

Αξιοποίηση Πυρηνόξυλου για Παραγωγή Γλυκερόλης και Κυκλοπεντανόνης

Συγγραφείς:

Βιδιάνος Γιαννίσης

Αριστοτέλης
Αργυρόπουλος

Διονύσης Γιαννάτος

Θεωφάνω Αντωνία
Πόταρη

Στυλιανή Σταύρου

Έλλη Πούτα

Εισαγωγή

- Σκοπός: αξιοποίηση του πυρηνόξυλου για την παραγωγή γλυκερόλης και κυκλοπεντανόνης
- Γλυκερόλη
 $C_3H_8O_3$
- Εφαρμογές: φαρμακοβιομηχανίες, παραγωγή προϊόντων σε βιοδιυλιστήρια
- Κυκλοπεντανόνη
 C_5H_6O
- Εφαρμογές: φαρμακοβιομηχανίες, κατασκευή καουτσούκ, αρώματα, πράσινος διαλύτης

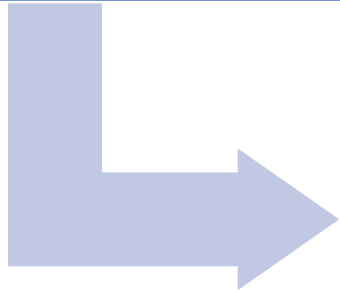
Τρόπος παραγωγής προϊόντων

Η κυκλοπεντανόνη παράγεται από την φουρφουράλη, μέσω υδρογόνωσης, η οποία με την σειρά της παράγεται από την ξυλόζη

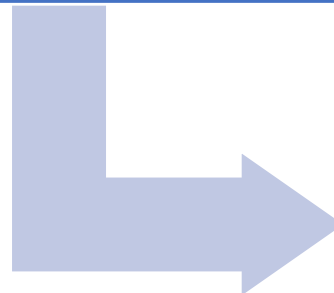
Η γλυκερόλη παράγεται από την ανάπτυξη του μικροοργανισμού *Candida glycerinogenes*, ο οποίος χρησιμοποιεί την γλυκόζη ως υπόστρωμα

Τροφοδοσία: 200.000 tn/y
πυρηνόξυλο

- 74000 tn/y κυτταρίνη
- 53000 tn/y ημικυτταρίνης



27764 tn/y γλυκόζη
23307 tn/y ξυλόζη



Προϊόντα:
10437 tn/y γλυκερόλη
17765 tn/y
κυκλοπεντανόνη,

Οικονομικό Δυναμικό

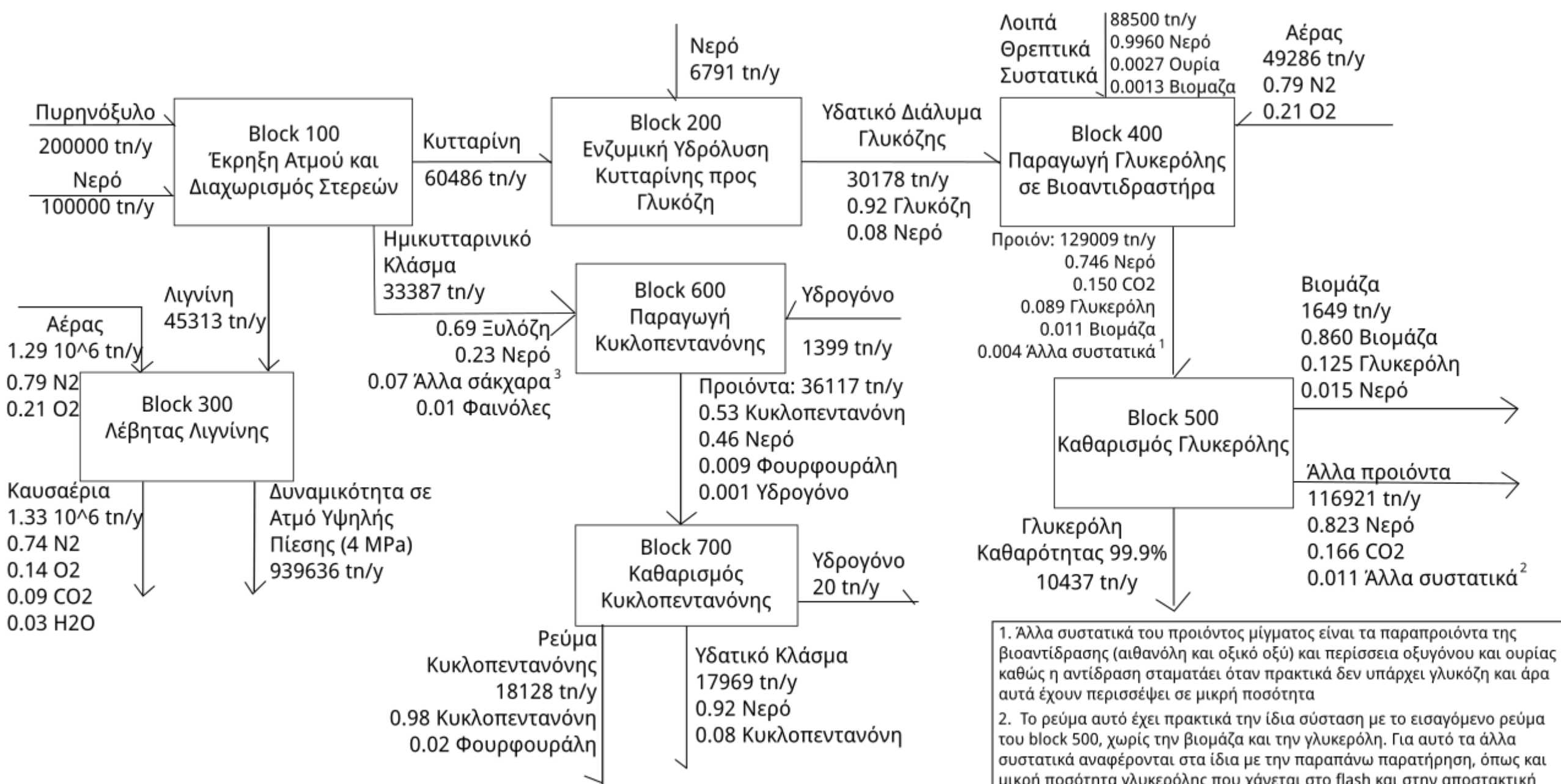
Γλυκερόλη:

- κέρδος 8.35 εκατομμύρια ευρώ τον χρόνο
- κόστος (ουρία και corn steep liquor): 327 χιλιάδες ευρώ
- οικονομικό δυναμικό: 8 εκατομμύρια ευρώ τον χρόνο

Κυκλοπεντανόνη:

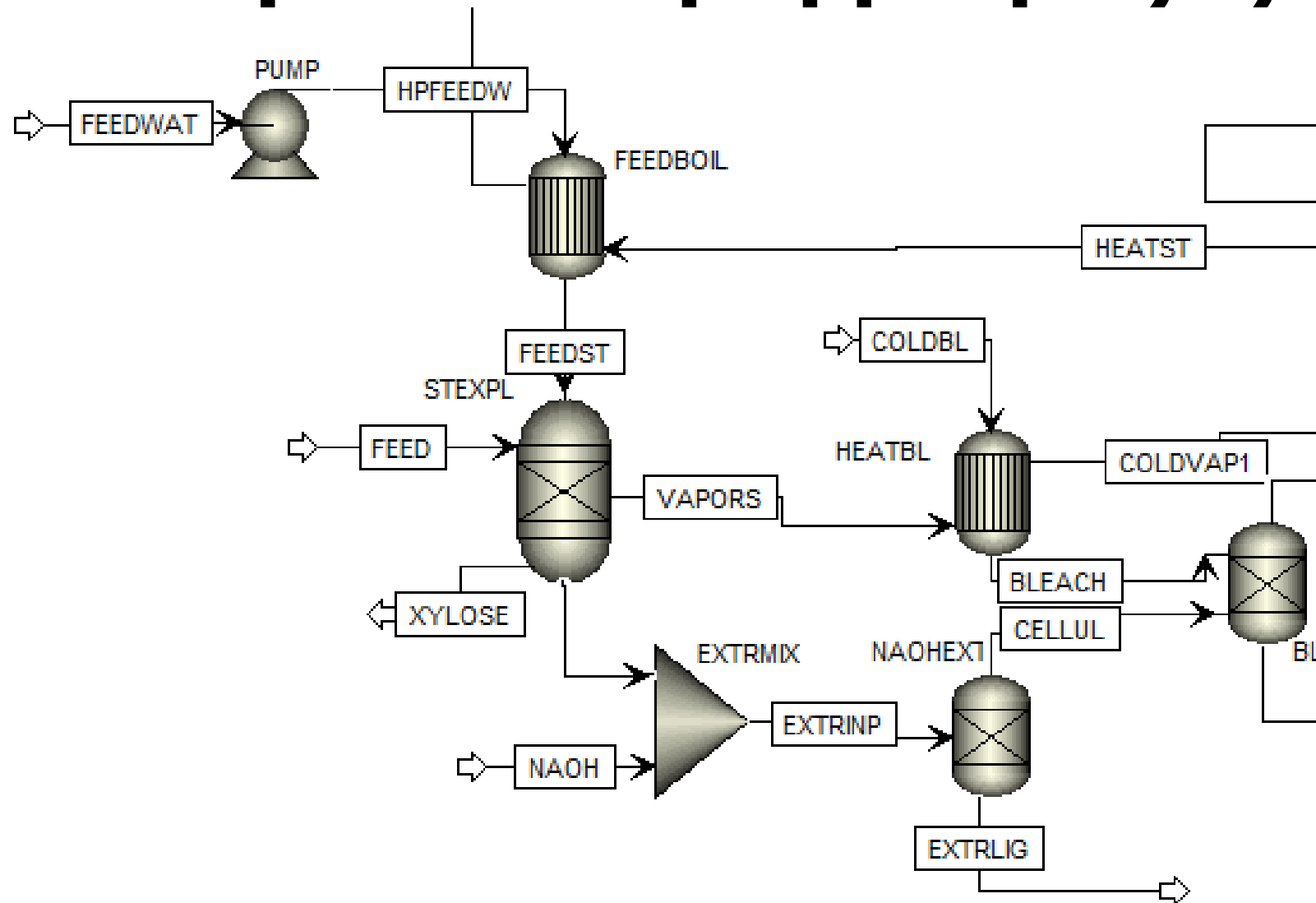
- κέρδος 92.8 εκατομμύρια το έτος
- κόστος υδρογόνου: 2.6 εκατομμύρια το έτος
- οικονομικό δυναμικό: 90.2 εκατομμύρια ευρώ το έτος

Οικονομικό Δυναμικό 98.2 εκατομμύρια ευρώ το χρόνο



1. Άλλα συστατικά του προϊόντος μίγματος είναι τα παραπροϊόντα της βιοαντίδρασης (αιθανόλη και οξικό οξύ) και περίσσεια οξυγόνου και ουρίας καθώς η αντίδραση σταματάει όταν πρακτικά δεν υπάρχει γλυκόζη και άρα αυτά έχουν περισσέψει σε μικρή ποσότητα
2. Το ρεύμα αυτό έχει πρακτικά την ίδια σύσταση με το εισαγόμενο ρεύμα του block 500, χωρίς την βιομάζα και την γλυκερόλη. Για αυτό τα άλλα συστατικά αναφέρονται στα ίδια με την παραπάνω παρατήρηση, όπως και μικρή ποσότητα γλυκερόλης που χάνεται στο flash και στην αποστακτική
3. Βασικά σάκχαρα της ημικυτταρίνης πέρα από την Ξυλόζη, που είναι το βασικότερο αποτελούν τα: Αραβινόζη, Μανόζη, Γλυκόζη και Γαλακτόζη. Βέβαια, στην προσομοίωση των blocks 600, 700 αυτές οι ενώσεις καθώς και οι φαινόλες αγνοήθηκαν σε πρώτη φάση για ευκολότερη προσομοίωση

Block 100 – Έκρηξη ατμού και κλασματοποίηση βιομάζας



Σχεδιαστικές Επιλογές

Επιλογή συνθηκών για καλύτερη ανάκτηση των επιθυμητών ενώσεων:

- Ατμός: 232°C, 26 bar

Επιλογή διαχωρισμών κυτταρίνης και λιγνίνης:

- Εκχύλιση με υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου
 - Κλασσική τεχνική διαχωρισμού των ενώσεων
- Bleaching με NaClO_2
 - Απομάκρυνση όλης της ποσότητας λιγνίνης για μεγαλύτερη παραγωγή γλυκόζης

Αποτελέσματα Steam Explosion

Ένωση	Ποσότητα (tn/y)	Yield
Σύνολο	300000	1
Κυτταρίνη	60486	0.202
Λιγνίνη	45314	0.151
Ξυλόζη	23307	0.078
Άλλα σάκχαρα	2887	0.009
Φαινόλες	1285	0.004
Νερό	138548	0.462
CO ₂	27385	0.091
N ₂	788	0.003

Προσομοίωση στο Aspen

Μοντέλο SRK
για μίγματα
σε υψηλές
πιέσεις



Μοντέλο
NTRL-HOC
στο bleaching
λόγω του
οξικού οξέος

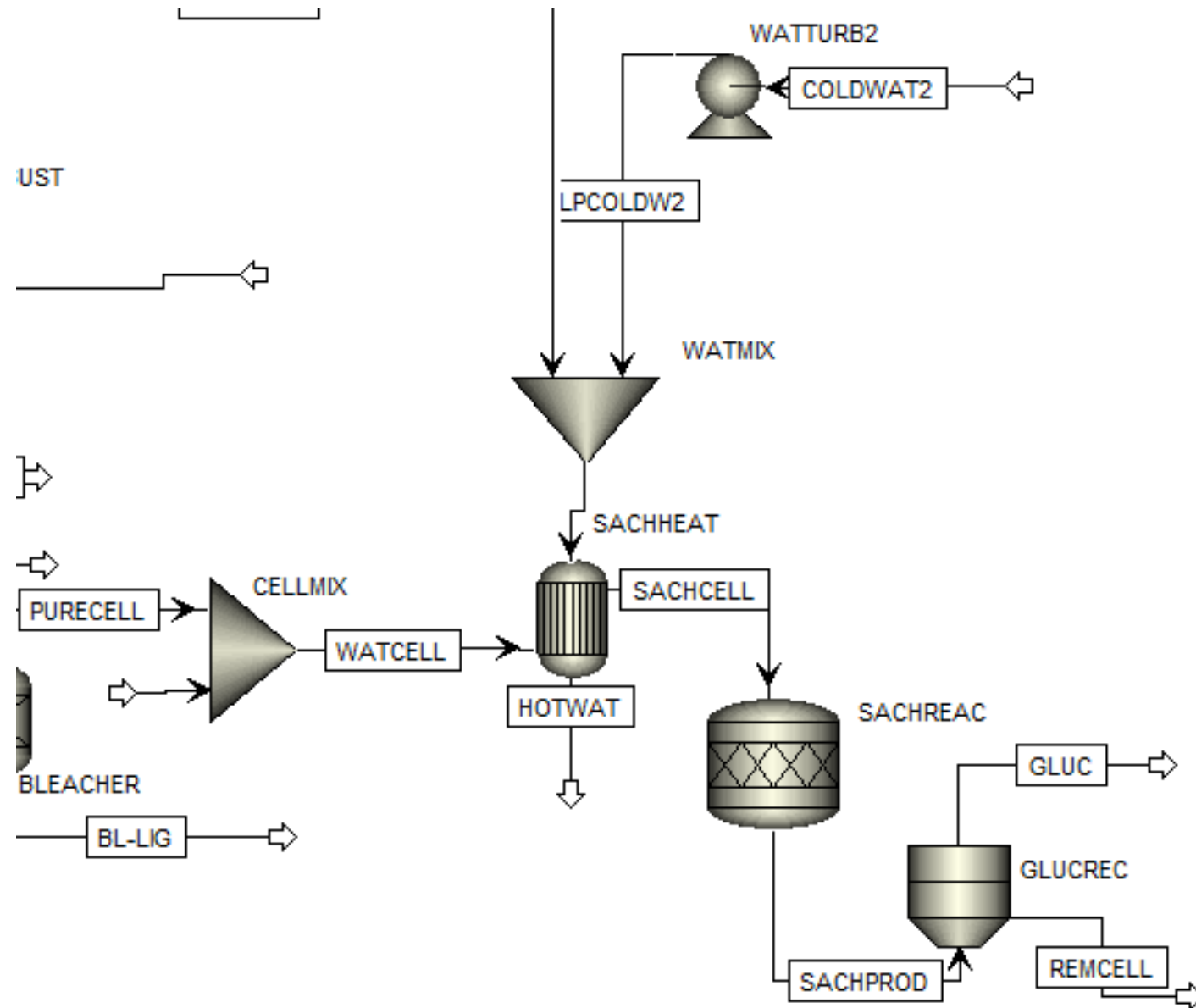


Το πυρηνόξυλο
ορίστηκε ως
non-
conventional
εφόσον είναι
γνωστά το
proximate και
ultimate analysis
του



Η κυτταρίνη και
η λιγνίνη
ορίστηκαν ως
conventional
solids με βάση
τους μοριακούς
τύπους $C_6H_{10}O_5$
και $C_{7.3}H_{13.9}O_{1.3}$

Block 200 – Παραγωγή γλυκερόλης



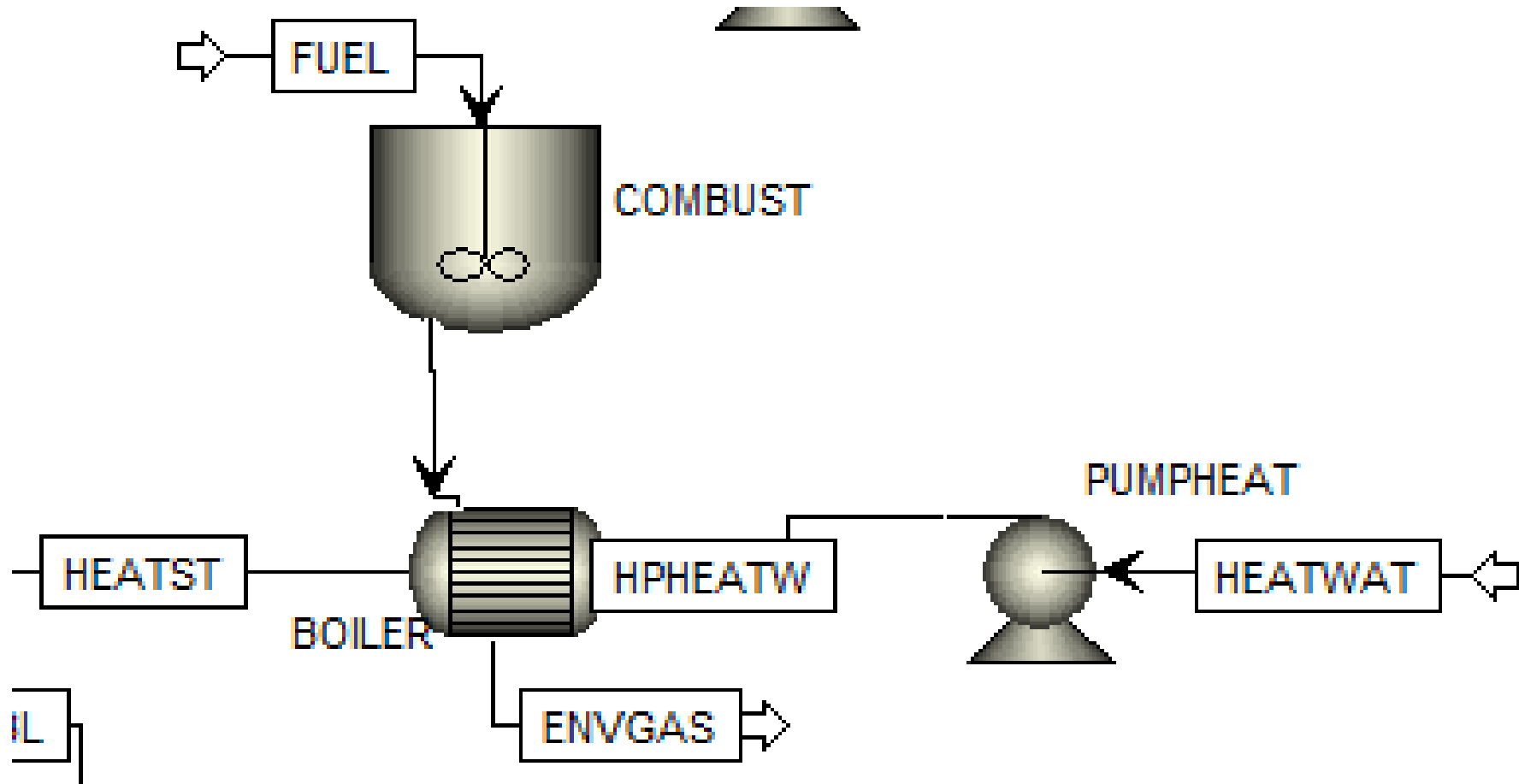
Σχεδιαστικές επιλογές

Συνθήκες: θερμοκρασία 50°C, ατμοσφαιρική πίεση

Επιλογή αντιδραστήρα: RStoic

- Στην πραγματικότητα θα επιλέγαμε CSTR με μεμβράνη για κατακράτηση ενζύμου αλλά στην προσομοίωση χρησιμοποιήσαμε Rstoic με μία απλοποιημένη στοιχειομετρία λόγω της περίπλοκης πραγματικής στοιχειομετρίας και κινητικής της αντίδρασης η οποία δεν είναι καθορισμένη
- Δεν χρησιμοποιήσαμε PFR γιατί θα απαιτούσε μεγάλη ποσότητα ενζύμου

Block 300 – Λέβητας Λιγνίνης



Σχεδιαστικές Επιλογές

Τύπος αντιδραστήρα: CSTR

- Συνηθίζεται σε καυστήρες και είναι απλός στην προσομοίωση
- Η θερμοκρασία λειτουργίας προκύπτει από την θερμογόνο δύναμη της λιγνίνης

Η περίσσεια αέρα για την καύση βρέθηκε από την βιβλιογραφία ως $\lambda=2.5$

Πίεση λειτουργίας λέβητα: 4 Mpa

- τυπική πίεση για ατμό υψηλής πίεσης

Αποτελέσματα

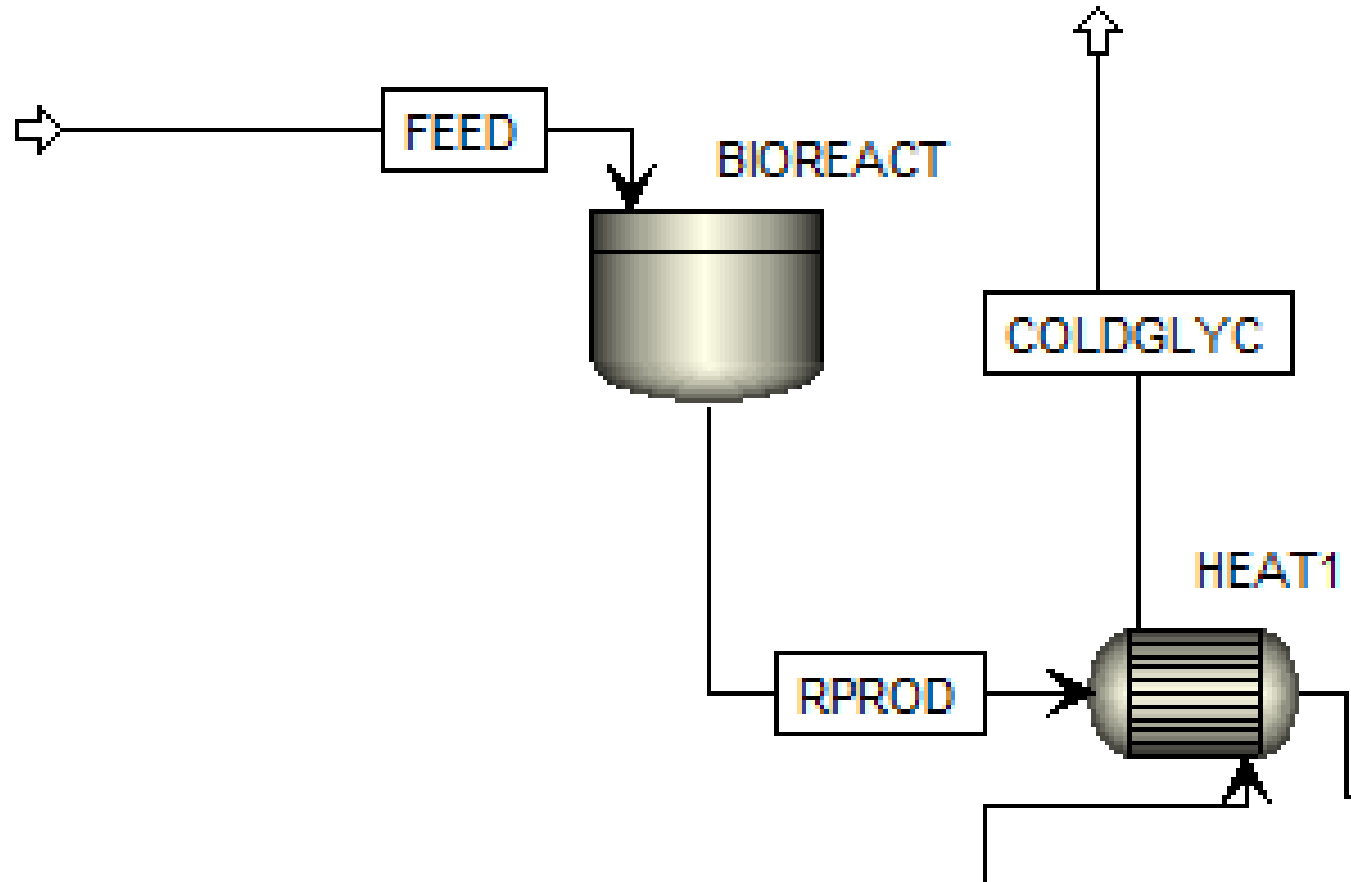


Τα καυσαέρια
εναλλάσσουν
θερμότητα με
νερό υψηλής
πίεσης

Ο ατμός παράγεται
σε συνθήκες
 $P=4\text{MPa}$, $T=259\text{ }^{\circ}\text{C}$
(υπέρθερμος
ατμός)

Τα καυσαέρια βγαίνουν
στους $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ καθώς δεν
χρειάζεται να ανησυχούμε
για συμπύκνωση θειικού
οξέος, αλλά είναι αρκετά
υψηλή θερμοκρασία ώστε να
είναι καλός ο ελκυσμός του
καυστήρα

Block 400- Παραγωγή Γλυκερόλης



Σχεδιαστικές Επιλογές

Τύπος αντιδραστήρα: RBatch

Δεν επιλέχτηκε αντιδραστήρας συνεχούς ροής:

- λόγω της αυτοκαταλυτικής φύσεως της αντίδρασης, δεν θέλουμε να φεύγει η βιομάζα αλλά να συσσωρεύεται στον αντιδραστήρα
- στην περίπτωση μόλυνσης πρέπει να σταματήσει τελείως η λειτουργία του αντιδραστήρα ενώ ο batch καθαρίζεται μετά από κάθε batch

Δεν επιλέχτηκε CSTR

- επειδή για να μην οδηγηθεί σε κατάσταση έκπλυσης θέλουμε όγκο τουλάχιστον τρεις φορές μεγαλύτερο από αυτό του batch

Δεν επιλέχτηκε PFR

- επειδή σε αερόβιες μικροβιακές καλλιέργειες θέλουμε καλή διασπορά του οξυγόνου το οποίο είναι δυσδιάλυτο στο νερό

Συνθήκες Λειτουργίας

- Οι βέλτιστες συνθήκες ανάπτυξης ενός μικροοργανισμού είναι αυστηρά καθορισμένες. Αυτές είναι:

συγκέντρωση
γλυκόζης
230-250 g/l

συγκέντρωση
ουρίας 2 g/l

η
συγκέντρωση
φωσφόρου
55-60 mg/l

pH μεταξύ 4-6

θερμοκρασία μεταξύ
29 και 33°C

Υπολογισμοί

Με βάση τα πειραματικά δεδομένα βρέθηκε η συνολική αντίδραση και η κινητική της, η οποία ακολουθεί το μοντέλο Monod

Αντίδραση:

- $1.22S + 0.24U + 2.89O_2 \rightarrow 0.45C_{1.48}H_{2.95}O_{0.048}N_{0.11} + G + 0.025E + 0.019Ac + 3.5CO_2 + 2.5H_2O$
- όπου S η γλυκόζη (υπόστρωμα), U η ουρία, G η γλυκερόλη, E η αιθανόλη και Ac το οξικό οξύ.

Κινητική αντίδρασης:

- οι σταθερές μ_{max} και K_s είναι υπολογισμένες σε μονάδες SI και οι συγκεντρώσεις σε g/l.

Προσομοίωση στο Aspen

Χρησιμοποιήθηκε το θερμοδυναμικό μοντέλο NRTL-HOC

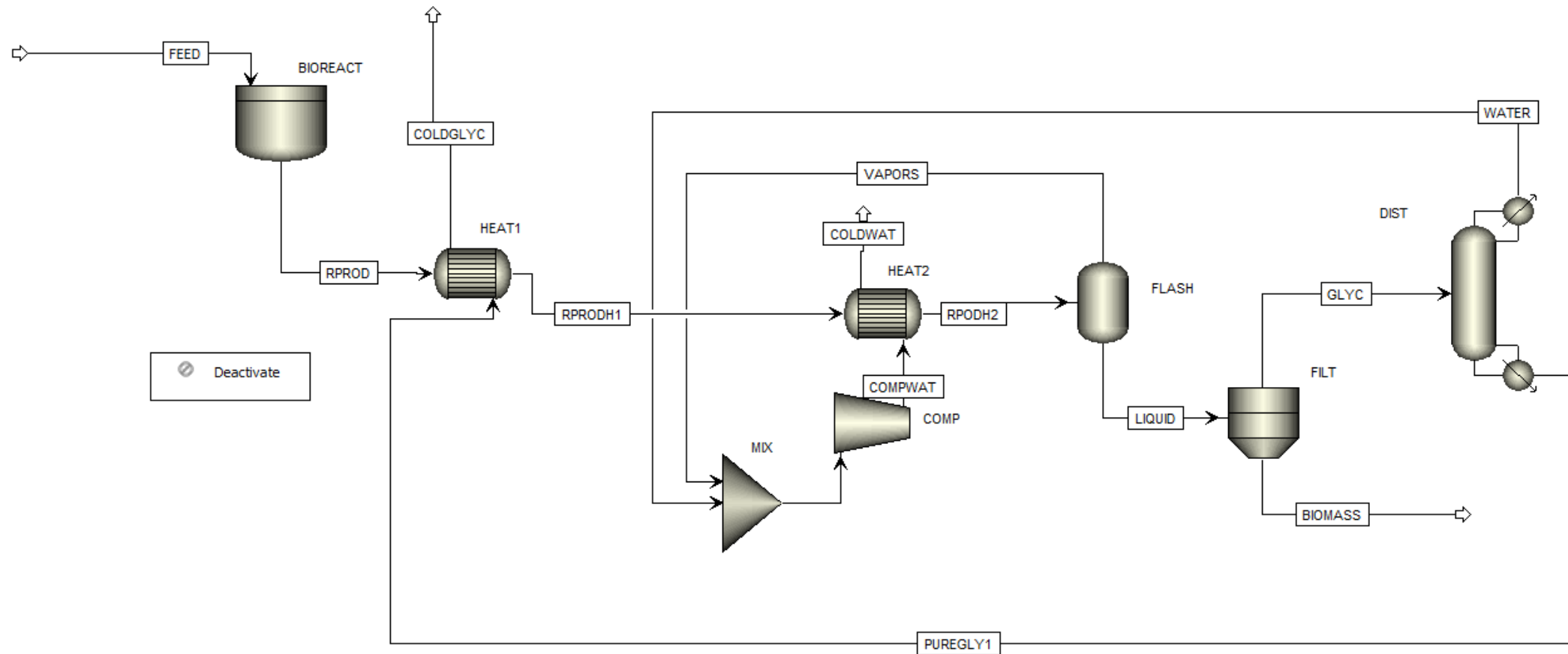
- Το μοντέλο NRTL είναι ένα από τα πιο σύνηθη μοντέλα συντελεστών ενεργότητας, το οποίο είναι κατάλληλο για χημικά συστήματα σε χαμηλή πίεση. Η τροποποίηση των Hayden O' Connell στο μοντέλο αυτό χρησιμοποιείται όταν υπάρχουν μικρά οργανικά οξέα στο διάλυμα.

Για την προσομοίωση του μοντέλου Monod

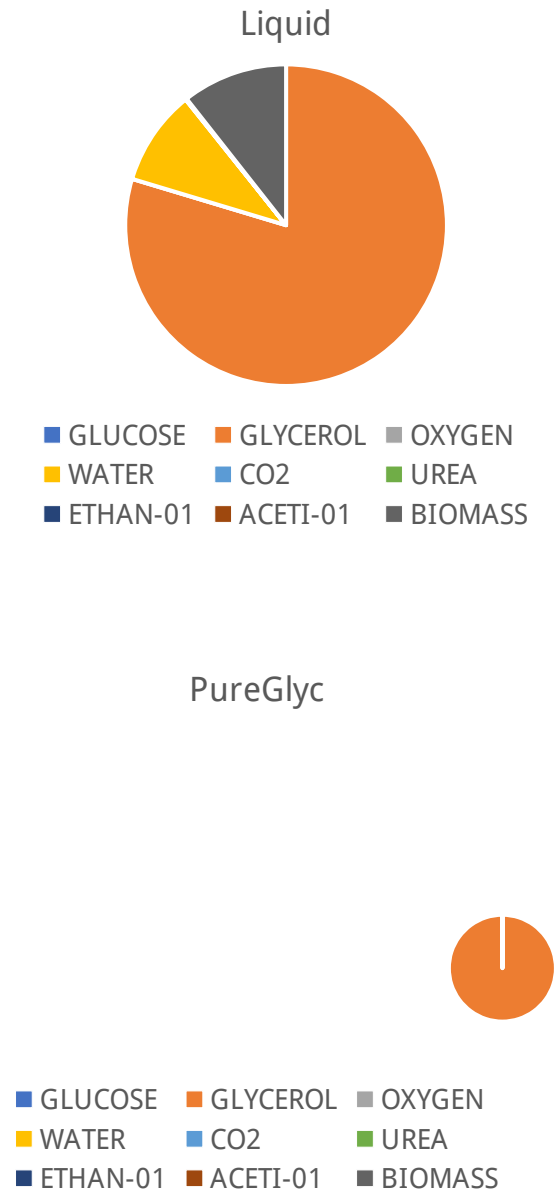
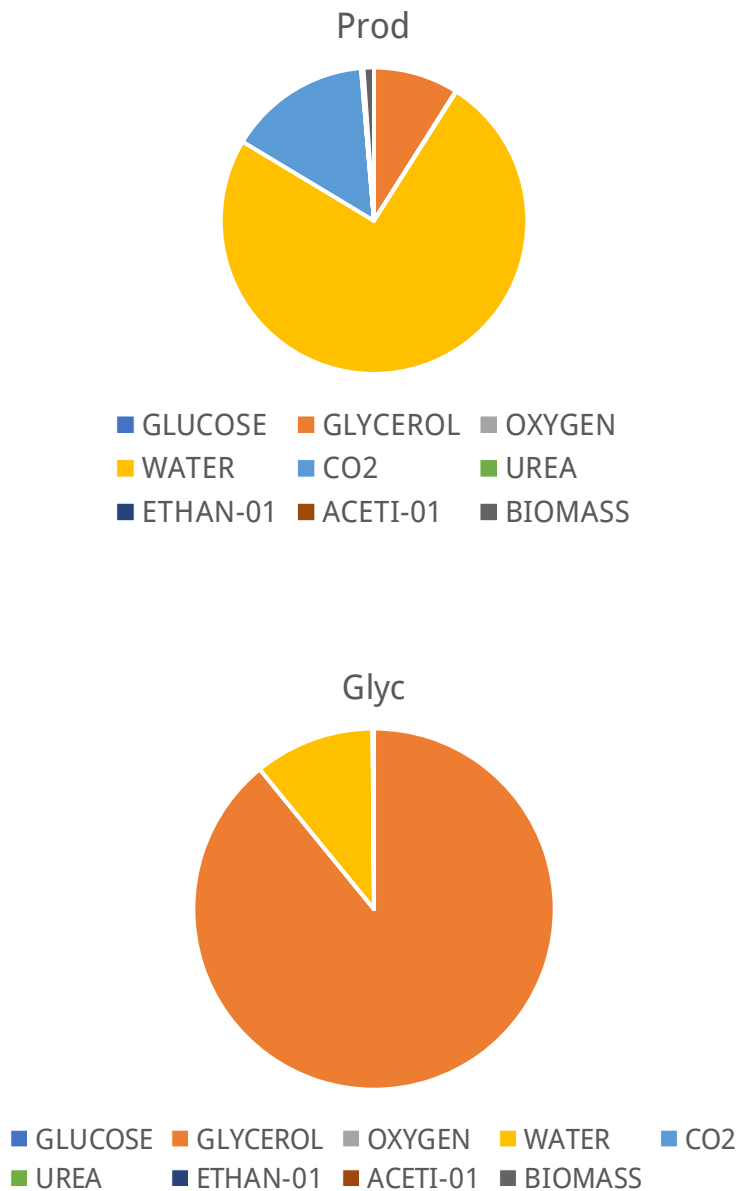
- Χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο LHHW με $k=1$, $E=0$, driving force τον αριθμητή του μοντέλου Monod και adsorption των παρανομαστή του

Επίσης, επιλέχθηκε το $[C_i]$ basis στο μενού του driving force ως mass concentration για να έχουν οι συγκεντρώσεις τις σωστές μονάδες.

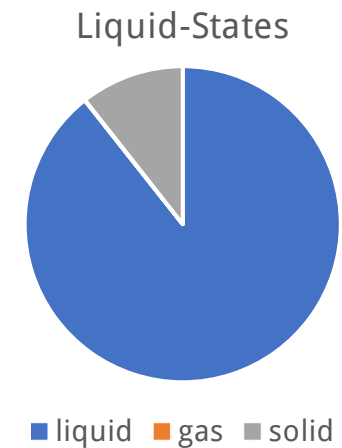
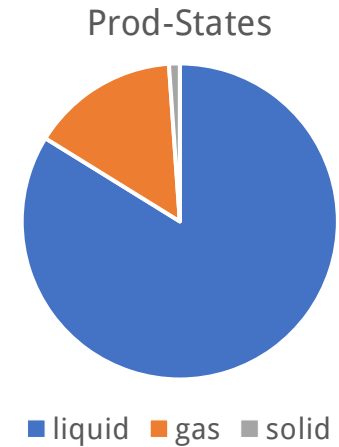
Block 500 - Καθαρισμός Γλυκερόλης



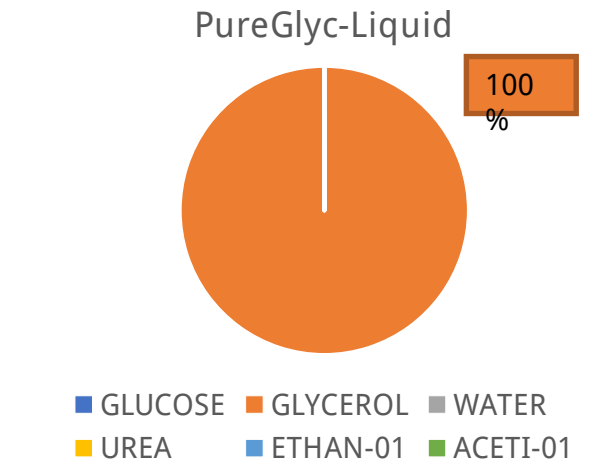
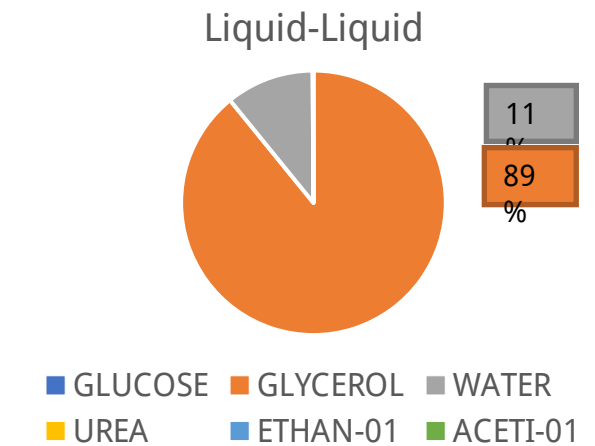
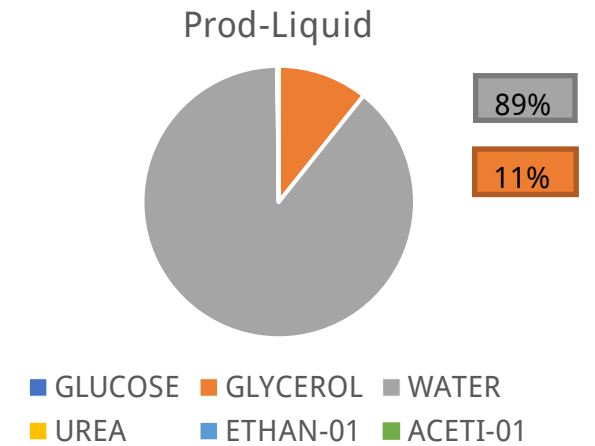
Διαγράμματα που
δείχνουν την
μεταβολή της
συγκέντρωσης των
συστατικών του
αρχικού ρεύματος
μετά από κάθε
διεργασία



Διάγραμμα που παρουσιάζονται οι μεταβολές στα ποσοστά των φάσεων από το ρεύμα εξόδου από τον βιοαντιδραστήρα ως το ρεύμα εξόδου του decanter, όπου μένει μόνο υγρή φάση



Διαγράμματα που
παρουσιάζουν την
αλλαγή της σύστασης της
υγρής φάσης του
ρεύματος



Σχεδιαστικές Επιλογές: Flash

- Τα υγρά συστατικά έχουν χαμηλά σημεία βρασμού κοντά στους 100-120 °C πέρα από την γλυκερόλη που έχει Σ.Β. στους 290°C
- Δεν υπάρχει λόγος να μεταβληθεί η πίεση λειτουργίας από την 1 atm
- Θερμοκρασία λειτουργίας: 140°C
 - επιτυγχάνεται μεγάλη απομάκρυνση νερού ενώ ταυτόχρονα δεν εξατμίζεται πολύ γλυκερόλη
- Το ρεύμα εισέρχεται προθερμασμένο στους 150°C, εφόσον σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες χάνεται μεγάλη ποσότητα γλυκερόλης, ενώ σε χαμηλότερες δεν απομακρύνεται αρκετό νερό που καθιστά την απόσταξη πολύ πιο ενεργοβόρα.

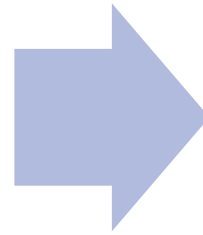
Σχεδιαστικές Επιλογές: Αποστακτική στήλη

- Αρχικά η στήλη προσομοιάστηκε με distwu και στη συνέχεια περάστηκαν τα αποτελέσματα σε radfrac. Ανακτάται το 90% της παραγόμενης προπανοτριόλης με καθαρότητα 99,99%.

ΜΕΓΕΘΟΣ	ΤΙΜΗ
Θερμοκρασία εισόδου	140 °C
Θερμοκρασία λειτουργίας	140 °C
Πίεση κορυφής	0.95 atm
Πίεση πυθμένα	1.05 atm
Βαθμίδες	6
Βαθμίδα Τροφοδοσίας	3
Λόγος Αναρροής	0.175
Λόγος αποστάγματος προς τροφοδοσία	0.366

Ενεργειακή ολοκλήρωση

Αρχικά το καθαρό ρεύμα γλυκερόλης που βγαίνει από τον πυθμένα της στήλης στους 288 °C, προθερμαίνει το ρεύμα εισόδου στο flash, για την ψύξη της γλυκερόλης στη κατάλληλη θερμοκρασία για την αποθήκευσή του χωρίς να αλλάζει όμως σημαντικά την θερμοκρασία του ψυχρού ρεύματος.

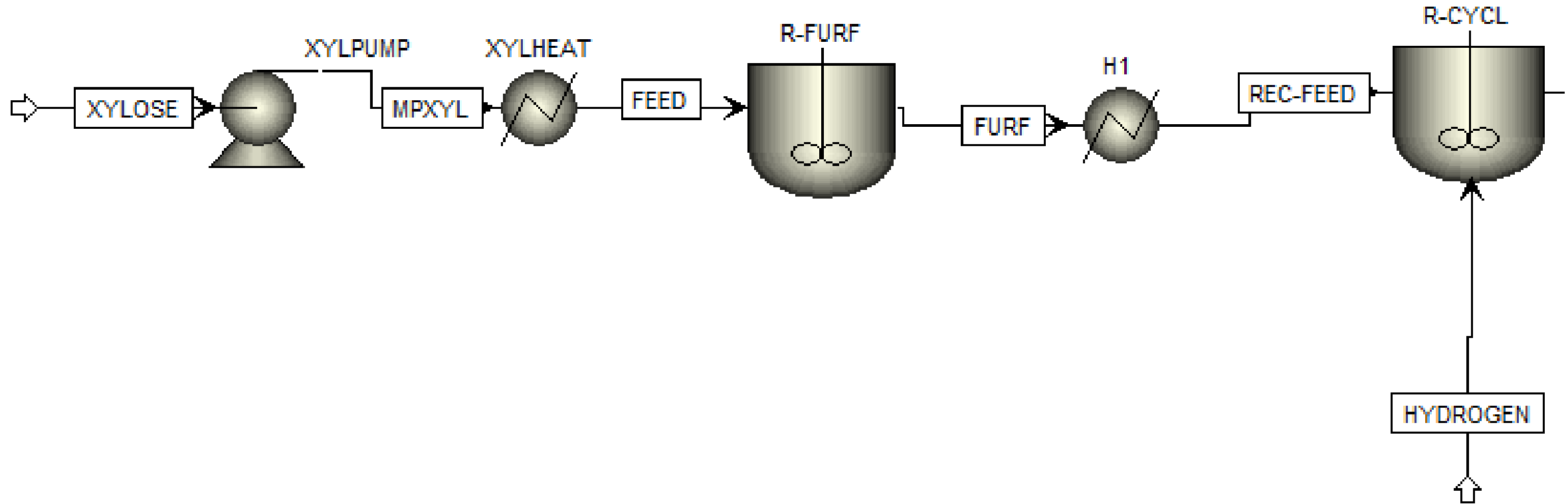


Στη συνέχεια το αέριο ρεύμα του flash και της αποστακτικής στήλης, που αποτελούνται κυρίως από νερό, συμπιέζεται και γίνεται ατμός χαμηλής πίεσης 2 atm και προθερμαίνει το ρεύμα για flash στους 150 °C

Θερμοδυναμικό Μοντέλο

- NRTL-HOC, για τους λόγους που αναφέρθηκαν στο block 400

Block 600 - Παραγωγή Κυκλοπεντανόνης με την Φουρφουράλη ως ενδιάμεσο προϊόν



Σχεδιαστικές Επιλογές Αντιδραστήρα R-FURF

Επιλέχτηκε: CSTR

- ✓ χρησιμοποιείται συχνά από τη βιβλιογραφία λόγω της απλότητας στον σχεδιασμό και την λειτουργία
- ✓ για να διασπαστεί μεγάλη ποσότητα ξυλόζης σε φουρφουράλη και νερό είναι απαραίτητο ο αντιδραστήρας να βρίσκεται σε μόνιμες συνθήκες με υψηλή θερμοκρασία, περίπου 200 με 250°C
- ✓ Σε αυτή τη θερμοκρασία η ξυλόζη βρίσκεται σε υγρή φάση, ενώ η φουρφουράλη και το νερό σε αέρια.
- ✓ μικρός χρόνος παραμονής και το προϊόν αφαιρείται αμέσως από την υγρή φάση, άρα αποφεύγονται αντιδράσεις απώλειας φουρφουράλης που μπορεί να συμβούν στην υγρή φάση και να μειώσουν την απόδοση της διεργασίας.

Δεν επιλέχτηκε:

PFR

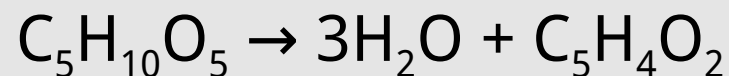
- × Δεν θα υπήρχε καλός έλεγχος της θερμοκρασίας κατά μήκος του αντιδραστήρα και η απόδοση της διεργασίας θα ήταν χαμηλότερη
- × Η συνεχής ανάδευση της ξυλόζης που λαμβάνει χώρα στον αντιδραστήρα CSTR είναι απαραίτητη γιατί συμβάλλει στην μεταφορά θερμότητας και μάζας.

Batch

- × Μεγαλύτερος χρόνος παραμονής άρα θα μπορούσαν να υπάρχουν απώλειες φουρφουράλης στην υγρή φάση και δεν θα υπήρχε καλή μεταφοράς μάζας
- × Χαμηλές αποδόσεις και σπατάλη σημαντικών ποσών ενέργειας
- × Η τροφοδοσία ξυλόζης είναι πολύ μεγάλη και προτιμάται συνεχής ροή για διεργασίες μεγάλου μεγέθους.

Προσομοίωση στο Aspen

- Η αντίδραση προσομοιάστηκε με τον μηχανισμό Powerlaw



- Συνθήκες λειτουργίας αντιδραστήρα:
 - Πίεση 15.6 atm
 - Θερμοκρασία 242°C
- Το θερμοδυναμικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι το PRWS που βασίζεται στην καταστατική εξίσωση Peng-Robinson-Wong-Sandler
- Το μοντέλο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολικά και μη πολικά συστατικά, για υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις μέχρι 150 bar

Σχεδιαστικές επιλογές αντιδραστήρα R-CYCL

- Τύπος αντιδραστήρα: CSTR
 - Ο αντιδραστήρας λειτουργεί σε συνθήκες εξόδου οπότε η πίεση παραμένει σταθερή σε όλα τα στάδια
 - Το ρεύμα τροφοδοσίας που εισέρχεται στον αντιδραστήρα είναι μεγάλου μεγέθους (3.968 kg/hr) οπότε προτιμάται αντιδραστήρας συνεχής ροής αφού μπορεί να ελέγχεται καλύτερα ο χρόνος παραμονής, η θερμοκρασία και η πίεση ώστε το προϊόν να έχει σταθερή ποιότητα, σε σχέση με batch αντιδραστήρες
- Δεν επιλέχτηκε batch διότι ο χρόνος λειτουργίας θα ήταν μικρότερος από τον χρόνο που δεν θα λειτουργούσε, οπότε δεν θα συνέφερε πρακτικά και οικονομικά στην διεργασία

Προσομοίωση στο Aspen

Η αντίδραση προσομοιάστηκε με τον μηχανισμό Powerlaw:

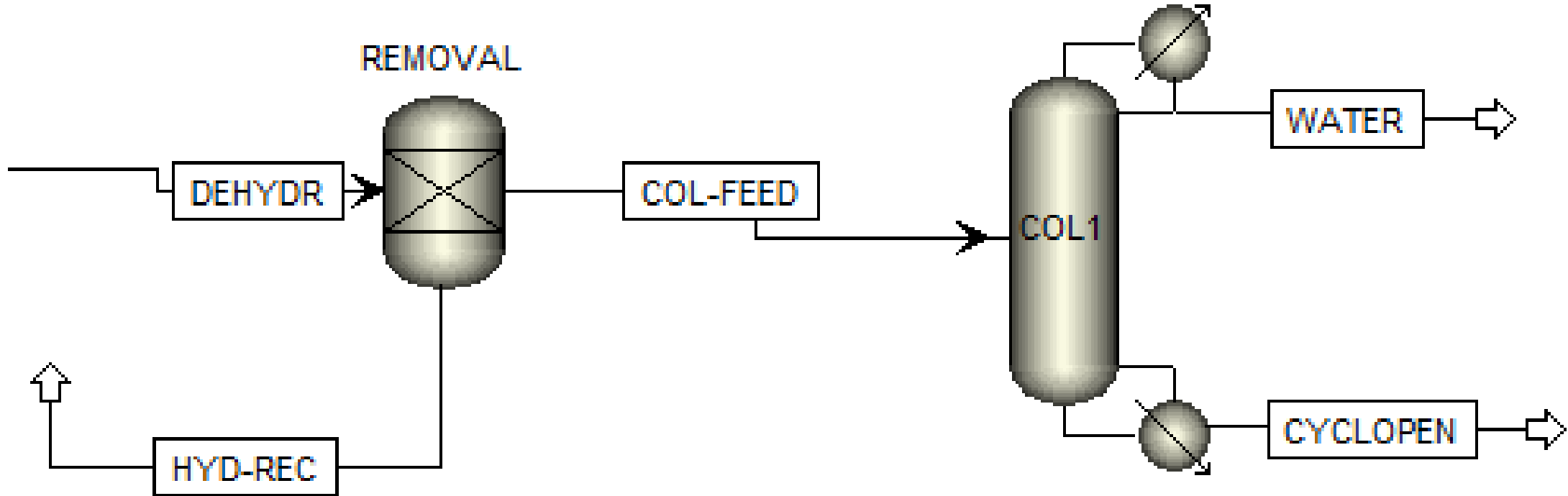


Συνθήκες λειτουργίας:

- Πίεση 4MPa
- Θερμοκρασία 160 °C

Το θερμοδυναμικό μοντέλο που επιλέχθηκε είναι το PRWS, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας.

Block 700 – Καθαρισμός Κυκλοπεντανόνης



Σχεδιαστικές Επιλογές

Για τον διαχωρισμό υδρογόνου χρησιμοποιήθηκε το Component Separator

- ο σκοπός είναι να διαχωριστεί το υδρογόνο από το μίγμα κυκλοπεντανόνης και να χρησιμοποιηθεί με ανακύκλωση στον αντιδραστήρα R-CYCL.
- Στην πράξη θα μπορούσε να ανακτηθεί όλη η ποσότητα του υδρογόνου με ένα flash , καθώς το υδρογόνο είναι ένα αέριο με πολύ χαμηλότερο σημείο βρασμού από ότι όλα τα υπόλοιπα συστατικά, όμως, δεν υπήρχε χρόνος για να δοκιμαστεί αυτό στο Aspen.

Για τον καθαρισμό της κυκλοπεντανόνης χρησιμοποιήθηκε αποστακτική στήλη DSTWU.

- Αυτή η αποστακτική στήλη είναι απλή και λειτουργεί με ένα ρεύμα τροφοδοσίας και δύο προϊόντα απόσταξης
- Θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί κάποια άλλη στήλη όπως η Distl ή η RadFrac, αλλά αυτές πραγματοποιούν πιο περίπλοκους υπολογισμούς και χρειάζονται περισσότερα δεδομένα
- Επιπλέον, δεν υπάρχει αζεότροπο στο ρεύμα, οπότε δεν χρειάζεται μία πιο αναλυτική επίλυση της στήλης με ένα μοντέλο όπως η στήλη RadFrac.

Προσομοίωση στο Aspen

Component Separator

- Θερμοδυναμικό μοντέλο Peng Robinson με κανόνες ανάμιξης Wong-Sandler (PRWS)
- Συνθήκες λειτουργίας separator: πίεση 40 bar, θερμοκρασία 160 °C
- Το μίγμα είναι διφασικό (υγρό-ατμός)

Αποστακτική Στήλη DSTWU

- ανακτάται κυκλοπεντανόνη καθαρότητας 98%

Μέγεθος	Τιμή
Ελάχιστος Λόγος Αναρροής	0.96
Πραγματικός Λόγος Αναρροής	6.61
Ελάχιστος Αριθμός Βαθμίδων	49.39
Πραγματικός Αριθμός Βαθμίδων	55
Λόγος αποστάγματος προς τροφοδοσία	0.813
Βαθμίδα τροφοδοσίας	32

Προτάσεις

- Πρέπει να γίνει είναι μία ολοκληρωμένη οικονομική ανάλυση της διεργασίας, όπου θα κοστολογηθεί ο εξοπλισμός, οι βοηθητικές παροχές και η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται για την διεργασία έτσι ώστε να αξιολογηθεί καλύτερα η επένδυση
- Βελτιώσεις στις προσομοιώσεις:
 - Πρέπει στην προσομοίωση της κυκλοπεντανόνης (block 600) να οριστεί το πραγματικό ρεύμα ξυλόζης, το οποίο έχει ορισμένες ακαθαρσίες οι οποίες θα δυσχεραίνουν τους διαχωρισμούς της διεργασίας
 - Οι εναλλάκτες αυτού του block πρέπει να προσομοιωθούν με χρήση βοηθητικών παροχών και όχι μόνο με το απλό μοντέλο heater.

Προτάσεις: Βελτιώσεις στην διεργασία

- Πρέπει να γίνει μία ολοκληρωμένη ενεργειακή ολοκλήρωση της διεργασίας και να εκμεταλλευτούν όλα τα ψυχρά και θερμά ρεύματα που έχουμε διαθέσιμα.
- Όταν ληφθούν υπόψη οι βοηθητικές παροχές και η ηλεκτρική ενέργεια, μπορεί να χρησιμοποιηθεί το block 300 που περιέχει την καύση της λιγνίνης για την κάλυψη τους
 - Ο ατμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ένα κύκλο Rankine για ηλεκτροπαραγωγή και ταυτόχρονα να μπει στην διεργασία και μία μονάδα τηλεθέρμανσης για την καλύτερη εκμετάλλευση του
- Η κυκλοπεντανόνη που παράγεται έχει καθαρότητα 0.98, το οποίο πρέπει να βελτιωθεί, καθώς η κυκλοπεντανόνη που χρησιμοποιείται στο εμπόριο συνήθως έχει καθαρότητα 0.99
- Ο μικροοργανισμός που χρησιμοποιείται στην παραγωγή της γλυκερόλης έχει δύο σημαντικά παραπροϊόντα, την αιθανόλη και το οξικό οξύ, τα οποία παράγονται σε ποσότητες της τάξης των 140 tn/y. Μπορεί να εξεταστεί ο διαχωρισμός τους από το νερό αν συμφέρει οικονομικά



Σας ευχαριστούμε πολύ
για τον χρόνο σας!

Βιβλιογραφία (1)

- (1) 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 Ni₃P/\$\gamma\$-Al₂O₃ Catalyst. *Molecular catalysis* 2022, 522, 112239. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112239>.
- (2) Shen, T.; Hu, R.; Zhu, C.; Li, M.; Zhuang, W.; Tang, C.; Ying, H. Production of Cyclopentanone from Furfural over Ru/C with Al_{11.6}PO_{23.7} and Application in the Synthesis of Diesel Range Alkanes. *Rsc advances* 2018, 8 (66), 37993–38001. <https://doi.org/10.1039/C8RA08757A>.
- (3) Werpy, T.; Petersen, G. Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I – Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. 2004, DOE/GO-102004-101992, 15008859. <https://doi.org/10.2172/15008859>.
- (4) Leiva-Candia, D. E.; Pinzi, S.; Redel-Macías, M. D.; Koutinas, A.; Webb, C.; Dorado, M. P. The Potential for Agro-Industrial Waste Utilization Using Oleaginous Yeast for the Production of Biodiesel. *Fuel* 2014, 123, 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.054>.
- (5) Patel, A.; Arora, N.; Sartaj, K.; Pruthi, V.; Pruthi, P. A. Sustainable Biodiesel Production from Oleaginous Yeasts Utilizing Hydrolysates of Various Non-Edible Lignocellulosic Biomasses. *Renewable and sustainable energy reviews* 2016, 62, 836–855. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.014>.
- (6) Chintagunta, A.; Zuccaro, G.; Kumar, M.; Kumar, S.; Garlapati, V.; Postemsky, P.; Kumar, N.; Chandel, A.; Simal-Gandara, J. Biodiesel Production From Lignocellulosic Biomass Using Oleaginous Microbes: Prospects for Integrated Biofuel Production. *Frontiers in microbiology* 2021, 12. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.658284>.
- (7) Semkiv, M. V.; Ruchala, J.; Dmytruk, K. V.; Sibirny, A. A. 100 Years Later, What Is New in Glycerol Bioproduction? *Trends in biotechnology* 2020, 38 (8), 907–916. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2020.02.001>.
- (8) Wang, Z.; Zhuge, J.; Fang, H.; Prior, B. A. Glycerol Production by Microbial Fermentation: A Review. *Biotechnology advances* 2001, 19 (3), 201–223. [https://doi.org/10.1016/S0734-9750\(01\)00060-X](https://doi.org/10.1016/S0734-9750(01)00060-X).

Βιβλιογραφία (2)

- (9) Jin, H.; Fang, H.; Zhuge, J. By-Product Formation by a Novel Glycerol-Producing Yeast, *Candida Glycerinogenes*, with Different O₂ Supplies. *Biotechnology letters* 2003, 25 (4), 311–314. <https://doi.org/10.1023/A:1022349401575>.
- (10) Zhuge, J.; Fang, H.-Y.; Wang, Z.-X.; Chen, D.-Z.; Jin, H.-R.; Gu, H.-L. Glycerol Production by a Novel Osmotolerant Yeast *Candida Glycerinogenes*. *Applied microbiology and biotechnology* 2001, 55 (6), 686–692. <https://doi.org/10.1007/s002530100596>.
- (11) Domalski, E. S.; Jobe, T. L.; Milne, T. A. Thermodynamic Data for Biomass Conversion and Waste Incineration - NREL. 1987, 326.
- (12) Gonzalez, J. F.; Gonzalez-Garcia, C. M.; Ramiro, A.; Gonzalez, J.; Sabio, E.; Ganan, J.; Rodriguez, M. A. Combustion Optimisation of Biomass Residue Pellets for Domestic Heating with a Mural Boiler. *Biomass and bioenergy* 2004, 27 (2), 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.01.004>.
- (13) Fernandez-Bolanos, J.; Felizon, B.; Heredia, A.; Guillen, R.; Jimenez, A. Characterization of the Lignin Obtained by Alkaline Delignification and of the Cellulose Residue from Steam-Exploded Olive Stones. *Bioresource technology* 1999, 68 (2), 121–132. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(98\)00134-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00134-5).
- (14) Koutsomitopoulou, A. F.; Bénézet, J. C.; Bergeret, A.; Papanicolaou, G. C. Preparation and Characterization of Olive Pit Powder as a Filler to PLA-matrix Bio-Composites. *Powder technology* 2014, 255, 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.10.047>.
- (15) Fernandez-Bolanos, J.; Felizon, B.; Heredia, A.; Rodriguez, R.; Guillen, R.; Jimenez, A. Steam-Explosion of Olive Stones: Hemicellulose Solubilization and Enhancement of Enzymatic Hydrolysis of Cellulose. *Bioresource technology* 2001, 79 (1), 53–61. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00015-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00015-3).

Βιβλιογραφία (3)

- (16) Roy, A. K.; Bag, S. C.; Sardar, D.; Sen, S. K. Infrared Spectra of Jute Stick Bleached with Sodium Chlorite and Hydrogen Peroxide. *Journal of applied polymer science* 1991, 43 (12), 2187–2192. <https://doi.org/10.1002/app.1991.070431205>.
- (17) Wooley, R. J.; Putsche, V. Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components. 1996, 36.
- (18) Farrokh, N. T.; Suopajarvi, H.; Sulasalmi, P.; Fabritius, T. A Thermogravimetric Analysis of Lignin Char Combustion. *Energy procedia* 2019, 158, 1241–1248. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.413>.
- (19) 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 (4), 1152. <https://doi.org/10.3390/en14041152>.
- (20) Ershova, O.; Kanervo, J.; Hellsten, S.; Sixta, H. The Role of Xylulose as an Intermediate in Xylose Conversion to Furfural: Insights via Experiments and Kinetic Modelling. *Rsc advances* 2015, 5 (82), 66727–66737. <https://doi.org/10.1039/C5RA10855A>.
- (21) Papaioannou, M.; Kleijwegt, R. J. T.; van der Schaaf, J.; Neira d'Angelo, M. F. Furfural Production by Continuous Reactive Extraction in a Millireactor under the Taylor Flow Regime. *Industrial & engineering chemistry research* 2019, 58 (35), 16106–16115. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00604>.
- (22) Carrasco, F. Production of Furfural by Dilute-Acid Hydrolysis of Wood: Methods For Calculating Furfural Yield. *Wood and fiber science* 1993, 91–102.
- (23) Liggett, R. W.; Koffler, H. CORN STEEP LIQUOR IN MICROBIOLOGY. 12, 15.