

Αξιοποίηση πυρηνόξυλου για την παραγωγή πολυολών και πράσινων διαλυτών

2η Πρόοδος

Ομάδα 27

Αργυρόπουλος Αριστοτέλης, Γιαννάτος Διονύσιος, Γιαννίτσης Βιδιάνος,  
Πόταρη Θεοφανώ-Αντωνία, Πούτα Έλλη, Σταύρου Στυλιανή

## Περιεχόμενα

GitHub.....	1
Μελέτη της πρώτης ύλης - Πυρηνόξυλο.....	2
Τρόποι παραγωγής γλυκερόλης από βιομάζα.....	3
Προκατεργασία Βιομάζας.....	3
Μέθοδος Organosolv.....	4
Ιοντικά Υγρά.....	4
Αιθανόλη.....	5
Γλυκερόλη.....	6
Έκρηξη Ατμού.....	6
Θεωρητικά στοιχεία.....	6
Υπολογισμοί για τα δεδομένα μας.....	7
Ενζυμική Σακχαροποίηση.....	8
Εξισώσεις μοντέλου.....	8
Βιοαντιδραστήρας Γλυκερόλης.....	9
Συνθήκες λειτουργίας και τροφοδοσία βιοαντιδραστήρα.....	9
Κινητική της αντίδρασης.....	10
Ανάκτηση της Γλυκερόλης.....	13
Οικονομικό Δυναμικό Παραγωγής Γλυκερόλης.....	14
Διάγραμμα Ροής.....	15
Παραγωγή Κυκλοπεντανόνης.....	15
Αντίδραση 1: Μετατροπή Ξυλόζης σε Φουρφουράλη.....	16
Συνθήκες αντίδρασης:.....	18
Αντίδραση 2: Μετατροπή Φουρφουράλης σε Κυκλοπεντανόνη.....	18
Συνθήκες Αντίδρασης:.....	19
Διαχωρισμός κυκλοπεντανόνης από το υγρό προϊόν.....	19
Βιβλιογραφία.....	20

## GitHub

Έχουμε φτιάξει repository στο [GitHub](#) στο οποίο υπάρχουν πολλά από τα σχετικά αρχεία της εργασίας μας. Ιδιαίτερα στον φάκελο /Calculations υπάρχουν αρκετά από τα αρχεία που χρησιμοποιήθηκαν για υπολογισμούς της εργασίας αν θέλετε να τα δείτε πιο λεπτομερώς από ότι περιγράφονται εδώ.

## Μελέτη της πρώτης ύλης - Πυρηνόξυλο

Το πυρηνόξυλο είναι ένα λιγνοκυτταρινικό παραπροϊόν της επεξεργασίας της ελιάς. Αποτελεί το ξυλώδες κομμάτι του κουκουτσιού όταν έχουν απομακρυνθεί τα έλαια του (πυρηνέλαιο). Καθώς αποτελεί την πρώτη ύλη που θα χρησιμοποιηθεί στην παρούσα εργασία, είναι σημαντικό να ξέρουμε την σύσταση του.

Με βάση τους [1] το πυρηνόξυλο έχει 37.5 % κυτταρίνη, 26% ημικυτταρίνη, 21.5% λιγνίνη και 8% υγρασία. Στοιχειακά αναφέρουν πως έχει 49% άνθρακα και 31% οξυγόνο. Η στοιχειακή ανάλυση αυτή, εμπλουτίζεται από τους [2] οι οποίοι αναφέρουν 46.5% C, 6.4 H, 0.4 N, 0.34 Cl και μηδενικό θείο που είναι αυτά που τους αφορούν κατά την μελέτη της καύσης. Από μέταλλα αναφέρει σίδηρο σε 1236 mg/kg και αλουμίνιο στα 463 mg/kg. Επίσης μιλάει για πυκνότητα σκόνης πυρηνόξυλου 1.424 g/cm<sup>3</sup>. Επίσης οι [2] αναφέρουν ότι το fixed carbon είναι 16.2% του υλικού, τα πτητικά συστατικά είναι 72.7%, τέφρα 2.3% και υγρασία 8.8%. Τέλος, λένε πως η θερμογόνο δύναμη του ως καύσιμο είναι 19.4 MJ/kg.

Οι [3] μιλάνε για την σύσταση της βιομάζας αυτής. Συγκεκριμένα αναφέρουν μία υγρασία 10%, κυτταρίνη 36.5%, ημικυτταρίνη 27% και λιγνίνη 26%. Τα δεδομένα αυτά είναι αρκετά κοντά με τα προηγούμενα για να θεωρηθούν συμβατά άρα νοείται η χρήση του μέσου όρου τους. Επίσης όμως δίνουν και μία στοιχειακή ανάλυση για το κλάσμα της λιγνίνης που καλό είναι να είναι πλήρως προσδιορισμένο επειδή σε αντίθεση με την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη δεν κυριαρχείται από κάποια ουσία. Έκαναν παραπάνω των ένα πειραμάτων με έκρηξη ατμού η οποία χρησιμοποιεί οξύ και που δεν χρησιμοποιεί, αλλά η γενική εικόνα είναι πως ο άνθρακας είναι στο 59.5%, το υδρογόνο στο 5.5% και το οξυγόνο 35% ως τα κύρια συστατικά της λιγνίνης. Για πιο ακριβής υπολογισμούς μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο πίνακας 3 του άρθρου. Επιπλέον, υπολογίζουν πως η απομονωμένη λιγνίνη αυτή έχει σημαντικά καλύτερη θερμογόνο δύναμη από το αρχικό υλικό στα 23.5 MJ/kg το οποίο είναι σημαντική αύξηση και συμπεράνουν πως αξίζει τον κόπο ο διαχωρισμός.

Οι [4] αναφέρουν την σύσταση της υδατοδιαλυτής φάσης και πόση ανακτάται. Παρατηρούν πως τα σάκχαρα αποτελούν μόνο το 50% της υδατοδιαλυτής φάσης, η τέφρα το 4% περίπου και οι πολυφαινόλες το 2.5%. Το υπόλοιπο είναι άλλα συστατικά. Βρήκαν επίσης την σύσταση της ημικυτταρίνης η οποία είναι 45-50% ξυλόζη, 2-3% αραβινόζη, 1.5% περίπου γαλακτόζη και γλυκόζη και λίγο κάτω από 1% μαννόζη.

Με βάση αυτά, ορίστηκε η σύσταση της τροφοδοσίας της διεργασίας. Επειδή οι τιμές προέκυψαν ως μέσοι όροι, βλέπουμε πως το άθροισμα τους δεν είναι ακριβώς μονάδα. Για αυτό έγιναν κάποιες στρογγυλοποιήσεις προς τα πάνω για να γίνει αυτό.

*Σύσταση της τροφοδοσίας στα επιμέρους συστατικά της*

Ουσία	Σύσταση
Κυτταρίνη	0.37
Ημικυτταρίνη	0.265

Ουσία	Σύσταση
Λιγνίνη	0.242
Υγρασία	0.09
Τέφρα	0.023
Trace Elements (N, Cl, Fe, Al)	0.0092
Άθροισμα	0.999

## Τρόποι παραγωγής γλυκερόλης από βιομάζα

Η γλυκερόλη είναι μία αρκετά ιξώδη αλκοόλη, η οποία έχει πολλές εφαρμογές και ως πρώτη ύλη για την παραγωγή άλλων προϊόντων αλλά και αυτή καθαυτή. Αποτελεί το βασικό παραπροϊόν της βιομηχανίας του βιοντίζελ καθώς στην παραγωγή του γίνεται μία αντίδραση μετεστεροποίησης σε τριγλυκερίδια η οποία δίνει ως παραπροϊόν την γλυκερόλη. Τα τριγλυκερίδια μπορούν να παραχθούν από βιομάζα με τη χρήση ελαιωδών ζυμών άρα, με αυτή τη τεχνική μπορεί να παραχθεί γλυκερόλη από βιομάζα. Βέβαια, καθώς η συνολική παραγωγικότητα της διεργασίας σε γλυκερόλη είναι μόνο το 10% περίπου της συνολικής βιομάζας και η γλυκερόλη που παράγεται απαιτεί καθαρισμό, κρίθηκε πως η διεργασία αυτή δεν είναι κατάλληλη για χρήση.

Ένας άλλος τρόπος για την παραγωγή της γλυκερόλης είναι να συντεθεί προπυλένιο από την βιομάζα το οποίο αποτελεί την τυπική πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την χημική παραγωγή της γλυκερόλης. Αλλά, και αυτή η διεργασία είναι αρκετά πολύπλοκη και δεν θεωρήθηκε καλή για την εφαρμογή αυτή. Για αυτό, μελετήθηκε η απευθείας βιοχημική μετατροπή της βιομάζας σε γλυκερόλη. Αυτή μπορεί να γίνει για παράδειγμα από τον *Saccharomyces cerevisiae* υπό ορισμένες συνθήκες, όπως είχε γίνει στον 1ο παγκόσμιο πόλεμο. Βέβαια, η παραγωγικότητα της διεργασίας αυτής είναι αρκετά χαμηλή για αυτό δεν ακολουθήθηκε.

Έτσι, καταλήγουμε στην διεργασία η οποία θα μελετηθεί και παρακάτω, την χρήση ωσμωφιλικών ζυμών. Ως ωσμωφιλικές ζύμες ορίζονται κάποιες ζύμες οι οποίες έχουν πολύ καλή αντοχή στην ωσμωτική πίεση. Το βασικό προϊόν της ζύμωσης τους είναι τυπικά μία πολυόλη. Για την γλυκερόλη συγκεκριμένα, οι δύο μικροοργανισμοί που έχουν μελετηθεί το περισσότερο είναι οι *Candida krusei* και *Candida glycerinogenes*. Ο δεύτερος έχει σημαντικά καλύτερη παραγωγικότητα για αυτό είναι και αυτός που θα μελετηθεί εν τέλει. Οι μικροοργανισμοί αυτοί τρέφονται μόνο με γλυκόζη για αυτό είναι απαραίτητη μια προκατεργασία για τον διαχωρισμό της κυτταρίνης και ημικυτταρίνης.

## Προκατεργασία Βιομάζας

Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που παρουσιάζονται κατά την ενζυμική σακχαροποίηση της βιομάζας είναι η παρουσία της λιγνίνης, ένα βιολογικό πολυμερές φαινολικής φύσεως το οποίο «προστατεύει» την βιομάζα από κυτταρινάσες, ένζυμα που υδρολύουν την κυτταρίνη σε γλυκόζη. Ως αποτέλεσμα, η παρουσία της λιγνίνης δυσχεραίνει την σακχαροποίηση της βιομάζας, μειώνοντας σημαντικά την απόδοση της διεργασίας. Για να γίνει η διεργασία οικονομικά βιώσιμη και αποδοτική, καθίσταται αναγκαίος ο διαχωρισμός της λιγνίνης από την βιομάζα.

Πέρα από την παρουσία της λιγνίνης, η κρυσταλλική φύση της κυτταρίνης παρεμποδίζει την δράση των ενζύμων, μειώνοντας περεταίρω την μετατροπή της κυτταρίνης σε γλυκόζη. Συμπερασματικά, απαιτείται από την διεργασία της προκατεργασίας και η διαταραχή της κρυσταλλικής φύσεως της κυτταρίνης, για να μετατραπεί αποδοτικά σε γλυκόζη.

Για την προκατεργασία της βιομάζας υπάρχει πληθώρα μεθόδων που πληρεί τα δύο κριτήρια σε διάφορους βαθμούς. Αυτή η εργασία επικεντρώνεται σε δύο βασικές μεθόδους: στην μέθοδο Organosolv και στην μέθοδο Έκρηξης Ατμού.

### Μέθοδος Organosolv

Σε γενικές αρχές, η μέθοδος Organosolv είναι μια αρκετά διαδεδομένη τεχνική προκατεργασίας της βιομάζας, η οποία βασίζεται στην χρήση οργανικών διαλυτών για την διαλυτοποίηση κυρίως της λιγνίνης, αλλά και μέρος της ημικυτταρίνης. Το σημαντικό πλεονέκτημα είναι η απομάκρυνση μεγάλου μέρους λιγνίνης, διευκολύνοντας την ενζυμική σακχαροποίηση και επιτρέποντας την ανάκτηση της για περεταίρω χρήση. Παράλληλα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν πράσινοι διαλύτες, όπως αιθανόλη [5-7], γλυκερόλη που παράγουμε ή ακάθαρτη γλυκερόλη από την βιομηχανία του βιοντίζελ [8].

### Ιοντικά Υγρά

Τα ιοντικά υγρά είναι ιοντικές οργανικές ενώσεις οι οποίες παραμένουν στην υγρή φάση σε χαμηλές θερμοκρασίες, τυπικά κάτω των 100 °C [9].

Τα ιοντικά υγρά, αναλόγως των ιόντων που χρησιμοποιούνται, έχουν την δυνατότητα διάλυσης και ανάκτησης της λιγνίνης, κυτταρίνης και ημικυτταρίνης σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτή η ιδιότητα τους, σε συνδυασμό με την ευκολία ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης τους, η πολύ χαμηλή τάση ατμών τους, η έλλειψη τοξικών εκπομπών, και η δυνατότητα ταυτόχρονης σακχαροποίησης, κάνει τα ιοντικά υγρά αρκετά προσιτά ως διαλύτες.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [9], βρέθηκε πως η χρήση Οξικού 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζολίου (1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate), ή [BMIM]Ac για συντομογραφία, για μία ώρα σε συνθήκες 130 °C έδωσε το 80.4% της συνολικής γλυκόζης, μετά από ενζυμική υδρόλυση 72 ωρών.

Τα αρνητικά των ιοντικών υγρών ανέρχονται στο απαγορευτικά υψηλό κόστος τους. Σύμφωνα με την Sigma-Aldrich, ένα κιλό από [BMIM]Ac κοστίζει 1290 ευρώ (<https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/product/aldrich/39952>). Παράλληλα, υπάρχουν αντικρουόμενα στοιχεία στην βιβλιογραφία σχετικά με την χρήση ιοντικού διαλύματος παράλληλα με νερό για την μείωση του κόστους [9]. Ταυτόχρονα, τα ιοντικά υγρά απαιτούν μεγάλη ποσότητα διαλύτη για σχετικά μικρό ποσό βιομάζας, με μέγιστη επιτρεπτή φόρτωση βιομάζας ίση με 10% κατά βάρος.

Το απαγορευτικά υψηλό κόστος των ιοντικών υγρών, σε συνδυασμό με τις υψηλές ποσότητες διαλύτη οι οποίες απαιτούνται από την διεργασία μας καθιστούν την επιλογή τους ως διαλύτη της διεργασίας μη βιώσιμη.

### Αιθανόλη

Η χρήση της αιθανόλης για την απολίγνωση λιγνοκυτταρινικής βιομάζας είναι μια διεργασία ήδη γνωστή στην βιομηχανία χαρτιού με την εμπορική ονομασία Alcell [5,7]. Η χρήση της αιθανόλης είναι ευνοϊκή λόγω του χαμηλού κόστους της, της αναμιξιμότητας της με το νερό, και της ευκολίας ανάκτησης της. Επιπρόσθετα, δεν είναι απαραίτητη η προσθήκη κάποιου καταλύτη για την επιτάχυνση της διεργασίας. Παράλληλα, η διεργασία αυτή μπορεί να αξιοποιηθεί μαζί με την διεργασία Έκρηξης Ατμού για να επιτευχθεί το βέλτιστο αποτέλεσμα [6]

Το κόστος της αιθανόλης ανά μετρικό τόνο ανερχόταν σε 913,72 ευρώ/μετρικό τόνο ([https://www.echemi.com/productsInformation/pid\\_Rock6661-etanol.html](https://www.echemi.com/productsInformation/pid_Rock6661-etanol.html))

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, μπορεί να χρησιμοποιηθεί διάλυμα αιθανόλης-νερού με 60% περιεκτικότητα σε αιθανόλη, σε αναλογία κατά βάρος 6:1 διαλύματος υγρού-στερεού για την απολίγνωση της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας, σε συνθήκες 160 °C και 10 bar. Ύστερα, υπάρχει ανάγκη έκπλυσης του στερεού υπολείμματος με ανακτημένο διαλύτη σε θερμοκρασία 40 °C [7]

Ως αποτέλεσμα της προκατεργασίας, παρατηρήθηκε πως το ποσοστό λιγνίνης και ημικυτταρίνης στην βιομάζα ανερχόταν στα 10.8% λιγνίνη και 17.3% ημικυτταρίνη, σε αντίθεση με το 20% λιγνίνης και 32% ημικυτταρίνης πριν την προκατεργασία [7]. Το 55% του δείγματος μετά την προκατεργασία αποτελούταν από κυτταρίνη, και το υπόλοιπο 16,9% αποτελούταν από αδρανή υλικά.

Τα αρνητικά αυτής της μεθόδου είναι η απαίτηση σε μεγάλες ποσότητες αιθανόλης και νερού ως διαλύτη, απαιτώντας αναλογία μαζών 6:1 διαλύματος/στερεού. Παράλληλα, η αιθανόλη είναι μια εύφλεκτη πτητική ένωση, άρα πρέπει να υπάρχει μεγάλη προσοχή στον σχεδιασμό και συντήρηση του εξοπλισμού, καθώς μια διαρροή μπορεί, αν έρθει σε επαφή με σπίθα, να οδηγήσει σε έκρηξη [6]

### Ισοζύγιο Μάζας

Με βάση τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας, υπολογίστηκε το ισοζύγιο μάζας για την διεργασία Organosolv με διάλυμα αιθανόλης. Θεωρήθηκε πως επεξεργάζεται πρώτη ύλη ίση με 200000 τόνους/χρόνο, και πως η μονάδα επεξεργάζεται εισροή ίση

με 22.831 τόνους/ώρα. Θεωρήθηκε πως η αρχική βιομάζα έχει σύσταση 37% κυτταρίνη, 26.5% ημικυτταρίνη, 24.2% λιγνίνη και το υπόλοιπο είναι αδρανή υλικά

Με την παραδοχή πως η κυτταρίνη και τα αδρανή δεν διαλυτοποιούνται στο διάλυμα αιθανόλης, και με βάση την προαναφερόμενη σύσταση βάση της βιβλιογραφίας [Combined Organosolv/ultrafiltration], προέκυψε πως, σε ένα έτος, ο διαλύτης θα απομακρύνει 33869,09 τόνους λιγνίνης και 29723,64 τόνους ημικυτταρίνης, ενώ το στερεό υπόλειμμα θα περιέχει 74000 τόνους κυτταρίνης, 23276.36 τόνους ημικυτταρίνης, 14530.91 τόνους λιγνίνης και 24600 τόνους αδρανών. Θεωρώντας μια μέση μετατροπή 91%, η οποία προκύπτει από τον μέσο όρο μετατροπών αναφερόμενων από την βιβλιογραφία [6], προκύπτει πως παράγονται 67340 τόνοι γλυκόζης ανά έτος.

Παράλληλα, για δεδομένη παροχή 22.831 τόνους την ώρα, υπολογίσθηκε πως απαιτούνται 136.99 τόνοι διαλύτη, 82,19 τόνους αιθανόλης και 54,79 τόνοι νερού. Με βάση τις απώλειες της βιβλιογραφίας [7] απαιτούνται 900 κιλά αιθανόλης και 2100 κιλά νερού την ώρα, τα οποία μετατρέπονται σε 7884 τόνοι αιθανόλης και 18396 τόνοι νερού το έτος.

### Κινητική

Έχει βρεθεί πως η απολίγνωση με χρήση αιθανόλης ακολουθεί ψευδοκινητική πρώτης τάξης. Πιο συγκεκριμένα, η εξίσωση λαμβάνει την μορφή

$$L = L_0 \exp(-kt)$$

Με βάση την βιβλιογραφία [5], για μίγμα αιθανόλης 70% v/v, έχει βρεθεί η τιμή της σταθεράς  $k$  ίση με  $2.81 \cdot 10^3$ , και η ενέργεια ενεργοποίησης της ίση με 52 kJ/mol [5]

### Γλυκερόλη

Μια εναλλακτική έναντι της αιθανόλης είναι η χρήση της γλυκερόλης ως διαλύτη της λιγνίνης. Η γλυκερόλη, ως μια πολυόλη, έχει την δυνατότητα να διαλύει την λιγνίνη σε ατμοσφαιρική πίεση στους 240 °C σε 4 ώρες, χάρη το υψηλό σημείο βρασμού της, με διαλυτοποίηση του 70% της λιγνίνης. Παρά το υψηλό κόστος της γλυκερόλης, μία εναλλακτική είναι η χρήση μέρους του παραγόμενου προϊόντος, ή την χρήση ακάθαρτης γλυκερόλης από την βιομηχανία παραγωγής βιοντίζελ

Παρά τα θετικά της χαρακτηριστικά, η χρήση γλυκερόλης ως διαλύτη έχει ορισμένα προβλήματα. Αρχικά, λόγω του υψηλού ιξώδους της, πρέπει συνέχεια να διατηρείται σε υψηλές θερμοκρασίες για να μπορεί να μεταφέρεται μέσω σωληνώσεων στην μονάδα. Παράλληλα, το υψηλό σημείο βρασμού της απαιτεί μεγάλες θερμοκρασίες για την ανάκτηση της, αυξάνοντας τα ενεργειακά κόστη της μονάδας. Τέλος, η χρήση ακάθαρτης γλυκερόλης από την βιομηχανία βιοντίζελ οδηγεί σε πυρόλυση των ακαθαρσιών και εναπόθεση τους στην βιομάζα ως πίσσα, μειώνοντας την αποδοτικότητα της διεργασίας σημαντικά [6]



## Έκρηξη Ατμού

### Θεωρητικά στοιχεία

Η μέθοδος της έκρηξης ατμού (steam explosion) θεωρείται μία από τις πιο αποτελεσματικές τεχνικές για pretreatment βιομάζας και διαχωρισμού της στα τρία βασικά της συστατικά την κυτταρίνη, την ημικυτταρίνη και την λιγνίνη.

Βασίζεται στην τροφοδοσία της βιομάζας, η οποία μπορεί να έχει επεξεργασθεί με κάποιο οξύ ή βάση, σε ατμό υψηλής πίεσης και σε θερμοκρασία της τάξης των 200-240 °C για μερικά λεπτά. Έπειτα, απότομη εκτόνωση του μίγματος σε ατμοσφαιρική πίεση που προκαλεί την έκρηξη. Σε αυτό το περιβάλλον, η ημικυτταρίνη η οποία είναι η πιο υδατοδιαλυτή εκ των τριών, διαχωρίζεται σε μεγάλο βαθμό και αυτουδρολύεται, υποβοηθούμενη από το οξικό οξύ που εκλύεται κατά την θερμική επεξεργασία της ημικυτταρίνης. Έτσι, προκύπτει μια υδατοδιαλυτή φάση η οποία είναι κυρίως ημικυτταρινικές ζάχαρες (με βασικό συστατικό την ξυλόζη). Στην φάση αυτή πηγαίνει και ένα κομμάτι της λιγνίνης. Κατά την έκρηξη έχουμε μερικό αποπολυμερισμό της λιγνίνης με αποτέλεσμα να απελευθερώνονται κάποιες υδατοδιαλυτές φαινόλες. Τα δύο συστατικά αυτά διαχωρίζονται με μία εκχύλιση η οποία χρησιμοποιεί κάποιον διαλύτη φαινολών (πχ αιθανόλη).

Η μη υδατοδιαλυτή φάση τώρα, η οποία αποτελείται από κυτταρίνη και μεγάλο ποσοστό της λιγνίνης, διαχωρίζεται και μετά από έκπλυση με νερό ακολουθεί μία εκχύλιση με αλκαλικό διάλυμα (πχ NaOH). Η εκχύλιση αυτή διαχωρίζει την λιγνίνη από την κυτταρίνη καθώς τα προϊόντα της λιγνίνης μπορούν να δράσουν ανασχετικά στην υδρόλυση της κυτταρίνης. Για ακόμη καλύτερη απόδοση, κάποιον συγγραφείς [3] προτείνουν οξειδωτική κατεργασία της λιγνίνης με χλωριούχα (ClO<sub>2</sub>) καθώς έτσι η υδρόλυση της κυτταρίνης επιταχύνεται περαιτέρω (bleaching). Αυτό συμβαίνει διότι η κυτταρίνη είναι πιο προσβάσιμη από το υδρολυτικό ένζυμο (κυτταρινάση) απουσία της λιγνίνης και υπάρχει ένα (μικρό βέβαια) κομμάτι αυτής που είναι αδιάλυτο στο αλκαλικό διάλυμα με το οποίο γίνεται η εκχύλιση.

### Υπολογισμοί για τα δεδομένα μας

Με βάση την βιβλιογραφία [4], οι συνθήκες λειτουργίας  $T = 232\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 26\text{ bar}$  και χρόνος παραμονής  $t=2\text{ min}$  είναι οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας. Αυτό είναι διότι στις συνθήκες αυτές ανακτάται το 93.8% της ημικυτταρίνης και το 81.7% της κυτταρίνης. Για τους υπολογισμούς αυτούς έγιναν οι παρακάτω παραδοχές.

Όλο το υδατοδιαλυτό κλάσμα, πέρα από τις φαινόλες που περιέχει είναι ημικυτταρίνη. Δηλαδή θεωρούμε πως η κυτταρίνη έχει περίπου μηδενική διαλυτότητα στην φάση αυτή. Ακόμη, λόγω της θερμοευαισθητής φύσης της ημικυτταρίνης, θεωρούμε πως όση δεν διαλύθηκε διασπάστηκε θερμικά και άρα η στερεή φάση δεν έχει κυτταρίνη. Ακόμη, καθώς η λιγνίνη είναι πιο θερμοάντοχη από την κυτταρίνη, θα υποθέσουμε ότι το σημαντικότερο ποσοστό απώλειας στην στερεή φάση οφείλεται στην κυτταρίνη και όχι στην λιγνίνη. Συγκεκριμένα, έγινε η υπόθεση



ότι ένα 10% της λιγνίνης διασπάστηκε θερμικά ενώ οι υπόλοιπες απώλειες είναι λόγω της θερμικής διάσπασης της κυτταρίνης.

Υπό αυτές τις παραδοχές, θα ισχύει πως ανακτήθηκαν 49714.8 tn ημικυτταρίνη, 60485.7 tn κυτταρίνη και 30400 tn λιγνίνη. Επίσης, θεωρούμε πως η εκχύλιση της υδατοδιαλυτής φάσης ανακτά όλη την ποσότητα φαινολών (1285.2 tn). Η λιγνίνη που υπάρχει στην στερεή φάση μετά την αλκαλική εκχύλιση στην οποία γίνεται η οξειδωτική κατεργασία (bleaching) θεωρούμε πως δεν ανακτάται. Για τα τελικά προϊόντα που μας ενδιαφέρουν (γλυκόζη και ξυλόζη), ισχύει πως η γλυκόζη που παράγεται από την υδρόλυση είναι το 30.9% της κυτταρίνης (μέγιστη δυνατή απόδοση με βάση τους [3] καθώς το δείγμα έχει απολιγνοποιηθεί), δηλαδή 32692.2 tn γλυκόζη ενώ η ξυλόζη είναι το 45.7% της υδατοδιαλυτής φάσης δηλαδή 23307 tn ξυλόζη.

## Ενζυμική Σακχαροποίηση

Με βάση την βιβλιογραφία, έχει βρεθεί η αναλυτική αντίδραση σακχαροποίησης [10]. Το κινητικό μοντέλο είναι της μορφής Michaelis – Menten, το οποίο λαμβάνει υπόψη την αναστολή από το υπόστρωμα, την αναστολή από πεντόζες όπως την ημικυτταρίνη και την αναστολή από την κελλοβιόζη. Το μοντέλο αναμένει απλοποίηση σε μοντέλο ψευδοκινητικής πρώτης τάξης.

## Εξισώσεις μοντέλου

Η Προσρόφηση του ενζύμου περιγράφεται από μια ισόθερμη Langmuir

$$E_{iB} = \frac{E_{imax} K_{iad} E_{iF} S}{1 + K_{iad} E_{iF}}$$

Ο Ρυθμός μετατροπής κυτταρίνης σε κελλοβιόζη με αναστολή Γλυκόζης, Κελλοβιόζης και Ξυλόζης ( $r_1$ )

$$r_1 = \frac{k_{1r} E_{1B} R_S S}{1 + \frac{G_2}{K_{1IG2}} + \frac{G}{K_{1IG}} + \frac{X}{K_{1IX}}}$$

Ο Ρυθμός μετατροπής κυτταρίνης σε γλυκόζη με αναστολή Γλυκόζης, Κελλοβιόζης και Ξυλόζης ( $r_2$ )

$$r_2 = \frac{k_{2r} (E_{1B} + E_{2B}) R_S S}{1 + \frac{G_2}{K_{2IG2}} + \frac{G}{K_{2IG}} + \frac{X}{K_{2IX}}}$$

Ο Ρυθμός μετατροπής κελλοβιόζης σε γλυκόζη με αναστολή από γλυκόζη και ξυλόζη ( $r_3$ )

$$r_3 = \frac{k_{3r} E_{2F} G_2}{K_{3M} \left( 1 + \frac{G}{K_{3IG}} + \frac{X}{K_{3IX}} \right) + G_2}$$

Ισοζύγιο μάζας: Κυτταρίνη

$$\frac{dS}{dt} = -r_1 - r_2$$

Ισοζύγιο μάζας: Κελλοβιόζη

$$\frac{dG_2}{dt} = 1.056 r_1 - r_3$$

Ισοζύγιο μάζας: Γλυκόζη

$$\frac{dG}{dt} = 1.111 r_2 + 1.053 r_3$$

Ισοζύγιο μάζας: Ένζυμο

$$E_{Ti} = E_{Fi} + E_{Bi}$$

Εξίσωση Arrhenius για θερμοκρασιακή εξάρτηση

$$k_{ir(T2)} = k_{ir(T1)} \exp \left( \frac{-E_{ai}}{R \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \right)$$

Ενδεικτικά, έχουν βρεθεί οι παρακάτω τιμές για τις σταθερές

**Table 1. Estimated Model Parameters**

parameter	value
Independently Established Parameters	
$K_{1ad}$ (g protein/g substrate)	0.4
$K_{2ad}$ (g protein/g substrate)	0.1
$E_{1max}$ (g protein/g substrate)	0.06
$E_{2max}$ (g protein/g substrate)	0.01
$E_a$ (cal/mole)	-5540
$R_s$	$\alpha S/S_0, \alpha = 1$
Parameters Obtained by Regression of Saccharification Data	
$k_{1r}$ (g/mg·h)	22.3
$K_{1IG2}$ (g/kg)	0.015
$K_{1IG}$ (g/kg)	0.1
$K_{1IX}$ (g/kg)	0.1
$k_{2r}$ (g/mg·h)	7.18
$K_{2IG2}$ (g/kg)	132.0
$K_{2IG}$ (g/kg)	0.04
$K_{2IX}$ (g/kg)	0.2
$k_{3r}$ (h <sup>-1</sup> )	285.5
$K_{3M}$ (g/kg)	24.3
$K_{3IG}$ (g/kg)	3.9
$K_{3IX}$ (g/kg)	201.0

Εικόνα 1: Ενδεικτικές τιμές σταθερών, με βάση την βιβλιογραφία [10]

## Βιοαντιδραστήρας Γλυκερόλης

Όπως προαναφέρθηκε, δόθηκε περισσότερη έμφαση στη χρήση του μικροοργανισμού *C. glycerinogenes* καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία [11] είναι πολύ αποδοτικός στην παραγωγή γλυκερόλης.

### Συνθήκες λειτουργίας και τροφοδοσία βιοαντιδραστήρα

Ένα βασικό δεδομένο που πρέπει να ξέρουμε για τον βιοαντιδραστήρα είναι η τροφοδοσία του και οι συνθήκες λειτουργίας. Τα δεδομένα αυτά αντλήθηκαν με βάση τους [11,12] .

Χρησιμοποιήθηκαν ως πηγή άνθρακα 230.44 g/l γλυκόζη και ως πηγή αζώτου 2 g/l ουρία. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν 4 g/l Corn Steep Liquor (CSL) ως ένα επιπλέον θρεπτικό συστατικό που βελτιώνει την απόδοση της μετατροπής σε γλυκερόλη. Το CSL είναι ένα κίτρινο προς καφέ ιξώδη υγρό το οποίο είναι υδατοδιαλυτό. Έχει pH 3.7-4.7 συνήθως και πυκνότητα 1.25 g/ml. Παράγεται από το υγρό άλεσμα του καλαμποκιού. Σε μικροβιακές καλλιέργειες θεωρείται ένα πολύ χρήσιμο πρόσθετο συστατικό καθώς έχει άζωτο (στην μορφή πρωτεϊνών αλλά και αμμωνίας), φώσφορο και άλλα χρήσιμα συστατικά [13]. Μία λεπτομερή ανάλυση των συστατικών του παρατίθεται στον παρακάτω πίνακα με βάση το [Indiamart](#) από το οποίο χρησιμοποιήθηκε και η τιμή του CSL.

## Σύσταση του CSL με βάση το Indiamart

Συστατικό	Σύσταση σε υγρή βάση
Νερό	0.498
Γαλακτικό Οξύ	0.142
Άζωτο	0.0394
Αμινοξέα	0.013
Ζάχαρες	0.01
Τέφρα	0.0915

Οι ουσίες αυτές δεν αθροίζονται στη μονάδα, βέβαια για αυτό είναι σίγουρο πως υπάρχουν και άλλα συστατικά (αυτά αναφέρονται διότι είναι τα βασικότερα). Σύμφωνα με τους [11], είναι αρκετά σημαντικός και ο φώσφορος στο CSL, τον οποίο προσδιορίζουν στην τάξη του 1%.

Οι συνθήκες λειτουργίας είναι  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ροή αέρα 5 l/min, ανάδευση στα 500 rpm και χρόνος παραμονής 80 h. Τα δεδομένα αυτά προκύπτουν από την βιβλιογραφία ([12]) καθώς στο άρθρο αυτό υπήρχε ένα αναλυτικό διάγραμμα της συγκέντρωσης υποστρώματος, βιομάζας και γλυκερόλης στην διάρκεια της αντίδρασης (Fig. 1). Οι [11] μελέτησαν τις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα και θα ήταν ιδανικό να χρησιμοποιούταν αυτό το διάγραμμα, αλλά δεν συμπεριλάμβανε την συγκέντρωση της βιομάζας με αποτέλεσμα να μην μπορεί να προκύψει μία σωστή κινητική μελέτη από τα δεδομένα αυτά.

## Κινητική της αντίδρασης

Καθώς μελετάμε έναν μικροοργανισμό, ένα μοντέλο που περιγράφει πολύ καλά την κινητική του είναι το μοντέλο Monod

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\mu_{max} [S]}{K_s + [S]} [x]$$

ή ως προς την κατανάλωση του υποστρώματος

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{max}}{Y_{x/s}} \frac{[S]}{K_s + [S]} [x]$$

Επίσης, έγινε και ένα fitting για την κινητική παραγωγής της γλυκερόλης ως power law expression της συγκέντρωσης του υποστρώματος ( $r_G = \frac{dG}{dt} = k C_S^n$ ). Παρακάτω, παρατίθεται και ένας πίνακας με τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν.

*Δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την κινητική [12]*

Time	Glucose (g/l)	Glycerol (g/l)	Biomass (g/l)
0	230.4413		0.93824
5	228.57485		2.18008

Time	Glucose (g/l)	Glycerol (g/l)	Biomass (g/l)
10	211.91205	15.1774	5.79464
15	202.3093	19.64065	8.36496
20	177.7479	27.70155	10.6936
25	168.84845	38.1158	10.7544
40	110.6098	53.99415	10.8
45	86.3189	65.19285	10.8304
75	22.50795	90.18705	10.8456
80	13.25685	96.1651	10.6784

Για να γίνει προσαρμογή στα μοντέλα αυτά, πρέπει να προσδιοριστούν οι ρυθμοί. Από τα δεδομένα συγκέντρωσης-χρόνου για βιομάζα, γλυκόζη και γλυκερόλη μπορεί να γίνει προσαρμογή σε απλές πολυωνυμικές καμπύλες, οι οποίες αν παραγωγιστούν δίνουν τους ρυθμούς. Με βάση τα δεδομένα που βρέθηκαν [12], και οι τρεις συσχετίσεις περιγράφονται με  $R^2 = 0.99$  ως παραβολές. Συγκεκριμένα,

$S = 0.008t^2 - 3.531t + 243.428$  με παράγωγο την  $\frac{dS}{dt} = 0.016t - 3.531$  και  $R^2 = 0.99$ ,

$G = -0.007t^2 + 1.758t - 3.428$  με παράγωγο την  $\frac{dG}{dt} = -0.014t + 1.758$  και  $R^2 = 0.996$  και

$x = -0.013t^2 + 0.884t - 1.877$  του οποίου η παράγωγος είναι  $\frac{dx}{dt} = -0.026t + 0.884$  με  $R^2 = 0.999$ .

Με βάση τα δεδομένα αυτά έγιναν οι παραπάνω προσαρμογές. Για την προσαρμογή στο μοντέλο Monod, ακολουθήθηκε μία τεχνική παρόμοια του διαγράμματος Lineweaver-Burk για μία ενζυμική αντίδραση. Καθώς για το μοντέλο ισχύει

$$\frac{dx}{dt} = \mu(x)$$

με

$$\mu = \frac{\mu_{max}[S]}{K_s + [S]}$$

το  $\mu$  μπορεί να υπολογιστεί από τον ρυθμό και οι σταθερές  $\mu_{max}$  και  $K_s$  μπορούν να προσδιοριστούν από την εξίσωση

$$\frac{1}{\mu} = \frac{K_s}{\mu_{max}S} + \frac{1}{\mu_{max}}$$

ως κλίση και αποτέμνουσα της γραμμικής εξίσωσης  $1/\mu - 1/S$ . Αξίζει βέβαια να σημειωθεί πως το μοντέλο Monod δεν προβλέπει την φάση καθυστέρησης στην ανάπτυξη του μικροοργανισμού. Επιπλέον, παρότι μπορεί να προβλέψει την ύπαρξη στάσιμης φάσης, την προβλέπει όταν η συγκέντρωση του υποστρώματος τείνει στο 0,

άρα δεν μπορεί να χρησιμοποιήσει όλα τα δεδομένα της στάσιμης φάσης. Για αυτό, το καλύτερο fit μπορεί να γίνει με τα δεδομένα των χρονικών στιγμών [5, 10, 15, 20].

Το αποτέλεσμα που προέκυψε ήταν η εξίσωση

$$\frac{dx}{dt} = \frac{0.011[S]}{236.19 + [S]} (x)$$

Για την κατανάλωση του υποστρώματος, θα ισχύει η εξίσωση

$$\frac{dS}{dt} = \frac{-0.0657[S]}{236.19 + [S]} (x)$$

η οποία προκύπτει διαιρώντας την παραπάνω με το  $Y_{x/S} = \frac{\Delta X}{\Delta S}$  για το εύρος των μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν.

Για την τεχνική κινητική παραγωγής της γλυκερόλης συναρτήσει της συγκέντρωσης του υποστρώματος, μπορούμε να κάνουμε fit στην γραμμική εξίσωση

$$\ln r_G = \ln k + n \ln C_S$$

Από το fitting προκύπτει η εξίσωση

$$r_G = 0.257 [S]^{0.335}$$

Με βάση τα δεδομένα αυτά, μπορούμε να κάνουμε μία εκτίμηση του όγκου του αντιδραστήρα που απαιτείται και της ετήσιας παραγωγής γλυκερόλης. Εφόσον είναι γνωστός ο χρόνος παραμονής και η συγκέντρωση γλυκόζης που εισέρχεται στον αντιδραστήρα μπορεί να υπολογιστεί η κατανάλωση της γλυκόζης ανηγμένη ως προς τον όγκο του αντιδραστήρα  $[\frac{g}{l \cdot year}]$ . Εφόσον είναι γνωστό και το ρεύμα τροφοδοσίας μπορεί να υπολογιστεί πόση μάζα γλυκόζης πρέπει να διαχειριστούμε τον χρόνο. Ο λόγος αυτών των δύο, μας δίνει το απαραίτητο working volume ώστε να επεξεργαστούμε όλη την βιομάζα που έχει η τροφοδοσία χρησιμοποιώντας σε κάθε batch την βέλτιστη συγκέντρωση υποστρώματος. Αυτός προκύπτει ίσος με 1301.5 m<sup>3</sup>. Ο συνολικός αντιδρών όγκος άρα πρέπει να είναι στο ελάχιστο 1301.5 m<sup>3</sup>, διαμερισμένο μάλλον σε αρκετούς αντιδραστήρες.

## Ανάκτηση της Γλυκερόλης

Έχοντας μελετήσει τον βιοαντιδραστήρα και την κινητική του, μένει να μελετηθεί και πως θα γίνει ο διαχωρισμός της γλυκερόλης από τις υπόλοιπες ουσίες στον αντιδραστήρα. Αρχικά γίνεται μία διήθηση για να διαχωριστεί η βιομάζα από τα υγρά προϊόντα. Στην υγρή φάση υπάρχει υδατικό διάλυμα προϊόντων και θρεπτικών συστατικών. Το πρώτο βήμα είναι η προσθήκη λιγνίνης στο διάλυμα, η οποία

συμπλοκοποιείται με τις αζωτούχες ενώσεις. Έπειτα, ρίχνοντας το pH του διαλύματος, δημιουργείται ίζημα της λιγνίνης η οποία διαχωρίζεται με διήθηση.

Σύμφωνα με τους [14] αυτή η τεχνική απαιτεί λιγνίνη περίπου ίση κατά μάζα με το συνολικό άζωτο στον αντιδραστήρα. Μην έχοντας κινητικά δεδομένα για την κατανάλωση της ουρίας και του CSL στον αντιδραστήρα, ή την στοιχειομετρία της αντίδρασης που συμβαίνει σε αυτόν, είναι δύσκολο να προβλέψουμε την ποσότητα αζώτου στην έξοδο. Μπορεί να υπολογιστεί αυτή στην είσοδο και να υποθέσουμε μία μετατροπή που θα έχει στον αντιδραστήρα.

Η ουρία έχει χημικό τύπο  $CO(NH_2)_2$ . Με βάση το μοριακό βάρος της και το ατομικό βάρος του αζώτου, βρίσκουμε ότι το 46.667% της ουρίας είναι άζωτο κατά μάζα. Για την κατανάλωση της, ξέρουμε από τους [11] ότι αν βάλουμε στον αντιδραστήρα 1g/l ουρία, στο τέλος της αντίδρασης θα περισσέψει πολύ περισσότερη γλυκόζη από ότι αν βάλουμε 2g/l. Αυτό σημαίνει ότι στο 1g/l η ουρία θα ήταν το περιοριστικό υπόστρωμα. Επίσης όμως, αν αυξήσουμε την ποσότητα πάνω από 2 g/l, η απόκριση της αντίδρασης είναι αμελητέα. Άρα στο 2 g/l δεν είναι περιοριστικό υπόστρωμα η ουρία. Απουσία άλλων δεδομένων, θα υποθέσουμε ότι η κατανάλωση είναι μεταξύ του 1 και του 2, άρα έστω περίπου 1.5 g/l. Δηλαδή στο τέλος της αντίδρασης υπάρχουν 0.5 g/l ουρία άρα 0.233 g/l άζωτο.

Για το CSL, σύμφωνα με τους [11], η παρουσία του παίζει καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη του μικροοργανισμού, καθώς προσφέρει πολλά θρεπτικά συστατικά. Βέβαια, δεν αποτελεί περιοριστικό υπόστρωμα και η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας αυξάνει τον ρυθμό λόγω παρουσίας περισσότερων απαραίτητων θρεπτικών συστατικών. Απουσία άλλων πληροφοριών, θα υποθεθεί ότι καταναλώνεται το 50% στην αντίδραση για να γίνουν οι παρακάτω υπολογισμοί. Το CSL που έχουμε χρησιμοποιήσει για την κοστολόγηση ([Indiamart](#)) έχει 3.94% άζωτο. Άρα, θα υπάρχουν 0.0788 g/l άζωτο από το CSL.

Στο σύνολο, στην έξοδο του αντιδραστήρα με βάση αυτές τις παραδοχές θα υπάρχει περίπου 0.3121 g/l άζωτο. Με βάση τους υπολογισμούς της κινητικής που έχουν γίνει, ο όγκος του αντιδραστήρα θα είναι 1301.5 m<sup>3</sup>, άρα το συνολικό άζωτο που θα υπάρχει στην έξοδο του αντιδραστήρα ανα batch θα είναι 406.21 kg άζωτο. Κάθε χρόνο γίνονται 109 batches με βάση τον χρόνο παραμονής που έχει επιλεχθεί, άρα ετησίως ο αντιδραστήρας έχει στην έξοδο του 44.28 tn άζωτο. Στην πράξη, όμως μπορεί να υπάρχει και ένα μέρος του αρχικού αζώτου το οποίο υπήρχε στο πυρηνόξυλο στον αντιδραστήρα. Θα υποθέσουμε απουσία άλλων δεδομένων πως το άζωτο στο κυτταρινικό κλάσμα είναι το 0.4% της συνολικής τροφοδοσίας, καθώς αυτή είναι η ποσότητα αζώτου που υπάρχει στο πυρηνόξυλο. Πιθανόν να έχει μείνει και λιγότερο από αυτό, αλλά σύμφωνα με τους [14], μία μικρή περίσσεια λιγνίνης δεν δημιουργεί πρόβλημα.

Άρα, πρέπει να πάρουμε 286.22 tn λιγνίνη (ή και λίγο παραπάνω) από το ρεύμα της για τον διαχωρισμό του αζώτου στην έξοδο του βιοαντιδραστήρα.



Η λιγνίνη αυτή διώχνει τις αζωτούχες ενώσεις και άλλες ακαθαρσίες που υπάρχουν στον αντιδραστήρα. Άρα θεωρούμε πως το προϊόν μετά την διεργασία αυτή είναι τα 4 προϊόντα, γλυκερόλη, αραβιτόλη, αιθανόλη και οξικό οξύ. Για τον διαχωρισμό αυτό θα χρησιμοποιηθεί απόσταξη. Συγκεκριμένα, θα γίνει μία πρώτη απόσταξη με σκοπό την απομάκρυνση όλου του οξικού οξέος από την υγρή φάση (το οποίο σημαίνει ότι θα απομακρυνθεί και η αιθανόλη καθώς είναι πιο πτητική από το οξικό οξύ). Έπειτα, για τον διαχωρισμό γλυκερόλης και αραβιτόλης πρέπει να ακολουθήσει μία δεύτερη απόσταξη σε ανεβασμένη θερμοκρασία ώστε να πάει σχεδόν όλη η γλυκερόλη στο απόσταγμα. Αυτή η απόσταξη θα υποβοηθάτε και από υπέρθερμο ατμό.

Έτσι προκύπτει ένα ρεύμα πρακτικά καθαρής γλυκερόλης το οποίο είναι και το επιθυμητό.

### Οικονομικό Δυναμικό Παραγωγής Γλυκερόλης

Με βάση τους [12] απαιτούνται 230.44 g/l γλυκόζη, 2 g/l ουρία και 4 g/l Corn Steep Liquor. Ως προϊόν θεωρούμε το 96.17 g/l γλυκερόλη. Επίσης, η γλυκόζη είναι από απόβλητα και δεν κοστολογείται. Αξίζει επίσης να αναφερθεί πως η αντίδραση αυτή έχει ως παραπροϊόντα την αραβιτόλη, την αιθανόλη και το οξικό οξύ. Με βάση τους [11], η αντίδραση αυτή παράγει 4.516 g/l αραβιτόλη, 1.19 g/l αιθανόλη και 1.17 g/l οξικό οξύ. Δεν χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από το ίδιο πείραμα για αυτά καθώς η δομή των δεδομένων για την εφαρμογή της στην κινητική από το διάγραμμα στο [12] ήταν πιο βολική, ενώ το προφίλ παραγωγής παραπροϊόντων ήταν πιο καλά παρουσιασμένο στο [11].

Αξίζει να σημειωθεί πως 4 g CSL αντιστοιχούν σε 35.71 mg P, ενώ σύμφωνα με τις βέλτιστες συνθήκες που προσδιόρισαν οι [11] θέλουμε 55-65 mg P/l. Η πειραματική διαδικασία προέκυψε από την μελέτη [12] και όχι την μελέτη των βέλτιστων συνθηκών επειδή στο άρθρο αυτό αναφερόταν και η συγκέντρωση της βιομάζας η οποία είναι απαραίτητη για μία σωστή κινητική μελέτη.

Για αντιδραστήρα 1301.5 m<sup>3</sup>, ο οποίος απαιτείται για την επεξεργασία 32692.2 τόνους γλυκόζη, θέλουμε 283.74 τόνους ουρία και 567.47 τόνους Corn steep liquor. Η παραγωγικότητα είναι 13643 τόνοι γλυκερόλη. Τα παραπροϊόντα είναι 640.68 τόνοι αραβιτόλη, 168.82 τόνοι αιθανόλη και 165.99 τόνοι οξικό οξύ το χρόνο. Παρότι τα παραπροϊόντα αυτά είναι σε μικρές συγκεντρώσεις, μέσα στα 109 batches που γίνονται το χρόνο και στο working volume των 1301.5 m<sup>3</sup> που χρησιμοποιούμε, οι συνολικές ποσότητες είναι σημαντικές. Άρα, αξίζει να μελετηθεί τι θα γίνουν τα παραπροϊόντα αυτά.

Η γλυκερόλη έχει τιμή 721.07 ευρώ ανά τόνο, η ουρία 638.13 ευρώ ανά τόνο ενώ το corn steep liquor 360 ευρώ ανά τόνο.

[https://www.echemi.com/productsInformation/pid\\_Seven41077-glycerol.html](https://www.echemi.com/productsInformation/pid_Seven41077-glycerol.html)

<https://www.indiamart.com/proddetail/corn-steep-liquor-15744963191.html>

<https://tradingeconomics.com/commodity/urea>

Ανάγοντας τα στα παραπάνω μεγέθη, το κόστος των πρώτων υλών είναι 181.06 χιλιάδες ευρώ για την ουρία και 204.29 χιλιάδες για το CSL (συνολικό κόστος 385.35 χιλιάδες ευρώ) ενώ το κέρδος είναι 9.84 εκατομμύρια. Άρα, το οικονομικό δυναμικό της διεργασίας είναι 9.45 εκατομμύρια.

Αξίζει να σημειωθεί πως δεν έχουν κοστολογηθεί τα παραπροϊόντα επειδή στο παρόν διάγραμμα ροής δεν έχει μελετηθεί ο διαχωρισμός τους για ανάκτηση των καθαρών ουσιών.

## Διάγραμμα Ροής

Εδώ μπορείτε να δείτε το διάγραμμα ροής της διεργασίας.

## Παραγωγή Κυκλοπεντανόνης

Η υπερβολική εξάρτηση της παγκόσμιας οικονομίας από τους ορυκτούς πόρους έχει επιφέρει σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις και σχεδόν εξάντληση των διαθέσιμων ενεργειακών αποθεμάτων. Ως εκ τούτου, η ζήτηση για εναλλακτικές πηγές ενέργειας αυξάνεται διαρκώς. Ευτυχώς, η μετατροπή βιομάζας σε χρήσιμες χημικές ουσίες υπόσχεται εννοιολογικά βιώσιμη, εγγενώς ασφαλή, φιλική προς το περιβάλλον παραγωγή.

Υλικά που περιέχουν μεγάλες ποσότητες κυτταρίνης, όπως είναι τα αγροτικά υπολείμματα κληματίδων και πυρηνόξυλου, μπορούν να μετατραπούν σε σημαντικές ενώσεις όπως η φουρφουράλη (FFA) μέσω όξινης-καταλυτικής αφυδάτωσης. Η φουρφουράλη είναι ένα εξαιρετικά χρήσιμο χημικό ενδιαμέσο που μπορεί περαιτέρω να μετατραπεί σε πολλές πολύτιμες ενώσεις όπως η κυκλοπεντανόνη (CPO), η φουρφουραλική αλκοόλη (FA), η τετραϋδροφουρφουραλαλκοόλη (THFFA), και το 2-μεθυλοφουράνιο (MF). Ως το μοναδικό αρχικό υλικό για την παραγωγή σχεδόν όλων των φουρανίων, διαδραματίζει κεντρικό ρόλο στην παραγωγή πλαστικών, αγροχημικών και φαρμακευτικών προϊόντων. Αυτή η “πράσινη” χημική ουσία θεωρείται η βασική ανανεώσιμη πρώτη ύλη για την παραγωγή ουσιών που μπορούν να ανταγωνιστούν τις πετρελαϊκές χημικές ουσίες.

Έτσι, λόγω της βιωσιμότητας και της περιβαλλοντικής ευρωστίας της, η μετατροπή της φουρφουράλης σε κυκλοπεντανόνη έχει μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια.

Η κυκλοπεντανόνη (CPO) είναι ένας διαλύτης με πολλές λειτουργίες, που χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές για την παραγωγή εντομοκτόνων, καουτσούκ, χημικών και φαρμακευτικών προϊόντων. Η κυκλοπεντανόνη μπορεί να ληφθεί από την ημικυτταρινούχο κλάσμα της βιομάζας, αφού πρώτα αυτό μετατραπεί σε φουρφουράλη. [15,16]

### Αντίδραση 1: Μετατροπή Ξυλόζης σε Φουρφουράλη

Η φουρφουράλη γενικά μπορεί να παραχθεί από ημικυτταρίνη σε ακατέργαστη βιομάζα από σάκχαρα (πεντόζες) και κυρίως ξυλόζη, τη μονάδα μονομερούς που περιέχεται στην ημικυτταρίνη λιγνοκυτταρινικών υλικών.

Για την διάλυση και επιλεκτική μετατροπή της ημικυτταρίνης σε φουρφουράλη απαιτείται προεπεξεργασία υπό σκληρές συνθήκες όπως υψηλή θερμοκρασία, υψηλή πίεση και μεγάλος χρόνος αντίδρασης. Οι διαδικασίες που έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν ήταν πολύπλοκες και απαιτούσαν χημική ενέργεια. Ακόμη, απαιτούσαν επιπρόσθετα βήματα για αναβάθμιση και διαχωρισμό, αφήνοντας αρνητικό αποτύπωμα στο περιβάλλον. [17]

Έρευνες έχουν αποδείξει ότι η κατάλυση θα μπορούσε να βελτιώσει αποτελεσματικά τη διαδικασία, έχοντας ως αποτέλεσμα υψηλότερη παραγωγικότητα και μειωμένο κόστος. Η προσθήκη καταλυτών προωθεί τη διάσπαση δεσμών στη διαδικασία αντίδρασης, η οποία ενισχύει την επιλεκτική διάλυση της ημικυτταρίνης στη βιομάζα και διευκολύνει τη μετατροπή της σε φουρφουράλη. Επιπλέον, η προσθήκη καταλυτών προωθεί τον σχηματισμό φουρφουράλης, ενισχύοντας τη διάσπαση του χημικού δεσμού της ξυλόζης και αυξάνει την επιλεκτικότητα της ημικυτταρίνης σε φουρφουράλη.

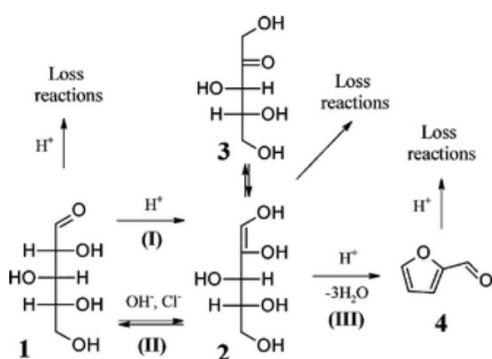
Οι καταλύτες μπορούν να χωριστούν σε ομογενείς και ετερογενείς. Οι ομογενείς καταλύτες διευκολύνουν την επαφή με την στερεά βιομάζα όμως είναι δύσκολο να ανακτηθούν από την αντίδραση. Οι ετερογενείς καταλύτες διαχωρίζονται και ανακτώνται εύκολα, και συμβάλλουν στην ανάπτυξη της πράσινης χημείας. Ωστόσο, οι ετερογενείς καταλύτες, όπως τα στερεά οξέα, δεν απενεργοποιούνται εύκολα σε υδατικά διαλύματα ή διφασικά συστήματα που περιέχουν αλάτι. Για την αποτελεσματική χρήση της ημικυτταρίνης στη βιομάζα και την παραγωγή φουρφουράλης με υψηλή απόδοση και εκλεκτικότητα, απαιτείται η εύρεση κατάλληλου καταλύτη, ανάλογα με τον διαλύτη του συστήματος. [18]

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται μηχανισμοί που έχουν χρησιμοποιηθεί για την μετατροπή ξυλόζης σε φουρφουράλη και τα αποτελέσματά τους.

Πίνακας 1: Χρήση ξυλόζης για παραγωγή φουρφουράλης [18]

Αρχικό συστατικό	Διαλύτης	Καταλύτης	Συνθήκες	Μετατροπή %
Xylose	GVL	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	175°C	75
Xylose	GVL - 10% H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	170°C	>80
Xylose	GVL - 10% H <sub>2</sub> O	H-Mordenite	175°C	80
Xylose	H <sub>2</sub> O	HCl, NaCl	200°C	81.3
Xylose	GVL - 10% H <sub>2</sub> O	H-Beta	160°C	71
Xylose	SBP-H <sub>2</sub> O- DMSO	NaCl-Sn- MMT	180°C	76.8

Συνεπώς, ο προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού φουρφουράλης είναι μέσω όξινης καταλυτικής αφυδάτωσης. Πιο συγκεκριμένα, οι [19] πρότειναν ένα μηχανισμό κατά τον οποίο η ξυλόζη ως κύριο συστατικό της ημικυτταρίνης διαλύεται σε νερό (διαλυτικό μέσο) με τη προσθήκη αραιού διαλύματος HCL (12 wt%) και κορεσμένο NaCl (επιταχύνει το ρυθμό της αντίδρασης) ως καταλύτες σε θερμοκρασία 170-200 °C και πίεση ίση με 60 bar σχηματίζει φουρφουράλη. Το νερό είναι το αποκλειστικό μέσο της αντίδρασης και είναι φιλικό προς το περιβάλλον, λόγω των δεσμών υδρογόνου που προωθεί την διάλυση της ημικυτταρίνης. Τα ιόντα χλωρίου προάγουν τον σχηματισμό της 1,2 ενδιόλης από την ακύκλη μορφή της αλδόζης με αποτέλεσμα τον σχηματισμό της φουρφουράλης. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται σε αντιδραστήρες εμβολικής ροής. Η αντίδραση αυτή έχει μετατροπή περίπου 81.3% και επιλεκτικότητα 90% [18,19]



Παρόλο που η μέθοδος που προτάθηκε από τους [19] είναι η πιο διαδεδομένη, αφορά μόνο την αντίδραση μετατροπής της ξυλόζης σε φουρφουράλη και δεν προτείνει τρόπο παραλαβής καθαρής φουρφουράλης από τα προϊόντα της αντίδρασης. Η έρευνα των [20], βασισμένη σε αυτή των [19] με ίδιες συνθήκες αντίδρασης, πρότεινε μια νέα διαδικασία, κατά την οποία πραγματοποιείται αντιδραστική απόσταξη σε συνδυασμό με εκχύλιση-απόσταξη για την παραλαβή καθαρής φουρφουράλης με την μεγαλύτερη απόδοση παραγωγής (99%).

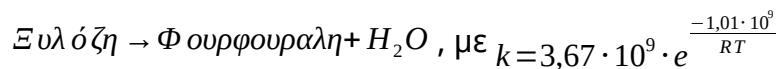
Συνεπώς, διερευνώντας τις επιλογές των δυνατών διεργασιών παραγωγής καθαρής φουρφουράλης, με βάση οικονομικά, αποδοτικά και περιβαλλοντικά κριτήρια, κρίνεται βέλτιστη η επιλογή της υβριδικής διεργασίας *αντιδραστικής απόσταξης με εκχύλιση-απόσταξη* (RD-ED). Η παρούσα διεργασία βιομηχανικής παραγωγής καθαρής φουρφουράλης υπερτερεί των συμβατικών μεθόδων που περιλαμβάνουν στάδια αντίδρασης καθαρισμού, καθώς ο συνδυασμός μιας αντίδρασης και ενός σταδίου διαχωρισμού σε μια αποστακτική στήλη μπορεί να προσφέρει υψηλότερες αποδόσεις, ξεπερνώντας τους περιορισμούς ισορροπίας και την κακή εκλεκτικότητα των επιθυμητών προϊόντων, με σημαντικά χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας.

### Συνθήκες αντίδρασης:

Η αντίδραση πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα CSTR. Η θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα ορίζεται 243 °C, που συμφωνεί με την έρευνα του Zeitsch et al. (2000) και πραγματοποιείται η αποσύνθεση της ξυλόζης. Επιπλέον, η πίεση λειτουργίας των 15,6 atm λαμβάνεται από το έργο του [19] αλλά αυτή τη φορά χρησιμοποιείται το θειικό οξύ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,8 wt% ως καταλύτης.

Έπειτα, θα εφαρμοστεί η υβριδική διεργασία RD-ED με χρήση Βουτυλοχλωριδίου ως διαλύτη εκχύλισης. Αρχικά, το ακάθαρτο ρεύμα φουρφουράλης από την στήλη RD (αντιδραστικής απόσταξης) ψύχεται στους 40 °C και πίεση 1 atm και εισάγεται στην κορυφή ενός εκχυλιστήρα. Στον πυθμένα του εισάγεται ο διαλύτης βουτυλοχλωρίδιο. Ο λόγος μάζας του ακάθαρτου ρεύματος φουρφουράλης προς τον διαλύτη βρέθηκε από βιβλιογραφία ίσος με 8,11 έτσι ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη καθαρότητά της. Ο εκχυλιστήρας παράγει στην κορυφή ένα ρεύμα φάσης πλούσιας σε διαλύτη και φουρφουράλη και στον πυθμένα ένα ρεύμα υδατικής φάσης που περιλαμβάνει νερό και άλλα συστατικά όπως οξικό οξύ και μυρμηκικό οξύ. Το υδατικό ρεύμα αποστέλλεται, στη συνέχεια, στο τμήμα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων πριν επαναχρησιμοποιηθεί στην προεργασία. Ενώ, το πλούσιο σε διαλύτη ρεύμα αποστέλλεται σε αποστακτική στήλη στους 162 °C, και πίεση 1 atm. Έτσι, το προϊόν 99,0% κ.β. φουρφουράλης λαμβάνεται από τον πυθμένα της αποστακτικής στήλης και ο διαλύτης από την κορυφή της, όπου επιστρέφει με ανακύκλωση στον εκχυλιστήρα.

Οπότε συνολικά η αντίδραση που λαμβάνουμε είναι η ακόλουθη.



[20-22]

### Αντίδραση 2: Μετατροπή Φουρφουράλης σε Κυκλοπεντανόνη

Νέες μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί σχετικά με την υδρογόνωσης φουρφουράλης σε υδατικό μέσο για τη σύνθεση κυκλοπεντανόνης.

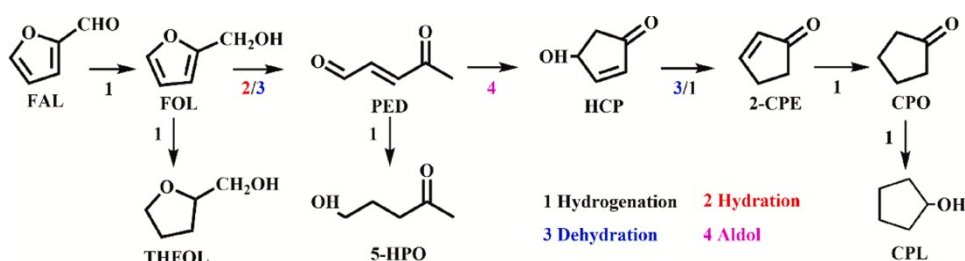
Μελέτες έχουν δείξει ότι οι καταλύτες μετάλλων υδρογόνωσης (π.χ. καταλύτες Pt/C, Pd-Cu/C και Ni-based καταλύτες) έχουν καλή εκλεκτικότητα για την κυκλοπεντανόνη. Η χρήση στερεού οξέος και στερεάς βάσης ανάλογα το μέταλλο υδρογόνωσης έχουν επίσης καλή απόδοση, όπως για παράδειγμα, Ru/MIL-101 (Materials of Institute Lavoisier), Ru/carbon nanotubes (νανοσωλήνες άνθρακα) (CNTs), Au/TiO<sub>2</sub>, Ni/CNTs, και Ni/Cu-Mg-Al υδροταλκίτης. Τέλος, οι καταλύτες κραμάτων, όπως Ni-Cu/ SBA-15, 40 κράμα Cu-Co, CuZnAl και CuNiAl υδροταλκίτης είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί. [23]

Έρευνες έχουν δείξει ότι μεταξύ των καταλυτών βασικών μετάλλων, οι καταλύτες με βάση τον χαλκό Cu (Cu/ZrO<sub>2</sub> και CuZnAl) έχουν υψηλή μετατροπή φουρφουράλης και απόδοση κυκλοπεντανόνης. Ωστόσο, απαιτούν μεγάλο χρόνο αντίδρασης, περίπου 9 ώρες. Αντιθέτως, ο καταλύτης Ni<sub>3</sub>P/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αποδείχτηκε πιο αποτελεσματικός μεταξύ

των καταλυτών μετάλλων που αναφέρονται στη βιβλιογραφία κάτω από συγκρίσιμες συνθήκες. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο υψηλής διασποράς Ni<sub>3</sub>P και στο οξύ κατά Lewis γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Συνεπώς, ο πιο αποτελεσματικός καταλύτης σύμφωνα με τους [24] είναι ο διλειτουργικός καταλύτης Ni<sub>3</sub>P/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με θέση μετάλλου και θέση οξέος.

Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι υδρογονωτική αναδιάταξη του δακτυλίου της φουρφουράλης που καταλύεται από Ni<sub>3</sub>P/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Οι συνθήκες της αντίδρασης είναι πίεση υδρογόνου 4 MPa H<sub>2</sub>, θερμοκρασία 160 °C, και χρόνος αντίδρασης 60 min.



Εικόνα 2: Αντίδραση υδρογονωτικής αναδιάταξης δακτυλίου φουρφουράλης σε υδατική φάση.

### Συνθήκες Αντίδρασης:

Η αντίδραση πραγματοποιείται σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα autoclave από ανοξείδωτο χάλυβα (εξοπλισμένο με επένδυση χαλαζία, εξωτερικό ελεγκτή θερμοκρασίας, μηχανικό αναδευτήρα και μετρητή πίεσης). Μίγμα φουρφουράλης, απιονισμένου νερού και καταλύτη προστίθεται στο αυτόκλειστο. Ορίζεται πίεση υδρογόνου 4 MPa και ακολουθεί θέρμανση στη θερμοκρασία αντίδρασης 160°C με ταχύτητα ανάδευσης 750 rpm.

Οι μετατροπή φουρφουράλης (FAL), η απόδοση προϊόντος και η επιλεκτικότητα υπολογίζονται ως εξής:

$$\text{Μετατροπή (Conversion)} = \frac{n_{FAL,0} - n_{FAL}}{n_{FAL,0}} * 100 \%$$

$$\text{Απόδοση (Yield)} = \frac{n_{product,i}}{n_{FAL} + \sum n_{product,i}} * 100 \%$$

$$\text{Επιλεκτικότητα (Selectivity)} = \frac{n_{product,i}}{\sum n_{product,i}} * 100 \%$$

Όπου  $n_{FAL,0}$  και  $n_{FAL}$  (mol\*L<sup>-1</sup>) η συγκέντρωση φουρφουράλης στην τροφοδοσία και στο προϊόν, αντίστοιχα, και  $n_{product,i}$  (mol\*L<sup>-1</sup>) η συγκέντρωση του προϊόντος i. [24]

### Διαχωρισμός κυκλοπεντανόνης από το υγρό προϊόν

Τα κύρια προϊόντα που εντοπίζονται στο υγρό προϊόν είναι η κυκλοπεντανόνη (CPO), η κυκλοπεντανόλη (CPL), η φουρφουραλική αλκοόλη (FOL), η τετραϋδροφουρφυρική αλκοόλη (THFOL) και η 5-υδροξυ-πεντανόνη (5-HPO). Συνεπώς για τον διαχωρισμό της κυκλοπεντανόνης από τις υπόλοιπες ενώσεις θα πραγματοποιηθεί απόσταξη στους 131 ° C. Η θερμοκρασία αυτή αντιστοιχεί στο σημείο βρασμού της κυκλοπεντανόνης καθώς είναι χαμηλότερο από το σημείο βρασμού των άλλων ενώσεων. [25-29]

Πίνακας: Σημεία βρασμού των ενώσεων που περιέχονται στο υγρό προϊόν [25-29]

Ένωση	Σημείο βρασμού (° C)
CPO	131
CPL	140
THFOL	178
FOL	171
5-HPO	144,5

### Βιβλιογραφία

- [1] A. F. Koutsomitopoulou, J. C. Bénézet, A. Bergeret, and G. C. Papanicolaou. Preparation and characterization of olive pit powder as a filler to PLA-matrix bio-composites. *Powder Technology*, 255:10–16, March 2014.
- [2] Juan F. Gonzalez, Carmen M. Gonzalez-Garcia, Antonio Ramiro, Jeronimo Gonzalez, Eduardo Sabio, Jose Ganán, and Miguel A. Rodriguez. Combustion optimisation of biomass residue pellets for domestic heating with a mural boiler. *Biomass and Bioenergy*, 27(2):145–154, August 2004.
- [3] J. Fernandez-Bolanos, B. Felizon, A. Heredia, R. Guillen, and A. Jimenez. Characterization of the lignin obtained by alkaline delignification and of the cellulose residue from steam-exploded olive stones. *Bioresource Technology*, 68(2):121–132, May 1999.
- [4] J Fernandez-Bolanos, B Felizon, A Heredia, R Rodriguez, R Guillen, and A Jimenez. Steam-explosion of olive stones: Hemicellulose solubilization and enhancement of enzymatic hydrolysis of cellulose. *Bioresource Technology*, 79(1):53–61, August 2001.
- [5] Macfarlane, A. L.; Farid, M. M.; Chen, J. J. J. Kinetics of Delignification Using a Batch Reactor with Recycle. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2009**, 48 (4), 864–870. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2008.11.005>.
- [6] Zhao, X.; Cheng, K.; Liu, D. Organosolv Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Enzymatic Hydrolysis. *Appl Microbiol Biotechnol* **2009**, 82 (5), 815–827. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-1883-1>.



- [7] Alriols, M. G.; García, A.; Llano-ponte, R.; Labidi, J. Combined Organosolv and Ultrafiltration Lignocellulosic Biorefinery Process. *Chemical Engineering Journal* **2010**, 157(1), 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.058>.
- [8] Chihe Sun, Hongyan Ren, Fubao Sun, Yun Hu, Qiangqiang Liu, Guojie Song, Ali Abdulkhani, and Pau Loke Show. Glycerol organosolv pretreatment can unlock lignocellulosic biomass for production of fermentable sugars: Present situation and challenges. *Bioresource Technology*, 344:126264, January 2022.
- [9] Elgharbawy, A. A.; Alam, M. Z.; Moniruzzaman, M.; Goto, M. Ionic Liquid Pretreatment as Emerging Approaches for Enhanced Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass. *Biochemical Engineering Journal* **2016**, 109, 252–267. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2016.01.021>.
- [10] Kadam, K. L.; Rydholm, E. C.; McMillan, J. D. Development and Validation of a Kinetic Model for Enzymatic Saccharification of Lignocellulosic Biomass. *Biotechnol. Prog.* **2004**, 20(3), 698–705. <https://doi.org/10.1021/bp034316x>.
- [11] J. Zhuge, H.-Y. Fang, Z.-X. Wang, D.-Z. Chen, H.-R. Jin, and H.-L. Gu. Glycerol production by a novel osmotolerant yeast *Candida glycerinogenes*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 55(6):686–692, June 2001.
- [12] Hairu Jin, Huiying Fang, and Jian Zhuge. By-product formation by a novel glycerolproducing yeast, *Candida glycerinogenes*, with different O<sub>2</sub> supplies. *Biotechnology Letters*, 25(4):311–314, February 2003.
- [13] R Winston Liggett and H Koffler. CORN STEEP LIQUOR IN MICROBIOLOGY. 12:15.
- [14] James S. Wallerstein, Farber Eduard, and Dayton Victor. Method of recovering glycerol from fermented liquors, May 1946.
- [15] Hronec, M.; Fulajtarová, K. Selective Transformation of Furfural to Cyclopentanone. *Catalysis Communications* **2012**, 24, 100–104. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.03.020>.
- [16] Fang, S.; Wei, Y.; Fu, L.; Tian, G.; Qu, H. Modeling of the Minimum Fluidization Velocity and the Incipient Fluidization Pressure Drop in a Conical Fluidized Bed with Negative Pressure. *Applied Sciences* **2020**, 10(24), 8764. <https://doi.org/10.3390/app10248764>.
- [17] Zhang, L.; Xi, G.; Yu, K.; Yu, H.; Wang, X. Furfural Production from Biomass–Derived Carbohydrates and Lignocellulosic Residues via Heterogeneous Acid Catalysts. *Industrial Crops and Products* **2017**, 98, 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.01.014>.
- [18] Luo, Y.; Li, Z.; Li, X.; Liu, X.; Fan, J.; Clark, J. H.; Hu, C. The Production of Furfural Directly from Hemicellulose in Lignocellulosic Biomass: A Review. *Catalysis Today* **2019**, 319, 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.042>.

- [19] Marcotullio, G.; de Jong, W. Furfural Formation from D-Xylose: The Use of Different Halides in Dilute Aqueous Acidic Solutions Allows for Exceptionally High Yields. *Carbohydrate Research* **2011**, *346* (11), 1291–1293. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2011.04.036>.
- [20] Nhien, L.C.; Long, N.V.D.; Lee, M. Novel Hybrid Reactive Distillation with Extraction and Distillation Processes for Furfural Production from an Actual Xylose Solution. *Energies* **2021**, *14*, 1152. <https://doi.org/10.3390/en14041152>
- [21] Zeitsch, K.J. *The Chemistry and Technology of Furfural and Its Many By-Products*; Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands, 2000.
- [22] Marcotullio, G. *The Chemistry and Technology of Furfural Production in Modern Lignocellulose-Feedstock Biorefineries*. Ph.D. Thesis, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, 2011.
- [23] Shen T, Hu R, Zhu C, Li M, Zhuang W, Tang C, Ying H. Production of cyclopentanone from furfural over Ru/C with Al<sub>11.6</sub>PO<sub>23.7</sub> and application in the synthesis of diesel range alkanes. *RSC Adv.* **2018** Nov 12;8(66):37993-38001. doi: 10.1039/c8ra08757a. PMID: 35558633; PMCID: PMC9089824.
- [24] Yu, Z.; Li, Y.; Yao, Y.; Wang, Y.; Liu, Y.-Y.; Sun, Z.; Shi, C.; Wang, W.; Wang, A. Highly Selective Hydrogenative Ring-Rearrangement of Furfural to Cyclopentanone over a Bifunctional Ni<sub>3</sub>P/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *Molecular Catalysis* **2022**, *522*, 112239. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112239>.
- [25] National Center for Biotechnology Information. "PubChem Compound Summary for CID 8452, Cyclopentanone" *PubChem*, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cyclopentanone>. Accessed 18 November, 2022.
- [26] National Center for Biotechnology Information. "PubChem Compound Summary for CID 7298, Cyclopentanol" *PubChem*, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cyclopentanol>. Accessed 18 November, 2022.
- [27] National Center for Biotechnology Information. "PubChem Compound Summary for CID 7360, Tetrahydrofurfuryl alcohol" *PubChem*, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tetrahydrofurfuryl-alcohol>. Accessed 18 November, 2022.
- [28] National Center for Biotechnology Information. "PubChem Compound Summary for CID 7361, Furfuryl alcohol" *PubChem*, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Furfuryl-alcohol>. Accessed 18 November, 2022.

[29] Chemical Synthesis Database. "5-Hydroxy-2-Pentanone." 5-hydroxy-2-pentanone - 1071-73-4, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, density, melting point, boiling point, structural formula, synthesis. Accessed November 18, 2022.  
<https://www.chemsynthesis.com/base/chemical-structure-7893.html>.