυτή τοποθετήθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα και ξεκίνησε η θέρμανση μέχρι τους $80^{\circ}C$. Για να αποφευχθεί η εξάτμιση του διαλύματος η φιάλη ήταν καλυμμένη με παραφίλμ. Μόλις η θερμοκρασία έφτασε τους $80^{\circ}C$ έγινε προσθήκη 50 gr του φυλλόμορφου αργίλου Diabond-G στο διάλυμα H_2SO_4 και το μείγμα διατηρήθηκε σε σταθερή θερμοκρασία για 2 ώρες. Η διαδικασία οξίνισης επιλέχθηκε σύμφωνα με αυτή των Falaras et al. (31).

Μετά το πέρασμα των 2 ωρών το αιώρημα αφέθηκε να καθιζάνει (περίπου 40 λεπτά) και στη συνέχεια αποχύθηκε το υπερκείμενο οξύ. Ακολούθησε φυγοκέντρηση και παράλληλα έκπλυση με 400 ml νερού δύο φορές και τρεις φορές με νερό όγκου 500ml μέχρι το pH του υπερκείμενου υγρού να σταθεροποιηθεί στη τιμή 6.5 περίπου. Μετά την

τελική έκπλυση ο φυλλόμορφος άργιλος λήφθηκε σε κάψα και ακολούθησε ξήρασή του σε θερμοκρασία δωματίου.

2.3.3 Αναλυτικές τεχνικές

Οι εργαστηριακές αναλύσεις (αποτελέσματα) των πειραμάτων περιλάμβαναν τον προσδιορισμό της ολικής μετατροπής της α-κυτταρίνης, καθώς επίσης και τις επιμέρους αποδόσεις σε προϊόντα της αντίδρασης, δηλαδή σε σάκχαρα και γλυκόζη. Επίσης γινόταν εκτίμηση της παραγωγής οξέων με μέτρηση του pH. Έτσι λοιπόν, εφαρμόστηκαν οι παρακάτω μέθοδοι:

- Για τη μέτρηση της ολικής μετατροπής
 - Σταθμική μέτρηση βάρους
 - Μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC)
- Για τη μέτρηση των επιμέρους αποδόσεων
 - Μέτρηση ολικών αναγωγικών ομάδων (TRS)
 - Μέτρηση γλυκόζης
- Για την εκτίμηση της ισχυρής ή ασθενούς παρουσίας οξέων
 - Μέτρηση pH

Στις παρακάτω υποενότητες, περιγράφονται αναλυτικά οι προαναφερθείσες αναλυτικές τεχνικές.

2.3.3.1 Σταθμική μέτρηση βάρους

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η μη αντιδρώσα κυτταρίνη ξηραίνεται στους 110⁰C και μόλις εξακριβωθεί ότι έχει ξηραθεί εντελώς, ζυγίζεται και καταγράφεται το βάρος της. Και αφού έχει ζυγιστεί η αρχική ποσότητα κυτταρίνης που είναι επιθυμητή για το πείραμα, γίνεται γνωστή η απώλεια βάρους η οποία αντιστοιχεί στην κυτταρίνη που αντέδρασε. Έτσι λοιπόν η ολική μετατροπή της κυτταρίνης υπολογιζόταν από τον παρακάτω τύπο.

$$x = \frac{mkytt_{αρχ}(+m_{cat}) - (mkytt_{τελ}(+m_{cat}))}{mkytt_{αρχ}}$$

Όπου

- $m_{kytt_{αρχ}}$ η αρχική ποσότητα (gr) της κυτταρίνης
- $m_{kytt_{τελ}}$ η τελική ποσότητα (gr) της μη αντιδρώσας κυτταρίνης
- m_{cat} η μάζα του καταλύτη (όρος που προστίθεται στη σχέση μόνο στα καταλυτικά πειράματα)
- x η ολική μετατροπή κυτταρίνης

Η σταθμική μέτρηση βάρους είναι ο λιγότερο αξιόπιστος τρόπος από τους δύο που περιγράφονται. Αποτελεί όμως μία πρώτη ένδειξη για την αναμενόμενη μετατροπή που θα δείξει η συσκευή TOC.

2.3.3.2 Μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC)

Η μέτρηση του οργανικού άνθρακα έγινε με τη βοήθεια ενός οργάνου. Αυτή η συσκευή είναι μια συσκευή ανάλυσης της εταιρείας Shimadzu (Total Organic Carbon Analyzer Model TOC-V CSH). Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται η συσκευή αυτή, η οποία μετράει το συνολικό και τον ανόργανο άνθρακα και από τη διαφορά τους προκύπτει η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα που αντιστοιχεί στην κυτταρίνη που μετατράπηκε.



Εικόνα 14: Συσκευή TOC

Η συσκευή αυτή, όπως κάθε αναλυτικό όργανο διαθέτει καμπύλες βαθμονόμησης. Η καμπύλη βαθμονόμησης που χρησιμοποιήθηκε είχε άνω όριο 251.7mg/l όσον αφορά τη συγκέντρωση σε οργανικό άνθρακα και 10.1mg/l όσον αφορά τη συγκέντρωση σε ανόργανο άνθρακα. Για να μετρήσει λοιπόν το όργανο συγκεντρώσεις, θα πρέπει αυτές να βρίσκονται μέσα στα όρια της καμπύλης. Για να γίνει αυτό, έπρεπε να αραιωθούν τα δείγματα που λαμβάνονταν από κάθε πείραμα σε όγκο 5, 10, 25, 50 και 100 φορές μεγαλύτερο ανάλογα με την περίπτωση (αραίωση 1/5, 1/10, 1/25, 1/50, 1/100 αντίστοιχα). Η σταθμική μέτρηση βάρους αποτελούσε επίσης μία ένδειξη για το τι αρραίωση έπρεπε να υποστούν τα δείγματα ώστε η υπολογιζόμενη συγκέντρωση οργανικού άνθρακα από τη συσκευή να βρίσκεται εντός ορίων της καμπύλης βαθμονόμησης. Από τη συσκευή λαμβάνεται η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα σε mg/l στο αραιωμένο δείγμα, στη συνέχεια υπολογίζεται η συγκέντρωση στο δείγμα πριν την αρραίωση και τέλος υπολογίζεται η μετατροπή σε οργανικό άνθρακα (TOC).

Γενικά εφαρμόστηκαν δύο τρόποι υπολογισμού της συγκέντρωσης διηθήματος, οι οποίοι διαφέρουν στις θεωρήσεις και στις παραδοχές που έγιναν. Οι δύο μέθοδοι αυτοί περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω. Για τα πρώτα 5 πειράματα, εφαρμόστηκε η πρώτη μέθοδος (που χρησιμοποιούταν και από προηγούμενο διπλωματικό φοιτητή), για τα επόμενα 9 πειράματα χρησιμοποιήθηκε η δεύτερη μέθοδος και τέλος για τα υπόλοιπα ξαναχρησιμοποιήθηκε η πρώτη.

Πρώτη μέθοδος

Στην πρώτη μέθοδο γινόταν δύο υποθέσεις όσον αφορά το τι μπορεί να συνέβαινε κατά τη διάρκεια της διήθησης. Κατά τη πρώτη υπόθεση, η συγκέντρωση σε οργανικό άνθρακα του υγρού μίγματος στον αντιδραστήρα (όγκου ίσου με τον όγκο του διαλύτη) θεωρούνταν ίση με τη συγκέντρωση του στο διήθημα, άρα και ίση με τη συγκέντρωση στο παρακράτημα στον ηθμό. Άρα θα μπορούσε κανείς να πει ότι η συγκέντρωση είναι ομοιογενής σε διήθημα και ηθμό, συνεπώς η επιπλέον προσθήκη νερού θεωρείται ως αρραίωση που λαμβάνει χώρα όμοια σε υγρό διήθημα και σε υγρό παρακράτημα στον ηθμό. Έτσι για προσθήκη x ml νερού, από το νόμο της αραιώσης έχουμε:

$$C_{\mu\pi} * V_{\mu\pi} = C_{\pi\pi} * V_{\pi\pi}$$

Όπου $C_{\mu\pi}$, $C_{\pi\pi}$ οι συγκεντρώσεις μετά και πριν την προσθήκη αντίστοιχα και $V_{\mu\pi}$, $V_{\pi\pi}$ οι όγκοι μετά και πριν (όγκος διαλύτη) την προσθήκη αντίστοιχα. Λύνοντας ως προς τη ζητούμενη συγκέντρωση, δηλαδή τη συγκέντρωση πριν την προσθήκη έχουμε:

$$C_{\pi\pi} = \frac{C_{\mu\pi} * (200 + x)}{200}$$

Όπου $V_{\mu\pi} = (200 + x)$ ml και $V_{\pi\pi} = 200$ ml

Η συγκέντρωση μετά την προσθήκη υπολογιζόταν από το νόμο αραιώσης των δειγμάτων κατά τη μέτρηση συγκέντρωσης οργανικού άνθρακα από τη συσκευή TOC. Δηλαδή έχουμε:

$$C_{\mu\pi} * V = C_{TOC} * V_{TOC} \Leftrightarrow C_{\mu\pi} = C_{TOC} * \frac{V_{TOC}}{V} \Leftrightarrow C_{\mu\pi} = C_{TOC} * (\text{αραιώση}_{TOC})$$

Όπου V τα ml δείγματος που διοχετεύονται στην ογκομετρική φιάλη, C_{TOC} η συγκέντρωση που μετράει το TOC και V_{TOC} ο όγκος της ογκομετρικής φιάλης που γίνεται η αραιώση.

Άρα λοιπόν, η συγκέντρωση του διηθήματος που είναι ίση με τη συγκέντρωση του υγρού μίγματος στον αντιδραστήρα είναι ίση με

$$C_{\pi\pi} = \frac{C_{TOC} * (\text{αραιώση}_{TOC}) * (200 + x)}{200}$$

Όσον αφορά τη δεύτερη υπόθεση, γίνεται η παραδοχή ότι η προσθήκη x ml νερού ξεπλένει όλον τον οργανικό άνθρακα από τη μη αντιδρώσα κυτταρίνη που βρίσκεται στον ηθμό και συνεπώς το υγρό παρακράτημα είναι μόνο νερό αφού ο οργανικός άνθρακας θεωρείται ότι έχει περάσει όλος στο διήθημα. Για αυτόν το λόγο γίνεται η αναγωγή της συγκέντρωσης στον όγκο του διηθήματος, επομένως οι υπολογισμοί γίνονται ανάλογα με την πρώτη υπόθεση με τη διαφορά ότι αντί για όγκο διαλύτη έχουμε όγκο διηθήματος. Συνεπώς η συγκέντρωση πριν την προσθήκη ($C_{\pi\pi}'$) υπολογίζεται τελικά από τον τύπο:

$$C_{\pi\pi}' = \frac{C_{TOC} * (\text{αραιώση}_{TOC}) * (V_{\delta\eta\theta} + x)}{V_{\delta\eta\theta}}$$

Επειδή δεν μπορούμε να γνωρίζουμε τι ακριβώς από τις ανωτέρω δύο ακραίες υποθέσεις πραγματικά λαμβάνει χώρα, γίνεται υπόθεση ότι συμβαίνει κάτι ενδιάμεσο, συνεπώς για τη συγκέντρωση διηθήματος γίνεται η παραδοχή ότι

$$C_{\delta\eta\theta} = \frac{C_{\pi\pi} + C_{\pi\pi}'}{2}$$

Η μετατροπή λοιπόν υπολογίζεται από τον τύπο

$$m_{\text{ετ_κυττ}} = \frac{C_{\delta\eta\theta} * V_{\delta\eta\theta}}{m_{\alpha\rho\chi\text{-}c}}$$

Όπου $m_{\alpha\rho\chi\text{-}c}$ η ποσότητα του αρχικού οργανικού άνθρακα, ο τρόπος υπολογισμού της οποίας παρουσιάζεται παρακάτω.

Στα 162 gr (μοριακό βάρος $C_6H_{10}O_5$) περιέχονται $6*12=72$ gr οργανικού άνθρακα. Δηλαδή ο οργανικός άνθρακας βρίσκεται σε ποσοστό $72*100/162= 44\%$ στην κυτταρίνη. Άρα λοιπόν ισχύει η σχέση

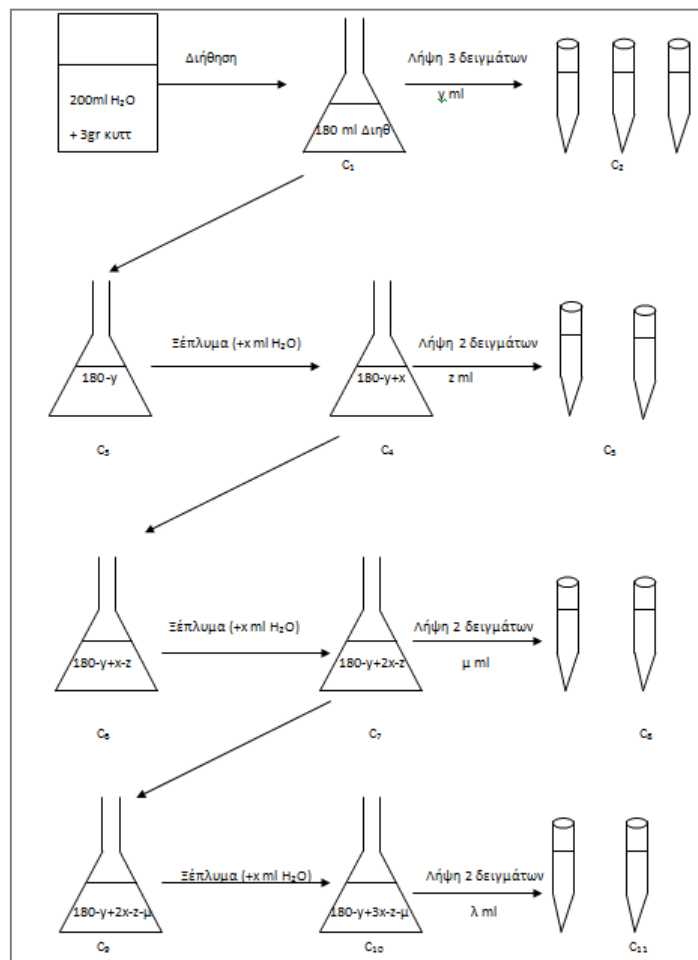
$$m_{\alpha\rho\chi\text{-}c}(\text{gr}) = 0.44 * m_{\text{kytt}}_{\alpha\rho\chi}$$

Δεύτερη μέθοδος

Η δεύτερη μέθοδος αποσκοπούσε στην βελτίωση της πρώτης όσον αφορά στην ακρίβεια του υπολογισμού της μετατροπής, καθώς επίσης στον υπολογισμό των mg

άνθρακα που ξεπλένονταν με κάποιες ποσότητες απιονισμένου νερού. Αποδείχτηκε λοιπόν ότι όντως κατά τη προσθήκη νερού ξεπλένεται οργανικός άνθρακας και μάλιστα μία προσθήκη δεν έφτανε για να ξεπλύνει όλον τον άνθρακα που βρισκόταν στην μη αντιδρώσα κυτταρίνη στον ηθμό. Για αυτό έγιναν περισσότερες από μια προσθήκες νερού (της τάξης των 40-50 ml η κάθε προσθήκη). Τα mg του άνθρακα που βρέθηκαν ότι ξεπλένονται προστέθηκαν στη μάζα του οργανικού άνθρακα που βρισκόταν στο διήθημα και έτσι υπολογιζόταν η μετατροπή.

Στα 9 πειράματα που ακολουθήθηκε αυτή η διαδικασία έγιναν το μέγιστο τρεις προσθήκες νερού. Μόλις τελειώνει η διήθηση λαμβάνονται 3 δείγματα σε μπουκαλάκια των 15 ml πριν την πρώτη προσθήκη. Στη συνέχεια, γίνονται το πρώτο ξέπλυμα, αργότερα το δεύτερο και μετά το τρίτο. Σε κάθε ξέπλυμα λαμβάνονται επίσης 2 δείγματα. Η διαδικασία περιγράφεται σχηματικά παρακάτω



Σχήμα 30: Διαδικασία διήθησης μείγματος – έκπλυσης διηθημένης κυτταρίνης –δειγματοληψίας.

Υπολογισμός μετατροπής

Γίνεται και εδώ η παραδοχή ότι η συγκέντρωση του υγρού μίγματος είναι ίδια με τη συγκέντρωση του διηθήματος δηλαδή σύμφωνα και με το σχήμα έχουμε:

$$C_1 = C_2 = C_3 = C$$

$$C_4 = C_5 = C_6 = C'$$

$$C_7 = C_8 = C_9 = C''$$

$$C_{10} = C_{11} = C'''$$

1) Δείγμα διηθήματος

$$C_2 * V_2 = C_{TOC} * V_{TOC} \Leftrightarrow C_2 = C_{TOC} * \frac{V_{TOC}}{V_2} \Leftrightarrow C_2 = C_{TOC} * (\text{αραίωση}_{TOC})$$

$$\text{Άρα } C = C_{TOC} * (\text{αραίωση}_{TOC})$$

Επομένως αν $V_{\delta\iota\alpha\lambda}$ ο όγκος του υγρού μίγματος, η μετατροπή είναι

$$MET_{TOC} = \frac{CV_{\delta\iota\alpha\lambda}}{m_{\alpha\rho\chi-C}}$$

2) Δείγμα διηθήματος μετά την πρώτη προσθήκη νερού

Συγκέντρωση δείγματος (C_5)-διηθήματος (C_4) : $C' = C_5 = C_{TOC}' * (\text{αραίωση}_{TOC})$

Για το πρώτο ξέπλυμα ισχύει: $C * V_3 = C' * V_4 \Leftrightarrow C(180 - y) = C'(180 - y + x)$

Άρα η πραγματική συγκέντρωση του διηθήματος είναι

$$C = \frac{C'(180 - y + x)}{(180 - y)}$$

Και η μετατροπή:

$$MET_{TOC} = \frac{CV_{\delta\iota\alpha\lambda}}{m_{\alpha\rho\chi-C}}$$

3) Δείγμα διηθήματος μετά την δεύτερη προσθήκη νερού

Συγκέντρωση δείγματος (C_8)-διηθήματος (C_7) : $C'' = C_8 = C_{TOC}'' * (\text{αραίωση}_{TOC})$

Για το δεύτερο ξέπλυμα ισχύει: $C'(180 - y + x - z) = C''(180 - y + 2x - z)$

Και με βάση το πρώτο ξέπλυμα

$$C = \frac{C'(180 - y + x)}{(180 - y)}$$

Άρα η πραγματική συγκέντρωση του διηθήματος είναι

$$C = \frac{C''(180 - y + 2x - z)(180 - y + x)}{(180 - y + x - z)(180 - y)}$$

Και η μετατροπή:

$$MET_TOC = \frac{CV_{\delta\alpha\lambda}}{m_{\alpha\rho\chi-C}}$$

4) Δείγμα διηθήματος μετά την τρίτη προσθήκη νερού

Συγκέντρωση δείγματος (C_{11})-διηθήματος (C_{10}): $C''' = C_{11} = C_{TOC}''' * (\alpha\rho\alpha\iota\omega\sigma\eta_TOC)$

Για το τρίτο ξέπλυμα ισχύει:

$$C''(180 - y + 2x - z - \mu) = C'''(180 - y + 3x - z - \mu)$$

Και με βάση το πρώτο ξέπλυμα

$$C = \frac{C'(180 - y + x)}{(180 - y)}$$

Με βάση το δεύτερο ξέπλυμα

$$C = \frac{C''(180 - y + 2x - z)(180 - y + x)}{(180 - y + x - z)(180 - y)}$$

Άρα η πραγματική συγκέντρωση του διηθήματος είναι

$$C = \frac{C'''(180 - y + 3x - z - \mu)(180 - y + 2x - z)(180 - y + x)}{(180 - y + 2x - z - \mu)(180 - y + x - z)(180 - y)}$$

Και η μετατροπή:

$$MET_TOC = \frac{CV_{\delta\alpha\lambda}}{m_{\alpha\rho\chi-C}}$$

Με κάθε προσθήκη νερού, η ποσότητα του οργανικού άνθρακα στο διήθημα αυξάνεται. Σε κάθε προσθήκη, η ποσότητα σε μάζα του οργανικού άνθρακα που ξεπλένεται υπολογίζεται από τη σχέση:

$$m_{\xi\epsilon\pi\lambda_i} = (C_{\delta\iota\eta\theta_m\epsilon\tau\acute{\alpha}_t\omicron_x\acute{\epsilon}\pi\lambda\mu\alpha_i} - C_{\delta\iota\eta\theta_m\epsilon\tau\acute{\alpha}_t\omicron_x\acute{\epsilon}\pi\lambda\mu\alpha_{i-1}}) * V_{\delta\iota\eta\theta}$$

$$C_{\delta\iota\eta\theta_m\epsilon\tau\acute{\alpha}_t\omicron_x\acute{\epsilon}\pi\lambda\mu\alpha_0} = C_{\delta\iota\eta\theta_p\rho\iota\nu_t\omicron_x\acute{\epsilon}\pi\lambda\mu\alpha}$$

Επειδή όμως διαπιστώθηκε ότι ούτε με τις τρεις προσθήκες ξεπλένεται όλος ο οργανικός άνθρακας έγινε πλήρης διασπορά της μη αντιδρώσας κυτταρίνης σε νερό μεγάλου όγκου, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα. Διασπείρονταν δηλαδή η μη αντιδρώσα κυτταρίνη σε ποτήρι ζέσεως που περιλάμβανε τον επιθυμητό όγκο νερού και μετά ακολουθούσε διήθηση σε άλλη κωνική φιάλη. Αυτό συνέβαινε για κάθε διασπορά.

Πίνακας 4: Εκπλύσεις διηθημένης κυτταρίνης

Εκπλύσεις διηθημένης κυτταρίνης	
Εκπλύσεις διηθημένης κυτταρίνης στον ιθμό:	40, 80, 120 ml deiw
Εκπλύσεις διηθημένης κυτταρίνης με επαναδιασπορά	200, 400 ml deiw (1.5% κ.β)
	200, 400, 660 ml deiw (5% κ.β)
	700, 1400, 1800 ml deiw (10% κ.β)

Για κάθε διασπορά, λαμβάνονταν 2 δείγματα. Για τα δείγματα αυτά γινόταν η παραδοχή ότι έχουν την ίδια συγκέντρωση σε οργανικό άνθρακα με την συγκέντρωση στο διήθημα που λαβάνεται μετά την κάθε επαναδιασπορά. Στα δείγματα αυτά, αφού γίνει η απαραίτητη αραίωση, γίνεται μέτρηση της συγκεντρωσης οργανικού άνθρακα με τη συσκευή TOC η οποία με το νόμο αραίωσης ανάγεται στη συγκέντρωση του δείγματος και συνεπώς και του διηθήματος που λαβάνεται μετά την κάθε επαναδιασπορά. Έτσι η μάζα άνθρακα που ξεπλένεται σε κάθε επαναδιασπορά υπολογίζεται από τον τύπο:

$$m_{\xi\epsilon\pi\lambda_m\epsilon_e\pi\alpha\nu\alpha\delta\iota\alpha\sigma\pi\omicron\rho\acute{\alpha}_i} = C_{\delta\iota\eta\theta_m\epsilon\tau\acute{\alpha}_a\pi\omicron\upsilon_e\pi\alpha\nu\alpha\delta\iota\alpha\sigma\pi\omicron\rho\acute{\alpha}_i} * V_{\delta\iota\eta\theta_m\epsilon\tau\acute{\alpha}_a\pi\omicron\upsilon_e\pi\alpha\nu\alpha\delta\iota\alpha\sigma\pi\omicron\rho\acute{\alpha}_i}$$

Επομένως, αν για παράδειγμα σε ένα πείραμα γινόταν 3 ξεπλύματα και δύο επαναδιασπορές τότε η ολική μετατροπή (TOC) θα ήταν:

$$m_{e\tau_k\upsilon\tau\tau} = \frac{C_{\delta\iota\eta\theta_p\upsilon\rho\iota\nu_t\omicron\upsilon_\xi\epsilon\pi\lambda\upsilon\mu\alpha} * V_{\delta\iota\eta\theta} + \sum_{i=1}^3 m_{\xi\epsilon\pi\lambda_i} + \sum_{i=1}^2 m_{\xi\epsilon\pi\lambda_m\epsilon_e\pi\alpha\nu\alpha\delta\iota\alpha\sigma\pi\omicron\rho\acute{\alpha}_i}}{m_{a\rho\chi_C}}$$

Παρόλα αυτά όμως και με τις επαναδιασπορές (ειδικά στα πειράματα με 5% και 10% κ.β σε κυτταρίνη) μπορεί να μην ξεπλενόταν όλος ο άνθρακας και επειδή ήταν δύσκολο και χρονοβόρο να εκτιμηθεί ο αριθμός των εκπλύσεων της κυτταρίνης, εφαρμόστηκε μία εμπειρική σχέση που προκύπτει από συγκεκριμένα αποτελέσματα πειραμάτων, τα οποία παρουσιάζονται στην παρακάτω ενότητα (βλ 3.1.1). Εκεί παρουσιάζεται και ο τελικός τύπος που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της ολικής μετατροπής σε οργανικό άνθρακα.

2.3.3.3 Μέτρηση συγκέντρωσης ολικών αναγωγικών σακχάρων (Total Reducing Sugars-TRS)

Αρχή μεθόδου

Με τον όρο αναγωγικό σάκχαρο εννοείται το σάκχαρο το οποίο παρουσία βασικού περιβάλλοντος σχηματίζει μία κετόνη ή μια αλδεΐδη. Η μέτρηση των TRS έγινε με τη μέθοδο Miller 1959 (μέθοδος DNS). Κατά τη μέθοδο αυτή, χρησιμοποιείται ως αντιδραστήριο το 3,5-δινιτροσαλυκυλικό οξύ ή αλλιώς DNS. Η μέθοδος βασίζεται στην αλλαγή της ποσότητας του φωτός που απορροφάται, σε μήκος κύματος 540nm, που προκαλεί ο σχηματισμός του 3-άμινο-5-νιτροσαλυκυλικού οξέος, οξύ που δημιουργείται από τη μετατροπή του DNS. Υπεύθυνη για τη μετατροπή αυτή είναι η αλδεϋδική ομάδα της γλυκόζης. Η συγκέντρωση των αναγωγικών σακχάρων είναι ανάλογη της απορρόφησης η οποία μετρείται με ένα σπεκτροφωτόμετρο (32).

Διαδικασία μέτρησης

Οι αναλύσεις για τη μέτρηση των αναγωγικών σακχάρων έγιναν στο φωτόμετρο Hitachi UV 2000. Η συσκευή αυτή, όπως και η συσκευή TOC, διαθέτει καμπύλη βαθμονόμησης με κάτω όριο απορρόφησης το 0.1 και πάνω όριο το 0.5. Για αυτόν το λόγο γινόταν και εδώ αραιώση των δειγμάτων ώστε η μετρούμενη συγκέντρωση να είναι μέσα στα όρια της καμπύλης βαθμονόμησης. Πραγματοποιήθηκαν αραιώσεις 1/5, 1/10 και 1/20 ανάλογα με τις απαιτήσεις σε αραιώση του κάθε δείγματος, ενώ κάποια δείγματα υποβάλλονταν σε μέτρηση αναραιώτα διότι προφανώς αναμενόταν πολύ μικρή συγκέντρωση σακχάρων. Πρώτη ένδειξη για το τι αραιώση θα χρειαστεί, αποτελούσε η ήδη υπολογισμένη ολική μετατροπή της κυτταρίνης. Σε δοκιμαστικούς σωλήνες προστίθονταν 250μl από το υπό ανάλυση δείγμα και 250μl DNS. Παρασκευάζονταν επίσης τυφλό δείγμα όπου αντί για δείγμα, χρησιμοποιούνταν απιονισμένο νερό και αντιδραστήριο DNS στις ίδιες ποσότητες. Για κάθε δείγμα υγρών προϊόντων προετοιμάζονταν δύο διαφορετικά δείγματα για μέτρηση των αναγωγικών σακχάρων, ώστε να ελέγχεται η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων και τελικά λαμβάνονταν υπόψη ο μέσος όρος των μετρήσεων αυτών. Στη συνέχεια ακολουθούσε βρασμός των δειγμάτων υγρών προϊόντων σε υδατόλουτρο για 5 min και ακολουθούσε προσθήκη 2ml νερού. Μετά από ανάδευση των δειγμάτων, τοποθετούνταν σε κυψελίδα για να μετρηθούν στο σπεκτροφωτόμετρο σε μήκος κύματος 540nm. Πριν γίνει αυτό μηδενιζόταν η ένδειξη απορρόφησης του οργάνου με την μέτρηση του τυφλού δείγματος.

Ο υπολογισμός απόδοσης σε TRS υπολογίζεται ανάλογα, με τους δύο τρόπους που προαναφέρθηκαν στη διαδικασία μέτρησης οργανικού άνθρακα. Γιατί όπως αποδείχτηκε, κατά τη διάρκεια του ξεπλύματος και την επαναδιασποράς, δεν ξεπλένεται γενικά μόνο οργανικός άνθρακας, αλλά και ειδικότερα σάκχαρα και γλυκόζη. Η μετατροπή της απορρόφησης σε συγκέντρωση του αραιωμένου δείγματος γίνεται με βάση την εξίσωση βαθμονόμησης του χρησιμοποιούμενου οργάνου στο Εργαστήριο Βιοτεχνολογίας και Βιολογικών Συστημάτων του ΕΜΠ, η οποία είναι η $y=(1.571*x+0.0063)$ και έτσι η

συγκέντρωση των TRS στο δείγμα που λαμβάνεται από τη διήθηση (το δείγμα δηλαδή πριν την αραίωση) είναι

$$y = (1.571 * x + 0.0063) * \text{αραίωση_TRS}$$

όπου x η απορρόφηση και y η συγκέντρωση αναγωγικών σακχάρων εκφρασμένη ως προς ισοδύναμα γλυκόζης (mg/ml). Όσον αφορά τον πρώτο τρόπο υπολογισμού της απόδοσης σε TRS υπολογίζονται πάλι δύο αποδόσεις με ακριβώς ανάλογο τρόπο με τον υπολογισμό TOC. Δηλαδή η συγκέντρωση σε TRS που αντιστοιχεί στην πρώτη υπόθεση είναι:

$$y_{\pi.\pi} = \frac{y * (200 + x)}{200}$$

Και η συγκέντρωση που αντιστοιχεί στη δεύτερη υπόθεση είναι :

$$y_{\pi.\pi'} = \frac{y * (V_{\delta\eta\theta} + x)}{V_{\delta\eta\theta}}$$

Άρα τελικά η συγκέντρωση σε TRS στο διήθημα είναι

$$y_{\delta\eta\theta_TRS} = \frac{y_{\pi.\pi} + y_{\pi.\pi'}}{2}$$

Επομένως η απόδοση σε σάκχαρα υπολογίζεται από τον τύπο

$$\text{απόδοση_TRS} = \frac{y_{\delta\eta\theta_TRS} * V_{\delta\eta\theta}}{mkytt_{\alpha\rho\chi} * 1.11}$$

Ο πολλαπλασιαστής 1.11 της μάζας της αρχικής κυτταρίνης χρησιμοποιείται για την θεωρητική μετατροπή συγκεκριμένης μάζας κυτταρίνης σε γλυκόζη.

Όσον αφορά τον δεύτερο τρόπο υπολογισμού, η αναγωγή στην πραγματική συγκέντρωση διηθήματος για κάθε ξέπλυμα γίνεται ακριβώς με τον ίδιο τρόπο όπως με το TOC μόνο που αντί για συγκέντρωση οργανικού άνθρακα, στους τύπους εισάγεται η συγκέντρωση σε TRS. Συνεπώς υπολογίζεται η μάζα των TRS, με τον ίδιο τρόπο όπως με το TOC, που ξεπλένεται σε κάθε ξέπλυμα ή/και επαναδιασπορά και η μετατροπή υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\text{απόδοση_TRS} = \frac{y_{\delta\eta\theta_πριν_το_ξέπλυμα} * V_{\delta\eta\theta} + \sum_{i=1}^{i=n} m_{\xi\epsilon\pi\lambda_i} + \sum_{i=1}^{i=m} m_{\xi\epsilon\pi\lambda_με_επαναδιασπορά_i}}{mkytt_{\alpha\rho\chi} * 1.11}$$

όπου n τα ξεπλύματα και m τα ξεπλύματα με επαναδιασπορά. Όπως και στην περίπτωση του οργανικού άνθρακα, έτσι και εδώ το ξέπλυμα μπορεί να μην ήταν αρκετό και επειδή

ήταν δύσκολο και χρονοβόρο να εκτιμηθεί ο αριθμός των εκπλύσεων της κυτταρίνης, εφαρμόστηκε μία εμπειρική σχέση που προκύπτει από συγκεκριμένα αποτελέσματα πειραμάτων, τα οποία παρουσιάζονται στην παρακάτω ενότητα (βλ 3.1.1). Εκεί παρουσιάζεται και ο τελικός τύπος που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της απόδοσης σε σακχάρα.

2.3.3.4 Μέτρηση συγκέντρωσης γλυκόζης

Αρχή μεθόδου GOD/PAP

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη σχέση αναλογίας συγκέντρωσης γλυκόζης με την απορρόφηση του τελικού προϊόντος μιας σειράς αντιδράσεων η οποία μετρείται σε μια φωτομετρική συσκευή σε μήκος κύματος 510 nm. Η όλη διαδικασία πραγματοποιήθηκε με το εμπορικό τεστ Glucokit της εταιρείας BIOSIS. Αρχικά πραγματοποιείται αντίδραση της γλυκόζης με το νερό και το οξυγόνο παρουσία ενός ενζύμου που λέγεται οξειδάσης της γλυκόζης (GOD) και σχηματίζεται γλυκονικό οξύ και υπεροξειδίο του υδρογόνου. Στη συνέχεια το υπεροξειδίο του υδρογόνου οξειδώνεται από την αμινοφαιζόνη και το φαινολικό παράγωγο παρουσία του ενζύμου υπεροξειδάση (PAP) σχηματίζοντας προϊόν ερυθρού χρώματος (33), (34). Οι αντιδράσεις παρουσιάζονται παρακάτω:

- $\overset{\text{GOD}}{\text{γλυκόζη}} \rightarrow \text{γλυκονικό οξύ} + \text{H}_2\text{O}_2$
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Αμινοφαιζόνη} + \overset{\text{PAP}}{\text{Φαινολικό παράγωγο}} \rightarrow \text{Προϊόν(ερυθρού χρώματος)}$

Διαδικασία μέτρησης

Οι αναλύσεις για τη μέτρηση της γλυκόζης έγινε στο φωτόμετρο Spectra Max 250 της εταιρίας Molecular Devices. Το κάτω όριο απορρόφησης της καμπύλης βαθμονόμησης είναι το 0.1 και το πάνω όριο το 0.6. Επομένως γίνεται αντιληπτό ότι και σε αυτή τη μέθοδο έγιναν αραιώσεις ώστε η μετρούμενη συγκέντρωση να πέσει μέσα στα όρια της καμπύλης. Τοποθετούνταν σε κάθε θέση της πλάκας 96-well ELISA microplate 240μl glucokit και 10μl δείγμα καθώς επίσης και τυφλό δείγμα που περιείχε απιονισμένο νερό και glucokit. Χρησιμοποιούνταν δύο θέσεις για κάθε δείγμα ώστε να ληφθούν δύο μετρήσεις για να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα. Η πλάκα τοποθετούνταν στο φωτόμετρο και παράμενε εκεί για 15 λεπτά σε θερμοκρασία 37°C. Η μετατροπή της απορρόφησης σε συγκέντρωση του αραιωμένου δείγματος γίνεται με βάση την εξίσωση $y=(1.085*x - 0.0415)$ και έτσι η συγκέντρωση της γλυκόζης στο δείγμα που λαμβάνεται από τη διήθηση (το δείγμα δηλαδή πριν την αραιώση) είναι

$$y = (1.085 * x - 0.0415) * \text{αραιώση_gluc}$$

όπου x η απορρόφηση και y η συγκέντρωση γλυκόζης εκφρασμένη ως προς ισοδύναμα γλυκόζης (mg/ml). Η απόδοση σε γλυκόζη υπολογίστηκε και αυτή με δύο τρόπους (9 πειράματα με τον δεύτερο τρόπο και τα υπόλοιπα με τον πρώτο). Και για τους δύο τρόπους η διαδικασία υπολογισμού της απόδοσης σε γλυκόζη είναι ακριβώς ίδια με αυτή των TRS με τη διαφορά ότι αντί για συγκέντρωση TRS έχουμε συγκέντρωση γλυκόζης. Επομένως για τον πρώτο τρόπο η απόδοση σε γλυκόζη είναι

$$\text{απόδοση}_{gluc} = \frac{y_{\delta\eta\theta_gluc} * V_{\delta\eta\theta}}{mkytt_{\alpha\rho\chi} * 1.11}$$

Ενώ για το δεύτερο τρόπο η απόδοση είναι

$$\text{απόδοση}_{gluc} = \frac{y_{\delta\eta\theta_πριν_το_ξέπλυμα} * V_{\delta\eta\theta} + \sum_{i=1}^{i=n} m_{\xi\epsilon\pi\lambda_i} + \sum_{i=1}^{i=m} m_{\xi\epsilon\pi\lambda_με_επαναδιασπορά_i}}{mkytt_{\alpha\rho\chi} * 1.11}$$

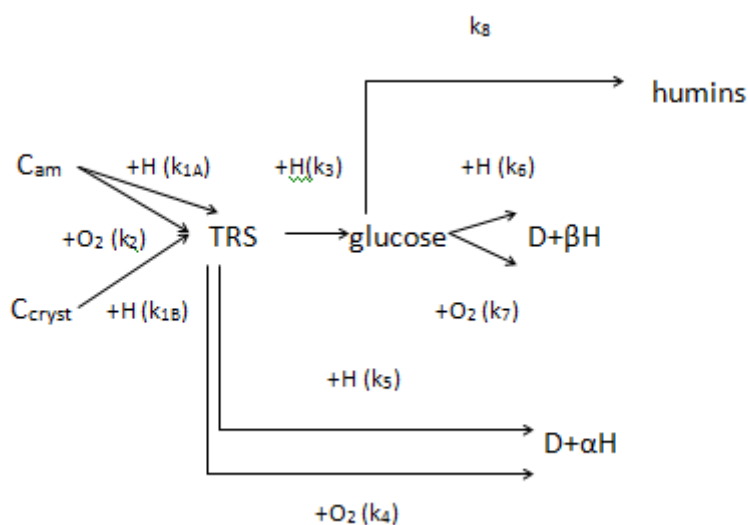
Τέλος, όπως και στις προηγούμενες δύο αναλυτικές τεχνικές έτσι και εδώ δεν μπορούσε να γίνει γνωστός ο ακριβής αριθμός ξεπλυμάτων και επαναδιασπορών, άρα ο τελικός τύπος για την απόδοση, όσον αφορά τον δεύτερο τρόπο, παρουσιάζεται στην παρακάτω ενότητα (βλ 3.1.1).

2.3.3.5 Μέτρηση pH δειγμάτων υγρών προϊόντων αντίδρασης

Η μέτρηση του pH γινόταν με πεχάμετρο ονομασίας Microprocessor pH Meter WTW, το ηλεκτρόδιο του οποίου βυθιζόταν στο δείγμα και μετά από ανάδευση λαμβανόταν η τιμή αφού είχε σταθεροποιηθεί η ένδειξη. Κάθε φορά, πριν τη μέτρηση δείγματος, το ηλεκτρόδιο ξεπλένονταν με απιονισμένο νερό.

3. Ανάπτυξη κινητικού μοντέλου

Η πραγματοποίηση των πειραμάτων θερμικής υδρόλυσης αποσκοπούσαν, πέρα από την εξαγωγή των όποιων συμπερασμάτων που αφορούν στο φαινόμενο της υδρόλυσης, στην θεώρηση ενός κινητικού μοντέλου που να περιγράφει ικανοποιητικά τη συμπεριφορά της κυτταρίνης κατά τη θερμική υδρόλυσή της. Λαμβάνοντας υπόψη τις πληροφορίες που περιγράφηκαν στο θεωρητικό μέρος, έγινε προσπάθεια δόμησης ενός σύνθετου μοντέλου το οποίο να περιλαμβάνει όλες τις παρατηρήσεις και τις παραδοχές των άλλων ερευνητών. Μια πρώτη τέτοια προσέγγιση παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 31: Πρώτη θεώρηση του μηχανισμού θερμικής υδρόλυσης της α-κυτταρίνης

Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα, η κυτταρίνη αντιδρά προς την παραγωγή oligομερών σακχάρων (TRS) με τρεις διαφορετικούς ρυθμούς. Ο πρώτος αναφέρεται στην αντίδραση υδρόλυσης του άμορφου μέρους της κυτταρίνης (C_{am}), ο δεύτερος στην οξείδωσή της και ο τρίτος στην υδρόλυση του κρυσταλλικού της μέρους (C_{cryst}). Στη συνέχεια τα oligομερή υδρολύονται προς παραγωγή γλυκόζης ή/και προς την παραγωγή παραπροϊόντων (D) και περίσσειας οξύτητας (αH). Η γλυκόζη που παράγεται από την υδρόλυση των TRS αποδομείται σε παραπροϊόντα και περίσσεια οξύτητας (βH). Σε υψηλές θερμοκρασίες η γλυκόζη αποδομείται προς στερεά προϊόντα τα λεγόμενα humins.

Τα μονοπάτια που παρουσιάζονται στο παραπάνω μοντέλο δομήθηκαν με βάση τις εξής πληροφορίες:

- Οι Paolo Calvini et al. μίλησαν για την καταλυτική δράση του H παραθέτοντας αντιδράσεις της μορφής $C+H \rightarrow P+H$, $P \rightarrow A+\alpha H$ (βλ. Θεωρητικό μέρος).
- Ο διαχωρισμός της κυτταρίνης σε άμορφη και κρυσταλλική έπρεπε να γίνει για να εξηγηθεί με κάποιον τρόπο η μείωση του ρυθμού μετατροπής της κυτταρίνης σε οργανικό άνθρακα (TOC) που παρατηρείται στα διαγράμματα μετά τις 6 ώρες (βλ. 4.1.2). Δηλαδή κάποια στιγμή θα πρέπει να καταναλώνεται η περισσότερη άμορφη κυτταρίνη και να

αρχίζει η αντίδραση της κρυσταλλικής η οποία γίνεται πιο δύσκολα και συνεπώς με μικρότερο ρυθμό.

- Οι Sidiras et al. θεώρησαν ότι η παραγωγή ολιγομερών είναι ένα ενδιάμεσο στάδιο πριν την παραγωγή γλυκόζης, συνεπώς δεν θα μπορούσε να λείπει από το μοντέλο η παραγωγή και κατανάλωση των TRS. Άλλωστε οι Qian Xiang et al. με αναλύσεις απέδειξαν την ύπαρξη ολιγομερών.

- Η «ιδέα» της οξειδωσης (της προσθήκης δηλαδή μονοπατιών με αντιδρών το οξυγόνο) προήλθε από τους Paolo Calvinini et al. οι οποίοι πρώτοι αναφέρθηκαν σε οξειδωμένες και μη οξειδωμένες περιοχές της κυτταρίνης. το οξυγόνο πρέπει να «συμμετέχει» στο μοντέλο διότι, όπως θα εξηγηθεί και σε επόμενη ενότητα, τα πειράματα που έγιναν παρουσία αζώτου έδειξαν χαμηλότερες μετατροπές.

- Όπως επίσης θα εξηγηθεί παρακάτω, το οξυγόνο παίζει σημαντικό ρόλο στην παραγωγή οξέων, επομένως δεν θα μπορούσε να μην ενταχθεί η οξείδωση της γλυκόζης ως πιθανός μηχανισμός στο μοντέλο.

- Οι Kent D. Baugh et al. αναφέρθηκαν στην παραγωγή στερεών μη διαλυτών ουσιών (humins) από γλυκόζη. Να σημειωθεί επίσης ότι η βιβλιογραφία αναφέρει ότι και το HMF δίνει humins απλά εδώ δεν προστέθηκε διότι η συγκέντρωση D δεν είναι μετρήσιμη, επομένως θα ήταν αδύνατος ο υπολογισμός της σταθεράς αντίδρασης.

ΕΞΑΓΩΓΗ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ

Με βάση το παραπάνω σχήμα, αρχικά παρατίθενται οι κινητικές εξισώσεις που περιγράφουν το μοντέλο, για αντιδράσεις πρώτης τάξης ως προς κάθε αντιδρόν και θεωρώντας την οξύτητα [H] να δρα καταλυτικά:

$$-\frac{dC_{am}}{dt} = k_{1A}C_{am}[H] + k_2C_{am}[O]$$

$$-\frac{dC_{cryst}}{dt} = k_{1B}C_{cryst}[H]$$

$$\frac{dC_{TRS}}{dt} = k_{1A}C_{am}[H] + k_{1B}C_{cryst}[H] - k_3C_{TRS}[H] - k_5C_{TRS}([H]_{\infty} - [H]) + k_2C_{am}[O] - k_4C_{TRS}[O]$$

$$\frac{dC_{gluc}}{dt} = k_3C_{TRS}[H] - k_6C_{gluc}([H]_{\infty} - [H]) - k_8C_{gluc} - k_7C_{gluc}[O]$$

$$\frac{d[H]}{dt} = \beta(k_6C_{gluc}([H]_{\infty} - [H]) + k_7C_{gluc}[O]) + \alpha(k_5C_{TRS}([H]_{\infty} - [H]) + k_4C_{TRS}[O])$$

$$\frac{d[O]}{dt} = -k_2C_{am}[O] - k_4C_{TRS}[O] - k_7C_{gluc}[O]$$

Σε κάποιους όρους των εξισώσεων υπάρχει ο παράγοντας $([H]_{\infty} - [H])$ αντί για τον $[H]$ καθώς από βιβλιογραφία (18) ισχύει ότι όταν το pH ισούται με 3 θα πρέπει να σταματάει η αντίδραση παραγωγής οξέων. Θεωρούμε προφανώς $[H]_{\infty} = 10^{-3} \text{ mol/L}$.

ΑΡΧΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ-ΕΚΤΙΜΗΣΕΙΣ

Την χρονική στιγμή $t=0$ (θεωρείται η χρονική στιγμή έναρξης της αντίδρασης δηλαδή γύρω στους 150°C) έχουμε:

$$C_{\text{am}}(0)=0.006 \text{ g/ml}$$

$$C_{\text{cryst}}(0)=0.009 \text{ g/ml}$$

$$C_{\text{TRS}}(0)=0$$

$$C_{\text{gluc}}(0)=0$$

$$O(0)= 8.52 \cdot 10^{-6} \text{ grO}_2/\text{ml H}_2\text{O}$$

$$H(0)=10^{-7.12}$$

Όπου $C_{\text{am}}(0)$, $C_{\text{cryst}}(0)$, $C_{\text{TRS}}(0)$, $C_{\text{gluc}}(0)$, $O(0)$, $H(0)$ οι αρχικές συγκεντρώσεις της άμορφης κυτταρίνης, της κρυσταλλικής, των TRS, της γλυκόζης, του διαλυμένου οξυγόνου και των οξέων αντίστοιχα.

Οι τιμές των συγκεντρώσεων της άμορφης και της κρυσταλλικής κυτταρίνης έχουν προκύψει ως εξής: Στα περισσότερα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιήθηκαν 3gr κυτταρίνης σε 200ml διαλύτη οπότε η συγκέντρωση της κυτταρίνης είναι 0.015 gr/ml. Σύμφωνα με τους Ashutosh Mittal et al., το άμορφο ποσοστό είναι περίπου 40% και το κρυσταλλικό 60%. Επομένως η αρχική συγκέντρωση της άμορφης είναι $0.4 \cdot 0.015 = 0.006 \text{ g/ml}$ και της κρυσταλλικής $0.6 \cdot 0.015 = 0.009 \text{ g/ml}$. Οι αρχικές τιμές των TRS και γλυκόζης είναι 0 διότι αποτελούν προϊόντα της αντίδρασης. Η συγκέντρωση των οξέων υπολογίστηκε από τον τύπο $H(t)=10^{-\text{pH}}$ οπότε $H(0)= 10^{-7.12}$ αφού το pH του υγρού μείγματος κυτταρίνης-νερού είναι γύρω στο 7.

Για τον υπολογισμό του διαλυμένου οξυγόνου ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία. Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου υπολογίστηκε από τον παρακάτω τύπο :

$$c_{\text{aq}} = P_{\text{O}_2} \left(\frac{0.046T^2 + 203.35T \ln \left(\frac{T}{298} \right) - 299.378 + 0.092T}{8.3144T} (T - 298) - 20.591 \cdot 10^3 \right)$$

Ο τύπος αυτός προτάθηκε από τον Desmond Tromans (35) και δίνει την συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου σε κάθε θερμοκρασία και για την μερική πίεση οξυγόνου σε αυτή τη θερμοκρασία.

Η ολική πίεση (απόλυτη) στους 147 °C σύμφωνα με τον Perry είναι P=4.37 bar. Για τον υπολογισμό της μερικής πίεσης λαμβάνουμε υπόψη ότι το μοριακό κλάσμα του οξυγόνου στον αέρα είναι 21%. Επομένως:

$$P_{O_2}=0.21*4.37=0.918 \text{ bar}$$

Με εφαρμογή του τύπου για T=147°C προκύπτει $c_{aq}=2.67*10^{-5} \text{ grO}_2/\text{ml H}_2\text{O}$. Όμως στην πραγματικότητα το μοριακό κλάσμα του οξυγόνου στον αέρα δεν είναι 21%, εξαιτίας της ισορροπίας με το διαλυμένο στο υγρό οξυγόνο. Με δοκιμή και σφάλμα βρέθηκε ότι το ποσοστό οξυγόνου στον αέρα στους 147°C είναι 6.7%. Επομένως προκύπτει τελικά ότι $c_{aq}=8.52*10^{-6} \text{ grO}_2/\text{ml H}_2\text{O}$.

Θεωρώντας το οξυγόνο ιδανικό αέριο από την καταστατική εξίσωση υπολογίζεται η αρχική ποσότητα οξυγόνου:

$$P_{O_2}V = n_{O_2}RT \Leftrightarrow$$

$$P_{O_2}V = \frac{m_{O_2}}{Mr} RT \Leftrightarrow$$

$$m_{O_2} = \frac{P_{O_2}VMr}{RT} = \frac{0.21*1 \text{ atm}*250*10^{-3}*32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{0.082 \frac{\text{L*atm}}{\text{mol*K}}*298\text{K}} \Leftrightarrow$$

$$m_{O_2} = 0.069 \text{ gr}$$

ΕΠΙΛΥΣΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

Για να έχει ισχύ το μοντέλο, θα πρέπει να βρεθούν κατάλληλες κινητικές σταθερές (k) ώστε με αυτές, τα πειραματικά δεδομένα να προσαρμόζονται ικανοποιητικά στα θεωρητικά. Η εύρεση των κινητικών σταθερών γίνεται με την μέθοδο αριστοποίησης Simplex (36) σε περιβάλλον FORTRAN 90. Θα πρέπει εδώ να διευκρινιστεί, ότι τα αποτελέσματα που κάθε φορά προκύπτουν από τη μέθοδο Simplex εξαρτώνται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τις αρχικές τιμές των παραμέτρων που εισάγονται στο πρόγραμμα προς βελτιστοποίηση. Στο συγκεκριμένο πρόβλημα η εύρεση αρχικών τιμών είναι μια εξαιρετικά δύσκολη διαδικασία λόγω της έλλειψης πληροφοριών. Από βιβλιογραφικές αναφορές λήφθηκαν κάποιες αρχικές εκτιμήσεις για ορισμένες κινητικές σταθερές από τις οποίες όμως κάποιες περιέχουν την ενεργότητα οξέων που προκύπτουν από τη διάσπαση ακετυλικών ομάδων στην ημικυτταρίνη.

Η προσπάθεια επίλυσης του κινητικού μοντέλου έγινε ισοθερμοκρασιακά ώστε να απλοποιηθούν οι κινητικές εκφράσεις. Η σκοπιμότητα αυτού ήταν, ότι εξηγώντας τη συμπεριφορά της κυτταρίνης στο ισοθερμοκρασιακό μέρος του πειράματος, θα διευκολύνονταν στη συνέχεια η ολική μοντελοποίηση λαμβάνοντας υπόψη και την περίοδο θέρμανσης και ψύξης του αντιδραστήρα. Εφόσον έγινε προσπάθεια προσομοίωσης στον ισοθερμοκρασιακό χρόνο (0-18h) θεωρήθηκε ότι η αντίδραση ξεκινά από τον ισοθερμοκρασιακό χρόνο 0 και όχι πιο πριν, φτάνοντας δηλαδή στους 150C κατά την περίοδο θέρμανσης του αντιδραστήρα. Οι ισοθερμοκρασιακές αυτές μετατροπές/αποδόσεις υπολογίστηκαν για κάθε χρόνο αντίδρασης, αφαιρώντας από την πραγματική μετατροπή/απόδοση στον χρόνο αυτό, την μετατροπή/απόδοση που

μετρήθηκε στα πειράματα θέρμανσης-ψύξης του αντιδραστήρα (0h ισοθερμοκρασιακό χρόνο). Τα ανάλογα ισχύουν και για τη συγκέντρωση οξέων. Παρακάτω απεικονίζονται σε μορφή διαγραμμάτων, τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την προσαρμογή τους στο μοντέλο. Τα δεδομένα αυτά εμφανίζονται και σε μορφή πινάκων στο Παράρτημα.

Όπως προαναφέρθηκε, δεν υπήρχαν πληροφορίες για όλες τις κινητικές σταθερές στη βιβλιογραφία ενώ οι επιμέρους αντιδράσεις θεωρούνται προς χάρη απλοποίησης συνήθως ψευτοπρώτης τάξης. Με αυτά τα δεδομένα η μέθοδος Simplex για το συνολικό μοντέλο δεν συνέκλινε, καθώς από ότι φαίνεται οι αρχικές τιμές για κάποια k πρέπει να είναι πολύ μακριά από τη πραγματικότητα.

Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν κάποια πειράματα σε αδρανή ατμόσφαιρά αζώτου ώστε να διαπιστωθεί εάν μπορεί να εξηγηθεί η συμπεριφορά της κυτταρίνης με απλοποιημένο κατά τρεις αντιδράσεις μοντέλο. Έτσι από τη μοντελοποίηση παρουσία αζώτου, οι αριστοποιημένες τιμές των κινητικών σταθερών που θα προκύψουν θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αξιόπιστες αρχικές τιμές για την αριστοποίηση όλων των κινητικών σταθερών που υπάρχουν στο συνολικό μοντέλο παρουσία οξυγόνου. Η μοντελοποίηση που επιτεύχθηκε για τα πειραματικά δεδομένα παρουσία αζώτου παρουσιάζονται στην ενότητα 4.3.

Οι συγκεντρώσεις που εισάχθηκαν ως πειραματικά δεδομένα στο μοντέλο ήταν σε mol/L, επομένως πραγματοποιήθηκαν μετατροπές μονάδων όσον αφορά στις πειραματικά προσδιορισμένες συγκεντρώσεις της κυτταρίνης, των TRS και της γλυκόζης.

Αρχικά υπολογίζεται η συγκέντρωση της κυτταρίνης, των TRS, της γλυκόζης και των οξέων για κάθε μια από τις 7 χρονικές στιγμές για τις οποίες υπάρχουν πειραματικά δεδομένα μετατροπών και αποδόσεων από την παρούσα ή την προγενέστερη διπλωματική εργασία (37). Στη συνέχεια γίνεται μετατροπή των μονάδων που είναι εκφρασμένες αυτές οι συγκεντρώσεις σε mol/L με τον εξής τρόπο:

Για την κυτταρίνη

Η συγκέντρωση της κυτταρίνης είναι εκφρασμένη σε $gr_{\text{κυττ}}/ml$. Έτσι εάν C η συγκέντρωση σε $gr_{\text{κυττ}}/ml$ τότε η συγκέντρωση σε mol/L είναι

$$C' = \frac{1.11 * C * 1000}{Mr_{gluc}}$$

όπου Mr_{gluc} η μοριακή μάζα της γλυκόζης. Επειδή οι αναλύσεις οδηγούν σε συγκεντρώσεις TRS και γλυκόζης εκφρασμένες σε mg γλυκόζης ανά ml θα πρέπει η συγκέντρωση της κυτταρίνης να αναχθεί σε ισοδύναμες μονάδες γλυκόζης, γι αυτό και υπάρχει ο συντελεστής 1.11 στον τύπο.

Για τα TRS

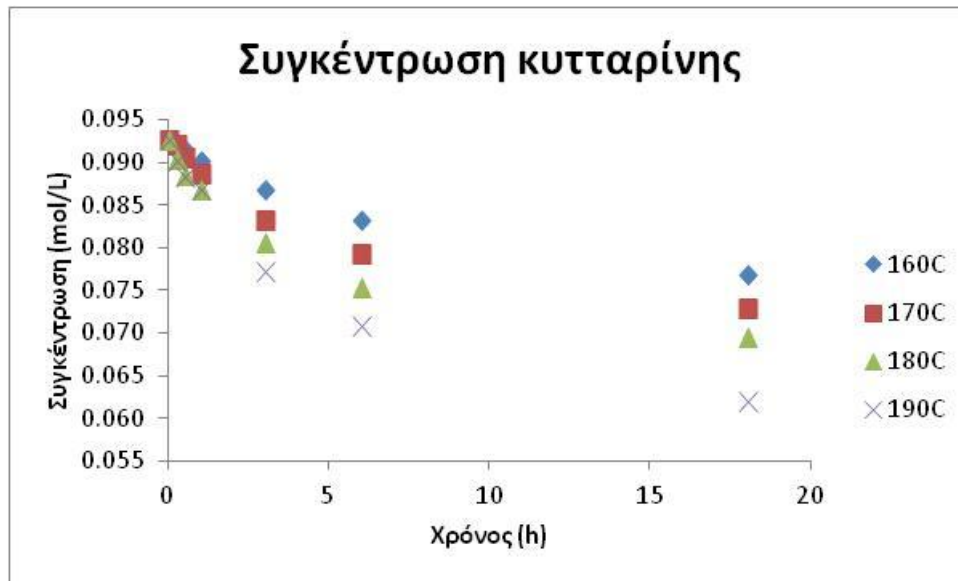
Η συγκέντρωση των TRS είναι εκφρασμένη σε mg_{gluc}/ml . Έτσι εάν C η συγκέντρωση σε mg_{gluc}/ml τότε η συγκέντρωση σε mol/L είναι

$$C' = \frac{C}{Mr_{gluc}}$$

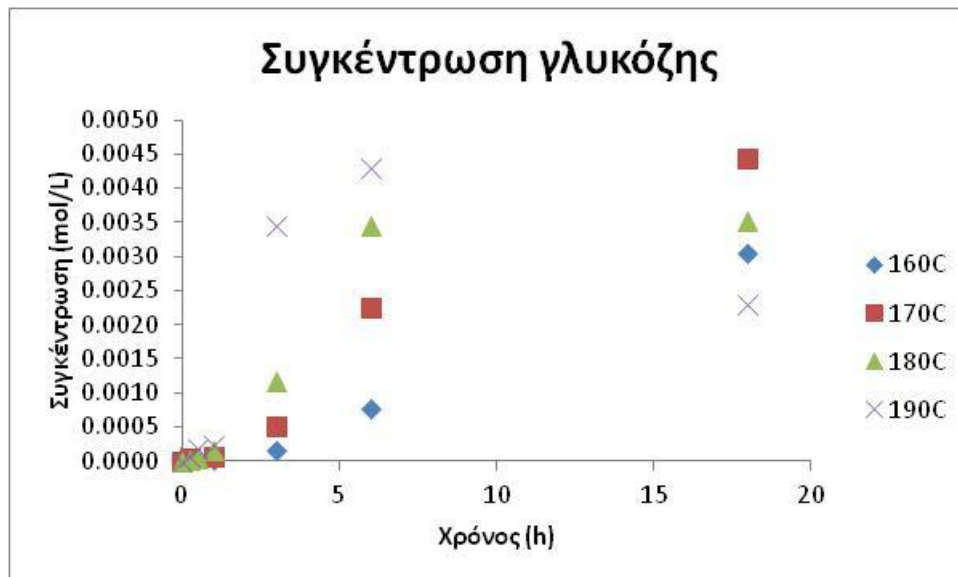
Για τη γλυκόζη

Η συγκέντρωση της γλυκόζης είναι εκφρασμένη σε mg_{gluc}/ml . Έτσι εάν C η συγκέντρωση σε mg_{gluc}/ml τότε η συγκέντρωση σε mol/L είναι

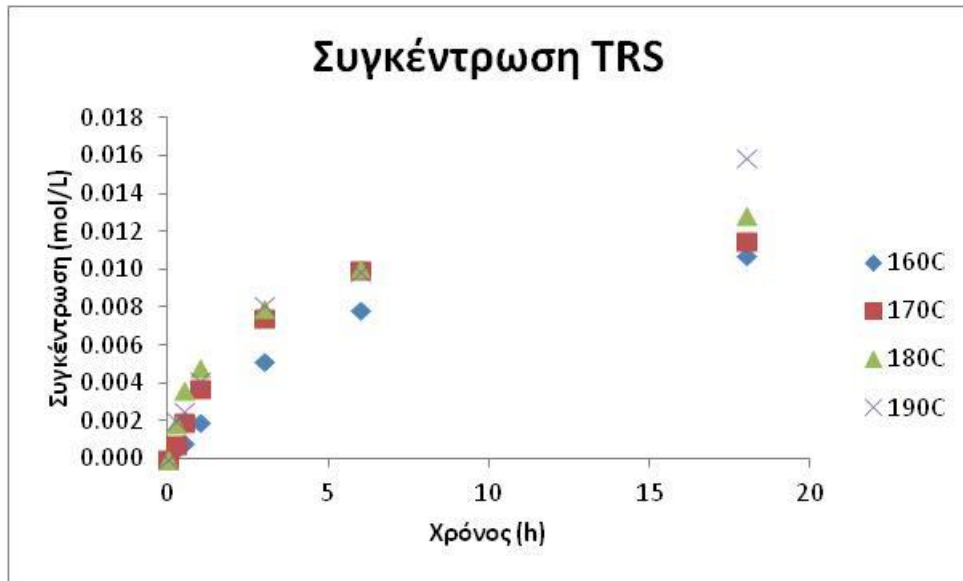
$$C' = \frac{C}{Mr_{gluc}}$$



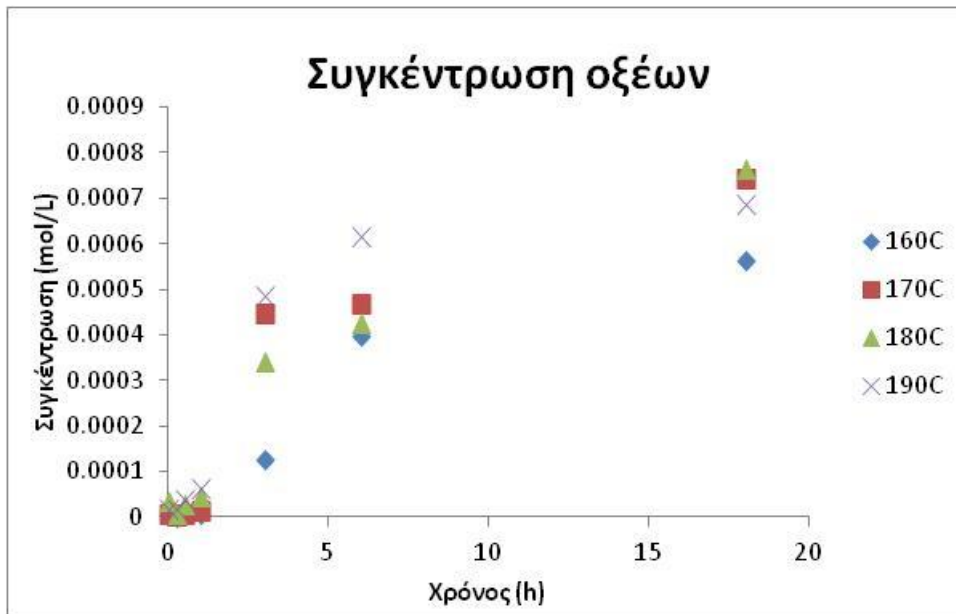
Διάγραμμα 3: Πειραματικά δεδομένα (37) συγκέντρωσης κυτταρίνης-χρόνου για $T=160^{\circ}C-190^{\circ}C$



Διάγραμμα 4: Πειραματικά δεδομένα (37) συγκέντρωσης γλυκόζης-χρόνου για $T=160^{\circ}C-190^{\circ}C$



Διάγραμμα 5: Πειραματικά δεδομένα (37) συγκέντρωσης TRS-χρόνου για $T=160^{\circ}\text{C}-190^{\circ}\text{C}$



Διάγραμμα 6: Πειραματικά δεδομένα (37) συγκέντρωσης οξέων-χρόνου για $T=160^{\circ}\text{C}-190^{\circ}\text{C}$

4. Αποτελέσματα

4.1 Θερμική υδρόλυση α-κυτταρίνης σε ήπιες συνθήκες

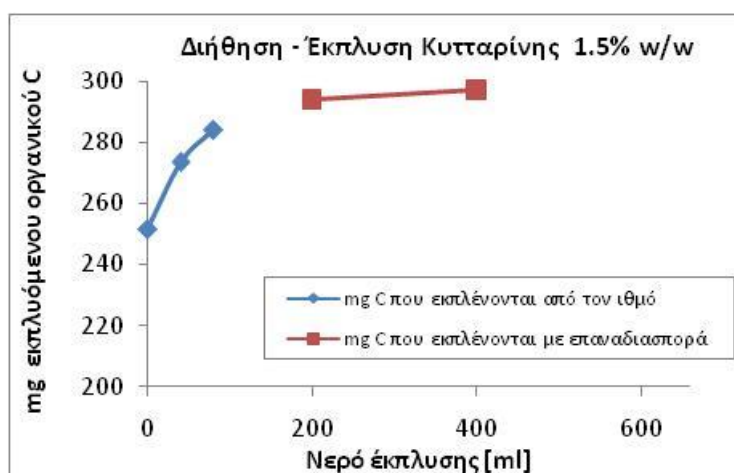
4.1.1 Μελέτη έκπλυσης της μη αντιδρώσας κυτταρίνης

Ολική μετατροπή κυτταρίνης

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στον προσδιορισμό της μετατροπής της κυτταρίνης και της πιθανής επίπτωσης των ροφημένων προϊόντων στην κυτταρίνη που δεν έχει αντιδράσει και απομένει στον ηθμό διήθησης. Παρακάτω παρουσιάζονται σε μορφή πινάκων και διαγραμμάτων αθροιστικά η μάζα του οργανικού άνθρακα, που ξεπλένεται με προσθήκη νερού στον ιθμό ή με επαναδιασπορά, για 3 πειράματα τα οποία διαφέρουν ως προς την αναλογία κυτταρίνης/διαλύτη (1.5, 5, 10% κ.β σε κυτταρίνη).

Πίνακας 5: Μάζα οργανικού άνθρακα που ξεπλένεται συναρτήσει του νερού έκπλυσης για 1.5% κ.β σε κυτταρίνη

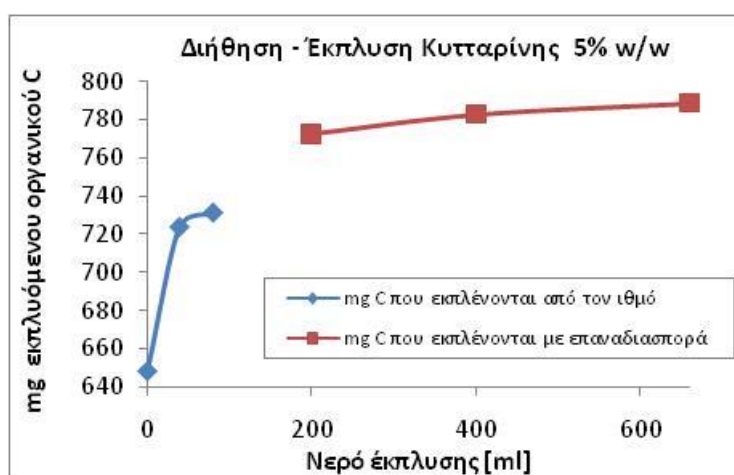
Όγκος δείγμ για ξέπλυμα	mg που ξεπλένονται	mg στο διήθημα
0	0	251.6232
40	22.02	273.64
80	32.54	284.16
200	42.39	294.02
400	45.72	297.34



Διάγραμμα 7: Μάζα εκπλυόμενου οργανικού άνθρακα στο διήθημα, συναρτήσει του νερού έκπλυσης για 1.5% κ.β σε κυτταρίνη

Πίνακας 6: Μάζα οργανικού άνθρακα που ξεπλένεται συναρτήσει του νερού έκπλυσης για 5% κ.β σε κυτταρίνη

Όγκος δείμ για ξέπλυμα	mg που ξεπλένονται	mg στο διήθημα
0	0	648.1699
40	75.65	723.82
80	83.18	731.35
200	124.42	772.59
400	134.62	782.79
660	140.45	788.62

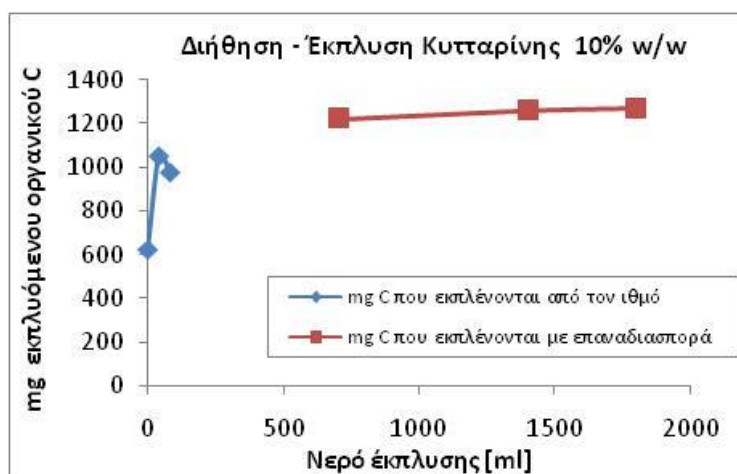


Διάγραμμα 8: Μάζα εκπλυμένου οργανικού άνθρακα στο διήθημα, συναρτήσει του νερού έκπλυσης για 5% κ.β σε κυτταρίνη

Πίνακας 7: Μάζα οργανικού άνθρακα που ξεπλένεται συναρτήσει του νερού έκπλυσης για 10% κ.β σε κυτταρίνη

Όγκος δείμ για ξέπλυμα	mg που ξεπλένονται	mg στο διήθημα
0	0	624.9285
50	428.09	1053.02

Όγκος δείγματος για ξέπλυμα	mg που ξεπλένονται	mg στο διήθημα
100	345.97	970.89
700	589.52	1214.45
1400	626.45	1251.38
1800	637.58	1262.51



Διάγραμμα 9: Μάζα εκπλυόμενου οργανικού άνθρακα στο διήθημα, συναρτήσει του νερού έκλυσης για 10% κ.β σε κυτταρίνη

Για το πείραμα με 10% κ.β κυτταρίνη, παρουσιάζεται μια μικρή ανακολουθία στο μετρούμενο οργανικό άνθρακα που ξεπλένεται μέχρι προσθήκη 80 ml νερού, καθώς εμφανίζεται να είναι μικρότερη από την προγενέστερη τιμή. Η μικρότερη αυτή τιμή οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα και ουσιαστικά δείχνει ότι δεν ξεπλένεται τίποτα μετά την προσθήκη 50 ml στον ιθμό.

Μετά την αρχική διπλή έκπλυση της μη αντιδρώσας κυτταρίνης στον ιθμό, η έκπλυσή της γίνεται με επαναδιασπορά με μεγάλους όγκους νερού ώστε στον τελευταίο όγκο νερού να μπορεί να γίνει ασφαλώς η υπόθεση ότι ξεπλύθηκαν και τα τελευταία mg οργανικού άνθρακα.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα έκπλυσης της μη αντιδρώσας κυτταρίνης από τον οργανικό άνθρακα που είναι ροφημένος σε αυτή, μπορεί να διαπιστωθεί ότι:

- Στο πείραμα με 1.5% κ.β κυτταρίνη, τελικά ξεπλύθηκαν περίπου 10% παραπάνω από τα mg οργανικού άνθρακα που ανακτούνται στο διήθημα μετά την πρώτη προσθήκη νερού (40 ml στον ιθμό).

- Στο πείραμα με 5% κ.β κυτταρίνη, τελικά ξεπλύθηκαν περίπου 10% παραπάνω από τα mg οργανικού άνθρακα που ανακτούνται στο διήθημα μετά την πρώτη προσθήκη νερού (40 ml στον ιθμό).
- Στο πείραμα με 10% κ.β κυτταρίνη, τελικά ξεπλύθηκαν περίπου 10% παραπάνω από τα mg οργανικού άνθρακα που ανακτούνται στο διήθημα μετά την πρώτη προσθήκη νερού (50 ml στον ιθμό).

Άρα τελικά η ολική μετατροπή σε οργανικό άνθρακα υπολογίστηκε με βάση τους παρακάτω εμπειρικούς τύπους.

- 1) Για τα πειράματα με 1.5% κ.β σε κυτταρίνη

$$\text{μετ_κυττ} = \frac{m_{\text{μετά_την_πρώτη_προσθήκη}} * 1,1}{m_{\text{αρχ_C}}}$$

- 2) Για τα πειράματα με 5% κ.β σε κυτταρίνη

$$\text{μετ_κυττ} = \frac{m_{\text{μετά_την_πρώτη_προσθήκη}} * 1,1}{m_{\text{αρχ_C}}}$$

- 3) Για τα πειράματα με 10% κ.β σε κυτταρίνη

$$\text{μετ_κυττ} = \frac{m_{\text{μετά_την_πρώτη_προσθήκη}} * 1,2}{m_{\text{αρχ_C}}}$$

Απόδοση σε TRS και γλυκόζη

Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο υπολογίστηκαν και η μάζα TRS και γλυκόζης που ξεπλένεται και διαπιστώθηκε τελικά ότι:

- Στο πείραμα με 1.5% κυτταρίνη, έχουν ξεπλυθεί τελικά περίπου 2% TRS και 1% γλυκόζη παραπάνω από τη μάζα που ανακτάται στο διήθημα μετά την πρώτη προσθήκη νερού (40 ml στον ιθμό).
- Στο πείραμα με 5% κυτταρίνη, έχουν ξεπλυθεί τελικά περίπου 9% TRS και 8% γλυκόζη παραπάνω από τη μάζα που ανακτάται στο διήθημα μετά την πρώτη προσθήκη νερού (40 ml στον ιθμό).
- Στο πείραμα με 10% κυτταρίνη, έχουν ξεπλυθεί τελικά περίπου 70% TRS και 28% γλυκόζη παραπάνω από τη μάζα που υπάρχει στο διήθημα που ανακτάται στο διήθημα μετά την πρώτη προσθήκη νερού (50 ml στον ιθμό).

Άρα τελικά η απόδοση σε σάκχαρα και γλυκόζη υπολογίστηκε με βάση τους παρακάτω εμπειρικούς τύπους.

- 1) Για τα πειράματα με 1.5% κ.β σε κυτταρίνη

$$\text{απόδοση_TRS} = \frac{m_{\text{μετά_την_πρώτη_προσθήκη}} * 1,02}{m_{\text{αρχ_μονάδες_γλυκόζης}}}$$

$$\text{απόδοση}_{gluc} = \frac{m_{\text{μετά_την_πρώτη_προσθήκη}} * 1,01}{m_{\text{αρχ_μονάδες_γλυκόζης}}}$$

2) Για τα πειράματα με 5% κ.β σε κυτταρίνη

$$\text{απόδοση}_{TRS} = \frac{m_{\text{μετά_την_πρώτη_προσθήκη}} * 1,09}{m_{\text{αρχ_μονάδες_γλυκόζης}}}$$

$$\text{απόδοση}_{gluc} = \frac{m_{\text{μετά_την_πρώτη_προσθήκη}} * 1,08}{m_{\text{αρχ_μονάδες_γλυκόζης}}}$$

3) Για τα πειράματα με 10% κ.β σε κυτταρίνη

$$\text{απόδοση}_{TRS} = \frac{m_{\text{μετά_την_πρώτη_προσθήκη}} * 1,7}{m_{\text{αρχ_μονάδες_γλυκόζης}}}$$

$$\text{απόδοση}_{gluc} = \frac{m_{\text{μετά_την_πρώτη_προσθήκη}} * 1,28}{m_{\text{αρχ_μονάδες_γλυκόζης}}}$$

Έτσι για 9 πειράματα η μετατροπή σε οργανικό άνθρακα, TRS και γλυκόζη υπολογίστηκε με τους παραπάνω τύπους. Όπως όμως διαπιστώθηκε, η υπολογιζόμενη μετατροπή με βάση αυτόν τον δεύτερο τρόπο είναι πολύ κοντά (στα όρια του σφάλματος) με την υπολογιζόμενη μετατροπή με τον πρώτο τρόπο, επομένως στα υπόλοιπα πειράματα χρησιμοποιήθηκε ο πρώτος τρόπος ώστε να είναι και απ' ευθείας συγκρίσιμα τα πειράματα αυτά που πραγματοποιήθηκαν σε προηγούμενη διπλωματική εργασία (37).

4.1.2 Επιβεβαίωση της επίδρασης των υγρών προϊόντων – Ανάκτησης/Επαναχρησιμοποίησης διηθήματος θερμικής υδρόλυσης κυτταρίνης

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 180°C, για ισοθερμοκρασιακό χρόνο 6h και συγκέντρωση κυτταρίνης 1.5% κ.β είχαν ως σκοπό να επιβεβαιώσουν την ορθότητα της υπολογιζόμενης μετατροπής κυτταρίνης και απόδοσης σε TRS και γλυκόζη από προηγούμενα πειράματα (37) σε αυτές τις συνθήκες.

Πράγματι όπως φαίνεται και από τα παρακάτω διαγράμματα, η μετατροπή κυτταρίνης και η απόδοση σε TRS (σημείο 6h_180_N), που έχουν υπολογιστεί με τον προαναφερόμενο τρόπο έκπλυσης της μη αντιδρώσας κυτταρίνης, είναι σχεδόν ίδιες με αυτές που είχαν υπολογιστεί από προηγούμενα πειράματα και απεικονίζονται με τη μαύρη γραμμή (37). Όσον αφορά στην απόδοση σε γλυκόζη υπάρχει μία απόκλιση, καθώς το σημείο 6h_180_N βρίσκεται ελάχιστα πάνω από τη γραμμή σφάλματος της απόδοσης για

τις 6 ώρες. Γενικά, οι μετρούμενες αποδόσεις σε γλυκόζη είναι πολύ μικρές με αποτέλεσμα το σχετικό πειραματικό σφάλμα μέτρησης (περίπου 1%) να καθίσταται σημαντικό.

Σχετικά με την παρεμποδιστική δράση των υγρών προϊόντων, πραγματοποιήθηκε επανάληψη ενός πειράματος κατά το οποίο είχε μελετηθεί η υδρόλυση της α-κυτταρίνης με ανάκτηση / επαναχρησιμοποίηση του διήθηματος προγενέστερου πειράματος ως διαλύτη (37). Το διήθημα προέρχονταν από πείραμα διάρκειας 6 ωρών υδρόλυσης κυτταρίνης συγκέντρωσης 1.5% κ.β. σε θερμοκρασία 180°C. Το σημείο *180_6h deiw+180C_6h διήθημα_N* αντιστοιχεί στη μετρούμενη συνολική μετατροπή και αποδόσεις του συνολικού πειράματος ανάκτησης/επαναχρησιμοποίησης διηθήματος (6h υδρόλυση κυτταρίνης σε απιονισμένο νερό και 6h υδρόλυση νέας κυτταρίνης στο διήθημα της πρώτης). Το σημείο *180C_6h διήθημα_N* αντιστοιχεί στη μετατροπή και τις αποδόσεις ανηγμένες ως προς τη νέα κυτταρίνη που υδρολύθηκε στο διήθημα της πρώτης. Τα υπόλοιπα σημεία (με τα ανοικτά σύμβολα) αναφέρονται σε προγενέστερα πειράματα (37).

Ο τρόπος αναγωγής της συνολικής μετατροπής του πειράματος ανάκτησης/επαναχρησιμοποίησης ως προς τη νέα κυτταρίνη που υδρολύθηκε στο διήθημα παρουσιάζεται παρακάτω.

Η κυτταρίνη κατά την πρώτη υδρόλυση έχει μετατραπεί κατά μάζα:

$$m_1 = m_{\text{κυττ_αρ}\chi_1} * x_1$$

όπου $m_{\text{κυττ_αρ}\chi_1}$ η μάζα της αρχικής κυτταρίνης και x_1 η μετατροπή της.

Κατά τη δεύτερη υδρόλυση η νέα κυτταρίνη καθώς και η κυτταρίνη που υπάρχει στο διήθημα που χρησιμοποιείται ως διαλύτης έχουν μετατραπεί κατά μάζα:

$$m_{o\lambda} = (m_{\text{κυττ_αρ}\chi_2} + m_{1_σε_διήθημα}) * x_{o\lambda}$$

όπου $m_{\text{κυττ_αρ}\chi_2}$ η αρχική μάζα της νέας κυτταρίνης, $x_{o\lambda}$ και $m_{1_σε_διήθημα}$ η μάζα της κυτταρίνης (προϊόν) στο διήθημα για την οποία ισχύει

$$m_{1_σε_διήθημα} = m_1 * \left(\frac{V_{\text{διηθ}}}{V_{\text{διαλ}}} \right)$$

Το καθαρό προϊόν της δεύτερης υδρόλυσης είναι:

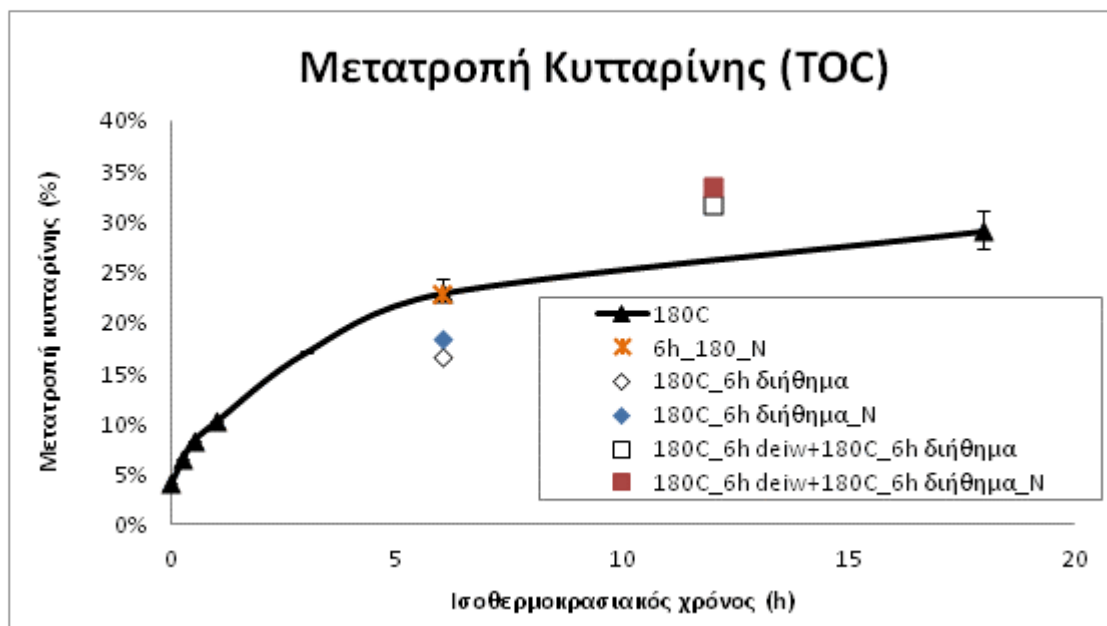
$$m_2 = m_{o\lambda} - m_{1_σε_διήθημα}$$

Επομένως η μετατροπή ανηγμένη ως προς την νέα κυτταρίνη υπολογίζεται από τον τύπο:

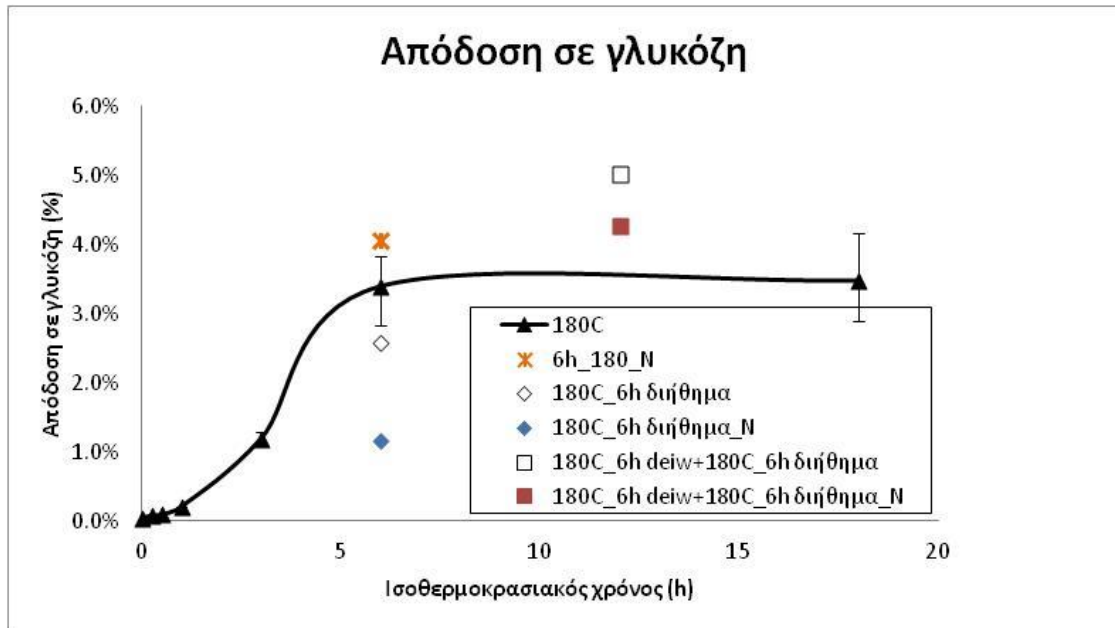
$$x_2 = \frac{m_2}{m_{\text{κυττ_αρ}\chi_2}}$$

Με αντίστοιχο τρόπο υπολογίζονται και οι αποδόσεις σε σάκχαρα και TRS.

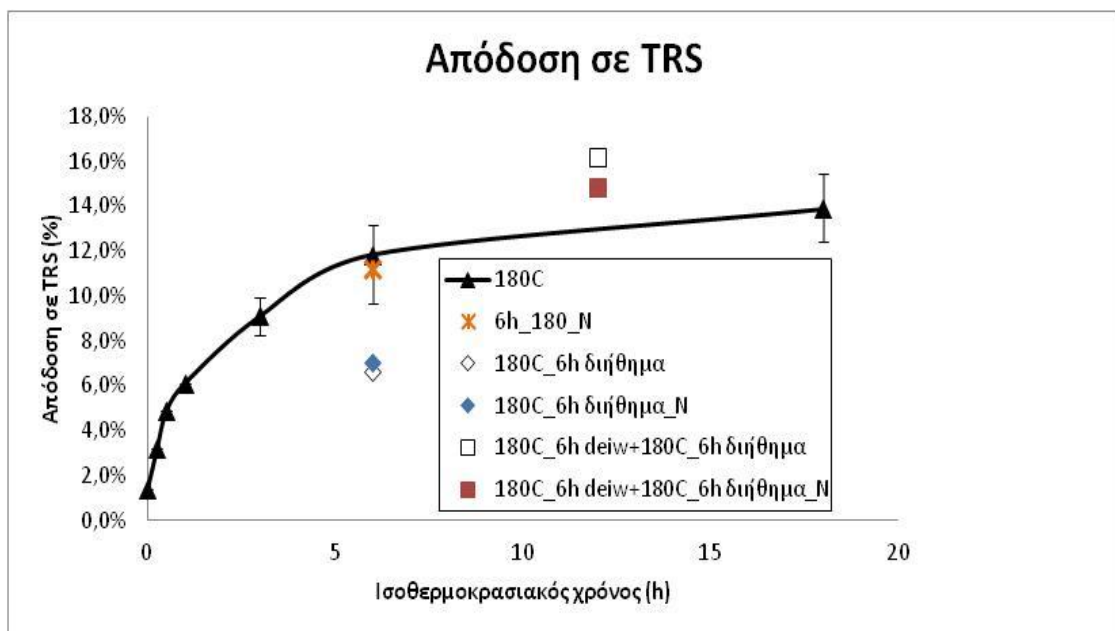
Με μία ματιά στα διαγράμματα, η επανάληψη του προγενέστερου εκτελεσθέντος πειράματος επιβεβαιώνει τη μείωση της μετατροπής και των αποδόσεων της νέας κυτταρίνης σε σχέση με το κλασικό πείραμα για ισοθερμοκρασιακό χρόνο 6 ώρες και θερμοκρασία 180°C, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί αφενός στην αλλαγή της δομής της κυτταρίνης με γρήγορη αρχική υδρόλυση του άμορφου μέρους της και στη συνέχεια πιο αργή υδρόλυση του κρυσταλλικού μέρους αυτής και αφετέρου σε πιθανή ρόφηση προϊόντων διάσπασης της γλυκόζης στην επιφάνεια της κυτταρίνης (4), γεγονός που αποδεικνύεται και από την αλλαγή του χρώματος της μετά το πέρας της αντίδρασης. Όσον αφορά στην μετατροπή κυτταρίνης και την απόδοση σε TRS, η μείωση αυτή είναι η ίδια σχεδόν με τη μείωση του προγενέστερου πειράματος καθώς επίσης ελάχιστα απέχουν μεταξύ τους και οι τιμές της μετρούμενης συνολικής μετατροπής και απόδοσης σε TRS. Τα πράγματα διαφοροποιούνται πάλι στη γλυκόζη για τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω.



Διάγραμμα 10: Μετατροπή κυτταρίνης με χρήση διηθήματος και συνολική μετατροπή για 12 ώρες αντίδρασης με χρήση νερού και διηθήματος



Διάγραμμα 11: Απόδοση σε γλυκόζη με χρήση διηθήματος και συνολική μετατροπή για 12 ώρες αντίδρασης με χρήση νερού και διηθήματος



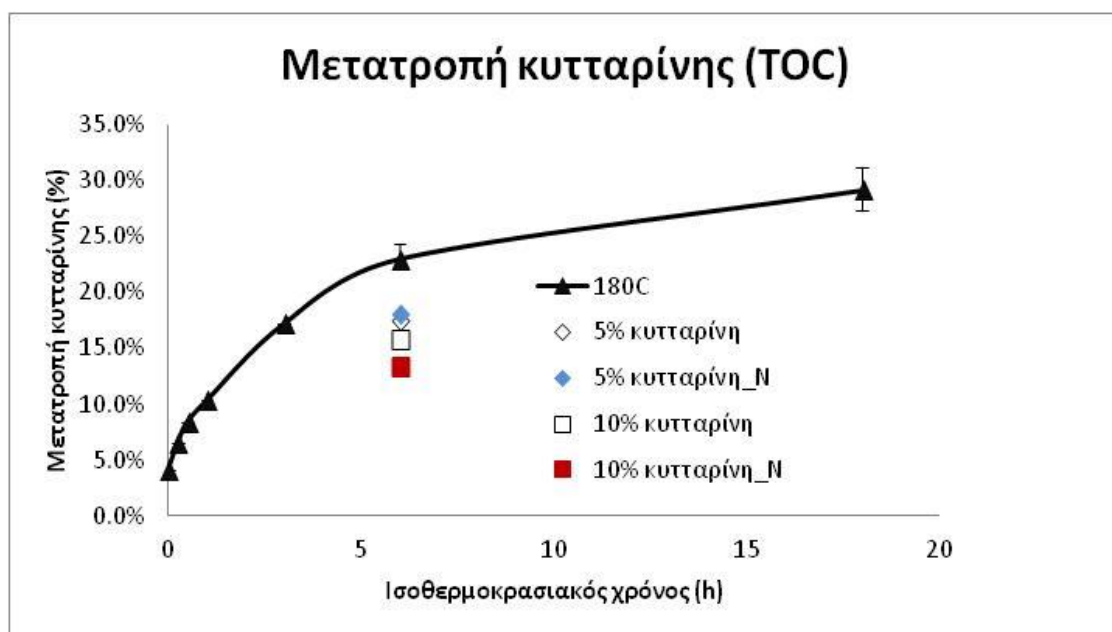
Διάγραμμα 12: Απόδοση σε TRS με χρήση διηθήματος και συνολική μετατροπή για 12 ώρες αντίδρασης με χρήση νερού και διηθήματος

4.1.3 Επιβεβαίωση της επίδρασης της περιεκτικότητας α-κυτταρίνης στη θερμική υδρόλυσή της και του ρόλου των υγρών προϊόντων

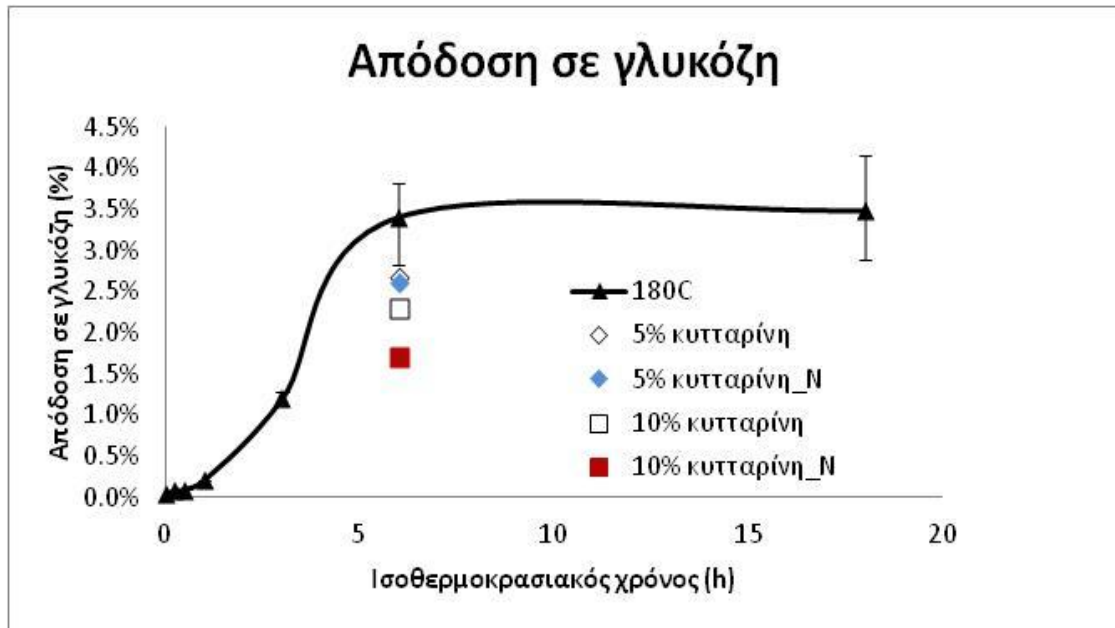
Με την πραγματοποίηση τριών πειραμάτων με πιο πυκνά μίγματα κυτταρίνης επιβεβαιώθηκε η φαινόμενη παρεμπόδιση της αντίδρασης λόγω αύξησης της περιεκτικότητας της αρχικής κυτταρίνης, όπως είχε εκτιμηθεί και από προηγούμενα πειράματα (37).

Πράγματι, όπως προκύπτει από τα παρακάτω διαγράμματα όταν αυξάνεται η περιεκτικότητα του αντιδρώντος μείγματος σε κυτταρίνη από 1.5% κ.β σε 5% κ.β και 10% κ.β, παρατηρείται μείωση τόσο στη μετατροπή της κυτταρίνης, όσο και των αποδόσεων σε γλυκόζη και σε ολικά αναγωγικά σάκχαρα. Οι μετρήσεις μάλιστα στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζουν πιο ευκρινή εικόνα σε σχέση με τα προγενέστερα (37).

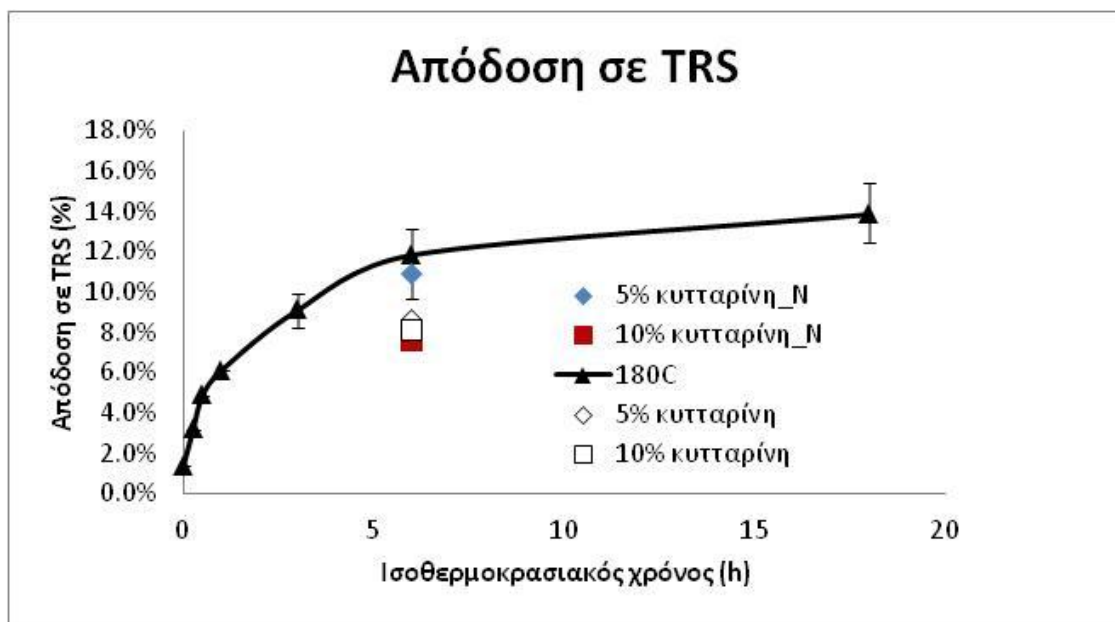
Η παρεμπόδιση που φαίνεται να δημιουργείται από τα υγρά προϊόντα των πιο πυκνών μειγμάτων, επιβεβαιώνει την υπόθεση για απορρόφηση προϊόντων αποδόμησης στην επιφάνεια της κυτταρίνης τα οποία και λαμβάνουμε τελικά μόνο εκπλέοντάς τη κατάλληλα (§4.1.1). Στα παρακάτω διαγράμματα τα σημεία 5% κυτταρίνη_N και 10% κυτταρίνη_N αφορούν πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική ενώ τα υπόλοιπα αφορούν πειράματα προηγούμενης διπλωματικής εργασίας (37). Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 180°C και ισοθερμοκρασιακό χρόνο 6h.



Διάγραμμα 13: Μετατροπή υδρόλυσης σε μίγματα συγκέντρωσης κυτταρίνης 1.5%, 5%, 10% T=180°C



Διάγραμμα 14: Απόδοση υδρόλυσης σε γλυκόζη σε μείγματα συγκέντρωσης κυτταρίνης 1.5%, 5%, 10%, T=180°C



Διάγραμμα 15: Απόδοση σε TRS σε μείγματα κυτταρίνης συγκέντρωσης 1.5%, 5%, 10%, T=180°C

4.1.4 Μελέτη της επίδρασης του οξυγόνου στη θερμική υδρόλυση της κυτταρίνης – Χρήση αδρανούς ατμόσφαιρας N₂

Η ανάγκη ανάπτυξης κινητικού μοντέλου που να περιγράφει το μηχανισμό της θερμικής υδρόλυσης της α-κυτταρίνης οδήγησε στην πραγματοποίηση πειραμάτων πέρα των τυπικών και σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου.

Εξετάστηκε η υδρόλυση της κυτταρίνης 1.5% κ.β για ισοθερμοκρασιακό χρόνο 0h σε θερμοκρασίες 160°C, 170°C, 180°C, 190°C, για 0.25h σε θερμοκρασίες 160°C, 190°C και για 18h σε θερμοκρασία 180°C.

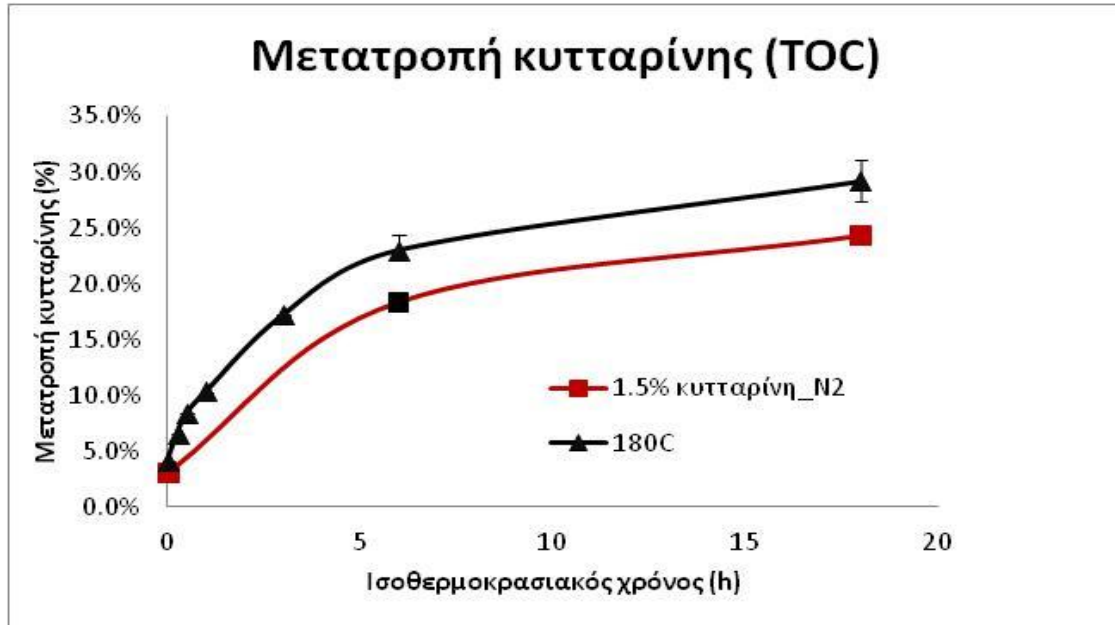
Στα τρία διαγράμματα που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 180°C. Για σύγκριση παρουσιάζονται με μαύρη γραμμή και τα προγενέστερα (37) πειραματικά σημεία, παρουσία αέρα και αξιοποιείται και το προγενέστερο αποκτηθέν πειραματικό σημείο στις 6h σε θερμοκρασία 180°C παρουσία αζώτου .

Παρατηρείται ότι η μετατροπή της κυτταρίνης και οι αποδόσεις σε TRS και γλυκόζη είναι μικρότερες παρουσία αζώτου. Συνεπώς επιβεβαιώνεται ο ισχυρισμός ότι το οξυγόνο δρα καταλυτικά στη διάσπαση των γλυκοζιτικών δεσμών στην πολυμερική αλυσίδα. Απουσία οξυγόνου , οι γλυκοζιτικοί δεσμοί σπάνε με λιγότερη ευκολία και έτσι εξηγείται η χαμηλότερη τιμή στη μετατροπή και στις αποδόσεις.

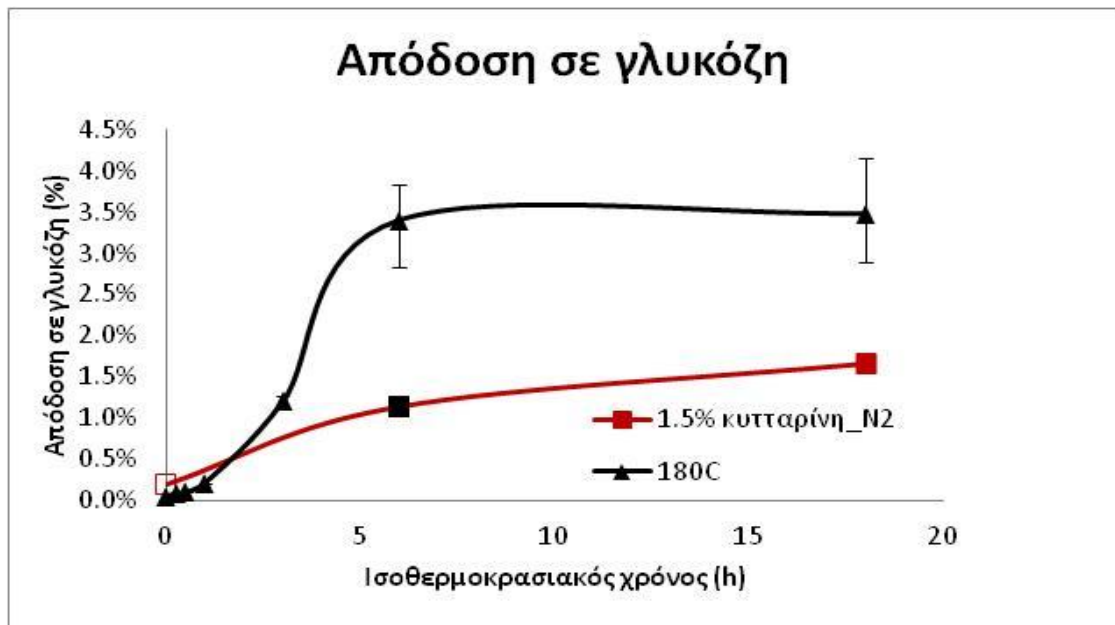
Στο Διάγραμμα 19 παρουσιάζεται η «πορεία» του pH με το χρόνο (σε min) από την έναρξη του πειράματος (και όχι του ισοθερμοκρασιακού χρόνου αντίδρασης) στην υδρόλυση της κυτταρίνης παρουσία οξυγόνου (μαύρες γραμμές) και παρουσία αζώτου (έγχρωμες γραμμές). Στο διάγραμμα αυτό μπορούν να παρατηρηθούν τα εξής:

- Κατά τη θέρμανση του αντιδραστήρα στην επιθυμητή τιμή, παρουσία οξυγόνου έχουμε παραγωγή οξέων τα οποία πιθανόν να αρχίζουν να παράγονται με την έναρξη της αντίδρασης υδρόλυσης (στους 150°C περίπου).
- Παρουσία οξυγόνου, έχοντας ολοκληρωθεί η θέρμανση του αντιδραστήρα (ισοθερμοκρασιακός χρόνο 0h) και για 15 λεπτά, αρχίζει μείωση της συγκέντρωσης των οξέων σε όλες τις θερμοκρασίες (εκτός των 190°C όπου παρατηρείται 'πλατώ'), ενώ στη συνέχεια η συγκέντρωσή τους αυξάνεται πάλι. Ενδεχομένως αυτή η μείωση της συγκέντρωσής τους στο ισοθερμοκρασιακό διάστημα των 15 min να οφείλεται σε ύπαρξη αντιδράσεων που συμμετέχουν τα οξέα ως αντιδρώντα.
- Αντίθετα, παρουσία αδρανούς ατμόσφαιρας αζώτου, μέχρι τον ισοθερμοκρασιακό χρόνο 0h καθώς και για τα επόμενα 15 λεπτά, παρατηρείται μηδενικός ή ελάχιστος σχηματισμός οξέων για θερμοκρασίες αντίδρασης 160°C έως 180°C. Έτσι απαλείφεται το φαινόμενο μέγιστο της καμπύλης του pH για μικρούς χρόνους αντίδρασης. Επίσης η συμπεριφορά κατά τη θέρμανση του αντιδραστήρα στους 190°C ομοιάζει με το πείραμα των 180°C με ελάχιστη παραγωγή οξέων, η οποία συνεχίζεται αυξάνοντας τον πειραματικό χρόνο. Απαλείφεται δηλαδή το 'πλατώ' της καμπύλης του pH στους 190°C για μικρούς χρόνους αντίδρασης, το οποίο υποδεικνύει ίσο ρυθμό παραγωγής και αντίδρασης των οξέων που παράγονται.

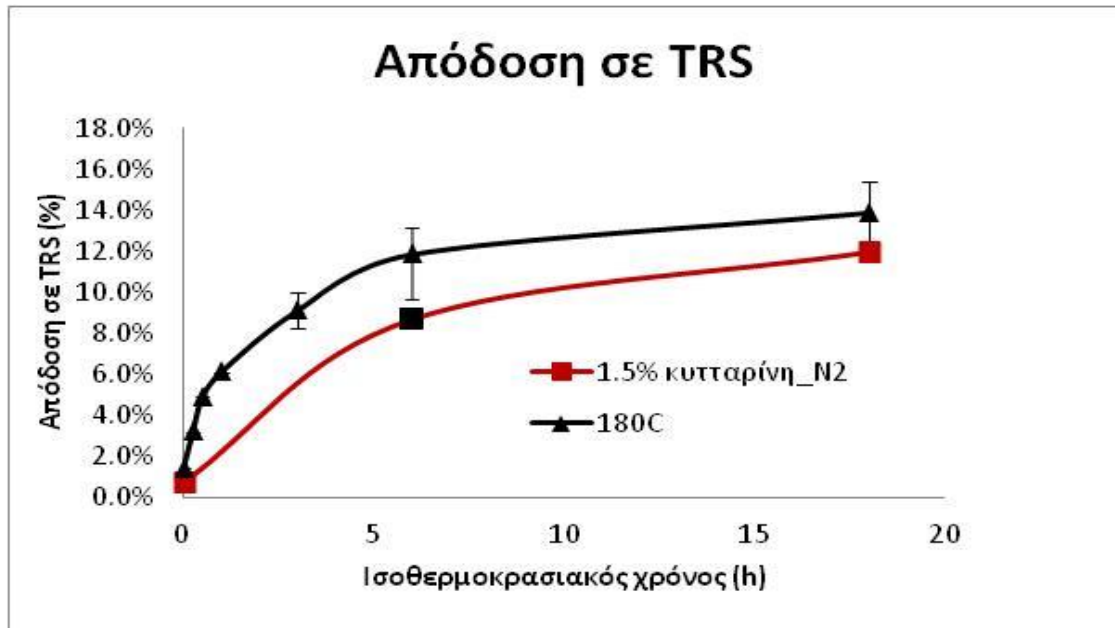
Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το οξυγόνο είναι αυτό που ευνοεί την παραγωγή οξέων κύρια σε μικρούς χρόνους αντίδρασης τα οποία με τη σειρά τους δρουν καταλυτικά για τη θερμική υδρόλυση της κυτταρίνης.



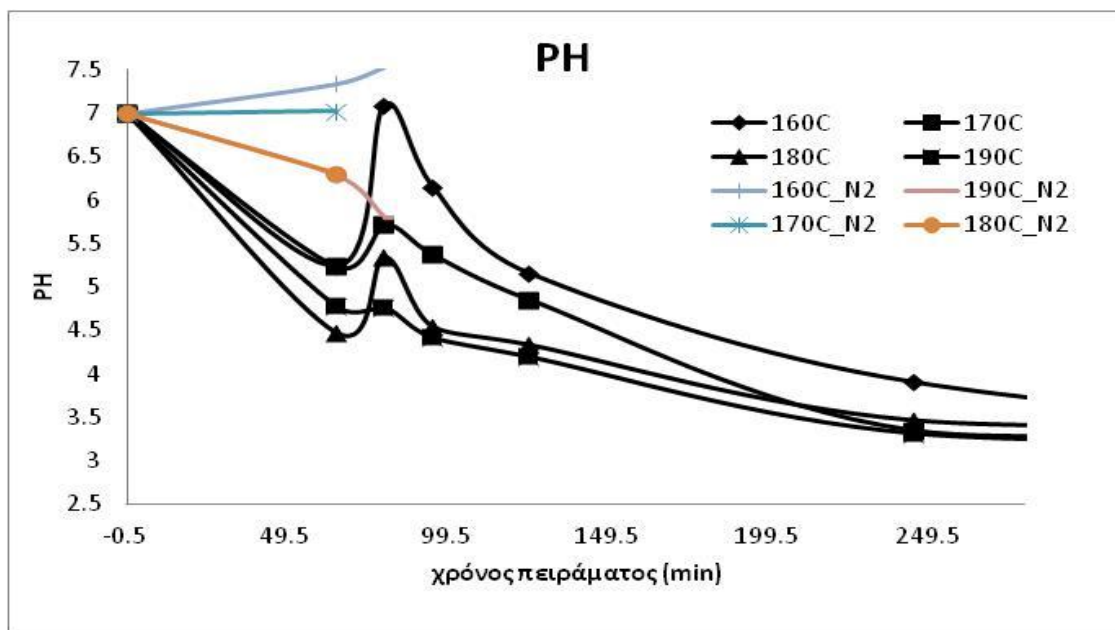
Διάγραμμα 16: Μετατροπή κυτταρίνης σε αέρα και σε άζωτο για αναλογία κυτταρίνης-νερού: 3gr/200ml, T=180°C



Διάγραμμα 17: Απόδοση σε γλυκόζη σε αέρα και σε άζωτο για αναλογία κυτταρίνης-νερού: 3gr/200ml, T=180°C



Διάγραμμα 18: Απόδοση σε TRS σε αέρα και σε άζωτο για αναλογία κυτταρίνης-νερού: 3gr/200ml, T=180°C

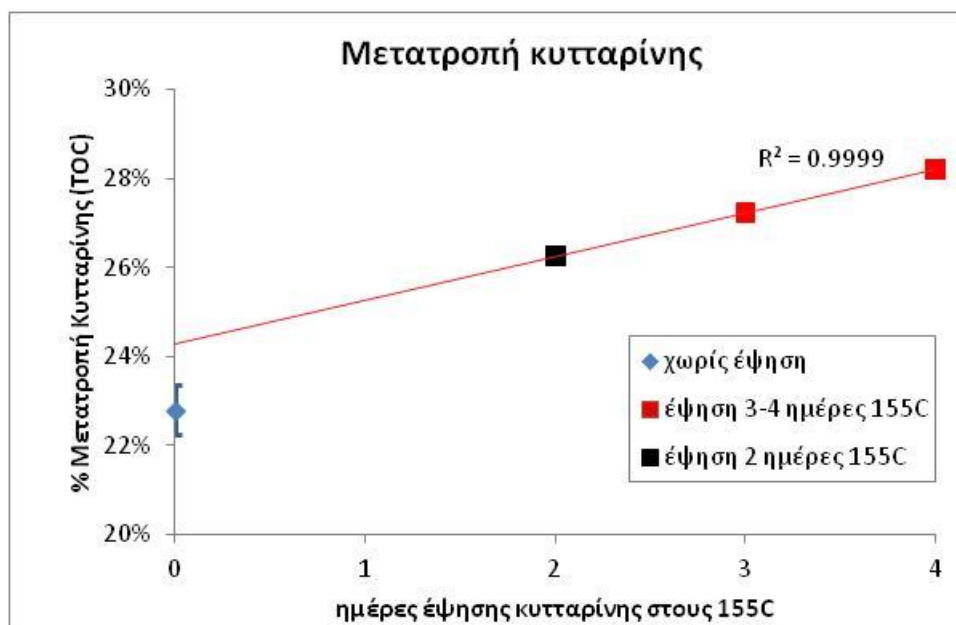


Διάγραμμα 19: Εξάρτηση της τιμή του pH από το χρόνο και τη θερμοκρασία αντίδρασης σε αέρα και σε άζωτο T=160°C-190°C, t=0-3h

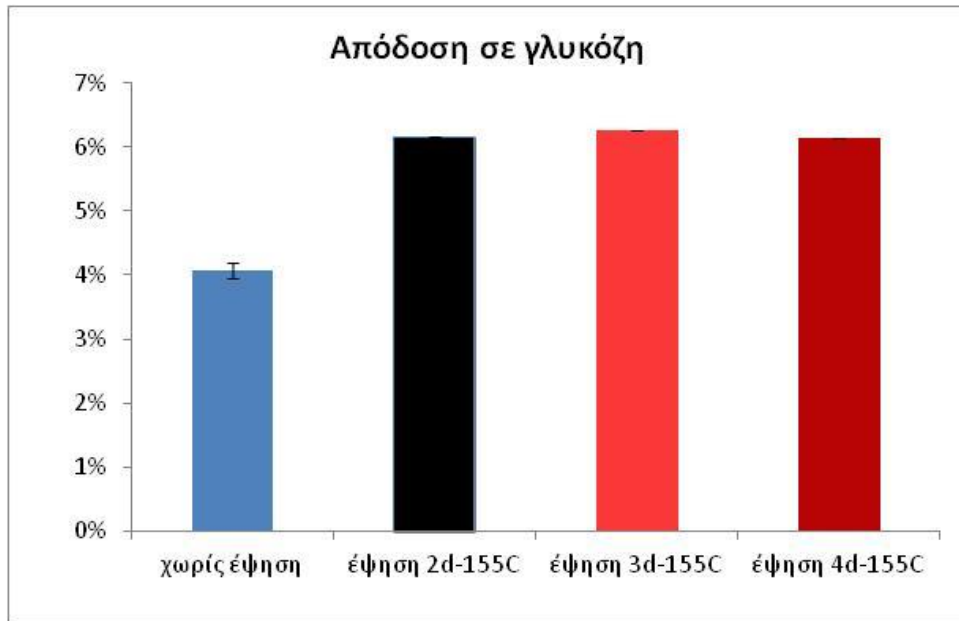
4.1.5 Μελέτη της επίδρασης του χρόνου έψησης (ageing) στους 155°C της α-κυτταρίνης στη θερμική υδρόλυσή της (6h 180°C)

Είναι γνωστό ότι η προκατεργασία της κυτταρίνης με έψηση της σε υψηλή θερμοκρασία προκαλεί αλλαγές στη δομή της, μεταβάλλοντας ίσως την αναλογία άμορφου και κρυσταλλικού μέρους με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται ο ρυθμός της υδρόλυσης. Για να επιβεβαιωθεί αυτή η θεωρία πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα κατά τα οποία η κυτταρίνη έχει υποστεί έψηση 3 και 4 μέρες αντίστοιχα στους 155°C προτού εισαχθεί στον αντιδραστήρα, σε περιεκτικότητα 1.5% κ.β για την υδρόλυση της στους 180°C και ισοθερμοκρασιακό χρόνο 6 ώρες. Πράγματι, όπως προκύπτει από τα παρακάτω διαγράμματα η μετατροπή κυτταρίνης καθώς και η απόδοση σε γλυκόζη είναι υψηλότερες όταν η κυτταρίνη υπόκειται σε θερμική προκατεργασία, από ότι όταν απλά ξηραίνεται για τρεις ώρες στους 110°C (σημείο χωρίς έψηση). Το μαύρο σημείο έψηση 2 ημέρες 155°C ανήκει σε πείραμα που πραγματοποιήθηκε σε προηγούμενη διπλωματική εργασία. Οι αυξημένες μετατροπές και αποδόσεις ίσως να οφείλονται στο γεγονός ότι η υψηλή θερμοκρασία λειτουργεί καταλυτικά στη διάσπαση των άκρων της πολυμερικής αλυσίδας της κυτταρίνης.

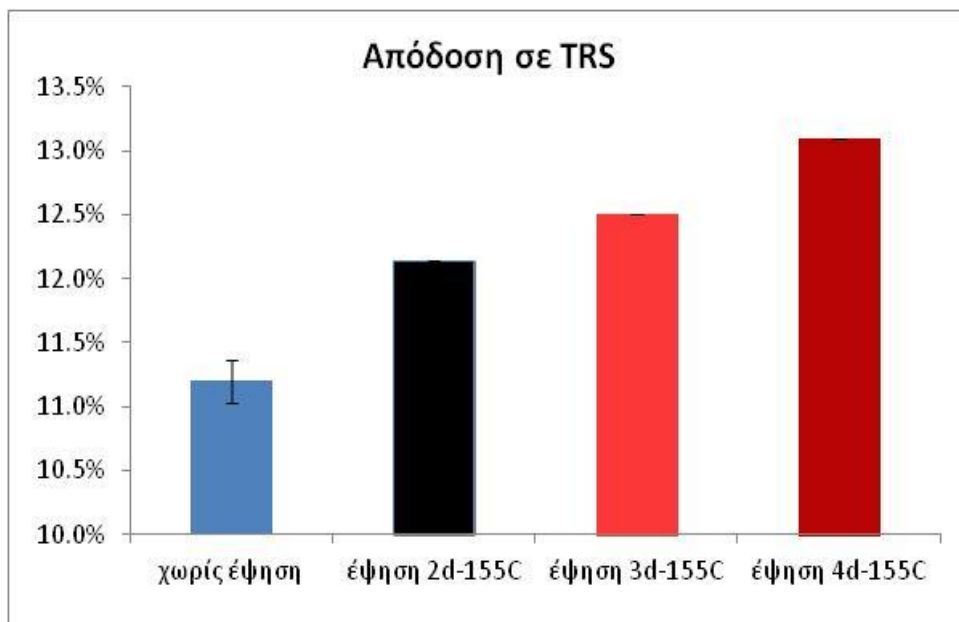
Γίνεται αντιληπτό από τα διαγράμματα ότι για μεγαλύτερη διάρκεια έψησης της κυτταρίνης, η μετατροπή της αυξάνεται γραμμικά. Μικρή αύξηση συμβαίνει και στην απόδοση σε TRS. Η απόδοση σε γλυκόζη όμως εμφανίζεται σταθερά αυξημένη ήδη από τη δεύτερη ημέρα έψησης, γεγονός που υποδηλώνει την ταχεία διάσπαση των άκρων της πολυμερικής αλυσίδας καθώς υφίσταται θερμική κατεργασία.



Διάγραμμα 20: Μετατροπή κυτταρίνης, συνάρτησι του χρόνου έψησης της στους 155°C



Διάγραμμα 21: Απόδοση σε γλυκόζη σε σχέση με το χρόνο έψησης της κυτταρίνης στους 155°C



Διάγραμμα 22: Απόδοση σε TRS σε σχέση με το χρόνο έψησης της κυτταρίνης στους 155°C

4.1.6 Μελέτη της επίδρασης της επεξεργασίας της α-κυτταρίνης – Ανάκτηση/Επαναχρησιμοποίηση στερεού υπολείμματος θερμικής υδρόλυσης

Πραγματοποιήθηκαν 2 πειράματα ανάκτησης της στερεάς μη αντιδρώσας κυτταρίνης. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα στα οποία απεικονίζεται η μετατροπή της κυτταρίνης και οι αποδόσεις σε TRS και γλυκόζη για το αρχικό πείραμα καθώς και για το πείραμα που χρησιμοποιήθηκε η ανακτημένη κυτταρίνη. Παρουσιάζονται επίσης οι συνολικές μετατροπές και αποδόσεις κυτταρίνης από τα δύο πειράματα ανηγμένες στην αρχική ποσότητα αυτής. Στα διαγράμματα επίσης αναγράφονται οι θερμοκρασίες και οι χρόνοι αντίδρασης. Ο τρόπος υπολογισμού των ποσοτήτων αυτών παρουσιάζεται ως εξής:

Για τα πειράματα (ένα ή περισσότερα) από τα οποία ανακτήθηκε η υπολειπόμενη στερεά κυτταρίνη ισχύει:

Η κυτταρίνη κατά την πρώτη υδρόλυση έχει μετατραπεί κατά μάζα:

$$m_1 = m_{\text{κυττ_αρ}\chi_1} * x_1$$

όπου $m_{\text{κυττ_αρ}\chi_1}$ η μάζα της αρχικής κυτταρίνης (που χρησιμοποιήθηκε συνολικά στα αρχικά πειράματα) και x_1 η μετατροπή της.

Επομένως η υπολειπόμενη στερεή κυτταρίνη είναι

$$m_{\text{κυττ_υπ}} = m_{\text{κυττ_αρ}\chi_1} - m_1$$

Για το πείραμα της επανάκτησης ισχύει

$$m_2 = m_{\text{κυττ_υπ}} * x_2$$

όπου m_2 η μάζα στην οποία έχει μετατραπεί το υπολείμμα των αρχικών πειραμάτων και x_2 η μετατροπή του πειράματος ανάκτησης. Συνολικά η κυτταρίνη θα έχει μετατραπεί κατά μάζα:

$$m = m_1 + m_2$$

οπότε η συνολική μετατροπή (για τα αρχικά πειράματα και για το πείραμα ανάκτησης) ανάγεται ως προς την αρχική κυτταρίνη και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$x_{ολ} = \frac{m}{m_{\text{κυττ_αρ}\chi_1}}$$

Τέλος, η μετατροπή του πειράματος ανάκτησης/επαναχρησιμοποίησης ανηγμένη στην αρχική κυτταρίνη υπολογίζεται από τον τύπο:

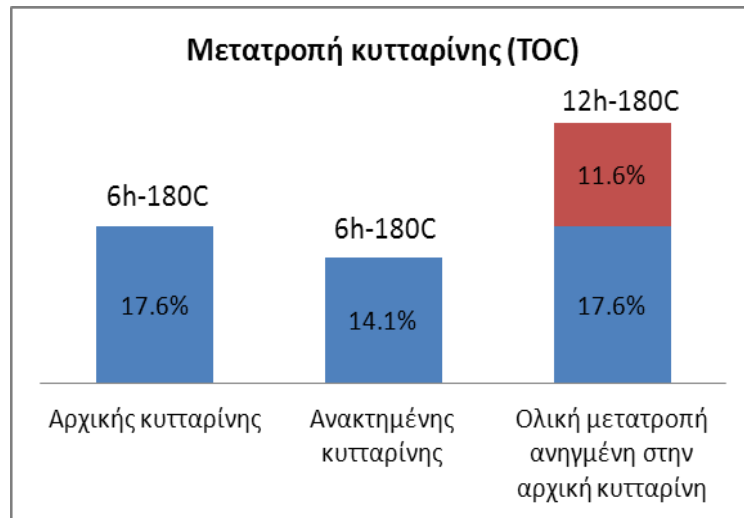
$$x_{2_\text{κυττ_αρ}\chi_1} = x_{ολ} - x_1$$

Με αντίστοιχο τρόπο υπολογίζονται και οι αποδόσεις σε γλυκόζη και ολικά αναγωγικά σάκχαρα ανηγμένες στην αρχική κυτταρίνη.

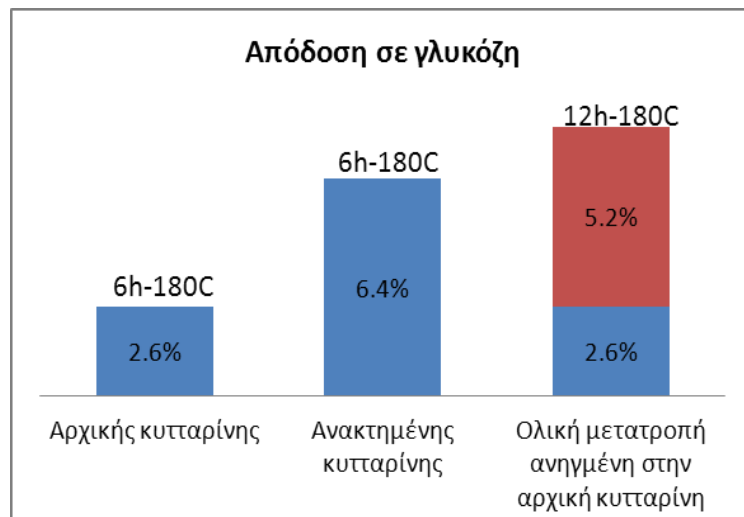
Στα Διαγράμματα 23-26 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από θερμική υδρόλυση πυκνότερων μιγμάτων κυτταρίνης (5%κ.β.) 6h στους 180°C ανακτημένης κυτταρίνης από προγενέστερη υδρόλυσή της 6h στους 180°C. Παρατηρείται ότι ενώ η μετατροπή της ανακτημένης κυτταρίνης είναι ελαφρά μικρότερη από αυτή της αρχικής, καθώς στο παρατεταμένο χρόνο αντίδρασης των 6 ωρών στους 180°C μεγάλο ποσοστό του άμορφου μέρος της έχει ήδη υδρολυθεί, όσον αφορά στη γλυκόζη, οι αποδόσεις της ανακτημένης κυτταρίνης είναι σημαντικά υψηλότερες. Το γεγονός αυτό αποτυπώνεται καλύτερα παρατηρώντας τις αποδόσεις του 2ου πειράματος ανηγμένες ως προς την αρχική κυτταρίνη. Η απόδοσή του σε γλυκόζη είναι διπλάσια, ενώ η απόδοση σε αναγωγικά ζάχαρα είναι παρόμοια και στα δύο πειράματα, γεγονός που υποδεικνύει την μεγαλύτερη επίδραση της προεπεξεργασίας στη γλυκόζη και όχι στα παραγόμενα ολιγομερή των σακχάρων. Παρόμοια συμπεράσματα είχαν εξαχθεί και σε πειράματα προγενέστερης διπλωματικής εργασίας (37) από θερμική υδρόλυση (18h 180°C -1.5%κ.β) ανακτημένης κυτταρίνης από προγενέστερη υδρόλυση (18h 180°C).

Καθώς κατά τα πειράματα σε ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 6 και 18h στους 180°C παρατηρείται σημαντική μείωση του ρυθμού υδρόλυσης, πραγματοποιήθηκε και ένα πείραμα θερμικής υδρόλυσης 1h στους 180°C ανακτημένης κυτταρίνης από προγενέστερη υδρόλυσή της 6h στους 180°C, αναμένοντας να είναι ευκρινέστερη η επίδραση της προκατεργασίας στα αποτελέσματα. Στα Διαγράμματα 27-29 συγκρίνονται, όσον αφορά στην μετατροπή της κυτταρίνης και τις επι μέρους αποδόσεις, τα αποτελέσματα του πειράματος ανάκτησης με αυτά ενός κλασσικού πειράματος θερμικής υδρόλυσης 1h στους 180°C. Όπως αναμένονταν, ο ρυθμός υδρόλυσης ακόμα και για 1h αντίδραση στους 180°C είναι σημαντικά (περισσότερο από 50%) μειωμένος στο πείραμα ανακτημένης κυτταρίνης από αυτό της αρχικής. Αυτό αποτυπώνεται τόσο στην ολική μετατροπή όσο και στην απόδοση σε TRS. Αντίθετα, αν και πολύ μικρή, εν τούτοις διαφαίνεται και σε αυτά τα πειράματα η αύξηση στην απόδοση σε γλυκόζη.

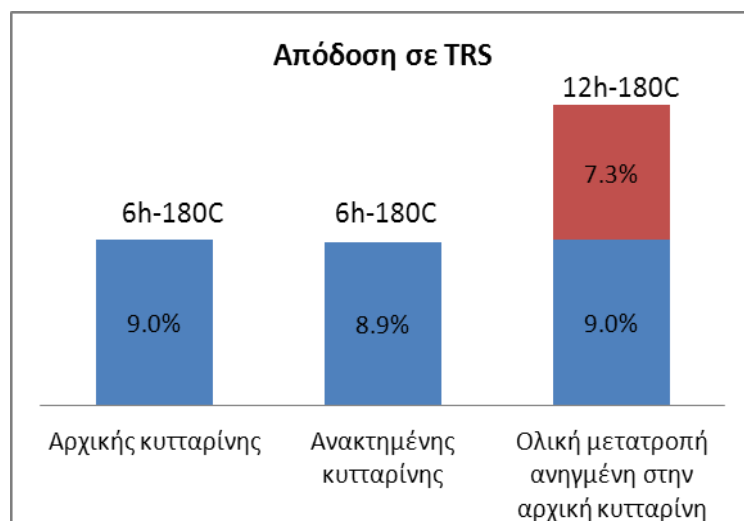
Θερμική Υδρόλυση (6h 180C-5% κυτταρίνη) ανακτημένης κυτταρίνης από προγενέστερη υδρόλυση (6h 180C-5% κυτταρίνη)



Διάγραμμα 23: Μετατροπή κυτταρίνης (TOC), Κυτταρίνη/νερό= 7.85gr/157ml, T=180°C

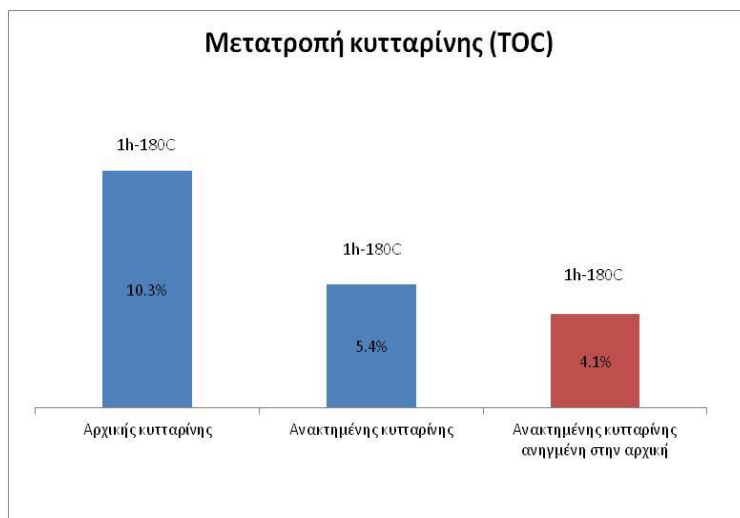


Διάγραμμα 24: Απόδοση σε γλυκόζη (επί της θεωρητικής), Κυτταρίνη/νερό= 7.85gr/157ml, T=180°C

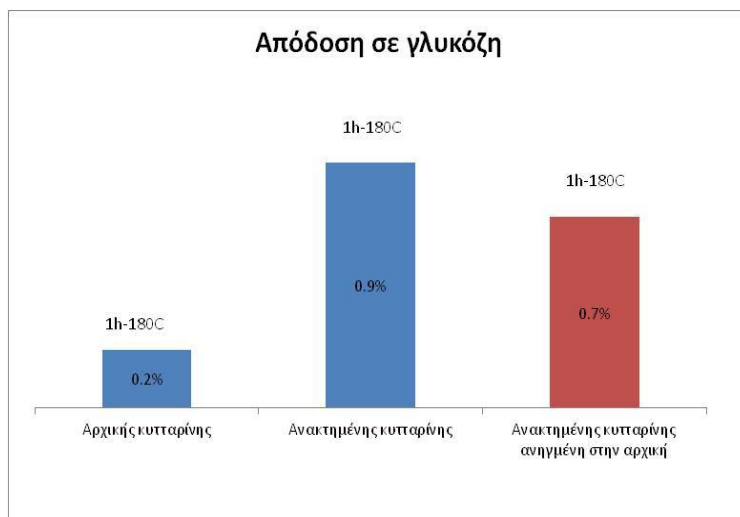


Διάγραμμα 25: Απόδοση σε TRS (επί της θεωρητικής), Κυτταρίνη/νερό= 7.85gr/200ml, T=180°C

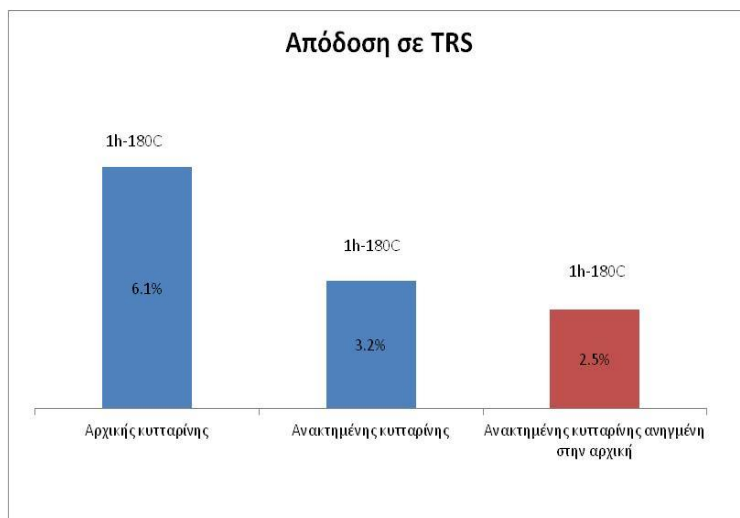
Θερμική Υδρόλυση (1h 180C) ανακτημένης κυτταρίνης από προγενέστερη υδρόλυση (6h 180C)



Διάγραμμα 26: Μετατροπή κυτταρίνης (TOC), Κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, T=180°C



Διάγραμμα 27: Απόδοση σε γλυκόζη (επί της θεωρητικής), Κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, T=180°C



Διάγραμμα 28: Απόδοση σε TRS (επί της θεωρητικής), Κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, T=180°C

4.2 Καταλυτική υδρόλυση α-κυτταρίνης σε ήπιες συνθήκες

4.2.1 Μελέτη της καταλυτικής υδρόλυσης α-κυτταρίνης σε περιεκτικότητα κυτταρίνης 1.5% κ.β.

Τα πειράματα καταλυτικής υδρόλυσης έγιναν με σκοπό τη μελέτη της δραστηριότητας διάφορων υλικών-καταλυτών. Οι συνθήκες των πειραμάτων αυτών ήταν:

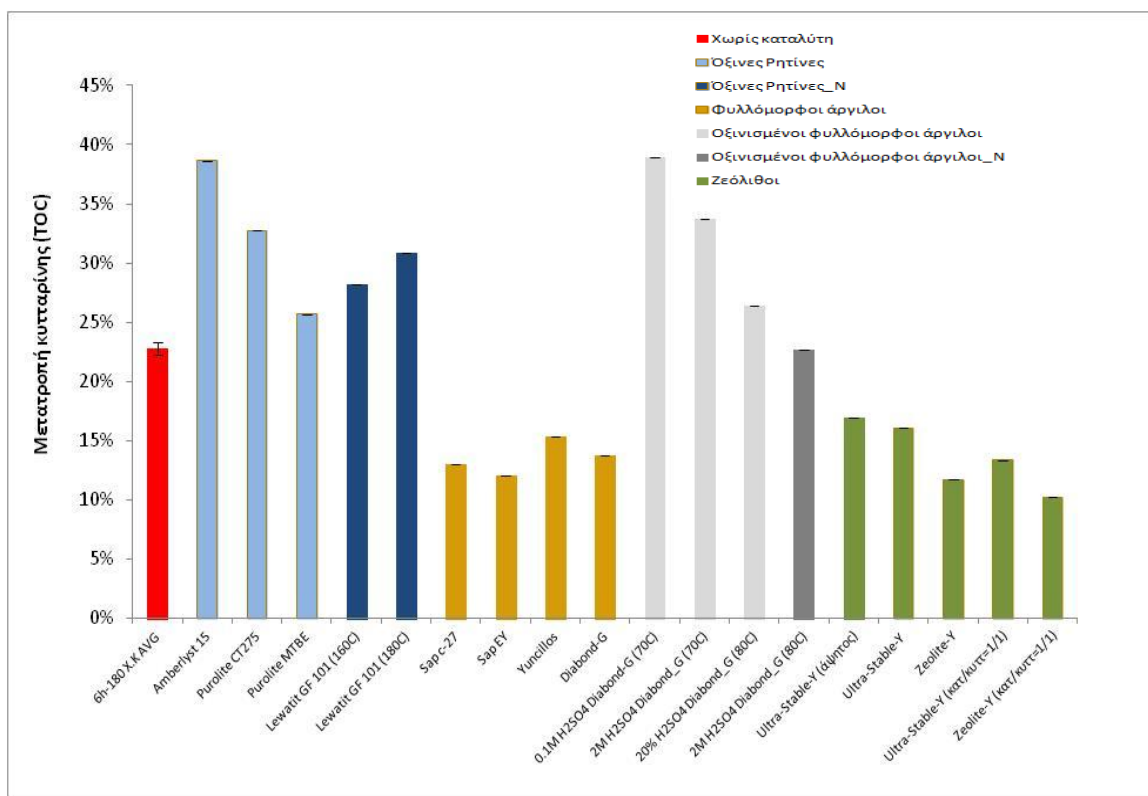
- Θερμοκρασία $T = 180^{\circ}\text{C}$. Ένα πείραμα διενεργήθηκε στους 160°C .
- Περιεκτικότητα αντιδρώντος μείγματος σε κυτταρίνη 1.5 % κ.β.
- Ισοθερμοκρασιακός χρόνος 6h.
- Αναλογία κυτταρίνης-καταλύτη 10/1 και 1/1.

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τριών ειδών. Χρησιμοποιήθηκε μία όξινη ρητίνη, ένας οξιμισμένος φυλλόμορφος μπεντονίτης και δύο ζεόλιθοι. Στα παρακάτω διαγράμματα γίνεται σύγκριση της δραστηριότητάς τους (στήλες: *Όξινες ρητίνες_N*, *Οξιμισμένοι φυλλόμορφοι άργιλοι_N*, *Ζεόλιθοι*) σε μετατροπή κυτταρίνης, απόδοσης σε γλυκόζη και TRS με αυτής της θερμικής υδρόλυσης, δηλαδή χωρίς την παρουσία καταλύτη (στήλη: *χωρίς καταλύτη*). Επίσης παρατίθενται και πληροφορίες από προγενέστερα πειράματα (37) στα οποία είχαν χρησιμοποιηθεί υλικά που ανήκουν στις κατηγορίες των όξινων ρητινών, φυλλόμορφων αργίλων και οξιμισμένων φυλλόμορφων αργίλων, ώστε να δημιουργηθεί μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα για τη δραστηριότητα των υλικών αυτών.

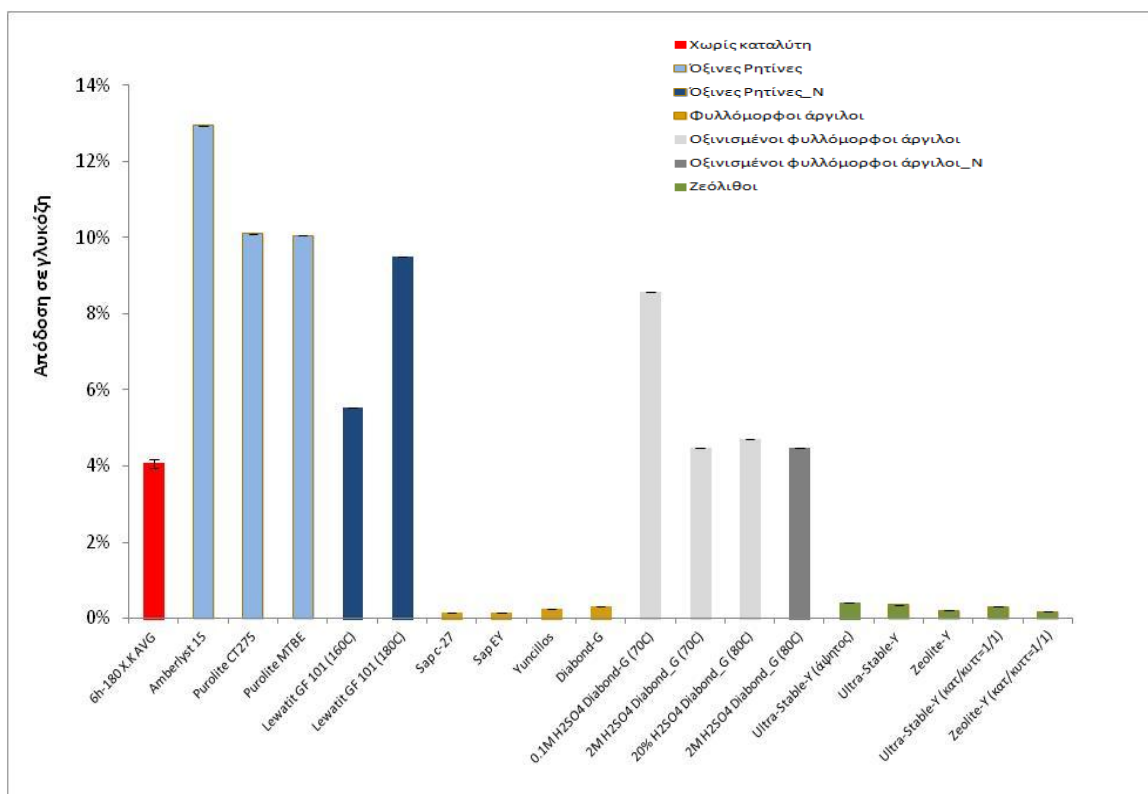
Όπως προκύπτει από τα διαγράμματα για τα πειράματα της παρούσας εργασίας, οι όξινες ρητίνες έχουν την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά με τον Lewatit να πετυχαίνει μετατροπή μεγαλύτερη από 30% έναντι του οξιμισμένου μπεντονίτη (*2M H2SO4 Diabond_G (80C)*), του οποίου η μετατροπή του είναι στα επίπεδα του υδροθερμικού πειράματος. Εν τούτοις ο δραστηκότερος καταλύτης όσον αφορά στις όξινες ρητίνες είναι ο Amberlyst CSP 3 που μελετήθηκε προγενέστερα.

Η ομάδα των ζεόλιθων επιδεικνύει ακόμα χαμηλότερες μετατροπές παρόμοιες με αυτές των φυλλόμορφων αργίλων, με τον Ultra-Stable Zeolite-Y να εμφανίζεται λίγο πιο δραστηκός από τον Zeolite-Y είτε άψητος, είτε ψημένος στους 500°C για 12 ώρες.

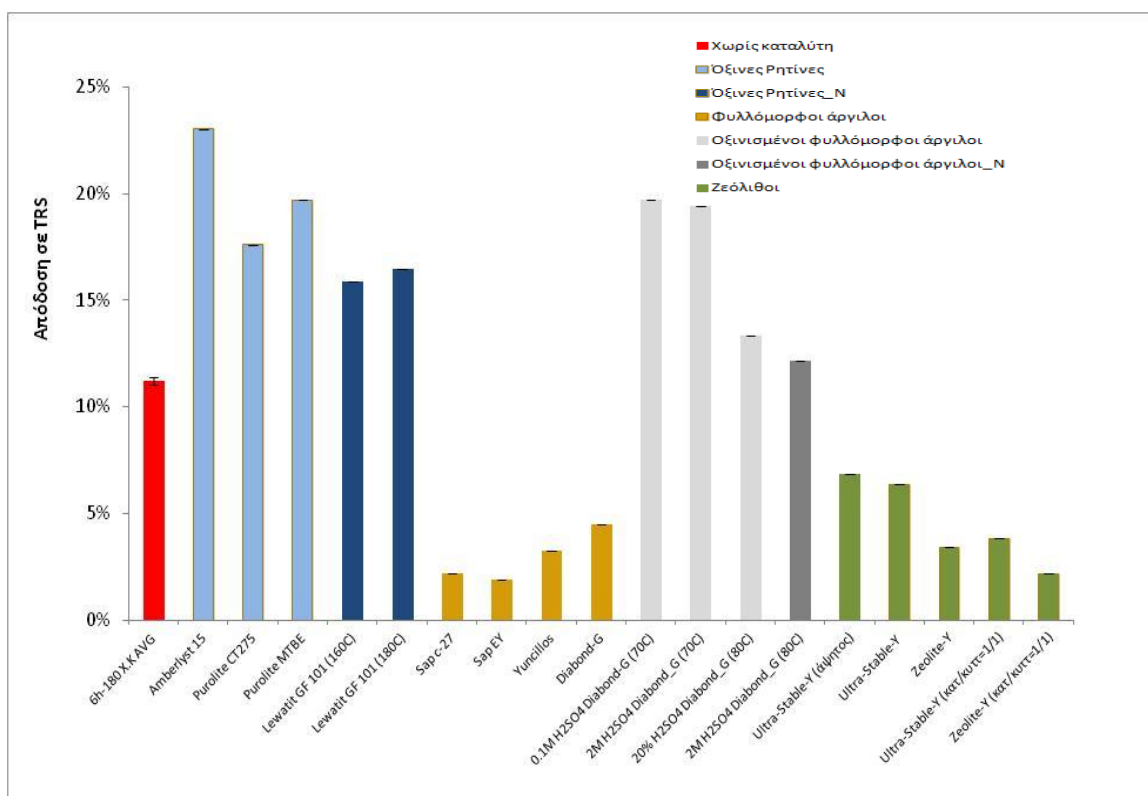
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι οι μετατροπές και οι αποδόσεις των ζεόλιθων είναι μικρότερες και από εκείνες που επιδεικνύει η μη καταλυτική (θερμική) υδρόλυση κυτταρίνης και όπως και με τους φυλλόμορφους αργίλους η ετερογενής υδρόλυση της α-κυτταρίνης φαίνεται να παρεμποδίζεται. Ενδεικτικό είναι το γεγονός ότι όταν αυξάνεται η αναλογία καταλύτη-κυτταρίνης σε 1/1 οι τιμές της μετατροπής και των αποδόσεων είναι ακόμα μικρότερες, το οποίο είναι αναμενόμενο αφού αυξήθηκε η ποσότητα ζεόλιθου και παρεμποδίζεται περισσότερο η αντίδραση. Η εξήγηση στην περίπτωση των ζεολίθων πιθανώς να έγκειται στην τάση αυτών για παραγωγή μη διαλυτών προϊόντων (humins) ιδιαίτερα στα πειράματα που η αναλογία καταλύτη-κυτταρίνης είναι 1/1 (εικόνα 15). Ειδικότερα, ο Zeolite-Y οδηγεί στην παραγωγή περισσότερων humins από ότι ο Ultra-Stable Y.



Διάγραμμα 29: Μετατροπή κυτταρίνης με χρήση καταλυτών: κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, 1:1 T=160°C, 180°C, t=6h



Διάγραμμα 30: Απόδοση σε γλυκόζη με χρήση καταλυτών: κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, 1:1 T=160°C, 180°C, t=6h



Διάγραμμα 31: Απόδοση σε TRS με χρήση καταλυτών: κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, 1:1 T=160°C, 180°C, t=6h



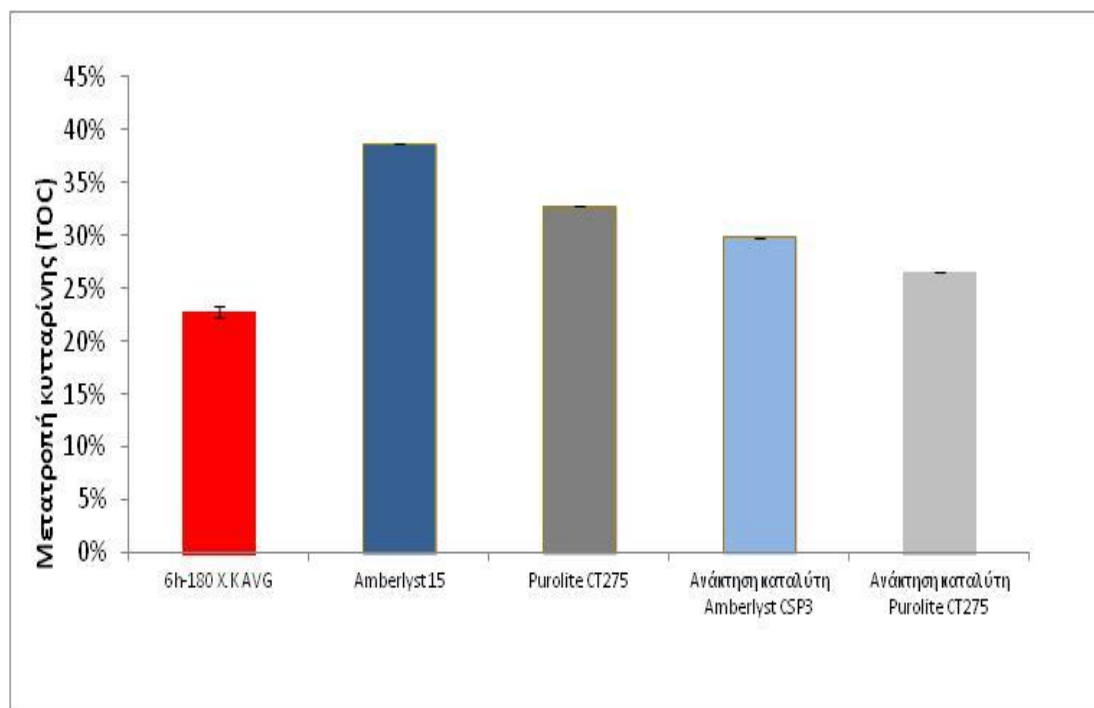
Εικόνα 15: Παραγωγή humins από πείραμα με χρήση καταλύτη Zeolite-Y

4.2.2 Μελέτη της ανάκτησης/επαναχρησιμοποίησης στερεού καταλύτη

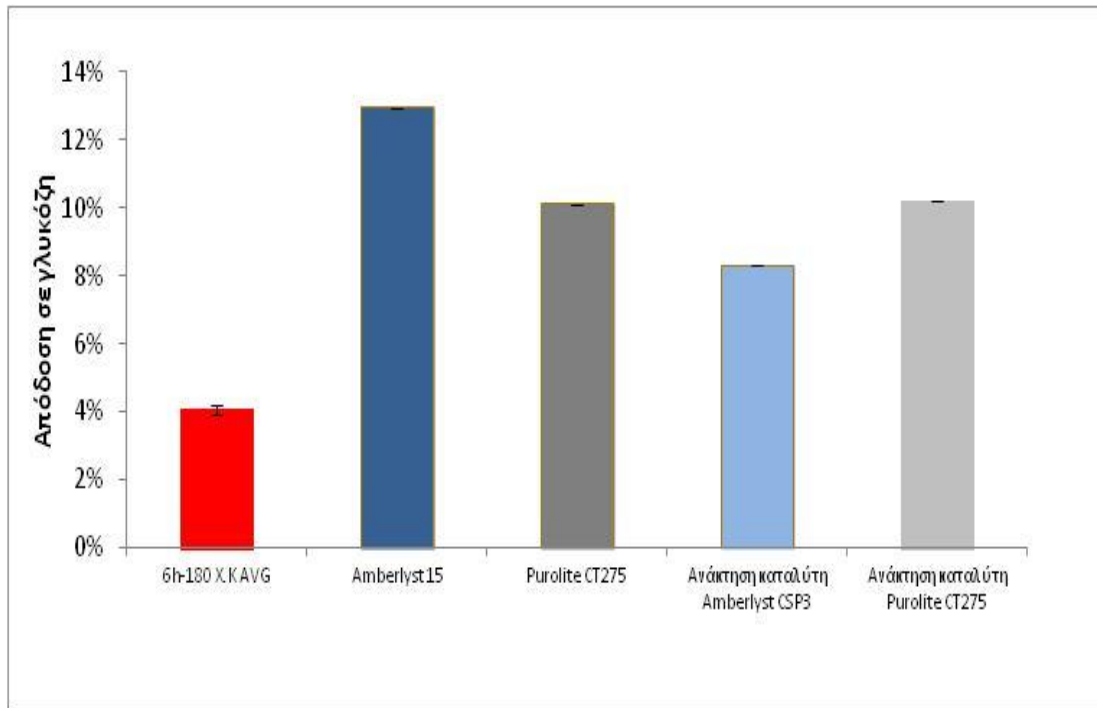
Μέσω δύο καταλυτικών πειραμάτων έγινε μελέτη αποδραστικοποίησης των δύο καταλυτών της ομάδας των όξινων ρητινών, του Amberlyst CSP3 και του Purolite CT275, που είχαν χρησιμοποιηθεί σε προγενέστερα πειράματα (37) και παρουσίασαν υψηλή δραστικότητα. Τα πειράματα ανάκτησης/επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών αυτών πραγματοποιήθηκαν στους 180°C για ισοθερμοκρασιακό χρόνο 6 ώρες και αναλογία καταλύτη-κυτταρίνης 1/10.

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται για τα δύο πειράματα επανάκτησης τα αποτελέσματα της μετατροπής της κυτταρίνης, καθώς και των αποδόσεων σε σάκχαρα και TRS. Επίσης συγκρίνονται τόσο μεταξύ τους όσο και με το αντίστοιχο μη καταλυτικό υδροθερμικό πείραμα. Όσον αφορά στη μετατροπή της κυτταρίνης, παρατηρείται ότι και οι δύο καταλύτες αποδραστικοποιούνται ελαφρώς κατά την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίησή τους, αλλά συγκρινόμενοι με το μη καταλυτικό πείραμα εμφανίζονται ακόμα ενεργοί.

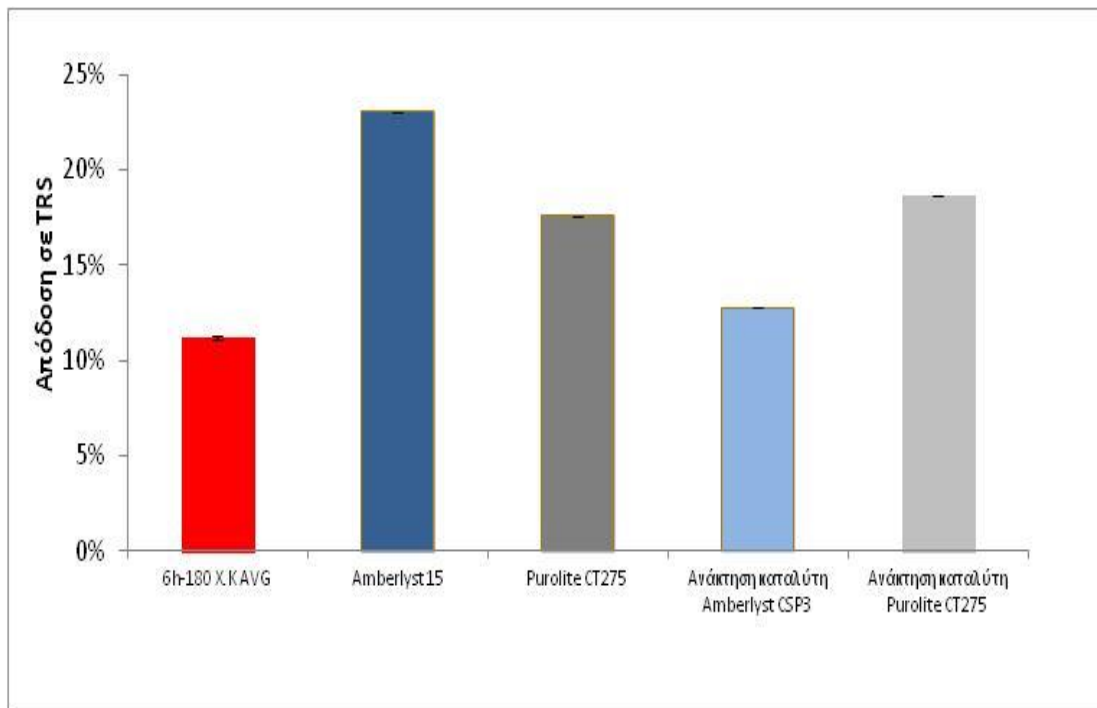
Η αποδραστικοποίηση για τον Amberlyst CSP3 είναι μεγαλύτερη και εμφανής και όσον αφορά στα επιμέρους αποδόσεις σε γλυκόζη και TRS. Η συμπεριφορά του Purolite CT275 όμως είναι διαφορετική στο πείραμα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησής του, καθώς εμφανίζει μεν μειωμένη μετατροπή της κυτταρίνης, ελαφρά μόνο καλύτερη από αυτή του υδροθερμικού πειράματος, εν τούτοις οι αποδόσεις σε γλυκόζη και TRS είναι υψηλές και καθόλου μειωμένες σε σχέση με το αρχικό πείραμα με φρέσκο καταλύτη. Η μικρότερη κοκκομετρία της ρητίνης αυτής πιθανόν την προστάτευσε από τη φυσική φθορά κατά την πειραματική διαδικασία.



Διάγραμμα 32: Σύγκριση καταλυτικής, μη καταλυτικής μετατροπής και επανάκτησης καταλύτη: κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, T=180°C, t=6h



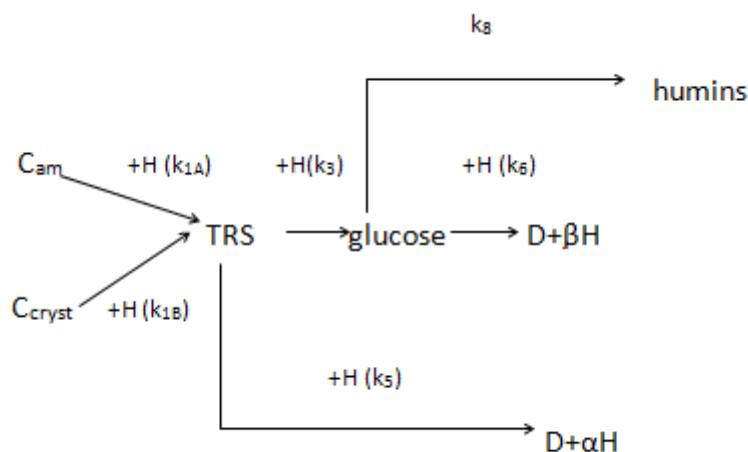
Διάγραμμα 33: Σύγκριση απόδοσης σε γλυκόζη καταλυτικής, μη καταλυτικής υδρόλυσης κυτταρίνης, και επανάκτησης καταλύτη: κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, κυτταρίνη/καταλύτης =10:1, T=180°C, t=6h



Διάγραμμα 34: Σύγκριση απόδοσης σε TRS καταλυτικής, μη καταλυτικής υδρόλυσης κυτταρίνης, και επανάκτησης καταλύτη: κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, κυτταρίνη/καταλύτης =10:1, T=180°C, t=6h

4.3 Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στο κινητικό μοντέλο

Όπως αναφέρθηκε και στην Ενότητα 3, έγινε προσπάθεια προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων αζώτου στο μοντέλο. Έτσι λοιπόν απουσία οξυγόνου το σχήμα 31 απλοποιείται στην παρακάτω μορφή



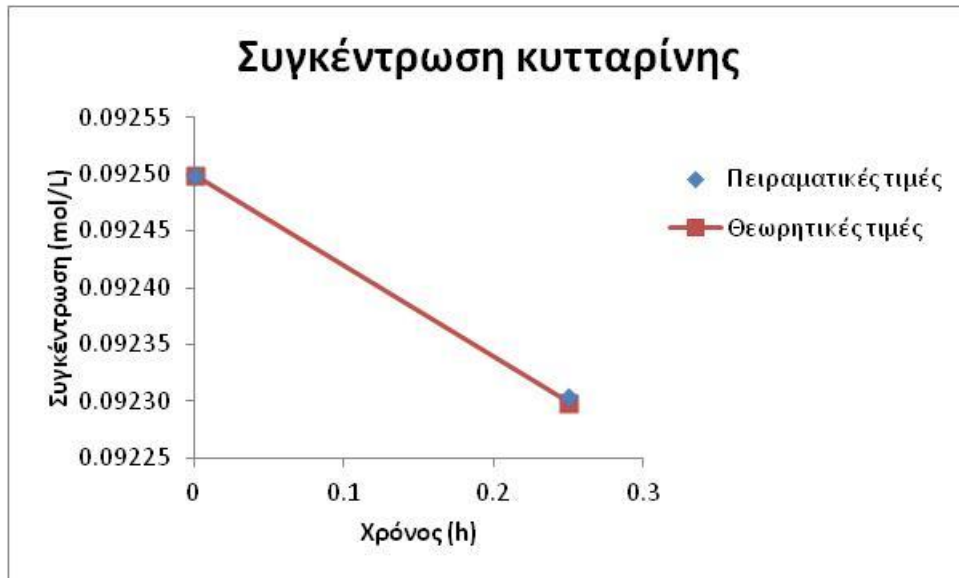
Σχήμα 32: Πρώτη θεώρηση κινητικού μοντέλου παρουσία N_2

Η διεργασία έπρεπε να προσομοιωθεί στις θερμοκρασίες 160°C , 180°C , 190°C γιατί σε αυτές υπήρχαν πειραματικά δεδομένα. Τα πειράματα αυτά (§ 4.1.4) πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία εκτός από ένα που αποτελεί βιβλιογραφική πληροφορία (37). Όπως αναφέρεται και παραπάνω, η διαδικασία αριστοποίησης ξεκίνησε θεωρώντας αντιδράσεις πρώτης τάξης.

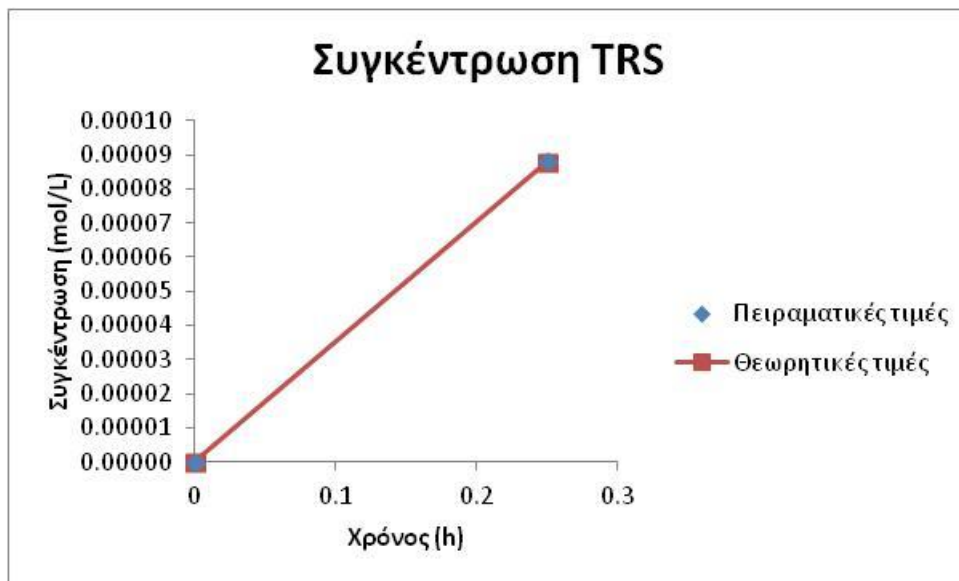
Αρχικά έγινε βελτιστοποίηση στους 160°C θεωρώντας ως παραμέτρους αριστοποίησης τις 6 κινητικές σταθερές και υποθέτοντας $\alpha=\beta=1$. Αρχικές τιμές για κάποιες σταθερές λήφθηκαν από τη βιβλιογραφία (19) ενώ για τις υπόλοιπες (για τις οποίες δεν υπήρχαν πληροφορίες) υποτέθηκαν τυχαίες τιμές στηριζόμενοι ποιοτικά στα αποτελέσματα των πειραμάτων και τις τιμές των συσχετιζόμενων κινητικών σταθερών. Η επεξεργασία των τιμών των μετατροπών και αποδόσεων (μετατροπές μονάδων, μετατροπή σε ισοθερμοκρασιακές μετατροπές/αποδόσεις κτλ) είναι η ίδια με αυτή παρουσιάσας οξυγόνου. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης αριστοποίησης παρουσιάζονται παρακάτω σε μορφή πινάκων και διαγραμμάτων. Οι συγκεντρώσεις είναι όλες σε mol/L.

Πίνακας 8: Πειραματικές και θεωρητικές τιμές για $T=160^\circ\text{C}$ και $\alpha=\beta=1$

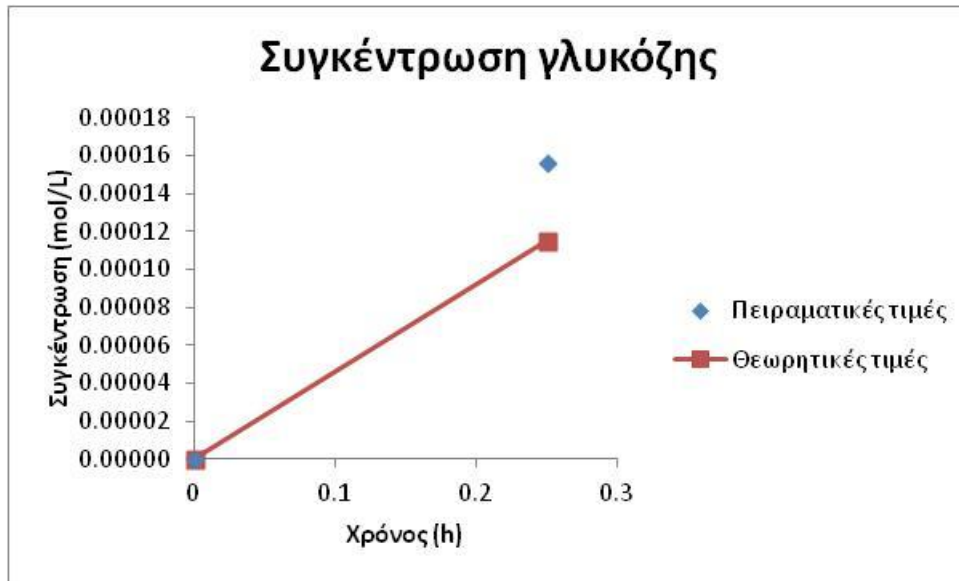
t (hr)	$C_{\text{κυττ}}(\text{πειρ})$	$C_{\text{κυττ}}(\text{θεωρ})$	$C_{\text{TRS}}(\text{πειρ})$	$C_{\text{TRS}}(\text{θεωρ})$	$C_{\text{γλυκ}}(\text{πειρ})$	$C_{\text{γλυκ}}(\text{θεωρ})$	H(πειρ)	H(θεωρ)
0	$9.250 \cdot 10^{-2}$	$9.250 \cdot 10^{-2}$	0	0	0	0	$1.000 \cdot 10^{-7}$	$1.000 \cdot 10^{-7}$
0.25	$9.230 \cdot 10^{-2}$	$9.230 \cdot 10^{-2}$	$8.838 \cdot 10^{-5}$	$8.775 \cdot 10^{-5}$	$1.560 \cdot 10^{-4}$	$1.151 \cdot 10^{-4}$	$6.457 \cdot 10^{-8}$	$1.000 \cdot 10^{-7}$



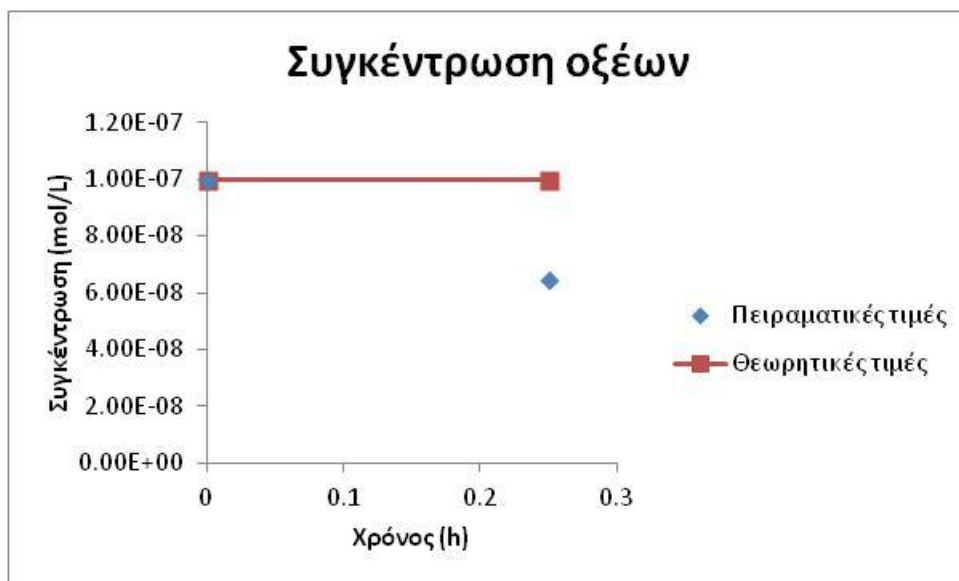
Διάγραμμα 35: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων κυτταρίνης στο μοντέλο για $T=160^{\circ}\text{C}$ και $\alpha=\beta=1$



Διάγραμμα 36: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων TRS στο μοντέλο για $T=160^{\circ}\text{C}$ και $\alpha=\beta=1$



Διάγραμμα 37: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων γλυκόζης στο μοντέλο για $T=160^{\circ}\text{C}$ και $\alpha=\beta=1$



Διάγραμμα 38: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων οξέων στο μοντέλο για $T=160^{\circ}\text{C}$ και $\alpha=\beta=1$

Εδώ να σημειωθεί ότι οι διαφορικές εξισώσεις εκφράζουν με διαφορετικό τρόπο την άμορφη και την κρυσταλλική κυτταρίνη αλλά τα αποτελέσματα της προσομοίωσης προκύπτουν ως ολική κυτταρίνη (C_{kytt}) θεωρώντας ότι κάθε χρονική στιγμή ισχύει:

$$C_{kytt} = C_{am} + C_{cryst}$$

Η παραπάνω προσαρμογή προκύπτει για τις εξής κινητικές σταθερές:

- $k_{1A}=1.75*10^5$
- $k_{1B}=3*10^4$
- $k_3=8*10^7$
- $k_5=10^{-4}$
- $k_6=2*10^{-4}$
- $k_8=3*10^{-4}$

Οι κινητικές σταθερές έχουν μονάδες $\frac{L^n}{mol^n \cdot h}$ όπου n η τάξη της αντίδρασης. Από τα αποτελέσματα που προκύπτουν, παρατηρεί κανείς ότι η αντίδραση έχει φτάσει μέχρι την παραγωγή της γλυκόζης καθώς οι υπόλοιπες σταθερές (k_5 , k_6 , k_8) είναι ουσιαστικά μηδενικές. Για περεταίρω απλοποίηση του μοντέλου το k_8 θεωρήθηκε μηδενικό και γίνεται η υπόθεση ότι τα humins περιέχονται μέσα στα παραπροϊόντα D.

Επειδή το k_3 είναι πολύ μεγάλο δοκιμάστηκαν επίσης και άλλες δύο περιπτώσεις ($\alpha=\beta=0.3$ και $\alpha=\beta=0.5$) με στόχο να μειωθεί η τιμή του. Αυτές οι περιπτώσεις οδήγησαν σε αποτελέσματα που απέχουν ελάχιστα από τα προηγούμενα και παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 9: Πειραματικές και θεωρητικές τιμές για $T=160^\circ\text{C}$ και $\alpha=\beta=0.3$

t (hr)	$C_{\text{κυττ}}$ (πειρ)	$C_{\text{κυττ}}$ (θεωρ)	C_{TRS} (πειρ)	C_{TRS} (θεωρ)	$C_{\text{γλυκ}}$ (πειρ)	$C_{\text{γλυκ}}$ (θεωρ)	H(πειρ)	H(θεωρ)
0	$9.250*10^{-2}$	0.0925	0	0	0	0	$1.000*10^{-7}$	1.000E-07
0.25	$9.230*10^{-2}$	$9.230*10^{-2}$	$8.838*10^{-5}$	$1.968*10^{-4}$	$1.560*10^{-4}$	$5.685*10^{-6}$	$6.457*10^{-8}$	1.000E-07

Πίνακας 10: Πειραματικές και θεωρητικές τιμές για $T=160^\circ\text{C}$ και $\alpha=\beta=0.5$

t (hr)	$C_{\text{κυττ}}$ (πειρ)	$C_{\text{κυττ}}$ (θεωρ)	C_{TRS} (πειρ)	C_{TRS} (θεωρ)	$C_{\text{γλυκ}}$ (πειρ)	$C_{\text{γλυκ}}$ (θεωρ)	H(πειρ)	H(θεωρ)
0	$9.250*10^{-2}$	$9.250*10^{-2}$	0	0	0	0	$1.000*10^{-7}$	1.000E-07
0.25	$9.230*10^{-2}$	$9.230*10^{-2}$	$8.838*10^{-5}$	$8.867*10^{-5}$	$1.560*10^{-4}$	$1.138*10^{-4}$	$6.457*10^{-8}$	1.001E-07

Με $\alpha=\beta=0.3$ επιτεύχθηκε μείωση της τιμής του k_3 , ενώ με $\alpha=\beta=0.5$ λιγότερη μείωση. Πιο συγκεκριμένα για $\alpha=\beta=0.3$:

- $k_{1A}=1.74*10^5$
- $k_{1B}=3.03*10^4$
- $k_3=2.29*10^6$
- $k_5=3.1*10^{-3}$
- $k_6=1.51*10^{-1}$
- $k_8=0$

Ενώ για $\alpha=\beta=0.5$ έχουμε:

- $k_{1A}=1.74 \cdot 10^5$
- $k_{1B}=3.03 \cdot 10^4$
- $k_3=7.85 \cdot 10^7$
- $k_5=3.1 \cdot 10^{-3}$
- $k_6=1.51 \cdot 10^{-1}$
- $k_8=0$

Το επόμενο βήμα ήταν η εύρεση των τιμών των κινητικών παραμέτρων στους 180°C υιοθετώντας αρχικά τις ενέργειες ενεργοποίησης που αναφέρονται τη βιβλιογραφία. Οι κινητικές σταθερές (για κάθε i μονοπάτι) στους 180°C υπολογίστηκαν μέσω της σχέσης:

$$k_i^{180} = \frac{k_i^{160}}{e^{\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{160+273} - \frac{1}{180+273} \right)}}$$

Για τους τρεις παραπάνω συνδυασμούς στους 160°C υπολογίστηκαν τρεις νέοι συνδυασμοί για τους 180°C . Με αυτές τις τιμές έγινε επίλυση των διαφορικών εξισώσεων αλλά τα υπολογιζόμενα προφίλ συγκεντρώσεων για πρώτης τάξης αντίδρασης δεν προσομοιάζαν καθόλου καλά τα πειραματικά δεδομένα για κανέναν από τους τρεις συνδυασμούς και τροποποιήσεις αυτών που δοκιμάστηκαν. Κανένας συνδυασμός δεν μπορούσε να προσαρμοστεί στη μείωση του ρυθμού κατανάλωσης και παραγωγής που πειραματικά παρατηρήθηκε μετά τις 6 ώρες ισοθερμοκρασικής αντίδρασης, καθώς τα αποτελέσματα έδιναν γραμμικά προφίλ, συνεπώς ήταν αναγκαίο να πραγματοποιηθεί προσομοίωση με θεώρηση νιοστής τάξης αντιδράσεων. Έτσι λοιπόν οι διαφορικές εξισώσεις παίρνουν την μορφή:

$$-\frac{dC_{am}}{dt} = k_{1A} C_{am}^{n_{1A}} [H]$$

$$-\frac{dC_{cryst}}{dt} = k_{1B} C_{cryst}^{n_{1B}} [H]$$

$$\frac{dC_{TRS}}{dt} = k_{1A} C_{am}^{n_{1A}} [H] + k_{1B} C_{cryst}^{n_{1B}} [H] - k_3 C_{TRS}^{n_3} [H] - k_5 C_{TRS}^{n_5} ([H]_\infty - [H])$$

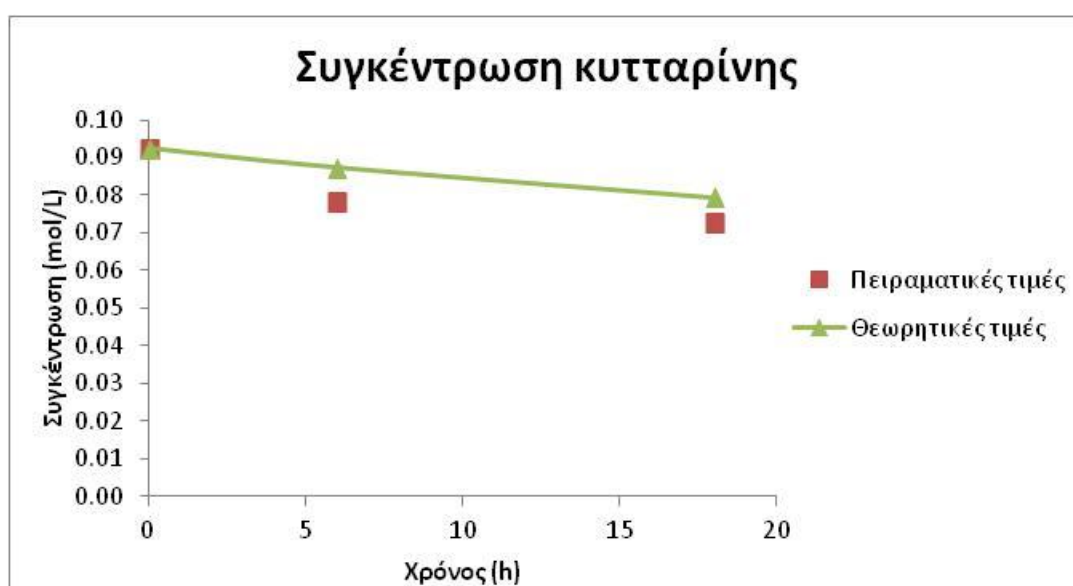
$$\frac{dC_{gluc}}{dt} = k_3 C_{TRS}^{n_3} [H] - k_6 C_{gluc}^{n_6} ([H]_\infty - [H])$$

$$\frac{d[H]}{dt} = \beta k_6 C_{gluc}^{n_6} ([H]_\infty - [H]) + \alpha k_5 C_{TRS}^{n_5} ([H]_\infty - [H])$$

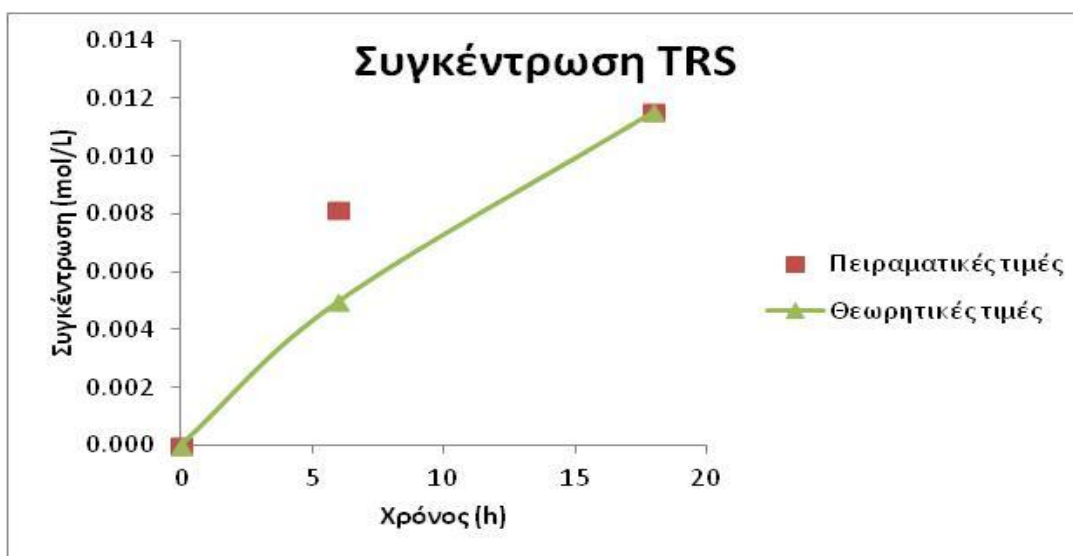
Διατηρώντας σταθερές τις τιμές $k_{1A}=5.94 \cdot 10^5$, $k_{1B}=1.79 \cdot 10^5$, $k_3=7.82 \cdot 10^6$ και $\beta=1$ και αριστοποιώντας τις υπόλοιπες παραμέτρους, η καλύτερη προσαρμογή που επιτεύχθηκε ήταν αυτή που παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα και πίνακες. Όπως μπορεί κάποιος να παρατηρήσει, καλή σχετικά προσαρμογή επιτεύχθηκε για τη συγκέντρωση κυτταρίνης, ενώ στις 6 ώρες η καμπύλη των TRS και της γλυκόζης έχουν σφάλμα και η συγκέντρωση των οξέων δεν έχει προσομοιαστεί σωστά.

Πίνακας 11: Πειραματικές και θεωρητικές τιμές για $T=180^\circ\text{C}$ και $\beta=1$

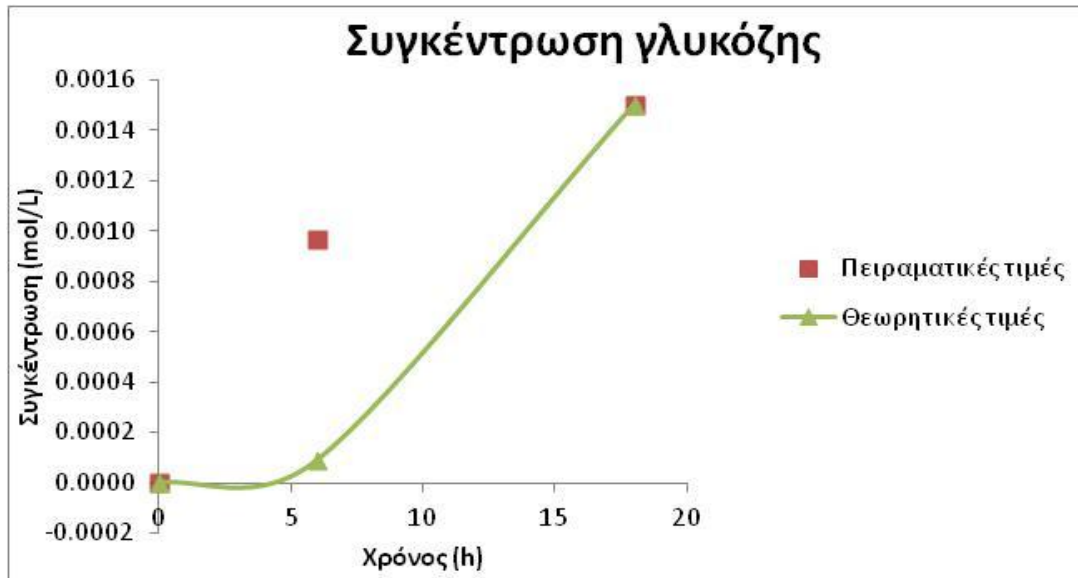
t (hr)	$C_{\text{κυττ}}(\text{πειρ})$	$C_{\text{κυττ}}(\text{θεωρ})$	$C_{\text{TRS}}(\text{πειρ})$	$C_{\text{TRS}}(\text{θεωρ})$	$C_{\text{γλυκ}}(\text{πειρ})$	$C_{\text{γλυκ}}(\text{θεωρ})$	H(πειρ)	H(θεωρ)
0	$9.250 \cdot 10^{-2}$	$9.250 \cdot 10^{-2}$	0	0	0	0	$1.000 \cdot 10^{-7}$	$1.000 \cdot 10^{-7}$
6	$7.839 \cdot 10^{-2}$	$8.744 \cdot 10^{-2}$	$8.158 \cdot 10^{-3}$	$4.967 \cdot 10^{-3}$	$9.670 \cdot 10^{-4}$	$8.997 \cdot 10^{-5}$	$6.310 \cdot 10^{-5}$	$1.000 \cdot 10^{-7}$
18	$7.289 \cdot 10^{-2}$	$7.946 \cdot 10^{-2}$	$1.153 \cdot 10^{-2}$	$1.152 \cdot 10^{-2}$	$1.501 \cdot 10^{-3}$	$1.503 \cdot 10^{-3}$	$6.310 \cdot 10^{-5}$	$1.006 \cdot 10^{-7}$



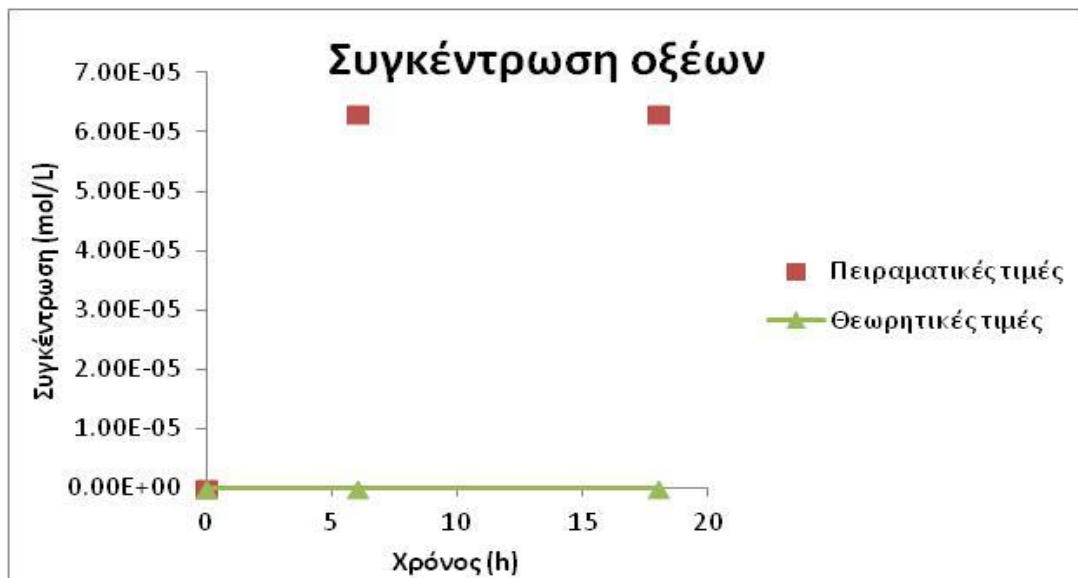
Διάγραμμα 39: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων κυτταρίνης στο μοντέλο για $T=180^\circ\text{C}$ και $\beta=1$



Διάγραμμα 40: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων TRS στο μοντέλο για $T=180^\circ\text{C}$ και $\beta=1$



Διάγραμμα 41: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων γλυκόζης στο μοντέλο για $T=180^{\circ}\text{C}$ και $\beta=1$



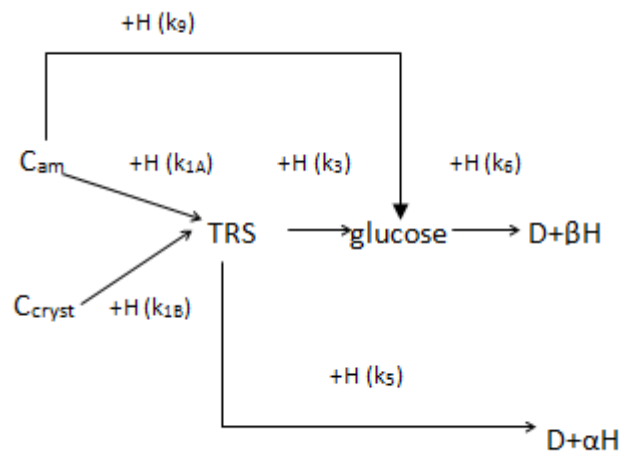
Διάγραμμα 42: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων γλυκόζης στο μοντέλο για $T=180^{\circ}\text{C}$ και $\beta=1$

Η παραπάνω προσομοίωση ισχύει για τις τιμές

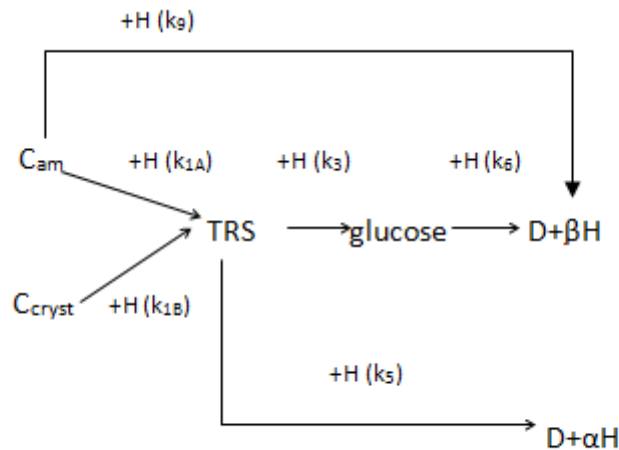
- $k_5=2.483$
- $k_6=116.007$
- $\alpha=1.877$
- $n_{1A}=1.280$
- $n_{1B}=2.073$
- $n_3=1.860$
- $n_5=2.963$
- $n_6=2.942$

Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι το κινητικό μονέλο όπως περιγράφεται υστερεί κύρια ως προς την παραγωγή οξέων. Για την αντιμετώπιση αυτού διερευνήθηκαν δύο εναλλακτικά επιπλέον μονοπάτια στο συνολικό μηχανισμό:

Αρχικά προστέθηκε ο μηχανισμός της παραγωγής γλυκόζης απευθείας από την άμορφη κυτταρίνη (σχήμα 33). Εναλλακτικά δοκιμάστηκε ο μηχανισμός της παραγωγής οξέων απευθείας από την άμορφη κυτταρίνη (σχήμα 34). Μηχανιστικά, η δεύτερη εναλλακτική θα μπορούσε να εξηγηθεί με τη λογική ότι τα πρωτόνια δρουν αρχικά στις άκρες της αλυσίδας σχηματίζοντας οξέα πριν τη σχάση του γλυκοζιτικού δεσμού.



Σχήμα 33: Πρώτη περίπτωση τροποποιημένου μοντέλου



Σχήμα 34: Δεύτερη περίπτωση τροποποιημένου μοντέλου

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων παρουσιάζονται σε μορφή πινάκων και διαγραμμάτων όπως φαίνεται παρακάτω.

Πρώτη περίπτωση

Για την πρώτη περίπτωση οι διαφορικές εξισώσεις λαμβάνουν την μορφή

$$-\frac{dC_{am}}{dt} = k_{1A}C_{am}^{n_{1A}}[H] + k_9C_{am}^{n_9}[H]$$

$$-\frac{dC_{cryst}}{dt} = k_{1B}C_{cryst}^{n_{1B}}[H]$$

$$\frac{dC_{TRS}}{dt} = k_{1A}C_{am}^{n_{1A}}[H] + k_{1B}C_{cryst}^{n_{1B}}[H] - k_3C_{TRS}^{n_3}[H] - k_5C_{TRS}^{n_5}([H]_{\infty} - [H])$$

$$\frac{dC_{gluc}}{dt} = k_3C_{TRS}^{n_3}[H] - k_6C_{gluc}^{n_6}([H]_{\infty} - [H]) + k_9C_{am}^{n_9}[H]$$

$$\frac{d[H]}{dt} = \beta k_6C_{gluc}^{n_6}([H]_{\infty} - [H]) + \alpha k_5C_{TRS}^{n_5}([H]_{\infty} - [H])$$

Διατηρώντας όπως και πριν σταθερές τις τιμές $k_{1A}=5.94 \cdot 10^5$, $k_{1B}=1.79 \cdot 10^5$, $k_3=7.82 \cdot 10^6$ και αριστοποιώντας τις υπόλοιπες μεταβλητές (μαζί με το α και β) το καλύτερο αποτέλεσμα οδηγούσε σε προσαρμογή τριών από τα τέσσερα είδη συγκεντρώσεων ($C_{\text{κυττ}}$, C_{TRS} , $C_{\text{γλυκ}}$, H). Σε κάποιες περιπτώσεις προέκυπτε καλή προσαρμογή της συγκέντρωσης οξέος, αλλά με εκείνο το συνδυασμό τιμών δεν προσαρμοζόταν πχ η συγκέντρωση κυτταρίνης.

Δεύτερη περίπτωση

Για την δεύτερη περίπτωση, κάνοντας την παραδοχή ότι η αντίδραση της άμορφης κυτταρίνης προς την παραγωγή οξέων είναι 1:1, οι διαφορικές εξισώσεις λαμβάνουν την μορφή

$$-\frac{dC_{am}}{dt} = k_{1A}C_{am}^{n_{1A}}[H] + k_9C_{am}^{n_9}[H]$$

$$-\frac{dC_{cryst}}{dt} = k_{1B}C_{cryst}^{n_{1B}}[H]$$

$$\frac{dC_{TRS}}{dt} = k_{1A}C_{am}^{n_{1A}}[H] + k_{1B}C_{cryst}^{n_{1B}}[H] - k_3C_{TRS}^{n_3}[H] - k_5C_{TRS}^{n_5}([H]_{\infty} - [H])$$

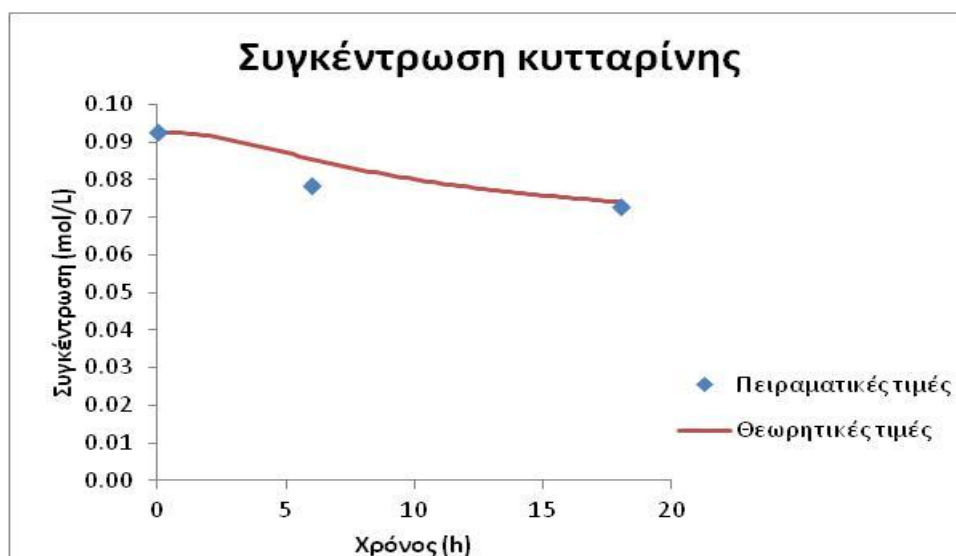
$$\frac{dC_{gluc}}{dt} = k_3C_{TRS}^{n_3}[H] - k_6C_{gluc}^{n_6}([H]_{\infty} - [H])$$

$$\frac{d[H]}{dt} = \beta k_6C_{gluc}^{n_6}([H]_{\infty} - [H]) + \alpha k_5C_{TRS}^{n_5}([H]_{\infty} - [H]) + k_9C_{am}^{n_9}[H]$$

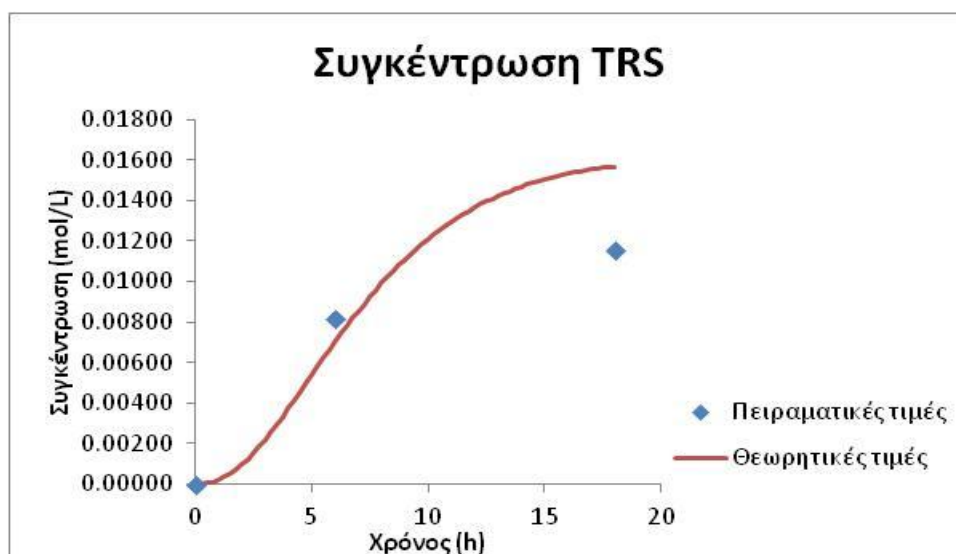
Τα αποτελέσματα της αριστοποίησης για αυτή την περίπτωση προσαρμόζουν ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα συνεπώς η τελική θεώρηση του μηχανιστικού μοντέλου είναι αυτή του Σχήματος 34 το οποίο εμπεριέχει και παραγωγή οξέων απευθείας από την άμορφη κυτταρίνη. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω με τη μορφή πινάκων και διαγραμμάτων.

Πίνακας 12: Πειραματικές και θεωρητικές τιμές που προσομοιάζουν καλύτερα το μοντέλο για $T=180^{\circ}\text{C}$

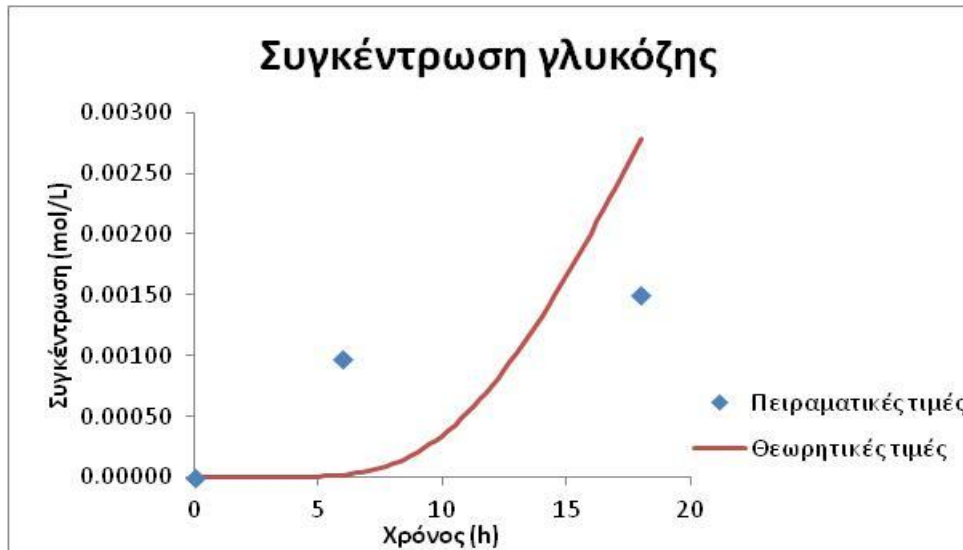
t (hr)	$C_{\text{κυττ}}(\text{πειρ})$	$C_{\text{κυττ}}(\text{θεωρ})$	$C_{\text{TRS}}(\text{πειρ})$	$C_{\text{TRS}}(\text{θεωρ})$	$C_{\text{γλυκ}}(\text{πειρ})$	$C_{\text{γλυκ}}(\text{θεωρ})$	H(πειρ)	H(θεωρ)
0	$9.250 \cdot 10^{-2}$	$9.250 \cdot 10^{-2}$	0	0	0	0	$1.000 \cdot 10^{-7}$	$1.000 \cdot 10^{-7}$
6	$7.839 \cdot 10^{-2}$	$8.545 \cdot 10^{-2}$	$8.158 \cdot 10^{-3}$	$7.021 \cdot 10^{-3}$	$9.670 \cdot 10^{-4}$	$1.922 \cdot 10^{-5}$	$6.310 \cdot 10^{-5}$	$5.099 \cdot 10^{-5}$
18	$7.289 \cdot 10^{-2}$	$7.404 \cdot 10^{-2}$	$1.153 \cdot 10^{-2}$	$1.568 \cdot 10^{-2}$	$1.501 \cdot 10^{-3}$	$2.779 \cdot 10^{-3}$	$6.310 \cdot 10^{-5}$	$6.303 \cdot 10^{-5}$



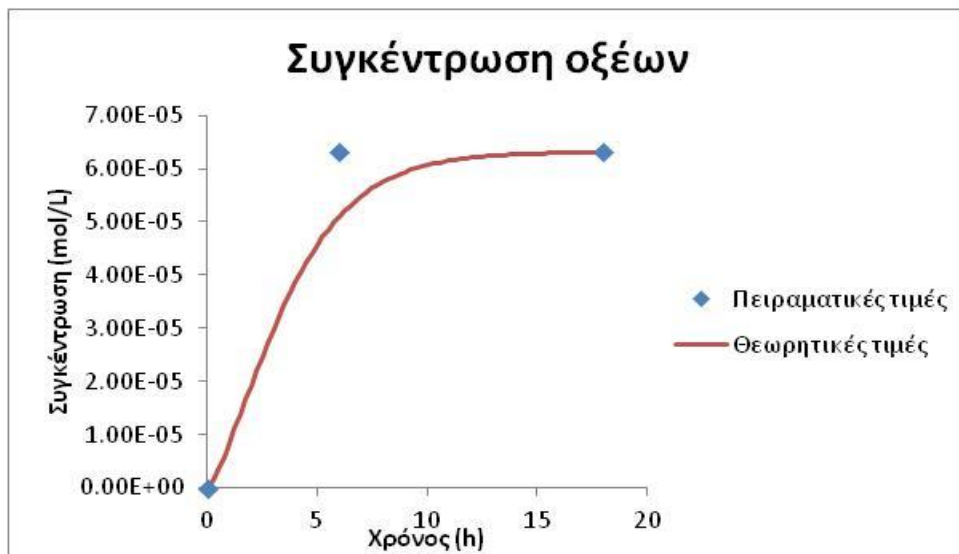
Διάγραμμα 43: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων κυτταρίνης στο μοντέλο για $T=180^{\circ}\text{C}$ και χρήση k_9



Διάγραμμα 44: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων TRS στο μοντέλο για $T=180^{\circ}\text{C}$ και χρήση k_9



Διάγραμμα 45: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων γλυκόζης στο μοντέλο για $T=180^{\circ}\text{C}$ και χρήση k_9



Διάγραμμα 46: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων οξέων στο μοντέλο για $T=180^{\circ}\text{C}$ και χρήση k_9

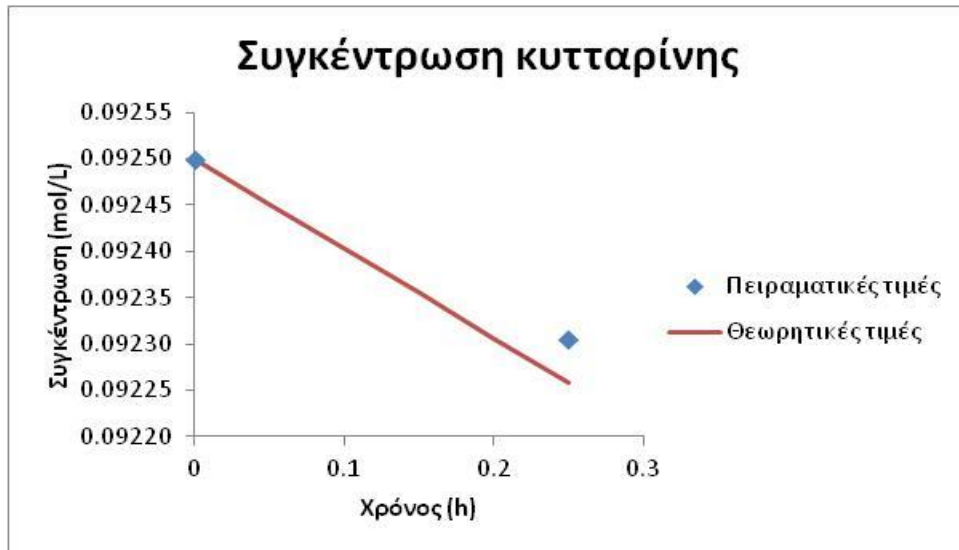
Από τα παραπάνω αποτελέσματα μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι το μοντέλο έχει ισχύ για $T=180^{\circ}\text{C}$. Από αυτή την αριστοποίηση οι τιμές των παραμέτρων που προκύπτουν είναι οι εξής:

- $k_{1A}=5.94*10^5$
- $k_{1B}=1.79*10^5$
- $k_3=7.82*10^6$
- $k_5=3.18*10^{-2}$
- $k_6=856.212$
- $k_9=105.122$
- $\alpha=20$
- $\beta=2$
- $n_{1A}=2.807$
- $n_{1B}=21.413$
- $n_3=3.376$
- $n_5=5.46*10^{-2}$
- $n_6=5.812$
- $n_9=26.940$

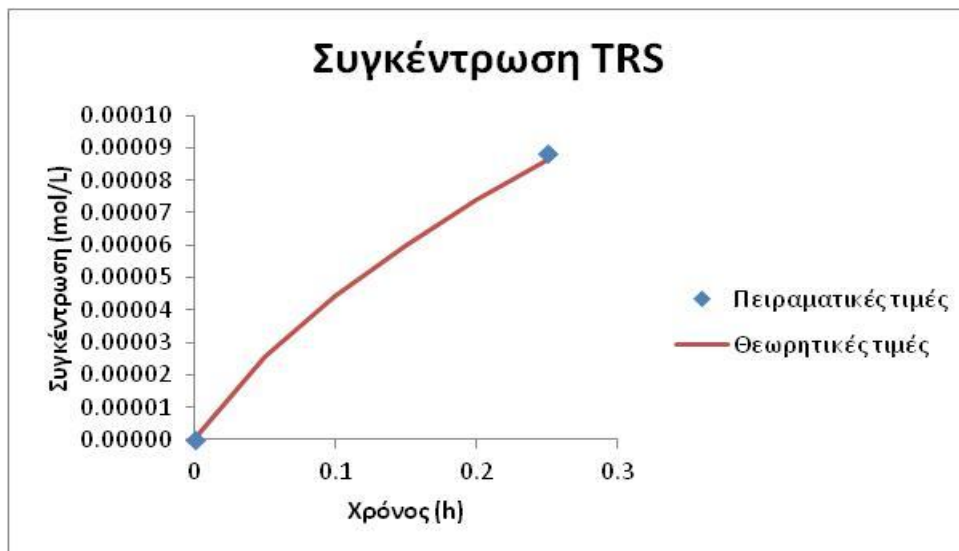
Οι τιμές k_{1A} , k_{1B} , k_3 , α , β διατηρήθηκαν σταθερές κατά τη διάρκεια της αριστοποίησης. Το μοντέλο όμως θα πρέπει να εξηγεί τη συμπεριφορά της υδρόλυσης της κυτταρίνης σε όλες τις θερμοκρασίες. Επομένως μελετήθηκε ξανά η προσομοίωση των αντιδράσεων στους 160°C για νιοστής τάξη αντίδρασης. Οι κινητικές σταθερές υπολογίστηκαν στους 160°C με βάση τις τιμές τους στους 180°C . Στη συνέχεια για τις τάξεις που βρέθηκαν στους 180°C και για τις τιμές k που υπολογίστηκαν στους 160°C επιλύθηκαν οι διαφορικές εξισώσεις και τα θεωρητικά σημεία απείχαν πολύ από τα πειραματικά. Για αυτόν τον λόγο έπρεπε να γίνει εκ νέου αριστοποίηση στους 160°C . Επίσης επειδή η συγκέντρωση των οξέων μεταβάλλεται ελάχιστα από τις 0h στις 0.25h θεωρήθηκε πρακτικά σταθερή ($dH/dt=0$) επομένως έγινε προσαρμογή στις άλλες συγκεντρώσεις ($C_{\text{κυττ}}$, C_{TRS} , $C_{\text{γλυκ}}$). Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σε μορφή πίνακα και διαγραμμάτων.

Πίνακας 13: Θεωρητικές και πειραματικές τιμές για $T=160^{\circ}\text{C}$ για αντιδράσεις νιοστής τάξης

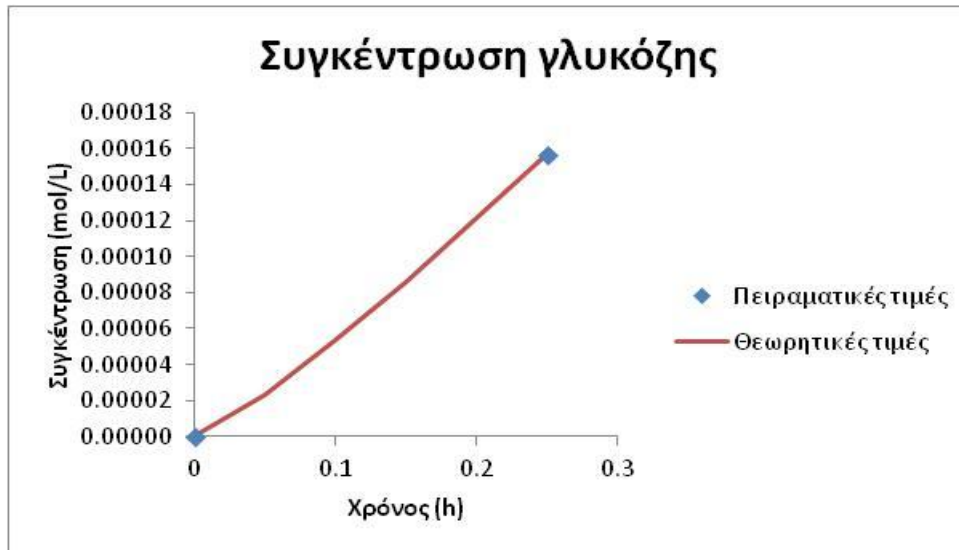
t (hr)	$C_{\text{κυττ}}$ (πειρ)	$C_{\text{κυττ}}$ (θεωρ)	C_{TRS} (πειρ)	C_{TRS} (θεωρ)	$C_{\text{γλυκ}}$ (πειρ)	$C_{\text{γλυκ}}$ (θεωρ)
0	$9.250*10^{-2}$	$9.25*10^{-2}$	0	0	0	0
0.25	$9.230*10^{-2}$	$9.226*10^{-2}$	$8.838*10^{-5}$	$8.618*10^{-5}$	$1.560*10^{-4}$	$1.567*10^{-4}$



Διάγραμμα 47: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων κυτταρίνης στο μοντέλο για $T=160^{\circ}\text{C}$, αντιδράσεις νιοστής τάξης και χρήση k_9



Διάγραμμα 48: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων TRS στο μοντέλο για $T=160^{\circ}\text{C}$, αντιδράσεις νιοστής τάξης και χρήση k_9



Διάγραμμα 49: Προσαρμογή πειραματικών δεδομένων συγκεντρώσεων γλυκόζης στο μοντέλο για $T=160^{\circ}\text{C}$, αντιδράσεις νιοστής τάξης και χρήση k_9

Η προσαρμογή αυτή προέκυψε κρατώντας σταθερές τις τιμές:

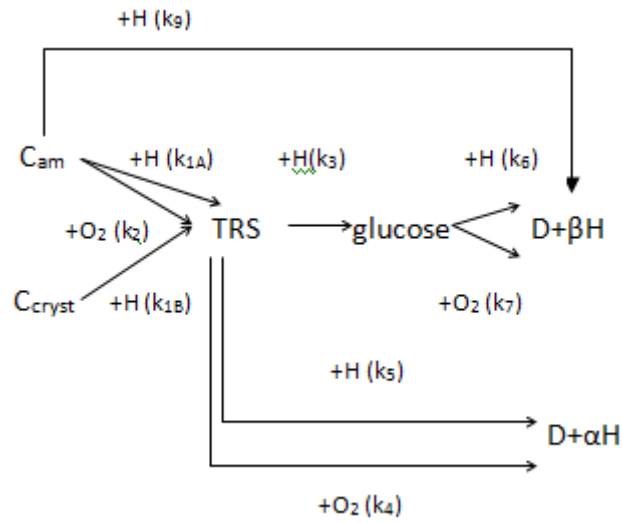
- $k_5=5 \cdot 10^{-12}$
- $k_6=5 \cdot 10^{-12}$
- $k_9=5 \cdot 10^{-12}$
- $\alpha=20$
- $\beta=2$
- $n_5=4.399 \cdot 10^{-2}$
- $n_6=17.547$
- $n_9=32.136$

Οι υπόλοιπες τιμές αριστοποιήθηκαν και η παραπάνω προσομοίωση ισχύει για τις εξής αριστοποιημένες τιμές:

- $k_{1A}=2.03 \cdot 10^4$
- $k_{1B}=1.47$
- $k_3=6.2 \cdot 10^4$
- $n_{1A}=0.223$
- $n_{1B}=0.086$
- $n_3=0.228$

Από τα παραπάνω διαγράμματα είναι εμφανές ότι θεωρώντας πλέον κινητικό μοντέλο ν-οστής τάξης, για το πρώτο βασικό σκέλος του μηχανισμού (υδρόλυση της κυτταρίνης προς παραγωγή TRS και γλυκόζης) το οποίο μπορεί να απομονωθεί και να μελετηθεί τα πρώτα λεπτά ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης στους 160°C παρουσία αδρανούς ατμόσφαιρας N_2 , οι τελικές κινητικές παράμετροι που υπολογίστηκαν το προσομοιάζουν πολύ καλά.

Επιπρόσθετα, ο συνολικός μηχανισμός της θερμικής υδρόλυσης της α-κυτταρίνης έχει αποκτήσει πλέον την κάτωθι μορφή και μπορεί να περιγραφεί με κινητικό μοντέλο ν-οστής τάξης και όχι με ψευτοπρώτης τάξης που συνήθως λαμβάνεται στη βιβλιογραφία:



Σχήμα 35: Τελική θεώρηση του μηχανισμού θερμικής υδρόλυσης της α-κυτταρίνης. Κινητικό μοντέλο ν-οστής τάξης.

5. Συμπεράσματα

Τα πειράματα θερμικής υδρόλυσης της α-κυτταρίνης που πραγματοποιήθηκαν επιβεβαίωσαν τόσο οι πειραματικές τιμές, όσο και τα συμπεράσματα που είχαν εξαχθεί από προηγούμενη διπλωματική εργασία (37). Συνοπτικά, επιβεβαιώθηκαν τα εξής:

- Εξάρτηση της μετατροπής της α-κυτταρίνης καθώς και των αποδόσεων σε TRS και γλυκόζη από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης.
- Επιβράδυνση του ρυθμού υδρόλυσης κυρίως μετά τις έξι ώρες.
- Παραμπόδιση της αντίδρασης υδρόλυσης από τα υγρά προϊόντα.
- Μείωση της μετατροπής και των αποδόσεων με αύξηση της περιεκτικότητας της κυτταρίνης
- Η παρουσία οξυγόνου ευνοεί τη συνολική μετατροπή καθώς και τις αποδόσεις σε TRS και γλυκόζη
- Η θερμική γήρανση (ageing) στους 155°C της αρχικής κυτταρίνης ευνοεί τη συνολική μετατροπή καθώς και τις αποδόσεις σε TRS και γλυκόζη
- Επιπρόσθετα, η ανάκτηση και επανυδρόλυση του στερεού υπολείμματος της κυτταρίνης ευνοεί μόνο την απόδοση του 2ου πειράματος σε γλυκόζη, η οποία εμφανίζεται πιο ευαίσθητη στις τροποποιήσεις της πρώτης ύλης.

Η μελέτη της έκπλυσης της κυτταρίνης που δεν έχει αντιδράσει οδήγησε στο συμπέρασμα της ύπαρξης ροφημένων προϊόντων σε αυτήν, στα οποία πιθανόν οφείλεται η παρατηρούμενη παρεμπόδιση από τα υγρά προϊόντα.

Όσον αφορά στο ρόλο του οξυγόνου, τα πειράματα σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου και η μελέτη του pH υποδεικνύουν ότι το οξυγόνο είναι αυτό που ευνοεί τον σχηματισμό των οξέων κύρια σε μικρούς χρόνους αντίδρασης τα οποία με τη σειρά τους δρουν καταλυτικά για τη θερμική υδρόλυση της κυτταρίνης.

Η μελέτη της ετερογενούς υδρόλυσης της κυτταρίνης παρουσία όξινης ρητίνης και οξινισμένου φυλλόμορφου μπεντονίτη που δοκιμάστηκαν, δεν επέδειξε αποτελέσματα καλύτερα των προγενέστερων καταλυτικών πειραμάτων για τις ίδιες κατηγορίες υλικών.

Η ομάδα των ζεολίθων επιδεικνύει ακόμα χαμηλότερες μετατροπές, παρόμοιες, αν και λίγο καλύτερες, από αυτές των φυλλόμορφων αργίλων. Η ετερογενής υδρόλυση της α-κυτταρίνης φαίνεται να παρεμποδίζεται από το υλικό εξαιτίας της αυξημένης παραγωγής μη διαλυτών προϊόντων (humins), ιδιαίτερα στα πειράματα που η αναλογία καταλύτη-κυτταρίνης είναι 1/1

Η μελέτη αποδραστικοποίησης των πιο δραστικών όξινων ρητινών που έχουν μελετηθεί στην ετερογενή υδρόλυση της α-κυτταρίνης (Amberlyst CSP3, Purolite CT275) υποδεικνύει ότι οι καταλύτες είναι ακόμα ενεργοί μετά την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίησή τους. Η αποδραστικοποίηση για τον λιγότερο δραστικό καταλύτη (Purolite CT275) είναι μικρότερη (19% έναντι 23% για τον Amberlyst CSP3) ο οποίος μάλιστα διατηρεί την απόδοσή του όσον αφορά στη γλυκόζη και στα TRS.

Αξιοποιώντας τα πειραματικά δεδομένα και τα ανωτέρω συμπεράσματα προτείνεται ένας μηχανισμός της θερμικής υδρόλυσης της α-κυτταρίνης. και αναπτύχθηκε το κινητικό μοντέλο που τον περιγράφει.

Για το πρώτο βασικό σκέλος του μηχανισμού (υδρόλυση της κυτταρίνης προς παραγωγή TRS και γλυκόζης) το οποίο απομονώθηκε και μελετήθηκε τα πρώτα λεπτά ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης στους 160°C παρουσία αδρανούς ατμόσφαιρας N₂, οι τελικές κινητικές παράμετροι που αριστοποιήθηκαν με τη μέθοδο Simplex και το προσομοιάζουν ικανοποιητικά είναι:

- $k_{1A}=2.03 \cdot 10^4$
- $k_{1B}=1.47$
- $k_3=6.2 \cdot 10^4$
- $n_{1A}=0.223$
- $n_{1B}=0.086$
- $n_3=0.228$

Η ικανοποιητική προσαρμογή των υπολογιζόμενων τιμών στα δεδομένα των πειραμάτων σε αδρανή ατμόσφαιρα τόσο στους 160°C και 180°C, υποδεικνύει ότι το κινητικό μοντέλο είναι ν-οστής τάξης και όχι ψευτοπρώτης τάξης που συνήθως απαντάται στη βιβλιογραφία. Επιπρόσθετα, η τελική θεώρηση του μηχανιστικού μοντέλου είναι αυτή του Σχήματος 35 το οποίο εμπεριέχει και παραγωγή οξέων απευθείας από την άμορφη κυτταρίνη.

6. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- Για την καλύτερη μελέτη της δράσης των παρεμποδιστών της υδρόλυσης είναι απαραίτητη η ανάλυση και ταυτοποίηση των δειγμάτων μέσω υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC) για εξέταση και άλλων χημικών ομάδων στα προϊόντα. Έτσι θα μπορέσει να αξιολογηθεί το ολοκληρωμένο κινητικό μοντέλο της υδρόλυσης της κυτταρίνης.
- Για την καλύτερη μελέτη της δομής της κυτταρίνης και για την εύρεση των παραμέτρων που επηρεάζουν τη μετατροπή της είναι αναγκαία η μελέτη της δομής της σε όργανο περίθλασης ακτίνων Χ (XRD).
- Πραγματοποίηση και άλλων πειραμάτων σε ατμόσφαιρα αζώτου και σε περισσότερους ισοθερμοκρασιακούς χρόνους ώστε να αποκτηθεί μία εικόνα για το πλήρες προφίλ συγκεντρώσεων κυτταρίνης, TRS, γλυκόζης και οξέων σε σχέση με το χρόνο που θα έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη ανάπτυξη του κινητικού μοντέλου σε ατμόσφαιρα αζώτου.
- Ολική, ταυτόχρονη προσομοίωση του μηχανισμού των αντιδράσεων υδρόλυσης της κυτταρίνης και για τις 4 θερμοκρασίες (160°C, 170°C, 180°C, 190°C) για τις οποίες υπάρχουν πειραματικά δεδομένα. Βελτιστοποίηση δηλαδή, και προσαρμογή των θεωρητικών τιμών στις πειραματικές ταυτόχρονα για τις 4 θερμοκρασίες και εύρεση των κατάλληλων ενεργειών ενεργοποίησης και συνεπώς των κινητικών σταθερών.

7. Παράρτημα

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ

No	ΗΜ/ΝΙΑ	ΠΕΙΡΑΜΑ	T [°C]	t Ισο/κός [h]	t Ολικός [min]	pH	Μετατροπή κυτ/νης [ΣΤΑΘΜΙΚΟ]	Μετατροπή κυτ/νης [ΤΟC]	Διαφορά Μεθόδων Μέτρησης Μετατροπής	Επιλεγόμενη Μετατροπή [ΤΟC]	Απόδοση επί της θεωρητικής σε Γλυκόζη	Επιλεγόμενη απόδοση σε Γλυκόζη	Απόδοση επί της θεωρητικής σε TRS	Επιλεγόμενη απόδοση σε TRS
ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ/ΝΕΡΟ: 3gr/200ml, T = 160 - 190°C, t = 0 - 18h														
94	14/5/2014	6h-180C (3η επ.)	180	6	458	3,56	29,7%	22,2%	7,50%	22,8%	3,9%	4,1%	11,0%	11,2%
96	20/5/2014	6h-180C (4η επ.)	180	6	458	3,51	30,9%	23,4%	7,57%		4,1%		11,4%	
98	26/5/2014	6h-180C (5η επ.)	180	6	454	3,43	-	22,8%	-		4,2%		11,2%	
93A	13/5/2014	6h-180C Χ.Κ για χρήση διηθηματος σε 93B	180	6	456		27,73%	22,1%	5,64%		3,7%		12,2%	
90	6/5/2014	3h-190C Χ.Κ (3η επ.)	190	3	284	3,5	30,03%	20,0%	10,0%	20,0%	3,3%	3,3%	11,0%	11,0%
ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ/ΝΕΡΟ: 10gr/200ml, 20gr/200ml														
97	22/5/2014	6h-180C 5% κυτταρίνη (2η επ.)	180	6	471	3,23		18,1%		18,1%	2,6%	2,6%	10,9%	10,9%
86	24/4/2014	6h-180C 10% κυτταρίνη (1η επ.)	180	6	481	3,46	19,6%	12,4%	7,1%	13,4%	1,5%	1,7%	6,5%	7,6%
101	28/5/2014	6h-180C 10% κυτταρίνη (2η επ.)	180	6	483	3,39		14,4%			1,9%		8,7%	
ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΤΕΡΕΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ/ΝΕΡΟ: 3gr/200ml, 10gr/200ml, T = 180°C,														
95	16/5/2014	1h-180C κυτ. π.93A, π.94	180	1	460	4,70	12,0%	5,4%	6,6%	5,4%	0,9%	0,9%	3,2%	3,2%

No	ΗΜ/ΝΙΑ	ΠΕΙΡΑΜΑ	T [°C]	t Ισο/κός [h]	t Ολικός [min]	pH	Μετατροπή κυτ/νης [ΣΤΑΘΜΙΚΟ]	Μετατροπή κυτ/νης [ΤΟC]	Διαφορά Μεθόδων Μέτρησης Μετατροπής	Επιλεγόμενη Μετατροπή [ΤΟC]	Απόδοση επί της θεωρητικής σε Γλυκόζη	Επιλεγόμενη απόδοση σε Γλυκόζη	Απόδοση επί της θεωρητικής σε TRS	Επιλεγόμενη απόδοση σε TRS
95 ΟΛΟ			180	7				26,3%		26,3%	4,5%	4,5%	14,1%	14,1%
89	30/4/2014	6h-180 5% κυττ, π.78	180	6	461	3,23	18,5%	14,1%	4,4%	14,1%	6,4%	6,4%	8,9%	8,9%
89 ΟΛΟ			180	12				29,2%		29,2%	7,9%	7,9%	16,3%	16,3%
ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΔΙΗΘΗΜΑΤΟΣ, ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ/ΔΙΗΘΗΜΑ: 3gr/200ml														
93B	13/5/2014	6h-180C X.K με χρήση διηθ/τος 93A	180	6	459	3,4%		33,6%		33,6%	4,3%	4,3%	14,8%	14,8%
93B NEA							28,3%	18,5%	9,80%	18,5%	1,2%	1,2%	7,0%	7,0%
ΑΔΡΑΝΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ N2 ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ/ΝΕΡΟ: 3gr/200ml														
99	27/5/2014	A-K-160C X.K inert atm N2	160	0	81	7,34	10,1%	1,9%	8,13%	1,9%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
105	30/5/2014	0.25h-160C X.K. inert atm N2	160	0,25	97	7,53	9,4%	2,1%	7,25%	2,1%	0,3%	0,3%	0,2%	0,2%
100	27/5/2014	A-K-170C X.K inert atm N2	170	0	130	7,44	9,73%	2,5%	7,25%	2,5%	0,2%	0,2%	0,4%	0,4%
104	30/5/2014	A-K-170C X.K inert atm N2 (1 ^η επ.)	170	0	91	7,02	9,6%	2,4%	7,28%	2,4%	0,2%	0,2%	0,4%	0,4%
102	29/5/2014	A-K-180C X.K inert atm N2	180	0	105	6,31	12,1%	3,1%	9,1%	3,1%	0,2%	0,2%	0,8%	0,8%
107	10/6/2014	18h-180C X.K. Inert atm N2	180	18	1178	3,58	33,7%	24,3%	9,4%	24,3%	1,7%	1,7%	12,0%	12,0%
103	29/5/2014	A-K-190C X.K inert atm N2	190	0	103	6,29	13,6%	3,8%	9,8%	3,8%	0,2%	0,2%	1,3%	1,3%
106	2/6/2014	0.25h-190C X.K. inert atm N2	190	0,25	120	5,81	13,5%	5,6%	7,9%	5,6%	0,1%	0,1%	2,6%	2,6%

No	HM/NIA	ΠΕΙΡΑΜΑ	T [°C]	t Ισο/κός [h]	t Ολικός [min]	pH	Μετατροπή κυτ/νης [ΣΤΑΘΜΙΚΟ]	Μετατροπή κυτ/νης [TOC]	Διαφορά Μεθόδων Μέτρησης Μετατροπής	Επιλεγόμενη Μετατροπή [TOC]	Απόδοση επί της θεωρητικής σε Γλυκόζη	Επιλεγόμενη απόδοση σε Γλυκόζη	Απόδοση επί της θεωρητικής σε TRS	Επιλεγόμενη απόδοση σε TRS
ΧΡΟΝΟΣ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ 110°C ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ/ΝΕΡΟ:3gr/200ml , t=4d														
92	12/5/2014	6h-180C X.K cell dried 96h 110C	180	6	458	3,6	30,87%	24,7%	6,1%	24,7%	4,4%	4,4%	12,5%	12,5%
ΧΡΟΝΟΣ ΕΨΗΣΗΣ-ΓΗΡΑΝΣΗΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ 155°C : 3,4 ΜΕΡΕΣ, ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ/ΝΕΡΟ:3gr/200ml														
87	25/4/2014	6h-180C X.K cell aged 155C 3days	180	6	456	3,4	36,13%	27,2%	8,9%	27,2%	6,3%	6,3%	12,5%	12,5%
88	28/4/2014	6h-180C X.K cell aged 155C 4days	180	6	458	3,5	37,93%	28,2%	9,7%	28,2%	6,1%	6,1%	13,1%	13,1%
91	9/5/2014	18h-180C X.K cell aged 155C 4days	180	18	1181	3,2	48,70%	40,7%	8,0%	40,7%	6,5%	6,5%	18,6%	18,6%

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ

No	HM/NIA	ΠΕΙΡΑΜΑ	T [°C]	t Ισο/κός [h]	t Ολικός [min]	pH	Μετατροπή κυτ/νης [ΣΤΑΘΜΙΚΟ]	Μετατροπή κυτ/νης [TOC]	Διαφορά Μεθόδων Μέτρησης Μετατροπής	Επιλεγόμενη Μετατροπή [TOC]	Απόδοση επί της θεωρητικής σε Γλυκόζη	Επιλεγόμενη απόδοση σε Γλυκόζη	Απόδοση επί της θεωρητικής σε TRS	Επιλεγόμενη απόδοση σε TRS
ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ/ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ: 1/10, ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ/ΝΕΡΟ: 3gr/200ml														
ΟΪΝΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ														
110	11/7/2014	6h-160C (Lewatit)	160	6	452	3,49	30,17%	28,2%	2,0%	28,2%	5,5%	5,5%	15,9%	15,9%
109	10/7/2014	6h-180C (Lewatit)	180	6	464	3,18	45,00%	30,8%	14,2%	30,8%	9,5%	9,5%	16,5%	16,5%
ΟΪΝΙΣΜΕΝΟΙ ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΟΙ ΑΡΓΙΛΟΙ														
112	17/7/2014	6h-180C κατ Diabond_G (2M H ₂ SO ₄)	180	6	464	3,57	31,43%	22,7%	8,7%	22,7%	4,5%	4,5%	12,2%	12,2%

No	ΗΜ/ΝΙΑ	ΠΕΙΡΑΜΑ	T [°C]	t Ισο/κός [h]	t Ολικός [min]	pH	Μετατροπή κυτ/νης [ΣΤΑΘΜΙΚΟ]	Μετατροπή κυτ/νης [TOC]	Διαφορά Μεθόδων Μέτρησης Μετατροπής	Επιλεγόμενη Μετατροπή [TOC]	Απόδοση επί της θεωρητικής σε Γλυκόζη	Επιλεγόμενη απόδοση σε Γλυκόζη	Απόδοση επί της θεωρητικής σε TRS	Επιλεγόμενη απόδοση σε TRS
ΖΕΟΛΙΘΟΙ														
113	4/9/2014	6h-180C US-Y (άψητος)	180	6	458	3,80	28,57%	16,9%	11,67%	16,9%	0,4%	0,4%	6,9%	6,9%
114	9/9/2014	6h-180C Zeolite-Y	180	6	465	4,38	27,07%	11,7%	15,37%	11,7%	0,2%	0,2%	3,4%	3,4%
115	11/9/2014	6h-180C US-Y	180	6	461	3,88	26,47%	16,1%	10,41%	16,1%	0,4%	0,4%	6,4%	6,4%
ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ/ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ: 1/1, ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ/ΝΕΡΟ: 3gr/200ml														
ΖΕΟΛΙΘΟΙ														
116	16/9/2014	6h-180C US-Y	180	6	460	4,90	32,70%	13,4%	19,32%	13,4%	0,3%	0,3%	3,8%	3,8%
117	17/9/2014	6h-180C Zeolite-Y	180	6	460	5,17	32,30%	10,2%	22,09%	10,2%	0,2%	0,2%	2,2%	2,2%
ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΚΑΤΑΛΥΤΗ, ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ/ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ: 1/10, ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ/ΝΕΡΟ: 3gr/200ml														
108	8/7/2014	6h-180C ανάκτηση κατ π 23 (Amberlyst CSP3)	180	6	464	3,32	42,50%	29,8%	12,73%	29,8%	8,3%	8,3%	12,8%	12,8%
111	14/7/2014	6h-180C ανάκτηση κατ π 24 (Purolite CT275)	180	6	466	3,35	42,10%	26,5%	15,57%	26,5%	10,2%	10,2%	18,6%	18,6%

Πειραματικά δεδομένα μετατροπής κυτταρίνης για T=160°C-190°C

t (hr)	$x_{\text{ΚΥΤΤ}}$	$x_{\text{ΚΥΤΤ}}$ (ισοθ/κή)	$c_{\text{ΚΥΤΤ}} * 10^2$ (gr _{ΚΥΤΤ} /ml)	$c_{\text{ΚΥΤΤ}} * 10^2$ (mol/L)
160°C				
0	2,2%	0,0%	1,500	9,250
0,25	3,0%	0,8%	1,488	9,179
0,5	3,4%	1,2%	1,482	9,142
1	4,8%	2,6%	1,461	9,009
3	8,4%	6,2%	1,407	8,677
6	12,2%	10,0%	1,350	8,324
18	19,2%	17,0%	1,245	7,679
170°C				
0	3,0%	0,0%	1,500	9,250
0,25	3,5%	0,5%	1,493	9,207
0,5	5,3%	2,2%	1,467	9,045
1	7,2%	4,2%	1,437	8,864
3	13,0%	10,0%	1,350	8,325
6	17,4%	14,4%	1,284	7,920
18	24,3%	21,3%	1,180	7,279
180°C				
0	4,1%	0,0%	1,500	9,250
0,25	6,5%	2,4%	1,464	9,028
0,5	8,4%	4,3%	1,436	8,854
1	10,3%	6,2%	1,407	8,679
3	17,2%	13,0%	1,305	8,046
6	22,8%	18,7%	1,220	7,524
18	29,1%	25,0%	1,125	6,939
190°C				
0	6,4%	0,0%	1,500	9,250
0,25	9,0%	2,6%	1,461	9,008
0,5	11,0%	4,6%	1,432	8,828
1	12,6%	6,2%	1,407	8,677
3	23,0%	16,6%	1,251	7,715
6	30,0%	23,6%	1,146	7,069
18	39,5%	33,1%	1,004	6,191

Πειραματικά δεδομένα απόδοσης σε TRS για T=160°C-190°C

t (hr)	χ _{TRS}	χ _{TRS} (ισοθ/κή)	c _{TRS} (mg/ml)	c _{TRS} (mol/L)
160°C				
0	0,3%	0,0%	0,000	0,000
0,25	0,8%	0,5%	9,543*10 ⁻²	5,302*10 ⁻⁴
0,5	1,0%	0,8%	1,458*10 ⁻¹	8,103*10 ⁻⁴
1	2,1%	1,8%	3,418*10 ⁻¹	1,899*10 ⁻³
3	5,2%	5,0%	9,217*10 ⁻¹	5,121*10 ⁻³
6	7,9%	7,6%	1,408	7,820*10 ⁻³
18	10,7%	10,5%	1,935	1,075*10 ⁻²
170°C				
0	0,6%	0,0%	0,000	0,000
0,25	1,3%	0,7%	1,282*10 ⁻¹	7,120*10 ⁻⁴
0,5	2,5%	1,9%	3,513*10 ⁻¹	1,952*10 ⁻³
1	4,3%	3,6%	6,685*10 ⁻¹	3,714*10 ⁻³
3	7,9%	7,2%	1,341	7,451*10 ⁻³
6	10,3%	9,7%	1,792	9,953*10 ⁻³
18	11,8%	11,2%	2,064	1,147*10 ⁻²
180°C				
0	1,4%	0,0%	0,000	0,000
0,25	3,2%	1,8%	3,324*10 ⁻¹	1,847*10 ⁻³
0,5	4,9%	3,5%	6,463*10 ⁻¹	3,591*10 ⁻³
1	6,1%	4,7%	8,738*10 ⁻¹	4,854*10 ⁻³
3	9,1%	7,7%	1,426	7,924*10 ⁻³
6	11,2%	9,8%	1,814	1,008*10 ⁻²
18	13,9%	12,5%	2,309	1,283*10 ⁻²
190°C				
0	3,2%	0,0%	0,000	0,000
0,25	5,2%	2,0%	3,622*10 ⁻¹	2,012*10 ⁻³
0,5	5,7%	2,5%	4,555*10 ⁻¹	2,531*10 ⁻³
1	7,3%	4,0%	7,409*10 ⁻¹	4,116*10 ⁻³
3	11,1%	7,9%	1,454	8,078*10 ⁻³
6	12,9%	9,7%	1,786	9,925*10 ⁻³
18	18,7%	15,5%	2,866	1,592*10 ⁻²

Πειραματικά δεδομένα απόδοσης σε γλυκόζη για T=160°C-190°C

t (hr)	xgluc	xgluc (isoth)	cgluc (mg/ml)	cgluc (mol/L)
160°C				
0	0,1%	0,0%	0,000	0,000
0,25	0,1%	0,0%	$6,357 \cdot 10^{-3}$	$3,532 \cdot 10^{-5}$
0,5	0,1%	0,0%	$1,758 \cdot 10^{-3}$	$9,766 \cdot 10^{-6}$
1	0,1%	0,0%	$5,043 \cdot 10^{-3}$	$2,802 \cdot 10^{-5}$
3	0,2%	0,2%	$2,796 \cdot 10^{-2}$	$1,554 \cdot 10^{-4}$
6	0,8%	0,8%	$1,408 \cdot 10^{-1}$	$7,820 \cdot 10^{-4}$
18	3,0%	3,0%	$5,492 \cdot 10^{-1}$	$3,051 \cdot 10^{-3}$
170°C				
0	0,1%	0,0%	0,000	0,000
0,25	0,1%	0,0%	$7,757 \cdot 10^{-3}$	$4,309 \cdot 10^{-5}$
0,5	0,1%	0,0%	$-1,220 \cdot 10^{-3} (*)$	$-6,776 \cdot 10^{-6} (*)$
1	0,1%	0,1%	$1,039 \cdot 10^{-2}$	$5,770 \cdot 10^{-5}$
3	0,6%	0,5%	$9,120 \cdot 10^{-2}$	$5,067 \cdot 10^{-4}$
6	2,3%	2,2%	$4,053 \cdot 10^{-1}$	$2,252 \cdot 10^{-3}$
18	4,4%	4,3%	$7,986 \cdot 10^{-1}$	$4,437 \cdot 10^{-3}$
180°C				
0	0,0%	0,0%	0,000	0,000
0,25	0,1%	0,0%	$5,671 \cdot 10^{-3}$	$3,151 \cdot 10^{-5}$
0,5	0,1%	0,0%	$9,062 \cdot 10^{-3}$	$5,034 \cdot 10^{-5}$
1	0,2%	0,2%	$2,998 \cdot 10^{-2}$	$1,666 \cdot 10^{-4}$
3	1,2%	1,1%	$2,125 \cdot 10^{-1}$	$1,181 \cdot 10^{-3}$
6	3,4%	3,4%	$6,199 \cdot 10^{-1}$	$3,444 \cdot 10^{-3}$
18	3,5%	3,4%	$6,348 \cdot 10^{-1}$	$3,527 \cdot 10^{-3}$
190°C				
0	0,0%	0,0%	0,000	0,000
0,25	0,1%	0,1%	$1,147 \cdot 10^{-2}$	$6,372 \cdot 10^{-5}$
0,5	0,2%	0,2%	$3,315 \cdot 10^{-2}$	$1,842 \cdot 10^{-4}$
1	0,3%	0,2%	$4,301 \cdot 10^{-2}$	$2,389 \cdot 10^{-4}$
3	3,4%	3,4%	$6,215 \cdot 10^{-1}$	$3,453 \cdot 10^{-3}$
6	4,2%	4,2%	$7,730 \cdot 10^{-1}$	$4,295 \cdot 10^{-3}$
18	2,3%	2,2%	$4,135 \cdot 10^{-1}$	$2,297 \cdot 10^{-3}$

(*) Οι αρνητικές τιμές σε δύο συγκεντρώσεις είναι αποτέλεσμα πειραματικού σφάλματος καθώς προκύπτει αρνητική ισοθερμοκρασιακή μετατροπή. Πάντως πρόκειται για πολύ μικρές ποσότητες που ουσιαστικά θεωρούνται μηδενικές.

Πειραματικά δεδομένα pH για T=160°C-190°C

t (hr)	pH	pH(isoth)	H (isoth)
160°C			
0	5,24	7,00	1,000*10 ⁻⁷
0,25	7,09	8,85	1,413*10 ⁻⁹
0,5	6,16	7,92	1,202*10 ⁻⁸
1	5,16	6,92	1,202*10 ⁻⁷
3	3,91	5,67	2,163*10 ⁻⁶
6	3,40	5,16	6,918*10 ⁻⁶
18	3,25	5,01	9,772*10 ⁻⁶
170°C			
0	5,24	7,00	1,000*10 ⁻⁷
0,25	5,72	7,48	3,311*10 ⁻⁸
0,5	5,38	7,14	7,244*10 ⁻⁸
1	4,86	6,62	2,399*10 ⁻⁷
3	3,35	5,11	7,762*10 ⁻⁶
6	3,33	5,09	8,128*10 ⁻⁶
18	3,13	4,89	1,288*10 ⁻⁵
180°C			
0	4,48	7,00	1,000*10 ⁻⁷
0,25	5,35	7,87	1,349*10 ⁻⁸
0,5	4,55	7,07	8,511*10 ⁻⁸
1	4,34	6,86	1,380*10 ⁻⁷
3	3,47	5,99	1,023*10 ⁻⁶
6	3,37	5,89	1,278*10 ⁻⁶
18	3,12	5,64	2,309*10 ⁻⁶
190°C			
0	4,78	7,00	1,000*10 ⁻⁷
0,25	4,77	6,99	1,023*10 ⁻⁷
0,5	4,42	6,64	2,291*10 ⁻⁷
1	4,20	6,42	3,802*10 ⁻⁷
3	3,32	5,54	2,917*10 ⁻⁶
6	3,21	5,43	3,715*10 ⁻⁶
18	3,17	5,39	4,121*10 ⁻⁶

Πίνακας ακρωνυμίων

Συντομογραφία	Επεξήγηση
DNS	Di-Nitro-Salicylic acid
GOD	Glucose Oxidase
POD	Peroxidase
TRS	Total Reducing Sugars
TOC	Total Organic Carbon
AVG	Average
Deiw	Deionized Water

8. Βιβλιογραφία

1. *Potential use of biomass bottom ash as alternative construction material: Conflicting chemical parameters according to technical regulations.* **Hinojosaa, M.J.R.,A.P. Galvín, F. Agrela, M. Perianes, A. Barbudo.** 128, 2014, Fuel, σσ. 248-259.
2. *Optimization of Hydrothermal Pretreatment of Lignocellulosic Biomass in the Bioethanol Production Process.* **Christos K. Nitsos, Konstantinos A. Matis, and Kostas S. Triantafyllidis.** 2013.
3. *Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass.* **P.F.H. Harmsen, W.J.J. Huijgen,L.M. Bermúdez López,R.R.C. Bakker.** 2010.
4. *Effects of Crystallinity on Dilute Acid Hydrolysis of Cellulose by Cellulose Ball-Milling Study.* **Haibo Zhao, Ja Hun Kwak , Yong Wang , James A. Franz , John M. White , Johnathan E. Holladay.** 20, 2006, Energy Fuels, Τόμ. 2, σσ. 807-811.
5. *Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance.* **Sunkyu Park, John O Baker, Michael E Himmel, Philip A Parilla, David K Johnson.** 2010, Biotechnology for Biofuels.
6. *Conversion of cellulose Ia to Ib via a high temperature intermediate (I-HT) and other cellulose phase transformations.* **James F. Matthews, Michael E. Himmel, Michael F. Crowley.** 2012, Cellulose.
7. *Effect of cellulose crystallinity on the formation of a liquid intermediate and on product distribution during pyrolysis.* **Zhouhong Wanga, Armando G. McDonaldb, Roel J.M. Westerhofc, Sascha R.A. Kerstenc, Christian M. Cuba-Torresd, Su Had, Brennan Pechad, Manuel Garcia-Perez.** 2013, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, σσ. 56-66.
8. *Effects of alkaline or liquid-ammonia treatment on crystalline cellulose: changes in crystalline structure and effects on enzymatic digestibility.* **Ashutosh Mittal, Rui Katahira, Michael E Himmel and David K Johnson.** 2011, Biotechnology for Biofuels.
9. *System analysis of biomass derived FT liquids: Technical options, process optimisation and development potential.* **Hamelinck C.N., Faaij A.P.C., den Uil H., Boerrichter H.** 2003.
10. *Research progress on hydrothermal dissolution and hydrolysis of lignocellulose and lignocellulosic waste.* **Yan ZHAO, Wenjing LU, Jiajun CHEN, Xiangfeng ZHANG, Hongtao WANG.** 8, 2014, Τόμ. 2, σσ. 151-161.
11. *Review: Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels.* **Feng Guo, Zhen Fang ,C. Charles Xu b, Richard L. Smith Jr.** 38, 2012, Progress in Energy and Combustion Science, σσ. 672-690.
12. *An overview on strategies towards clay-based designer catalysts for green and sustainable catalysis.* **Zhou, Chun Hui.** 53, 2011, Applied Clay Science, σσ. 87-96.

13. *Catalytic hydrolysis of cellulose to reducing sugar over acid-activated montmorillonite catalysts.* **Dong Shen Tong, Xi Xia, Xi Ping Luo, Lin Mei Wu , Chun Xiang Lin, Wei Hua Yu, Chun Hui Zhou , Zhe Ke Zhong.** 74, 2013, Applied Clay Science, σσ. 147-153.
14. *Heterogeneous Aspects of Acid Hydrolysis of α -Cellulose .* **Qian Xiang, Y. Y. Lee, Par O. Petterson, Robert W. Torget.** 2003, Τόμ. 105-108.
15. *Kinetics of degradation reactions.* **Mc Burney, L.F.** Cellulose and Cellulose derivatives, σσ. 99-130.
16. *Cellulose hydrothermal conversion promoted by heterogeneous Brønsted and.* **Flora Chambon, Franck Rataboul, Catherine Pinel, Amandine Cabiac.** 2011, Applied Catalysis B: Environmental, σσ. 171-181.
17. *Hydrolysis of Cellulose and Decomposition of Sugars in Dilute Acid at High Temperature.* **Saeman, Jerome F.** 1945, Kinetics of wood Saccharification.
18. *Simulation and optimization of batch autohydrolysis of wheat straw to monosaccharides and oligosaccharides.* **Dimitris Sidoras, Fragiskos Batzias, Rajiv Ranjan, Michael Tsapatsis.** 2011, Bioresource Technology, σσ. 10486-10492.
19. *Simulation of acid-catalysed organosolv fractionation of wheat straw.* **D. Sidoras, E. Koukios.** 2004, Bioresource Technology, σσ. 91-98.
20. *Productive and Parasitic Pathways in Dilute Acid-Catalyzed Hydrolysis.* **William Shu-Lai Mok, Michael Jerry Antal, Jr., Gabor Varhegyi.** 31, 1992, σσ. 94-100.
21. *A Comprehensive Kinetic Model for Dilute-Acid Hydrolysis of Cellulose.* **Qian Xiang, Jun Seok Kim, Y. Y. Lee.** 2003, Τόμ. 105-108.
22. *Cellulose: Structure, Modification and Hydrolysis.* **Conner, A. H., Wood, B. F., Hill, C. G., and Harris, J. F.** 1986, σσ. 281-296.
23. *Kinetics of Glucose Decomposition During Dilute-Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass.* **Qian Xiang, Yong Y. Lee, Robert W. Torget.** 2004, Τόμ. 113-116.
24. *Hydrolysis of Cellulose and Hemicellulose.* **Charles E. Wyman, Stephen R. Decker and Michael E. Himmel, John W. Brady and Catherine E. Skopec, Liisa Viikari.**
25. *Dilute acid depolymerization of cellulose in aqueous phase: Experimental evidence of the significant presence of soluble oligomeric intermediates.* **Abatzoglou, N., Bouchard J., Chornet E.** 1986.
26. *Effect of heating rate on liquefaction of cellulose by hot compressed water.* **Eiji Kamio, Susumu Takahashi, Hidehiko Noda, Chouji Fukuhara, Takanari Okamura.** 2008, Chemical Engineering Journal, σσ. 328-338.
27. *On the kinetics of cellulose degradation: looking beyond the pseudo zero order rate equation.* **Paolo Calvini, Andrea Gorassini, Antonio Luigi Merlani.** 15, 2008, Cellulose, σσ. 193-203.

28. *Kinetics of autocatalytic acid hydrolysis of cellulose with crystalline and amorphous fractions*. **Gehlen, Marcelo H.** 2010, Cellulose, σσ. 245-252.
29. *A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethylfurfural into levulinic acid*. **B. Girisuta, L. P. B. M. Janssen and H. J. Heeres.** 2006, Green Chem, σσ. 701-709.
30. *Thermochemical Pretreatment of Lignocellulose to Enhance Methane Fermentation: I. Monosaccharide and Furfurals Hydrothermal Decomposition and Product Formation Rates*. **Kent D. Baugh, Perry L. McCarty.** 1986.
31. *Cottonseed oil bleaching by acid-activated montmorillonite*. **P. Falaras, I. Kovanis, F. Lezou, G. Seiragakis.** 34, 1999, Clay Minerals, σσ. 221-232.
32. **elearnbiotech.** Education Portal Life Science.
http://www.elearnbiotechnology.com/practical_project.php?id=5&type=practical&chapter=5. [Ηλεκτρονικό] 2013.
33. **Biosis.** Σάκχαρο GOD/PAP.
34. **Ltd, KEE GAD Biogen Pvt.** KEE GAD Biogen Pvt. Ltd. http://www.keegad.com/analytical-reagents/Glucose_PackInserts.pdf. [Ηλεκτρονικό]
35. *Temperature and pressure dependent solubility of oxygen in water: a thermodynamic analysis*. **Tromans, Desmond.** 48, 1998, Hydrometallurgy, σσ. 327–342.
36. *Implementing the Nelder-Mead simplex algorithm with adaptive parameters*. **Fuchang Gao, Lixing Han.** 2010.
37. **Μουσταφέλου, Ι.** *Θερμική και Καταλυτική Υδρόλυση α-Κυτταρίνης (Διπλωματική εργασία)*. 2014.