



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

ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΛΙΓΝΙΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΑΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Διπλωματική Εργασία
Παναγιώτα Μεγαγιάννη

Επιβλέπων: Νικόλαος Παπαγιαννάκος
Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2015

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν με οποιονδήποτε τρόπο στην επιτυχή εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Θα πρέπει να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή Ν. Παπαγιαννάκο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε ώστε να εκπονηθεί η παρούσα διπλωματική. Ήταν πάντα διαθέσιμος, να προσφέρει τις γνώσεις του, να παρακολουθήσει την εξέλιξη των πειραμάτων, και να συζητήσουμε τα συμπεράσματα που προκύπτουν.

Την Δρ. Ηρώ Λουλούδη, για την βοήθεια και τη στήριξη της και για όλα όσα περάσαμε μαζί τους τελευταίους μήνες. Ήταν πάντα πρόθυμη να επιλύσει οποιαδήποτε απορία και να μεταδώσει τη γνώση της. Επιπρόσθετα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Νίκο Κώστα για την βοήθεια του στην υλοποίηση των πειραμάτων, τη Δρ. Κατερίνα Ζέρβα, όπως και της υποψήφιους διδάκτορες του εργαστηρίου Βιοτεχνολογίας, Θωμά Πάσχο και Δανάη Αλαμάνου για την υποστήριξη τους στις αναλύσεις των δειγμάτων.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω ιδιαίτερα το φίλο μου Γρηγόρη Κατσούλη, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, για την προτροπή του να κάνω πράγματα και για τη διάθεση του να με στηρίξει σε οποιοδήποτε πρόβλημα προέκυπτε.

Δεν θα μπορούσα, βέβαια, να παραλείψω να ευχαριστήσω κάποιους ανθρώπους που ήταν δίπλα μου καθ ' όλη τη διάρκεια αυτού του 'ταξιδιού', και με συμβούλεψαν, με στήριξαν και έκαναν με τον τρόπο τους πιο όμορφη την καθημερινότητα μου. Ήταν άνθρωποι, εντός αλλά και εκτός ακαδημαϊκού περιβάλλοντος, που υπήρξαν σημαντικοί πόλοι στη ζωή μου και διατηρούσαν την απαιτούμενη ισορροπία. Τους ευχαριστώ όλους, για όλα όσα περάσαμε μαζί τον περασμένο χρόνο Γιώργο Μάκο, Νατάσσα Δόλλαρη, Παναγιώτη Κατσαμπάνη, Θεοδωρή & Θάνο Σουξέ και Κώστα Κρέτση.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για όλη τη στήριξη και την καθοδήγηση. Ήταν πάντα εκεί για να με ακούσουν, να με καθοδηγήσουν και να με συμβουλέψουν και η πίστη τους στις δυνατότητες μου ήταν αρωγός στην πραγματοποίηση κάθε μου στόχου. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την αδερφή μου, με την οποία μοιραζόμαστε τις σκέψεις μας και τους προβληματισμούς μας, και ήταν εκεί σε κάθε μου βήμα, σε κάθε επιτυχία ή αποτυχία.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	i
Κατάλογος Εικόνων	iv
Κατάλογος Πινάκων	v
Κατάλογος Σχημάτων	v
Κατάλογος Διαγραμμάτων	v
Περίληψη.....	1
Abstract	3
1. Θεωρητικό Μέρος	4
1.1 Προέλευση βιομάζας	4
1.1.1 Λιγνινοκυτταρινούχα βιομάζα	5
1.1.1.1 Σύσταση.....	5
1.1.1.1 Δομικά στοιχεία.....	6
1.2 Μέθοδοι προκατεργασίας λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας	8
1.2.1 Στόχος της προκατεργασίας	8
1.2.2 Μέθοδοι προκατεργασίας	8
Μέθοδοι Χημικής Επεξεργασίας.....	9
1.2.3 Παράμετροι που επηρεάζουν την προκατεργασία της λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας 10	
1.2.3.1 Κρυσταλλικότητα.....	10
1.2.3.2 Διαθέσιμη Ειδική Επιφάνεια	11
1.2.3.3 Ο ρόλος της λιγνίνης	12
1.2.3.4 Ο ρόλος της ημικυτταρίνης	12
1.3 Αποικοδόμηση σακχάρων	13
1.4 Αναλυτικές Μέθοδοι –Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC).....	14
2. Πειραματικό μέρος.....	16
2.1 Αντιδραστήρια.....	16
2.2 Πειραματική διάταξη	20
2.3 Πειραματική διαδικασία	22
2.3.1 Πειράματα θερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας σε ήπιες συνθήκες.....	22
2.3.1.1 Διαχωρισμός της λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας – ετερογενούς καταλύτη	24
2.3.2 Αναλυτικές τεχνικές.....	25

2.3.2.1	Μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC)	25
2.3.2.2	Μέτρηση συγκέντρωσης ολικών αναγωγικών σακχάρων (Total Reducing Sugars - TRS) 27	
2.3.2.3	Μέτρηση συγκέντρωσης ολιγοσακχαριτών, μονοσακχαριτών και παρεμποδιστών μέσω Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (HPLC)	28
3.	Αποτελέσματα Βιομαζών	34
3.1	Μελέτη της επίδρασης Θερμοκρασίας – Χρόνου Αντίδρασης στη θερμική υδρόλυση βιομάζας	34
3.2	Μελέτη της υδροθερμικής κατεργασίας και ετερογενούς κατάλυσης στελεχών κριθαριού, βαμβακιού και καλαμποκιού σε ήπιες συνθήκες και σε αναλογία βιομάζας-νερού 5gr/100ml	42
	Αποτελέσματα Στελεχών Κριθαριού	45
	Αποτελέσματα Στελεχών Καλαμποκιού	51
	Αποτελέσματα Στελεχών Βαμβακιού	57
3.3	Μελέτη της ετερογενούς καταλυτικής υδρόλυσης προκατεργασμένων στελεχών βαμβακιού σε ήπιες συνθήκες και σε αναλογία βιομάζας-νερού 5gr/100ml	66
	Αποτελέσματα Στελεχών Βαμβακιού Αλκαλικά Προκατεργασμένων	67
	Αποτελέσματα Στελεχών Βαμβακιού με Milox Προκατεργασία	71
3.4	Μελέτη της ετερογενούς καταλυτικής υδρόλυσης στελεχών βαμβακιού σε αναλογία βιομάζας-νερού 1,5gr/100ml	74
3.5	Μελέτη της τροποποίησης της δομής λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας με περίθλαση ακτίνων –Χ.	76
4.1	Ομογενής θερμική υδρόλυση α-κυτταρίνης	81
4.1.1	Μελέτη της επίδρασης Θερμοκρασίας – Χρόνου Αντίδρασης στη θερμική υδρόλυση της α-κυτταρίνης, χωρίς καταλύτη, σε αναλογία α-κυτταρίνης- νερού 1.5gr/100ml	81
4.1.2	Μελέτη της επίδρασης της επεξεργασίας της α-κυτταρίνης Ανάκτηση/Επαναχρησιμοποίηση στερεού υπολείμματος θερμικής υδρόλυσης α-κυτταρίνης	88
	Θερμική Υδρόλυση (18h 180C) ανακτημένης α-κυτταρίνης από προγενέστερη υδρόλυση (18h 180C)	90
	Θερμική Υδρόλυση (18h 190C) ανακτημένης α-κυτταρίνης από προγενέστερη υδρόλυση (18h 190C)	91
	Θερμική Υδρόλυση (6h 180C- 5% κ.β. α-κυτταρίνη) ανακτημένης α-κυτταρίνης από προγενέστερη υδρόλυση (6h 180C- 5% κ.β. α-κυτταρίνη)	92
	Θερμική Υδρόλυση (6h 180C-10% κ.β. α-κυτταρίνη) ανακτημένης α-κυτταρίνης από προγενέστερη υδρόλυση (6h 180C-10% κ.β. α-κυτταρίνη)	93
4.2	Μελέτη ετερογενούς καταλυτικής υδρόλυσης α-κυτταρίνης σε ήπιες συνθήκες	94

4.3 Μελέτη της Επίδρασης του Οξυγόνου στη Θερμική Υδρόλυση της α-κυτταρίνης με χρήση αδρανούς ατμόσφαιρας N ₂	101
5. Συμπεράσματα	106
6.Παράρτημα.....	110
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΤΩΝ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΓΙΑ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ RI ΚΑΙ UV	110
Πειραματικά δεδομένα ετερογενούς καταλυτικής υδρόλυσης λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας σε ήπιες συνθήκες	116
Πειραματικά δεδομένα ετερογενούς καταλυτικής υδρόλυσης στελεχών βαμβακιού σε ήπιες συνθήκες.....	118
Πειραματικά δεδομένα ετερογενούς καταλυτικής υδρόλυσης στελεχών καλαμποκιού σε ήπιες συνθήκες.....	120
Πειραματικά δεδομένα ετερογενούς καταλυτικής υδρόλυσης α-κυτταρίνης σε ήπιες συνθήκες	122
Πειραματικά δεδομένα ετερογενούς καταλυτικής υδρόλυσης α-κυτταρίνης σε ήπιες συνθήκες και ατμόσφαιρα N ₂	123
Πειραματικά δεδομένα επανακτήσεων ετερογενούς καταλυτικής υδρόλυσης α-κυτταρίνης σε ήπιες συνθήκες.....	124
Πειραματικά δεδομένα ετερογενούς καταλυτικής υδρόλυσης α-κυτταρίνης σε ήπιες συνθήκες	125
Βιβλιογραφία	126

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1 : Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης της Zr doped SBA – 15.	19
Εικόνα 2: Πειραματική διάταξη, πείραμα υπό προετοιμασία.....	20
Εικόνα 3: Πειραματική διάταξη, πείραμα σε εξέλιξη	21
Εικόνα 4: Ανοξείδωτο δοχείο αντιδραστήρα	21
Εικόνα 5 : Λήψη υγρών δειγμάτων μετά από τη δεύτερη διήθηση	23
Εικόνα 6 : Αριστερά: Μίγμα ξηρής προκατεργασμένης βιομάζας και καταλύτη όξινης ρητίνης, Δεξιά: Τα κόσκινα που χρησιμοποιήθηκαν για το διαχωρισμό του καταλύτη.....	24
Εικόνα 7: Συσκευή TOC	25
Εικόνα 8: Συσκευή Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (HPLC), AGILENT TECHNOLOGIES, Model 1260 Infinity LC VL.....	28
Εικόνα 9 : Διάταξη του μηχανήματος Υγρής Χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC)	29
Εικόνα 10 : Ανάλυση υγρού προϊόντος με τη στήλη Aminex® HPX – 87H, RID, για πείραμα α-κυτταρίνη 10% , 6h, 180 °C.....	35
Εικόνα 11: Ανάλυση υγρού προϊόντος με τη στήλη Hi-Plex H, RID, UV-vis , για πείραμα α-κυτταρίνη 10% , 6h, 180 °C.....	35

Εικόνα 12 : Ανάλυση υγρού προϊόντος με τη στήλη Aminex® HPX – 87H, RID ,για πείραμα καλαμπόκι 5%, 1h , 180°C	36
Εικόνα 13 : Ανάλυση υγρού προϊόντος με τη στήλη Hi-Plex H, RID, UV-vis, Model 1260 Infinity LC VL, για πείραμα καλαμπόκι 5%, 1h , 180°C	36

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Σύσταση κριθαριού	16
Πίνακας 2 : Σύσταση στελεχών βαμβακιού	16
Πίνακας 3: Σύσταση αλκαλικά επεξεργασμένων στελεχών βαμβακιού	16
Πίνακας 4 : Σύσταση στελεχών βαμβακιού με επεξεργασία Milox	17
Πίνακας 5 : Χαρακτηρισμός πρότυπης α-κυτταρίνης	17
Πίνακας 6: Καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την υδρόλυση της βιομάζας	18
Πίνακας 7: Πειραματικές συνθήκες θερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας	23
Πίνακας 8 : Πειραματικές συνθήκες μέτρησης μέσω HPLC	29
Πίνακας 9: Συγκεντρώσεις ολιγοσακχαριτών και μονοσακχαριτών για την κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης	32
Πίνακας 10 : Συγκεντρώσεις οξέων (παρεμποδιστών) για την κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης	32
Πίνακας 11: Σύσταση στελεχών κριθαριού, καλαμποκιού και βαμβακιού	44

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1 : Σύσταση λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας	5
Σχήμα 2 : Δομική μονάδα κυτταρίνης	6
Σχήμα 3: Μονομερή που απαρτίζουν την ημικυτταρίνη	7
Σχήμα 4 : Απεικόνιση δομής λιγνίνης	7
Σχήμα 5: Στάδια μετατροπής βιομάζας	13
Σχήμα 6 : Περιεκτικότητα ημικυτταρίνης στην πειραματικά χρησιμοποιούμενη ποσότητα α-κυτταρίνης	18
Σχήμα 7 : Διαδικασία διήθησης μείγματος – έκπλυσης διηθημένης α-κυτταρίνης – δειγματοληψίας	26

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 : Τυπικό θερμοκρασιακό πρόγραμμα αντιδραστήρα	22
Διάγραμμα 2 : Εξάρτηση της απόδοσης του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη βαμβακιού) σε μυρμηκικό οξύ από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης: 5% κ.β. σε βιομάζα, T=160-190°C, t=0-6h Αριστερά : Στήλη Aminex® HPX – 87H, RID, Δεξιά: Στήλη Hi-Plex H, RID, UV-vis.	39

Διάγραμμα 3 : Εξάρτηση της απόδοσης του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη βαμβακιού) σε μυρμηκικό οξύ από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης: 5% κ.β. σε βιομάζα, T=160-190°C, t=0-6h Αριστερά : Στήλη Aminex® HPX – 87H, RID, Δεξιά: Στήλη Hi-Plex H, RID, UV-vis.....	39
Διάγραμμα 4 : Εξάρτηση της απόδοσης του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη βαμβακιού) σε HMF από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης: 5% κ.β. σε βιομάζα, T=160-190°C, t=0-6h Αριστερά : Αποτελέσματα από στήλη Aminex® HPX – 87H, Δεξιά: Αποτελέσματα από Hi-Plex H διαστάσεων 300x7.7mm.....	40
Διάγραμμα 5 : Εξάρτηση της απόδοσης του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη βαμβακιού) σε φουρφουράλη από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης: 5% κ.β. σε βιομάζα, T=160-190°C, t=0-6h Αριστερά : Αποτελέσματα από στήλη Aminex® HPX – 87H, Δεξιά: Αποτελέσματα από Hi-Plex H διαστάσεων 300x7.7mm.....	40
Διάγραμμα 6 : Εξάρτηση της απόδοσης του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη βαμβακιού) σε ξυλόζη από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης: 5% κ.β. σε βιομάζα, T=160-190°C, t=0-6h. Αποτελέσματα από Hi-Plex H διαστάσεων 300x7.7mm.....	41
Διάγραμμα 7 : Εξάρτηση της απόδοσης του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη βαμβακιού) σε ξυλόζη από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης: 5% κ.β. σε βιομάζα, T=160-190°C, t=0-6h. Αποτελέσματα από Hi-Plex H διαστάσεων 300x7.7mm.....	41
Διάγραμμα 8 : Συγκεντρώσεις σακχάρων στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 στελεχών κριθαριού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0-1h.....	45
Διάγραμμα 9: Απόδοση του οργανικού μέρους της βιομάζας σε σάκχαρα από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 στελεχών κριθαριού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0-1h.....	45
Διάγραμμα 10: Συγκεντρώσεις σακχάρων στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 στελεχών κριθαριού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0 - 0.25h.....	46
Διάγραμμα 11 : Απόδοση του οργανικού μέρους της βιομάζας σε σάκχαρα από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 στελεχών κριθαριού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0 – 0.25h.....	46
Διάγραμμα 12: Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 στελεχών κριθαριού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0-1h.....	47
Διάγραμμα 13: Απόδοση του οργανικού μέρους της βιομάζας σε προϊόντα αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 στελεχών κριθαριού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0-1h.....	47
Διάγραμμα 14 : Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 στελεχών κριθαριού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0- 0.25h.....	48
Διάγραμμα 15 : Απόδοση του οργανικού μέρους της βιομάζας σε προϊόντα αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 στελεχών κριθαριού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h.....	48
Διάγραμμα 16: Συγκεντρώσεις οργανικού C και TRS στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 στελεχών κριθαριού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0-1h.....	49

Διάγραμμα 17: Μετατροπή του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελεχών κριθαριού) από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h	49
Διάγραμμα 18: Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 στελεχών κριθαριού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0 - 0.25h.....	50
Διάγραμμα 19 : Μετατροπή του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελεχών κριθαριού) σε προϊόντα αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0-0.25h.....	50
Διάγραμμα 20: Συγκεντρώσεις σακχάρων στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 στελεχών καλαμποκιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25-1h.....	51
Διάγραμμα 21: Απόδοση του οργανικού μέρους της βιομάζας σε σάκχαρα από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 στελεχών καλαμποκιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25-1h.....	51
Διάγραμμα 22: Συγκεντρώσεις σακχάρων στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 στελεχών καλαμποκιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25-1h.....	52
Διάγραμμα 23: Απόδοση του οργανικού μέρους της βιομάζας σε σάκχαρα από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 στελεχών καλαμποκιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25-1h	52
Διάγραμμα 24 : Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 στελεχών καλαμποκιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25-1h.....	53
Διάγραμμα 25: Απόδοση του οργανικού μέρους της βιομάζας σε προϊόντα αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 στελεχών καλαμποκιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25-1h.....	53
Διάγραμμα 26: Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 στελεχών καλαμποκιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25-1h.....	54
Διάγραμμα 27: Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 στελεχών βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25-1h	54
Διάγραμμα 28: Συγκεντρώσεις οργανικού C και TRS στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 στελεχών καλαμποκιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25-1h	55
Διάγραμμα 29 : Μετατροπή του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη καλαμποκιού) από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h	55
Διάγραμμα 30: Συγκεντρώσεις οργανικού C και TRS στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 στελεχών καλαμποκιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1	56
Διάγραμμα 31: Μετατροπή του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη καλαμποκιού) από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h	56

Διάγραμμα 32 : Συγκεντρώσεις σακχάρων στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 στελεχών βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0 - 1h	57
Διάγραμμα 33 : Απόδοση του οργανικού μέρους της βιομάζας σε σάκχαρα από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 στελεχών βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h.....	57
Διάγραμμα 34 : Συγκεντρώσεις σακχάρων στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 στελεχών βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h.....	58
Διάγραμμα 35 : Απόδοση του οργανικού μέρους της βιομάζας σε σάκχαρα από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 στελεχών βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h.....	58
Διάγραμμα 36: Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 στελεχών βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0 - 1h.....	59
Διάγραμμα 37 : Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 στελεχών βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h.....	59
Διάγραμμα 38 : Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 στελεχών βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0 -1h	60
Διάγραμμα 39 : Απόδοση του οργανικού μέρους της βιομάζας σε προϊόντα αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 στελεχών βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h	60
Διάγραμμα 40 : Συγκεντρώσεις οργανικού C και TRS στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 στελεχών βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0-1h	61
Διάγραμμα 41 : Μετατροπή του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη βαμβακιού) από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h	61
Διάγραμμα 42: Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 στελεχών βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0-1h	62
Διάγραμμα 43 : Μετατροπή του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη βαμβακιού) από θερμική /καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h	62
Διάγραμμα 44 : Αποτελέσματα από θερμική καταλυτική υδρόλυση στελεχών βαμβακιού, καλαμποκιού, κριθαριού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25 h.....	65
Διάγραμμα 45 : Συγκεντρώσεις σακχάρων στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση στελεχών επεξεργασμένου βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0 - 0.25h	67
Διάγραμμα 46 : Συγκεντρώσεις σακχάρων στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση στελεχών βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h. 67	

Διάγραμμα 47 : Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση στελεχών επεξεργασμένου βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0 – 0.25h.....	68
Διάγραμμα 48 : Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση στελεχών βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h.....	68
Διάγραμμα 49 : Μετατροπή του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη επεξεργασμένου βαμβακιού) από θερμική / καταλυτική υδρόλυση: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h	69
Διάγραμμα 50 : Μετατροπή του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη βαμβακιού) από θερμική / καταλυτική υδρόλυση: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h.....	69
Διάγραμμα 51 : Συγκεντρώσεις σακχάρων στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση στελεχών επεξεργασμένου βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25h	71
Διάγραμμα 52 : Συγκεντρώσεις σακχάρων στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση στελεχών βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25h	71
Διάγραμμα 53 : Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση στελεχών επεξεργασμένου βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25h	72
Διάγραμμα 54 : Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση στελεχών βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25h	72
Διάγραμμα 55 : Μετατροπή του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη επεξεργασμένου βαμβακιού) από θερμική / καταλυτική υδρόλυση: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25h	73
Διάγραμμα 56 : Μετατροπή του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη βαμβακιού) από θερμική / καταλυτική υδρόλυση: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25h.....	73
Διάγραμμα 57 : Συγκεντρώσεις σακχάρων στο υγρό από καταλυτική υδρόλυση στελεχών βαμβακιού: βιομάζα/νερό=3gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=6h.....	75
Διάγραμμα 58 : Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από καταλυτική υδρόλυση στελεχών βαμβακιού: βιομάζα/νερό=3gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=6h.....	75
Διάγραμμα 59 : Μετατροπή του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη βαμβακιού) από καταλυτική υδρόλυση: βιομάζα/νερό=3gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=6h.	75
Διάγραμμα 60: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σκόνης λιγνινοκυτταρινούχας ακατέργαστης βιομάζας (στελέχη βαμβακιού επεξεργασμένου και μη, στελέχη κριθαριού και στελέχη καλαμποκιού)	77
Διάγραμμα 61 : Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σκόνης λιγνινοκυτταρινούχας ακατέργαστης βιομάζας (στελέχη βαμβακιού , στελέχη αλκαλικά επεξεργασμένου βαμβακιού και στελέχη Milox επεξεργασμένου βαμβακιού)	77

Διάγραμμα 62 : Εξέλιξη του δείκτη κρυσταλλικότητας στελεχών βαμβακιού και καλαμποκιού με τις συνθήκες της θερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης (ισοθερμοκρασιακό χρόνο, θερμοκρασία αντίδρασης, είδος καταλύτη)	79
Διάγραμμα 63 : Εξέλιξη του δείκτη κρυσταλλικότητας στελεχών βαμβακιού και κριθαριού με τις συνθήκες της θερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης (ισοθερμοκρασιακό χρόνο, θερμοκρασία αντίδρασης, είδος καταλύτη)	79
Διάγραμμα 64 : Εξέλιξη του δείκτη κρυσταλλικότητας στελεχών επεξεργασμένου και μη βαμβακιού με τις συνθήκες της θερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης (ισοθερμοκρασιακό χρόνο, θερμοκρασία αντίδρασης, είδος καταλύτη)	80
Διάγραμμα 65 : Εξάρτηση της συγκέντρωσης κελλοτριόζης από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης T=170-190°C, t=0-18h.....	83
Διάγραμμα 66 : Εξάρτηση της συγκέντρωσης κελλοβιόζης από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης T=170-190°C, t=0-18h.....	84
Διάγραμμα 67 : Εξάρτηση της συγκέντρωσης γλυκόζης από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης T=170-190°C, t=0-18h.....	84
Διάγραμμα 68 : Εξάρτηση της συγκέντρωσης ξυλόζης από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης T=160-190°C, t=0-18h.....	85
Διάγραμμα 69 : Εξάρτηση της συγκέντρωσης μυρμηκικού οξέος από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης T=170-190°C, t=0-18h	85
Διάγραμμα 70 : Εξάρτηση της συγκέντρωσης οξικού οξέος από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης T=170-190°C, t=0-18h.....	86
Διάγραμμα 71 : Εξάρτηση της συγκέντρωσης λεβουλικού οξέος από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης T=170-190°C, t=0-18h	86
Διάγραμμα 72 : Εξάρτηση της συγκέντρωσης ΗΜF από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης T=170-190°C, t=0-18h.....	87
Διάγραμμα 73 : Εξάρτηση της συγκέντρωσης φουρφουράλης από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης T=170-190°C, t=0-18h	87
Διάγραμμα 74 : Συγκέντρωση ολιγοσακχαριτών, α-κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, T=180°C... 90	90
Διάγραμμα 75 : Συγκέντρωση μονοσακχαριτών, α-κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, T=180°C ... 90	90
Διάγραμμα 76 : Συγκέντρωση μονοσακχαριτών, α-κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, T=180°C ... 90	90
Διάγραμμα 77 : Συγκέντρωση ολιγοσακχαριτών, α-κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, T=190°C.... 91	91
Διάγραμμα 78 : Συγκέντρωση μονοσακχαριτών, α-κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, T=180°C ... 91	91
Διάγραμμα 79 : Συγκέντρωση παρεμποδιστών, α-κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, T=180°C..... 91	91
Διάγραμμα 80 : Συγκεντρώσεις ολιγοσακχαριτών, α-κυτταρίνη/νερό=7gr/140ml, T=180°C... 92	92
Διάγραμμα 81 : Συγκεντρώσεις μονοσακχαριτών, α-κυτταρίνη/νερό=7gr/140ml, T=180°C.. 92	92
Διάγραμμα 82 : Συγκεντρώσεις παρεμποδιστών, α-κυτταρίνη/νερό=7gr/140ml, T=180°C ... 92	92
Διάγραμμα 83 : Συγκεντρώσεις ολιγοσακχαριτών, α-κυτταρίνη/νερό=15gr/150ml, T=180°C 93	93
Διάγραμμα 84 : Συγκεντρώσεις μονοσακχαριτών, α-κυτταρίνη/νερό=15gr/150ml, T=180°C. 93	93
Διάγραμμα 85 : Συγκεντρώσεις παρεμποδιστών, α-κυτταρίνη/νερό=15gr/150ml, T=180°C .. 93	93
Διάγραμμα 86 : Συγκέντρωση κελλοτριόζης με χρήση καταλυτών: α-κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, α-κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, T=180°C, t=6h	96
Διάγραμμα 87 : Συγκέντρωση κελλοβιόζης με χρήση καταλυτών: α-κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, α-κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, T=180°C, t=6h	96
Διάγραμμα 88 : Συγκέντρωση γλυκόζης με χρήση καταλυτών: α-κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, α-κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, T=180°C, t=6h.....	97

Διάγραμμα 89 : Συγκέντρωση ξυλόζης με χρήση καταλυτών: α-κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, α-κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, T=180°C, t=6h.....	97
Διάγραμμα 90: Συγκέντρωση μυρμηκικού οξέος με χρήση καταλυτών: α-κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, α-κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, T=180°C, t=6h.....	98
Διάγραμμα 91 : Συγκέντρωση οξικού οξέος με χρήση καταλυτών: α-κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, α-κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, T=180°C, t=6h.....	98
Διάγραμμα 92 : Συγκέντρωση λεβουλινικού οξέος με χρήση καταλυτών: α-κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, α-κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, T=180°C, t=6h.....	99
Διάγραμμα 93 : Συγκέντρωση HMF με χρήση καταλυτών: α-κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, α-κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, T=180°C, t=6h.....	99
Διάγραμμα 94 : Συγκέντρωση φουρφουράλης με χρήση καταλυτών: α-κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, α-κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, T=180°C, t=6h.....	100
Διάγραμμα 95 : Συγκέντρωση γλυκόζης σε αέρα και σε άζωτο για αναλογία α-κυτταρίνης-νερού: 3gr/200ml, T=160-190°C, t=0-18h.....	102
Διάγραμμα 96 : Συγκέντρωση ξυλόζης σε αέρα και σε άζωτο για αναλογία α-κυτταρίνης-νερού: 3gr/200ml, T=160-190°C, t=0-18h.....	102
Διάγραμμα 97 : Συγκέντρωση μυρμηκικού οξέος σε αέρα και σε άζωτο για αναλογία α-κυτταρίνης-νερού: 3gr/200ml, T=160-190°C, t=0-18h.....	103
Διάγραμμα 98 : Συγκέντρωση οξικού οξέος σε αέρα και σε άζωτο για αναλογία α-κυτταρίνης-νερού: 3gr/200ml, T=160-190°C, t=0-18h.....	103
Διάγραμμα 99 : Συγκέντρωση λεβουλινικού οξέος σε αέρα και σε άζωτο για αναλογία α-κυτταρίνης-νερού: 3gr/200ml, T=160-190°C, t=0-18h.....	104
Διάγραμμα 100 :: Συγκέντρωση HMF σε αέρα και σε άζωτο για αναλογία α-κυτταρίνης-νερού: 3gr/200ml, T=160-190°C, t=0-18h.....	104
Διάγραμμα 101 : Συγκέντρωση φουρφουράλης σε αέρα και σε άζωτο για αναλογία α-κυτταρίνης-νερού: 3gr/200ml, T=160-190°C, t=0-18h.....	105

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης βιομάζας σε ήπιες συνθήκες, με σκοπό την μελέτη και εμβάθυνση στην προκατεργασία της λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας ώστε να 'ανοίξει' η δομή της και να διευκολυνθεί η ενζυμική υδρόλυσή της και ο αποπολυμερισμός της κυτταρίνης προς παραγωγή βιοαιθανόλης.

Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης προκατεργασμένης βιομάζας με αλκαλική και Milox προκατεργασία, με στόχο τη μελέτη της επίδρασης της προκατεργασίας στα προϊόντα υδρόλυσης της βιομάζας.

Χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας διαλείποντος έργου πλήρους ανάμειξης, ενώ τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 180°C, για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους μέχρι 1h για τα πειράματα περιεκτικότητας 5% σε πρώτη ύλη και 6h για τα πειράματα με περιεκτικότητα 1.5% σε πρώτη ύλη. Όσον αφορά στα καταλυτικά πειράματα, οι αναλογίες του βιομάζα/καταλύτη ήταν 10:1. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες ήταν της κατηγορίας των όξινων ρητινών καθώς και υπερόξινο SBA ντοπαρισμένος με ζirkονία.

Οι αναλύσεις στα προϊόντα των πειραμάτων αφορούσαν στον προσδιορισμό της μετατροπής της υδρόλυσης βιομάζας με όργανο μέτρησης ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), ενώ τα ολικά αναγωγικά σάκχαρα, TRS, μετρήθηκαν με τη μέθοδο Miller Method 1953. Η δομή δε του υπολειπόμενου στερεού της βιομάζας που δεν αντέδρασε μελετήθηκε μέσω της περίθλασης ακτινών-Χ.

Επιπρόσθετα με τη μέθοδο της Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (HPLC) αναλύθηκαν τόσο τα πειράματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω, όσο και πειράματα που είχαν πραγματοποιηθεί παλαιότερα στο εργαστήριο με πρώτη ύλη στελέχη βαμβακιού και καλαμποκιού και α-κυτταρίνη. Εμπλουτίστηκαν έτσι τα υπάρχοντα στοιχεία με επιπρόσθετες αναλύσεις, για τα παραγόμενα σάκχαρα και τους παρεμποδιστές και εξήχθηκαν συμπεράσματα για τα προϊόντα υδρόλυσης της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης.

Από τα πειράματα και τις επιπρόσθετες αναλύσεις στα υγρά προϊόντα που πραγματοποιήθηκαν, δείχθηκε ότι τα στελέχη κριθαριού παρότι περιέχουν την περισσότερη ημικυτταρίνη και συγχρόνως την λιγότερη λιγνίνη από τις δύο άλλες βιομάζες, αυτή φαίνεται να μην είναι εύκολα προσβάσιμη κατά την υδροθερμική/καταλυτική επεξεργασία της. Αποτέλεσμα αυτού είναι να δίνει παρόμοια συνολική συγκέντρωση σακχάρων με το βαμβάκι και πολύ μικρότερη από το καλαμπόκι. Η μη προσβασιμότητα της ημικυτταρίνης στο κριθάρι πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη της κυτταρίνης, η οποία περιέχεται στο κριθάρι σε μεγαλύτερο ποσοστό από τις δύο άλλες βιομάζες. Η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης και ο τρόπος που τα δυο

αυτά συστατικά (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη) δομικά συνυπάρχουν στα στελέχη κριθαριού πιθανόν να εμποδίζουν την εύκολη πρόσβαση στην περιεχόμενη ημικυτταρίνη.

Το καλαμπόκι είναι η λιγνινοκυτταρινούχα βιομάζα που εμφάνισε τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε ξυλόζη και η χρήση του καταλύτη Amberlyst CSP 3 οδήγησε στον πενταπλασιασμό της συγκέντρωσης της συγκριτικά με το αντίστοιχο θερμικό πείραμα.

Όσον αφορά στη μελέτη της επίδρασης της προκατεργασίας της βιομάζας πριν την υδροθερμική / καταλυτική υδρόλυσή της προέκυψε ότι η αλκαλική προκατεργασία μείωσε την παραγωγή παρεμποδιστών, αλλά ταυτόχρονα μείωσε κατά πολύ και την παραγωγή σακχάρων, στο 1/5 των αντίστοιχων πειραμάτων με μη προκατεργασμένα στελέχη βαμβακιού. Αντίθετα, αποδοτικότερη μέθοδος προκατεργασίας αποδείχθηκε η Milox καθώς με η εφαρμογή της στα στελέχη βαμβακιού έδωσε καλύτερα αποτελέσματα, κατά τη θερμική / καταλυτική υδρόλυσή τους, αυξάνοντας από τέσσερις έως επτά φορές τις συγκεντρώσεις των παραγόμενων σακχάρων.

Λέξεις κλειδιά: λιγνινοκυτταρινούχα βιομάζα, βιοκαύσιμα, θερμική υδρόλυση, ετερογενής καταλυτική υδρόλυση, όξινες ρητίνες, SA-SBA

Abstract

In the present diploma thesis, experiments of thermal and catalytic hydrolysis of biomass were performed under mild conditions, in order to study the pretreatment of the lignocellulosic biomass. This process took place in order to 'open' the structure of the biomass and facilitate the enzymatic hydrolysis for bioethanol production.

In addition, experiments of thermal and catalytic hydrolysis of prior pretreated biomass were performed. The pretreatment was either an alkaline pretreatment or a Milox pretreatment.

The reactions were performed in a batch reactor. The experiments were carried out at 180 °C, for isothermal time of 1h for content 5%.w/w of raw material and 6h for content 1.5% w/w of raw material. The biomass-catalyst ratio was 10:1. The catalysts studied were classified in two categories: a) acids resins b) superacid SBA doped with Zr.

The conversion was determined by total organic carbon analyser (TOC), and the total reducing sugars (TRS) were analysed by the Miller Method 1953.

Furthermore, the experiments presented above and the experiments of cotton stalks, corn and α -cellulose, which were previously performed in the laboratory, were analysed by High Pressure Liquid Chromatography (HPLC). As a result, the existing data were enriched with additional results concerning the produced sugars and inhibitors. Conclusions were drawn on cellulose and hemicellulose hydrolysis products.

The analysis showed that although the barley strains contain more hemicellulose and lignin in comparison to the other two biomasses, hemicellulose seems not easily accessible to hydrothermal/catalytic processing. This results to similar overall concentration of sugars to those obtained by cotton hydrolysis and much less than those obtained by corn hydrolysis. The inaccessibility of hemicellulose in barley is possibly due to its cellulose content which is higher than that of the two other biomasses. The crystallinity of the cellulose and the way the two components (cellulose, hemicellulose) coexist in the structure of barley strains, is likely to prevent the access to the hemicellulose content.

Corn is the lignocellulose biomass that showed the highest concentrations of xylose, while the use of the acid resin Amberlyst CSP 3 as a catalyst resulted in five-times concentration of xylose as compared to the non-catalytic experiment of corn hydrolysis .

The analysis of pretreated cotton strains showed that alkaline pretreatment reduced the production of inhibitors, but also greatly reduced the production of sugars as well; i.e. the sugar concentration reached only the 1/5 of the one achieved by the hydrolysis of the non-pretreated cotton strains. The cotton stalks undergone the Milox pretreatment gave better results during the hydrolysis experiments, i.e. by increasing four to seven times the concentrations of sugars in comparison to the corresponding experiments of the non-pretreated cotton strains. As a result Milox pretreatment is considered as the most efficient method of pre-treatment of the two methods studied.

Key Words: lignocellulosic biomass, biofuels, thermal hydrolysis, heterogeneous hydrolysis, acid resins, superacid SA-SBA

1. Θεωρητικό Μέρος

1.1 Προέλευση βιομάζας

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. Ως βιομάζα ορίζεται η ύλη που έχει βιολογική (οργανική) προέλευση. Πρακτικά περιλαμβάνεται σε αυτήν οποιοδήποτε υλικό προέρχεται άμεσα ή έμμεσα από τον φυτικό κόσμο. Για παράδειγμα, βιομάζα μπορεί να είναι το ξύλο και άλλα προϊόντα του δάσους (κλαδοδέματα, άχυρα, πριονίδια, ελαιοπυρήνες, κουκούτσια), υπολείμματα καλλιέργειών, 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 λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας σε διάφορες χημικές ουσίες.

Δεύτερης γενιάς βιοαιθανόλη, η οποία προέρχεται από λιγνινοκυτταρινούχα υλικά (LCM) έχει αποκτήσει ιδιαίτερη βαρύτητα λόγω της αφθονίας τους και τεράστιες δυνατότητες για μετατροπή σε σάκχαρα και σε καύσιμα . Ωστόσο, υπάρχουν εμπόδια , όπως το κόστος παραγωγής , η τεχνολογία και τα περιβαλλοντικά προβλήματα που πρέπει να ξεπεραστούν για την παραγωγή της δεύτερης γενιάς βιοαιθανόλης.

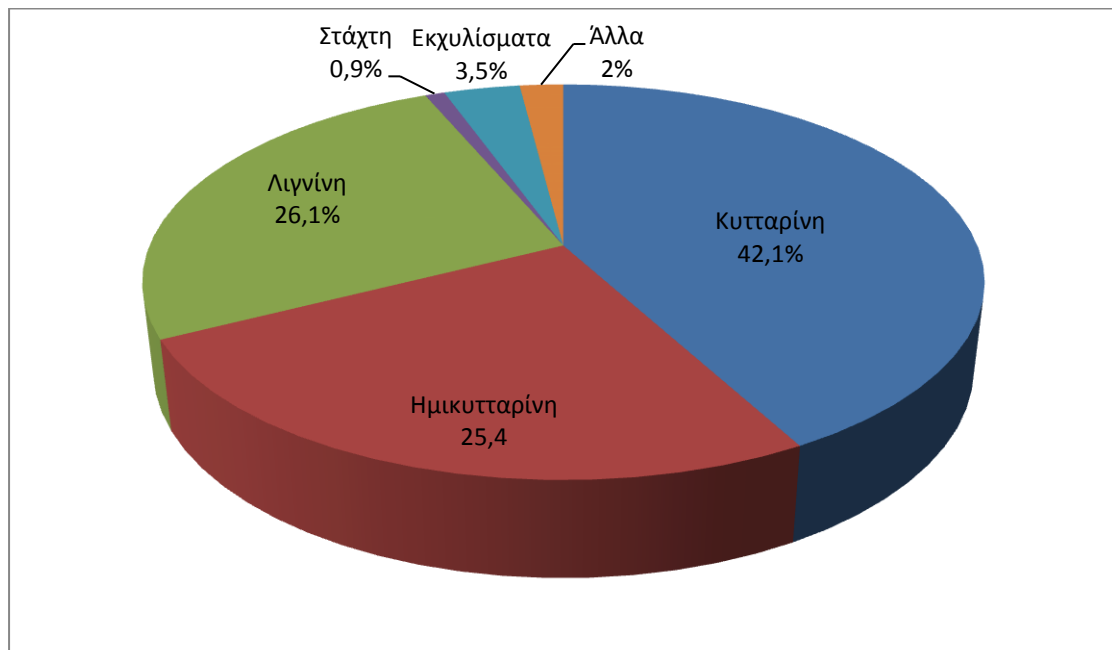
Η διαδικασία για την παραγωγή της δεύτερης γενιάς βιοαιθανόλης περιλαμβάνει τρία κύρια στάδια: προεπεξεργασία , ενζυματική υδρόλυση και ζύμωση. Επεξεργασία υδροθερμική (autohydrolysis) , η προεπεξεργασία που βασίζεται στη χρήση θερμού νερού υπό πίεση , παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα, δεν περιέχει χημικές ουσίες, εκτός του νερού που χρειάζεται , δεν προκύπτουν προβλήματα που προέρχονται από τη διάβρωση εξοπλισμού, και ο σχηματισμός τοξικών ενώσεων ελαχιστοποιείται , ενώ επιτυγχάνεται υψηλή ανάκτηση από πολύτιμα παράγωγα ημικυτταρίνης και η δομή τα κυτταρίνης γίνεται ευαίσθητη σε ενζυματική υδρόλυση. (1)

1.1.1 Λιγνινοκυτταρινούχα βιομάζα

Η λιγνινοκυτταρινούχα 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 λιγνινοοκυτταρινούχα βιομάζα αποτελείται από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη, εκχυλίσματα, και διάφορα ανόργανα υλικά. Πιο συγκεκριμένα είναι ένα μίγμα οργανικών μορίων (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.

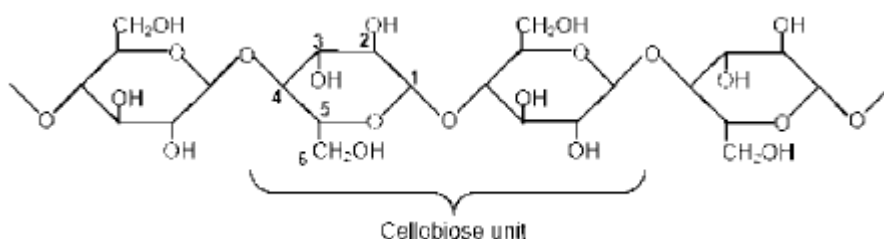


Σχήμα 1 : Σύσταση λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας

1.1.1.1 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.

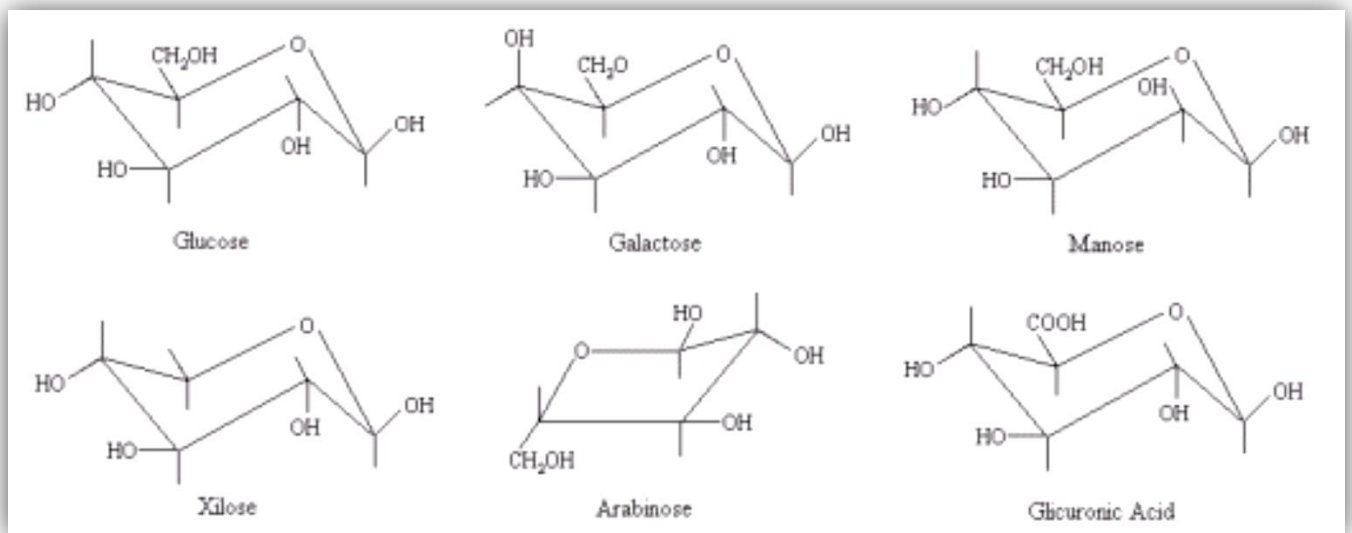
Η κυτταρίνη είναι μία οργανική ένωση με χημικό τύπο $(C_6H_{10}O_5)_n$. Η δομική μονάδα αυτού του πολυμερούς είναι η κελλοβιόζη που αποτελείται από δύο μονομερή γλυκόζης όπως φαίνεται στο σχήμα 2. Η γραμμικότητα των αλυσίδων της κυτταρίνης σε συνδυασμό με το γεγονός ότι τα υδροξείδια είναι ομοιόμορφα κατανομημένα 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. Η κυτταρίνη είναι το πιο άφθονο πολυμερές στη Γη και συναντάται σε δύο μορφές, την άμορφη και την κρυσταλλική.



Σχήμα 2 : Δομική μονάδα κυτταρίνης

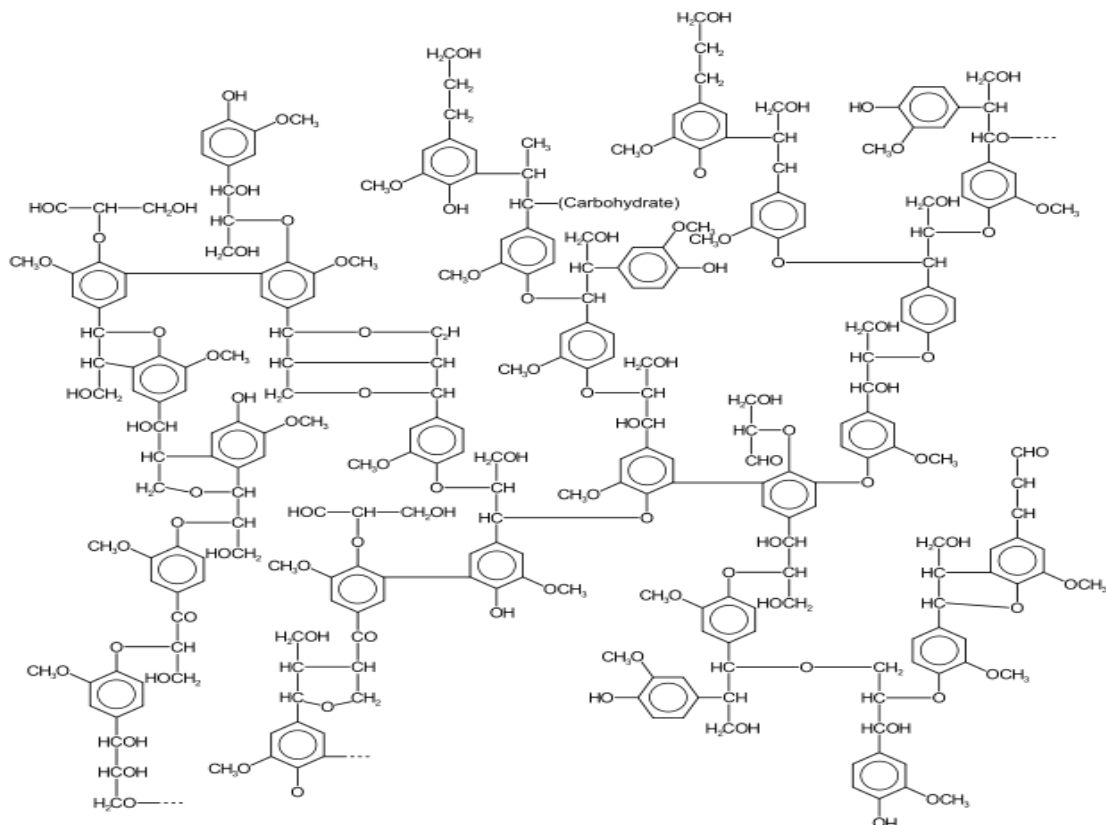
Ημικυτταρίνη: Η ημικυτταρίνη είναι ένα δομικό, άμορφο πολυμερές που αποτελείται κυρίως από εξόζες (γλυκόζη, γαλακτόζη, μαννόζη) και πεντόζες (ξυλόζη, ραμνόζη, αραβινόζη). Οι τρεις κύριοι τύποι των ημικυτταρινών είναι α) ξυλάνες, οι οποίες έχουν σκελετό από πολύ-β-1,4-ξυλάνη με πλευρικές συνδέσεις σε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



Σχήμα 3: 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.



Σχήμα 4 : Απεικόνιση δομής λιγνίνης

Όπως είναι φανερό από τα παραπάνω, η λιγνίνη είναι το τμήμα εκείνο της λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας, που είναι πιο δύσκολα υδρολύσιμο. Μετά ακολουθεί η κυτταρίνη, και τέλος η ημικυτταρίνη, το μόριο της οποίας είναι το πρώτο που διασπάται, μετά την προκατεργασία.

Τα κυρίαρχα σάκχαρα σε ημικυτταρίνη είναι μαννόζη σε κωνοφόρα και ξυλόζη σε σκληρά ξύλα και σε κατάλοιπα της γεωργίας. Επιπλέον, αυτά τα ετεροπολυμερή περιέχουν γαλακτόζη, γλυκόζη, αραβινόζη, και μικρές ποσότητες ραμνόζης, γλυκουρονικό οξύ, μεθυλο- γλυκουρονικό οξύ, και γαλακτουρονικό οξύ. Σε αντίθεση με την κυτταρίνη, η οποία είναι κρυσταλλική και ισχυρή, οι ημικυτταρίνες έχουν μια τυχαία, άμορφη, και διακλαδισμένη δομή με μικρή αντίσταση στην υδρόλυση, και είναι πιο εύκολα υδρολύσιμες από τα οξέα στα μονομερή συστατικά τους. (2)

1.2 Μέθοδοι προκατεργασίας λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας

1.2.1 Στόχος της προκατεργασίας

Με την προκατεργασία προκαλούνται ρωγμές και θραύση του υλικού, υδρολύεται η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη υπόκειται σε δομικές αλλαγές που την αποδεσμεύουν από την κυτταρίνη με αποτέλεσμα τη μείωση της κρυσταλλικότητας και του βαθμού πολυμερισμού της κυτταρίνης και την αύξηση της ενεργής επιφάνειας του υλικού.

Μία αποτελεσματική προκατεργασία οφείλει να οδηγεί σε απελευθέρωση ή να αυξάνει την απόδοση παραγωγής σακχάρων κατά την ενζυμική υδρόλυση, να διατηρεί τα κλάσματα των πεντοζών, να περιορίζει τον σχηματισμό προϊόντων αποικοδόμησης, τα οποία αναστέλλουν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών ζύμωσης, να ελαχιστοποιεί τις ενεργειακές ανάγκες και να περιορίζει το κόστος. Τα προαναφερθέντα σε συνδυασμό με χρήση καταλύτη χαμηλού κόστους ή ανακύκλωση του καταλύτη καθώς και αξιοποίηση του κλάσματος της λιγνίνης, δημιουργούν τη βάση σύγκρισης των διαφόρων τύπων προκατεργασίας. (3)

1.2.2 Μέθοδοι προκατεργασίας

Ένα πλήθος από διαφορετικές μεθόδους προκατεργασίας έχουν προταθεί τις τελευταίες δεκαετίες. Μπορούν να διαχωριστούν σε τέσσερις διαφορετικές κατηγορίες:

- φυσικές (άλεσμα, ακτινοβολήση),
- χημικές (αλκαλική, αραιά οξέα, οξειδωτικά και οργανικοί διαλύτες),
- φυσικοχημικές (προκατεργασία με ατμό/ αυτοϋδρόλυση, υδροθερμόλυση και υγρή οξείδωση)
- βιολογικές ή και συνδυασμοί αυτών.

Μέθοδοι Χημικής Επεξεργασίας

Milox επεξεργασία

Η Milox διαδικασία, η οποία βασίζεται στη διαδικασία του *in situ* παραγόμενου peroxyformic acid (είναι ένα ασταθές άχρωμο υγρό το οποίο μπορεί να παραχθεί με ανάμιξη μυρμηκικού οξέος με υπεροξειδίο του υδρογόνου), είναι μία από τις πολλά υποσχόμενες μεθόδους (Seisto και Porrius 1995). Εφαρμόστηκε με επιτυχία σε διαφορετικό υλικό βιομάζας όπως μη-ξύλο (Seisto και Porrius, 1995 Seisto και Porrius 1997 και Daria et al., 2000), σκληρά ξύλα (Abad et al., 2000) και κωνοφόρα (Obrocea και Cimproesu 1998). Η τυπική επεξεργασία Milox περιλαμβάνει τρία στάδια, ένα με καρβοξυλικό οξύ και άλλα δύο με καρβοξυλικό οξύ και υπεροξειδίο του υδρογόνου. Παρόλα αυτά, η Milox επεξεργασία, χρησιμοποιείται με επιτυχία σε ένα στάδιο (Obrocea και Cimproesu 1998 και LIGERO et al., 2008) ή σε δύο στάδια Milox (Seisto και Porrius 1995 και Seisto και Porrius, 1997). Οι Seisto και Porrius (1995) βρήκαν ότι η μέθοδος αυτή που περιλαμβάνει δύο στάδια είναι πιο αποτελεσματική για την πολτοποίηση των γεωργικών φυτών από τη μέθοδο τριών σταδίων, η οποία χρησιμοποιείται για την πολτοποίηση διαφόρων ειδών ξύλου. (4)

Ο βασικός σκοπός της συγκεκριμένης επεξεργασίας είναι να διαλυτοποιήσει την ημικυτταρίνη και να κάνει την κυτταρίνη πιο προσιτή στα ένζυμα. Συνήθως στοχεύει σε υψηλά επίπεδα σακχάρων από τα λιγνινοκυτταρινούχα υλικά. Η όξινη επεξεργασία μπορεί να εκτελεστεί με αραιό ή πυκνό οξύ. Παρά ταύτα, η χρήση του πυκνού οξέος είναι λιγότερη επιθυμητή για την παραγωγή αιθανόλης εξαιτίας των ανασταλτικών ενώσεων που δημιουργεί. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη χρήση θειικού (H_2SO_4), νιτρικού (HNO_3) ή υδροχλωρικού οξέος (HCl). Από τα τρία προαναφερθέντα προτιμάται το H_2SO_4 καθώς είναι αποτελεσματικό και δεν δημιουργεί περιβαλλοντικά προβλήματα όπως το HCl . Μπορεί να λειτουργήσει είτε σε υψηλή θερμοκρασία και χαμηλή περιεκτικότητα οξέος είτε σε χαμηλή θερμοκρασία και υψηλή περιεκτικότητα οξέος. [Alvira et al., 2010\ Balat, 2009\ Tsoutsos et al., 2011] (5)

Αλκαλική επεξεργασία

Η αλκαλική επεξεργασία είναι κυρίως μία διαδικασία απολιγνινοποίησης στην οποία μπορεί να διαλυτοποιηθεί και ποσότητα ημικυτταρίνης. Η αλκαλική επεξεργασία αναφέρεται στην εφαρμογή που έχουν τα αλκάλια να απομακρύνουν τη λιγνίνη και τα διάφορα υποκατάστατα ουρονικών οξέων που υπάρχουν πάνω στην ημικυτταρίνη με αποτέλεσμα να μειώνουν τη δυνατότητα πρόσβασης των ενζύμων σε αυτήν και την κυτταρίνη. [Balat, 2009\ Zheng et al., 2009]. Η αλκαλική επεξεργασία να πραγματοποιείται σε συνθήκες περιβάλλοντος, ο χρόνος επεξεργασίας όμως διαρκεί από ώρες μέχρι και μέρες αντί για δευτερόλεπτα και λεπτά. [Balat, 2009]

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι αρκετά, σημαντικό της μειονέκτημα όμως είναι ότι χρειάζεται πολλά χημικά αντιδραστήρια με αποτέλεσμα να καθίσταται οικονομικά ασύμφορη. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν βάσεις, όπως τα υδροξείδια του

ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), της αμμωνίας (NH_3OH), του καλίου (KOH) και του νατρίου (NaOH). Αυτά είναι κατάλληλα χημικά για την προεπεξεργασία των λιγνινοκυτταρινούχων υλικών, αν και η αποτελεσματικότητα της αλκαλικής επεξεργασίας εξαρτάται από την περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε λιγνίνη.

Μεταξύ των τεσσάρων υδροξειδίων η χρήση του NaOH έχει μελετηθεί περισσότερο και έχει δειχθεί ότι το αραιωμένο NaOH είναι το πλέον κατάλληλο για την επεξεργασία λιγνινοκυτταρινούχων υλικών. Αυτό συμβαίνει γιατί προκαλεί διόγκωση που οδηγεί σε αύξηση της εσωτερικής επιφάνειας, μείωση της κρυσταλλικότητας, διαχωρισμό της σύνδεσης μεταξύ της λιγνίνης και των υδατανθράκων και διαταράσσει τη δομή της λιγνίνης [Sun et al., 2001\ Leastean, 2009\ Balat, 2009]. Η χρήση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ γνωστού και ως υδράσβεστος έχει επίσης μελετηθεί εκτενώς. Η επίδρασή του αφορά κυρίως την απομάκρυνση της άμορφης λιγνίνης αυξάνοντας έτσι την απόδοση της ενζυματικής υδρόλυσης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση των μη παραγωγικών περιοχών προσρόφησης για τα ένζυμα και την αύξηση της δυνατότητας πρόσβασης στην κυτταρίνη. Το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ επίσης αφαιρεί τις ακετυλομάδες από την ημικυτταρίνη μειώνοντας τα εμπόδια για τα ένζυμα. Έχει αποδειχθεί ότι το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ δρα επιτυχώς σε στελέχη καλαμποκιού σε θερμοκρασίες από 258-423K για 3-13h. Η επεξεργασία με το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ έχει χαμηλότερο κόστος και λιγότερες απαιτήσεις ασφάλειας σε σύγκριση με το NaOH και το KOH και μπορεί εύκολα να ανακτηθεί με αντίδραση με CO_2 . [Zheng et al., 2009] (5)

1.2.3 Παράμετροι που επηρεάζουν την προκατεργασία της λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας

Οι παρεμποδιστικές ιδιότητες των πρωτογενών λιγνινοκυτταρινούχων υλικών τα καθιστούν ανθεκτικά έναντι στην ενζυματική επίθεση. Ο στόχος της προεπεξεργασίας είναι να αλλάξουν αυτές οι ιδιότητες έτσι ώστε να ετοιμαστούν τα υλικά για ενζυματική αποδόμηση (ευπεπτότητα-digestibility). Η καλύτερη μέθοδος και οι συνθήκες προεπεξεργασίας εξαρτώνται ισχυρά από τον τύπο της λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας. Η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης, η διαθέσιμη ειδική επιφάνεια και η προστασία από τη λιγνίνη και την κυτταρίνη θεωρούνται ότι επηρεάζουν το ρυθμό βιολογικής διάσπασης των λιγνινοκυτταρινούχων βιομαζών από τα ένζυμα.

1.2.3.1 Κρυσταλλικότητα

Οι μικροϊνες της κυτταρίνης διαθέτουν τόσο κρυσταλλικές όσο και άμορφες περιοχές, και η κρυσταλλικότητα δίνεται από τις σχετικές ποσότητες αυτών των δύο περιοχών. Το μεγαλύτερο μέρος της κυτταρίνης (περίπου τα 2/3 της συνολικής) βρίσκονται στην κρυσταλλική μορφή. Έχει βρεθεί ότι η κυτταρινάση υδρολύει άμεσα τις πιο προσβάσιμες άμορφες ποσότητες της κυτταρίνης, ενώ το ένζυμο δεν είναι τόσο αποτελεσματικό στην αποδόμηση των λιγότερο προσβάσιμων (διαθέσιμων)

κρυσταλλικών περιοχών. Επομένως αναμένεται ότι η υψηλής κρυσταλλικότητα κυτταρίνη θα είναι πιο ανθεκτική στην ενζυματική υδρόλυση και είναι ευρέως αποδεκτό ότι μειώνοντας την κρυσταλλικότητα αυξάνεται η διάσπαση των λιγνινοκυτταρινών.

1.2.3.2 Διαθέσιμη Ειδική Επιφάνεια

Πολλές μελέτες έχουν δείξει μια καλή σχέση ανάμεσα στον όγκο ή το πλήθος των πόρων (διαθέσιμη ειδική επιφάνεια για την κυτταρινάση) και την ενζυματική ευπεπτότητα των λιγνινοκυτταρινούχων υλικών. Ο κύριος λόγος για τη βελτίωση της ενζυματικής υδρόλυσης με την απομάκρυνση λιγνίνης και ημικυτταρίνης σχετίζεται με την διαθέσιμη ειδική επιφάνεια της κυτταρίνης. Η επίδραση αυτής της επιφάνειας μπορεί να συσχετίζεται με την κρυσταλλικότητα ή τη προστασία από τη λιγνίνη ή την παρουσία ημικυτταρίνης ή όλων αυτών των παραγόντων. Συνεπώς πολλοί ερευνητές δεν έχουν θεωρήσει τη διαθέσιμη ειδική επιφάνεια ως έναν μοναδικό παράγοντα που επηρεάζει την ενζυματική υδρόλυση. Το πρώτο μέρος της ενζυματικής υδρόλυσης συνιστά: (I) προσρόφηση των ενζύμων κυτταρινάσης από την υγρή φάση στην επιφάνεια της κυτταρίνης (στερεό), (II) βιοδιάσπαση της κυτταρίνης σε απλά σάκχαρα, κυρίως κελλοβιόζη και ολιγομερή, και (III) εκρόφηση της κυτταρινάσης στην υγρή φάση. Έτσι, η αντίδραση είναι μια ετερογενής καταλυτική αντίδραση και η άμεση φυσική επαφή μεταξύ των κυτταρινικών ενζύμων και της κυτταρίνης είναι προαπαιτούμενη για την ενζυματική υδρόλυση.

Τα λιγνινοκυτταρινούχα υλικά έχουν δύο είδη διαθέσιμης ειδικής επιφάνειας: εξωτερική και εσωτερική. Η εξωτερική επιφάνεια σχετίζεται με το μέγεθος και το σχήμα των κομματιών, ενώ η εσωτερική διαθέσιμη ειδική επιφάνεια εξαρτάται από την τριχοειδή δομή των κυτταρινικών ινών. Ωστόσο, η εσωτερική επιφανειακή περιοχή ξηρών κυτταρινικών ινών είναι μικρότερη από ότι η εξωτερική περιοχή. Διογκώνοντας τη λιγνινοκυτταρινούχα βιομάζα με νερό και πολικά διαλύματα δημιουργείται μια πολύ μεγάλη εσωτερική επιφανειακή περιοχή. Ξηραίνοντας τις ίνες μπορεί να προκληθεί μία αναντίστροφη κατάρρευση και συρρίκνωση του τριχοειδούς και έτσι τη μείωση της διαθέσιμης ειδικής επιφάνειας. Η παρουσία του νερού έχει σημαντική επίδραση στην ειδική επιφανειακή περιοχή της φυσικής κυτταρίνης. Είναι γνωστό ότι η διαθέσιμη ειδική επιφάνεια αυξάνεται με τη διαβροχή. Επιπλέον ισχύει ότι το νερό αυξάνει της κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης λόγω της ανακρυστάλλωσης της πολύ άμορφης κυτταρίνης.

Η διαθέσιμη ειδική επιφάνεια αλλάζει κατά την ενζυματική υδρόλυση. Ο ρυθμός υδρόλυσης είναι συνήθως πολύ υψηλός στην αρχή, και μειώνεται στα επόμενα στάδια. Η ειδική επιφανειακή περιοχή, ή η διαθέσιμη ειδική επιφάνεια ανά γραμμάριο υποστρώματος (m^2/g), αυξάνεται απότομα κατά το αρχικό στάδιο. Ωστόσο, έχει βρεθεί ότι η ειδική επιφάνεια της κυτταρίνης δεν είναι ο μέγιστος περιοριστικός παράγοντας

για την υδρόλυση της καθαρής κυτταρίνης. Με άλλα λόγια, η επιβράδυνση της υδρόλυσης στα επόμενα στάδια δεν οφείλεται στην έλλειψη σχετικής ειδικής επιφάνειας, αλλά στην δυσκολία της υδρόλυσης του κρυσταλλικού μέρους της κυτταρίνης. Ως εκ τούτου, μπορεί να περιμένει κανείς μικρότερο ρυθμό υδρόλυσης μετά την υδρόλυση της άμορφης κυτταρίνης.

1.2.3.3 Ο ρόλος της λιγνίνης

Η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη στερεώνονται μαζί από τη λιγνίνη. Η λιγνίνη είναι υπεύθυνη για την σταθερότητα, τη δομική ακαμψία, και την προστασία από τη διόγκωση των λιγνινοκυτταρινών. Έτσι, το περιεχόμενο σε λιγνίνη και η κατανομή της συνιστούν τον πιο αναγνωρίσιμο παράγοντα που ευθύνεται για την δυστροπία των λιγνινοκυτταρινούχων υλικών στην ενζυματική διάσπαση, με τον περιορισμό της ενζυμικής προσβασιμότητας. Επομένως οι διεργασίες απολιγνίτωσης μπορούν να βελτιώσουν το ρυθμό και την έκταση της ενζυματικής υδρόλυσης. Ωστόσο, στις περισσότερες μεθόδους απολιγνίτωσης μέρος, της ημικυτταρίνης επίσης υδρολύεται, και ως εκ τούτου η απολιγνίτωση δεν δείχνει τη μόνο την επίδραση της λιγνίνης. Η διαλυμένη λιγνίνη εξαιτίας για παράδειγμα της προεπεξεργασίας των λιγνινοκυτταρινούχων βιομαζών είναι επίσης παρεμποδιστής για την κυτταρινάση, την ξυλανάση και την γλυκοζιδάση. Διάφορες κυτταρινάσες διαφέρουν στην παρεμπόδιση τους από τη λιγνίνη, ενώ οι ξυλανάσες και οι γλυκοζιδάσες επηρεάζονται λιγότερο από τη λιγνίνη.

Η σύνθεση και η κατανομή της λιγνίνης μπορεί να είναι εξίσου σημαντικές με την συγκέντρωση της λιγνίνης. Μερικά κωνοφόρα είναι πιο δύστροπα από ότι τα σκληρά ξύλα. Αυτό μπορεί να έχει σχέση με τον τύπο της λιγνίνης, αφού τα κωνοφόρα έχουν κυρίως γουαϊακυλική λιγνίνη, ενώ τα σκληρά ξύλα έχουν ένα μείγμα γουαϊακυλικής και syringyl λιγνίνης. Έχει προταθεί ότι οι γουαϊακυλικές λιγνίνες περιορίζουν τη διόγκωση των ινών και την προσβασιμότητα των ενζύμων περισσότερο από ότι οι syringyl λιγνίνες.

Σε μερικές έρευνες ο παρεμποδιστικός ρόλος της λιγνίνης έχει συσχετιστεί με την επίδραση της στη διόγκωση της κυτταρίνης. Από την άλλη πλευρά, η διόγκωση μπορεί να επιτευχθεί χωρίς την απομάκρυνση της λιγνίνης, και δεν αυξάνει τον όγκο των πόρων ή την έκταση της υδρόλυσης. (2)

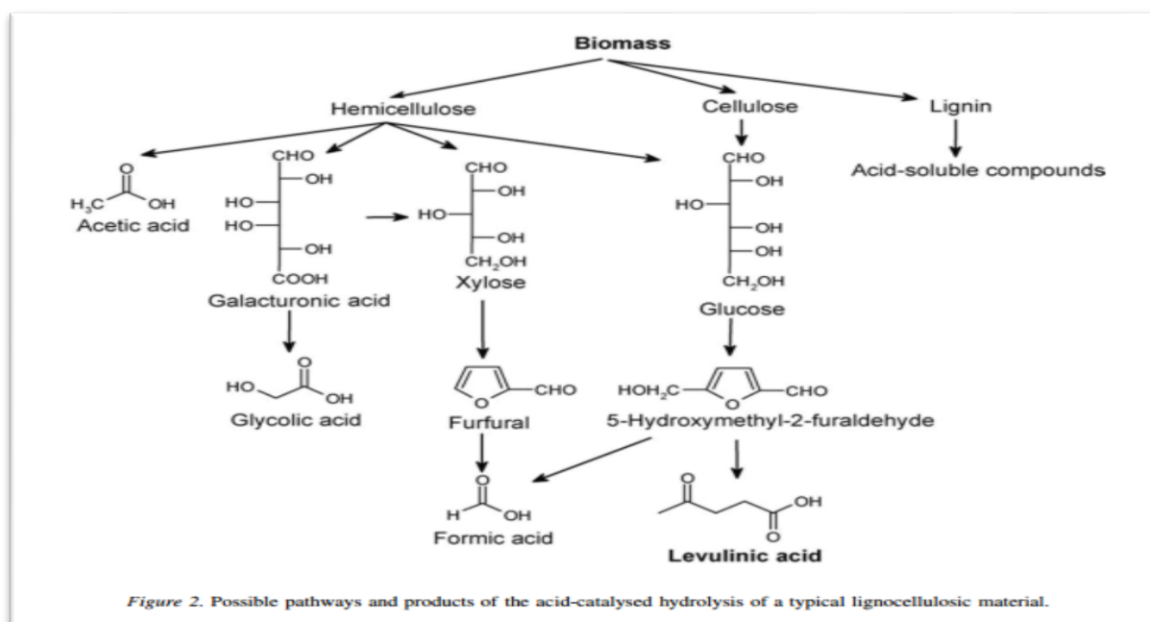
1.2.3.4 Ο ρόλος της ημικυτταρίνης

Η ημικυτταρίνη αποτελεί ένα φυσικό εμπόδιο που περιβάλλει τις ίνες της κυτταρίνης και μπορεί να προστατέψει την κυτταρίνη από ενζυματική επίθεση. Πολλές μέθοδοι επεξεργασίας έχει δειχθεί ότι είναι ικανές να απομακρύνουν τις ημικυτταρίνες και συνεπώς να βελτιώσουν την ενζυματική υδρόλυση. Αλλά οι περισσότερες από αυτές τις

διεργασίες απομακρύνουν επίσης μερικώς τη λιγνίνη, επομένως η βελτίωση δεν είναι μόνο το αποτέλεσμα μόνο της απομάκρυνσης της ημικυτταρίνης. Η προσβάσιμη επιφάνεια για την ενζυματική επίθεση μπορεί να σχετίζεται με την κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης, της λιγνίνης και το περιεχόμενο σε ημικυτταρίνη. Η ημικυτταρίνη μπορεί να υδρολυθεί με ενζυματική υδρόλυση από την ημικυτταρινάση. Ωστόσο μια κατάλληλη προεπεξεργασία είναι για παράδειγμα επεξεργασία με αραιό οξύ η οποία απομακρύνει την ημικυτταρίνη ή μειώνει την ανάγκη για χρήση μείγματα ενζύμων ημικυτταρινάσης για τη διάσπαση της βιομάζας.

1.3 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 το 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 5: Στάδια μετατροπής βιομάζας

1.4 Αναλυτικές Μέθοδοι –Υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC)

Η χρωματογραφία ως τεχνική ανάλυσης προσδιορισμού και διαχωρισμού ενώσεων ξεκίνησε το 1906 στη Βαρσοβία από το Ρώσο Βοτανολόγο Michael Tswett, στην προσπάθεια του να διαχωρίσει τις χρωστικές των φύλλων με εκχύλιση χρωστικών ουσιών. Σήμερα η χρωματογραφία αποτελεί την καλύτερη τεχνική διαχωρισμού, αναλύσεως πολύπλοκων μιγμάτων και απομονώσεως ουσιών, με εφαρμογές σε πολλές επιστήμες, όπως στην Βιολογία, στην Ιατρική, στην Χημεία, στην Επιστήμη Τροφίμων, Περιβάλλοντος κ.ά.. Η χρωματογραφία βασίζεται στις διαφορετικές κατανομές των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ δύο φάσεων. Η μια φάση παραμένει σταθερή και λέγεται στάσιμη φάση (static phase), ενώ η άλλη λέγεται κινητή φάση (mobile phase) και διέρχεται μέσα από την σταθερή ή στάσιμη φάση. Το υλικό που χρησιμοποιείται στη στάσιμη φάση λέγεται και υλικό πλήρωσης και είναι συνήθως το πυρίτιο ή ενώσεις του (silica or silica gels). Η κινητή φάση μετακινεί τα συστατικά του μίγματος επί της ακίνητης με διαφορετική ταχύτητα. Μια ουσία, η οποία συγκρατείται ισχυρότερα από την ακίνητη φάση, μετακινείται με μικρότερη ταχύτητα από κάποια άλλη, η οποία συγκρατείται λιγότερο ισχυρά. Επειδή τα μόρια του μίγματος κατανέμονται συγχρόνως και στις δύο φάσεις αποκαθίσταται μια δυναμική ισορροπία για κάθε κατηγορία μορίων. Η κινητή φάση προκαλεί μετατόπιση των συστατικών του μίγματος σε διαφορετικές θέσεις μέσα στη χρωματογραφική στήλη, οπότε εξέρχονται από τη στήλη σε διαφορετικούς χρόνους, με αποτέλεσμα το διαχωρισμό τους. Η κινητή φάση μπορεί να είναι κάποιο αέριο οπότε η χρωματογραφία ονομάζεται αέρια (gas) ή υγρό οπότε ονομάζεται υγρή (liquid).

Άλλοι διαχωρισμοί εκτός από τη φύση της κινητής και στατικής φάσης αφορούν:

α) **το μηχανισμό διαχωρισμού.** Χρωματογραφία προσρόφησης (adsorption), ιοντοεναλλαγής (ion-exchange), κατανομής (partition), μοριακού αποκλεισμού (particle size), συγγένειας (affinity).

β) **τη φυσική μορφή της στατικής φάσης.** Χρωματογραφία πληρωμένων στηλών και χρωματογραφία ανοικτών τριχοειδών στηλών.

γ) **τον τρόπο εισαγωγής και κινήσεως του δείγματος.** Χρωματογραφία εκτοπίσεως και στη χρωματογραφία εκλούσεως.

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης αναπτύχθηκε στα μέσα της δεκαετίας του '70 και βελτιώθηκε γρήγορα με την ανάπτυξη των υλικών περιβλήματος στήλης και την προσθήκη των on-line ανιχνευτών. Προς το τέλος της δεκαετίας του '70, οι νέες μέθοδοι συμπεριλαμβανομένης της ανάστροφης φάσης (reversed phase) υγρής χρωματογραφίας επέτρεψαν τη βελτίωση στο διαχωρισμό μεταξύ των πολύ όμοιων ενώσεων.

Μέχρι τη δεκαετία του '80 το HPLC χρησιμοποιήθηκε συνήθως για το διαχωρισμό των χημικών ενώσεων. Οι νέες τεχνικές βελτίωσαν το διαχωρισμό, τον προσδιορισμό, της

αφαίρεσης ξένων ουσιών και τον προσδιορισμό της ποσότητας πολύ πιο πάνω από τις προηγούμενες αναλυτικές τεχνικές. Με την εξέλιξη της τεχνολογίας, οι υπολογιστές, η αυτοματοποίηση και η ανάπτυξη των υπολογιστικών συστημάτων βελτίωσαν τον διαχωρισμό, τον προσδιορισμό, την αφαίρεση ξένων ουσιών και τον προσδιορισμό της ποσότητας με περισσότερη ακρίβεια από ότι με παλιότερες τεχνικές και συστήματα. Έγιναν επίσης, βελτιώσεις στον τύπο στηλών και έτσι υπάρχει η δυνατότητα χρησιμοποίησης μικροστηλών (micro-column). Επομένως, υπάρχουν απαιτήσεις για μεγαλύτερη ανάγκη και καταλληλότητα του HPLC.

Στην υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης, η στατική φάση είναι στερεό υπόστρωμα, που βρίσκεται συσκευασμένο σε στήλη, ενώ η κινητή φάση είναι υγρό. Η διαβίβαση της υγρής κινητής φάσης μέσα από τη στατική φάση πετυχαίνεται με την χρησιμοποίηση αντλιών υψηλής πίεσης, όταν η στατική φάση αποτελείται από πολύς μικρής διαμέτρου και επομένως μεγάλης αντίστασης, σωματίδια υψηλής διαχωριστικής απόδοσης (Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης ή Απόδοσης - HPLC).

Η υγρή χρωματογραφία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για το διαχωρισμό και την ανάλυση μιγμάτων μοριακών ή ιοντικών ενώσεων με χαμηλές τάσεις ατμών, καθώς και θερμικά ασταθών ενώσεων, που δεν μπορούν να εξαερωθούν χωρίς να διασπασθούν. Η HPLC είναι σήμερα η περισσότερο χρησιμοποιούμενη χρωματογραφική τεχνική για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση πολύπλοκων μιγμάτων.

Η κινητή φάση (υγρό) ονομάζεται υγρό έκλουσης (eluent), ενώ το διάλυμα, που εξέρχεται από τη στήλη, έκλουσμα (eluate). Η διαδικασία αυτή, δηλαδή η διαβίβαση υγρού εκλούσεως μέσα από τη χρωματογραφική στήλη, ονομάζεται έκλουση και αν αυτή γίνεται με σταθερή παροχή, τότε η διαδικασία ονομάζεται ισοκρατική έκλουση (isocratic elution), διαφορετικά αν γίνεται με συνεχείς αλλαγές της παροχής, τότε θα ονομαστεί βαθμιαία έκλουση (gradient elution). Στο τέλος της στήλης τοποθετείται συνήθως ένας ανιχνευτής που παρακολουθεί μια αναλυτική ιδιότητα του εκλούσματος και παράγει ένα σήμα, κάθε φορά που εκλύεται ένα συστατικό (χρωματογραφική κορυφή).

Ο προσδιορισμός της ποσότητας των ενώσεων από το HPLC είναι η διαδικασία προσδιορισμού άγνωστης συγκέντρωσης μιας ένωσης σε ένα γνωστό διάλυμα. Περιλαμβάνει την έγχυση μιας σειράς γνωστών συγκεντρώσεων ενός σταθερού διαλύματος ενώσεων στο HPLC για την ανίχνευση. Ο χρωματογράφος αυτών των γνωστών συγκεντρώσεων θα δώσει μια σειρά κορυφών που συσχετίζονται στη συγκέντρωση της ένωσης που εγχέεται. Το διάγραμμα αυτό ως συνάρτηση του όγκου του εκλούσεως ονομάζεται χρωματογράφημα. Τα χρωματογραφήματα εκλούσεως παρέχουν πληροφορίες, χρήσιμες για την ποιοτική και την ποσοτική ανάλυση, επειδή ο χρόνος που χρειάζεται ένα συστατικό για να εκλουσθεί, είναι χαρακτηριστικός για το συστατικό αυτό, ενώ το ύψος ή η ολοκληρωμένη επιφάνεια της κορυφής του σήματος μπορεί να συσχετισθεί με την συγκέντρωση του συστατικού. (6)

2. Πειραματικό μέρος

2.1 Αντιδραστήρια

Το είδος βιομάζας που μελετήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία ήταν τα στελέχη κριθαριού με την εξής σύσταση ως προς τα βασικά συστατικά:

Πίνακας 1: Σύσταση στελεχών κριθαριού

Συστατικό	Τιμή
Κυτταρίνη	43.94% (β/β, ξηρή βάση)
Ημικυτταρίνη	28.99% (β/β, ξηρή βάση)
Λιγνίνη	18.30% (β/β, ξηρή βάση)
Λιγνίνη Klason	17.24% (β/β, ξηρή βάση)
Διαλυτή σε οξύ λιγνίνη	1.06% (β/β, ξηρή βάση)

Όπως είναι εμφανές η λιγνίνη είναι το άθροισμα της λιγνίνης Klason και της λιγνίνης διαλυτής σε οξύ.

Σε ένα πείραμα καταλυτικής υδρόλυσης χρησιμοποιήθηκαν στελέχη βαμβακιού με την εξής σύσταση ως προς τα βασικά χαρακτηριστικά:

Πίνακας 2 : Σύσταση στελεχών βαμβακιού

Συστατικό	Τιμή
Κυτταρίνη	37.958 % (β/β, ξηρή βάση)
Ημικυτταρίνη	14.738 % (β/β, ξηρή βάση)
Λιγνίνη	25.779 % (β/β, ξηρή βάση)

Επιπλέον σε κάποια πειράματα χρησιμοποιήθηκε αλκαλικά επεξεργασμένο βαμβάκι το οποίο λάβαμε από το Εργαστήριο Βιοτεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η αλκαλική επεξεργασία περιελάμβανε τα κάτωθι : επεξεργασία με 0-10% NaOH και συγκέντρωση στερεού 10 και 15% w/v στους 121 °C για 60min. Ακολούθησε διήθηση, έκπλυση του στερεού υπολείμματος με H₂O και τέλος ξήρανση στους 65 °C.

Για τα στελέχη του αλκαλικά επεξεργασμένου βαμβακιού έχουμε την εξής σύσταση:

Πίνακας 3: Σύσταση αλκαλικά επεξεργασμένων στελεχών βαμβακιού

Συστατικό	Τιμή
Κυτταρίνη	55.31% (β/β, ξηρή βάση)
Ημικυτταρίνη	25.96% (β/β, ξηρή βάση)
Λιγνίνη	23.34% (β/β, ξηρή βάση)

Για σύγκριση χρησιμοποιήθηκε ακόμη βαμβάκι με Milox επεξεργασία το οποίο λάβαμε από το Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων/ Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων και Υδρογονανθράκων. Η κατεργασία Milox που εφαρμόστηκε ήταν ενός σταδίου και έλαβε χώρα σε κωνική φλάσκα όγκου 500ml σε πλάκα , υπό συνεχή ανάδευση και ατμοσφαιρική πίεση . Φορμικό , οξικό οξύ και μίγματα μίγματά τους χρησιμοποιήθηκαν σε λόγο 10:1 διαλύτης προς βιομάζα. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου προστέθηκε σε συγκεντρώσεις έως 3% κ.β. ως προς το διαλύτη και η θερμοκρασία κυμαινόταν μεταξύ 25 και 90°C. Όλοι οι διαλύτες ήταν αναλυτικής καθαρότητας και αγοράστηκαν από τη Sigma-Aldrich. Μετά το τέλος της διεργασίας , το στερεό δείγμα απομονώθηκε με φιλτράρισμα και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 80°C , για 24h , μέχρις ότου να εξατμιστεί όλη η περιεχόμενη υγρασία.

Πίνακας 4 : Σύσταση στελεχών βαμβακιού με επεξεργασία Milox

Συστατικό	Τιμή
Κυτταρίνη	80.89% (β/β, ξηρή βάση)
Ημικυτταρίνη	3.27% (β/β, ξηρή βάση)
Λιγνίνη	11.49% (β/β, ξηρή βάση)

Τέλος, η α-κυτταρίνη που χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπη ουσία ήταν εμπορική σε μορφή σκόνης (Sigma Aldrich α-cellulose-powder C8002,) και είχε τα εξής χαρακτηριστικά :

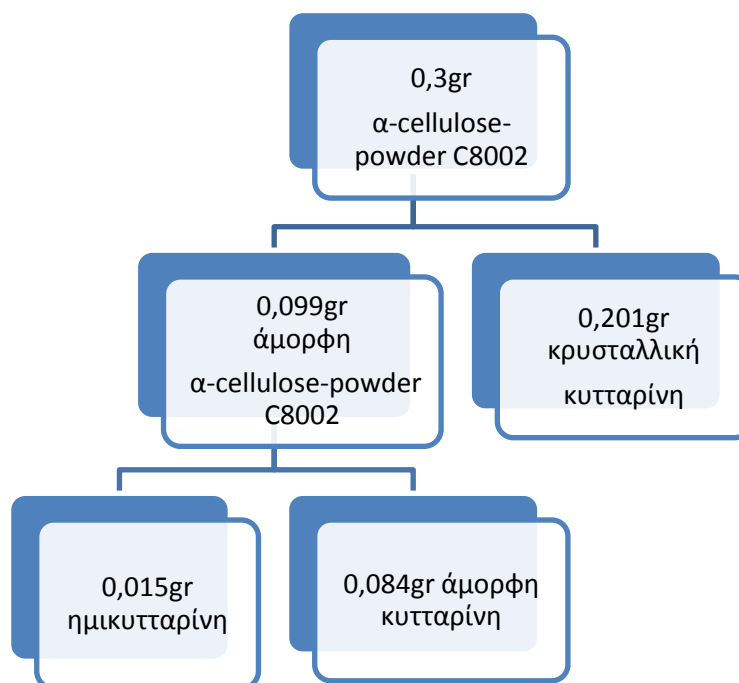
Πίνακας 5 : Χαρακτηρισμός πρότυπης α-κυτταρίνης

Συστατικό	Τιμή/μορφή
Εμφάνιση (χρώμα)	Άσπρο-απόχρωση του άσπρου
Εμφάνιση (μορφή)	Σκόνη
35 Mesh: 500μm (% συγκρατούμενο)	≤20.0 %
100 Mesh: 150μm (% διερχόμενο)	≥50.0 %
200 Mesh: 75μm (% διερχόμενο)	≥35.0 %

Για την α-κυτταρίνη που χρησιμοποιήθηκε θα πρέπει να κάνουμε μια διευκρίνιση ως προς την δομή της. Με τη χρήση της υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC) στο προϊόν των δύο επαναλαμβανόμενων πειραμάτων πλήρους όξινης υδρόλυσης της α-κυτταρίνης αναγνωρίστηκε ποσότητα ξυλόζης και φουρφουράλης. Το γεγονός αποδίδεται στην ύπαρξη ποσότητας ημικυτταρίνης σε ποσοστό 18,5% όπως προέκυψε από τις αναλύσεις του HPLC και 11,4% όπως προέκυψε από αναλύσεις στο εργαστήριο Βιοτεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Για τους παρακάτω υπολογισμούς θα ληφθεί ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων : 15%.

Με τη χρήση της περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) υπολογίστηκε ο βαθμός κρυσταλλικότητας της α-κυτταρίνης CrI = 67%. Καθώς η ημικυτταρίνη είναι άμορφη, συνεπώς εμπεριέχεται στο 33% του άμορφου μέρους του υλικού που προέκυψε από την μέτρηση στο XRD.

Συνεπώς αν τεθεί ως βάση στους υπολογισμούς μας η ποσότητα 0,3gr Sigma Aldrich α -cellulose-powder C8002, που τυπικά χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα υδρόλυσης, προκύπτουν τα παρακάτω:



Σχήμα 6 : Περιεκτικότητα ημικυτταρίνης στην πειραματικά χρησιμοποιούμενη ποσότητα α -κυτταρίνης

Από τους ανωτέρω υπολογισμούς, περιέχονται 0,015gr ημικυτταρίνης στα 0,3gr α -κυτταρίνης, άρα στην α -κυτταρίνη έχουμε ποσοστό 5% κ.β. ημικυτταρίνη.

Οι καταλύτες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ετερογενούς καταλυτικής υδρόλυσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6: Καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την υδρόλυση της βιομάζας

Amberlyst CSP3
Purolite CT275
SA-SBA

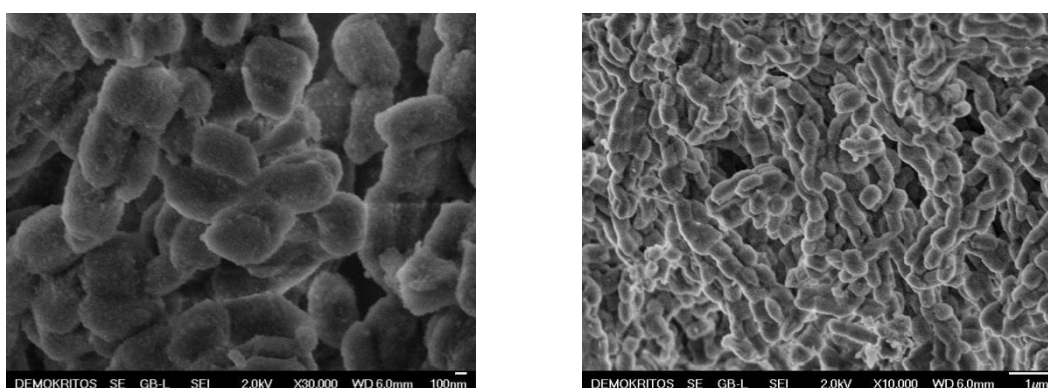
Ο καταλύτης Purolite CT275 είναι ένα μακροπορώδες, ισχυρά όξινο πολυμερές. Στις ξεχωριστές του ιδιότητες περιλαμβάνονται, η μεγαλύτερη αντοχή σε οξέα και η υψηλή θερμική σταθερότητα. Ο καταλύτης αυτός έχει μια ξεχωριστή δομή με μεγάλες διαμέτρους πόρων και όγκο, επιτρέποντας έτσι την πρόσβαση των αντιδρώντων 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 Amberlyst CSP3 της Rohm and Haas είναι και αυτός ισχυρά όξινη μακροπορώδης ρητίνη υψηλής περιεκτικότητας σε διβινυλβενζόλιο (DVB).

Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε για δύο πειράματα με πρώτη ύλη τα στελέχη βαμβακιού και την α-κυτταρίνη ήταν υπερόξινος SBA-15 ντοπαρισμένος με ζirkονία (SA-SBA).

Η διαδικασία σύνθεσης του υπερ-όξινου καταλύτη $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr}$ doped SBA-15 (SA-SBA) περιλαμβάνει 2 στάδια: την παρασκευή της μεσοπορώδους πυριτίας SBA-15 με ενσωματωμένα κατιόντα Zr και κατόπιν την σουλφονίωση της. Στο πρώτο στάδιο η ντοπαρισμένη SBA-15 με Zr (Zr-doped-SBA-15) παρασκευάζεται με την μέθοδο “acid-free”, κατά την οποία οι όξινες συνθήκες που απαιτούνται για την δημιουργία της μεσοφάσης παράγονται από την υδρόλυση του άλατος του Zr αποφεύγοντας έτσι την προσθήκη ανόργανων οξέων. Επιπλέον πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής, εκτός από τον οικολογικό χαρακτήρα της, είναι η απλότητά της καθώς περιλαμβάνει την διαλυτοποίηση της πρόδρομης ένωσης του Zr σε υδατικό διάλυμα, που περιέχει NaCl και pluronic (P123), ακολουθούμενη από την προσθήκη της πηγής της πυριτίας και τέλος την διενέργεια μίας υδροθερμικής κατεργασίας στους 90°C για 24h. Αφού το υλικό υποστεί θερμική κατεργασία στους 550°C για 6h πραγματοποιείται το δεύτερο στάδιο της σουλφονίωσης. Κατά την διαδικασία αυτή η σκόνη Zr-doped-SBA-15 προστίθεται σε διάλυμα H_2SO_4 (1.0 M) και αφήνεται για ανάδευση για 1h περίπου, κατόπιν το στερεό ανακτάται με διήθηση και ακολουθεί ξήρανση σε RT και έψηση στους 550°C για 6h. Στις παρακάτω εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Εικόνα 1) διακρίνεται η μορφολογία της ντοπαρισμένης SBA-15 με Zr.



Εικόνα 1 : Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης της Zr doped SBA – 15.

2.2 Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα υδροθερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης βιομάζας 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, την 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.

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 και τον αναδευτήρα. 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 2: Πειραματική διάταξη, πείραμα υπό προετοιμασία



Εικόνα 3: Πειραματική διάταξη, πείραμα σε εξέλιξη

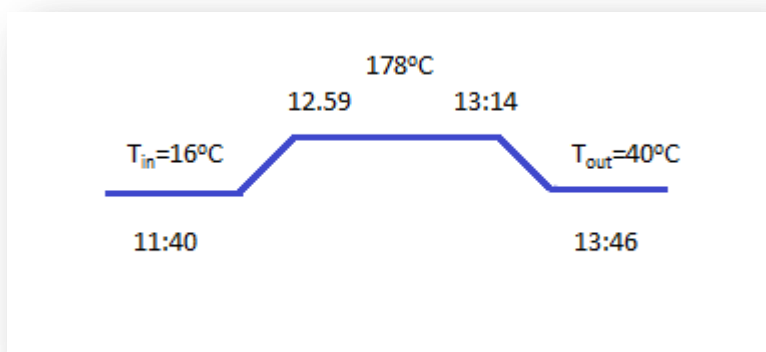


Εικόνα 4: Ανοξείδωτο δοχείο αντιδραστήρα

2.3 Πειραματική διαδικασία

2.3.1 Πειράματα θερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας 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 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

Η προετοιμασία των πειραμάτων περιελάμβανε ξήρανση επαρκούς ποσότητας πρώτης ύλης σε θερμοκρασία 110°C για 3 ώρες και στη συνέχεια ζύγιση της επιθυμητής ποσότητας, για το κάθε πείραμα σε ζυγό ακριβείας τριών δεκαδικών ψηφίων. Αφού γινόταν προσθήκη των 200 ml απιονισμένου νερού στον αντιδραστήρα, προστίθεται προσεκτικά και η ποσότητα της πρώτης ύλης μέσα σε αυτόν. Για τα πειράματα καταλυτικής υδρόλυσης προστίθεται και η απαιτούμενη ποσότητα καταλύτη, μετά την προσθήκη βιομάζας.

Μετά το τέλος του πειράματος, το περιεχόμενο του αντιδραστήρα διηθούνταν σε κωνική φιάλη. Κατά τη διήθηση όμως, στερεά υπολείμματα βιομάζας έμεναν στην παράπλευρη επιφάνεια του αντιδραστήρα. Για το λόγο αυτό γινόταν έκπλυση του αντιδραστήρα με μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού, συνήθως 50 ml, το οποίο διηθούνταν μέσω του ίδιου διηθητικού χαρτιού, στο οποίο βρισκόταν η βιομάζα που δεν αντέδρασε, στην ίδια κωνική φιάλη. Στη συνέχεια ακολουθούσε δεύτερη διήθηση

σε 3 μπουκαλάκια των 15 ml τα οποία διατηρούνταν στην κατάψυξη προς ανάλυση. Στα πειράματα των στελεχών κριθαριού έγινε ξέπλυμα σε 600ml νερού δύο φορές, καθώς τα δείγματα μας είχαν έντονο χρώμα. Μετά από κάθε ξέπλυμα ακολουθούσε δεύτερη διήθηση σε 2 μπουκάλια των 15ml τα οποία διατηρούνταν κι αυτά στην κατάψυξη προς ανάλυση. Το υγρό παρακράτημα στο διηθητικό χαρτί και τη μη αντιδρώσα βιομάζα ήταν περίπου 20 ml για τα πειράματα με 1.5% κ.β βιομάζα και 45 ml για 5% κ.β βιομάζα.

Η πειραματική διαδικασία ολοκληρωνόταν με ξήρανση στους 110°C της υπολειπόμενης βιομάζας που δεν αντέδρασε και ζυγίζονταν μέχρι εξακρίβωσης μηδενικής απώλειας βάρους.



Εικόνα 5 : Λήψη υγρών δειγμάτων μετά από τη δεύτερη διήθηση

Βάσει των αποτελεσμάτων των υδροθερμικών και καταλυτικών πειραμάτων της πρότυπης ουσίας (α-κυτταρίνη), που είχαν πραγματοποιηθεί σε προηγούμενη διπλωματική (7), (8) σχεδιάστηκαν και πραγματοποιήθηκαν στοχευμένα πειράματα με λιγνινοκυτταρινούχα βιομάζα και ειδικότερα με στελέχη κριθαριού. Ταυτόχρονα πραγματοποιήθηκαν και δύο πειράματα με τον καταλύτη SA-SBA με χρήση στελεχών βαμβακιού και α-κυτταρίνης. Οι πειραματικές συνθήκες παρουσιάζονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα. (στα παρακάτω δεν έχουν συμπεριληφθεί τα δύο πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με κυτταρίνη και στελέχη βαμβακιού)

Πίνακας 7: Πειραματικές συνθήκες θερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας

Τυπικές Πειραματικές Συνθήκες Θερμικής και Καταλυτικής Υδρόλυσης Λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας σε Ήπιες Συνθήκες	
Ξήρανση βιομάζας:	3h στους 110°C
Βιομάζα/Νερό Απιονισμένο [gr/ml] :	10/200 (5% κ.β.)
Καταλύτης/βιομάζα [gr/ gr]:	1/10
Θερμοκρασία αντίδρασης [°C]:	180
Ισοθερμοκρασιακός Χρόνος Αντίδρασης [h]:	0 , 0.25, 1
Ατμόσφαιρα:	Αέρα

2.3.1.1 Διαχωρισμός της λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας – ετερογενούς καταλύτη

Μετά το πέρας της προκατεργασίας της λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας, μέσω ετερογενούς καταλυτικής υδρόλυσής της, το στερεό μετά τη ξήρανσή του διαχωρίζονταν από τον καταλύτη μέσω κοσκίνισης με κατάλληλης κοκκομετρίας κόσκινα και προωθούνταν στο Εργαστήριο Βιοτεχνολογίας του ΕΜΠ για τη διεργασία της ενζυμικής υδρόλυσής του.

Στην Εικόνα 6 παρουσιάζεται αριστερά η ξηρή προκατεργασμένη βιομάζα μαζί με την περιεχόμενη όξινη ρητίνη Amberlyst CSP3 η οποία λόγω μικρής αναλογίας σε σχέση με τη βιομάζα (καταλύτης/βιομάζα: 1/10) και της μικρής της κοκκομετρίας δεν διακρίνεται. Δεξιά στην ίδια εικόνα παρουσιάζονται τα τρία κόσκινα με οπές 1mm, 0.8mm και 0.5mm που χρησιμοποιήθηκαν για το διαχωρισμό του καταλύτη από τη βιομάζα.

Με αυτή τη διαδικασία μπορούμε να απομονώσουμε τους κόκκους του καταλύτη, και ουσιαστικά να ανακτήσουμε ένα ποσοστό αυτού. Στο πείραμα που χρησιμοποιήσαμε καταλύτη SA-SBA, δεν πραγματοποιήθηκε τέτοιου είδους διαχωρισμός καθώς ο καταλύτης ήταν σε μορφή σκόνης. Επιπρόσθετα, στα πειράματα του κριθαριού, ήταν αρκετά δύσκολος ο διαχωρισμός καταλύτη και βιομάζας, γιατί ήταν τέτοια η μορφολογία του κριθαριού, που ο καταλύτης εισχωρούσε πολύ καλά στο εσωτερικό.



Εικόνα 6 : Αριστερά: Μίγμα ξηρής προκατεργασμένης βιομάζας και καταλύτη όξινης ρητίνης, Δεξιά: Τα κόσκινα που χρησιμοποιήθηκαν για το διαχωρισμό του καταλύτη.

2.3.2 Αναλυτικές τεχνικές

Οι εργαστηριακές αναλύσεις των υγρών δειγμάτων και στερεών υπολειμμάτων των προκατεργασιών περιλάμβαναν:

- Για τη μέτρηση της ολικής μετατροπής
 - Μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC)
- Για τη μέτρηση των επιμέρους αποδόσεων
 - Μέτρηση ολικών αναγωγικών ομάδων (TRS)
 - Μέτρηση σακχάρων
 - Μέτρηση παρεμποδιστών (μυρμηκικό οξύ, οξικό οξύ, λεβουλινικό οξύ, HMF και φουρφουράλη)
- Για την εκτίμηση της ισχυρής ή ασθενούς παρουσίας οξέων
 - Μέτρηση pH
- Για την εκτίμηση της τροποποίησης της δομής του στερεού μετά την προκατεργασία
 - Μέτρηση δείκτη κρυσταλλικότητας

2.3.2.1 Μέτρηση ολικού οργανικού άνθρακα (TOC)

Χρησιμοποιήθηκε 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 βιομάζα που μετατράπηκε.

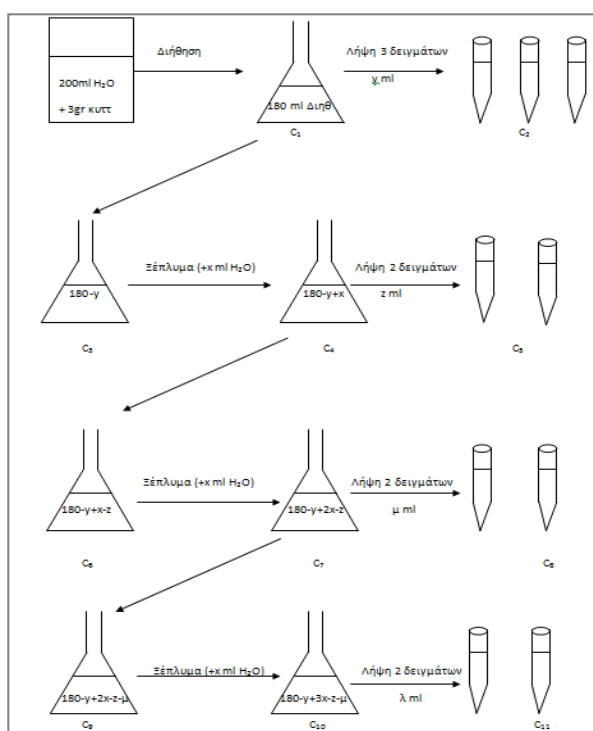


Εικόνα 7: Συσκευή TOC

Σε προηγούμενη διπλωματική εργασία, αναφέρεται αναλυτικά η αρχή λειτουργίας του μηχανήματος καθώς επίσης και οι δύο διαφορετικές μέθοδοι που είχαν χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της ολικής συγκέντρωσης του άνθρακα. Στα πειράματα για τα στελέχη κριθαριού χρησιμοποιήσαμε τη δεύτερη από τις δύο μεθόδους που είναι πιο ολοκληρωμένη και αποτελεί βελτιωμένη μορφή της πρώτης. (8)

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 κατά την προσθήκη νερού ξεπλένεται οργανικός άνθρακας που βρισκόταν στην μη αντιδρώσα βιομάζα. Τα mg του άνθρακα που βρέθηκαν ότι ξεπλένονται προστέθηκαν στη μάζα του οργανικού άνθρακα που βρισκόταν στο διήθημα και έτσι υπολογιζόταν η μετατροπή.

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν έγιναν δύο προσθήκες νερού. Μόλις τελειώνει η διήθηση λαμβάνονταν 3 δείγματα των 15 ml πριν την πρώτη προσθήκη. Στη συνέχεια, γινόταν το πρώτο ξέπλυμα, και αργότερα το δεύτερο. Σε κάθε ξέπλυμα λαμβάνονταν επίσης 2 δείγματα. Η διαδικασία περιγράφεται σχηματικά παρακάτω.



Σχήμα 7 : Διαδικασία διήθησης μείγματος – έκπλυσης διηθημένης α-κυτταρίνης – δειγματοληψίας

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 λαμβάνεται μετά την κάθε επαναδιασπορά. Στα δείγματα αυτά, αφού γίνει η απαραίτητη αραιώση, γίνεται μέτρηση της συγκέντρωσης οργανικού άνθρακα με τη συσκευή TOC η οποία με το νόμο αραιώσης ανάγεται στη συγκέντρωση του δείγματος και συνεπώς και του διηθήματος που λαμβάνεται μετά την κάθε επαναδιασπορά.

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

Η μέτρηση των TRS έγινε με τη μέθοδο Miller 1959 (μέθοδος DNS). Οι αναλύσεις για τη μέτρηση των αναγωγικών σακχάρων έγιναν στο φωτόμετρο Hitachi UV 2000. Η καμπύλη βαθμονόμησης του οργάνου είχε κάτω όριο απορρόφησης το 0.1 και πάνω όριο το 0.5. Για αυτόν το λόγο γινόταν αραιώση των δειγμάτων, ώστε η μετρούμενη συγκέντρωση να είναι μέσα στα όρια της καμπύλης βαθμονόμησης. Πραγματοποιήθηκαν αραιώσεις 1/5 και 1/10 ανάλογα με τις απαιτήσεις σε αραιώση του κάθε δείγματος, ενώ κάποια δείγματα υποβάλλονταν σε μέτρηση δίχως αραιώση, διότι προφανώς αναμενόταν πολύ μικρή συγκέντρωση σακχάρων. Πρώτη ένδειξη για το τι αραιώση θα χρειαστεί, αποτελούσε η ήδη υπολογισμένη ολική μετατροπή. Σε δοκιμαστικούς σωλήνες προστίθενται 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, τα δείγματα 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. Η μετατροπή της απορρόφησης σε συγκέντρωση του αραιωμένου δείγματος γινόταν με βάση την εξίσωση βαθμονόμησης του χρησιμοποιούμενου οργάνου 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 αραιώση) είναι

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

όπου x η απορρόφηση και y η συγκέντρωση αναγωγικών σακχάρων εκφρασμένη ως προς ισοδύναμα γλυκόζης (mg/ml). Μετά από πάροδο αρκετών μετρήσεων, χρησιμοποιήθηκε διαφορετικό DNS με άμεση συνέπεια να μεταβληθεί και η εξίσωση βαθμονόμησης η οποία είναι η $y=1.6058x$. Συνεπώς με τη δεύτερη εξίσωση βαθμονόμησης η συγκέντρωση των TRS στο δείγμα που λαμβάνεται από τη διήθηση (το δείγμα δηλαδή πριν την αραιώση) είναι :

$$y = (1.6058 * x) * \text{αραιώση_TRS}$$

2.3.2.3 Μέτρηση συγκέντρωσης ολιγοσακχαριτών, μονοσακχαριτών και παρεμποδιστών μέσω Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (HPLC)

Για τις αναλύσεις των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το σύστημα Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (HPLC) (AGILENT TECHNOLOGIES, Model 1260 Infinity LC VL) (Εικόνα 8) . Το συγκεκριμένο μηχάνημα περιελάμβανε τα εξής μέρη:

- Αντλία Βαθμωτής Έκλουσης Τεσσάρων Διαλυτών (Quaternary Pump VL)
- Χειροκίνητο εισαγωγέα δείγματος (Manual Injector)
- Θερμοστάτη Στηλών (Thermostatted Column Compartment) με δυνατότητα υποδοχής τουλάχιστον 3 στηλών μήκους τουλάχιστον 30cm έκαστη.
- Ανιχνευτή Ορατού-Υπεριώδους (Multiple Wavelength Detector VL) με δυνατότητα ανίχνευσης σε μήκη κύματος από 190 nm έως 950 nm. Ταυτόχρονη λήψη και αποθήκευση τουλάχιστον οκτώ (8) σημάτων ταυτόχρονα σε διαφορετικά μήκη κύματος το καθένα.
- Ανιχνευτή Δείκτη Διάθλασης (Refractive Index Detector) συνδεδεμένος σε σειρά μετά τον Ανιχνευτή Ορατού-Υπεριώδους. Περιοχή δείκτη διάθλασης (1.00 - 1.75 RIU.) Ηλεκτρονικά θερμοστατούμενος από 5°C άνω της θερμοκρασίας περιβάλλοντος έως +55°C.



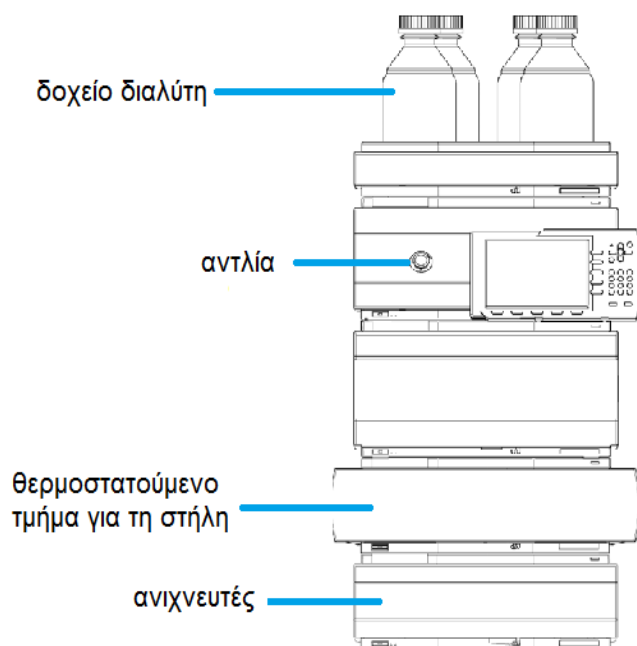
Εικόνα 8: Συσκευή Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (HPLC), AGILENT TECHNOLOGIES, Model 1260 Infinity LC VL

Η στήλη, όσο και η προστήλη, που χρησιμοποιήθηκαν για τις αναλύσεις ήταν της εταιρείας Agilent και τα μοντέλα ήταν: Hi-Plex H διαστάσεων 300 x7.7mm και Hi-Plex Guard Column διαστάσεων 50x7.7 mm, αντίστοιχα. Οι συνθήκες μέτρησης παρουσιάζονται συνοπτικά στον παρακάτω Πίνακα:

Πίνακας 8 : Πειραματικές συνθήκες μέτρησης μέσω HPLC

Στήλη	Hi-Plex H, 300x7.7 mm, 8μm
Προστήλη	Hi-Plex Guard Column, 50x7.7 mm
Κινητή φάση	0.005M H ₂ SO ₄
Παροχή	0.6 ml/min
Όγκος έκχυσης δείγματος	20 μl
Θερμοκρασία στήλης	65°C
Θερμοκρασία RI ανιχνευτή	50°C
Πίεση λειτουργίας	42 bar

Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η τυπική διάταξη του μηχανήματος, με όλα τα βασικά τμήματα του.



Εικόνα 9 : Διάταξη του μηχανήματος Υγρής Χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC)

Η αρχή της Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης είναι η συνάφεια που υφίσταται μεταξύ των ουσιών που υπάρχουν στο δείγμα και στον διαλύτη. Ανάλογα με τη συνάφεια που εμφανίζουν έχουμε και τον αντίστοιχο χρόνο έκλουσης. Όσο πιο κοντά είναι οι δύο ουσίες, τόσο πιο στενοί οι δεσμοί που δημιουργούνται με άμεση συνέπεια να αυξάνεται και ο χρόνος έκλουσης.

Στην Εικόνα 8 είναι εμφανή τα τέσσερα μπουκάλια. Δύο από αυτά περιέχουν διαλύτη, ένα υπερκαθαρό νερό και ένα οργανική ένωση (την οποία περνάμε από το σύστημα

όταν πρόκειται να το κλείσουμε για μεγάλο χρονικό διάστημα). Διακρίνεται επίσης τόσο η στήλη , όσο και η προστήλη , που τοποθετήθηκε αργότερα. Η τοποθέτηση της προστήλης έχει ως στόχο την προστασία της κύριας στήλης, καθώς κατακρατά οποιοδήποτε είδος στερεού μπορεί να εισχωρήσει στο σύστημα, και να καταστρέψει τη στήλη. Όπως είναι φυσικό η προστήλη έχει μικρότερο κόστος, και μπορεί να αλλαχθεί συχνότερα παρατείνοντας αρκετά τη διάρκεια ζωής της κύριας στήλης. Επιπρόσθετα, θα πρέπει να επισημάνουμε ότι το μηχάνημα διαθέτει δύο ανιχνευτές, ένα UV (υπέρυθρης ακτινοβολίας) και έναν RID. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι θα πρέπει να κατασκευαστούν καμπύλες βαθμονόμησης και για τους δύο ανιχνευτές.

Παρακάτω θα αναλυθούν κάποια επιμέρους βασικά στοιχεία της συσκευής.

Τεταρτοταγής αντλία

Η τεταρτοταγής αντλία βασίζεται σε ένα σχεδιασμό δύο καναλιών , διπλού εμβόλου σε σειρά, η οποία περιλαμβάνει όλες τις βασικές λειτουργίες που ένα σύστημα παροχής διαλύτη πρέπει να εκπληρώσει. Η μέτρηση του διαλύτη και η μεταφορά στην πλευρά υψηλής πίεσης είναι διαδικασίες που εκτελούνται από ένα σύστημα της αντλίας που μπορεί να δημιουργήσει πίεση έως 600 bar. Απαέρωση των διαλυτών γίνεται σε ένα ενσωματωμένο απαερωτή κενού. Οι συστάσεις του διαλύτη παράγονται από την πλευρά χαμηλής πίεσης με μια υψηλής ταχύτητας αναλογική βαλβίδα (MCGV) . Το σύστημα της αντλίας περιλαμβάνει μία κεφαλή αντλίας με μια παθητική βαλβίδα εισόδου και μια βαλβίδα εξόδου. Μια μονάδα απόσβεσης είναι συνδεδεμένη μεταξύ των δύο θαλάμων εμβόλου. Μια βαλβίδα εξαέρωσης συμπεριλαμβανομένου ενός ηθμού PTFE έχει τοποθετηθεί στην έξοδο της αντλίας για εύκολο πλήρωση της κεφαλής της αντλίας .

Θερμοστατούμενο τμήμα για τη στήλη

Το θερμοστατούμενο τμήμα για τη στήλη είναι ένας θάλαμος ελεγχόμενης θερμοκρασίας της στήλης. Χρησιμοποιείται για θέρμανση και ψύξη για να ανταποκριθούν στις ακραίες απαιτήσεις επαναληψιμότητας του χρόνου έκλουσης.

Τα κύρια χαρακτηριστικά είναι :

- Θέρμανση και ψύξη από 10 βαθμούς κάτω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος έως 80 °C με υψηλές ταχύτητες θέρμανσης και ψύξης για μέγιστη ευελιξία και σταθερότητα.
- Χωράει έως και τρεις στήλες των 30 εκατοστών και η βελτιστοποιημένη σχεδίαση δίνει ελάχιστους νεκρούς όγκους και μέγιστη απόδοση.
- Δύο ανεξάρτητα προγραμματιζόμενοι εναλλάκτες θερμότητας συνεισφέρουν σε όγκους μόνο 3 μL και 6 μL. (9)

Για τις αναλύσεις κρίνεται αναγκαίο να καθοριστεί η μέθοδος με την οποία θα γίνονται οι μετρήσεις. Έτσι, ορίζεται η θερμοκρασία στην οποία θα θερμανθεί η στήλη και η ροή που θα έχει η κινητή φάση. Είναι απαραίτητο η άνοδος της ροής να γίνεται σταδιακά μέχρις ότου να φτάσει στην επιθυμητή τιμή. Επιπλέον, στο σύστημα, πριν από κάθε χρήση θα πρέπει να κάνουμε απαέρωση και να περνάμε ροή 5ml/min με υπερκαθαρό νερό. Τέλος, δίνεται προσοχή στον ορισμό μιας μέγιστης πίεσης για το σύστημα, η οποία καθορίζεται ανάλογα με την μέγιστη πίεση που δέχεται η στήλη μας.

Πέρα από την καθαρή μέτρηση υπάρχουν και άλλα δύο βασικά στάδια, η προεπεξεργασία του δείγματος, το οποίο θα πρέπει να έχει περαστεί από φίλτρο και η σύριγγα να έχει καθαριστεί με υπερκαθαρό νερό, καθώς και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Όσον αφορά στη δεύτερη διαδικασία, το μηχάνημα δίνει την δυνατότητα στον αναλυτή να κατασκευάσει καμπύλες βαθμονόμησης και να δημιουργήσει μια βάση δεδομένων, ώστε να γίνεται άμεση ανίχνευση της ουσίας που εκλούστηκε. Βέβαια η συγκεκριμένη μέθοδος, ειδικά όταν πρόκειται για ένα δείγμα με πολλές περιεχόμενες ουσίες, ελλοχεύει κινδύνους. Οπότε είναι προτιμότερο, να εξάγει ο αναλυτής τα συμπεράσματα του, αναλύοντας πρότυπες καθαρές ουσίες και πρότυπα μίγματα αυτών και να καθορίσει συγκεκριμένο εύρος στο οποίο εκλούνται οι ενώσεις που έχουν σημασία για τη μελέτη.

Διαδικασία κατασκευής καμπυλών βαθμονόμησης

Οι καμπύλες βαθμονόμησης κατασκευάστηκαν με τον εξής τρόπο. Πρώτα παρασκευάστηκαν διαλύματα από πρότυπες καθαρές ουσίες. Για την παρασκευή των οξέων, οι πρότυπες ουσίες πάρθηκαν από το εργαστήριο Τεχνολογίας Χημικών Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. και για την παρασκευή των σακχάρων πάρθηκαν αντίστοιχα από το εργαστήριο Βιοτεχνολογίας. Έπειτα κατασκευάστηκαν διάφορες συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων. Βασιζόμενοι στη βιβλιογραφία επιλέχθηκε το εύρος των συγκεντρώσεων στο οποίο θα έπρεπε να στοχεύσουμε, ώστε να βρεθούμε μέσα στα επιθυμητά όρια με βάση τα δείγματα που είχαμε, και να καθίσταται υπολογίσιμη η συγκέντρωση των ουσιών. (10) Θεωρούμε ότι για ένα μικρό εύρος συγκεντρώσεων η καμπύλη είναι ευθεία. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα πρότυπα διαλύματα και οι συγκεντρώσεις αυτών για τις ουσίες που ήταν πιθανόν να υπάρχουν και να αναλυθούν στα δείγματά μας. Ο πρώτος πίνακας παρουσιάζει τις συγκεντρώσεις των σακχάρων και ο δεύτερος τις συγκεντρώσεις των οξέων (παρεμποδιστών), που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή καμπυλών για τον ανιχνευτή RI. Επιπρόσθετα εμφανίζονται και οι τιμές του χρόνου έκλουσης της κάθε ουσίας.

Πίνακας 9: Συγκεντρώσεις ολιγοσακχαριτών και μονοσακχαριτών για την κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης

Ουσία	Χρόνος Έκλουσης (min)	Συγκέντρωση (% w/v)
Κελλοτριόζη	8.550	0.2522
Κελλοβιόζη	9.341	0.0100
Γλυκόζη	11.172	0.0010
	11.177	0.0100
	11.178	0.0500
	11.179	0.1514
	11.178	0.5010
	11.188	1.0060
Ξυλόζη	11.899	0.0106
	11.900	0.0200
	11.897	0.1534
	11.899	0.3990
	11.902	0.6940
	11.903	1.0040

Πίνακας 10 : Συγκεντρώσεις οξέων (παρεμποδιστών) για την κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης

Ουσία	Χρόνος Έκλουσης (min)	Συγκέντρωση (% w/v)
Μυρμηκικό οξύ	16.308	0.0480
	16.306	0.0650
	16.313	0.0980
	16.319	0.1480
	16.317	0.1960
	16.323	0.4460
Οξικό οξύ	17.849	0.0500
	17.851	0.0660
	17.848	0.1000
	17.851	0.1480
	17.846	0.2020
	17.850	0.4500
Λεβουλικό οξύ	18.885	0.0046
	18.883	0.0190
	18.876	0.1000
	18.871	0.2020
HMF	34.903	0.0152
	34.884	0.0657
	34.835	0.1980
Φουρφουράλη	52.257	0.0200
	52.138	0.1000
	52.000	0.2000

Αντίστοιχα δοκιμάζονται για τον ανιχνευτή UV διάφορα μήκη κύματος για κάθε συγκέντρωση. Για την κελλοβιόζη και την κελλοτριόζη χρησιμοποιήθηκαν τα μήκη κύματος: 195nm και 200nm. Για την γλυκόζη και την ξυλόζη δοκιμάστηκαν τα εξής μήκη κύματος: 195nm, 200nm και 205nm. Για το μυρμηκικό οξύ και το οξικό οξύ δοκιμάστηκαν 200nm, 205nm και 210nm. Για το λεβουλινικό οξύ 195nm, 200nm, 205nm και 210nm. Τέλος για το HMF και τη φουρφουράλη πραγματοποιήθηκαν δοκιμές στα 195nm, 200nm, 210nm και 300nm. Κατασκευάστηκαν οι καμπύλες βαθμονόμησης για κάθε μήκος κύματος από τα ανωτέρω, και τοποθετήθηκε γραμμή τάσης για να δούμε ποιο μήκος κύματος έχει την καλύτερη καμπύλη (βασιζόμενοι στο συντελεστή R^2 , ο οποίος όσο πιο κοντά στη μονάδα είναι, τόσο καλύτερη προσέγγιση της ευθείας έχουμε). Καταλήξαμε λοιπόν ότι το βέλτιστο μήκος κύματος είναι τα 210nm για τα οξέα (παρεμποδιστές) και για τα σάκχαρα τα 205nm.

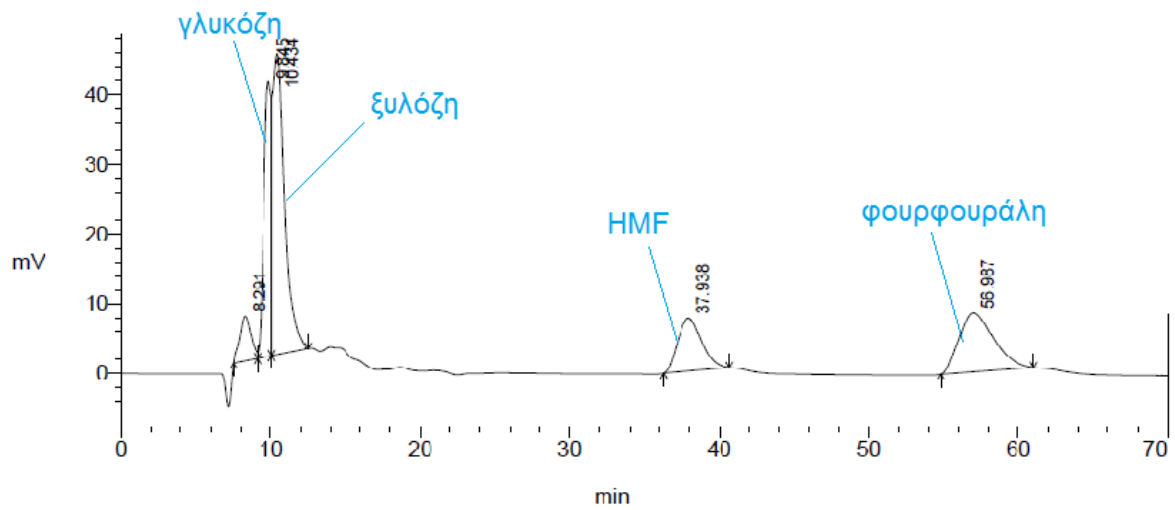
Πρακτικά, επειδή ο UV ανιχνευτής ανιχνεύει καλύτερα τα οξέα, αυτό που μελετήσαμε κατά κύριο λόγο είναι η ταύτιση των δύο ανιχνευτών στην περίπτωση του HMF και της φουρφουράλης, των οποίων οι ποσότητες σε κάποιες περιπτώσεις ήταν απειροελάχιστες και κρίθηκε αναγκαία και η χρήση του UV ανιχνευτή. Στο HMF το καλύτερο μήκος κύματος ήταν τα 210nm και στη φουρφουράλη τα 200nm (δεν χρησιμοποιήσαμε και για τα δύο τα 210 nm για να έχουμε μεγαλύτερη ακρίβεια). Στο παράρτημα έχουν παρουσιαστεί τα βέλτιστα διαγράμματα καμπυλών αναφοράς.

3. Αποτελέσματα Βιομαζών

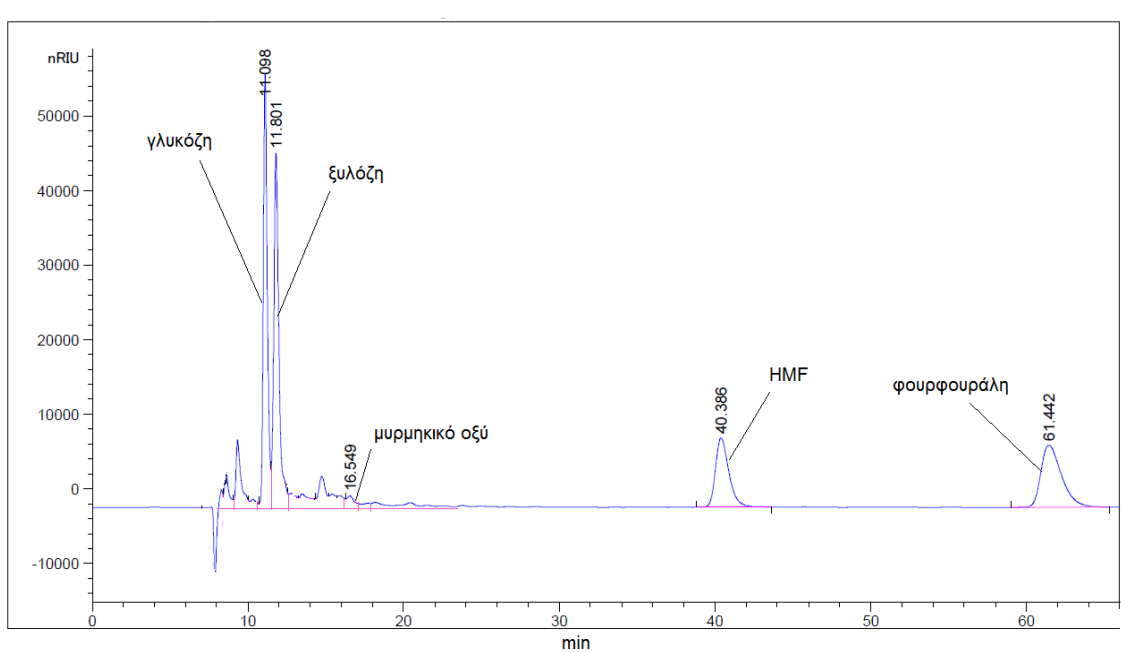
3.1 Μελέτη της επίδρασης Θερμοκρασίας – Χρόνου Αντίδρασης στη θερμική υδρόλυση βιομάζας.

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο γίνεται σύγκριση μέσω κάποιων ενδεικτικών διαγραμμάτων των δύο διαφορετικών συστημάτων υγρής χρωματογραφίας, του μηχανήματος Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (HPLC) SHIMADZU LC-20AD με ανιχνευτή RID-10A και στήλη Aminex® HPX – 87H (Ion Exclusion Column) με μέγεθος 300 mm x 7.8 mm (εικόνα 10 και 12) και του μηχανήματος Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (HPLC) της AGILENT TECHNOLOGIES, Model 1260 Infinity LC VL και στήλη Hi-Plex H διαστάσεων 300x7.7mm και ανιχνευτή RID και UV (εικόνα 11 και 13). Όπως είναι εμφανές στα παρακάτω διαγράμματα, καθίσταται σημαντική η επιλογή μια στήλης που να διαχωρίζει καλά τα συστατικά που εμπεριέχονται στο εκάστοτε δείγμα, όπως και η χρήση δύο ανιχνευτών. Διαπιστώθηκε ότι το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική (AGILENT TECHNOLOGIES, Model 1260 Infinity LC VL, στήλη Hi-Plex H διαστάσεων 300x7.7mm και ανιχνευτή RID και UV) επιτυγχάνει πολύ καλύτερο διαχωρισμό, καθώς έχουμε ευκρινέστερες και πιο οξείες κορυφές και λιγότερο θόρυβο. Ειδικότερα στην περίπτωση των οξέων, έχοντας και στη διάθεση μας δύο ανιχνευτές (UV-Vis και RID), έχουμε τη δυνατότητα να επαληθεύουμε τα αποτελέσματά μας, εφόσον τα αποτελέσματα από τους δύο ανιχνευτές συμπίπτουν.

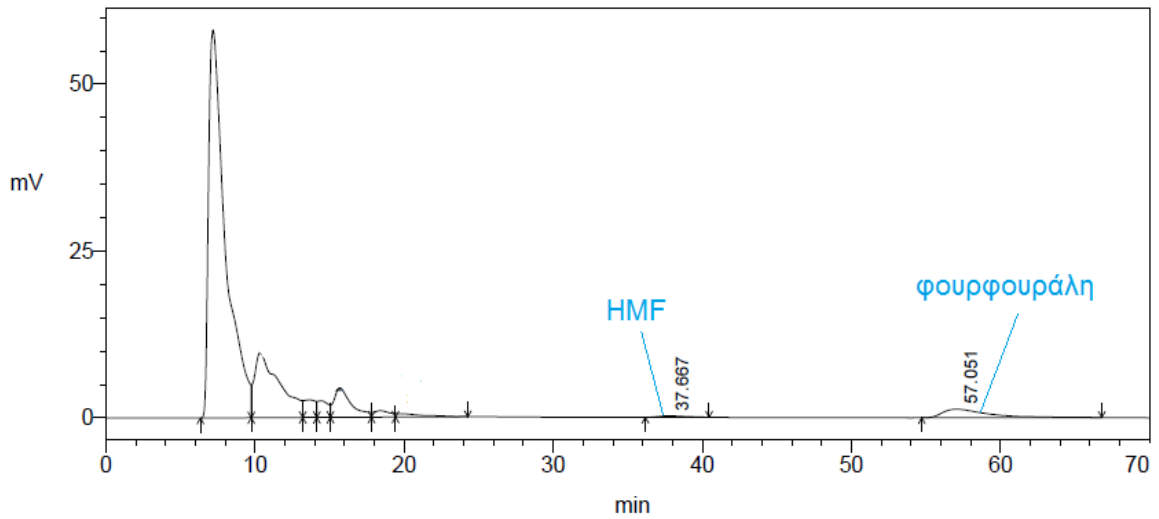
Συγκρίνοντας τις εικόνες 10 και 11 παρατηρούμε ότι για τη στήλη Στήλη Hi-Plex H, RID, UV-vis οι κορυφές της γλυκόζης και της ξυλόζης είναι εύκολα διαχωρίσιμες, διότι είναι οξείες. Επιπλέον είναι ευκρινείς και οι κορυφές άλλων οξέων, όπως αυτή του μυρμηκικού οξέος. Ταυτόχρονα στις εικόνες 12 και 13 είναι εμφανές ότι στην περίπτωση δειγμάτων βιομάζας, όπου αναλύονται περισσότερα σάκχαρα και σε μικρότερες συγκεντρώσεις, μεγιστοποιείται το πρόβλημα του διαχωρισμού με τη στήλη Aminex® HPX – 87H.



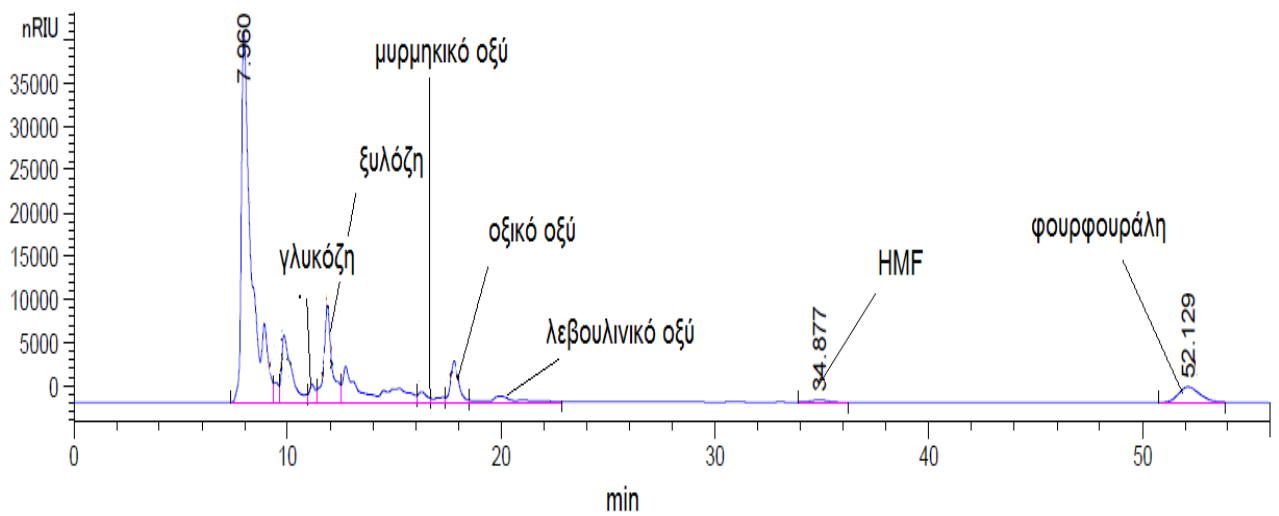
Εικόνα 10 : Ανάλυση υγρού προϊόντος με τη στήλη Aminex[®] HPX – 87H, RID, για πείραμα α-κυτταρίνη 10%, 6h, 180 °C



Εικόνα 11: Ανάλυση υγρού προϊόντος με τη στήλη Hi-Plex H, RID, UV-vis , για πείραμα α-κυτταρίνη 10% , 6h, 180 °C



Εικόνα 12 : Ανάλυση υγρού προϊόντος με τη στήλη Aminex® HPX – 87H, RID ,για πείραμα καλαμπόκι 5%, 1h , 180°C



Εικόνα 13 : Ανάλυση υγρού προϊόντος με τη στήλη Hi-Plex H, RID, UV-vis, Model 1260 Infinity LC VL, για πείραμα καλαμπόκι 5%, 1h , 180°C

Τα πειράματα που παρουσιάζονται παρακάτω πραγματοποιήθηκαν προγενέστερα στο εργαστήριο Τεχνολογίας Χημικών Διεργασιών, έτσι ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τον τρόπο που επηρεάζει η θερμοκρασία και ο χρόνος αντίδρασης την θερμική υδρόλυση της βιομάζας (11). Η διεξαγωγή των πειραμάτων με στελέχη βαμβακιού έγινε σε ήπιες συνθήκες, ήτοι σε θερμοκρασίες 160°C-190°C και για ισοθερμοκρασιακό χρόνο αντίδρασης 0 - 3 ώρες, καθώς τα προγενέστερα πειράματα με την πρότυπη ουσία της βιομάζας την κυτταρίνη έδειξαν ότι στη συνέχεια ο ρυθμός αντίδρασης έχει σημαντικά μειωθεί. Ενδεικτικά, έγινε πείραμα για ισοθερμοκρασιακό χρόνο 6 ωρών στους 180°C. Η αναλογία βιομάζας/διαλύτη ήταν σε όλα τα πειράματα 5gr βιομάζας/100ml απιονισμένου νερού (5% κ.β.) και η χρησιμοποιούμενη ποσότητα βιομάζας στον αντιδραστήρα ήταν 10gr σε 200ml απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια, τα υγρά δείγματα αναλύθηκαν με τη υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC), SHIMADZU LC-20AD με ανιχνευτή RID-10A και στήλη Aminex® HPX 87H (Ion Exclusion Column) με μέγεθος 300 mm x 7.8 mm, για την ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων και την εύρεση της συγκέντρωσης των προϊόντων αποικοδόμησης (11). .

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, τα υγρά δείγματα αναλύθηκαν εκ νέου με το σύστημα Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (HPLC) της AGILENT TECHNOLOGIES, Model 1260 Infinity LC VL και με στήλη Hi-Plex H διαστάσεων 300x7.7mm και ανιχνευτή RID και UV όπως αναφέρεται στο Πειραματικό Μέρος (§ 2.3.2.3) μέσω του οποίου επιτεύχθηκε ακριβέστερη ανάλυση των προϊόντων, όπως προαναφέρθηκε. Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται σύγκριση των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν με τα δύο διαφορετικά HPLC συστήματα ανά είδος προϊόντος.

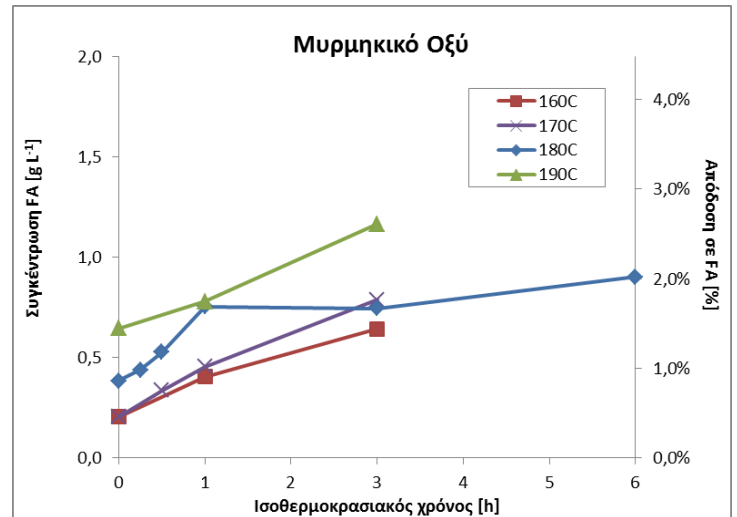
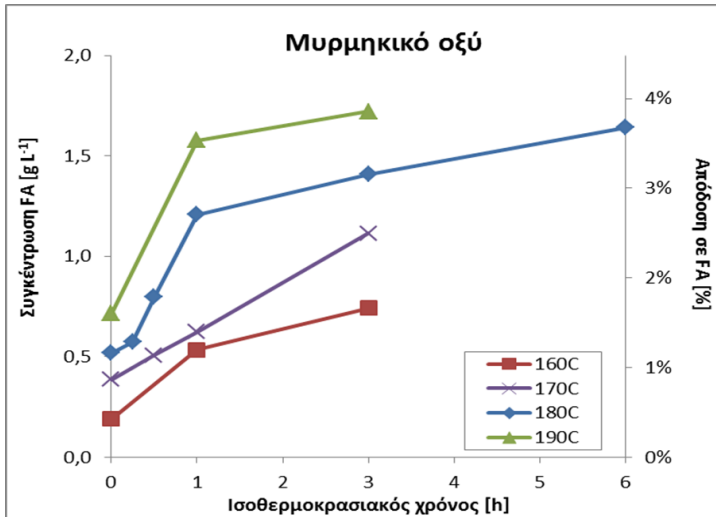
Στα Διαγράμματα 2-5 που αφορούν στους παρεμποδιστές που παράγονται παρατηρείται ότι λάβαμε την ίδια μορφή καμπυλών και με τα δύο συστήματα υγρής χρωματογραφίας. Παρατηρούμε ότι το κύριο προϊόν αποικοδόμησης ως αναμένονταν είναι το οξικό οξύ και δευτερευόντως το μυρμηκικό οξύ. Για τις ουσίες αυτές με τη νέα ανάλυση (Διαγράμματα στα Δεξιά) οι ποσότητες που ανιχνεύθηκαν εμφανίζονται μικρότερες από την προγενέστερη ανάλυση με τη στήλη Aminex® HPX 87H κατά την οποία οι κορυφές αυτές δεν ήταν ευκρινείς και υπήρχε συνέκλωση και άλλων ουσιών, με αποτέλεσμα την υπερεκτίμηση των τιμών τους. Εν τούτοις, παρατηρείται ότι η συστηματική όμοια αντιμετώπιση έστω και αυτών των “λανθασμένων” χρωματογραφημάτων οδήγησε τελικά στην σωστή εκτίμηση της τάσης εξέλιξης της συγκέντρωσης των προϊόντων με τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης.

Μεγαλύτερη συμφωνία στα αποτελέσματα μεταξύ των δύο συστημάτων υγρής χρωματογραφίας υπήρξε για τις ουσίες που εκλούνται μεμονωμένες σε μεγαλύτερους χρόνους, Ειδικότερα για το HMF τα αποτελέσματα σχεδόν ταυτίζονται, ενώ για τη φουρφουράλη τα αποτελέσματα και με τους δύο ανιχνευτές (RID και UV) στην νέα ανάλυση έδειξε ελαφρώς αυξημένες τιμές σε σχέση με την προγενέστερη. Τέλος όσον αφορά στην παραγόμενη γλυκόζη και ξυλόζη αποτελέσματα μπορέσαμε να λάβουμε μόνο μέσω της νέας ανάλυσης όπου οι κορυφές ήταν διακριτές και οξείες.

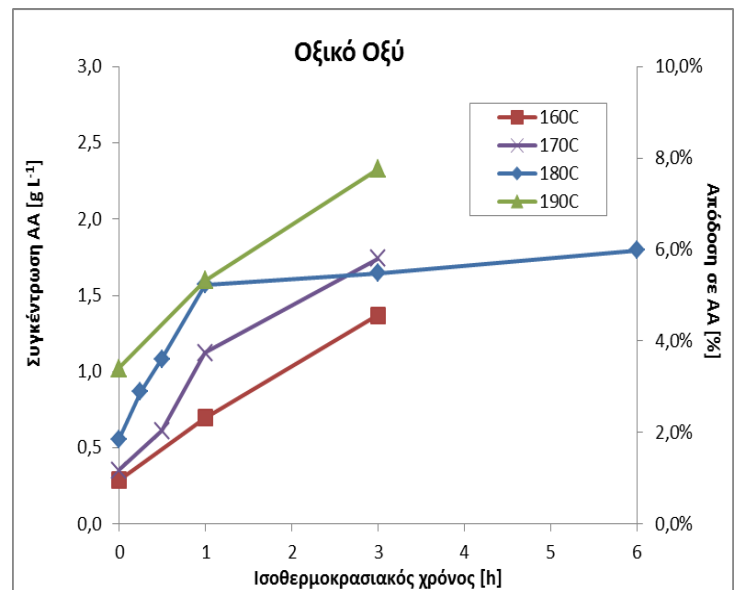
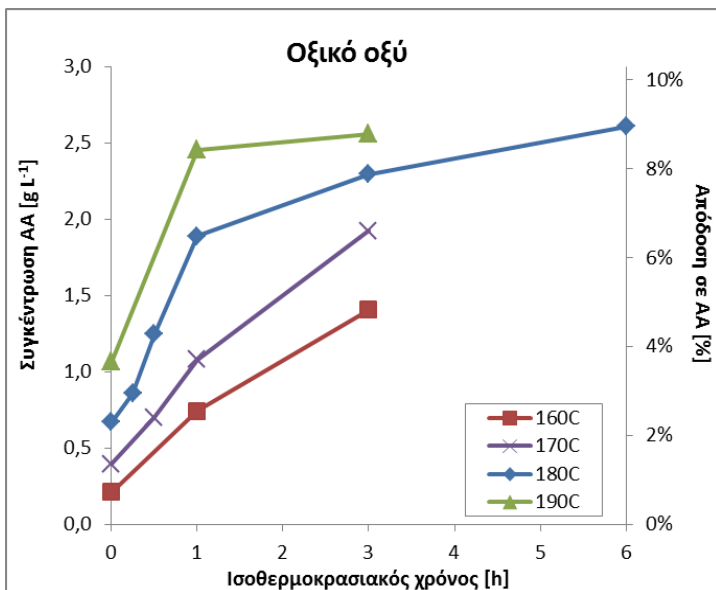
Αξιοσημείωτο είναι ότι η συγκέντρωση της γλυκόζης είναι σχεδόν σταθερή για όλες τις πειραματικές συνθήκες, περίπου στα 0.2 g/lit, αντιστοιχώντας σε πολύ χαμηλή απόδοση κάτω του 1%.

Η απόδοση σε ξυλόζη ωστόσο, λόγω της ευκολότερης υδρόλυσης της περιεχόμενης στο βαμβάκι ημικυτταρίνης, φτάνει σε μεγαλύτερη απόδοση, 3-4%, ενώ μετά τις 3 h για τα πειράματα των 180°C και ακόμα νωρίτερα, δηλαδή 1 h για τους 190°C, η προσβάσιμη ημικυτταρίνη φαίνεται να ελαττώνεται σημαντικά και για το λόγο αυτό μειώνεται η απόδοση κοντά στο 1% και μειώνεται και ο αντίστοιχος ρυθμός παραγωγής του κύριου προϊόντος αποδόμησης που είναι η φουρφουράλη.

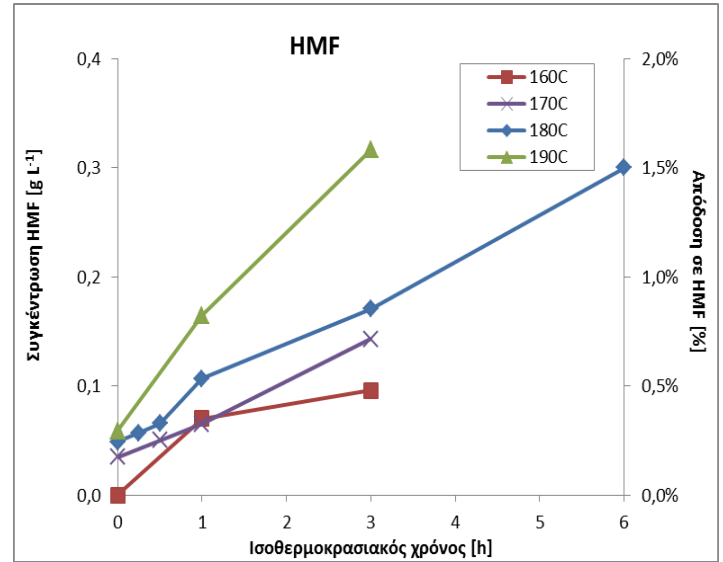
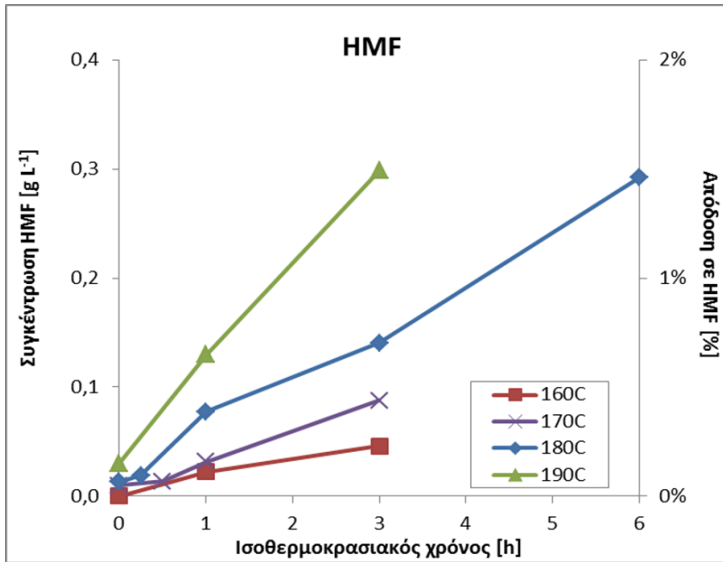
Η παραγόμενη γλυκόζη κυμαίνονταν σε όλες τις πειραματικές συνθήκες σε πολύ χαμηλές τιμές, όπως άλλωστε και το HMF που είναι το προϊόν αφυδάτωσης της, γεγονός που αποδεικνύει ότι με την υδροθερμική κατεργασία σε αυτές τις συνθήκες απομακρύνεται εκλεκτικά η ημικυτταρίνη.



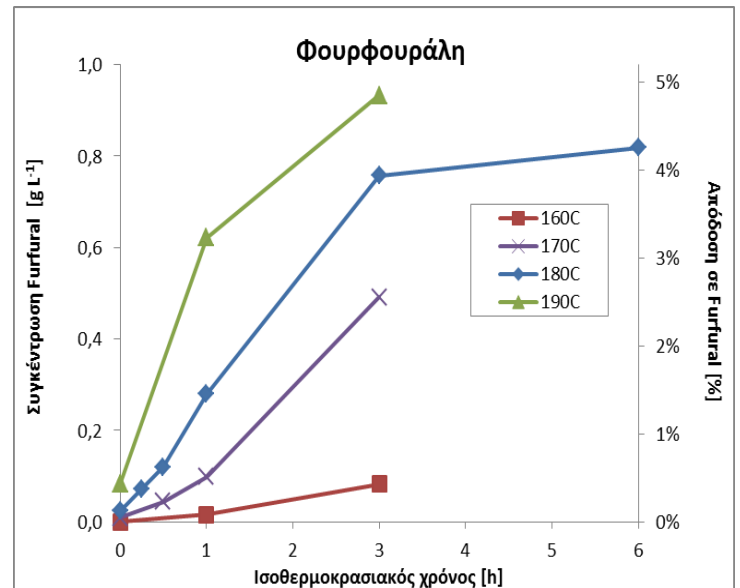
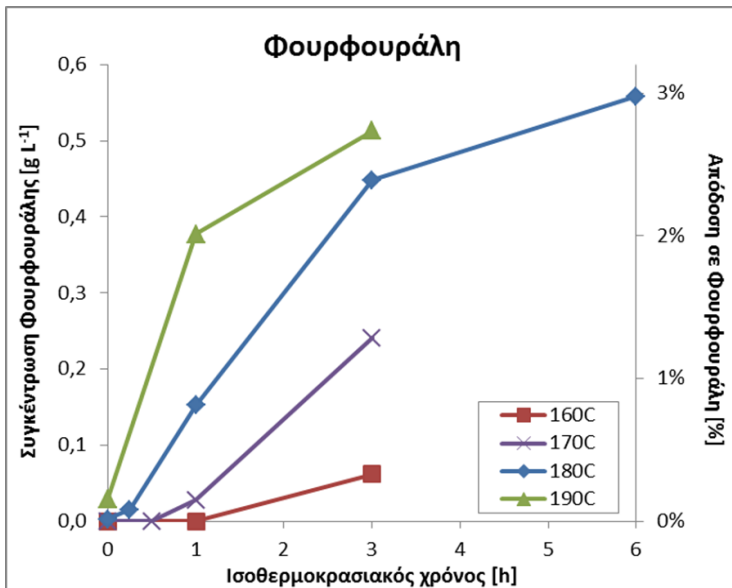
Διάγραμμα 2 : Εξάρτηση της απόδοσης του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη βαμβακιού) σε μυρμηκικό οξύ από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης: 5% κ.β. σε βιομάζα, T=160-190°C, t=0-6h Αριστερά : Στήλη Aminex® HPX – 87H, RID, Δεξιά : Στήλη Hi-Plex H, RID, UV-vis.



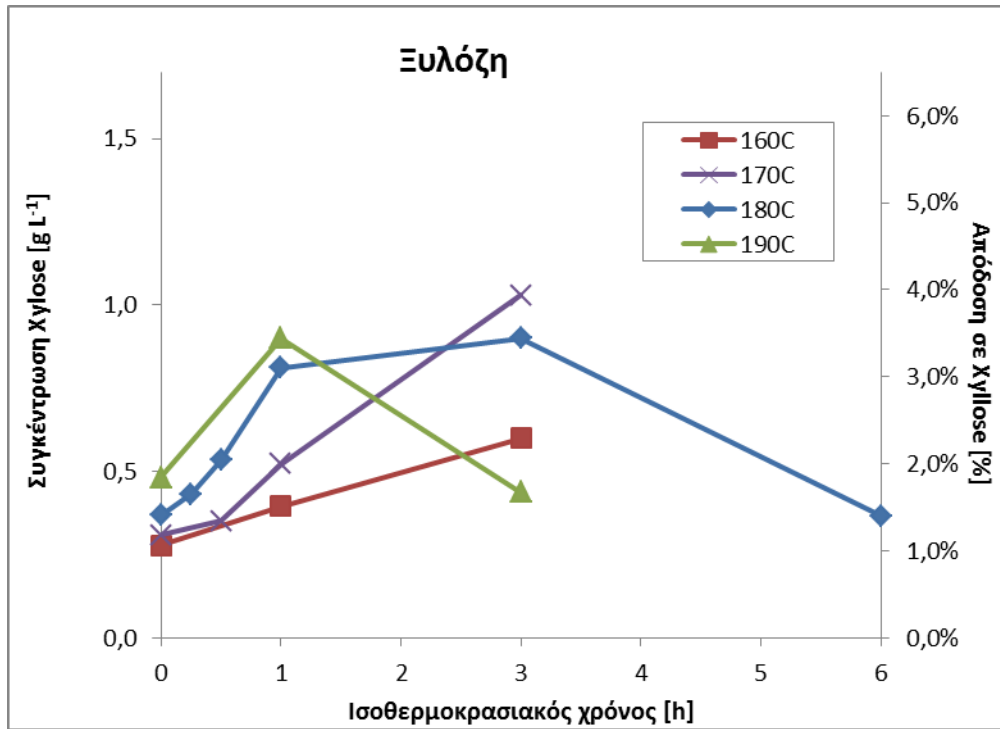
Διάγραμμα 3 : Εξάρτηση της απόδοσης του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη βαμβακιού) σε μυρμηκικό οξύ από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης: 5% κ.β. σε βιομάζα, T=160-190°C, t=0-6h Αριστερά : Στήλη Aminex® HPX – 87H, RID, Δεξιά : Στήλη Hi-Plex H, RID, UV-vis.



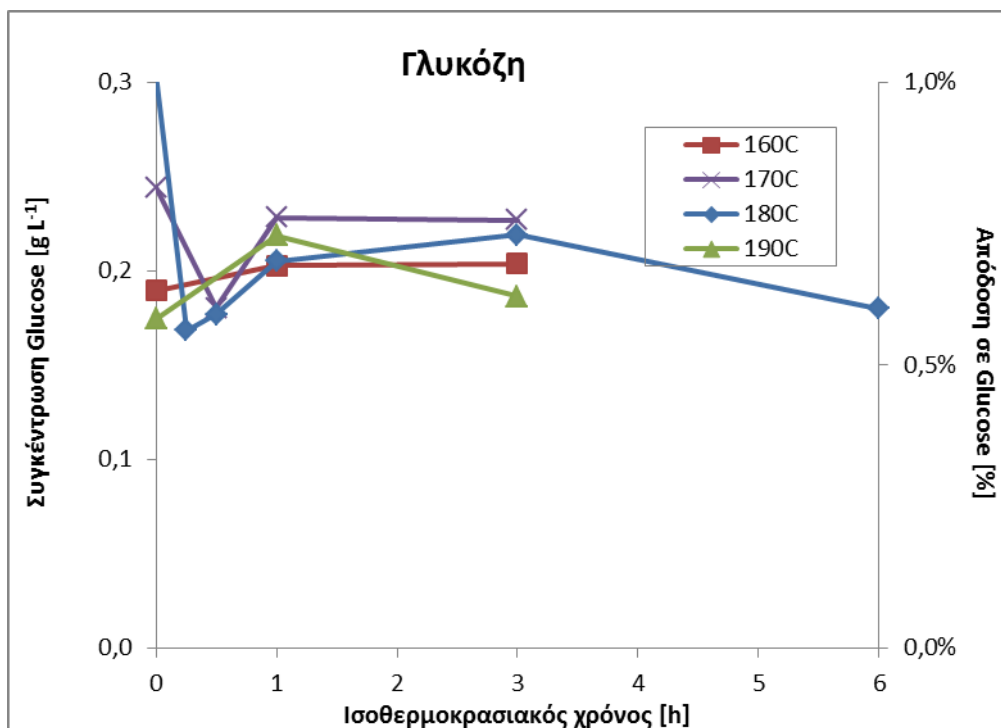
Διάγραμμα 4 : Εξάρτηση της απόδοσης του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη βαμβακιού) σε HMF από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης: 5% κ.β. σε βιομάζα, T=160-190°C, t=0-6h Αριστερά : Αποτελέσματα από στήλη Aminex® HPX – 87H, Δεξιά: Αποτελέσματα από Hi-Plex H διαστάσεων 300x7.7mm



Διάγραμμα 5 : Εξάρτηση της απόδοσης του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη βαμβακιού) σε φουρφουράλη από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης: 5% κ.β. σε βιομάζα, T=160-190°C, t=0-6h Αριστερά : Αποτελέσματα από στήλη Aminex® HPX – 87H, Δεξιά: Αποτελέσματα από Hi-Plex H διαστάσεων 300x7.7mm



Διάγραμμα 6 : Εξάρτηση της απόδοσης του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη βαμβακιού) σε ξυλόζη από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης: 5% κ.β. σε βιομάζα, T=160-190°C, t=0-6h. Αποτελέσματα από Hi-Plex H διαστάσεων 300x7.7mm.



Διάγραμμα 7 : Εξάρτηση της απόδοσης του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη βαμβακιού) σε γλυκόζη από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης: 5% κ.β. σε βιομάζα, T=160-190°C, t=0-6h. Αποτελέσματα από Hi-Plex H διαστάσεων 300x7.7mm.

3.2 Μελέτη της υδροθερμικής κατεργασίας και ετερογενούς κατάλυσης στελεχών κριθαριού, βαμβακιού και καλαμποκιού σε ήπιες συνθήκες και σε αναλογία βιομάζας-νερού 5gr/100ml

Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν στα πειράματα υδροθερμικής κατεργασίας και ετερογενούς κατάλυσης στελεχών κριθαριού ήταν αντίδραση στους 180°C για ισοθερμοκρασιακούς χρόνους 0, 0.25 και 1h. Οι συνθήκες αυτές αποδείχθηκε, σε προγενέστερα αντίστοιχα πειράματα που διεξήχθησαν στο Εργαστήριο με στελέχη βαμβακιού, ότι αποτελούν και το όριο δριμύτητας στο οποίο αποφεύγεται η ταχεία αύξηση της παραγωγής των παρεμποδιστών (11). Η αναλογία βιομάζας-νερού ήταν 10gr/200ml ενώ η αναλογία βιομάζας-καταλύτη 10:1 όπως και στα προγενέστερα πειράματα θερμικής κατεργασίας στελεχών βαμβακιού και καλαμποκιού.

Στηριζόμενοι στα αποτελέσματα του ελέγχου της δραστικότητας τεσσάρων ομάδων υλικών στην ετερογενή υδρόλυση της α-κυτταρίνης ως πρότυπου ουσίας της βιομάζας (7), (8), επιλέχθηκαν οι όξινες ρητίνες Amberlyst CSP 3 και Purolite CT275 για τα πειράματα ετερογενούς υδρόλυσης των στελεχών κριθαριού που διεξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής. Ο μοναδικός νέος καταλύτης που δοκιμάστηκε σε δύο πειράματα ήταν ο υπερόξινος SO_4^{2-}/Zr doped SBA-15 (SA-SBA) (§ 2.1). Ο καταλύτης χρησιμοποιήθηκε σε ένα πείραμα υδρόλυσης α-κυτταρίνης και σε ένα πείραμα υδρόλυσης στελεχών βαμβακιού.

Στα Διαγράμματα 8 και 9 παρουσιάζονται τα παραγόμενα σάκχαρα ως συγκέντρωση στο υγρό και ως απόδοση επί του οργανικού μέρους (περιεχόμενη κυτταρίνη και ημικυτταρίνη) των στελεχών κριθαριού. Συγκρίνονται τα αποτελέσματα των καταλυτικών με Amberlyst CSP 3 πειραμάτων με αυτά των αντίστοιχων υδροθερμικών, για 0, 0.25 και 1h ισοθερμοκρασιακούς χρόνους. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα με καταλύτη Purolite CT275 παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 10 και 11. Αντίστοιχα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τους παραγόμενους παρεμποδιστές, στα Διαγράμματα 12 και 13 για χρήση καταλύτη Amberlyst CSP 3 και στα Διαγράμματα 14 και 15 για χρήση καταλύτη Purolite CT275. Τέλος, η ολική μετατροπή της βιομάζας (στελέχη κριθαριού) καθώς και οι αποδόσεις σε αναγωγικά ζάχαρα παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 17 και 19 και ως συγκεντρώσεις ολικού οργανικού άνθρακα και αναγωγικών σακχάρων στα Διαγράμματα 16 και 18.

Συνολικά παρατηρείται ότι στις συνθήκες που εξετάστηκαν η συμπεριφορά των δύο όξινων ρητινών στην υδρόλυση του κριθαριού είναι παρόμοια όσον αφορά στην ολική μετατροπή (διαφορά 2%) και στα αναγωγικά σάκχαρα (διαφορά 1%) (Διαγράμματα 16-19). Μέγιστη διαφορά 2% παρατηρείται και ως προς τους παραγόμενους παρεμποδιστές (Διαγράμματα 12-15). Επιπρόσθετα και με τις δύο όξινες ρητίνες επιτυγχάνεται σε όλες τις πειραματικές συνθήκες αύξηση της ολικής μετατροπής και της παραγωγής σακχάρων, σε σύγκριση με το αντίστοιχο θερμικό πείραμα. Ειδικότερα, η χρήση των όξινων ρητινών επιτυγχάνει το διπλασιασμό της συγκέντρωσης της ξυλόζης

σε όλους τους ισοθερμοκρασιακούς χρόνους (Διαγράμματα 8-11); Η παραγόμενη γλυκόζη κυμαίνονταν σε όλες τις πειραματικές συνθήκες σε πολύ χαμηλά επίπεδα με μέγιστη μετατροπή περίπου 0.7% για 0 h ισοθερμοκρασιακής καταλυτικής αντίδρασης. Αποδεικνύεται έτσι ότι με την υδροθερμική κατεργασία σε αυτές τις συνθήκες απομακρύνεται εκλεκτικά η ημικυτταρίνη ενώ διευκολύνεται αυτό με τη χρήση των καταλυτών.

Όπως και στα θερμικά πειράματα έτσι και στα καταλυτικά, εμφανής είναι η επίδραση του χρόνου αντίδρασης, με κυρίως σημαντική την αύξηση των παραγόμενων παρεμποδιστών για μία ώρα ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης όπως έχει και προγενέστερα παρατηρηθεί (11). Καθώς επιλέγονταν πειραματικές συνθήκες για ελαχιστοποίηση των παραγόμενων παρεμποδιστών και δεδομένου του ότι σε γενικές γραμμές οι δύο καταλύτες έχουν παρόμοια συμπεριφορά, δεν πραγματοποιήθηκε και με τον καταλύτη Purolite CT275 το αντίστοιχο πείραμα με 1h ισοθερμοκρασιακή αντίδραση.

Παρατηρούμε επίσης ότι οι παραγόμενοι παρεμποδιστές είτε είναι στα ίδια επίπεδα με αυτούς του θερμικού πειράματος, είτε ελαφρώς αυξημένοι. Ειδικότερα, ως προς τα προϊόντα αφυδάτωσης, της ξυλόζης (φουρφουράλη) και κυτταρίνης (HMF) παρατηρείται η παρατηρούμενη αύξηση συσχετίζεται με την αύξηση σε απόδοση στα αντίστοιχα πρόδρομα σάκχαρα. Ενδεικτικά να επισημάνουμε ότι το HMF με τον καταλύτη Aberlyst CSP3 έχει τριπλάσια τιμή και η φουρφουράλη διπλάσια από το αντίστοιχο υδροθερμικό πείραμα. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να επισημανθεί ότι μπορεί να αναφέρεται διπλασιασμός της συγκέντρωσης, αλλά με δεδομένο ότι έχουμε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Συγκρίνοντας την ποσότητα της παραγόμενης φουρφουράλης με την ποσότητα του HMF θα συνειδητοποιήσουμε ότι είναι μεγαλύτερη. Για το πείραμα της 1h με καταλύτη Aberlyst CSP3 η συγκέντρωση της φουρφουράλης είναι 3 φορές πάνω από τη συγκέντρωση του HMF. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι το HMF ακολουθεί το μονοπάτι Κυτταρίνη → Γλυκόζη → HMF → Λεβουλιλικό οξύ οπότε εξαρτάται από την παραγωγή γλυκόζης που ήταν όπως προαναφέρθηκε μικρή.

Σημαντική παρατήρηση αποτελεί ότι όλα τα υπόλοιπα προϊόντα αποικοδόμησης διατηρούν τις ίδιες τιμές, με ελαφρώς μειωμένες τις τιμές του καταλυτικού πειράματος συγκριτικά με το θερμικό. Επιπλέον έχουμε αυξημένη συγκέντρωση οξικού οξέος, σε σύγκριση με τους υπόλοιπους παρεμποδιστές. Αυτό συμβαίνει γιατί το οξικό οξύ προέρχεται απευθείας από τη διάσπαση της ημικυτταρίνης.

Στη συνέχεια συγκρίνονται τα αποτελέσματα της υδρόλυσης στελεχών κριθαριού που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική με τα αποτελέσματα από την υδρόλυση δύο άλλων ειδών βιομάζας (στελεχών καλαμποκιού και βαμβακιού) που εξετάστηκαν προγενέστερα στο Εργαστήριο (11). Αξίζει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα είναι άμεσα συγκρίσιμα γιατί όλα τα δείγματα παλιά και νέα αναλύθηκαν εκ νέου στις ίδιες συνθήκες με το νέο σύστημα Υγρής Χρωματογραφίας

HPLC όπως αναφέρεται στο Πειραματικό Μέρος (§ 2.3.2.3). Για να είναι εφικτό να συγκριθούν τα αποτελέσματα των τριών βιομαζών θα πρέπει να συγκρίνουμε και τα ποσοστά κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης που περιέχονται σε κάθε μια από αυτές. Τα αναλυτικά στοιχεία για το κριθάρι έχουν παρουσιαστεί και παραπάνω (§ 2.1), αλλά θα παρουσιαστούν και εδώ για να εξαχθούν τα συγκριτικά στοιχεία. Η περιεκτικότητα είναι δοσμένη σε % β/β, ξηρή βάση.

Πίνακας 11: Σύσταση στελεχών κριθαριού, καλαμποκιού και βαμβακιού

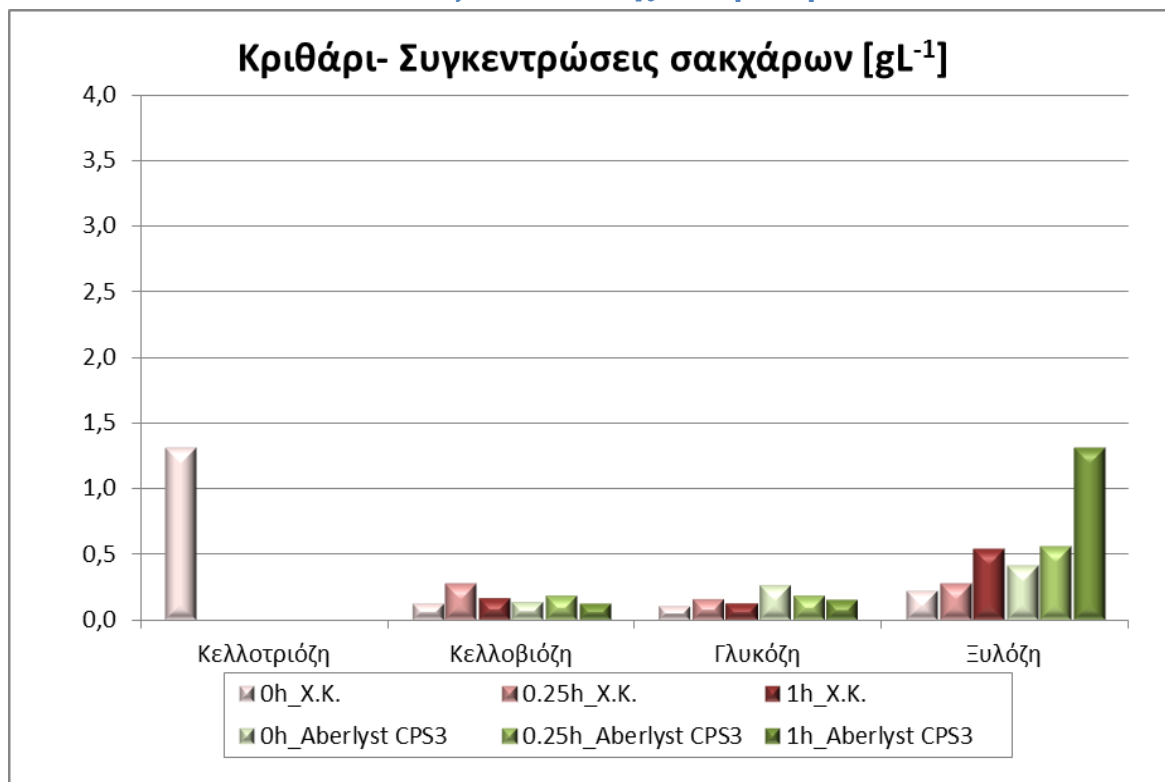
Συστατικό	Κριθάρι	Καλαμπόκι	Βαμβάκι
Κυτταρίνη	43.94%	38.8 %	37.958 %
Ημικυτταρίνη	28.99%	23.5 %	14.738 %
Λιγνίνη	18.30%	20.2 %	25.779 %

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων θερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης στελεχών καλαμποκιού για δύο ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης (0.25 και 1h) με χρήση των δύο όξινων ρητινών παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 20-23 ως προς τα σάκχαρα, στα Διαγράμματα 24-27 ως προς τους παρεμποδιστές και στα Διαγράμματα 28-31 ως προς τις μετατροπές του οργανικού μέρους του υλικού και τις αποδόσεις αυτού σε TRS.

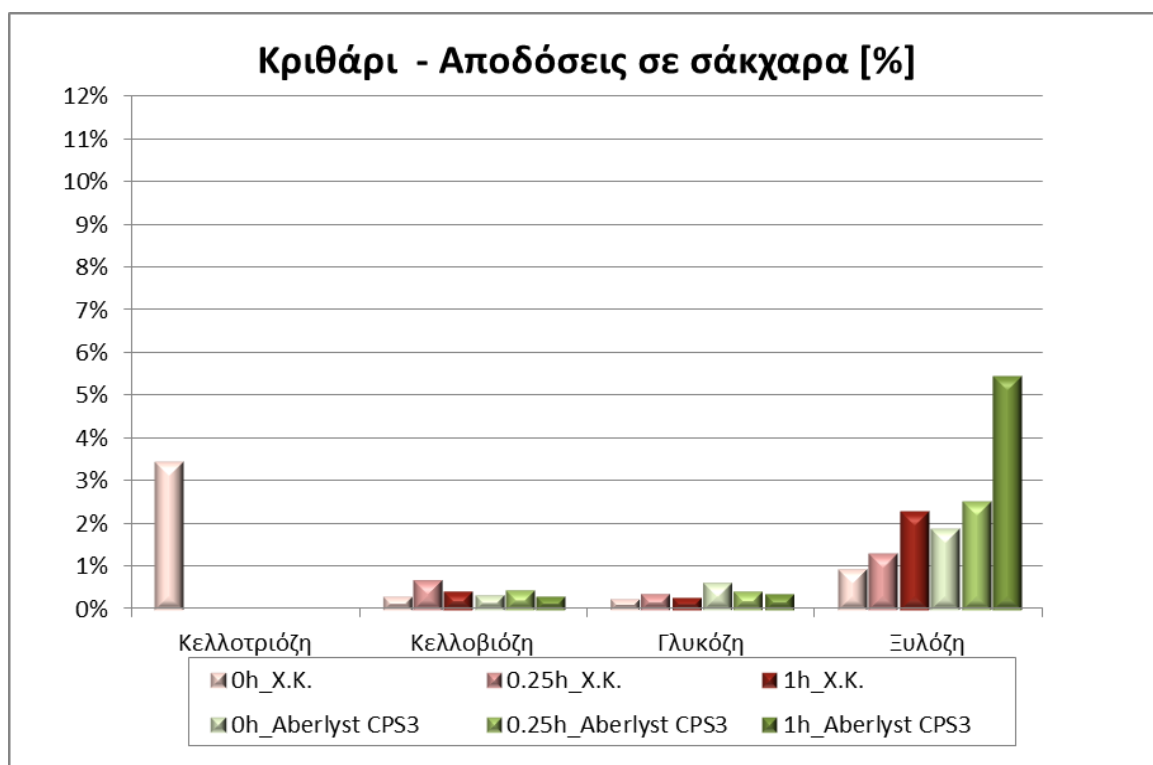
Είναι εμφανές ότι και στα καταλυτικά πειράματα υδρόλυσης στελεχών καλαμποκιού έχουμε αυξημένη παραγωγή σακχάρων με την πάροδο του ισοθερμοκρασιακού χρόνου αντίδρασης. Η συγκέντρωση της ξυλόζης πενταπλασιάζεται με τη χρήση των δύο όξινων ρητινών για ισοθερμοκρασιακό χρόνο 0.25 h. Ταυτόχρονα όσον αφορά στους παρεμποδιστές, εκτός της φουρφουράλης, παρατηρείται μείωση σε σχέση με τα αντίστοιχα υδροθερμικά, ενώ παρατηρείται και εδώ η επίδραση του χρόνου αντίδρασης στην παραγωγή αυτών. Η τιμή της φουρφουράλης και για τους δύο καταλύτες, παρουσιάζει αύξηση συγκριτικά με το θερμικό πείραμα, η οποία φτάνει και να γίνεται επταπλάσια για χρόνο αντίδρασης 0.25 h και καταλύτη Aberlyst CSP3. Το γεγονός αυτό είναι άμεση συνέπεια της αυξημένης συγκέντρωσης ξυλόζης, η οποία κατά της αποικοδόμησης της παράγει φουρφουράλη.

Για τα στελέχη βαμβακιού θα πρέπει να επισημανθεί ότι τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με αυτά του κριθαριού. Τα αποτελέσματα υδρόλυσης παρουσιάζονται αντίστοιχα με των άλλων βιομαζών στα Διαγράμματα 31-43. Τα παραγόμενα σάκχαρα, τα διαχωριζόμενα από το HPLC, παρουσιάζονται στα καταλυτικά πειράματα περίπου 1.5 φορά περισσότερα από τα παραγόμενα στα υδροθερμικά πειράματα, ενώ αθροιστικά οι παρεμποδιστές σε όλα τα καταλυτικά πειράματα εμφανίζονται μειωμένοι έως και 33% για ισοθερμοκρασιακό χρόνο 1 h και καταλύτη Aberlyst CSP3. Ειδικότερα, η ξυλόζη παρουσιάζεται αυξημένη και αυτή 1.5 φορά περίπου ενώ το οξικό οξύ εμφανίζει αυξημένη συγκέντρωση, συγκριτικά με τους υπόλοιπους παρεμποδιστές.

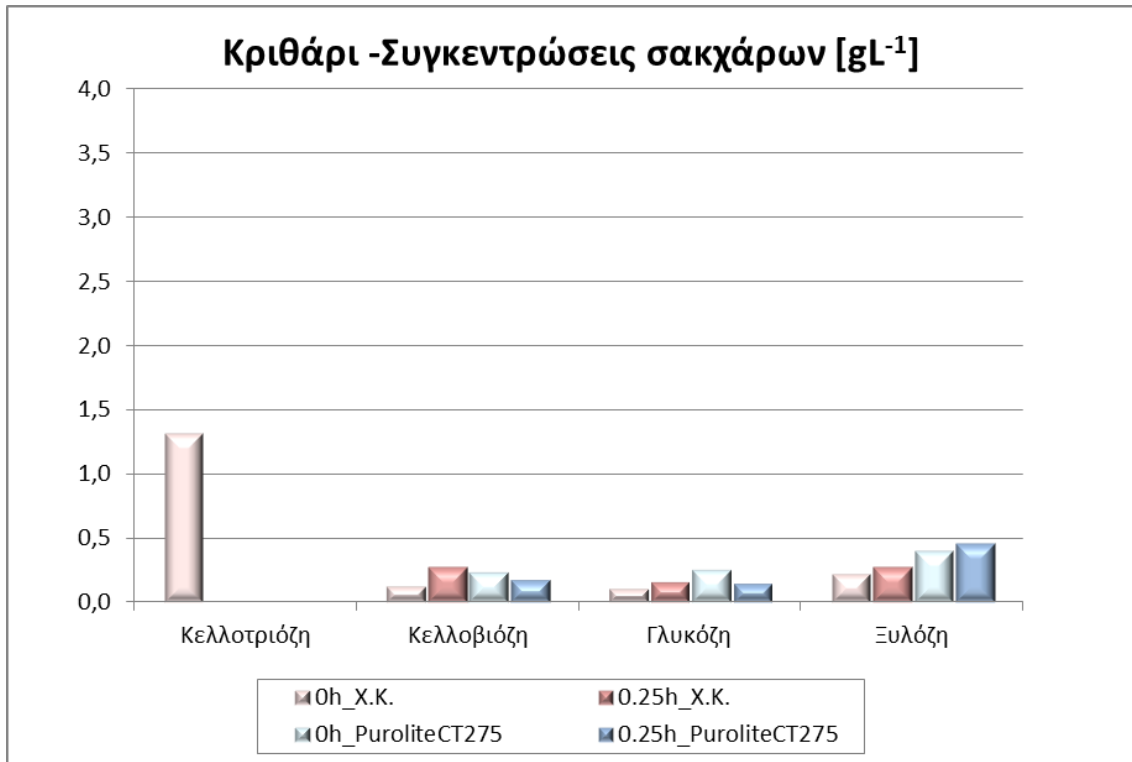
Αποτελέσματα Στελεχών Κριθαριού



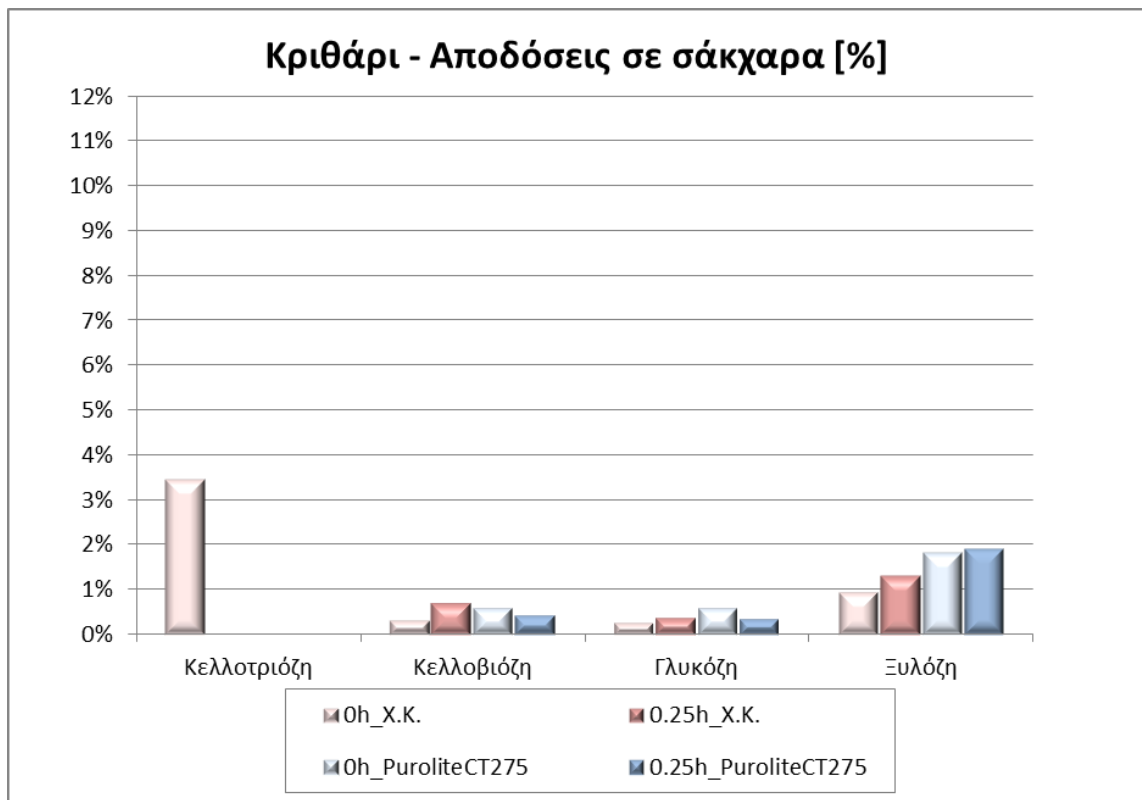
Διάγραμμα 8 : Συγκεντρώσεις σακχάρων στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 στελεχών κριθαριού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0-1h



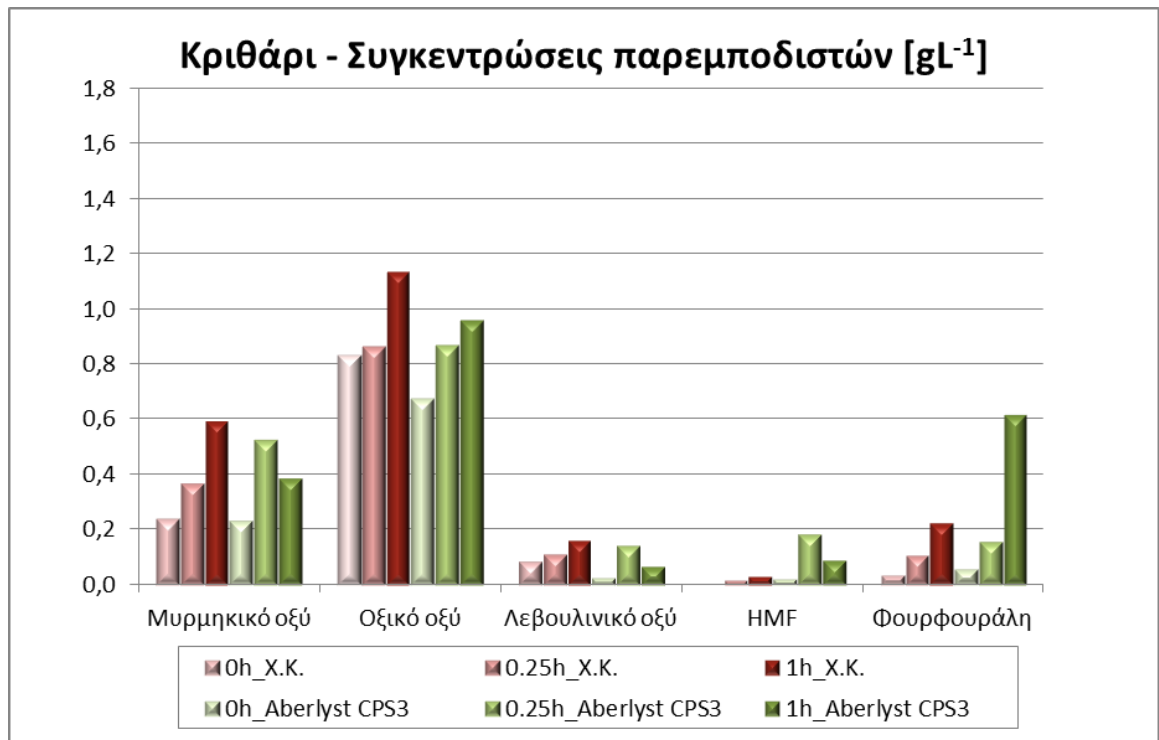
Διάγραμμα 9: Απόδοση του οργανικού μέρους της βιομάζας σε σάκχαρα από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 στελεχών κριθαριού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0-1h



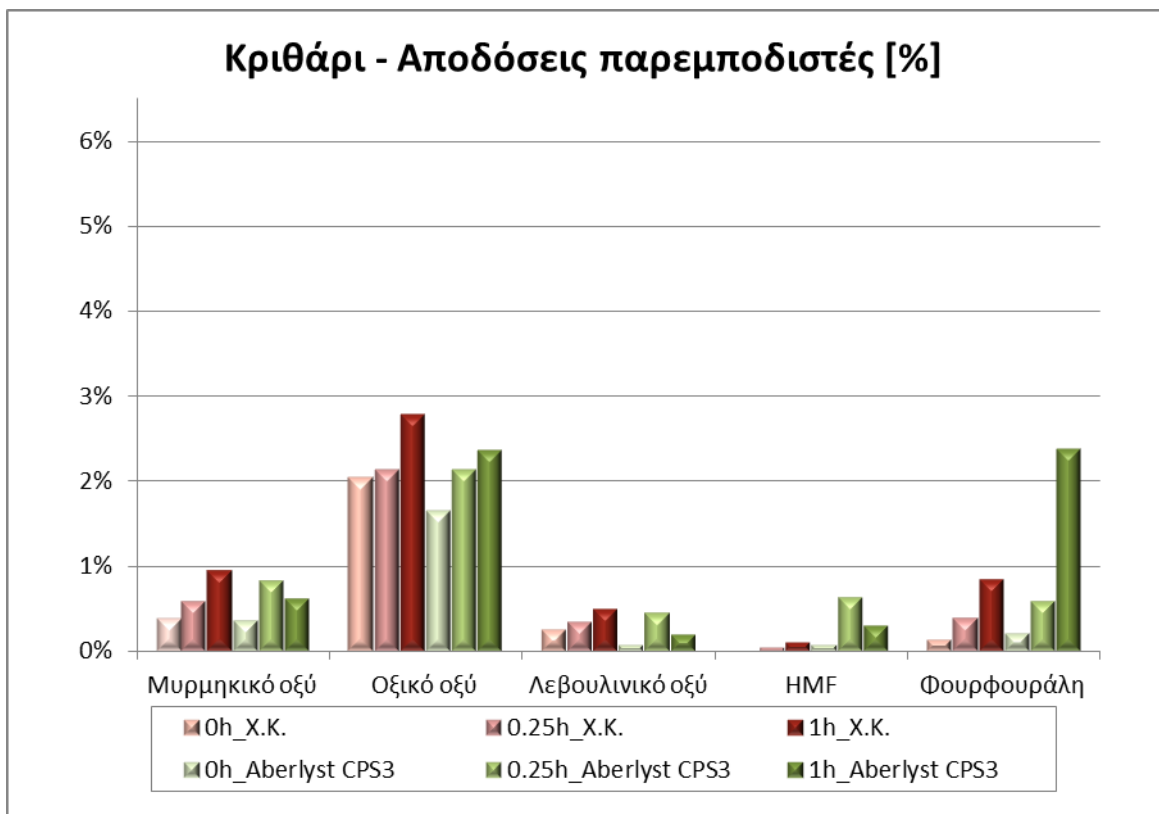
Διάγραμμα 10: Συγκεντρώσεις σακχάρων στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 **στελεχών κριθαριού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0 - 0.25h



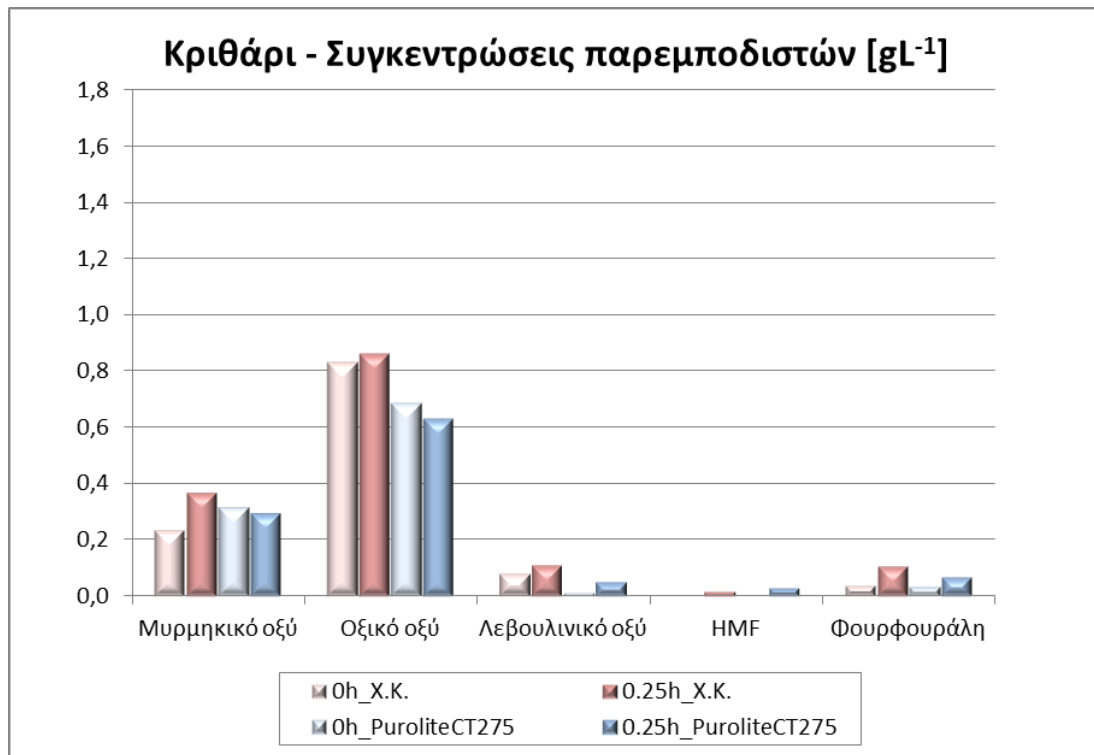
Διάγραμμα 11 : Απόδοση του οργανικού μέρους της βιομάζας σε σάκχαρα από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 **στελεχών κριθαριού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0 - 0.25h



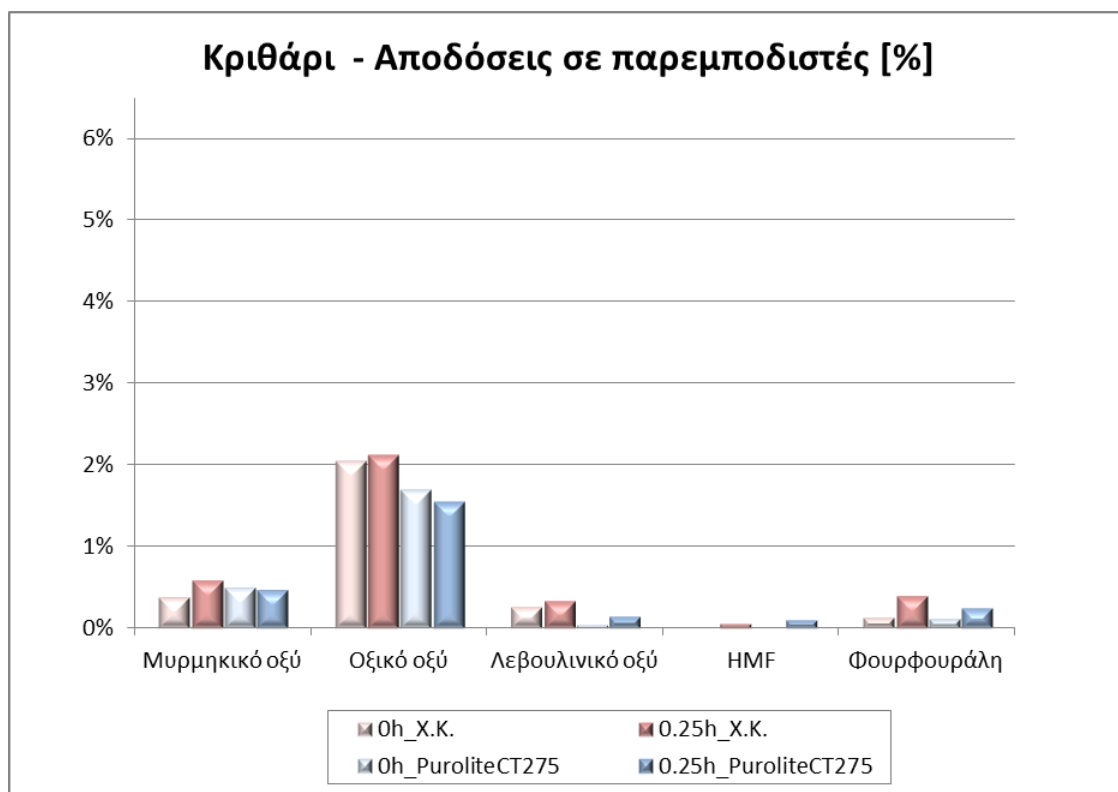
Διάγραμμα 12: Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 **στελεχών κριθαριού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0-1h



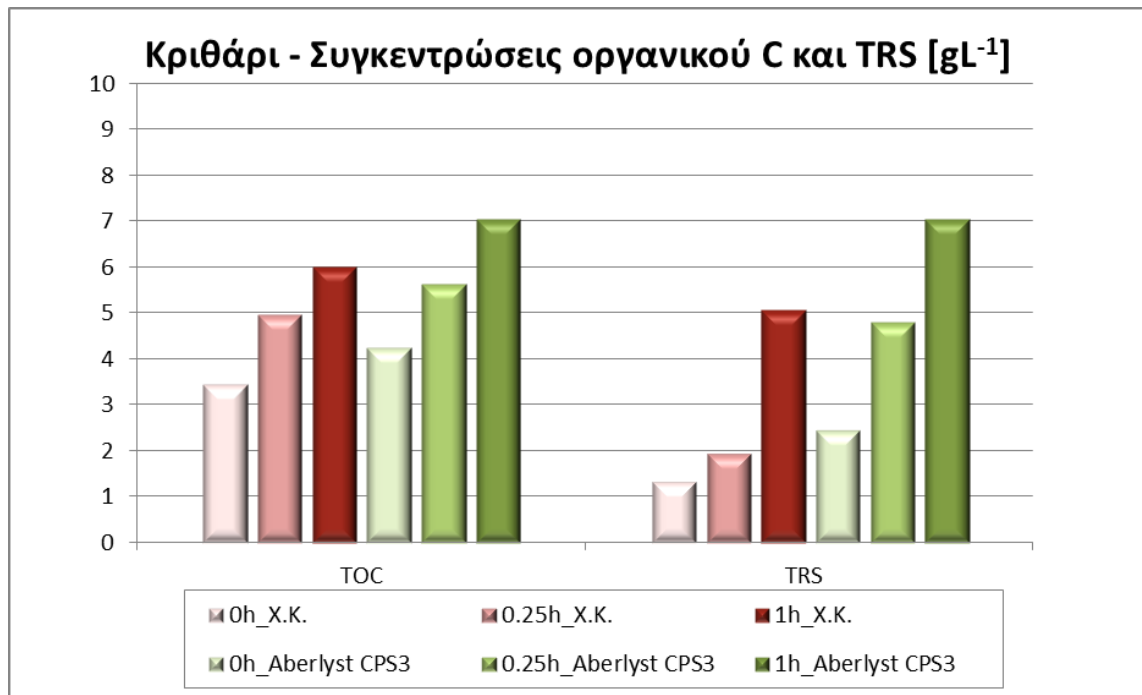
Διάγραμμα 13: Απόδοση του οργανικού μέρους της βιομάζας σε προϊόντα αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 **στελεχών κριθαριού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0-1h



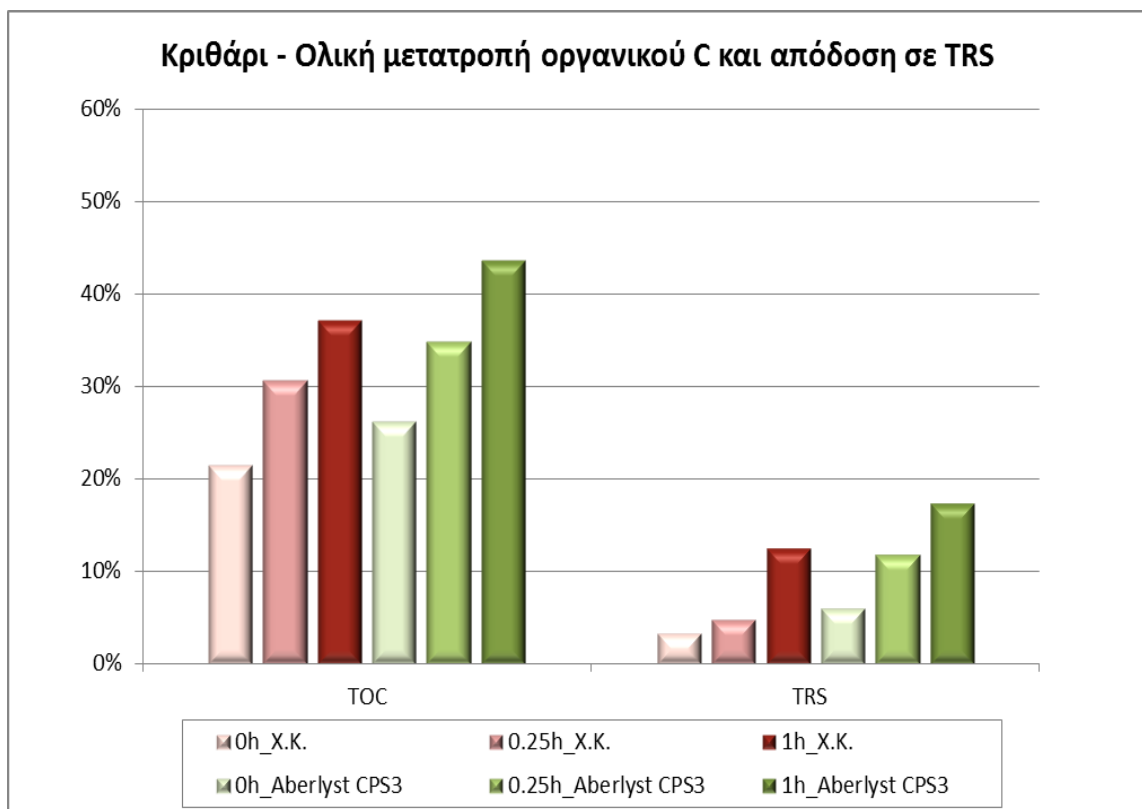
Διάγραμμα 14 : Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 **στελεχών κριθαριού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0- 0.25h



Διάγραμμα 15 : Απόδοση του οργανικού μέρους της βιομάζας σε προϊόντα αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 **στελεχών κριθαριού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h



Διάγραμμα 16: Συγκεντρώσεις οργανικού C και TRS στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 **στελεχών κριθαριού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0-1h



Διάγραμμα 17: Μετατροπή του οργανικού μέρους της βιομάζας (**στελεχών κριθαριού**) από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h

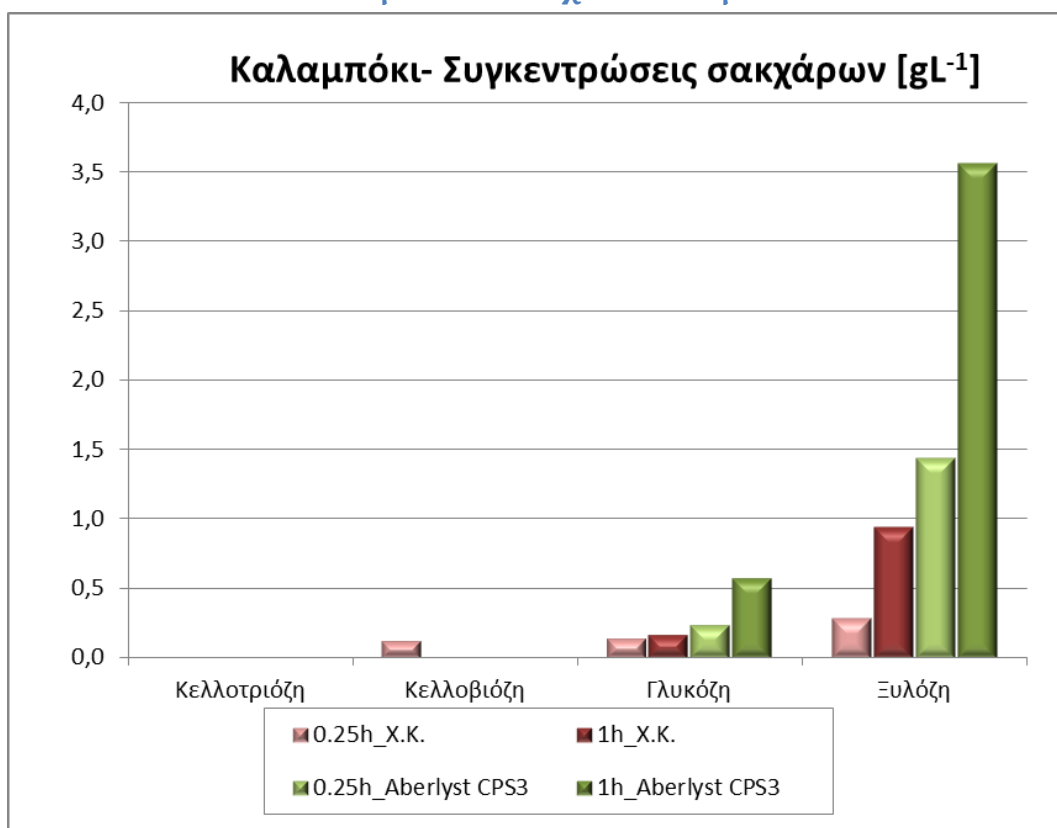


Διάγραμμα 18: Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 **στελεχών κριθαριού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0 - 0.25h

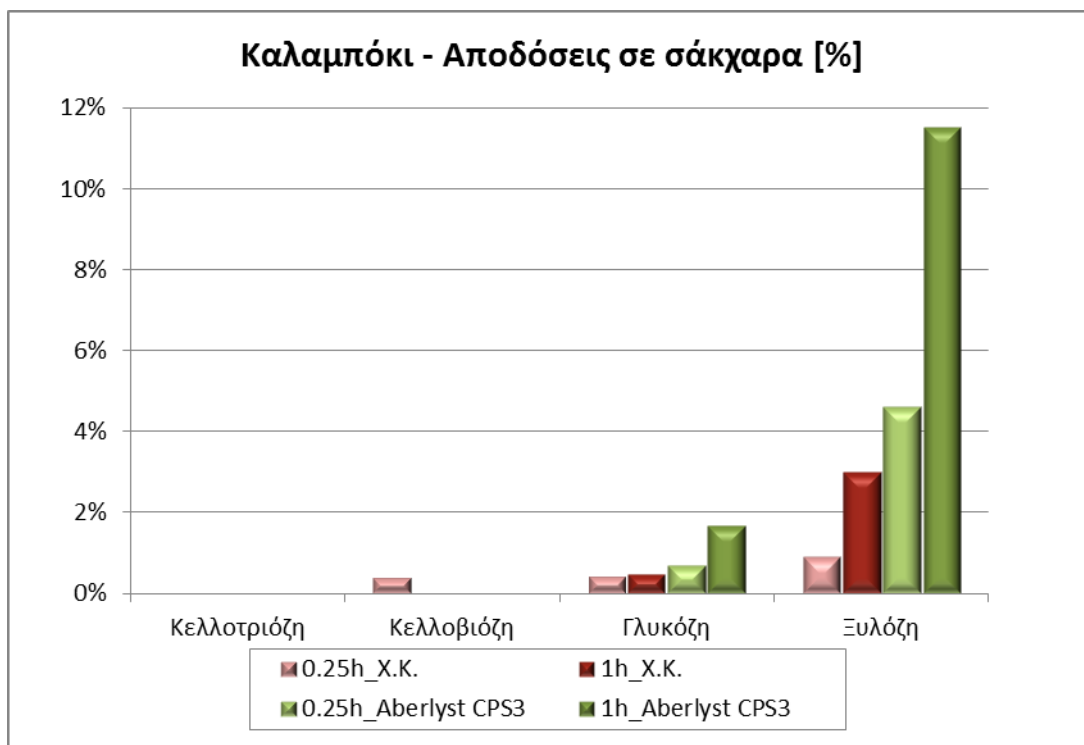


Διάγραμμα 19 : Μετατροπή του οργανικού μέρους της βιομάζας (**στελεχών κριθαριού**) σε προϊόντα αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0-0.25h

Αποτελέσματα Στελεχών Καλαμποκιού



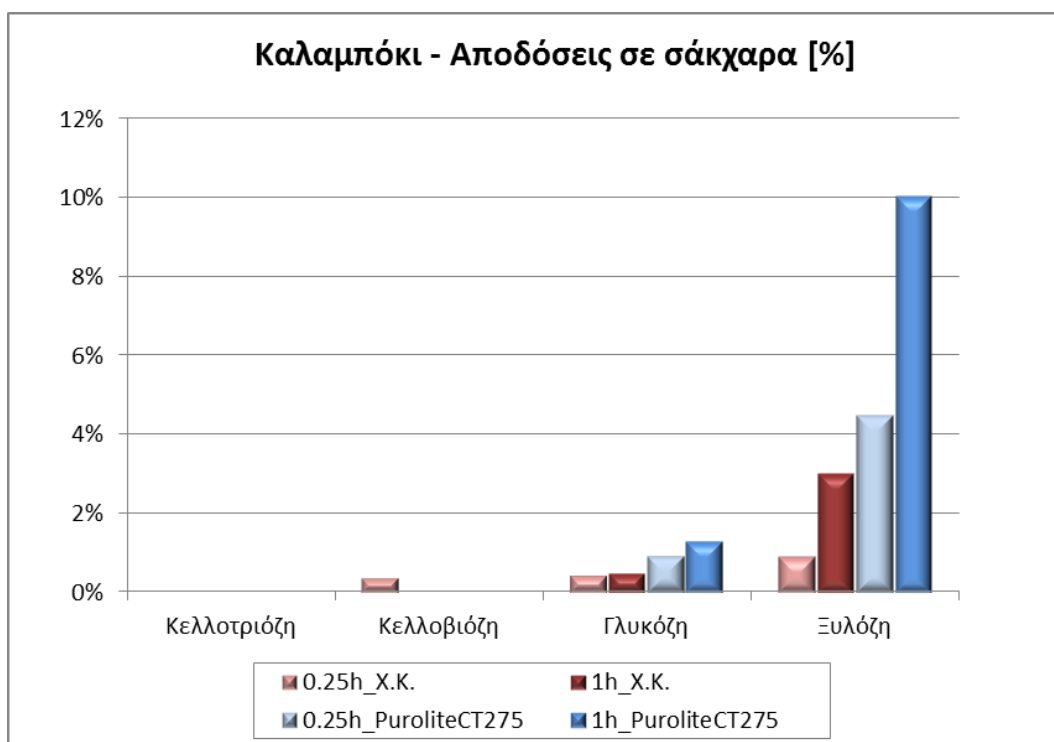
Διάγραμμα 20: Συγκεντρώσεις σακχάρων στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 **στελεχών καλαμποκιού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25-1h



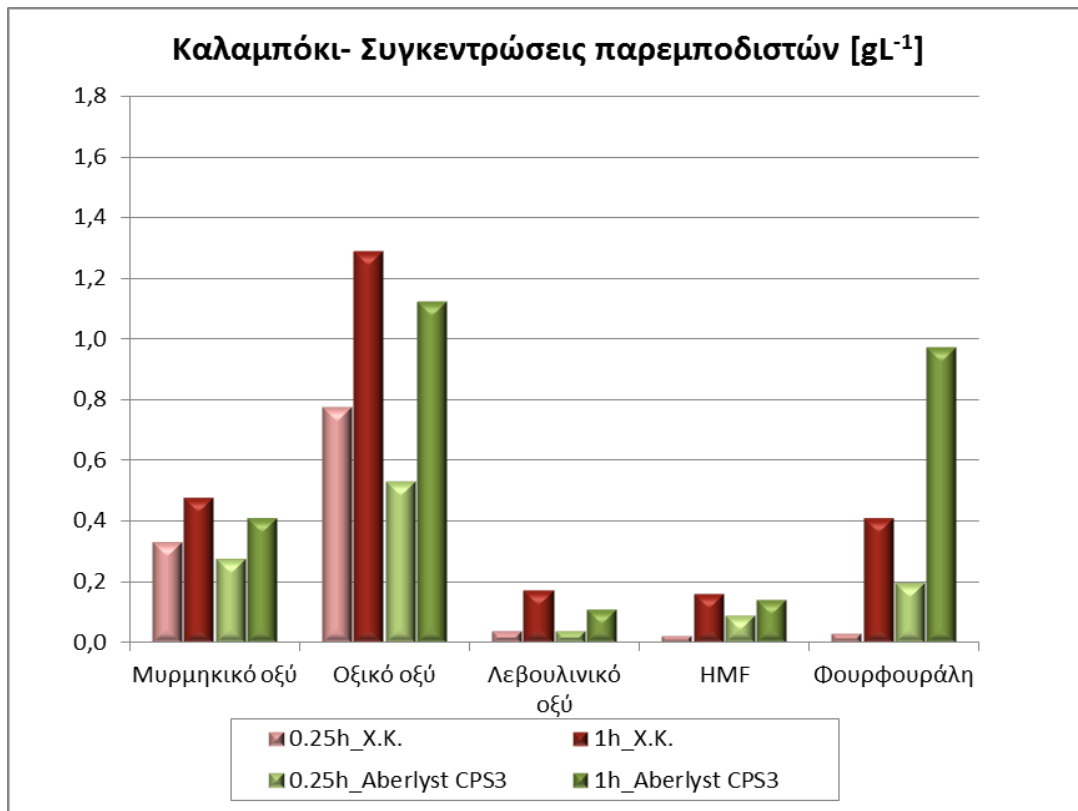
Διάγραμμα 21: Απόδοση του οργανικού μέρους της βιομάζας σε σάκχαρα από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 **στελεχών καλαμποκιού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25-1h



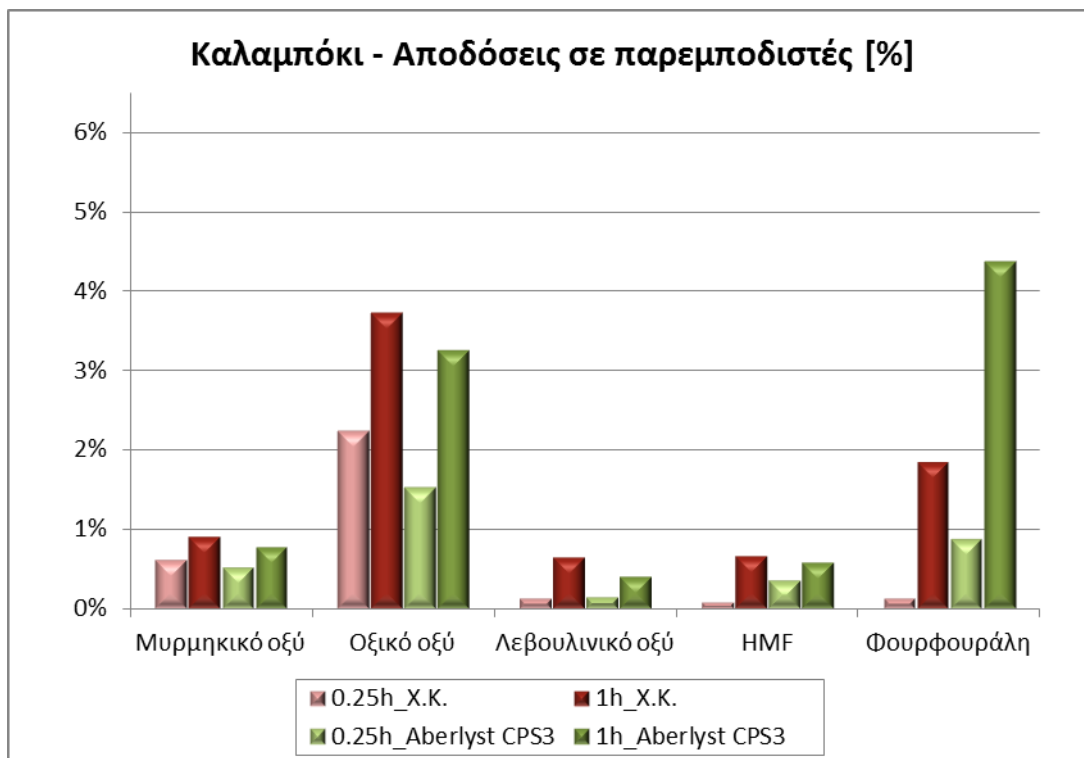
Διάγραμμα 22: Συγκεντρώσεις σακχάρων στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 **στελεχών καλαμποκιού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25-1h



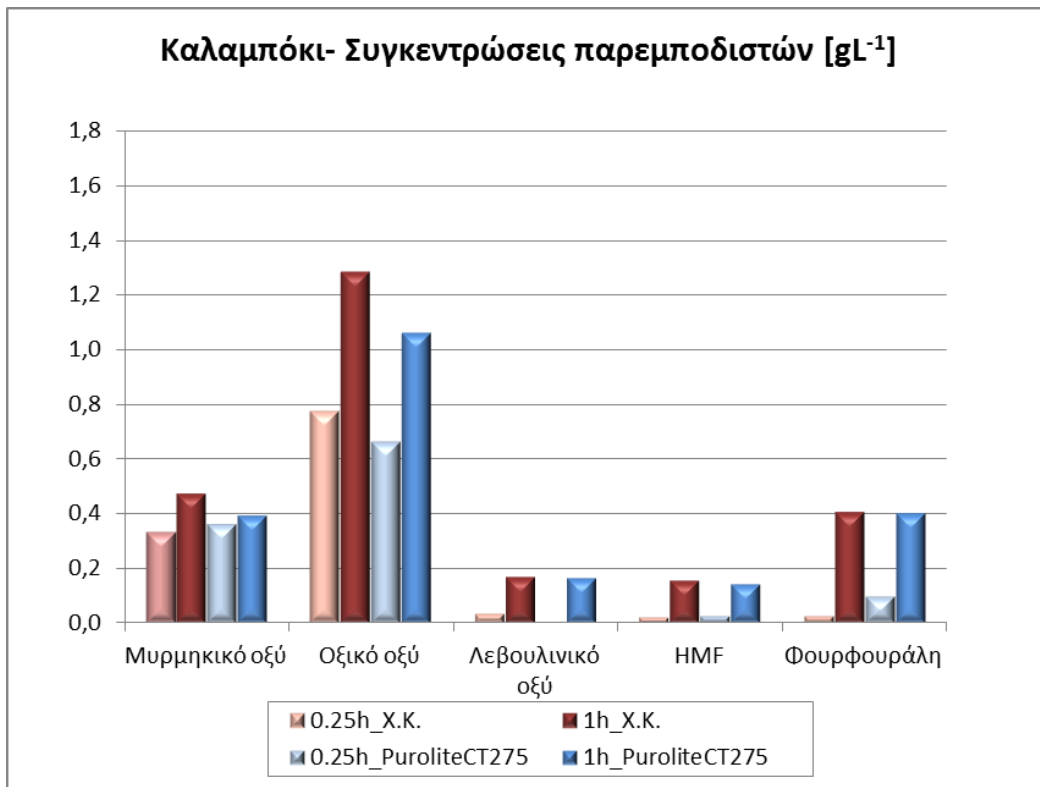
Διάγραμμα 23: Απόδοση του οργανικού μέρους της βιομάζας σε σάκχαρα από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 **στελεχών καλαμποκιού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25-1h



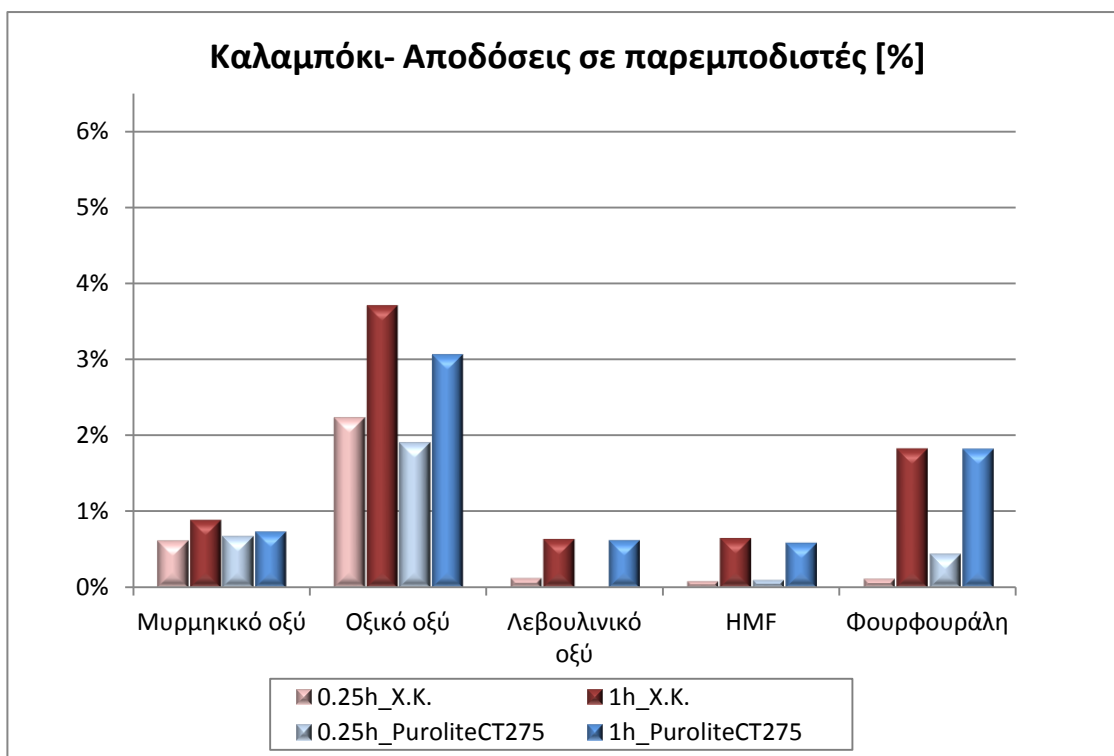
Διάγραμμα 24 : Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 **στελεχών καλαμποκιού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25-1h



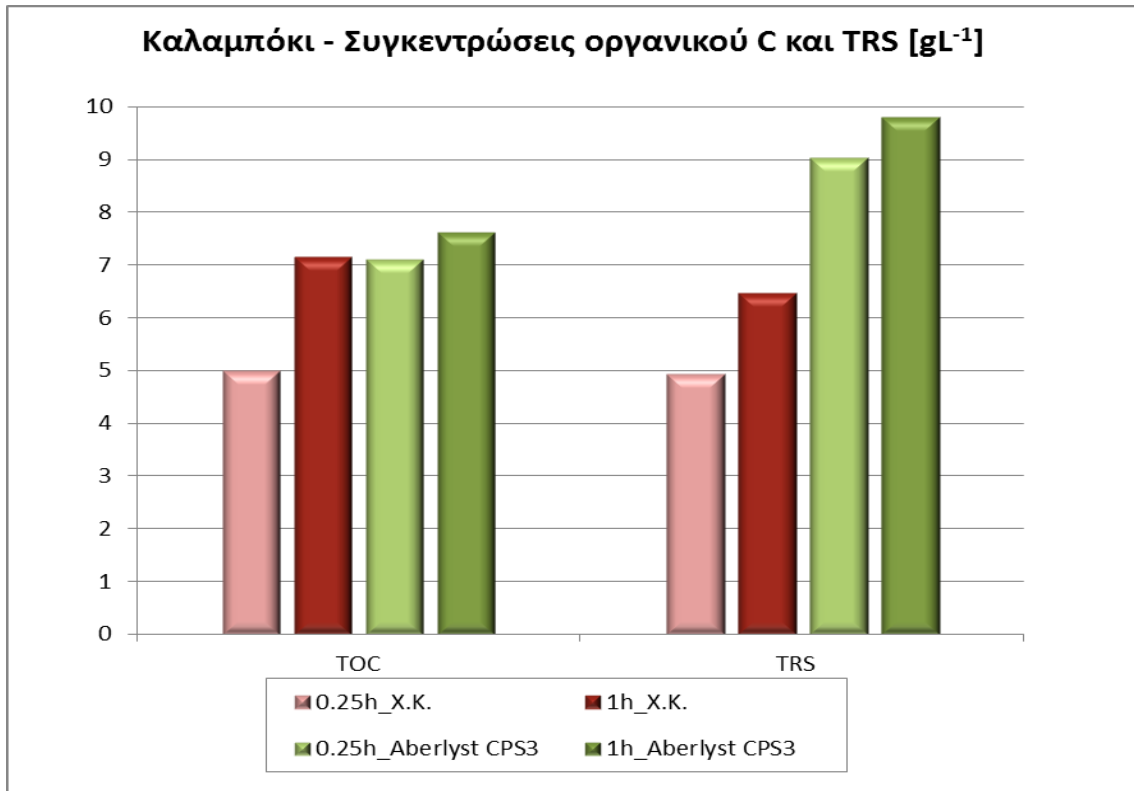
Διάγραμμα 25: Απόδοση του οργανικού μέρους της βιομάζας σε προϊόντα αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 **στελεχών καλαμποκιού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25-1h



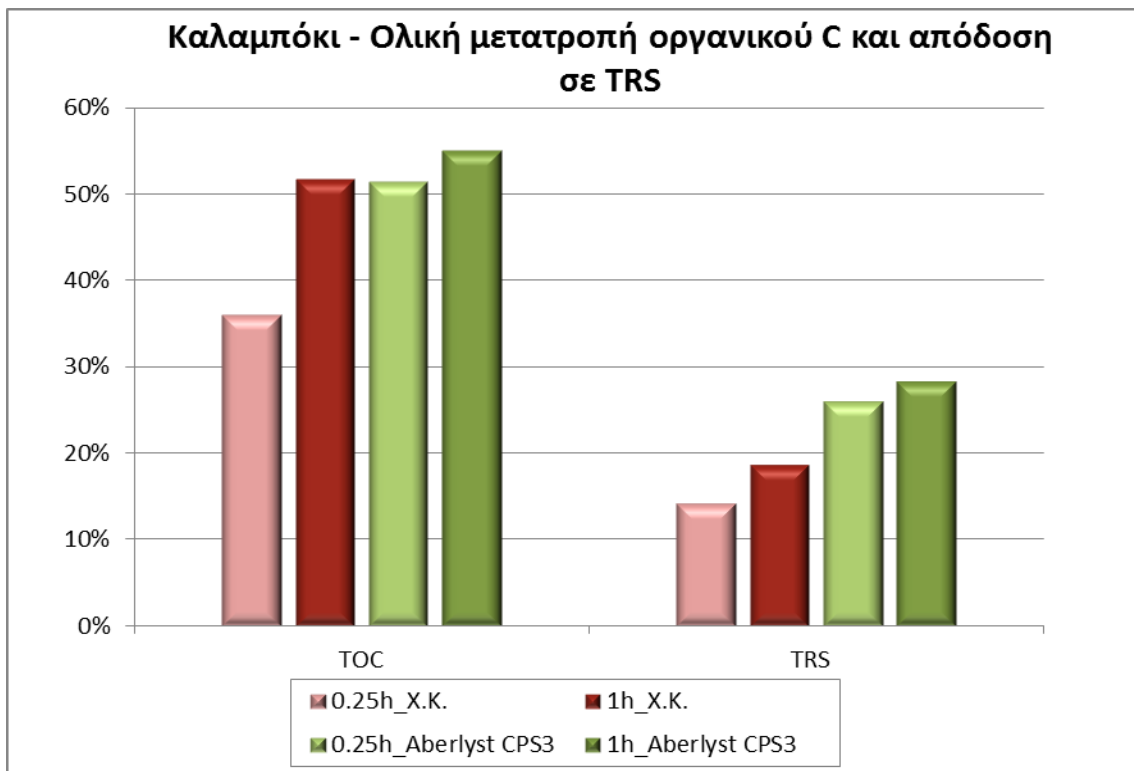
Διάγραμμα 26: Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 **στελεχών καλαμποκιού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25-1h



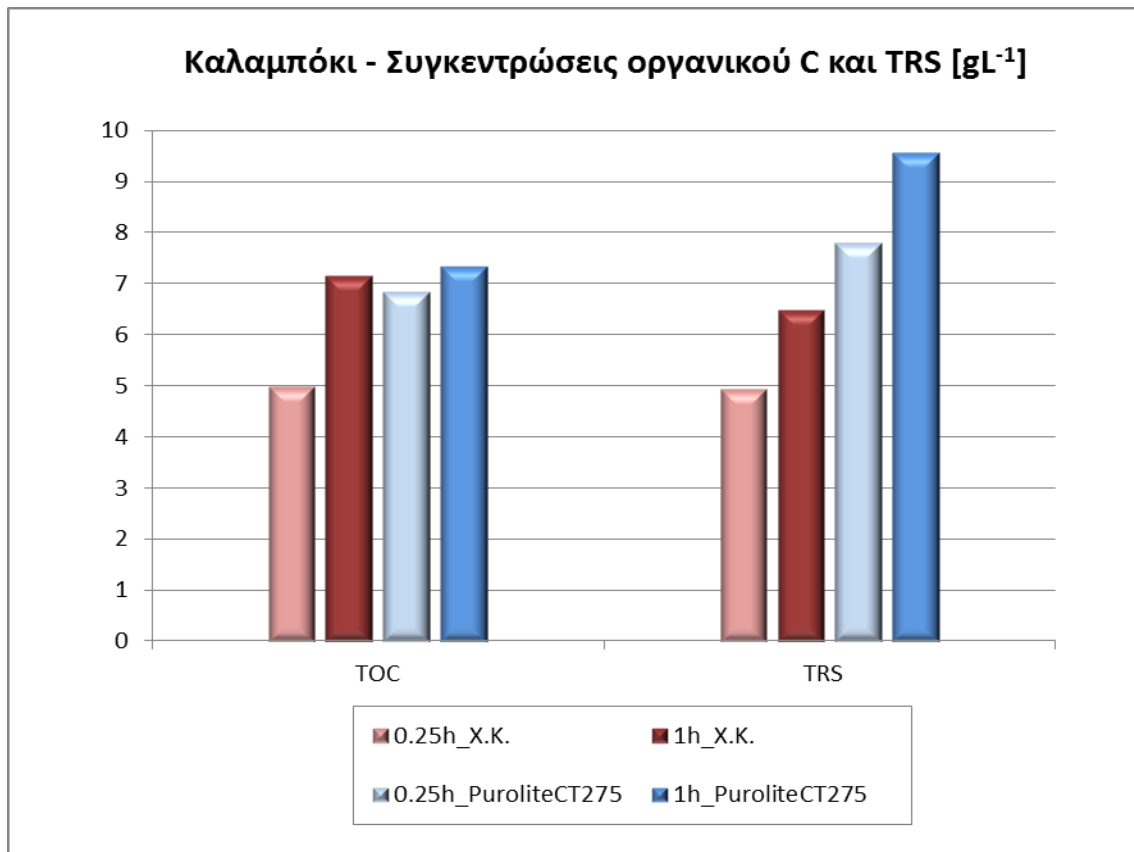
Διάγραμμα 27: Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 **στελεχών βαμβακιού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25-1h



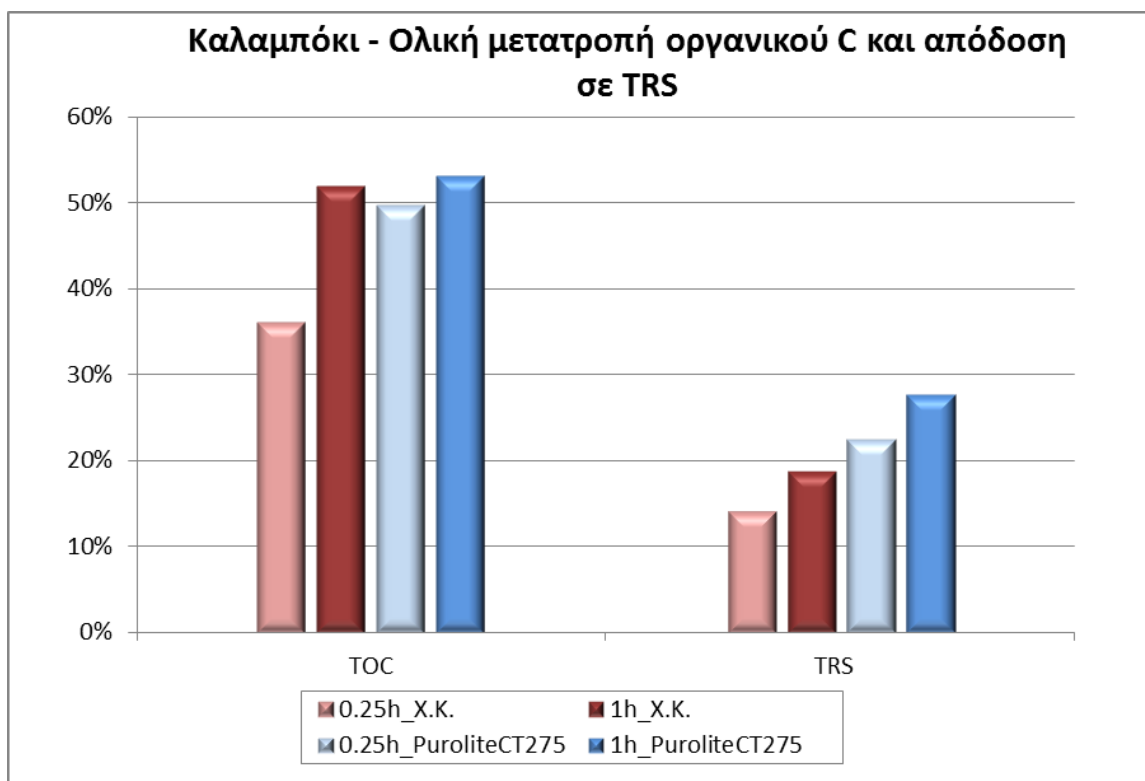
Διάγραμμα 28: Συγκεντρώσεις οργανικού C και TRS στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 **στελεχών καλαμποκιού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25-1h



Διάγραμμα 29 : Μετατροπή του οργανικού μέρους της βιομάζας (**στελέχη καλαμποκιού**) από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h

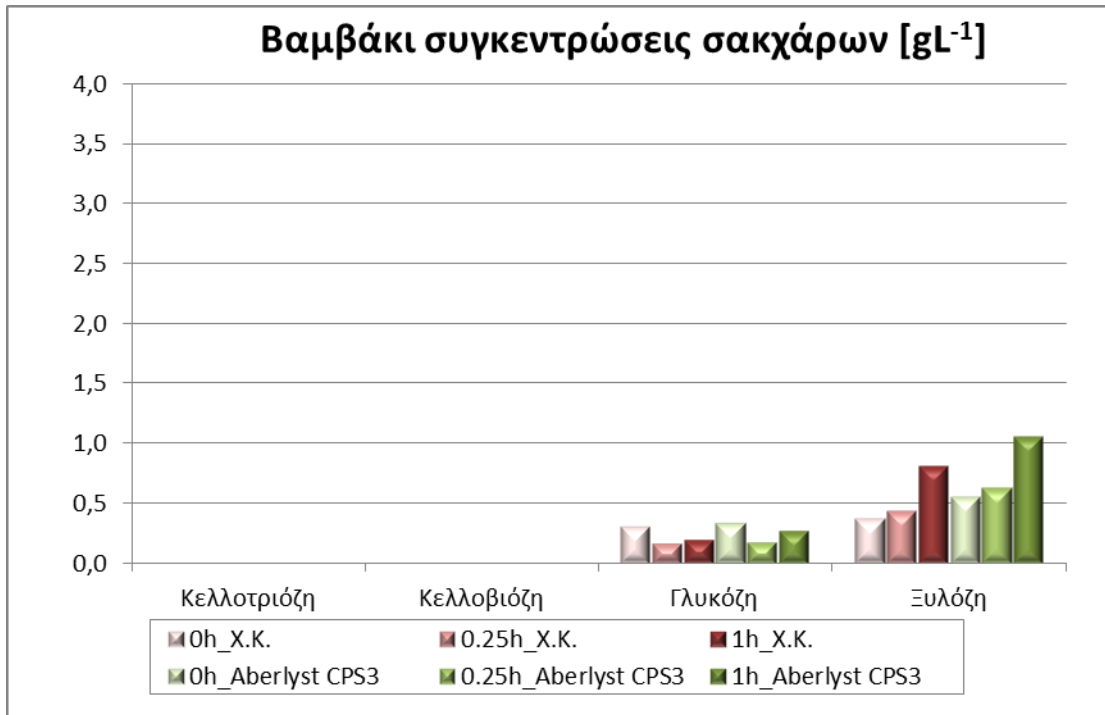


Διάγραμμα 30: Συγκεντρώσεις οργανικού C και TRS στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 **στελεχών καλαμποκιού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1

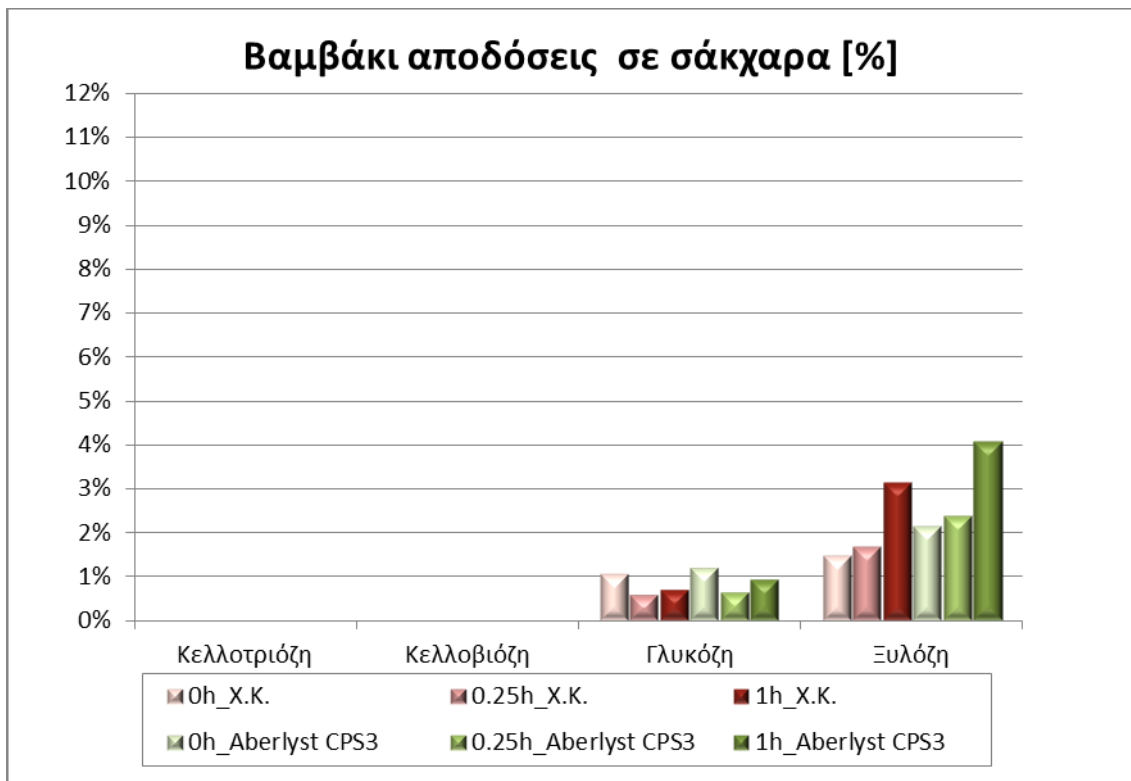


Διάγραμμα 31: Μετατροπή του οργανικού μέρους της βιομάζας (**στελέχη καλαμποκιού**) από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h

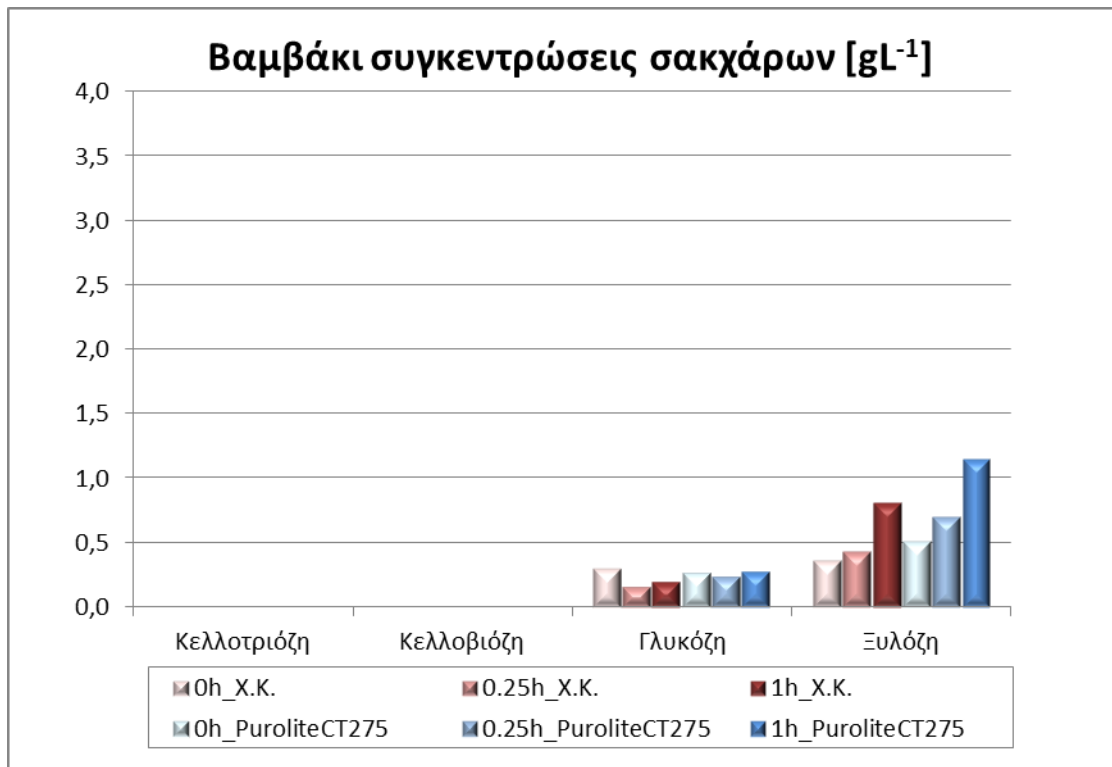
Αποτελέσματα Στελεχών Βαμβακιού



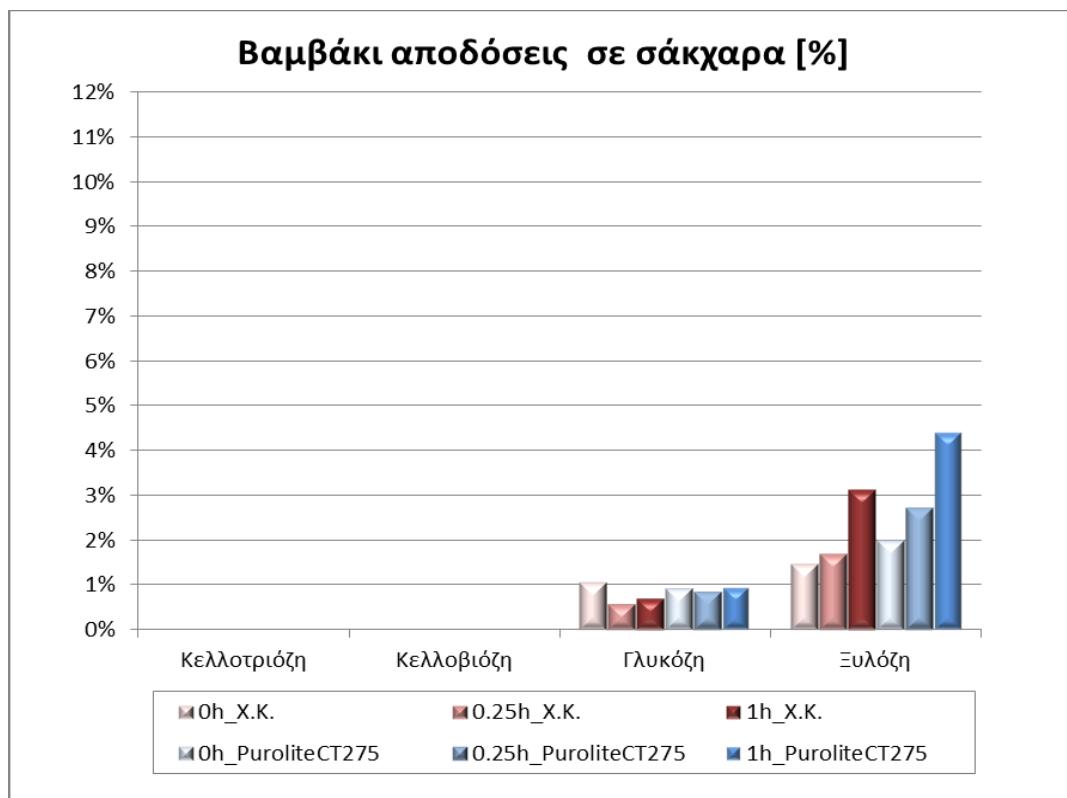
Διάγραμμα 32 : Συγκεντρώσεις σακχάρων στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 στελεχών βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0 - 1h



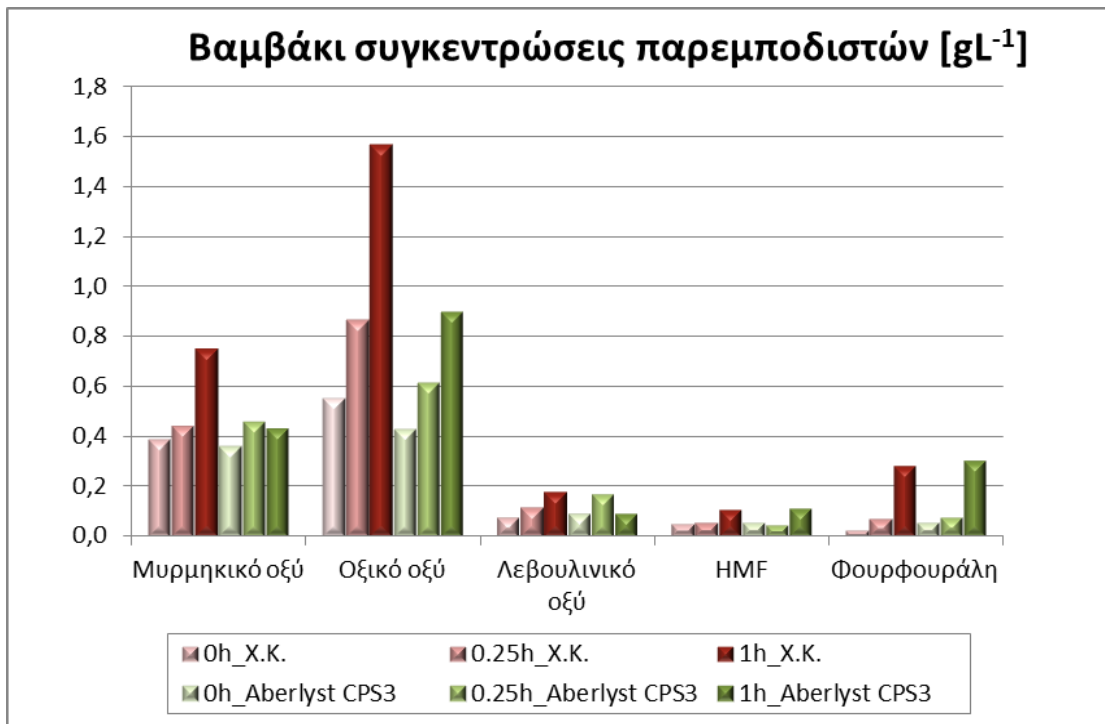
Διάγραμμα 33 : Απόδοση του οργανικού μέρους της βιομάζας σε σάκχαρα από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 στελεχών βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h



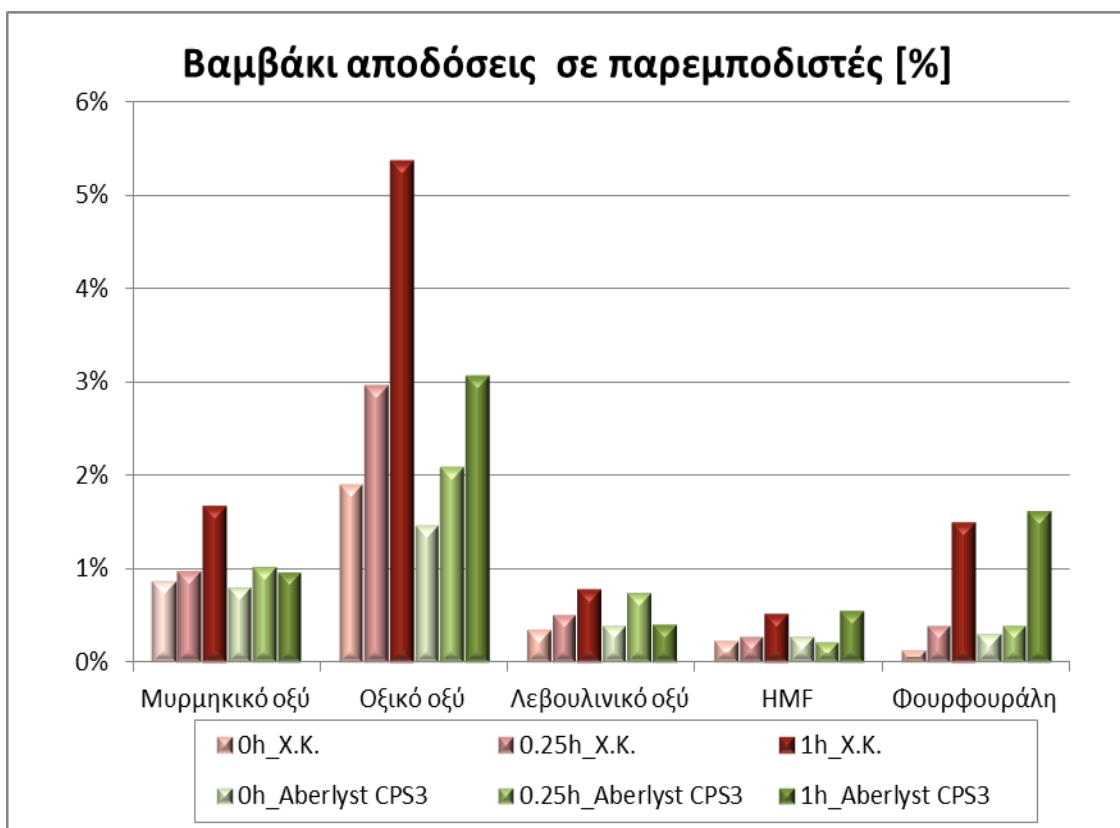
Διάγραμμα 34 : Συγκεντρώσεις σακχάρων στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 **στελεχών βαμβακιού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h



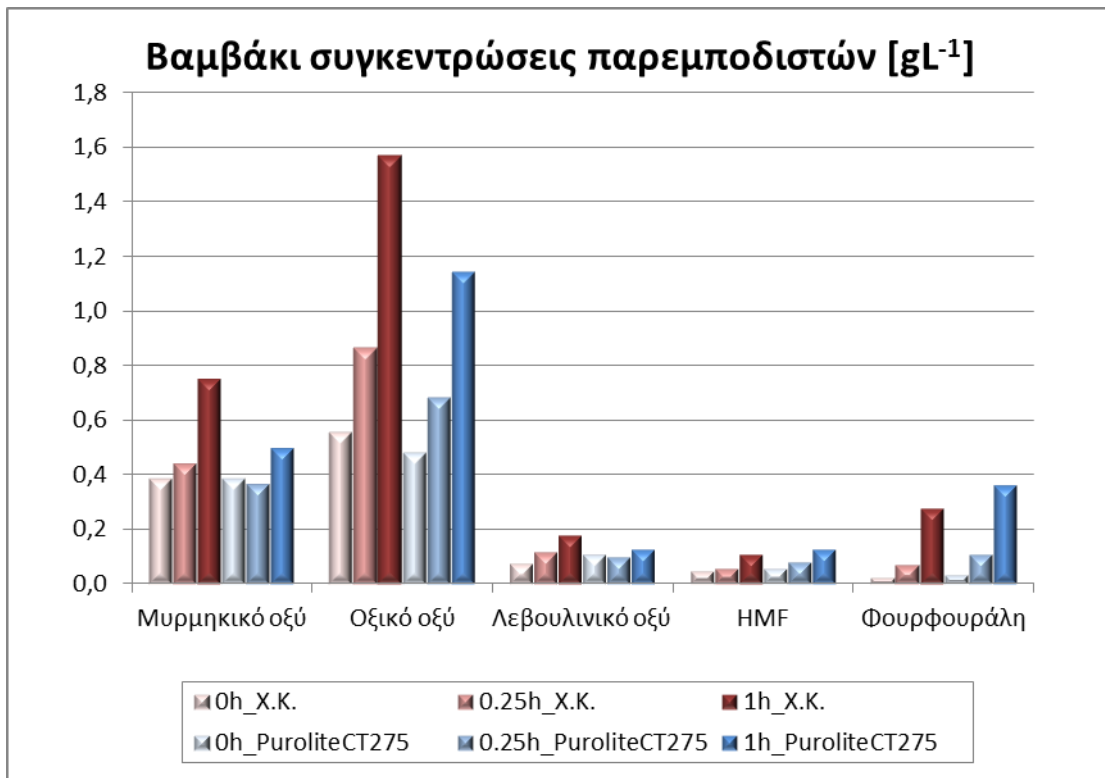
Διάγραμμα 35 : Απόδοση του οργανικού μέρους της βιομάζας σε σάκχαρα από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 **στελεχών βαμβακιού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h



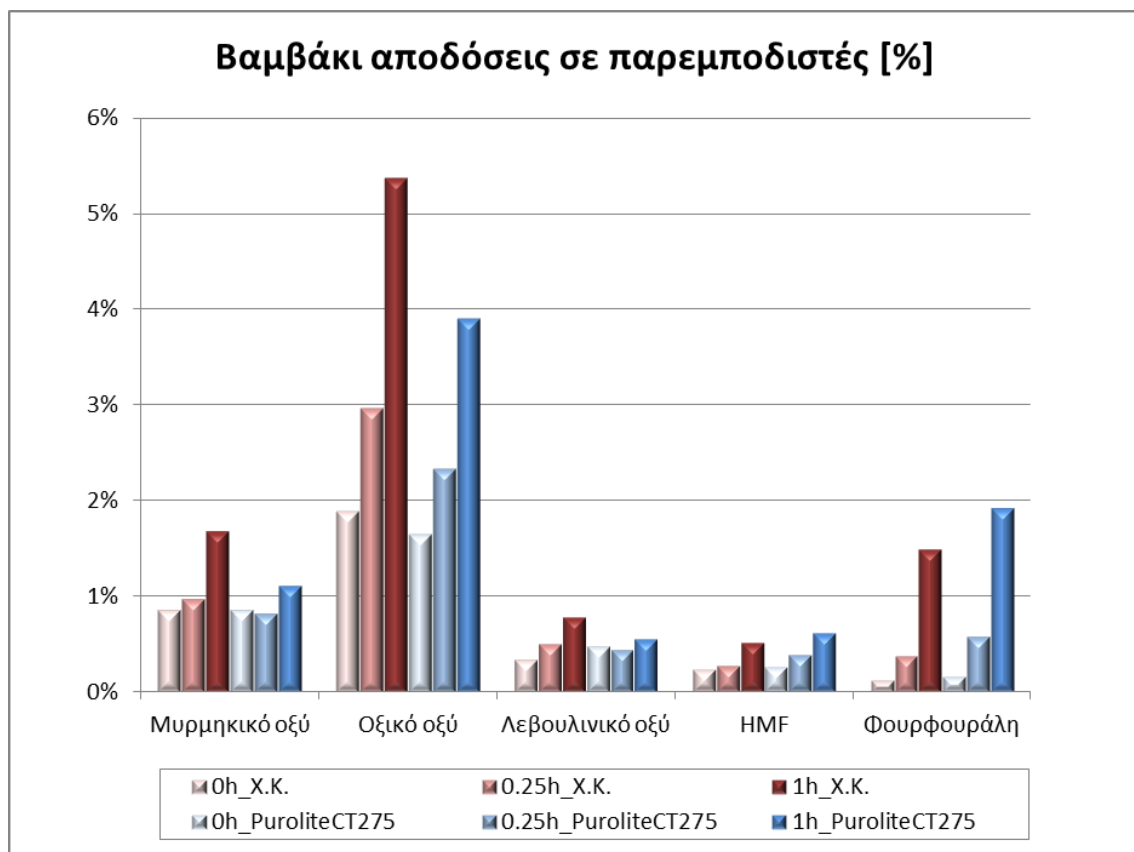
Διάγραμμα 36: Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 **στελεχών βαμβακιού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0 - 1h



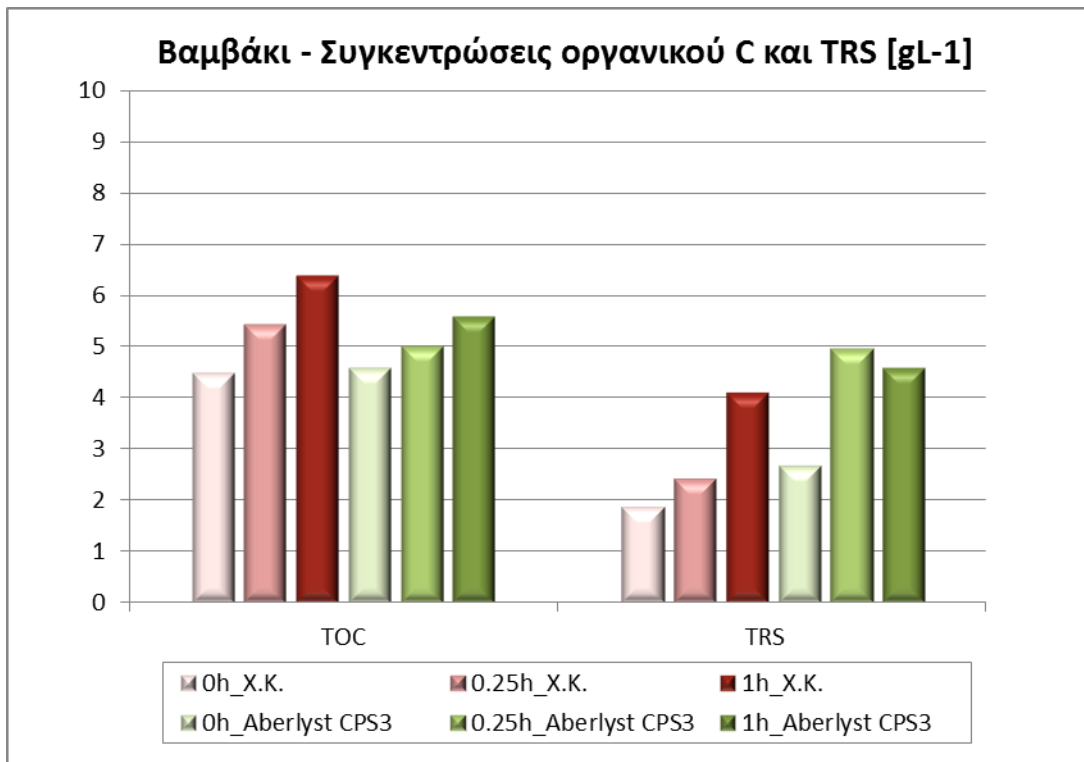
Διάγραμμα 37 : Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 **στελεχών βαμβακιού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h



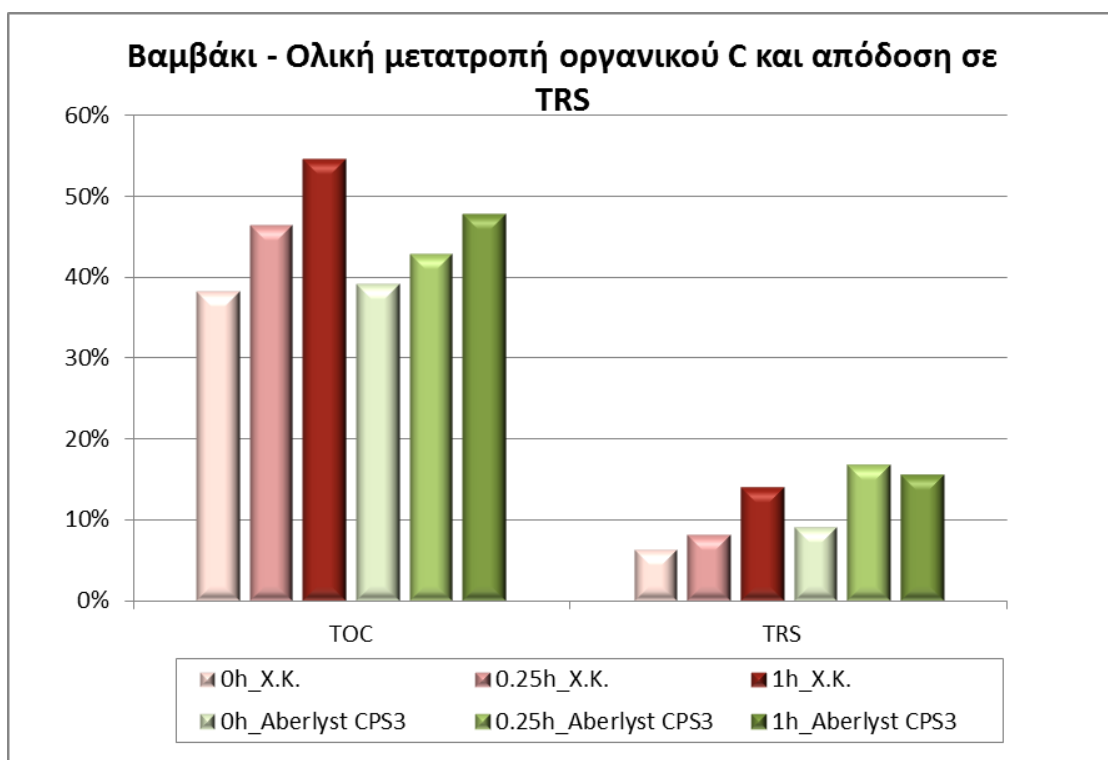
Διάγραμμα 38 : Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 **στελεχών βαμβακιού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0 -1h



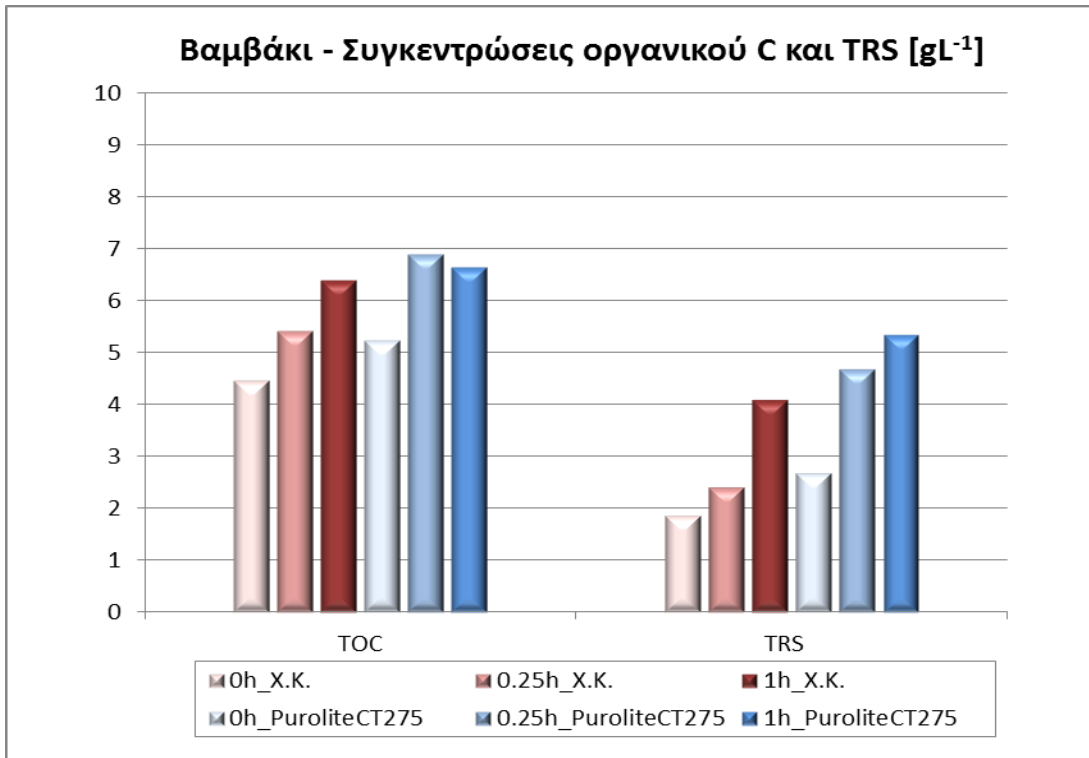
Διάγραμμα 39 : Απόδοση του οργανικού μέρους της βιομάζας σε προϊόντα αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 **στελεχών βαμβακιού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h



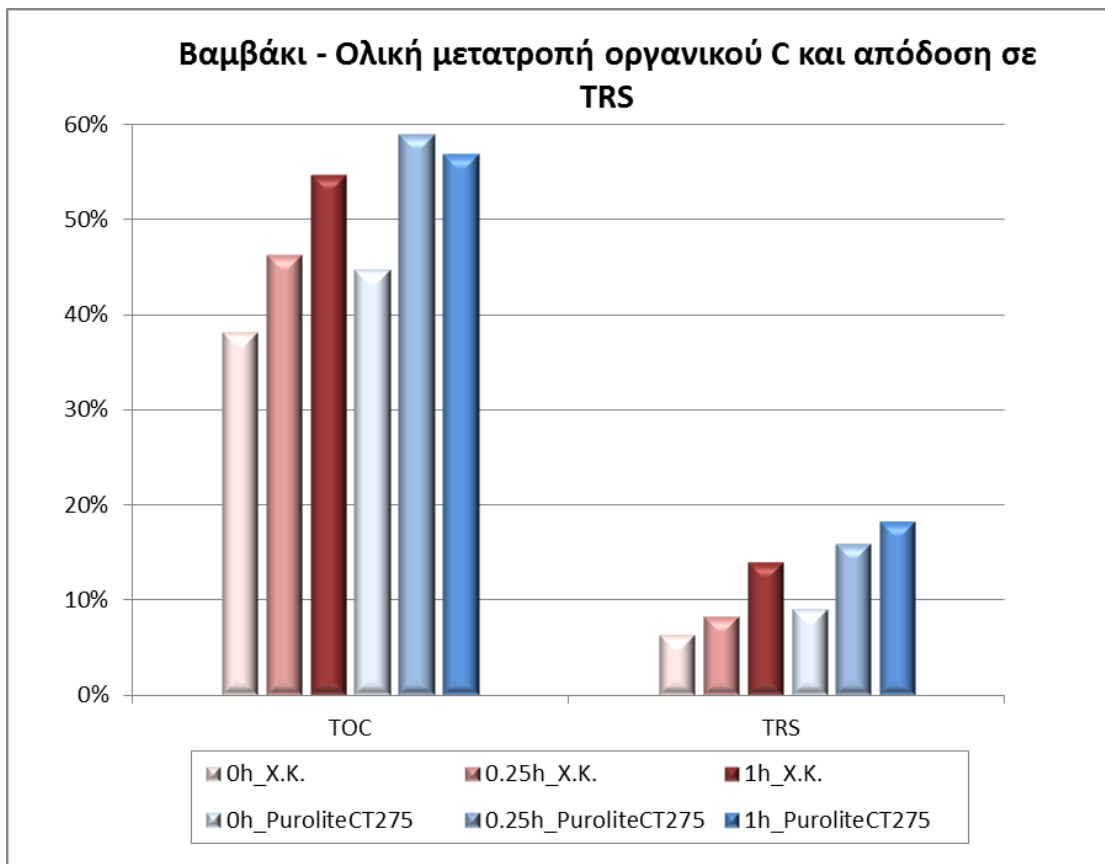
Διάγραμμα 40 : Συγκεντρώσεις οργανικού C και TRS στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3 **στελεχών βαμβακιού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0-1h



Διάγραμμα 41 : Μετατροπή του οργανικού μέρους της βιομάζας (**στελέχη βαμβακιού**) από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Amberlyst CSP 3: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h



Διάγραμμα 42: Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275 **στελέχων βαμβακιού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0-1h



Διάγραμμα 43 : Μετατροπή του οργανικού μέρους της βιομάζας (**στελέχη βαμβακιού**) από θερμική /καταλυτική υδρόλυση με Purolite CT275: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h

Από την προαναφερόμενη ανάλυση και τα Διαγράμματα 8 - 43 προκύπτει ότι συγκρίνοντας τις τρεις βιομάζες, μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σακχάρων παράχθηκαν κατά τα καταλυτικά πειράματα υδρόλυσης με στελέχη καλαμποκιού. Στο Διάγραμμα 44 που ακολουθεί, παρουσιάζονται προς σύγκριση όλα τα αποτελέσματα για τις τρεις βιομάζες σε ένα κοινό ισοθερμοκρασιακό χρόνο 0.25 h αντίδρασης σε 180°C, όπου η απόδοση σε παρεμποδιστές είναι κάτω του 1%.

Βασική παρατήρηση αποτελεί ότι τα στελέχη κριθαριού παρότι περιέχουν την περισσότερη ημικυτταρίνη και συγχρόνως την λιγότερη λιγνίνη από τις δύο άλλες βιομάζες, αυτή φαίνεται να μην είναι εύκολα προσβάσιμη κατά την υδροθερμική/καταλυτική επεξεργασία της. Αποτέλεσμα αυτού είναι να δίνει παρόμοια συνολική συγκέντρωση σακχάρων με το βαμβάκι και πολύ μικρότερη από το καλαμπόκι. Η μη προσβασιμότητα της ημικυτταρίνης στο κριθάρι πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη της κυτταρίνης, η οποία περιέχεται στο κριθάρι σε μεγαλύτερο ποσοστό από τις δύο άλλες βιομάζες. Η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης αυτής και ο τρόπος που τα δυο αυτά συστατικά (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη) δομικά συνυπάρχουν στα στελέχη κριθαριού, πιθανόν να εμποδίζουν την εύκολη πρόσβαση στην περιεχόμενη ημικυτταρίνη.

Η ημικυτταρίνη μπορεί με τη διάσπαση της να οδηγήσει σε δύο διαφορετικά μονοπάτια. Μπορεί απευθείας να μας δώσει οξικό οξύ, ή μπορεί να μετατραπεί σε ξυλόζη → φουρφουράλη → μυρμηκικό οξύ. Το παραγόμενο οξικό οξύ από στελέχη βαμβακιού είναι σχεδόν ίδιο από αυτό που παράγεται από τα άλλα είδη βιομάζας παρότι η περιεχόμενη ημικυτταρίνη στο βαμβάκι είναι το ήμισυ αυτής του κριθαριού και 60% λιγότερη από αυτήν του καλαμποκιού. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι στην περίπτωση του βαμβακιού ευνοείται η μετατροπή της ημικυτταρίνης απευθείας σε οξικό οξύ.

Όσον αφορά στην ξυλόζη, που προέρχεται από την ημικυτταρίνη, στα υδροθερμικά πειράματα οι τρεις βιομάζες έχουν παρόμοια συμπεριφορά. Στα καταλυτικά εντούτοις πειράματα το καλαμπόκι φαίνεται να παράγει διπλάσια ποσότητα από ότι το βαμβάκι και τριπλάσια από το κριθάρι.

Στα πειράματα με στελέχη κριθάρι, σε αντιδιαστολή με τις δύο άλλες βιομάζες (βαμβάκι και καλαμπόκι), παρατηρούνται μετρήσιμες ποσότητες κελλοβιόζης, συγκρίσιμες με την γλυκόζη, ενώ στο υδροθερμικό πείραμα ισοθερμοκρασιακού χρόνου 0 h παρατηρείται και κελλοτριόζη. Αυτό υποδεικνύει μερική υδρόλυση και της κυτταρίνης, η οποία περιέχεται στα στελέχη κριθαριού σε μεγαλύτερο ποσοστό και από τις άλλες δύο βιομάζες.

Επιπρόσθετα, οι καταλύτες φαίνεται να έχουν μεγαλύτερη σχετική επίδραση στα στελέχη κριθαριού από τις δύο άλλες βιομάζες, οδηγώντας στην παραγωγή έως και 2.5 φορές περισσότερων αναγωγικών σακχάρων TRS σε σύγκριση με το αντίστοιχο υδροθερμικό πείραμα.

Όσον αφορά στα TOC, φαίνεται ότι υπάρχει ένα μέγιστο περίπου στο 55% - 60% το οποίο μπορεί να επιτευχθεί για τα δύο είδη λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας, καλαμπόκι και βαμβάκι. Το μέγιστο αυτό φαίνεται να μπορεί να επιτευχθεί και σε ισοθερμοκρασιακούς χρόνους αντίδρασης 0.25 h όταν γίνεται χρήση των καταλυτών.

Στο κριθάρι παρατηρείται η χαμηλότερη απόδοση σε TOC , και αυτό μπορεί να οφείλεται σε αστοχία της μέτρησης λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης humins στα δείγματα, αλλά και την χαμηλής τελικής επιτυγχανόμενης κρυσταλλικότητας του επεξεργασμένου υλικού (§ 3.4).

Σύγκριση αποτελεσμάτων καταλυτικής και θερμικής υδρόλυσης τριών βιομαζών (180°C, 0.25 h ισοθερμοκρασιακός χρόνος)



Διάγραμμα 44 : Αποτελέσματα από θερμική καταλυτική υδρόλυση στελεχών βαμβακιού, καλαμποκιού, κριθαριού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25 h

3.3 Μελέτη της ετερογενούς καταλυτικής υδρόλυσης προκατεργασμένων στελεχών βαμβακιού σε ήπιες συνθήκες και σε αναλογία βιομάζας-νερού 5gr/100ml

Για τη μελέτη της υδροθερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης του **αλκαλικά επεξεργασμένου βαμβακιού** επιλέχθηκαν πειραματικές συνθήκες αντίστοιχες με τις άλλες βιομάζες: Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα των πειραμάτων του αλκαλικά επεξεργασμένου βαμβακιού σε αντιδιαστολή με αυτά των πειραμάτων στελεχών βαμβακιού χωρίς καμία επεξεργασία για τους ίδιους ισοθερμοκρασιακούς χρόνους .

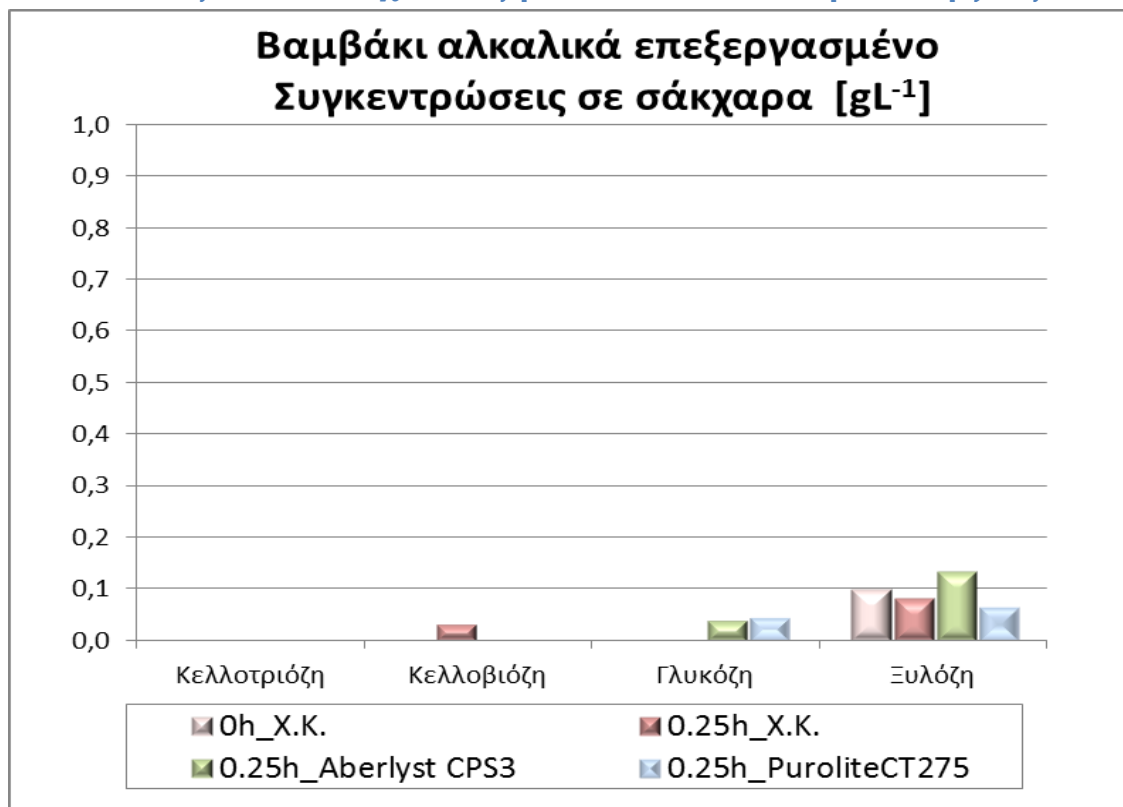
Η αλκαλική επεξεργασία είναι κυρίως μία διαδικασία απολιγνινοποίησης στην οποία μπορεί να διαλυτοποιηθεί και ποσότητα ημικυτταρίνης. Η αλκαλική επεξεργασία αναφέρεται στην εφαρμογή που έχουν τα αλκάλια να απομακρύνουν τη λιγνίνη και τα διάφορα υποκατάστατα ουρονικών οξέων που υπάρχουν πάνω στην ημικυτταρίνη με αποτέλεσμα να μειώνουν τη δυνατότητα πρόσβασης των ενζύμων σε αυτήν και την κυτταρίνη. (5)

Συνεπώς, είναι αναμενόμενο να παρατηρηθεί μείωση των παραγόμενων σακχάρων και παρεμποδιστών, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται και από τα Διαγράμματα 45-50. Συγκριτικά με τα στελέχη βαμβακιού που δεν έχουν υποστεί καμία επεξεργασία θα πρέπει να επισημανθεί ότι στην αλκαλικά επεξεργασμένη βιομάζα έχουμε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις σακχάρων. Οι συνολικές συγκεντρώσεις τους ήταν περίπου το 1/5 αυτών που προέκυψαν από την υδρόλυση των αυτούσιων στελεχών βαμβακιού.

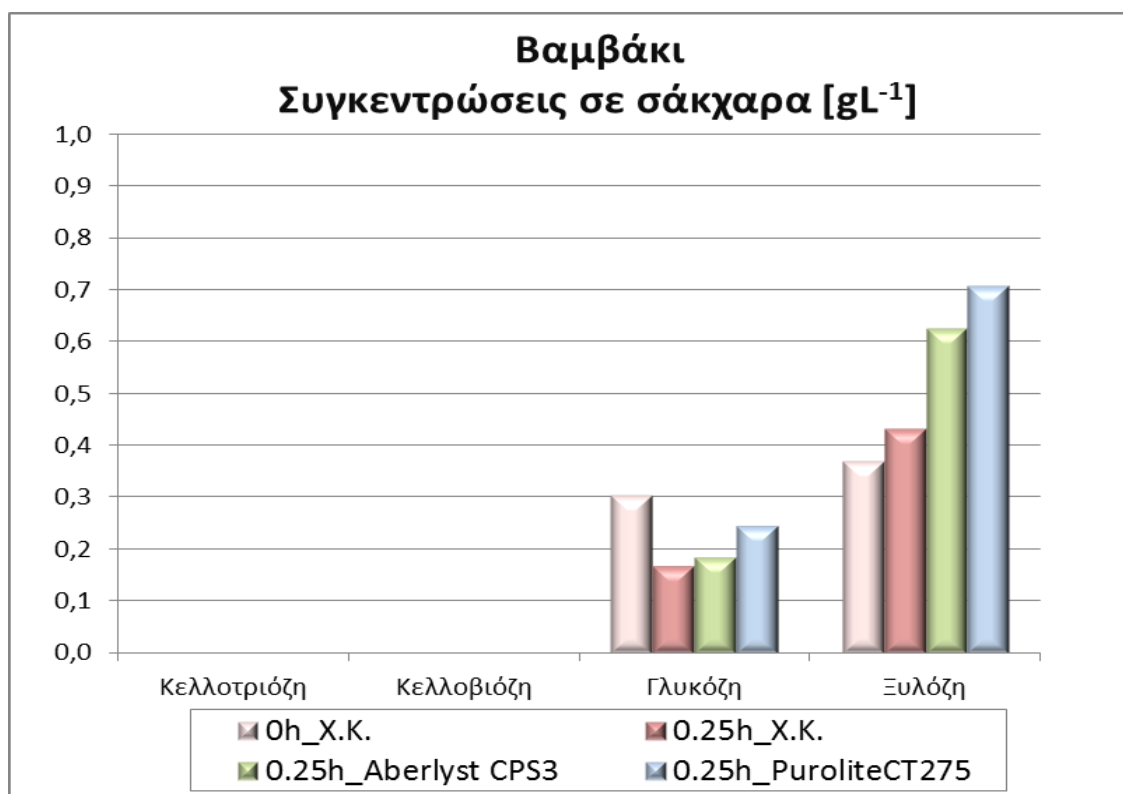
Σε επίπεδο παρεμποδιστών όσον αφορά στα στελέχη βαμβακιού που έχουν υποστεί επεξεργασία θα πρέπει να επισημάνουμε ότι HMF και φουρφουράλη δεν παράγονται σε ανιχνεύσιμες ποσότητες ενώ και τα υπόλοιπα οξέα είναι εμφανώς μειωμένα. Επιπρόσθετα, ενώ σε όλα τα προαναφερόμενα πειράματα με βιομάζες το οξικό οξύ είναι σε μεγαλύτερη συγκέντρωση από το μυρμηκικό, στην αλκαλικά επεξεργασμένη βιομάζα παρατηρείται το αντίθετο. Το τελευταίο οφείλεται στο γεγονός ότι έχει καταστραφεί μέρος της ημικυτταρίνης που με την υδρόλυση παράγαγε οξικό οξύ, οπότε η κυτταρίνη είναι πιο εύκολα προσβάσιμη ώστε να υδρολυθεί και να δώσει μυρμηκικό οξύ. Ενδεικτικά να αναφέρουμε ότι στα πειράματα με προκατεργασμένο βαμβάκι η συγκέντρωση του μυρμηκικού οξέος φτάνει στα 2/3 αυτού που προκύπτει από βαμβάκι που δεν έχει υποστεί προκατεργασία, ενώ το οξικό οξύ φτάνει μόλις στο 1/5 του μη προκατεργασμένου.

Τέλος, εάν συγκριθούν οι συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα και των TRS προκύπτει ότι οι μεν συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα λίγο διαφοροποιούνται για την προκατεργασμένη πρώτη ύλη σε σχέση με την κανονική, ενώ αντίθετα η συγκέντρωση των TRS στα πειράματα με την προκατεργασμένη πρώτη ύλη είναι πολύ χαμηλότερη (1/5).

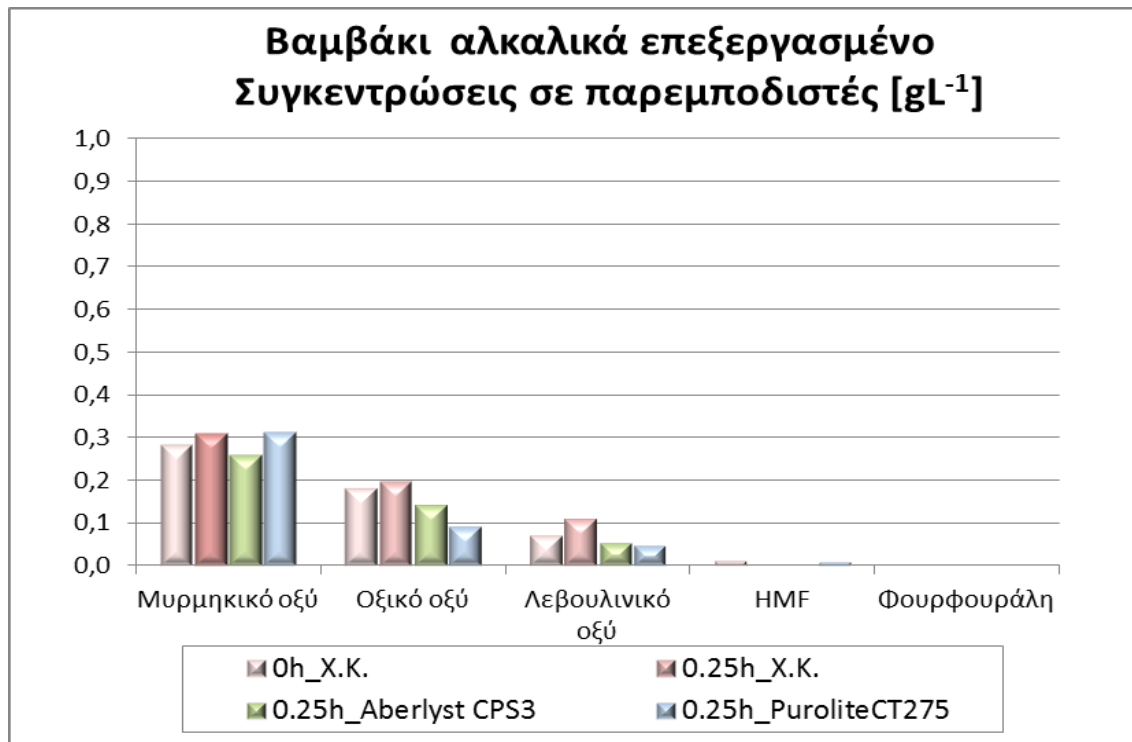
Αποτελέσματα Στελεχών Βαμβακιού Αλκαλικά Προκατεργασμένων



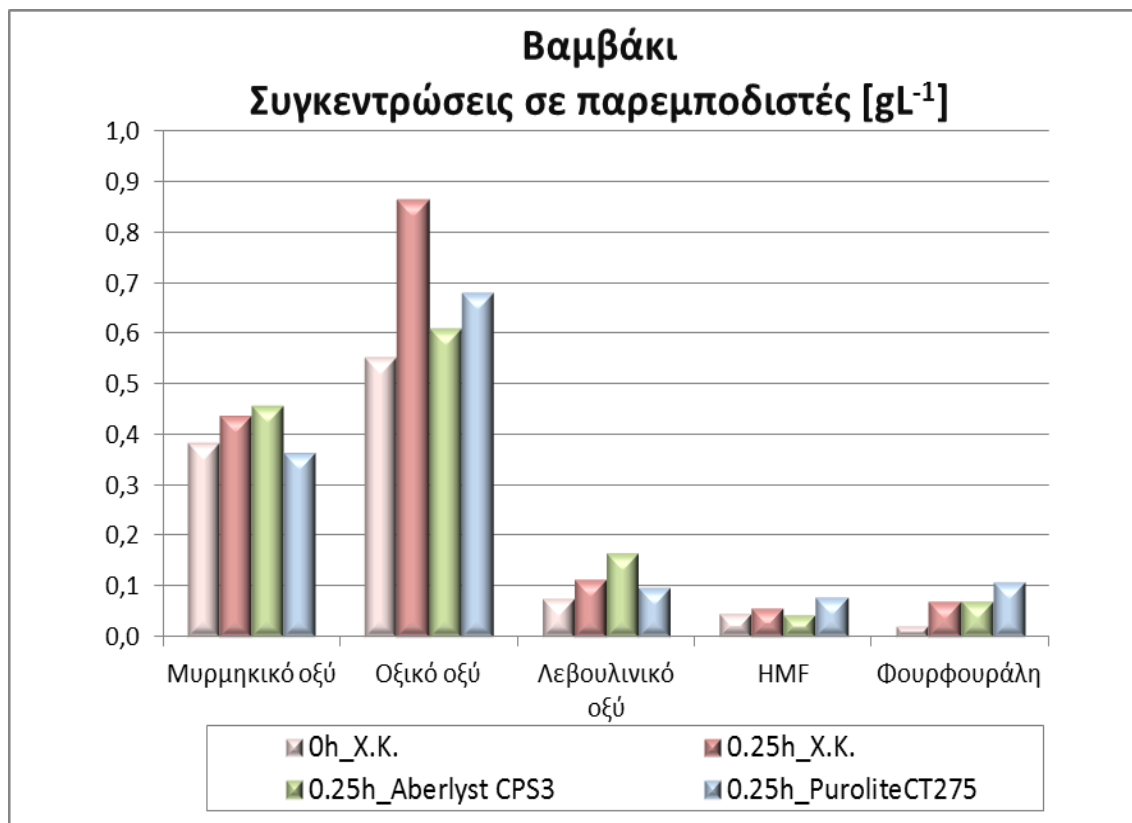
Διάγραμμα 45 : Συγκεντρώσεις σακχάρων στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση **στελεχών επεξεργασμένου βαμβακιού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0 – 0.25h



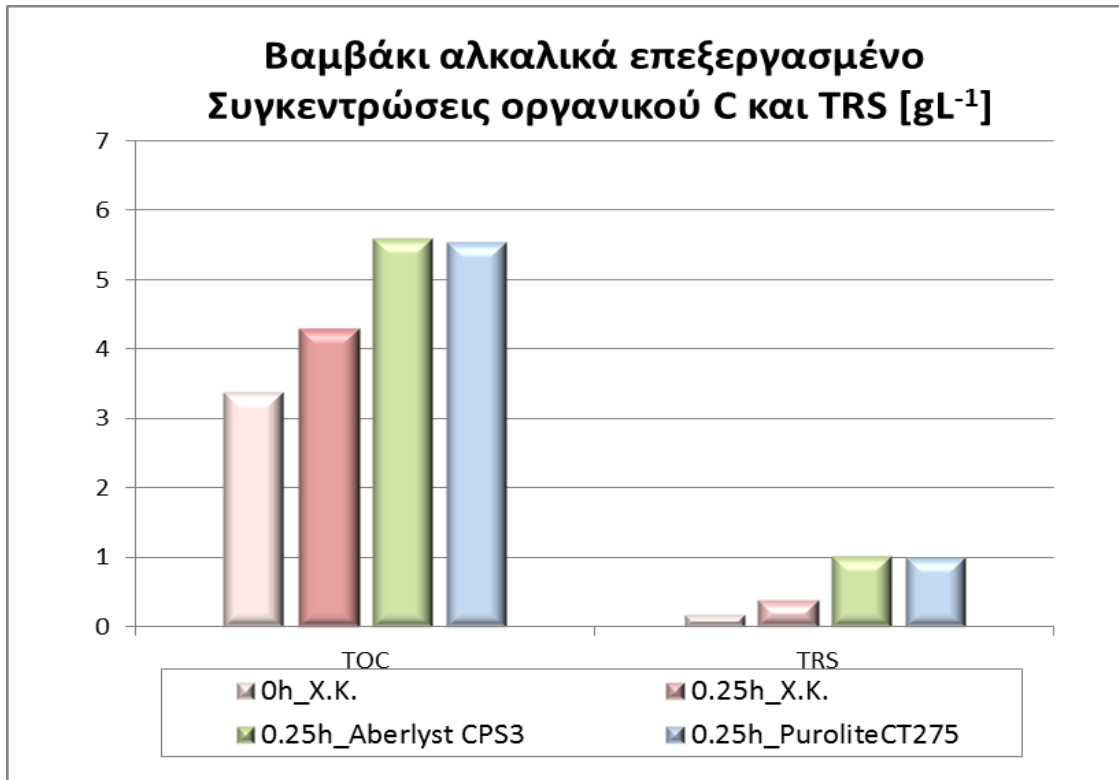
Διάγραμμα 46 : Συγκεντρώσεις σακχάρων στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση **στελεχών βαμβακιού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h



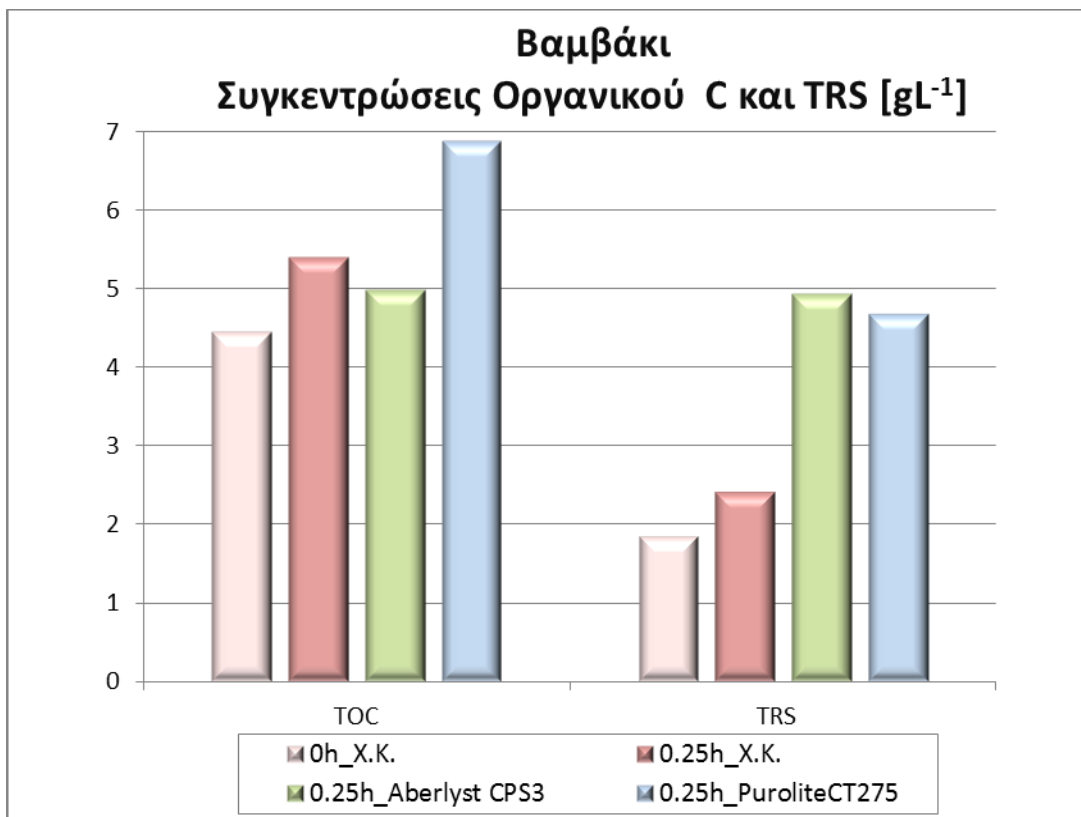
Διάγραμμα 47 : Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση στελεχών επεξεργασμένου βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0 – 0.25h



Διάγραμμα 48 : Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση στελεχών βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h



Διάγραμμα 49 : Μετατροπή του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη επεξεργασμένου βαμβακιού) από θερμική / καταλυτική υδρόλυση: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h



Διάγραμμα 50 : Μετατροπή του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη βαμβακιού) από θερμική / καταλυτική υδρόλυση: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=1h

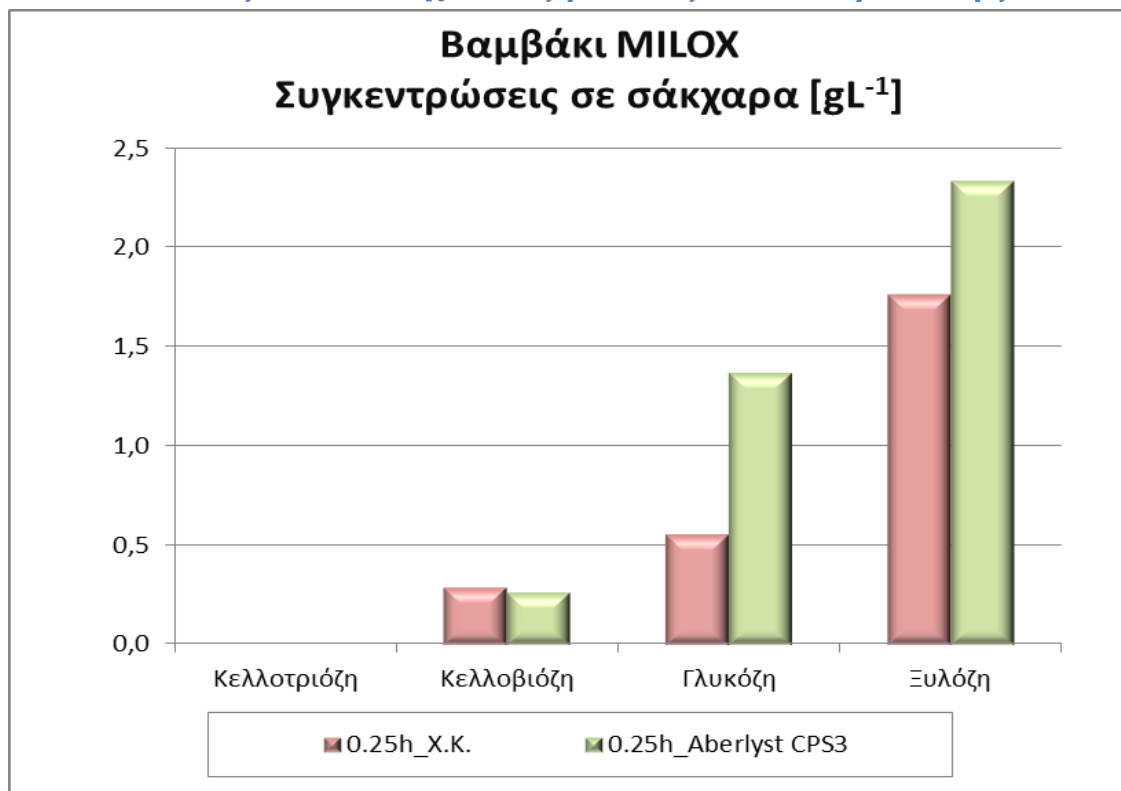
Για το **βαμβάκι με Milox προκατεργασία**, εξαιτίας του ότι δεν είχαμε αρκετή πρώτη ύλη, πραγματοποιήσαμε μόνο δύο πειράματα: Για ισοθερμοκρασιακό χρόνο 0.25h στους 180°C χωρίς καταλύτη καθώς και με μια όξινη ρητίνη (Amberlyst CSP 3). Οι πειραματικές συνθήκες επιλέχθηκαν ως άμεσα συγκρίσιμες με τις προϋπάρχουσες και βέλτιστες ως προς την αποφυγή υψηλής παραγωγής παρεμποδιστών ενώ τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται σε αντιδιαστολή με αυτά της μη επεξεργασμένης βιομάζας στα Διαγράμματα 51-56.

Παρατηρείται ότι στο βαμβάκι που έχει υποστεί Milox προκατεργασία, επειδή ακριβώς το έχουν επεξεργαστεί με οξέα, έχει απομακρυνθεί σε μεγάλο ποσοστό η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη, οπότε η εναπομείνουσα ημικυτταρίνη και κυτταρίνη είναι πιο εύκολα προσβάσιμες. Συγκρίνοντας τα πειράματα του προκατεργασμένου με το μη προκατεργασμένο βαμβάκι παρατηρείται ότι στο θερμικό πείραμα με Milox προκατεργασία έχουμε τριπλάσια συγκέντρωση γλυκόζης και τετραπλασιασμό της ξυλόζης. Στο καταλυτικό πείραμα ο καταλύτης έχει μεγάλη επίδραση πάνω στην επεξεργασμένη βιομάζα όσον αφορά στην παραγόμενη γλυκόζη, η οποία εμφανίζεται επτά φορές μεγαλύτερη συγκριτικά με τα πειράματα υδρόλυσης του ανεπεξέργαστου βαμβακιού. Η συγκέντρωση ξυλόζης είναι ίδια με του μη καταλυτικού πειράματος προκατεργασμένου με Milox βαμβακιού. Στους παρεμποδιστές, η συγκέντρωση του μυρμηκικού οξέος είναι υψηλότερη από το οξικό καθώς το οξικό οξύ προκύπτει με διάσπαση της μειωμένης λόγω προκατεργασίας ημικυτταρίνης. Επιπλέον η κυτταρίνη είναι πιο εύκολα διαθέσιμη οπότε αυτό συνεπάγεται και αύξηση του μυρμηκικού οξέος. Πιο συγκεκριμένα, έχουμε τριπλασιασμό της συγκέντρωσης του μυρμηκικού οξέος συγκριτικά με το αντίστοιχο πείραμα με πρώτη ύλη ανεπεξέργαστο βαμβάκι. Επιπρόσθετα η φουρφουράλη, ακολουθώντας την αύξηση της παραγόμενης ξυλόζης, έχει πέντε φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση στο υδροθερμικό και στο καταλυτικό πείραμα προκατεργασμένης με Milox βιομάζας, από την αντίστοιχη συγκέντρωση στα πειράματα μη προκατεργασμένου βαμβακιού.

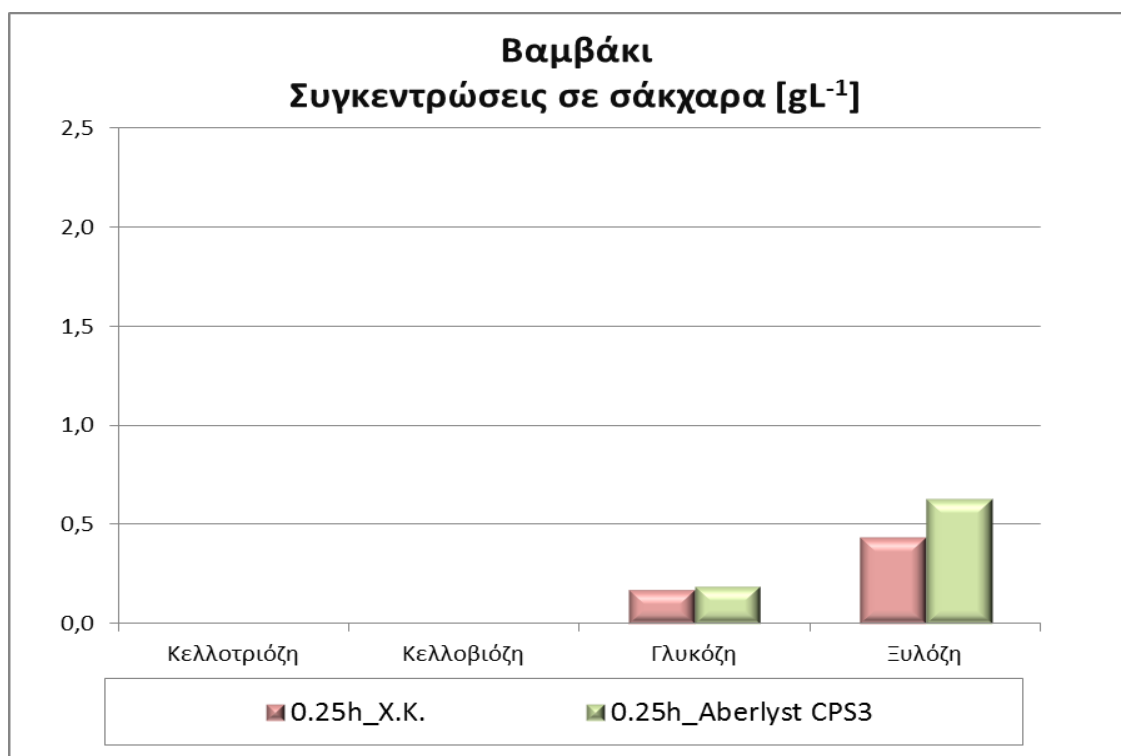
Όσον αφορά στη συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα TOC και στη συγκέντρωση των ολικών αναγωγικών σακχάρων TRS, δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες διαφοροποιήσεις.

Αξίζει να σημειωθεί τέλος, όπως και προγενέστερα αναφέρθηκε για τη γλυκόζη, η μεγάλη επίδραση που φαίνεται να έχει ο καταλύτης στην προκατεργασμένη βιομάζα στα συνολικά παραγόμενα αναγωγικά σάκχαρα. Πενταπλασιάζεται η συγκέντρωση των TRS σε σχέση με τα παραγόμενα από το αντίστοιχο υδροθερμικό πείραμα.

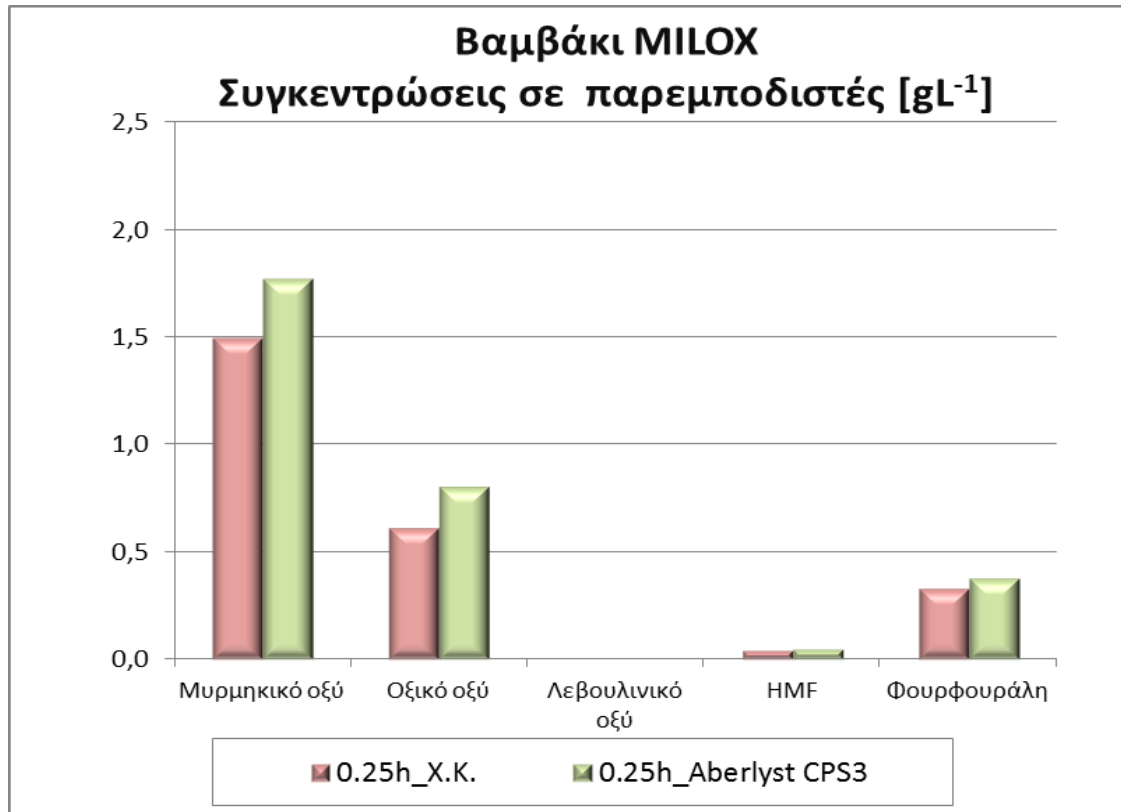
Αποτελέσματα Στελεχών Βαμβακιού με Milox Προκατεργασία



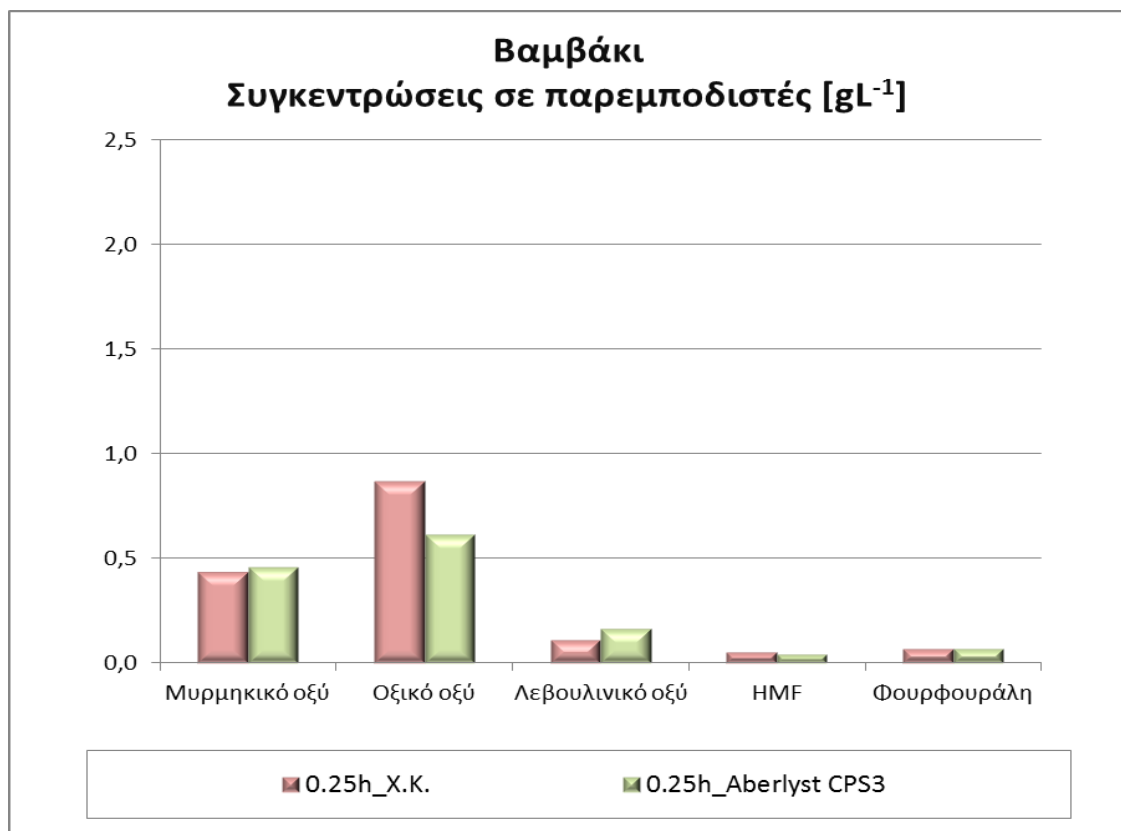
Διάγραμμα 51 : Συγκεντρώσεις σακχάρων στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση **στελεχών επεξεργασμένου βαμβακιού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25h



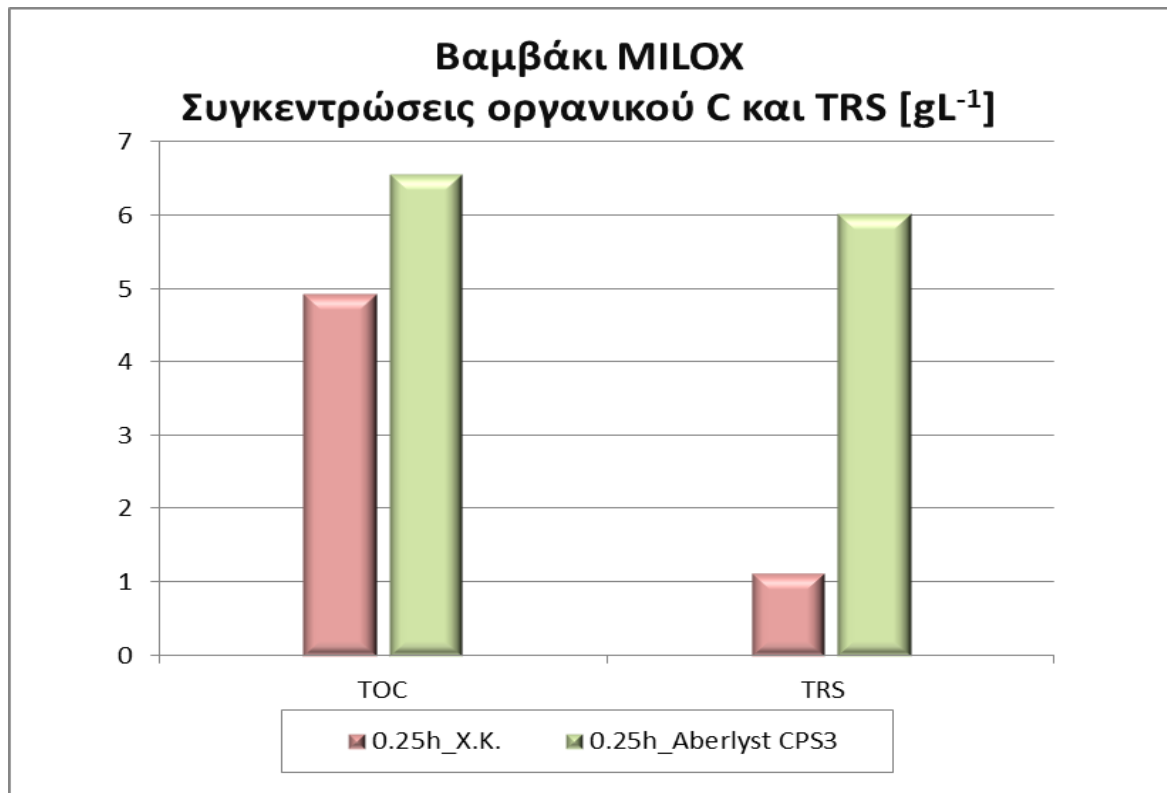
Διάγραμμα 52 : Συγκεντρώσεις σακχάρων στο υγρό από θερμική / καταλυτική υδρόλυση **στελεχών βαμβακιού**: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25h



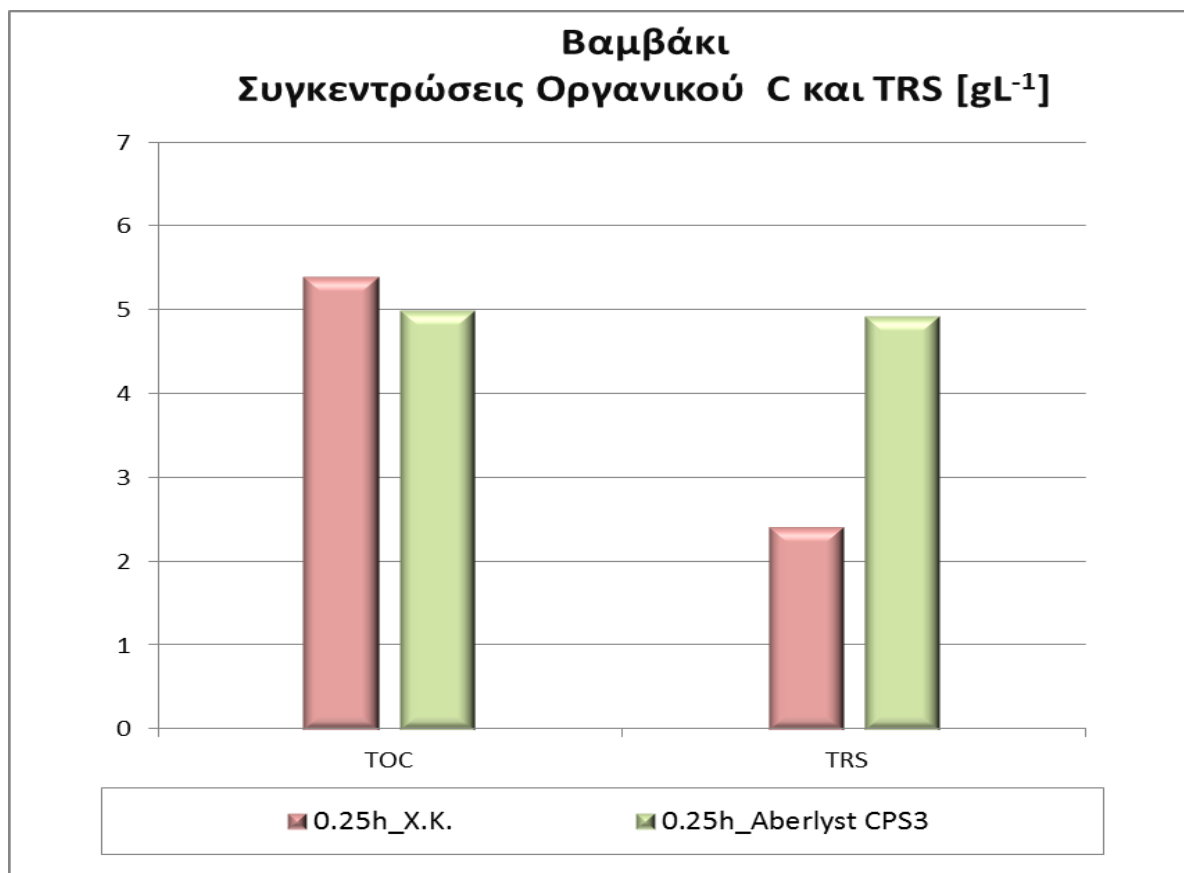
Διάγραμμα 53 : Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση στελεχών επεξεργασμένου βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25h



Διάγραμμα 54 : Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από θερμική / καταλυτική υδρόλυση στελεχών βαμβακιού: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25h



Διάγραμμα 55 : Μετατροπή του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη επεξεργασμένου βαμβακιού) από θερμική / καταλυτική υδρόλυση: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25h



Διάγραμμα 56 : Μετατροπή του οργανικού μέρους της βιομάζας (στελέχη βαμβακιού) από θερμική / καταλυτική υδρόλυση: βιομάζα/νερό=10gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=0.25h

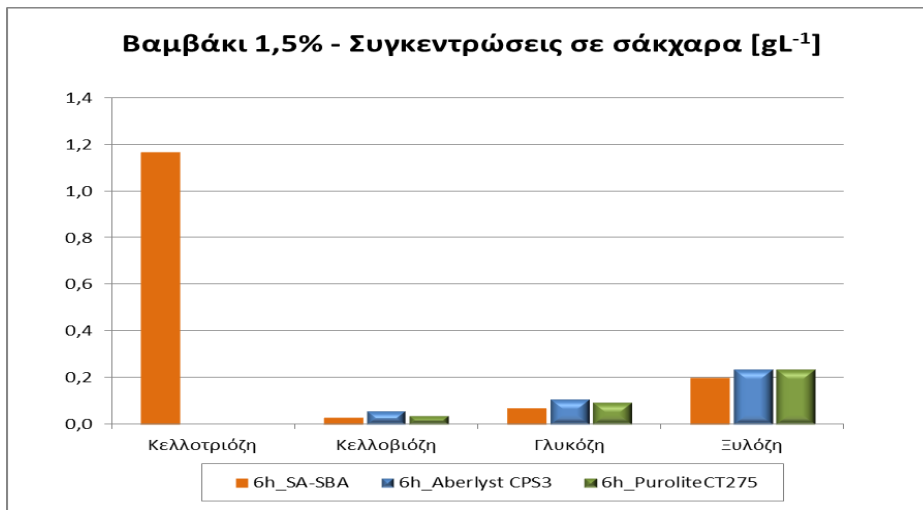
3.4 Μελέτη της ετερογενούς καταλυτικής υδρόλυσης στελεχών βαμβακιού σε αναλογία βιομάζας-νερού 1.5gr/100ml.

Πραγματοποιήθηκε πείραμα στους 180°C για 6h ισοθερμοκρασιακό χρόνο με χρήση του καταλύτη SA-SBA και πρώτη ύλη τα στελέχη βαμβακιού σε περιεκτικότητα 1.5% κ.β. Τα αποτελέσματα αυτού παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 57- 59 σε σύγκριση με τα καταλυτικά προγενέστερα πειράματα αντίστοιχης περιεκτικότητας βαμβακιού, όπου είχαν χρησιμοποιηθεί οι όξινες ρητίνες Amberlyst CSP 3 και Purolite CT275. Οι καταλύτες αυτοί όπως αναλύεται σε επόμενη παράγραφο (§ 4.2) επέδειξαν την υψηλότερη δραστικότητα από οποιοδήποτε άλλο καταλύτη.

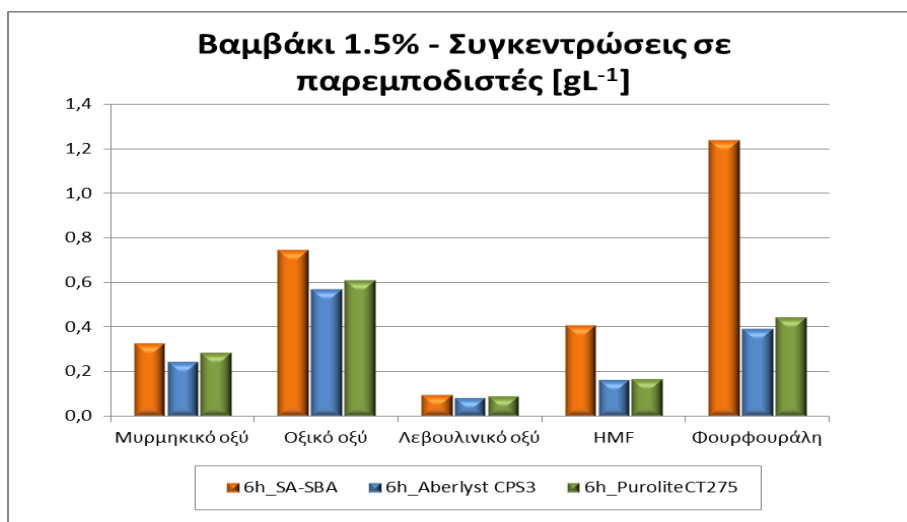
Όσον αφορά στα σάκχαρα που παρήχθησαν ήταν ελαφρώς λιγότερα, με μοναδική εξαίρεση την συγκέντρωση της κελλοτριόζης η οποία ανιχνεύθηκε. Η ταυτοποίηση εντούτοις αυξημένης ποσότητας κελλοτριόζης πιθανόν να ενέχει λάθος και να εμπεριέχονται και άλλοι ολιγοσακχαρίτες σε αυτήν, καθώς η οργανομετρία που χρησιμοποιήθηκε στην HPLC ανάλυση δεν είναι κατάλληλη για ταυτοποίηση ολιγοσακχαριτών, αλλά κυρίως οξέων και μονοσακχαριτών.

Παρατηρήθηκε εντούτοις ανεπιθύμητη για τη διεργασία πολύ μεγάλη παραγωγή παρεμποδιστών, συγκριτικά με τους άλλους καταλύτες. Ιδιαίτερα αυξήθηκαν με χρήση του καταλύτη SA-SBA τα HMF και φουρφουράλη, τα οποία παρουσίασαν δύο και τέσσερις φορές υψηλότερη συγκέντρωση, αντίστοιχα.

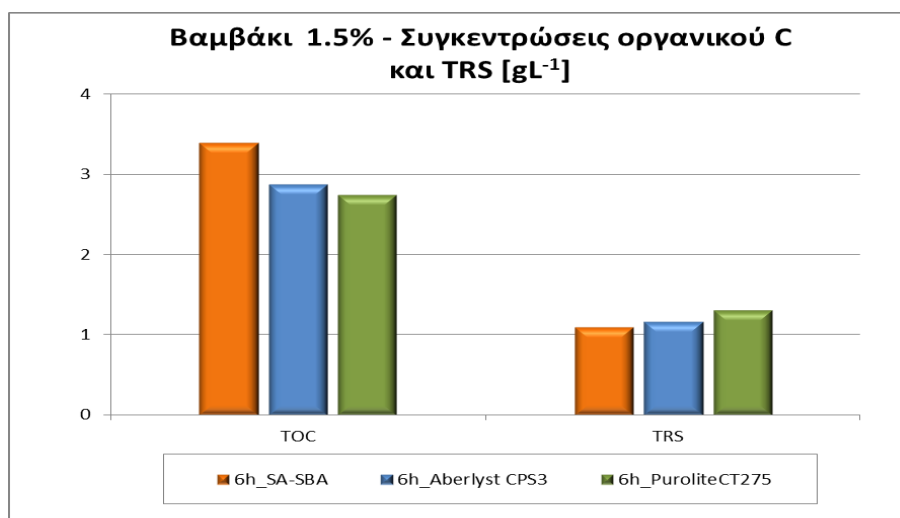
Τέλος, όσον αφορά στη συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα και των παραγόμενων αναγωγικών σακχάρων, η συγκέντρωση του TOC είναι ελαφρώς αυξημένη συγκριτικά με τα υπόλοιπα, ενώ η συγκέντρωση των TRS ελαφρώς μειωμένη.



Διάγραμμα 57 : Συγκεντρώσεις σακχάρων στο υγρό από καταλυτική υδρόλυση **στελεχών βαμβακιού**: βιομάζα/νερό=3gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=6h



Διάγραμμα 58 : Συγκεντρώσεις στο υγρό προϊόντων αποικοδόμησης από καταλυτική υδρόλυση **στελεχών βαμβακιού**: βιομάζα/νερό=3gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=6h



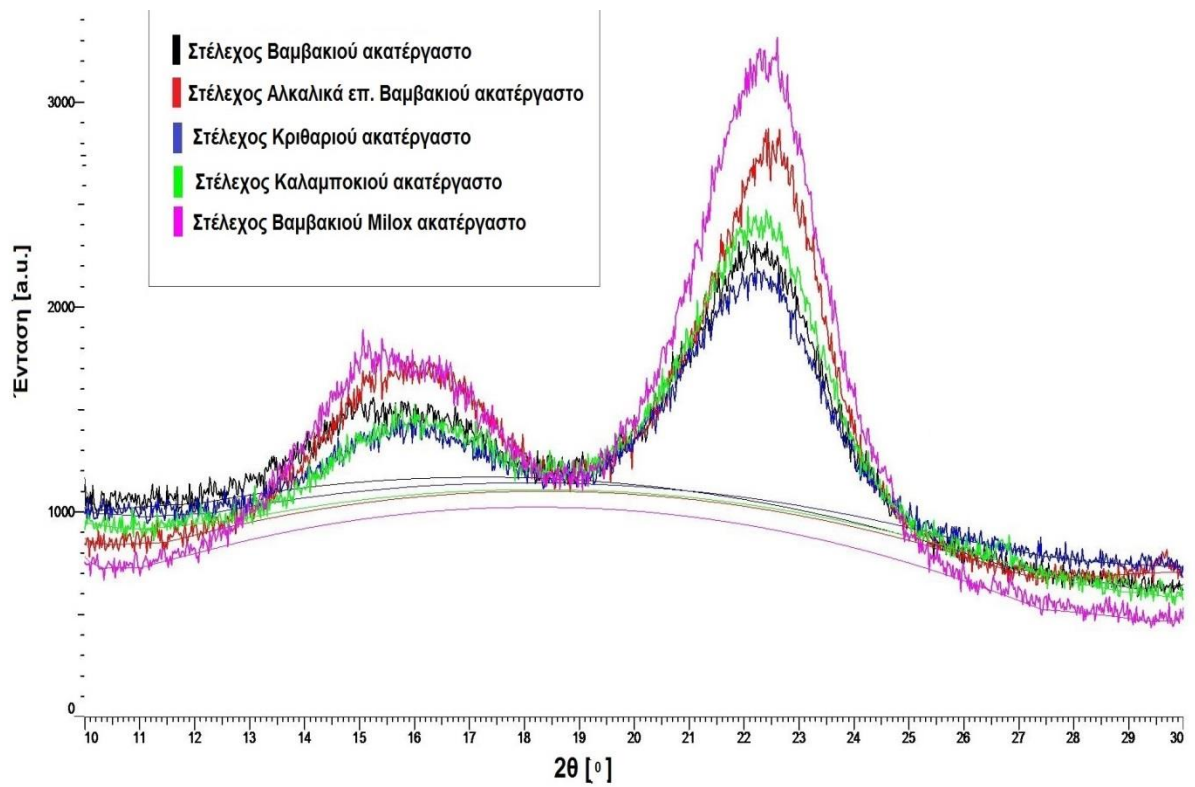
Διάγραμμα 59 : Μετατροπή του οργανικού μέρους της βιομάζας (**στελέχη βαμβακιού**) από καταλυτική υδρόλυση: βιομάζα/νερό=3gr/200ml, βιομάζα/καταλύτη=10:1, T=180°C, t=6h

3.5 Μελέτη της τροποποίησης της δομής λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας με περίθλαση ακτίνων -X.

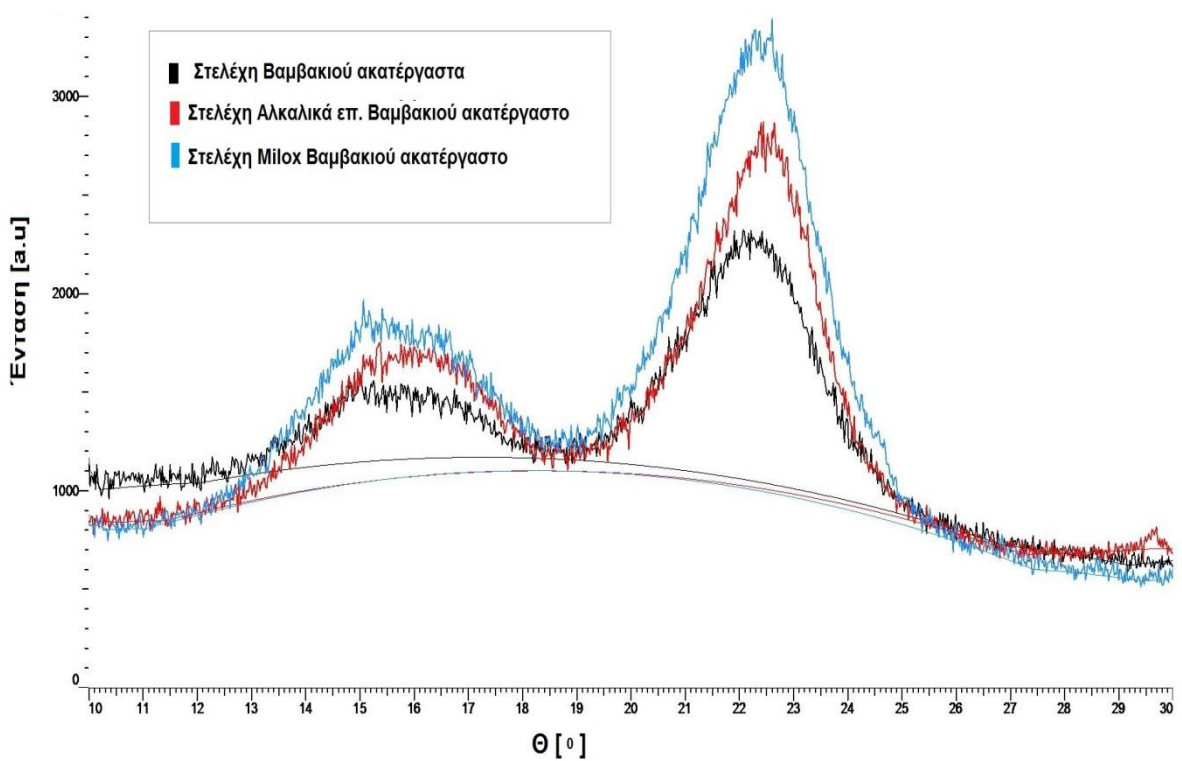
Τόσο οι πρώτες ύλες όσο και οι προκατεργασμένες βιομάζες χαρακτηρίστηκαν με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων-X. Παρακάτω θα παρουσιαστούν ενδεικτικά κάποια διαγράμματα τα οποία θα μας βοηθήσουν στην κατανόηση των αποτελεσμάτων που λάβαμε από άλλα αναλυτικά όργανα όπως είναι η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Πίεσης και η μέτρηση του οργανικού άνθρακα. Επιπλέον μας ενδιαφέρει στις επεξεργασμένες βιομάζες, το κατά πόσο επηρεάστηκε η κρυσταλλικότητα ανάλογα με την επεξεργασία που υπέστησαν.

Στο παρακάτω Διάγραμμα 60 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα πέντε υλικών που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες στα πειράματα θερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης βιομάζας. Των στελεχών κριθαριού και καλαμποκιού καθώς και των στελεχών βαμβακιού ανεπεξέργαστων καθώς επεξεργασμένων με αλκαλική επεξεργασία και με επεξεργασία Milox. Στο Διάγραμμα 61 παρουσιάζονται για μεγαλύτερη ευκρίνεια μόνο τα ακτινογραφήματα ακτινών X για τις διάφορες πρώτες ύλες στελεχών βαμβακιού.

Παρατηρείται ότι τα στελέχη κριθαριού, καλαμποκιού και ανεπεξέργαστου βαμβακιού εμφανίζουν κοντινές εντάσεις της κρυσταλλικής κορυφής $I_{002} - I_{AM}$, και δείκτη κρυσταλλικότητας 53%, 51% και 54%, αντίστοιχα. Σημαντικά υψηλότερες κρυσταλλικότητες εμφανίζουν όπως αναμένονταν οι προκατεργασμένες βιομάζες, ήτοι 61% το αλκαλικά προκατεργασμένο βαμβάκι και 63% το βαμβάκι με Milox προκατεργασία. Κατά την επεξεργασία που δέχθηκαν τα στελέχη βαμβακιού υδρολύθηκε κομμάτι του άμορφου μέρους της κυτταρίνης καθώς και ημικυτταρίνη για αυτό και παρατηρείται αύξηση της κρυσταλλικότητας. Η περαιτέρω αφαίρεση μεγάλου μέρους της λιγνίνης κατά τη Milox προεπεξεργασία με επακόλουθη αύξηση της περιεκτικότητας σε κρυσταλλική κυτταρίνη οδήγησε στη μέγιστη κρυσταλλικότητα του υλικού αυτού.



Διάγραμμα 60: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης λιγνινοκυτταρινούχας ακατέργαστης βιομάζας (στελέχη βαμβακιού επεξεργασμένου και μη, στελέχη κριθαριού και στελέχη καλαμποκιού)



Διάγραμμα 61 : Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ σκόνης λιγνινοκυτταρινούχας ακατέργαστης βιομάζας (στελέχη βαμβακιού , στελέχη αλκαλικά επεξεργασμένου βαμβακιού και στελέχη Μίλοχ επεξεργασμένου βαμβακιού)

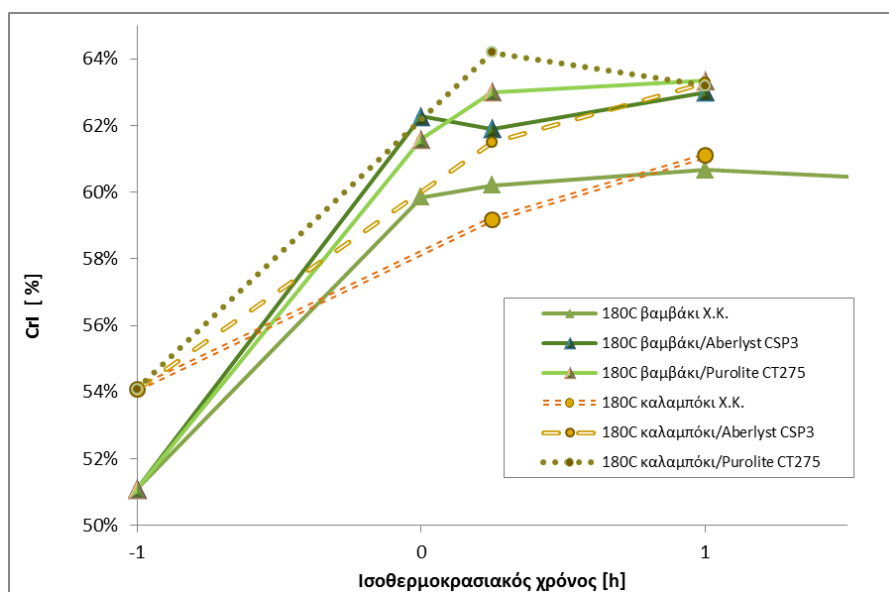
Στα παρακάτω Διαγράμματα 62-63 παρουσιάζεται για σύγκριση, ομαδοποιημένα ανά δύο είδη βιομάζας, η εξέλιξη του δείκτη κρυσταλλικότητας με την επεξεργασία που υπέστη η βιομάζα κατά την θερμική ή καταλυτική υδρόλυσή της για τους ισοθερμοκρασιακούς χρόνους 0h , 0.25h και 1h. Στο Διάγραμμα 62 παρουσιάζεται η σύγκριση των στελεχών βαμβακιού με τα στελέχη καλαμποκιού, ενώ στο Διάγραμμα 63 η σύγκριση των στελεχών βαμβακιού με τα στελέχη κριθαριού. Η αναφορά σε ισοθερμοκρασιακό χρόνο (-1) η αντιστοιχεί στην αρχική κρυσταλλικότητα του υλικού, καθώς απαιτούνταν περίπου μία ώρα θέρμανσης του αντιδραστήρα μέχρι την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας 180°C. Και στα δύο διαγράμματα για τα στελέχη βαμβακιού χωρίς καταλύτη είναι ευκρινές ότι η γραμμή συνεχίζει και μετά τη μια ώρα. Επιλέχθηκε τα διαγράμματα να παρουσιαστούν με αυτό τον τρόπο, καθώς έχοντας προγενέστερα αντίστοιχα πειράματα στο εργαστήριο για το βαμβάκι, οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι διαμορφώνεται ένα “πλατό” και δεν μεταβάλλεται σημαντικά η κρυσταλλικότητα παρά την περαιτέρω επεξεργασία μέχρι και τις 6 h ισοθερμοκρασιακό χρόνο (11).

Η ετερογενής καταλυτική υδρόλυση και των δύο ειδών βιομάζας έχει ως αποτέλεσμα μια μικρή αύξηση στην τελική τιμή του δείκτη κρυσταλλικότητας, περίπου 63%, την ίδια και για τις δύο όξινες ρητίνες που χρησιμοποιήθηκαν. Αξίζει να σημειωθεί, ότι η μικρή αύξηση της τάξης του 3-4 % στο δείκτη κρυσταλλικότητας των υλικών από ετερογενή υδρόλυση σε σχέση με το αντίστοιχο υλικό από υδροθερμική κατεργασία για 1h στους 180°C, συμπίπτει με την αύξηση που παρατηρήθηκε στην ολική μετατροπή του οργανικού μέρους της βιομάζας (Διάγραμμα 40 και 43 για το βαμβάκι καθώς και Διαγράμματα 38-31 για το καλαμπόκι). Εξάιρεση όπως προαναφέρθηκε ήταν τα πειράματα υδρόλυσης βαμβακιού με καταλύτη Aberlyst CSP3 που αναμένονταν η ίδια συμπεριφορά λόγω του δείκτη κρυσταλλικότητας που υπολογίσθηκε από τα ακτινογραφήματα ακτινών -X, αλλά πιθανώς λόγω υψηλών humins μετρήθηκε μικρότερο TOC.

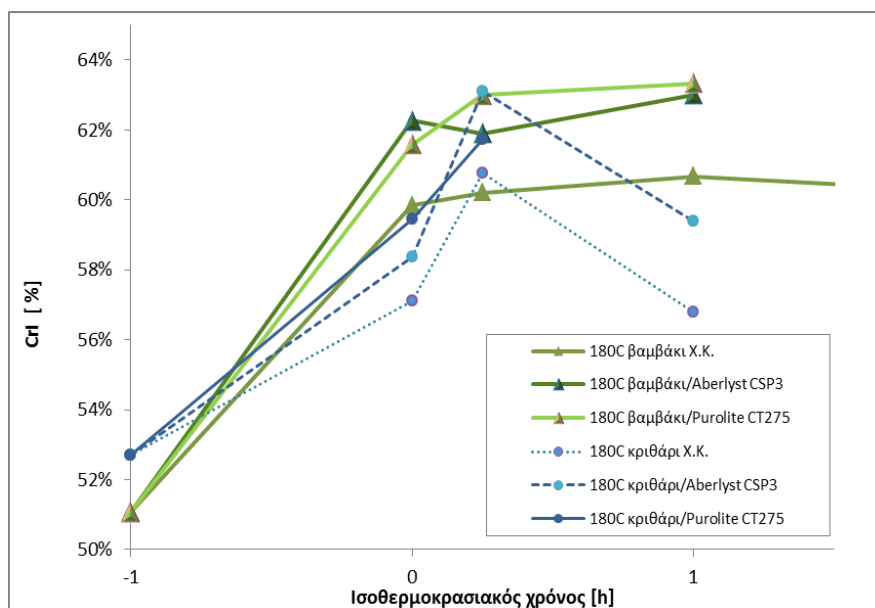
Στο Διάγραμμα 63, παρατηρείται ότι τα στελέχη κριθαριού, παρόλο που έχουν μεγαλύτερη αρχική κρυσταλλικότητα, για ισοθερμοκρασιακό χρόνο 0 h η κρυσταλλικότητα τους είναι χαμηλότερη της αντίστοιχης του βαμβακιού. Στη συνέχεια μετά τις 0.25 h, παρατηρείται απότομη πτώση της κρυσταλλικότητας του κριθαριού, κατά 5% με 6%, η οποία καταλήγει για ισοθερμοκρασιακό χρόνο 1 h να είναι χαμηλότερη ακόμα και αυτής του αντίστοιχου υδροθερμικού πειράματος του βαμβακιού. Όπως έχει προαναφερθεί, το αποτέλεσμα αυτό συσχετίζεται και με αυτά της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) που παρουσιάζονται στην παράγραφο 3.2, όπου φαίνεται καθαρά ότι το κριθάρι εμφανίζει τη χαμηλότερη συγκέντρωση TOC και από τις τρεις βιομάζες.

Επιπρόσθετα, η παρατηρούμενη αυτή μείωση του δείκτη κρυσταλλικότητας πιθανόν να συσχετίζεται και να εξηγείται βάσει των αποτελεσμάτων για τα προϊόντα της αντίδρασης και του συμπεράσματος ότι τα στελέχη κριθαριού παρότι περιέχουν την περισσότερη ημικυτταρίνη και συγχρόνως την λιγότερη λιγνίνη από τις δύο άλλες

βιομάζες, αυτή φαίνεται να μην είναι εύκολα προσβάσιμη κατά την υδροθερμική/καταλυτική επεξεργασία της (§3.2). Τα παράγωγα υδρόλυσης της κυτταρίνης (κελλοτριόζη, κελλοβιόζη, γλυκόζη, HMF, λεβουλινικό οξύ) εμφανίζουν και αυτά μείωση για ισοθερμοκρασιακό χρόνο 1 h. Αυτό υποδεικνύει ότι η αρχικά προσβάσιμη άμορφη κυτταρίνη υδρολύθηκε όλη μέχρι τις 0.25 h, μαζί με την λίγη εύκολα προσβάσιμη ημικυτταρίνη, οδηγώντας σε πρόσκαιρη αύξηση της κρυσταλλικότητας του υλικού. Γίνεται έτσι προσβάσιμο το μεγαλύτερο ποσοστό της υπάρχουσας ημικυτταρίνης, με αποτέλεσμα αφενός την μεγάλη αύξηση της παραγόμενης ξυλόζης και αφετέρου την εμφανιζόμενη μείωση της κρυσταλλικότητας του υλικού.



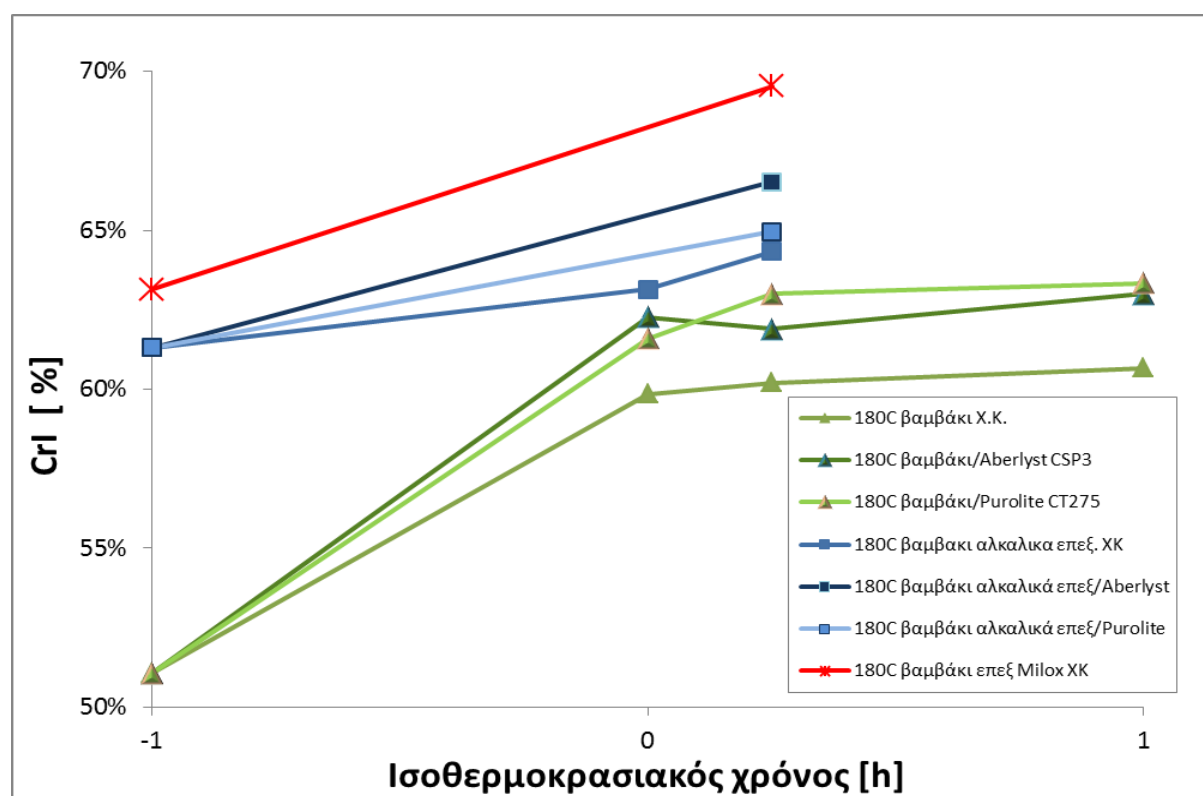
Διάγραμμα 62 : Εξέλιξη του δείκτη κρυσταλλικότητας στελεχών βαμβακιού και καλαμποκιού με τις συνθήκες της θερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης (ισοθερμοκρασιακό χρόνο, θερμοκρασία αντίδρασης, είδος καταλύτη)



Διάγραμμα 63 : Εξέλιξη του δείκτη κρυσταλλικότητας στελεχών βαμβακιού και κριθαριού με τις συνθήκες της θερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης (ισοθερμοκρασιακό χρόνο, θερμοκρασία αντίδρασης, είδος καταλύτη)

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η εξέλιξη του δείκτη κρυσταλλικότητας για τα στελέχη του βαμβακιού με ή χωρίς προκατεργασία. Τα βαμβάκια που δεν έχουν υποστεί καμία επεξεργασία έχουν και δεδομένα για μεγαλύτερους ισοθερμοκρασιακούς χρόνους (1h). Άμεση σύγκριση μπορούμε να κάνουμε μεταξύ των βαμβακιών χωρίς προκατεργασία και των αλκαλικά επεξεργασμένων κι αυτό γιατί έχουμε όλα τα αντίστοιχα πειράματα. Στην περίπτωση του βαμβακιού με Milox επεξεργασία έχουμε μόνο το πείραμα χωρίς καταλύτη, το οποίο μπορούμε να το συγκρίνουμε με τα άλλα δύο αντίστοιχα πειράματα.

Σε συνέχεια της παρατήρησης που προαναφέρθηκε, σχετικά με την αρχική κρυσταλλικότητα των τριών πρώτων υλών βαμβακιού και το Διάγραμμα 61, παρατηρούμε ότι και μετά τα πειράματα υδρόλυσης η σειρά κατάταξης των υλικών βάσει της επιτυγχάνομενης κρυσταλλικότητας διατηρείται η ίδια. Έτσι, ενώ για το ανεπεξέργαστο βαμβάκι επιτυγχάνεται κρυσταλλικότητα 61%, στο αλκαλικά επεξεργασμένο βαμβάκι και στο βαμβάκι με Milox επεξεργασία επιτυγχάνεται 65% και 69%, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 64 : Εξέλιξη του δείκτη κρυσταλλικότητας στελεχών επεξεργασμένου και μη βαμβακιού με τις συνθήκες της θερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης (ισοθερμοκρασιακό χρόνο, θερμοκρασία αντίδρασης, είδος καταλύτη

4. Αποτελέσματα α-κυτταρίνης

4.1 Ομογενής θερμική υδρόλυση α-κυτταρίνης

4.1.1 Μελέτη της επίδρασης Θερμοκρασίας – Χρόνου Αντίδρασης στη θερμική υδρόλυση της α-κυτταρίνης, χωρίς καταλύτη, σε αναλογία α-κυτταρίνης-νερού 1.5gr/100ml

Σε προηγούμενες διπλωματικές εργασίες (7), (8), πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμικής υδρόλυσης α-κυτταρίνης σε θερμοκρασίες 160°C, 170°C, 180°C, 190°C για ισοθερμοκρασιακό χρόνο διάρκειας 0, 0.25, 0.5, 1, 3, 6 και 18 ωρών. Η αναλογία κυτταρίνης/διαλύτη ήταν σε όλα τα πειράματα 1.5 gr κυτταρίνης/100ml απιονισμένου νερού (1.5% κ.β.) και η χρησιμοποιούμενη ποσότητα κυτταρίνης στον αντιδραστήρα ήταν 3gr σε 200ml απιονισμένου νερού.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν (Διαγράμματα 65-73) παρουσιάζεται η εξέλιξη της συγκέντρωσης των προϊόντων των πειραμάτων αυτών με τον χρόνο αντίδρασης, η οποία προσδιορίστηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής μέσω υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης HPLC (§ 2.3.2.3). Η ταυτοποίηση των κύριων παραγόμενων σακχάρων (κελλοτριόζη, κελλοβιόζη και γλυκόζη) και των παρεμποδιστών εμπλούτισαν τα υφιστάμενα δεδομένα για τις αντιδράσεις αυτές (παραγόμενα αναγωγικά σάκχαρα και ολική μετατροπή του οργανικού άνθρακα) ενώ έγινε εφικτή και η σύγκριση δύο τεχνικών για τον προσδιορισμό της παραγόμενης γλυκόζης (HPLC και μεθόδου GOD/PAP).

Όσον αφορά τους προσδιοριζόμενους αναλυτικά ολιγοσακχαρίτες, αυτοί αποτελούνται κυρίως από κελλοτριόζη, καθώς η συγκέντρωσή της στα υγρά δείγματα είναι έως και σχεδόν δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την κελλοβιόζη, η οποία παράγεται σε πολύ μικρές ποσότητες (Διαγράμματα 65 και 66). Η συγκέντρωση των ολιγοσακχαριτών για τις θερμοκρασίες 180 και 190°C παρουσιάζει μέγιστο, το οποίο επιτυγχάνεται νωρίτερα για το μεγαλύτερο σάκχαρο από ότι για το μικρότερο. Πιο συγκεκριμένα, μέγιστη συγκέντρωση κελλοτριόζης επιτυγχάνεται στους 190°C για ισοθερμοκρασιακό χρόνο 0.5 h, ενώ για την κελλοβιόζη για χρόνο 3 h, ενώ για μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης οι συγκεντρώσεις τους μειώνονται γρήγορα. Η παρατήρηση αυτή σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η γλυκόζη παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές συγκέντρωσης σε ακόμα μεγαλύτερους χρόνους, στις 6 h περίπου για τους 180 και 190°C (Διάγραμμα 67), οδηγεί στην επιβεβαίωση του μηχανισμού υδρόλυσης της κυτταρίνης που περιλαμβάνει την αρχική δημιουργία ολιγοσακχαριτών οι οποίοι στη συνέχεια υδρολύονται προς γλυκόζη.

Διαφορετική συμπεριφορά παρατηρείται για την ηπιότερη θερμοκρασία υδρόλυσης των 170°C, κατά την οποία τα σάκχαρα αρχίζουν να ανιχνεύονται σε χρόνους μεγαλύτερους της 1 h, ενώ μετά τις 3 h αυξάνουν με το χρόνο αντίδρασης με

μεγαλύτερο ρυθμό όσο πιο μικρό είναι το παραγόμενο σάκχαρο (ρυθμός αύξησης γλυκόζης >> κελλοβιόζης > κελλοτριόζης).

Αξίζει να σημειωθεί η σημαντική επιβράδυνση στο ρυθμό υδρόλυσης (μείωσης) της κελλοτριόζης στο Διάγραμμα 65, καθώς και παραγωγής (αύξησης) της γλυκόζης στο Διάγραμμα 67 για ισοθερμοκρασιακό χρόνο μεγαλύτερο των 6 h για τους 180 και 190°C. Για την ήπια θερμοκρασία των 170°C παρουσιάζεται αντίστοιχο “πλατό” για την κελλοτριόζη μετά τις 6 h, αν και αντίθετου πρόσημου, ενώ στις 18 h η συγκέντρωση της γλυκόζης έχει φτάσει να είναι περίπου 0.8 gr/lit , το “πλατό” δηλαδή ± 0.1 gr/lit που επιτυγχάνεται νωρίτερα για υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης.

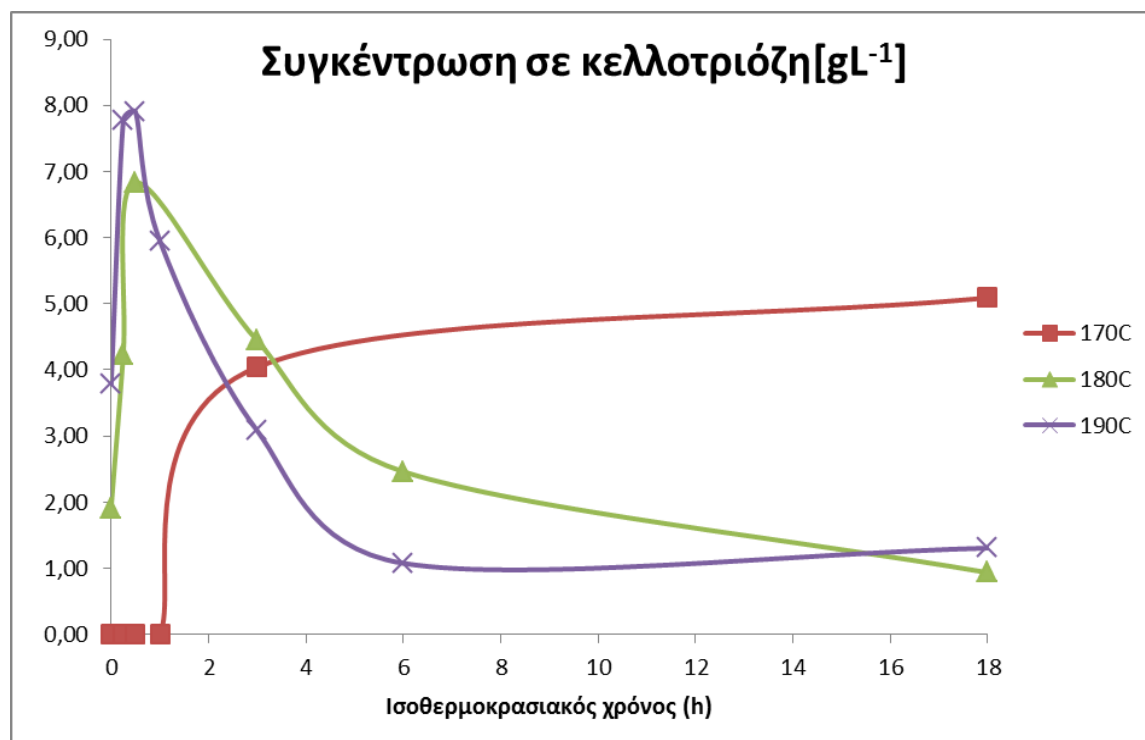
Οι παρατηρήσεις αυτές μπορούν να αποδοθούν αφενός στην αλλαγή της δομής της α-κυτταρίνης, με γρήγορη αρχική υδρόλυση του εύκολα προσβάσιμου άμορφου μέρους της και στη συνέχεια πιο αργή υδρόλυση του δυσκολότερα προσβάσιμου άμορφου και του κρυσταλλικού μέρους αυτής και αφετέρου στην πιθανή ρόφιση προϊόντων αποικοδόμησης της γλυκόζης στην επιφάνεια της α-κυτταρίνης εργασίες (12), γεγονός που αποδεικνύεται και από την αλλαγή του χρώματος της μετά το πέρας της αντίδρασης.

Στο Διάγραμμα 67 παρουσιάζονται για σύγκριση με διακεκομμένες γραμμές και τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης γλυκόζης που είχαν σε προγενέστερη διπλωματική εργασία (7) μετρηθεί για τα δείγματα αυτά με φωτόμετρο βάσει της μεθόδου GOD/PAP και χρήση του εμπορικού τεστ Glucokit. Παρατηρείται ότι υπάρχει εξαιρετική συμφωνία στα αποτελέσματα ειδικά για την καμπύλη των 180°C και συνολικά για τα πειράματα μέχρι 1 h ισοθερμοκρασιακό χρόνο ενώ αποκλίσεις παρατηρούνται για χρόνο κυρίως άνω των 6 h. Δεδομένου ότι στη μέτρηση με Glucokit το υγρό δείγμα χρησιμοποιούνταν ως είχε, χωρίς προγενέστερο φιλτράρισμα για παρακράτηση των αιωρούμενων humins που παράγονται σε μεγαλύτερους χρόνους, και πραγματοποιούνταν αραιώσεις για να βρίσκονται οι συγκεντρώσεις γλυκόζης εντός του ορίου ανίχνευσης του οργάνου, υπήρχε συχνά σημαντικό σφάλμα στη μέτρηση ± 0.3 gr/lit) . Για το λόγο αυτό η ανάλυση μέσω HPLC, όπου για τα δείγματα από υδρόλυση α-κυτταρίνης οι κορυφές ήταν ακόμα ευκρινέστερες αυτών από υδρόλυση βιομάζας και η βαθμονόμηση του οργάνου κάλυπτε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων, έδωσε πολύτιμες πληροφορίες ως προς την συγκέντρωση των προϊόντων. Το μέγιστο σφάλμα στη μέτρηση της γλυκόζης ήταν ± 0.1 gr/lit. Στα όρια αυτά και ακόμα μικρότερα είναι οι διακυμάνσεις που παρατηρούνται στα Διαγράμματα 69-72 για πολύ μικρούς χρόνους αντίδρασης και συγκέντρωσης παρεμποδιστών και οφείλονται σε σφάλμα της μέτρησης.

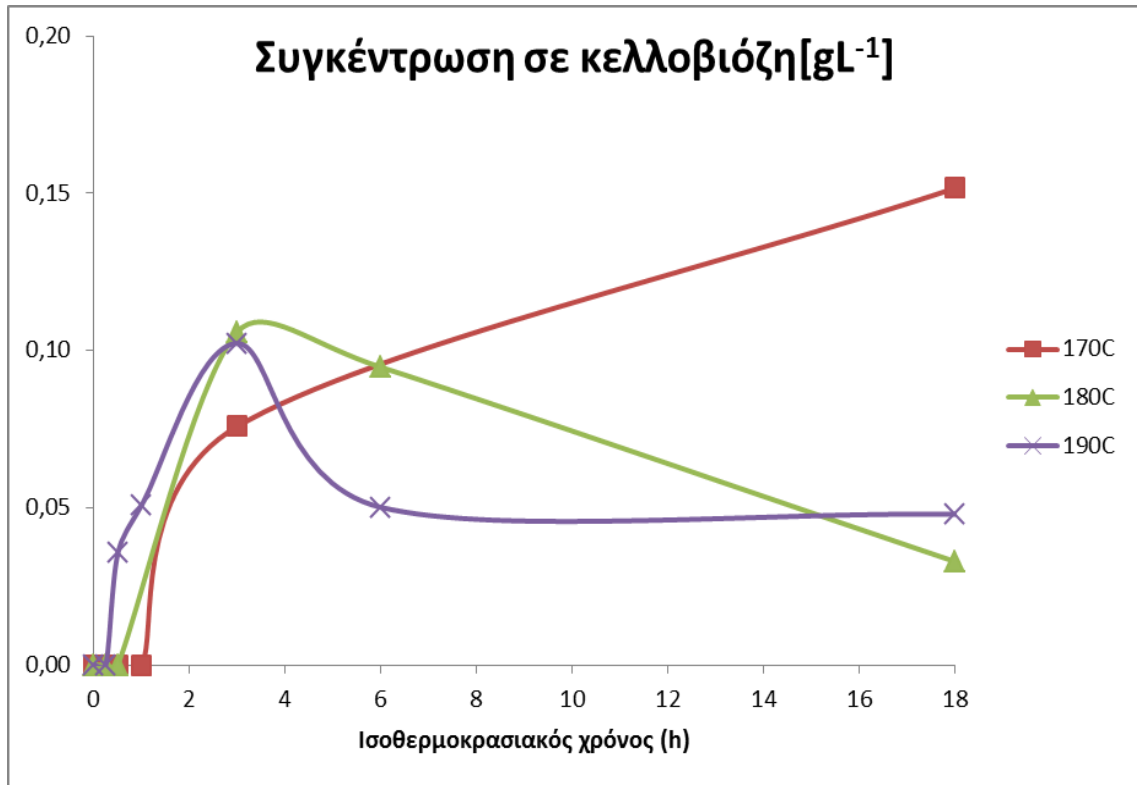
Σχετικά με τις συγκεντρώσεις των προϊόντων διάσπασης της γλυκόζης όπως το HMF, το λεβουλιλικό οξύ και μερικώς και το μυρμηκικό οξύ (Διαγράμματα 69, 70, 72) παρατηρούμε ότι όπως αναμένονταν από τα αποτελέσματα για την γλυκόζη παρουσιάζουν αυξητική τάση τόσο με τη θερμοκρασία όσο και το χρόνο ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης.

Όπως προαναφέρθηκε στην παράγραφο 2.1 στην α -κυτταρίνη που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα υδρόλυσης περιέχεται ημικυτταρίνη σε ποσοστό 5% κ.β. Για το λόγο αυτό στα προϊόντα παρατηρήθηκε ξυλόζη με μέγιστη συγκέντρωση 0.7 gr/lit και επιτυγχάνεται σε θερμοκρασία 180°C και για ισοθερμοκρασιακό χρόνο 3h (Διάγραμμα 68). Η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης οδηγεί και στην περίπτωση της ξυλόζης τόσο σε υψηλότερο ρυθμό παραγωγής της τις πρώτες τρεις ώρες ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης όσο και σε υψηλότερο ρυθμό ελάττωσής της για μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης. Από την αποδόμηση της ξυλόζης παράγεται και φουρφουράλη, της οποίας η συγκέντρωση αντίστοιχα αυξάνει με τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης. Εξαιτίας δε της ύπαρξης ημικυτταρίνης ανιχνεύεται και οξικό οξύ σε μικρότερες συγκεντρώσεις όμως όπως αναμένονταν από το μυρμηκικό οξύ.

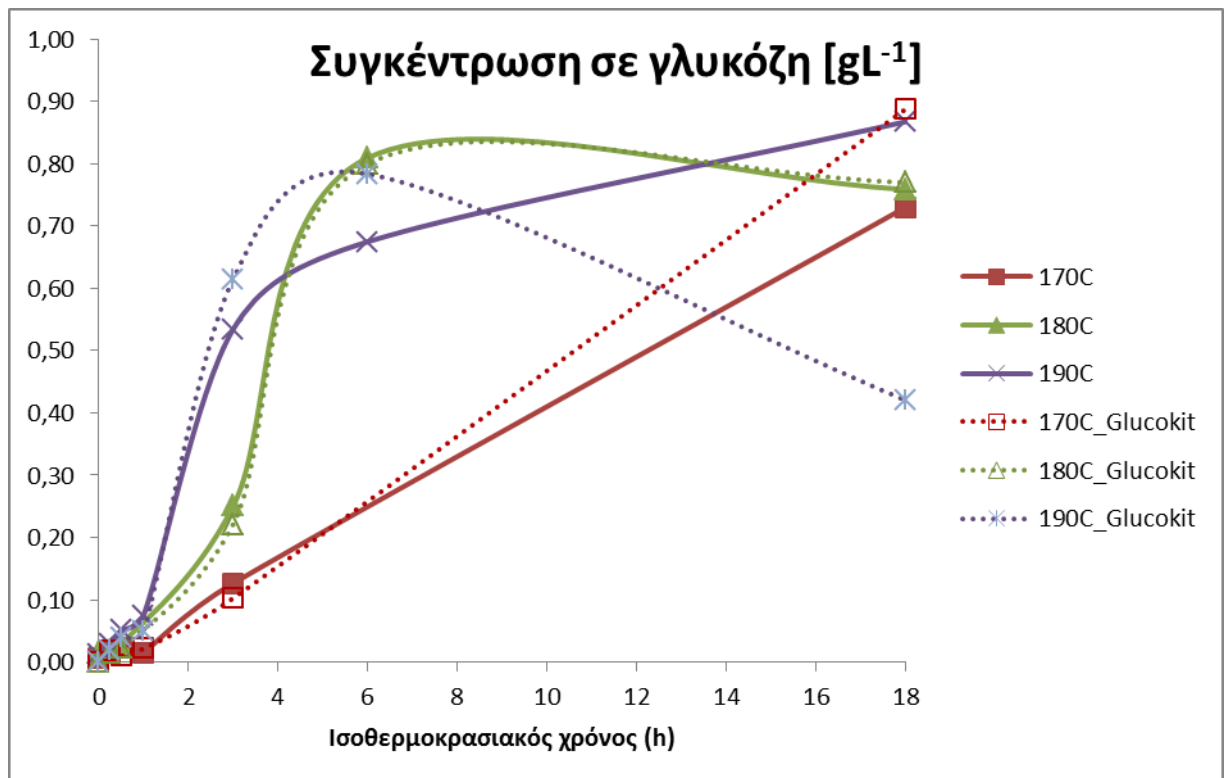
Το μυρμηκικό οξύ φτάνει σε μέγιστη συγκέντρωση 0.3gr/lit , το οξικό οξύ 0.15gr/lit , ενώ το HMF και η φουρφουράλη φτάνουν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις 0.7 και 0.5gr/lit, αντίστοιχα.



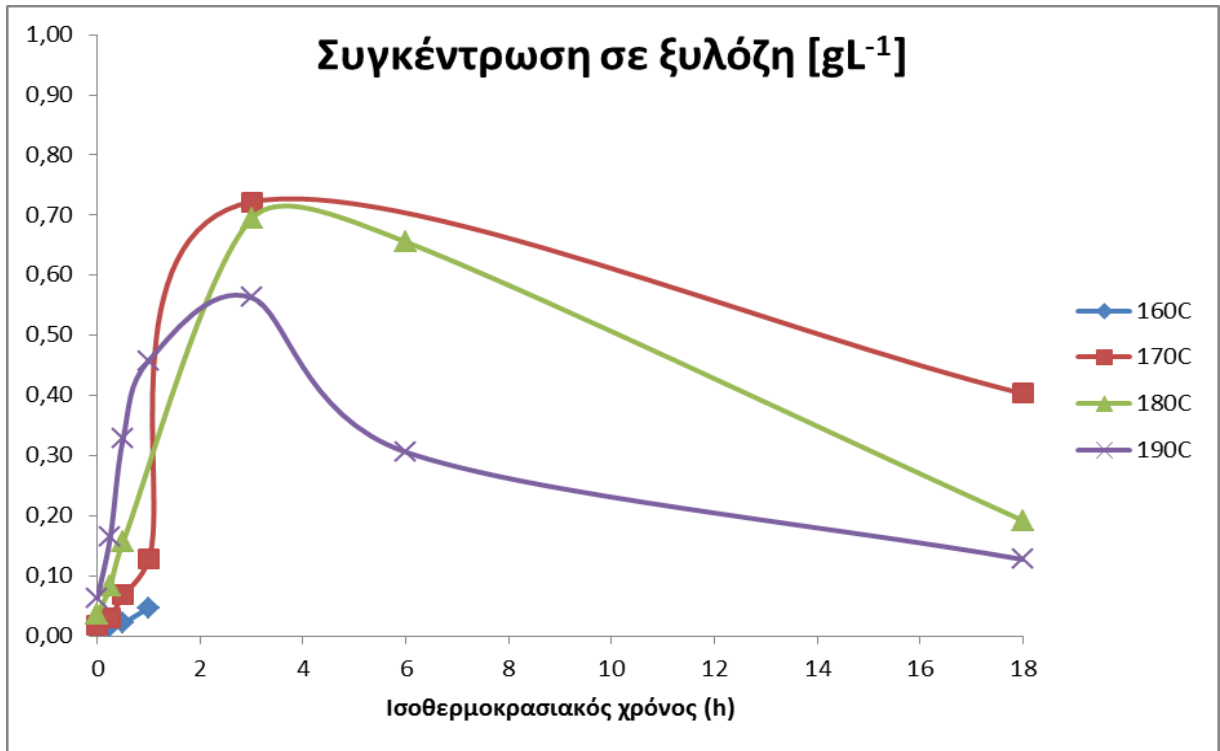
Διάγραμμα 65 : Εξάρτηση της συγκέντρωσης κελλοτριόζης από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης
T=170-190°C, t=0-18h



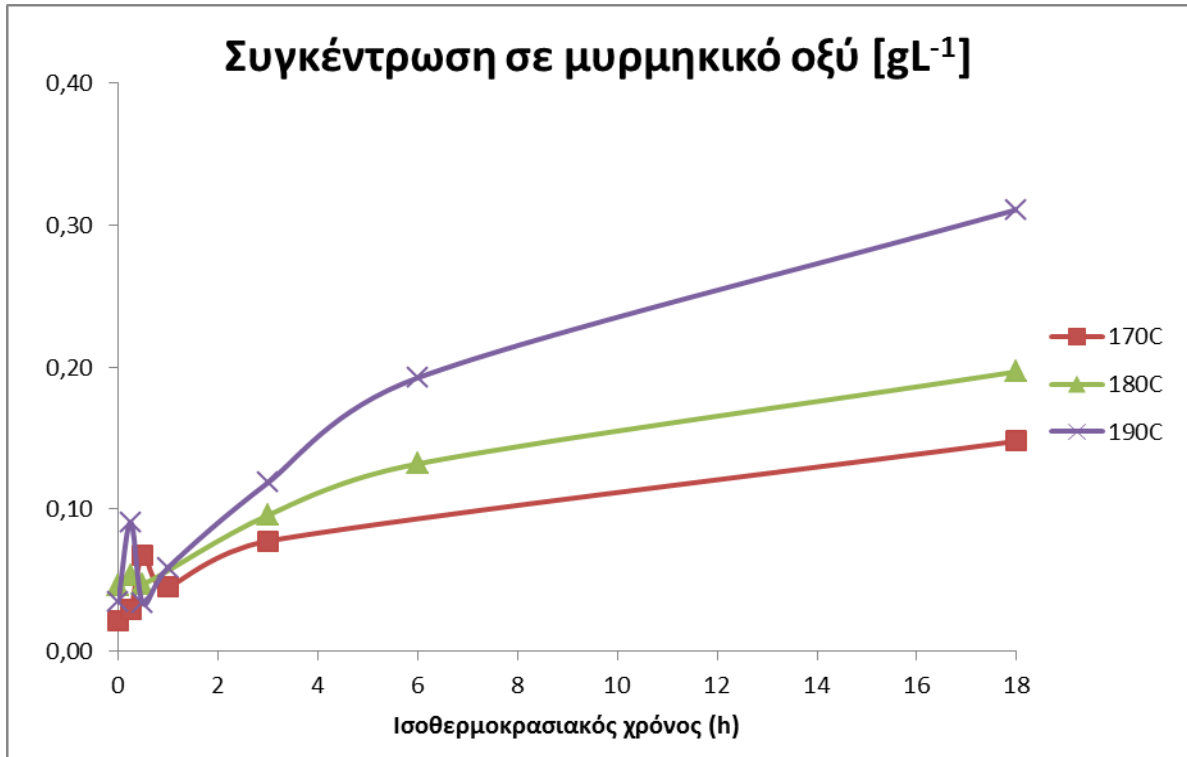
Διάγραμμα 66 : Εξάρτηση της συγκέντρωσης κελλοβιόζης από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης
T=170-190°C, t=0-18h



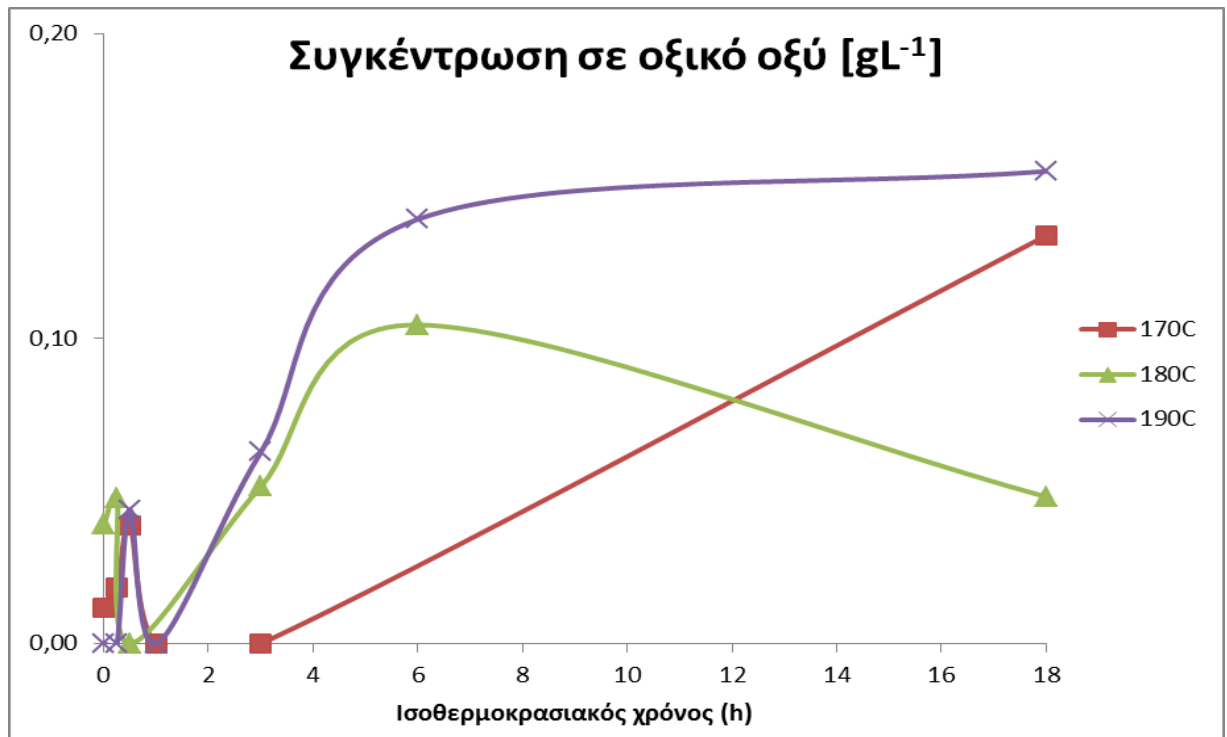
Διάγραμμα 67 : Εξάρτηση της συγκέντρωσης γλυκόζης από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης
T=170-190°C, t=0-18h



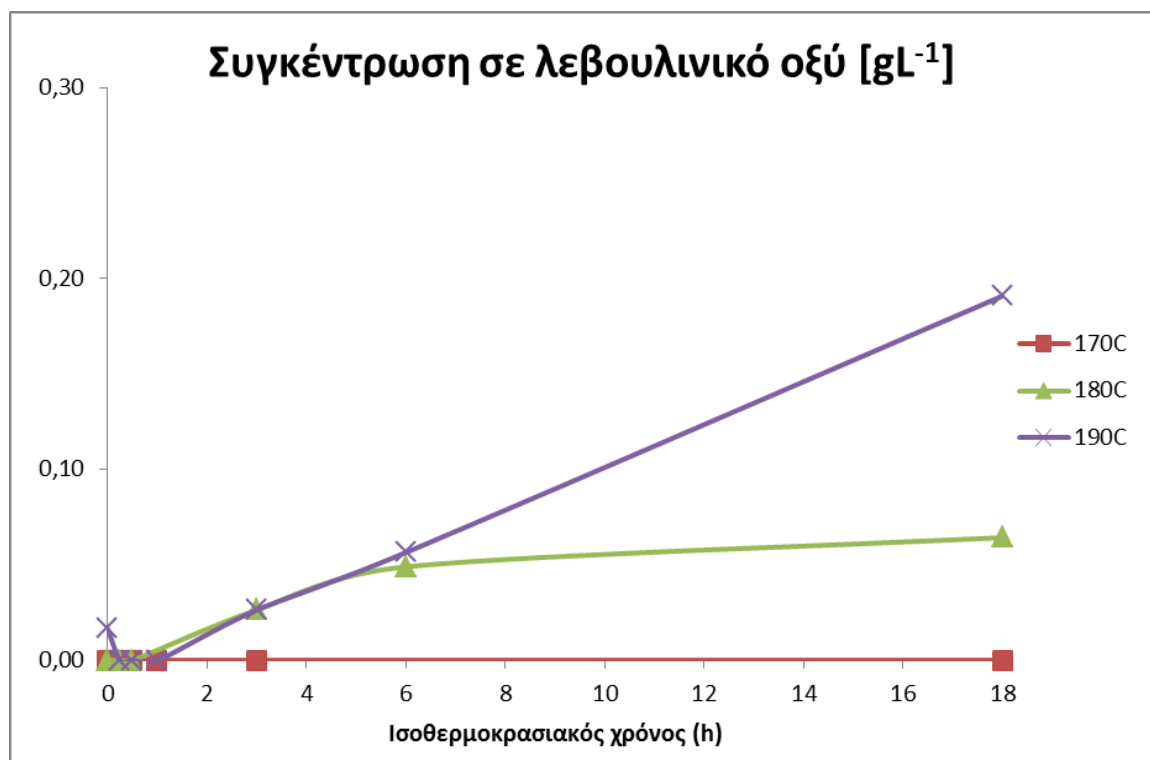
Διάγραμμα 68 : Εξάρτηση της συγκέντρωσης ξυλόζης από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης
T=160-190°C, t=0-18h



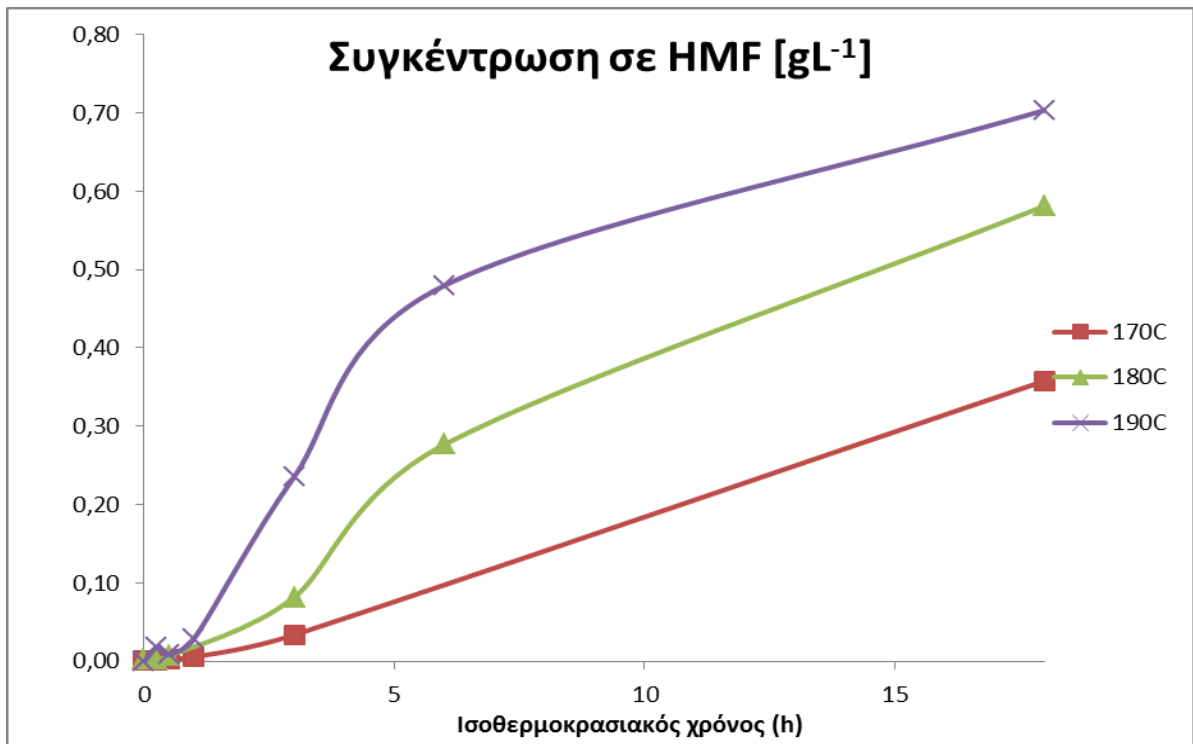
Διάγραμμα 69 : Εξάρτηση της συγκέντρωσης μυρμηκικού οξέος από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης
T=170-190°C, t=0-18h



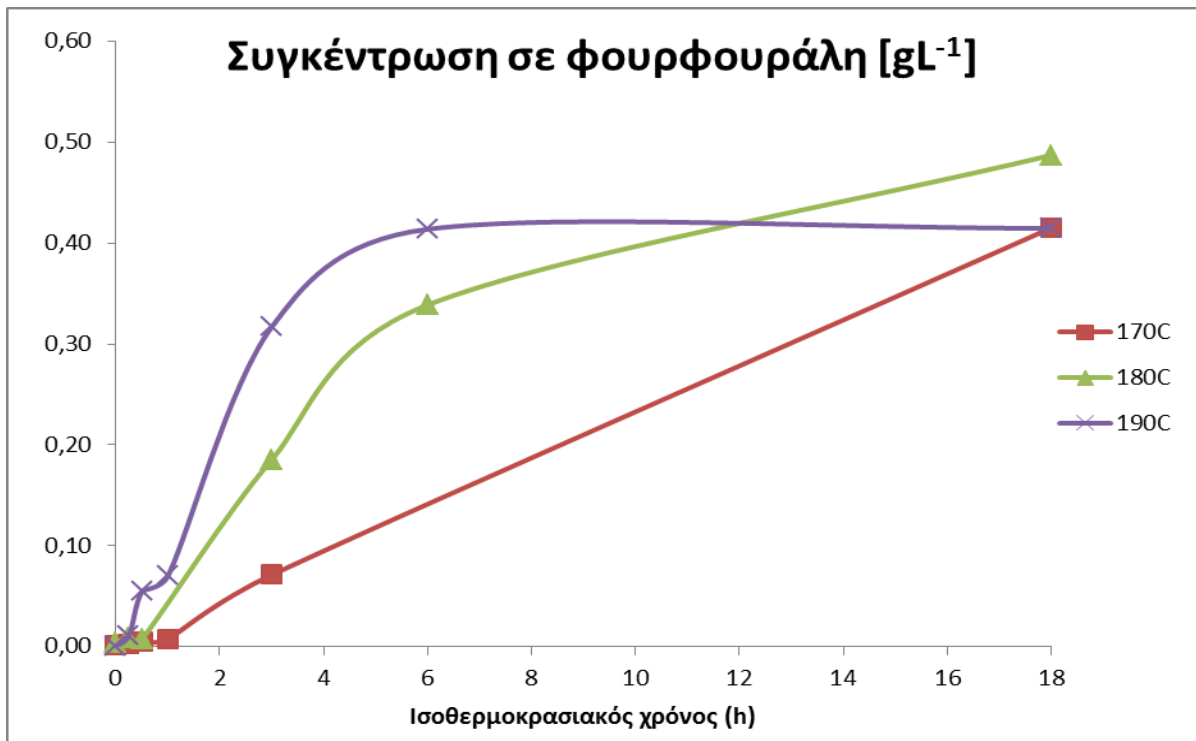
Διάγραμμα 70 : Εξάρτηση της συγκέντρωσης οξικού οξέος από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης
T=170-190°C, t=0-18h



Διάγραμμα 71 : Εξάρτηση της συγκέντρωσης λεβουλικού οξέος από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης
T=170-190°C, t=0-18h



Διάγραμμα 72 : Εξάρτηση της συγκέντρωσης ΗΜΦ από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης
 $T=170-190^{\circ}\text{C}$, $t=0-18\text{h}$



Διάγραμμα 73 : Εξάρτηση της συγκέντρωσης φουρφουράλης από τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης
 $T=170-190^{\circ}\text{C}$, $t=0-18\text{h}$

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

Η επίδραση της προγενέστερης θερμικής επεξεργασίας της α-κυτταρίνης μελετήθηκε αναλύοντας ως προς ολιγοσακχαρίτες, μονοσακχαρίτες και παρεμποδιστές τα υγρά προϊόντα από πειράματα υδρόλυσης, όπου η α-κυτταρίνη είχε ανακτηθεί ως υπόλειμμα από προηγούμενο αντίστοιχο πείραμα. Τα πειράματα αυτά είχαν πραγματοποιηθεί σε προηγούμενη διπλωματική εργασία (7), αλλά τα δείγματα κρατήθηκαν στην κατάψυξη με στόχο να αποψυχθούν και να αναλυθούν εκ νέου, με την υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC). Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται σε αντιπαραβολή τα αποτελέσματα των πειραμάτων θερμικής υδρόλυσης χωρίς επεξεργασία α-κυτταρίνης (αρχική α-κυτταρίνη) και των πειραμάτων υδρόλυσης που χρησιμοποιήθηκε ξανά η ανακτημένη α-κυτταρίνη. Στα διαγράμματα επίσης αναγράφονται οι θερμοκρασίες και οι χρόνοι ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης.

Στα Διαγράμματα 74-76 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από θερμική υδρόλυση 18h στους 180°C ανακτημένης α-κυτταρίνης από προγενέστερη υδρόλυσή της 18h στους 180°C (1.5% κ.β. α-κυτταρίνη). Όσον αφορά τα ολιγοσάκχαρα στο πείραμα με την ανακτημένη α-κυτταρίνη παρατηρείται αύξηση περίπου 40%, ενώ η γλυκόζη παρουσιάζει διπλασιασμό της συγκέντρωσής. Διπλασιασμός της γλυκόζης είχε εκτιμηθεί και προγενέστερα με Glucokit, παρότι οι μετρούμενες τιμές αυτής ήταν λίγο υπερεκτιμημένες. Ως επακόλουθο της αύξησης της γλυκόζης και της δριμύτητας της διεργασίας, οι παρεμποδιστές, εκτός της φουρφουράλης, εμφανίζουν και αυτοί υψηλότερες συγκεντρώσεις, ιδιαίτερα το οξικό και το λεβουλινικό οξύ που τριπλασιάζουν την ποσότητα τους. Εντούτοις, η παραγόμενη από την υδρόλυση της ημικυτταρίνης ξυλόζη και το προϊόν αποδόμησής της η φουρφουράλη εμφανίζουν μείωση, υποδεικνύοντας ότι η μη αντιδρώσα ημικυτταρίνη υδρολυόμενη εκ νέου δίνει απευθείας οξικό οξύ, για το λόγο αυτό και αυξάνει δραματικά την συγκέντρωσή του.

Στα Διαγράμματα 77-79 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από θερμική υδρόλυση 18h στους 190°C ανακτημένης α-κυτταρίνης από προγενέστερη υδρόλυσή της 18h στους 190°C. Στις ακραίες αυτές συνθήκες υδρόλυσης της α-κυτταρίνης που εξετάστηκαν, η συμπεριφορά του υλικού είναι παρόμοια με τα προαναφερόμενα πειράματα 18h στους 180°C με τις εξής διαφοροποιήσεις: Οι αυξήσεις στα παραγόμενα σάκχαρα είναι μικρότερες, π.χ. η γλυκόζη παρουσιάζει 30% αύξηση αντί για διπλασιασμό και οι παρεμποδιστές παρουσιάζουν διαφορετικά ποσοστά αύξησης. Η ποσοστιαία μείωση της ξυλόζης και της φουρφουράλης εντούτοις είναι ίδια (Διαγράμματα 75-76 και 78-79), 20% περίπου για την ξυλόζη και 80% για την φουρφουράλη.

Γενικότερα, η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας στα προαναφερόμενα πειράματα (Διαγράμματα 74-79) αφορά κύρια στους παραγόμενους παρεμποδιστές και

δεν είναι ευνοϊκή. Ειδικότερα, με την αύξηση της θερμοκρασίας από 180 °C στους 190 °C παρατηρείται διπλάσια έως και τετραπλάσια συγκέντρωση για το μυρμηκικό, το οξικό και το λεβουλνικό οξύ, ενώ σε παρόμοια επίπεδα παραμένει η συγκέντρωση του HMF και της φουρφουράλης.

Στα Διαγράμματα 80-82 και 83-85 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από θερμική υδρόλυση πυκνότερων μιγμάτων α-κυτταρίνης (5% και 10% κ.β. α-κυτταρίνη) σε ηπιότερες συνθήκες από τα προγενέστερα πειράματα, ήτοι 6h στους 180°C ανακτημένης α-κυτταρίνης από προγενέστερη υδρόλυσή της 6h στους 180°C.

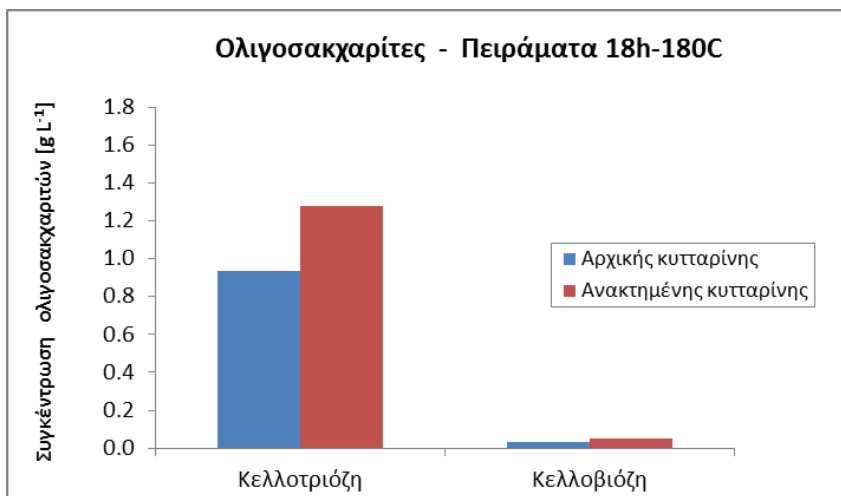
Στα πειράματα με τα πυκνότερα μίγματα α-κυτταρίνης για μικρότερο ισοθερμοκρασιακούς χρόνο, ήτοι ηπιότερες συνθήκες αντίδρασης, παρατηρήθηκαν κάποιες βασικές διαφορές από το προαναφερόμενο 1.5% κ.β. κυτταρίνη με υδρόλυση 18 h. Ειδικότερα, οι παραγόμενοι ολιγοσακχαρίτες εμφανίζουν μείωση, αντί αύξησης, σε ποσοστά περίπου 30% και 50% για τα πειράματα 5% κ.β. και 10% κ.β. σε α-κυτταρίνη, αντίστοιχα. Αξιοσημείωτο είναι ότι αντίθετο πρόσημο ως προς την μεταβολή τους μεταξύ 1^{ου} και 2^{ου} πειράματος υδρόλυσης εμφανίζουν στα πειράματα αυτά και οι παρεμποδιστές μυρμηκικό και οξικό οξύ όπως επίσης και το HMF. Συνολικά στις ηπιότερες αυτές συνθήκες αντίδρασης παράγονται σημαντικά λιγότεροι παρεμποδιστές καθώς ακόμα και το λεβουλνικό οξύ, παρότι αυξάνει στη 2^η υδρόλυση, η αύξηση αυτή είναι της τάξης του 20-40%, για τα πειράματα 5% κ.β. και 10% κ.β. σε α-κυτταρίνη, αντίστοιχα και όχι τριπλασιασμός της συγκέντρωσής του όπως στα πειράματα των 18 h.

Δραματική μείωση εμφανίζει από την υδρόλυση της ημικυτταρίνης και η ξυλόζη. Κατά το 2^ο υδροθερμικό πείραμα παράγεται το ήμισυ μέχρι και το 1/10 της ποσότητας που είχε παραχθεί με φρέσκια α-κυτταρίνη για τα πειράματα 5% κ.β. και 10% κ.β. σε α-κυτταρίνη, αντίστοιχα. Η μείωση κατά 70% στην παραγόμενη φουρφουράλη κυμαίνεται εντούτοις σε παρόμοια επίπεδα με τα προγενέστερα πειράματα των περισσότερων ωρών αντίδρασης.

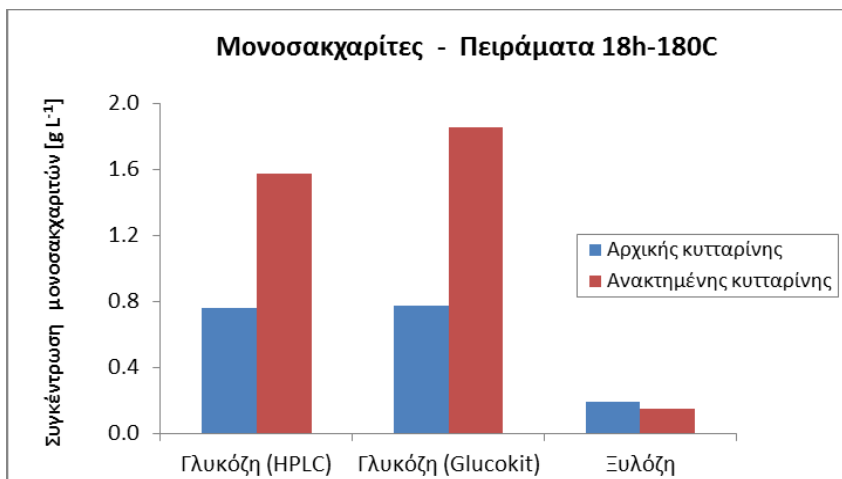
Η προκατεργασία όμως της α-κυτταρίνης φαίνεται και σε αυτά τα πειράματα να επιδρά θετικά ως προς την παραγόμενη γλυκόζη. Κατά το 2^ο συνεχόμενο υδροθερμικό πείραμα, όπως και στην περίπτωση των 18h στους 180°C με 1.5% κ.β. α-κυτταρίνη, η παραγόμενη γλυκόζη διπλασιάζεται.

Συνολικά, ευνοϊκότερη όλων των ανωτέρω προκατεργασιών α-κυτταρίνης φαίνεται να είναι η υδρόλυση 6h στους 180°C μίγματος 5% κ.β α-κυτταρίνης, η οποία έχει προέλθει από πρότερη υδρόλυση στις ίδιες συνθήκες. Εκεί με το 2^ο υδροθερμικό πείραμα επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη αναλογία γλυκόζης αλλά και σακχάρων ως προς τους παρεμποδιστές. Υποδεικνύεται έτσι, ότι επιθυμητή προς αυτή την κατεύθυνση διεργασία θα περιελάμβανε πολλαπλές υδρολύσεις σε ήπιες συνθήκες (εκεί που αρχίζει να παρατηρείται το “πλατό” στη μετατροπή) και με φρέσκο νερό ανακτημένης βιομάζας από προγενέστερα στάδια.

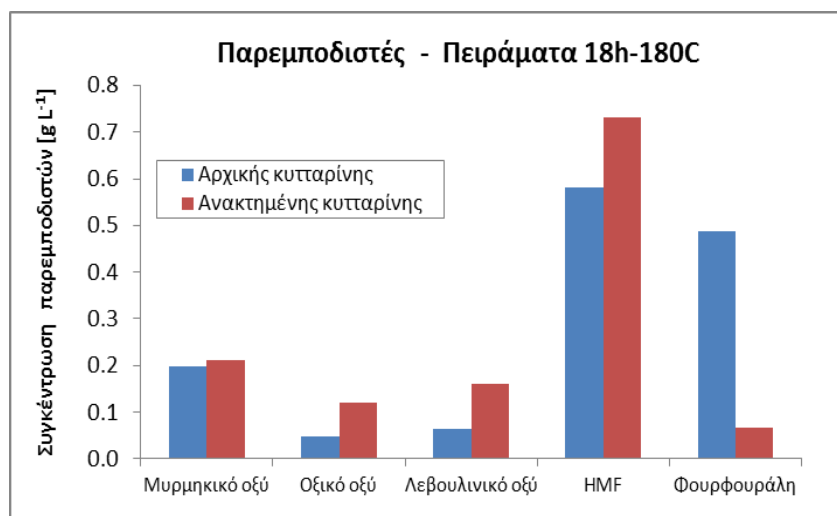
Θερμική Υδρόλυση (18h 180C) ανακτημένης α-κυτταρίνης από προγενέστερη υδρόλυση (18h 180C)



Διάγραμμα 74 : Συγκέντρωση ολιγοσακχαριτών, α-κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, T=180°C

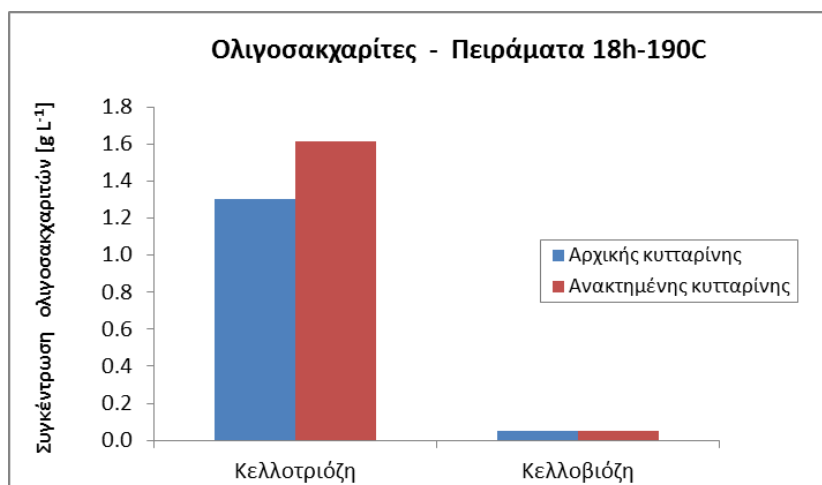


Διάγραμμα 75 : Συγκέντρωση μονοσακχαριτών, α-κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, T=180°C

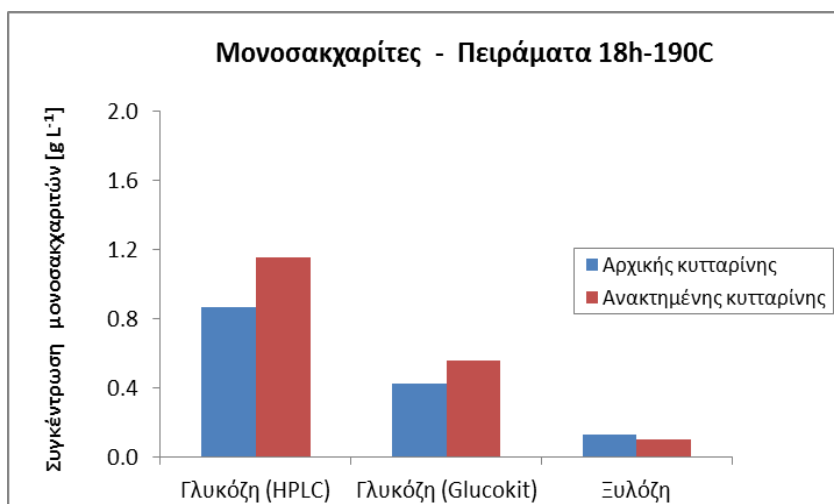


Διάγραμμα 76 : Συγκέντρωση μονοσακχαριτών, α-κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, T=180°C

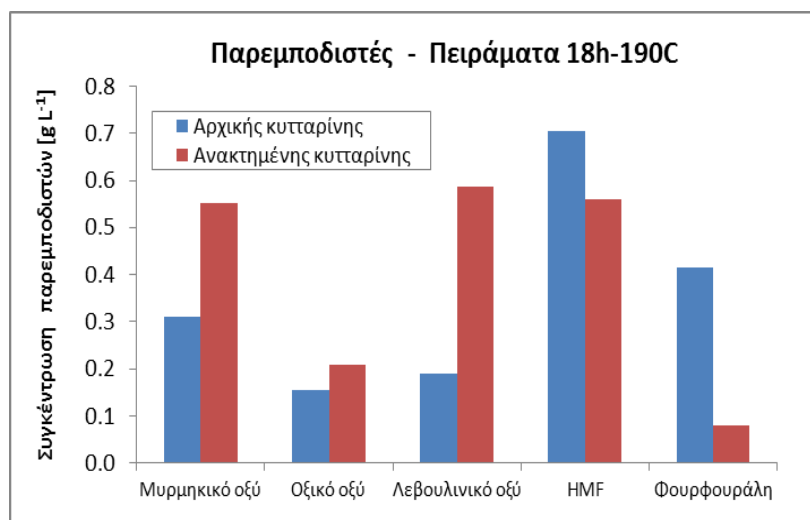
Θερμική Υδρόλυση (18h 190C) ανακτημένης α-κυτταρίνης από προγενέστερη υδρόλυση (18h 190C)



Διάγραμμα 77 : Συγκέντρωση ολιγοσακχαριτών, α-κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, T=190°C

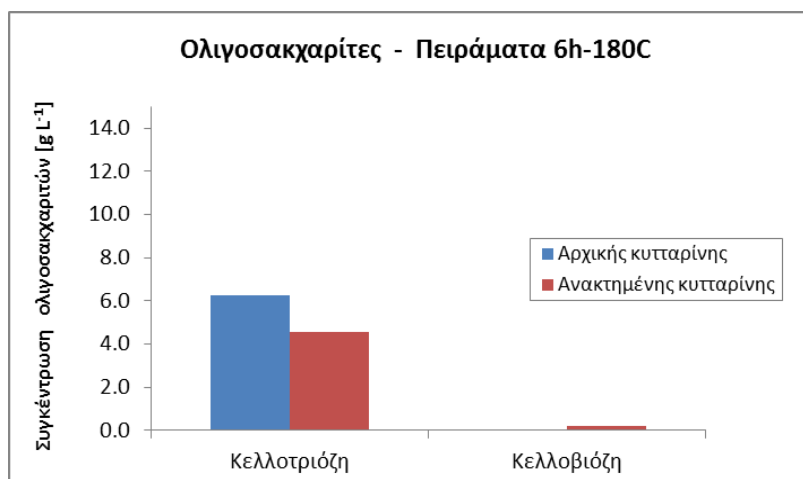


Διάγραμμα 78 : Συγκέντρωση μονοσακχαριτών, α-κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, T=180°C

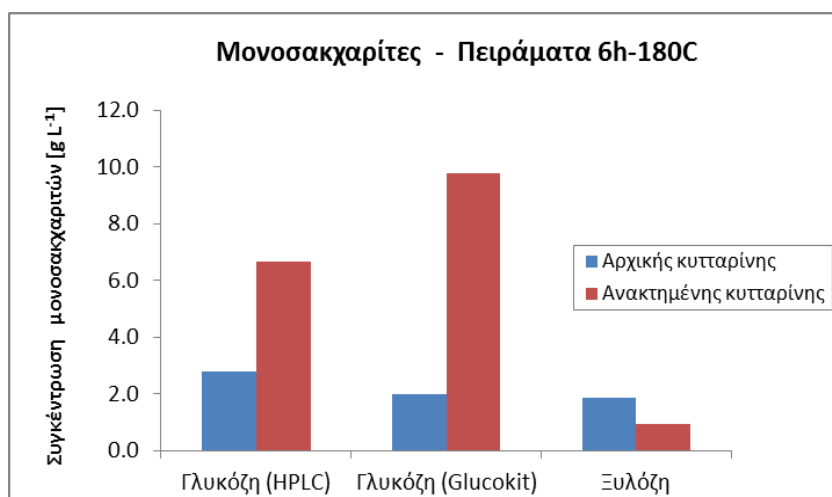


Διάγραμμα 79 : Συγκέντρωση παρεμποδιστών, α-κυτταρίνη/νερό= 3gr/200ml, T=180°C

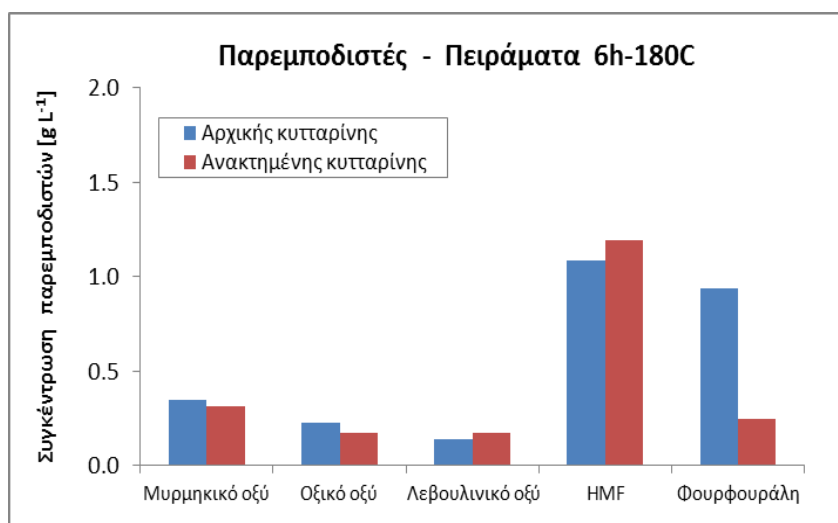
Θερμική Υδρόλυση (6h 180C- 5% κ.β. α-κυτταρίνη) ανακτημένης α-κυτταρίνης από προγενέστερη υδρόλυση (6h 180C- 5% κ.β. α-κυτταρίνη)



Διάγραμμα 80: Συγκεντρώσεις ολιγοσακχαριτών, α-κυτταρίνη/νερό=7gr/140ml, T=180°C

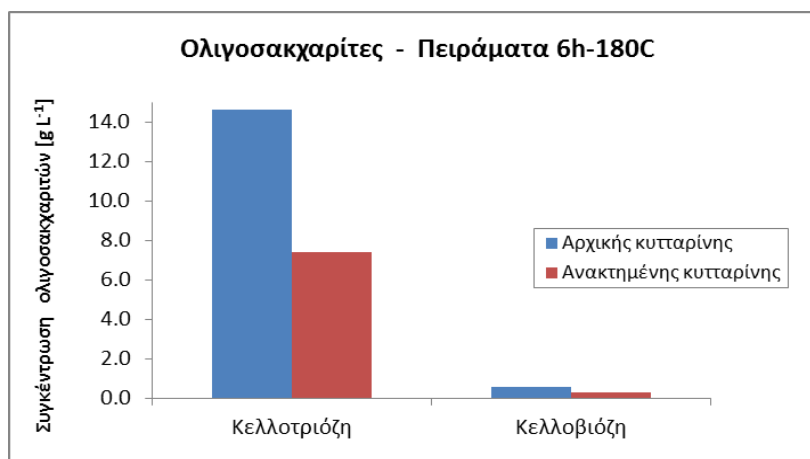


Διάγραμμα 81 : Συγκεντρώσεις μονοσακχαριτών, α-κυτταρίνη/νερό=7gr/140ml, T=180°C

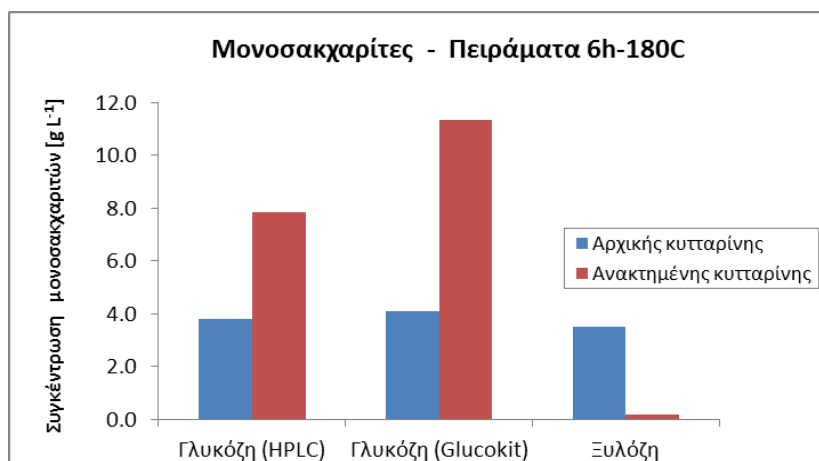


Διάγραμμα 82 : Συγκεντρώσεις παρεμποδιστών, α-κυτταρίνη/νερό=7gr/140ml, T=180°C

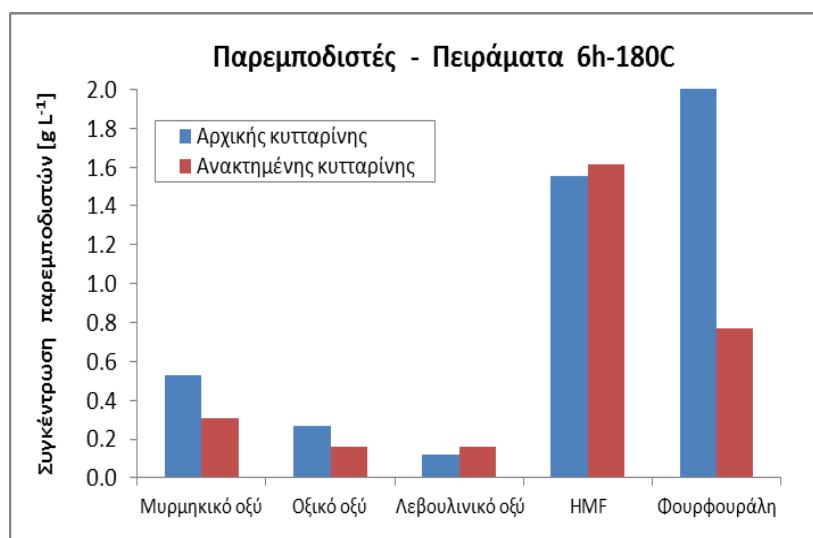
Θερμική Υδρόλυση (6h 180C-10% κ.β. α-κυτταρίνη) ανακτημένης α-κυτταρίνης από προγενέστερη υδρόλυση (6h 180C-10% κ.β. α-κυτταρίνη)



Διάγραμμα 83 : Συγκεντρώσεις ολιγοσακχαριτών, α-κυτταρίνη/νερό=15gr/150ml, T=180°C



Διάγραμμα 84 : Συγκεντρώσεις μονοσακχαριτών, α-κυτταρίνη/νερό=15gr/150ml, T=180°C



Διάγραμμα 85 : Συγκεντρώσεις παρεμποδιστών, α-κυτταρίνη/νερό=15gr/150ml, T=180°C

4.2 Μελέτη ετερογενούς καταλυτικής υδρόλυσης α-κυτταρίνης σε ήπιες συνθήκες

Κατά την μελέτη της ετερογενούς καταλυτικής υδρόλυσης της α-κυτταρίνης έγινε σύγκριση δραστηριότητας τεσσάρων κύριων ομάδων υλικών με αυτής της θερμικής υδρόλυσης, δηλαδή χωρίς την παρουσία καταλύτη (Διαγράμματα 86-94) (7), (8). Μελετήθηκαν οι συγκεντρώσεις σε σάκχαρα και παρεμποδιστές σε θερμοκρασία 180°C και χρόνο αντίδρασης έξι ωρών. Η αναλογία α-κυτταρίνης-νερού ήταν 3gr/200ml ενώ η αναλογία α-κυτταρίνης- καταλύτη ήταν 10:1.

Μελετήθηκαν τέσσερις όξινες ρητίνες. Συγκεκριμένα, από τις νέες αναλύσεις των υγρών δειγμάτων που έγιναν προκύπτει ότι οι όξινες ρητίνες επιδεικνύουν την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά, με τον Amberlyst CSP3 να πετυχαίνει μεγάλες συγκεντρώσεις για τη γλυκόζη και την ξυλόζη ,και αντίστοιχα πολύ χαμηλές τιμές σε HMF και φουρφουράλη. Στους υπόλοιπους παρεμποδιστές επιτυγχάνονται συγκεντρώσεις ίσες ή και λίγο υψηλότερες από ότι με το απλό υδροθερμικό πείραμα.

Η οξίνιση των φυλλόμορφων αργίλων με διάφορες περιεκτικότητες θειικού οξέος φαίνεται να επιδρά θετικά στην υδρόλυση της α-κυτταρίνης, καθώς παράγονται αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις κελλοτριόζης και κελλοβιόζης, η συγκέντρωση της γλυκόζης είναι στα επίπεδα του θερμικού πειράματος και της ξυλόζης είναι πιο χαμηλά από αυτό. Επιπρόσθετα έδωσαν και υψηλές συγκεντρώσεις παρεμποδιστών, ειδικότερα HMF. Γενικά, όλοι οι οξινοσμένοι φυλλόμορφοι άργιλοι επέδειξαν είτε καταλυτική συμπεριφορά, είτε δραστηριότητα παρόμοια με του υδροθερμικού πειράματος.

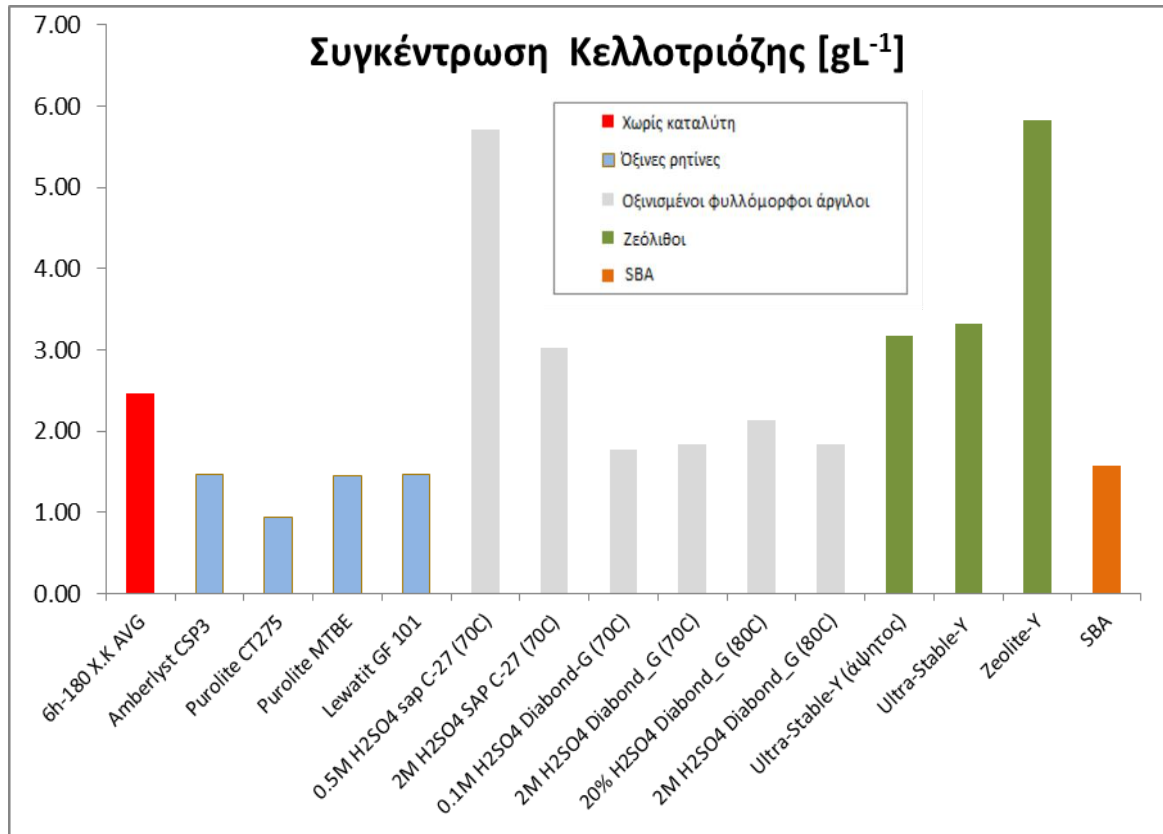
Η ομάδα των ζεόλιθων επιδεικνύει χαμηλότερες μετατροπές, με τον Ultra-Stable Zeolite-Y να εμφανίζεται λίγο πιο δραστήριος από τον Zeolite-Y είτε άψητος, είτε ψημένος στους 500°C για 12 ώρες. Παρά ταύτα, εξαίρεση αποτελεί η συγκέντρωση της κελλοτριόζης που είναι αρκετά υψηλή για τον Zeolite-Y.

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 α-κυτταρίνης και η ετερογενής υδρόλυση της α-κυτταρίνης φαίνεται να παρεμποδίζεται. Η εξήγηση στην περίπτωση των ζεόλιθων πιθανώς να έγκειται στην τάση αυτών για παραγωγή μη διαλυτών προϊόντων (humins). Ειδικότερα, ο Zeolite-Y οδηγεί στην παραγωγή περισσότερων humins από ότι ο Ultra-Stable Y. Θα πρέπει να επισημανθεί σε αυτό το σημείο ότι οι ζεόλιθοι έχουν την τάση να σχηματίζουν μεγάλα μόρια σακχάρων συγκριτικά με τους άλλους καταλύτες, γεγονός το οποίο είναι εμφανές από τις αυξημένες συγκεντρώσεις κελλοτριόζης. Το γεγονός αυτό εξηγεί τις χαμηλές αποδόσεις που είχαν οι ζεόλιθοι σε ολικά αναγωγικά σάκχαρα, όπως είχε μελετηθεί σε προηγούμενες διπλωματικές εργασίες (7), (8), καθώς με τη μεθοδολογία αυτή μετριοούνται οι αναγωγικές ομάδες στα άκρα των σακχάρων δεν γίνεται ταυτοποίηση του μεγέθους των ολιγοσακχαριτών που παράγονται. Όπως λοιπόν είναι αναμενόμενο

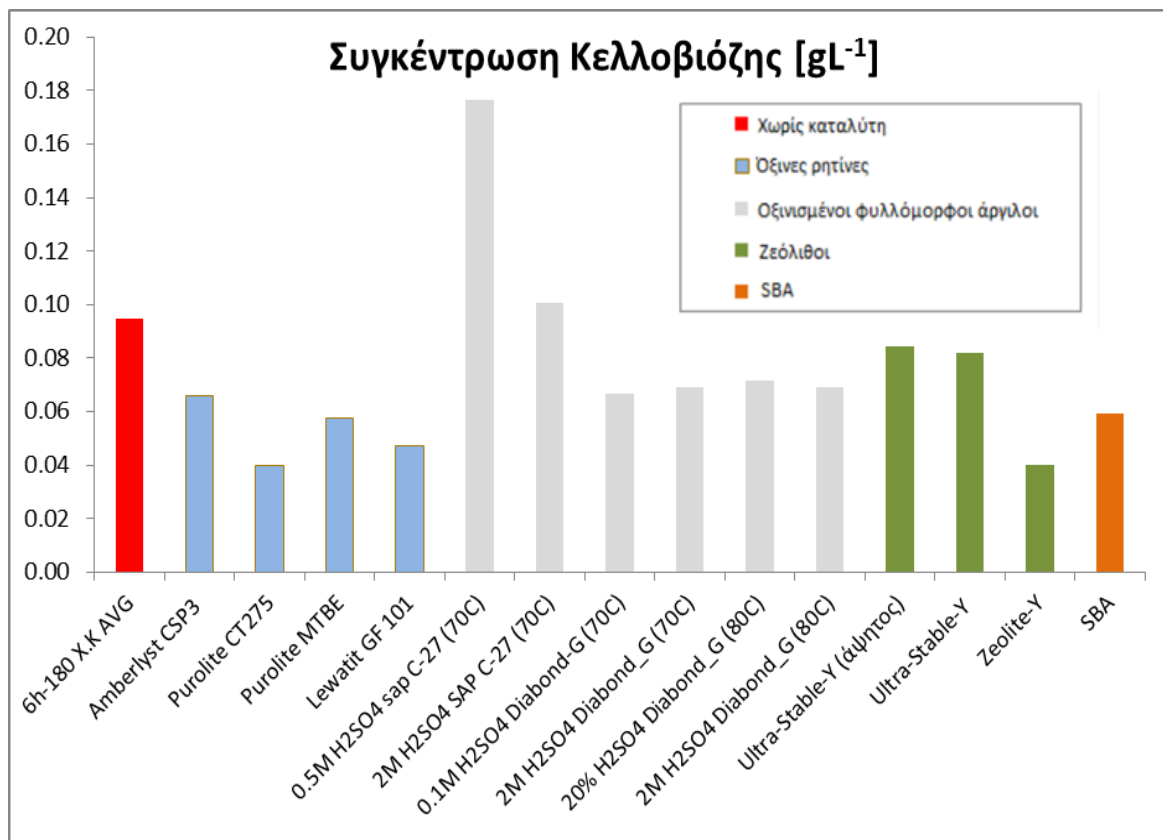
εμφανίζεται χαμηλότερη η απόδοση σε TRS στους ζεόλιθους, ενώ η πραγματική εικόνα λαμβάνεται μόνο με ανάλυση μέσω HPLC.

Επιπρόσθετα, στα Διαγράμματα 88 και 89 που αφορούν στη συγκέντρωση σε γλυκόζη και ξυλόζη, ιδιαίτερα εμφανής η καταλυτική δράση όλων των όξινων ρητινών και ορισμένων οξινομένων φυλλόμορφων αργίλων. Το στοιχείο που μας υποδεικνύει, εντούτοις, ότι οι οξινομένοι φυλλόμορφοι άργιλοι δεν είναι κατάλληλοι για καταλυτική δράση, είναι η αυξημένη συγκέντρωση σε HMF και φουρφουράλη καθώς κάποιοι από αυτούς παράγουν συγκέντρωση από 0,05 μέχρι και 0,4 gL⁻¹ των ανωτέρω ουσιών περισσότερο από τις όξινες ρητίνες.

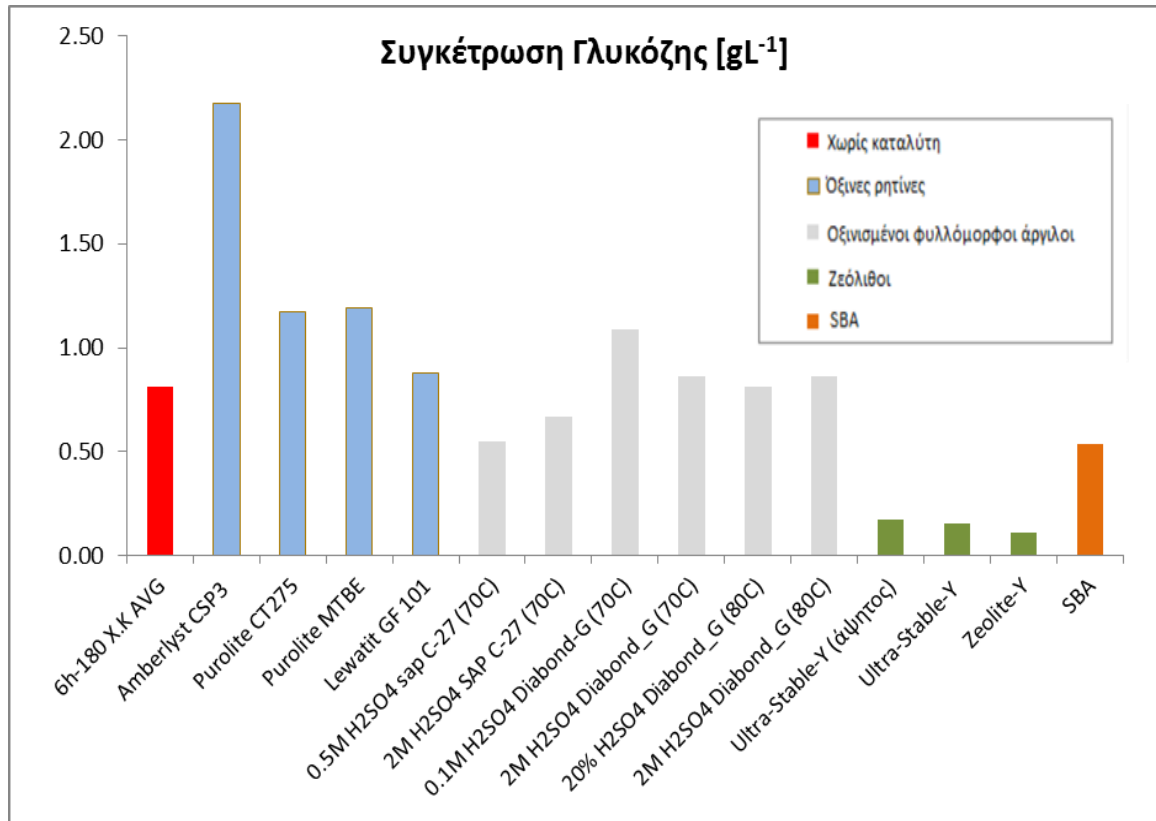
Όσον αφορά στον καινούργιο καταλύτη που δοκιμάσαμε (SA-SBA) , είναι εύκολο να εξάγουμε άμεσα το συμπέρασμα ότι δεν εμφανίζει καταλυτική δράση καθώς παράγει τα ίδια ποσά συγκέντρωσης σακχάρων και παρεμποδιστών με το θερμικό πείραμα.



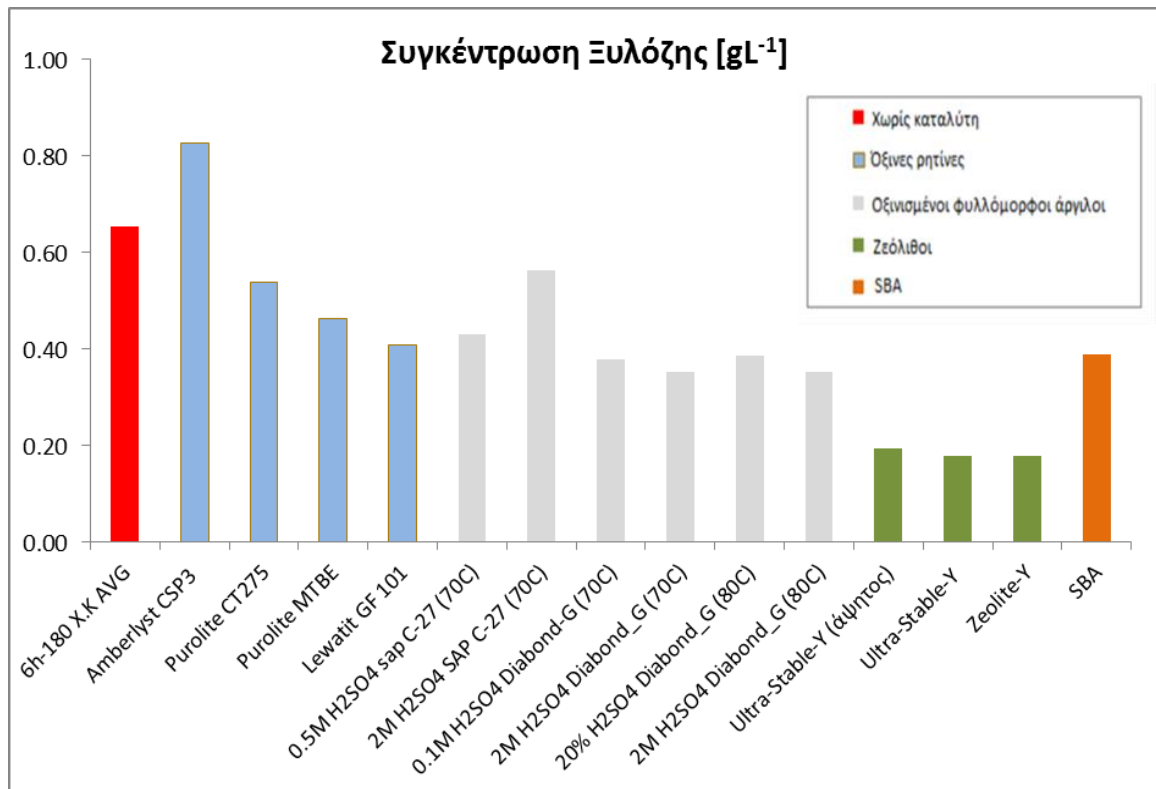
Διάγραμμα 86 : Συγκέντρωση κελλοτριόζης με χρήση καταλυτών: α-κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, α-κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, T=180°C, t=6h



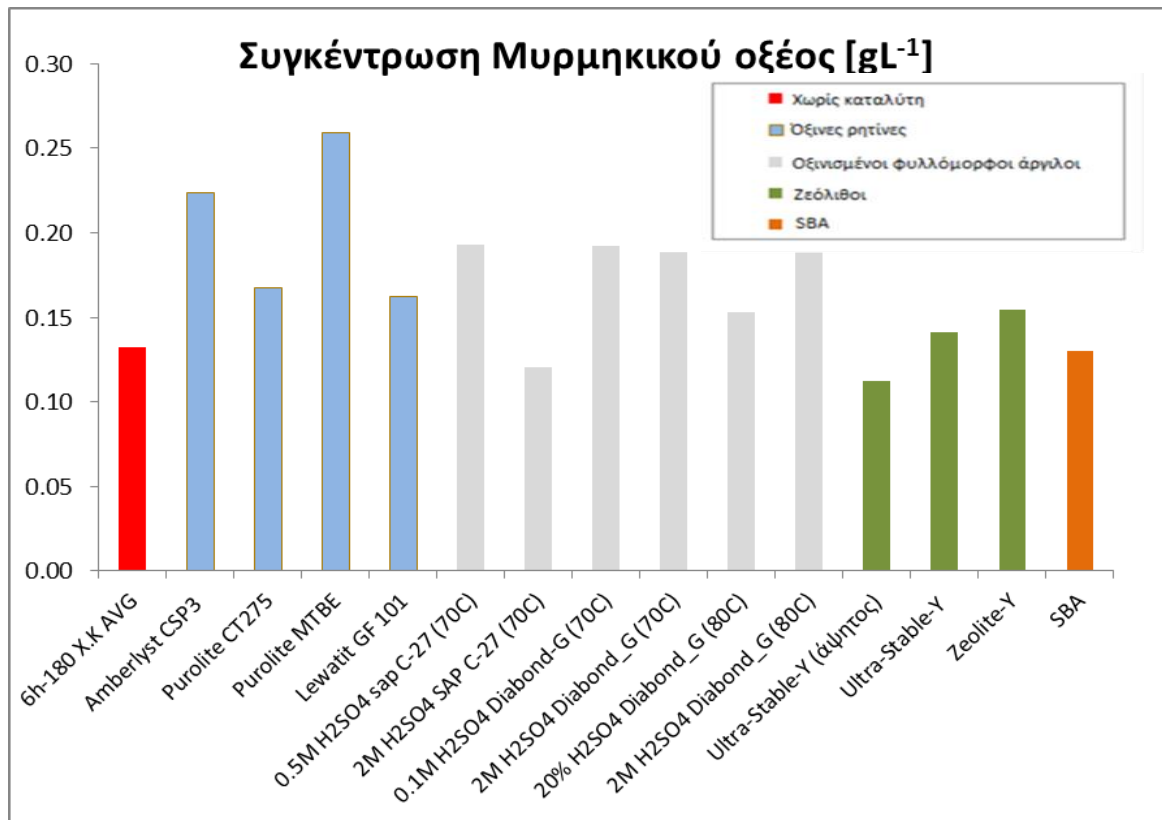
Διάγραμμα 87 : Συγκέντρωση κελλοβιόζης με χρήση καταλυτών: α-κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, α-κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, T=180°C, t=6h



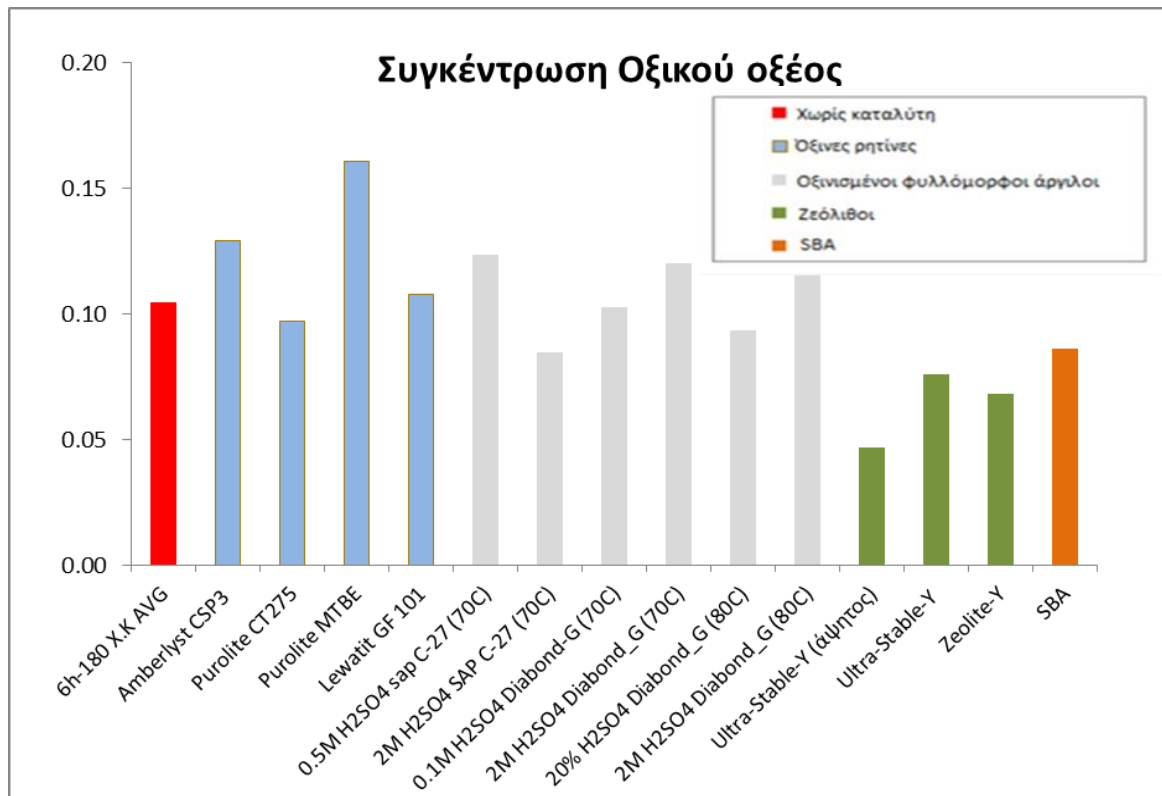
Διάγραμμα 88 : Συγκέντρωση γλυκόζης με χρήση καταλυτών: α-κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, α-κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, T=180°C, t=6h



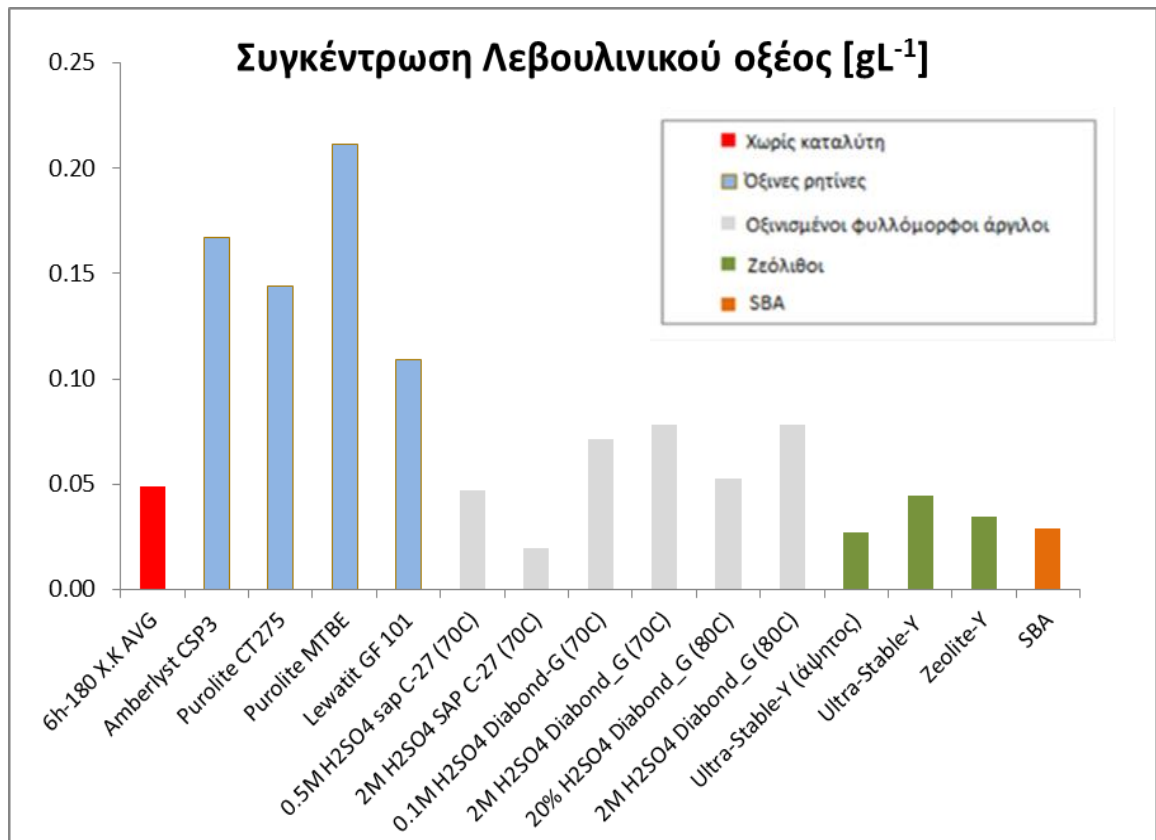
Διάγραμμα 89 : Συγκέντρωση ξυλόζης με χρήση καταλυτών: α-κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, α-κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, T=180°C, t=6h



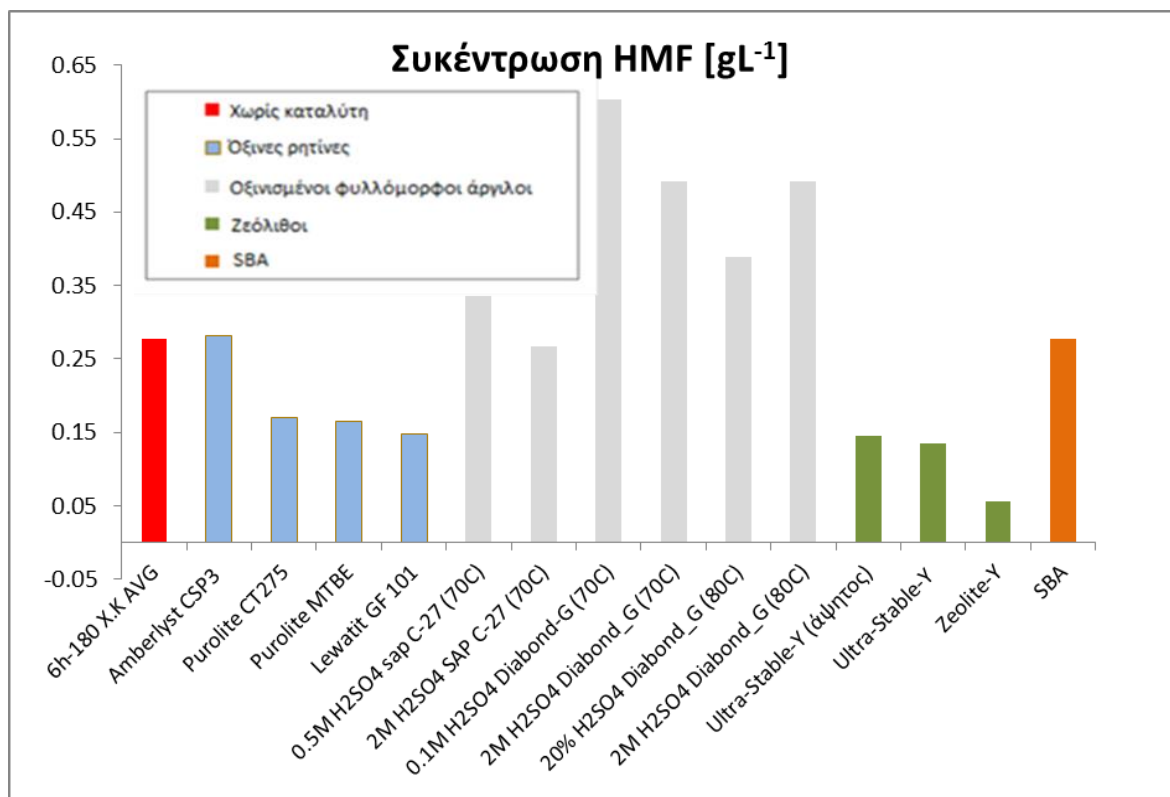
Διάγραμμα 90: Συγκέντρωση μυρμηκικού οξέος με χρήση καταλυτών: α-κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, α-κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, T=180°C, t=6h



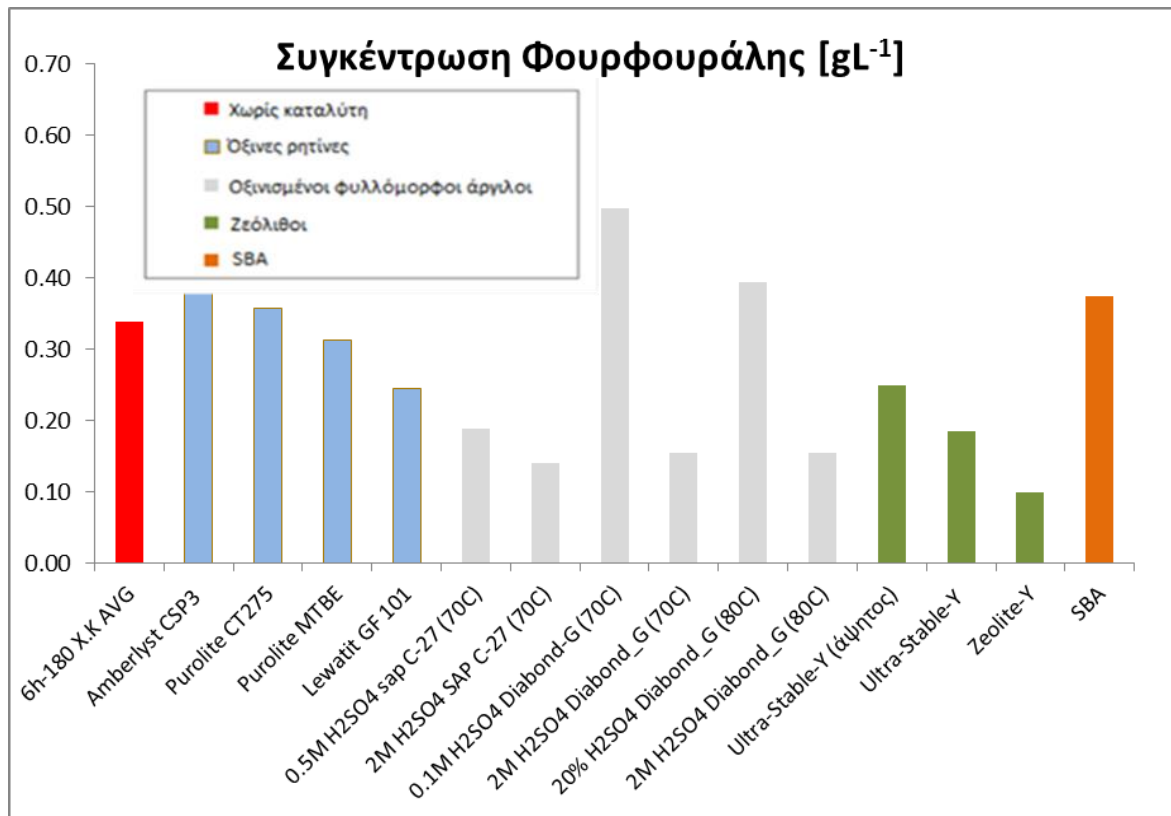
Διάγραμμα 91 : Συγκέντρωση οξικού οξέος με χρήση καταλυτών: α-κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, α-κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, T=180°C, t=6h



Διάγραμμα 92 : Συγκέντρωση λεβουλινικού οξέος με χρήση καταλυτών: α-κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, α-κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, T=180°C, t=6h



Διάγραμμα 93 : Συγκέντρωση HMF με χρήση καταλυτών: α-κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, α-κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, T=180°C, t=6h



Διάγραμμα 94 : Συγκέντρωση φουρφουράλης με χρήση καταλυτών: α-κυτταρίνη/νερό=3gr/200ml, α-κυτταρίνη/καταλύτης=10:1, T=180°C, t=6h

4.3 Μελέτη της Επίδρασης του Οξυγόνου στη Θερμική Υδρόλυση της α-κυτταρίνης με χρήση αδρανούς ατμόσφαιρας N₂

Με στόχο τη διερεύνηση του μηχανισμού της θερμικής υδρόλυσης και του συνόλου των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, μελετήθηκε η υδρόλυση της α-κυτταρίνης και απουσία ατμοσφαιρικού οξυγόνου, σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου (7), (8).

Στα παρακάτω Διαγράμματα 95-101 παρουσιάζεται η συγκέντρωση σε σάκχαρα και παρεμποδιστές των υγρών προϊόντων που αναλύθηκαν στην παρούσα εργασία μέσω HPLC. Εξετάστηκε η υδρόλυση της α-κυτταρίνης 1.5% κ.β σε ατμόσφαιρα αζώτου για διάφορους ισοθερμοκρασιακούς χρόνους και σε θερμοκρασιακό εύρος 160 - 190°C.

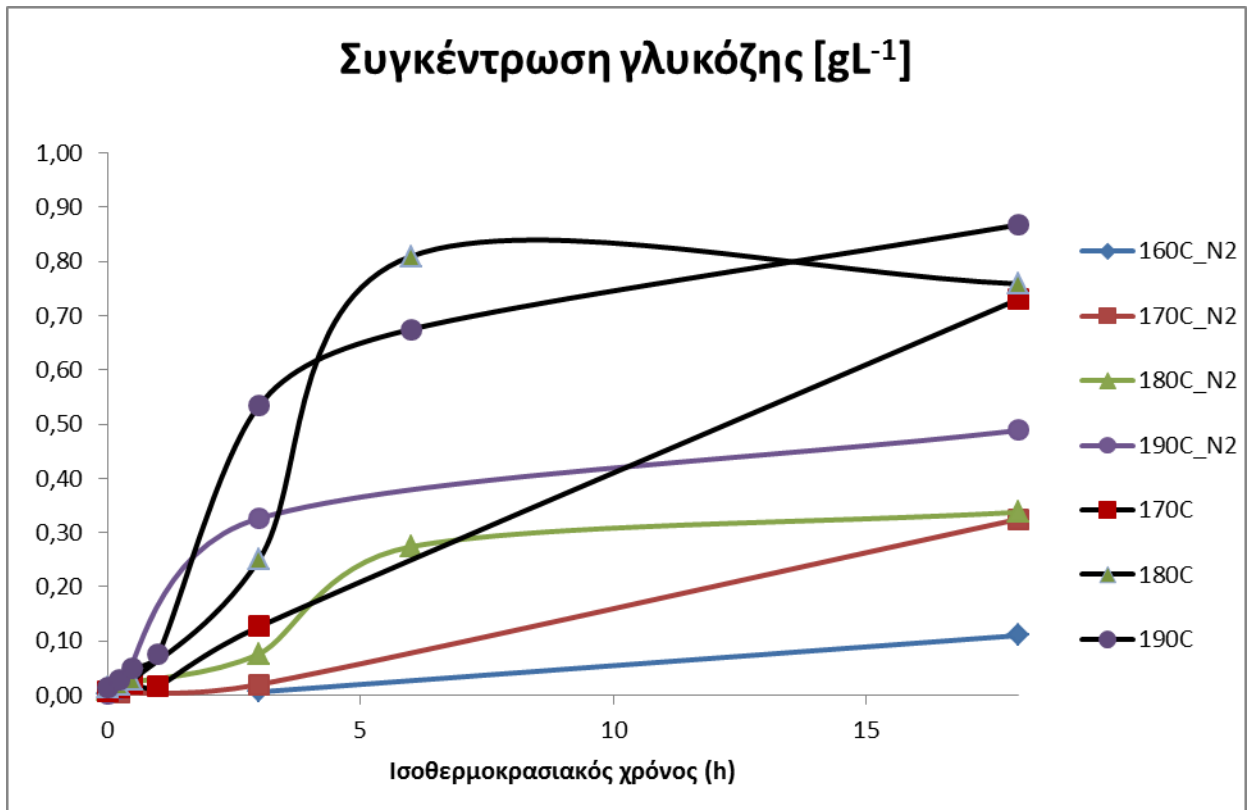
Για σύγκριση παρουσιάζονται με μαύρη γραμμή και τα προγενέστερα πειραματικά σημεία, παρουσία αέρα στις αντίστοιχες συνθήκες αντίδρασης, για να είναι εφικτό να εξάγουμε συμπεράσματα για την επίδραση του οξυγόνου στις αντιδράσεις .

Παρατηρείται ότι σε όλα τα διαγράμματα οι καμπύλες που παρουσιάζουν τα αποτελέσματα παρουσία αζώτου βρίσκονται σε χαμηλότερα επίπεδα από τις αντίστοιχες παρατηρούμενες καμπύλες στα πειράματα με αέρα, γεγονός που οφείλεται στο ότι το οξυγόνο συμβάλλει στην αύξηση της ταχύτητας διάσπασης των γλυκοζιτικών δεσμών όπως αναφέρεται και από τους Calvini et al και επομένως η απουσία του περιορίζει την αποικοδόμηση της α-κυτταρίνης (13).

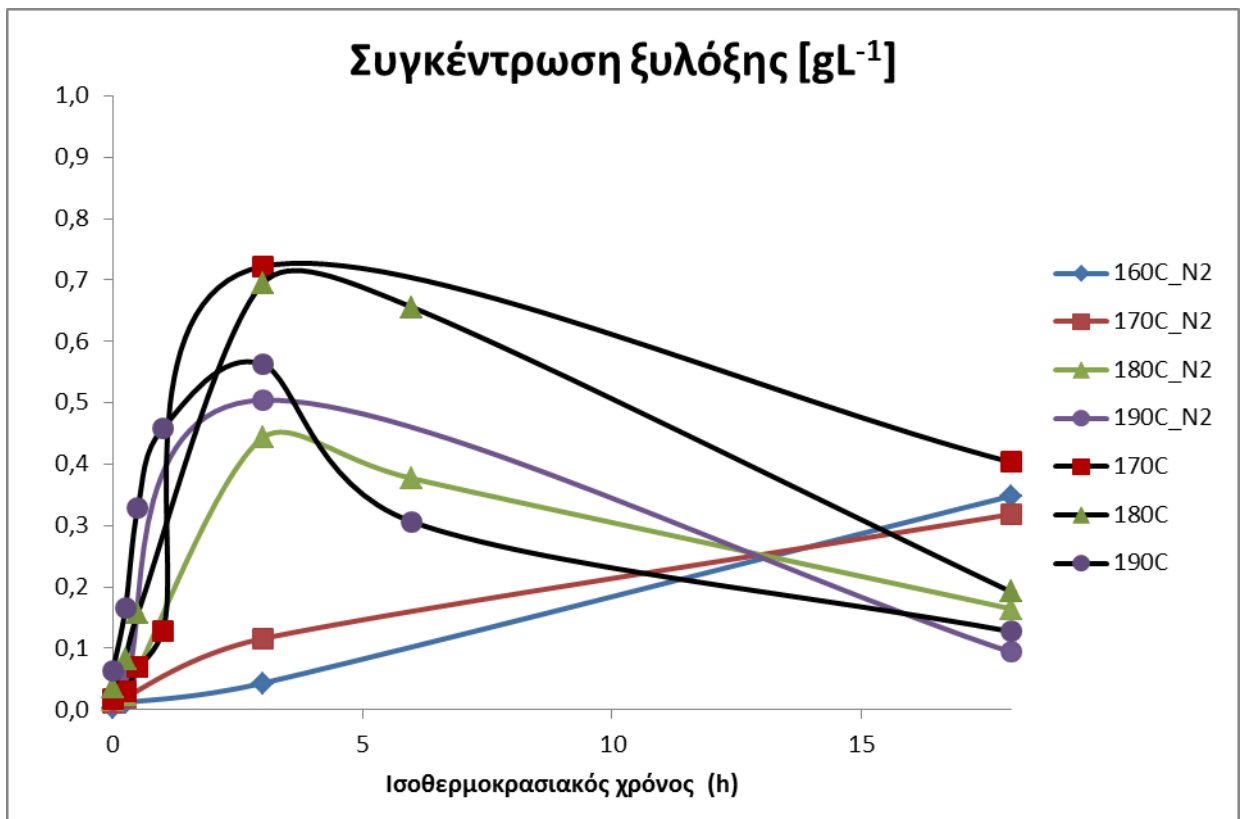
Στο σημείο αυτό να επισημάνουμε ότι σε όλα τα διαγράμματα απουσιάζουν οι τιμές για θερμοκρασία 160°C και σε περιβάλλον με αέρα, καθώς δεν είχαμε τα υγρά δείγματα για όλο το εύρος των ισοθερμοκρασιακών χρόνων και επίσης οι καμπύλες της συγκεκριμένης θερμοκρασίας δεν ήταν εμφανείς λόγω πολύ μικρών συγκεντρώσεων σε μικρούς χρόνους αντίδρασης. Όπως είναι αναμενόμενο η ατμόσφαιρα αζώτου επιδρά αρνητικά στις συγκεντρώσεις των σακχάρων, γλυκόζης και ξυλόζης, ειδικότερα σε μικρούς ισοθερμοκρασιακούς χρόνους. Παρατηρείται επίσης ότι τα διαγράμματα των σακχάρων, γλυκόζης και ξυλόζης, παρουσιάζουν την ίδια μορφή καμπύλης είτε αναφερόμαστε στα πειράματα σε ατμόσφαιρα αζώτου, είτε σε ατμόσφαιρα αέρα.

Η αποδόμηση των σακχάρων σε παραπροϊόντα HMF και φουρφουράλη φαίνεται να ευνοείται επίσης από της παρουσία αέρα με αποτέλεσμα να παράγονται σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου λιγότερα οξέα (μυρμηκικό, λεβουλινικό και οξικό).

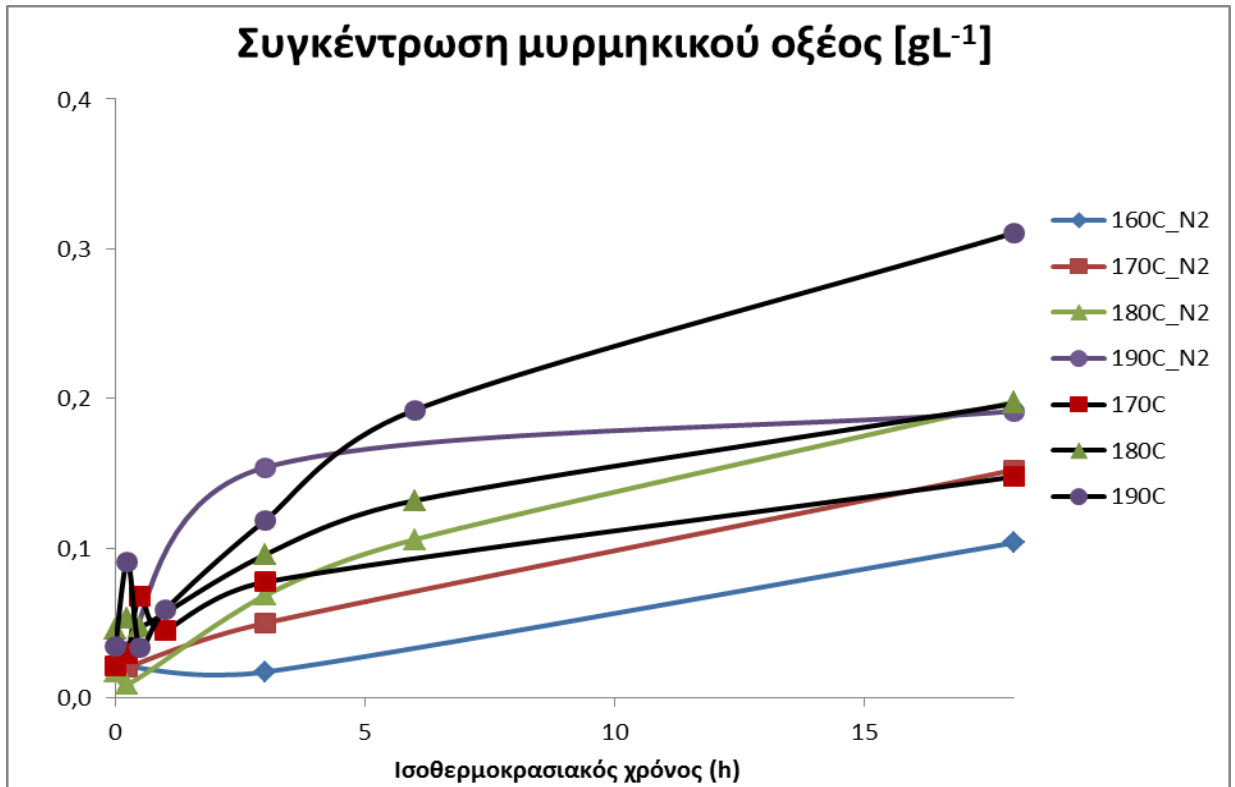
Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το οξυγόνο είναι αυτό που ευνοεί την παραγωγή οξέων κυρίως σε μικρούς χρόνους αντίδρασης, τα οποία με τη σειρά τους δρουν καταλυτικά για τη θερμική υδρόλυση της α-κυτταρίνης.



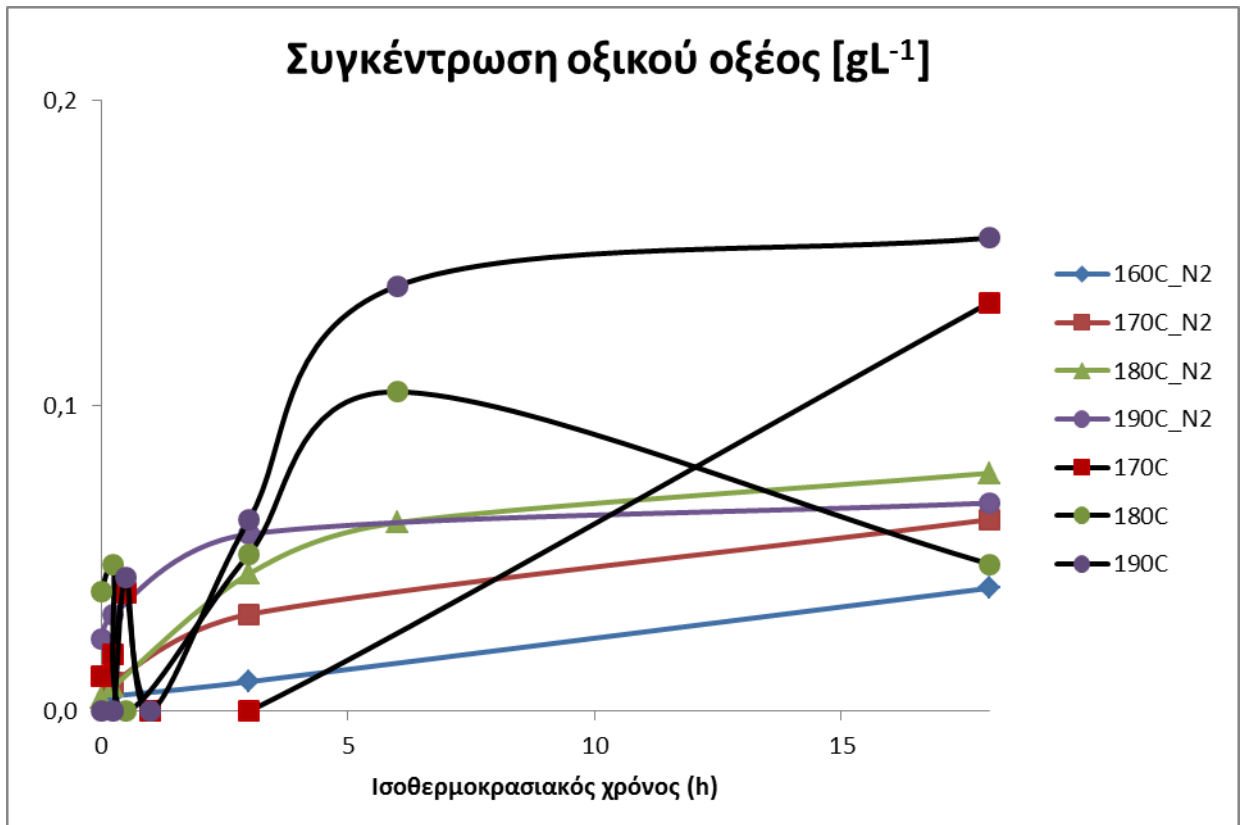
Διάγραμμα 95 : Συγκέντρωση γλυκόζης σε αέρα και σε άζωτο για αναλογία α-κυτταρίνης-νερού: 3gr/200ml, T=160-190°C, t=0-18h



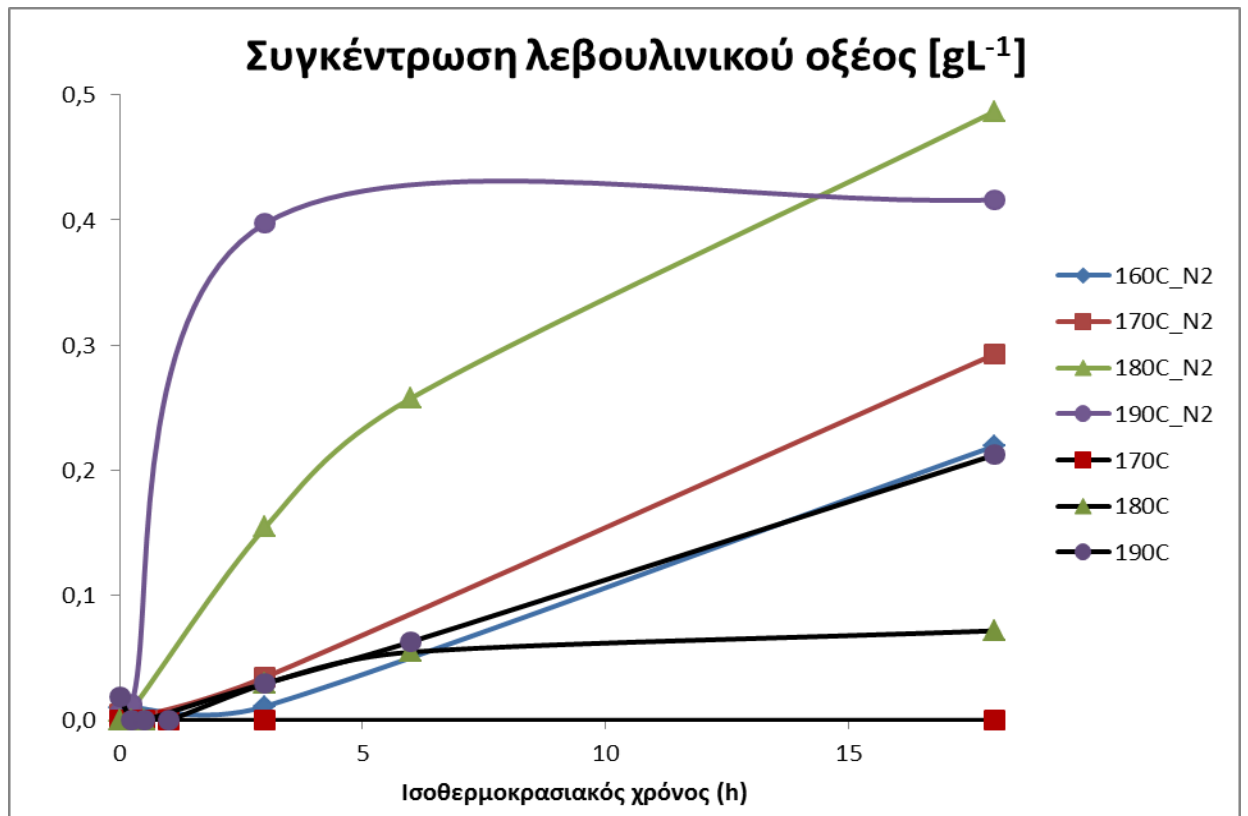
Διάγραμμα 96 : Συγκέντρωση ξυλόξης σε αέρα και σε άζωτο για αναλογία α-κυτταρίνης-νερού: 3gr/200ml, T=160-190°C, t=0-18h



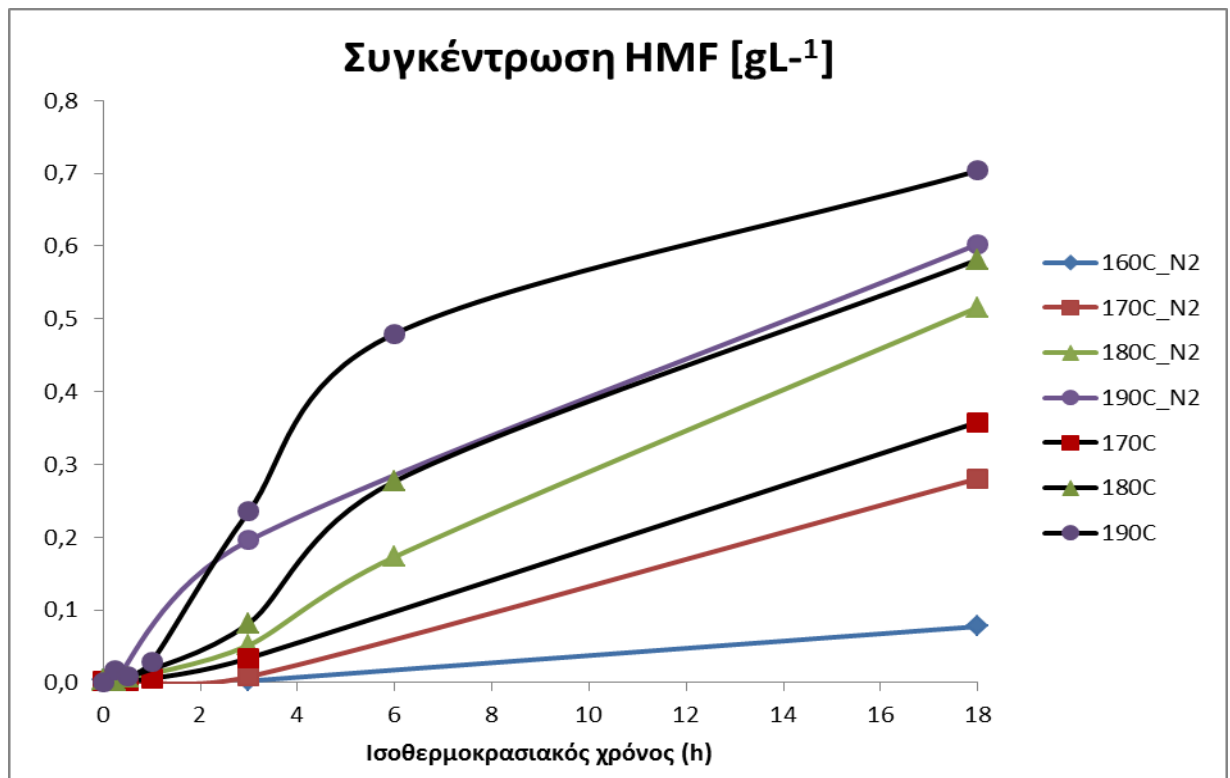
Διάγραμμα 97 : Συγκέντρωση μυρμηκικού οξέος σε αέρα και σε άζωτο για αναλογία α-κυτταρίνης-νερού: 3gr/200ml, T=160-190°C, t=0-18h



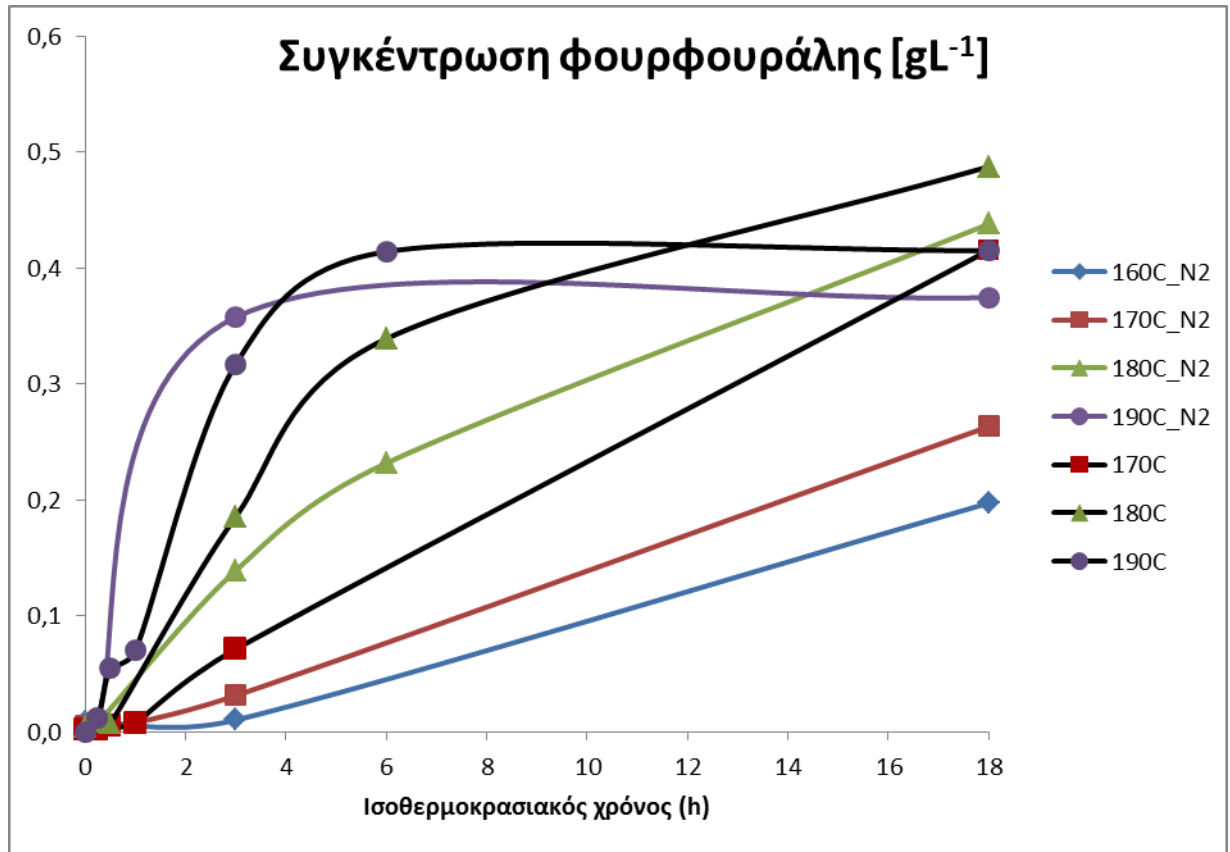
Διάγραμμα 98 : Συγκέντρωση οξικού οξέος σε αέρα και σε άζωτο για αναλογία α-κυτταρίνης-νερού: 3gr/200ml, T=160-190oC, t=0-18h



Διάγραμμα 99 : Συγκέντρωση λεβουλινικού οξέος σε αέρα και σε άζωτο για αναλογία α-κυτταρίνης-νερού: 3gr/200ml, T=160-190°C, t=0-18h



Διάγραμμα 100 :: Συγκέντρωση HMF σε αέρα και σε άζωτο για αναλογία α-κυτταρίνης-νερού: 3gr/200ml, T=160-190°C, t=0-18h



Διάγραμμα 101 : Συγκέντρωση φουρφουράλης σε αέρα και σε άζωτο για αναλογία α-κυτταρίνης-νερού:
3gr/200ml, T=160-190oC, t=0-18h

5. Συμπεράσματα

Οι νέες αναλύσεις στα υγρά προϊόντα πειραμάτων θερμικής υδρόλυσης της βιομάζας, που είχαν προγενέστερα πραγματοποιηθεί στο Εργαστήριο (11), οδήγησαν στα εξής συμπεράσματα:

- Οι καμπύλες που προέκυψαν από την εκ νέου ανάλυση των υγρών δειγμάτων της θερμικής υδρόλυσης στελεχών βαμβακιού με το νέο σύστημα Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης (HPLC) έχουν την ίδια μορφή αλλά τροποποιημένες τιμές έως και 2% επί των επιμέρους αποδόσεων. Τα αποτελέσματα αυτά θεωρούνται ακριβέστερα αυτών που είχαν προγενέστερα ληφθεί με το προηγούμενο σύστημα καθώς εξήχθησαν με τη χρήση δύο ανιχνευτών στο νέο σύστημα και με εκλεκτικότερη στήλη, ώστε να προκύπτουν καλύτερα διαχωρισμένες και οξείες κορυφές για τα προϊόντα που αναλύθηκαν.
- Μεγαλύτερη συμφωνία στα αποτελέσματα μεταξύ των δύο συστημάτων υγρής χρωματογραφίας υπήρξε για τις ουσίες που εκλούνται μεμονωμένες σε μεγαλύτερους χρόνους και ειδικότερα για το HMF όπου τα αποτελέσματα των δύο αναλύσεων σχεδόν ταυτίζονται.
- Η παραγόμενη γλυκόζη κυμαίνονταν σε όλες τις πειραματικές συνθήκες σε πολύ χαμηλές τιμές όπως άλλωστε και το HMF που είναι το προϊόν αφυδάτωσης της, γεγονός που αποδεικνύει ότι με την υδροθερμική κατεργασία σε αυτές τις συνθήκες απομακρύνεται εκλεκτικά η ημικυτταρίνη.

Τα πειράματα ετερογενούς καταλυτικής υδρόλυσης που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία με πρώτη ύλη τα στελέχη κριθαριού και τα προκατεργασμένα στελέχη βαμβακιού, καθώς και οι αναλύσεις στα υγρά προϊόντα προγενέστερων πειραμάτων ετερογενούς καταλυτικής υδρόλυσης στελεχών καλαμποκιού και βαμβακιού οδήγησαν στα εξής συμπεράσματα :

- Στα πειράματα ετερογενούς καταλυτικής υδρόλυσης στελεχών κριθαριού παρατηρήθηκε ότι και με τις δύο όξινες ρητίνες που χρησιμοποιήθηκαν (Amberlyst CSP 3, Purolite CT275) επιτυγχάνεται σε όλες τις πειραματικές συνθήκες αύξηση της ολικής μετατροπής και της παραγωγής σακχάρων, σε σύγκριση με το αντίστοιχο θερμικό πείραμα. Επιτυγχάνεται διπλασιασμός της συγκέντρωσης της ξυλόζης σε όλους τους ισοθερμοκρασιακούς χρόνους ενώ η παραγόμενη γλυκόζη κυμαίνονταν σε όλες τις πειραματικές συνθήκες σε πολύ χαμηλά επίπεδα, με απόδοση μικρότερη του 1%. Αποδεικνύεται έτσι ότι με την υδροθερμική κατεργασία σε αυτές τις συνθήκες απομακρύνεται εκλεκτικά η ημικυτταρίνη, η οποία διευκολύνεται με τη χρήση των καταλυτών.
- Τα στελέχη κριθαριού παρότι περιέχουν την περισσότερη ημικυτταρίνη και συγχρόνως την λιγότερη λιγνίνη από τις δύο άλλες βιομάζες, αυτή φαίνεται να μην

είναι εύκολα προσβάσιμη κατά την υδροθερμική/καταλυτική επεξεργασία της. Αποτέλεσμα αυτού είναι να δίνει παρόμοια συνολική συγκέντρωση σακχάρων με το βαμβάκι και πολύ μικρότερη από το καλαμπόκι. Η μη προσβασιμότητα της ημικυτταρίνης στο κριθάρι πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη της κυτταρίνης, η οποία περιέχεται στο κριθάρι σε μεγαλύτερο ποσοστό από τις δύο άλλες βιομάζες. Η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης αυτής και ο τρόπος που τα δυο αυτά συστατικά (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη) δομικά συνυπάρχουν στα στελέχη κριθαριού, πιθανόν να εμποδίζουν την εύκολη πρόσβαση στην περιεχόμενη ημικυτταρίνη.

- Στα πειράματα με στελέχη κριθάρι, σε αντιδιαστολή με τις δύο άλλες βιομάζες (βαμβάκι και καλαμπόκι), παρατηρούνται μετρήσιμες ποσότητες κελλοβιόζης, συγκρίσιμες με την γλυκόζη, ενώ στο υδροθερμικό πείραμα ισοθερμοκρασιακού χρόνου 0 h παρατηρείται και κελλοτριόζη. Αυτό υποδεικνύει μερική υδρόλυση και της κυτταρίνης, η οποία περιέχεται στα στελέχη κριθαριού σε μεγαλύτερο ποσοστό και από τις άλλες δύο βιομάζες.
- Οι καταλύτες φαίνεται να έχουν μεγαλύτερη σχετική επίδραση στα στελέχη κριθαριού από τις δύο άλλες βιομάζες, οδηγώντας στην παραγωγή έως και 2.5 φορές περισσότερων αναγωγικών σακχάρων, TRS, σε σύγκριση με το αντίστοιχο υδροθερμικό πείραμα.
- Όπως και στα θερμικά πειράματα υδρόλυσης βιομάζας έτσι και στα καταλυτικά, εμφανής είναι η επίδραση του χρόνου αντίδρασης, με κυρίως σημαντική την αύξηση των παραγόμενων παρεμποδιστών για μία ώρα ισοθερμοκρασιακής αντίδρασης.
- Στα καταλυτικά πειράματα υδρόλυσης στελεχών καλαμποκιού έχουμε αυξημένη παραγωγή σακχάρων με την πάροδο του ισοθερμοκρασιακού χρόνου αντίδρασης. Η συγκέντρωση της ξυλόζης πενταπλασιάζεται με τη χρήση των δύο όξινων ρητινών για ισοθερμοκρασιακό χρόνο 0.25 h. Ταυτόχρονα όσον αφορά στους παρεμποδιστές, εκτός της φουρφουράλης, παρατηρείται μείωση σε σχέση με τα αντίστοιχα υδροθερμικά.
- Τα αποτελέσματα των αντίστοιχων πειραμάτων για τα στελέχη βαμβακιού είναι παρόμοια με αυτά του κριθαριού. Τα παραγόμενα σάκχαρα, τα διαχωριζόμενα από το HPLC, παρουσιάζονται στα καταλυτικά πειράματα περίπου 1.5 φορά περισσότερα από τα παραγόμενα στα υδροθερμικά πειράματα, ενώ αθροιστικά οι παρεμποδιστές σε όλα τα καταλυτικά πειράματα εμφανίζονται μειωμένοι έως και 33% για ισοθερμοκρασιακό χρόνο 1 h.
- Κατά την ετερογενή καταλυτική υδρόλυση αλκαλικά επεξεργασμένων στελεχών βαμβακιού λήφθηκαν εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις σακχάρων. Οι συνολικές συγκεντρώσεις τους ήταν περίπου το 1/5 αυτών που προέκυψαν από την υδρόλυση των αυτούσιων στελεχών βαμβακιού, εξαιτίας της πρότερης απομάκρυνσης μέρους της περιεχόμενης ημικυτταρίνης κατά την προεπεξεργασία.
- Στο βαμβάκι που έχει υποστεί Milox προκατεργασία, έχει απομακρυνθεί σε μεγάλο ποσοστό η ημικυτταρίνη καθώς και η λιγνίνη, οπότε η εναπομείνουσα ημικυτταρίνη και κυτταρίνη είναι πιο εύκολα προσβάσιμες στα μόρια νερού για να υδρολυθούν.

- Συγκρίνοντας τα πειράματα του προκατεργασμένου με το μη προκατεργασμένο βαμβάκι παρατηρείται ότι στο θερμικό πείραμα με Milox προκατεργασία έχουμε τριπλάσια συγκέντρωση γλυκόζης και τετραπλασιασμό της ξυλόζης. Στο καταλυτικό πείραμα, ο καταλύτης Amberlyst CSP 3 έχει μεγάλη επίδραση πάνω στην επεξεργασμένη βιομάζα όσον αφορά στην παραγόμενη γλυκόζη, η οποία εμφανίζεται επτά φορές μεγαλύτερη συγκριτικά με τα πειράματα υδρόλυσης του ανεπεξέργαστου βαμβακιού.
- Η χρήση του υπερόξινου καταλύτη SA-SBA, σε πειράματα υδρόλυσης στελεχών βαμβακιού, οδήγησε σε ελαφρά μειωμένες ποσότητες TRS και μονομερών σακχάρων σε σύγκριση με προγενέστερα πειράματα με δύο όξινες ρητίνες, (Amberlyst CSP3 και Purolite CT275). Παρατηρήθηκε επίσης ανεπιθύμητη αυξημένη παραγωγή παρεμποδιστών.

Ο χαρακτηρισμός των πρώτων υλών βιομάζας που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα μέσω περίθλασης ακτινών – X έδειξε ότι:

- Τα στελέχη κριθαριού, καλαμποκιού και ανεπεξέργαστου βαμβακιού εμφανίζουν κοντινές εντάσεις της κρυσταλλικής κορυφής $I_{002} - I_{AM}$, και δείκτη κρυσταλλικότητας 53%, 51% και 54%, αντίστοιχα. Σημαντικά υψηλότερες κρυσταλλικότητες εμφανίζουν όπως αναμένονταν οι προκατεργασμένες βιομάζες, ήτοι 61% το αλκαλικά προκατεργασμένο βαμβάκι και 63% το βαμβάκι με Milox προκατεργασία. Η εξέλιξη του δείκτη κρυσταλλικότητας των υλικών αυτών, μετά την θερμική/καταλυτική υδρόλυσή τους, φαίνεται να συσχετίζεται με την αντίστοιχη εξέλιξη της συγκέντρωσης του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC).

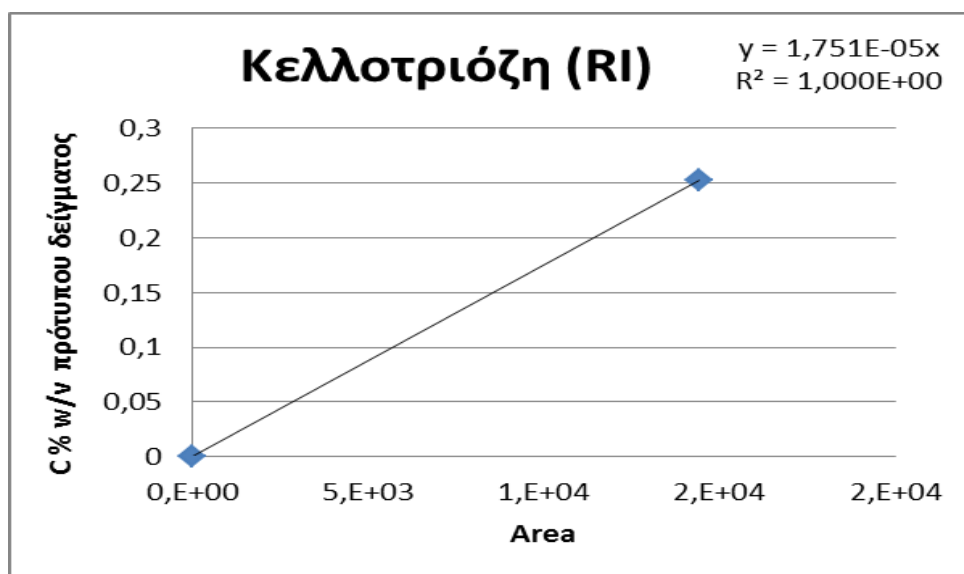
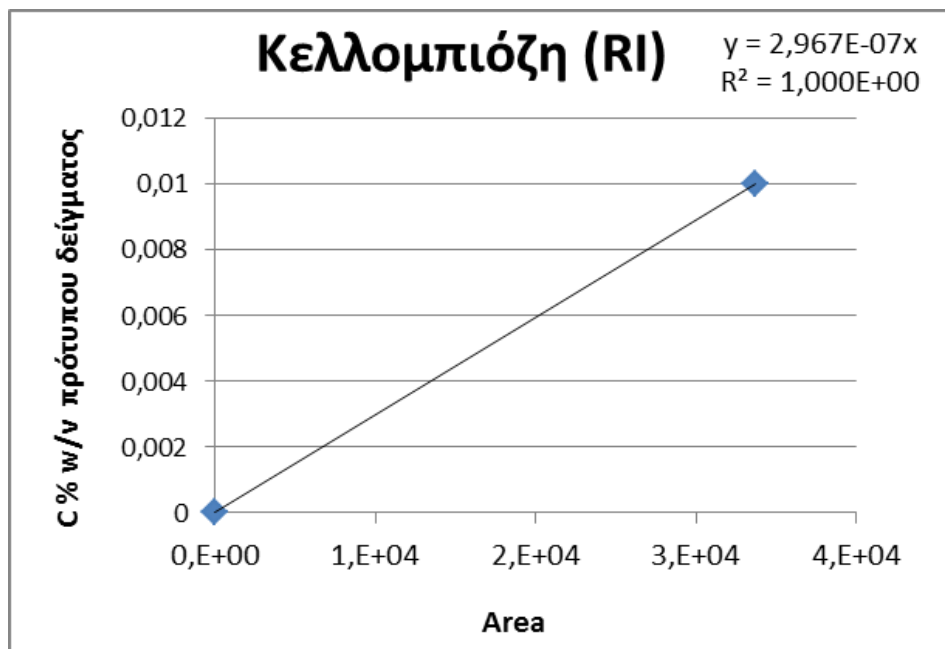
Οι αναλύσεις στα υγρά προϊόντα προγενέστερων πειραμάτων θερμικής και ετερογενούς καταλυτικής υδρόλυσης α-κυτταρίνης οδήγησαν στα εξής συμπεράσματα:

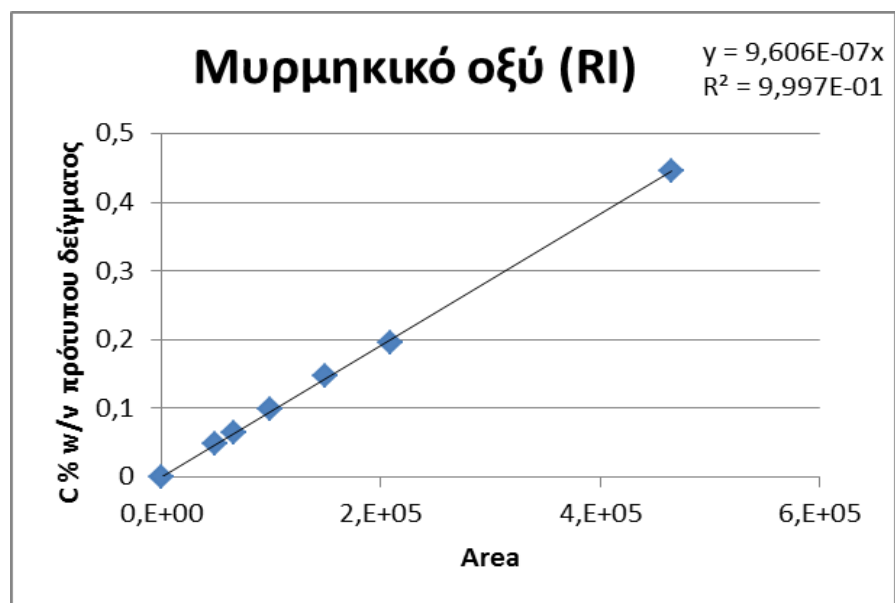
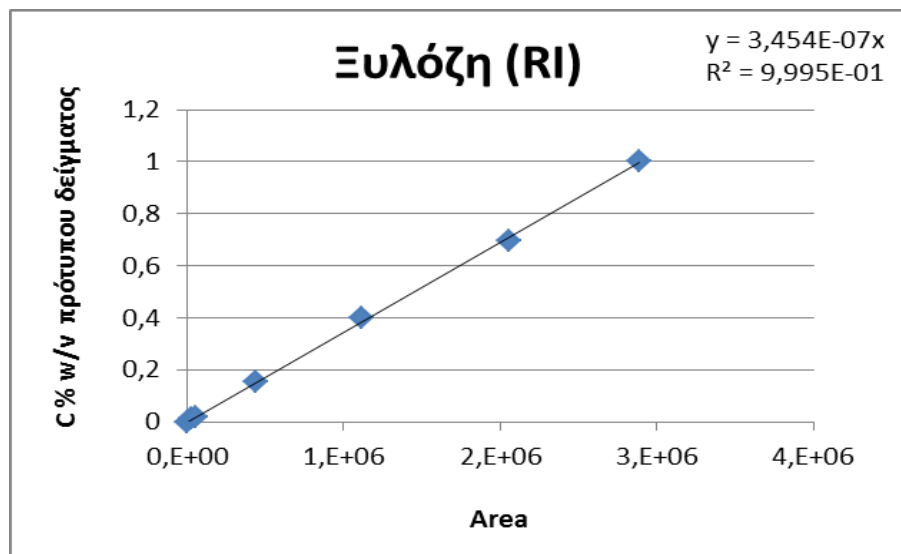
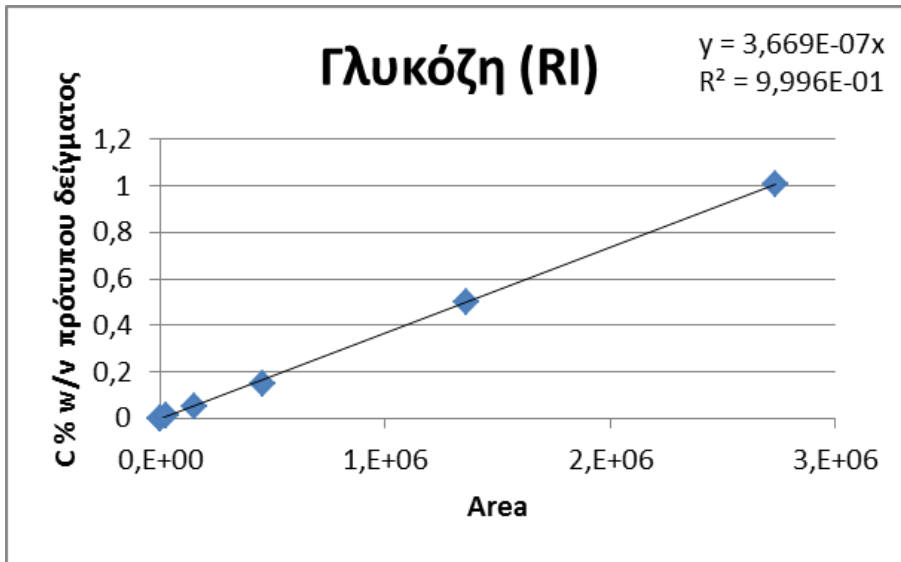
- Επιβεβαιώθηκε ο μηχανισμός υδρόλυσης της κυτταρίνης που περιλαμβάνει την αρχική δημιουργία ολιγοσακχαριτών οι οποίοι στη συνέχεια υδρολύονται προς γλυκόζη. Συγκεκριμένα για τα υδροθερμικά πειράματα σε θερμοκρασία 190°C παρατηρήθηκε μέγιστη συγκέντρωση κελλοτριόζης να επιτυγχάνεται σε ισοθερμοκρασιακό χρόνο 0.5 h, ενώ για την κελλοβιόζη σε χρόνο 3 h, και το μονοσακχαρίτη γλυκόζη σε ακόμα μεγαλύτερους χρόνους, στις 6 h περίπου.
- Παρατηρήθηκε επίσης σημαντική επιβράδυνση στο ρυθμό υδρόλυσης (μείωσης) της κελλοτριόζης, καθώς και παραγωγής (αύξησης) της γλυκόζης για ισοθερμοκρασιακό χρόνο μεγαλύτερο των 6 h για τους 180 και 190°C. Το φαινόμενο μπορεί να αποδοθεί αφενός στην αλλαγή της δομής της α-κυτταρίνης, με γρήγορη αρχική υδρόλυση του εύκολα προσβάσιμου άμορφου μέρους της και στη συνέχεια πιο αργή υδρόλυση του δυσκολότερα προσβάσιμου άμορφου και του κρυσταλλικού μέρους αυτής και αφετέρου στην πιθανή ρόφηση προϊόντων αποικοδόμησης της γλυκόζης στην επιφάνεια της α-κυτταρίνης.

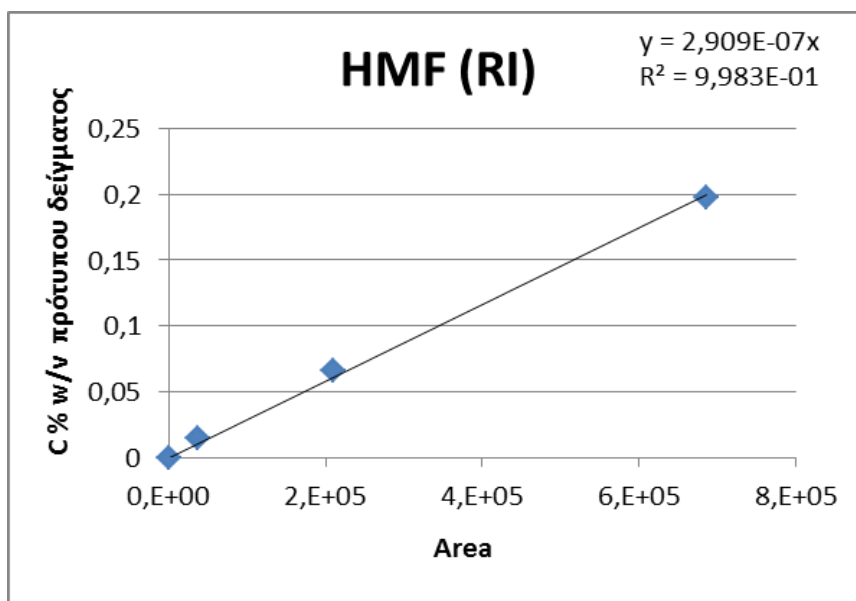
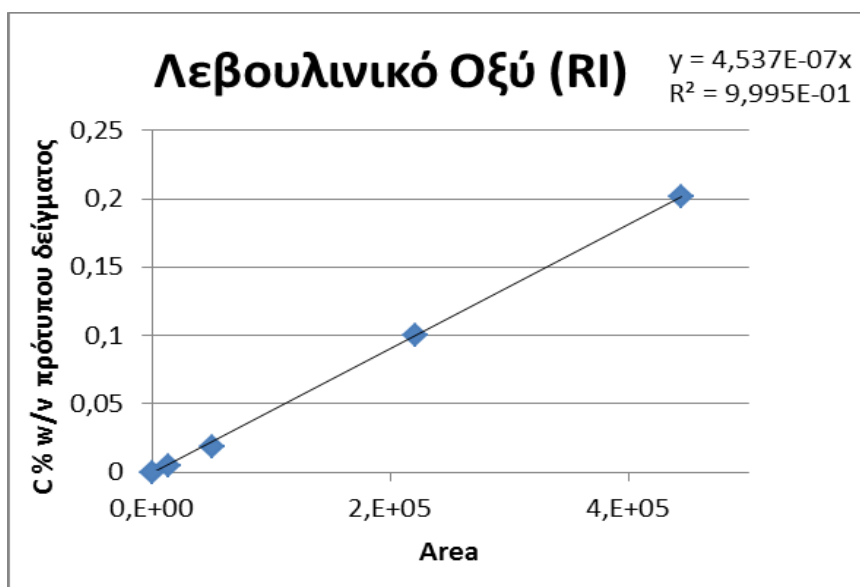
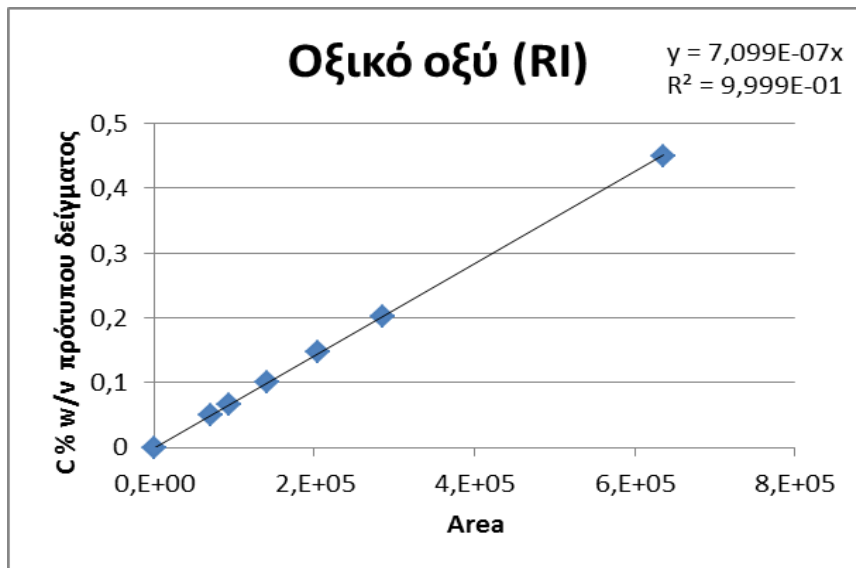
- Στην α-κυτταρίνη που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα υδρόλυσης περιέχεται ημικυτταρίνη σε ποσοστό 5% κ.β. Για το λόγο αυτό στα προϊόντα της υδροθερμικής υδρόλυσης παρατηρήθηκε ξυλόζη με μέγιστη συγκέντρωση 0.7 gr/lit καθώς και φουρφουράλη.. Εξαιτίας δε της ύπαρξης ημικυτταρίνης ανιχνεύεται και οξικό οξύ σε μικρότερες συγκεντρώσεις όμως από το μυρμηκικό οξύ.
- Οι αναλύσεις των προϊόντων από πειράματα υδροθερμικής υδρόλυσης α-κυτταρίνης η οποία είχε ανακτηθεί ως υπόλειμμα από προηγούμενο αντίστοιχο πείραμα, απέδειξε ότι ευνοϊκότερη όλων των προκατεργασιών α-κυτταρίνης που μελετήθηκαν φαίνεται να είναι η υδρόλυση επί 6h στους 180°C μίγματος 5% κ.β α-κυτταρίνης, η οποία έχει προέλθει από πρότερη υδρόλυση στις ίδιες συνθήκες. Επιτυγχάνεται έτσι διπλασιασμός της παραγόμενης γλυκόζης καθώς και η μεγαλύτερη αναλογία παραγόμενης γλυκόζης αλλά και σακχάρων συνολικά ως προς τους παρεμποδιστές από όλες τις άλλες προκατεργασίες που μελετήθηκαν.
- Οι αναλύσεις των προϊόντων από πειράματα υδροθερμικής υδρόλυσης α-κυτταρίνης σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου έδειξαν ότι όλες οι καμπύλες εξέλιξης των επιμέρους συγκεντρώσεων με το χρόνο και τη θερμοκρασία έχουν την ίδια μορφή αλλά χαμηλότερες τιμές από τις αντίστοιχες παρατηρούμενες καμπύλες στα πειράματα με αέρα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι το οξυγόνο συμβάλλει στην αύξηση της ταχύτητας διάσπασης των γλυκοζιτικών δεσμών και επομένως η απουσία του περιορίζει την αποικοδόμηση της α-κυτταρίνης.
- Τέλος, από τις αναλύσεις των προϊόντων των καταλυτικών πειραμάτων υδρόλυσης α-κυτταρίνης προκύπτει ότι οι όξινες ρητίνες επιδεικνύουν την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά, με τον Amberlyst CSP3 να πετυχαίνει μεγάλες συγκεντρώσεις για τη γλυκόζη και την ξυλόζη και αντίστοιχα πολύ χαμηλές τιμές σε HMF και φουρφουράλη. Στους υπόλοιπους παρεμποδιστές επιτυγχάνονται συγκεντρώσεις ίσες ή και λίγο υψηλότερες από ότι με το απλό υδροθερμικό πείραμα. Όσον αφορά στον SA-SBA που χρησιμοποιήθηκε σε αντίστοιχο πείραμα στην παρούσα εργασία, δεν παρουσιάζει καταλυτική δράση καθώς παράγει τα ίδια ποσά συγκέντρωσης σακχάρων και παρεμποδιστών με το θερμικό πείραμα.
- Κατά τη μελέτη της καταλυτικής υδρόλυσης της α-κυτταρίνης φάνηκε επίσης ότι οι ζεόλιθοι και ορισμένοι οξιτισμένοι φυλλόμορφοι άργιλοι έχουν την τάση να σχηματίζουν μεγάλα μόρια σακχάρων συγκριτικά με τους άλλους καταλύτες, γεγονός το οποίο είναι εμφανές από τις αυξημένες συγκεντρώσεις κελλοτριόζης.

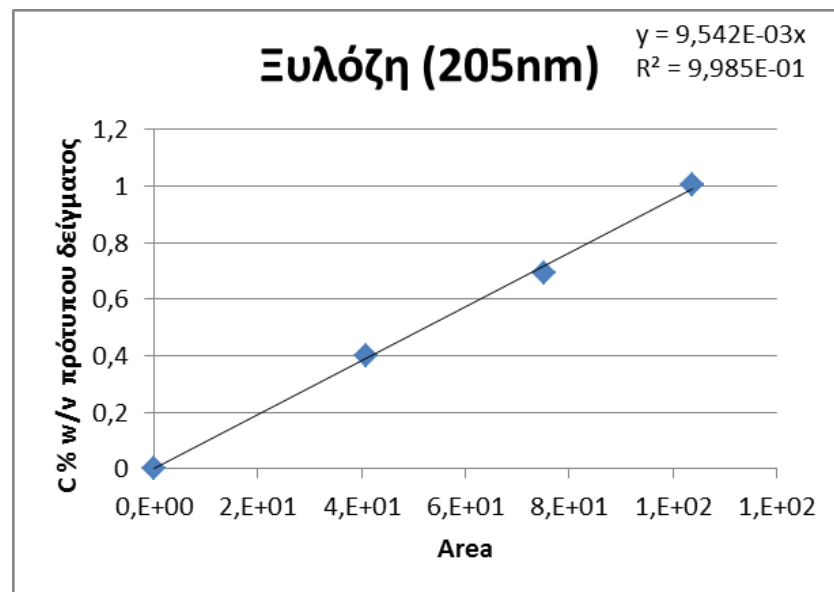
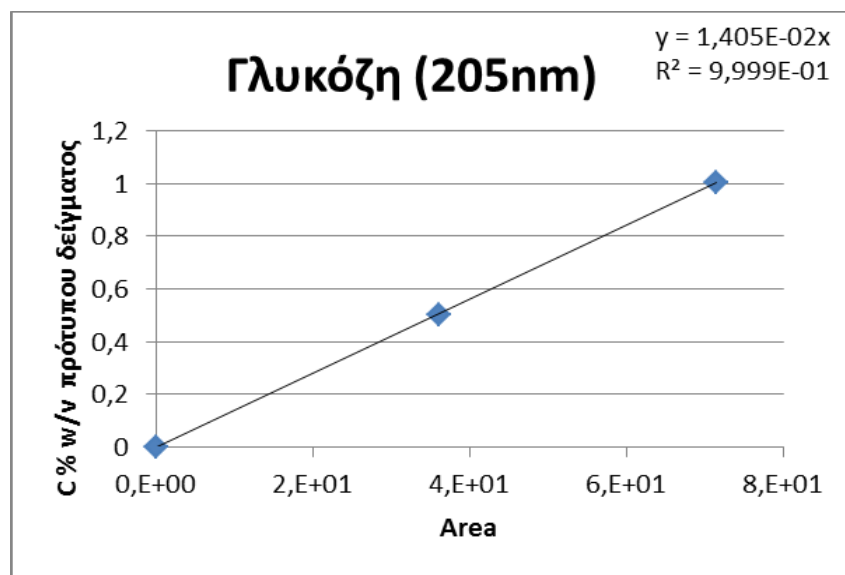
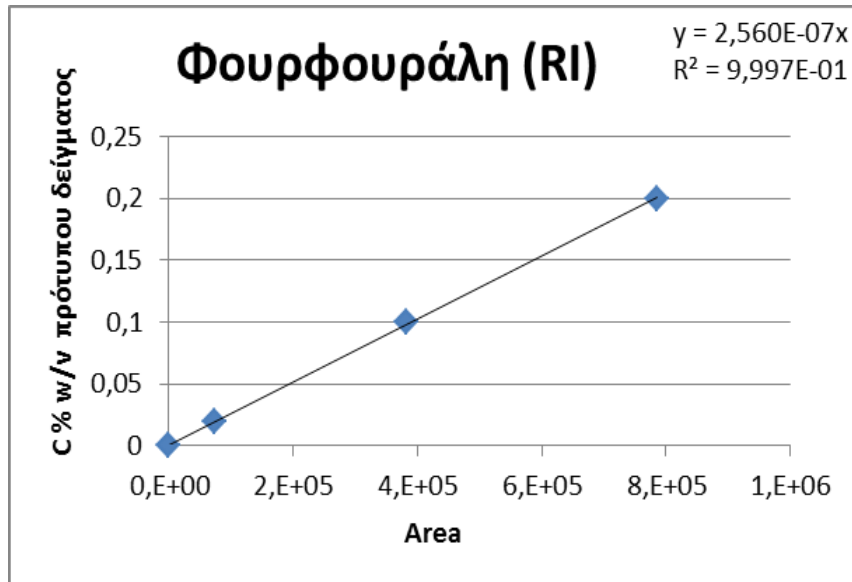
6. Παράρτημα

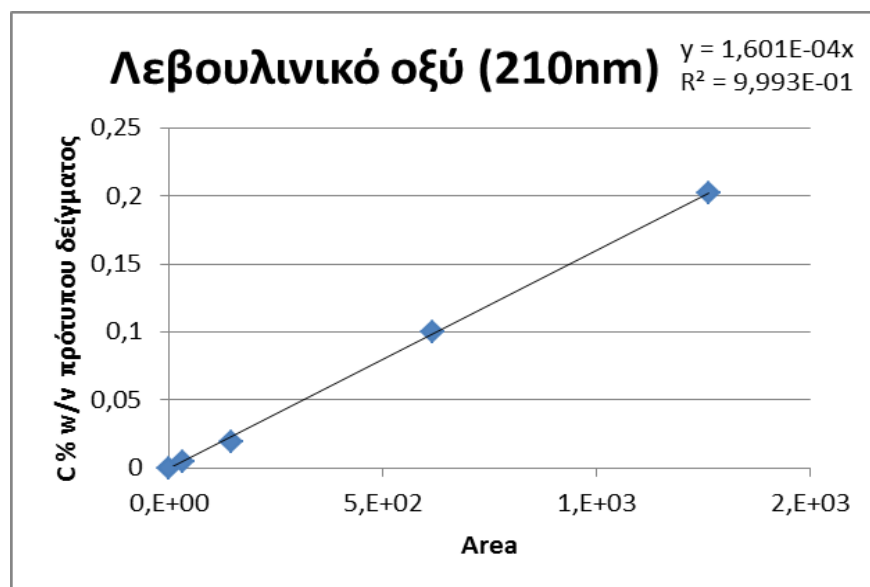
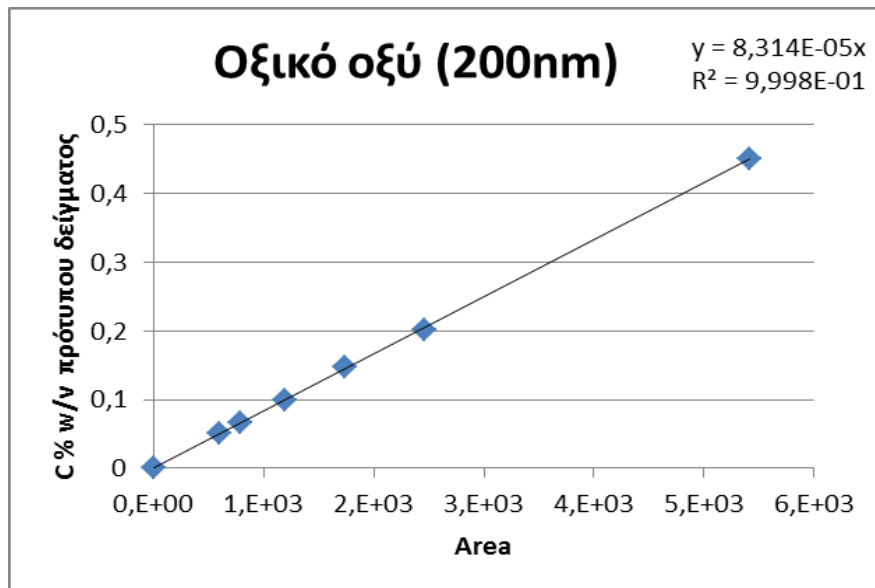
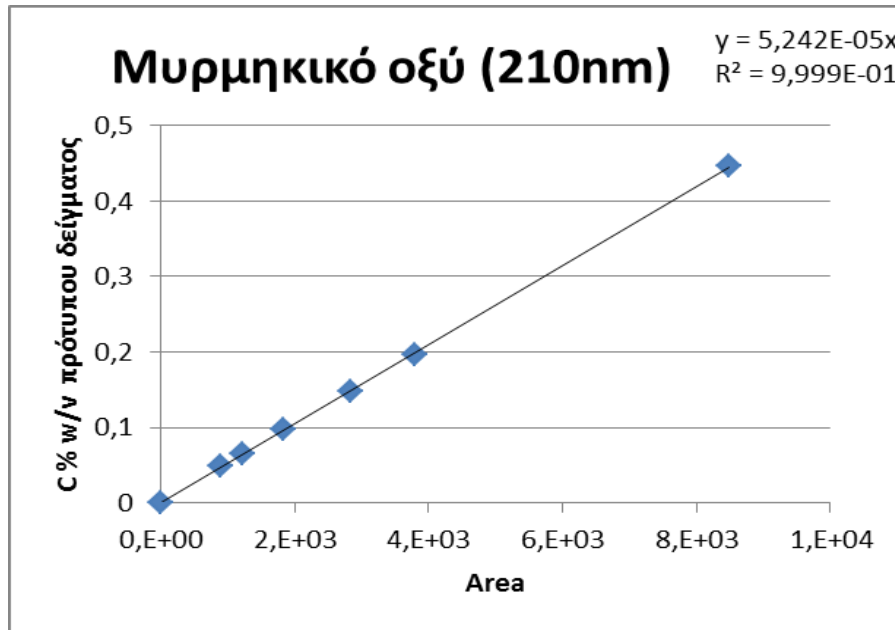
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΤΩΝ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΓΙΑ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ RI ΚΑΙ UV

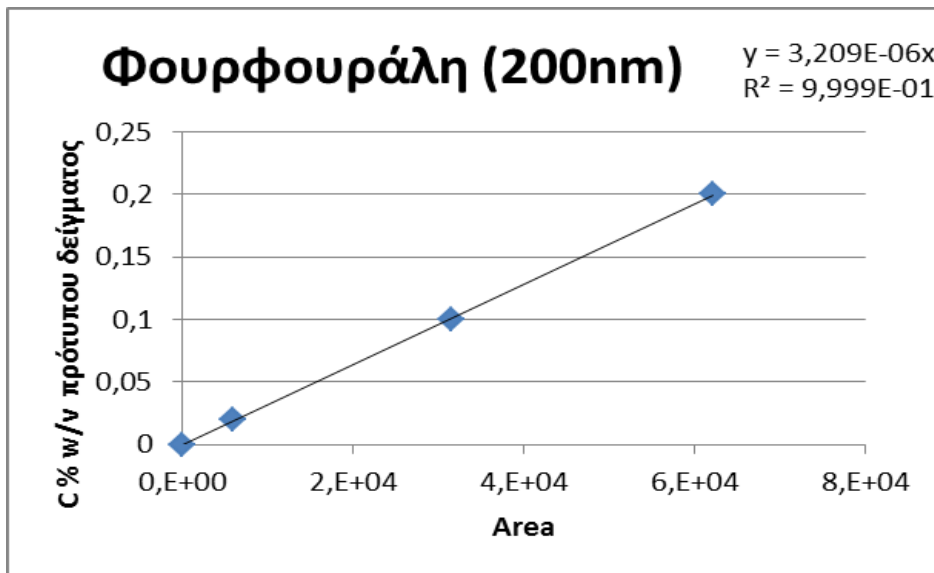
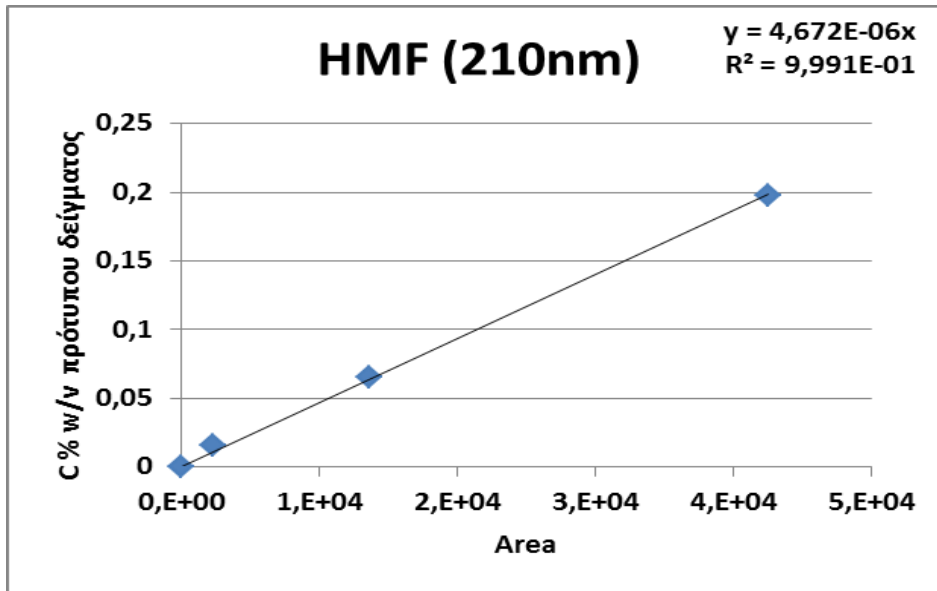












Πειραματικά δεδομένα θερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας σε ήπιες συνθήκες ¹

Συγκέντρωση ουσίας στο υγρό προϊόν (mg/ml)														
No	Περιγραφή Πειράματος	Κελλοτριόζη	Κελλοβιόζη	Γλυκόζη	Ξυλόζη	Ξυλόζη+	Μυρμηκικό Οξύ	Οξικό Οξύ	Λεβουλιλικό Οξύ *	Λεβουλιλικό Οξύ**	HMF	Φουρφουράλη	TOC	TRS
169	A.K 180C X.K κριθάρι	1,31	0,12	0,11	0,22	0,37	0,24	0,83	0,14	0,08	0,01	0,04	3,47	1,35
164	0.25h-180C X.K κριθάρι		0,27	0,16	0,27	0,43	0,37	0,86	0,00	0,11	0,02	0,10	4,98	1,97
170	1h-180C X.K κριθάρι		0,17	0,13	0,54	0,73	0,59	1,13	0,15	0,16	0,03	0,22	6,01	5,09
172 kat	A.K 180C κριθάρι Aberlyst		0,14	0,27	0,41	0,59	0,23	0,67	0,02	0,02	0,02	0,05	4,26	2,46
165 kat	0.25h-180C κριθάρι Aberlyst CSP4		0,19	0,18	0,56	0,78	0,52	0,87	0,12	0,14	0,18	0,16	5,65	4,83
171 kat	1h-180C κριθάρι Aberlyst		0,13	0,16	1,30	1,51	0,38	0,96	0,04	0,06	0,09	0,62	7,06	7,06
173 kat	A.K 180C κριθάρι Purolite		0,24	0,25	0,40	0,58	0,32	0,69	0,01	0,01	0,00	0,03	4,58	2,00
166 kat	0,25h-180C κριθάρι Purolite		0,17	0,14	0,45	0,63	0,30	0,63	0,02	0,05	0,03	0,07	5,93	4,48
167kat	6h-180C 1.5% α-κυτταρίνη SBA	1,58	0,06	0,54	0,39	0,43	0,13	0,09	0,04	0,03	0,28	0,37	1,66	1,67
168kat	6h-180C 1.5% βαμβάκι SBA	1,17	0,03	0,07	0,20	0,23	0,33	0,75	0,09	0,10	0,41	1,24	3,39	1,10
174	A.K 180C X.K Βαμβάκι Αλκαλικά επ.		0,00	0,00	0,10	0,13	0,28	0,18		0,07	0,01	0,00	3,38	0,17
175	0.25h-180C X.K Βαμβάκι Αλκαλικά Επ.		0,03	0,00	0,08	0,10	0,31	0,20		0,11	0,00	0,00	4,29	0,36
176	0.25h-180C Βαμβάκι Αλκαλικά Επ. Amberlyst		0,00	0,04	0,13	0,16	0,26	0,14		0,05	0,00	0,00	5,60	1,02
177	0.25h-180C Βαμβάκι Αλκαλικά Επ. Purolite		0,00	0,04	0,06	0,13	0,31	0,09		0,05	0,01	0,00	5,54	1,00
179	0.25 180C X.K Βαμβάκι Milox		0,29	0,56	1,76	0,00	1,50	0,62		0,00	0,05	0,33	4,93	1,13
178	0.25h-180C Βαμβάκι Milox Amberlyst CSP3		0,27	1,37	2,33	0,00	1,77	0,81		0,00	0,05	0,38	6,57	6,02

¹ Στον παραπάνω πίνακα, παραθέτονται παραπάνω ουσίες από ότι στα διαγράμματα. Το Ξυλόζη+ είναι η συγκέντρωση της Ξυλόζης στην οποία έβγαине μια επικαλυπτόμενη κορυφή στα διαγράμματα του υγρού χρωματογράφου υψηλής πίεσης, οπότε κρίθηκε δόκιμο να προστεθεί γιατί αποτελεί μια πανομοιότυπη ουσία με την Ξυλόζη. Το λεβουλιλικό οξύ * και λεβουλιλικό οξύ** είναι δύο διαφορετικές κορυφές που εμφανίζονταν στα διαγράμματα και καμία από τις δύο δεν ταυτίζονταν με το χρόνο έκλουσης της ουσίας. Για αυτό επιλέχθηκε να παρουσιαστούν κι οι δύο αλλά στα διαγράμματα να αναπαρασταθεί το λεβουλιλικό οξύ** καθώς ήταν πιο αντιπροσωπευτικές οι τιμές του.

Πειραματικά δεδομένα θερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας σε ήπιες συνθήκες

g παραγόμενης ουσίας/100 g ξηρής βιομάζας														
No	Περιγραφή Πειράματος	Κελλοτριόζη	Κελλοβιόζη	Γλυκόζη	Ξυλόζη	Ξυλόζη+	Μυρμηκικό Οξύ	Οξικό Οξύ	Λεβουλιλικό Οξύ *	Λεβουλιλικό Οξύ**	HMF	Φουρφουράλη	TOC	TRS
169	A.K 180C X.K κριθάρι	2,68	0,25	0,22	0,45	0,75	0,48	1,70	0,28	0,17	0,01	0,07	7,09	2,75
164	0.25h-180C X.K κριθάρι		0,55	0,32	0,55	0,88	0,75	1,76	0,00	0,22	0,03	0,21	10,16	4,03
170	1h-180C X.K κριθάρι		0,34	0,26	1,09	1,50	1,21	2,31	0,31	0,32	0,07	0,45	12,27	10,38
172 kat	A.K 180C κριθάρι Aberlyst		0,29	0,54	0,83	1,20	0,47	1,37	0,04	0,05	0,05	0,11	8,68	5,03
165 kat	0.25h-180C κριθάρι Aberlyst CSP4		0,38	0,37	1,13	1,58	1,07	1,77	0,25	0,29	0,37	0,32	11,52	9,86
171 kat	1h-180C κριθάρι Aberlyst		0,27	0,32	2,66	3,07	0,78	1,96	0,07	0,13	0,18	1,26	14,41	14,42
173 kat	A.K 180C κριθάρι Purolite		0,48	0,50	0,81	1,18	0,65	1,40	0,02	0,03	0,00	0,07	9,35	4,09
166 kat	0,25h-180C κριθάρι Purolite		0,35	0,29	0,92	1,28	0,60	1,28	0,04	0,10	0,06	0,13	12,10	9,14
167kat	6h-180C 1.5% α-κυτταρίνη SBA	10,54	0,39	3,59	2,59	2,83	0,87	0,57	0,24	0,19	1,85	2,49	11,08	11,15
168kat	6h-180C 1.5% βαμβάκι SBA	7,79	0,22	0,47	1,36	1,55	2,19	4,97	0,58	0,65	2,74	8,24	22,60	7,33
174	A.K 180C X.K Βαμβάκι Αλκαλικά επ.			0,00	0,20	0,26	0,57	0,37		0,15	0,03	0,01	6,91	0,34
175	0.25h-180C X.K Βαμβάκι Αλκαλικά Επ.		0,07	0,00	0,16	0,21	0,63	0,40		0,23	0,01		8,76	0,74
176	0.25h-180C Βαμβάκι Αλκαλικά Επ. Amberlyst			0,08	0,27	0,32	0,53	0,29		0,11	0,00		11,43	2,08
177	0.25h-180C Βαμβάκι Αλκαλικά Επ. Purolite			0,09	0,13	0,27	0,64	0,18		0,10	0,02		11,30	2,04
179	0.25 180C X.K Βαμβάκι Milox		0,59	1,14	3,60		3,06	1,26		0,00	0,10	0,68	10,06	2,31
178	0.25h-180C Βαμβάκι Milox Amberlyst CSP3		0,55	2,80	4,76		3,62	1,64		0,00	0,11	0,78	13,42	12,29
169	A.K 180C X.K κριθάρι	2,68	0,25	0,22	0,45	0,75	0,48	1,70	0,28	0,17	0,01	0,07	7,09	2,75

Πειραματικά δεδομένα θερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης στελεχών βαμβακιού σε ήπιες συνθήκες

Συγκέντρωση ουσίας στο υγρό προϊόν (mg/ml)

No	Περιγραφή Πειράματος	Κελλοτριόζη	Κελλοβιόζη	Γλυκόζη	Ξυλόζη	Ξυλόζη+	Μυρμηκικό Οξύ	Οξικό Οξύ	Λεβουλιλικό Οξύ*	Λεβουλιλικό Οξύ**	HMF	Φουρφουράλη	TOC	TRS
132	A-K-160C		0,07	0,19	0,28	0,34	0,21	0,29		0,02			2,85	0,97
133	1h-160C		0,12	0,20	0,39	0,49	0,41	0,70	0,02	0,11	0,07	0,02	4,89	1,80
140	3h-160C			0,20	0,60	0,70	0,64	1,37	0,04	0,20	0,10	0,08	6,80	3,21
134	A-K-170C		0,08	0,24	0,31	0,37	0,21	0,35	0,01	0,04	0,03	0,01	3,26	1,00
146	0.5h-170C		0,12	0,18	0,35	0,45	0,34	0,61	0,02	0,07	0,05	0,04	4,92	2,04
135	1h-170C			0,23	0,52	0,64	0,46	1,12		0,12	0,07	0,10	6,00	3,43
141	3h-170C			0,23	1,03	1,20	0,79	1,74		0,19	0,14	0,49	7,14	4,03
136	A-K-180C			0,30	0,37	0,44	0,38	0,55	0,05	0,08	0,05	0,02	4,45	1,86
144	0.25h-180C			0,17	0,43	0,53	0,44	0,87		0,12	0,06	0,07	5,40	2,42
145	0.5h-180C			0,18	0,53	0,62	0,53	1,08	0,06	0,11	0,07	0,12	6,59	3,85
153	1h-180C			0,21	0,81	0,93	0,75	1,57	0,09	0,18	0,11	0,28	6,38	4,09
142	3h-180C		0,14	0,22	0,90	1,02	0,75	1,64		0,17	0,17	0,76	6,93	4,31
154	6h-180C		0,10	0,18	0,37	0,42	0,90	1,80		0,25	0,30	0,82	5,63	2,81
139	A-K-190C		0,00	0,17	0,48	0,56	0,65	1,02	0,03	0,13	0,06	0,08	7,12	3,24
138	1h-190C		0,16	0,22	0,90	1,02	0,78	1,60		0,24	0,16	0,62	6,05	3,40
143	3h-190C		0,10	0,19	0,44	0,52	1,17	2,33		0,33	0,32	0,93	5,72	2,03
149	A-K-180C Amberlyst			0,35	0,55	0,64	0,36	0,43	0,02	0,09	0,06	0,06	4,57	2,67
162	0,25h-180C Amberlyst			0,18	0,63	0,78	0,46	0,61	0,13	0,17	0,05	0,07	4,99	4,93
151	1h-180C Amberlyst			0,27	1,06	1,19	0,43	0,89		0,09	0,11	0,30	5,58	4,56
150	A-K-180C Purolite CT275			0,27	0,51	0,60	0,39	0,48	0,03	0,11	0,05	0,03	5,22	2,67
159	0,25h-180C Purolite CT275			0,25	0,71	0,85	0,37	0,68	0,06	0,10	0,08	0,11	6,89	4,68
152	1h-180C Purolite CT275			0,28	1,15	1,34	0,50	1,14	0,08	0,13	0,13	0,36	6,64	5,34
147	6h-180C Amberlyst		0,06	0,11	0,24	0,27	0,24	0,57	0,02	0,08	0,16	0,39	2,88	1,17
148	6h-180C Purolite CT275		0,04	0,10	0,23	0,27	0,28	0,61	0,03	0,09	0,17	0,44	2,75	1,31
132	A-K-160C		0,07	0,19	0,28	0,34	0,21	0,29		0,02	0,00	0,00	2,85	0,97
133	1h-160C		0,12	0,20	0,39	0,49	0,41	0,70	0,02	0,11	0,07	0,02	4,89	1,80

Ολικά g/100 g υλικού ανά πείραμα

No	Περιγραφή Πειράματος	Κελλοτριόζη	Κελλοβιόζη	Γλυκόζη	Ξυλόζη	Ξυλόζη+	Μυρμηκικό Οξύ	Οξικό Οξύ	Λεβουλιλικό Οξύ *	Λεβουλιλικό Οξύ**	HMF	Φουρφουράλη	TOC	TRS
132	A-K-160C		0,14	0,39	0,57	0,69	0,42	0,59	0,00	0,04	0,00	0,00	5,81	1,98
133	1h-160C		0,25	0,41	0,81	1,01	0,83	1,42	0,05	0,22	0,14	0,03	9,99	3,68
140	3h-160C		0,00	0,42	1,23	1,42	1,31	2,79	0,07	0,41	0,20	0,17	13,87	6,55
134	A-K-170C		0,17	0,50	0,63	0,77	0,42	0,72	0,03	0,09	0,07	0,02	6,65	2,04
146	0.5h-170C		0,24	0,37	0,72	0,92	0,69	1,25	0,04	0,14	0,10	0,09	10,04	4,17
135	1h-170C			0,47	1,07	1,30	0,93	2,29	0,00	0,25	0,13	0,20	12,24	7,00
141	3h-170C			0,46	2,10	2,45	1,61	3,55	0,00	0,39	0,29	1,00	14,56	8,23
136	A-K-180C			0,62	0,75	0,89	0,79	1,13	0,10	0,16	0,10	0,05	9,09	3,79
144	0.25h-180C			0,34	0,88	1,08	0,90	1,77	0,00	0,24	0,12	0,15	11,03	4,93
145	0.5h-180C			0,36	1,09	1,27	1,08	2,21	0,12	0,23	0,13	0,24	13,45	7,87
153	1h-180C			0,42	1,66	1,89	1,54	3,20	0,18	0,37	0,22	0,57	13,02	8,35
142	3h-180C		0,29	0,45	1,84	2,07	1,52	3,36		0,34	0,35	1,54	14,15	8,80
154	6h-180C		0,20	0,37	0,75	0,85	1,84	3,67		0,50	0,61	1,67	11,50	5,73
139	A-K-190C			0,36	0,98	1,14	1,32	2,08	0,06	0,27	0,12	0,17	14,52	6,62
138	1h-190C		0,32	0,45	1,84	2,08	1,59	3,26		0,48	0,34	1,27	12,35	6,93
143	3h-190C		0,19	0,38	0,89	1,06	2,38	4,75		0,68	0,65	1,90	11,67	4,14
149	A-K-180C Amberlyst			0,71	1,13	1,31	0,73	0,87	0,03	0,18	0,11	0,11	9,33	5,45
162	0,25h-180C Amberlyst			0,38	1,28	1,58	0,94	1,25	0,26	0,34	0,09	0,15	10,19	10,06
151	1h-180C Amberlyst			0,56	2,16	2,43	0,89	1,83	0,00	0,19	0,23	0,62	11,38	9,31
150	A-K-180C Purolite CT275			0,55	1,05	1,22	0,79	0,98	0,06	0,22	0,11	0,06	10,66	5,45
159	0,25h-180C Purolite CT275			0,50	1,44	1,73	0,75	1,39	0,13	0,21	0,16	0,22	14,05	9,55
152	1h-180C Purolite CT275			0,57	2,34	2,73	1,02	2,33	0,16	0,26	0,26	0,73	13,56	10,89
147	6h-180C Amberlyst		0,12	0,22	0,48	0,56	0,50	1,15	0,05	0,17	0,34	0,80	5,88	2,39
148	6h-180C Purolite CT275		0,08	0,19	0,48	0,56	0,58	1,24	0,06	0,18	0,34	0,90	5,62	2,68
132	A-K-160C		0,14	0,39	0,57	0,69	0,42	0,59		0,04	0,00	0,00	5,81	1,98
133	1h-160C		0,25	0,41	0,81	1,01	0,83	1,42	0,05	0,22	0,14	0,03	9,99	3,68

Πειραματικά δεδομένα θερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης στελεχών καλαμποκιού σε ήπιες συνθήκες²

Συγκέντρωση ουσίας στο υγρό προϊόν (mg/ml)														
No	Περιγραφή Πειράματος	Κελλοτριόζη	Κελλοβιόζη	Γλυκόζη	Ξυλόζη	Ξυλόζη+	Μυρμηκικό Οξύ	Οξικό Οξύ	Λεβουλινικό Οξύ *	Λεβουλινικό Οξύ**	HMF	Φουρφουράλη	TOC	TRS
163	0,25h-180C Καλαμπόκι		0,13	0,15	0,29	0,44	0,33	0,77		0,03	0,02	0,03	4,99	4,93
157	1h-180C Καλαμπόκι			0,17	0,94	1,18	0,48	1,28		0,17	0,16	0,41	7,16	6,48
160	0.25h-180C Καλαμπόκι Purolite CT273			0,33	1,40	1,60	0,36	0,66		0,00	0,03	0,10	6,85	7,80
155	1h-180C Καλαμπόκι Purolite CT273			0,46	3,14	3,54	0,39	1,06	0,08	0,17	0,14	0,40	7,34	9,56
161	0.25h-180C Καλαμπόκι Amberlyst CSP3			0,25	1,44	1,60	0,27	0,53	0,03	0,04	0,09	0,19	7,12	9,05
158	1h-180C Καλαμπόκι Amberlyst CSP3			0,58	3,57	4,02	0,41	1,12	0,08	0,11	0,14	0,97	7,62	9,81

*

² Τα πειράματα βαμβακιού και καλαμποκιού, όπως και αυτά της α-κυτταρίνης πραγματοποιήθηκαν σε προηγούμενη διπλωματική, αλλά τα δείγματα αναλύθηκαν εκ νέου με τον Υγρό Χρωματογράφο Υψηλής Πίεσης, AGILENT TECHNOLOGIES, Model 1260 Infinity LC VL και με στήλη Hi-Plex H διαστάσεων 300x7.7mm και ανιχνευτή RID και UV-vis

Πειραματικά δεδομένα θερμικής και καταλυτικής υδρόλυσης στελεχών καλαμποκιού σε ήπιες συνθήκες

Ολικά g/100 g υλικού ανά πείραμα

No	Περιγραφή Πειράματος	Κελλοτριόζη	Κελλοβιόζη	Γλυκόζη	Ξυλόζη	Ξυλόζη+	Μυρμηκικό Οξύ	Οξικό Οξύ	Λεβουλιλικό Οξύ *	Λεβουλιλικό Οξύ**	HMF	Φουρφουράλη	TOC	TRS
163	0,25h-180C Καλαμπόκι		0,26	0,31	0,59	0,89	0,67	1,58		0,07	0,04	0,05	10,19	10,06
157	1h-180C Καλαμπόκι			0,35	1,92	2,40	0,97	2,62		0,35	0,32	0,83	14,62	13,22
160	0.25h-180C Καλαμπόκι Purolite CT273			0,67	2,86	3,26	0,74	1,35		0,00	0,05	0,20	13,98	15,91
155	1h-180C Καλαμπόκι Purolite CT273			0,94	6,42	7,22	0,80	2,17	0,15	0,34	0,29	0,83	14,98	19,51
161	0.25h-180C Καλαμπόκι Amberlyst CSP3			0,50	2,94	3,26	0,55	1,08	0,06	0,08	0,18	0,39	14,53	18,46
158	1h-180C Καλαμπόκι Amberlyst CSP3			1,19	7,28	8,20	0,83	2,29	0,16	0,22	0,29	1,98	15,55	20,02

Πειραματικά δεδομένα θερμικής υδρόλυσης α-κυτταρίνης σε ήπιες συνθήκες

Συγκέντρωση ουσίας στο υγρό προϊόν (mg/ml)

T	Χρόνος	Κελλοτριόζη	Κελλοβιόζη	Γλυκόζη	Ξυλόζη	Ξυλόζη+	Μυρμηκικό οξύ	Οξικό οξύ	Λεβουλιλικό οξύ*	Λεβουλιλικό οξύ**	HMF	Φουρφουράλη	TOC	TRS
160	0		0,007	0,013	0,019	0,025	0,010	0,012			0,005	0,004	0,162	
160	0,25			0,011	0,016	0,019	0,013	0,000			0,001	0,001	0,218	0,144
160	0,5			0,009	0,022	0,024	0,021	0,018			0,001	0,001	0,248	0,194
160	1			0,010	0,047	0,051	0,017	0,007			0,001	0,003	0,353	0,390
170	0			0,007	0,018	0,021	0,022	0,012			0,002	0,002	0,223	
170	0,25			0,014	0,030	0,035	0,029	0,018			0,002	0,002	0,257	0,247
170	0,5			0,022	0,069	0,079	0,068	0,039	0,026		0,003	0,005	0,381	0,465
170	1			0,016	0,128	0,136	0,045				0,006	0,007	0,529	0,788
170	3	4,042	0,076	0,127	0,722	0,767	0,078				0,034	0,071	0,956	1,460
170	18	5,090	0,152	0,730	0,403	0,442	0,148	0,134	0,037		0,358	0,415	1,797	2,255
180	0	1,911		0,015	0,037	0,044	0,046	0,039	0,000		0,003	0,004	0,303	
180	0,25	4,235		0,018	0,082	0,093	0,053	0,048	0,039		0,002	0,009	0,479	0,591
180	0,5	6,836		0,028	0,157	0,173	0,047		0,015		0,007	0,007	0,617	0,905
180	3	4,443	0,106	0,251	0,694	0,750	0,096	0,052	0,006	0,026	0,082	0,185	1,258	1,685
180	6	2,461	0,095	0,809	0,656	0,702	0,132	0,105	0,025	0,049	0,277	0,339	1,546	2,405
180	18	0,935	0,033	0,759	0,192	0,211	0,197	0,048	0,000	0,064	0,581	0,487	2,284	2,854
190	0	3,783		0,014	0,064	0,069	0,035		0,012	0,017	0,000	0,000	0,470	
190	0,25	7,774		0,029	0,165	0,182	0,091		0,031		0,017	0,011	0,662	0,963
190	0,5	7,903	0,035	0,051	0,329	0,356	0,034	0,044			0,009	0,054	0,805	1,056
190	1	5,950	0,051	0,075	0,458	0,499	0,059		0,027		0,029	0,070	0,924	1,341
190	3	3,079	0,102	0,535	0,563	0,608	0,119	0,063	0,020	0,026	0,236	0,317	1,498	1,992
190	6	1,075	0,050	0,675	0,306	0,333	0,193	0,139		0,056	0,480	0,414	2,034	2,226
190	18	1,305	0,048	0,867	0,128	0,162	0,311	0,155		0,191	0,703	0,415	2,938	3,467

Πειραματικά δεδομένα θερμικής υδρόλυσης α-κυτταρίνης σε ήπιες συνθήκες και ατμόσφαιρα N₂

Συγκέντρωση ουσίας στο υγρό προϊόν (mg/ml)												
T	Χρόνος	Κελλοτριόζη	Κελλοβιόζη	Γλυκόζη	Ξυλόζη	Ξυλόζη+	Μυρμηκικό οξύ	Οξικό οξύ	Λεβουλιλικό οξύ*	Λεβουλιλικό οξύ**	HMF	Φουρφουράλη
160	0			0,002	0,002						0,004	0,009
160	0,25				0,012	0,014	0,021	0,005				0,010
160	3			0,006	0,043	0,046	0,018	0,010			0,003	0,010
160	18	3,669	0,070	0,110	0,348	0,389	0,104	0,040		0,035	0,077	0,197
170	0			0,007	0,011	0,015					0,002	0,005
170	0,25			0,005	0,020	0,016	0,021	0,009			0,005	0,002
170	3			0,020	0,116	0,1284	0,050	0,032		0,018	0,008	0,031
170	18	0,029	0,090	0,325	0,319	0,365	0,153	0,063		0,057	0,280	0,263
180	0			0,010	0,016	0,018	0,018	0,004			0,003	0,006
180	0,25		0,004	0,021	0,023	0,023	0,009	0,008	0,011	0,001	0,002	0,008
180	3	4,409	0,060	0,077	0,443	0,479	0,069	0,045			0,052	0,139
180	6	3,590		0,274	0,377	0,417	0,106	0,062	0,022	0,028	0,173	0,232
180	18	1,072	0,040	0,338	0,165	0,197	0,198	0,078		0,068	0,516	0,438
190	0			0,003	0,015	0,016	0,022	0,024	0,004	0,008	0,003	0,006
190	0,25			0,012	0,048	0,055	0,031	0,032			0,003	0,012
190	3		0,119	0,326	0,504	0,556	0,154	0,058		0,049	0,195	0,358
190	18	1,134	0,035	0,488	0,094	0,117	0,192	0,068	0,062	0,047	0,603	0,374

Πειραματικά δεδομένα επανακτήσεων ετερογενούς καταλυτικής υδρόλυσης α-κυτταρίνης σε ήπιες συνθήκες

Συγκέντρωση ουσίας στο υγρό προϊόν (mg/ml)

Περιγραφή Πειράματος	Κελλοτριόζη	Κελλοβιόζη	Γλυκόζη	Ξυλόζη	Ξυλόζη+	Μυρμηκικό οξύ	Οξικό οξύ	Λεβουλικό οξύ*	Λεβουλικό οξύ**	HMF	Φουρφουράλη
18h-180C (3η επ.)			0,002	0,002						0,004	0,009
18h-180C κυτ. π.64, π.69				0,012	0,014	0,021	0,005				0,010
18h-190C (1η επ.)			0,006	0,043	0,046	0,018	0,010			0,003	0,010
18h-190C κυτ π.28, π.29	3,669	0,070	0,110	0,348	0,389	0,104	0,040		0,035	0,077	0,197
6h-180C 5% α-κυτταρίνη			0,007	0,011	0,015					0,002	0,005
6h-180 5% κυτ, π.39			0,005	0,020	0,016	0,021	0,009			0,005	0,002
6h-180C 10% α-κυτταρίνη			0,020	0,116	0,1284	0,050185	0,032		0,018	0,008	0,031
6h-180 10% κυτ, π.44	0,029	0,090	0,325	0,319	0,365	0,153	0,063		0,057	0,280	0,263

Πειραματικά δεδομένα ετερογενούς καταλυτικής υδρόλυσης α-κυτταρίνης σε ήπιες συνθήκες

Περιγραφή Πειράματος	Συγκέντρωση ουσίας στο υγρό προϊόν (mg/ml)										
	Κελλοτριόζη	Κελλοβιόζη	Γλυκόζη	Ξυλόζη	Μυρμηκικό οξύ	Οξικό οξύ	Λεβουλιλικό οξύ	HMF	Φουρφουράλη	TOC	TRS
6h-180 X.K AVG	2,46	0,09	0,81	0,66	0,13	0,10	0,05	0,28	0,34	1,55	2,40
Amberlyst CSP3	1,46	0,07	2,18	0,83	0,22	0,13	0,17	0,28	0,38	2,83	4,26
Purolite CT275	0,94	0,04	1,17	0,54	0,17	0,10	0,14	0,17	0,36	2,40	3,26
Purolite MTBE	1,44	0,06	1,19	0,46	0,26	0,16	0,21	0,16	0,31	1,88	3,64
Lewatit GF 101	1,46	0,05	0,88	0,41	0,16	0,11	0,11	0,15	0,25	2,30	2,84
0.5M H2SO4 sap C-27 (70C)	5,70	0,18	0,55	0,43	0,19	0,12	0,05	0,33	0,19	2,04	2,36
2M H2SO4 SAP C-27 (70C)	3,03	0,10	0,67	0,56	0,12	0,08	0,02	0,27	0,14	1,89	2,83
0.1M H2SO4 Diabond-G (70C)	1,78	0,07	1,09	0,38	0,19	0,10	0,07	0,60	0,50	2,85	3,65
2M H2SO4 Diabond_G (70C)	1,84	0,07	0,86	0,35	0,19	0,12	0,08	0,49	0,15	2,47	3,59
20% H2SO4 Diabond_G (80C)	2,14	0,07	0,81	0,39	0,15	0,09	0,05	0,39	0,39	1,93	2,47
2M H2SO4 Diabond_G (80C)	1,84	0,07	0,86	0,35	0,19	0,12	0,08	0,49	0,15	2,47	3,59
Ultra-Stable-Y (άψητος)	3,17	0,08	0,17	0,19	0,11	0,05	0,03	0,15	0,25	1,26	12,20
Ultra-Stable-Y	3,31	0,08	0,15	0,18	0,14	0,08	0,04	0,14	0,19	1,22	11,30
Zeolite-Y	5,82	0,04	0,11	0,18	0,15	0,07	0,03	0,06	0,10	0,90	0,57
SBA	1,58	0,06	0,54	0,39	0,13	0,09	0,03	0,28	0,37	1,66	1,67

Βιβλιογραφία

1. **Héctor A. Ruiza, Daniel P. Silvab, Denise S. Ruzeneb, Luis F. Limaa, António A. Vicentea, José A. Teixeiraa.** Bioethanol production from hydrothermal pretreated wheat straw by a flocculating *Saccharomyces cerevisiae* strain – Effect of process conditions. 2011.
2. **Mohammad J. Taherzadeh 1, * and Keikhosro Karimi 1,2.** Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review. 2008.
3. **Καλλιόπη, Αβραμίδου.** Όξινη υδρόλυση κυτταρίνης και λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας με τη χρήση στερεών καταλυτών (Διπλωματική εργασία). Θεσσαλονίκη : s.n., 2013.
4. **P.Ligero, A. Vega , J.J.Villaverde.** Delignification of *Miscanthus × Giganteus* by the Milox process. Coruña, Spain : s.n., 2009.
5. **Σίτρα, Αικατερίνης Στεφανίας.** Πειραματική μελέτη όξινης επεξεργασίας λιγνοκυτταρινούχων υλικών για την παραγωγή καυσίμων δεύτερης γενιάς. Χανιά : s.n., 2012.
6. **Γεώργιο, Καργάκη.** Συντήρηση και προβλήματα λειτουργίας Συστημάτων υγρής χρωματογραφίας (HPLC), διπλωματική εργασία. Ηράκλειο : s.n., 2004.
7. **Ισμήνη, Μουσταφέλου.** Θερμική και Καταλυτική Υδρόλυση α-Κυτταρίνης (Διπλωματική Εργασία). 2014.
8. **Κώστας, Νίκος.** Θερμική και Καταλυτική Υδρόλυση α-Κυτταρίνης (Διπλωματική εργασία). Αθήνα : s.n., 2014.
9. **agilent.com.** [Ηλεκτρονικό] Agilent, 2010. [Παραπομπή: Σεπτέμβριος 11 2015.] http://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/public/G1311-90300_QuaternarySystem_ebook.pdf.
10. **Stephen Ball, Stephen Bullock, Linda Lloyd.** Agilent Hi-Plex Columns - Applications Compendium. [Ηλεκτρονικό] www.agilent.com/chem/hi-plex.
11. **ΕΜΠ, Εργ. ΒΙΟΤ, ΤΧΔ.** Επιστημονική αναφορά προτεινόμενης διεργασίας για την υδροθερμική κατεργασία βιομάζας Π2.1. Έργο SIMPLE – ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΑ 2011. 2015.
12. **Haibo Zhao, Ja Hun Kwak , Yong Wang , James A. Franz , John M. White , Johnathan E. Holladay.** Effects of Crystallinity on Dilute Acid Hydrolysis of Cellulose by Cellulose Ball-Milling Study. *Energy Fuels*. 2006, Τόμ. 2, 20, σσ. 807-811.
13. **Paolo Calvini, Andrea Gorassini, Antonio Luigi Merlani.** On the kinetics of cellulose degradation: looking beyond the pseudo zero order rate equation. *Cellulose*. 2008. σσ. σσ. 193–203.
14. *Potential use of biomass bottom ash as alternative construction material: Conflictive chemical parameters according to technical regulations.* **Hinojosaa, M.J.R.,A.P. Galvín, F. Agrela, M. Perianes, A. Barbudo.** 2014,128, *Fuel*, σσ. σσ. 248-259.

