

---

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

*ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:*

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΖΥΜΩΣΙΜΩΝ ΣΑΚΧΑΡΩΝ**  
**ΑΠΟ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΓΙΑ**  
**ΚΑΥΣΙΜΗ ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗ**

**ΜΠΕΘΑΝΗΣ ΔΗΜΗΤΡΗΣ**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

**Δρ ΘΕΟΧΑΡΗΣ ΤΣΟΥΤΣΟΣ** (Επιβλέπων)  
**Δρ ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΑΛΟΓΕΡΑΚΗΣ**  
**Δρ ΙΩΑΝΝΗΣ ΠΟΛΥΡΑΚΗΣ**

Χανιά, Ιούνιος 2006

---

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι σύγχρονες ενεργειακές απαιτήσεις και η σταθερή μείωση των αποθεμάτων πετρελαίου, δημιουργούν την επιτακτική ανάγκη για ανεύρεση οικονομικών και αποδοτικών εναλλακτικών πηγών ενέργειας. Οι αξιοποίηση της βιομάζας είναι ένας πολλά υποσχόμενος τομέας, καθώς τα ποσά ενέργειας που είναι δεσμευμένα στη δομή της είναι τεράστια. Τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά (ΛΚΥ) είναι τμήμα της βιομάζας το οποίο βρίσκεται σε μεγάλη αφθονία και η χρήση τους για παραγωγή καυσίμων είναι ευρέως διαδεδομένη. Η υδρόλυση των υλικών αυτών, είτε ενζυμική είτε όξινη, απελευθερώνει σάκχαρα τα οποία μέσω αλκοολικής ζύμωσης σε κατάλληλες καλλιέργειες παράγουν καύσιμη αιθανόλη, συχνά αναφερόμενη ως βιοαιθανόλη, που είναι αποδοτικό και «καθαρό» καύσιμο. Στην εργασία αυτή έγινε μελέτη της παραγωγής ζυμώσιμων διαλυμάτων σακχάρων για παραγωγή αιθανόλης.

Σε πρώτο στάδιο έγινε βιβλιογραφική έρευνα του θέματος. Επιλέχθηκε η διεργασία της όξινης υδρόλυσης με χρήση αραιού  $H_2SO_4$ . Αναζητήθηκαν κατάλληλα ΛΚΥ ως υποστρώματα της υδρόλυσης, τα οποία να έχουν υψηλή απόδοση σε σάκχαρα και να βρίσκονται σε αφθονία στον ελλαδικό χώρο ώστε να είναι και οικονομικά υλοποιήσιμη η αξιοποίησή τους. Η τελική επιλογή ήταν 3 διαφορετικά υλικά, το στέλεχος καλαμποκιού (corn stover), το άχυρο σίτου (wheat straw) και τα υπολείμματα σκληρού ξύλου (hardwood). Έγινε επιλογή των συνθηκών της υδρόλυσης των υλικών με βάση την διεθνή βιβλιογραφία και επιλέξαμε την μελέτη της διεργασίας σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch) και σε αντιδραστήρα συνεχούς έργου και συνεχούς ανάδευσης (cstr). Δημιουργήσαμε κώδικα σε γλώσσα προγραμματισμού MATLAB 7.1 και κάναμε προσομοίωση της διεργασίας για κάθε υλικό σε κάθε αντιδραστήρα. Η προσομοίωση έγινε σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (100 – 240 °C) και συγκεντρώσεων οξέος (0,5 – 3,0 %w/w) με πρωταρχικό στόχο την διερεύνηση της συμπεριφοράς των τμημάτων των πεντοζάνων και εξοζάνων κάθε υλικού, σε διάφορες συνθήκες. Διαπιστώθηκε πως η παραλαβή διαλυμάτων πλούσιων σε σάκχαρα απαιτούσε τον σχεδιασμό της διεργασίας σε 2 στάδια καθώς οι πεντόζες σχηματίζονται σε ηπιότερες συνθήκες από τις εξόζες και πως η καταστροφή των σακχάρων γίνεται πολύ έντονη αν δεν σχεδιαστεί προσεκτικά ο χρόνος παραλαβής τους, μέθοδος που χρησιμοποιείται

συχνά. Στο δεύτερο στάδιο προσομοίωσης έγιναν επιπλέον δοκιμές στις περιοχές που παρουσίαζαν υψηλές συγκεντρώσεις σακχάρων και χαμηλές σε προϊόντα αποδόμησης. Αναζητήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες για κάθε υλικό και σάκχαρο (ξυλόζη και γλυκόζη). Σημειώθηκαν καλές αποδόσεις σε σάκχαρα οι οποίες στις βέλτιστες συνθήκες κυμαίνονταν μεταξύ 85 – 95 % της θεωρητικής για την ξυλόζη, ενώ η γλυκόζη εμφάνιζε μεγαλύτερη διασπορά από 10 έως 55 % της θεωρητικής με τα καλύτερα αποτελέσματα να σημειώνονται για υδρόλυση άχυρου σίτου σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα από την διεθνή βιβλιογραφία γεγονός που επαληθεύει την πληρότητα της μεθόδου και του κώδικα που αναπτύχθηκαν, δίνοντας έτσι ένα εύχρηστο εργαλείο για την μελέτη της διαδικασίας σε στάδιο πριν την πρακτική εφαρμογή. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η μείωση των απαιτούμενων δοκιμών για βέλτιστα αποτελέσματα.

### **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα κ. Θεοχάρη Τσούτσο για την σταθερή συνεργασία μας, καθώς τους φίλους και την οικογένεια μου για την κατανόηση και την στήριξη τους κατά την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1. Εισαγωγή – Βασικές έννοιες.....</b>	<b>σελ 2</b>
1. 1. Εισαγωγή.....	σελ 2
1. 2. Η βιομάζα.....	σελ 3
1. 2. 1. Γενικά στοιχεία.....	σελ 3
1. 2. 2 Σύσταση και δομή.....	σελ 4
α. Κυτταρίνη.....	σελ 6
β. Ημικυτταρίνες, Ολοκυτταρίνη.....	σελ 7
γ. Λιγνίνη .....	σελ 10
δ. Εκχυλίσμα .....	σελ 11
ε. Τέφρα.....	σελ 12
1. 2. 3. Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας.....	σελ 12
<b>2. Αιθανόλη και αλκοολική ζύμωση.....</b>	<b>σελ 15</b>
2. 1. Η αιθανόλη ως καύσιμο.....	σελ 15
2. 1. 1. Γενικά στοιχεία.....	σελ 15
2. 1. 2 Τεχνικά χαρακτηριστικά αιθανόλης.....	σελ 16
2. 2. Παραγωγή αιθανόλης από λιγνοκυτταρινούχα.....	σελ 18
2. 2. 1. Προκατεργασία λιγνοκυτταρινούχων.....	σελ 19
2. 2. 2. Ενζυμική υδρόλυση.....	σελ 21
2. 2. 3. Όξινη υδρόλυση πυκνού οξέος.....	σελ 22
2. 2. 4. Όξινη υδρόλυση αραιού οξέος.....	σελ 23
2. 3. Ζύμωση σακχάρων.....	σελ 24
2. 3. 1. Ζύμωση εξοζών.....	σελ 25
2. 3. 2. Ζύμωση πεντοζών.....	σελ 26
2. 4. Βασικός σκοπός και κατεύθυνση τις διπλωματικής εργασίας.....	σελ 31
<b>3. Μεθοδολογία και παραδοχές διπλωματικής εργασίας.....</b>	<b>σελ 33</b>
3. 1. Εισαγωγή.....	σελ 33
3. 2. Κινητική όξινης υδρόλυσης με χρήση αραιού οξέος.....	σελ 33

3. 2. 1. Κινητική όξινης υδρόλυσης κυτταρίνης.....	σελ 33
3. 2. 2. Κινητική όξινης υδρόλυσης ημικυτταρίνης.....	σελ 36
3. 2. 3. Παραδοχές για την υδρόλυση κατά την διαδικασία προσομοίωσης.....	σελ 37
3. 3. Ο ρόλος των προϊόντων καταστροφής κατά την διαδικασία ζύμωσης.....	σελ 39
3. 3. 1. Ο ρόλος της φουρφουράλης.....	σελ 39
3. 3. 2. ο ρόλος της ΥΜΦ.....	σελ 40
3. 4. Εξισώσεις συγκεντρώσεων σακχάρων.....	σελ 41
3. 4. 1. Εξισώσεις συγκεντρώσεων σε batch αντιδραστήρα ..	σελ 42
3. 4. 2. Εξισώσεις συγκεντρώσεων σε cstr αντιδραστήρα .....	σελ 44
3. 5. Επιλογή υποστρωμάτων.....	σελ 46
3. 6. Μέθοδος προσομοίωσης.....	σελ 50
<b>4. Παρουσίαση αποτελεσμάτων.....</b>	<b>σελ 54</b>
4. 1. Γενικές παρατηρήσεις.....	σελ 54
4. 2. Αποτελέσματα υδρόλυσης corn stover.....	σελ 57
4. 2. 1. Η περίπτωση του αντιδραστήρα batch.....	σελ 57
4. 2. 2. Η περίπτωση του αντιδραστήρα cstr.....	σελ 62
4. 3. Αποτελέσματα υδρόλυσης hardwood.....	σελ 67
4. 3. 1. Η περίπτωση του αντιδραστήρα batch.....	σελ 67
4. 3. 2. Η περίπτωση του αντιδραστήρα cstr.....	σελ 72
4. 4. Αποτελέσματα υδρόλυσης wheat straw.....	σελ 77
4. 4. 1. Η περίπτωση του αντιδραστήρα batch.....	σελ 77
4. 4. 2. Η περίπτωση του αντιδραστήρα cstr.....	σελ 82
<b>5. Σχολιασμός και αξιολόγηση αποτελεσμάτων.....</b>	<b>σελ 88</b>
5. 1. Γενικές παρατηρήσεις.....	σελ 88
5. 2. Σχολιασμός υδρόλυσης corn stover.....	σελ 89
5. 2. 1. Υδρόλυση σε αντιδραστήρα batch.....	σελ 89
5. 2. 2. Υδρόλυση σε αντιδραστήρα cstr.....	σελ 91
5. 3. Σχολιασμός υδρόλυσης hardwood.....	σελ 94

5. 3. 1. Υδρόλυση σε αντιδραστήρα batch.....	σελ 94
5. 3. 2. Υδρόλυση σε αντιδραστήρα cstr.....	σελ 97
5. 4. Σχολιασμός υδρόλυσης wheat straw.....	σελ 99
5. 4. 1. Υδρόλυση σε αντιδραστήρα batch.....	σελ 99
5. 4. 2. Υδρόλυση σε αντιδραστήρα cstr.....	σελ 101
5. 5. Συνολική αξιολόγηση υποστρωμάτων και αντιδραστήρων.....	σελ 104
<b>6. Συμπεράσματα – προτάσεις.....</b>	<b>σελ 109</b>
6. 1. Γενικά συμπεράσματα.....	σελ 109
6. 2. Αποτίμηση μεθοδολογίας.....	σελ 109
6. 3. Προτάσεις για επέκταση της εργασίας.....	σελ 110
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>σελ 113</b>
<b>Παράρτημα.....</b>	<b>σελ 123</b>

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>

Πιν 1.1: Ενεργειακή αξιοποίηση βιομάζας.....	σελ 4
Πιν 1.2: Περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη σε διάφορα αγροτικά κατάλοιπα και απόβλητα.....	σελ 5

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>

Πιν 2.1: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα από την χρήση αιθανόλης ως καύσιμο.....	σελ 18
Πιν 2.2: Δυνατές προκατεργασίες τις βιομάζας.....	σελ 20
Πιν 2. 3: Μικροοργανισμοί που ζυμώνουν πεντόζες.....	σελ 29

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

Πιν 3.1: Στοιχεία παραγωγής καλαμποκιού για την περίοδο 1998-2002.....	σελ 47
Πιν 3.2: Στοιχεία παραγωγής σιταριού για την περίοδο 1998-2002.....	σελ 47
Πιν 3.3: Συνθέσεις υποστρωμάτων.....	σελ 47
Πιν 3.4: Κινητικές υδρόλυσης υποστρωμάτων.....	σελ 49

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>

Πιν 4.1: Σενάρια προσομοίωσης.....	σελ 54
Πιν 4.2: Κατηγορίες διαγραμμάτων σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις σακχάρων.....	σελ 56
Πιν 4.3: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων υδρόλυσης CORN STOVER σε BATCH REACTOR.....	σελ 57
Πιν 4.4: Ενδεικτικός πίνακας συγκεντρώσεων για υδρόλυση CORN STOVER σε BATCH REACTOR.....	σελ 58
Πιν 4.5: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων υδρόλυσης CORN STOVER σε CSTR REACTOR.....	σελ 62
Πιν 4.6: Ενδεικτικός πίνακας συγκεντρώσεων για υδρόλυση CORN STOVER σε CSTR REACTOR.....	σελ 63
Πιν 4.7: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων	

υδρόλυσης HARDWOOD σε BATCH REACTOR.....	σελ 67
Πιν 4.8: Ενδεικτικός πίνακας συγκεντρώσεων για υδρόλυση HARDWOOD σε BATCH REACTOR.....	σελ 68
Πιν 4.9: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων υδρόλυσης HARDWOOD σε CSTR REACTOR.....	σελ 72
Πιν 4.10: Ενδεικτικός πίνακας συγκεντρώσεων για υδρόλυση HARDWOOD σε CSTR REACTOR.....	σελ 73
Πιν 4.11: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων υδρόλυσης WHEAT STRAW σε BATCH REACTOR.....	σελ 77
Πιν 4.12: Ενδεικτικός πίνακας συγκεντρώσεων για υδρόλυση WHEAT STRAW σε BATCH REACTOR.....	σελ 78
Πιν 4.13: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων υδρόλυσης WHEAT STRAW σε CSTR REACTOR.....	σελ 82
Πιν 4.14: Ενδεικτικός πίνακας συγκεντρώσεων για υδρόλυση WHEAT STRAW σε CSTR REACTOR.....	σελ 83

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>**

Πιν 5.1: Βέλτιστες συνθήκες και μέγιστες συγκεντρώσεις για CORN STOVER σε BATCH αντιδραστήρα.....	σελ 90
Πιν 5.2: Βέλτιστες συνθήκες και μέγιστες συγκεντρώσεις για CORN STOVER σε CSTR αντιδραστήρα.....	σελ 92
Πιν 5.3: Βέλτιστες συνθήκες και μέγιστες συγκεντρώσεις για HARDWOOD σε BATCH αντιδραστήρα.....	σελ 95
Πιν 5.4: Βέλτιστες συνθήκες και μέγιστες συγκεντρώσεις για HARDWOOD σε CSTR αντιδραστήρα.....	σελ 97
Πιν 5.5: Βέλτιστες συνθήκες και μέγιστες συγκεντρώσεις για WHEAT STRAW σε BATCH αντιδραστήρα.....	σελ 100
Πιν 5.6: Βέλτιστες συνθήκες και μέγιστες συγκεντρώσεις για WHEAT STRAW σε CSTR αντιδραστήρα.....	σελ 101
Πιν 5.7: Συγκεντρωτικός πίνακας αποδόσεων και δεικτών υποστρωμάτων στις βέλτιστες συνθήκες.....	σελ 105



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup> :

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

#### 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι απαιτήσεις της σύγχρονης κοινωνίας σε ενέργεια αυξάνονται χρόνο με τον χρόνο. Η αδυναμία της Πολιτείας να ανταπεξέλθει στις ενεργειακές απαιτήσεις, δημιουργεί σύνθετα προβλήματα που μπορούν να οδηγήσουν σε κοινωνική, πολιτική και οικονομική αστάθεια.

Κύρια πηγή αξιοποιήσιμης ενέργειας σήμερα είναι τα διάφορα προϊόντα πετρελαίου. Τα πετροχημικά χρησιμοποιούνται για το 97% της απαιτούμενης ενέργειας για μετακινήσεις [1]. Τα περιορισμένα πετρελαϊκά αποθέματα δημιουργούν την ανάγκη αναζήτησης νέα αποδοτικών πηγών ενέργειας οι οποίες αν συνδυάζουν την ανανεωσιμότητα και το χαμηλό κόστος θα μπορέσουν να λύσουν το ενεργειακό πρόβλημα που αρχίζει να δημιουργείται από την διαρκή αύξηση της τιμής του πετρελαίου και την μείωση των αποθεμάτων. Η ανάγκη αυτή γίνεται ακόμα πιο επιτακτική λόγω των σημαντικών περιβαλλοντικών προβλημάτων που προκαλούνται από την κατανάλωση των συμβατικών καυσίμων.

Η αξιοποίηση της βιομάζας παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω αφθονίας και χαμηλού σχετικά κόστους. Μία από τις σημαντικότερες της, είναι η χρήση για παραγωγή αιθανόλης. Η αιθανόλη είναι ενεργειακά αποδοτικό καύσιμο, φιλικό προς το περιβάλλον και άμεσα χρησιμοποιήσιμο.

Πρώτες ύλες όπως γεωργικά παραπροϊόντα, υπολείμματα χαρτιού και ξύλου καθώς και οικιακά απορρίμματα μπορούν να δώσουν υδρολύματα πλουσία σε σάκχαρα για αλκοολική ζύμωση.

Στην παρούσα εργασία εξετάζονται μέσω προσομοίωσης, η εφαρμογή όξινης υδρόλυσης σε διάφορα υποστρώματα και η εύρεση βέλτιστων συνθηκών για

παραγωγή υδρολύματος πλούσιο σε ζυμώσιμα σάκχαρα από καλλιέργεια μικροοργανισμών.

## **1.2 Η ΒΙΟΜΑΖΑ**

### **1.2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ**

Το διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο αφθονεί στην ατμόσφαιρα και το νερό συνδυάζονται κατά την φωτοσυνθετική διαδικασία συνθέτοντας υδατάνθρακες (σάκχαρα). Η ηλιακή ενέργεια που τροφοδοτεί την διαδικασία αποθηκεύεται στους χημικούς δεσμούς των δομικών στοιχείων της βιομάζας.

Η βιομάζα μπορεί στο σύνολο της να διακριθεί κυρίως σε [2]:

- Σακχαρούχα γεωργικά προϊόντα και παραπροϊόντα
- Αμυλούχα γεωργικά προϊόντα και παραπροϊόντα
- Λιγνοκυτταρινούχα υλικά
- Φυτικά παραπροϊόντα από διάφορες διεργασίες (π.χ. ελαιοπυρήνες)
- Αστικά στερεά απόβλητα
- Κοπριά από βοοειδή

Οι 4 πρώτες κατηγορίες αποτελούν την φυτική βιομάζα. Η αξιοποίηση της για ενεργειακούς σκοπούς παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα τα οποία μπορούμε συνοπτικά να αναφέρουμε στον πίνακα 1.1.

Από άποψη ενεργειακής αξιοποίησης τα λιγνοκυτταρινούχα (ΛΚΥ) παρουσιάζουν μεγάλο δυναμικό, το οποίο σε αρκετές περιπτώσεις μένει ανεκμετάλλευτο, συνεπώς η χρήση του εμφανίζει μεγάλο ενδιαφέρον.

**Πίνακας 1.1: ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ [2]**

<b>ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ</b>	<b>ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Εύκολη αποθήκευση ηλιακής ενέργειας</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Δυσπιστία από το καταναλωτικό κοινό</li></ul>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Ανανεωσιμότητα</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Ασυμβατότητες με υπάρχουσες μηχανές</li></ul>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Φιλική προς το περιβάλλον</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Υψηλό κόστος συλλογής και μεταφοράς πρώτης ύλης</li></ul>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Ενίσχυση γεωργικών περιοχών και δημιουργία συνθηκών ανάπτυξης</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Η έρευνα δεν έχει ολοκληρωθεί</li></ul>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Δυνατότητα μετατροπής σε κάθε απαιτούμενη μορφή</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Δυνατότητα αξιοποίησης ως τρόφιμα</li></ul>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Ταυτόχρονη δημιουργία χρήσιμων παραπροϊόντων</li></ul>	
<ul style="list-style-type: none"><li>• Οικονομικά ανταγωνίσιμη με τα πετρελαιοειδή</li></ul>	
<ul style="list-style-type: none"><li>• Δυνατότητα πολύ καλής ενεργειακής απόδοσης</li></ul>	
<ul style="list-style-type: none"><li>• Μείωση όγκου διαφορών ανθρωπογενών απορριμμάτων</li></ul>	

### **1.2.2 ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΔΟΜΗ**

Η χημική σύσταση και η φυσική δομή των ΛΚΥ επιδρούν σημαντικά στην αποτελεσματικότητα και τη δυνατότητα εφαρμογής διάφορων τεχνολογιών αξιοποίησης τους.

Μπορούμε να εντοπίσουμε τις ακόλουθες πέντε βασικές ομάδες συστατικών:

- Κυτταρίνη
- Ημικυτταρίνες
- Λιγνίνη

- Εκχυλίσμα
- Τέφρα

Βασικό κριτήριο διάκρισης είναι η συμπεριφορά τους απέναντι σε διάφορες χημικές και φυσικές δράσεις. Οι ομάδες αυτές δεν είναι σαφώς διαχωρισμένες στη βασική δομή των υλικών, αλλά αποτελούν αλληλοεμπλεκόμενα και αλληλοεπηρεαζόμενα μεγάλα τμήματα, τα οποία ξεχωρίζουν μεταξύ τους λόγω της διαφορετικής τους χημικής σύστασης και δομής σε μακροκλίμακα καθώς και αντίστασης τους σε χημικά μέσα [2].

Μεταξύ των διαφόρων ΛΚΥ παρατηρούνται σημαντικές διαφορές όσον αφορά την περιεκτικότητα τους στα κύρια συστατικά. Αυτό οφείλεται κυρίως στην προέλευση, στις κλιματολογικές και εδαφικές συνθήκες ανάπτυξης της φυτικής ύλης, αλλά και στη χρησιμοποίηση διαφορετικών κριτηρίων κατάταξης ορισμένων συστατικών σε ομάδες. Συνοπτικά μπορούμε να παραθέσουμε τον πίνακα 1.2 με τις συστάσεις διαφόρων πρώτων υλών [3].

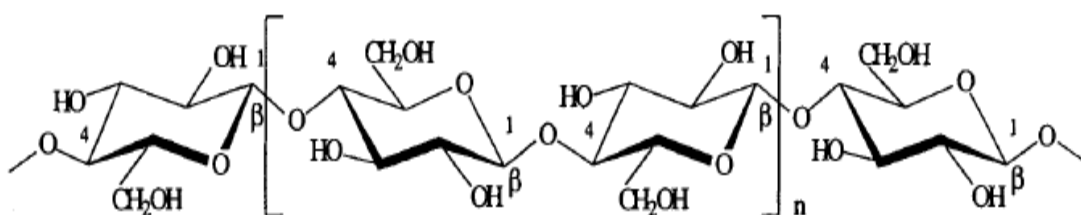
**Πίνακας 1.2: ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ, ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΗ ΚΑΙ ΛΙΓΝΙΝΗ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΑΓΡΟΤΙΚΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΑ ΚΑΙ ΑΠΟΒΛΗΤΑ [3]:**

ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΑ ΥΛΙΚΑ	ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ (%)	ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΗ (%)	ΛΙΓΝΙΝΗ (%)
σκληρό ξύλο	40-55	24-40	18-25
μαλακό ξύλο	45-50	25-35	25-35
κέλυφος καρυδιού	25-30	35-30	30-40
κώνος καλαμποκιού	45	35	15
γρασίδι	25-40	35-50	10-30
χαρτί	85-99	0	0-15
άχυρο σιταριού	30	50	15
φύλλα	15-20	80-85	0
χαρτί εφημερίδας	40-55	25-40	18-30
χαρτόνι	60-70	10-20	5-10

## α. ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ

Η κυτταρίνη είναι ο πολυσακχαρίτης που βρίσκεται συχνότερα στην φύση, αποτελώντας το 1/3 περίπου της μάζας των ετήσιων φυτών και περίπου το 50% του κυτταρικού τοιχώματος του ξύλου. Στην ιδανική της μορφή αποτελείται από μονάδες ανυδρογλυκόζης (γλυκοπυρανόζης) που ενώνονται μεταξύ τους με β-1,4 γλυκοζιτικό δεσμό. Ο βαθμός πολυμερισμού της ποικίλει ανάλογα με το είδος της φυτικής ύλης και μπορεί να φθάσει μέχρι και 10.000 στη φυσική κυτταρίνη, ενώ στον χαρτοπολτό είναι συνήθως μεταξύ 500 και 2100 [2, 4].

Η ανυδρογλυκόζη στη μοριακή αλυσίδα συνήθως παίρνει διαμόρφωση ανάκλιντρου με τα υδροξύλια στις ισημερινές και τα άτομα υδρογόνου στις αξονικές θέσεις. Οι υπόλοιπες μονάδες της αλυσίδας περιστρέφονται κατά 180° περί τον κύριο άξονα. Το αποτέλεσμα είναι μία μη τεταμένη γραμμική διαμόρφωση με ελάχιστη στερεοχημική παρεμπόδιση. Ο β-γλυκοζιτικός δεσμός και τα υδροξύλια καθορίζουν τις χημικές ιδιότητες της κυτταρίνης και όλες οι σημαντικές χημικές αντιδράσεις συμβαίνουν στις θέσεις αυτές. Έχει ήδη αναφερθεί ότι στο υδροξύλιο στην θέση 3 συνδέεται με ενδομοριακό δεσμό υδρογόνου το άτομο οξυγόνου του δακτυλίου του επόμενου μορίου της αλυσίδας [2, 4].



Σχήμα 1.1. Διαμόρφωση της αλυσίδας της κυτταρίνης

Τα μακρομόρια της κυτταρίνης έχουν τη δυνατότητα να διατάσσονται το ένα παράλληλα στο άλλο, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη έντονων ελκτικών δυνάμεων, ιδίως στις περιοχές που συντάσσονται πολύ κοντά μεταξύ τους. Στην περίπτωση αυτή εμφανίζεται μεγάλη κανονικότητα στην ταξινόμηση τους, φαινόμενο το οποίο

καλείται κρυσταλλικότητα, με αποτέλεσμα κάθε κρυσταλλίτης να αποτελείται από τέσσερις μονάδες ανυδρογλυκόζης. Ανάλογα με την απόσταση μεταξύ γειτονικών αλυσίδων αναπτύσσονται είτε δεσμοί υδρογόνου είτε δυνάμεις Van der Waals σε διαφορετικές διευθύνσεις μέσα στον κρυσταλλίτη.

Τις ζώνες μεγάλης κρυσταλλικότητας διαδέχονται περιοχές μικρής τάξης ή και άμορφες ζώνες. Σ' αυτές της τις περιοχές πιθανώς διεισδύουν και άλλοι πολυσακχαρίτες των ημικυτταρινών και μακρομόρια λιγνίνης. Οι περιοχές κρυσταλλικότητας – αταξίας εναλλάσσονται στην διάταξη των αλυσίδων και αυτό αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό της ινώδους δομής. Ένα μακρομόριο κυτταρίνης μπορεί να αποτελεί τμήμα πολλών διαδοχικών κρυσταλλικών και άμορφων περιοχών [2].

Η εξαιρετική αντοχή τόσο της φυσικής κυτταρίνης, όσο και των προϊόντων που παρασκευάζονται από αυτήν, οφείλεται ακριβώς στην ανάπτυξη αυτών των κυτταρινικών αλυσίδων. Η σχέση του άμορφου προς το κρυσταλλικό μέρος μιας κυτταρίνης (βαθμός κρυσταλλικότητας), αποτελεί βασικό κριτήριο για την πρόβλεψη τόσο των μηχανικών αντοχών της, όσο και της δεκτικότητας ή της αδράνειας που θα παρουσιάσει στις διάφορες φυσικοχημικές δράσεις.

## **β. ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΕΣ, ΟΛΟΚΥΤΤΑΡΙΝΗ**

Οι ημικυτταρίνες αποτελούνται από διαλυτά στα αλκάλια, γραμμικά και διακλαδωμένα ετεροπολυμερή των

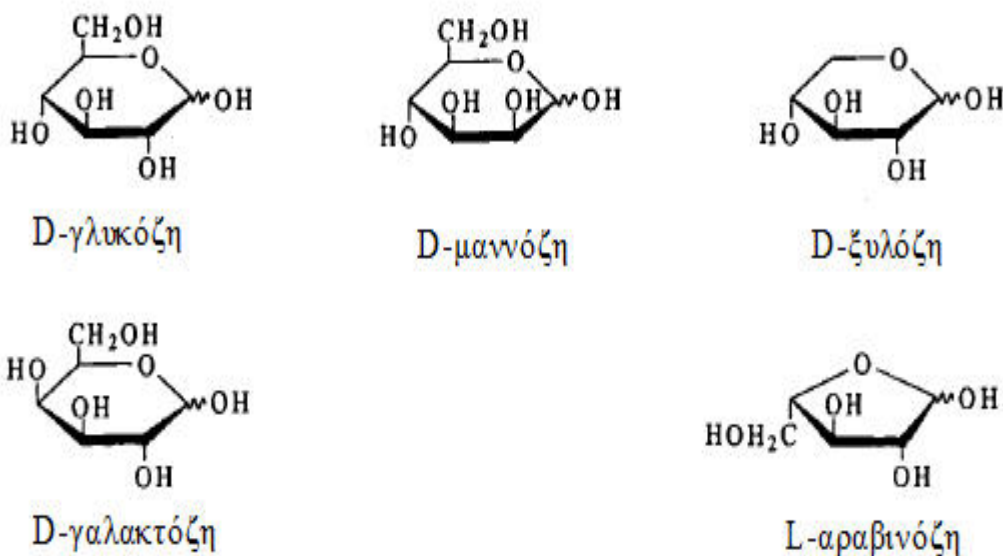
- D-ξυλόζης, L-αραβινόζης (πεντόζες),
- D-μαννόζης, D-γλυκόζης, D-γαλακτόζης (εξόζες)
- D-γλυκουρονικό και D-γαλακτουρονικού οξέος

Ακόμη μπορεί να υπάρχουν στις ημικυτταρίνες ομοπολυμερή της ξυλόζης, γλυκόζης και γαλακτόζης τα οποία μπορεί να είναι μεθυλιωμένα ή ακετυλιωμένα, με ομάδες ακετυλίου που φθάνουν σε ποσοστό μέχρι 4,5% στα σκληρά ξύλα.

Οι ημικυτταρίνες αποτελούνται συνήθως από δύο μέχρι έξη δομικές ομάδες σακχάρων με βαθμό πολυμερισμού περίπου 200 και είναι άμορφες. Εκτός από αυτές που βασίζονται στη γαλακτόζη με β-1,3 δεσμό, οι περισσότερες έχουν έναν

δεσμό β-1,4 μεταξύ των πλευρικών μορίων τους. Η πιο συνηθισμένη μορφή είναι μια κύρια αλυσίδα D-ξυλόζης με πλευρικές αλυσίδες L-αραβινόζης.

Η ξυλόζη είναι το κυρίαρχο σάκχαρο των ημικυτταρινών του αχύρου σίτου και βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στα περισσότερα μαλακά ξύλα, ενώ οι μαννάνες επικρατούν στα μαλακά ξύλα και βρίσκονται σε μικρές ποσότητες στα σκληρά ξύλα [2].



Σ

Σχήμα 1.2, Δομικά στοιχεία ημικυτταρίνης

Οι ημικυτταρίνες διαίρούνται σε δυο κατηγορίες τις κυτταρινάνες και τις πολυουρονικές κυτταρίνες, διάκριση σημαντική για την εξήγηση φαινομένων που παρουσιάζονται στην όξινη υδρόλυση.

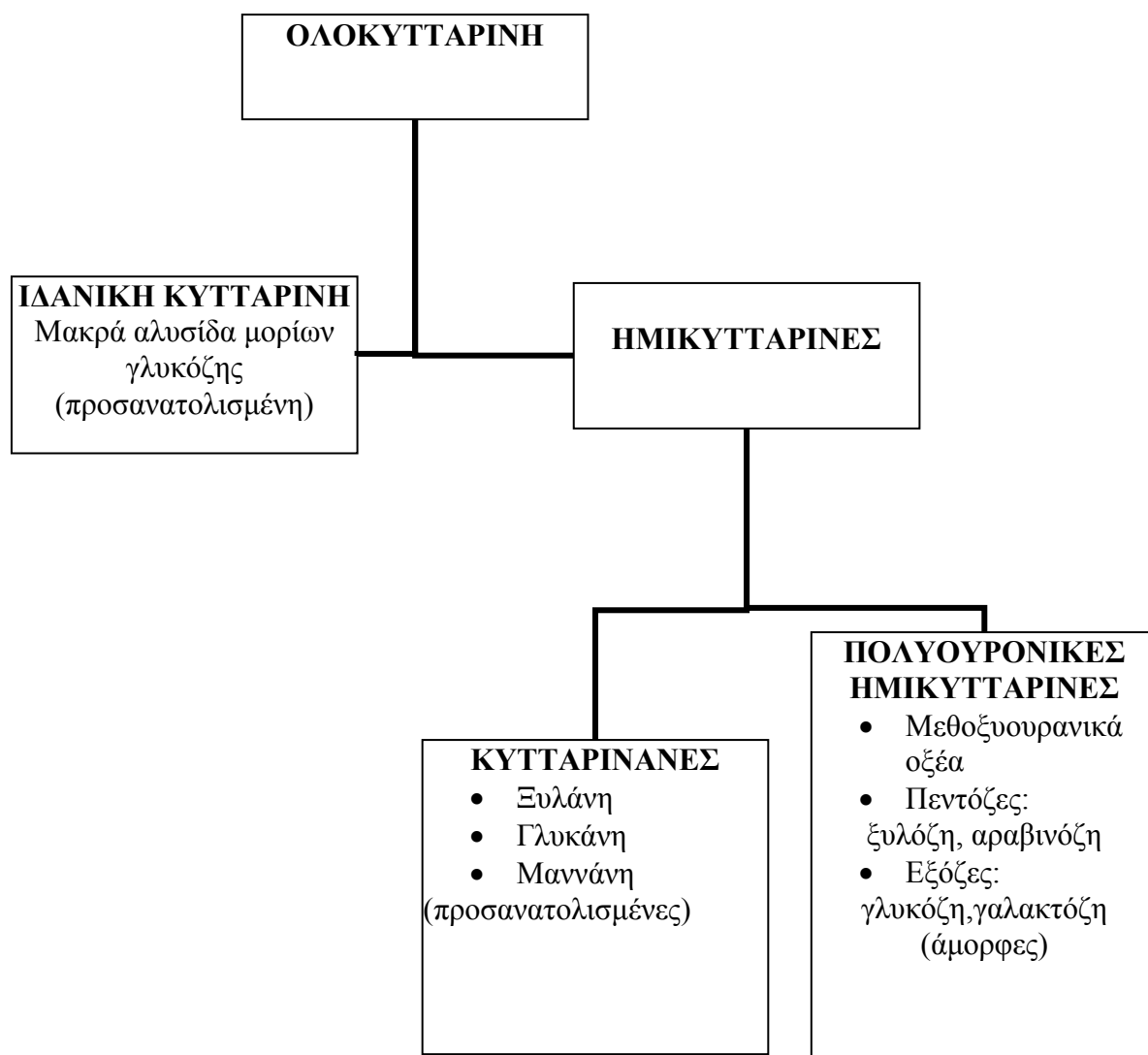
Οι **κυτταρινάνες** αποτελούνται από πολυσακχαρίτες με ένα ή το πολύ δύο απλά σάκχαρα και όπως δείχνει η υδρόλυση τους φαίνεται να είναι απλές εξοζάνες ή πεντοζάνες. Οι κυτταρινάνες δεν περιέχουν ουρονικά οξέα, αποτελούν τμήμα του κυτταρικού πλέγματος και υπάρχουν σε σύνδεση μόνο με την κυτταρίνη.

Οι **πολυουρανικές κυτταρίνες** είναι ημικυτταρίνες που περιέχουν μεγάλα ποσά από εξουρονικά οξέα (γλυκουρονικό, γαλακτουρονικό) μεθόξυ-, ακετυλ-ομάδες και ελεύθερες καρβόξυ- ομάδες, όπως επίσης πεντόζες και εξόζες. Οι κυτταρινάνες μπορεί να αποτελέσουν μέχρι και το 50% του συνόλου των ημικυτταρινών. Οι πολυουρανικές κυτταρίνες έχουν βραχύτερες αλυσίδες και συνδέονται χαλαρά με



το πλέγμα της κυτταρίνης, δηλαδή έχουν μικρότερη αντίσταση στην επίδραση χημικών μέσων όπως τα οξέα [2].

Το σύνολο των πολυσακχαριτών του κυτταρικού τοιχώματος τη φυτικής ύλης (κυτταρίνης και ημικυτταρίνης) αποτελεί την ολοκυτταρίνη. Συνολικά μπορούμε να δώσουμε μία σχηματική ταξινόμηση των υδατανθράκων του κυτταρικού τοιχώματος των φυτών με το ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 1.3, Ταξινόμηση υδατανθράκων του κυτταρικού τοιχώματος [3]

Τέτοιοι τρόποι προσδιορισμού συνήθως περιέχουν ανακρίβειες καθώς τα συστατικά της βιομάζας είναι στενά συνδεδεμένα μεταξύ τους και κάθε απόπειρα παραλαβής ενός από αυτά αναπόφευκτα συνδέεται με μικρή παραλαβή και άλλων

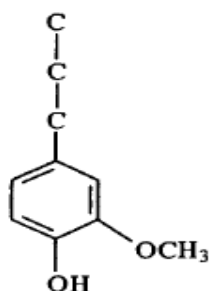
συστατικών. Έτσι αν θεωρηθεί ως στόχος η παραλαβή όλων των ημικυτταρινών, το αποτέλεσμα είναι επίσης η διαλυτοποίηση της κυτταρίνης. Ακόμη η παραλαβή της λιγνίνης με χημική μέθοδο (πχ χλωρίωση) οδηγεί σε αποσύνδεση των ημικυτταρινών και διαλυτοποίηση τους (από το παραγόμενο HCl).

## **γ. ΛΙΓΝΙΝΗ**

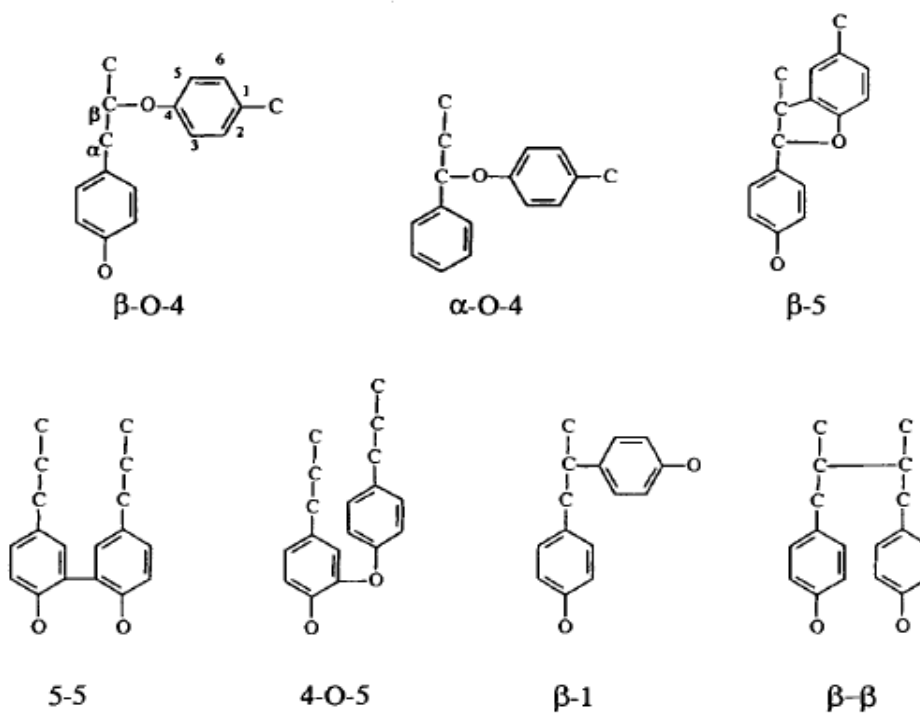
Είναι συστατικό του κυτταρικού τοιχώματος, που δεν περιέχει καθόλου σάκχαρα, έχει άμορφη τρισδιάστατη πλεγματική δομή και διαχωρίζεται με κατεργασία με πολύ πυκνό θειικό οξύ (72% κατά Klason), όπου διαλύονται όλα τα άλλα συστατικά της φυτικής ύλης. Η λιγνίνη είναι τελείως αδιάλυτη στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες και φαίνεται να μένει αδρανής ως προς τα διάφορα αραιά ανόργανα οξέα, ενώ η σύνθεση της είναι συνάρτηση της προέλευσης της. Είναι μακρομόριο με βαθμό πολυμερισμού αρκετών εκατοντάδων και αποτελείται από δομικές μονάδες φαινύλ-προπανίου, όπου το φαινύλιο έχει άλλοτε τη μορφή γουαΐακολης και άλλοτε συριγχόλης.

Ο αριθμός των ομάδων μεθοξυλίου είναι το βασικό χαρακτηριστικό της χημικής αυτής ουσίας και είναι το συνηθισμένο μέτρο καθαρότητας της. Ελάττωση του μετά από κάποια κατεργασία δείχνει σημαντική προσβολή του μορίου της λιγνίνης. Οι λιγνίνες των μαλακών και των σκληρών ξύλων είναι διαφορετικές. Στα πρώτα κυριαρχεί η μονάδα της γουαΐακολης, ενώ στα δεύτερα η μονάδα της συριγχόλης. Εξ αιτίας του μεγάλου αριθμού θέσεων αντίδρασης στη γουαΐακολη η λιγνίνη των μαλακών ξύλων έχει περισσότερες θέσεις διασταύρωσης, είναι δυσκολότερο να αποικοδομηθεί και δυσκολότερο να διαχωριστεί από την κυτταρίνη. Οι δομικές μονάδες της λιγνίνης ενώνονται μεταξύ τους κυρίως με αιθερικούς δεσμούς ή δεσμούς άνθρακα – άνθρακα.

Όσον αφορά τα διάφορα υποστρώματα, το άχυρο έχει μικρότερη περιεκτικότητα σε λιγνίνη από το ξύλο και τα μαλακά ξύλα, έχουν γενικά μεγαλύτερη ποσότητα λιγνίνης από τα σκληρά. Κατά την διάρκεια της όξινης υδρόλυσης η λιγνίνη υπόκειται σε αλλοιώσεις ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες. Στις συνθήκες αυτές η λιγνίνη διασπάται σε μόρια μικρότερου MB, που αρχίζουν να δημιουργούν διασταυρώσεις και να συμπυκνώνονται, μειώνοντας την δραστηριότητα και την εμπορική αξία της λιγνίνης [2].



Σχήμα 1.4, Μονάδα φαινύλ- προπανίου



Σχήμα 1.5, Συνήθης τύποι δεσμών μεταξύ μονάδων φαινυλ- προπανίου στην λιγνίνη

## δ. ΕΚΧΥΛΙΣΙΜΑ

Είναι ομάδα ουσιών, που παραλαμβάνεται με εκχύλιση σε διάφορους διαλύτες. Ο διαλύτης εκχύλισης μπορεί να είναι νερό, αιθέρας, αλκοόλη ή μείγμα βενζόλιου – αλκοόλης (2:1). Τα εκχυλίσματα διαιρούνται γενικά σε 3 ομάδες :

- τερπένια
- ρητίνες
- φαινόλες

Στα εκχυλίσματα συγκαταλέγονται επίσης μικρές ποσότητες ουσιών που δεν ανήκουν στο κυτταρικό τοίχωμα, όπως πρωτεΐνες αιθέρια έλαια και χρωστικές ουσίες. Μερικές από τις ουσίες αυτές μπορεί να έχουν τεχνολογικό ενδιαφέρον ενώ άλλες μπορεί να παίζουν παρεμποδιστικό ρόλο στις κατεργασίες της φυτικής ύλης.

#### **ε. ΤΕΦΡΑ**

Περιλαμβάνει όλα τα ανόργανα συστατικά που χρειάζονται για την ανάπτυξη φυτικής ύλης και προσδιορίζεται με καύση και πύρωση της φυτικής ύλης στους 600° C. Τα κυρίαρχα συστατικά της είναι ανθρακικά άλατα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, όπως και διάφορα άλλα άλατα.

Η περιεκτικότητα του ξύλου σε τέφρα είναι συνήθως μικρότερη του 1% κατά βάρος. Γενικά τα αγροτικά υπολείμματα έχουν μεγαλύτερο περιεχόμενο σε τέφρα και πρωτεΐνες. Η τέφρα διαλύεται σε μεγάλο βαθμό στα αλκάλια, στα αραιά οξέα, αυξάνει την κατανάλωση χημικών αντιδραστήριων και δημιουργεί προβλήματα στην ποιότητα του υδρολύματος που λαμβάνεται κατά την όξινη υδρόλυση [2].

### **1. 2. 3. ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ**

Η βιομάζα μπορεί να αξιοποιηθεί ενεργειακά με αρκετές μεθόδους, με διαφορετικές αποδόσεις και κόστος για κάθε περίπτωση. Συνοπτικά παρουσιάζονται παρακάτω οι κυριότερες από αυτές τις μεθόδους.

Η **απ'ευθείας καύση** οργανικού υλικού για την παραγωγή ατμού ή ηλεκτρισμού είναι η περισσότερο χρησιμοποιούμενη από τις μετατροπές και όταν γίνεται κάτω από καλά ελεγχόμενες συνθήκες είναι από τις αποδοτικότερες ενεργειακά.

Η **πυρόλυση** είναι η θερμική κατεργασία της βιομάζας απουσία αέρα και οξυγόνου σε 300-700 °C. Κατά την διεργασία αυτή διασπώνται χημικοί δεσμοί και λαμβάνονται προϊόντα υψηλού ενεργειακού περιεχομένου, που ανάλογα με τις

συνθήκες, μπορεί να είναι στερεά, υγρά ή αέρια. Η πυρόλυση παρέχει τη δυνατότητα για την παραγωγή πολλών καυσίμων από μια ποικιλία πρώτων υλών. Από την άλλη μεριά όμως τα προϊόντα της πυρόλυσης δεν είναι δυνατό να προβλεφθούν πλήρως, ενώ οι υψηλές θερμοκρασίες σε συνδυασμό με μερικά διαβρωτικά προϊόντα προκαλούν μείωση του χρόνου ζωής των δοχείων αντίδρασης.

Στην **αεριοποίηση** γίνεται θέρμανση παρουσία περιορισμένων ποσοτήτων αέρα και οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες (700 – 1.100 °C). Κυρίως στόχος είναι η μέγιστη απελευθέρωση CO και H<sub>2</sub>, μείγμα γνωστό ως αέριο σύνθεσης.

Η **υγροποίηση** περιλαμβάνει την απ'ευθείας αναγωγή της υγρής βιομάζας με χημικά και φυσικά μέσα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες προς υγρά καύσιμα προϊόντα. Το πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι μετατρέπονται τόσο η κυτταρίνη όσο και η λιγνίνη που περιέχονται στους ξυλώδεις ιστούς. Ακόμη και τοξικές ουσίες είναι δεκτές, γεγονός που αφορά την αξιοποίηση αποβλήτων.

Η **αναερόβια χώνευση** μέσω αποσύνθεσης του οργανικού υλικού, απουσία οξυγόνου, μετατρέπει την βιομάζα σε CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub>. Οι ενδιάμεσες δράσεις περιλαμβάνουν την ενζυμική μετατροπή των αδιάλυτων οργανικών ενώσεων σε διαλύτες (π.χ. μετατροπή της κυτταρίνης με σελλουλάσες) και τη ζύμωση των προϊόντων της πρώτης μετατροπής, με μικροοργανισμούς που δεν παράγουν μεθάνιο, σε οργανικά οξέα (κυρίως οξικό και προπιονικό). Ακολούθως τα οξέα αυτά μετατρέπονται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα σε αναλογία περίπου 0,25 : 0,69 από ειδικά βακτηρίδια.

Η **αλκοολική ζύμωση** είναι μία πολύ ενδιαφέρουσα εφαρμογή στη μετατροπή της βιομάζας σε καύσιμο υψηλής ενεργειακής απόδοσης και φιλικό προς το περιβάλλον όπως είναι η αιθυλική αλκοόλη. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές και μέθοδοι σε αυτή την κατεύθυνση, θα εξετάσουμε την καθεμία λεπτομερέστερα στο επόμενο κεφάλαιο.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>

### ΑΙΘΑΝΟΛΗ ΚΑΙ ΑΛΚΟΟΛΙΚΗ ΖΥΜΩΣΗ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2°

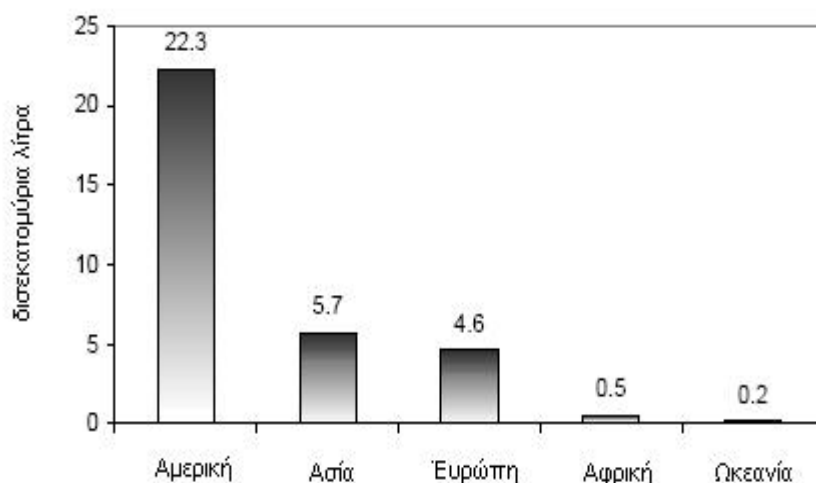
### ΑΙΘΑΝΟΛΗ ΚΑΙ ΑΛΚΟΟΛΙΚΗ ΖΥΜΩΣΗ

#### 2.1. Η ΑΙΘΑΝΟΛΗ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΟ

##### 2. 1. 1. ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η αλκοολική ζύμωση εφαρμοζόμενη για την αξιοποίηση της βιομάζας αποδίδει αιθανόλη, συχνότερα αναφερόμενη ως βιοαιθανόλη, η οποία είναι ένα “καθαρό” εναλλακτικό καύσιμο με πολύ καλή ενεργειακή απόδοση.

Η χρήση της αιθανόλης ως καύσιμο χρησιμοποιούμενο για μεταφορές έχει μακρά ιστορία. Ξεκίνησε με την χρήση της ως καύσιμο στην μηχανή εσωτερικής καύσης που εφηύρε το 1897 ο Nikolas Otto [7]. Παρ'όλα αυτά στον περασμένο αιώνα η αιθανόλη δεν ήταν ιδιαίτερα δημοφιλής και ανταγωνιστική απέναντι στα πετρελαιοειδή παρόλο που στην Γερμανία και στην Ε.Σ.Σ.Δ. είχαν αναπτυχθεί τεχνολογίες από την δεκαετία του 1930 ήδη. Όμως η κρίση του 1973 με τον ΟΡΕC (Οργανισμός Πετρελαιοπαραγωγών Χωρών) να τετραπλασιάζει την τιμή του ακατέργαστου πετρελαίου είχε έντονες οικονομικές επιπτώσεις. Ως αποτέλεσμα αρκετές χώρες ξεκίνησαν ερευνητικά προγράμματα για την έρευνα και την ανάπτυξη τεχνολογιών παραγωγής αιθανόλης με οικονομικά βιώσιμο τρόπο από διαθέσιμα ακατέργαστα υλικά. Από τη δεκαετία του 1980 η αιθανόλη θεωρούνταν ως πιθανό εναλλακτικό καύσιμο ενώ σε μερικές χώρες, όπως στη Βραζιλία, παράγεται ήδη σε μεγάλη κλίμακα, ενώ σε άλλες διεξάγεται σοβαρή έρευνα σε αυτή την κατεύθυνση. Η πετρελαϊκή κρίση των τελευταίων ετών έχει δημιουργήσει τις συνθήκες για ολοένα και μεγαλύτερη στροφή σε τέτοιου είδους καύσιμα όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Σχήμα 2.1, Παραγωγή αιθανόλης ανα ήπειρο σε δισεκατομμύρια L/έτος (1998) [6,8]

Παράλληλα η παραγωγή αιθανόλης είναι μια διαδικασία κατά την οποία εφόσον χρησιμοποιηθούν μόνο ανανεώσιμα μέσα δεν προστίθεται καθόλου διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, γεγονός που συνεισφέρει στον περιορισμό του φαινομένου του θερμοκηπίου. Επιπρόσθετα οι αέριες εκπομπές από την καύση της καθαρής αιθανόλης αλλά και των προσμείξεων της είναι σημαντικά χαμηλότερες από αυτές των πετρελαιοειδών. Κατά συνέπεια έχουμε να κάνουμε με ένα φιλικό προς το περιβάλλον καύσιμο κάτι που έχει μεγάλη σημασία για την σημερινή επιβαρημένη εικόνα της ατμόσφαιρας. Από μόνο του αυτό το γεγονός είναι πολύ σημαντικό καθώς σύμφωνα με την συνθήκη του Κιότο οι αναπτυσσόμενες χώρες πρέπει να μειώσουν αρκετά της αέριες εκπομπές τους.

## 2. 1. 2. ΤΕΧΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ

Γενικότερα η αιθανόλη χαρακτηρίζεται ως καύσιμο υψηλής ποιότητας. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συμβατικές μηχανές εσωτερικής καύσης ως μείγμα με βενζίνη σε περιεκτικότητα 3-22% χωρίς να απαιτείται μετατροπή στον κινητήρα [8]. Χρήση αιθανόλης σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα (86-95%) απαιτεί μηχανές ειδικού τύπου. Στις παρούσες εφαρμογές μεγάλης κλίμακας η αιθανόλη χρησιμοποιείται ως πρόσθετο της βενζίνης σε αναλογία 10% (βενζινόλη E10). Το καύσιμο αυτό ικανοποιεί τις απαιτήσεις σε οκτάνια για υψηλής ποιότητας βενζίνη ακόμα και σε



μείγματα με αμόλυβδη βενζίνη. Ο αριθμός οκτανίων της αιθανόλης είναι 113, επιτρέποντας υψηλότερο λόγο συμπίεσης στους βενζινοκινητήρες. Η ανάμειξη αιθανόλης με βενζίνη, ακόμα και χαμηλών οκτανίων, δίνει καύσιμο με αυξημένα οκτάνια σε σχέση με την συμβατική βενζίνη. Το γεγονός αυτό καθιστά την αιθανόλη ένα εξαιρετικό πρόσθετο το οποίο βελτιώνει την απόδοση των συμβατικών κινητήρων [6].

Η αιθανόλη έχει σημαντικά πλεονεκτήματα και από πλευράς εκπομπών. Οι εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα (CO) για χρήση E10 είναι 20% χαμηλότερη από αυτές της βενζίνης σε παλαιότερα οχήματα. Σημαντική μείωση παρατηρείται και στους εκπεμπόμενους πτητικούς υδρογονάνθρακες (VOC) η οποία φτάνει έως και το 50%. Επίσης οι εκπομπές CO<sub>2</sub> μειώνονται θεαματικά, ειδικότερα σε Ι.Χ. αυτοκίνητα είναι μόλις 7% σε σχέση με το αντίστοιχο όχημα που χρησιμοποιεί συμβατική βενζίνη. Επίσης μειωμένες εμφανίζονται οι εκπομπές κάποιων N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>

Όσον αφορά τα μειονεκτήματα, τα σημαντικότερα σχετίζονται με την αύξηση της τάσης ατμών του μείγματος. Είναι ενδεικτικό πως προσθήκη 10% αιθανόλης αυξάνει την τάση ατμών του καυσίμου από τα 60 kPa στα 68 kPa [6, 9]. Επίσης ένα ακόμα σημαντικό στοιχείο είναι η χαμηλή ανοχή που εμφανίζει το καύσιμο σε πιθανές προσμίξεις με νερό. Στο πίνακα που ακολουθεί εμφανίζονται συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που παρουσιάζει η χρήση αιθανόλης ως καύσιμο.

**Πίνακας 2.1: ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΩΣ ΚΑΥΣΙΜΟ [2]**

<b>ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ</b>	<b>ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Μείωση εξάρτησης από πετρελαιοπαραγωγές χώρες</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Η τάση της αιθανόλης να αποχωριστεί παρουσία νερού</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Αύξηση θερμοδυναμικής απόδοσης του κινητήρα</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Απαιτούνται τροποποιήσεις στην αποθήκευση και μεταφορά του καυσίμου, για προστασία από το νερό</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Μείωση εκπομπών CO στα καυσαέρια</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Η ανάγκη για αντικατάσταση πλαστικών τμημάτων από ανθεκτικότερα</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Μείωση εκπομπών N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> και ενώσεων Pb</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Δυσκολίας εκκίνησης κινητήρα καθαρής αιθανόλης λόγω χαμηλής τάσης ατμών</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Για αναμίξεις &lt; 1/10 έχουμε οικονομία καυσίμου</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Σχετικά υψηλό τρέχον κόστος παραγωγής</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Βελτιωμένη εκκίνηση κινητήρα σε χαμηλές θερμοκρασίες</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Απαιτείται η απουσία έστω και ιχνών οξέος για την προστασία του κινητήρα από την διάβρωση</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Για αναλογίες έως 1/5 δεν απαιτούνται σημαντικές αλλαγές στον κινητήρα</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Η καθαρή αιθανόλη είναι εύκολα αποθηκεύσιμο καύσιμο, με μεγαλύτερη ασφάλεια</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Μικρότερες θερμοκρασίες στον κινητήρα για καθαρή αιθανόλη</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>Λιγότερα υπολείμματα άνθρακα στα τοιχώματα του θαλάμου καύσης</li> </ul>	

## 2. 2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΑ

Η παραγωγή αιθανόλης από λιγνοκυτταρινούχα υλικά περιλαμβάνει κυρίως τα εξής στάδια :

- διάσπαση της δομής των λιγνοκυτταρινούχων σε ζυμώσιμα σάκχαρα
- ζύμωση σακχάρων από μικροοργανισμούς και παραγωγή αιθανόλης
- απόσταξη για αποκομιδή δ/τος 95% αιθανόλης

Η παραλαβή των σακχάρων από τα λιγνοκυτταρινούχα είναι ίσως το σημαντικότερο στάδιο στη διαδικασία παραγωγής αιθανόλης, καθότι πλούσια σε σάκχαρα διαλύματα δίνουν και αποδοτικότερη μετατροπή σε αιθανόλη. Η υδρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων απλοποιεί σημαντικά αυτή τη διαδικασία και επιτρέπει την παραλαβή υδρολυμάτων πλούσιων σε σάκχαρα. Η διαδικασία όμως αυτή δεν αρκεί από μόνη της καθώς το πλέγμα λιγνίνης-ημικυτταρίνης εμποδίζει την προσπάθεια των υδρολυτικών μέσων να διεισδύσουν, ενώ η χημική προσβολή της κυτταρίνης είναι δύσκολη λόγω της κρυσταλλικότητας της. Συνεπώς για τη βελτίωση της διεργασίας είναι απαραίτητη η προκατεργασία του υλικού για αύξηση της υδρολυσιμότητας.

Γενικότερα για την παραλαβή σακχάρων από λιγνοκυτταρινούχα αφού περάσουμε τις πρώτες ύλες από κατάλληλη προκατεργασία προχωράμε στην υδρόλυση αυτού. Για τον σκοπό αυτό έχουμε 3 επιλογές :

- ενζυμική υδρόλυση
- όξινη υδρόλυση με χρήση πυκνού οξέος
- όξινη υδρόλυση με χρήση αραιού οξέος

## **2. 2. 1. ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ**

Σκοπός της προκατεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων είναι η αύξηση της έκτασης και του ρυθμού της υδρόλυσης της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης. Στην κατεύθυνση αυτή ακολουθούνται 2 προσεγγίσεις. Η μία είναι η βελτίωση της ευκολίας πρόσβασης των διεισδυτικών μέσων στο κυτταρινικό υπόστρωμα και η άλλη είναι η αύξηση της αποτελεσματικότητας των υδρολυτικών μέσων. Η επίτευξη της δεύτερης μπορεί να απλοποιήσει την διεργασία προκατεργασίας και να θέσει λιγότερο πιεστικές απαιτήσεις στο στάδιο αυτό, όμως η αρχή της δεν σχετίζεται με την προετοιμασία της πρώτης ύλης και για αυτό δεν θα αναφερθούμε άλλο σε αυτό [2].

Η αύξηση της επιδεκτικότητας σε προσβολή από το υδρολυτικό μέσο (ιδίως για ένζυμα) στη θέση αντίδρασης, γίνεται είτε με αύξηση της επιφάνειας υποστρώματος/μέσου, είτε με αύξηση της ταχύτητας διάχυσης του μέσου προς τις δύσκολα υδρολύσιμες περιοχές και εντός αυτών. Η ελάττωση του μεγέθους των

σωματιδίων του υποστρώματος, η αύξηση του μεγέθους των μικροπόρων των σωματιδίων, η μεταβολή της σύνδεσης μεταξύ των συστατικών του προστατευτικού πλέγματος της λιγνίνης και γενικότερα η αλλαγή της δομής του υποστρώματος, η ελάττωση κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης μέσω της διατάραξης του πλέγματος δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μακρομορίων αυτής είναι τρόποι επίτευξης ευνοϊκότερων συνθηκών δράσης για τα υδρολυτικά μέσα [2].

Οι διάφορες προκατεργασίες μπορεί να είναι **φυσικές**, **χημικές** ή **βιολογικές**. Πολλές φορές ο συνδυασμός 2 ή και περισσότερων τεχνικών συνδυάζονται για ακόμα καλύτερα αποτελέσματα. Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται οι σημαντικότερες από αυτές ανά κατηγορία.

**Πίνακας 2.2: ΔΥΝΑΤΕΣ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΙΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ [2, 6, 10]**

<b>ΦΥΣΙΚΕΣ</b>	<b>ΧΗΜΙΚΕΣ</b>	<b>ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ</b>
άλεση σε σφαιρόλυλο	<u>με αλκάλια :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• καυστικό νάτριο</li> <li>• αμμωνία</li> <li>• θειικό αμμώνιο</li> </ul>	με μύκητες
άλεση σε σφυρόλυλο	<u>με οξέα :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• θειικό οξύ</li> <li>• υδροχλωρικό οξύ</li> <li>• φωσφορικό οξύ</li> </ul>	
άλεση μεταξύ δύο κυλίνδρων	<u>με αέρια :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• διοξείδιο του χλωρίου</li> <li>• διοξείδιο του θείου</li> <li>• διοξείδιο του αζώτου</li> </ul>	
κολλοειδής άλεση	<u>με οξειδωτικά μέσα:</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></li> <li>• Όζον</li> </ul>	
πυρόλυση	διάλυση κυτταρίνης με διάφορα διαλυτικά μέσα	
ατμός υψηλής πίεσης	<u>εκχύλιση της λιγνίνης με :</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>• αιθανόλη-νερό</li> <li>• αιθανόλη-βενζένιο</li> <li>• βουτανόλη-νερό</li> <li>• αιθυλενογλυκόλη</li> <li>• διογκωτικά μέσα</li> </ul>	
διόγκωση		
υγρή διόγκωση		
ακτινοβολία υψηλής ενέργειας		

Οι χημικές προκατεργασίες εκτιμώνται ως αποτελεσματικότερες από τις φυσικές, αλλά έχουν τα μειονεκτήματα της ανάγκης χρησιμοποίησης ειδικού, ανθεκτικού στη διάβρωση εξοπλισμού, της απαίτησης για εκτεταμένη έκπλυση του προϊόντος και της απόρριψης χημικών στο περιβάλλον. Έτσι συχνότερα χρησιμοποιούνται φυσικές μέθοδοι οι οποίες είναι οικονομικότερες, αρκετά αποδοτικές και φιλικές προς το περιβάλλον.

## **2. 2. 2. ΕΝΖΥΜΙΚΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ**

Η ενζυμική υδρόλυση της κυτταρίνης είναι μία αρκετά ελκυστική μέθοδος λόγω της χαμηλής παράγωγης παραπροϊόντων κατά την υδρολυτική διαδικασία, τις χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις και τις ήπιες συνθήκες λειτουργίας. Επιπροσθέτως δεν δημιουργούνται σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα [2]. Γίνεται με τη χρήση κυτταρινολυτικών ενζύμων, τα οποία είναι εξειδικευμένα στην λύση της κρυσταλλικής δομής της κυτταρίνης και το διαχωρισμό από το τμήμα της ημικυτταρίνης. Διάφορα είδη κυτταρινάσων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αυτό το σκοπό. Είναι συνήθης τακτική να χρησιμοποιείται ένα μείγμα ενζύμων για να υδρολυθεί η κυτταρίνη καθώς ο τύπος δράσης διαφέρει από ένζυμο σε ένζυμο. Ένα μείγμα από ενδογλυκανάσες, εξογλυκανάσες και σελλοβιοϋδρολάσες χρησιμοποιείται αρκετά συχνά [11].

Οι ενδογλυκανάσες «επιτίθενται» στην αλυσίδα της κυτταρίνης για να παράγουν πολυσακχαρίτες με αλυσίδες μικρότερου μήκους, ενώ οι εξογλυκανάσες προσδένονται στα ελεύθερα άκρα αυτών των αλυσίδων και αφαιρούν τα τμήματα της σελλοβιόζης. Οι β-γλυκοσιδάσες υδρολύουν την σελλοβιόζη και άλλους ολιγοσακχαρίτες σε γλυκόζη [12].

Σημαντικότερο εμπόδιο στην αποδοτική χρήση των λιγνοκυτταρινούχων είναι η χημικώς ανενεργή φύση της κυτταρίνης. Ο δεσμός λιγνίνης-ημικυτταρίνης και η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης κάνουν τη λιγνοκυτταρίνη πολύ ανθεκτική απέναντι στα ένζυμα.

Για την αύξηση της ταχύτητας της υδρόλυσης στοιχειώδης παράγοντας είναι η διαδικασία μετασχηματισμού της κυτταρίνης σε «προσβάσιμη» μορφή. Για το λόγο

αυτό η χημική προεπεξεργασία των λιγνοκυτταρινούχων είναι απαραίτητη πριν την ενζυμική. Η προεπεξεργασία και η ενζυμική υδρόλυση αποτελούν ένα μεγάλο μέρος του συνολικού κόστους στην παραγωγή αιθανόλης από βιομάζα [13]. Υπάρχουν μέθοδοι για την μείωση του κόστους αλλά στην σύγχρονη παραγωγή είναι μάλλον υψηλότερο από το αντίστοιχο για τη περίπτωση της όξινης υδρόλυσης.

### **2. 2. 3. ΟΞΙΝΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΠΥΚΝΟΥ ΟΞΕΟΣ**

Η κρυσταλλική κυτταρίνη και η φυσική ημικυτταρίνη είναι τελείως διαλυτές σε 72%  $H_2SO_4$  ή σε 42%  $HCl$  σε θερμοκρασία δωματίου [14]. Τα πυκνά οξέα επιφέρουν την πλήρη αποκρυστάλλωση της κυτταρίνης, είτε με την διόγκωση είτε με την διάλυση της. Έτσι διευκολύνεται ο αποπολυμερισμός των πολυσακχαριτών σε μέτρια θερμοκρασία και σύντομο χρόνο. Στις συνθήκες αυτές παράγονται κυρίως ολιγομερή ενώ σε πυκνό οξύ δεν αποικοδομούνται οι μονοσακχαρίτες. Η τελική μετατροπή γίνεται σε δεύτερο στάδιο κατά το οποίο το διάλυμα των ολιγοσακχαριτών αραιώνεται σε μικρή συγκέντρωση οξέος και θερμαίνεται στους 100-120 °C για 1 έως 3 h. Είναι πολύ σημαντικό το ότι οι αλυσίδες της κυτταρίνης πρώτα διαλυτοποιούνται και μετά υδρολύονται σε ολιγομερή μέσα σε ομογενές μέσο αντίδρασης [2].

Για την αποκρυστάλλωση (σπάσιμο των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των διαδοχικών αλυσίδων κυτταρίνης με απελευθέρωση ενέργειας ως συνέπεια της διόγκωσης που προκαλείται από τα πυκνά οξέα) και την συνεπαγόμενη υδρόλυση ως ένα βαθμό, έχει χρησιμοποιηθεί μεγάλος αριθμός πυκνών οξέων. Συνήθως χρησιμοποιούνται κυρίως το υδροχλωρικό και το θειικό οξύ, αλλά επίσης και το φωσφορικό, το μυρμηκικό, το υδροφθορικό και το τριφθορο-οξικό οξύ είναι αρκετά αποτελεσματικά. Οι ελάχιστες συγκεντρώσεις οξέος για την έναρξη της αποκρυστάλλωσης της κυτταρίνης εξαρτάται από το είδος του οξέος. Για το υδροχλωρικό οξύ είναι >40%, για το θειικό >60% και για το τριφθορο-οξικό 100%.

Η υδρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων με πυκνό υδροχλωρικό ή θειικό οξύ είναι μία αρκετά παλιά τεχνική. Ο Braconnot το 1819 πρώτος ανακάλυψε ότι η κυτταρίνη μπορεί να μετατραπεί σε ζυμώσιμα σάκχαρα από πυκνά οξέα [15]. Οι διεργασίες πυκνών οξέων δίνουν υψηλότερες αποδόσεις σάκχαρων και αιθανόλης

συγκριτικά με τις αντίστοιχες αραιών οξέων. Παρόλα αυτά η διάλυση και η θέρμανση των πυκνών οξέων κατά την υδρολυτική διεργασία τα καθιστούν άκρως διαβρωτικά. Γι' αυτό η διεργασία απαιτεί τη χρήση είτε ακριβών μεταλλικών κραμάτων είτε ειδικά μη-μεταλλικά υλικά, όπως κεραμικά, ενώ είναι απαραίτητη η χρήση συστημάτων ανάκτησης οξέων. Το υψηλό κόστος εγκατάστασης και συντήρησης έχουν μειώσει σημαντικά τις εμπορικές εφαρμογές αυτής της μεθόδου. Επιπρόσθετα η περιβαλλοντική επιβάρυνση που προκαλείται περιορίζει σημαντικά την χρήση του υδροχλωρικού οξέος [16, 17].

#### **2. 2. 4. ΟΞΙΝΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΑΡΑΙΟΥ ΟΞΕΟΣ**

Η όξινη υδρόλυση αραιού οξέος είναι διεργασία που χρησιμοποιείται για την παραλαβή ζυμώσιμων σακχάρων μέσω ηπιότερων συνθηκών απ'ότι στην περίπτωση του πυκνού οξέος. Κατά την διεργασία χρησιμοποιείται οξύ σε χαμηλές συγκεντρώσεις (έως και 3 με 4%) σε υψηλές θερμοκρασίες από 100 - 240 °C. Αρκετά οξέα μπορούν να χρησιμοποιηθούν όπως το υδροχλωρικό, το θειικό, το φωσφορικό και το νιτρικό. Συνηθέστερη όμως είναι η χρήση των δύο πρώτων. Η υδρόλυση σε αυτή την διεργασία χαρακτηρίζεται ετερογενής. Η ιδιαιτερότητα που παρουσιάζεται έχει να κάνει με το γεγονός πως σε θερμοκρασίες μεταξύ 110 - 140 °C το τμήμα τις ημικυτταρίνης υδρολύεται ενώ το τμήμα της κρυσταλλικής κυτταρίνης μένει πρακτικά αμετάβλητο μέχρι το κατώφλι των 170 °C και λαμβάνει χώρα μέχρι τους 240 °C.

Η διαφοροποίηση των δύο τμημάτων υπαγορεύει το σχεδιασμό για διαχωρισμό της διεργασίας σε δύο στάδια. Το μοντέλο για την ξεχωριστή υδρόλυση των τμημάτων της ημικυτταρίνης και της ημικυτταρίνης έχει μελετηθεί για την ξυλώδη βιομάζα [18, 19] και αφορά την αρχική υδρόλυση της ημικυτταρίνης σε χαμηλές θερμοκρασίες (120-150) και έπειτα την υδρόλυση της κυτταρίνης σε υψηλότερες θερμοκρασίες έως και 240 °C.

Το πρώτο στάδιο το οποίο συχνά αναφέρεται ως προϋδρόλυση, έχουμε προσβολή του πλέγματος λιγνίνης-ημικυτταρίνης το οποίο επιφέρει την υδρόλυση των ημικυτταρινών και την παραλαβή σακχάρων, κυρίως ξυλόζης σε ήπιες σχετικά συνθήκες. Οι αυξημένες θερμοκρασίες ωστόσο επιφέρουν την αποδόμηση της ξυλόζης και τον σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων για αυτό πρέπει να

επιλέγονται προσεκτικά οι συνθήκες λειτουργίας. Επίσης για τον ίδιο λόγο απαιτείται η απομάκρυνση των σακχάρων πριν την εφαρμογή του δεύτερου σταδίου.

Στο δεύτερο στάδιο εφαρμόζονται υψηλότερες θερμοκρασίες >170 °C και πιθανόν κάπως αυξημένες συγκεντρώσεις οξέος ούτως ώστε να υδρολυθεί και το τμήμα της κυτταρίνης.

Η διαδικασία των δύο σταδίων παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα καθώς :

- επιτρέπει την παραλαβή διάφορων χρήσιμων παραπροϊόντων όπως ξυλιτόλη και αραβιτόλη
- αυξάνει την επιδεκτικότητα της κυτταρίνης στην υδρόλυση και κατά συνέπεια και την απόδοση της σε σάκχαρα
- είναι οικονομικότερη από την διεργασία με χρήση πυκνού οξέος λόγω φθηνότερου απαιτούμενου εξοπλισμού
- αποφεύγονται σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα που σχετίζονται με την χρήση ισχυρών οξέων
- είναι απλούστερη στο γενικότερο σχεδιασμό και διαχείριση από την ενζυμική υδρόλυση [2, 20]

Πρέπει όμως να επισημάνουμε την ανάγκη για προσεκτική επιλογή των συνθηκών λειτουργίας για αποφυγή παραλαβής υψηλής συγκέντρωσης παραπροϊόντων με παρεμποδιστική δράση κατά την διάρκεια της ζύμωσης. Επίσης πριν την διαδικασία της ζύμωσης τα υδρολύματα θα πρέπει να υποβάλλονται σε ρύθμιση του pH τους για να μην αναστέλλουν το μεταβολισμό των μικροοργανισμών της ζύμωσης.

## **2. 3. ΖΥΜΩΣΗ ΣΑΚΧΑΡΩΝ**

Τα σάκχαρα που παραλαμβάνονται από την υδρόλυση μετασχηματίζονται μέσω αλκοολικής ζύμωσης από μικροοργανισμούς σε αιθανόλη. Προφανώς οι μικροοργανισμοί είναι σημαντικότερος παράγοντας στην μετατροπή των σακχάρων σε αιθανόλη. Υπάρχουν αρκετά σημαντικά ή τουλάχιστον επιθυμητά χαρακτηριστικά που πρέπει να διαθέτει ένας μικροοργανισμός για την βιομηχανική διεργασία μετατροπής του υδρολύματος σε αιθανόλη. Στην ιδανική περίπτωση οι



μικροοργανισμοί πρέπει να δίνουν υψηλή απόδοση σε αιθανόλη, να έχουν υψηλή αντοχή απέναντι στην αιθανόλη, να μπορούν να ενεργήσουν σε αναερόβιες συνθήκες και να μπορούν να ζυμώσουν πληθώρα υποστρωμάτων [6].

### 2. 3. 1. ΖΥΜΩΣΗ ΕΞΟΖΩΝ

Η γλυκόζη μέσω της γλυκολυτικής οδού μετατρέπεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Η μετατροπή συνεπώς έχει ως εξής

$$\text{M.B. C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 180$$

$$\text{M.B. C}_2\text{H}_5\text{OH} = 46 \cdot 2 = 92$$

$$\text{M.B. CO}_2 = 44 \cdot 2 = 88$$

Η μέγιστη απόδοση κατά βάρος είναι:

$$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} / \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 92 / 180 = 51\%$$

Αντιστοίχως για το διοξείδιο του άνθρακα είναι:

$$(\text{CO}_2 / \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 88 / 180 = 49\%$$

Για την παραγωγή αιθανόλης από εξόζες ο συχνότερα χρησιμοποιούμενος μικροοργανισμός είναι ο *Saccharomyces cerevisiae* (Sc), ο οποίος παρέχει υψηλή παραγωγικότητα και απόδοση σε αιθανόλη ενώ εμφανίζει μεγάλη ανθεκτικότητα απέναντι σε αυτή. Σε κατάλληλο περιβάλλον ακόμα και με μικρό αρχικό πληθυσμό πολλαπλασιάζεται περνώντας διαδοχικά από τις φάσεις: λανθάνουσα, εκθετικής ανάπτυξης, στασιμότητας και θανάτου. Ο S.c λειτουργεί σε περιοχές pH 3,0 – 7,5 με την άριστη περιοχή να είναι συνάρτηση και της θερμοκρασίας. Είναι μεσόφιλος οργανισμός με ευνοϊκή θερμοκρασία από 20 έως 40 °C. Η απόδοση σε αιθανόλη αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας έως 30-32 °C ενώ με περαιτέρω αύξηση επέρχεται μείωση στην απόδοση [2].

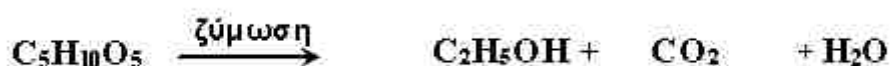
Το υπόστρωμα του S.c αποτελείται από γλυκόζη, ανόργανα άλατα και θρεπτικό πρόσθετο. Η γλυκόζη αποτελεί μέσον διατροφής και πηγή ενέργειας του κυττάρου και επηρεάζει την συγκέντρωση της ζύμης και την παραγωγή αιθανόλης. Η παραγωγή αυξάνει με την συγκέντρωση της γλυκόζης μέχρι την τιμή των 140 g/L [2, 23]. Τα θρεπτικά άλατα K, NH<sub>4</sub>, Mg, Ca και S είναι απαραίτητα μέχρι κάποιο ποσοστό στο θρεπτικό υπόστρωμα, ενώ έχει παρατηρηθεί κάποια τοξική επίδραση με παρουσία άλλων αλάτων και κυρίως δισθενών και τρισθενών μετάλλων. Το θρεπτικό πρόσθετο είναι πηγή οργανικού αζώτου για την σύνθεση πρωτεϊνών του κυττάρου [2].

Η συγκέντρωση του διαλυμένου O<sub>2</sub> έχει μεγάλη επίδραση στο ρυθμό μικροβιακής ανάπτυξης και της παραγωγής των προϊόντων. Αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου O<sub>2</sub> ευνοεί τον σχηματισμό προϊόντων μέσα από έντονα οξειδωτικά ενδιάμεσα στάδια, ενώ η μείωση του ευνοεί το σχηματισμό προϊόντων με αναγωγικές δράσεις. Γενικά οι αναερόβιες συνθήκες ευνοούν το μεταβολισμό της γλυκόζης σε αιθανόλη, ενώ σε αερόβιες σχηματίζεται ζύμη η οποία όταν η συγκέντρωση της γλυκόζης στο υπόστρωμα φτάσει τα 70 g/L, μετατρέπεται μερικά σε αιθανόλη και CO<sub>2</sub>. Μικρή συγκέντρωση O<sub>2</sub> ωστόσο είναι απαραίτητη για διάφορες λειτουργίες της ζύμης. [2]

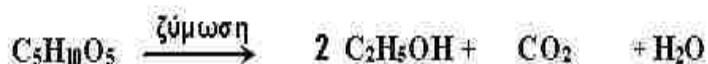
Το μειονέκτημα του *Sacccharomyces cerevisiae* είναι πως δεν μπορεί να αξιοποιήσει τις πεντόζες. Το τμήμα της ημικυτταρίνης το οποίο αποτελείται κυρίως από πεντόζες στα λιγνοκυτταρινούχα υλικά, αποτελεί περίπου το 1/3 των συνολικών υδρογονανθράκων των υλικών. Πλήθος μελετών [24, 25, 26, 27] έχει δείξει πως για την βιώσιμη ανάπτυξη μίας μεθόδου παραγωγής αιθανόλης από ΛΚΥ είναι απαραίτητη και η αξιοποίηση των πεντοζών.

### 2. 3. 2. ΖΥΜΩΣΗ ΠΕΝΤΟΖΩΝ

Το υδρόλυμα της ημικυτταρίνης αποτελείται κυρίως από ξυλόζη η οποία με την βοήθεια ειδικευμένων μικροοργανισμών μπορεί να μετατραπεί σε αιθανόλη σύμφωνα με την αντίδραση :



Όσον αφορά την στοιχειομετρία τις αντιδράσεις έχουν προταθεί 3 διαφορετικές περιπτώσεις δίνοντας απόδοση αιθανόλης κατά βάρος που κυμαίνεται από 30 έως 60%. Οι προτεινόμενες αντιδράσεις είναι :



Στη συνολική θεώρηση από την απόδοση της μετατροπής της ημικυτταρίνης σε πεντόζες και τις αποδόσεις της διεργασίας μετατροπής των πεντοζών σε αιθανόλη, θεωρείται ως απόδοση της διεργασίας το 50%.

Αποδοτικοί μικροοργανισμοί για την ζύμωση ξυλόζης έχουν βρεθεί μεταξύ βακτηρίων, ζυμών και μυκήτων (φυσικών αλλά και ανασυνδιασμένων). Τα τελευταία 20 χρόνια η έρευνα έχει εστιάσει στην εύρεση τέτοιων μικροοργανισμών και την κατανόηση του μεταβολισμού της ξυλόζης. Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται τυπικές αποδόσεις σε αιθανόλη και ολική ογκομετρική παραγωγικότητα αιθανόλης για τέτοιους μικροοργανισμούς σε εργαστηριακές διαλείπουσες καλλιέργειες με ξυλόζη ως πηγή άνθρακα. Η απόδοση που υπολογίζεται βασίζεται στην αρχική συγκέντρωση της ξυλόζης. Η ολική ογκομετρική παραγωγικότητα της αιθανόλης είναι εκφρασμένη ως  $\text{g L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  και ορίζεται ως η τελική συγκέντρωση αιθανόλης διαιρεμένη με τον συνολικό χρόνο ζύμωσης.

Από τα μη ανασυνδιασμένα βακτήρια η υψηλότερη απόδοση που αναφέρεται είναι αυτή του *Clostridium thermohydrosulfuricum* 39E και είναι  $0,39 \text{ g g}^{-1}$ . Γενικά τα βακτήρια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μεγάλο εύρος υποστρωμάτων. Εκτός από μονοσακχαρίτες τα βακτήρια μπορούν να ζυμώσουν κυτταρίνη και άλλα βιοπολυμερή [28]. Το *Zymomonas mobilis* είναι ένα εξαιρετικό βακτήριο με την έννοια ότι παράγει αιθανόλη με υψηλή απόδοση και παραγωγικότητα, όμως οι πηγές άνθρακα που χρησιμοποιεί περιορίζονται στην γλυκόζη, την φρουκτόζη και την

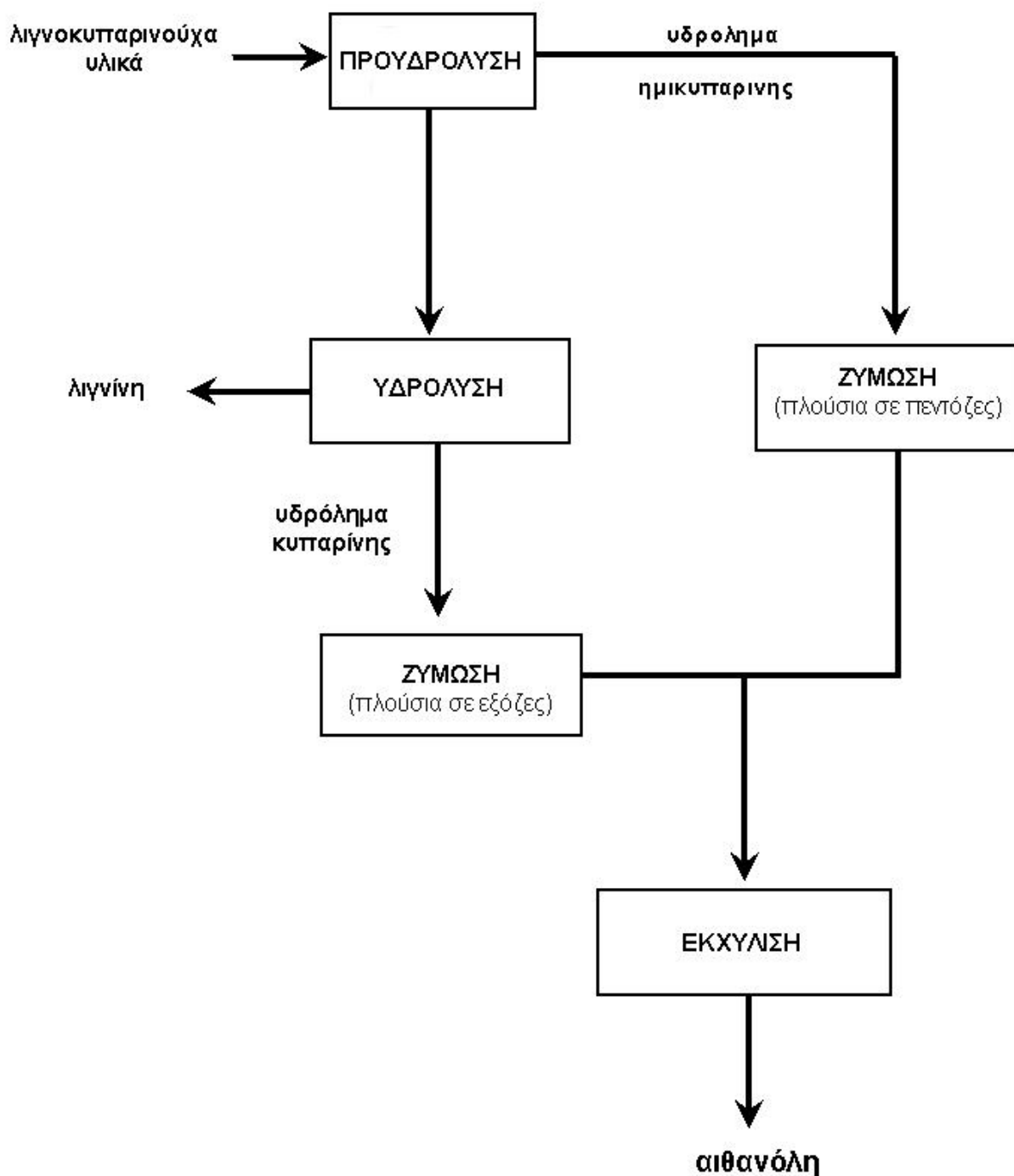
σουκρόζη [29]. Με την ενσωμάτωση 2 οπερονίων (ξυλόζη ισομεράση και ξυλουλοκινάση) που κωδικοποιούν την αφομοίωση της ξυλόζης το ανασυνδιασμένο βακτήριο αναπτύσσεται παρουσία μόνο της ξυλόζης. Δείχνει μάλιστα εξαιρετική συμπεριφορά με παραγωγικότητα σε αιθανόλη  $0,57 \text{ g L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  και απόδοση  $0,44 \text{ g g}^{-1}$ . Η γενετική μηχανική έχει χρησιμοποιηθεί για την βελτίωση της απόδοσης αιθανόλης στα βακτήρια, με αποτέλεσμα πολλά ανασυνδιασμένα βακτήρια που δίνουν υψηλές αποδόσεις ( $0,44\text{-}0,52 \text{ g g}^{-1}$ ) και παραγωγικότητες ( $0,18\text{-}0,96 \text{ g L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ).

Ενδεικτικά παρατίθεται ο συγκεντρωτικός πίνακας 2.3 για διάφορα γένη βακτηρίων με την απόδοση και την παραγωγικότητα τους για δεδομένες συγκεντρώσεις γλυκόζης και ξυλόζης.

**Πίνακας 2.3: ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ ΠΟΥ ΖΥΜΩΝΟΥΝ ΠΕΝΤΟΖΕΣ [5]**

Γένος	ξυλόζη (g l <sup>-1</sup> )	αιθανόλη (g l <sup>-1</sup> )	απόδοση (g g <sup>-1</sup> )	παραγωγικότητα (g l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
<b>Βακτήρια : σε φυσική μορφή</b>				
<i>Bacillus macerans</i> DMS 1574	20	3.3	0.16	0.03
<i>Bacteroides polypragmatus</i> NRCC 2288	44	6.5	0.15	0.09
<i>Clostridium saccharolyticum</i> ATCC 35040	25	5.2	0.21	0.05
<i>C. thermohydrosulfuricum</i> 39E	5	2.0	0.39	
<i>Erwinia chrysanthemi</i> B374	5		0.23 <sup>a</sup>	
<i>Thermoanaerobacter ethanolicus</i> ATCC 31938	4	1.5	0.36	
<b>Βακτήρια : ανασυνδιασμένα</b>				
<i>Erwinia chrysanthemi</i> B374 ( <i>pdC</i> )	5		0.44 <sup>a</sup>	
<i>Escherichia coli</i> B, ρLO1297 ( <i>pdC, adhB</i> )	80	39.2	0.49	0.70 <sup>c</sup>
<i>E. coli</i> B KO11 ( <i>pdC, adhB, frd<sup>-</sup></i> )	80	41.6	0.52	0.87
<i>Klebsiella oxytoca</i> M5A1 ( <i>pdC, adhB</i> )	100	46.0	0.46	0.96
<i>K. planticola</i> SDF20 ( <i>pdC, pfl<sup>-</sup></i> )	17	7.7	0.44	0.18
<i>Zygomonas mobilis</i> CP4 (ρZB5)	25	11	0.44	0.57
<b>Ζύμες : σε φυσική μορφή</b>				
<i>Candida blankii</i> ATCC 18735	50	5.1	0.10	0.07
<i>C. famata</i>	20	3.9	0.20	0.07
<i>C. fructus</i> JCM-1513	20	4.7	0.24	0.02
<i>C. guilliermondii</i> ATCC 22017	40	4.5	0.11	0.04
<i>C. shehatae</i> CBS 4705	50	24.0	0.48	0.19
<i>C. shehatae</i> CSIR-Y492	90	26.2	0.29	0.66
<i>C. sp.</i> CSIR-62 A/2	50	20.1	0.40	0.42
<i>C. tenuis</i> CBS 4435 (11) <sup>d</sup>	20	6.4	0.32	0.03
<i>C. tropicalis</i> KY 5014 (2)	20	2.8	0.14	0.06
<i>Clavispora</i> sp. UWO(PS) 83-877-1 (11)	20	5.9	0.30	0.11
<i>Kluyveromyces cellobiovorus</i> KV 5199 (3)	20	4.4	0.22	0.09
<i>K. marxianus</i>	20	5.6	0.28	0.10
<i>Pachysolen tannophilus</i> NRRL Y-2460	20	6.2	0.31	0.06
<i>P. tannophilus</i> RL 171	50	13.8	0.28	0.28
<i>Pichia segobiensis</i> CBS 6857	20	5.0	0.25	0.02
<i>P. stipitis</i> CBS 5773 (5)	20	5.9	0.30	0.02
<i>P. stipitis</i> CBS 5776	50	22.3	0.45	0.34
<i>Schizosaccharomyces pombe</i> ATCC 2478 (8)	50	5.0	0.10	0.07
<b>Ζύμες : ανασυνδιασμένες</b>				
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (XYL 1, XYL 2)	21.7	1.6	0.07	0.07
<i>S. cerevisiae</i> TJ1 (XYL 1, XYL 2)	50	2.7	0.05	0.02
<i>S. cerevisiae</i> H550 (XYL 1, XYL 2)	49.2	0.3	0.01	0.01
<i>Schizosaccharomyces pombe</i> ( <i>xy1 A</i> )	50	21.0	0.42	0.19
<b>Μύκητες</b>				
<i>Aeurobasidium pullulans</i> (2)	20	4.2	0.21	0.09
<i>Fusarium avenaceum</i> VTT-D-80146 (5)	50	12.0	0.24	0.07
<i>F. clamydosporum</i> VTT-D-77055	50	11.0	0.22	0.07
<i>F. culmorum</i> VTT-D-80148 (3)	50	12.0	0.24	0.07
<i>F. graminearum</i> VTT-D-79129 (4)	50	11.0	0.22	0.07
<i>F. lycopersici</i> ATCC 16417	50	16.0	0.32	0.17
<i>F. oxysporum</i> VTT-D-80134 (3)	50	25.0	0.50	0.17
<i>F. sambucium</i> VTT-D-77056	50	13.0	0.26	0.08
<i>F. solani</i> VTT-D-77057 (2)	50	11.0	0.22	0.07
<i>F. tricinetum</i> VTT-D-80139 (2)	50	7.0	0.14	0.04
<i>Monilia</i> sp.	50	12.6	0.25	0.08
<i>Mucor</i> 105 (2)	50	8.0	0.16	0.08
<i>Neurospora crassa</i> NCIM 870	20	6.9	0.35	0.04
<i>Paecilomyces</i> sp. NFI ATCC 20766	100	39.8	0.40	0.24

Συνολικά η παραγωγή αιθανόλης από ΛΚΥ μπορεί να περιγραφεί στην γενική της περίπτωση από το ακόλουθο διάγραμμα.



Σχήμα 2.2, Γενικό διάγραμμα παραγωγής αιθανόλης από λιγνοκυτταρινούχα υλικά

Επίσης είναι δυνατή και χρήση ανασυνδιασμένων κυρίως μικροοργανισμών που μπορούν να ζυμώνουν ταυτόχρονα και εξόζες και πεντόζες. Σημαντική έρευνα γίνεται προς αυτή την κατεύθυνση.

## **2. 4. ΒΑΣΙΚΟΣ ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

Όπως έχει γίνει ήδη κατανοητό οι δυνατότητες που παρουσιάζονται από τη χρήση της αιθανόλης είναι πολύ σημαντικές. Τα ΛΚΥ αποτελούν μία αξιόλογη πρώτη ύλη η οποία βρίσκεται σε αφθονία. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε η διερεύνηση της παραγωγής υδρολυμάτων από λιγνοκυτταρινούχα υλικά, με σκοπό την παραγωγή καύσιμης αιθανόλης μέσω αλκοολικής ζύμωσης [64].

Η έρευνα έγινε με άξονα την χρήση της διεργασίας της όξινης υδρόλυσης αραιού οξέος. Η επιλογή των υποστρωμάτων έγινε με γνώμονα τον σχεδιασμό μίας διαδικασίας υλοποιήσιμης στον ελληνικό χώρο ούτως ώστε να μπορούμε να συνθέσουμε μία όσον το δυνατόν ολοκληρωμένη και βιώσιμη πρόταση.

Για την επίτευξη του παραπάνω στόχου σε πρώτη φάση έγινε προσέγγιση του θέματος μέσα από την διεθνή βιβλιογραφία, για τον ακριβή προσδιορισμό των παραμέτρων του προβλήματος καθώς και της αντιμετώπισης που δέχεται από την επιστημονική έρευνα.

Η διερεύνηση έγινε με προσομοίωση της υδρολυτικής διεργασίας με την χρήση του λογισμικού περιβάλλοντος MATLAB, στο οποίο αναπτύχθηκε συγκεκριμένη ρουτίνα με σκοπό την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών για την παραγωγή όσο το δυνατόν ποιοτικότερων, από άποψη ζύμωσης, υδρολυμάτων. Στην συνέχεια έγινε αξιολόγηση των καλύτερων συνθηκών της διαδικασίας καθώς επίσης και σύγκριση μεταξύ των διαφόρων τύπων υποστρωμάτων και αντιδραστήρων.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

### ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

### ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

#### 3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά το στάδιο της βιβλιογραφικής έρευνας αλλά και τη συγγραφή της παρούσας διπλωματικής εργασίας το κάθε βήμα έγινε με άξονα την προσεχτική αξιοποίηση της διεθνούς επιστημονικής εμπειρίας και την όσο το δυνατό ακριβέστερη προσέγγιση του ζητήματος με τα διαθέσιμα εργαλεία. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι παραδοχές που έγιναν πάνω στο θεωρητικό υπόβαθρο που παρουσιάστηκε ήδη καθώς και η μεθοδολογία με την οποία εργαστήκαμε.

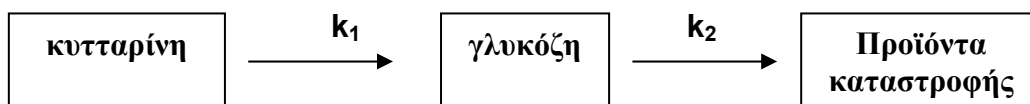
#### 3. 2. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΟΞΙΝΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΡΑΙΟΥ ΟΞΕΟΣ

Κατά τη διαδικασία της όξινης υδρόλυσης διενεργούνται μια σειρά από αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφόρων δομικών στοιχείων των ΛΚΥ. Η κατανόηση του μηχανισμού παραγωγής σακχάρων από τα δομικά στοιχεία του υποστρώματος και η συμπεριφορά τους στην εξέλιξη της διεργασίας είναι ουσιώδους σημασίας για τη συνολική θεώρηση του προβλήματος. Συνεπώς η μοντελοποίηση της διαδικασίας αυτής αποτελεί το πρώτο βήμα για τον ακριβή προσδιορισμό των διάφορων μετατροπών, το οποίο είναι και το ζητούμενο για έναν σωστό σχεδιασμό της υδρολυτικής διαδικασίας αλλά και την ακριβέστερη προσομοίωση στην περίπτωση μας.

##### 3. 2. 1. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΟΞΙΝΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ

Μια πρώτη προσέγγιση για την μοντελοποίηση της υδρόλυσης της κυτταρίνης έγινε από το Saeman [21]. Το μοντέλο αυτό πρότεινε την υδρόλυση της κυτταρίνης

σαν ένα ψευδο-ομογενές σύστημα 2 απλών διαδοχικών αντιδράσεων. Στο πρώτο η κυτταρίνη υδρολυόταν σε γλυκόζη και κατά το δεύτερο γινόταν αποδόμηση της γλυκόζης και σχηματισμός παραπροϊόντων αυτής όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Τα δύο στάδια συνδέονται μεταξύ με σταθερές τύπου Arrhenius τις οποίες ο Saeman μετασχημάτισε στην μορφή :

$$k_i = A_i \cdot C^{n_i} \cdot e^{\left(\frac{-E_i}{R \cdot T}\right)}$$

όπου :  $i=1$  για την αντίδραση σχηματισμού,  $2$  για την αντίδραση καταστροφής

**C** η συγκέντρωση του οξέος (%w/w)

**T** η θερμοκρασία (°K)

**E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>** η ενέργεια ενεργοποίησης δημιουργίας και καταστροφής της γλυκόζης

**n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>** εκθετικοί παράγοντες οξέος

**A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>** προεκθετικοί παράγοντες (min<sup>-1</sup>)

Συνοπτικά λοιπόν η συγκέντρωση της γλυκόζης ως προς το χρόνο μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη διαφορική εξίσωση :

$$\frac{dG}{dt} = k_1 C - k_2 G$$

Επίσης είναι σχετικά συχνή μία μικρή μετατροπή της εξίσωσης του Saeman στη μορφή :

$$k_i = A_i \left( B_i - \frac{1}{C} \right) \cdot e^{\left(\frac{-E_i}{R \cdot T}\right)}$$

Η παραπάνω σχέση χρησιμοποιείται σχετικά συχνά στη διεθνή βιβλιογραφία [33] και δεν αποτελεί ουσιαστικά κάτι διαφορετικό από την πρώτη.

Οι τιμές των παραπάνω παραμέτρων εξαρτώνται από την αναλογία των τριών κυρίων συστατικών της βιομάζας στο χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα και κυρίως από τον τρόπο σύνδεσης των συστατικών αυτών μεταξύ τους. Η προκατεργασία των υποστρωμάτων επηρεάζει τις τιμές των κινητικών παραμέτρων λόγω της απομάκρυνσης ανόργανων αλάτων που επιδρούν στη δραστηριότητα του οξέος και κυρίως της τροποποίησης της σύνδεσης της κυτταρίνης και λιγνίνης.

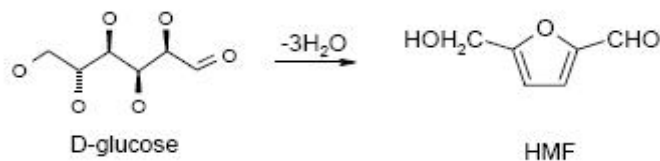
Ο λόγος  $k_1/k_2$  καλείται εκλεκτικότητα και με την αύξηση της αυξάνει και η μέγιστη δυνατή απόδοση σε σάκχαρα. Επειδή σύμφωνα με τα προτεινόμενα μοντέλα  $m_1 > m_2$  και  $E_1 > E_2$ , η εκλεκτικότητα γενικά αυξάνεται με την θερμοκρασία.

Το μοντέλο αυτό περιλαμβάνει πολλές απλοποιήσεις καθώς το σύστημα είναι στην πραγματικότητα ετερογενές, ενώ δεν λαμβάνεται υπ όψιν η κρυσταλλικότητα τις κυτταρίνης και η διάχυση του οξέος σε αυτή. Παρόλα αυτά στην περιοχή που υδρολύεται η κυτταρίνη, δηλαδή πάνω από 170 °C, το άμορφο τμήμα της το οποίο είναι αρκετά μικρότερο αντιδρά πολύ γρήγορα και δεν επηρεάζει σημαντικά την όλη διαδικασία.

Πάνω σε αυτό το μοντέλο έχουν αναπτυχθεί άλλα πιο σύνθετα που εξετάζουν την αναλογία κρυσταλλικής - άμορφης κυτταρίνης και τις συνθήκες διάχυσης του οξέος στο υπόστρωμα, καθώς και τον βαθμό πολυμερισμού των τμημάτων της κυτταρίνης.

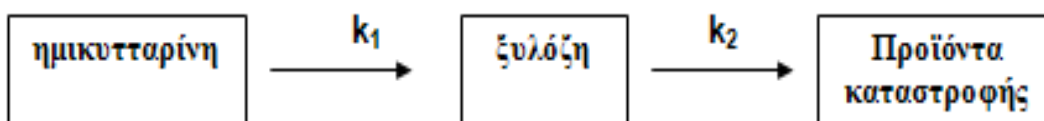
Παρόλα αυτά πολλοί ερευνητές [31, 32, 33, 36] έχουν δείξει πως το αρχικό μοντέλο περιγράφει με σημαντική ακρίβεια τις εφαρμογές της όξινης υδρόλυσης αραιού οξέος εφόσον εργαζόμαστε σε συνθήκες που διευκολύνουν την αντίδραση στη διεπιφάνεια δ/τος - υποστρώματος. Κάτι τέτοιο συμβαίνει εφόσον τα τεμάχια της πρώτης ύλης είναι επαρκώς μικρά ώστε να διευκολύνουν τη διάχυση του οξέος, ενώ ο λόγος στερεών / υγρών είναι σχετικά μικρός (1/5 – 1/10) ώστε να αποφεύγονται προβλήματα ροής ή ανάμιξης μέσα στον αντιδραστήρα.

Κύριο προϊόν αποδόμησης της γλυκόζης είναι μία φουράνη, η 5-υδροξυ-μέθυλ-φουρφουράλη (ΥΜΦ). Η ΥΜΦ έχει ανασταλτική δράση κατά την διάρκεια της ζύμωσης και θα εξεταστεί λεπτομερέστερα σε επόμενη παράγραφο. Ο σχηματισμός της φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



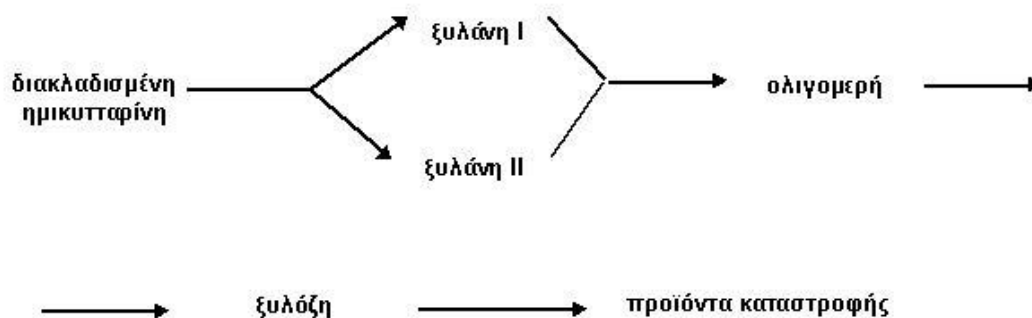
### 3. 2. 2. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΟΞΙΝΗΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ

Η ημικυτταρίνη μπορεί να θεωρηθεί ως πολυμερές της γλυκόζης και της ξυλόζης, ή απλούστερα ως ξυλάνη. Πάνω στο μοντέλο του Saeman αναπτύχθηκε από τον Chambers [45] αντίστοιχό για την υδρόλυση της ημικυτταρίνης και έρευνες έδωσαν πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα για συμβατότητα με τα πειραματικά αποτελέσματα [33, 34, 35, 36, 40]. Το μοντέλο περιγράφει την υδρόλυση της ημικυτταρίνης σαν δύο διαδοχικές ομογενείς αντιδράσεις πρώτου βαθμού με υδρόλυση της ημικυτταρίνης προς ξυλόζη και διαδοχική αποδόμηση της όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.



Για τις σταθερές Arrhenius των αντιδράσεων ισχύει ότι και στην περίπτωση της κυτταρίνης.

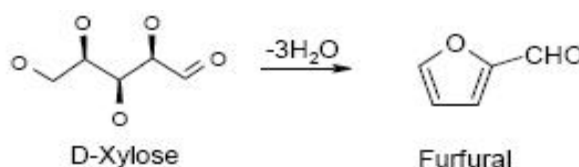
Αρκετοί μελετητές ([41, 42, 43]) στην προσπάθεια να ερμηνεύσουν επιτυχώς τα πειραματικά τους αποτελέσματα πρότειναν έναν πιο πολύπλοκο μοντέλο, το οποίο περιγράφει την διάσπαση της διακλαδισμένης ημικυτταρίνης σε δύο τμήματα ξυλάνης. Το πρώτο (I) υδρολύεται γρήγορα προς ολιγομερή, ενώ το δεύτερο (II) ακολουθεί την ίδια πορεία αλλά με αρκετά μικρότερη ταχύτητα. Ακολουθώντας τα ολιγομερή υδρολύονται προς ξυλόζη η οποία εν συνεχεία υδρολύεται προς προϊόντα καταστροφής. Συνοπτικά παραθέτουμε το ακόλουθο σχήμα [44].



Το μοντέλο αυτό αποσκοπεί κυρίως στην προσέγγιση του φαινομένου από πλευράς προσβασιμότητας του τμήματος της ημικυτταρίνης από το οξύ παρά στην ερμηνεία της ποικιλότητας των πολυμερών.

Παρόλα αυτά οι συγκεντρώσεις των ολιγομερών δεν είναι εύκολα μετρήσιμες, ενώ έχει η ταχύτητα υδρόλυσης των ολιγομερών είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή της ξυλάνης. Έχει λοιπόν βρεθεί [40] πως δεν χάνεται μεγάλη ακρίβεια στην προσομοίωση ενός αντιδραστήρα, κάνοντας χρήση το απλοποιημένου μοντέλου.

Το κυριότερο προϊόν καταστροφής της ξυλόζης είναι η φουράνη φουρφουράλη. Όπως η ΥΜΦ είναι αναστολέας της αλκοολικής ζύμωσης και θα εξεταστεί λεπτομερέστερα σε επόμενη παράγραφο. Η σχηματισμός ακολουθεί την αντίδραση του παρακάτω σχήματος.



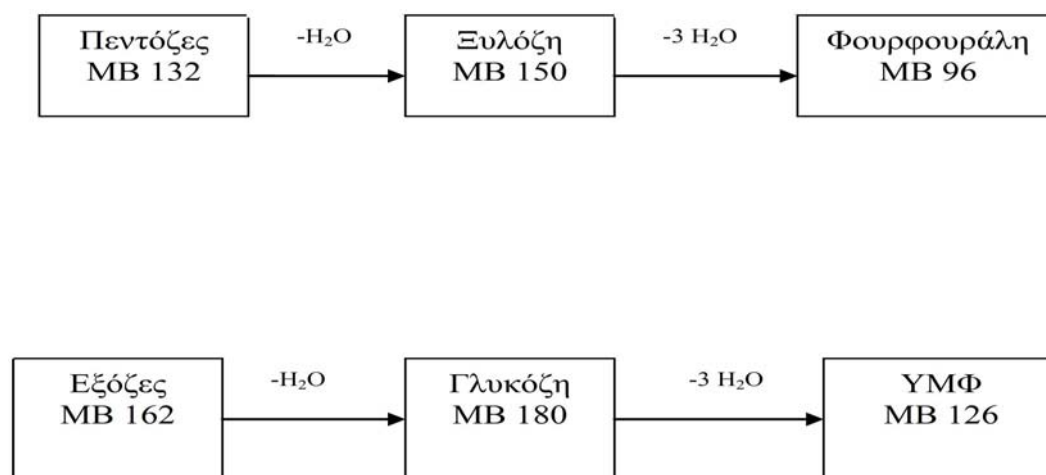
### 3. 2. 3. ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ

Κατά την προσομοίωση της υδρόλυσης ο χαρακτηρισμός της σύστασης των υποστρωμάτων έγινε ως έκφραση των πεντοζών και των εξοζών, των τμημάτων της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης σαν συγκεντρώσεις ισοδύναμης ξυλάνης και γλυκάνης αντίστοιχα, μέθοδος που εφαρμόζεται συχνότατα [34, 35, 36, 46]. Κατά τη διαδικασία καταστροφής των σακχάρων η μελέτη έγινε με την θεώρηση πως η ξυλόζη μετατρέπεται σε φουρφουράλη και αντίστοιχα η γλυκόζη προς ΥΜΦ. Ως

όξινο μέσο χρησιμοποιήθηκε  $H_2SO_4$  το οποίο είναι το συνηθέστερο οξύ που χρησιμοποιείται καθώς έχει καλή απόδοση και δεν δημιουργεί έντονο περιβαλλοντικό πρόβλημα μετά το τέλος της διαδικασίας, όπως συμβαίνει για παράδειγμα με την χρήση  $HCl$ . Κάθε σειρά πειραμάτων έγινε με την παραδοχή ισοθερμοκρασιακών συνθηκών.

Σε πραγματικές συνθήκες σχηματίζονται και άλλα παραπροϊόντα σε μικρά ποσοστά ενώ η φουρφουράλη και η ΥΜΦ μετά από αρκετό χρόνο παραμονής σε όξινες συνθήκες διασπώνται προς άλλα παραπροϊόντα τα οποία όμως δεν μελετώνται από πλευράς μοντελοποίησης στη διεθνή βιβλιογραφία. Συνολικά μπορούμε να πούμε πως τα δύο αυτά προϊόντα καταστροφής είναι και τα σημαντικότερα καθώς παράγονται σε μεγάλο ποσοστό, ενώ όπως θα εξετάσουμε στην επόμενη παράγραφο έχουν σημαντικό ρόλο στην διαδικασία ζύμωσης των υδρολυμάτων.

Συνοπτικά μπορούμε να παραθέσουμε τον παρακάτω πίνακα με τις κυριότερες μετατροπές των υδρογονανθράκων κατά την όξινη υδρόλυση [37].



Σχήμα 3.6, Σχηματική περιγραφή των κύριων μετατροπών σακχάρων κατά την υδρόλυση [37]

### **3. 3. Ο ΡΟΛΟΣ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΖΥΜΩΣΗΣ**

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει κατά την διαδικασία της υδρόλυσης εκτός από τα επιθυμητά σάκχαρα έχουμε και παραγωγή προϊόντων αποδόμησης αυτών, τα οποία έχουν ανασταλτικές ιδιότητες κατά την διαδικασία της ζύμωσης για αυτό και καλούνται παρεμποδιστές. Ιδιαίτερα για την περίπτωση υδρόλυσης με χρήση αραιού οξέος, οι κύριοι παρεμποδιστές είναι οι παραγόμενες φουράνες, δηλαδή η φουρφουράλη και η ΥΜΦ [6, 47].

Οι ενώσεις αυτές βλάπτουν τους μικροοργανισμούς μειώνοντας τις ενζυμικές και βιολογικές δραστηριότητες, καταστρέφοντας το DNA, παρεμποδίζοντας τη σύνθεση πρωτεϊνών και RNA. Θεωρούνται οι κυριότεροι παρεμποδιστές καθώς η δράση τους μπορεί να είναι έντονη ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις [47, 48, 49].

#### **3. 3. 1. Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΦΟΥΡΦΟΥΡΑΛΗΣ**

Η φουρφουράλη παρεμποδίζει την *in vitro* δραστηριότητα σημαντικών γλυκολυτικών ενζύμων με αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού αναπαραγωγής του μικροβιακού πληθυσμού και της παραγωγικότητας της καλλιέργειας σε αιθανόλη [49].

Ο σαφής προσδιορισμός της σχέσης συγκέντρωσης φουρφουράλης και παρεμπόδισης δεν είναι μία εύκολη διαδικασία καθώς επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Κύριο ρόλο για τον προσδιορισμό αυτής έχει το είδος του μικροοργανισμού του χρησιμοποιείται αλλά και η αρχική συγκέντρωση εμβολιασμού της καλλιέργειας [5, 49].

Στην διεθνή βιβλιογραφία συναντάται πλήθος μελετών πάνω στο ζήτημα με ποικίλες απόψεις. Συγκεντρώσεις πάνω από 1 g/L σε καλλιέργειες *Sc* έχει βρεθεί ότι μειώνουν σημαντικά το ρυθμό απόληψης CO<sub>2</sub> [51, 52] και τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων στο αρχικό στάδιο της ζύμωσης. Επίσης αναφέρεται πως αντίστοιχη προσθήκη σε καλλιέργεια *Pichia stipitis* μειώνει την αύξηση του πληθυσμού κατά 47% και κατά 71% την απόδοση της ζύμωσης [53].

Παρόλα αυτά στις έρευνες αυτές δεν αναφέρεται η αρχική ποσότητα εμβολιασμού. Σε έρευνα με χρήση υψηλής αρχικής ποσότητας εμβολιασμού Sc [50], της τάξης των 3,5 g/L παρατηρήθηκαν σημαντικές μειώσεις στο ρυθμό αύξησης του μικροβιακού πληθυσμού και στον ρυθμό παραγωγής αιθανόλης με προσθήκη 3,0 g/L φουρφουράλης. Σε αντίστοιχη έρευνα προσθήκη 4,0 g/L φουρφουράλης είχε ως αποτέλεσμα μείωση 65% στην απόληψη CO<sub>2</sub>, 57% στην παραγωγή αιθανόλης και 89% στο ρυθμό αύξησης [6]. Ωστόσο για μεγαλύτερη αρχική ποσότητα εμβολιασμού, της τάξης των 9,0 g/L, τα αντίστοιχα ποσοστά δεν εμφάνιζαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Γενικότερα είναι πλέον αποδεκτό πως η φουρφουράλη παρατείνει την φάση στασιμότητας των μικροοργανισμών. Εφόσον καταφέρουν να ξεπεράσουν την φάση αυτή η φουρφουράλη μεταβολίζεται σε φουρφουριλική αλκοόλη, η οποία δεν παρεμβαίνει στην παραγωγή αλκοόλης [6]. Επίσης η συνολική παραγωγικότητα αιθανόλης δεν περιορίζεται αν και ο απαιτούμενος χρόνος παραγωγής της αυξάνεται. Τα προβλήματα αυτά όπως είδαμε μπορούν να περιοριστούν χρησιμοποιώντας μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση εμβολιασμού.

Στην παρούσα εργασία στόχος είναι η παραγωγή υδρολυμάτων με συγκέντρωση φουρφουράλης έως **1,5 – 2,0 g/l**, ώστε να είναι δυνατή η ζύμωση με τις ελάχιστες απαιτούμενες προκατεργασίες, κάτι που θα ανέβαζε το συνολικό κόστος παραγωγής [48].

### **3. 3. 2. Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΥΜΦ**

Η 5-υδροξυ-μέθυλ-φουρφουράλη επιδρά παρεμποδιστικά στην διαδικασία της ζύμωσης με τρόπο παρόμοιο με αυτό της φουρφουράλης. Έχει βρεθεί πως η ΥΜΦ έχει ασθενέστερη δράση, όμως παραμένει στην καλλιέργεια για τετραπλάσιο χρόνο από τον αντίστοιχο της φουρφουράλης [6].

Συγκέντρωση ΥΜΦ 1 g/L βρέθηκε να μην έχει παρεμποδιστική δράση σε ζύμη. Όμως αντίστοιχη προσθήκη 2 g/L είχε ως αποτέλεσμα την ελαφρά μείωση της ποσότητας πρωτεϊνών και μείωση της του ρυθμού ανάπτυξης κατά 23% [54]. Σε άλλη έρευνα πάνω σε καλλιέργεια Sc συγκέντρωση 2 g/L απλώς επιμήκυνε την φάση στασιμότητας της καλλιέργειας [55]. Προσθήκη 4 g/L είχε ως αποτέλεσμα μείωση 32% στην απόληψη CO<sub>2</sub>, 40% στην παραγωγή αιθανόλης και 70% στο



ρυθμό αύξησης των μικροοργανισμών [6]. Ωστόσο έχει βρεθεί πως αύξηση στην αρχική συγκέντρωση γλυκόζης μειώνει την επίδραση της ΥΜΦ [1].

Κατά την προσομοίωση ζητούμενο ήταν η παραγωγή υδρολυμάτων με συγκέντρωση ΥΜΦ στην περιοχή **3,0 – 3,5 g/L** με σκοπό την όσο το δυνατόν αποδοτικότερη ζύμωση του.

### **3. 4. ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΣΥΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΣΑΚΧΑΡΩΝ**

Στην παρούσα εργασία οι υπολογισμοί έγιναν εφαρμόζοντας το απλό μοντέλο υδρόλυσης του Saeman βάση του οποίου διαδικασία της υδρόλυσης περιγράφεται σαν ένα ψευδο-ομογενές σύστημα μη αντιστρεπτών απλών αντιδράσεων πρώτης τάξης της μορφής :

**Πολυμερή  $k_1 \rightarrow$  μονομερή  $k_2 \rightarrow$  προϊόντα αποδόμησης**

Ειδικότερα για τα δύο κύρια μέρη των κυτταρινών και των ημικυτταρινών το μοντέλο είναι της μορφής

**γλυκάνη  $k_1 \rightarrow$  γλυκόζη  $k_2 \rightarrow$  ΥΜΦ**

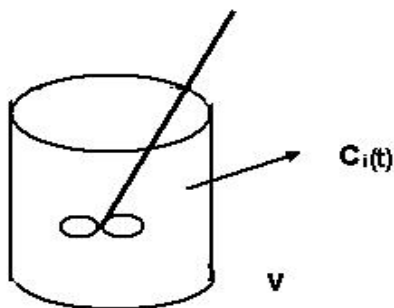
**ξυλάνη  $k_1 \rightarrow$  ξυλόζη  $k_2 \rightarrow$  φουρφουράλη**

Σε κάθε αντιδραστήρα λόγω διατήρησης της μάζας ισχύει ένα ισοζύγιο της μορφής:

$$[\text{εισροή στοιχείου } i] + [\text{εκροή στοιχείου } i] + [\text{ρυθμός παραγωγής στοιχείου } i] = [\text{συσσώρευση στοιχείου } i \text{ στον αντιδραστήρα}] \quad (1)$$

Στην παρούσα εργασία εργαστήκαμε πάνω σε δύο τύπους αντιδραστήρα, τον αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch reactor) και τον αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας με συνεχή ανάδευση (cstr reactor). Ο πρώτος παρέχει μεγάλη ευκολία στον χειρισμό του, ωστόσο μειονεκτεί από πλευράς ελέγχου της διαδικασίας. Ο cstr έχει την δυνατότητα για συνεχή λειτουργία καθώς έχει την δυνατότητα συνεχούς τροφοδοσίας, όμως δεν φτάνει την απόδοση που δίνει ο batch αντιδραστήρας. Για την αποτελεσματική προσομοίωση είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός των εξισώσεων παραγωγής και καταστροφής των σακχάρων σε κάθε αντιδραστήρα.

### 3. 4. 1. ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΣΕ BATCH ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ:



Στην περίπτωση του batch αντιδραστήρα ο 1<sup>ος</sup> και ο 2<sup>ος</sup> όρος της εξίσωσης (1) είναι μηδέν. Συνεπώς προκύπτει σχέση της μορφής:

$$\frac{dN_i}{dt} = V \sum n_i r_i \quad \text{οπού } N_i \text{ ο αριθμός moles}$$

του i

$n_i$  ο στοιχειομετρικός συντελεστής του i

θέτοντας  $N_i = V C_i$  έχουμε :

$$\frac{d(V \cdot C_i)}{dt} = V \frac{dC_i}{dt} + C_i \frac{dV}{dt} = V \cdot n_i \cdot r(C_i) \rightarrow \text{(για σταθερό όγκο)}$$

$$\rightarrow \frac{dC_i}{dt} = n_i r(C_i)$$

Συνεπώς για την απλή αντίδραση πρώτης τάξης ( $|n_i = 1|$ ), της μορφής



Έχουμε :

$$\frac{dC_A}{dt} = n_A r(C_i) = -k_1 \cdot C_A \rightarrow \frac{dC_A}{C_A} = -k_1 \cdot dt \quad (\text{για } t = 0, C_A = C_0) \rightarrow$$

$$\boxed{C_A(t) = C_0 \cdot e^{-k_1 t}} \quad (2)$$

Ομοίως το υπόλοιπο σύστημα είναι τις μορφής:

$$\frac{dC_B}{dt} = r_1 - r_2 = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B \quad (3)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = r_2 = k_2 \cdot C_B \quad (4)$$

$$(3), (2) \Rightarrow \frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_0 \cdot e^{-k_1 t} - k_2 \cdot C_B$$

Καταλήγουμε λοιπόν σε γραμμική, πρώτης τάξης διαφορικής εξίσωσης τύπου:

$$\frac{dy}{dx} + p(x) \cdot y = q(x)$$

$$\text{για } P(x) = \int_{x_0}^x p(x') dx' \quad \text{έχουμε}$$

$$y(x) = y_0 \cdot e^{-P(x)} + \int_{x_0}^x q(x') \cdot e^{(-P(x)+P(x'))} dx'$$

Για αρχικές συνθήκες  $t = 0$ ,  $C_A = C_0$ ,  $C_B = 0$ ,  $C_C = 0$

Η εξίσωση δίνει λύση:

$$C_B(t) = C_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (5)$$

Εφόσον:

$$C_{A_0} - C_A = C_B - C_C \quad \rightarrow (5), (3)$$

$$C_C(t) = C_0 \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad (6)$$

Έχουμε λοιπόν όλες τις απαιτούμενες σχέσεις.

### 3. 4. 2. ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΣΕ CSTR ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ :

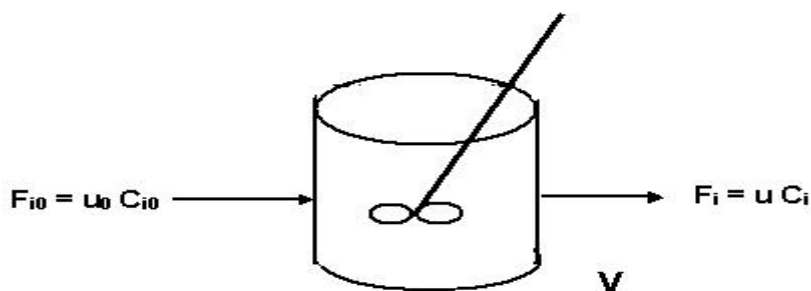
Για CSTR αντιδραστήρα η σχέση (1) μας δίνει:

$$\frac{dN_i}{dt} = F_{i0} - F_i + V \cdot n_i \cdot r \quad (7) \quad \text{όπου}$$

$N_i$  ο αριθμός moles

$n_i$  ο στοιχειομετρικός συντελεστής του  $i$

$F_i$  ο γραμμομοριακός ρυθμός τροφοδοσίας του  $i$



Σε steady state έχουμε:

$$\frac{dN_i}{dt} = 0$$

Θέτοντας :

$F_{i0} = u_0 C_{i0}$  με  $u_0$  την αρχική ογκομετρική παροχή

$C_{i0}$  την αρχική συγκέντρωση του  $i$

$F_i = u C_i$  με  $u$  την ογκομετρική παροχή σε χρόνο  $t$

$C_i$  την συγκέντρωση του  $i$  σε χρόνο  $t$

Στην περίπτωση διεργασιών που αφορούν αέρια ή όπως στην περίπτωση μας υγρά, μπορούμε να θεωρήσουμε πως η παροχή δεν μεταβάλλεται:

$$u_0 = u$$

Η σχέση (7) παίρνει την μορφή :

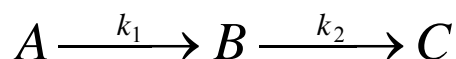
$$u(C_{i_0} - C_i) + V \cdot n_i \cdot r = 0$$

θέτοντας :

$\tau = \frac{V}{u}$  όπου  $\tau$  : ο χρόνος παραμονής του αντιδρώντα στον αντιδραστήρα

$$\rightarrow C_{i_0} - C_i = -\tau \cdot n_i \cdot r \quad (8)$$

για την απλή αντίδραση πρώτης τάξης ( $|n_i| = 1$ ), της μορφής



$$\text{Με } r_1 = k_1 C_A$$

$$r_2 = k_2 C_B$$

η σχέση (8) μετασχηματίζεται στο σύστημα:

$$C_{A_0} - C_A = \tau \cdot k_1 \cdot C_A$$

$$C_B - C_{B_0} = \tau \cdot (k_1 C_A - k_2 C_B)$$

$$C_C - C_{C_0} = \tau \cdot k_2 \cdot C_B$$

Λύνοντας αλγεβρικά το σύστημα θεωρώντας την αντιστοιχία του χρόνου παραμονής στον πραγματικό,  $t = \tau$  και  $C_{B_0} = C_{C_0} = 0$  έχουμε :

$$C_A(t) = C_{A_0} \frac{1}{(1 + k_1 t)}$$

$$C_B(t) = C_{A_0} \frac{k_1 t}{(1 + k_1 t)(1 + k_2 t)}$$

$$C_C(t) = C_{A_0} \frac{k_1 k_2 t^2}{(1 + k_1 t)(1 + k_2 t)}$$

### 3. 5. ΕΠΙΛΟΓΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

Η επιλογή των υποστρωμάτων έγινε με γνώμονα τη χρήση υλικών με θεωρητικά υψηλή απόδοση σε σάκχαρα, τα οποία ταυτόχρονα θα είναι δυνατόν να υπάρχουν σε αφθονία στον ελλαδικό χώρο ούτως ώστε να είναι δυνατή η απόκτηση τους με ευνοϊκούς οικονομικούς όρους. Είναι ξεκάθαρο άλλωστε όπως αναφέρεται και σε μελέτες πως σημαντικότερο ρόλο στο σχεδιασμό μιας οικονομικά βιώσιμης διαδικασίας παραγωγής αιθανόλης από ΛΚΥ είναι η διαθεσιμότητα των υλικών και η μεταφορά τους στον χώρο της εγκατάστασης [46].

Έγινε βιβλιογραφική έρευνα πάνω στα χρησιμοποιούμενα λιγνοκυτταρινούχα υποστρώματα και αξιολόγηση της κάθε περίπτωσης με βάση τα ελληνικά δεδομένα. Τελικώς η εργασία επικεντρώθηκε σε τρία διαφορετικά είδη υποστρωμάτων, τα υπολείμματα από στέλεχος καλαμποκιού (**corn stover**), άχυρο σιταριού (**wheat straw**) και υπολείμματα σκληρού ξύλου (**hardwood**).

Το καλαμπόκι και το σιτάρι παράγονται σε μεγάλες ποσότητες στην Ελλάδα με αποτέλεσμα η αξιοποίηση των παραπροϊόντων τους να παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον καθώς εκτός από το ενεργειακό όφελος που προκύπτει λύνεται και το πρόβλημα διάθεσης του ως απορρίμματα. Στοιχεία για την παραγωγή των δύο αυτών λιγνοκυτταρινούχων υλικών δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί με δεδομένα από το υπουργείο αγροτικής ανάπτυξης και τροφίμων. Σχετικά με τον όγκο των παραγόμενων υπολειμμάτων σκληρού ξύλου μία σαφής εκτίμηση δεν είναι δυνατή καθώς οι διαδικασίες που εμπλέκονται ποικίλουν. Ωστόσο γεγονός είναι πως το συγκεκριμένο παραπροϊόν προκύπτει από πλήθος διεργασιών, που αφορούν κυρίως της βιοτεχνίας που μεταποιοούν ξυλεία και κατασκευάζουν έπιπλα. Είναι συνεπώς εμφανές ότι πρόκειται για ένα αξιόλογο και αρκετά διαθέσιμο υλικό.

**Πίνακας 3.1: ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΛΑΜΠΟΚΙΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΔΟ 1998-2002 [56]**

<b>ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΛΑΜΠΟΚΙΟΥ</b>		
<b>ΕΤΟΣ</b>	<b>ΕΚΤΑΣΗ (στρέμματα)</b>	<b>ΠΑΡΑΓΩΓΗ (t)</b>
1998	2.181.738	1.934.663
1999	2.149.070	2.031.486
2000	1.975.896	1.915.154
2001	2.092.980	2.010.380
2002	2.182.000	2.193.500

**Πίνακας 3.2: ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΙΤΑΡΙΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΔΟ 1998-2002 [56]**

<b>ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ ΣΙΤΑΡΙΟΥ</b>		
<b>ΕΤΟΣ</b>	<b>ΕΚΤΑΣΗ (στρέμματα)</b>	<b>ΠΑΡΑΓΩΓΗ (t)</b>
1998	6.250.577	1.464.470
1999	6.436.442	1.463.668
2000	6.726.944	1.570.898
2001	7.083.100	1.457.260
2002	7.334.990	1.902.080

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει οι συνθέσεις των υποστρωμάτων αναφέρονται σαν ισοδύναμες συγκεντρώσεις γλυκάνης και ξυλάνης. Συγκεντρωτικά οι συνθέσεις που χρησιμοποιήθηκαν δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 3.3: ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ [46]**

<b>ΤΥΠΟΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ</b>	<b>ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΓΛΥΚΑΝΗ (% κατά βάρος υποστρώματος σε ξηρή βάση)</b>	<b>ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΞΥΛΑΝΗ (% κατά βάρος υποστρώματος σε ξηρή βάση)</b>
<b>corn stover</b>	40,9	21,5
<b>wheat straw</b>	41,0	19,0
<b>hardwood</b>	41,0	24,0

Για τον καθορισμό των κινητικών του κάθε υποστρώματος έγινε βιβλιογραφική έρευνα πάνω στα επιλεγμένα υποστρώματα. Στόχος ήταν η εύρεση κινητικών οι οποίες έχουν προκύψει από την μοντελοποίηση πειραματικών δεδομένων έχοντας παραδοχές ίδιες με αυτές που έγιναν κατά τον σχεδιασμό της διπλωματικής εργασίας. Συγκεντρωτικά δίνονται τα αποτελέσματα στον πίνακα που ακολουθεί.



Πίνακας 3.4: ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

	$k_i = A_i \cdot C^{n_i} \cdot e^{\left(\frac{-E_i}{R \cdot T}\right)}$			R=8,314 10 <sup>-3</sup> kJ/(mol K) T (°K) i = 1, 2			
	ξυλάνη → ξυλόζη			ξυλόζη → φουρφουράλη			
είδος υποστρώματος	A <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	n <sub>1</sub>	E <sub>1</sub> (kJ/mol)	A <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	n <sub>2</sub>	E <sub>2</sub> (kJ/mol)	πηγή
corn stover	3,68·10 <sup>20</sup> (2,08-1/C)	0	171,6	1,95·10 <sup>14</sup> (2,36-1/C)	0	133,9	Bhandari et al (1984)
wheat straw	2,025·10 <sup>20</sup>	1,55	167,0	1,52·10 <sup>15</sup>	2,00	141,0	Ranganathan et al (1985)
hardwood	6,23·10 <sup>13</sup>	1,17	116,43	2,33·10 <sup>12</sup>	0,688	113,51	Kwarteng (1983) Converse et al, (1989)
	γλυκάνη → γλυκόζη			γλυκόζη → ΥΜΦ			
είδος υποστρώματος	A <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	n <sub>1</sub>	E <sub>1</sub> (kJ/mol)	A <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	n <sub>2</sub>	E <sub>2</sub> (kJ/mol)	πηγή
corn stover	2,71·10 <sup>19</sup>	2,74	189,6	2,01·10 <sup>14</sup>	1,86	137,3	Bhandari et al (1984)
wheat straw	1,68·10 <sup>19</sup>	0,7	190,37	2,21·10 <sup>14</sup>	0,68	150,62	Tsoutsos and Koukios (1990)
hardwood	2,85·10 <sup>13</sup>	1,2	133,05	2,75·10 <sup>12</sup>	1,17	124,68	Y.Y. Lee et al (1990)

### 3. 6. ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ

Πρώτος στόχος κατά τη διαδικασία της προσομοίωσης ήταν η δημιουργία ενός κώδικα, ο οποίος να έχει όσον το δυνατόν περισσότερες ανοιχτές παραμέτρους συστήματος. Έτσι γίνεται ευκολότερη η δοκιμή πολλών διαφορετικών σεναρίων, αλλά και πιθανόν μελλοντική μετατροπή του κώδικα για παρόμοιες διαδικασίες.

Το λογισμικό περιβάλλον στο οποίο γράφτηκε ο κώδικας είναι το MATLAB 7.1 το οποίο συνδυάζει πληθώρα διαθέσιμων εργαλείων και επιλογών που μπορούν να συνδυαστούν για την λεπτομερή περιγραφή ενός συστήματος. Ως πρώτο βήμα έγινε βιβλιογραφική προσέγγιση μέσω ειδικών εγχειριδίων ώστε να γίνει η τελική επιλογή των λεπτομερειών του κώδικα [57, 58, 59].

Για την προσομοίωση της υδρόλυσης είναι απαραίτητη η γραφικοποίηση των συγκεντρώσεων που προκύπτουν, ώστε να είναι αμεσότερη η σύγκριση και τα αποτελέσματα να είναι καλύτερα παρουσιάσιμα. Το λογισμικό που σχεδιάστηκε κάθε φορά «έτρεχε» και ένα διαφορετικό σενάριο, το οποίο περιελάμβανε συγκεκριμένο υπόστρωμα με τις επιθυμητές κάθε φορά συνθήκες και παραμέτρους.

Οι διαφορετικοί παράμετροι μπορούν να είναι :

- ο όγκος του αντιδραστήρα
- η αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος στον αντιδραστήρα

Οι συνθήκες που μεταβάλλονται ανα σενάριο είναι :

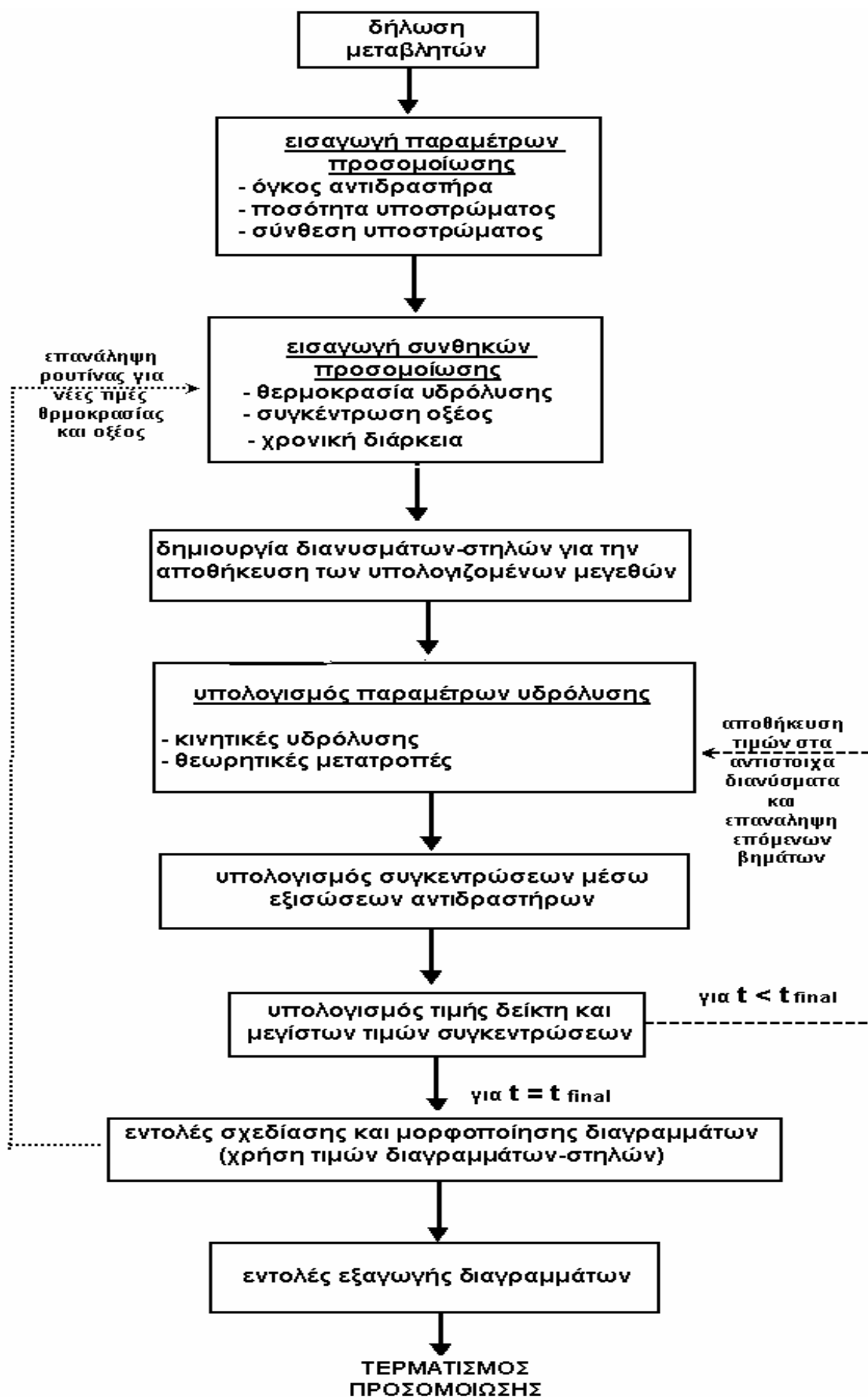
- η θερμοκρασία υδρόλυσης
- η συγκέντρωση του  $H_2SO_4$
- το υπόστρωμα

Τα υπολογίσιμα μεγέθη είναι η συγκέντρωση της γλυκόζης, της ξυλόζης, της ΥΜΦ, της φουρφουράλης, καθώς και δύο μεταβλητές που δίνουν την μέγιστη συγκέντρωση του κάθε σακχάρου για κάθε διαφορετικό πείραμα. Για την καλύτερη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων κρίθηκε απαραίτητη η χρήση ενός ποιοτικού δείκτη που να δείχνει την σχέση μεταξύ παραγόμενων σακχάρων και παραπροϊόντων. Χρησιμοποιήσαμε ως δείκτη το άθροισμα των συγκεντρώσεων των σακχάρων σε g/L προς το άθροισμα των συγκεντρώσεων των προϊόντων

καταστροφής σε g/L (E). Το μέγεθος αυτό έχει χρησιμοποιηθεί και σε άλλες μελέτες ως ενδεικτικό της ποιότητας του υδρολύματος [1, 34, 35]. Η χρήση του δείκτη μας επιτρέπει την καλύτερη αξιολόγηση των παραγόμενων υδρολυμάτων ώστε να μπορούμε να προσεγγίσουμε τις βέλτιστες συνθήκες.

Στο πρώτο στάδιο λειτουργίας του κώδικα γίνεται η εισαγωγή των δεδομένων του κάθε πειράματος. Στο επόμενο στάδιο δημιουργούμε κενά διανύσματα-στήλες, με διάσταση ίση με τα χρονικά βήματα, στα οποία θα αποθηκεύονται τα υπολογιζόμενα μεγέθη. Μετά υπολογίζονται οι κινητικές της υδρόλυσης για τις συγκεκριμένες συνθήκες και έπειτα μέσω των εξισώσεων υπολογίζονται τα απαραίτητα μεγέθη και αποθηκεύονται στα αντίστοιχα διανύσματα. Εάν εκκρεμούν άλλα χρονικά βήματα το προηγούμενο στάδιο επαναλαμβάνεται όσες φορές χρειάζεται. Μετά το πέρας των υπολογισμών ακολουθούν οι εντολές σχεδιαστής και μορφοποίησης των διαγραμμάτων. Τέλος εκτελούνται οι εντολές εξαγωγής των διαγραμμάτων σε αρχεία εικόνας.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί δίνεται μία σχηματική απεικόνιση του κώδικα ο οποίος παρουσιάζεται στο Παράρτημα στο τέλος της παρούσας εργασίας.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>

### ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 °

### ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

#### 4. 1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Για τη συνολική μελέτη της υδρόλυσης έπρεπε για κάθε υπόστρωμα να γίνει διερεύνηση της συμπεριφοράς του σε ένα ευρύ φάσμα τιμών οξύος και θερμοκρασίας ώστε να μπορεί να σχηματιστεί μία όσον το δυνατόν πληρέστερη εικόνα. Για κάθε υπόστρωμα έγινε προσομοίωση θεωρώντας ένα «σενάριο» το οποίο περιελάμβανε διαφορετικό τύπο αντιδραστήρα καθώς και ένα διάστημα τιμών θερμοκρασίας και συγκέντρωσης οξύος.

Δεδομένου ότι ασχοληθήκαμε με 3 διαφορετικά υποστρώματα και 2 τύπους αντιδραστήρα, σχεδιάσαμε 6 βασικά σενάρια τα οποία δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 4.1: ΣΕΝΑΡΙΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ

είδος υποστρώματος	τύπος αντιδραστήρα	θερμοκρασία (°C)	συγκέντρωση οξύος (% w/w)
corn stover	batch	120 – 230 ανά 10	0,5 – 2,5 ανά 0,5
corn stover	cstr	110 – 230 ανά 10	0,5 – 2,5 ανά 0,5
hardwood	batch	100 – 230 ανά 10	0,5 – 2,5 ανά 0,5
hardwood	cstr	100 – 230 ανά 10	0,5 – 2,5 ανά 0,5
wheat straw	batch	100 – 240 ανά 10	0,5 – 2,0 ανά 0,5
wheat straw	cstr	100 – 240 ανά 10	0,5 – 2,0 ανά 0,5

Σε κάθε περίπτωση ο λόγος στερεού / υγρού που ορίστηκε κατά την προσομοίωση ήταν 1 / 10, ώστε να διασφαλίσουμε καλές συνθήκες ροής και

διάχυσης στον αντιδραστήρα. Σε αυτές τις συνθήκες υπάρχει καλή προσέγγιση της πραγματικής κατάστασης με τα μοντέλα που έχουν περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Ο χρόνος προσομοίωσης σε κάθε περίπτωση ήταν 300 min ώστε να μπορέσουμε να εξετάσουμε την εξέλιξη της διεργασίας ακόμα και σε σχετικά ήπιες συνθήκες που έχουν σχετικά μικρή αρχική ταχύτητα αντίδρασης. Από την αρχική διαδικασία προέκυψαν 385 διαγράμματα με τις συγκεντρώσεις των σακχάρων, των προϊόντων αποδόμησης και του ποιοτικού δείκτη. Στην συνέχεια μετά από μία γενική αξιολόγηση των διαγραμμάτων και της συμπεριφοράς της υδρολυόμενης ξυλάνης και γλυκάνης έγινε επιπλέον δοκιμές στις περιοχές που παρουσίαζαν καλή απόδοση με αποτέλεσμα την δημιουργία 625 επιπλέον διαγραμμάτων, αυτά θα αναλυθούν εκτενέστερα στο επόμενο κεφάλαιο.

Κατά την μελέτη και αξιολόγηση των διαγραμμάτων διαπιστώθηκε πως όπως περιγράφεται και στην βιβλιογραφία ο χρόνος παραλαβής ξυλόζης και γλυκόζης διαφέρει σημαντικά και είναι άμεση συνάρτηση της θερμοκρασίας και του οξέος. Ο αριθμός των διαγραμμάτων που προέκυψαν είναι πολύ μεγάλος για να είναι δυνατή η συνολική τους παρουσίαση χωρίς να δημιουργείται χαώδης κατάσταση. Για τον σκοπό αυτό όλα τα διαγράμματα χωρίστηκαν σε 13 κατηγορίες ανάλογα με τις συγκεντρώσεις σακχάρων και παρεμποδιστών που παρουσίαζαν. Η διασπορά των συγκεντρώσεων ήταν αρκετά μεγάλη και η κατηγοριοποίηση έγινε με βάση όχι απαραίτητα την μέγιστη συγκέντρωση για κάθε περίπτωση, αλλά την συγκέντρωση σε χρονικές στιγμές με ομαλή μεταβολή των καμπυλών ώστε να είναι και πρακτικά εφικτή η παραλαβή της επιλεγμένης συγκέντρωσης, καθώς επίσης και την διατήρηση των παρεμποδιστών σε όσο το δυνατόν χαμηλότερα επίπεδα. Ο χαρακτηρισμός των επιπέδων των συγκεντρώσεων δεν είχε χαρακτήρα απόλυτης τιμής, έγινε κυρίως με βάση τις καλύτερες δυνατές αποδόσεις κάθε υποστρώματος. Οι κατηγορίες φαίνονται στον παρακάτω πίνακα και δίνονται με το αντίστοιχο χρώμα η καθεμία.

Πίνακας 4.2: ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΙΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΣΑΚΧΑΡΩΝ

	χαμηλή συγκέντρωση σακχάρων		χαμηλή συγκέντρωση ξυλόζης, υψηλή συγκέντρωση φουρφουράλης
	σχετικά χαμηλή συγκέντρωση σακχάρων		χαμηλή συγκέντρωση γλυκόζης, χαμηλή συγκέντρωση ΥΜΦ
	υψηλή συγκέντρωση ξυλόζης, χαμηλή συγκέντρωση φουρφουράλης		υψηλή συγκέντρωση γλυκόζης, χαμηλή συγκέντρωση ΥΜΦ
	σχετικά υψηλή συγκέντρωση ξυλόζης, χαμηλή συγκέντρωση φουρφουράλης		σχετικά υψηλή συγκέντρωση γλυκόζης, χαμηλή συγκέντρωση ΥΜΦ
	υψηλή συγκέντρωση ξυλόζης, υψηλή συγκέντρωση φουρφουράλης		υψηλή συγκέντρωση γλυκόζης, υψηλή συγκέντρωση ΥΜΦ
	σχετικά υψηλή συγκέντρωση ξυλόζης, υψηλή συγκέντρωση φουρφουράλης		σχετικά υψηλή συγκέντρωση γλυκόζης, υψηλή συγκέντρωση ΥΜΦ
			χαμηλή συγκέντρωση γλυκόζης, υψηλή συγκέντρωση ΥΜΦ

Στους πίνακες που ακολουθούν στα αρχικά στάδια δεν δίνεται χαρακτηρισμός για τη γλυκόζη, επειδή η υδρόλυση της γλυκάνης δεν έχει ακόμα αρχίσει. Αντίστοιχα σε εντονότερες συνθήκες η μη αναφορά στην ξυλόζη σημαίνει πως όλη η ξυλόζη έχει μετατραπεί γρήγορα σε φουρφουράλη. Εκτός των πινάκων για κάθε διαφορετικό «σενάριο» παρατίθενται πίνακες με τις συγκεντρώσεις σακχάρων και παρεμποδιστών σε επιλεγμένες χρονικές περιόδους καθώς και οι τιμές του δείκτη για μερικές από τις αντιπροσωπευτικότερες συνθήκες. Στις περιπτώσεις που οι τιμές του δείκτη συνοδεύονται από αστερίσκο (\*) αναφερόμαστε στον χρόνο παραλαβής της ξυλόζης. Επίσης παρατίθενται 12 αντιπροσωπευτικά διαγράμματα για κάθε σενάριο ώστε να μπορούμε να σχηματίσουμε μία πλήρη εικόνα. Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει παρουσίαση των αποτελεσμάτων με τον τρόπο που



περιγράφηκε, ενώ ο σχολιασμός και τα συμπεράσματα από αυτά θα ακολουθήσει στο επόμενο.

## 4. 2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ CORN STOVER

Η υδρόλυση του στελέχους καλαμποκιού (corn stover) με βάση την στοιχειομετρία αν είχαμε πλήρη μετατροπή της ξυλάνης σε ξυλόζη και της γλυκάνης σε γλυκόζη θα απέδιδε στις συνθήκες προσομοίωσης:

$$\frac{180}{162} \cdot 40.9 = 45.4 \text{ g/L γλυκόζης} \quad \frac{150}{132} \cdot 21.5 = 24.4 \text{ g/L ξυλόζης}$$

### 4. 2. 1. Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ BATCH

Τα αποτελέσματα οργανώθηκαν στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 4.3: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ CORN STOVER ΣΕ BATCH REACTOR

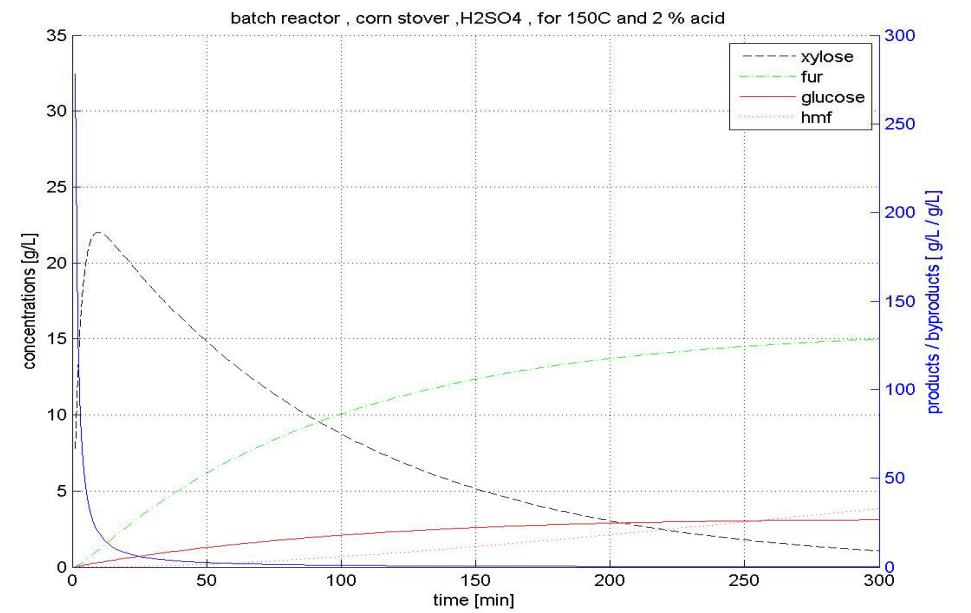
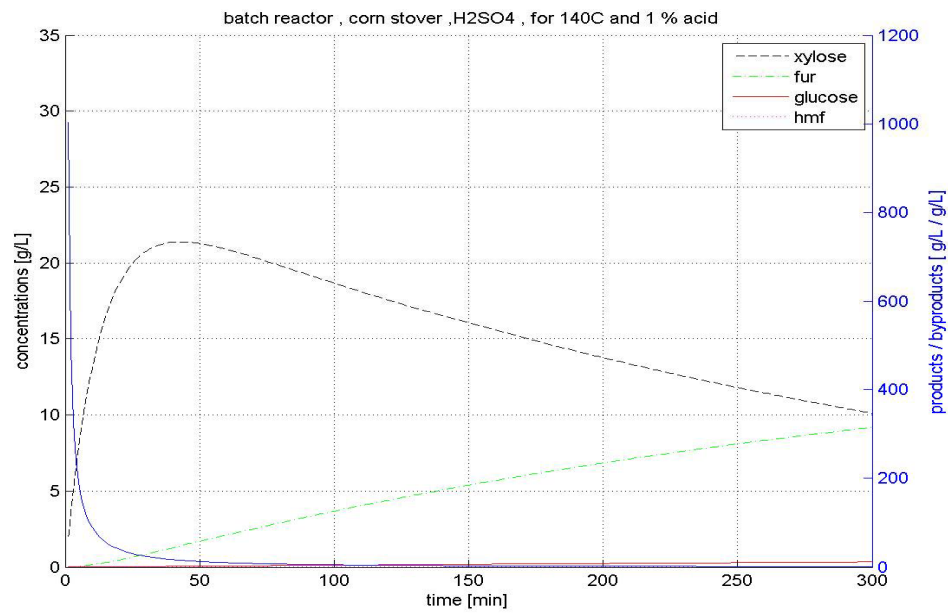
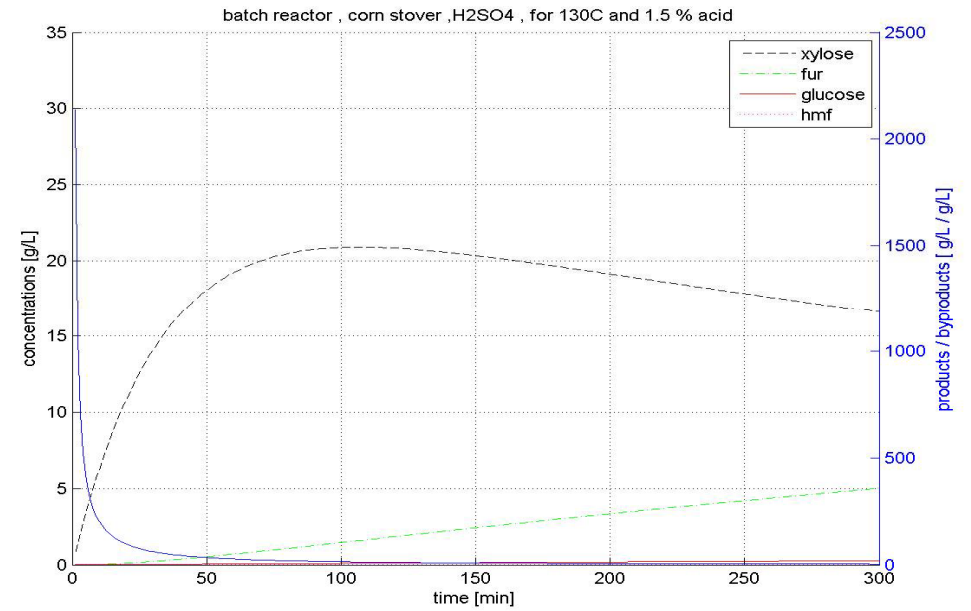
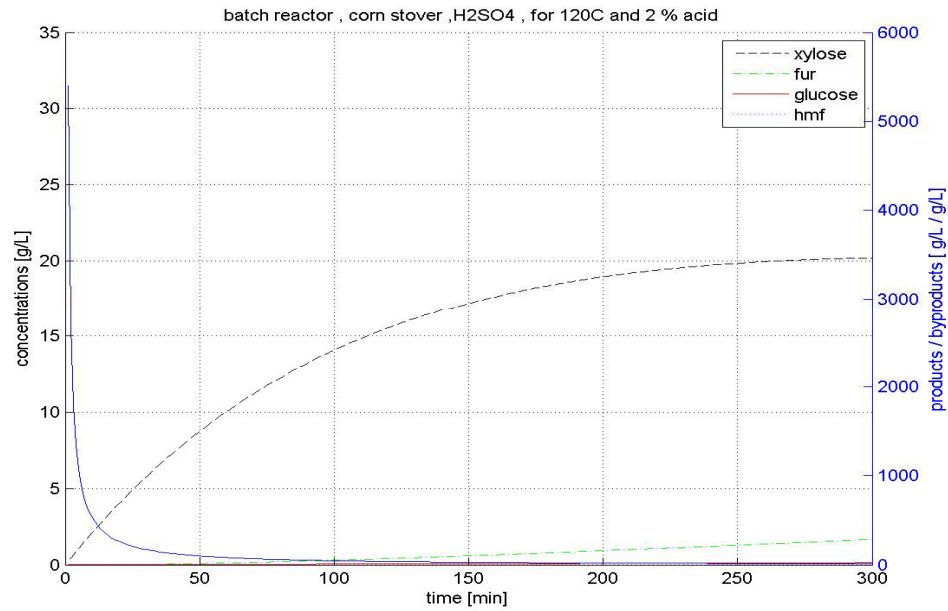
CORN STOVER – BATCH REACTOR					
ac \ T	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
120					
130					
140					
150					
160					
170					
180					
190					
200					
210					
220					
230					

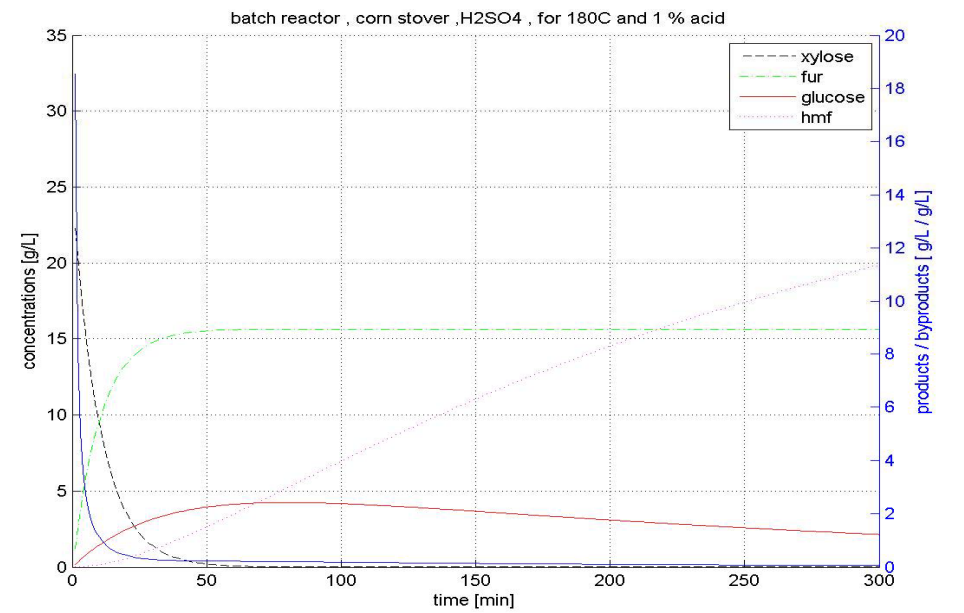
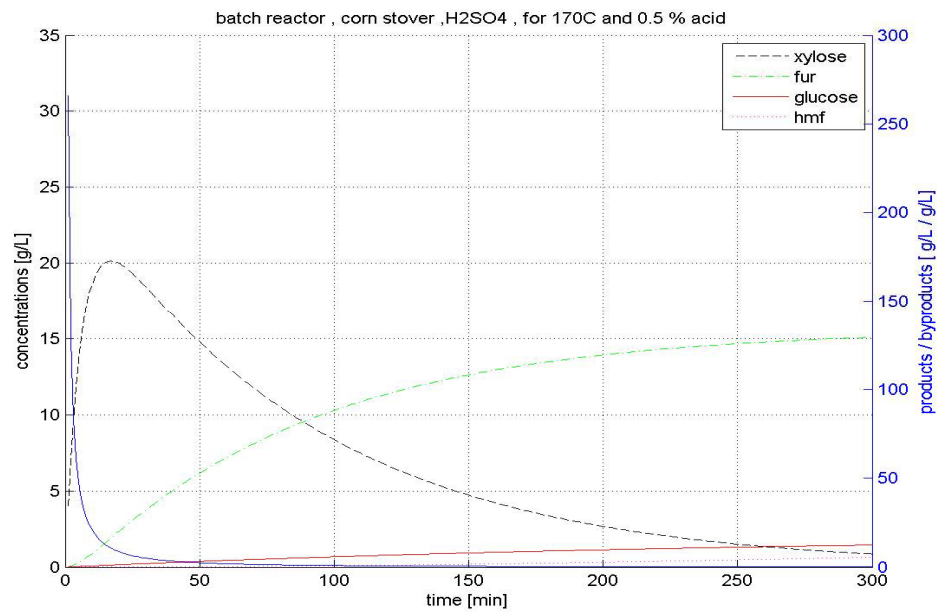
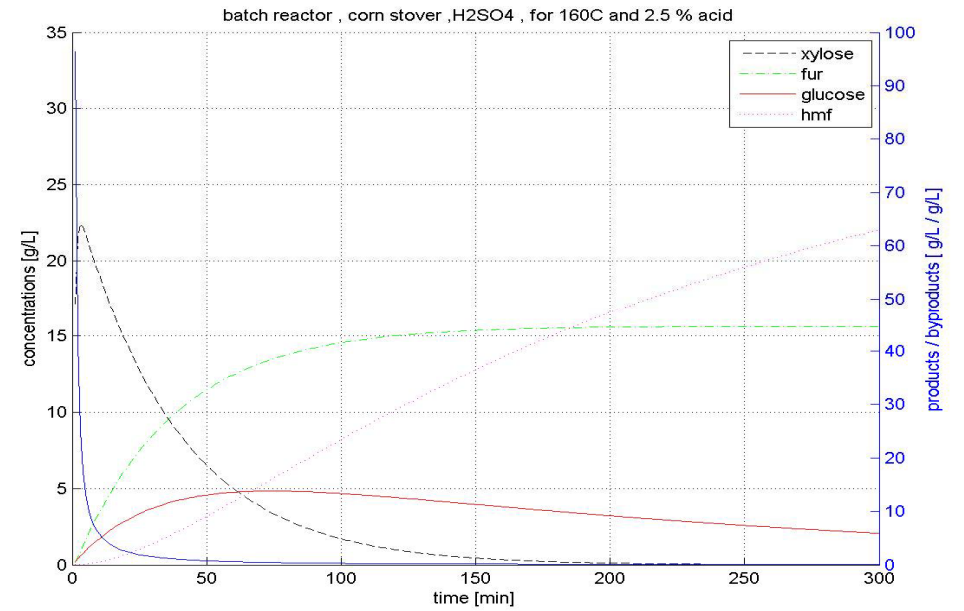
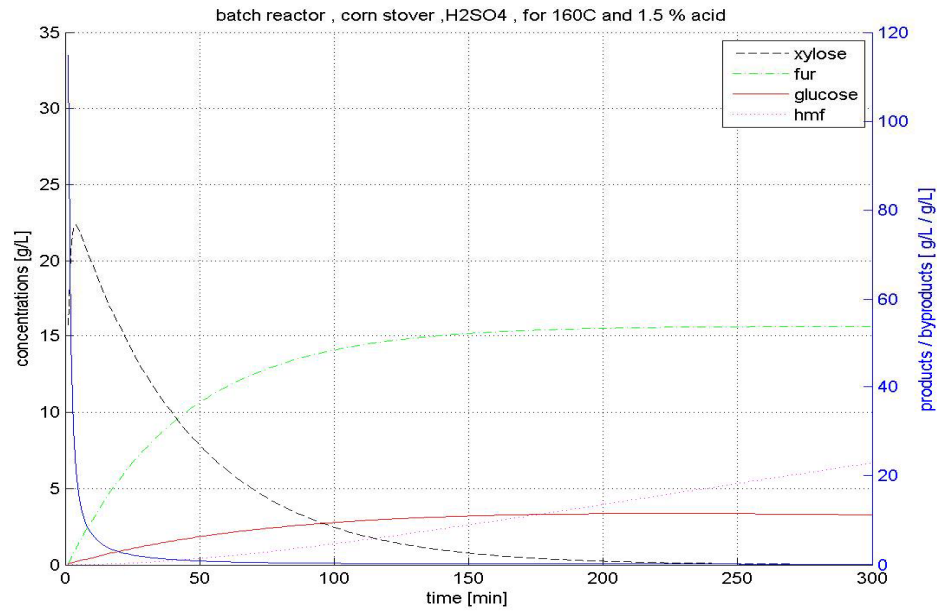
Ενδεικτικά παραθέτουμε και τις συγκεντρώσεις για επιλεγμένες συνθήκες όπως προκύπτουν για την κατάλληλη χρονική στιγμή.

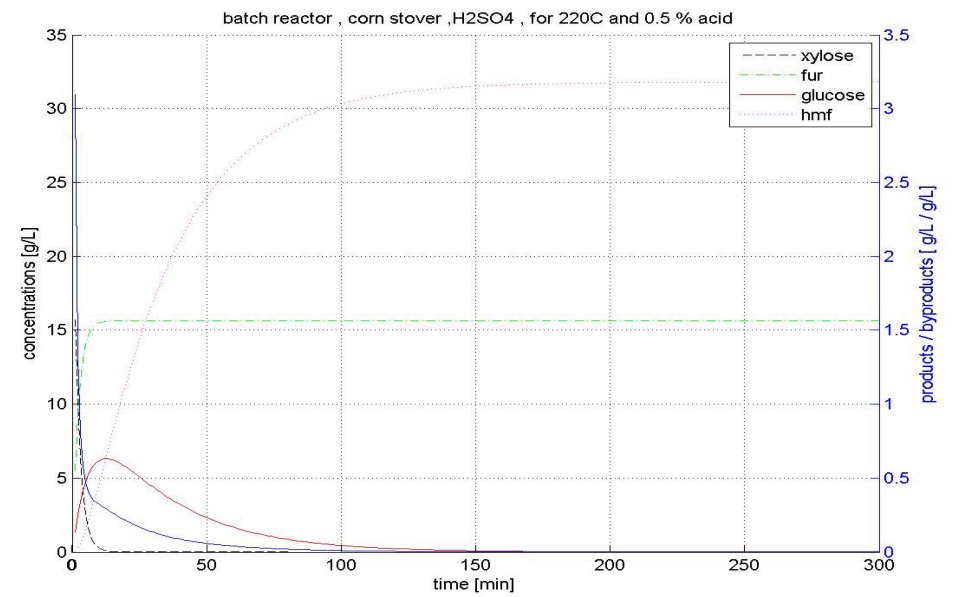
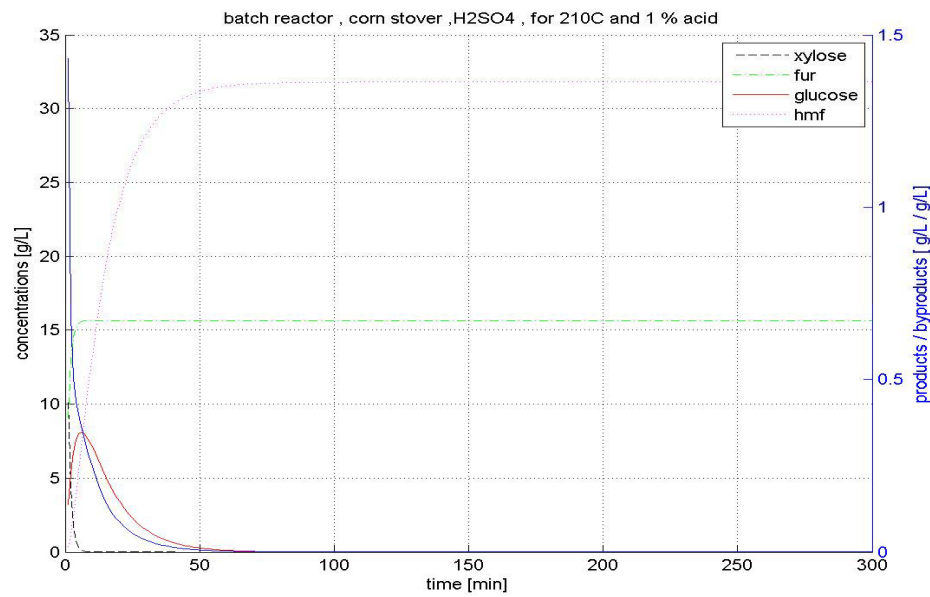
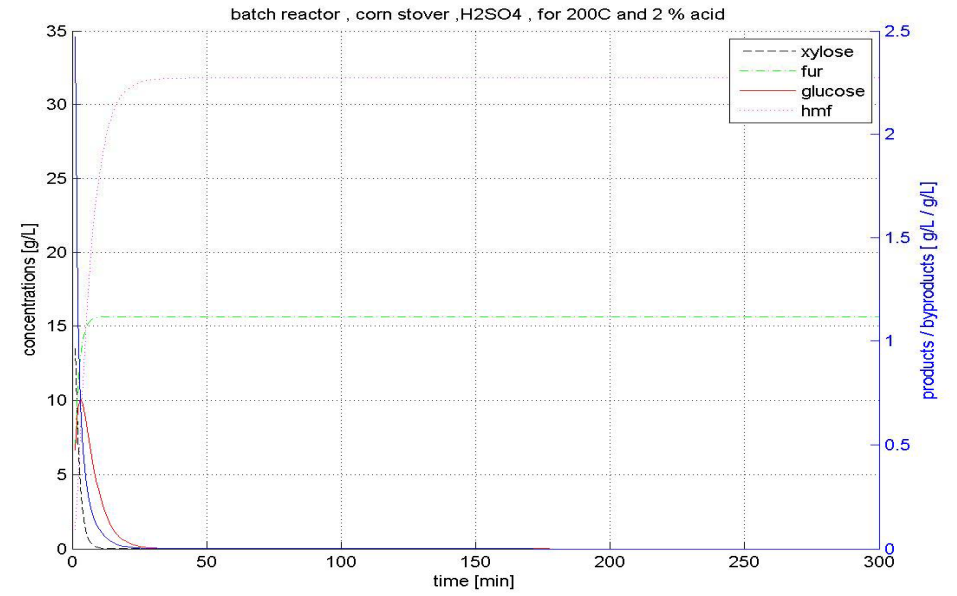
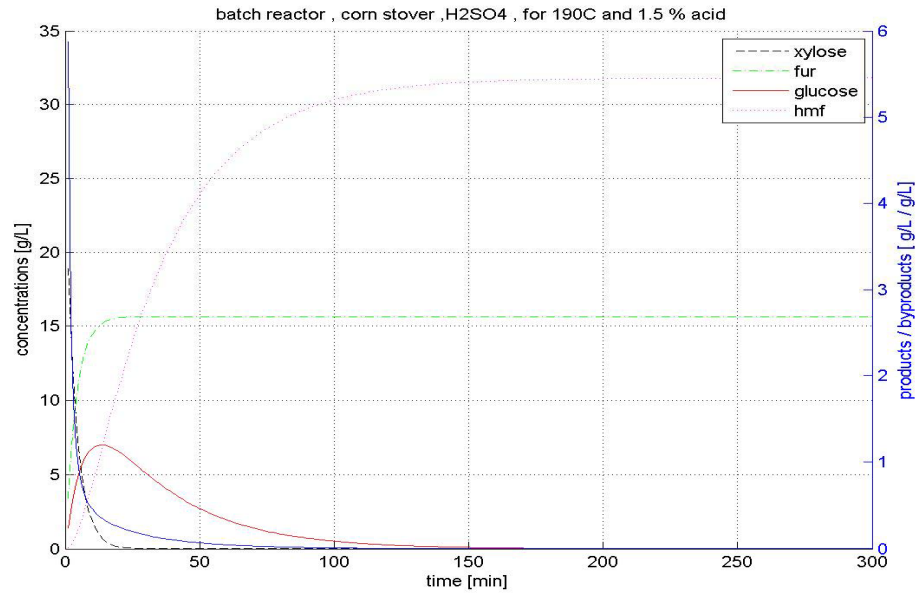
Πίνακας 4.4: ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΓΙΑ ΥΔΡΟΛΥΣΗ CORN STOVER ΣΕ BATCH REACTOR

T (°C)	C οξέος (%w/w)	Χρόνος παρ/βής (min)	C ξυλόζης (g/L)	C φουριάλης (g/L)	Χρόνος παρ/βής (min)	C γλυκόζης (g/L)	C ΥΜΦ (g/L)	τιμή δείκτη
120	2,0	264	20,00	1,39	–	–	–	14,40*
130	1,5	100	20,90	1,46	300	–	–	14,33*
140	1,0	37	21,30	1,15	300	0,34	0,03	18,59*
150	0,5	100	18,21	1,64	300	–	–	11,16*
160	1,5	9	20,28	2,65	122	3,00	1,90	0,27
170	2,5	7	16,09	5,34	17	5,67	3,06	1,09
180	0,5	8	20,49	2,19	200	2,38	1,72	0,14
190	1,5	–	–	–	8	6,31	3,06	0,57
200	1,0	–	–	–	9	6,19	3,46	0,36
210	1,0	–	–	–	6	8,09	7,01	0,36
220	0,5	–	–	–	10	6,19	4,62	0,32

Ακολουθούν τα σημαντικότερα διαγράμματα.







#### 4. 2. 2. Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR

Τα αποτελέσματα οργανώθηκαν στον πίνακα που ακολουθεί με τους αντίστοιχους χρωματισμούς.

Πίνακας 4.5: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ CORN STOVER ΣΕ CSTR REACTOR

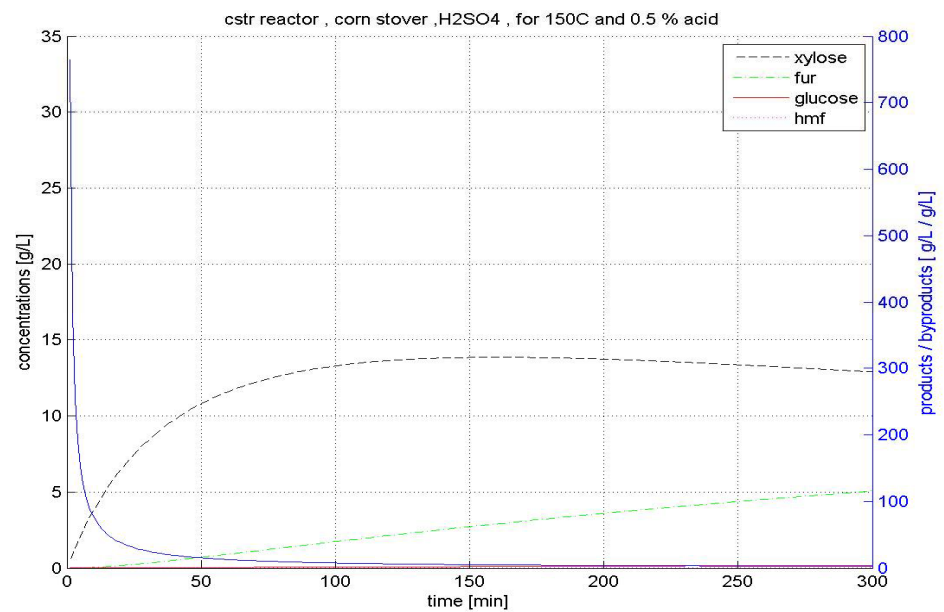
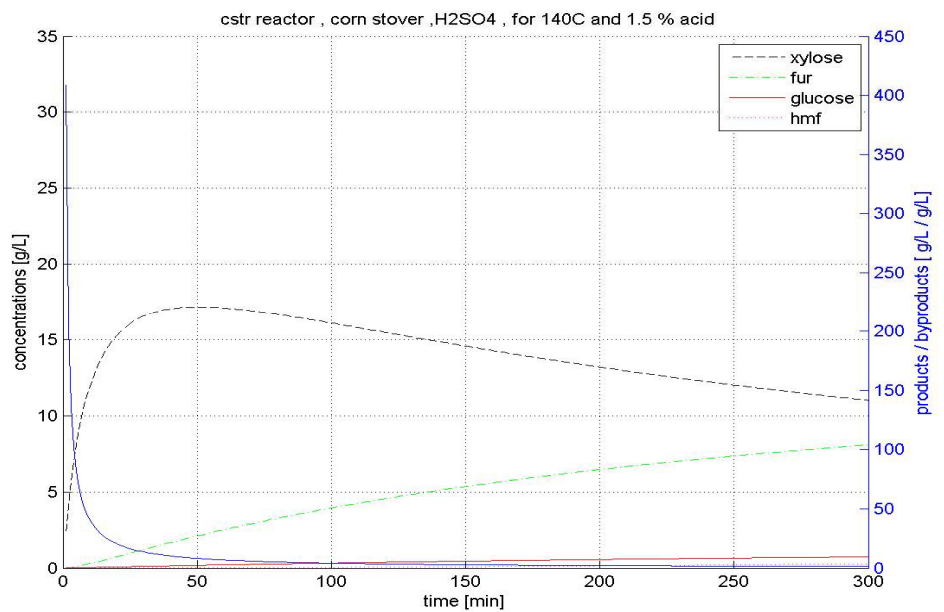
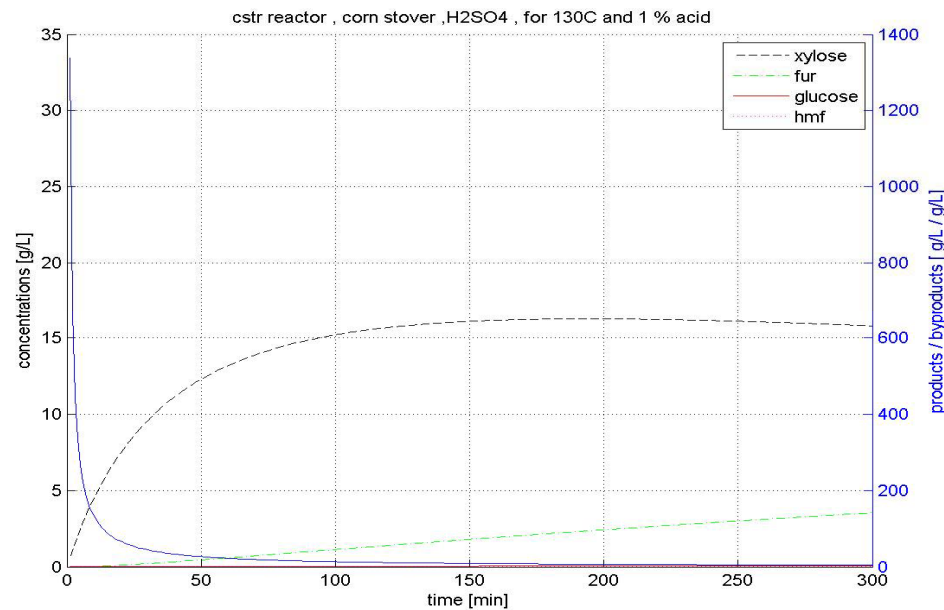
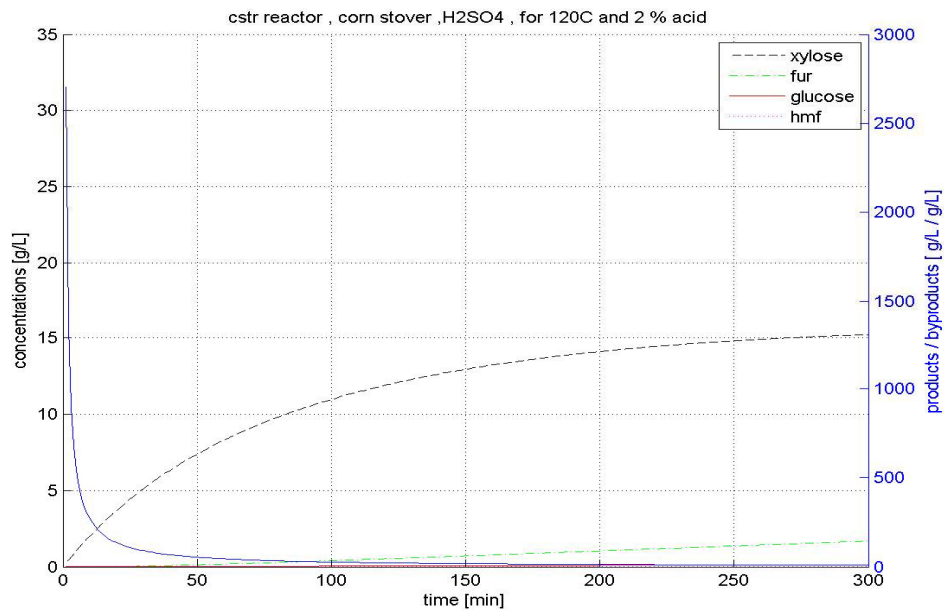
CORN STOVER – CSTR REACTOR								
T \ ac	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5			
110	Grey	Grey	Grey	Grey	Grey			
120	Grey	Cyan	Cyan	Cyan	Cyan			
130	Grey	Cyan	Cyan	Cyan	Cyan			
140	Grey	Cyan	Cyan	Cyan	Cyan			
150	Blue	Cyan	Cyan	Blue	Brown	Blue	Brown	
160	Blue	Blue	Blue	Brown	Blue	Brown	Blue	Green
170	Blue	Blue	Brown	Brown	Brown	Green	Brown	Green
180	Blue	Brown	Brown	Brown	Green	Green	Green	Magenta
190	Brown	Brown	Green	Magenta	Magenta	Magenta	Magenta	Magenta
200	Brown	Green	Purple	Magenta	Red	Red	Red	Red
210	Purple	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red
220	Purple	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red
230	Magenta	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red

Ενδεικτικά παραθέτουμε τις συγκεντρώσεις για επιλεγμένες συνθήκες όπως προκύπτουν για την κατάλληλη χρονική στιγμή.

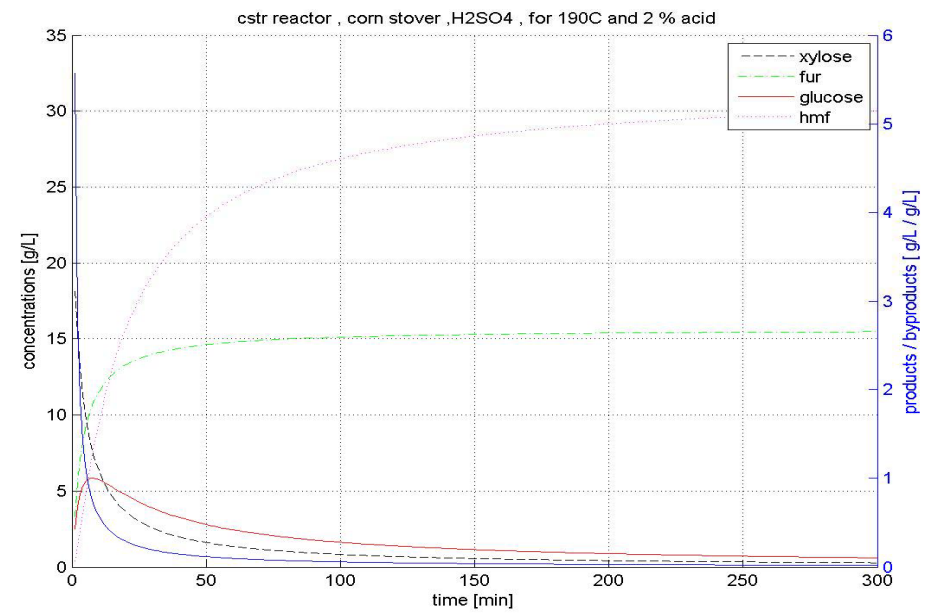
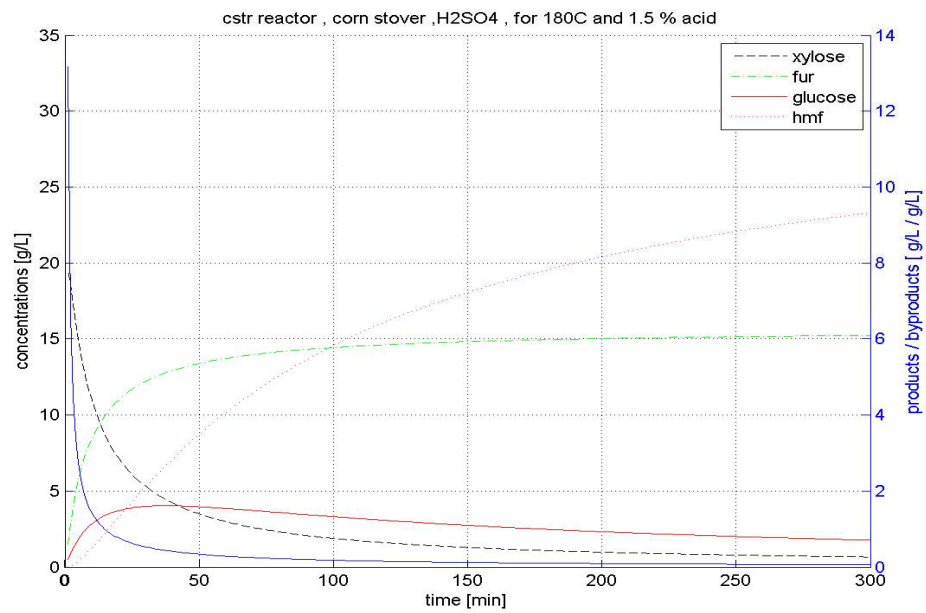
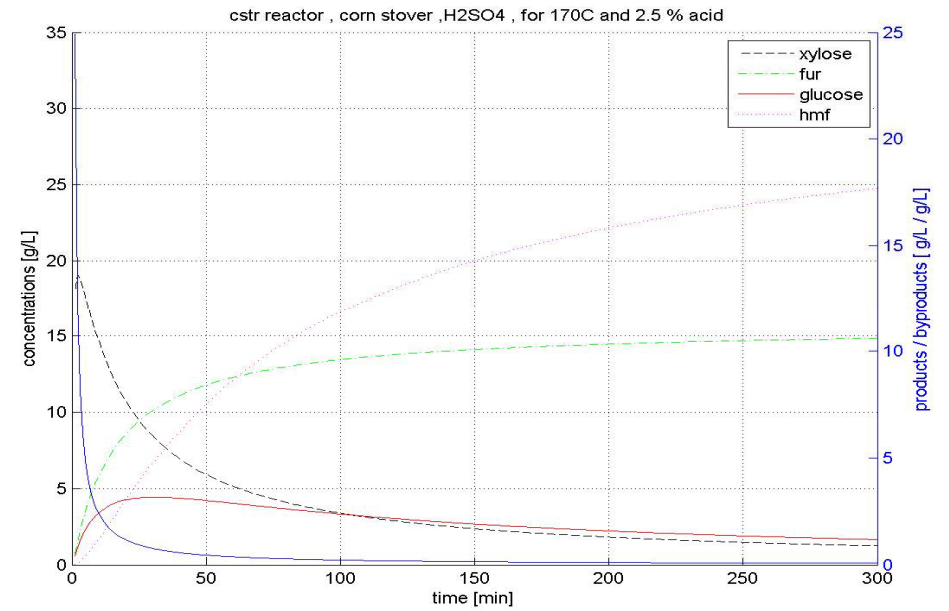
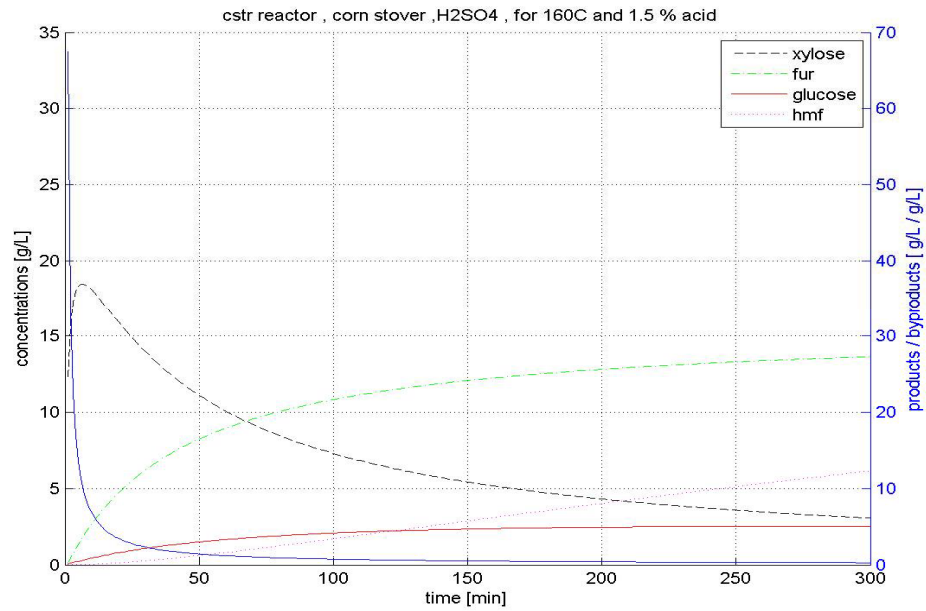
Πίνακας 4.6: ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΓΙΑ ΥΔΡΟΛΥΣΗ CORN STOVER ΣΕ CSTR REACTOR

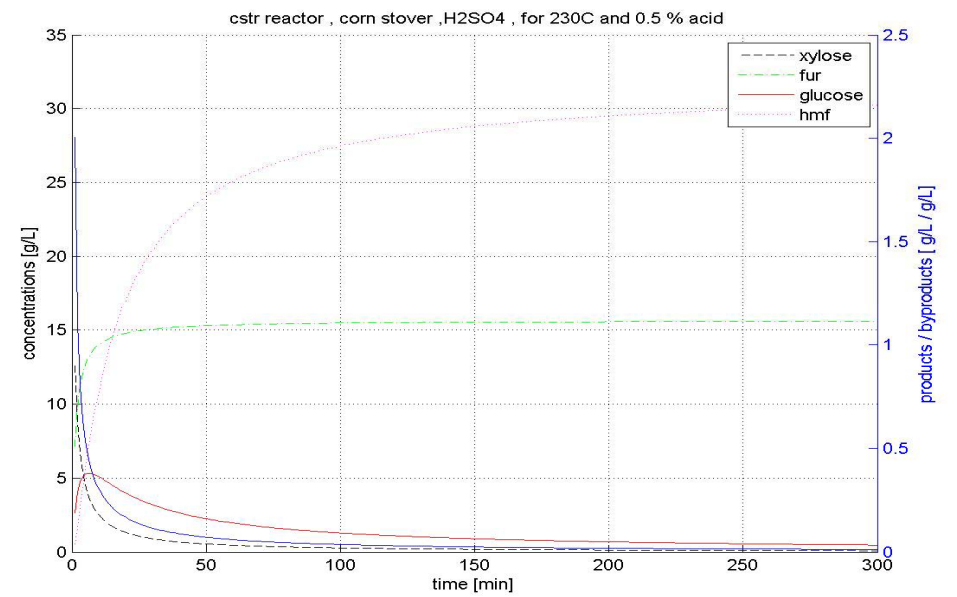
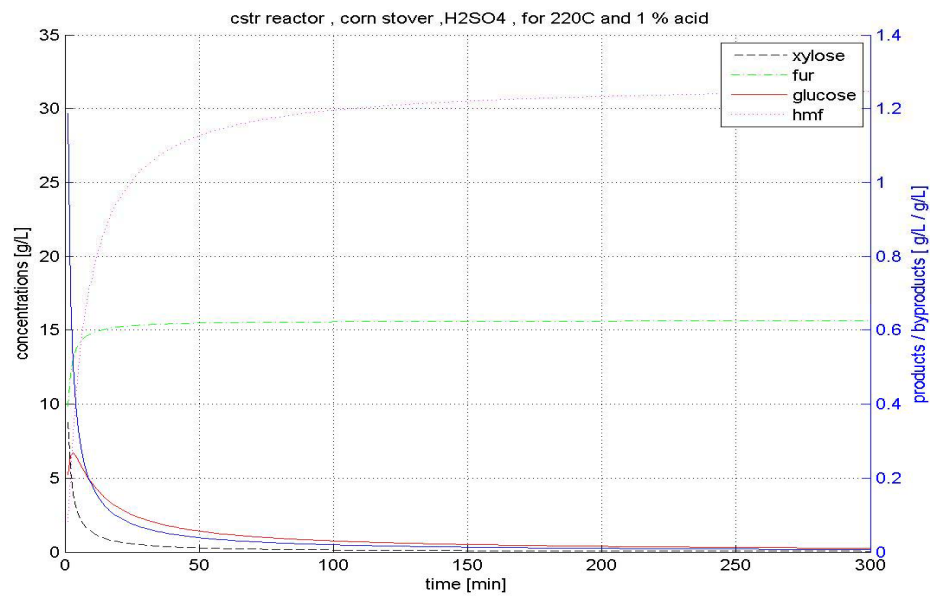
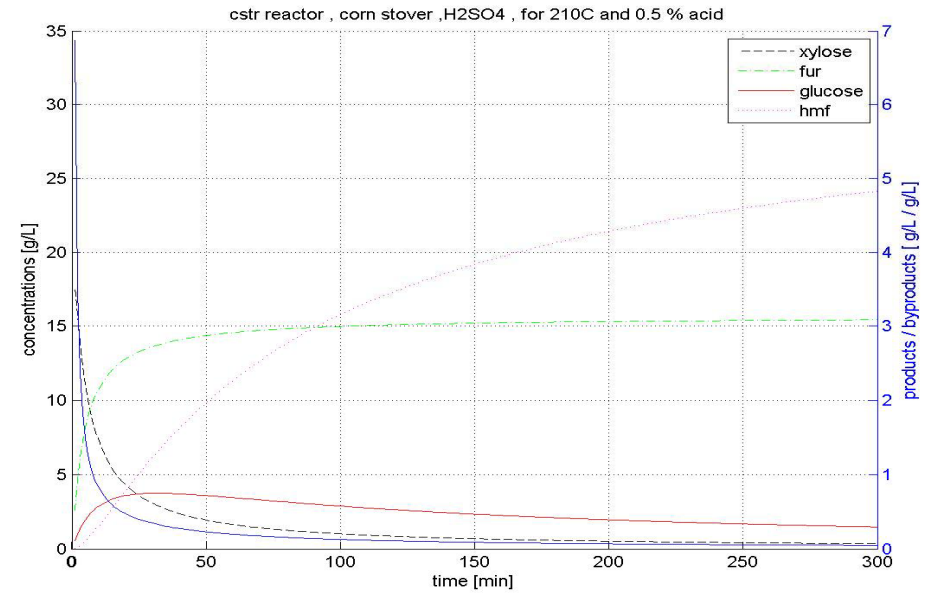
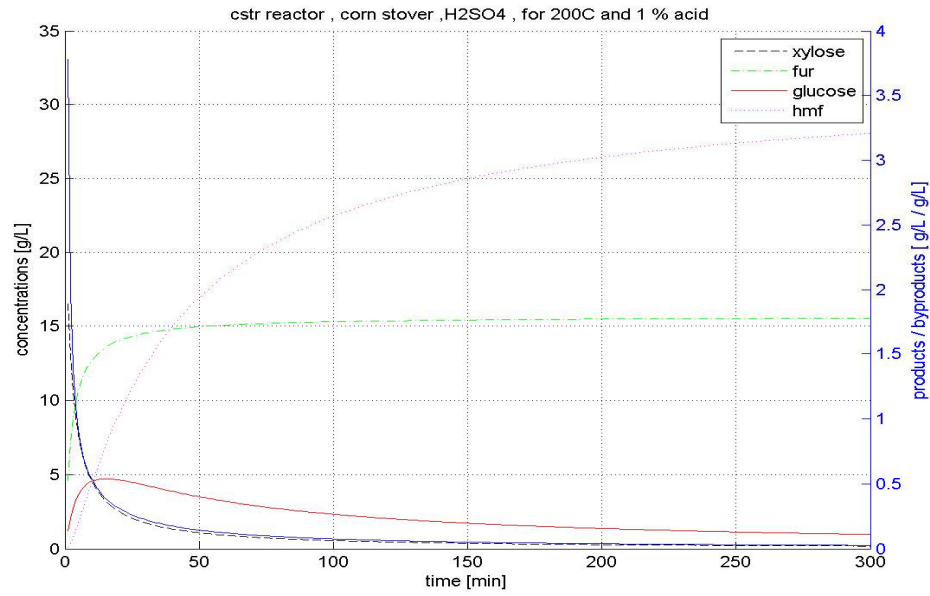
T (°C)	C οξέος (%w/w)	Χρόνος παρ/βής (min)	C ξυλόζης (g/L)	C φουρ/άλης (g/L)	Χρόνος παρ/βής (min)	C γλυκόζης (g/L)	C ΥΜΦ (g/L)	τιμή δείκτη
110	2,5	300	9,79	0,39	–	–	–	24,92
130	1,5	110	16,13	1,68	300	0,25	0,03	9,62*
140	2,0	35	17,05	1,61	300	1,26	0,83	10,65*
150	1,0	18	17,62	1,57	300	0,82	0,39	11,27*
160	1,5	12	17,69	3,15	90	2,00	1,47	0,82
170	0,5	15	15,02	1,65	250	1,03	0,64	9,17*
180	2,0	10	10,44	8,79	10	4,36	3,27	1,23
190	1,5	8	7,97	10,48	8	4,56	3,53	0,89
200	1,0	–	–	–	8	4,31	3,34	0,63
210	0,5	–	–	–	16	3,40	2,97	0,56
220	1,0	–	–	–	6	5,86	14,02	0,12

Τα σημαντικότερα διαγράμματα που προέκυψαν είναι τα ακόλουθα :









### 4. 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ HARDWOOD

Η υδρόλυση των τεμαχιδίων σκληρού ξύλου (hardwood) βάση της στοιχειομετρίας σε πλήρη μετατροπή της ξυλάνης σε ξυλόζη και της γλυκάνης σε γλυκόζη στις συνθήκες προσομοίωσης θα απέδιδε:

$$\frac{180}{162} \cdot 41.0 = 45.6 \text{ g/L γλυκόζης} \quad \frac{150}{132} \cdot 24.0 = 27.3 \text{ g/L ξυλόζης}$$

#### 4. 3. 1. Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ BATCH

Τα αποτελέσματα οργανώθηκαν στον πίνακα που ακολουθεί με τους αντίστοιχους χρωματισμούς.

Πίνακας 4.7: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ HARDWOOD ΣΕ BATCH REACTOR

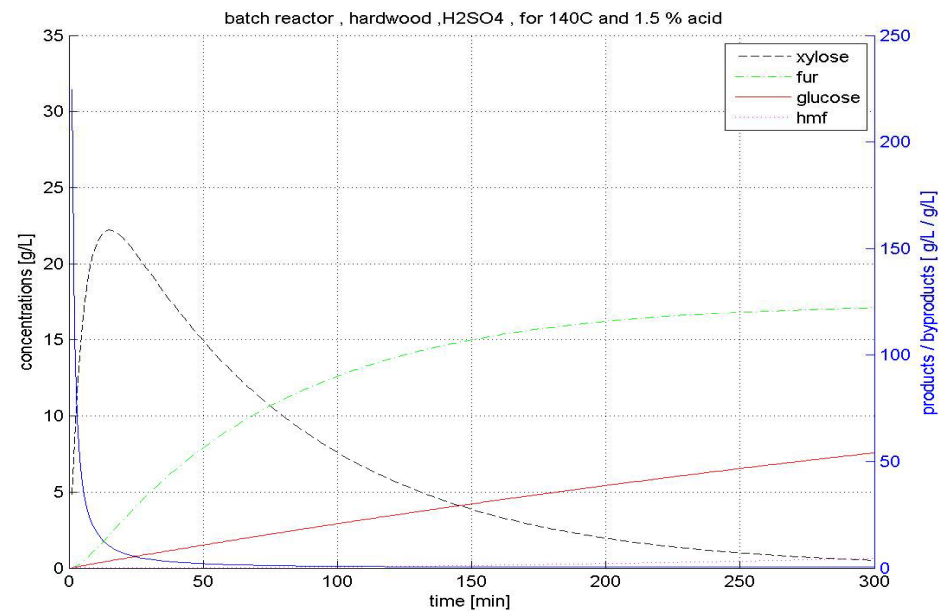
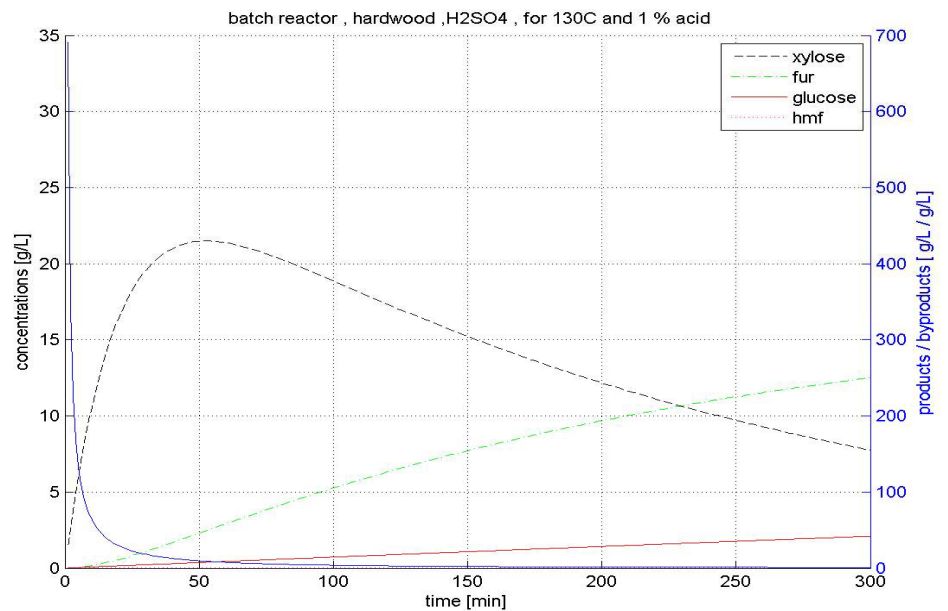
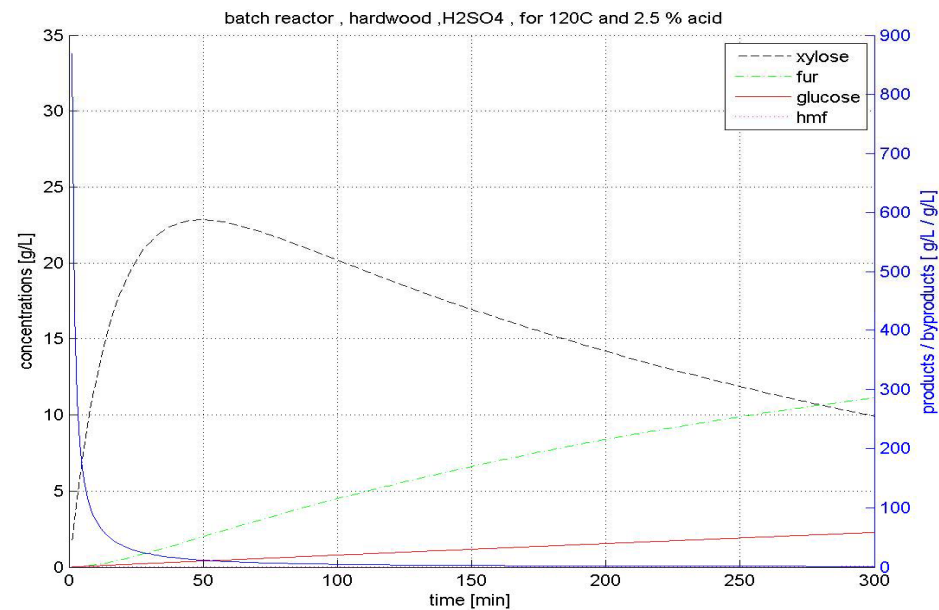
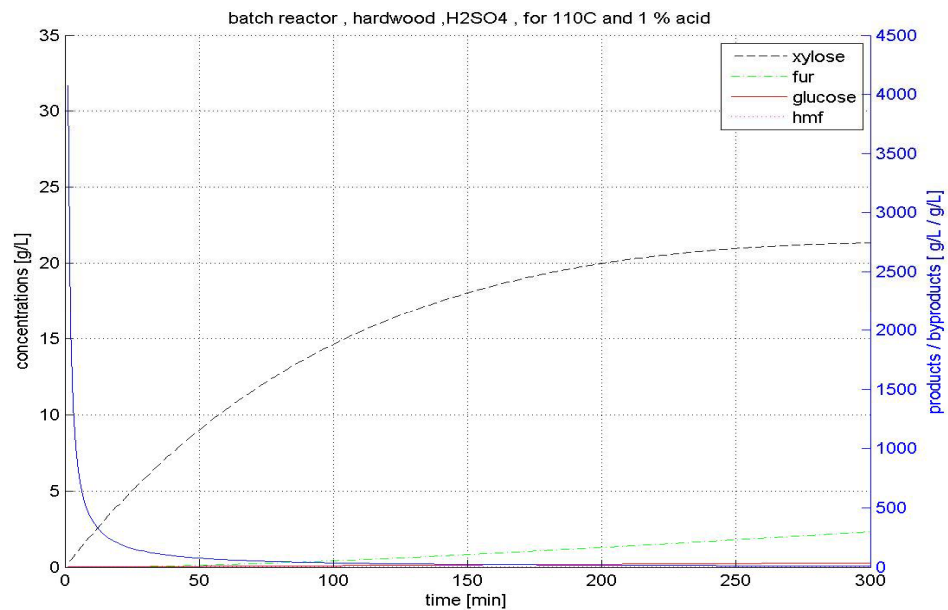
HARDWOOD – BATCH REACTOR					
T \ ac	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
100	Grey	Blue	Cyan	Cyan	Cyan
110	Blue	Cyan	Cyan	Cyan	Cyan
120	Blue	Cyan	Cyan	Cyan	Cyan
130	Cyan	Cyan	Cyan	Blue	Blue
140	Blue	Cyan	Cyan	Blue	Blue
150	Blue	Orange	Blue	Orange	Blue
160	Blue	Orange	Blue	Orange	Green
170	Blue	Orange	Green	Green	Green
180	Green	Green	Green	Green	Magenta
190	Green	Magenta	Magenta	Magenta	Magenta
200	Magenta	Magenta	Magenta	Magenta	Magenta
210	Magenta	Magenta	Red	Red	Red
220	Magenta	Magenta	Red	Red	Red
230	Red	Red	Red	Red	Red

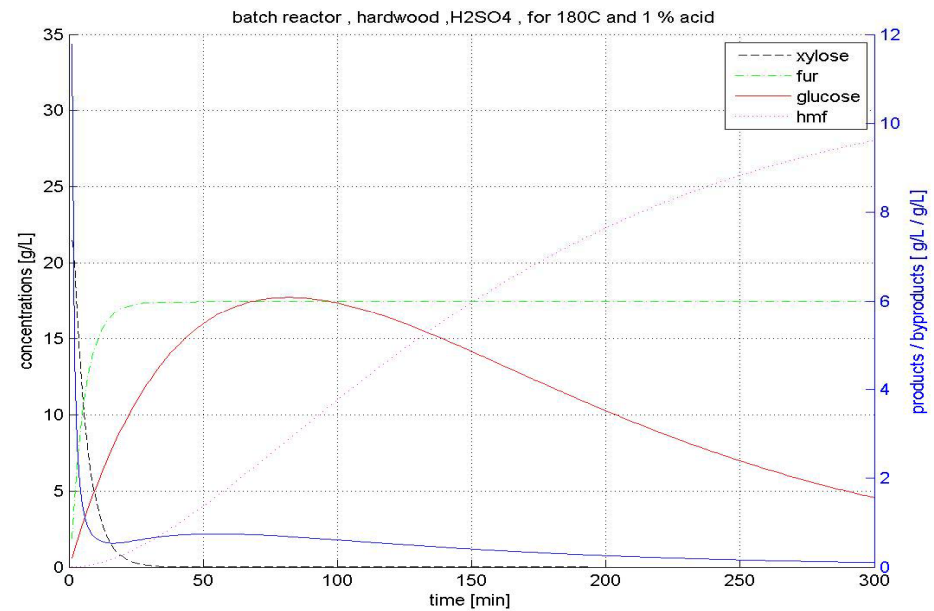
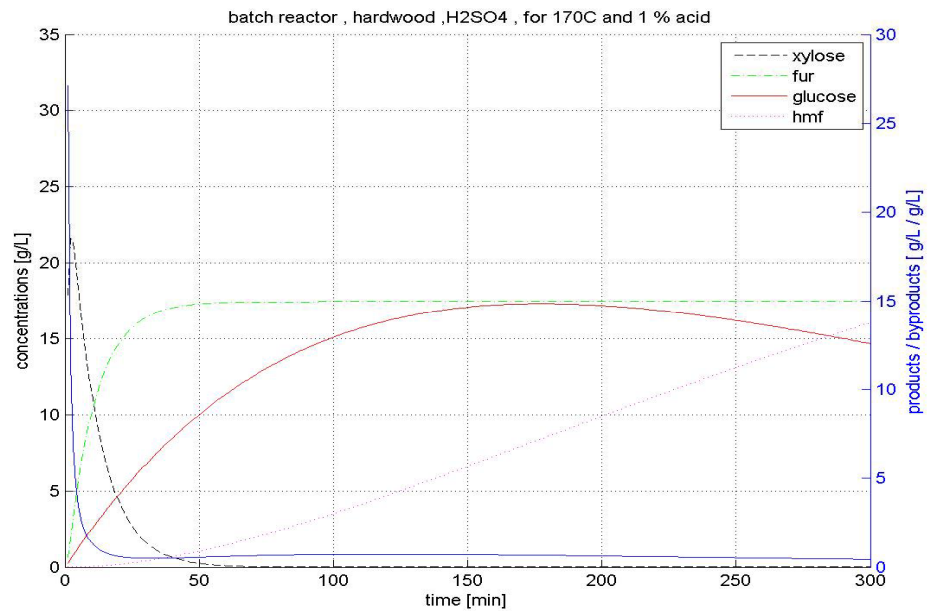
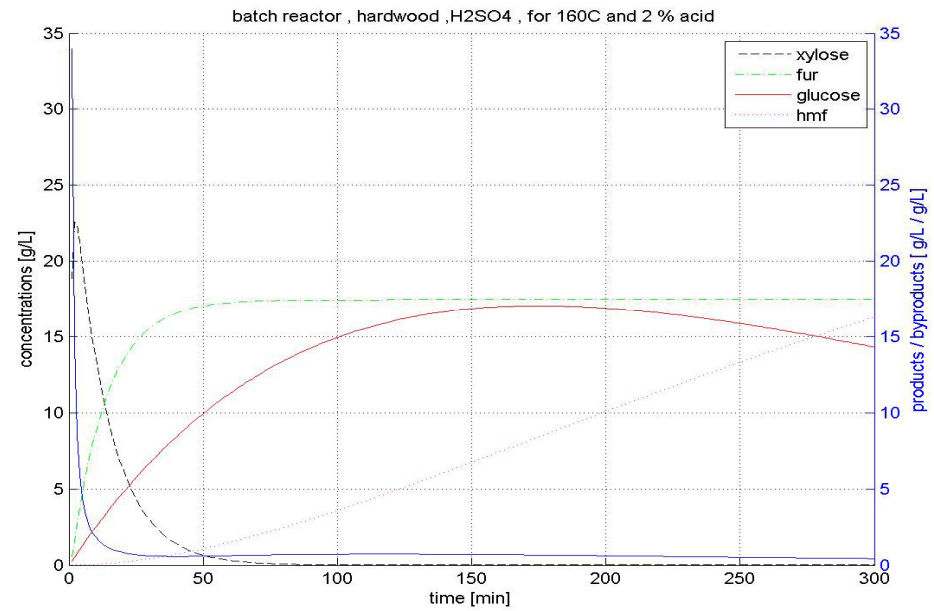
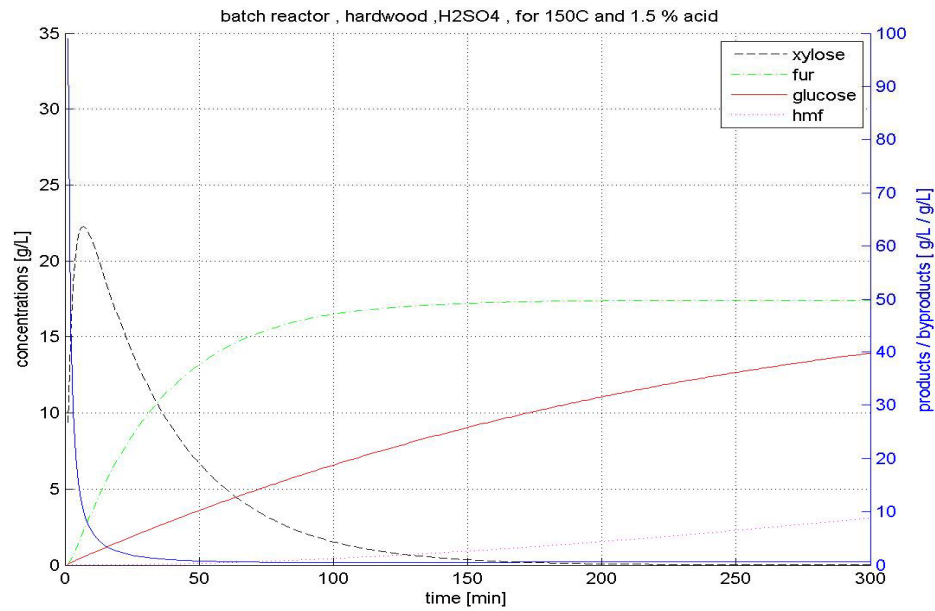
Ενδεικτικά παραθέτουμε και τις συγκεντρώσεις που προκύπτουν για επιλεγμένες συνθήκες όπως προκύπτουν για την κατάλληλη χρονική στιγμή.

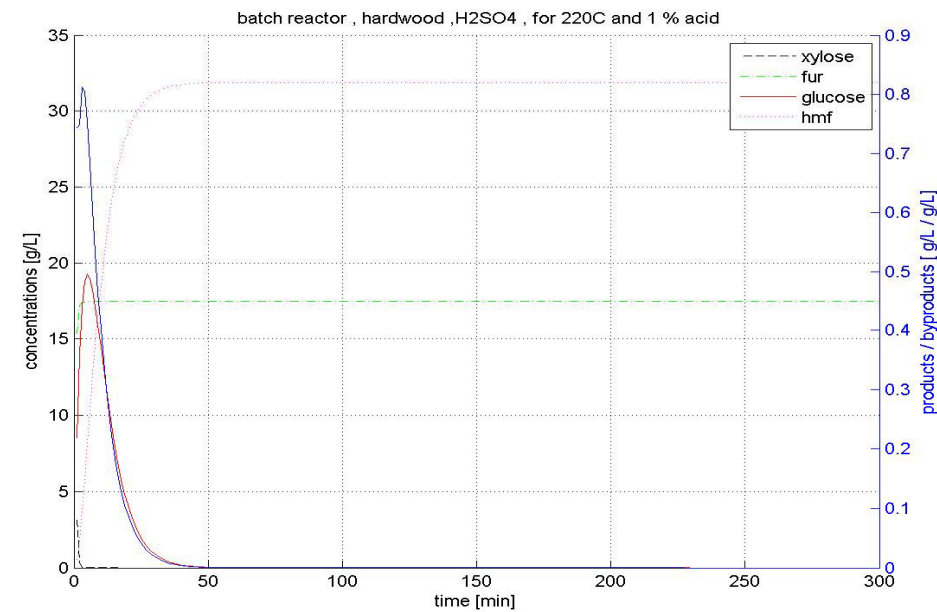
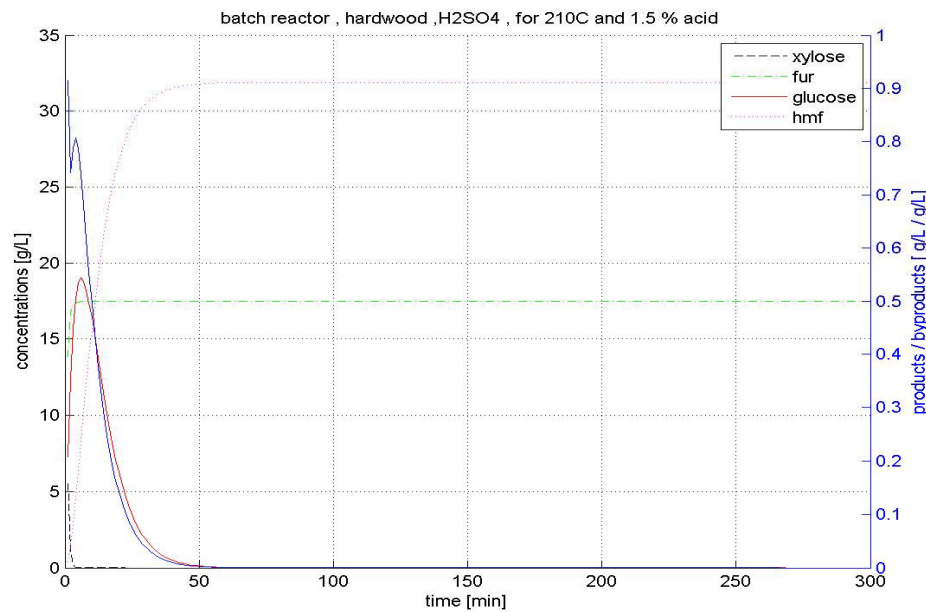
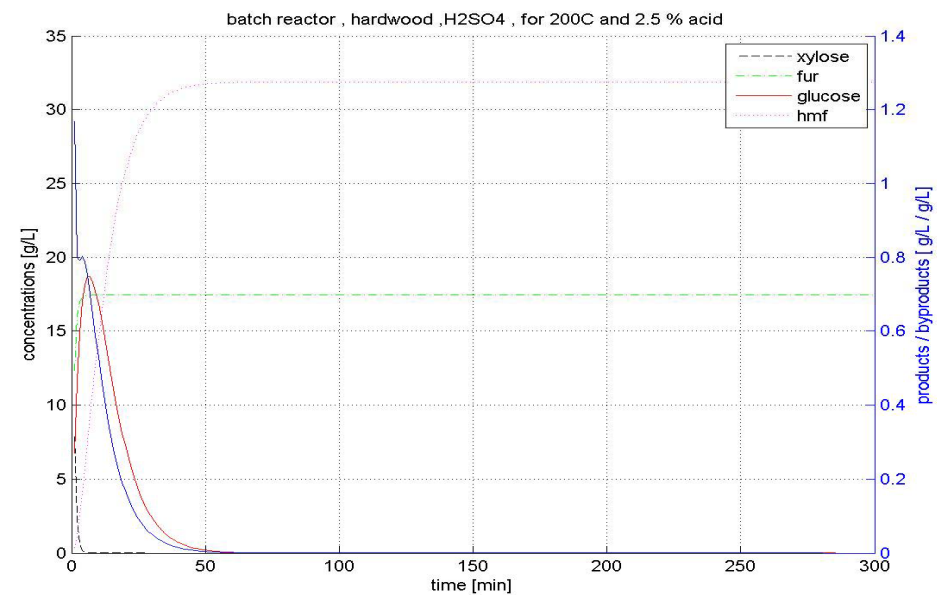
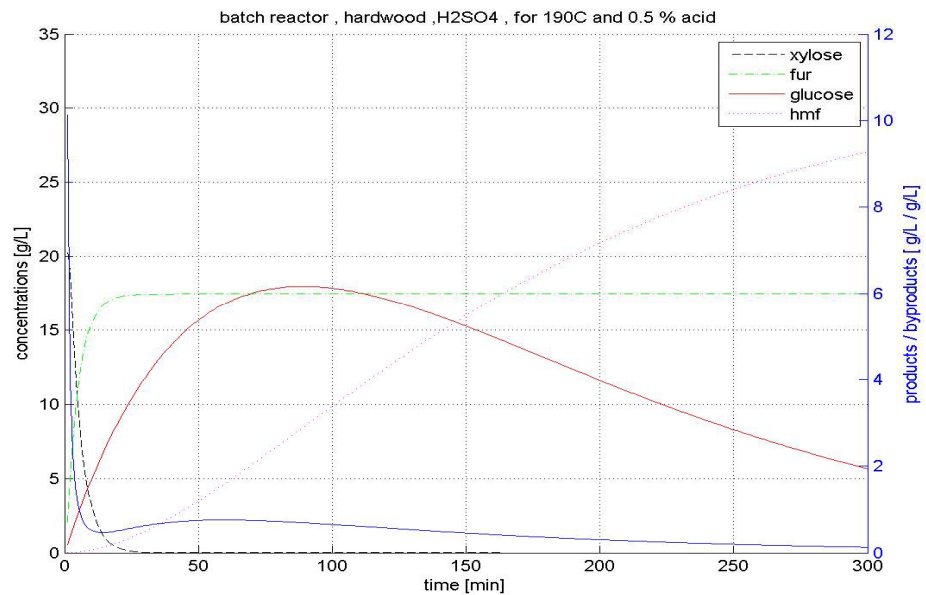
Πίνακας 4.8: ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΓΙΑ ΥΔΡΟΛΥΣΗ  
HARDWOOD ΣΕ BATCH REACTOR

Τ (°C)	C οξέος (%w/w)	Χρόνος παρ/βής (min)	C ξυλόζης (g/L)	C φουρ/άλης (g/L)	Χρόνος παρ/βής (min)	C γλυκόζης (g/L)	C ΥΜΦ (g/L)	τιμή δείκτη
110	1,0	220	20,47	1,49	–	–	–	13,88*
120	2,5	40	22,57	1,48	300	2,27	0,05	15,49*
130	1,0	38	20,83	1,55	300	2,09	0,04	13,56*
140	1,5	10	21,18	1,23	300	7,57	0,64	15,46*/ 0,45
150	0,5	20	20,42	2,67	300	5,44	0,29	7,81*/ 0,34
160	1,5	–	–	–	135	14,62	3,35	0,70
170	2,0	–	–	–	42	14,94	3,25	0,72
180	1,0	–	–	–	44	15,14	3,24	0,73
190	0,5	–	–	–	47	15,23	3,15	0,74
200	1,5	–	–	–	10	18,39	6,52	0,74
210	1,0	–	–	–	9	18,87	7,46	0,72
220	2,0	–	–	–	–	–	–	–

Παραθέτουμε τα σημαντικότερα διαγράμματα.







### 4. 3. 2. Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR

Σύμφωνα με της κατηγορίες που ορίστηκαν στην αρχή του κεφαλαίου τα διαγράμματα οργανώθηκαν στον πίνακα που ακολουθεί με τους αντίστοιχους χρωματισμούς.

Πίνακας 4.9: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ HARDWOOD ΣΕ CSTR REACTOR

HARDWOOD – CSTR REACTOR						
ac \ T	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	
100	Grey	Blue	Yellow	Yellow	Yellow	
110	Blue	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	
120	Red	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	
130	Blue	Yellow	Yellow	Yellow	Green	
140	Blue	Green	Green	Red	Green	Red
150	Green	Red	Red	Blue	Blue	Blue
160	Green	Red	Blue	Blue	Blue	Blue
170	Red	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue
180	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue
190	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue
200	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue
210	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue
220	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue
230	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue

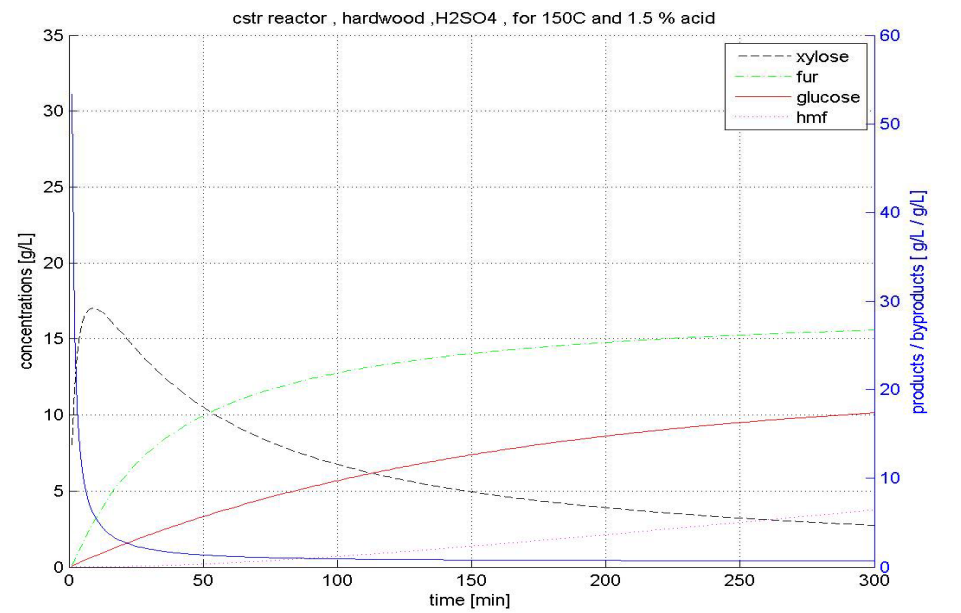
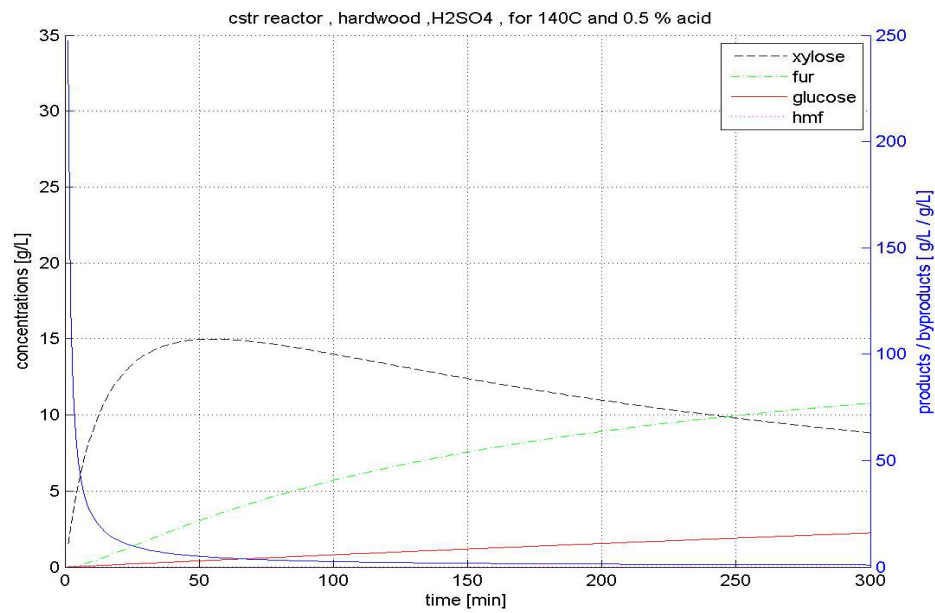
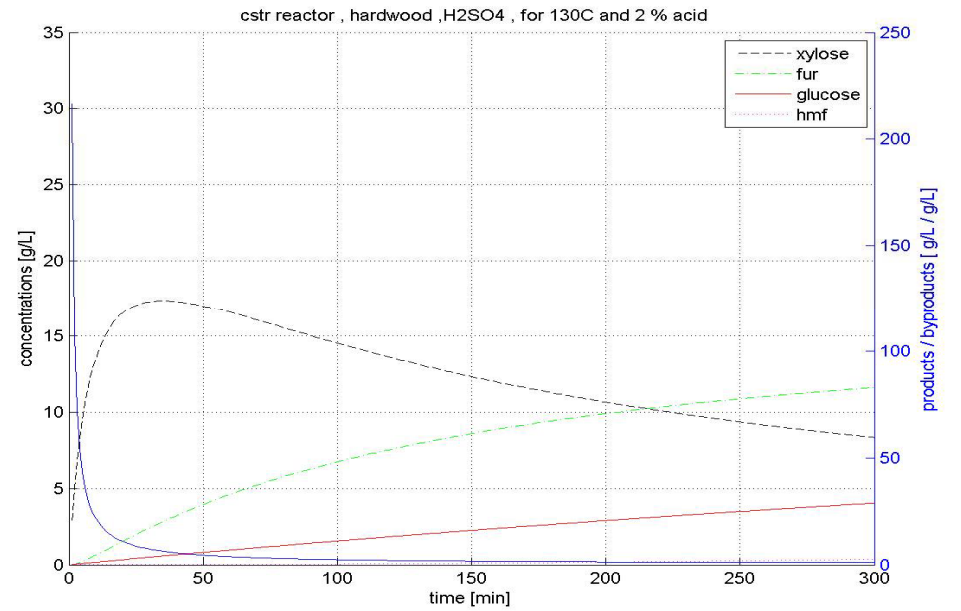
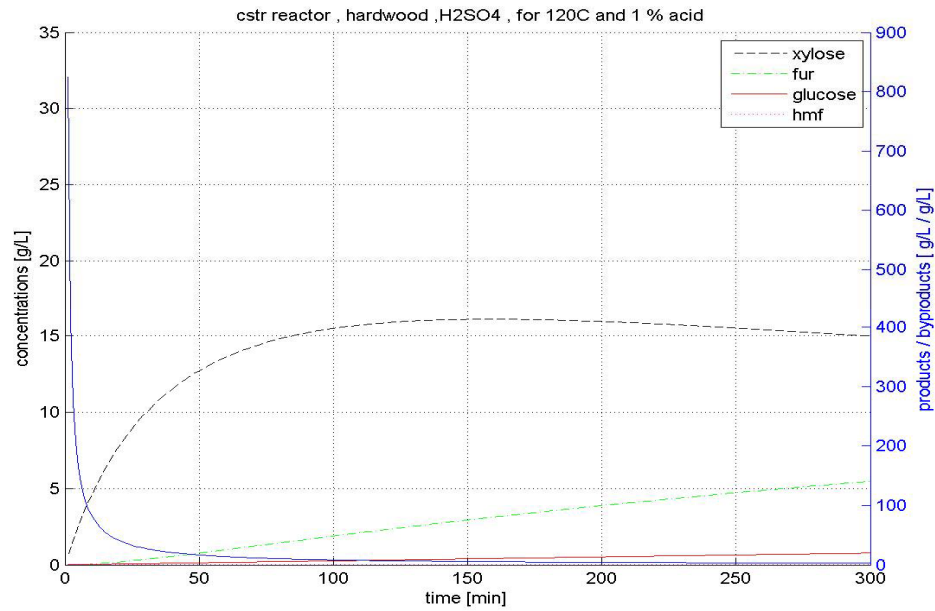
Ενδεικτικά παραθέτουμε και τις συγκεντρώσεις που προκύπτουν για επιλεγμένες συνθήκες όπως προκύπτουν για την κατάλληλη χρονική στιγμή.

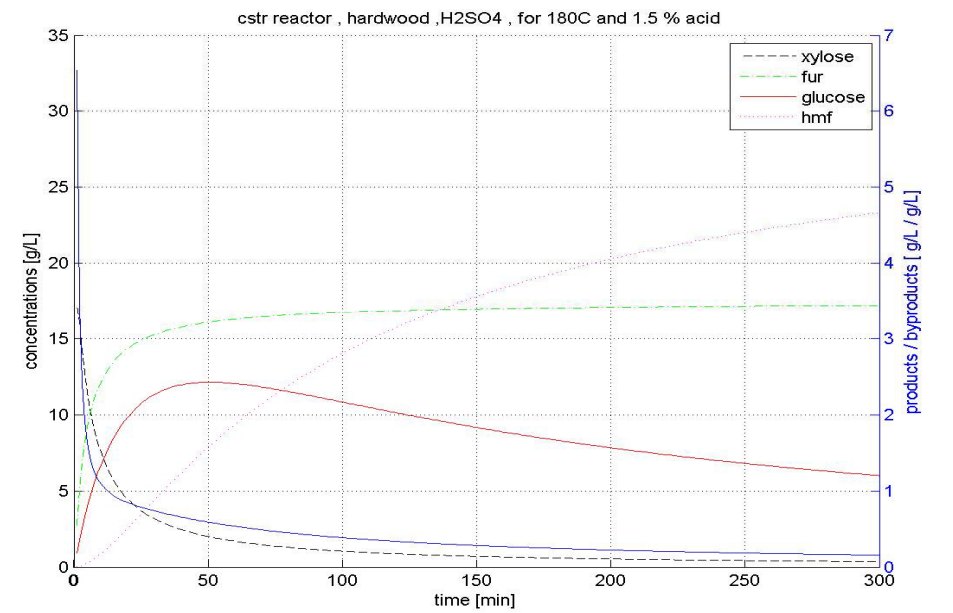
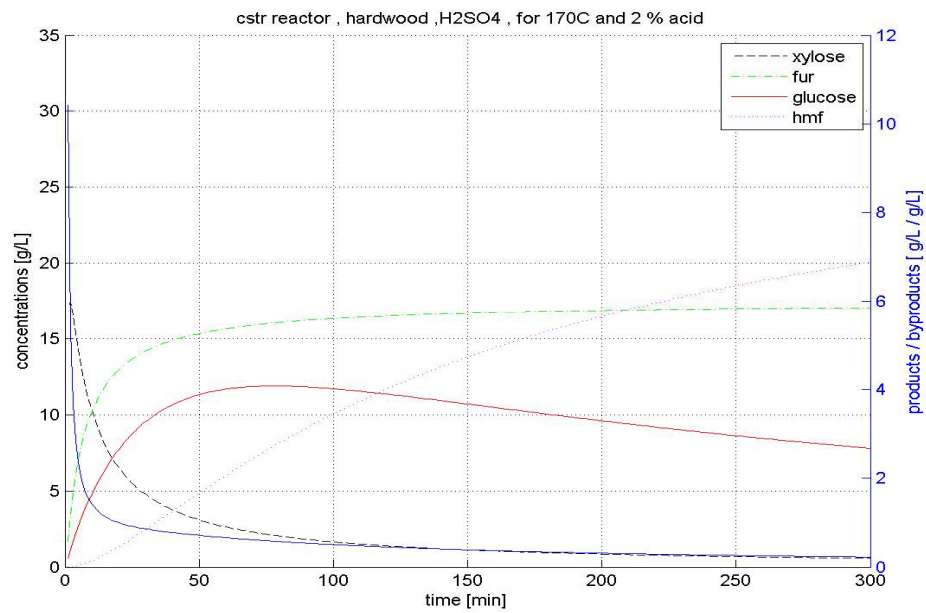
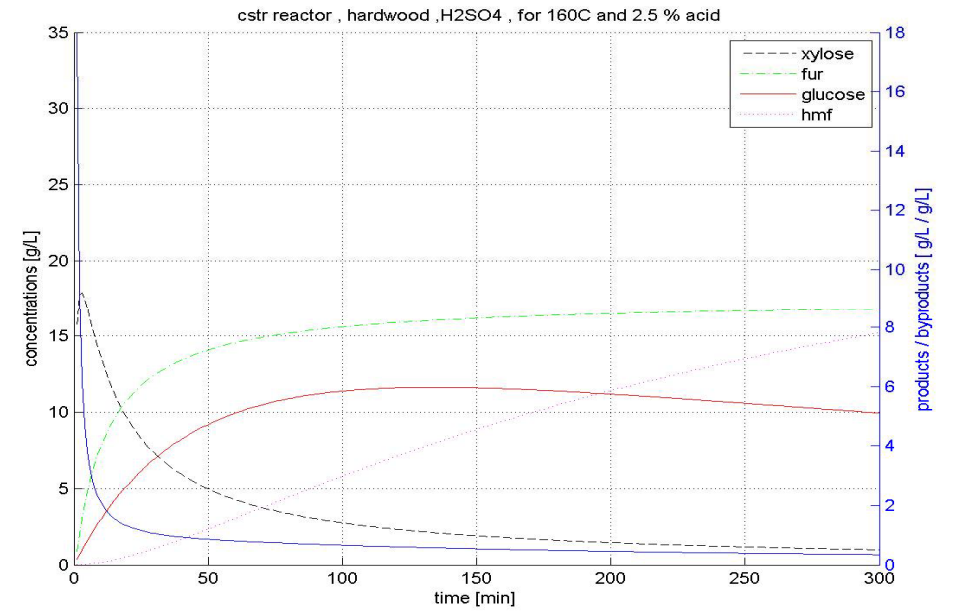
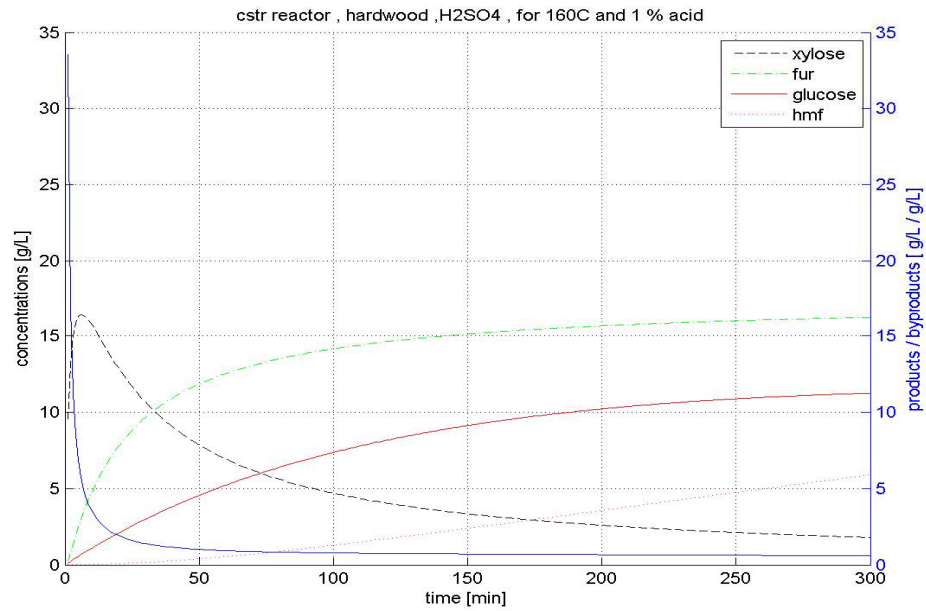


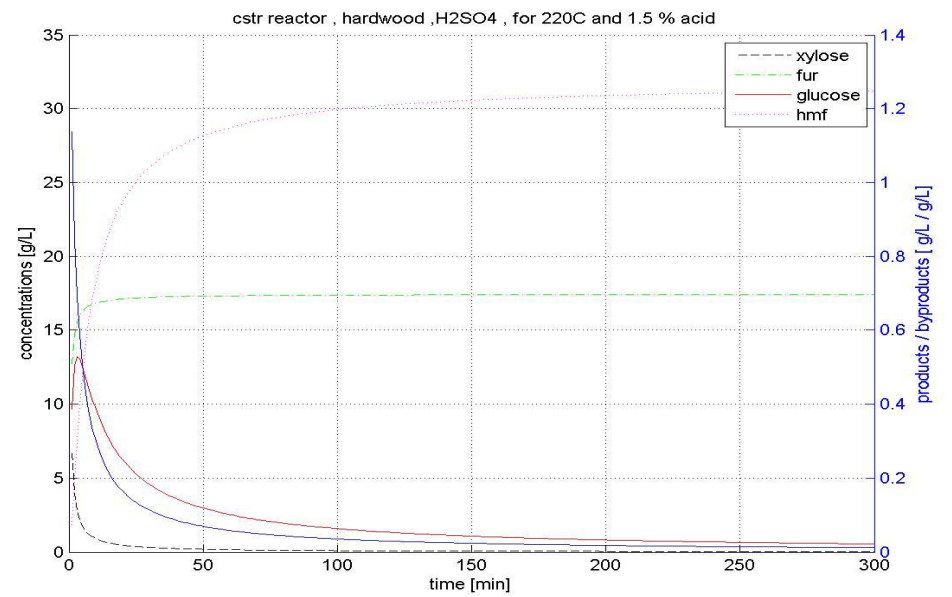
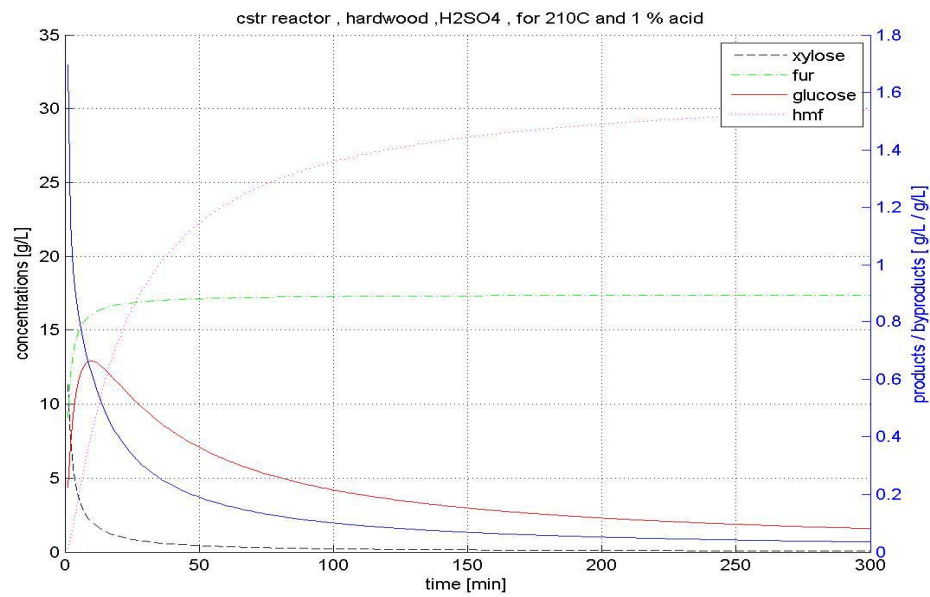
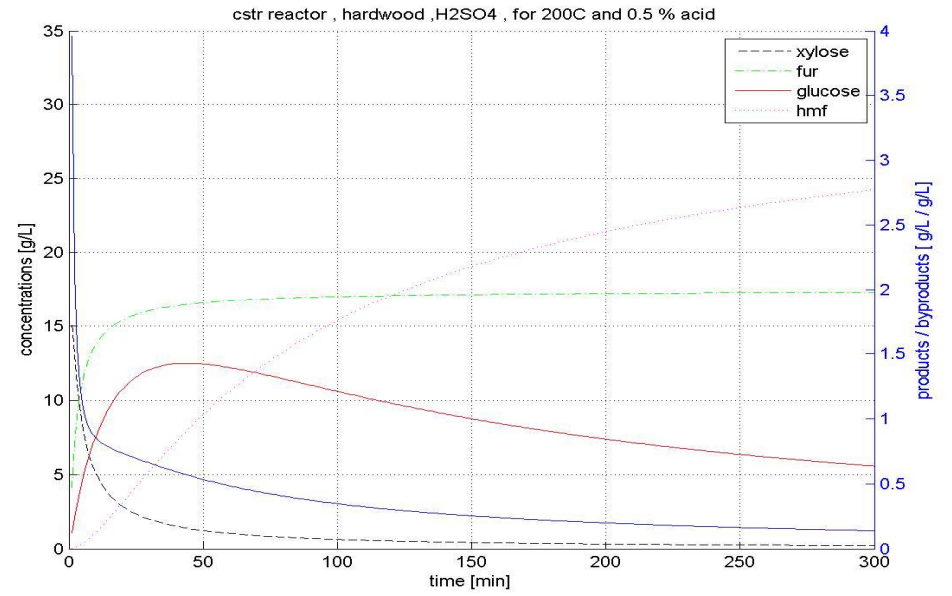
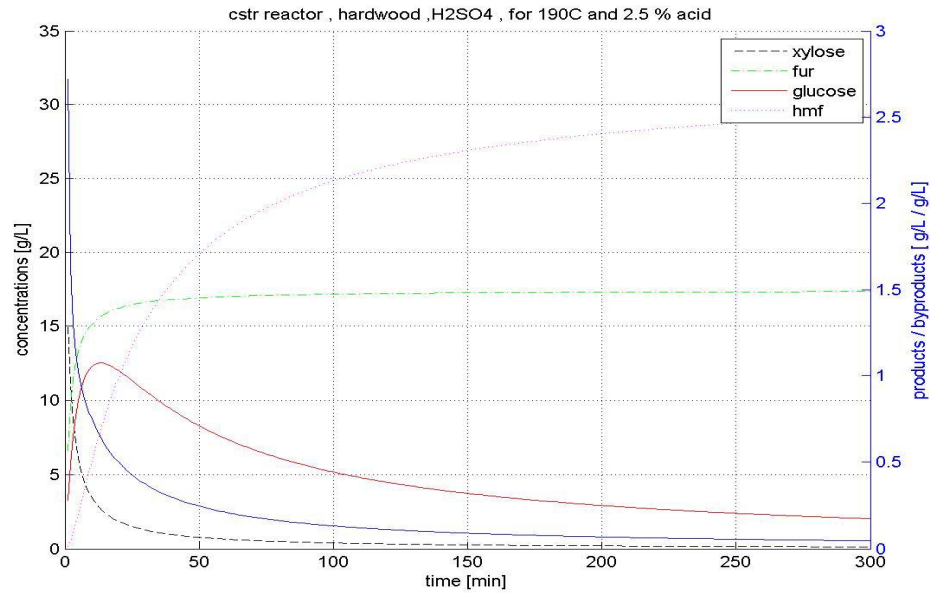
Πίνακας 4.10: ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΓΙΑ ΥΔΡΟΛΥΣΗ HARDWOOD ΣΕ CSTR REACTOR

Τ (°C)	C οξέος (%w/w)	Χρόνος παρ/βής (min)	C ξυλόζης (g/L)	C φουρ/άλης (g/L)	Χρόνος παρ/βής (min)	C γλυκόζης (g/L)	C ΥΜΦ (g/L)	τιμή δείκτη
110	1,0	210	14,87	1,53	–	–	–	9,80*
120	2,5	43	17,10	1,68	300	2,15	0,00	10,35*
130	2,0	20	16,53	1,54	300	4,04	0,36	10,96*
140	1,5	12	16,26	1,69	300	6,36	1,00	9,83*/ 0,79
150	1,0	9	15,92	2,05	300	8,24	1,90	7,96*/ 0,69
160	2,0	13	12,93	8,17	82	10,07	3,24	0,76
170	1,0	–	–	–	85	10,31	3,34	0,71
180	1,5	–	–	–	25	10,74	3,47	0,78
190	1,0	–	–	–	19	10,86	3,40	0,77
200	0,5	–	–	–	22	11,12	3,55	0,72
210	1,5	–	–	–	6	12,95	7,86	0,66
220	1,0	–	–	–	5	13,14	7,76	0,65

Παραθέτουμε τα σημαντικότερα διαγράμματα.







#### 4. 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ WHEAT STRAW

Η υδρόλυση του άχυρου σίτου (wheat straw) με βάση την στοιχειομετρία αν είχαμε πλήρη μετατροπή της ξυλάνης σε ξυλόζη και της γλυκάνης σε γλυκόζη, στις συνθήκες προσομοίωσης θα απέδιδε:

$$\frac{180}{162} \cdot 41.0 = 45.6 \text{ g/L γλυκόζης} \quad \frac{150}{132} \cdot 19.0 = 21.6 \text{ g/L ξυλόζης}$$

##### 4. 4. 1. Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ BATCH

Τα αποτελέσματα οργανώθηκαν στον πίνακα που ακολουθεί με τους αντίστοιχους χρωματισμούς.

Πίνακας 4.11 : ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ WHEAT STRAW ΣΕ BATCH REACTOR

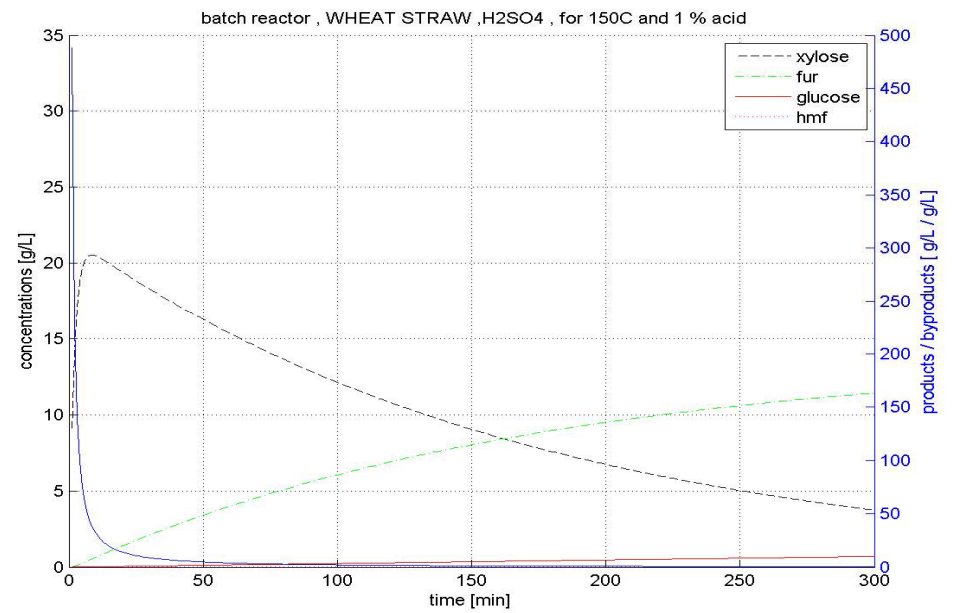
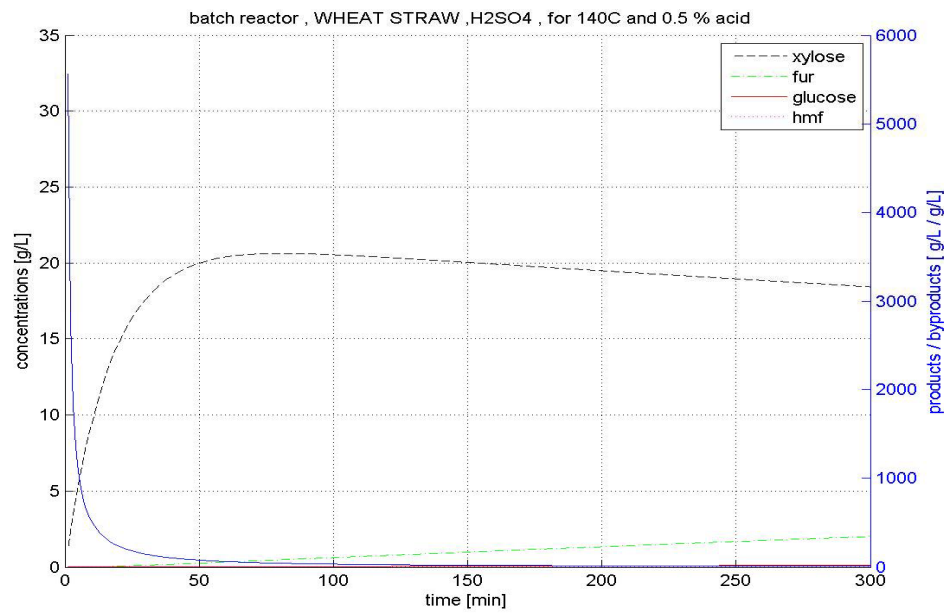
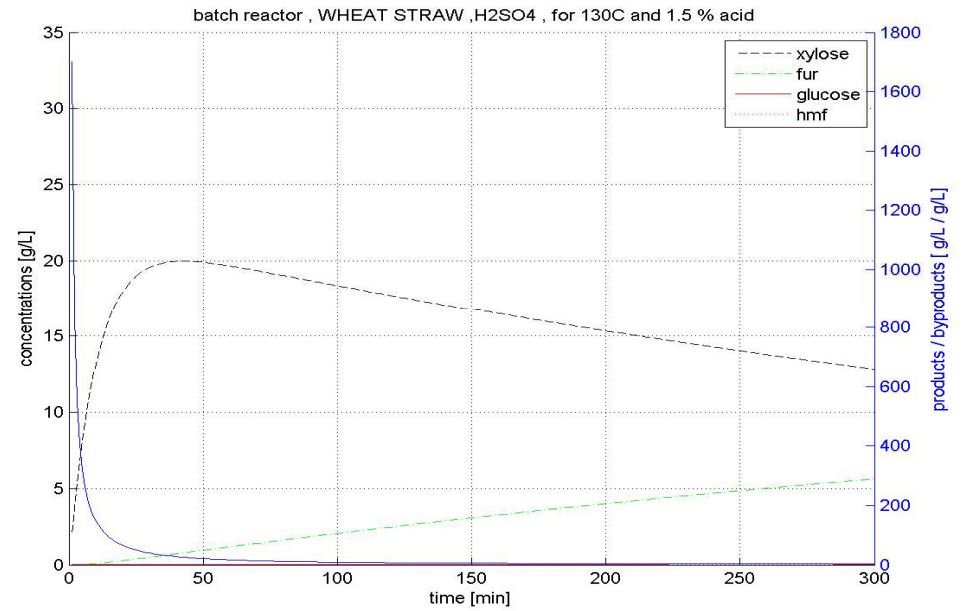
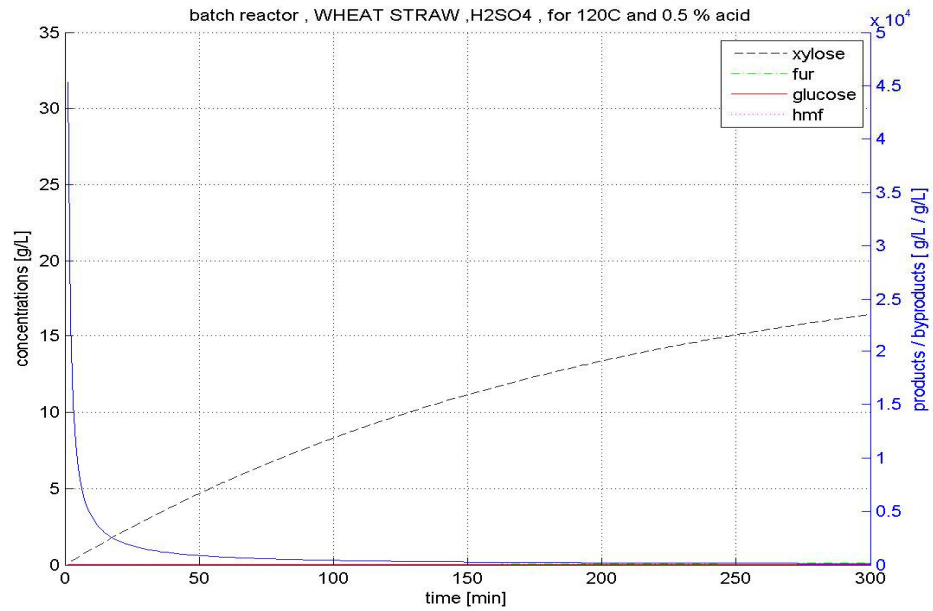
WHEAT STRAW – BATCH REACTOR				
ac \ T	0.5	1.0	1.5	2.0
100	Grey	Diagonal	Horizontal	Cyan
110	Horizontal	Cyan	Cyan	Cyan
120	Cyan	Cyan	Cyan	Cyan
130	Cyan	Cyan	Cyan	Cyan
140	Cyan	Cyan	Blue	Blue
150	Cyan	Blue	Blue	Blue
160	Cyan	Diagonal	Orange	Orange
170	Blue	Orange	Orange	Orange
180	Orange	Orange	Vertical	Vertical
190	Orange	Orange	Green	Green
200	Green	Green	Green	Magenta
210	Green	Magenta	Magenta	Magenta
220	Magenta	Magenta	Magenta	Magenta
230	Magenta	Magenta	Magenta	Magenta
240	Magenta	Red	Red	Red

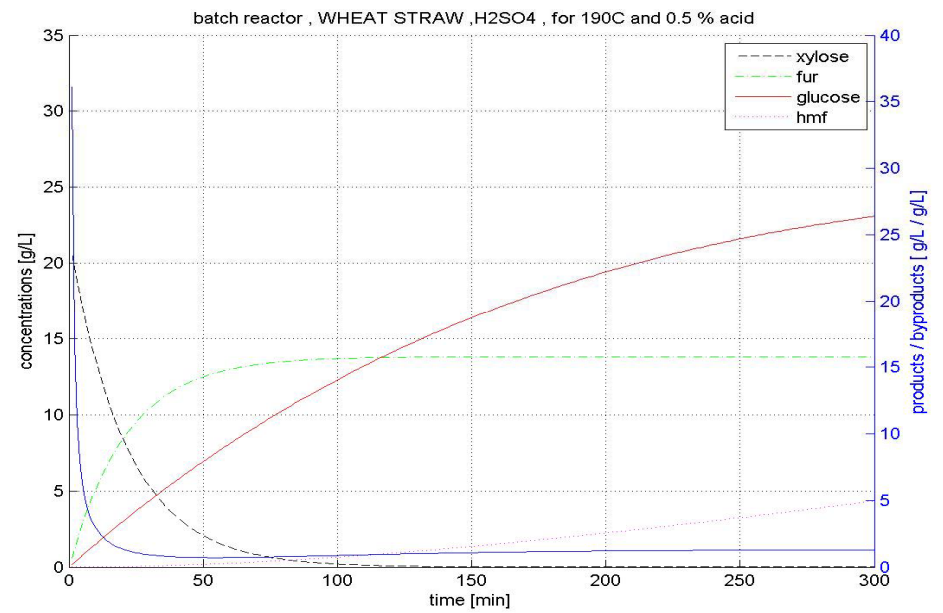
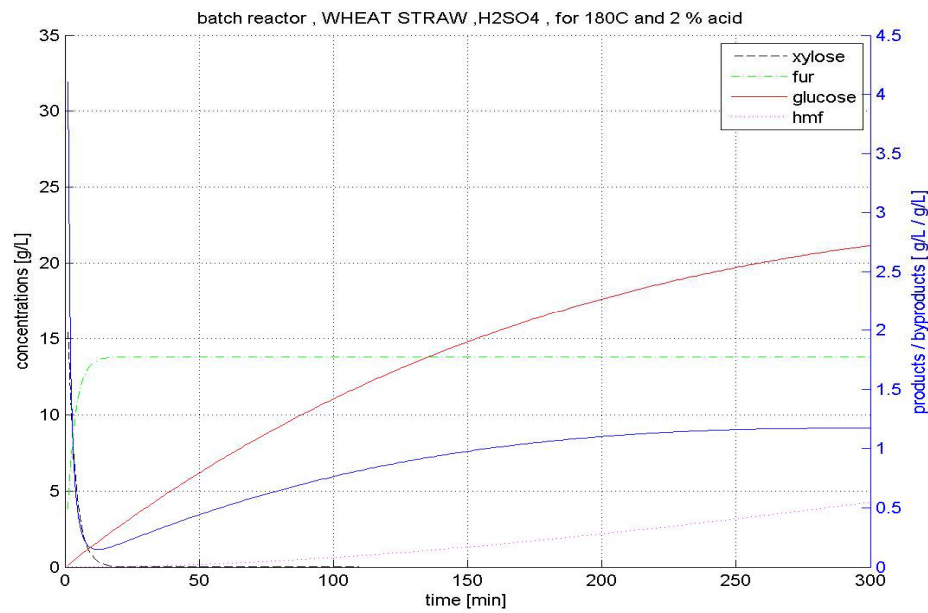
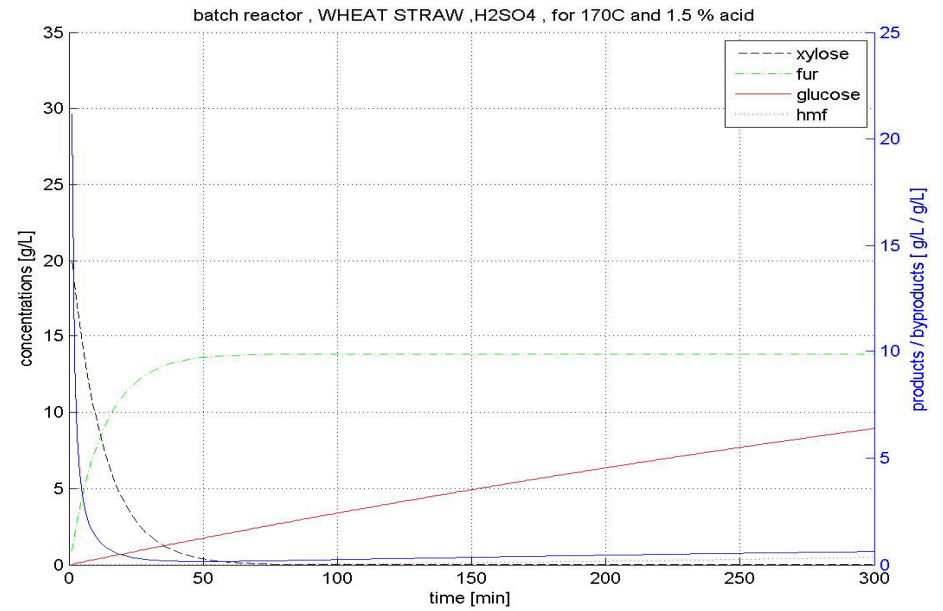
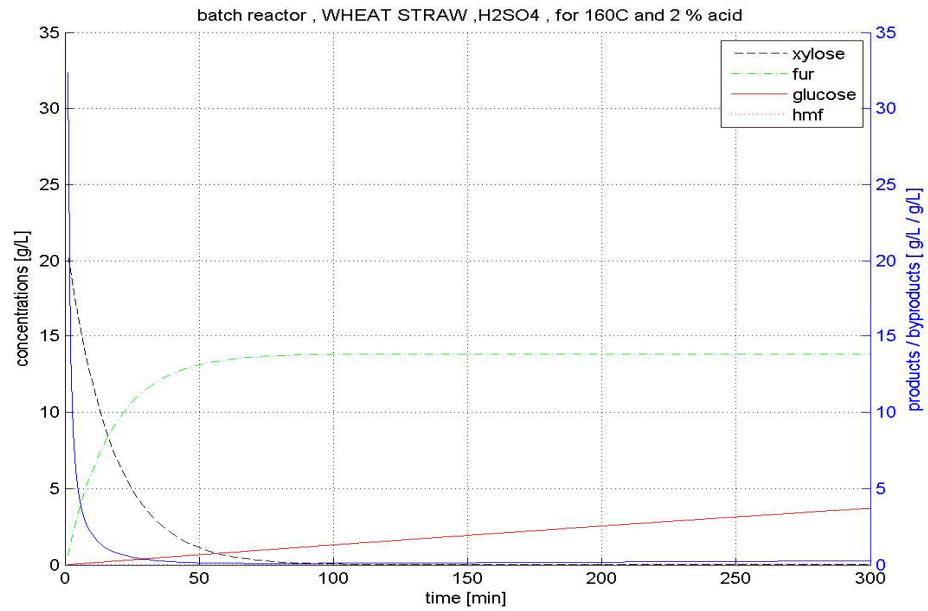
Ενδεικτικά παραθέτουμε και τις συγκεντρώσεις που προκύπτουν για επιλεγμένες συνθήκες όπως προκύπτουν για την κατάλληλη χρονική στιγμή.

Πίνακας 4.12: ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΓΙΑ ΥΔΡΟΛΥΣΗ WHEAT STRAW ΣΕ BATCH REACTOR

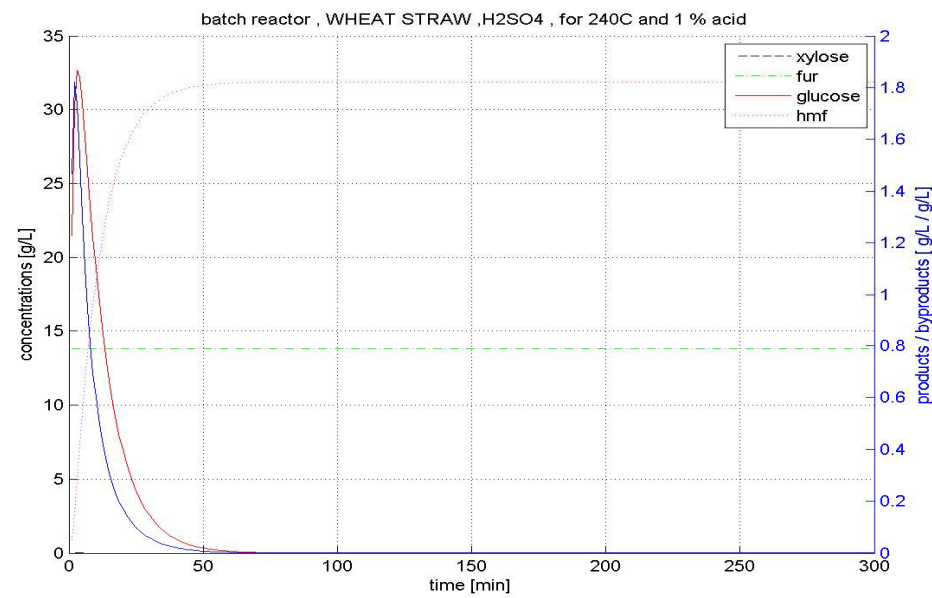
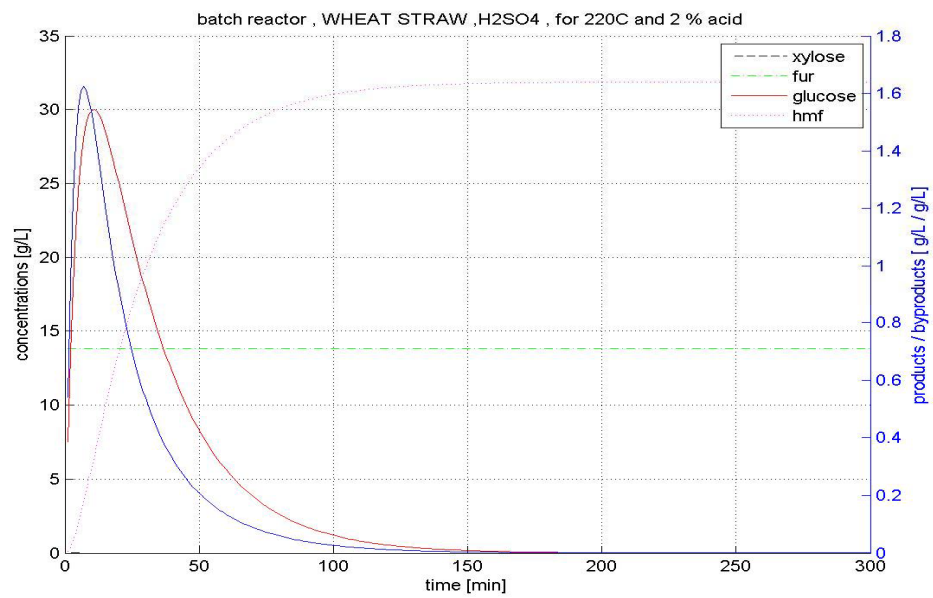
Τ (°C)	C οξέος (%w/w)	Χρόνος παραλαβής (min)	C ξυλόζης (g/L)	C φουρ/άλης (g/L)	Χρόνος παραλαβής (min)	C γλυκόζη (g/L)	C ΥΜΦ (g/L)	τιμή δείκτη
110	1,5	300	18,25	0,00	–	–	–	38,39
120	1,0	300	19,97	0,85	–	–	–	23,52
130	2,0	25	19,83	0,79	–	–	–	25,03*
140	1,0	25	20,38	0,58	–	–	–	35,35*
150	0,5	23	20,72	0,35	–	–	–	58,84*
160	1,5	19	11,58	6,40	300	3,08	0,06	0,22
170	2,0	–	–	–	300	10,47	0,73	0,72
180	1,0	10	9,42	7,78	300	16,82	1,92	1,06
190	1,5	–	–	–	120	22,01	3,36	1,28
200	0,5	–	–	–	100	23,96	3,29	1,38
210	0,5	–	–	–	42	25,81	3,38	1,50
220	1,0	–	–	–	15	29,68	5,26	1,56

Παραθέτουμε τα σημαντικότερα διαγράμματα.









#### 4. 4. 2. Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR

Τα αποτελέσματα οργανώθηκαν στον πίνακα που ακολουθεί με τους αντίστοιχους χρωματισμούς.

Πίνακας 4.13: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ WHEAT STRAW ΣΕ CSTR REACTOR

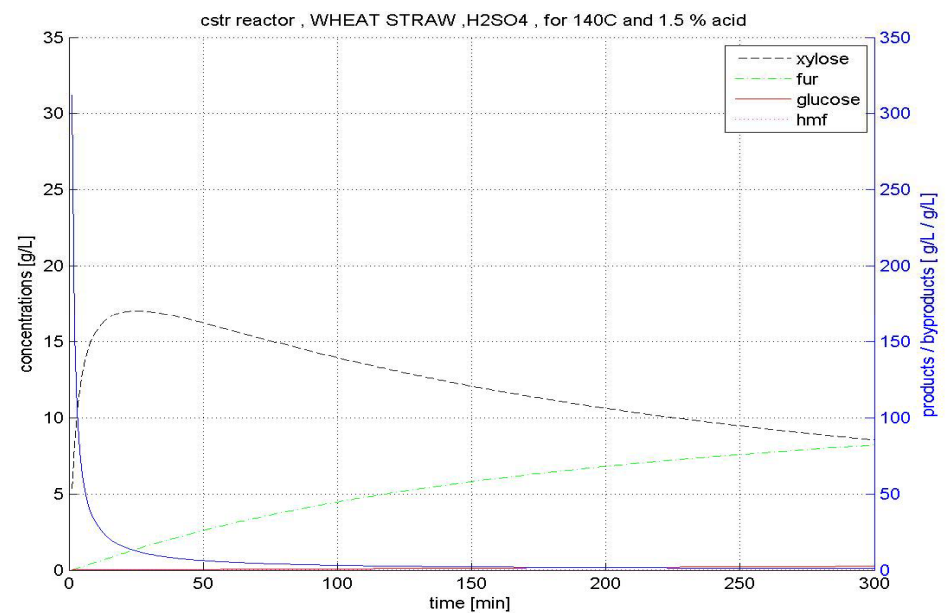
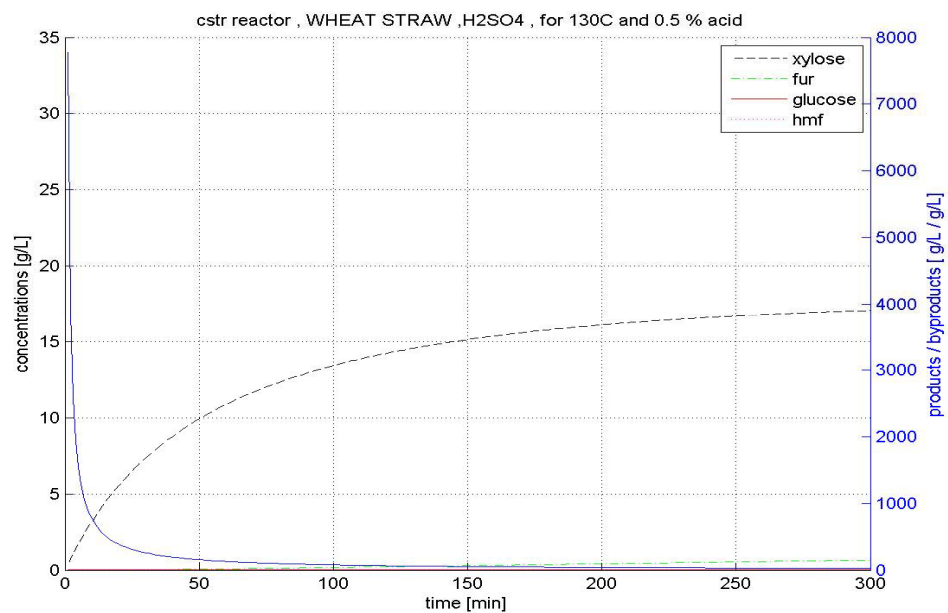
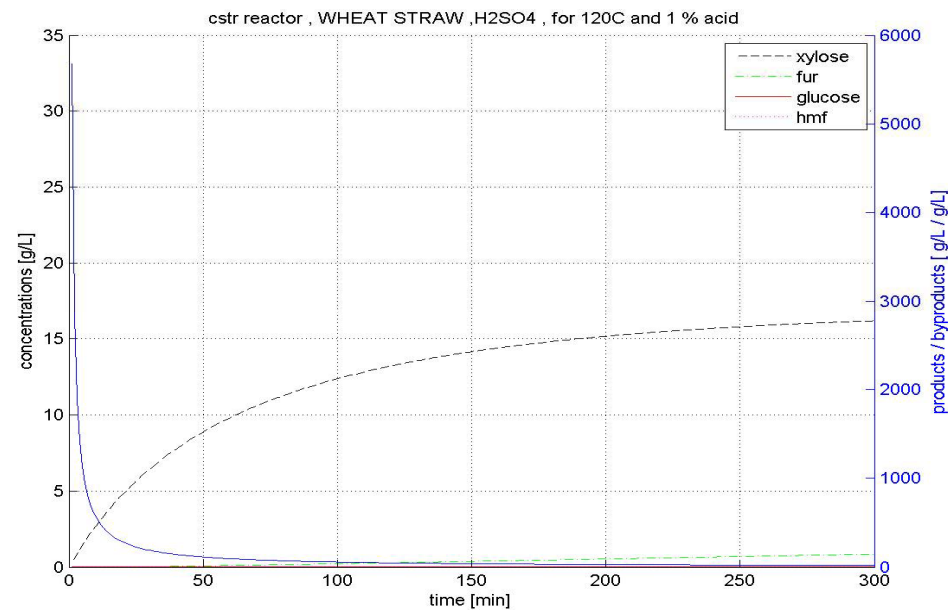
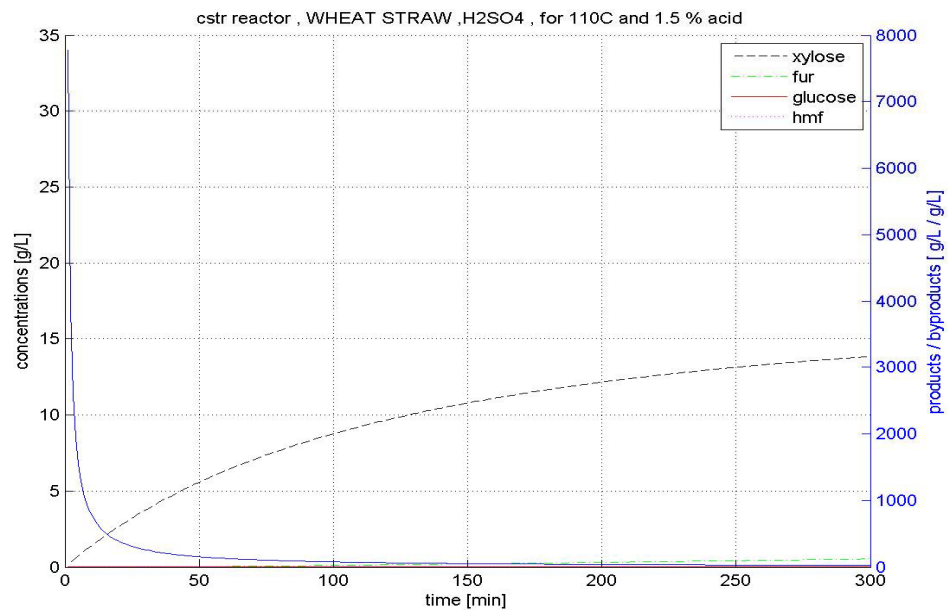
WHEAT STRAW – CSTR REACTOR				
T \ ac	0.5	1.0	1.5	2.0
100	Grey	Grey	Grey	Blue
110	Grey	Blue	Blue	Blue
120	Blue	Blue	Blue	Blue
130	Blue	Blue	Blue	Blue
140	Blue	Blue	Blue	Blue
150	Blue	Blue	Blue	Blue
160	Blue	Blue	Blue	Blue
170	Blue	Blue	Blue	Blue
180	Blue	Blue	Blue	Blue
190	Blue	Blue	Blue	Blue
200	Blue	Blue	Blue	Blue
210	Blue	Blue	Blue	Blue
220	Blue	Blue	Blue	Blue
230	Blue	Blue	Blue	Blue
240	Blue	Blue	Blue	Blue

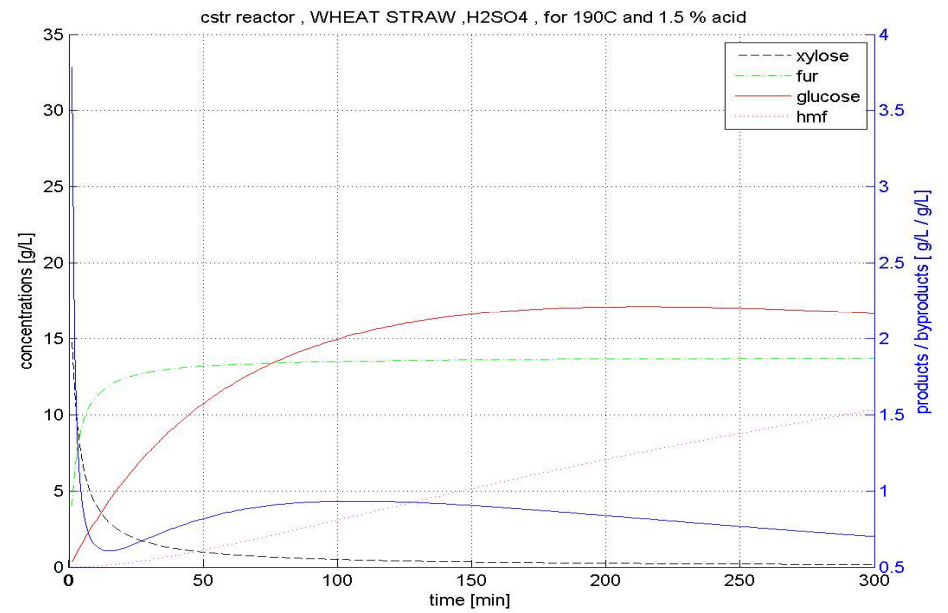
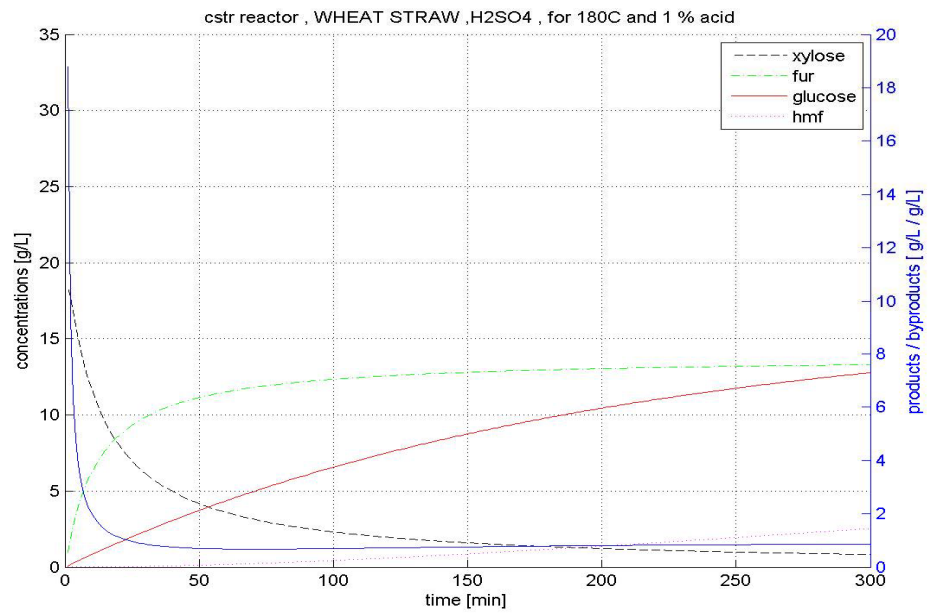
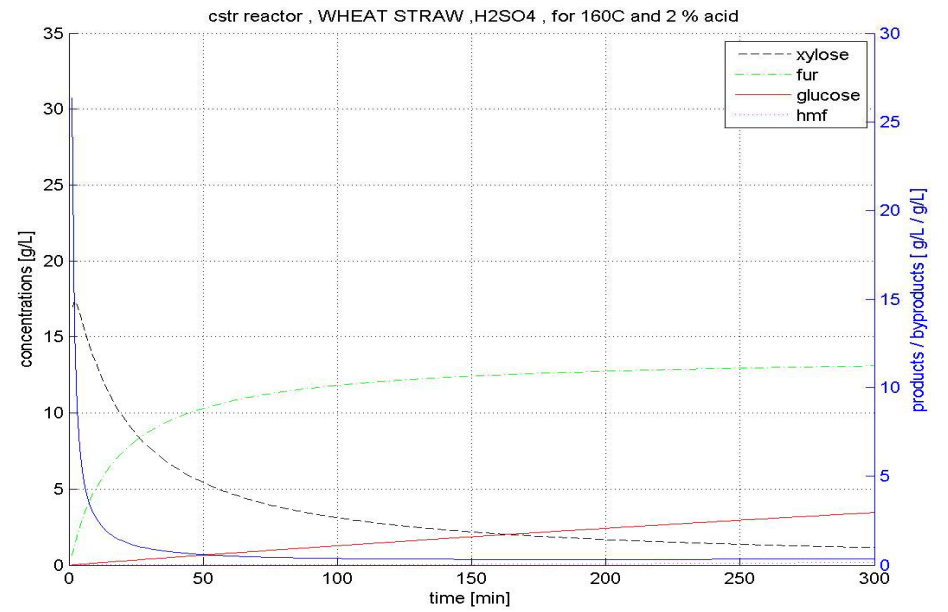
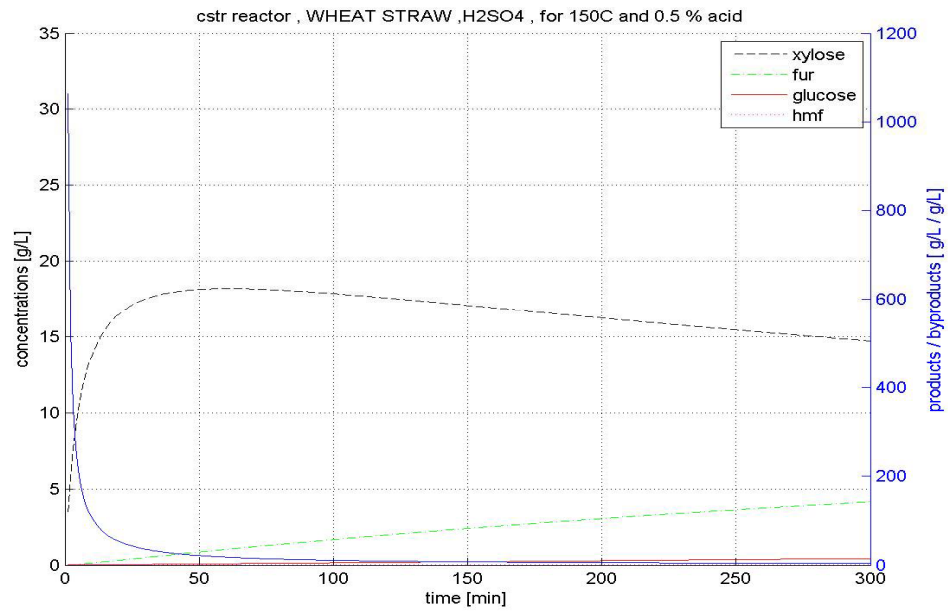
Ενδεικτικά παραθέτουμε και τις συγκεντρώσεις που προκύπτουν για επιλεγμένες συνθήκες όπως προκύπτουν για την κατάλληλη χρονική στιγμή.

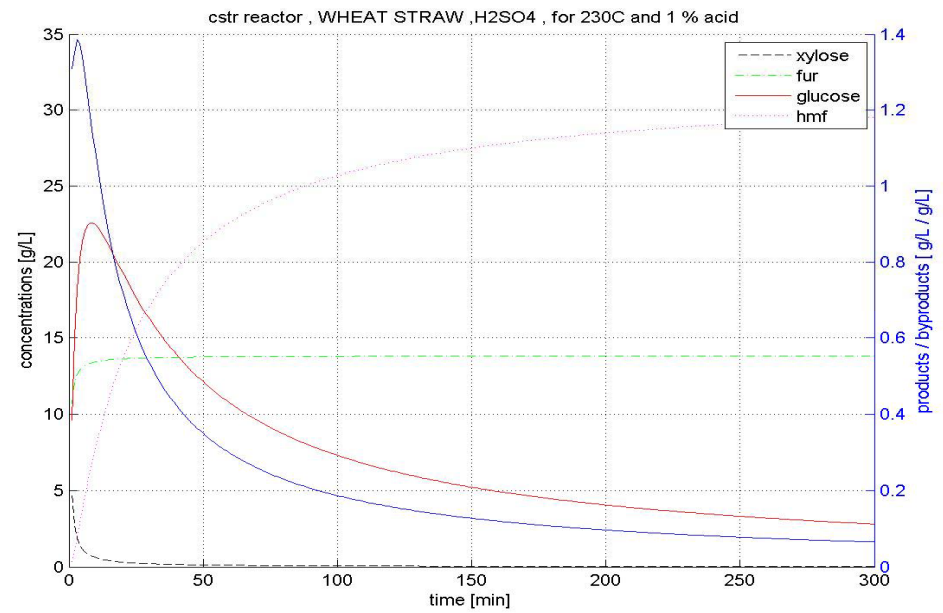
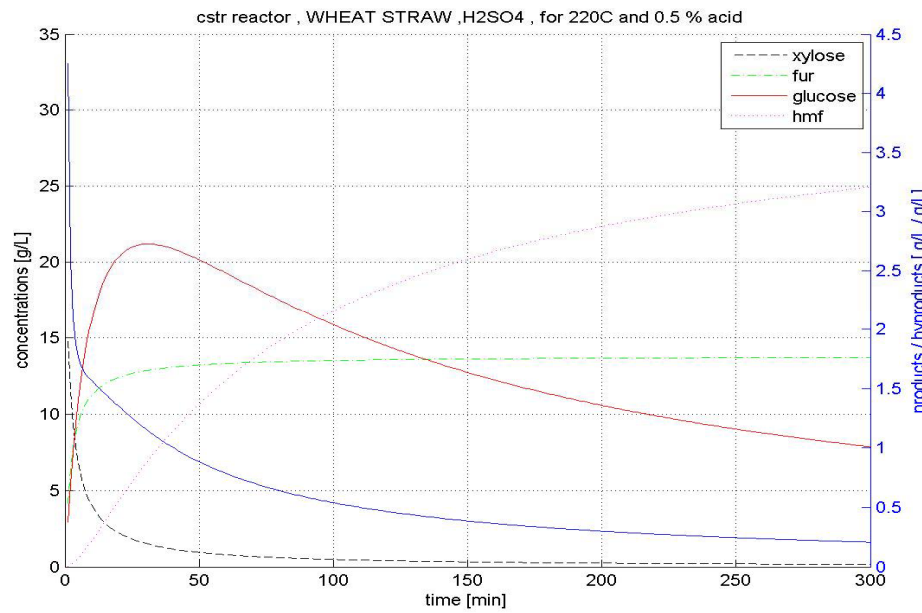
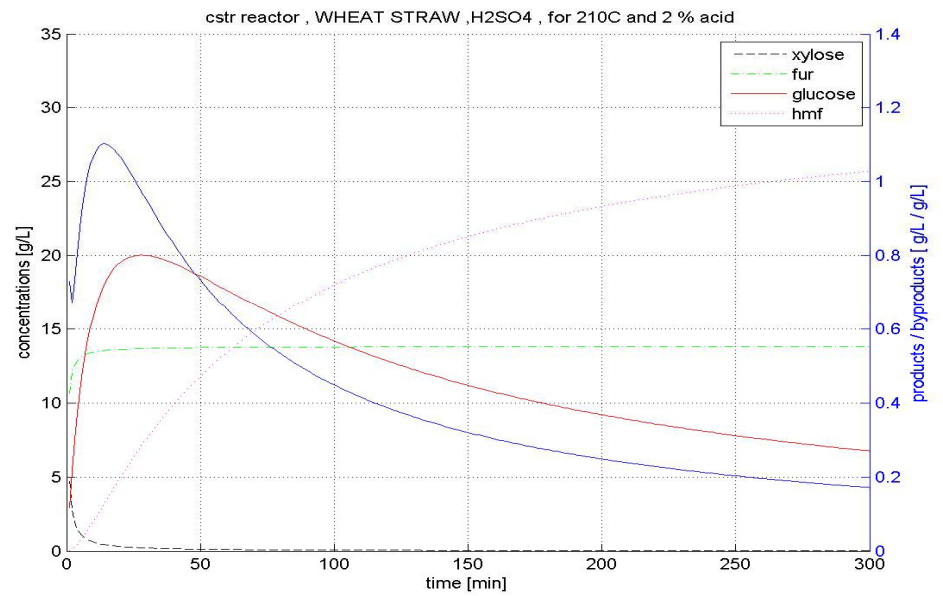
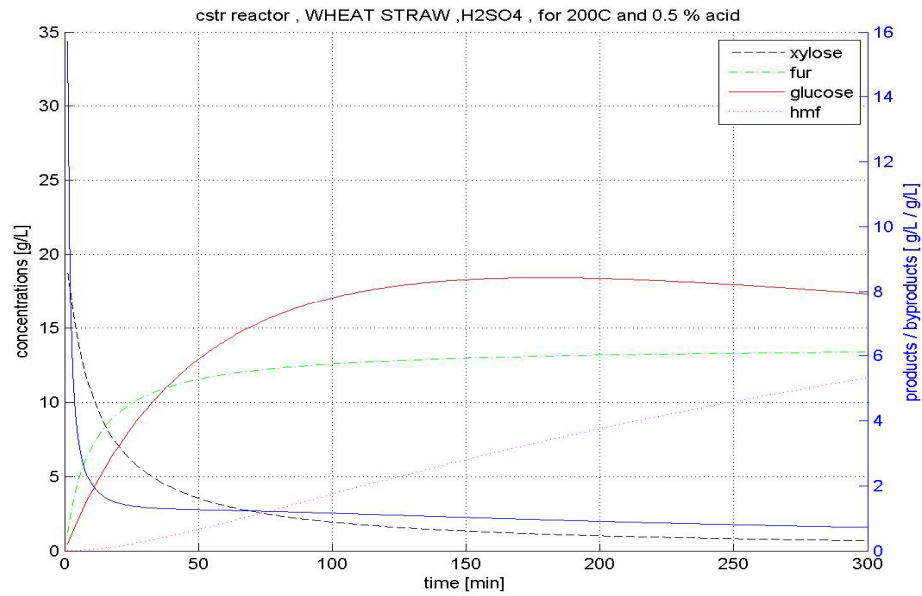
Πίνακας 4.14: ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΓΙΑ ΥΔΡΟΛΥΣΗ WHEAT STRAW ΣΕ CSTR REACTOR

Τ (°C)	C οξέος (%w/w)	Χρόνος παρ/βής (min)	C ξυλόζης (g/L)	C φουρ/άλης (g/L)	Χρόνος παρ/βής (min)	C γλυκόζης (g/L)	C ΥΜΦ (g/L)	τιμή δείκτη
110	2,0	300	14,97	1,03	–	–	–	14,59
120	1,0	300	16,17	0,85	–	–	–	18,93
130	2,0	38	16,35	1,29	–	–	–	12,80*
140	1,5	22	17,02	1,20	–	–	–	14,20*
150	0,5	50	18,13	0,85	–	–	–	21,36*
160	1,0	10	17,70	1,68	300	2,25	0,00	0,54
170	2,0	18	5,99	9,92	300	8,68	1,12	0,63
180	1,5	15	5,63	10,17	280	13,86	3,38	0,84
190	1,0	15	5,65	10,18	140	15,20	3,33	0,96
200	0,5	–	–	–	90	16,55	3,33	1,18
210	1,0	–	–	–	25	18,44	3,65	1,15
220	0,5	–	–	–	25	20,99	5,55	1,25

Ακολουθούν τα αντιπροσωπευτικότερα διαγράμματα κλείνοντας το κεφάλαιο.







## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°

### **ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>

### ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

#### 5. 1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα στο προηγούμενο κεφάλαιο διαπιστώνουμε πως η ομαλή υδρόλυση της ξυλάνης και της γλυκάνης συμβαίνουν σε πολύ διαφορετικές συνθήκες μεταξύ τους, κάτι άλλωστε που είχαμε αναφέρει και στο θεωρητικό μέρος. Η υδρόλυση της ξυλάνης σε ευνοϊκές συνθήκες λαμβάνει χώρα σε εύρος θερμοκρασιών από 120 - 160 °C. Αντίστοιχα για την περίπτωση της γλυκάνης είναι από 180 - 220 °C. Κατά συνέπεια στις συνθήκες που θα επιλέγαμε για αποδοτική και ποιοτική υδρόλυση της ξυλάνης το τμήμα της γλυκάνης παραμένει πρακτικά αμετάβλητο, ενώ αντιστοίχως δουλεύοντας στις συνθήκες που απαιτείται για την υδρόλυση της γλυκάνης η ξυλάνη μετατρέπεται πολύ γρήγορα σε ξυλόζη και ακολούθως αποδομείται πλήρως προς φουρφουράλη. Το γεγονός αυτό αντικατοπτρίζεται στα αποτελέσματα μας στις πολύ χαμηλές τιμές του δείκτη στις περιοχές που υδρολύεται η γλυκάνη καθώς η συγκέντρωση της φουρφουράλης είναι εξαιρετικά υψηλή.

Με βάση τα παραπάνω είναι προφανές πως η προτιμότερη μέθοδος εργασίας είναι η υδρόλυση των δύο τμημάτων σε δύο ξεχωριστά στάδια, διαδικασία η οποία έχει αναφερθεί και στο δεύτερο κεφάλαιο. Επιλέγοντας τις περιοχές που έχουμε ήδη αναφέρει ως «καλύτερες» για την παραλαβή σακχάρων έγινε εκ νέου προσομοίωση γύρω από αυτές με την εξής διαφορά, στο πρώτο στάδιο υδρολύεται η ξυλάνη σε συνθήκες όπου η γλυκάνη μένει πρακτικά αμετάβλητη. Έπειτα με την παραδοχή ότι η παραγόμενη ξυλόζη και φουρφουράλη απομακρύνονται το διάλυμα υδρολύεται σε συνθήκες οι οποίες ευνοούν την παραγωγή γλυκόζης. Με αυτό τον τρόπο παράγονται



διαλύματα γλυκόζης με σημαντικά μεγαλύτερες τιμές δείκτη από αυτές που είχαμε με την διαδικασία σε ένα στάδιο.

Σε όλα τα πειράματα η αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος μειώνει το χρόνο παραλαβής των σακχάρων, παράλληλα όμως αυξάνεται ο ρυθμός παραγωγής των παρεμποδιστών με αποτέλεσμα τη μείωση της ποιότητας των δ/των.

Η επιλογή των χρόνων παραλαβής των σακχάρων, όπως αυτοί εμφανίζονται στους πίνακες του προηγούμενου κεφαλαίου, έγινε σε περιοχές που η καμπύλη συγκέντρωσης των αντίστοιχων σακχάρων εμφάνιζε ομαλή κλίση. Ταυτόχρονα αναζητούσαμε σημεία στα οποία οι συγκέντρωση του αντίστοιχου παρεμποδιστή να βρίσκεται στα όρια που έχουμε ορίσει. Κατά συνέπεια οι συγκεντρώσεις που αναφέρονται δεν είναι απαραίτητως οι μέγιστες του πειράματος καθώς αυτές αντιστοιχούσαν σε αυξημένα επίπεδα προϊόντων αποδόμησης. Με το ίδιο σκεπτικό έγινε και η συμπλήρωση των συγκεντρωτικών πινάκων αποτελεσμάτων του προηγούμενου κεφαλαίου.

## **5. 2. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ CORN STOVER**

### **5. 2. 1. ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ BATCH**

Το τμήμα της ξυλάνης όπως φαίνεται και από τον συγκεντρωτικό πίνακα αποτελεσμάτων υδρολύεται με καλή απόδοση ακόμα και στις αρχικές συνθήκες των 120 °C για συγκεντρώσεις οξέος >1%. Γενικότερα η απόδοση σε ξυλόζη είναι αρκετά υψηλή με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται γύρω στα 20 g/L ενώ η φουρφουράλη παραμένει σε χαμηλά επίπεδα με συνέπεια να παίρνουμε διαλύματα με τιμή δείκτη σταθερά >10 στις καλές περιοχές που έχουμε ήδη επισημάνει. Το τμήμα της γλυκάνης δεν αντιδρά ουσιαστικά σε αυτές τις συνθήκες και ειδικά στο σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα της υδρόλυσης τις ημικυτταρίνης. Σε θερμοκρασίες >180 °C παρατηρείται αξιόλογη μετατροπή σε γλυκόζη. Παρ'όλα αυτά η μετατροπή σε γλυκόζη δεν είναι ιδιαίτερα αποδοτική και τα διαλύματα που παίρνουμε παρουσιάζουν συγκεντρώσεις της τάξης των 5,5 - 6,0 g/L, ενώ η ΥΜΦ κυμαίνεται στα όρια επιλογής που έχουμε ορίσει.

Αξιολογώντας τα διαγράμματα συνολικά έγινε επανάληψη της προσομοίωσης με μικρότερο βήμα αύξησης για την θερμοκρασία και την συγκέντρωση οξέος. Ειδικότερα είχαμε:

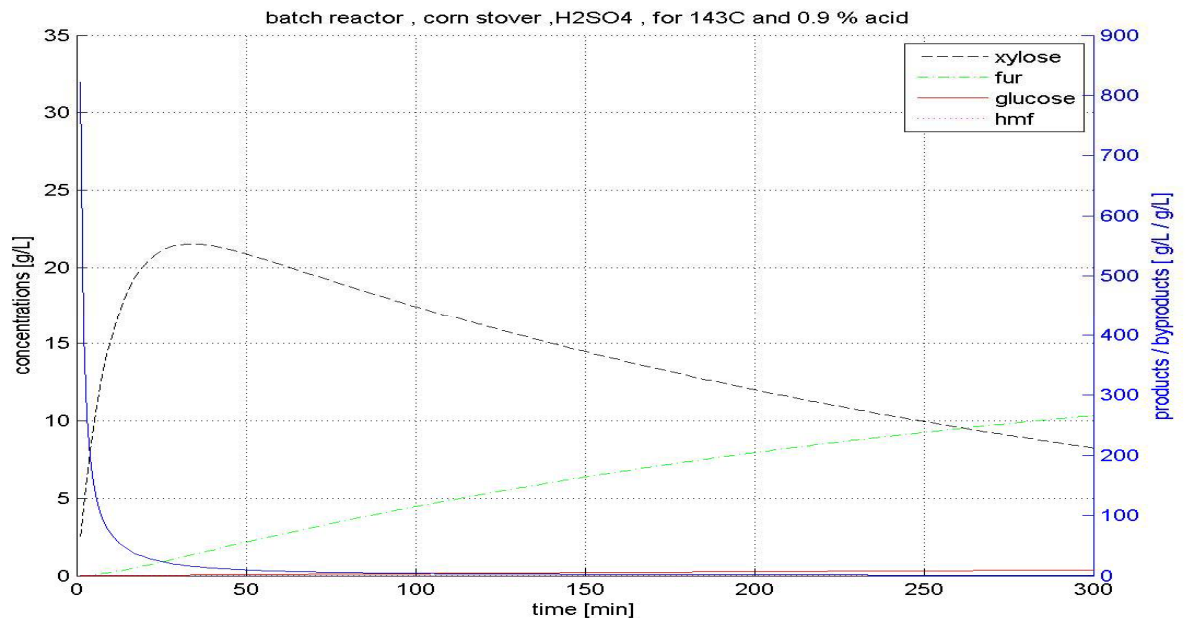
- Για το τμήμα της **ξυλάνης** δοκιμές ανά 1 °C από **137** έως **143 °C** και συγκέντρωσης οξέος ανά 0,1% από **0,8** έως **1,7 %**
- Για το τμήμα της **γλυκάνης** δοκιμές ανά 1 °C από **185** έως **195 °C** και συγκέντρωσης οξέος ανά 0,1% από **1,3** έως **1,7 %**

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν οι βέλτιστες συνθήκες έδωσαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

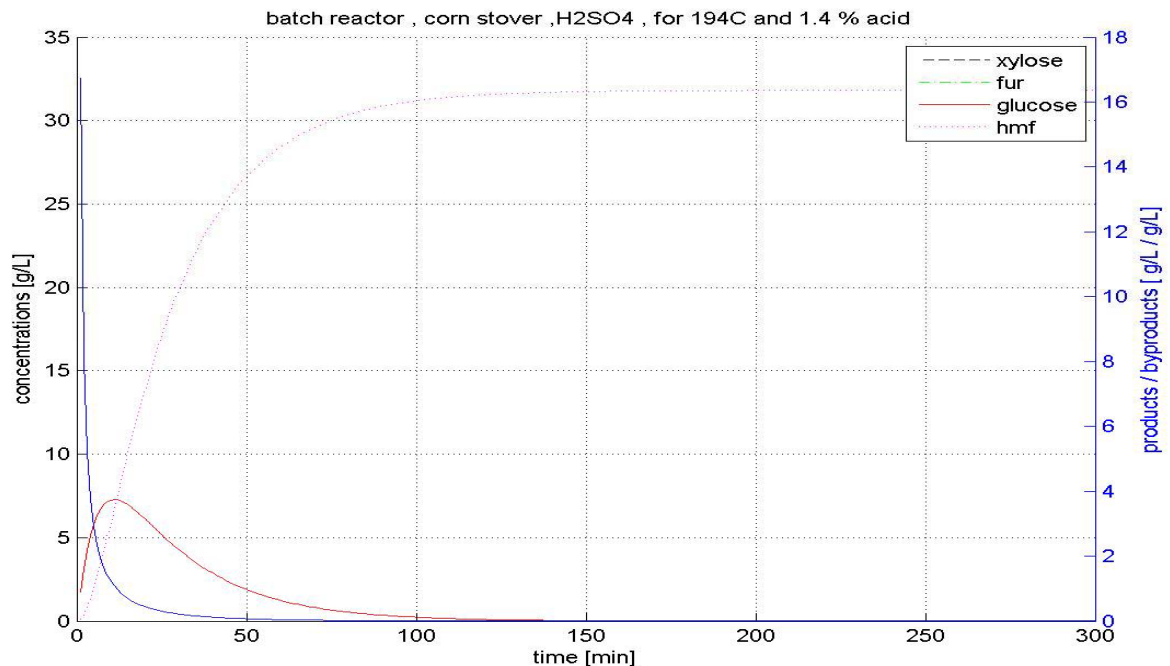
Πίνακας 5.1: ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΜΕΓΙΣΤΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΓΙΑ CORN STOVER ΣΕ BATCH ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

	T (°C)	C οξέος (%w/w)	χρόνος παραλαβής (min)	C σακχάρου (g/L)	C παρ/στή (g/L)	τιμή δείκτη	απόδοση σακχάρου (%)
υδρόλυση ξυλάνης	143	0,9	30	21,45	1,15	18,66	87,9
υδρόλυση γλυκάνης	194	1,4	7	6,71	3,44	1,95	14,8

Διαγ.5.1. ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΞΥΛΑΝΗΣ CORN STOVER ΣΕ BATCH



Διαγ.5.2. ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΓΛΥΚΑΝΗΣ CORN STOVER ΣΕ BATCH



### 5. 2. 2. ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR

Στην περίπτωση του cstr αντιδραστήρα η απόδοση σε σάκχαρα είναι σταθερά χαμηλότερη. Το τμήμα της ξυλάνης υδρολύεται εύκολα για θερμοκρασίες μεταξύ 120-150 °C δίνοντας συγκεντρώσεις ξυλόζης μεταξύ 16,0-17,5 g/L με την φουρφουράλη μέσα στα όρια που έχουμε θέσει. Ο δείκτης κυμαίνεται κοντά στην τιμή 10, ενώ η γλυκάνη αρχίζει να μετατρέπεται μετά τους 160 °C και για μέση τιμή οξέος. Ακόμα όμως και συνθήκες όπου θεωρητικά επιτυγχάνεται καλύτερη μετατροπή σε γλυκόζη, οι συγκεντρώσεις που παίρνουμε παραμένουν χαμηλές ενώ τα επίπεδα της ΥΜΦ είναι υψηλά σε περιοχές που έχουμε μέγιστη συγκέντρωση. Στις καλύτερες ποιοτικά περιοχές έχουμε συγκεντρώσεις γλυκόζης <5,0 g/L.

Επιπλέον δοκιμές έγιναν σε 4 διαφορετικές περιοχές θερμοκρασιών και συγκεντρώσεων οξέος:

- Για το τμήμα της **ξυλάνης** δοκιμές ανά 1 °C από **138** έως **142 °C** και συγκέντρωσης οξέος ανά 0,1% από **1,8** έως **2,1 %**, καθώς επίσης ανά 1 °C από **148** έως **152 °C** και συγκέντρωσης οξέος ανά 0,1% από **0,8** έως **1,2 %**
- Για το τμήμα της **γλυκάνης** δοκιμές ανά 1 °C από **180** έως **185 °C** και συγκέντρωσης οξέος ανά 0,1% από **1,3** έως **2,2 %**, καθώς επίσης ανά 1 °C από **198** έως **202 °C** και συγκέντρωσης οξέος ανά 0,1% από **1,3** έως **1,7 %**

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν οι βέλτιστες συνθήκες έδωσαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

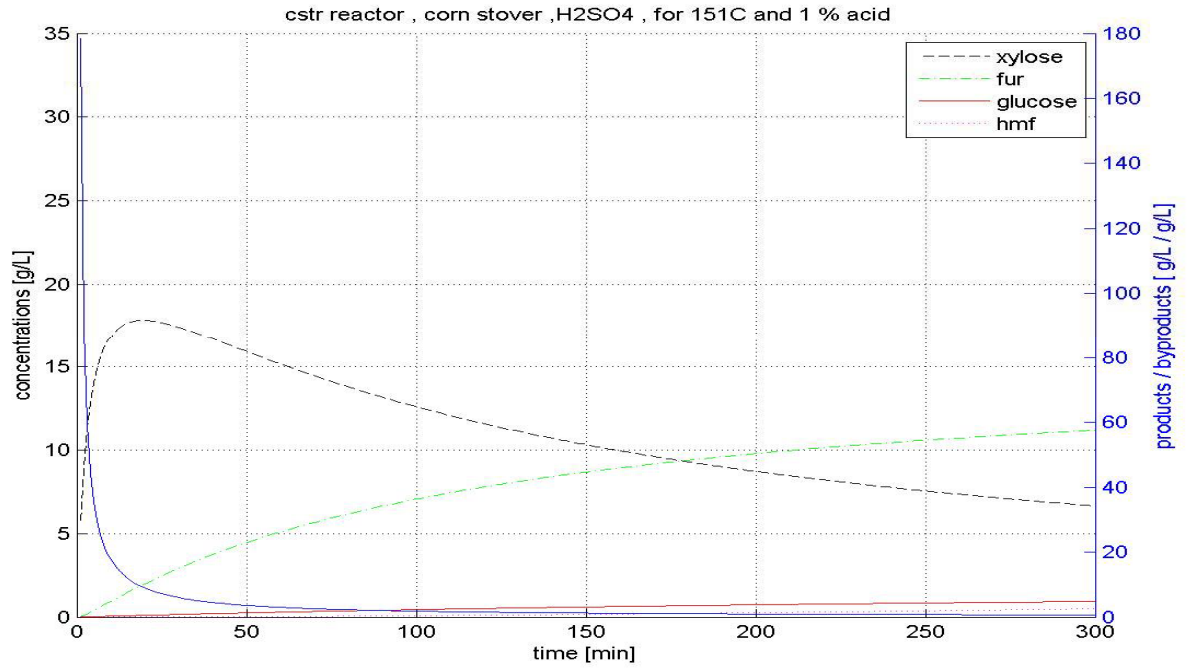
Πίνακας 5.2: ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΜΕΓΙΣΤΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΓΙΑ CORN STOVER ΣΕ CSTR ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

	T (°C)	C οξέος (%w/w)	χρόνος παραλαβής (min)	C σακχάρου (g/L)	C παρεμποδιστή (g/L)	τιμή δείκτη	απόδοση σακχάρου (%)
υδρόλυση ξυλάνης	151	1,0	15	17,67	1,49	11,92	72,4
υδρόλυση ξυλάνης	142	2,1	28	17,21	1,58	10,88	70,5
υδρόλυση γλυκάνης	185	1,6	10	4,18	3,09	1,35	9,2
υδρόλυση γλυκάνης	198	1,6	7	5,95	8,31	0,71	13,1

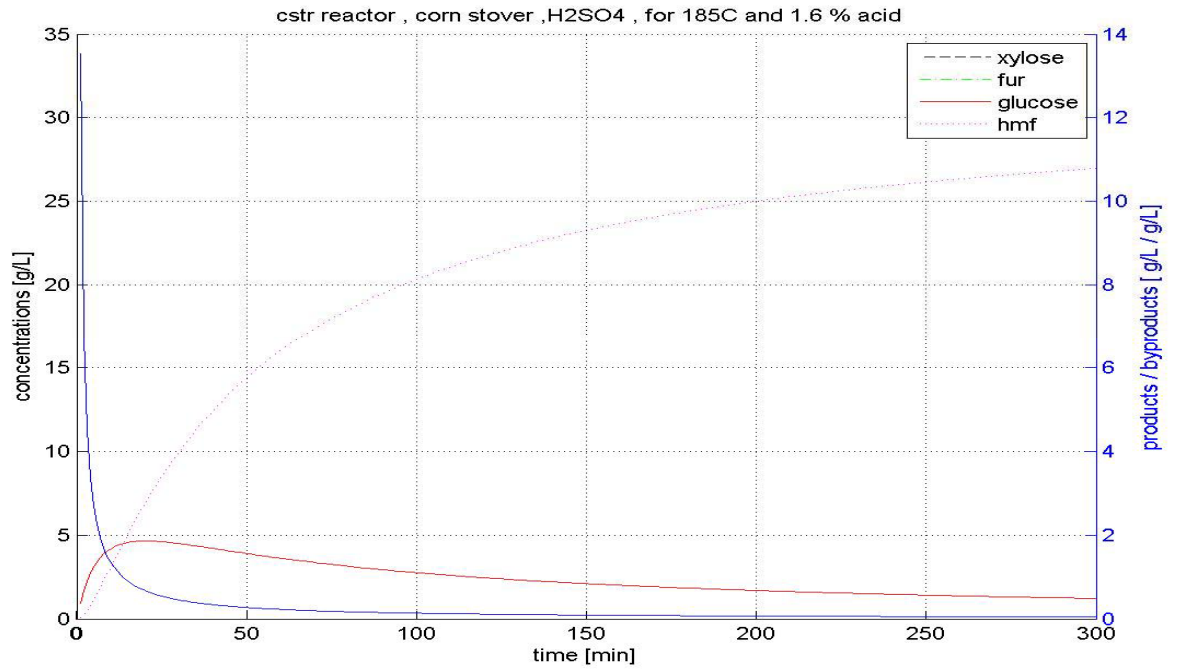
Από τις παραπάνω συνθήκες επιλέξαμε ως βέλτιστες για την περίπτωση της ξυλάνης T: 151 °C και συγκέντρωση οξέος: 1,0 καθώς έχουμε την καλύτερη απόδοση και τιμή δείκτη στον λιγότερο χρόνο. Για την γλυκάνη ως βέλτιστες συνθήκες θεωρούνται T: 185 °C και συγκέντρωση οξέος: 1,6 καθώς στην δεύτερη περίπτωση ενώ έχουμε μεγαλύτερη συγκέντρωση γλυκόζης, η τιμή της ΥΜΦ είναι απαγορευτική.

Τα διαγράμματα στις βέλτιστες συνθήκες είναι τα ακόλουθα:

Διαγ.5.3. ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΞΥΛΑΝΗΣ CORN STOVER ΣΕ CSTR



Διαγ.5.4. ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΓΛΥΚΑΝΗΣ CORN STOVER ΣΕ CSTR



## 5. 3. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ HARDWOOD

### 5. 3. 1. ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ BATCH

Όπως φαίνεται και από τους συγκεντρωτικούς πίνακες αξιολόγησης η υδρόλυση hardwood δίνει διαλύματα με αξιόλογες συγκεντρώσεις ακόμα και από αρχικές ακόμα συνθήκες προσομοίωσης με καλύτερη απόδοση από το corn stover. Το τμήμα της ξυλάνης στις ευνοϊκές για αυτήν περιοχές υδρολύεται αποδοτικά και δίνει ακόμα και σε περιοχές μεταξύ 120 και 130 °C συγκεντρώσεις ξυλόζης κοντά στα 20 g/L, ενώ ο δείκτης κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 13,5 και 15,5. Το τμήμα της γλυκάνης υδρολύεται θετικά ακόμα και στην σχετικά χαμηλή θερμοκρασία των 160 °C. Η συγκέντρωση της γλυκόζης, σε συνθήκες όπου η ΥΜΦ βρίσκεται στα προβλεπόμενα όρια, κυμαίνεται γύρω στα 15 g/L. Η απόδοση που προκύπτει κατά συνέπεια είναι σαφώς καλύτερη από αυτήν στην περίπτωση του corn stover. Μετά την συνολική αξιολόγηση των διαγραμμάτων έγιναν επιπλέον δοκιμές σε 4 διαφορετικούς συνδυασμούς οξέος και θερμοκρασίας.

- Για το τμήμα της **ξυλάνης** δοκιμές ανά 1 °C από **118** έως **122 °C** και συγκέντρωσης οξέος ανά 0,1% από **2,2** έως **2,5 %**, καθώς επίσης ανά 1 °C από **128** έως **132 °C** και συγκέντρωσης οξέος ανά 0,1% από **0,8** έως **1,2 %**
- Για το τμήμα της **γλυκάνης** δοκιμές ανά 1 °C από **178** έως **182 °C** και συγκέντρωσης οξέος ανά 0,1% από **0,8** έως **1,7 %**, καθώς επίσης ανά 1 °C από **198** έως **202 °C** και συγκέντρωσης οξέος ανά 0,1% από **0,3** έως **0,7 %**

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν οι βέλτιστες συνθήκες έδωσαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

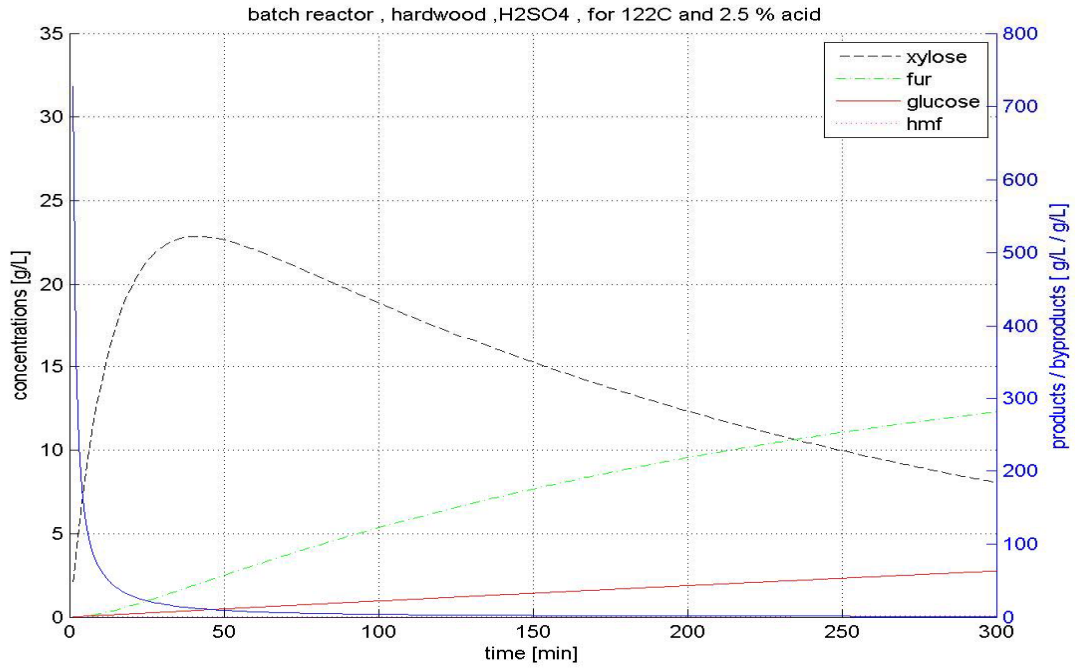
Πίνακας 5.3: ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΜΕΓΙΣΤΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΓΙΑ HARDWOOD ΣΕ BATCH ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

	T (°C)	C οξέος (%w/w)	χρόνος παραλαβής (min)	C σακχάρου (g/L)	C παρ/στή (g/L)	τιμή δείκτη	απόδοση σακχάρου (%)
υδρόλυση ξυλάνης	122	2,5	35	22,69	1,57	14,66	84,1
υδρόλυση ξυλάνης	132	1,1	30	21,13	1,59	13,47	77,4
υδρόλυση γλυκάνης	182	1,3	29	15,58	3,48	4,47	34,2
υδρόλυση γλυκάνης	198	0,6	35	18,15	6,80	2,67	39,8

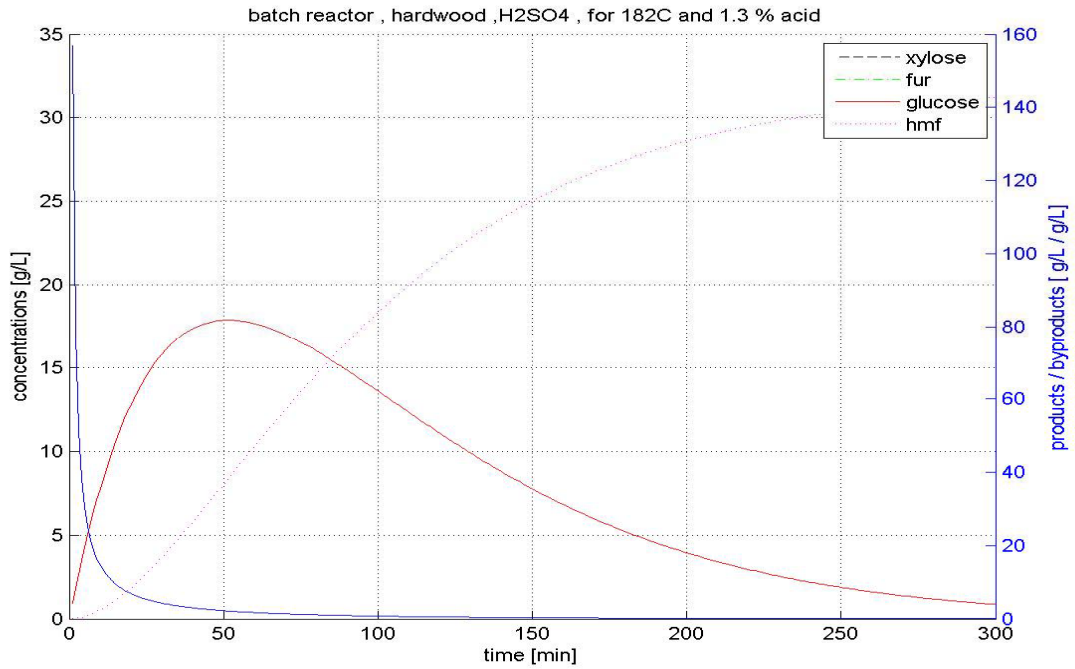
Ως βέλτιστες συνθήκες επιλέχθηκαν για την ξυλάνη 122 °C και 2,5 % οξύ καθώς σε αυτές παρουσιάζεται η μεγαλύτερη συγκέντρωση και καλύτερη τιμή δείκτη. Αντίστοιχα για την γλυκάνη έχουμε 182 °C και 1,3 % οξύ, αφού σε υψηλότερες θερμοκρασίες η υψηλότερη απόδοση συνδυάζεται με υψηλή συγκέντρωση ΥΜΦ.

Τα διαγράμματα στις βέλτιστες συνθήκες είναι τα ακόλουθα:

Διαγ.5.5. ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΞΥΛΑΝΗΣ HARDWOOD ΣΕ BATCH



Διαγ.5.6. ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΓΛΥΚΑΝΗΣ HARDWOOD ΣΕ BATCH





### 5. 3. 2. ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR

Στην υδρόλυση σε cstr αντιδραστήρα η συμπεριφορά του υποστρώματος είναι παρόμοια με αυτή του batch, με τις αποδόσεις των σακχάρων όμως να είναι σταθερά χαμηλότερες. Η ξυλόζη παράγεται σε καλά επίπεδα από τους 100 °C για συγκέντρωση οξέος >1 %. Στις καλύτερες συνθήκες επιτυγχάνουμε συγκεντρώσεις 15,5 - 16,5 g/L, ενώ ο δείκτης παίρνει τιμές μεταξύ 9,5 – 10,5. Η γλυκόζη αρχίζει να σχηματίζεται σε αξιόλογες συγκεντρώσεις πάνω από τους 160 °C, ενώ καλύτερη συμπεριφορά εμφανίζει μετά τους 180 °C όπου και λαμβάνονται συγκεντρώσεις κοντά στα 10,0 g/L.

Επιπλέον δοκιμές έγιναν για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών στις περιοχές:

- Για το τμήμα της **ξυλόζης** δοκιμές ανά 1 °C από **128** έως **132 °C** και συγκέντρωσης οξέος ανά 0,1% από **1,8** έως **2,2 %**.
- Για το τμήμα της **γλυκόζης** δοκιμές ανά 1 °C από **183** έως **187 °C** και συγκέντρωσης οξέος ανά 0,1% από **1,3** έως **1,7 %**, καθώς επίσης ανά 1 °C από **198** έως **202 °C** και συγκέντρωσης οξέος ανά 0,1% από **0,3** έως **0,7 %**

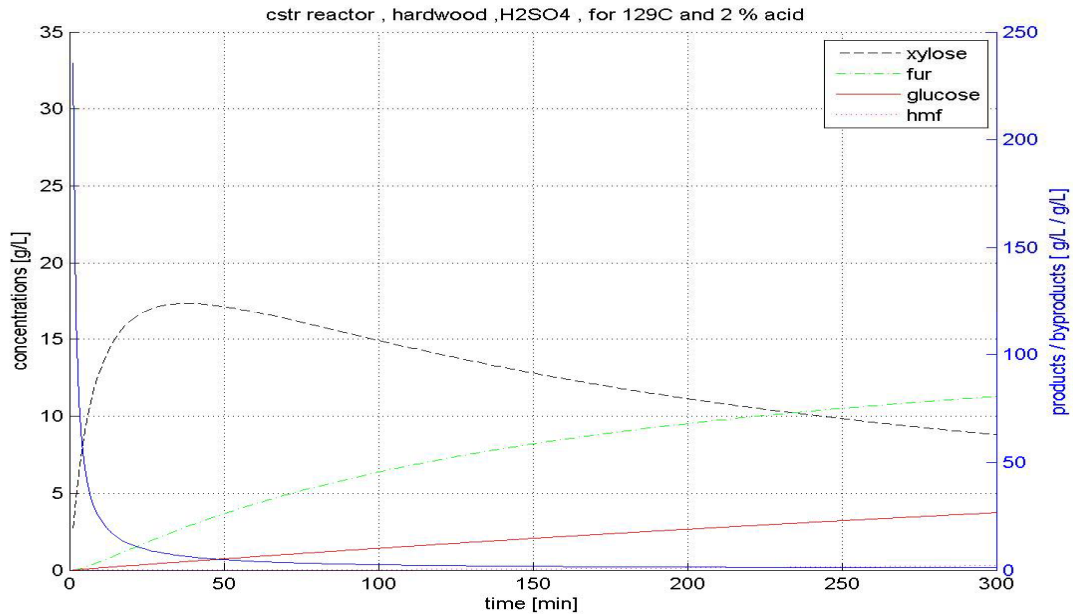
Οι βέλτιστες συνθήκες έδωσαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Πίνακας 5.4: ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΜΕΓΙΣΤΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΓΙΑ HARDWOOD ΣΕ CSTR ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

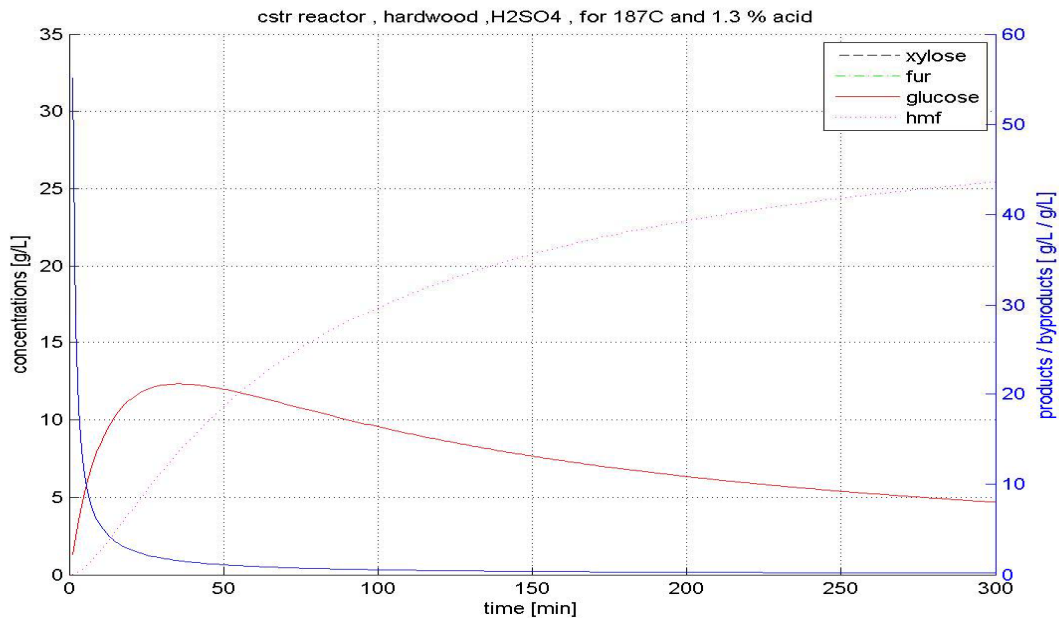
	T (°C)	C οξέος (%w/w)	χρόνος παραλαβής (min)	C σακχάρου (g/L)	C παρ/στή (g/L)	τιμή δείκτη	απόδοση σακχάρου (%)
υδρόλυση ξυλόζης	129	2,0	22	16,55	1,56	10,84	60,6
υδρόλυση γλυκόζης	187	1,3	17	10,76	3,31	3,25	23,6
υδρόλυση γλυκόζης	200	0,3	38	10,82	3,28	3,29	23,7

Για την παραγωγή γλυκόζης τα αποτελέσματα των 2 περιοχών είναι παρόμοια, οπότε επιλέγουμε την περιοχή με τον μικρότερο χρόνο παραλαβής. Δηλαδή θερμοκρασία 187 °C και συγκέντρωση οξέος 1,3 %.

#### Διαγ.5.7. ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΞΥΛΑΝΗΣ HARDWOOD ΣΕ CSTR



#### Διαγ.5.8. ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΓΛΥΚΑΝΗΣ HARDWOOD ΣΕ CSTR



## 5. 4. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ WHEAT STRAW

### 5. 4. 1. ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ BATCH

Η υδρόλυση wheat straw δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα και από πλευράς απόδοσης σακχάρων αλλά και ποιότητας. Εμφανίζει διαφορετική συμπεριφορά ως προς την θερμοκρασία, ιδιαίτερα σε σχέση με το hardwood που οι αποδοτικές περιοχές εμφανίζονται ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες (πχ καλή απόδοση ξυλόζης στους 110 °C). Σε περιοχές θερμοκρασίας 110 – 120 °C και συγκέντρωση οξέος > 1% λαμβάνονται διαλύματα με συγκεντρώσεις ξυλόζης 19 – 20 g/L, με πολύ μεγάλους χρόνους παραλαβής όμως. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες μεταξύ 130 – 150 °C ο χρόνος παραλαβής μειώνεται σημαντικά και με την συγκέντρωση να διατηρείται σταθερά κοντά στα 20 g/L, ενώ το αξιοσημείωτο είναι πως η συγκέντρωση της φουρφουράλης μένει σταθερά κάτω από το 1 g/L. Αποτέλεσμα αυτού είναι οι πολύ υψηλές τιμές δείκτη που καταγράφονται, οποίες βρίσκονται μεταξύ 25 – 50. Το τμήμα της γλυκάνης αρχίζει να διασπάται από τους 160 °C και πάνω για μέση συγκέντρωση οξέος. Μέχρι πάντως τους 180 °C η γλυκόζη δεν φτάνει στην καλύτερη της απόδοση, κάτι που συμβαίνει στην περιοχή μεταξύ 190 – 210 °C. Οι συγκεντρώσεις που λαμβάνονται σε αυτές τις συνθήκες φτάνουν τα 22 – 25 g/L με την ΥΜΦ μέσα στα επιτρεπόμενα όρια.

Επιπλέον δοκιμές έγιναν για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών στις περιοχές:

- Για το τμήμα της **ξυλόζης** δοκιμές ανά 1 °C από **138** έως **152 °C** και συγκέντρωσης οξέος ανά 0,1% από **0,3** έως **0,7 %**.
- Για το τμήμα της **γλυκάνης** δοκιμές ανά 1 °C από **198** έως **202 °C** και συγκέντρωσης οξέος ανά 0,1% από **0,8** έως **1,2 %**, καθώς επίσης ανά 1 °C από **208** έως **212 °C** και συγκέντρωσης οξέος ανά 0,1% από **0,3** έως **1,2 %**

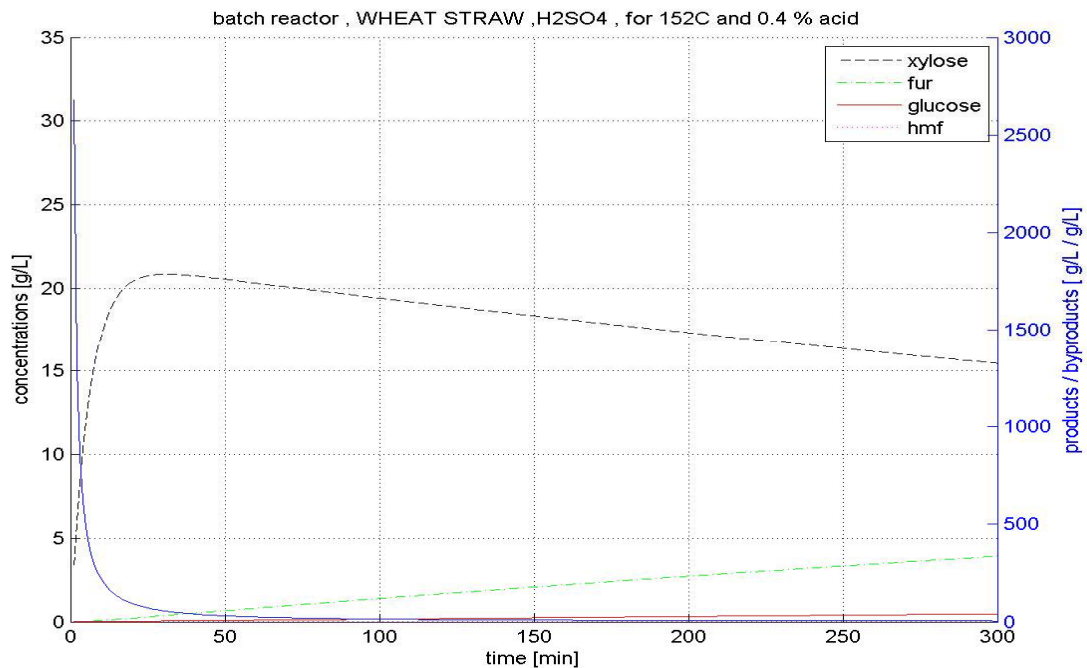
Οι βέλτιστες συνθήκες έδωσαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Πίνακας 5.5: ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΜΕΓΙΣΤΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΓΙΑ WHEAT STRAW ΣΕ BATCH ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

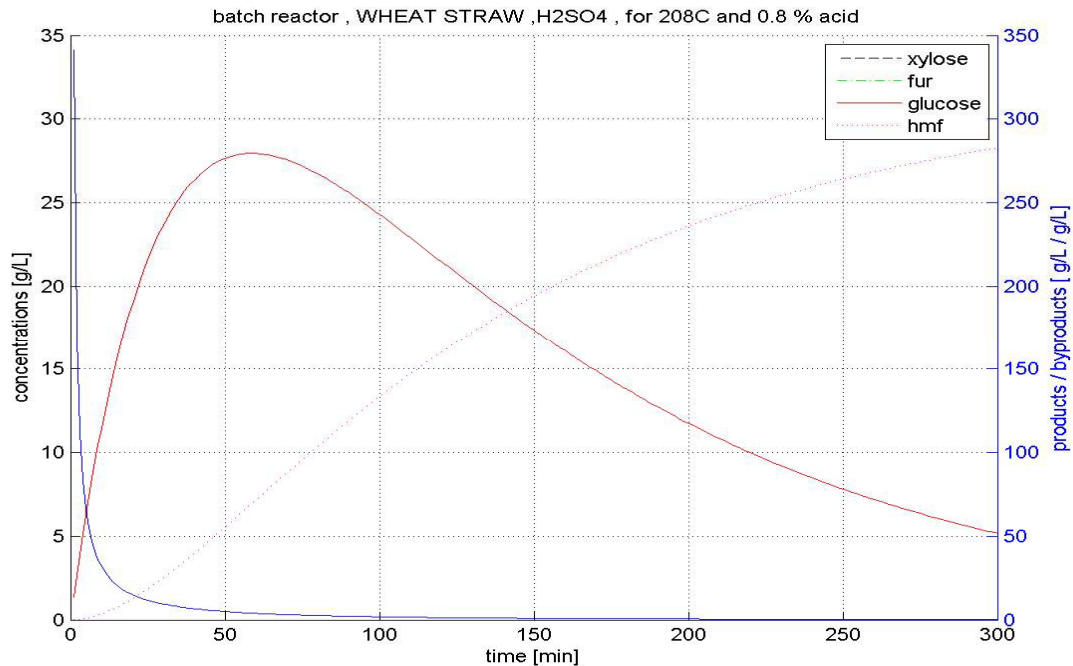
Wheat straw/ batch	T (°C)	C οξέος (%w/w)	χρόνος παραλαβής (min)	C σακχάρου (g/L)	C παρ/στή (g/L)	τιμή δείκτη	απόδοση σακχάρου (%)
υδρόλυση ξυλάνης	152	0,4	25	20,76	0,29	70,82	96,1
υδρόλυση γλυκάνης	200	1,0	60	23,50	3,12	7,53	51,5
υδρόλυση γλυκάνης	208	0,8	35	25,51	3,22	7,83	55,9

Για το τμήμα της γλυκάνης επιλέγονται ως βέλτιστες συνθήκες θερμοκρασία 208 °C και οξύ 0,8 % καθώς σε αυτές σημειώνεται η μέγιστη συγκέντρωση στον μικρότερο χρόνο.

Διαγ.5.9. ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΞΥΛΑΝΗΣ WHEAT STRAW ΣΕ BATCH



Διαγ.5.10. ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΓΛΥΚΑΝΗΣ WHEAT STRAW ΣΕ BATCH



#### 5. 4. 2. ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ CSTR

Η συμπεριφορά του υποστρώματος ως προς την συγκέντρωση οξέος και την θερμοκρασία, είναι παρόμοια στην περίπτωση του αντιδραστήρα cstr με αυτή του batch. Οι συγκεντρώσεις όμως και σε αυτή την περίπτωση είναι σταθερά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες στον batch. Σε θερμοκρασίες μεταξύ 130 – 160 °C οι τιμές της ξυλόζης κυμαίνονται μεταξύ 16 – 18 g/L, ενώ σε ήπιες συνθήκες οξέος (>1%) η φουρφουράλη παράγεται σε συγκεντρώσεις έως 1,0 g/L.

Επιπλέον δοκιμές έγιναν για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών στις περιοχές:

- Για το τμήμα της **ξυλόζης** δοκιμές ανά 1 °C από **148** έως **162** °C και συγκέντρωσης οξέος ανά 0,1% από **0,3** έως **0,7** %.
- Για το τμήμα της **γλυκόζης** δοκιμές ανά 1 °C από **198** έως **202** °C και συγκέντρωσης οξέος ανά 0,1% από **0,8** έως **1,2** %, καθώς επίσης ανά 1 °C από **218** έως **222** °C και συγκέντρωσης οξέος ανά 0,1% από **0,3** έως **0,7** %

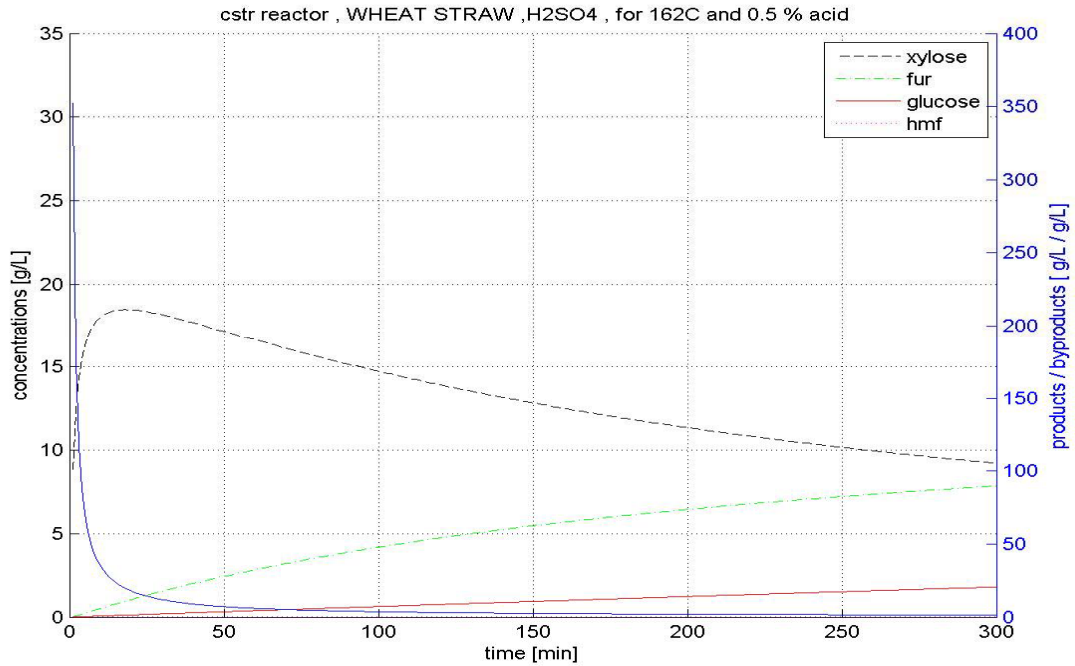
Οι βέλτιστες συνθήκες έδωσαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Πίνακας 5.6: ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΜΕΓΙΣΤΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΓΙΑ WHEAT STRAW ΣΕ CSTR ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

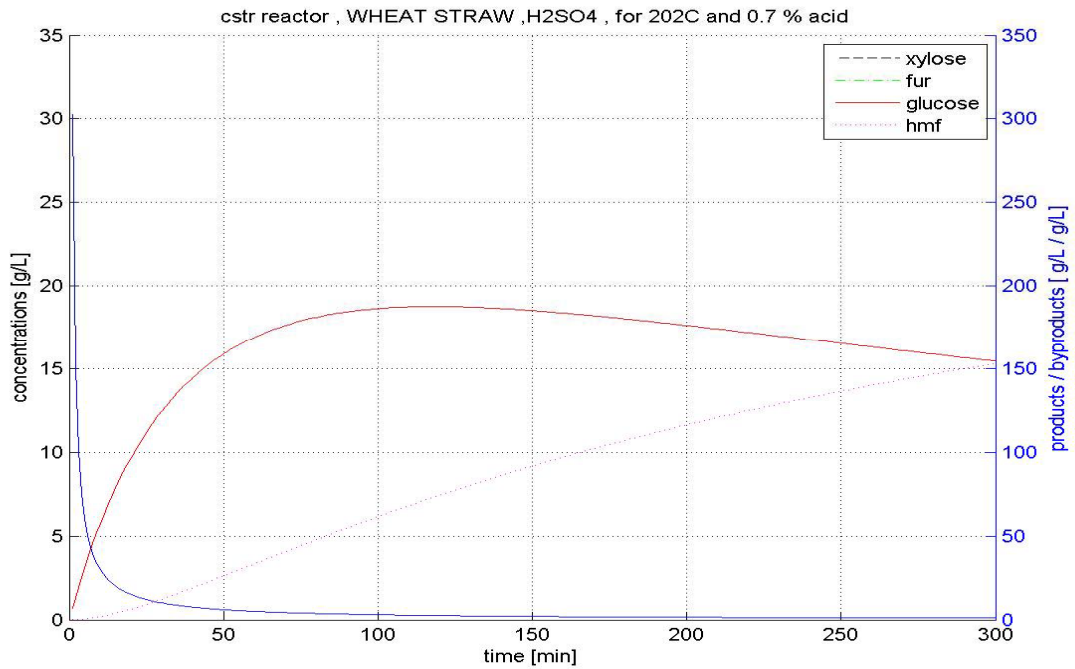
	T (°C)	C οξέος (%w/w)	χρόνος παραλαβής (min)	C σακχάρου (g/L)	C παρ/στή (g/L)	τιμή δείκτη	απόδοση σακχάρου (%)
υδρόλυση ξυλάνης	162	0,5	15	18,43	0,78	23,58	85,3
υδρόλυση γλυκάνης	202	0,7	60	16,90	3,35	5,04	36,2

Προφανώς για το τμήμα της γλυκάνης ως βέλτιστες συνθήκες επιλέγουμε θερμοκρασία 202 °C και οξύ 0,7 % καθώς σε συνθήκες μεγαλύτερης θερμοκρασίας η μεγαλύτερη συγκέντρωση γλυκόζης συνεπάγεται απαγορευτική συγκέντρωση ΥΜΦ.

Διαγ.5.11. ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΞΥΛΑΝΗΣ WHEAT STRAW ΣΕ CSTR



Διαγ.5.12. ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΓΛΥΚΑΝΗΣ WHEAT STRAW ΣΕ CSTR



## **5. 5. ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ**

Τα 3 διαφορετικά υλικά που μελετήθηκαν έδωσαν πολύ καλά αποτελέσματα για το πρώτο στάδιο της υδρόλυσης, του τμήματος της ξυλάνης δηλαδή. Ειδικά στην περίπτωση του αντιδραστήρα batch οι αποδόσεις σε ξυλόζη βρίσκονται πάνω από το 80 % με το wheat straw να φτάνει στο μέγιστο του 96 %. Από άποψη συνθηκών υδρόλυσης το hardwood φτάνει στην βέλτιστη απόδοση του στις χαμηλότερες θερμοκρασίες από τα άλλα 2 και ακολουθούν κατά σειρά το corn stover και το wheat straw.

Τα αποτελέσματα για τη γλυκόζη, η οποία είναι και το σημαντικότερο για αποδοτική αλκοολική ζύμωση, εμφανίζουν σημαντική διασπορά μεταξύ των υλικών. Στο corn stover η υδρόλυση παράγει σάκχαρα που στην καλύτερη των περιπτώσεων προσεγγίζει το 15% με χαμηλές τιμές δείκτη που δεν ξεπερνούν την τιμή 2. Στην περίπτωση του hardwood τα αποτελέσματα εμφανίζουν σημαντική βελτίωση με αποδόσεις που κυμαίνονται μεταξύ 20 και 40% της θεωρητικής και σαφώς καλύτερη ποιότητα δ/των με τιμές δείκτη 2 – 3. Τα καλύτερα αποτελέσματα και στην περίπτωση της γλυκόζης σημειώθηκαν από την υδρόλυση wheat straw. Στις καλύτερες περιοχές η απόδοση κυμαίνεται μεταξύ 35% και 55% της θεωρητικής με την καλύτερη παρατηρούμενη ποιότητα και τιμές δείκτη 5 – 7,5. Η θερμοκρασία εμφανίζει σχετική ομοιομορφία για όλα τα υλικά και παίρνει τιμές στην περιοχή των 190 – 200 °C. Συνολικά τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται στον ακόλουθο πίνακα.



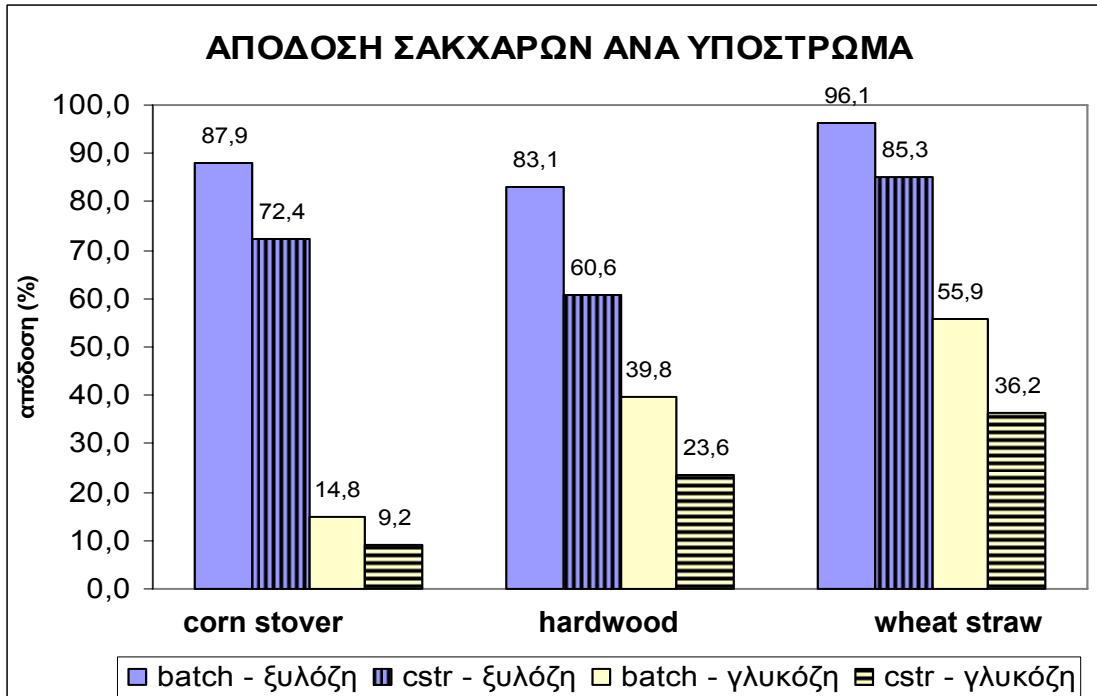
Πίνακας 5.7: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΔΟΣΕΩΝ ΚΑΙ ΔΕΙΚΤΩΝ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΣΤΙΣ ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

υπόστρωμα	αντιδραστήρας	σάκχαρο	T (°C)	ac (% w/w)	απόδοση (%)	δείκτης
corn stover	batch	ξυλόζη	143	0,9	87,9	18,66
		γλυκόζη	194	1,4	14,8	1,95
	cstr	ξυλόζη	151	1,0	72,4	11,92
		γλυκόζη	185	1,6	9,2	1,35
hardwood	batch	ξυλόζη	122	2,5	83,1	14,66
		γλυκόζη	198	0,6	39,8	2,67
	cstr	ξυλόζη	129	2,0	60,6	10,84
		γλυκόζη	187	1,3	23,6	3,25
wheat straw	batch	ξυλόζη	152	0,4	96,1	70,82
		γλυκόζη	208	0,8	55,9	7,83
	cstr	ξυλόζη	162	0,5	85,3	23,58
		γλυκόζη	202	0,7	36,2	5,04

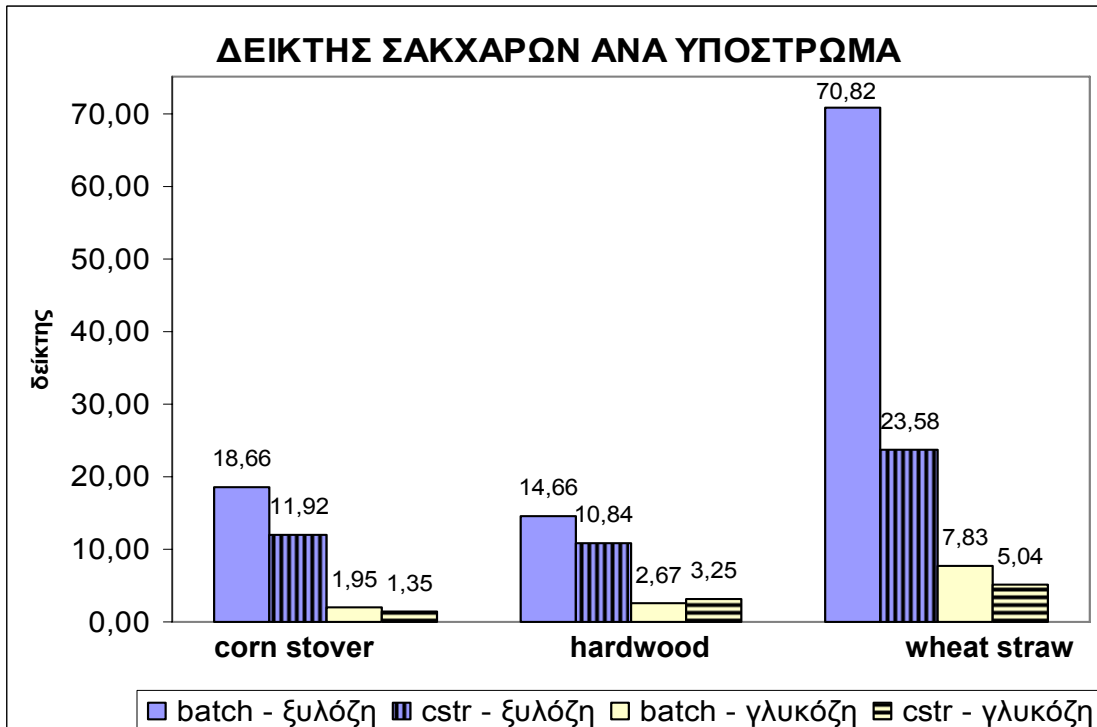
Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε σχετική συμφωνία με αποτελέσματα που παρουσιάζονται από ερευνητές στην διεθνή βιβλιογραφία. Ο Bhandari (1984) δουλεύοντας σε autoclave με corn stover σε συνθήκες 140 – 240 °C σε οξύ 0,5 – 1,5 % είχε αποδόσεις μεταξύ 60 – 75 % για την ξυλόζη και 5 – 25 % για την γλυκόζη [33]. Ο Veeraghavan (1982) υδρολύωντας hardwood σε autoclave σε συνθήκες 140 – 160 °C έφτασε σε αποδόσεις ξυλόζης 65 – 85 % [44, 61]. Οι Abasaeed και Lee (1990) δουλεύοντας με hardwood σε batch reactor σε συνθήκες 198 – 215 °C με οξύ 1 – 3 % πέτυχαν αποδόσεις σε γλυκόζη της τάξεως του 35 – 45 % [60]. Ο Ranganathan (1985) δουλεύοντας σε autoclave με wheat straw σε συνθήκες 120 – 210 °C σε οξύ 0,5 – 1,5 % είχε απόδοση σε ξυλόζη 80 – 95 % [42, 62]. Οι Jimenez και Ferrer (1991) σε 150-ml Berghof reactor δουλεύοντας με wheat straw σε συνθήκες οξέος 0,5 – 4,0 % πέτυχαν απόδοση σε γλυκόζη έως 35 % της θεωρητικής.

Ως συνολική παρουσίαση των αποτελεσμάτων μας μπορούμε να σχεδιάσουμε τα 2 ακόλουθα διαγράμματα:

Διαγ 5.13: ΑΠΟΔΟΣΗ ΣΑΚΧΑΡΩΝ ΑΝΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ



Διαγ 5.14: ΔΕΙΚΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΣΑΚΧΑΡΩΝ ΑΝΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ



Από τα παραπάνω διαγράμματα είναι εμφανής η υπεροχή του αντιδραστήρα batch σε σύγκριση με τον cstr για κάθε υλικό, τόσο από πλευράς απόδοσης αλλά και ποιότητας του παραγόμενου υδρολύματος.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

#### 6. 1. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα 3 διαφορετικά λιγνοκυτταρινούχα υλικά που μελετήθηκαν το άχυρο σίτου (wheat straw) ήταν αυτό που έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα. Η απόδοση σε γλυκόζη με βάση την θεωρητική, στις καλύτερες περιοχές ήταν της τάξεως του 10 – 20 % μεγαλύτερη από τα άλλα 2 υλικά. Αντίστοιχα για την περίπτωση της γλυκόζης, η οποία παρουσιάζει και το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, η διαφορά κυμαινόταν μεταξύ 10 – 30 %. Επίσης ποιοτικά δίνει τους υψηλότερους δείκτες, γεγονός εξαιρετικής σημασίας εάν θέλουμε να επιχειρήσουμε ζύμωση χωρίς καμία επεξεργασία των δ/των. Κατά συνέπεια κρίνεται ως το προτιμότερο για περαιτέρω έρευνα και πειραματισμούς.

Χρησιμοποιήθηκαν 2 διαφορετικοί τύποι αντιδραστήρα, ο batch και ο cstr. Ως καλύτερος για την διαδικασία της υδρόλυσης κρίνεται ο batch καθώς για όλα τα υλικά οι αποδόσεις του σε ξυλόζη ήταν μεγαλύτερες κατά 10 – 20 % από τις αντίστοιχες του cstr, όπως επίσης και για την γλυκόζη όπου η διαφορά ήταν 5 – 20 %. Ο δείκτης ποιότητας επίσης ήταν μεγαλύτερος για κάθε υπόστρωμα αναδεικνύοντας και την ποιοτική υπεροχή του batch έναντι του cstr.

#### 6. 2. ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ

Όπως είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο τα αποτελέσματά μας έρχονται σε σχετική συμφωνία με πειραματικά δεδομένα από διάφορους ερευνητές. Το γεγονός αυτό είναι πολύ σημαντικό για μία καθαρά θεωρητική προσέγγιση του ζητήματος και

προσομοίωση μέσω ενός κώδικα δομημένου μετά από αρκετές παραδοχές. Σχηματίζουμε συνεπώς μία εικόνα η οποία είναι σε συμφωνία με τις πραγματικές διαστάσεις του ζητήματος. Φυσικά δεν πρέπει να παραβλέψουμε πως η μετάβαση από τη θεωρητική προσέγγιση στην πρακτική εφαρμογή μπορεί να παρουσιάσει διάφορες δυσκολίες, οι οποίες όμως είναι έξω από τις δυνατότητες της παρούσας διπλωματικής εργασίας βάση των διαθέσιμων μέσων.

Τα κύρια πλεονεκτήματα του κώδικα, ο οποίος δημιουργήθηκε είναι η ταχύτητα στους διάφορους υπολογισμούς και η ευκολία με την οποία είναι δυνατή η δοκιμή διαφορετικών συνθηκών υδρόλυσης. Επίσης αρκετά διαφορετικά στοιχεία μπορούν να ενσωματωθούν, όπως δείκτες και περιορισμοί κατά την διαδικασία προσομοίωσης, με μικρές μεταβολές στην αρχική δομή.

Στα μειονεκτήματα της μεθόδου σημαντικότερο ίσως είναι η πιθανή αναντιστοιχία των παραδοχών που έγιναν σε πρακτικά ζητήματα εάν θέλουμε να εφαρμόσουμε τα αποτελέσματα μας σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογές παραγωγής σακχάρων. Οι λόγοι δεν είναι εύκολο να προσδιοριστούν καθώς μεταβολές για παράδειγμα στην σύσταση των υποστρωμάτων, κάτι που συμβαίνει συχνά από υλικό σε υλικό, μπορεί να μεταβάλει αρκετά τις προτεινόμενες βέλτιστες συνθήκες. Επίσης δεν υπήρχε η δυνατότητα προσομοίωσης αντιδραστήρων με πολυπλοκότερες αρχές και συνθήκες λειτουργίας όπως ο αντιδραστήρας κλίνης διαβροχής (percolator), ο οποίος παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον. Ο λόγος ήταν οι δυσκολίες που προκύπτουν από την διαδικασία διαβροχής οι οποίες έχουν να κάνουν με την διάχυση και την ροή του οξέος.

### **6. 3. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΕΠΕΚΤΑΣΗ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

Ως πρώτο βήμα για την συνέχιση της εργασίας προτείνεται η διεξαγωγή πειραμάτων με τα υποστρώματα που μελετήθηκαν στις βέλτιστες συνθήκες και ζύμωση των παραγόμενων υδρολυμάτων για παραγωγή αιθανόλης. Με τον τρόπο αυτό θα διαπιστώσουμε κατά πόσο ήταν αποτελεσματική η προσομοίωση και πόσο απέχει από την πραγματικότητα.

Επίσης η δοκιμή των ίδιων πειραμάτων και σε άλλους τύπους αντιδραστήρων όπως ο percolator και ο PFR είναι ενδιαφέρουσα ως προς την μελέτη συμπεριφοράς του υποστρώματος.

Οι υψηλές αποδόσεις των υλικών σε ξυλόζη, προσφέρονται για περαιτέρω μελέτη αξιοποίησης τους για βιο-μετατροπή σε ξυλιτόλη. Η ξυλιτόλη είναι ένωση πού χρησιμοποιείται ως γλυκαντικό με χαμηλές θερμίδες και αντικαρκινικές ιδιότητες.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] **J R Mielenz, 2001**, 'Ethanol production from biomass: technology and commercialization status' Curr opin Microbiol 4 (3): 324-329 JUN 2001

[2] **Θ Τσούτσος, 1990**, 'Πειραματική και τεχνικοοικονομική αξιολόγηση συστημάτων που αξιοποιούν ενεργειακά κυτταρινούχα υλικά προς αιθανόλη', Διδακτορική διατριβή.

[3] **Y Sun, J Cheng, 2002**, 'Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review'. Bioresource Technology 83 (2002) 1-11

[4] **Oh-Kyu Lee, 2002**, 'Mechanistic studies of the oxidation of lignin and cellulose models'

[5] **Lisbeth Olsson and B&be1 Hahn-Hiigerdal, 1996**, 'Fermentation of lignocellulosic hydrolysates for ethanol production' Enzyme and Microbial Technology 18:312-331, 1996

[6] **M. J. TAHERZADEH,1999**, 'Ethanol from Lignocellulose: Physiological Effects of Inhibitors and Fermentation Strategies' Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy, Department of Chemical Reaction Engineering, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden.

[7] **Rothman H, Greenshields R, Calle FR, 1983**,: The alcohol economy: fuel ethanol and the Brazilian experience. ENERG POLICY 11 (3): 279-279 1983

[8] **C. Berg 1997**, “World ethanol production 1998”, F. O. Licht international molasses and alcohol report, 34: 435-441

[9] **Cox FW**,1979: “Physical properties of gasoline/alcohol blends”, Bartlesville Energy Research Center, U.S. Department of Energy

[10] **Fan LT, Lee YH, Gharpuray MM, 1982**: “The nature of lignocellulosics and their pretreatments for enzymatic hydrolysis”, Adv. Biochem. Eng. Biotechnol., 23: 158-183

[11] **Ingram LO, Doran JB (1995)**: “Conversion of cellulosic materials to ethanol”, FEMS Microbiol. Rev., 16: 235-241

[12] **Philippidis GP, Smith TK (1995)**: “Limiting factors in the simultaneous saccharification and fermentation process for conversion of cellulosic biomass to fuel ethanol”, Appl. Biochem. Biotechnol., 51/52: 117-124

[13] **Nguyen QA, Saddler JN (1991)**: “An integrated model for the technical and economic evaluation of an enzymatic biomass conversion process”, Bioresource Technol., 35: 275-282

[14] **Grethlein H, 1978**: Comparison of the economics of acid and enzymatic hydrolysis of newsprint. Biotechnol. Bioeng. 20:503-525

[15] **Sherrard EC, Kressman FW (1945)**: “Review of processes in the United States prior to world war II”, Ind. Eng. Chem., 37: 5-8

**[16] Katzen R, Madson PW, Monceaux DA (1995):** “Use of cellulosic feedstocks for alcohol production”, In Lyons et al. (eds.), The alcohols textbook. Nottingham University Press, 37-46

**[17] Katzen R, Monceaux DA (1995):** “Development of Bioconversion of cellulosic wastes”, Appl. Biochem. Biotechnol., 51/52: 585-592

**[18] Aravamuthan, R., Chen, W. Y., Zargarian, K. & April, G. (1986).** Ethanol from southern hardwoods: the role of presulfonation in the acid hydrolysis process. Biotechnol. Bioeng Syrup. Ser., 17, 107-121.

**[19] Stinson, J. M. (1983).** Energy from Biomass. Technical Insights, Inc., New York.

**[20] C. H. Choi, A. P. Mathews, 1996:** Two-step acid hydrolysis process kinetics in the Saccharification of low-grade biomass: 1. Experimental studies on the formation and degradation of sugars, Bioresource Technology 58 (1996) 101-106

**[21] Saeman JF (1945):** “Kinetics of wood saccharification: Hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature”, Ind. Eng. Chem., 37: 43-52

**[22] Shleser Robert, 1994:** “Processes, Feedstocks, and Current Economic Feasibility of Fuel Grade Ethanol Production in Hawaii”

**[23] Chen, 1981:** “Production of ethanol from D-Xylose by using D-Xylose isomerase and yeasts” APPL ENVIRON MICROB 41 (2): 430-436 1981

[24] **Lynd, L. R 1990:** Large-scale fuel ethanol from lignocellulose: Potential, economics, and research priorities. Appl. Biochemist. Biotechnology.1990, 24/25,695-119

[25] **Wright I. D 1988:** Ethanol from biomass by enzymatic hydrolysis. Chem. Eng. Proc., 84, 62-74

[26] **Ladisich, M. R. and Svarczkopf. J. A. 1991:** Ethanol production and the cost of fermentable sugars from biomass. Bioresource. Technol., 36, 83-95

[27] **Nguyen. Q. A. and Saddler, J. N. 1991:** An integrated model for the technical and economic evaluation of an enzymatic biomass conversion process. Bioresource. Technol., 35, 275-282

[28] **Wiegel, J. and Ljungdahl, L. G 1986:** The importance of thermophilic bacteria in biotechnology. Crit. Rev. Biotechnology. 1986, 3, 39-107

[29] **Swings, J. and De Ley, J.** The biology of Zymomonas. Bacterial. Rev. 1977, 41, 146

[30] **Taherzadeh MJ, Eklund R, Gustafsson L, Niklasson C, Lidén G, (1997):** Characterization and fermentation of dilute-acid hydrolyzates from wood; Ind. Eng. Chem. Res., 36(11), 4659-4665.

[31] **J. J. McPharland J, H. E. Grethlein and A. O. Converse, 1981:**”Kinetics of acid hydrolysis of corn stover” Solar Energy Vol. 28, No. 1, pp. 55-.63, 1982

**[32] Philip C. Smith, Hans E. Grethlein and Alvin O. Converse, 1982:** “Glucose decomposition at high temperature, mild acid and short residence times”, Solar Energy Vol. 28, No. 1, pp. 41-48, 1982

**[33] Nandan Bhandari, Douglas G. Macdonald, and Narendra N. Bakhshi, 1984:** ‘Kinetic Studies of Corn Stover Saccharification Using Sulphuric Acid’, Biotechnology and Bioengineering, Vol. XXVI, Pp. 320-327 (1984)

**[34] R. Aguilar, J.A. Ramirez, G. Garrote, M. Vazquez, 2002:** ‘Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse’, Journal of Food Engineering 55 (2002) 309–318

**[35] R. Aguilar, J.A. Ramirez, G. Garrote, M. Vazquez, 2004:** ‘Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment’, Journal of Food Engineering 61 (2004) 143-152

**[36] B.P. Lavarack, G. J. Griffin, D. Rodman, 2002:** ‘The acid hydrolysis of sugar cane bagasse to produce xylose, arabinose, glucose and other products’. Biomass and Bioenergy (2002) 367-380

**[37] D. Wise:** ‘Liquid Fuel Systems’, CRC Press

**[38] D. Sidiras, E. Koukios, 2003:** Simulation of acid-catalysed organosolv fractionation of wheat straw, Bioresource Technology 94 (2004) 91–98

**[39] Abatzoglou, N.; Bouchard, J.; Chornet, E.; Overend, R. P. 1986:** Dilute-acid depolymerization of cellulose in aqueous phase. Experimental evidence of the

significant presence of soluble oligomeric intermediates. Can. J. Chem. Eng. 6:781-786

**[40] Maloney, M. T. 1986:** An engineering analysis of the production of xylose by dilute-acid hydrolysis of hardwood hemicellulose. Biotechnol. Progress 2:192-202

**[41] Maloney M. T., Chapman T. W., Baker, A. J. 1985: Dilute acid hydrolysis of paper birch:** kinetic studies of xylan and acetyl-group hydrolysis. Biotechnol. Bioeng. 27:335-361

**[42] Harris J. F., Baker A. J., Conner A. H., Jeffries T. W., Minor J. L, Pettersen R. C., Scott R. W., Springer E. L., Wegner T. H., Zerbe J. I. 1985:** Two-stage dilute acid hydrolysis of wood: an investigation of fundamentals. In: Gen. Tech. Rep. Forest Prod. Lab, FLP-45, Madison, WI. USDA Forest Service

**[43] Veeraraghavan S., Chambers R. P, Myles M, Lee Y. A. 1982:** Kinetic model and reactor development in hemicellulose hydrolysis. Presented at AIChE National Meeting. Orlando, FL

**[44] E Carrasco and C. Roy (1992):** Kinetic study of dilute-acid prehydrolysis of xylan-containing biomass. Wood Sci. Technol. 26:189-208 (1992)

**[45] Chambers, R. P.; Lee, Y. Y.; McCaskey, T. A. 1979:** Liquid fuel and chemical production from cellulosic biomass - Hemicellulose recovery and pentose utilization in a biomass processing complex. 3rd Annual Biomass System Conference Proceedings. DE-AS051, Golden, CO: 255-264

**[46] Appendices evaluation of biomass-to-ethanol fuel potential in California, December 1999, California Energy Commision**

**[47] Z. L. Liu, P.J. Slininger, B.S. Dien, M.A. Berhow, C.P. Kurtzman, S.W. Gorsich, 2004 :** Adaptive response of yeasts to furfural and 5-hydroxymethylfurfurel and new chemical evidence of HMF conversion to 2,5-bis-hydroxymethylfuran. J Ind Microbiol Biotechnology (2004) 31: 345-352

**[48] L.J. Boyer, J.L. Vega, K. T. Klasson, E.C. Klausen, J.L. Gaddy, 1992:** The effects of furfural on ethanol production by *S.cerevisiae* in Batch culture. Biomass and Bioenergy Vol. 3 No.1, pp. 41-48, 1992.

**[49] Taherzadeh MJ, Gustafsson L, Niklasson C, Lidén G (1999):** Conversion of furfural in aerobic and anaerobic batch fermentation of glucose by *Saccharomyces cerevisiae*; J. Biosci. Bioeng. 87(2): 169-174. Reprinted by permission.

**[50] Azhar AF, Bery MK, Colcord AR, Roberts RS, Corbitt GV (1981):** “Factors affecting alcohol fermentation of wood acid hydrolyzate”, Biotechnol. Bioeng. Symp. 11: 293-300

**[51] Sanchez B, Bautista J (1988):** “Effects of furfural and 5-hydroxymethylfurfural on the fermentation of *Saccharomyces cerevisiae* and biomass production from *Candida guilliermondii*”, Enzyme Microb. Technol., 10: 315-318

**[52] Banerjee N, Bhatnagar R, Viswanathan L (1981b):** “Inhibition of glycolysis by furfural in *Saccharomyces cerevisiae*”, Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnology. 11, 226-228

[53] **Martin, M., Delgenes, J. P., Moletta, R., and Navarro, J. M., 1992:** Biomass degradation products affecting xylose fermentation by *Pichia sripiris* and *Candida shehatae*. In: Biomass Energy, Ind. Environ. E. C. Conf., 1992, 1332-1336

[54] **Brovenko GN, Gusel'nikova TV (1993):** “Chemical composition of wood hydrolyzates as a substrate for microbial protein synthesis. 1. Furfural and hydroxymethylfurfural”, Gidroliz. Lesokhim. Prom-st. 1: 6-10

[55] **Sanchez B, Bautista J (1988):** “Effects of furfural and 5-hydroxymethylfurfural on the fermentation of *Saccharomyces cerevisiae* and biomass production from *Candida guilliermondii*”, Enzyme Microb. Technol., 10: 315-318

[56] **Ιστοσελίδα Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων :**  
[http://www.minagric.gr/greek/agro\\_pol](http://www.minagric.gr/greek/agro_pol)

[57] **Using MATLAB Version 6 (2002) MathWorks. (e-book)**

[58] **MATLAB Programming Tips Version 6 (2002) MathWorks. (e-book)**

[59] **Using MATLAB Graphics Version 6 (2002) MathWorks. (e-book)**

[60] **A. E. Abasaheed, Y. Y. Lee, 1990:** Effect of Transient Heat Transfer and Particle Size on Acid Hydrolysis of Hardwood Cellulose, Bioresource Technology 35 ( 1991 ) 15-21



**[61] Veeraraghavan, S.; Chambers, R. P.; Myles, M.; Lee, Y. A. 1982:** Kinetic model and reactor development in hemicellulose hydrolysis. Presented at AIChE National Meeting. Orlando, FL

**[62] Ranganathan, D. G.; MacDonald, D. G.; Bakhshi, N. N. 1985:** Kinetic studies of wheat straw hydrolysis using sulphuric acid. Can. J. Chem. Eng. 63:840-844

**[63] L. Jimenez J.L. Ferrer, 1991:** Saccharification of Wheat Straw for the Production of Alcohols, Process Biochemisfry 26 (1991) 153-156

**[64] Tsoutsos TD, Koukios EG, 1990:** “Modeling and comparison of major types of dilute acid hydrolysis reactors for cellulose saccharification cell”, CHEM TECHNOL 24 (6): 713-725 NOV-DEC 1990

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ**

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στο σημείο αυτό είναι απαραίτητο να δώσουμε ένα δείγμα του κώδικα MATLAB που δημιουργήθηκε για την διαδικασία της προσομοίωσης. Σε κάθε σενάριο η δομή ήταν ίδια με τις παραμέτρους να αλλάζουν ανάλογα με τις συνθήκες που ζητούσαμε.

```
% cs_ba_1 m-file ,
% batch ---corn stover --- H2SO4
% PROGRAMMA GIA TON YPOLOGISMO PARAGOMENOU YDROLYMATOS
%MESW 03INHS
% YDROLYSIS LIGNOKYTTARINOYXWN .

clc
% DHLWSH METABLHTWN
global T ac V sub t gan xan gse xse fur hmf kgan1 kgan2 kxan1 kxan2 rgan rxan

disp('geniko programma gia ton ypologismo toy ydrolymatos CORN STOVER se BATCH
antidrasthra');

% EISAGWGH PARAMETRWN PROSOMOIWSHS
V=input('dwste ogko antidrasthra se L : ');
sub=input('posothta tou upostrwmatos se g : ');

Pgan=input('periekthkothta se glucan se g/100g ypostrwmatos se dry basis : ');
Pxan=input('periekthkothta se xylan se g/100g ypostrwmatos se dry basis : ');

% EISAGWGH SYN8HKWN PROSOMOIWSHS

%for TC=120:10:130; %dynatothta xrhshs for-loop gia epanalambanomenh
```

%prosomoiwsh

TC=input('dwste 8ermokrasia leitourgias antidrasthra se ba8mous celcious : ');

T=273+TC;

% for ac=0.5:0.5:1; %dynatothta xrhshs for-loop gia epanalambanomenh

% prosomoiwsh

ac=input('dwste sykentrwsh o3eos (%)');

### **%DHMIOURGIA STHLWN-DIANYSMATWN**

gse=zeros(1,300); %dianusma timwn glucose

rgan=zeros(1,300); %dianusma timwn remaining glucose

hmf=zeros(1,300); %dianusma timwn hmf

xse=zeros(1,300); %dianusma timwn xylose

rxan=zeros(1,300); %dianusma timwn remaining xylose

fur=zeros(1,300); %dianusma timwn furfural

eff=zeros(1,300); %dianysma timwn deikth

### **% PROSDIORISMOS KINHTIKWN YPOSTRVMATOS**

kgan1=(2.71e19)\*(ac^2.74)\*exp(-(189.6e3)/(8.314\*T)); %Bhandari et al (1984)

kgan2=(2.01e14)\*(ac^1.86)\*exp(-(137.3e3)/(8.314\*T)); %Bhandari et al (1984)

kxan1=(3.68e20)\*(2.08-(1/ac))\*exp(-(171.6e3)/(8.314\*T));%Bhandari et al (1984)

kxan2=(1.95e14)\*(2.36-(1/ac))\*exp(-(133.9e3)/(8.314\*T));%Bhandari et al (1984)

%upologismos isodunamvn megistvn 8ewrhtikwn sykentrwsevn sakxarwn

%bash ths stoixeiometrias, tou ba8mou araiwshs kai ths posothtas

%upostrvmatos

gan=180/162\*Pgan/100\*sub/V; % isodynamh megisth sygkentrwsh glucose sto dialluma se [g/L]

xan=150/132\*Pzan/100\*sub/V; % isodynamh megisth sygkentrwsh xylose sto dialluma se [g/L]

### %ARXH PROSOMOIWSHS

for t=1:300; % xronos kai xroniko bhma prosomoiwshs

%ypologismos sugkentrwsewn mesw e3iswsewn antidrastrha

%e3ozes

gse(t)=gan\*(kgan1/(kgan2-kgan1))\*(exp(-kgan1\*t)-exp(-kgan2\*t));

hmf(t)=126/180\*gan\*(1-kgan2/(kgan2-kgan1)\*exp(-kgan1\*t)+kgan1/(kgan2-kgan1)\*exp(-kgan2\*t));

% pentozes

xse(t)=xan\*(kxan1/(kxan2-kxan1))\*(exp(-kxan1\*t)-exp(-kxan2\*t));

fur(t)=96/150\*xan\*(1-kxan2/(kxan2-kxan1)\*exp(-kxan1\*t)+kxan1/(kxan2-kxan1)\*exp(-kxan2\*t));

%ypologismos deikth

eff(t)=(gse(t)+xse(t))/(hmf(t)+fur(t));

%ypologismos megistwn timwn

maxxse=max(xse);

maxgse=max(gse);

end %TELOS BHMATOS

t=1:300;

%SXEDIASMOΣ DIAGRAMMATWN

```
hl1=line('XData',t,'YData',xse,'Color','k','LineStyle','--');
hl2=line('XData',t,'YData',fur,'Color','g','LineStyle','-');
hl3=line('XData',t,'YData',gse,'Color','r','LineStyle','-');
hl4=line('XData',t,'YData',hmf,'Color','m','LineStyle','-');
ax1 = gca;
set(ax1,'XColor','k','YColor','k','XGrid','on','YGrid','on')
axis([0 300 0 35]);
```

### **% ENTOLES MORFOPOIHSHS**

```
title([' batch reactor , corn stover ,H2SO4 , for ',int2str(TC),'C and ',num2str(ac),' % acid']);
xlabel('time [min]'),ylabel('concentrations [g/L]'),legend('xylose','fur' , 'glucose','hmf',1);
```

```
ax2 = axes('Position',get(ax1,'Position'),...
    'OuterPosition',[0 0 1 1],...
    'XAxisLocation','bottom',...
    'YAxisLocation','right',...
    'Color','none',...
    'XColor','k','YColor','b');
ylabel('products / byproducts [ g/L / g/L]');
hl5=line('XData',t,'YData',eff,'Color','b');
```

### **%ENTOLES E3AGWGHS DIAGRAMMATWN**

```
%entoles gia -jpeg morfH
```

```
filename1=['BATCH-CORN STOVER-H2SO4 for ',int2str(TC),'C and ',num2str(ac),' % acid
.jpg'];
```

```
print('-djpeg ',filename1);
```

```
%entolew gia -fi morfH
```

```
filename2=['BATCH-CORN STOVER-H2SO4 for ',int2str(TC),'C and ',num2str(ac),' % acid
.fig'];
```

```
hgsave(filename2);
```

clf

%end

%end