



ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΣΠΟΥΔΩΝ



ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΚΑΙ ΔΙΟΙΚΗΣΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ : “ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ &
ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ”

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΑΠΟΡΡΙΠΤΟΜΕΝΗΣ
ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΟΥ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΥΨΗΛΗΣ
ΠΡΟΣΤΙΘΕΜΕΝΗΣ ΑΞΙΑΣ**

ΠΑΠΑΔΑΚΗ ΣΟΦΙΑ

ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΜΠΑΤΖΙΑΣ ΦΡΑΓΚΙΣΚΟΣ, Καθηγητής ΠΑ.ΠΕΙ.

ΚΟΥΚΙΟΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΣΙΔΗΡΑΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ, Επικ. καθηγητής ΠΑ.ΠΕΙ. (επιβλέπων)

ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2010

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Προσομοίωσης Βιομηχανικών Διεργασιών» του Τμήματος Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας του Οικονομικού Πανεπιστημίου Πειραιώς. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ανθρώπους, η βοήθεια των οποίων έδρασε καταλυτικά στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Πρώτα απ' όλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή κ. Φραγκίσκο Μπατζιά που με εμπιστεύθηκε και μου προσέφερε τη δυνατότητα ενασχόλησης μου στο παρόν εργαστήριο, καθώς και τον επίκουρο καθηγητή κ. Δημήτριο Σιδηρά ο οποίος μου έδωσε τη δυνατότητα να ασχοληθώ με ένα θέμα ιδιαίτερου ενδιαφέροντος και γόνιμου προβληματισμού στον τομέα της βέλτιστης αξιοποίησης απορριπτόμενης βιομάζας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Εμμανουήλ Κούκιο που στάθηκε συμπαράστατης καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της προσπάθειας. Εν συνεχεία, θα ήθελα να ευχαριστήσω την λέκτορα κα Χριστίνα Σιοντόρου για την αμέριστη συμπαράσταση και τις συμβουλές που μου έδωσε όλη αυτή την περίοδο συνεργασίας μας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους υποψήφιους διδάκτορες, μεταπτυχιακούς και προπτυχιακούς φοιτητές που εργάζονται στο εργαστήριο για το εξαιρετικό περιβάλλον γόνιμης συνεργασίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου και την οικογένεια μου, των οποίων η αμέριστη συμπαράσταση και ανιδιοτελής αγάπη με βοήθησε και με βοηθάει να εξελίσσομαι.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ολοένα αυξανόμενη ενεργειακή ζήτηση, η υψηλή τιμή του πετρελαίου, η εξάντληση των φυσικών πόρων και η ραγδαία υποβάθμιση του περιβάλλοντος, οδηγούν στην επιτακτική ανάγκη αναζήτησης νέων πηγών ενέργειας και πρώτων υλών για την παραγωγή καυσίμων και διαφόρων χημικών προϊόντων. Η παρούσα διπλωματική εργασία συνιστά μία μελέτη της όξινης υδρόλυσης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας με σκοπό τη μέγιστη δυνατή παραγωγή ολιγοσακχαριτών και ζυμώσιμων σακχάρων, τα οποία αποτελούν την πρώτη ύλη για την παραγωγή καυσίμων (αιθανόλη, υδρογόνο) και χημικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Στο πρώτο κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά η δομή και η χημική σύσταση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στις κυριότερες μεθόδους μετατροπής της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας (χημικές, βιοχημικές και θερμοχημικές μέθοδοι).

Εν συνεχεία, στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται αναλυτική περιγραφή της διεργασίας της υδρόλυσης. Δίνεται περισσότερη έμφαση στην περίπτωση της όξινης υδρόλυσης και της αυτοϋδρόλυσης, καθώς η όξινη υδρόλυση αποτελεί τη μέθοδο μετατροπής που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, για την αξιοποίηση του άχυρου κριθαριού.

Στο τέταρτο και πέμπτο κεφάλαιο περιγράφονται τα προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας που παράγονται μέσω της υδρόλυσης της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας, καθώς πραγματοποιείται και εκτενής αναφορά στα οφέλη που πηγάζουν μέσω της αξιοποίησης της απορριπτόμενης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας με τον τρόπο αυτό.

Στο έκτο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας. Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων παρατίθενται αναλυτικά στο κεφάλαιο επτά ενώ η εργασία κλείνει με τα συμπεράσματα και αντικείμενα συζήτησης στο κεφάλαιο οκτώ.

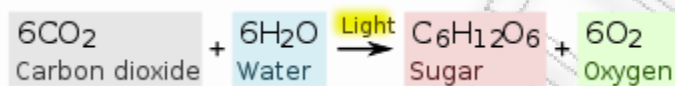
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Δομή και Χημική Σύσταση Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών	5
1.1 Γενικά	5
1.2 Κυτταρίνη	8
1.3 Ημικυτταρίνες	10
1.4 Λιγνίνη	12
1.5 Τέφρα και εκχυλίσματα	14
2. Μέθοδοι Μετατροπής Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών	15
2.1 Θερμοχημικές	15
2.2 Βιοχημικές	17
3. Υδρόλυση Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών	21
3.1 Αυτοϋδρόλυση	22
3.2 Όξινη Υδρόλυση	26
3.2.1 Μηχανισμοί όξινης υδρόλυσης	31
3.2.2 Κινητική όξινης υδρόλυσης	37
4. Προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας	44
5. Οφέλη από τη μετατροπή Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών	49
5.1 Περιβαλλοντικά οφέλη	49
5.2 Οικονομικά οφέλη	51
5.3 Στρατηγικά οφέλη και Διεθνής αγορά καυσίμων	52
6. Πειραματική Διαδικασία	53
6.1 Όξινη Υδρόλυση	54
6.2 Συμπληρωματική Υδρόλυση	56
6.3 Ποσοτική Σακχαροποίηση	58
6.4 Προσδιορισμός Σακχάρων	59
7. Παρουσίαση Αποτελεσμάτων- Συζήτηση	66
7.1 Πειραματικά δεδομένα όξινης υδρόλυσης	66
7.2 Προσομοίωση όξινης υδρόλυσης	102
7.2.1 Απλό μοντέλο (Μοντέλο 1)	111
7.2.2 Σύνθετο μοντέλο (Μοντέλο 2)	121
8. Συμπεράσματα - Προτάσεις	138
9. Βιβλιογραφία	140

1. ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

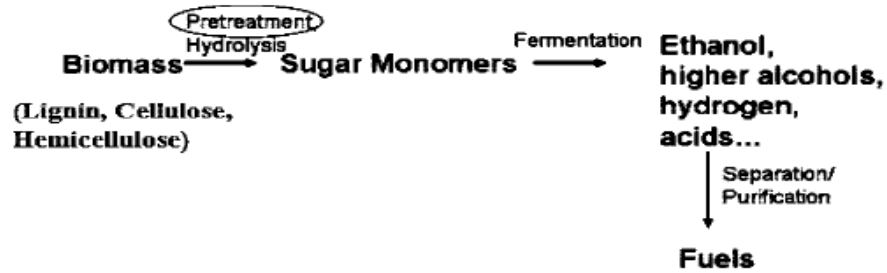
1.1 Γενικά

Ως λιγνοκυτταρινούχα ορίζονται τα οργανικά υλικά φυτικής προέλευσης που περιέχουν λιγνίνη, κυτταρίνη και ημικυτταρίνες ως βασικά συστατικά. Τα υλικά αυτά παράγονται από την φωτοσύνθεση (Κούκιος, 1977):



Με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης αποθηκεύεται η ηλιακή ενέργεια με τη μορφή της χημικής ενέργειας αφ' ενός και αφ' ετέρου παράγονται πολύπλοκες χημικές ενώσεις. Σημαντικό πεδίο έρευνας έχει αναπτυχθεί για την δημιουργία νέων τεχνολογιών μετατροπής των λιγνοκυτταρινούχων υλικών (βιομάζα) ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη εκμετάλλευση αυτής της χημικής ενέργειας και των χημικών ενώσεων. Οι τεχνολογίες αυτές προσανατολίζονται στην αποικοδόμηση των λιγνοκυτταρινούχων σε απλούστερα μόρια. Το τελικό προϊόν μπορεί να είναι αυτά τα απλά μόρια ή να επιχειρείται από αυτά σύνθεση πολυπλοκότερων μορίων. Η λογική αυτή κυριαρχεί είτε το ζητούμενο προϊόν είναι καύσιμο είτε κάποιο χημικό.

Στην κατηγορία της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας συμπεριλαμβάνονται υλικά όπως: τα γεωργικά και δασικά υπολείμματα, τμήματα των αστικών απορριμμάτων (χαρτί) και καλλιέργειες ποωδών και ξυλωδών φυτών (switchgrass, λεύκες). Τα υλικά αυτά βρίσκονται σε αφθονία και σε ανταγωνιστική τιμή συγκριτικά με το πετρέλαιο και για το λόγο αυτό μπορούν να αποτελέσουν μια αειφόρο πηγή παραγωγής οργανικών προϊόντων όπως: καύσιμα, χημικά, ένζυμα και πρόσθετα τροφίμων. Επιπλέον, η λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα μπορεί να παραχθεί σε περιοχές φτωχές σε ορυκτά καύσιμα με αποτέλεσμα να δημιουργήσει μία νέα διέξοδο παραγωγής καυσίμων και χημικών [Lynd L. et al 1991, Reddy N. et al 2005].



Σχήμα 1 Μέθοδοι προκατεργασίας λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας για αποδοτική υδρόλυση και παραγωγή βιοκαυσίμων

Η λιγνοκυτταρινούχος βιομάζα δομείται κυρίως από αλυσίδες κυτταρίνης, οι οποίες ενώνονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου. Αυτές οι μακριές ίνες κυτταρίνης μαζί με τις ημικυτταρίνες και τη λιγνίνη επιτρέπουν την ανάπτυξη των φυτών καθώς τα προστατεύουν από αντίξοες καιρικές συνθήκες και από την επίθεση μικροοργανισμών και ζωοφίων. Παραδοσιακά τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά χρησιμοποιούνται σαν ζωοτροφές, εδαφοβελτιωτικά και πρώτη ύλη για την παραγωγή χαρτιού. Παρόλα αυτά, η κυτταρίνη και οι ημικυτταρίνες αποτελούν το 40-50% και 20-30% αντίστοιχα του ξηρού βάρους των φυτών και είναι πολυσακχαρίτες που μπορούν να διασπαστούν σε σάκχαρα και να ζυμωθούν ή να μετατραπούν χημικά σε υψηλής αξίας καύσιμα και χημικά. Τέτοιου είδους σάκχαρα έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή αιθανόλης και άλλων προϊόντων κατά των δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο (διεργασία Scholler) και στην ανάπτυξη ελεγχόμενων οικονομιών όπως η πρώην Σοβιετική Ένωση. Τις τελευταίες δεκαετίες οι έρευνες έχουν εμβαθύνει στη βιολογική μετατροπή της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας με σκοπό να την καταστήσουν οικονομικά ανταγωνιστική για την παραγωγή καυσίμων και χημικών γεγονός που αποτελεί σημαντικό στρατηγικό, περιβαλλοντικό και οικονομικό πλεονέκτημα [Wyman, 1999].

Τα κύρια συστατικά των λιγνοκυτταρινούχων υλικών είναι:

1. Κυτταρίνη
2. Ημικυτταρίνες
3. Λιγνίνη
4. Εκχυλίσμα
5. Τέφρα

Η περιεκτικότητα σε αυτά τα συστατικά ποικίλλει ανάλογα με το είδος του φυτού (πίνακας 1). Επίσης, στο ίδιο το φυτό η περιεκτικότητα των παραπάνω μεταβάλλεται από το ένα τμήμα του στο άλλο

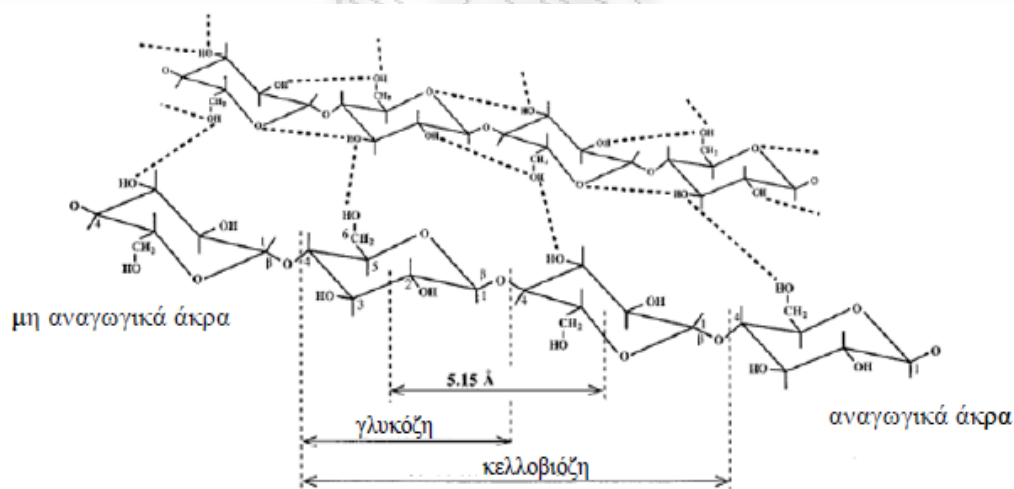
Πίνακας 1 Κύρια συστατικά διαφόρων ειδών απορριπτόμενης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας

Lignocellulosic residues	Lignin (%)	Hemicellulose (%)	Cellulose (%)	Ash (%)
Hardwood stems	18–25	24–40	40–55	NA
Softwood stems	25–35	25–35	45–50	NA
Nut shells	30–40	25–30	25–30	NA
Corn cobs	15	35	45	1.36
Paper	0–15	0	85–99	1.1–3.9
Rice straw	18	24	32.1	NA
Sorted refuse	20	20	60	NA
Leaves	0	80–85	15–20	NA
Cotton seeds hairs	0	5–20	80–95	NA
Newspaper	18–30	25–40	40–55	8.8–1.8
Waste paper from chemical pulps	5–10	10–20	60–70	NA
Primary wastewater solids	24–29	NA	8–15	NA
Swine waste	NA	28	6	NA
Solid cattle manure	2.7–5.7	1.4–3.3	1.6–4.7	NA
Coastal Bermuda grass	6.4	35.7	25	NA
Switch grass	12.0	31.4	45	NA
S32 rye grass (early leaf)	2.7	15.8	21.3	NA
S32 rye grass (seed setting)	7.3	25.7	26.7	NA
Orchard grass (medium maturity)	4.7	40	32	NA
Grasses (average values for grasses)	10–30	25–50	25–40	1.5
Sugar cane bagasse	19–24	27–32	32–44	4.5–9
Wheat straw	16–21	26–32	29–35	NA
Barley straw	14–15	24–29	31–34	5–7
Oat straw	16–19	27–38	31–37	6–8
Rye straw	16–19	27–30	33–35	2–5
Bamboo	21–31	15–26	26–43	1.7–5
Grass Esparto	17–19	27–32	33–38	6–8
Grass Sabai	22.0	23.9	NA	6.0
Grass Elephant	23.9	24	22	6
Bast fiber Seed flax	23	25	47	5
Bast fiber Kenaf	15–19	22–23	31–39	2–5
Bast fiber Jute	21–26	18–21	45–53	0.5–2
Leaf Fiber Abaca (Manila)	8.8	17.3	60.8	1.1
Leaf Fiber Sisal (agave)	7–9	21–24	43–56	0.6–1.1
Leaf Fiber Henequen	13.1	4–8	77.6	0.6–1
Coffee pulp	18.8	46.3	35	8.2
Banana waste	14	14.8	13.2	11.4
Yuca waste	NA	NA	NA	4.2

NA = Not available.

1.2 Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη είναι ένα γραμμικό ομοπολυμερές αποτελούμενο από μονομερή D-γλυκόζης, συνδεδεμένα με β -1,4-γλυκοζιτικούς δεσμούς, με μέσο βαθμό πολυμερισμού από 100 έως 20000 [Zhang & Lynd, 2004b]. Για τη δημιουργία του β -1,4-γλυκοζιτικού δεσμού, δύο μονάδες γλυκόζης συνδέονται με ταυτόχρονη απομάκρυνση ενός μορίου νερού μεταξύ των υδροξυλίων των ανθράκων 1 και 4, αντίστοιχα. Κάθε μονομερές γλυκόζης (δακτύλιος γλυκοπυρανόζης) περιστρέφεται γύρω από τον β -1,4-γλυκοζιτικό δεσμό κατά 180° ως προς το γειτονικό του μονομερές, με αποτέλεσμα η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα της κυτταρίνης να είναι ο δισακχαρίτης της κελλοβιόζης και όχι η γλυκόζη. Η διαμόρφωση αυτή σε συνδυασμό με τους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ: α) του ατόμου του οξυγόνου από το ένα μονομερές της γλυκόζης και του ατόμου του υδρογόνου από το υδροξύλιο του C₃ του γειτονικού μονομερούς της γλυκόζης, και β) των υδροξυλίων του C₂ του ενός μονομερούς και C₆ του γειτονικού μονομερούς, προσδίδει στην αλυσίδα της κυτταρίνης εξαιρετική αντοχή και σταθερότητα (Σχήμα 2).

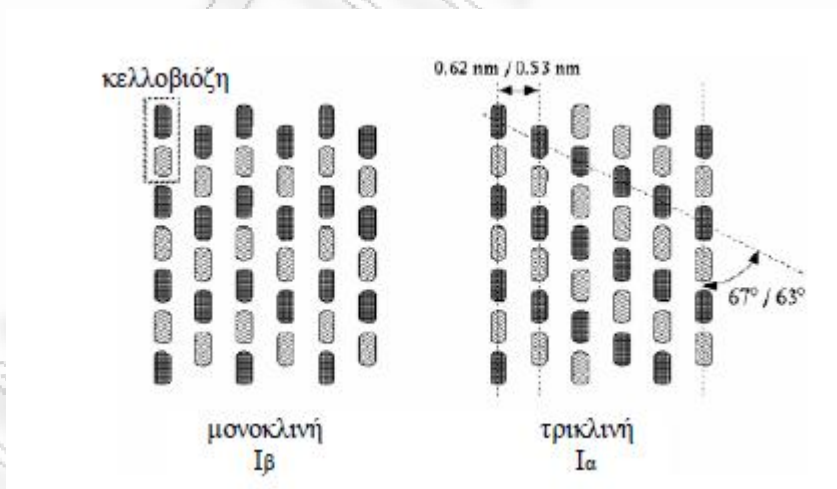


Σχήμα 2 Μοριακή δομή κυτταρίνης

Η κυτταρίνη έχει ταυτόχρονα υδρόφιλο (λόγω των $-OH$ που προεξέχουν από το δακτύλιο της γλυκοπυρανόζης) και υδρόφοβο (λόγω του δακτυλίου της γλυκοπυρανόζης) χαρακτήρα. Οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των δακτυλίων είτε μέσα στην ίδια την αλυσίδα, είτε μεταξύ γειτονικών αλυσίδων, καθώς

και οι δεσμοί Van der Waals μεταξύ γειτονικών αλυσίδων, οδηγούν στο σχηματισμό συσσωματωμάτων από αλυσίδες κυτταρίνης. Ο βαθμός οργάνωσης στο εσωτερικό μιας αλυσίδας και μεταξύ γειτονικών αλυσίδων κυμαίνεται από περιοχές με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, σε περιοχές άμορφες, όπου κυριαρχεί η αταξία. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το ποσοστό της κρυσταλλικής περιοχής της κυτταρίνης κυμαίνεται από 50% έως 90% [Fan & Lee, 1983]. Η ανθεκτικότητα της κυτταρίνης στην ενζυμική υδρόλυση οφείλεται στο μεγάλο βαθμό κρυσταλλικότητας της και στις προσμίξεις της με λιγνίνη και ημικυτταρίνη [Zhang & Lynd, 2004b; Demain et al., 2005]. Συνεπώς, όσο μεγαλύτερη είναι η αναλογία των κρυσταλλικών περιοχών προς τις άμορφες περιοχές της κυτταρίνης, τόσο μεγαλύτερη αναμένεται να είναι η ανθεκτικότητα της στην ενζυμική προσβολή.

Στη φύση η κυτταρίνη, γνωστή ως κυτταρίνη I, διακρίνεται σε δυο κρυσταλλικές δομές, την τρικλινή κυτταρίνη I_{α} και τη μονοκλινή κυτταρίνη I_{β} , οι οποίες διαφέρουν ως προς την κρυσταλλική δομή και τους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των γειτονικών αλυσίδων (Σχήμα 4.3). Η δομή I_{β} είναι πιο σταθερή από τη δομή I_{α} , η οποία έχει χαρακτηριστεί ως πιο ευάλωτη στην ενζυμική υδρόλυση [Atala & Vanderhalt, 1984; Hayashi et al., 1997].



Σχήμα 3 Μονοκλινή I_{β} και τρικλινή I_{α} δομή κυτταρίνης

1.3 Ημικυτταρίνες

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.

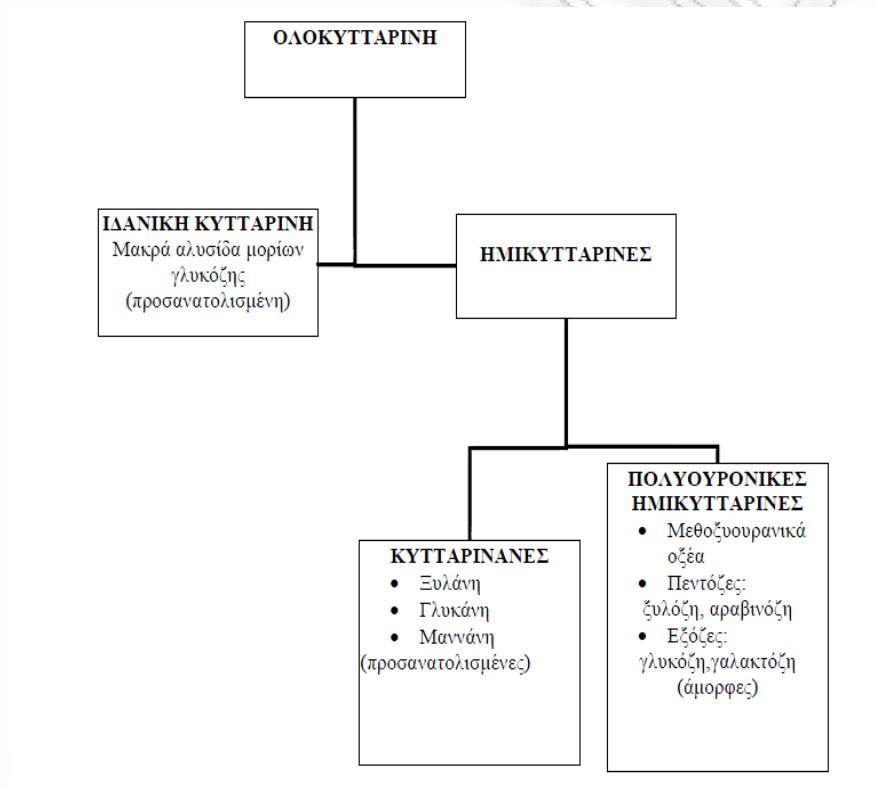
Οι ημικυτταρίνες διαιρούνται σε δυο κατηγορίες τις κελλουλοζάνες και τις πολυουρονικές κυτταρίνες, διάκριση σημαντική για την εξήγηση φαινομένων που παρουσιάζονται στην όξινη υδρόλυση.

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

Οι πολυουρανικές κυτταρίνες είναι ευδιάλυτες 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 [Κούκιος 1975].

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.



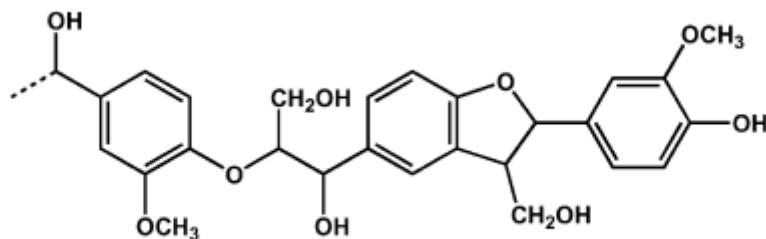
Σχήμα 4 Ταξινόμηση των υδατανθράκων του κυτταρικού τοιχώματος των φυτών

1.4 Λιγνίνη

Η λιγνίνη 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, διαλύεται όμως σε διαλύματα βάσεων (ακόμα και ψυχρά), ενώ η σύνθεση της είναι συνάρτηση της προέλευσης της. Είναι μακρομόριο με βαθμό πολυμερισμού αρκετών εκατοντάδων και αποτελείται από δομικές μονάδες φαινυλοπροπανίου, όπου το φαινύλιο έχει άλλοτε τη μορφή γουαϊακόλης και άλλοτε συριγγόλης.

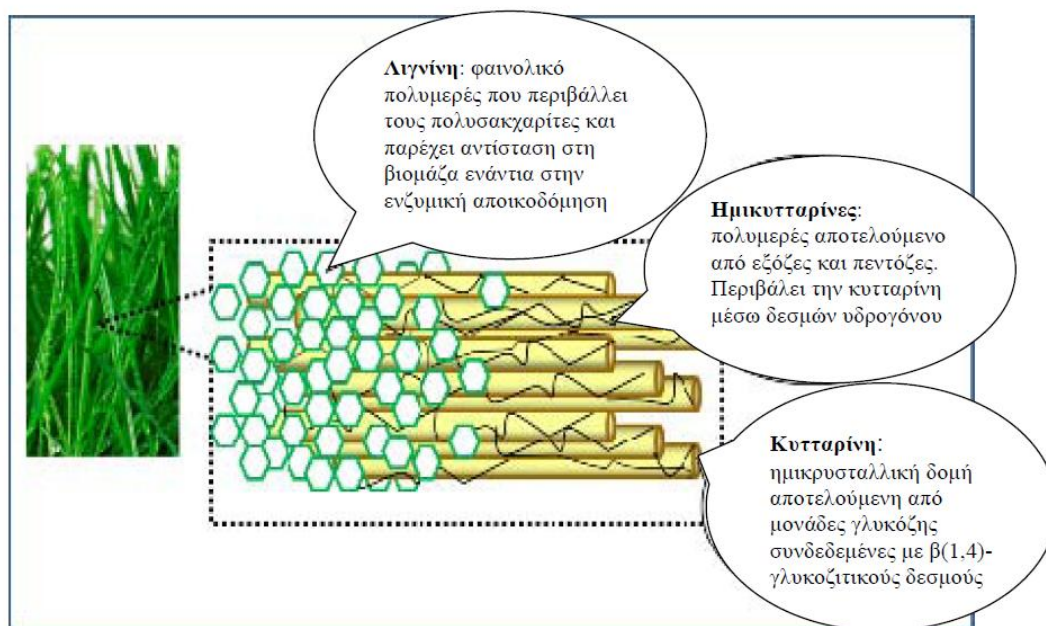
Ο αριθμός των ομάδων μεθοξυλίου είναι το βασικό χαρακτηριστικό της χημικής αυτής ουσίας και είναι το συνηθισμένο μέτρο καθαρότητας της. Ελάττωση του μετά από κάποια κατεργασία δείχνει σημαντική προσβολή του μορίου της λιγνίνης. Οι λιγνίνες των μαλακών και των σκληρών ξύλων είναι διαφορετικές. Στα πρώτα κυριαρχεί η μονάδα της γουαϊακόλης, ενώ στα δεύτερα η μονάδα της συριγγόλης. Εξ αιτίας του μεγάλου αριθμού θέσεων αντίδρασης στη γουαϊακόλη 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 ΜΒ, που αρχίζουν να δημιουργούν διασταυρώσεις και να συμπυκνώνονται, μειώνοντας την δραστηριότητα και την εμπορική αξία της λιγνίνης [Bets et al 1991, Saka 1993].



Σχήμα 5 Μοριακή δομή λιγνίνης

Η λιγνίνη συνδέεται τόσο με την κυτταρίνη, όσο και με τις ημικυτταρίνες, σχηματίζοντας ένα αδιαπέραστο φυσικό κάλυμμα στο κυτταρικό τοίχωμα των φυτικών οργανισμών. Με αυτό τον τρόπο παρέχει στο κυτταρικό τοίχωμα μηχανική υποστήριξη, αδιαπερατότητα, αντίσταση στις προσβολές από μικροοργανισμούς και παρεμποδίζει τις διάφορες βιολογικές και βιοχημικές δράσεις.



Σχήμα 6 Δομή λιγνοκυτταρινούχων υλικών

1.5 Τέφρα και Εκχυλίσμα

Η τέφρα (ash) περιλαμβάνει τα ανόργανα συστατικά των κυτταρινούχων υλικών. Η ποσότητα της τέφρας στο άχυρο είναι σημαντική σε σχέση με αυτήν του ξύλου, με συνέπεια την μερική απενεργοποίηση των οξέων κατά την όξινη υδρόλυση, από τα αλκαλικά ανόργανα συστατικά της. Το σημαντικότερο συστατικό της τέφρας είναι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2). Στην τέφρα του άχυρου σιταριού ευρίσκονται ανόργανα συστατικά όπως: κάλιο, ασβέστιο, μαγνήσιο, νάτριο, σίδηρος κ.ά. Ανάλυση της τέφρας αυτής έδωσε 67,5% SiO_2 , 13,6% K_2O , 5,8% CaO , 2,5% MgO , 0,6% Fe_2O_3 , και 4,8% P_2O_5 . Σε σχέση με το ξύλο, το άχυρο περιέχει μεγαλύτερα ποσά πυριτίου και καλίου, και μικρότερα ποσά θείου και φωσφόρου. Μέρος της τέφρας φαίνεται ενωμένο με τα καρβοξύλια των ουρονικών οξέων των ημικυτταρινών. Κατά την προϋδρόλυση με αραιά οξέα διαλύεται σημαντικό μέρος της τέφρας (κυρίως τα μη περιέχοντα διοξείδιο του πυριτίου συστατικά).

Όλα τα κυτταρινούχα υλικά περιέχουν ένα αριθμό οργανικών ουσιών οι οποίες μπορούν να εκχυλιστούν με οργανικούς διαλύτες ή εν μέρει ακόμη και με νερό. Αυτά είναι τα εκχυλίσμα συστατικά (extraneous components), και σ'αυτά ανήκουν αλειφατικές, αρωματικές και αλεικυκλικές ενώσεις, υδρογονάνθρακες, κετόνες, διάφορα οξέα, εστέρες και φαινολικές ενώσεις. Επιπλέον περιέχονται στερόλες, ταννίνες, αιθέρια έλαια, ρητίνες, χρωστικές, πρωτεΐνες, κηροί και μερικά αλκαλοειδή.

2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΟΥ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Οι μέθοδοι μετατροπής της απορριπτόμενης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας διακρίνονται βασικά σε δύο κατηγορίες:

1. Θερμοχημικές μέθοδοι
2. Βιοχημικές μέθοδοι

Κύριοι παράγοντες που καθορίζουν την καταλληλότερη μέθοδο είναι η σχέση C/N και η περιεχόμενη υγρασία της βιομάζας κατά την συλλογή. Οι θερμοχημικές προτιμούνται κυρίως για είδη βιομάζας με σχέση C/N > 30 και υγρασία <50% , ενώ οι βιοχημικές μέθοδοι εφαρμόζονται σε φυτικά είδη που χαρακτηρίζονται από λόγο C/N < 30 και παρουσιάζουν υψηλό ποσοστό υγρασίας άνω των 50%.

2.1 Θερμοχημικές Μέθοδοι

Οι θερμοχημικές τεχνολογίες μετατροπής περιλαμβάνουν την άμεση καύση, την αεριοποίηση, την πυρόλυση και την υγροποίηση. Οι διεργασίες αυτές είναι προτιμητέες όταν η πρώτη ύλη συνίσταται από λιγνοκυτταρινούχα υλικά με χαμηλή περιεκτικότητα σε νερό. Τα βασικότερα προϊόντα που λαμβάνονται είναι θερμότητα, ατμός, ηλεκτρισμός, ξυλάνθρακας, αέρια και υγρά καύσιμα (όπως μεθανόλη, υδρογονάνθρακες που προκύπτουν με καταλυτική σύνθεση από το αέριο κ.α.).

➤ *Καύση Βιομάζας*

Η καύση της βιομάζας συνίσταται στη θερμική της διάσπαση παρουσία οξυγόνου. Τα κύρια συστατικά της βιομάζας που αντιδρούν με το οξυγόνο είναι ο άνθρακας και το υδρογόνο. Σήμερα η απευθείας καύση είναι η πλέον διαδεδομένη τεχνολογία για τη μετατροπή της βιομάζας σε ενέργεια. Στις αναπτυσσόμενες χώρες χρησιμοποιείται ευρέως για μαγείρεμα και θέρμανση ενώ επιπρόσθετα στις ανεπτυγμένες χώρες χρησιμοποιείται για την παραγωγή θερμότητας ή/και ηλεκτρισμού. Οι κυριότερες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται είναι: αγροτικά παραπροϊόντα, ξύλο και δασικά υπολείμματα.

➤ *Αεριοποίηση*

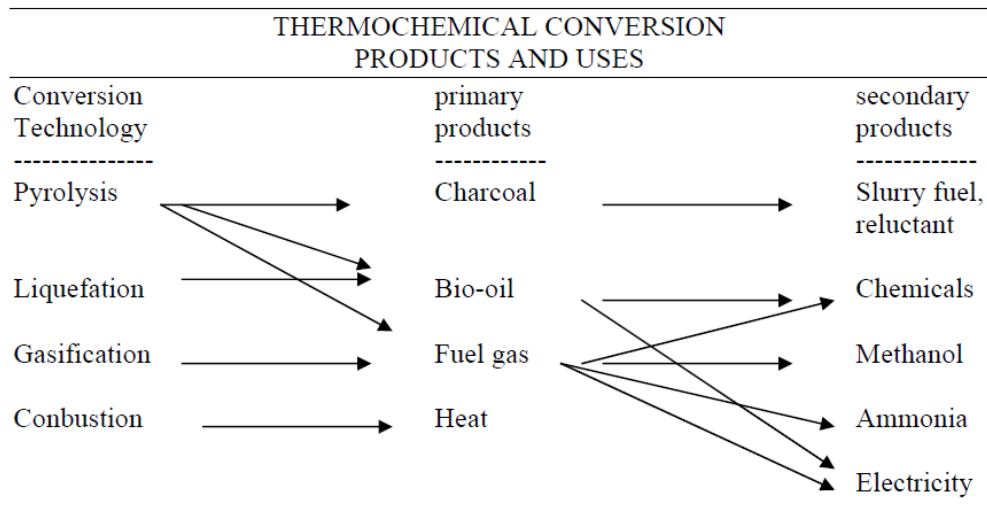
Η αεριοποίηση είναι η θερμική αποικοδόμηση της οργανικής ύλης (ξύλο, αγροτικά παραπροϊόντα, αστικά απορρίμματα κλπ.) παρουσία ελεγχόμενης ποσότητας αέρα ή οξυγόνου προς μείγμα αερίων σε θερμοκρασίες περί των 850 °C. Το καύσιμο αέριο που παράγεται στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί καθαρό οξυγόνο αποτελείται από υδρογόνο, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο και μικρές ποσότητες υδρογονανθράκων (αιθάνιο, αιθυλένιο, κλπ.).

➤ *Πυρόλυση*

Η πυρόλυση είναι η θερμική διάσπαση κατά προτίμηση βιομάζας με μικρό ποσοστό υγρασίας απουσία οξυγόνου. Η διαδικασία οδηγεί σε ένα μείγμα αερίων, υγρών και στερεών προϊόντων η αναλογία των οποίων ποικίλει ανάλογα με τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής στους κλιβάνους. Η ταχεία (flash) πυρόλυση κατά την οποία η πρώτη ύλη θερμαίνεται (απουσία οξυγόνου) ταχύτατα ώστε να διασπαστεί σε μείγμα αερίων και στερεών προϊόντων τα οποία στη συνέχεια ψύχονται και υγροποιούνται. Το τελικό προϊόν της αντίδρασης είναι ένα υγρό σκούρου καφέ χρώματος (βιοέλαιο – bio oil) του οποίου η θερμογόνος δύναμη είναι περίπου η μισή αυτής του πετρελαίου. Με την ίδια διεργασία, μπορούν να παραχθούν διάφορα προϊόντα όπως υγρή φαινόλη, κόλλες, μονωτικοί αφροί κ.α.

➤ *Υγροποίηση*

Τα στερεά λιγνοκυτταρινούχα υλικά κατά την κατεργασία τους υπό πίεση, παρουσία υδρογόνου και καταλύτη μετατρέπονται (με θέρμανση) σε υγρό που αποτελείται από έλαια και νερό. Έχει αποδειχθεί ότι η απόδοση της μεθόδου αυτής σε έλαια ευνοείται σημαντικά από την αρχική πίεση του υδρογόνου. Επιπλέον, στην περίπτωση που η βιομάζα πρώτα εκχυλίζεται με οργανικούς διαλύτες και μετά υγροποιείται, προκύπτουν ελαφρά και μέσου βάρους λάδια σχεδόν ελεύθερα από οξυγόνο [Koecker and Nelte, 1988].



Πηγή: Biomass, Green energy for Europe, EE.

Σχήμα 7 Θερμοχημική Μετατροπή Λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας

2.2 Βιοχημικές Μέθοδοι

Οι βιοχημικές μέθοδοι (ζύμωση και αναερόβια χώνευση) εφαρμόζονται κυρίως σε υποστρώματα που έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε νερό. Η ζύμωση χρησιμοποιείται για την παραγωγή κυρίως αιθανόλης αλλά και άλλων προϊόντων όπως το γαλακτικό οξύ. Οι κυριότερες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία της ζύμωσης είναι η γλυκόζη, το άμυλο, η μελάσσα, το τυρόγαλα κλπ. Η αναερόβια χώνευση χρησιμοποιείται για την παραγωγή μεθανίου από υγρά απόβλητα, κοπριά, σκουπίδια κλπ.

➤ Ζύμωση

Η σημαντικότερη ζύμωση που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενεργειακών προϊόντων από βιολογικές πρώτες ύλες είναι η αλκοολική ζύμωση κατά την οποία η γλυκόζη μετατρέπεται σε αιθανόλη με τη βοήθεια μικροοργανισμών (ζύμες) σε αναερόβιες συνθήκες. Η πρώτη ύλη που συνήθως χρησιμοποιείται είναι αμυλούχα και/ή κυτταρινούχα προϊόντα.

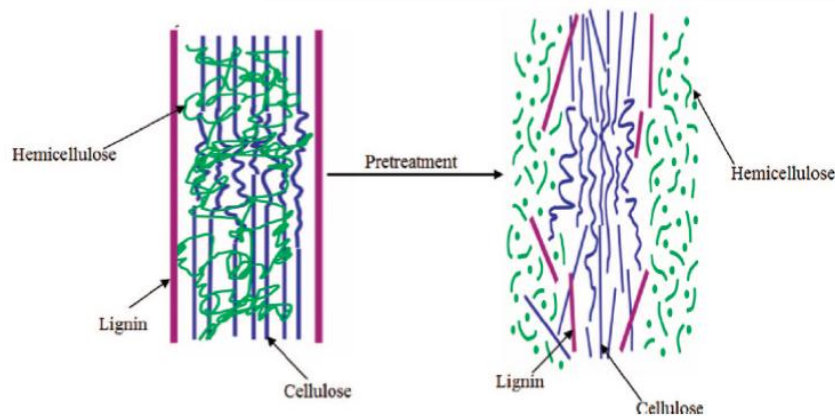
➤ *Αναερόβια Χώνευση*

Η διαδικασία συνίσταται στην αναερόβια αποικοδόμηση φυτικών υπολειμμάτων, ζωικών (κοπριά) και αστικών αποβλήτων. Κύριος σκοπός της αναερόβιας χώνευσης είναι η σταθεροποίηση του οργανικού υλικού με ταυτόχρονη μείωση των οσμών, της συγκέντρωσης των παθογόνων μικροοργανισμών και της μάζας του οργανικού υλικού που χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία. Το βιοαέριο που παράγεται αποτελείται σχεδόν εξ' ολοκλήρου από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα σε αναλογίες που ποικίλουν ανάλογα με την πρώτη ύλη και τη διεργασία που ακολουθείται. Η αναερόβια χώνευση του οργανικού υλικού οδηγεί και στο σχηματισμό ιλύος (ως παραπροϊόν) η οποία είναι πλούσια σε θρεπτικά στοιχεία και σε ιχνοστοιχεία και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως οργανικό λίπασμα. Από το βιοαέριο μπορεί να παραχθεί θερμική και ηλεκτρική ενέργεια.

Κλείνοντας, θα ήθελα να εστιάσουμε στο θέμα των προκατεργασιών, οι οποίες σκοπό έχουν να μεγιστοποιήσουν την απόδοση των διεργασιών μετατροπής των λιγνοκυτταρινούχων υλικών.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την μετατροπή της κυτταρίνης είναι το πορώδες του υλικού (προσβάσιμότητα επιφάνειας), η κρυσταλλικότητα των ινών της κυτταρίνης καθώς και η περιεκτικότητα σε λιγνίνη και ημικυτταρίνη [McMillan, 1994]. Μέθοδοι προεπεξεργασίας, που στοχεύουν στην απομάκρυνση της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης, στη μείωση της κρυσταλλικότητας των ινών της κυτταρίνης και στην αύξηση του πορώδους του υλικού, μπορούν να αυξήσουν σε σημαντικό βαθμό την απόδοση των προαναφερθέντων μεθόδων μετατροπής της κυτταρίνης.

Γενικά, οι μέθοδοι προεπεξεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών θα πρέπει: (α) να ενισχύουν το σχηματισμό των σακχάρων ή τη δυνατότητα του επακόλουθου σχηματισμού τους με περαιτέρω υδρόλυση, (β) να ελαχιστοποιούν την απώλεια των υδατανθράκων, (γ) να αποτρέπουν το σχηματισμό παραπροϊόντων που μπορούν να δράσουν παρεμποδιστικά για τις διεργασίες της ενζυμικής υδρόλυσης και της αναερόβιας χώνευσης και (δ) να είναι οικονομικά βιώσιμες [Sun & Cheng, 2002].



Σχήμα 8 Επίδραση προκατεργασιών στη δομή της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας

Οι μέθοδοι προεπεξεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών διακρίνονται σε φυσικές, φυσικοχημικές, χημικές και βιολογικές [Sun & Cheng, 2002]:

- i. *Φυσικές μέθοδοι προεπεξεργασίας*: μηχανικός τεμαχισμός και πυρόλυση.
- ii. *Φυσικοχημικές μέθοδοι προεπεξεργασίας*: εκτόνωση με ατμό, εκτόνωση με αμμωνία, εκτόνωση με CO₂.
- iii. *Χημικές μέθοδοι προεπεξεργασίας*: οζονόλυση, υδρόλυση με οξύ (συνήθως H₂SO₄ και HCl), υδρόλυση με βάση (συνήθως NaOH), οξειδωτική απολιγνοποίηση (υπεροξιδάση παρουσία H₂O₂) κ.ά..
- iv. *Βιολογικές μέθοδοι προεπεξεργασίας*: χρήση λιγνολυτικών ειδών μυκήτων για τη βιοαποδόμηση της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι μύκητες λευκής σήψης (white rot fungi) είναι πιο αποδοτικοί για τη βιολογική προεπεξεργασία των λιγνοκυτταρινούχων υλικών, καθώς η δράση τους βασίζεται στην παραγωγή ενζύμων, τα οποία διασπούν τη λιγνίνη και την ημικυτταρίνη [Fan *et al.*, 1987]. Τα πλεονεκτήματα των βιολογικών μεθόδων προεπεξεργασίας είναι οι χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις και οι ήπιες συνθήκες που απαιτούνται για την πραγματοποίησή τους, ενώ το βασικότερο μειονέκτημα τους είναι οι χαμηλοί ρυθμοί υδρόλυσης.

Πίνακας 2 Ποιοτική αξιολόγηση επιλεγμένων μεθόδων προεπεξεργασίας της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας

Μέθοδος προεπεξεργασίας	Παραγωγή ζυμώσιμων σακχάρων	Παραγωγή ανασταλτικών ουσιών	Ανακύκλωση χημικών	Παραγωγή αποβλήτων	Κόστος επένδυσης
Μηχανική	-	++	++	++	+
Χρήση ατμού (<i>steam explosion</i>)	+	--	++	+	--
Χρήση ατμού-αμμωνίας (AFEX)	+/-	++	--	+	-
Καρβονικό οξύ	++	++	++	++	+
Αραιό οξύ	++	--	--	-	+/-
Πυκνό οξύ	++	--	--	-	-
Αλκαλική υδρόλυση	++/+	++	--	-	++
Υγρή οξείδωση	+/-	+	++	+	+
Οργανικοί διαλύτες (<i>organosolv</i>)	++	++	-	+	--

Το '+' και το '-' συμβολίζουν θετική ή αρνητική αξιολόγηση. Για τα διάφορα κριτήρια το '+' σημαίνει: 'υψηλή παραγωγή ζυμώσιμων σακχάρων', 'καθόλου ή μικρή παραγωγή ανασταλτικών παραπροϊόντων', 'καμία απαίτηση για ανακύκλωση χημικών' και 'χαμηλό κόστος επένδυσης' αντίστοιχα.

(Πηγή: Pandey 2009)

Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των σημαντικότερων μεθόδων προεπεξεργασίας παρουσιάζονται στον πίνακα 2. Από τη σύγκριση προκύπτει ότι η μέθοδος του καρβονικού οξέος (carbonic acid process) και η μέθοδος της αλκαλικής υδρόλυσης (alkaline extraction), έχουν την καλύτερη απόδοση. Ωστόσο, οι πιο κοινές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η αυτοϋδρόλυση με εκτόνωση ατμού (steam explosion) και η προ-υδρόλυση με χρήση αραιού οξέος (dilute acid prehydrolysis) [Pandey 1998].

3. ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη μπορούν να υδρολυθούν σε σάκχαρα, γλυκόζη και ξυλόζη αντίστοιχα, τα οποία όταν ζυμωθούν από μικροοργανισμούς δίνουν διάφορα προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως η αιθανόλη, βουτανόλη, οργανικά οξέα κ.ά. Το κυριότερο πρόβλημα που παρουσιάζεται κατά τη διαδικασία αυτή είναι ότι η γλυκόζη βρίσκεται στην κυτταρίνη σε κρυσταλλική δομή συνδεδεμένη με β-γλυκοζιτικούς δεσμούς, οι οποίοι είναι πολύ δύσκολο να διασπαστούν και το μόριο της κυτταρίνης να αποπολυμεριστεί. Αν και η ημικυτταρίνη υδρολύεται ευκολότερα από την κυτταρίνη, λόγω της άμορφης δομής της, δεν μπορεί να δώσει τον ίδιο αριθμό προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Αυτό συμβαίνει γιατί η ημικυτταρίνη αποτελείται κατά κύριο λόγο από πέντε διαφορετικά σάκχαρα: την αραβινόζη, τη γαλακτόζη, τη μαννόζη, τη γλυκόζη και την ξυλόζη (σε μεγαλύτερο ποσοστό), αλλά και από άλλες ενώσεις όπως είναι το οξικό, το γλουκουρονικό και το φερουλικό οξύ, ενώσεις που δεν μετατρέπονται μέσω της ζύμωσης σε τελικά προϊόντα με μεγάλη απόδοση. Από τη διεργασία της υδρόλυσης και της ζύμωσης παραμένει σαν υπόλειμμα ένα ποσοστό 30% περίπου του αρχικού στερεού που αποτελείται κυρίως από λιγνίνη, που αποτελείται από ενώσεις φαινυλοπροπανίου, το οποίο είναι αδύνατο να ζυμωθεί και η καλύτερή εκμετάλλευσή του είναι η άμεση καύση του καθώς αποτελεί στερεή καύσιμη ύλη υψηλού ενεργειακού περιεχομένου. Επιπλέον, τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά περιέχουν πρωτεΐνες, ανόργανα συστατικά, έλαια και άλλες ενώσεις οι συγκεντρώσεις των οποίων διαφέρουν ανάλογα το είδος του υλικού [Lynd et al 1999].

3.1 Αυτοϋδρόλυση

Η αυτοϋδρόλυση είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος προκατεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Στη μέθοδο αυτή τα μόνα αντιδρώντα στοιχεία είναι μόνο το νερό και το λιγνοκυτταρινούχο υλικό. Τα ιόντα υδρονίου που προκύπτουν από το νερό και τα δημιουργούμενα κατά τη διεργασία οξέα (οξικό, ουρονικό και φαινολικό οξύ) καταλύουν την αντίδραση αποπολυμερισμού της ημικυτταρίνης. Η υδροθερμική τεχνολογία (ή αυτοϋδρόλυση) καλύπτει ένα ευρύ φάσμα κατεργασιών, συμπεριλαμβάνοντας και τις διεργασίες που βασίζονται στο νερό και τον ατμό. Σημαντικά πλεονεκτήματα της αυτοϋδρόλυσης είναι ότι ελαττώνονται τα προβλήματα διάβρωσης του εξοπλισμού, δεν δημιουργούνται στρώματα λάσπης που επικάθονται στον εξοπλισμό, το πάγιο και λειτουργικό κόστος μειώνεται σημαντικά και η κυτταρίνη δεν καταστρέφεται σε μη ακραίες συνθήκες λειτουργίας.

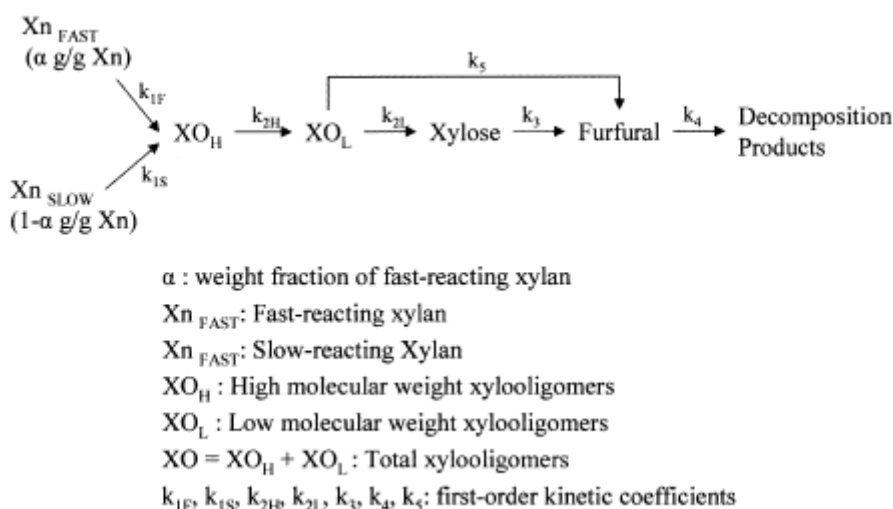
Η αυτοϋδρόλυση έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών συμπεριλαμβάνοντας:

- i. Τη διεργασία κλασμάτωσης, κατά την οποία πραγματοποιείται η επιλεκτική απομάκρυνση των ημικυτταρινών.
- ii. Η επιλεκτική απομάκρυνση των ινών χρησιμοποιώντας την μέθοδο εκτόνωσης με ατμό με ατμό υψηλής πίεσης (steam explosion).
- iii. Σαν προκατεργασία για την ενζυματική υδρόλυση της κυτταρίνης. [Lai, 1991, Grethlein et al 1991].

Μέθοδος εκτόνωσης με ατμό (steam explosion)

Στη μέθοδο αυτή η βιομάζα επεξεργάζεται αρχικά με κορεσμένο ατμό σε υψηλή πίεση, στη συνέχεια πραγματοποιείται ξαφνική μείωση της πίεσης με αποτέλεσμα το υλικό να υπόκειται σε μία εκρηκτική αποσυμπίεση. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασιακό εύρος 160-260 °C (με αντίστοιχο εύρος πιέσεων 0,69-4,83 MPa) για χρόνους που κυμαίνονται από μερικά δευτερόλεπτα μέχρι λίγα λεπτά μέχρι τη στιγμή που το υλικό θα αποσυμπιεστεί στην ατμοσφαιρική πίεση [Sun et al. 2002]. Η διεργασία αυτή προκαλεί την αποδόμηση των ημικυτταρινών και των μετασχηματισμό της λιγνίνης με αποτέλεσμα να διευκολύνει τη μετέπειτα υδρόλυση

της κυτταρίνης. Η ημικυτταρίνη θεωρείται ότι υδρολύεται από το οξικό οξύ και τα άλλα οξέα τα οποία απελευθερώνονται κατά τη διαδικασία εκτόνωσης με ατμό. Οι Grous et al. έδειξαν ότι το ροκανίδι λεύκας, το οποίο είχε προκατεργαστεί με τη μέθοδο εκτόνωσης με ατμό σημείωσε απόδοση 90% στην ενζυματική υδρόλυση μέσα σε 24 ώρες σε αντίθεση με την 15% απόδοση που σημείωσε στις ίδιες συνθήκες ενζυματικής υδρόλυσης το απροκατέργαστο ροκανίδι. Η απομάκρυνση της ημικυτταρίνης από τα μικροϊνίδια κατά την προκατεργασία καθιστά την επιφάνεια της κυτταρίνης ευκολότερα προσβάσιμη στα ένζυμα [Kabel et al. 2007].



Σχήμα 9 Υδρόλυση ημικυτταρινών

Η λιγνίνη δεν απομακρύνεται σε μεγάλο βαθμό κατά την προκατεργασία αλλά ανακατανέμεται στην επιφάνεια των ινών ως αποτέλεσμα των αντιδράσεων τήξεως και αποπολυμερισμού [Li et al. 2007]. Η πολύ γρήγορη εκτόνωση σε ατμοσφαιρική πίεση και η τυρβώδης ροή προκαλούν τον θρυμματισμό του υλικού με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ελεύθερη επιφάνειά του. Η αποδόμηση της κυτταρίνης σε γλυκόζη εξαρτάται από τη σφοδρότητα της προκατεργασίας [Duff et al. 1996].

Το νερό στις υψηλές θερμοκρασίες δρα σαν οξύ. Παρόλα αυτά η προσθήκη H_2SO_4 ή SO_2 ή CO_2 (σε συγκεντρώσεις 0,3-3% w/w) στη μέθοδο εκτόνωσης με ατμό, μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του χρόνου και της θερμοκρασίας αντίδρασης, να βελτιώσει την υδρόλυση, να μειώσει την παραγωγή παρεμποδιστικών ενώσεων και να οδηγήσει στην ολική απομάκρυνση των ημικυτταρινών [Ballesteros et al. 2006, Stenberg et al. 1998].

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την προκατεργασία εκτόνωσης με ατμό είναι ο χρόνος παραμονής, η θερμοκρασία, η κοκκομετρία και η υγρασία του υλικού. Η βέλτιστη υδρόλυση και διαλυτοποίηση της ημικυτταρίνης μπορεί να επιτευχθεί είτε σε υψηλές θερμοκρασίες με μικρό χρόνο παραμονής (270 °C, 1 min) είτε σε μικρότερες θερμοκρασίες και μεγαλύτερο χρόνο παραμονής (190 °C, 10min) [Duff et al. 1996]. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου περιλαμβάνουν τα χαμηλά απαιτούμενα ποσά ενέργειας συγκριτικά με το μηχανικό τεμαχισμό και τη μη ύπαρξη περιβαλλοντικού κόστους. Οι συμβατικές μηχανικές μέθοδοι προκατεργασίας απαιτούν 70% περισσότερη ενέργεια για να πετύχουν την ίδιο θρυμματισμό που επιτυγχάνεται με την εκτόνωση με ατμό. Η μέθοδος εκτόνωσης με ατμό σε συνδυασμό με κάποιο καταλύτη ως η πιο εμπορευματοποιήσιμη μέθοδος προκατεργασίας. Η μέθοδος αυτή έχει μελετηθεί διεξοδικά για ένα μεγάλο αριθμό λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Επιπλέον, έχει λειτουργήσει πιλοτικά σε βιομηχανική κλίμακα (Iogen demonstration plant in Canada) [Holtzapple et al. 1989, Jorgensen et al. 2007].

Σε μία πρόσφατη μελέτη οι Viola et al. ασχολήθηκαν με την προκατεργασία εκτόνωσης με ατμό για άχυρα σιταριού, κριθαριού και βρώμης. Η διεργασία βελτιστοποιήθηκε με σκοπό την ανάκτηση υδρογονανθράκων. Η απόδοση σε στερεό υπόλειμμα (αδιάλυτη λιγνίνη και κυτταρίνη) εκφράστηκε ως ο λόγος του βάρους του ξηρού προϊόντος ως προς το βάρος του αρχικού αχύρου, και πήρε τις τιμές 0,64, 0,59 και 0,55 για το σιτάρι, το κριθάρι και τη βρώμη, αντίστοιχα. Με τον τρόπο αυτό αποδείχθηκε ότι η απόδοση της ενζυματικής υδρόλυσης ενισχύθηκε τουλάχιστον κατά 25% [Viola et al. 2008].

Περιορισμοί που προκύπτουν κατά τη διεργασία αυτή είναι η μη ολική αποδόμηση ενός τμήματος της ξυλάνης, η μη διαταραχή της λιγνίνης και η παραγωγή ενώσεων με παρεμποδιστική δράση για τους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούνται στις μετέπειτα διεργασίες. Λόγω του σχηματισμού προϊόντων κατά την αποδόμηση της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης, τα οποία παρουσιάζουν παρεμποδιστική δράση στην μικροβιακή ανάπτυξη, την ενζυματική υδρόλυση και τη ζύμωση, η προκατεργασμένη βιομάζα πρέπει να ξεπλυθεί με νερό ώστε να απομακρυνθούν οι παρεμποδιστικοί παράγοντες και η υδατοδιαλυτή ημικυτταρίνη. Η διαδικασία αυτή έχει δυστυχώς ως αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της

σακχαροποίησης καθώς απομακρύνονται και τα διαλυτοποιημένα σάκχαρα που είχαν δημιουργηθεί κατά την υδρόλυση της ημικυτταρίνης [Mackie et al. 1985].

Μέθοδος θερμού νερού

Οι μέθοδοι προκατεργασίας που έχουν ως βάση το νερό στην υγρή του φάση πραγματοποιούνται σε πολύ υψηλές πιέσεις ώστε το νερό να διατηρείται στην υγρή του φάση ακόμα και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Στις μεθόδους αυτές το νερό σε υψηλές θερμοκρασίες περνά μέσα από τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά. Αυτού του τύπου η προκατεργασία έχει λάβει διάφορες ονομασίες όπως: θερμοϋδρόλυση, υγρή κλασμάτωση, κλασμάτωση υγρού-ατμού, μη καταλυόμενη διαλυτοποίηση και υδατοδιάλυση [Bobleter et al. 1981, Mok et al. 1992]. Ο χρόνος παραμονής για αυτή τη διεργασία κυμαίνεται στα 15min περίπου για ένα εύρος θερμοκρασιών 200-230 °C. Κατά τη διεργασία αυτή διαλυτοποιείται το 40-60% της αρχικής βιομάζας, το 4-22% της κυτταρίνης, το 35-60% της λιγνίνης και όλη η ημικυτταρίνη. Για την προκατεργασία με θερμό νερό μπορούν να χρησιμοποιηθούν τρεις τύποι αντιδραστήρων: αντιδραστήρες ομοροής, αντιρροής και συνεχούς ροής. Στον αντιδραστήρα ομοροής, το νερό και το λιγνοκυτταρινούχο υλικό κινούνται κατά την ίδια κατεύθυνση και η ίλος νερού-βιομάζας θερμαίνεται στην επιθυμητή θερμοκρασία και διατηρείται στις κατάλληλες συνθήκες για τον επιθυμητό χρόνο παραμονής πριν ξεκινήσει η ψύξη του συστήματος. Στον αντιδραστήρα αντιρροής, το νερό και η βιομάζα κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις. Κατά τη διεργασία συνεχούς ροής, θερμό νερό στην επιθυμητή θερμοκρασία διέρχεται μέσα από ένα σταθερό στρώμα βιομάζας [Weil et al. 1997].

Οι Gonzalez et al. μελέτησαν την προκατεργασία σε υπολείμματα από το κλάδεμα ελιάς και με τους δύο τρόπους αυτοϋδρόλυσης, και με τη χρήση θερμού νερού αλλά και την εκτόνωση με ατμό, ώστε το υπόλειμμα της διεργασίας αυτής να χρησιμοποιηθεί για περαιτέρω ενζυματική υδρόλυση. Το υδρόλυμα που προέκυψε από την προκατεργασία θερμού νερού περιείχε γλυκόζη 2,8g/100g αρχικού υλικού και 1,3g ημικυτταρινικών σακχάρων ανά 100g αρχικού υλικού. Αντίστοιχα, κατά τη μέθοδο εκτόνωσης με ατμό από την υγρή φάση ανακτήθηκαν 5,4g γλυκόζης και 5,4g ημικυτταρινικών σακχάρων ανά 100g αρχικού υλικού. Με τη διεργασία εκτόνωσης με ατμό επιτεύχθηκε η λήψη του 76,5% των ολικών σακχάρων υπό τη μορφή κυρίως

ολιγομερών, ενώ κατά την διεργασία θερμού νερού μόνο το 45,5% [Gonzalez et al. 2007].

Οι Perez et al. μελέτησαν την επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην αυτοϋδρόλυση με θερμό νερό. Μελέτησαν το άχυρο σιταριού σε διάφορες συνθήκες: θερμοκρασία (170-200 °C), χρόνος παραμονής (0 – 40 min), συγκέντρωση στερεού (5% και 10% w/v) και υπερπίεση στον αντιδραστήρα στα 30bar. Η αποδοτικότητα της προκατεργασίας κρίθηκε βάσει της σύστασης της υγρής και της στερεής φάσης που προέκυπταν μετά τη διήθηση του προκατεργασμένου υλικού και την επιδεκτικότητα που παρουσίαζε η στερεά φάση κατά την ενζυματική υδρόλυση με τη χρήση εμπορικών κυτταρινάσων. Τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής ήταν ότι η επίδραση του χρόνου παραμονής στην ανάκτηση ημικυτταρινικών σακχάρων από το υδρόλυμα της διεργασίας εξαρτάται αποκλειστικά από τη θερμοκρασία και τέλος η απόδοση της ενζυματικής υδρόλυσης ενισχύθηκε όταν και η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής αυξήθηκαν [Perez et al. 2007].

3.2 Όξινη Υδρόλυση

Ο Braconnot, το 1918, πρωτοπροσπάθησε να υδρολύσει κυτταρίνη με πυκνό θειικό οξύ [Parisi 1981]. Τα τελευταία εκατό χρόνια πολυάριθμοι ερευνητές ασχολήθηκαν με την χημεία και την τεχνολογική χρησιμοποίηση της όξινης υδρόλυσης (acid hydrolysis). Σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές των κυτταρινούχων λαμβάνει χώρα όξινη υδρόλυση. Η ετερογενής σύσταση των λιγνοκυτταρινούχων , που αποτελούνται από κυτταρίνη, με πρωτοταγή, δευτεροταγή και τριτοταγή υδροξύλια, ημικυτταρίνες με ακεταλικές και εστερικές ομάδες, και λιγνίνη, με φαινολικές, αλκοολικές και ψευδο-όξινες ομάδες, οι γέφυρες υδρογόνου μεταξύ των δραστικών ομάδων, και την μερικώς κρυσταλλική και μερικώς άμορφη δομή της κυτταρίνης, επιτρέπουν αναρίθμητες πιθανότητες αντίδρασης [Wenzl 1980].

Όπως θα δούμε αναλυτικότερα παρακάτω, κατά την υδρόλυση με οξέα η κυτταρίνη μετατρέπεται σε γλυκόζη. Στις συνθήκες αυτές, οι β-γλυκοζιτικοί δεσμοί των μοριακών αλυσίδων της κυτταρίνης διασπώνται με προσθήκη νερού, και έτσι σχηματίζονται κλάσματα με βραχύτερες αλυσίδες, αλλά με την ίδια βασική δομή. Στο ένα από τα νεοσχηματιζόμενα άκρα των αλυσίδων βρίσκεται μια αλδεϋδομάδα που

έχει αναγωγική ισχύ. Οι ημικυτταρίνες σχηματίζουν μίγμα σακχάρων και παραγώγων τους. Κατά την υδρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών με οξέα σχηματίζονται σε μεγάλο ποσοστό, μονοσακχαρίτες που αντιστοιχούν στην γλυκάνη και την ξυλάνη και σε μικρό ποσοστό στην μαννάνη, τη γαλακτάνη και την αραβινάνη, ανάλογα με το είδος του υλικού. Για την κατανόηση του μηχανισμού της υδρόλυσης, είναι απαραίτητη η μελέτη της υδρόλυσης του κάθε συστατικού χωριστά καθώς και των προϊόντων υδρολύσεώς τους [Wenzl 1980]. Η εκτεταμένη έρευνα και τα τεχνολογικά επιτεύγματα στην περιοχή της όξινης υδρόλυσης έχουν οδηγήσει στη δημιουργία διαφόρων τύπων όξινης υδρόλυσης. Παρόλα αυτά, οι αποδόσεις των επιθυμητών προϊόντων παραμένουν χαμηλές. Γι' αυτό σε όλο τον κόσμο γίνεται έρευνα για την βελτίωση της αποτελεσματικότητας της όξινης υδρόλυσης. Μια ξεκάθαρη συστηματοποίηση των μεθόδων υδρόλυσης διευκολύνει την συγκριτική του αξιολόγηση και την επιλογή της αποτελεσματικότερης διαδικασίας. Ο ρυθμός της αντίδρασης υδρολυτικής σχάσης των γλυκοζιτικών δεσμών των πολυσακχαριτών και η απόδοση σε μονοσακχαρίτες εξαρτάται από την χημική κινητική και τους μακροκινητικούς παράγοντες, που είναι σχετικοί με την τεχνολογική μέθοδο υδρόλυσης και τον τεχνολογικό εξοπλισμό. Λαμβανομένων υπόψη των κινητικών παραμέτρων, η όξινη υδρόλυση μπορεί να ταξινομηθεί βάσει της ετερογένειας φάσεων (ετερογενής ή ομογενής υδρόλυση), της έκτασης της αντίδρασης των πολυσακχαριτών (υδρόλυση των εύκολα ή δύσκολα υδρολύσιμων πολυσακχαριτών), της ενεργότητας του καταλύτη (αυτοϋδρόλυση, υδρόλυση με ασθενή οργανικά ή ανόργανα οξέα, με ισχυρά οξέα, με άλατα), της συγκέντρωσης του καταλύτη (υδρόλυση με αραιό ή πυκνό οξύ), και της θερμοκρασίας (υδρόλυση χαμηλής θερμοκρασίας με ψύξη, θερμοκρασίας δωματίου, αυξημένης, και υψηλής θερμοκρασίας). Λαμβανομένων υπόψη των μακροκινητικών και τεχνικών χαρακτηριστικών, η όξινη υδρόλυση μπορεί να συστηματοποιηθεί βάσει της κατάστασης της φάσης μεταξύ των υδρολυόμενων σωματιδίων (υδρόλυση αέριας ή υγρής φάσης), του μεγέθους των υδρολυόμενων σωματιδίων (σκόνη ή τεμαχίδια), του είδους της πρώτης ύλης (ξύλο κωνοφόρων ή φυλλοβόλων, φυτικά απόβλητα αγροτικής παραγωγής), της σχέσης υγρής προς στερεά φάση (υψηλή ή χαμηλή), του τύπου του αντιδραστήρα (διαλείποντος, ημιδιαλείποντος ή συνεχούς έργου), και της πολλαπλότητας των σταδίων. Η συστηματοποίηση των μεθόδων υδρόλυσης μπορεί να επεκταθεί βάσει των προκατεργασιών της κυτταρινούχου πρώτης ύλης, της χρήσης

νέων καταλυτών, και της πολυσταδιακής βιοδιύλισης (bio-refining) της πρώτης ύλης [Koukios 1985].

Με την όξινη υδρόλυση μπορούμε να κλασματώσουμε τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά στα τρία βασικά συστατικά τους: ημικυτταρίνες, κυτταρίνη, λιγνίνη. Κατά την (προ)υδρόλυση των ημικυτταρινών λαμβάνεται ξυλόζη, από την οποία μπορούν να παρασκευαστούν: οργανικά οξέα και ξυλοζίτες, ξυλιτόλη και φουρφουράλη. Από την κυτταρίνη με υδρόλυση λαμβάνεται γλυκόζη, από την οποία παρασκευάζονται αιθανόλη, βουτανόλη, ακετόνη, οξικό οξύ, 2,3-βουτανοδιόλη, γαλακτικό οξύ, μονοκυτταρική πρωτεΐνη, υδροξυμεθυλοφουρφουράλη, φρουκτόζη και σορβιτόλη. Από την λιγνίνη, που παραμένει στο στερεό υπόλειμα της υδρόλυσης παρασκευάζονται: καύσιμα, χαμηλού μοριακού βάρους χημικά, πρόσθετα διαλυτικών, ρητίνες, προσροφητικά υλικά και προϊόντα άνθρακα [Koukios 1985].

Όξινη Υδρόλυση Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών με Πυκνό Οξύ

Η κρυσταλλική κυτταρίνη και η φυσική ημικυτταρίνη είναι τελείως διαλυτές σε 72% H_2SO_4 ή σε 42% HCl σε θερμοκρασία δωματίου [Grethlein 1978]. 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 oligομερή ενώ σε πυκνό οξύ δεν αποικοδομούνται οι μονοσακχαρίτες. Η τελική μετατροπή γίνεται σε δεύτερο στάδιο κατά το οποίο το διάλυμα των oligοσακχαριτών 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 oligομερή μέσα σε ομογενές μέσο αντίδρασης.

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 μια αρκετά παλιά τεχνική. 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 [Katzen et al. 1995, Katzen and Monceaux 1995].

Οξίνη Υδρόλυση Λιγνοκυτταρινούχων Υλικών με Αραιό Οξύ

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 κυτταρίνης έχει μελετηθεί για την ξυλώδη βιομάζα 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 [Aravamuthan et al. 1986, Stinson 1983].

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 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 :

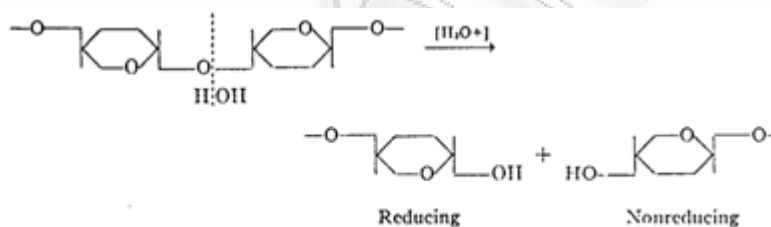
- ✓ επιτρέπει την παραλαβή διάφορων χρήσιμων παραπροϊόντων όπως ξυλιτόλη και αραβιτόλη
- ✓ αυξάνει την επιδεκτικότητα της κυτταρίνης στην υδρόλυση και κατά συνέπεια και την απόδοση της σε σάκχαρα
- ✓ είναι οικονομικότερη από την διεργασία με χρήση πυκνού οξέος λόγω φθηνότερου απαιτούμενου εξοπλισμού
- ✓ αποφεύγονται σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα που σχετίζονται με την χρήση ισχυρών οξέων
- ✓ είναι απλούστερη στο γενικότερο σχεδιασμό και διαχείριση από την ενζυμική υδρόλυση [Choi and Mathews 1996]

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.

3.2.1 Μηχανισμοί όξινης υδρόλυσης

Όξινη αποικοδόμηση γλυκοζιτικού δεσμού

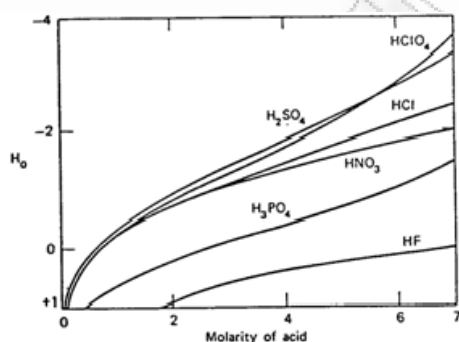
Το μόριο της κυτταρίνης είναι ευαίσθητο στα οξέα. Η όξινη υδρόλυση έχει μελετηθεί εκτεταμένα και οι μετρήσεις του ρυθμού αντίδρασης έχουν συντελέσει στην διαμόρφωση των θεωριών για την δομή του μορίου της κυτταρίνης, καθώς και στην δομή της ίνας του πολυμερούς. Η αντίδραση μπορεί να απεικονιστεί απλά, όπως στο Σχήμα 10. Συγκεκριμένα, προστίθεται ένα μόριο νερού στον γλυκοζιτικό δεσμό, με αποτέλεσμα το σπάσιμο της αλυσίδας με την αντίστοιχη αύξηση της αναγωγικής ισχύος του προϊόντος αποικοδόμησης [McBurney 1956].



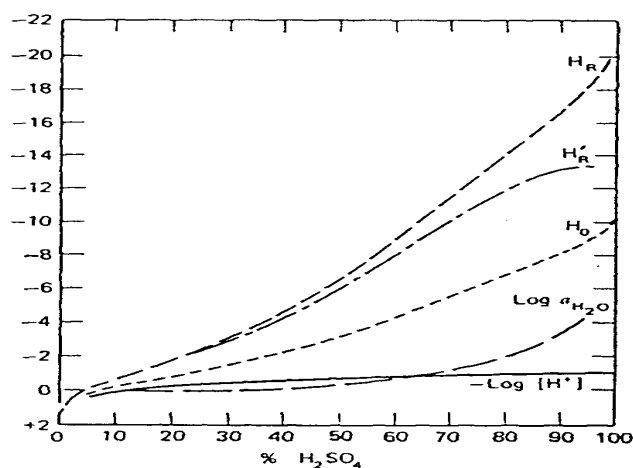
Σχήμα 10 Όξινη Υδρόλυση της κυτταρίνης

Η φύση της αντίδρασης δείχνει ότι πρόκειται για περίπτωση πρωτοτροπικής κατάλυσης [Beluza et al. 1986]. Τα πρώτα ποσοτικά αποτελέσματα αυτού του τύπου είναι του Gibbons, ο οποίος διερεύνησε την ομογενή όξινη υδρόλυση της μεθυλικής κυτταρίνης. Ο ίδιος σύγκρινε τους ρυθμούς υδρόλυσης της κυτταρίνης σε θειικό οξύ (51% H_2SO_4 , 18 ° C), και της μεθυλοκυτταρίνης σε υδροχλωρικό οξύ (1,81 N HCl, 50 ° C), και βρήκε ότι αντιστοιχούν στην ίδια καμπύλη αντίδρασης πρώτης τάξης όταν πολλαπλασιαστούν με έναν κατάλληλο συντελεστή. Έτσι του φάνηκε σωστό να επεκτείνει τα συμπεράσματα από την μεθυλική κυτταρίνη στην κυτταρίνη [McBurney 1956].

Η αντίδραση φάνηκε να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης (first – order kinetics) στην περιοχή που έγιναν οι μετρήσεις. Η σχέση των σταθερών ταχύτητας δεν ήταν γραμμική ως προς την συγκέντρωση (concentration) ή την ενεργότητα (activity) του οξέος, αλλά εκείνη των λογαρίθμων τους ως προς την συνάρτηση οξύτητας (acidity function) κατά Hammett H_0 [McBurney 1956, Beluza et al. 1986]. Ο Hammett είχε παρατηρήσει το ίδιο κατά την υδρόλυση του σακχαροκάλαμου. [McBurney 1956].

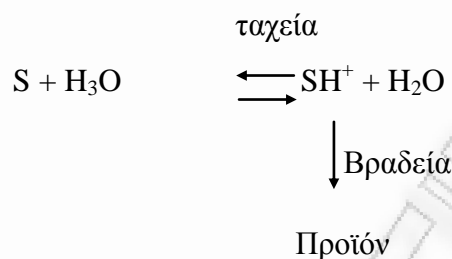


Σχήμα 11: Συνάρτηση οξύτητας H_0 [Beluza et al. 1986]



Σχήμα 12: Η ποικιλία των διαφόρων συναρτήσεων οξύτητας για διαλύματα

Η χρήση της σταθεράς του Hammett Σχήμα 11 και Σχήμα 12 στηρίζεται στην παραδοχή ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι ιοντικού τύπου (ionization type) [McBurney 1956, Beluza et al. 1986]. Αυτό μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



Ο ρυθμός σχηματισμού του ενδιάμεσου ιόντος (SH^+) υποτίθεται πως είναι πολύ ταχύς συγκρινόμενος με την αποικοδόμηση του ώστε να υπάρχει ισορροπία μεταξύ S και SH^+ . Ο ρυθμός ν δίνεται από την σχέση:

$$V = k_1 C_{\text{SH}^+} = k_2 a_s a_{\text{H}_3\text{O}} + \frac{1}{f_{\text{SH}^+}} = k_2 C_s a_{\text{H}_3\text{O}} + \frac{f_s}{f_{\text{SH}^+}}$$

Όπου f ο συντελεστής ενεργότητας (activity coefficient). Ο λόγος f_s/f_{SH^+} είναι ίδιος με τον λόγο f_s/f_{SH^+} στο αντίστοιχο σύστημα δείκτη που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της οξύτητας [Beluza et al. 1986], τη σχέση:

$$H_o = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot \frac{f_s}{f_{\text{SH}^+}}$$

Συνεπώς η ειδική σταθερά ταχύτητας $k = V/C_s$ θα είναι ίση με:

$$\log k + H_o = \log k_2$$

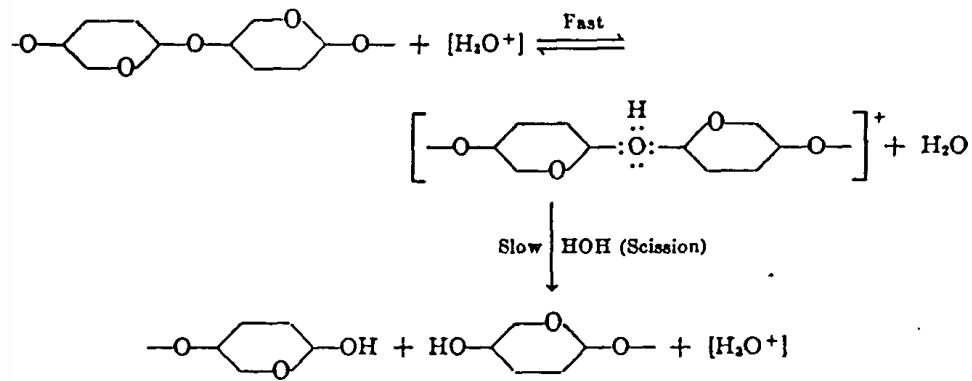
Με τον τρόπο αυτό, η γραφική παράσταση του $\log k$ ως προς το H_o οφείλει να είναι ευθεία γραμμή [McBurney 1956].

Η οξύτητα κατά Hammett (H_o) δεν είναι τίποτα άλλο από την επέκταση της κλίμακας του pH, η οποία είναι ικανοποιητική για αραιά διαλύματα οξέων, σε πυκνά ισχυρών οξέων όπως το H_2SO_4 [Beluza et al. 1986], η παραπάνω σχέση για αραιά οξέα γίνεται:

$$\log k + \text{pH} = \log k_2$$

Και σ' αυτή την περίπτωση η γραφική παράσταση του $\log k$ ως προς το pH πρέπει να είναι ευθεία γραμμή.

Όταν η παραπάνω θεωρία εφαρμόζεται στην υδρόλυση της μεθυλικής κυτταρίνης, ισχύει η γραμμική συσχέτιση μεταξύ $\log k$. Άρα, είναι δικαιολογημένο να υποτεθεί ότι η υδρόλυση και της μεθυλικής κυτταρίνης και της κυτταρίνης είναι του αυτού τύπου, καταλυόμενες από υδρογονοϊόν, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 13 [McBurney 1956].

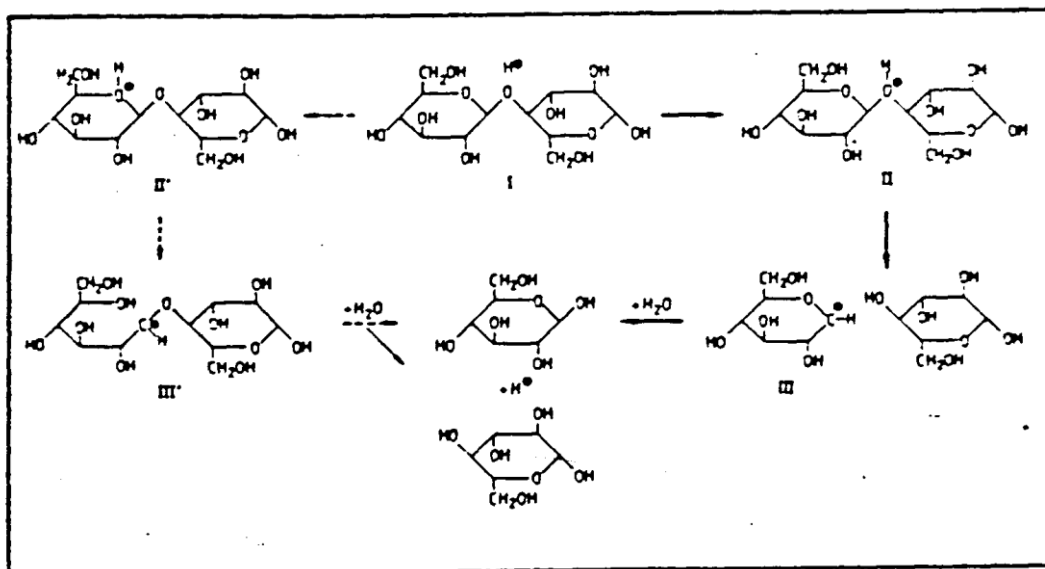
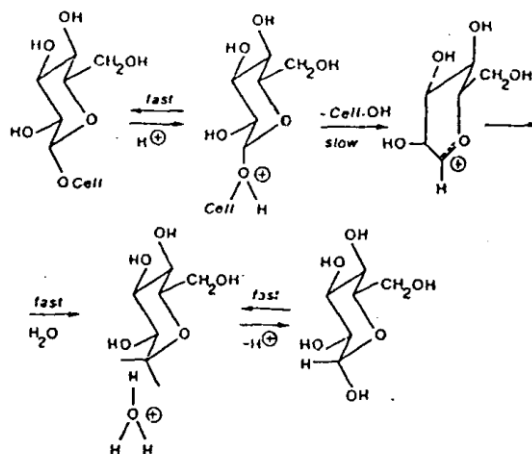


Σχήμα 13 Ο μηχανισμός της όξινης υδρόλυσης του β-γλυκοζιτικού δεσμού της κυτταρίνης [McBurney 1956].

Στην πραγματικότητα η υδρόλυση της κυτταρίνης είναι αρκετά πιο πολύπλοκη. Κατά την υδρόλυση με αραιά οξέα, το σύστημα είναι ετερογενές, και η αντίδραση ελέγχεται από την ικανότητα του αντιδραστηρίου να προσπελάσει την πολύπλοκη δομή της κρυσταλλικής, της μεσόμορφης και της άμορφης κυτταρίνης. Η παραπάνω θεωρία ισχύει για μονομερείς ενώσεις, των οποίων όλες οι περιοχές είναι εξίσου διαθέσιμες για αντίδραση, με το βραδύτερο στάδιο να ελέγχει το ρυθμό αντίδρασης. Ισχύει για ομογενή διαλύματα όπου τα φυσικά χαρακτηριστικά της δομής της ίνας δεν δρουν περιοριστικά [McBurney 1956].

Αναλυτικότερα, ο μηχανισμός υδρόλυσης δίνεται στο Σχήμα 14, όπου Cell σημαίνει μια μακρά αλυσίδα β-γλυκοζιτικών μονάδων. Στην αρχή της υδρόλυσης, το γλυκοζιτικό οξύγονο πρωτονιώνεται ταχέως. Το ελέγχον την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο είναι ο μετασχηματισμός του μορίου της γλυκόζης από την διαμόρφωση κλίνης στην διαμόρφωση ημιανακλίντρου, συνοδευόμενη από την απομάκρυνση του Cell από την μονάδα της γλυκόζης. Τα επόμενα στάδια είναι η γρήγορη προσθήκη νερού και η ταχεία αναγέννηση του πρωτονίου. Η ενέργεια περιστροφής, η οποία απαιτείται για τον μετασχηματισμό του δακτυλίου, φαίνεται να είναι ο ελέγχων παράγοντας του ρυθμού υδρόλυσης. Η βραδεία υδρόλυση της κυτταρίνης εξηγείται από την σταθερότητα των γλυκοζιτικών δακτυλίων, οι οποίοι κρατούνται σταθερά στην κρυσταλλική δομή, όπως προσδιορίζεται από τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλίων και των ατόμων υδρογόνου των γειτονικών αλυσίδων. Γι' αυτό, οι ρυθμοί υδρόλυσης της άμορφης κυτταρίνης και των ημικυτταρινών είναι πολύ ταχύτεροι [Parisi 1983].

Κατά την ομογενή υδρόλυση ενός δισακχαρίτη όπως η κελλοβιόζη, είναι δυνατός ο μηχανισμός μέσω πρωτονιώσεως οξύγονου του δακτυλίου, αλλά είναι λιγότερο σημαντικός σε σχέση με τον παραπάνω μηχανισμό [Almin et al. 1972].

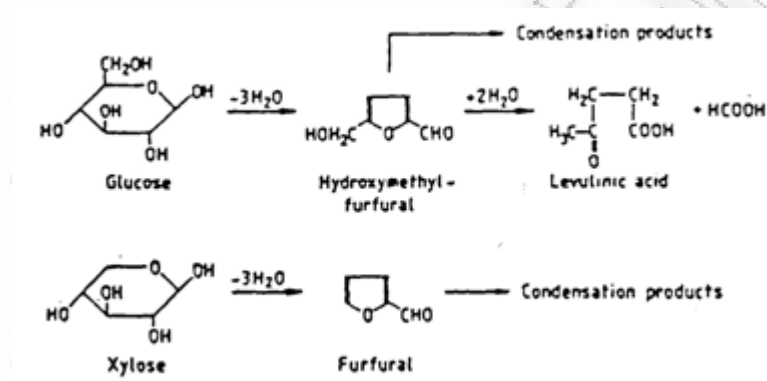


Σχήμα 14 α) Υδρόλυση κυτταρίνης μέσω κυκλικού καρβοκατιόντος ,β)Μηχανισμός υδρόλυσης δισακχαριτη

Η ενέργεια ενεργοποίησης (activation energy) της ομογενούς όξινης υδρόλυσης της κυτταρίνης (με πυκνό οξύ) βρέθηκε περίπου 28 Kcal / mol, και αυτό συνηγορεί στο ότι το βραδύτερο στάδιο, που ελέγχει την ταχύτητα της αντίδρασης, είναι χημική δράση, και όχι φυσικό φαινόμενο όπως η διάχυση. Ο ρυθμός υδρόλυσης της κελλοβιόζης είναι ταχύτερος από αυτόν της κελλοτετραόζης, και ο ρυθμός υδρόλυσης της τελευταίας είναι ταχύτερος αυτού της κυτταρίνης [McBurney 1956].

Όξινη αποικοδόμηση σακχάρων

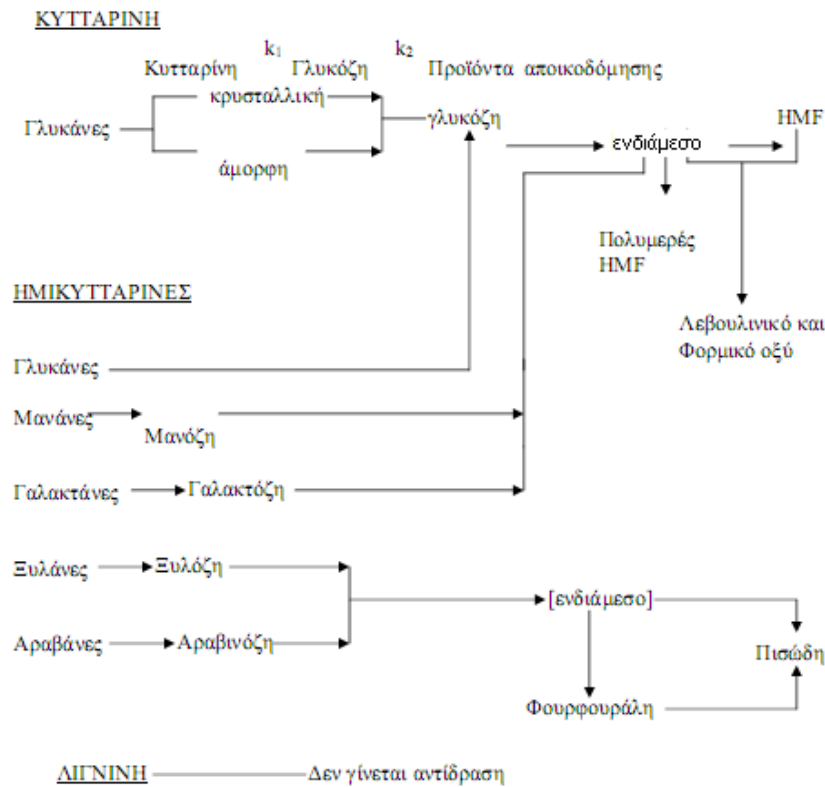
Τα σάκχαρα, στις συνθήκες της υδρόλυσης με αραιό οξύ, αποικοδομούνται. Έτσι και τα σάκχαρα τα προερχόμενα από την όξινη υδρόλυση των ημικυτταρινών και της κυτταρίνης των κυτταρινούχων υλικών αποικοδομούνται, καταλυόμενα από το υδρογονοκατιόν του οξέος. Μια γενικότερη εικόνα των δράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την όξινη αποικοδόμηση των σακχάρων δίνεται στο Σχήμα 15 [Almin et al. 1972].



Σχήμα 15 Αντιδράσεις κατά την όξινη αποικοδόμηση των σακχάρων

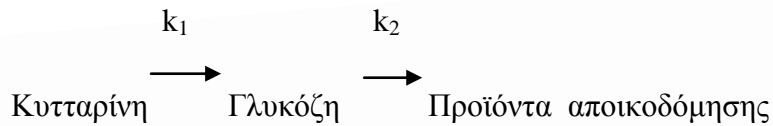
3.2.2 Κινητικά μοντέλα όξινης υδρόλυσης

Όπως φαίνεται από τις προηγούμενες παραγράφους, η υδρόλυση κυτταρινούχου υλικού με πυκνό οξύ είναι ομογενής, οπότε η περιγραφή της δεν παρουσιάζει ιδιαίτερα προβλήματα. Η υδρόλυση όμως με αραιό οξύ είναι ετερογενείς, και η μοντελοποίηση της έχει απασχολήσει πάρα πολλούς ερευνητές. Το σύνολο των κυριότερων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την όξινη υδρόλυση ενός τυπικού λιγνοκυτταρινούχου υλικού [Grethlein 1975] είναι :



Σχήμα 16 Το σύνολο των κυριότερων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την όξινη υδρόλυση ενός τυπικού λιγνοκυτταρινούχου υλικού

όπου HMF η υδροξυμεθυλοφουρφοϋράλη. Στα σχήματα αυτά των αντιδράσεων υδρόλυσης ως βασικό εργαλείο μοντελοποίησης χρησιμοποιείται το κινητικό μοντέλο του Saeman [Saeman 1945]. Το 1945, διατυπώθηκε για την υδρόλυση της κυτταρίνης το εξής κινητικό μοντέλο δυο διαδοχικών αντιδράσεων πρώτης τάξης :



Οι διαφορικές εξισώσεις του μοντέλου αυτού είναι :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_2 C_B + k_1 C_A$$

όπου C_A η συγκέντρωση της κυτταρίνης, C_B η συγκέντρωση των αναγωγικών σακχάρων, K_1 η σταθερά ταχύτητας της υδρόλυσης της κυτταρίνης προς σάκχαρα, K_2 η σταθερά ταχύτητας αποικοδόμησης σακχάρων, και t ο χρόνος.

$$k_i = p_i C^m e^{\left(\frac{-E_i}{RT}\right)}, \quad (i=1,2),$$

όπου p_i συντελεστής, p_i εκθέτης της συγκέντρωσης του οξέος C , E_i η ενέργεια ενεργοποίησης, και T η απόλυτη θερμοκρασία αντίδρασης.

Η επίλυση των παραπάνω διαφορικών εξισώσεων, για σταθερή θερμοκρασία T και συγκέντρωση οξέος C , και για μηδενική αρχική συγκέντρωση αναγωγικών σακχάρων, δίνει τις ακόλουθες εκφράσεις για την μη υδρολυθείσα C_A κυτταρίνη και τα αναγωγικά σάκχαρα C_B αντίστοιχα, εκφρασμένα σαν κλάσμα βάρους της αρχικής συγκέντρωσης κυτταρίνης :

$$C_A = e^{-k_1 t}$$

$$C_B = \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1}\right) \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Μπορεί εύκολα να αποδειχθεί ότι η μέγιστη απόδοση σε αναγωγικά σάκχαρα $C_{B, \max}$ για δοσμένες συνθήκες θερμοκρασίας και συγκέντρωση οξέος, είναι :

$$C_{B, \max} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\left(\frac{k_2}{k_2 - k_1}\right)}$$

και ότι ο βέλτιστος χρόνος t_{opt} σε σχέση με την μέγιστη αυτήν απόδοση είναι :

$$t_{opt} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$$

Ο Saeman προσδιόρισε τις σταθερές του μοντέλου του για όξινη αποικοδόμηση καθαρής γλυκόζης, και για όξινη υδρόλυση σκόνης ξύλου από έλατο, θεωρώντας την μόνο κυτταρίνη. Τα πειράματα του έγιναν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου αλλά θεωρήθηκαν κατά προσέγγιση ισοθερμοκρασιακά (170-190° C, 0,4-0,6% θειικό οξύ) [Saeman 1945]. Ο Brennan επανέλαβε αργότερα τα πειράματα με την ίδια πρώτη ύλη σε υψηλότερες θερμοκρασίες (238-254° C, 0,9-1,7% H₂SO₄) και προσδιόρισε νέες, διαφορετικές τιμές των κινητικών παραμέτρων του μοντέλου αυτού [Αμπατζόγλου 1989].

Το μοντέλο του Saeman [Saeman 1945] χρησιμοποίησε και ο Grethlein [Grethlein 1975, Grethlein 1978] για την υδρόλυση χαρτιού από απορρίμματα με αραιό θειικό οξύ. Θεώρησε και αυτός την υδρόλυση ομογενή, αλλά για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων σχεδίασε τα πειράματα σε ανισόθερμες συνθήκες (διαλείποντος έργου) [Grethlein 1975]. Ο συνεργάτης του Fagan [Fagan 1971] έκανε το ίδιο, αλλά στους 240° C αντί για 180° C. Ο άλλος του συνεργάτης, ο Thompson [Thomson et al. 1979] εφάρμοσε με επιτυχία το ίδιο μοντέλο σε ισοθερμοκρασιακό αυλωτό αντιδραστήρα συνεχούς έργου, με πρώτη ύλη χαρτί εφημερίδας (180-240° C, 0,5-2,0% H₂SO₄). Ο Santini [Santini 1976], στην βιοχημική μετατροπή απορριμάτων προς αλκοόλη, χρησιμοποίησε για την περιγραφή του καθενός σταδίου όξινης υδρόλυσης το μοντέλο του Saeman και τις τιμές που προσδιόρισε ο Fagan [Fagan 1971] για τις κινητικές παραμέτρους τους.

Το μοντέλο του Saeman με τις ίδιες παραμέτρους χρησιμοποίησε ο Greenwald [Greenwald 1983] με τους συνεργάτες του για την συγκριτική μελέτη της απόδοσης διαφόρων τύπων αντιδραστήρων (κινούμενης κλίνης ομοροής και αντιρροής, αυλωτού εμβολικής ροής, percolator), και ο Sondhi [Sondhi et al. 1980] με τους δικούς του συνεργάτες για την τεχνοοικονομική αριστοποίηση της σακχαροποίησης της κυτταρίνης με όξινη υδρόλυση.

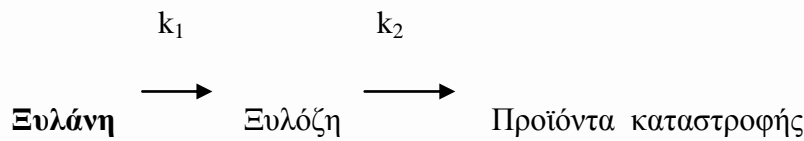
Οι Church και Wooldridge [Church and Wooldridge 1981] μελέτησαν σε ισοθερμοκρασιακό αυλωτό αντιδραστήρα εμβολικής ροής την υδρόλυση (200-225°C, 1-3% θειικό οξύ), σκόνης ξύλου, χαρτιού εφημερίδας, αχύρου σιταριού, και καλαμιού. Χρησιμοποίησαν το μοντέλο του Saeman τροποποιημένο, ώστε η αρχική τιμή των σακχάρων να μην είναι μηδενική. Αυτό ήταν αναγκαίο, λόγω του ότι το αρχικό μοντέλο γενικά παραλείπει την υδρόλυση της άμορφης κυτταρίνης, η οποία θεωρείται ότι γίνεται ταχύτατα [Grethlein 1975]. Για την περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων, κρίθηκε απαραίτητο είτε να τροποποιηθούν οι παράμετροι του Saeman, είτε να προσδιορισθούν νέες τιμές τους [Church and Wooldridge 1981].

Οι κινητικές παράμετροι (συντελεστής p_i , εκθέτης οξέος n_i , και ενέργεια ενεργοποίησης E_i) της υδρόλυσης της κυτταρίνης με αραιό θειικό οξύ σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως προσδιορίστηκαν από τους παραπάνω ερευνητές, δίνονται στον ακόλουθο πίνακα. Η περιοχή συνθηκών υδρόλυσης (θερμοκρασία, συγκέντρωση οξέος), καθώς και η χρησιμοποιηθείσα πρώτη ύλη έχουν προαναφερθεί στο κείμενο.

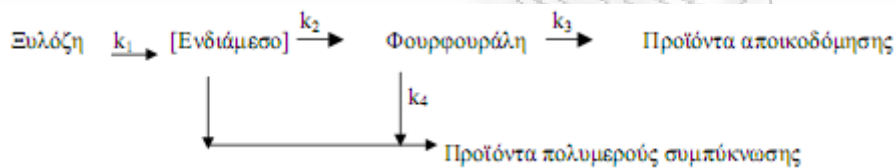
Πίνακας 3 Κινητικές παράμετροι υδρόλυσης της κυτταρίνης με αραιό θειικό οξύ σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ερευνητές	$p_1 \cdot 10^{-16}$ (min^{-1})	$p_2 \cdot 10^{-14}$ (min^{-1})	E_1 (cal/mol)	E_2 (cal/mol)	n_1	n_2
Saeman	17,3	2,38	42.900	32.870	1,34	1,02
Grethlein	280	4,90	45.100	32.800	1,78	0,56
Fagan	280	4,90	45.100	32.800	1,78	0,55
Thompson	12,2	3,79	42.500	32.700	1,16	0,69
Church	4,4	0,028	42.900	30.000	1,00	1,80
Church	17,3	2,38	44.000	33.400	1,34	1,02
Brennan	0,00144	0,000384	33.717	20.988	1,16	0,57
Abatzoglou	12,0	3,80	42.620	32.800	1,30	0,70
Bhandari	27,1	2,01	45.300	32.800	2,74	1,80

Ένας σημαντικός αριθμός ερευνητών χρησιμοποίησε το μοντέλο του Saeman και για την υδρόλυση των ημικυτταρινών των κυτταρινούχων υλικών, ως εξής:

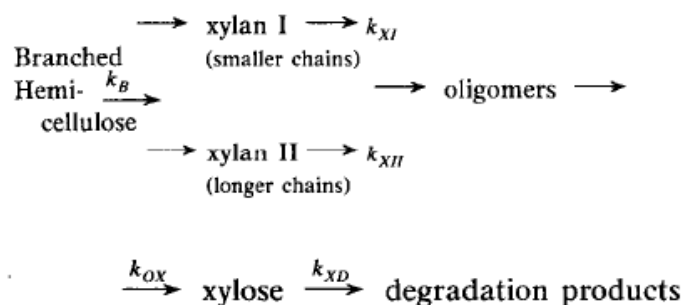


Στις συνθήκες όξινης υδρόλυσης των ημικυτταρινών, η αποικοδόμηση της ξυλόζης δίνεται από πιο πολύπλοκα μοντέλα, όπως φαίνεται και στα προαναφερθέντα γενικά σχήματα όξινης υδρόλυσης λιγνοκυτταρινούχων υλικών, λαμβάνοντας υπόψιν τον σχηματισμό αλλά και την αποικοδόμηση της φουρφουράλης. Χρησιμοποιείται ευρέως το μοντέλο του Dunlop και άλλων ερευνητών [Sproull et al. 1985], για την καταλυόμενη με οξύ σε υδατική φάση μετατροπή της ξυλόζης σε φουρφουράλη, ως εξής :



Ο ρυθμός παραγωγής της φουρφουράλης στην υδατική φάση μπορεί να υπολογισθεί συναρτήσει των συγκεντρώσεων της ξυλόζης και της φουρφουράλης, με την παραδοχή ότι έχει αποκατασταθεί ισορροπία για το ενδιάμεσο.

Για την όξινη υδρόλυση των ημικυτταρινών, συχνά, για το απλουστευμένο μοντέλο του Saeman [Saeman 1945], συνιστάται εκείνο του Mehlberg [Bhandari et al. 1985], ως ακολούθως :



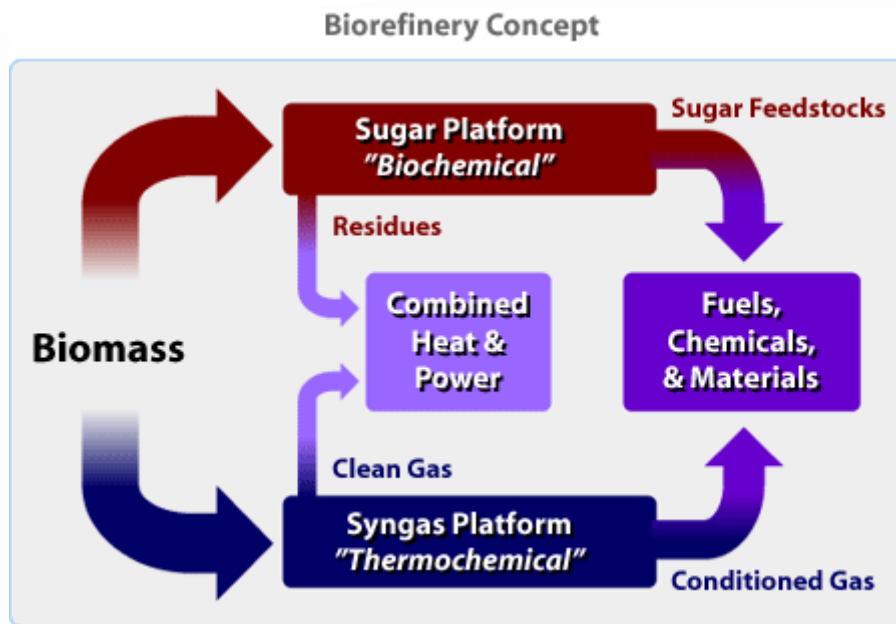
Σχήμα 17 Όξινη Υδρόλυση ημικυτταρινών

Οι διακλαδισμένες ημικυτταρίνες δίνουν ταχύτατα εύκολα υδρολύσιμη ξυλάνη I και δύσκολα υδρολύσιμη ξυλάνη II. Τα oligομερή που προκύπτουν κατά την υδρόλυση των ξυλανών υδρολύονται τόσο ταχύτερα προς μονομερή ξυλόζη, όσο μικρότερος είναι ο βαθμός πολυμερισμού τους. Η σχέση ξυλάνης I προς ξυλάνη II, και η κατανομή μοριακών βαρών των oligομερών είναι δύσκολο να προσδιοριστούν [Bhandari et al. 1985]. Είναι σκόπιμο να θεωρηθεί ότι η ξυλάνη αποτελείται από δύο κλάσματα τα οποία αντιδρούν ακολουθώντας ομογενή κινητική πρώτης τάξης. Γενικότερα, είναι δόκιμη η παραδοχή ότι οι ημικυτταρίνες αποτελούνται από ένα γρήγορα υδρολύσιμο και ένα αργά υδρολύσιμο τμήμα [Maloney et al. 1986].

Συνοψίζοντας, μπορούμε να πούμε, ότι τα κινητικά μοντέλα της όξινης υδρόλυσης των πολυσακχαριτών (κυτταρίνη και ημικυτταρίνες) των κυτταρινούχων υλικών προσομοιώνουν το πολύπλοκο αντιδρών σύστημα βάσει απλών παραδοχών, ανάλογα με τον σκοπό για τον οποίο πρόκειται να χρησιμοποιηθούν. βασικά χαρακτηριστικά της κυτταρίνης, σε σχέση με την όξινη υδρόλυση, είναι η συγκέντρωσή της στο κυτταρινούχο υλικό, ο βαθμός κρυσταλλικότητας και ο βαθμός πολυμερισμού της. Σκοπός ενός κινητικού μοντέλου είναι να περιγράψει όσο το δυνατόν ακριβέστερα τα περισσότερα από τα χαρακτηριστικά αυτά. Ο ρόλος των oligοσακχαριτών είναι σημαντικός κατά την υδρόλυση των ημικυτταρινών και της προκατεργασμένης (μειωμένης κρυσταλλικότητας) κυτταρίνης. Το πολύπλοκο σύστημα των αντιδράσεων αποικοδόμησης των σακχάρων αποτελεί αντικείμενο παραπέρα έρευνας, ειδικότερα όταν ενδιαφέρει η παρουσία της φουρφουράλης, υδροξυμεθυλοφουρφουράλης, και των προϊόντων πολυμερισμού τους.

4. ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΥΨΗΛΗΣ ΠΡΟΣΤΙΘΕΜΕΝΗΣ ΑΞΙΑΣ

Τα τελευταία χρόνια γίνονται σημαντικές προσπάθειες για την έρευνα και ανάπτυξη τεχνολογιών κλασμάτωσης των συστατικών των βιολογικών πόρων, καθώς και προκατεργασίας τους, που να αντιμετωπίζει τα προβλήματα χημικής και βιολογικής τους μετατροπής σε χρήσιμα προϊόντα. Για το λόγο αυτό συνεχώς εξετάζονται και εξελίσσονται διάφορες τεχνολογίες επεξεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών όπως: όξινη υδρόλυση, απολιγνίνωση, άλεση, χρήση διαλυτών κ.ά. Στις μέρες μας το θέμα της βιο-διύλισης και της αριστοποίησης της λειτουργίας ενός βιο-διυλιστηρίου αποτελούν σημαντικά πεδία έρευνας. Ως βιο-διυλιστήριο ορίζεται η μονάδα η οποία διαθέτει όλες τις απαραίτητες τεχνολογίες για την μετατροπή της βιόμαζας και τον εξοπλισμό για την παραγωγή καυσίμων, ενέργειας και χημικών από βιόμαζα. Το σκεπτικό του βιο-διυλιστηρίου είναι ανάλογο των σημερινών διυλιστηρίων πετρελαίου. Βιο-διυλιστήρια βιομηχανικής κλίμακας είναι αποδεδειγμένο ότι αποτελούν τον πιο υποσχόμενο δρόμο για τη δημιουργία τοπικής βιομηχανίας βασιζόμενης σε βιολογικούς πόρους. Σκοπός του βιο-διυλιστηρίου είναι η παραγωγή ενός και πλέον προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας που προέρχονται από ευτελή πρώτη ύλη όπως τα γεωργικά υπολείμματα. Ένα βιο-διυλιστήριο μπορεί επί παραδείγματι να παράγει σε μικρές ποσότητες ένα ή και περισσότερα χημικά προϊόντα πολύ υψηλής αξίας και παράλληλα μεγάλες ποσότητες προϊόντων χαμηλότερης αξίας, όπως είναι τα καύσιμα κίνησης ενώ παράλληλα παράγει ηλεκτρικό ρεύμα και θερμότητα αρκετά για να καλύψει τις δικές του ανάγκες ή ακόμα και για να πουλήσει. Τα υψηλής αξίας προϊόντα εξασφαλίζουν την κερδοφορία του βιο-διυλιστηρίου, τα παραγόμενα καύσιμα βοηθούν στην κάλυψη των εθνικών αναγκών σε ενέργεια, τέλος η παραγωγή ενέργειας μειώνει το κόστος λειτουργίας και περιορίζει κατά πολύ τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου [<http://www.nrel.gov>].

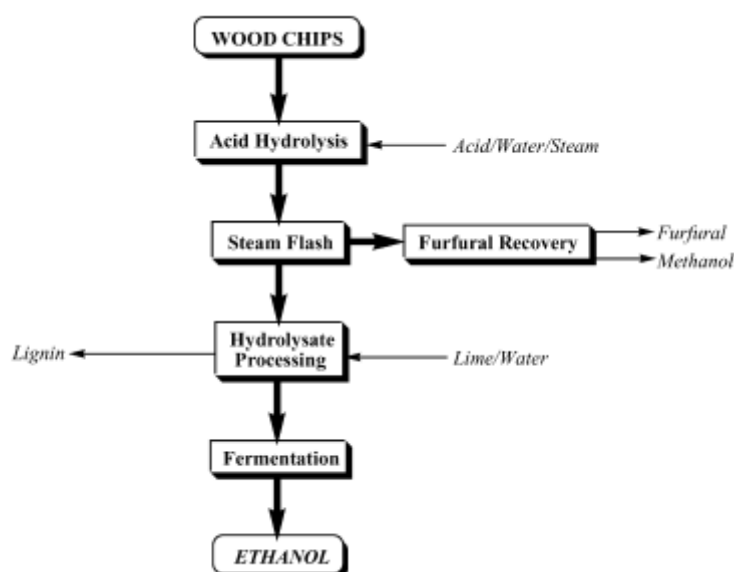


Σχήμα 18 Αρχή λειτουργίας βιο-δυλιστηρίου

Η βιομηχανική αξιοποίηση των σακχάρων που βρίσκονται σε υδρολύματα, προερχόμενα από διεργασίες προκατεργασίας και μετατροπής της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας, πραγματοποιείται μέσω της διαδικασίας της ζυμώσεως. Η αιθανόλη είναι το πιο κοινό προϊόν ζύμωσης των σακχάρων D-γλυκόζης και άλλων εξοζών, αλλά μπορεί να παραχθεί και από την ξυλόζη με χρήση συγκεκριμένων μικροοργανισμών. Το ενδιαφέρον στη βιοτεχνολογία παραγωγής αιθανόλης έχει αυξηθεί δραματικά καθώς είναι επιτακτική ανάγκη η εύρεση τρόπων παραγωγής καυσίμων και αλκοολικών διαλυμάτων από ανανεώσιμες πρώτες ύλες με το χαμηλότερο δυνατό οικονομικό και περιβαλλοντικό κόστος.

Οι έρευνες επικεντρώνονται στην προκατεργασία της βιομάζας, κυρίως στην όξινη υδρόλυση των ημικυτταρίνων που σκοπό έχει να καταστήσει την κρυσταλλική κυτταρίνη εύκολα προσβάσιμη στα ένζυμα μετατροπής της σε σάκχαρα (cellulases), και την ανάπτυξη νέων γενετικά τροποποιημένων μικροοργανισμών για την μετατροπή των πεντόζων και εξόζων σε αλκοόλες. Οι διεργασίες αυτές αποσκοπούν στη μείωση του κόστους παραγωγής αιθανόλης. Η ανάγκη για ανεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα έχει αναγκάσει χώρες όπως οι ΗΠΑ και η Βραζιλία να επιδοτούν μέσω χαμηλής φορολογίας την παραγωγή και κατανάλωση αιθανόλης (gasohol). Στο

διάγραμμα που ακολουθεί περιγράφεται η διαδικασία παραγωγής αιθανόλης από ροκανίδι.

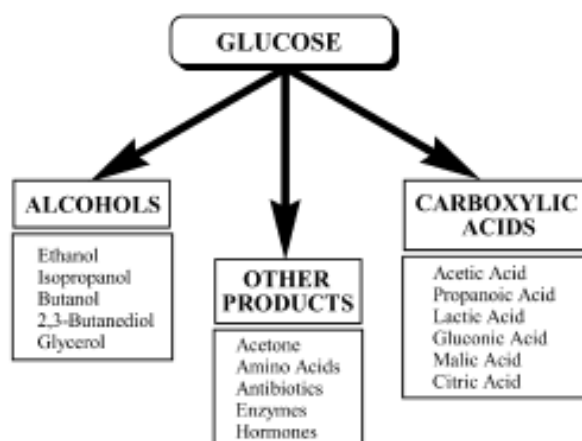


Σχήμα 19 Διαδικασία παραγωγής αιθανόλης από ροκανίδι

Άλλες αλκοόλες υψηλού εμπορικού ενδιαφέροντος είναι η ξυλιτόλη και η γλυκερόλη. Η ξυλιτόλη παράγεται κυρίως μέσω της βιομετατροπής της ξυλόζης που περιέχεται σε υδρολύματα κυρίως ευκαλύπτου χρησιμοποιώντας μικροοργανισμούς *Debaryomyces hansenii*. Η γλυκερόλη παράγεται κυρίως από τη ζύμωση υδρολυμάτων από σακχαροκάλαμα και υπολείμματα από την άλεση σταριού χρησιμοποιώντας μικροοργανισμούς *Saccharomyces cerevisiae*.

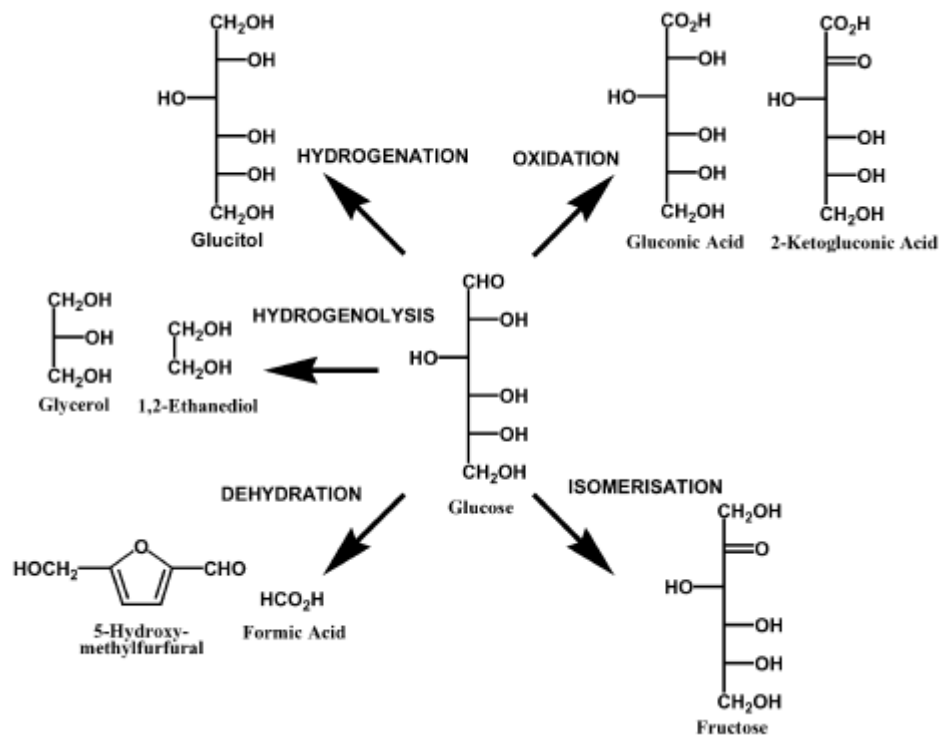
Η ενζυμική και μικροβιακή επεξεργασία των υδρολυμάτων πλούσιων σε σάκχαρα που προέρχονται από λιγνοκυτταρινούχα υλικά, μπορούν να οδηγήσουν στον σχηματισμό διαφόρων οργανικών οξέων. Τα οργανικά οξέα με τη μεγαλύτερη εμπορική αξία είναι το κιτρικό και το γλουκονικό οξύ. Το κιτρικό οξύ και τα άλατά του λειτουργούν ως φυσικά μέσα οξίνισης, όξινα ρυθμιστικά διαλύματα και ως συμπλοκοποιητές μετάλλων. Το κιτρικό οξύ χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στην βιομηχανία τροφίμων σαν σταθεροποιητής του pH, σαν χηλικός συμπλοκοποιητής, βελτιωτικό γεύσης και αντιοξειδωτικό. Επίσης χρησιμοποιείται στην φαρμακοβιομηχανία και την παραγωγή καλλυντικών. Το γλουκονικό οξύ και τα άλατα του δρουν ως συμπλοκοποιητές για την αποφυγή στρώματος σαπουνιού από

αλκαλικά απορρυπαντικά κατά των καθαρισμό γυαλικών και του εξοπλισμού βιομηχανίας τροφίμων. Επιπλέον, το γλουκονικό ασβέστιο αποτελεί βασικό συστατικό της θεραπείας κατά της έλλειψης ασβεστίου τόσο για τους ανθρώπους όσο και για τα ζώα. Επίσης, πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει ότι τα ξυλο-ολιγομερή μπορούν να αποτελέσουν εξαιρετικά πρόσθετα τροφίμων κυρίως ως γλυκαντικές ουσίες. Επιπλέον έχει παρατηρηθεί ότι οι δύσπεπτοι ολιγοσακχαρίτες έχουν ευεργετικές ικανότητες για τον ανθρώπινο οργανισμό, καθώς είναι αποδεδειγμένο ότι μια διατροφή που περιλαμβάνει καθημερινά την πρόσληψη ξυλο-ολιγοσακχαριτών στην μείωση της συγκέντρωσης των σακχάρων και των λιπιδίων στο αίμα διαβητικών ατόμων. Επιπροσθέτως, οι ολιγοσακχαρίτες συνεισφέρουν στην καλύτερη απορρόφηση του ασβεστίου από τον οργανισμό [Ichikawa et al 1996, Imaizumi et al 1991, Toyoda et al 1993].



Σχήμα 20 Προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας που προκύπτουν από τη γλυκόζη

Η εφαρμοσμένη οργανική χημεία στρέφεται όλο και περισσότερο στη σύνθεση βιολογικά ενεργών, πολυδραστικών και χηλικών ενώσεων. Σύμφωνα με αυτό, οι μεταβολίτες που προέρχονται από τη βιόμαζα μπορούν να θεωρηθούν όχι μόνο ως βιοχημικά προϊόντα αλλά ως χηλικά και πολυδραστικά χημικά, τα οποία δρουν ως πρώτες ύλες και καταλύτες κατά τις αντιδράσεις οργανικής σύνθεσης.



Σχήμα 21 Μέθοδοι μετατροπής της γλυκόζης σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας

Επίσης, από τους υδρογονάνθρακες που περιέχονται σε υδrolύματα λιγνοκυτταρινούχων υλικών μπορούν να παραχθούν βιταμίνες, αντιβιοτικά και νουκλεοτίδια. Όσον αφορά τα αντιβιοτικά, oxytetracycline, στρεπτομυκίνη και κεφαλοσπορίνες μπορούν να παραχθούν από υδατάνθρακες που προέρχονται από τη κυτταρίνη (δεξτρόζη). Επιπλέον, η βιταμίνη B₁₂ και C μπορούν να παραχθούν από τη ζύμωση γλυκόζης χρησιμοποιώντας καλλιέργειες *Pseudomonas* ή *Propionibacterium* και μετατρέποντας τη γλυκόζη σε σορβιτόζη, αντίστοιχα. Χρησιμοποιώντας τα προϊόντα αποδόμησης της κυτταρίνης ως πρώτη ύλη, η παραγωγή νουκλεοτιδίων και παραγώγων τους με τη χρήση μικροβιακών μέσων είναι πιθανή.

Τέλος, η ζύμωση στερεάς φάσης με πρώτη ύλη λιγνοκυτταρινούχα υλικά και κυρίως υπολείμματα σακχαροκάλαμου, αποτελεί μία αποδοτική μέθοδο παραγωγής βιοκαυσίμων, βιο-λιπασμάτων, βιο-εντομοαποθητικών, πρωτεϊνών, ενζύμων, αμινοξέων, οργανικών οξέων και άλλων ενώσεων φαρμακευτικού κυρίως ενδιαφέροντος.

5. ΟΦΕΛΗ ΑΠΟ ΤΗ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΤΗΣ ΑΠΟΡΡΙΠΤΟΜΕΝΗΣ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΟΥ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΕ ΧΡΗΣΙΜΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ

Τα οφέλη και οι επιδράσεις που πηγάζουν από τη μετατροπή της απορριπτόμενης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας σε χρήσιμα προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας δεν περιορίζονται μόνο σε τοπικό επίπεδο για τις περιοχές όπου έχει αναπτυχθεί ενός τέτοιου τύπου τεχνολογία αλλά διευρύνονται και σε διεθνές επίπεδο. Τα σημαντικότερα οφέλη θα μπορούσαν να χωριστούν στις ακόλουθες τρεις ευρύτερες κατηγορίες:

- ✓ Περιβαλλοντικά οφέλη
- ✓ Οικονομικά οφέλη
- ✓ Στρατηγικά οφέλη και Διεθνής αγορά καυσίμων

5.1 Περιβαλλοντικά οφέλη

Τα περιβαλλοντικά οφέλη μπορούν να χωριστούν σε τρεις ευρύτερες κατηγορίες: την μείωση των αερίων του θερμοκηπίου, τη διάθεση στερεών απορριμμάτων και την αειφόρο παραγωγή οργανικών καυσίμων και χημικών.

- ✓ *Μείωση των αερίων του θερμοκηπίου:*

Το συγκριτικό πλεονέκτημα που παρουσιάζει η παραγωγή καυσίμων και χημικών μέσω της μετατροπής της απορριπτόμενης λιγνοκυτταρινού βιομάζας έναντι των κλασσικών τεχνολογιών παραγωγής τους κυρίως από πετρελαιοειδή, είναι οι εξαιρετικά χαμηλές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου [Wang et al, 1999]. Πιο συγκεκριμένα, μια κοινή πρακτική που εφαρμόζεται κατά την παραγωγή διαφόρων προϊόντων και κυρίως της αιθανόλης μέσω της μετατροπής βιομάζας, είναι η καύση των στερεών υπολειμμάτων της διεργασίας (στερεά που δεν έχουν μετατραπεί και ζυμωθεί) για την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού σε ποσότητες ικανές να καλύψουν τις ενεργειακές ανάγκες της μονάδας ώστε να την καταστήσουν ανεξάρτητη από τα ορυκτά καύσιμα [Hinman et al. 1992, Wooley et al 1999].

Επιπλέον, είναι σημαντικό να επισημάνουμε ότι για την καλλιέργεια λιγνοκυτταρινούχων φυτών χρησιμοποιούνται πολύ μικρές ποσότητες λιπασμάτων, με αποτέλεσμα τα επίπεδα ενέργειας που δαπανούνται για την καλλιέργεια της βιομάζας να είναι πολύ χαμηλά [Lynd et al 1991]. Επίσης, πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπ' όψιν η ανάλυση του κύκλου ζωής των προϊόντων αυτών, π.χ. το μεγαλύτερο μέρος του διοξειδίου του άνθρακα που εκλύεται κατά την παραγωγή και χρήση της αιθανόλης (συμπεριλαμβανομένου του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται κατά τη συγκομιδή και μεταφορά της βιομάζας στη μονάδα παραγωγής αιθανόλης) δεσμεύεται από τη βιομάζα κατά την ανάπτυξή της (διαδικασία φωτοσύνθεσης) με αποτέλεσμα κατά τον κύκλο ζωής της αιθανόλης να απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα 10% λιγότερο διοξείδιο του άνθρακα από ότι κατά τον κύκλο ζωής των συμβατικών καυσίμων κίνησης (βενζίνη) [Wang et al 1999, Weyman 1994]. Εδώ πρέπει να αναφέρουμε ότι τα οχήματα σύγχρονης τεχνολογίας μπορούν να χρησιμοποιούν ως καύσιμο μείγμα αιθανόλης – βενζίνης με περιεκτικότητα μέχρι και 85% σε αιθανόλη, χωρίς να πρέπει να υποστούν καμία μετατροπή. Επιπλέον, είναι δυνατόν να επιτευχθεί και περαιτέρω μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα κατά την παραγωγή της αιθανόλης, αν και σε άλλα στάδια της παραγωγής της χρησιμοποιηθούν ανανεώσιμες πρώτες ύλες π.χ. τα μηχανήματα που χρησιμοποιούνται κατά την καλλιέργεια της βιομάζας να καταναλώνουν αιθανόλη αντί για ντίζελ. Τέλος, αν η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από τις μονάδες μετατροπής της βιομάζας (βιοδιωλιστήρια) διοχετευτεί στο δίκτυο μπορεί να υπάρξει δραστική μείωση του λιγνίτη και άλλων ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται στα εργοστάσια ηλεκτροπαραγωγής με αποτέλεσμα οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα να μειώνονται δραστικά [Weyman 1994].

✓ *Διάθεση στερεών απορριμμάτων*

Με τη συνεχόμενη αύξηση του πληθυσμού το πρόβλημα διάθεσης στερεών απορριμμάτων συνεχώς εντείνεται. Οι όγκοι γεωργικών και δασικών υπολειμμάτων όπως άχυρα, στελέχη καλαμποκιού, υπολείμματα υλοτομίας κ.α. αυξάνονται δραματικά χρόνο με το χρόνο και πλέον η ελεγχόμενη καύση τους, που αποτελεί την κύρια μέθοδο διάθεσής τους, δεν συνίσταται, καθώς επιβαρύνει ιδιαίτερα την ατμόσφαιρα με αέρια του θερμοκηπίου και αιωρούμενα σωματίδια, υποβαθμίζει την ποιότητα του εδάφους και αποτελεί σημαντικό κίνδυνο εξάπλωσης καταστροφικών πυρκαγιών. Η μετατροπή αυτής της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας σε καύσιμα και

άλλα χημικά μέσω της υδρόλυσης της κυτταρίνης και των ημικυτταρινών αποτελεί μια πολύ σημαντική και κερδοφόρα διέξοδο στο πρόβλημα διάθεσης αυτών των απορριμμάτων, καθώς μέσω της διαδικασίας αυτής παράγονται χρήσιμα προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας. Επιπλέον, αρκετά από αυτά τα προϊόντα είναι βιοαποικοδομήσιμα συνεισφέροντας έτσι στη μείωση της συσσώρευσης στερεών απορριμμάτων [Dumitriu 2005].

✓ *Αειφόρος παραγωγή οργανικών καυσίμων και χημικών*

Μέσα από κατάλληλες τεχνικές μετατροπής της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας μπορούμε να παράγουμε υγρά, αέρια και στερεά καύσιμα π.χ. από τη βιοχημική μετατροπή παράγεται αιθανόλη, υδρογόνο κ.α. και από τη θερμοχημική μετατροπή αέριο σύνθεσης, έλαια (βιοντίζελ) κ.α. Είναι γεγονός ότι τα υγρά καύσιμα είναι αυτά που πρωταγωνιστούν στον τομέα μεταφοράς, καθώς η αποθήκευσή τους, η μεταφορά τους και ο ανεφοδιασμός είναι πολύ εύκολος και επιπλέον έχουν υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο. Η απόδοση της μετατροπής της βιομάζας σε υγρά καύσιμα είναι εξαιρετικά ικανοποιητική και μπορεί να βελτιώσει τον τομέα μεταφοράς που τώρα εξαρτάται σχεδόν αποκλειστικά (>96% των οχημάτων) από το πετρέλαιο.

Επειδή τα περισσότερα οργανικά χημικά προϊόντα προέρχονται είτε από το πετρέλαιο είτε από άλλες ορυκτές πρώτες ύλες η παραγωγή τους από απορριπτόμενη βιομάζα θα βοηθήσει πολύ στην εξοικονόμηση φυσικών πόρων αλλά και μείωση της τιμής τους, καθώς πλέον θα προέρχονται από ανανεώσιμες και σε αφθονία πρώτες ύλες [Dumitriu 2005].

5.2 Οικονομικά οφέλη

Τα βιο-δυλιστήρια χρησιμοποιούν απορριπτόμενη βιομάζα, μια πρώτη ύλη ευτελούς αξίας που βρίσκεται σε μεγάλη αφθονία, για την παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Οι μονάδες αυτές έχουν τη δυνατότητα να γίνουν ακόμα πιο κερδοφόρες εάν εγκατασταθούν σε αγροτικές περιοχές έτσι ώστε το κόστος μεταφοράς πρώτων υλών να εκμηδενιστεί. Η κίνηση αυτή θα φέρει σημαντικά οικονομικά οφέλη για την τοπική κοινωνία, καθώς σε μια αγροτική περιοχή, όπου συνήθως υπάρχει μεγάλη ανεργία, θα ανοίξουν αρκετές θέσεις

εργασίας για εργάτες άλλα και ανώτερο επιστημονικό προσωπικό. Επιπλέον, νέες ευκαιρίες εργασίας θα δημιουργηθούν για αυτούς που θέλουν να ασχοληθούν με την καλλιέργεια λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας αλλά και για αυτούς που θέλουν να ασχοληθούν με τη μεταφορά και διακίνηση των πρώτων υλών και των τελικών προϊόντων. Τέλος, η τοπική οικονομία θα γνωρίσει μεγάλη άνθιση καθώς θα υπάρχει μεγάλη ζήτηση για στέγαση, σίτιση, διασκέδαση, εκπαίδευση κ.ά. [Dumitriu 2005].

5.3 Στρατηγικά οφέλη και Διεθνής αγορά καυσίμων

Παρά τις πολιτικές παραινήσεις για μείωση της χρήσης πετρελαίου κατά τη διάρκεια των διαφόρων ενεργειακών κρίσεων των τελευταίων χρόνων που οφείλονται κυρίως στην εξάντληση των αποθεμάτων πετρελαίου και τη συνεχόμενη αύξηση της τιμής του, η ζήτηση συνεχώς αυξάνεται. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι ΗΠΑ, όπου τα τελευταία χρόνια η ζήτηση σε πετρέλαιο έχει αυξηθεί κατά 70%, με αποτέλεσμα να καθιστούν τη χώρα ευάλωτη στις αυξομειώσεις τις τιμές του πετρελαίου και ασταθή ως προς την ενεργειακή ασφάλεια. Επιπλέον, το πετρέλαιο αποτελεί τη μεγαλύτερη και συνεχώς αυξανόμενη πηγή ενέργειας για τις ΗΠΑ, καθώς παράγει το 40% και πλέον των συνολικών ενεργειακών αναγκών (περίπου $40 \cdot 10^{15}$ BTU) [US Department of Energy 2003]. Επίσης, τα περισσότερα χημικά προϊόντα παρασκευάζονται από το πετρέλαιο. Αυτό σημαίνει, ότι οποιαδήποτε ανωμαλία στον εφοδιασμό πετρελαίου ή αύξηση στη τιμή του θα έχει καταστροφικές συνέπειες στον τομέα των μεταφορών, της ενέργειας και της βιομηχανίας.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, είναι φανερό ότι η χρήση της απορριπτόμενης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας ως πρώτης ύλης για την παραγωγή καυσίμων και χημικών είναι δυνατό να επιφέρει την ενεργειακή ασφάλεια σε μια περιοχή και κυρίως την σταθερή οικονομική ανάπτυξη, καθώς την καθιστά ενεργειακά αυτόνομη και βασίζεται σε μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας με σταθερό κόστος, το οποίο έχει μεγάλο περιθώριο μείωσης λόγω των συνεχών τεχνολογικών εξελίξεων [Dumitriu 2005].

6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Το λιγνοκυτταρινούχο υλικό που μελετήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν το άχυρο κριθαριού.

Στον πίνακα που ακολουθεί αναφέρονται τα βασικότερα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης.

Πίνακας 4 Χαρακτηριστικά Πρώτης ύλης

	Άχυρο Κριθαριού
Κυτταρίνη (επί ξηρού βάρους) ¹	31,7%
Ημικυτταρίνη (Ξυλόνη) (επί ξηρού βάρους) ¹	21,1%
Λιγνίνη (επί ξηρού βάρους) ¹	21,2%
Τέφρα ² (επί ξηρού βάρους)	11,0%
Άλλα (αραβινάνη, μαννάνη, εκχυλίσιμα κλπ) (επί ξηρού βάρους)	15,0%

* Υγρασία³ 8,3%

¹ Ποσοτική Σακχαροποίηση [Seaman et al.] σε συνδυασμό με ενζυματικό προσδιορισμό γλυκόζης ξυλόζης (Megazyme D-glucose kit, D-xylose kit)

² ASTM E 1755-01

³ ASTM E 1756-08

6.1 Οξίνη Υδρόλυση

Ο εξοπλισμός, τα υλικά και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής:

- Άχυρο κριθαριού
- Διάλυμα H_2SO_4 0,045N
- Απιονισμένο νερό
- Μεταλλικός αντιδραστήρας χωρητικότητας 3,75 λίτρων με κάθετο αναδευτήρα και σπιράλ ψυκτήρα
- 2 θερμοζεύγη, ηλεκτρικός θερμαντικός μανδύας και πιεσόμετρο
- Πίνακας ελέγχου οργάνων (controller) με δυνατότητα μεταφοράς δεδομένων στον Η/Υ με κατάλληλο λογισμικό.
- Κωνική φιάλη κενού
- Ηθμός Buchner

Πρόκειται για όξινη υδρόλυση με χρήση αραιού οξέος (διάλυμα H_2SO_4 0,045N), που πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου πλήρους ανάδευσης. Ο λόγος στερεού:υγρού είναι 1:20 (σε 2lt διαλύματος H_2SO_4 0,045N προσθέτουμε 100 gr άχυρο κριθαριού). Το πείραμα πραγματοποιήθηκε για θερμοκρασίες 180, 200 και 220 °C και χρόνους παραμονής 0, 10, 20, 30, 40 και 50 min.

Μετά το πέρας της αντίδρασης και αφού ο αντιδραστήρας έχει ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό του παραγόμενου προϊόντος ώστε να χωρίσουμε τις 2 φάσεις. Η στερεή φάση περιέχει την αδιάλυτη λιγνίνη, την κρυσταλλική κυτταρίνη και τις ημικυτταρίνες που δεν έχουν μετατραπεί. Η υγρή φάση περιέχει τα μονομερή σάκχαρα, ολιγομερή γλυκάνης και ξυλάνης και προϊόντα καταστροφής.



Εικόνα 1 α) Εικόνα του αυτόκλειστου όπου διακρίνονται το δοχείο, η βάση του δοχείου και ο θερμαντικός μανδύας που περιβάλλει το δοχείο. β) Εικόνα του αυτόκλειστου αμέσως μετά το τέλος της αντίδρασης. Διακρίνεται το ανοιχτό δοχείο εντός της βάσης του και το δείγμα άχυρου που έχει υδρολυθεί.



Εικόνα 2 Ηθμός Buchner όπου γίνεται η διήθηση του υλικού υπό κενό.

6.2 Ποσοτική Σακχαροποίηση

Το αρχικό απροκατέργαστο υλικό, αλλά και τα στερεά υπολείμματα από τη διεργασία της όξινης υδρόλυσης επεξεργάστηκαν με τη μέθοδο ποσοτικής σακχαροποίησης, όπως αυτή ορίστηκε από τους Saeman et al. Η ποσοτική σακχαροποίηση αποτελεί μία αναλυτική μέθοδο για την υδρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών και την μετατροπή τους σε αναγωγικά σάκχαρα με αποδόσεις που αγγίζουν το 100%. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει 2 στάδια. Σε πρώτη φάση πραγματοποιείται κατεργασία του κυτταρινούχου υλικού με πυκνό θειικό οξύ 72% για 45 min στους 30 °C. Στο δεύτερο στάδιο το κατεργασμένο δείγμα υπόκειται σε συμπληρωματική υδρόλυση για 4,5 hrs στο σημείο βρασμού.

Με τη μέθοδο αυτή και σε συνδυασμό με τον ενζυματικό προσδιορισμό σακχάρων μπορέσαμε να προσδιορίσουμε το περιεχόμενο σε λιγνίνη, κυτταρίνη και ημικυτταρίνη (ξυλάνη) των απροκατέργαστων πρώτων υλών και των υδρολυμένων στερεών.

Ο εξοπλισμός, τα υλικά και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιηθήκαν είναι τα εξής:

- Απροκατέργαστο και υδρολυμένο άχυρο κριθαριού
- Υδατόλουτρο
- Ελαιόλουτρο
- Σφαιρόμυλος
- Γυάλινος αντιδραστήρας 2lt
- Κάθετος ψυκτήρας
- Γυάλινοι ηθμοί
- Ποτήρι ζέσεως 50ml
- Κωνική φιάλη κενού 500ml
- Ογκομετρική φιάλη των 250ml
- Πυκνό H₂SO₄ 72% v/v
- Απιονισμένο νερό

Ακολουθως περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία που πραγματοποιήθηκε:

1. Το δείγμα κονιοποιείται σε σφαιρόμυλο ωστόσο περνά από κόσκινο 0,5mm.
2. Ρυθμίζεται το υδατόλουτρο στους 30 °C και το ελαιόλουτρο στους 140 °C.
3. Σε ποτήρι των 50ml ζυγίζονται 0,5 gr στερεού δείγματος και προσθέτουμε 5ml H₂SO₄ 72% v/v. Αναδεύουμε πολύ καλά με γυάλινο ραβδάκι.
4. Τοποθετούμε το ποτήρι στο υδατόλουτρο και το αφήνουμε εκεί για 45 min αναδεύοντας ανά 5 min.
5. Στη συνέχεια προσθέτουμε στον γυάλινο αντιδραστήρα το περιεχόμενο του ποτηριού και 140 ml απιονισμένο νερό έτσι ώστε να επιτευχθεί συγκέντρωση οξέος στο μίγμα μας 0,8N H₂SO₄ .
6. Ασφαλίζουμε τον αντιδραστήρα και τον τοποθετούμε στο ελαιόλουτρο.
7. Συνδέουμε το σύστημα κάθετου ψυκτήρα και αφήνουμε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση για 4,5 hrs.
8. Μετά το πέρας της αντίδρασης απομακρύνουμε τον αντιδραστήρα από το ελαιόλουτρο και τον αφήνουμε να ψυχθεί.
9. Πραγματοποιούμε διήθηση υπό κενό του προϊόντος της αντίδρασης.
10. Η στερεά φάση ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και τοποθετείται στον φούρνο ξήρανσης.
11. Η υγρή φάση αραιώνεται στα 250 ml με απιονισμένο νερό και φυλάσσεται στο ψυγείο.

6.3 Συμπληρωματική Υδρόλυση

Στα υδρολύματα που προκύπτουν από την όξινη υδρόλυση, τα οποία περιέχουν κυρίως μονομερή και ολιγομερή της γλυκάνης και της ξυλάνης, πραγματοποιείται συμπληρωματική υδρόλυση έτσι ώστε να επιτευχθεί η μετατροπή όλων των ολιγομερών σε μονομερή σάκχαρα.

Ο εξοπλισμός, τα υλικά και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής:

- Υδρόλυμα από την όξινη υδρόλυση άχυρου κριθαριού
- Ελαιόλουτρο
- Γυάλινος αντιδραστήρας 2lt
- Κάθετος ψυκτήρας
- Γυάλινοι ηθμοί
- Κωνική φιάλη κενού 500ml
- Ογκομετρική φιάλη των 250ml
- H_2SO_4 3,6N
- Απιονισμένο νερό

Ακολούθως περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία που πραγματοποιήθηκε:

1. Ρυθμίζεται το ελαιόλουτρο στους 140 °C.
2. Στον γυάλινο αντιδραστήρα τοποθετούμε 100 ml υδρολύματος από την όξινη υδρόλυση και προσθέτουμε 35 ml H_2SO_4 3,6N και 10 ml απιονισμένο νερό έτσι ώστε να επιτευχθεί συγκέντρωση οξέος στο μίγμα μας 0,8N H_2SO_4 .
3. Ασφαλίζουμε τον αντιδραστήρα και τον τοποθετούμε στο ελαιόλουτρο.
4. Συνδέουμε το σύστημα κάθετου ψυκτήρα και αφήνουμε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση για 4,5 hrs.
5. Μετά το πέρας της αντίδρασης απομακρύνουμε τον αντιδραστήρα από το ελαιόλουτρο και τον αφήνουμε να ψυχθεί.
6. Πραγματοποιούμε διήθηση υπό κενό του προϊόντος της αντίδρασης.
7. Το διήθημα αραιώνεται στα 250 ml με απιονισμένο νερό και φυλάσσεται στο ψυγείο.

6.4 Προσδιορισμός Σακχάρων

Προσδιορισμός σακχάρων πραγματοποιήθηκε στα υδρολύματα που προέκυπταν μετά το πέρας της όξινης υδρόλυσης, της συμπληρωματικής υδρόλυσης και της ποσοτικής σακχαροποίησης. Με τον προσδιορισμό των σακχάρων στα υδρολύματα της όξινης και συμπληρωματικής υδρόλυσης και γνωρίζοντας την αρχική σύσταση του υλικού σε ίνες, μπορούμε να κρίνουμε την επίδραση των συνθηκών της κάθε κατεργασίας στον μηχανισμό της υδρόλυσης προσδιορίζοντας το βαθμό μετατροπής (% w/w) των ινών σε μονομερή και ολιγομερή. Με τον προσδιορισμό των σακχάρων στα υδρολύματα της ποσοτικής σακχαροποίησης μπορούμε να προσδιορίσουμε με αρκετά μεγάλη ακρίβεια την περιεκτικότητα σε κυτταρίνη και ημικυτταρίνες του αρχικού απροκατέργαστου υλικού, αλλά και των στερεών υπολειμμάτων της όξινης υδρόλυσης. Επιπλέον, με τη χρήση κατάλληλων παραδοχών θα μπορούσαμε να οδηγηθούμε σε ασφαλή συμπεράσματα για το ποσό της άμορφης και κρυσταλλικής κυτταρίνης που περιέχονται στο υλικό μας, καθώς και για το ποσοστό των εύκολα και μη υδρολύσιμων ημικυτταρινών.

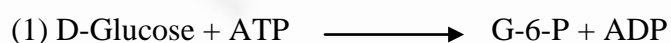
Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο ενζυματικός προσδιορισμός σακχάρων σύμφωνα με τα έτοιμα πακέτα ανάλυσης σακχάρων που προμηθευτήκαμε από την εταιρεία Megazyme (Megazyme D-glucose kit, D-xylose kit).

Αρχή της μεθόδου

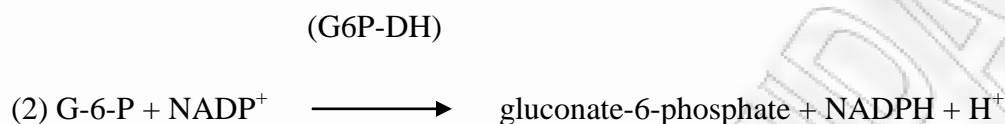
Όσον αφορά τη γλυκόζη η βασική αρχή της μεθόδου είναι:

Η D-γλυκόζη φωσφορολύεται παρουσία του ενζύμου εξωκινάση (hexokinase, HK) και της 5-τριφωφορικής αδενοσίνης (adenosine-5'-triphosphate, ATP) σε 6-φωσφορική γλυκόζη (glucose-6-phosphate, G-6-P) με τον παράλληλο σχηματισμό 5-δισφωφορικής αδενοσίνης (adenosine-5'-diphosphate, ADP).

(HK)



Παρουσία του ενζύμου αφυδρογονάση της 6-φωσφορικής γλυκόζης (G6P-DH) η G-6-P οξειδώνεται μέσω της φωσφορικής νικοτιναμιδικής δυνουκλεοτιδικής αδενίνης (NADP⁺) σε 6-φωσφογλυκονικό οξύ (gluconate-6-phosphate) με τον παράλληλο σχηματισμό αναγωγικής φωσφορικής νικοτιναμιδικής δυνουκλεοτιδικής αδενίνης (NADPH).



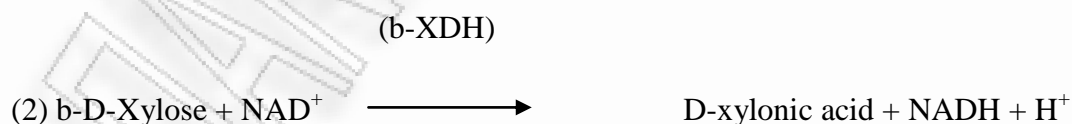
Η ποσότητα NADPH που σχηματίζεται κατά την παραπάνω αντίδραση βρίσκεται σε στοιχειομετρική αναλογία με την αρχική ποσότητα της D-γλυκόζης. Η NADPH είναι που μετράται με την αύξηση της απορρόφησης στα 340 nm.

Όσον αφορά τη ξυλόζη η βασική αρχή της μεθόδου είναι:

Η αλληλομετατροπή των α- και β- ανομερικών μορφών της ξυλόζης καταλύεται από το ένζυμο μουταροτάση της ξυλόζης (XMR).



Παρουσία του ενζύμου αφυδρογονάση της b-ξυλόζης (b-XDH), η b-D-ξυλόζη οξειδώνεται από τη νικοτιναμιδική δυνουκλεοτιδική αδενίνη (NAD⁺) σε D-ξυλονικό οξύ.



Η ποσότητα NADH που σχηματίζεται κατά την παραπάνω αντίδραση βρίσκεται σε στοιχειομετρική αναλογία με την αρχική ποσότητα της D-ξυλόζης. Η NADH είναι που μετράται με την αύξηση της απορρόφησης στα 340 nm.

Πακέτα ανάλυσης σακχάρων

Τα πακέτα ανάλυσης σακχάρων που παραλάβαμε από τη Megazyme περιείχαν τα ακόλουθα διαλύματα.

Πίνακας 5 Πακέτο ανάλυσης γλυκόζης

ΓΛΥΚΟΖΗ	
Διάλυμα 1	Imidazole buffer (25 mL, 2 M, pH 7.6) plus magnesium chloride (100 mM) and sodium azide (0.02 % w/v) as a preservative. Stable for > 2 years at 4°C.
Διάλυμα 2	NADP ⁺ (150 mg) plus ATP (440 mg). Stable for > 5 years at -20°C.
Διάλυμα 3	Hexokinase (425 U/mL) plus glucose-6-phosphate dehydrogenase (212 U/mL) suspension, 2.25 mL. Stable for > 2 years at 4°C.
Διάλυμα 4	D-Glucose standard solution (5 mL, 0.4 mg/mL). Stable for > 2 years at 4°C.

Πίνακας 6 Πακέτο ανάλυσης ξυλόζης

ΞΥΛΟΖΗ	
Διάλυμα 1	TEA buffer (45 mL, 1 M, pH 7.5) plus MgCl ₂ (70 mM) and sodium azide (0.02 % w/v) as a preservative. Stable for > 2 years at 4°C.
Διάλυμα 2	NAD ⁺ (105 mg) plus ATP (1.05 g). Stable for > 5 years at -20°C.
Διάλυμα 3	Hexokinase (1000 U/mL) suspension, 2.2 mL. Stable for > 2 years at 4°C.
Διάλυμα 4	b-Xylose dehydrogenase (120 U/mL) plus xylose mutarotase (4. mg/mL) suspension, 2.2 mL. Stable for > 2 years at 4°C.
Διάλυμα 5	D-Xylose standard solution (5 mL, 0.25 mg/mL). Stable for > 2 years at 4°C.

Απαραίτητος εξοπλισμός

- Γυάλινοι ηθμοί
- Κωνική φιάλη κενού 500ml
- Ογκομετρικές φιάλες των 100ml
- Ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3)
- Απιονισμένο νερό
- Ηλεκτρονικό πεχάμετρο
- Πλαστικές κυβέττες των 3ml (1cm)
- Πιπέττες (20 – 200 μL , 500 - 1000 μL , 1000 - 5000 μL)
- Φασματοφωτόμετρο ρυθμισμένο στα 340 nm

Προετοιμασία δείγματος και διεξαγωγή των μετρήσεων

Τα υδρολύματα που προέρχονται από την όξινη, συμπληρωματική υδρόλυση και ποσοτική σακχαροποίηση είναι ιδιαίτερος όξινα , $\text{pH} = 1 - 2,5$. Το ιδανικό pH για να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις που περιγράφονται στην αρχή της μεθόδου είναι στην ουδέτερη περιοχή. Για το λόγο αυτό πραγματοποιούμε εξουδετέρωση των δειγμάτων μας με ανθρακικό ασβέστιο μέχρι $\text{pH} = 5,5$. Εν συνεχεία το εξουδετερωμένο δείγμα διηθείται δις έτσι ώστε να απομακρυνθεί όλο το ανθρακικό ασβέστιο και να είναι όσο το δυνατόν πιο διαυγές.

Στη συνέχεια, ακολουθεί αραίωση του δείγματος με τον τρόπο που περιγράφεται στον ακόλουθο πίνακα βάσει του περιορισμού που θέτει η μέθοδος, ότι σε 0,10ml δείγματος μπορούν να περιέχονται από 4 μέχρι 80 μg για την περίπτωση της D-γλυκόζης και 2 - 100 μg για την περίπτωση της D-ξυλόζης.

Πίνακας 7 Αραιώσεις

Εκτιμώμενη συγκέντρωση D-γλυκόζης (g/L)	Εκτιμώμενη συγκέντρωση D-ξυλόζης (g/L)	Αραίωση	Συντελεστής Διαλυτότητας(F)
<0.8	<1	Δεν απαιτείται	1
0.8 – 8	1 – 10	1:10	10
8 – 80	10 – 100	1:100	100
>80	>100	1:1000	1000

Με μία σειρά δοκιμών που πραγματοποιήθηκε καταλήξαμε ότι στα υδρολύματα της ποσοτικής σακχαροποίησης δεν απαιτείται αραίωση καθώς οι συγκεντρώσεις σε γλυκόζη και ξυλόζη είναι αρκετά χαμηλότερη των 0,8 και 1 g/L, αντίστοιχα. Όσον αφορά τα υδρολύματα από την όξινη και συμπληρωματική υδρόλυση πραγματοποιήθηκε αραίωση 1:10.

Όσον αφορά τη **γλυκόζη** η διεξαγωγή των μετρήσεων έγινε ως εξής:

Πίνακας 8 Διεξαγωγή των μετρήσεων για τη γλυκόζη

Αντιδραστήρια που προσθέτονται στην κυβέττα	Δείγμα αναφοράς	Δείγμα
Απιονισμένο νερό	2.10 ml	2.00 ml
Δείγμα	-	0,10 ml
Διάλυμα 1 (imidazole buffer)	0,10 ml	0,10 ml
Διάλυμα 2 (NADP ⁺ /ATP)	0,10 ml	0,10 ml
Ανακατεύουμε καλά το δείγμα και μετά από 3 min μετράμε την απορρόφηση του διαλύματος (A ₁) σε φασματοφωτόμετρο ρυθμισμένο στα 340 nm (η απορρόφηση μετράται έναντι του νερού). Στη συνέχεια ξεκινά η αντίδραση με την προσθήκη:		
Διάλυμα 3 (Hexokinase/ G-6-PDH)	0,02 ml	0,02 ml
Ανακατεύουμε καλά το δείγμα και μετά από 5 min (χρόνος όπου θεωρητικά η αντίδραση έχει λάβει τέλος) μετράμε την απορρόφηση του διαλύματος (A ₂) σε φασματοφωτόμετρο ρυθμισμένο στα 340 nm. Αν η αντίδραση δεν έχει ολοκληρωθεί στα 5 min, συνεχίζουμε να μετράμε τις απορροφήσεις ανά 2 min μέχρι ωστόσο 2 διαδοχικές μετρήσεις να παραμένουν σταθερές.		

Όσον αφορά τη **ξυλόζη** η διεξαγωγή των μετρήσεων έγινε ως εξής:

Πίνακας 9 Διεξαγωγή των μετρήσεων για τη ξυλόζη

Αντιδραστήρια που προσθέτονται στην κυβέττα	Δείγμα αναφοράς	Δείγμα
Απιονισμένο νερό	2.10 ml	2.00 ml
Δείγμα	-	0,10 ml
Διάλυμα 1 (TEA/MgCl ₂ buffer)	0,40 ml	0,40 ml
Διάλυμα 2 (NAD ⁺ /ATP)	0,40 ml	0,40 ml
Διάλυμα 3 (Hexokinase)	0,02 ml	0,02 ml
Ανακατεύουμε καλά το δείγμα και μετά από 5 min μετράμε την απορρόφηση του διαλύματος (A ₁) σε φασματοφωτόμετρο ρυθμισμένο στα 340 nm (η απορρόφηση μετράται έναντι του νερού). Στη συνέχεια ξεκινά η αντίδραση με την προσθήκη:		
Διάλυμα 4 (β-XDH/XMR)	0,02 ml	0,02 ml
Ανακατεύουμε καλά το δείγμα και μετά από 6 min (χρόνος όπου θεωρητικά η αντίδραση έχει λάβει τέλος) μετράμε την απορρόφηση του διαλύματος (A ₂) σε φασματοφωτόμετρο ρυθμισμένο στα 340 nm.		

Υπολογισμοί

Όσον αφορά τη γλυκόζη οι υπολογισμοί γίνονται ως εξής:

$$c = [(V \times MW)/(e \times d \times v)] \times \Delta A_{D\text{-glucose}} \times F \quad [\text{g/L}]$$

όπου:

V = τελικός όγκος [mL]

MW = μοριακό βάρος της D-γλυκόζης [g/mol]

e = συντελεστής μείωσης του NADPH στα 340 nm = 6300 [l x mol⁻¹ x cm⁻¹]

d = light path [cm]

v = όγκος δείγματος [mL]

$\Delta A_{D\text{-glucose}} = (A_2 - A_1)_{\text{δείγματος}} - (A_2 - A_1)_{\text{αναφοράς}}$

F = συντελεστής διαλυτότητας

Με αντικατάσταση των δεδομένων η παραπάνω σχέση γράφεται:

$$\begin{aligned} c &= [(2.32 \times 180.16)/(6300 \times 1 \times 0.1)] \times \Delta A_{D\text{-glucose}} \times F \quad [\text{g/L}] \\ &= 0.6634 \times \Delta A_{D\text{-glucose}} \times F \quad [\text{g/L}] \end{aligned}$$

Το περιεχόμενο της γλυκόζης μπορεί να εκφραστεί και ως ποσοστό % w/w του αρχικού στερού υλικού που χρησιμοποιήθηκε είτε στην υδρόλυση είτε στην ποσοτική σακχαροποίηση.

$$\text{Content of D-glucose} = \frac{c_{D\text{-glucose}} [\text{g/L sample solution}]}{\text{weight}_{\text{sample}} [\text{g/L sample solution}]} \times 100 \quad [\text{g/100 g}]$$

Όσον αφορά τη ξυλόζη ισχύουν ακριβώς οι ίδιες σχέσεις

$$\begin{aligned} c &= [(V \times MW)/(e \times d \times v)] \times \Delta A_{D\text{-glucose}} \times F \quad [\text{g/L}] \\ &= 0,7005 \times \Delta A_{D\text{-glucose}} \times F \quad [\text{g/L}] \end{aligned}$$

7. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

7.1 Πειραματικά δεδομένα όξινης υδρόλυσης

Αρχικά παρουσιάζονται αναλυτικά οι συνθήκες πραγματοποίησης του κάθε πειράματος και καταγράφονται τα πειραματικά αποτελέσματα (απόδοση σε στερεό, σάκχαρα στο υδρόλυμα και ποσοτική σακχαροποίηση στο στερεό υπόλειμμα).

Όξινη υδρόλυση αχύρου κριθαριού (H₂SO₄ 0,045N) στους 180°C με ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=0min

Πίνακας 10: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

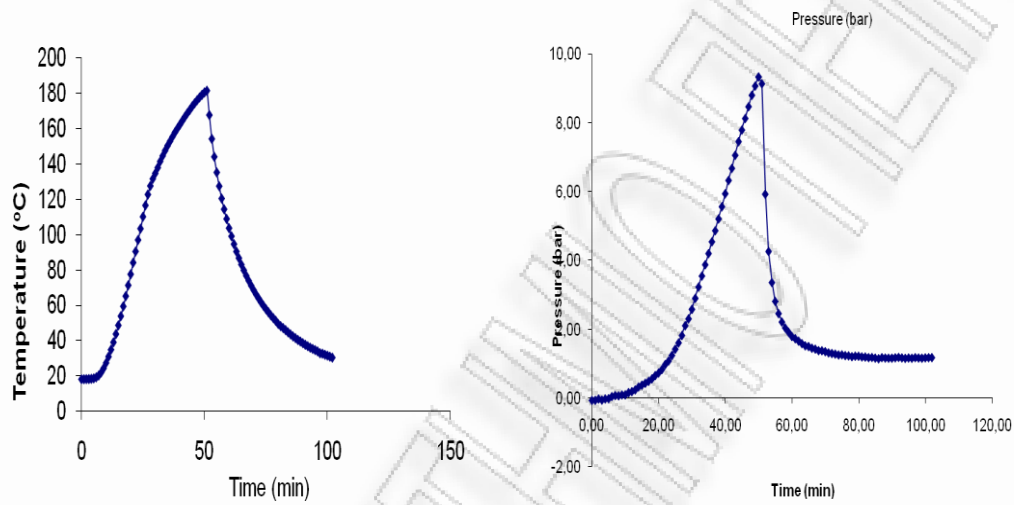
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο	100	8,3	54,4
Άχυρο κριθαριού προκατεργασμένο	50,3	0,8	

Πίνακας 11: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

Γλυκόζη		Ξυλόζη		Ολικά Σάκχαρα			
g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση	Μονομερή + Ολιγομερή Γλυκόζης		Μονομερή + Ολιγομερή Ξυλόζης	
				g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,365	2,38	3,495	33,96	1,433	9,37	8,438	81,99

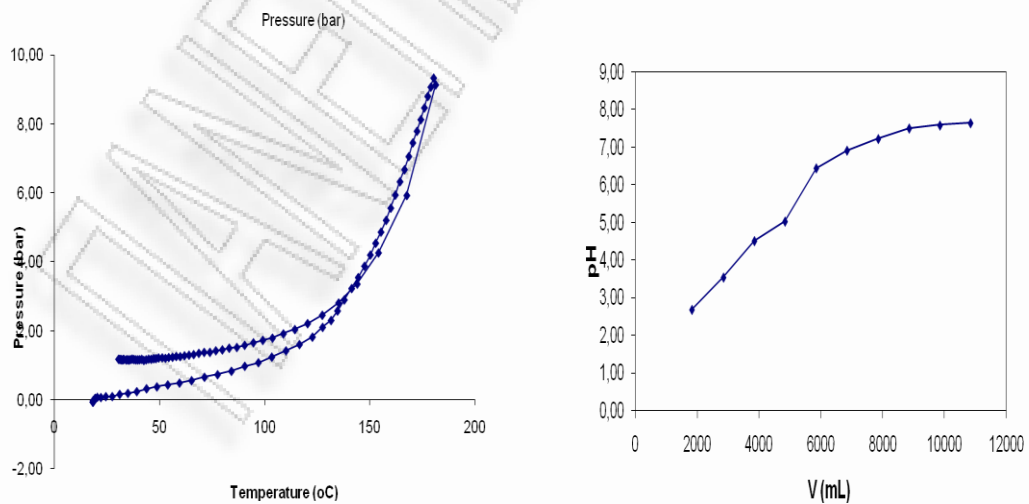
Πίνακας 12: Ποσοτική σακχαροποίηση στο στερεό υπόλειμμα της όξινης υδρόλυσης

Ποσοτική Σακχαροποίηση		
% w/w ξηρού υλικού	Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο	Άχυρο κριθαριού προκατεργασμένο
Κυτταρίνη	31,7%	14,8%
Ημικυτταρίνη (Ξυλάνη)	21,1%	6,8%
Λιγνίνη	21,2%	27,9%



Σχήμα 22: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 22: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 23: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης

Σχήμα 24: Διάγραμμα όγκου-pH

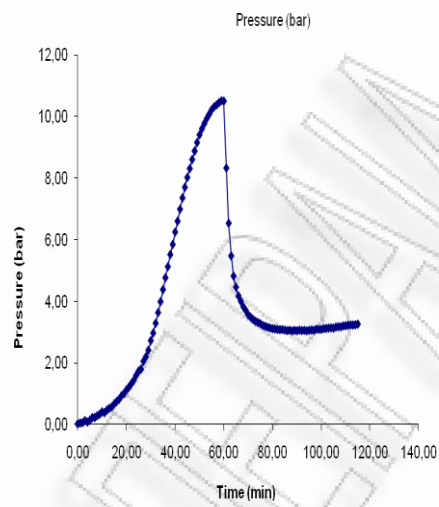
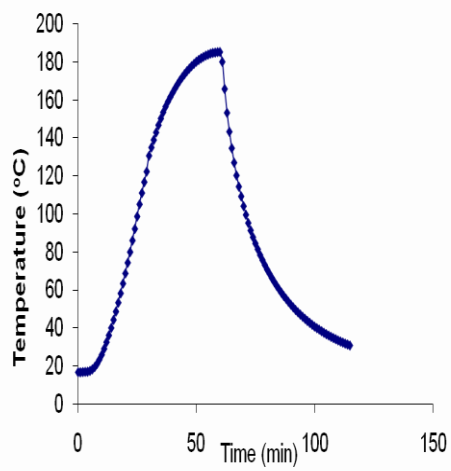
**Όξινη υδρόλυση αχύρου κριθαριού (H₂SO₄ 0,045N) στους 180⁰C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=10min**

Πίνακας 13: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

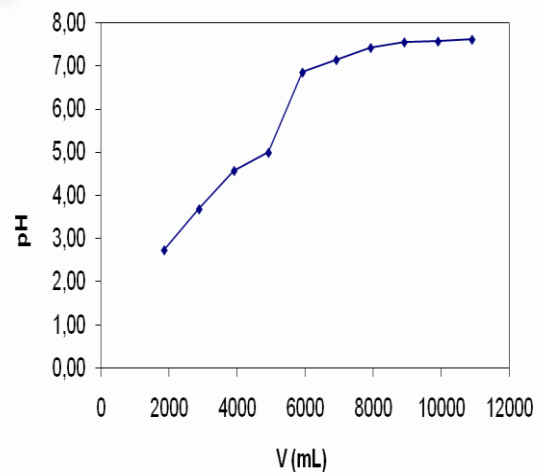
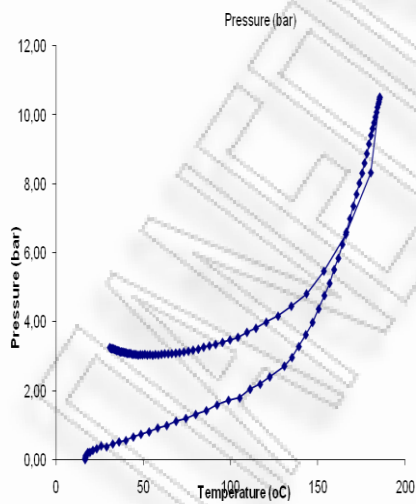
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο	100	8,3	52,1
Άχυρο κριθαριού προκατεργασμένο	48,3	1	

Πίνακας 14: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

Γλυκόζη		Ξυλόζη		Ολικά Σάκχαρα			
g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση	Μονομερή + Ολιγομερή Γλυκόζης		Μονομερή + Ολιγομερή Ξυλόζης	
				g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,517	3,38	3,555	32,60	1,964	12,83	8,863	86,12



Σχήμα 25: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας Σχήμα 26: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 27: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης

Σχήμα 28: Διάγραμμα όγκου-pH

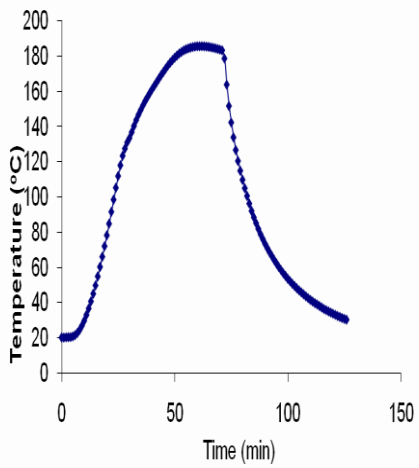
**Όξινη υδρόλυση αχύρου κριθαριού (H₂SO₄ 0,045N) στους 180⁰C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=20min**

Πίνακας 15: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

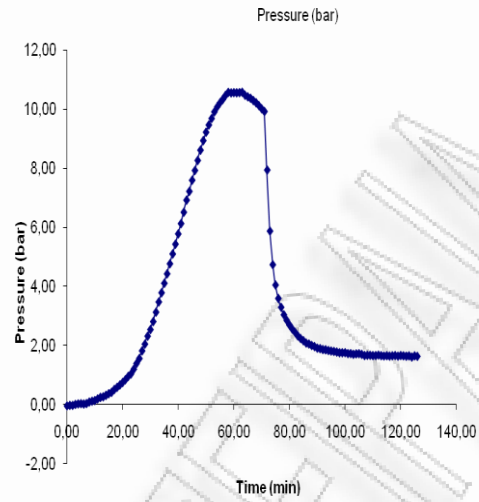
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο	100	8,3	51,2
Άχυρο κριθαριού προκατεργασμένο	47,4	0,9	

Πίνακας 16: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

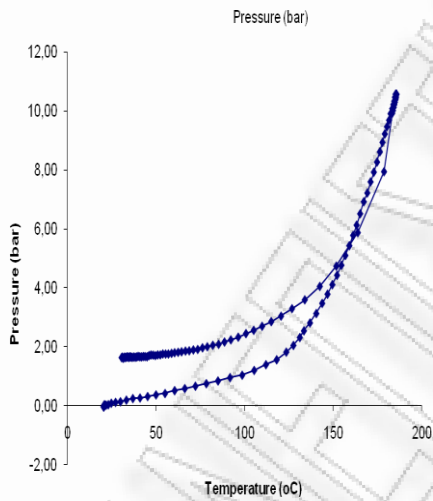
Γλυκόζη		Ξυλόζη		Ολικά Σάκχαρα			
g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση	Μονομερή + Ολιγομερή Γλυκόζης		Μονομερή + Ολιγομερή Ξυλόζης	
				g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,796	5,20	3,986	38,73	2,149	14,05	6,846	66,52



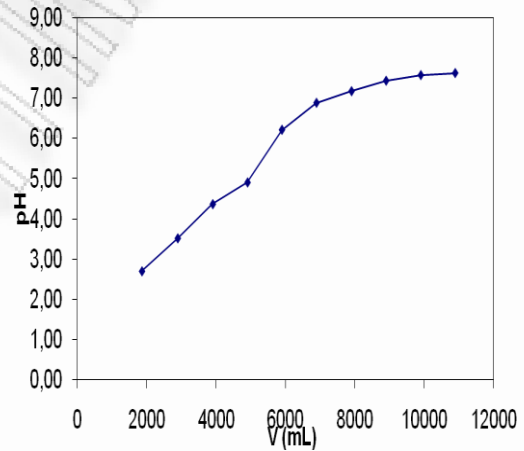
Σχήμα 29: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 30: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 31: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 32: Διάγραμμα όγκου-pH

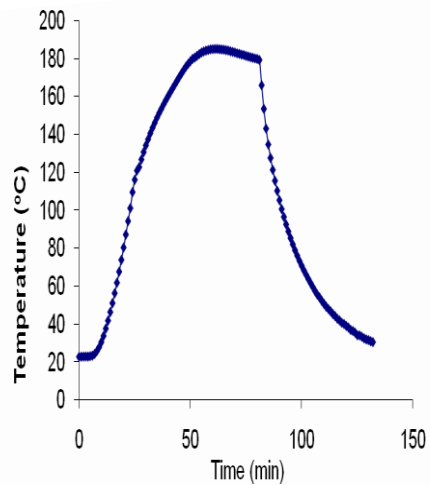
**Όξινη υδρόλυση αχύρου κριθαριού (H₂SO₄ 0,045N) στους 180⁰C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=30min**

Πίνακας 17: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

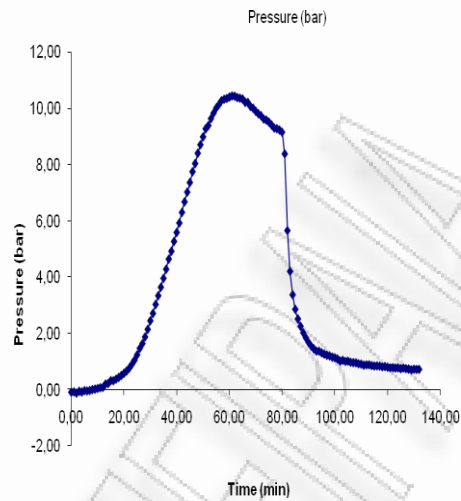
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο	100	8,3	50,5
Άχυρο κριθαριού προκατεργασμένο	46,7	0,8	

Πίνακας 18: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

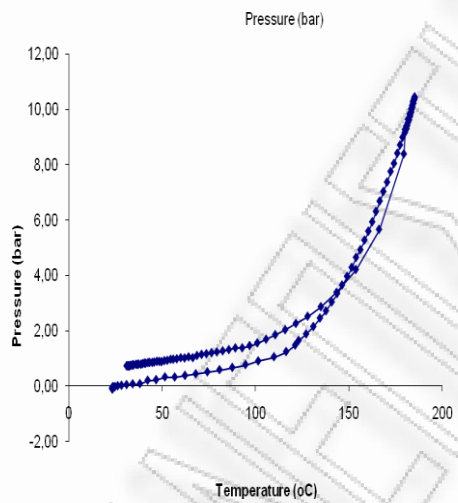
Γλυκόζη		Ξυλόζη		Ολικά Σάκχαρα			
g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση	Μονομερή + Ολιγομερή Γλυκόζης		Μονομερή + Ολιγομερή Ξυλόζης	
				g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,697	4,55	3,671	35,67	1,659	10,84	6,369	61,88



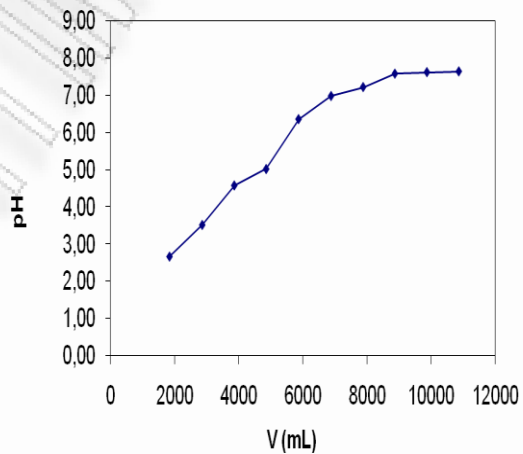
Σχήμα 33: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 34: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 35: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 36: Διάγραμμα όγκου-pH

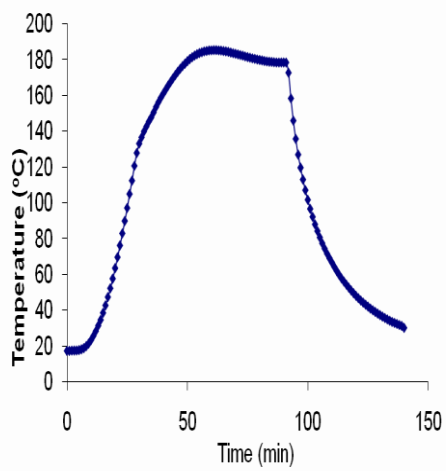
**Όξινη υδρόλυση αχύρου κριθαριού (H₂SO₄ 0,045N) στους 180⁰C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=40min**

Πίνακας 19: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

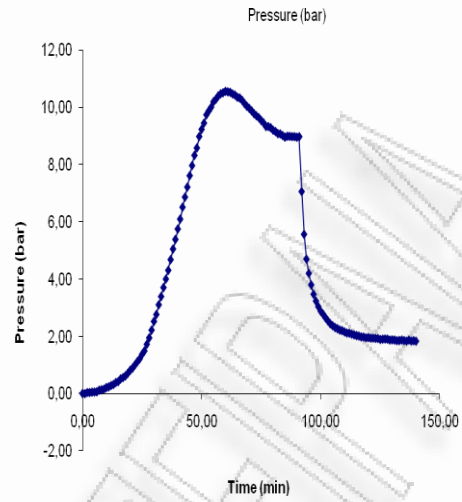
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο	100	8,3	50,9
Άχυρο κριθαριού προκατεργασμένο	47,1	0,9	

Πίνακας 20: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

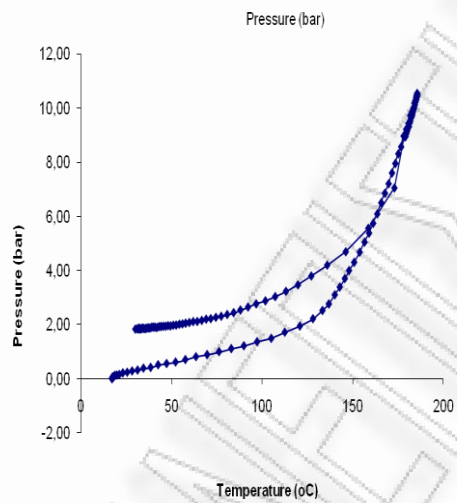
Γλυκόζη		Ξυλόζη		Ολικά Σάκχαρα			
g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση	Μονομερή + Ολιγομερή Γλυκόζης		Μονομερή + Ολιγομερή Ξυλόζης	
				g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,597	3,90	3,355	32,60	1,168	7,63	5,891	57,24



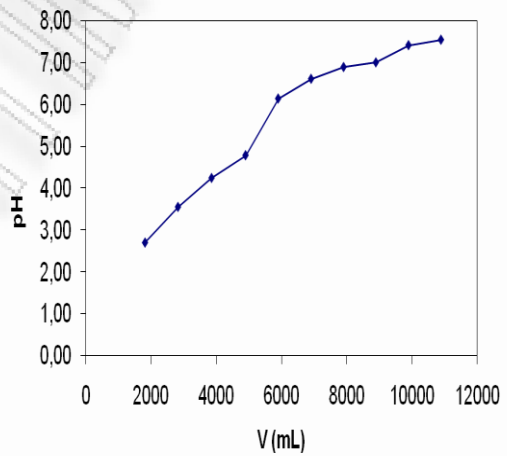
Σχήμα 37: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 38: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 39: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 40: Διάγραμμα όγκου-pH

**Όξινη υδρόλυση αχύρου κριθαριού (H₂SO₄ 0,045N) στους 180⁰C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=50min**

Πίνακας 21: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

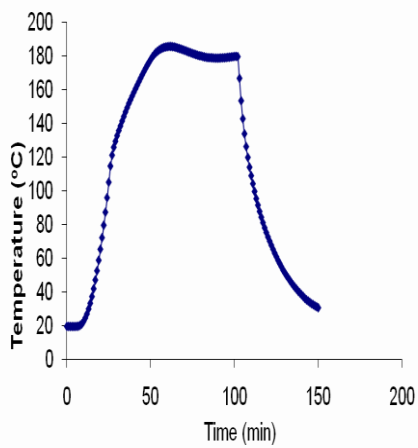
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο	100	8,3	52,2
Άχυρο κριθαριού προκατεργασμένο	48,3	0,8	

Πίνακας 22: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

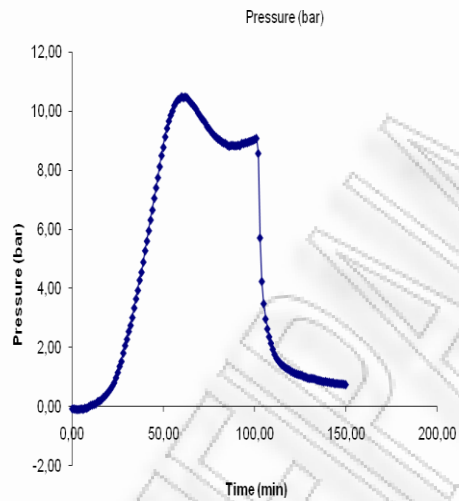
Γλυκόζη		Ξυλόζη		Ολικά Σάκχαρα			
g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση	Μονομερή + Ολιγομερή Γλυκόζης		Μονομερή + Ολιγομερή Ξυλόζης	
				g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,318	2,08	2,193	21,30	0,929	6,07	6,395	62,14

Πίνακας 23: Ποσοτική σακχαροποίηση στο στερεό υπόλειμμα της όξινης υδρόλυσης

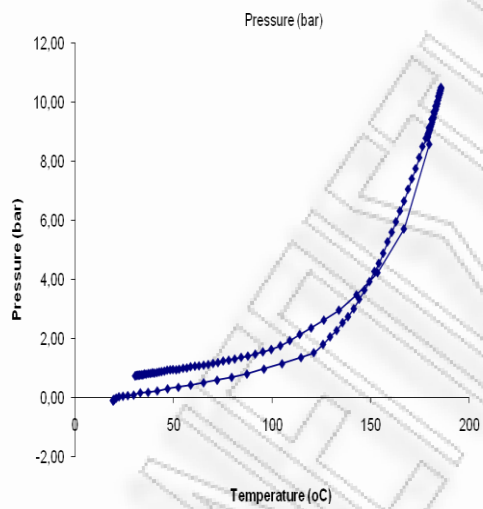
Ποσοτική Σακχαροποίηση		
% w/w ξηρού υλικού	Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο	Άχυρο κριθαριού προκατεργασμένο
Κυτταρίνη	31,7%	12,5%
Ημικυτταρίνη (Ξυλόζη)	21,1%	5,6%
Λιγνίνη	21,2%	29,4%



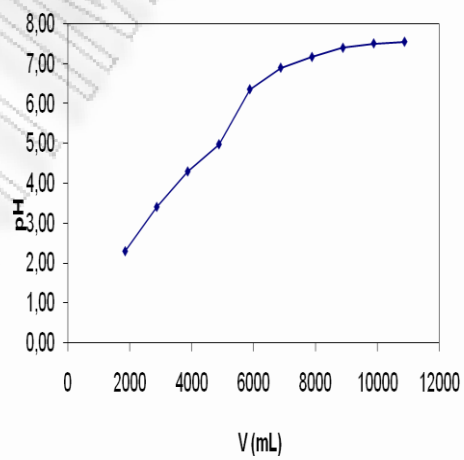
Σχήμα 41: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 42: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 43: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 44: Διάγραμμα όγκου-pH

**Όξινη υδρόλυση αχύρου κριθαριού (H₂SO₄ 0,045N) στους 200⁰C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=0min**

Πίνακας 24: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

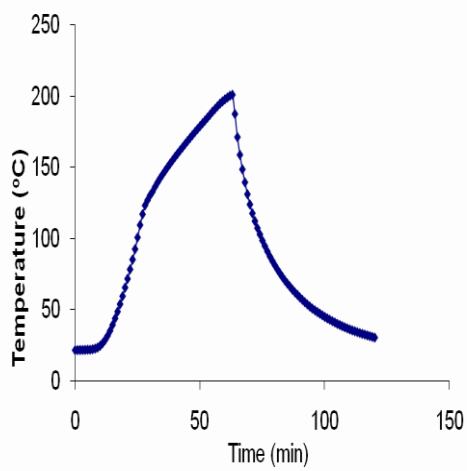
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο	100	8,3	50,4
Άχυρο κριθαριού προκατεργασμένο	46,6	0,9	

Πίνακας 25: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

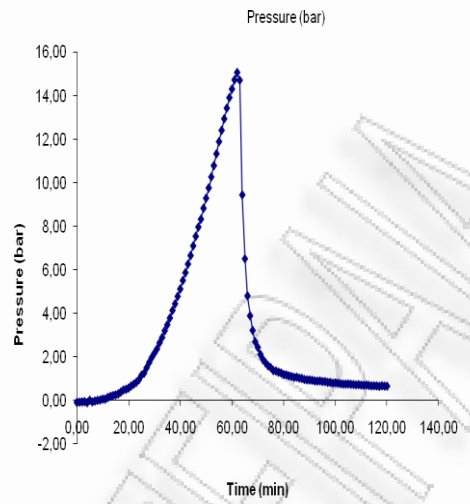
Γλυκόζη		Ξυλόζη		Ολικά Σάκχαρα			
g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση	Μονομερή + Ολιγομερή Γλυκόζης		Μονομερή + Ολιγομερή Ξυλόζης	
				g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,352	2,30	2,319	22,53	1,539	10,06	4,989	48,47

Πίνακας 26: Ποσοτική σακχαροποίηση στο στερεό υπόλειμμα της όξινης υδρόλυσης

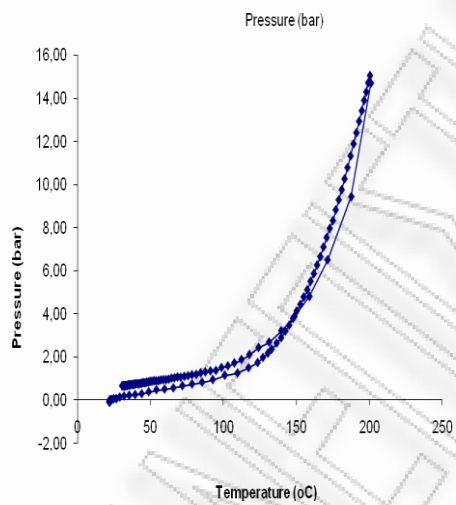
Ποσοτική Σακχαροποίηση		
% w/w ξηρού υλικού	Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο	Άχυρο κριθαριού προκατεργασμένο
Κυτταρίνη	31,7%	13,1%
Ημικυτταρίνη (Ξυλόζη)	21,1%	6,4%
Λιγνίνη	21,2%	26,2%



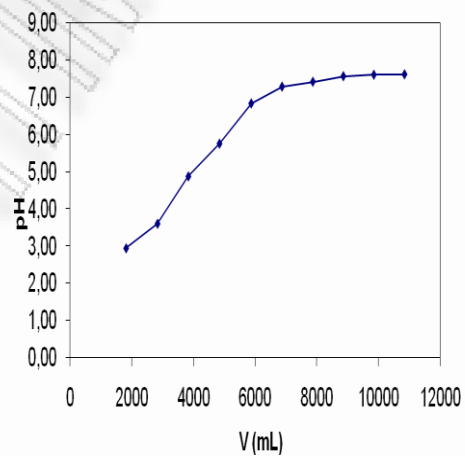
Σχήμα 45: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 46: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 47: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 48: Διάγραμμα όγκου-pH

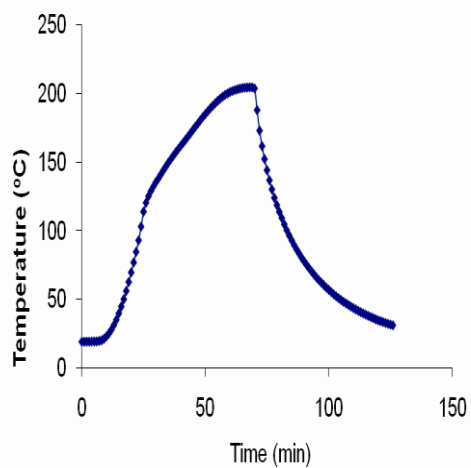
**Όξινη υδρόλυση αχύρου κριθαριού (H₂SO₄ 0,045N) στους 200⁰C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=10min**

Πίνακας 27: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

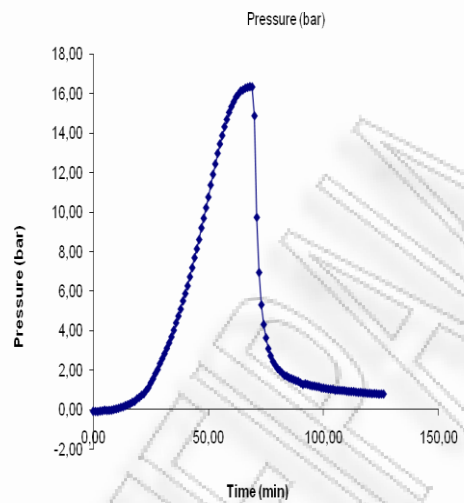
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο	100	8,3	49,0
Άχυρο κριθαριού προκατεργασμένο	45,4	1,1	

Πίνακας 28: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

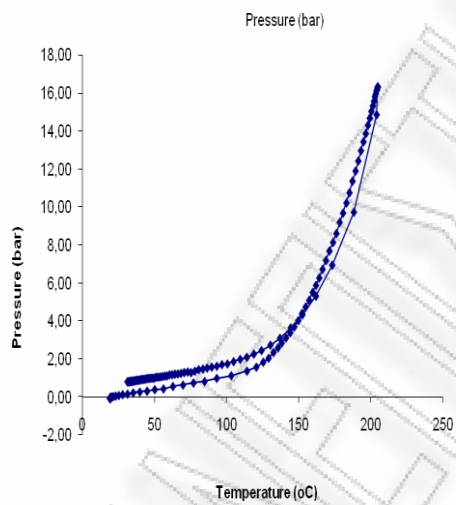
Γλυκόζη		Ξυλόζη		Ολικά Σάκχαρα			
g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση	Μονομερή + Ολιγομερή Γλυκόζης		Μονομερή + Ολιγομερή Ξυλόζης	
				g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,597	3,9	1,625	15,79	1,353	8,85	1,645	15,99



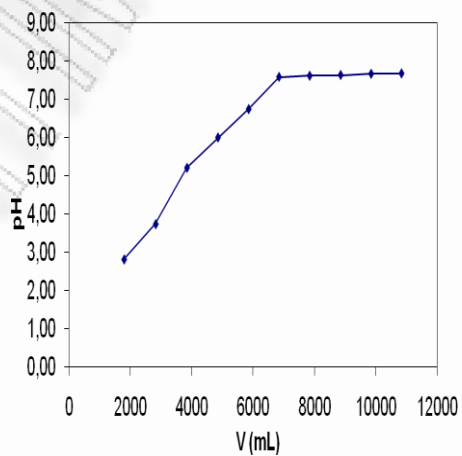
Σχήμα 49: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 50: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 51: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 52: Διάγραμμα όγκου-pH

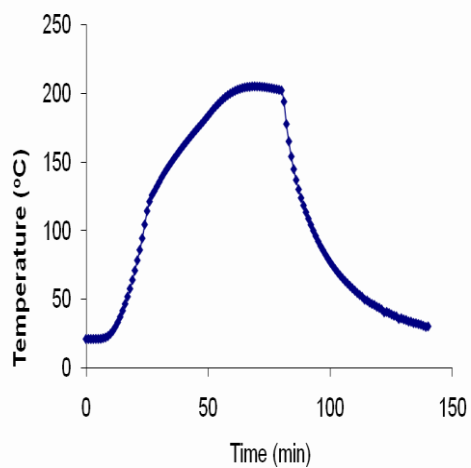
**Όξινη υδρόλυση αχύρου κριθαριού (H₂SO₄ 0,045N) στους 200⁰C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=20min**

Πίνακας 29: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

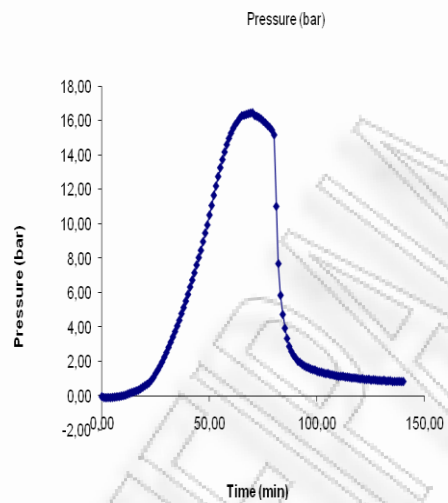
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο	100	8,3	48,4
Άχυρο κριθαριού προκατεργασμένο	44,8	1	

Πίνακας 30: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

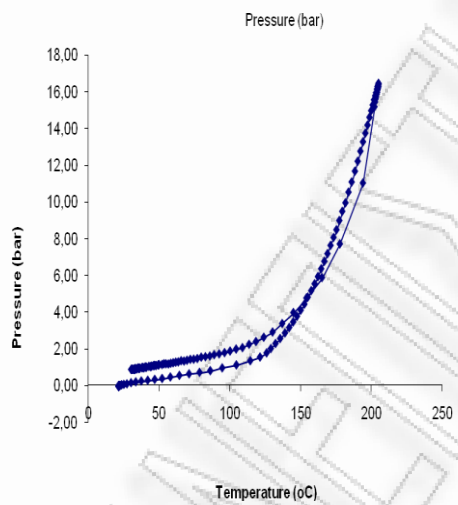
Γλυκόζη		Ξυλόζη		Ολικά Σάκχαρα			
g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση	Μονομερή + Ολιγομερή Γλυκόζης		Μονομερή + Ολιγομερή Ξυλόζης	
				g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,650	4,25	0,693	6,74	1,168	7,63	0,902	8,77



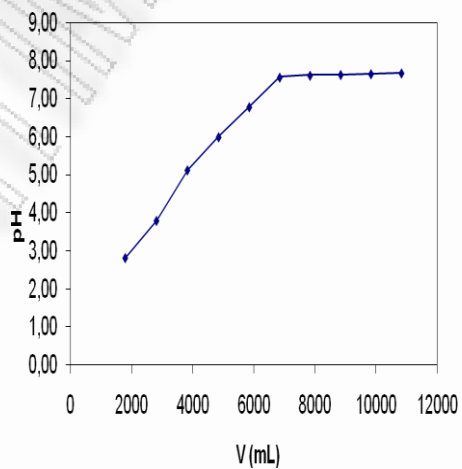
Σχήμα 53: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 54: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 55: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 56: Διάγραμμα όγκου-pH

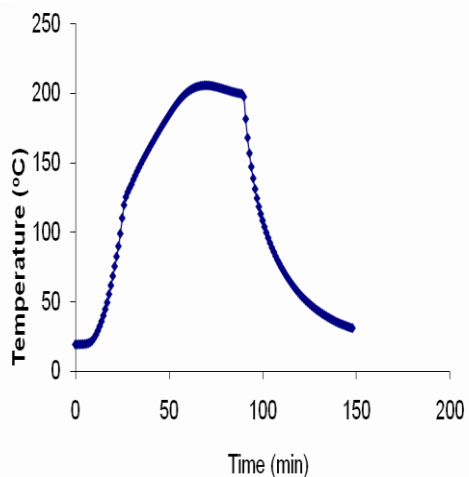
**Όξινη υδρόλυση αχύρου κριθαριού (H₂SO₄ 0,045N) στους 200⁰C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=30min**

Πίνακας 31: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

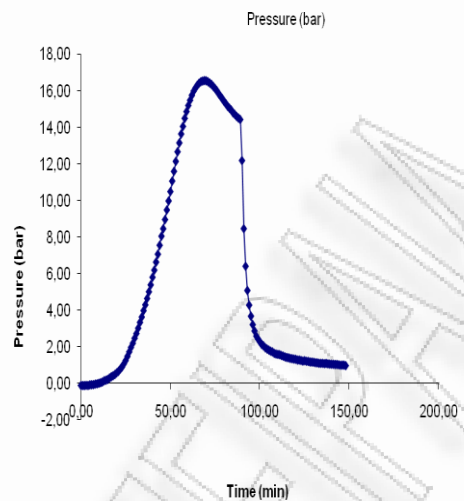
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο	100	8,3	46,9
Άχυρο κριθαριού προκατεργασμένο	43,5	1,1	

Πίνακας 32: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

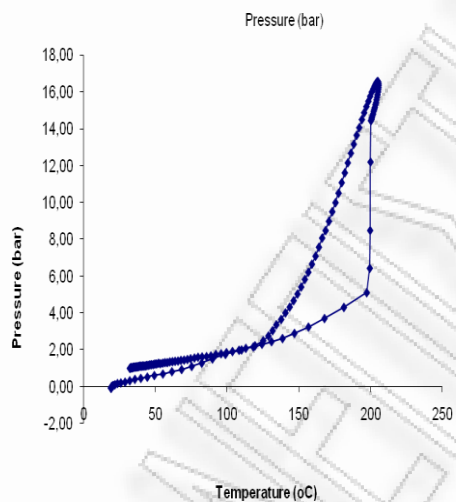
Γλυκόζη		Ξυλόζη		Ολικά Σάκχαρα			
g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση	Μονομερή + Ολιγομερή Γλυκόζης		Μονομερή + Ολιγομερή Ξυλόζης	
				g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,590	3,86	0,364	3,54	1,406	9,19	1,008	9,80



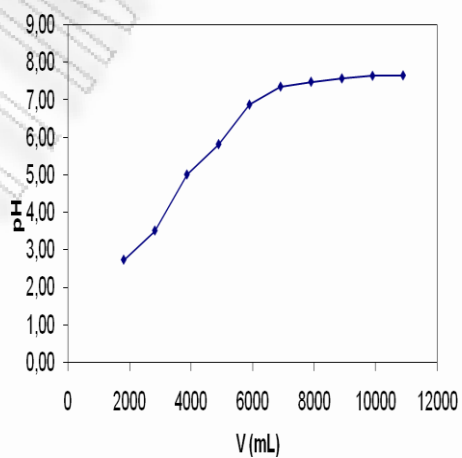
Σχήμα 57: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 58: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 59: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 60: Διάγραμμα όγκου-pH

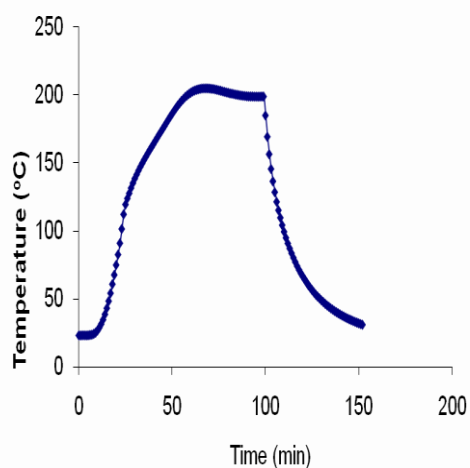
**Όξινη υδρόλυση αχύρου κριθαριού (H₂SO₄ 0,045N) στους 200⁰C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=40min**

Πίνακας 33: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

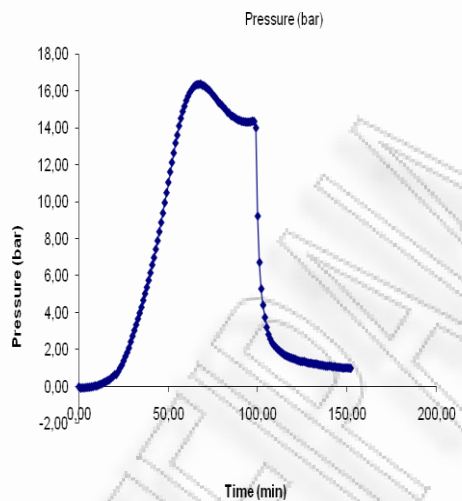
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο	100	8,3	46,8
Άχυρο κριθαριού προκατεργασμένο	43,3	1	

Πίνακας 34: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

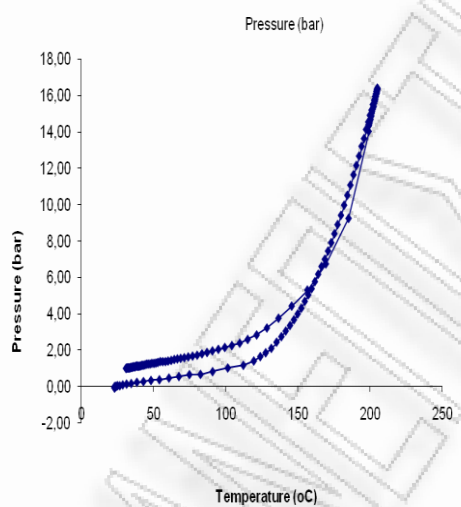
Γλυκόζη		Ξυλόζη		Ολικά Σάκχαρα			
g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση	Μονομερή + Ολιγομερή Γλυκόζης		Μονομερή + Ολιγομερή Ξυλόζης	
				g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,610	3,99	0,357	3,47	1,353	8,85	1,380	13,41



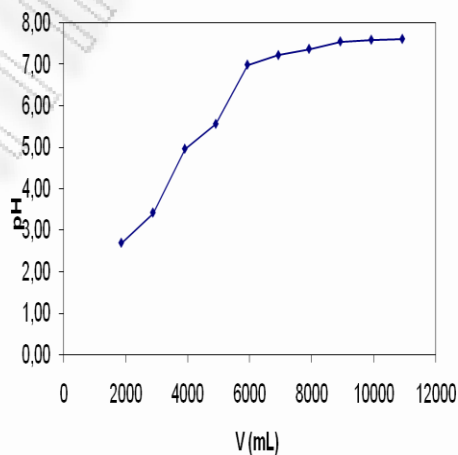
Σχήμα 61: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 62: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 63: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 64: Διάγραμμα όγκου-pH

**Όξινη υδρόλυση αχύρου κριθαριού (H₂SO₄ 0,045N) στους 200⁰C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=50min**

Πίνακας 35: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

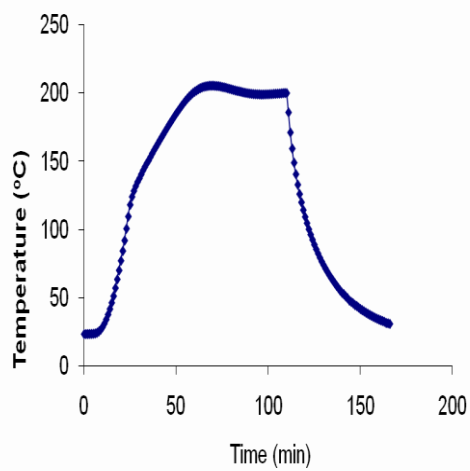
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο	100	8,3	48,0
Άχυρο κριθαριού προκατεργασμένο	44,4	0,9	

Πίνακας 36: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

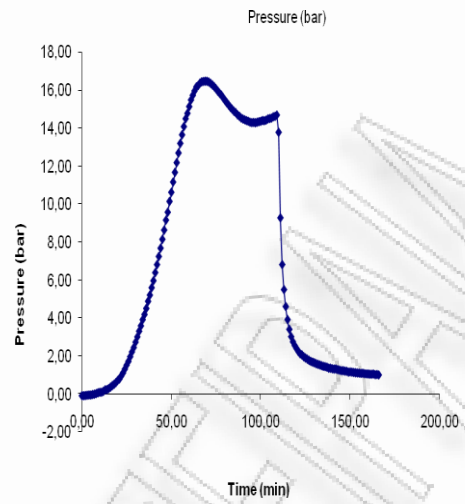
Γλυκόζη		Ξυλόζη		Ολικά Σάκχαρα			
g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση	Μονομερή + Ολιγομερή Γλυκόζης		Μονομερή + Ολιγομερή Ξυλόζης	
				g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,531	3,47	0,322	3,13	0,929	6,07	1,884	18,31

Πίνακας 37: Ποσοτική σακχαροποίηση στο στερεό υπόλειμμα της όξινης υδρόλυσης

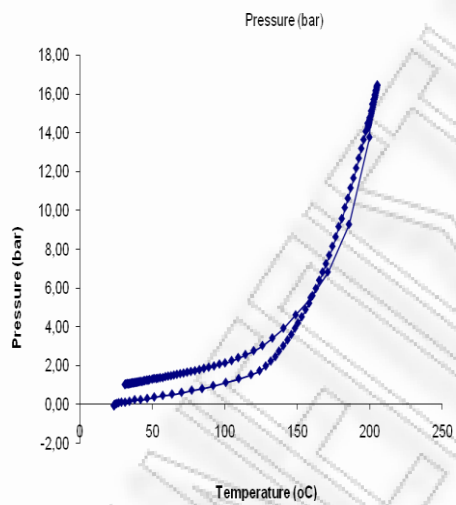
Ποσοτική Σακχαροποίηση		
% w/w ξηρού υλικού	Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο	Άχυρο κριθαριού προκατεργασμένο
Κυτταρίνη	31,7%	12,1%
Ημικυτταρίνη (Ξυλόνη)	21,1%	3,8%
Λιγνίνη	21,2%	28,0%



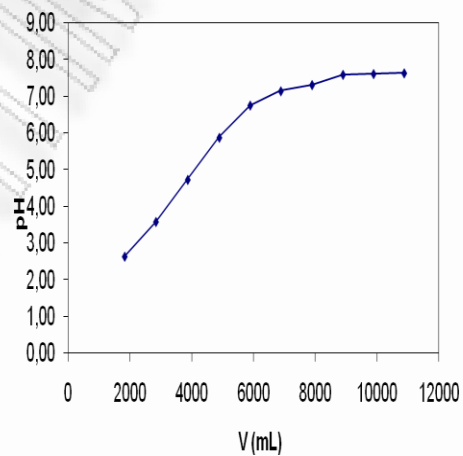
Σχήμα 65: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 66: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 67: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 68: Διάγραμμα όγκου-pH

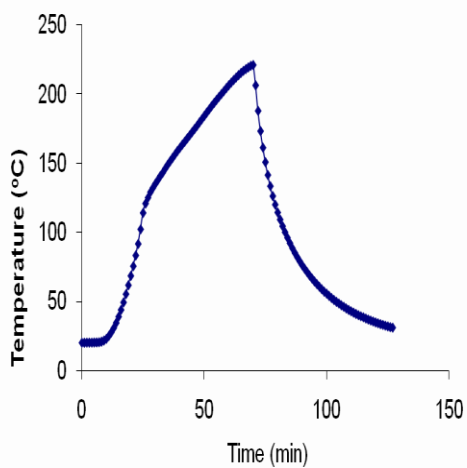
**Όξινη υδρόλυση αχύρου κριθαριού (H₂SO₄ 0,045N) στους 220⁰C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=0min**

Πίνακας 38: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

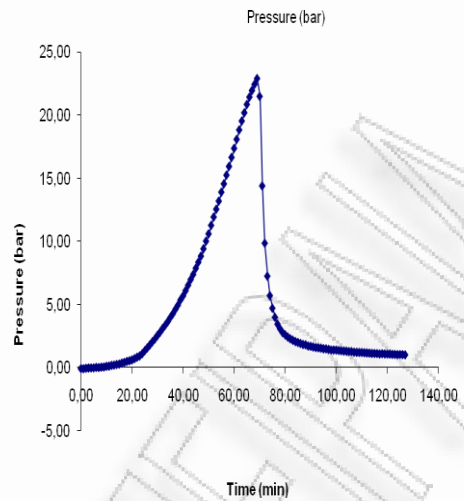
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο	100	8,3	47,56
Άχυρο κριθαριού προκατεργασμένο	44,1	1,2	

Πίνακας 39: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

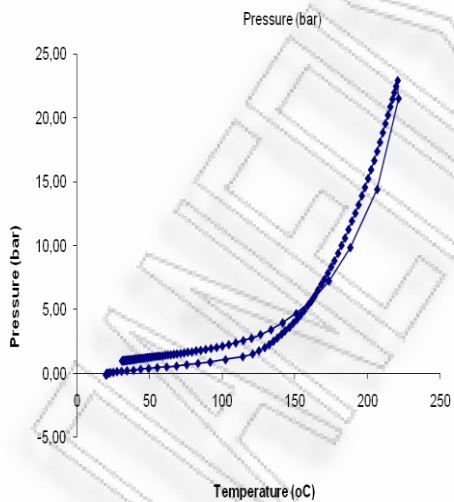
Γλυκόζη		Ξυλόζη		Ολικά Σάκχαρα			
g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση	Μονομερή + Ολιγομερή Γλυκόζης		Μονομερή + Ολιγομερή Ξυλόζης	
				g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,438	4,25	0,553	5,38	1,168	7,63	1,990	19,34



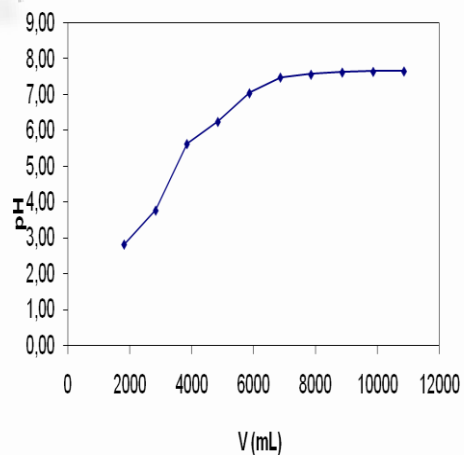
Σχήμα 69: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 70: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 71: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 72: Διάγραμμα όγκου-pH

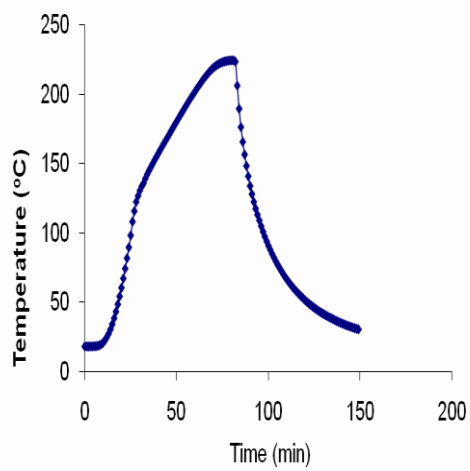
**Όξινη υδρόλυση αχύρου κριθαριού (H₂SO₄ 0,045N) στους 220⁰C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=10min**

Πίνακας 40: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

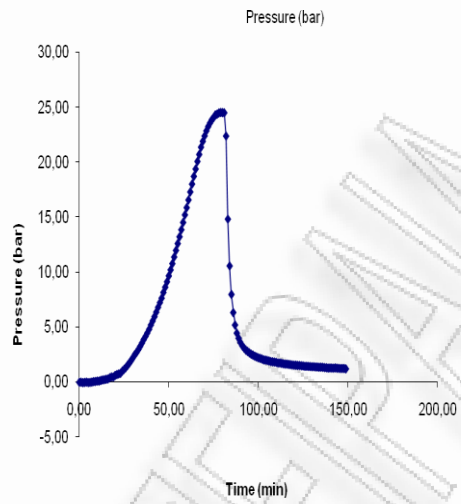
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο	100	8,3	47,8
Άχυρο κριθαριού προκατεργασμένο	44,3	1,1	

Πίνακας 41: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

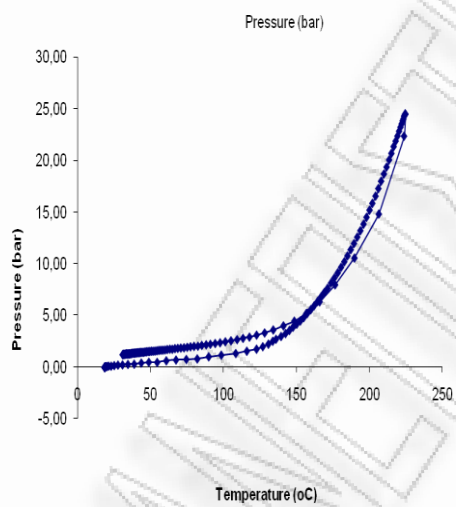
Γλυκόζη		Ξυλόζη		Ολικά Σάκχαρα			
g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση	Μονομερή + Ολιγομερή Γλυκόζης		Μονομερή + Ολιγομερή Ξυλόζης	
				g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,332	3,22	0,504	4,90	1,367	8,93	1,526	14,83



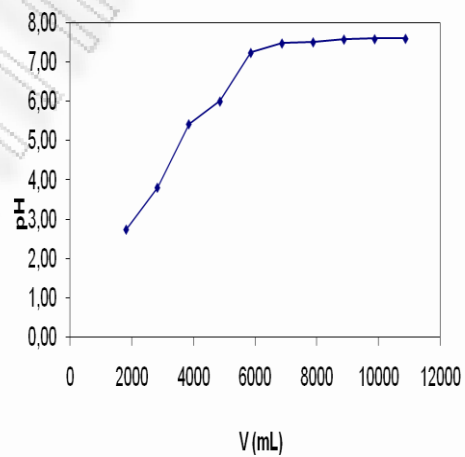
Σχήμα 73: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 74: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 75: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 76: Διάγραμμα όγκου-pH

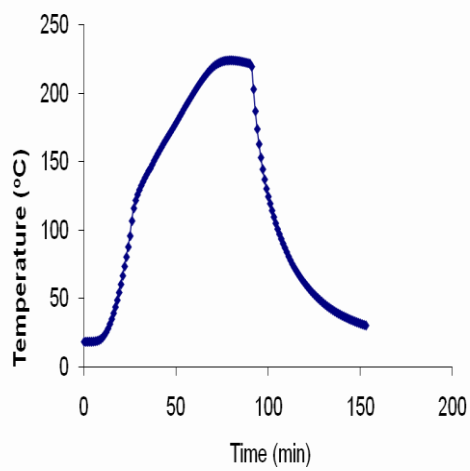
**Όξινη υδρόλυση αχύρου κριθαριού (H₂SO₄ 0,045N) στους 220⁰C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=20min**

Πίνακας 42: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

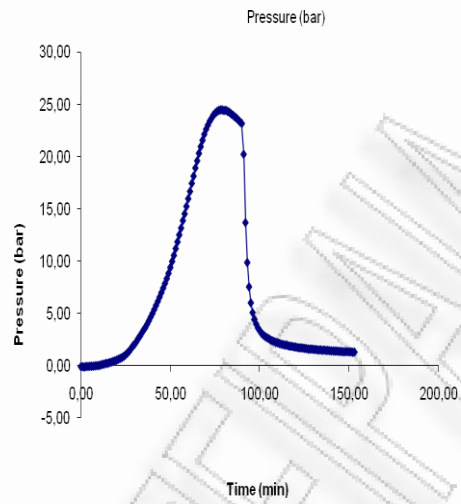
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο	100	8,3	46,2
Άχυρο κριθαριού προκατεργασμένο	42,8	1	

Πίνακας 43: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

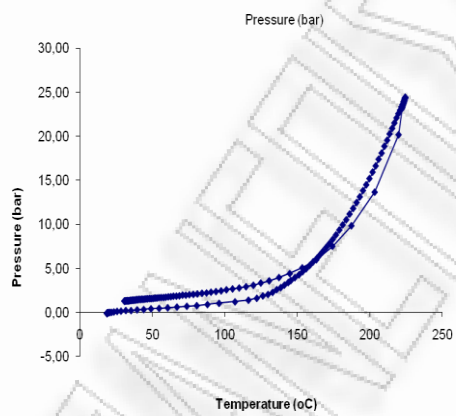
Γλυκόζη		Ξυλόζη		Ολικά Σάκχαρα			
g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση	Μονομερή + Ολιγομερή Γλυκόζης		Μονομερή + Ολιγομερή Ξυλόζης	
				g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,252	2,45	0,518	5,04	1,566	10,23	1,061	10,31



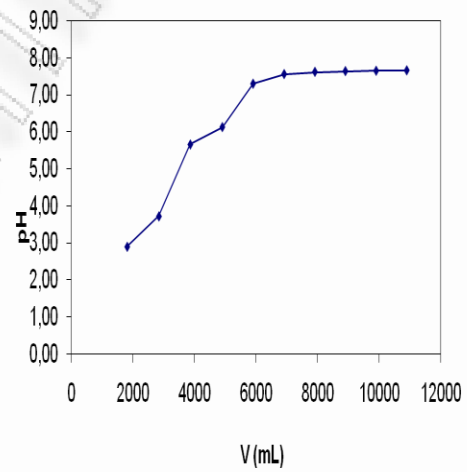
Σχήμα 77: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 78: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 79: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 80: Διάγραμμα όγκου-pH

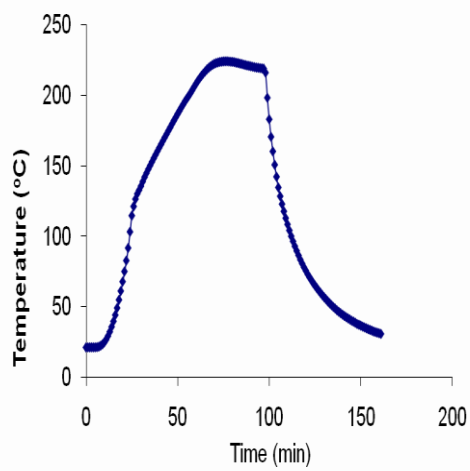
**Όξινη υδρόλυση αχύρου κριθαριού (H₂SO₄ 0,045N) στους 220⁰C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=30min**

Πίνακας 44: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

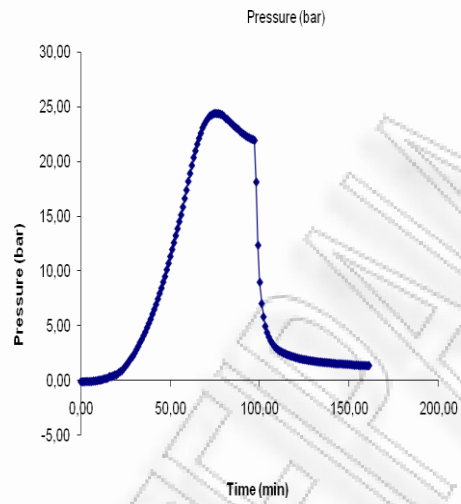
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο	100	8,3	44,2
Άχυρο κριθαριού προκατεργασμένο	41	1,1	

Πίνακας 45: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

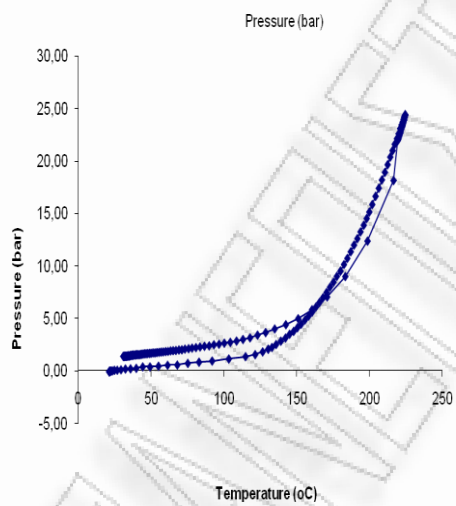
Γλυκόζη		Ξυλόζη		Ολικά Σάκχαρα			
g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση	Μονομερή + Ολιγομερή Γλυκόζης		Μονομερή + Ολιγομερή Ξυλόζης	
				g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,285	2,77	0,343	3,34	0,504	3,30	1,088	10,57



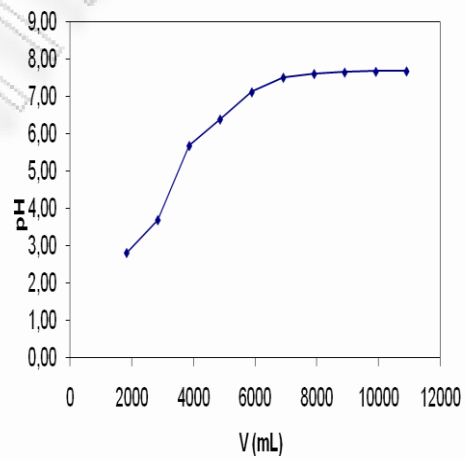
Σχήμα 81: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 82: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 83: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 84: Διάγραμμα όγκου-pH

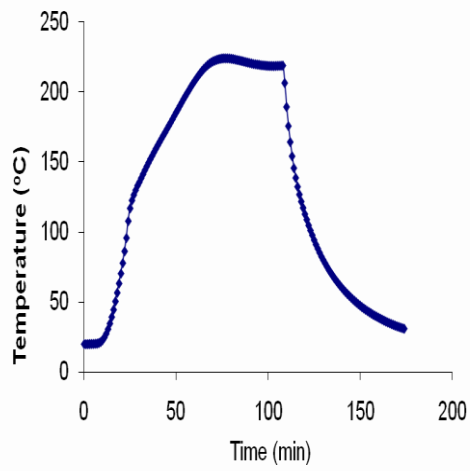
**Όξινη υδρόλυση αχύρου κριθαριού (H₂SO₄ 0,045N) στους 220⁰C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=40min**

Πίνακας 46: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

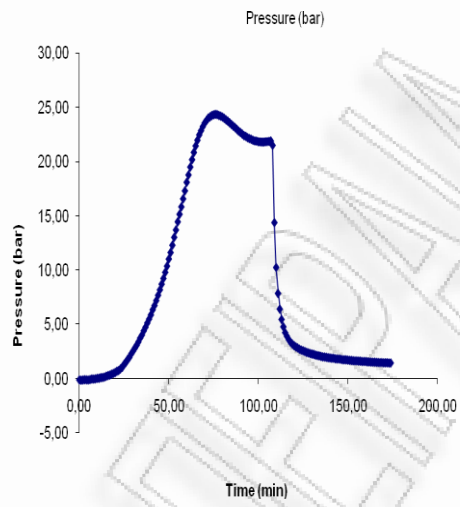
	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο	100	8,3	43,7
Άχυρο κριθαριού προκατεργασμένο	40,5	1,1	

Πίνακας 47: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

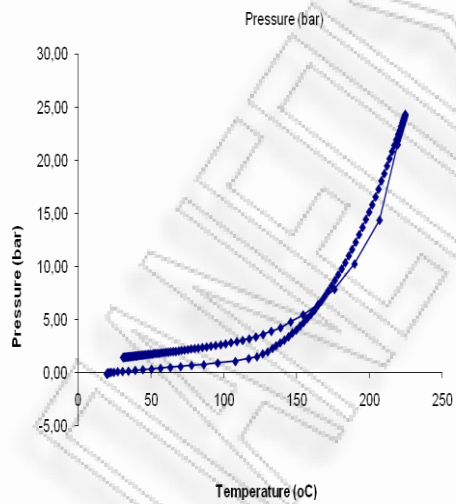
Γλυκόζη		Ξυλόζη		Ολικά Σάκχαρα			
g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση	Μονομερή + Ολιγομερή Γλυκόζης		Μονομερή + Ολιγομερή Ξυλόζης	
				g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,179	1,74	0,301	2,93	0,318	2,08	1,247	12,12



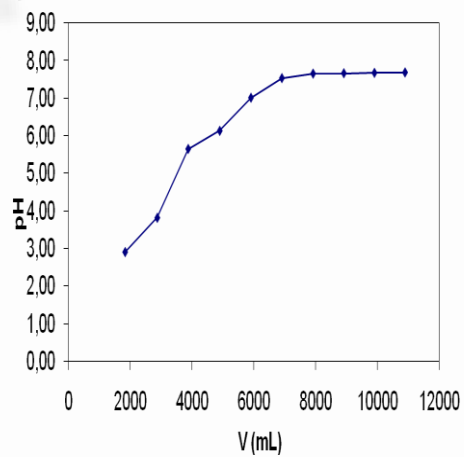
Σχήμα 85: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας



Σχήμα 86: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 87: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 88: Διάγραμμα όγκου-pH

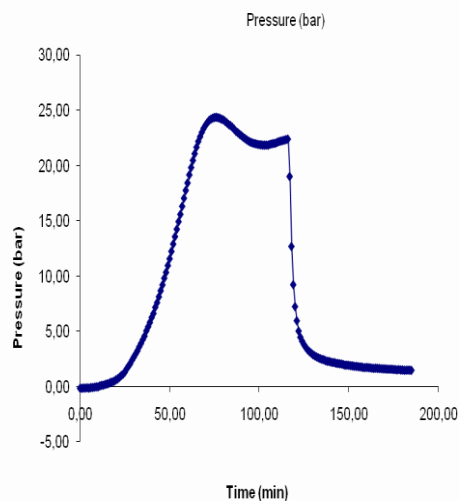
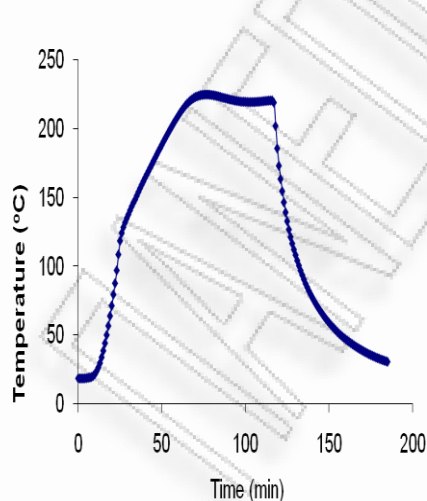
**Όξινη υδρόλυση αχύρου κριθαριού (H₂SO₄ 0,045N) στους 220⁰C με
ισοθερμοκρασιακό χρόνο παραμονής t=50min**

Πίνακας 48: Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

	Αρχικό Βάρος	Υγρασία %	Απόδοση σε ξηρό βάρος %
Άχυρο κριθαριού απροκατέργαστο	100	8,3	41,64
Άχυρο κριθαριού προκατεργασμένο	38,6	1	

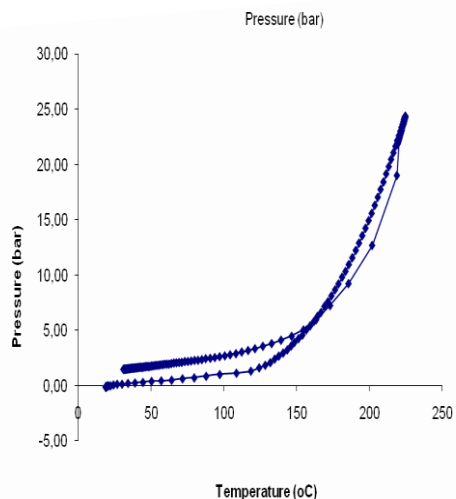
Πίνακας 49: Σάκχαρα στο υδρόλυμα

Γλυκόζη		Ξυλόζη		Ολικά Σάκχαρα			
g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση	Μονομερή + Ολιγομερή Γλυκόζης		Μονομερή + Ολιγομερή Ξυλόζης	
				g/l	% w/w της αρχικής κυτταρίνης σε ξηρή βάση	g/l	% w/w της αρχικής ημικυτταρίνης σε ξηρή βάση
0,305	2,97	0,161	1,57	0,265	1,73	0,504	4,90

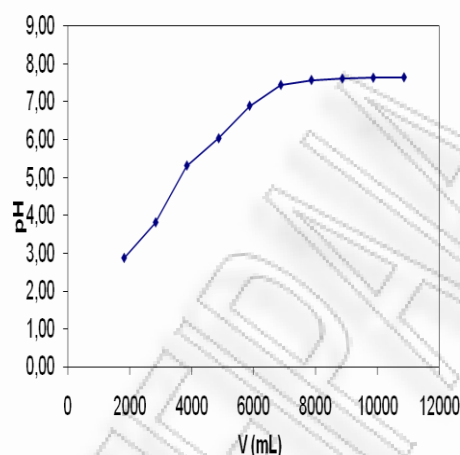


Σχήμα 89: Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας

Σχήμα 90: Διάγραμμα χρόνου-πίεσης



Σχήμα 91: Διάγραμμα θερμοκρασίας-πίεσης



Σχήμα 92: Διάγραμμα όγκου-pH

Συζήτηση

Τα διαγράμματα χρόνου-θερμοκρασίας, χρόνου-πίεσης, θερμοκρασίας πίεσης και όγκου-pH αποτελούν το προφίλ της αντίδρασης. Από τα διαγράμματα χρόνου-θερμοκρασίας παρατηρούμε ότι ο χρόνος προθέρμανσης για τους 180 °C είναι 51 min, για τους 200 °C 62 min και για τους 220 °C 69 min. Επίσης παρατηρείται ότι κατά τη διάρκεια του χρόνου αντίδρασης η θερμοκρασία δεν παραμένει σταθερή αλλά μεταβάλλεται με μικρές αποκλίσεις, το ίδιο συμβαίνει και με την πίεση του συστήματος. Επιπλέον, από τα διαγράμματα θερμοκρασίας-πίεσης βλέπουμε ότι η πίεση δεν πέφτει στο 0 ακόμα και αν το σύστημα έχει ψυχθεί εντελώς, γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στην παραγωγή αερίων κατά την αντίδραση.

7.2 Προσομοίωση όξινης υδρόλυσης

Η όξινη υδρόλυση κυτταρινούχων υλικών με αραιό οξύ είναι μία ετερογενής αντίδραση. Για την μοντελοποίηση της χρησιμοποιείται το μοντέλο του Saeman (βλ. Κεφ. 3.2.2), οι εξισώσεις του οποίου περιγράφουν μόνο την υδρόλυση της κρυσταλλικής κυτταρίνης, αναγνωρίζοντας όμως και την παρουσία της άμορφης. Από μελέτες έχειδειχθεί ότι η υδρόλυση και των δύο μερών (άμορφο και κρυσταλλικό) της κυτταρίνης μπορεί να προσομοιωθεί με δυο παράλληλες αντιδράσεις ψευδο-πρώτης τάξης. Το παραδοσιακό μοντέλο του Saeman πρέπει να τροποποιηθεί για να περιγράψει ικανοποιητικά την κινητική της υδρόλυσης της προκατεργασμένης (μειωμένης κρυσταλλικότητας) κυτταρίνης, λόγω της σημαντικότητας συμβολής της άμορφης κυτταρίνης στην κινητική της αντίδρασης, αλλά και λόγω της σημαντικής παρουσίας υδατοδιαλυτών ολιγοσακχαριτών στο υδρόλυμα. Ψευδο-πρώτης τάξης κινητική περιγράφει ικανοποιητικά το στάδιο αυτό της αντίδρασης.

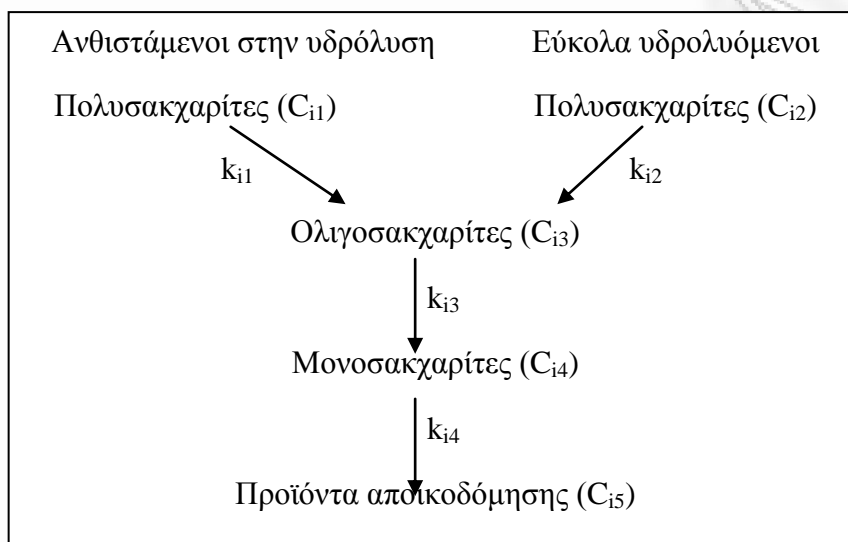
Για την ανάπτυξη του καινούριου σύνθετου μοντέλου είναι απαραίτητο να γίνουν κάποιες παραδοχές:

- i. Η κυτταρίνη και ειδικότερα η προκατεργασμένη δεν μπορεί να θεωρηθεί ομογενής, γιατί αποτελείται από ένα κρυσταλλικό ή ανθιστάμενο στην υδρόλυση και ένα άμορφο ή εύκολα υδρολύσιμο μέρος.
- ii. Ο όξινος αποπολυμερισμός και των δύο μερών της κυτταρίνης οδηγεί σε ένα μείγμα υδατοδιαλυτών ολιγοσακχαριτών, κελλοβιόζη, κελλοτριόζη, κελλοτετρόζη κλπ., τα οποία υδρολύονται περαιτέρω στην υδατική φάση προς γλυκόζη. Πρέπει να σημειωθεί ότι η παρουσία των κελλο-m-οζών είναι ιδιαίτερα σημαντική, όταν χρησιμοποιείται προκατεργασμένη κυτταρίνη.

Για την ομοιόμορφη επέκταση του μοντέλου μας στις ημικυτταρίνες των λιγνοκυτταρινούχων υλικών, θα θεωρηθεί ότι η ξυλάνη αποτελείται από δύο κλάσματα (το εύκολα υδρολύσιμο I και το δύσκολα υδρολύσιμο μέρος II), τα οποία αντιδρούν ακολουθώντας ομογενή κινητική πρώτης τάξης, δίνοντας ξυλο-m-όζες, οι οποίες ακολούθως αποπολυμερίζονται προς ξυλόζη [Sidiras and Koukios 2004].

Το νέο κινητικό μοντέλο, που συμπεριλαμβάνει την υδρόλυση με αραιό οξύ της κυτταρίνης (κρυσταλλικό και άμορφο μέρος) αφενός, και των ημικυτταρινών (ξυλάνη

I και II) αφετέρου, καθώς και τον σχηματισμό ολιγοσακχαριτών, αποπολυμεριζομένων προς μονοσακχαρίτες, δίνεται σε ενοποιημένη μορφή για την υδρόλυση των πολυσακχαριτών των κυτταρινούχων υλικών ως ακολούθως [Sidiras and Koukios 2004]:



Όπου για $i=0$ προσομοιάζεται η υδρόλυση η υδρόλυση της κυτταρίνης και για $i=1$ αυτή της ξυλάνης.

Η όξινη υδρόλυση περιγράφεται από τις ακόλουθες εξισώσεις [Sidiras and Koukios 2004]:

$$-\frac{dC_{i1}}{dt} = k_{i1} \cdot C_{i1} \quad (1)$$

$$-\frac{dC_{i2}}{dt} = k_{i2} \cdot C_{i2} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{i3}}{dt} = k_{i1} \cdot C_{i1} + k_{i2} \cdot C_{i2} - k_{i3} \cdot C_{i3} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{i4}}{dt} = k_{i3} \cdot C_{i3} - k_{i4} \cdot C_{i4} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{i5}}{dt} = k_{i4} \cdot C_{i4} - k_{i5} \cdot C_{i5} \quad (5)$$

$$k_{ij} = p_{ij} \cdot a \cdot e^{\frac{-E_{ij}}{R \cdot T}}$$

Όπου p_{ij} , a , E_{ij} και T_a είναι συντελεστής (min^{-1}), η ενεργότητα του οξέος, η ενέργεια ενεργοποίησης και η θερμοκρασία της αντίδρασης σε K , αντίστοιχα. Όλες οι συγκεντρώσεις C_{ij} ($i=0, 1$, και $j=1, \dots, 5$) δίνονται σε ισοδύναμες συγκεντρώσεις πολυσακχαρίτη (w/w ως προς την αρχική κυτταρίνη ή ημικυτταρίνες). Η σταθερά ταχύτητας αντίδρασης k_{ij} είναι σε min^{-1} , ο χρόνος αντίδρασης t σε min .

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης ή γενικότερα, το κλάσμα του καθενός ανθιστάμενου στην όξινη υδρόλυση πολυσακχαρίτη D_i ($i=0,1$) δίνεται από την ακόλουθη ισότητα:

$$D_i = C_{i1} / (C_{i1} + C_{i2}) \quad (6)$$

Το παραπάνω σύστημα διαφορικών εξισώσεων μπορεί να ολοκληρωθεί αλγεβρικά. Κατά την ολοκλήρωση του συστήματος αυτού προκύπτουν οι ακόλουθες ισότητες:

$$C_{i1} = D_{i0} \cdot e^{-k_{i1}t} \quad (7)$$

$$C_{i2} = (1 - D_{i0}) \cdot e^{-k_{i2}t} \quad (8)$$

$$C_{i3} = D_{i0} \cdot R_{i13} \cdot e^{-k_{i1}t} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23} \cdot e^{-k_{i2}t} - [D_{i0} \cdot R_{i13} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23}] \cdot e^{-k_{i3}t} \quad (9)$$

$$C_{i4} = D_{i0} \cdot R_{i13} \cdot R_{i14} \cdot \frac{k_{i3}}{k_{i1}} e^{-k_{i1}t} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23} \cdot R_{i24} \cdot \frac{k_{i3}}{k_{i2}} \cdot e^{-k_{i2}t} - [D_{i0} \cdot R_{i13} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23}] \cdot R_{i34} \cdot e^{-k_{i3}t} - [D_{i0} \cdot R_{i13} (R_{i14} \cdot \frac{k_{i3}}{k_{i1}} - R_{i34}) + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23} (R_{i24} \cdot \frac{k_{i3}}{k_{i2}} - R_{i34})] \cdot e^{-k_{i4}t} \quad (10)$$

Η ποσότητα R_{ijl} των παραπάνω εκφράσεων ορίζεται από την σχέση :

$$R_{ijl} = k_{ij} / (k_{i1} - k_{ij}) \quad (i=0,1, j=1,2,3, l=3,4) \quad (11)$$

Σε αυτό το μοντέλο το $C_{i1}+C_{i2}$ αντιπροσωπεύει την συγκέντρωση του μη υδρολυμένου πολυσακχαρίτη ή το C_{i0} και το $C_{i3}+C_{i4}$ την συγκέντρωση των ολικών σακχάρων ή το C_{iT} , αντίστοιχα. Η συγκέντρωση των προϊόντων αποικοδόμησης, C_{i5} , μπορεί να υπολογιστεί από την ακόλουθη ισότητα, η οποία προκύπτει από το ισοζύγιο μάζας :

$$C_{i5} = 1 - (C_{i0} + C_{iT}) \quad (12)$$

Η ισοθερμοκρασιακή αντίδραση υδρόλυσης με αραιό οξύ των πολυσακχαριτών των κυτταρινούχων υλικών, δηλαδή σε $T =$ σταθερό, δεν είναι εφικτή σε αντιδραστήρα δειαλείποντος έργου, όπως είναι το αυτόκλειστο του εργαστηρίου (autoclave). Ακόμη και αν επιδιωχθεί και επιτευχθεί τελικά σταθερή θερμοκρασία, πάλι θα υπάρχει ένας χρόνος προθέρμανσης (heat-up time) , κατά τον οποίο η αντίδραση είναι ανισόθερμη (non-isothermal), δηλαδή η θερμοκρασία αντίδρασης T θα είναι αύξουσα συνάρτηση του χρόνου t . Όταν ο χρόνος προθέρμανσης είναι σημαντικός σε σχέση με τον συνολικό χρόνο αντίδρασης, όπως συμβαίνει κατά την θέρμανση αυτοκλείστων, η αντίδραση είναι και πρέπει να προσομοιωθεί ως ανισόθερμη.

Τα προϊόντα της υδρόλυσης με αραιό οξύ των κυτταρινούχων, υλικών μπορούν να εκφραστούν στην περίπτωση της ανισόθερμης (και της ισοθερμοκρασιακής) κινητικής ως συνάρτηση των παραγόντων αντίδρασης (reaction factors) της υδρόλυσης. Οι παράγοντες αντίδρασης, Ψ_{ij} , συμπεριλαμβάνουν την επίδραση της θερμοκρασίας T , της ενεργότητας του οξέος a , και του χρόνου αντίδρασης t [Abatzoglou et al. 1992]. Για το προτεινόμενο μοντέλο ορίζονται βάσει της ακόλουθης σχέσης [Σιδηράς 1990]:

$$\Psi_{ij} = a \cdot \int \exp(-E_{ij}/RT) dt \quad (i=0,1, j=1,\dots,4) \quad (13)$$

Στην παρούσα μελέτη της όξινης υδρόλυσης χρησιμοποιήθηκε ο παράγοντας αντίδρασης X_{ij} , ο οποίος δεν εμπεριέχει την ενεργότητα του οξέος και δίνεται από τη σχέση:

$$X_{ij} = \int \exp(-E_{ij}/RT) dt \quad (i=0,1, j=1,\dots,4)$$

Το παραπάνω σύστημα των διαφορικών εξισώσεων 1 έως 4 μπορεί να ολοκληρωθεί αλγεβρικά για ανισόθερμη αντίδραση. Μόνο οι ισότητες 1 και 2 ολοκληρώνονται αλγεβρικά και δίνουν τις παρακάτω ισότητες 14 και 15. Οι ισότητες 6 έως 10 που προκύπτουν κατά την ολοκλήρωση του συστήματος αυτού για ισοθερμοκρασιακές συνθήκες αποδεικνύεται ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν με ικανοποιητική προσέγγιση για την προσομοίωση ανισόθερμων υδρολύσεων. Το $k_{ij,t}$ πρέπει να αντικατασταθεί από το $p_{ij} \cdot X_{ij}$ και το προαναφερθέν σύστημα εξισώσεων πρέπει να γραφεί ως εξής:

$$C_{i1} = D_{i0} \cdot e^{-p_{i1} \cdot X_{i1}} \quad (14)$$

$$C_{i2} = (1 - D_{i0}) \cdot e^{-p_{i2} \cdot X_{i2}} \quad (15)$$

$$C_{i3} = D_{i0} \cdot R_{i13} \cdot e^{-p_{i1} \cdot X_{i1}} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23} \cdot e^{-p_{i2} \cdot X_{i2}} - [D_{i0} \cdot R_{i13} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23}] \cdot e^{-p_{i3} \cdot X_{i3}} \quad (16)$$

$$C_{i4} = D_{i0} \cdot R_{i13} \cdot R_{i14} \cdot \frac{p_{i3}}{p_{i1}} e^{-p_{i1} \cdot X_{i1}} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23} \cdot R_{i24} \cdot \frac{p_{i3}}{p_{i2}} e^{-p_{i2} \cdot X_{i2}} - [D_{i0} \cdot R_{i13} + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23}] \cdot R_{i34} \cdot e^{-p_{i3} \cdot X_{i3}} - [D_{i0} \cdot R_{i13} (R_{i14} \cdot \frac{p_{i3}}{p_{i1}} - R_{i34}) + (1 - D_{i0}) \cdot R_{i23} (R_{i24} \cdot \frac{p_{i3}}{p_{i2}} - R_{i34})] \cdot e^{-p_{i4} \cdot X_{i4}} \quad (17)$$

Η ποσότητα R_{ijl} των παραπάνω εκφράσεων ορίζεται από την σχέση :

$$R_{ijl} = p_{ij} \cdot X_{ij} / (p_{il} \cdot X_{il} - p_{ij} \cdot X_{ij}) \quad (i=0,1, j=1,2,3, l=3,4) \quad (18)$$

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης ή γενικότερα, το κλάσμα του καθενός ανθιστάμενου στην όξινη υδρόλυση πολυσακχαρίτη D_i ($i=0,1$) δίνεται από την ακόλουθη ισότητα:

$$D_i = D_{i0} [D_{i0} + (1 - D_{i0}) \cdot \exp(p_{i2} X_{i2} - p_{i1} X_{i1})]^{-1} \quad (19)$$

Όπως προαναφέρθηκε οι σχέσεις (14) και (15) ισχύουν με αλγεβρική ακρίβεια. Βασική προϋπόθεση για να ισχύουν οι σχέσεις (16) έως (17) με ικανοποιητική προσέγγιση είναι η καλή γραμμική συσχέτιση μεταξύ των παραγόντων αντίδρασης. Αυτό επιτυγχάνεται όταν οι ενέργειες ενεργοποίησης των διαφόρων σταδίων δεν διαφέρουν πολύ, ή/και η εξεταζόμενη θερμοκρασιακή περιοχή, όπου λαμβάνει χώρα κυρίως η αντίδραση, είναι σχετικά στενή.

Στην εργασία αυτή έχει μελετηθεί η κινητική της όξινης υδρόλυσης άχρου κριθαριού με αραιό οξύ 0,045N H_2SO_4 σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα για θερμοκρασίες 180, 200 και 220 °C και χρόνους παραμονής 0, 10, 20, 30, 40 και 50 min. Για την καλύτερη αξιολόγηση και κατανόηση των πειραματικών αποτελεσμάτων, αναπτύξαμε δύο κινητικά μοντέλα.

Πρώτα, μελετήσαμε το απλό μοντέλο κινητικής της όξινης υδρόλυσης κυτταρινούχου βιόμαζας (Μοντέλο 1) που πρώτος εισήγαγε ο Saeman (βλ. κεφ. 3.2.2) και όπου βασική παραδοχή ήταν ότι η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη αποτελούν ομογενή υλικά και αποτελούνται μόνο από την κρυσταλλική φάση. Επίσης κάθε στάδιο της αντίδρασης μετατροπής των πολυσακχαριτών σε μονοσακχαρίτες θεωρείται ανεξάρτητο και εξετάζεται μεμονωμένα, θεωρώντας πως το ένα στάδιο δεν επηρεάζει το επόμενο, έχοντας δικές του σταθερές αντίδρασης και ενέργειες ενεργοποίησης. Το μοντέλο αυτό τροποποιήθηκε και αντί να εκφράζεται συναρτήσει του χρόνου μελετάται συναρτήσει του παράγοντα αντίδρασης, X_i ($i=1, \dots, 18$), ο οποίος υπολογίστηκε για σταθερή ενέργεια ενεργοποίησης για όλο το σύστημα (ενέργεια ενεργοποίησης ημικυτταρινών). Ακολουθούν οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για να περιγράψουν την απόδοση της αντίδρασης σε στερεό, την μετατροπή της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης, την παραγωγή ολισακχαριτών και μονοσακχαριτών, βάσει του μοντέλου αυτού.

Απόδοση της αντίδρασης σε στερεό (εξ. 20-22):

Εξίσωση 1
$$y = y_e + (y_0 - y_e) \cdot e^{-AX_i} \quad (20)$$

Όπου:

y_0 : απόδοση σε χρόνο 0 min (αμέσως μετά το πέρας της προθέρμανσης),
 $y_0=52,8\%$

y_e : απόδοση σε χρόνο t, $y_e=41,8\%$

A μεταβλητή = $4,3 \cdot 10^9$

Εξίσωση 2
$$y = A \cdot X_i^B \quad (21)$$

A και B μεταβλητές: A=0,14, B=-0,054

X_i : Παράγοντας αντίδρασης

Εξίσωση 3
$$y = A \cdot X_i^B + y_e \quad (22)$$

A=0,55, B=-0,026 και $y_e=52,1\%$

Κυτταρίνη
$$C_0 = D_0 \cdot e^{-P_{0i}X_i} \quad (23)$$

D_i : το κλάσμα του καθενός ανθιστάμενου στην όξινη υδρόλυση πολυσακχαρίτη D_i ($i=0,1$, $i=0$ προσομοιάζεται η υδρόλυση η υδρόλυση της κυτταρίνης και για $i=1$ αυτή της ξυλάνης), $D_0=0,923$

p_{ij} : παράγοντας συχνότητας (min^{-1}) ($i=0,1$, $i=0$ προσομοιάζεται η υδρόλυση η υδρόλυση της κυτταρίνης και για $i=1$ αυτή της ξυλάνης και $j=1,2$, $j=1$ υποδηλώνει ανθιστάμενους στην υδρόλυση πολυσακχαρίτες και $j=2$ εύκολα υδρολύμενους πολυσακχαρίτες) και a ενεργότητα οξέος. $P_{ij} = p_{ij} \cdot a$
 $P_{01}=2,85 \cdot 10^9$

Ημικυτταρίνη $C_1 = D_1 \cdot e^{-P_1 X_i}$ (24)

$D_1=0,331$ και $P_{11}=3,45 \cdot 10^9$

Ολιγο-γλυκόζη $C_{03} = D_0 \cdot \frac{P_{01}}{P_{02} - P_{01}} \cdot (e^{-P_{01} X_i} - e^{-P_{02} X_i})$ (25)

$D_0=0,5$, $P_{01}=1,36 \cdot 10^{10}$ και $P_{02}=6,1 \cdot 10^{10}$

Ολιγο-ξυλόζη $C_{13} = D_1 \cdot \frac{P_{11}}{P_{12} - P_{11}} \cdot (e^{-P_{11} X_i} - e^{-P_{12} X_i}) + (1 - D_1) e^{-P_{12} X_i}$ (26)

$D_1=0,457$, $P_{11}=2,75 \cdot 10^9$ και $P_{12}=1,88 \cdot 10^{10}$

Γλυκόζη $C_{04} = D_0 \cdot \frac{P_{01}}{P_{02} - P_{01}} \cdot (e^{-P_{01} X_i} - e^{-P_{02} X_i})$ (27)

$D_0=1$, $P_{01}=2,51 \cdot 10^9$ και $P_{02}=4,9 \cdot 10^{10}$

Ξυλόζη $C_{14} = D_1 \cdot \frac{P_{11}}{P_{12} - P_{11}} \cdot (e^{-P_{11} X_i} - e^{-P_{12} X_i})$ (28)

$D_1=1$, $P_{11}=4,66 \cdot 10^{10}$ και $P_{12}=4,11 \cdot 10^{10}$

y_0 , y_e , A , B , D_i και P_i προσδιορίζονται με μη γραμμική ανάλυση παλινδρόμησης ελαχίστων τετραγώνων με τη μέθοδο Newton.

Εν συνεχεία, μελετήσαμε το σύνθετο μοντέλο (Μοντέλο 2) οι παραδοχές και οι εξισώσεις του οποίου αναλύθηκαν εκτενώς στο παρόν κεφάλαιο.

Πίνακας 50: Χαρακτηριστικά της δομής του άχυρου κριθαριού και ενεργότητα οξέος

Κυτταρίνη % w/w (C_{00})	31,7
Ημικυτταρίνες % w/w (C_{10})	21,1
Λιγνίνη % w/w	21,2
Τέφρα αδιάλυτη στο οξύ % w/w	4,8
Εκχυλίσμα και άλλα διαλυτά στο οξύ % w/w	21,2
Βαθμός κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης (D_1)	0,732
Βαθμός κρυσταλλικότητας των ημικυτταρινών (D_2)	0,409
Ενεργότητα οξέος (a)	0,001778279
Συνολικοί πολυσακχαρίτες % w/w ($C_{00}+C_{10}$)	52,80

Πίνακας 51: Κινητικές παράμετροι όξινης υδρόλυσης με αραιό οξύ για το άχυρο κριθαριού

ΚΛΑΣΜΑ	Παράγοντας συχνότητας p_i (min^{-1})	Ενέργεια Ενεργοποίησης E_i ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ	2,80269E+13	116,7
ΑΜΟΡΦΗ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ	1,86846E+14	116,7
ΟΛΙΓΟΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ	7,82455E+11	90,33
ΓΛΥΚΟΖΗ	1,62349E+11	83,64
ΑΝΘΙΣΤΑΜΕΝΕΣ ΣΤΗΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΕΣ	1,34747E+13	104,2
ΕΥΚΟΛΑ ΥΔΡΟΛΥΣΙΜΕΣ ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΕΣ	9,79976E+13	104,2
ΟΛΙΓΟΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ ΑΠΟ ΤΙΣ ΗΜΙΚΥΤΤΑΡΙΝΕΣ	1,75875E+16	130,14
ΞΥΛΟΖΗ	1,2017E+17	137,87

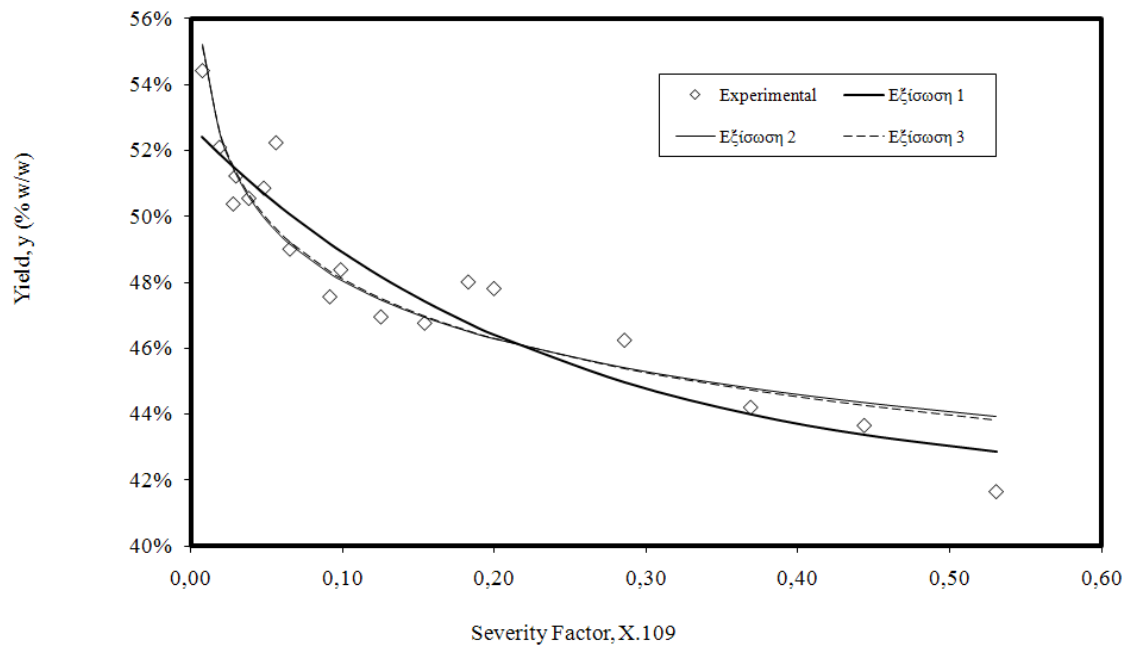
Τα D_i , P_i και E_i προσδιορίζονται από το σύνθετο μοντέλο με μη γραμμική ανάλυση παλινδρόμησης ελαχίστων τετραγώνων με τη μέθοδο Newton.

7.2.1 Απλό κινητικό μοντέλο (Μοντέλο 1)

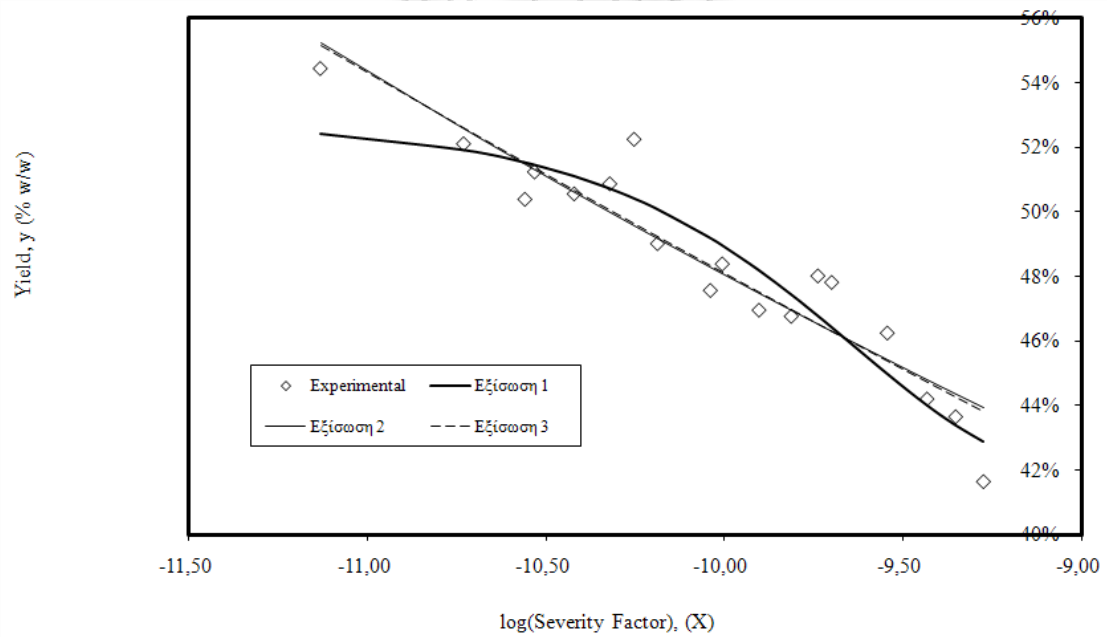
ι. Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

Πίνακας 52: Μοντέλο 1- Όξινη υδρόλυση άχυρου κριθαριού με αραιό H_2SO_4 0,045N- Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών δεδομένων

α/α	t (min)	T (oC)	X Παράγοντας Αντίδρασης	Απόδοση σε στερεό (y) % w/w			
				Πειρ.	Θεωρητικό		
					Εξ.1	Εξ.2	Εξ.3
1	0	180	7,40E-12	54,43	52,4	55,2	55,1
2	10	180	1,86E-11	52,10	51,9	52,6	52,6
3	20	180	2,94E-11	51,23	51,5	51,5	51,5
4	30	180	3,80E-11	50,55	51,5	51,3	51,3
5	40	180	4,78E-11	50,86	51,1	50,6	50,6
6	50	180	5,59E-11	52,24	50,7	50,0	50,0
7	0	200	2,77E-11	50,38	50,4	49,6	49,6
8	10	200	6,50E-11	49,01	50,1	49,2	49,2
9	20	200	9,86E-11	48,38	49,2	48,3	48,3
10	30	200	1,25E-10	46,95	49,0	48,1	48,1
11	40	200	1,54E-10	46,76	48,2	47,5	47,5
12	50	200	1,83E-10	48,01	47,4	47,0	47,0
13	0	220	9,13E-11	47,56	46,8	46,5	46,5
14	10	220	2,00E-10	47,81	46,4	46,3	46,3
15	20	220	2,86E-10	46,24	45,0	45,4	45,4
16	30	220	3,69E-10	44,20	44,0	44,8	44,7
17	40	220	4,44E-10	43,65	43,4	44,4	44,3
18	50	220	5,31E-10	41,64	42,9	43,9	43,8



Σχήμα 93: Η απόδοση σε στερεό, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του παράγοντα αντίδρασης X_i

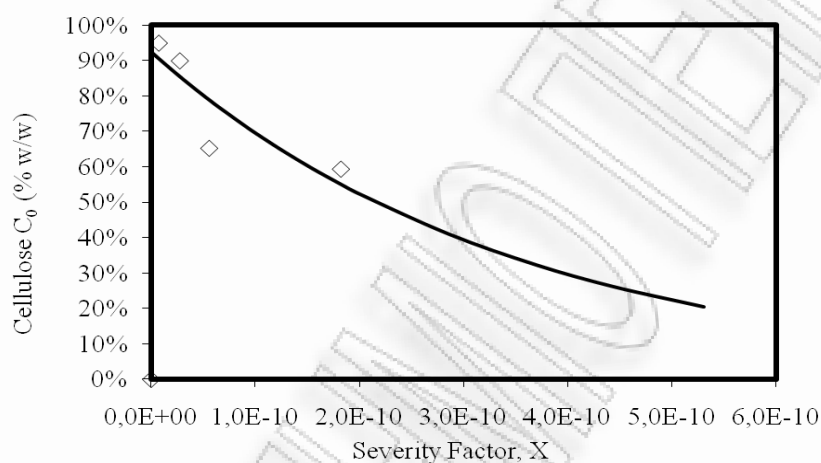


Σχήμα 94: Η απόδοση σε στερεό, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του λογάριθμου του παράγοντα αντίδρασης X_i

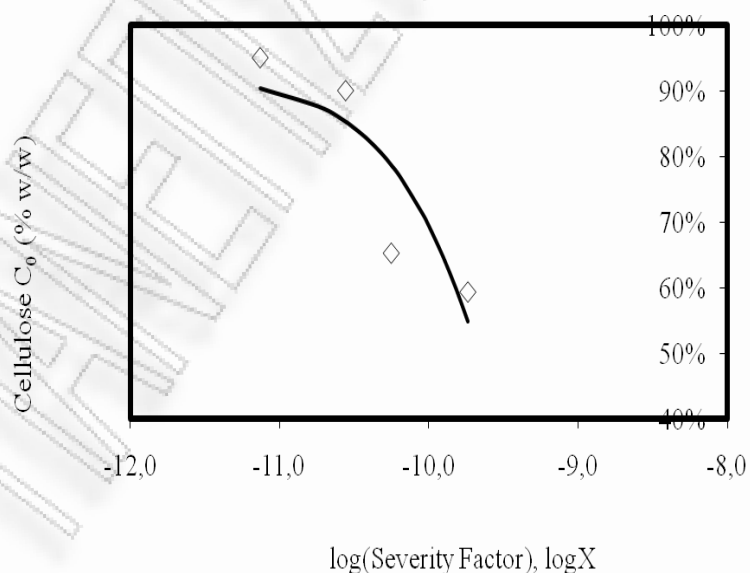
ii. Μετατροπή Πολυσακχαριτών

Πίνακας 53: Μοντέλο 1- Όξινη υδρόλυση άχυρου κριθαριού με αραιό H₂SO₄ 0,045N- Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών δεδομένων

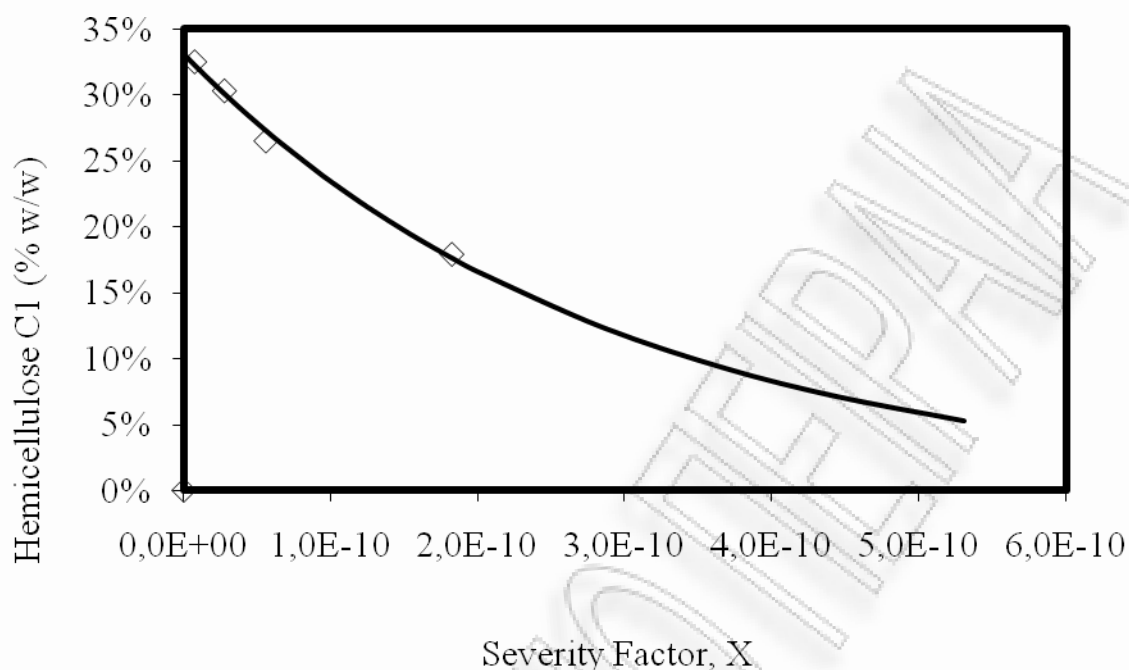
α/α	t (min)	T (°C)	X Παράγοντας Αντίδρασης	Κυτταρίνη (C ₀₀) % w/w		Ημικυτταρίνη (C ₁₀) % w/w	
				Πειρ.	Θεωρ.	Πειρ.	Θεωρ.
1	0	180	7,40E-12	95,0	90,41	32,50	32,23
2	50	180	5,59E-11	65,30	85,34	26,50	30,06
3	0	200	2,77E-11	90,0	78,75	30,30	27,27
4	50	200	1,83E-10	59,40	54,90	17,90	17,62



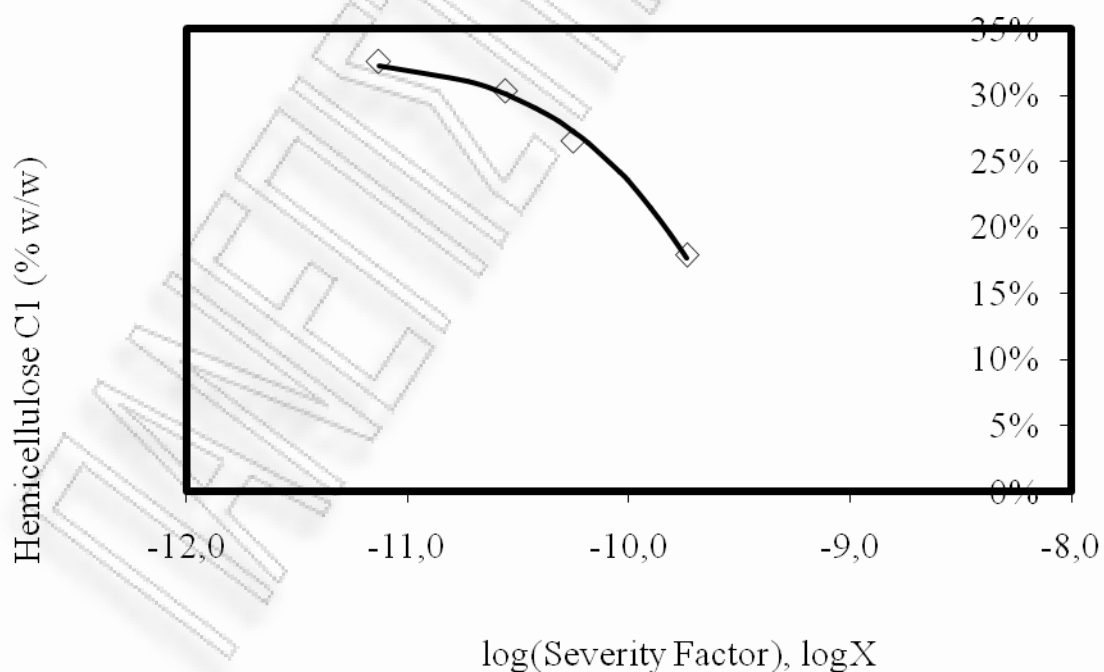
Σχήμα 95: Η κυτταρίνη , κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του παράγοντα αντίδρασης X_i



Σχήμα 96: Η κυτταρίνη , κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του λογάριθμου του παράγοντα αντίδρασης X_i



Σχήμα 97: Η ημικυτταρίνη , κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του παράγοντα αντίδρασης X_i

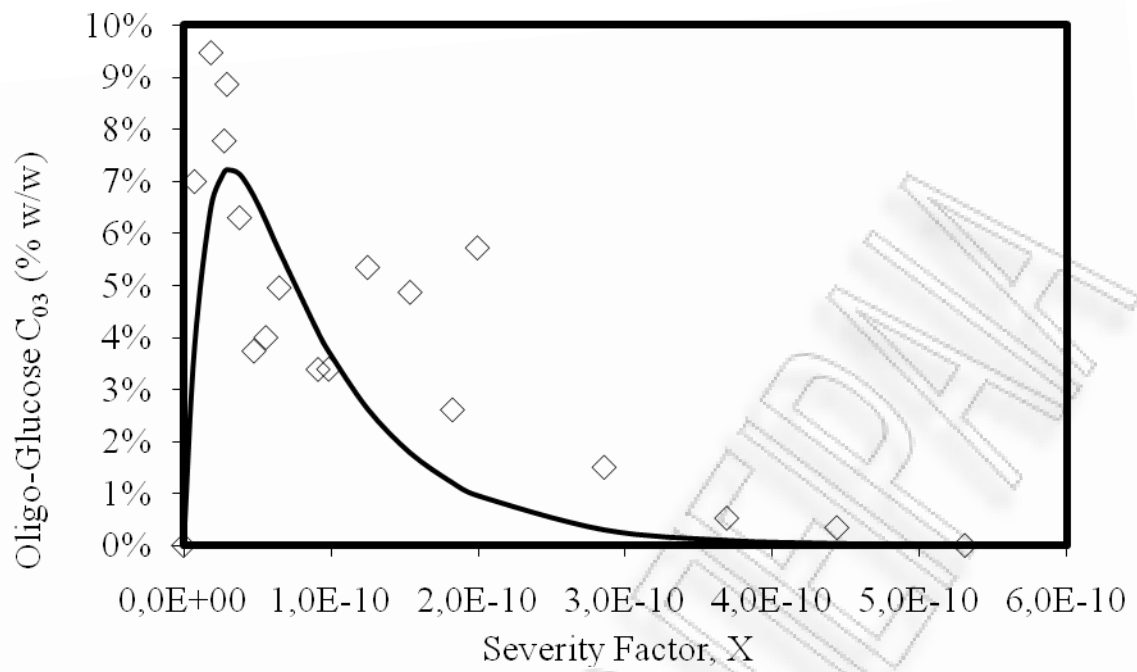


Σχήμα 98: Η ημικυτταρίνη , κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του λογάριθμου του παράγοντα αντίδρασης X_i

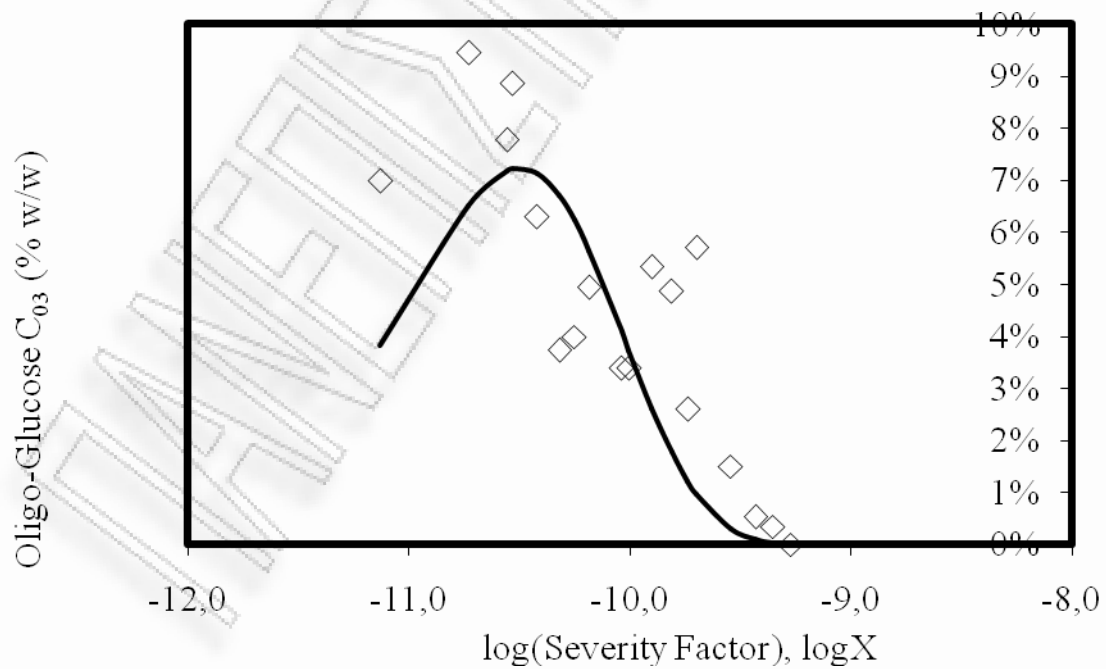
iii. Παραγωγή και Μετατροπή ολιγοσακχαριτών – Παραγωγή και Καταστροφή Μονοσακχαριτών

Πίνακας 54: Μοντέλο 1- Όξινη υδρόλυση άχυρου κριθαριού με αραιό H₂SO₄ 0,045N- Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών δεδομένων

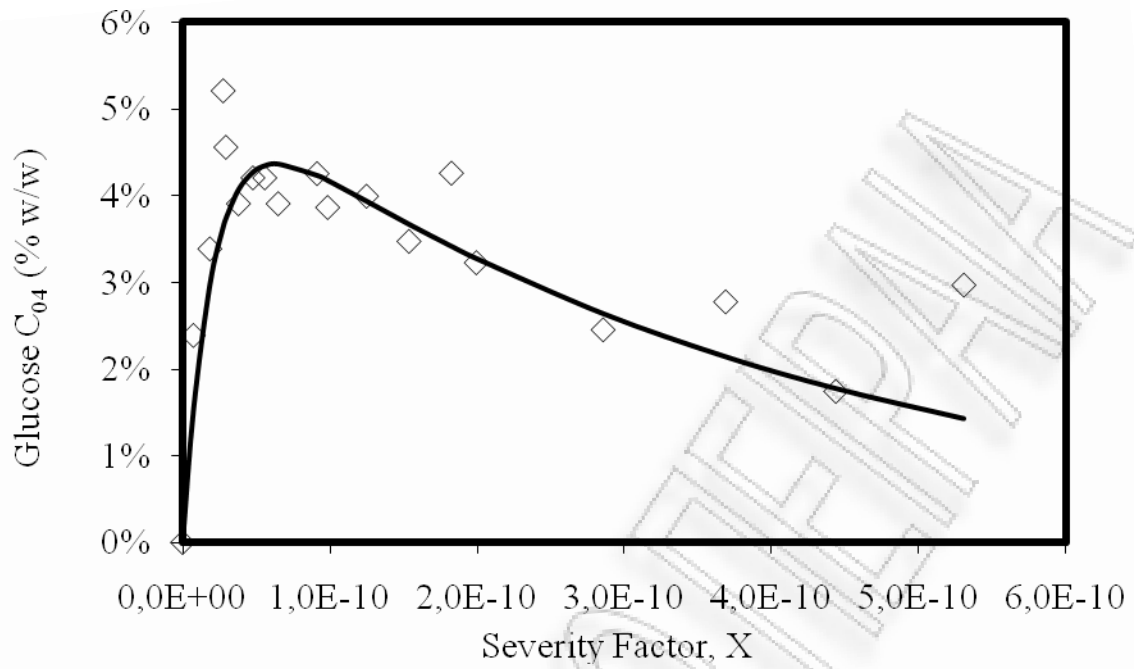
α/α	t (min)	T (oC)	X Παράγοντας Αντίδρασης	Ολιγο-γλυκόζη (C ₀₃) % w/w		Γλυκόζη (C ₀₄) % w/w		Ολιγο-ξυλόζη (C ₁₃) % w/w		Ξυλόζη (C ₁₄) % w/w	
				Πειρ.	Θεωρ.	Πειρ.	Θεωρ.	Πειρ.	Θεωρ.	Πειρ.	Θεωρ.
1	0	180	7,40E-12	7,0	3,82	2,38	1,54	48,0	48,11	33,96	24,91
2	10	180	1,86E-11	9,5	6,51	3,38	2,98	53,5	40,17	32,60	38,36
3	20	180	2,94E-11	8,8	7,17	5,20	3,64	27,8	34,88	38,73	38,36
4	30	180	3,80E-11	6,3	7,21	4,55	3,73	26,2	33,93	35,67	37,77
5	40	180	4,78E-11	3,7	7,12	3,90	4,06	24,6	29,79	32,60	33,52
6	50	180	5,59E-11	4,0	6,69	4,20	4,26	40,8	25,77	21,30	27,47
7	0	200	2,77E-11	7,8	6,22	4,20	4,34	25,9	22,95	36,00	22,56
8	10	200	6,50E-11	4,9	5,65	3,90	4,36	14,0	20,23	15,79	17,63
9	20	200	9,86E-11	3,4	4,09	4,25	4,23	2,0	14,42	6,74	7,84
10	30	200	1,25E-10	5,3	3,72	3,86	4,17	6,3	13,24	3,54	6,17
11	40	200	1,54E-10	4,9	2,62	3,99	3,93	9,9	9,97	3,47	2,48
12	50	200	1,83E-10	2,6	1,77	3,47	3,66	15,2	7,70	3,13	0,87
13	0	220	9,13E-11	3,4	1,20	4,25	3,41	14,0	6,23	5,38	0,30
14	10	220	2,00E-10	5,7	0,96	3,22	3,27	9,9	5,61	4,90	0,16
15	20	220	2,86E-10	1,5	0,30	2,45	2,63	5,3	3,78	5,04	0,01
16	30	220	3,69E-10	0,5	0,10	2,77	2,14	7,2	2,88	3,34	0,00
17	40	220	4,44E-10	0,3	0,04	1,74	1,77	9,2	2,32	2,93	0,00
18	50	220	5,31E-10	0,0	0,01	2,97	1,43	3,3	1,82	1,57	0,00



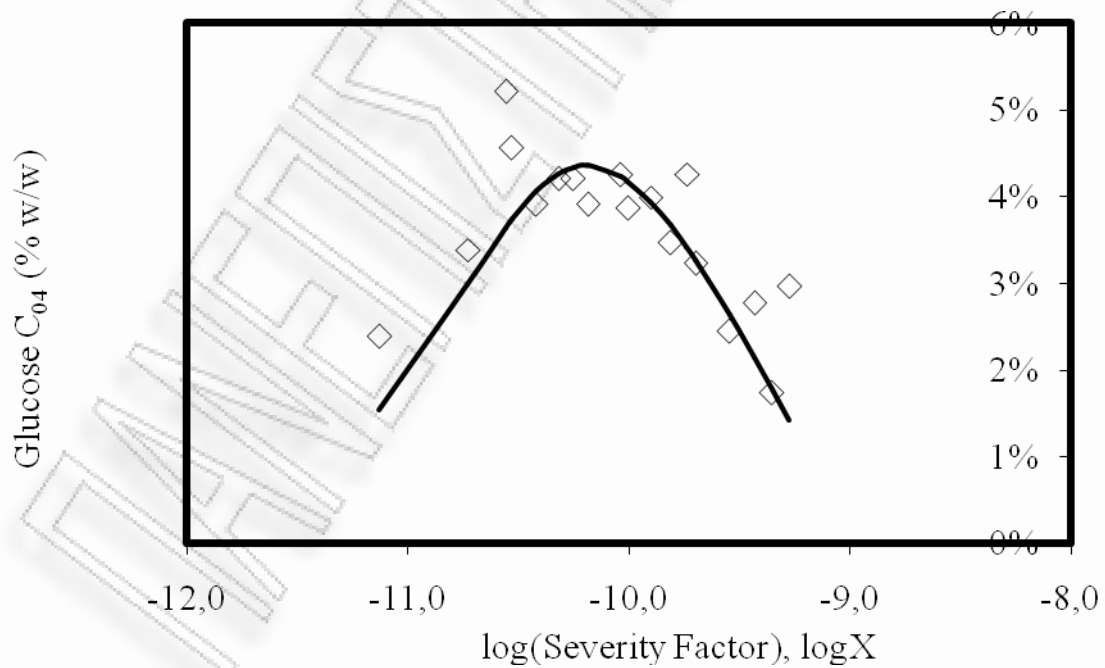
Σχήμα 99: Τα ολιγομερή της γλυκόζης , κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνονται ως συνάρτηση του παράγοντα αντίδρασης X_i



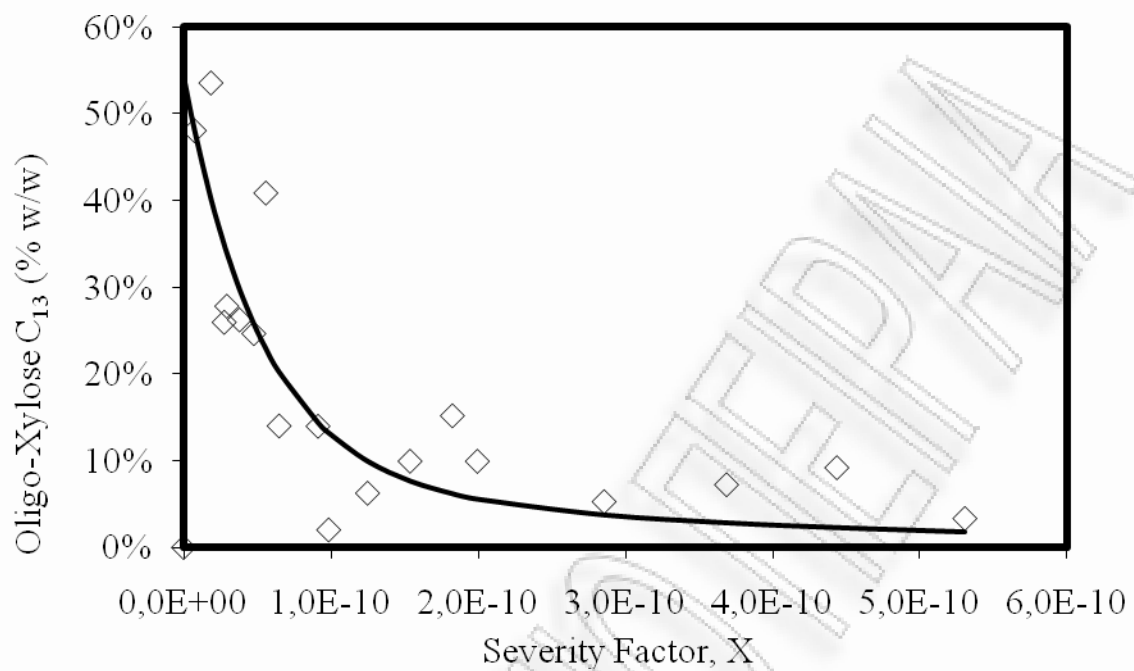
Σχήμα 100: Τα ολιγομερή της γλυκόζης , κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνονται ως συνάρτηση του λογάριθμου του παράγοντα αντίδρασης X_i



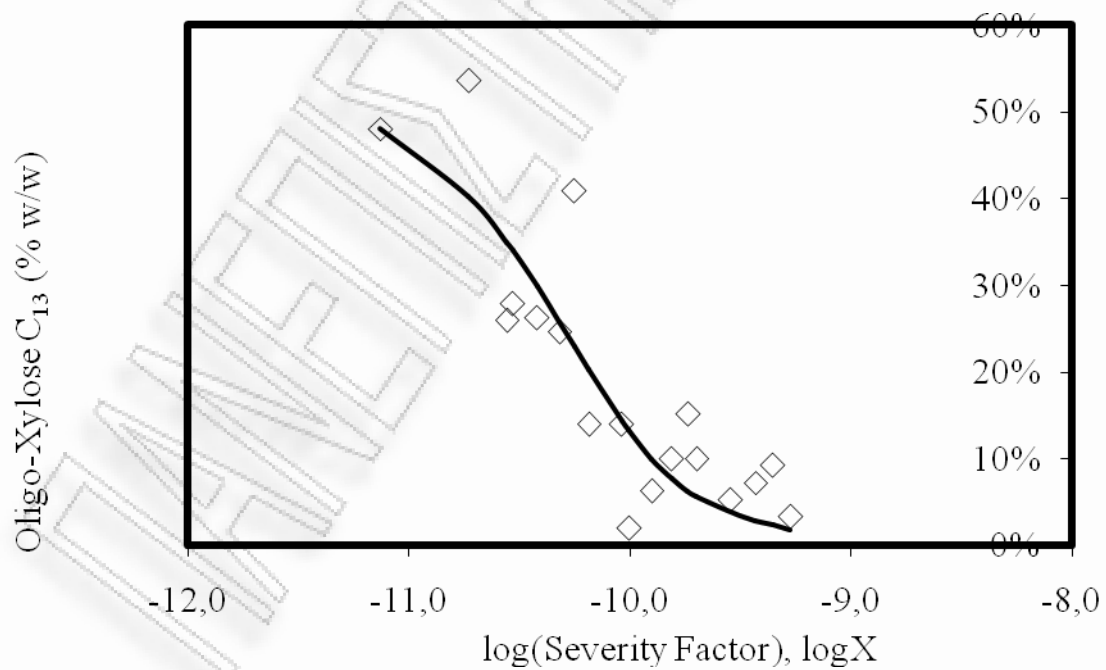
Σχήμα 101: Η γλυκόζη , κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του παράγοντα αντίδρασης X_i



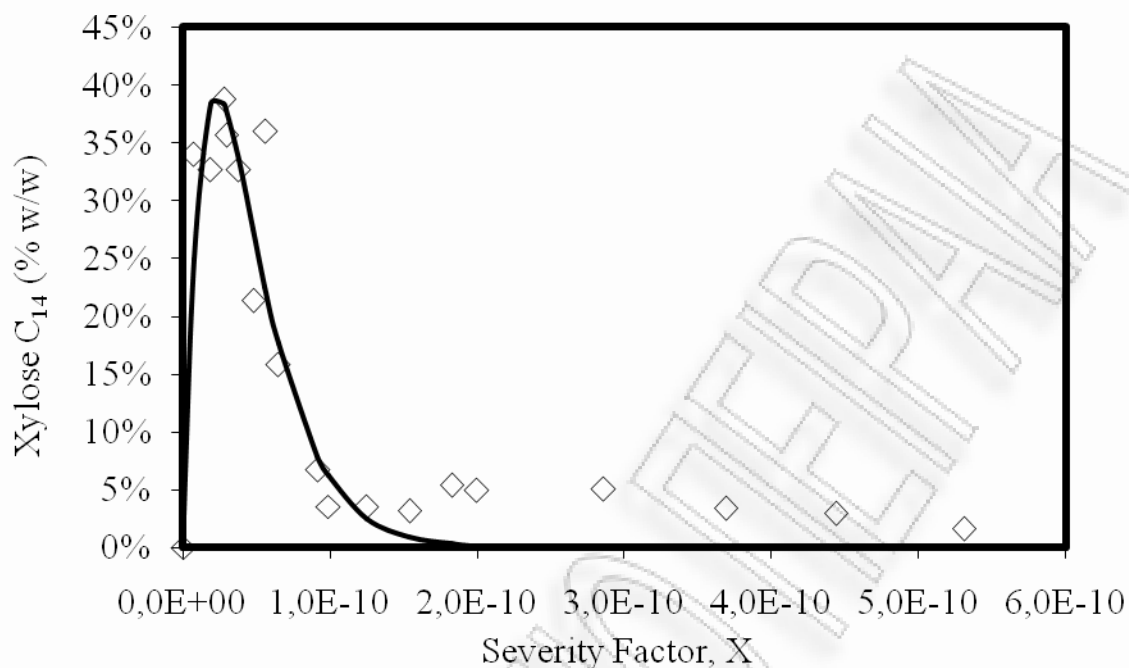
Σχήμα 102: Η γλυκόζη, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του λογάριθμου του παράγοντα αντίδρασης X_i



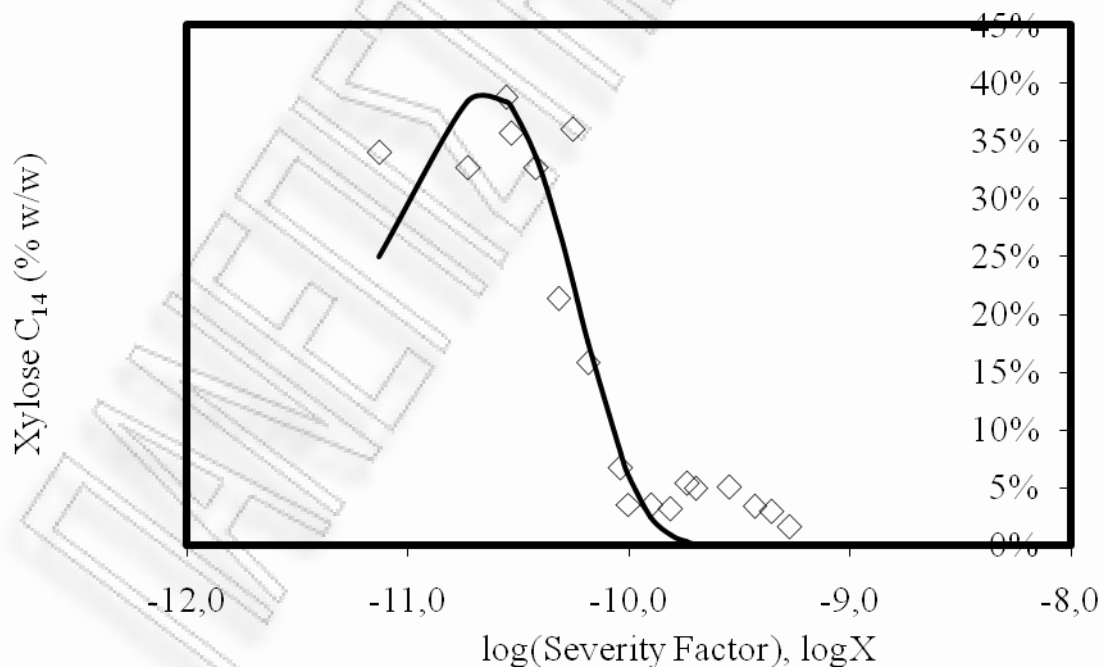
Σχήμα 103: Τα ολιγομερή της ξυλόζης , κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνονται ως συνάρτηση του παράγοντα αντίδρασης X_i



Σχήμα 104: Τα ολιγομερή της ξυλόζης, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνονται ως συνάρτηση του λογάριθμου του παράγοντα αντίδρασης X_i



Σχήμα 105: Η ξυλόζη, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του παράγοντα αντίδρασης X_i



Σχήμα 106: Η ξυλόζη, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του λογάριθμου του παράγοντα αντίδρασης X_i

Συζήτηση

Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στο απλό μοντέλο για να προσομοιώσουν την κινητική της όξινης υδρόλυσης, δείχνουν να περιγράφουν ικανοποιητικά την συμπεριφορά των πειραματικών δεδομένων όσον αφορά τη μετατροπή των πολυσακχαριτών, την παραγωγή και μετατροπή των ολιγοσακχαριτών και την παραγωγή και καταστροφή των μονοσακχαριτών. Πρέπει όμως να λάβουμε υπ' όψιν μας ότι οι εξισώσεις αυτές είναι αποτέλεσμα απλουστευτικών παραδοχών και του παράγοντα αντίδρασης που υπολογίστηκε στο σύνθετο μοντέλο. Επιπλέον, ο προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων έχει γίνει ανεξάρτητα για κάθε στάδιο της αντίδρασης.

Όσον αφορά την απόδοση σε στερεό, από τα διαγράμματα 93 και 94 βλέπουμε ότι οι εξισώσεις 21 και 22 περιγράφουν καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα.

Από τα διαγράμματα 95-98 παρατηρούμε ότι όσο αυξάνει ο παράγοντας αντίδρασης (οι συνθήκες αντίδρασης γίνονται εντονότερες), η μετατροπή των πολυσακχαριτών γίνεται εντονότερη, ιδίως όσον αφορά την ημικυτταρίνη.

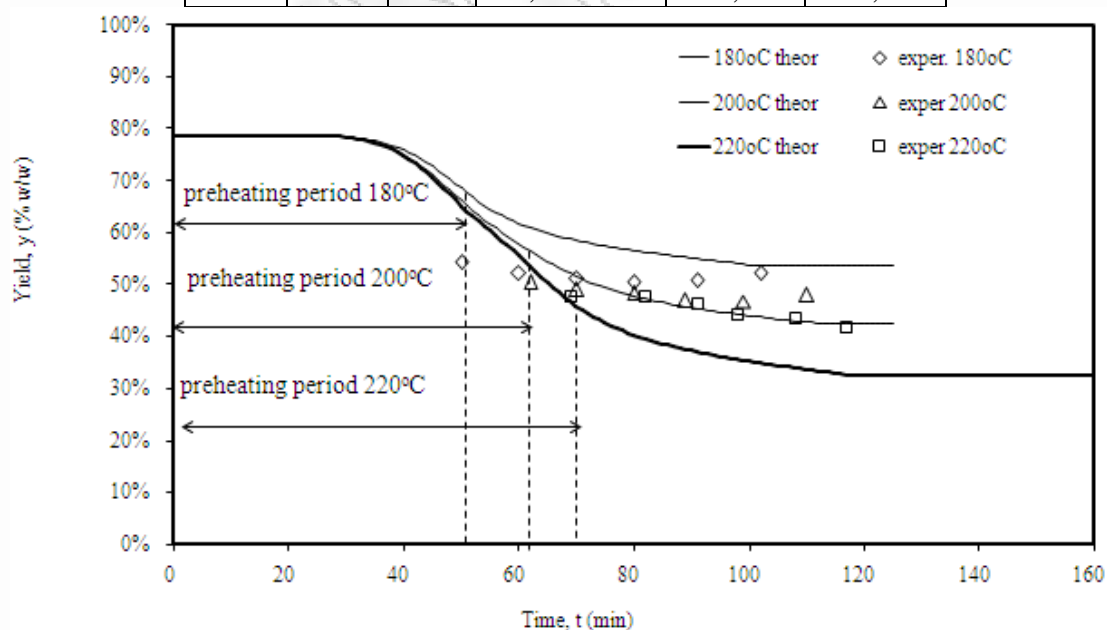
Από τα διαγράμματα 99-106 παρατηρούμε ότι οι ολιγοσακχαρίτες παράγονται σε εξαιρετικά ήπιες συνθήκες ($X_i < 1 \times 10^{-10}$) και αρχίζουν να μετατρέπονται σε μονοσακχαρίτες πάλι σε σχετικά ήπιες συνθήκες ($X_i \approx 0,5 \times 10^{-10}$), σημείο όπου οι μονοσακχαρίτες δίνουν και το μέγιστό τους. Όταν οι συνθήκες αντίδρασης γίνονται πιο έντονες ($X_i > 3 \times 10^{-10}$ για την γλυκόζη και $X_i > 0,8 \times 10^{-10}$ για την ξυλόζη) αρχίζει η καταστροφή τους και μετατροπή τους σε διάφορα άλλα προϊόντα όπως φουρφουράλη, οξέα κ.α.

7.2.2 Σύνθετο κινητικό μοντέλο (Μοντέλο 2)

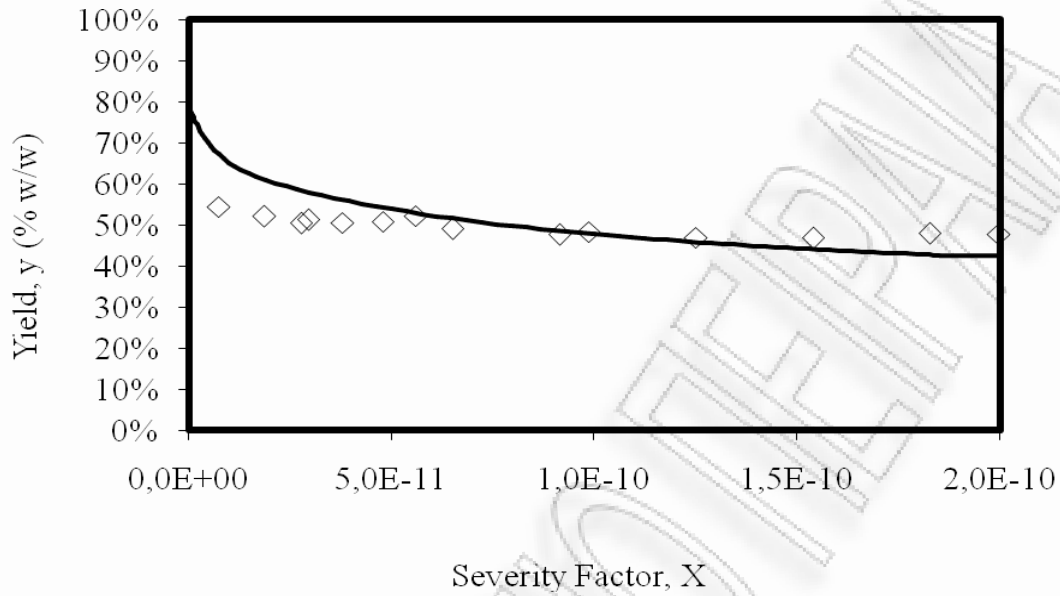
i. Απόδοση σε στερεό της όξινης υδρόλυσης

Πίνακας 55: Μοντέλο 2 - Όξινη υδρόλυση άχρου κριθαριού με αραιό H_2SO_4 0,045N- Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών δεδομένων

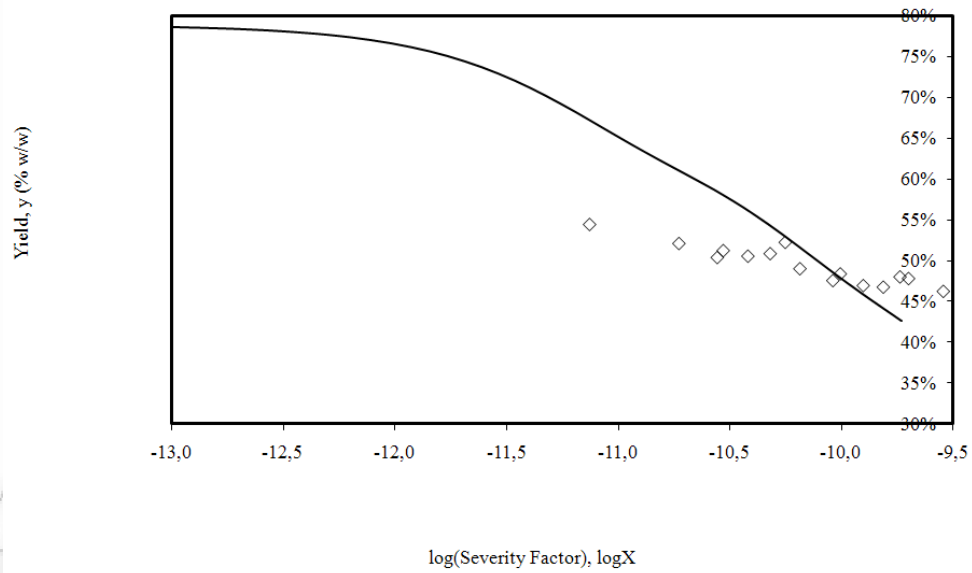
α/α	t (min)	T (oC)	X Παράγοντας Αντίδρασης	Απόδοση σε στερεό (y) % w/w	
				Πειρ.	Θεωρ.
1	0	180	7,40E-12	54,43	67,21
2	10	180	1,86E-11	52,10	61,15
3	20	180	2,94E-11	51,23	58,27
4	30	180	3,80E-11	50,55	56,53
5	40	180	4,78E-11	50,86	54,82
6	50	180	5,59E-11	52,24	53,60
7	0	200	2,77E-11	50,38	58,44
8	10	200	6,50E-11	49,01	51,58
9	20	200	9,86E-11	48,38	47,87
10	30	200	1,25E-10	46,95	45,83
11	40	200	1,54E-10	46,76	44,13
12	50	200	1,83E-10	48,01	42,73
13	0	220	9,13E-11	47,56	48,03
14	10	220	2,00E-10	47,81	41,05
15	20	220	2,86E-10	46,24	38,01
16	30	220	3,69E-10	44,20	35,83
17	40	220	4,44E-10	43,65	34,24
18	50	220	5,31E-10	41,64	32,70



Σχήμα 107: Η απόδοση σε στερεό, κατά την όξινη υδρόλυση του άχρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του πραγματικού χρόνου αντίδρασης t



Σχήμα 108: Η απόδοση σε στερεό, κατά την όξινη υδρόλυση του άχρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του παράγοντα αντίδρασης X_i (μέση θερμοκρασία 200°C)

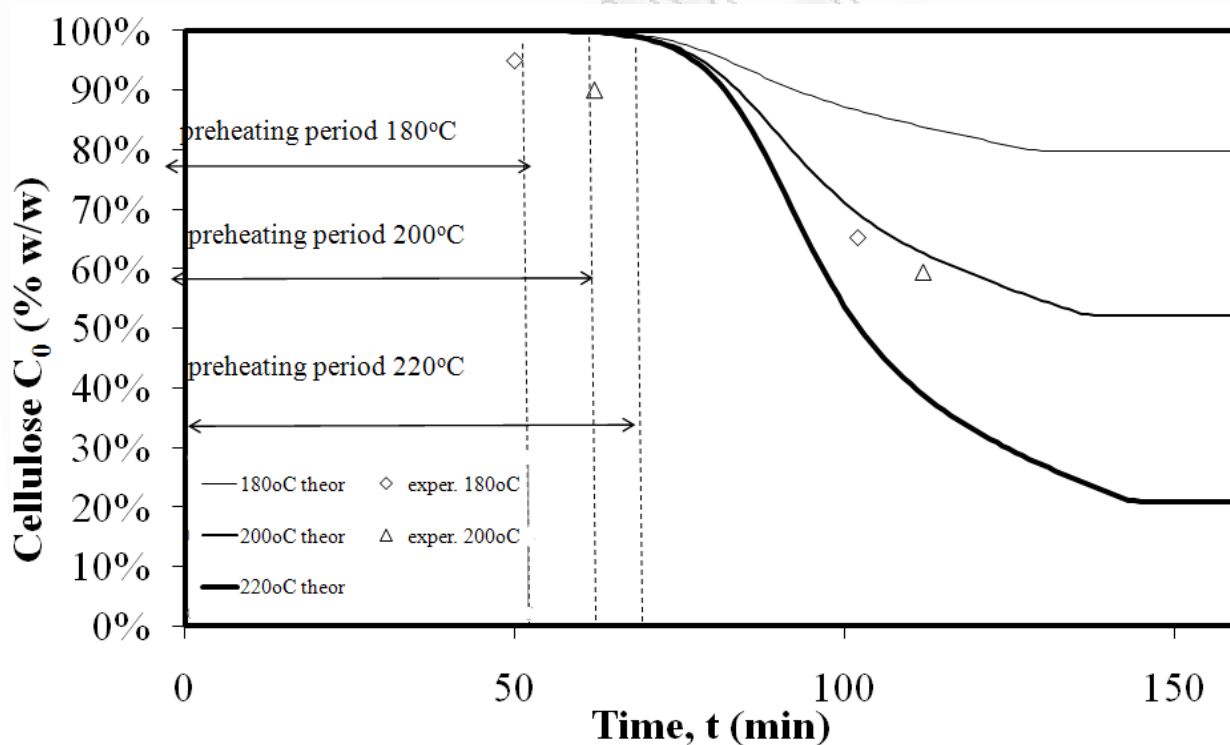


Σχήμα 109: Η απόδοση σε στερεό, κατά την όξινη υδρόλυση του άχρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του λογαρίθμου του παράγοντα αντίδρασης X_i (μέση θερμοκρασία 200°C)

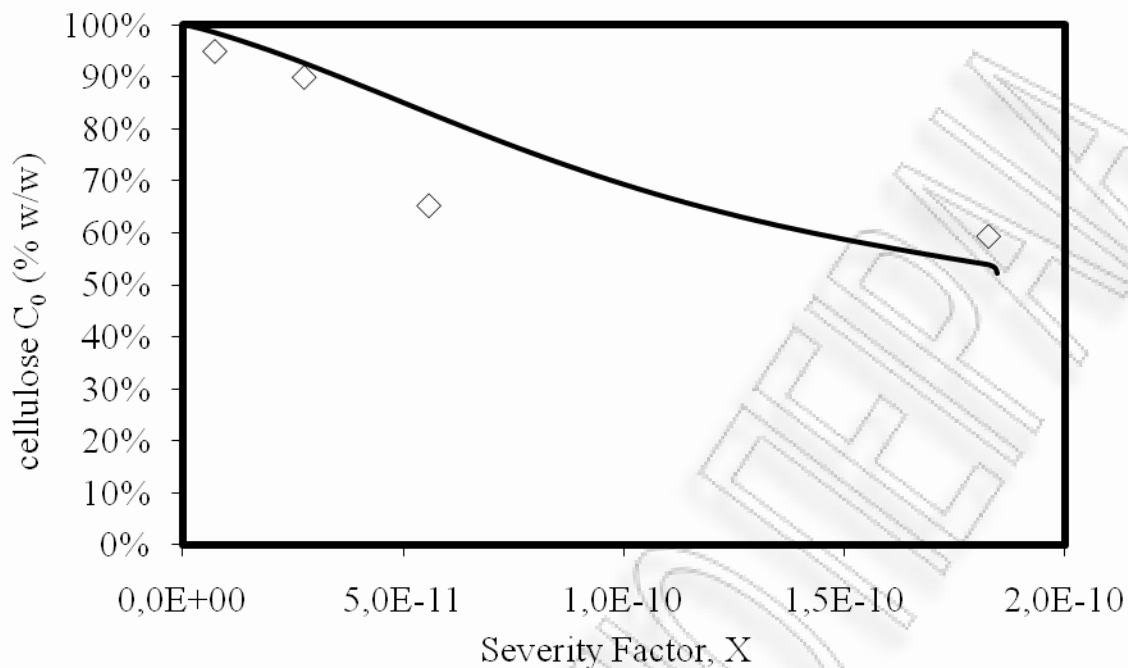
ii. Μετατροπή Πολυσακχαριτών

Πίνακας 56: Μοντέλο 2- Όξινη υδρόλυση άχυρου κριθαριού με αραιό H_2SO_4 0,045N- Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών δεδομένων

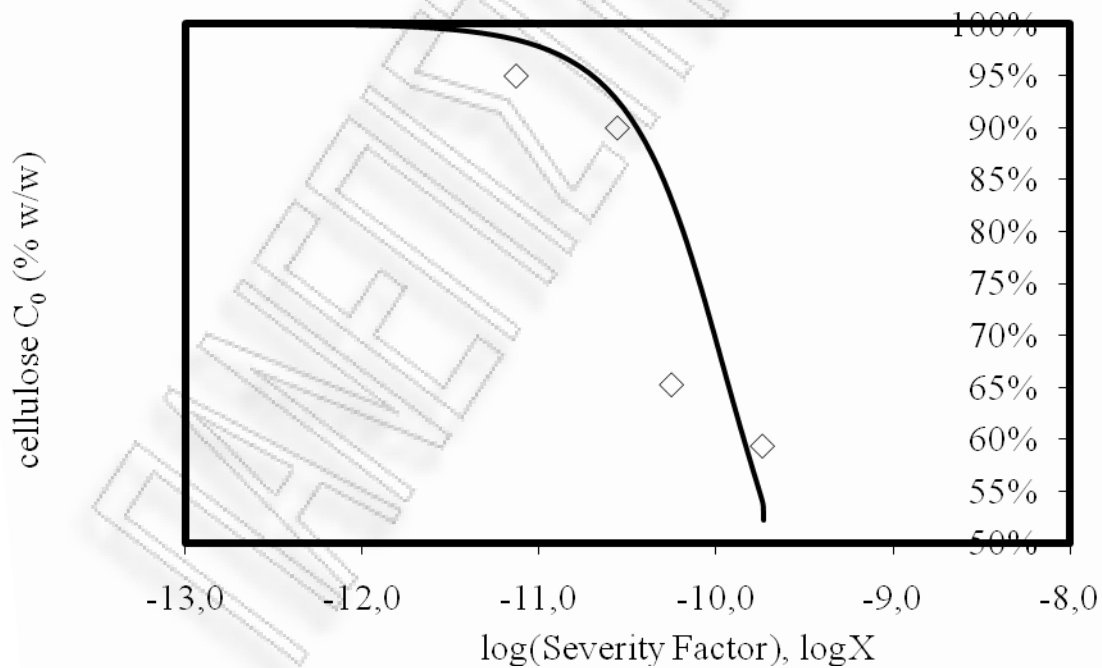
α/α	t (min)	T (oC)	X Παράγοντας Αντίδρασης	Κυτταρίνη (C_{00}) % w/w		Ημικυτταρίνη (C_{10}) % w/w	
				Πειρ.	Θεωρ.	Πειρ.	Θεωρ.
2	50	180	5,59E-11	65,30	79,98	26,50	10,57
3	0	200	2,77E-11	90,0	85,02	30,30	16,93
4	50	200	1,83E-10	59,40	52,23	17,90	0,42



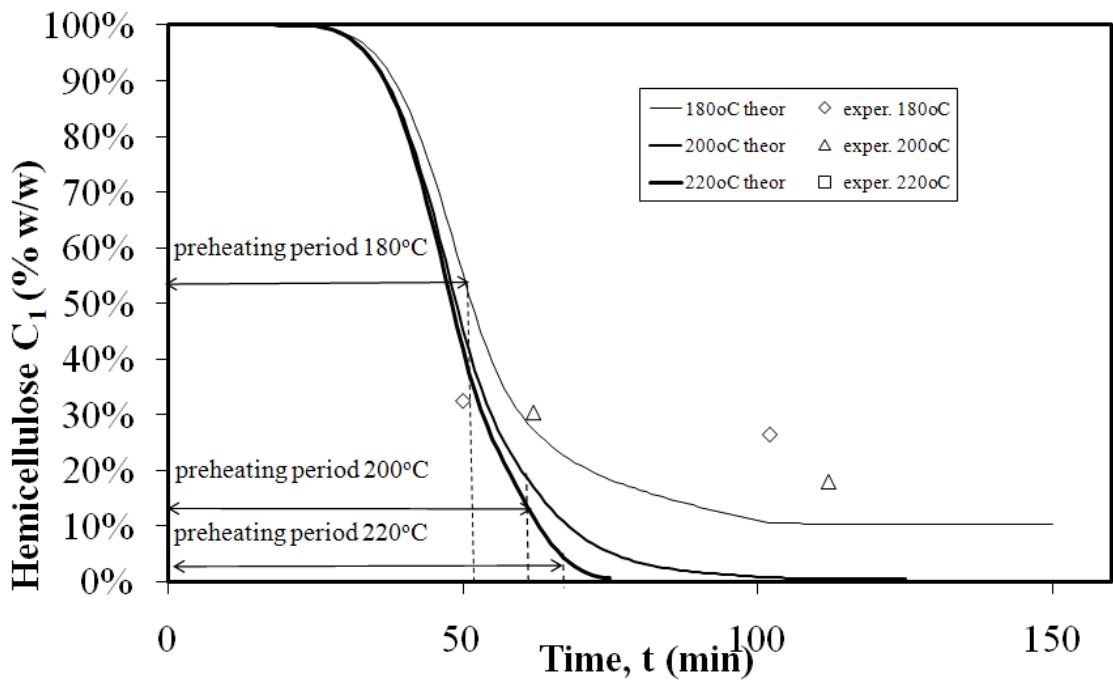
Σχήμα 110: Η κυτταρίνη, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του πραγματικού χρόνου αντίδρασης t



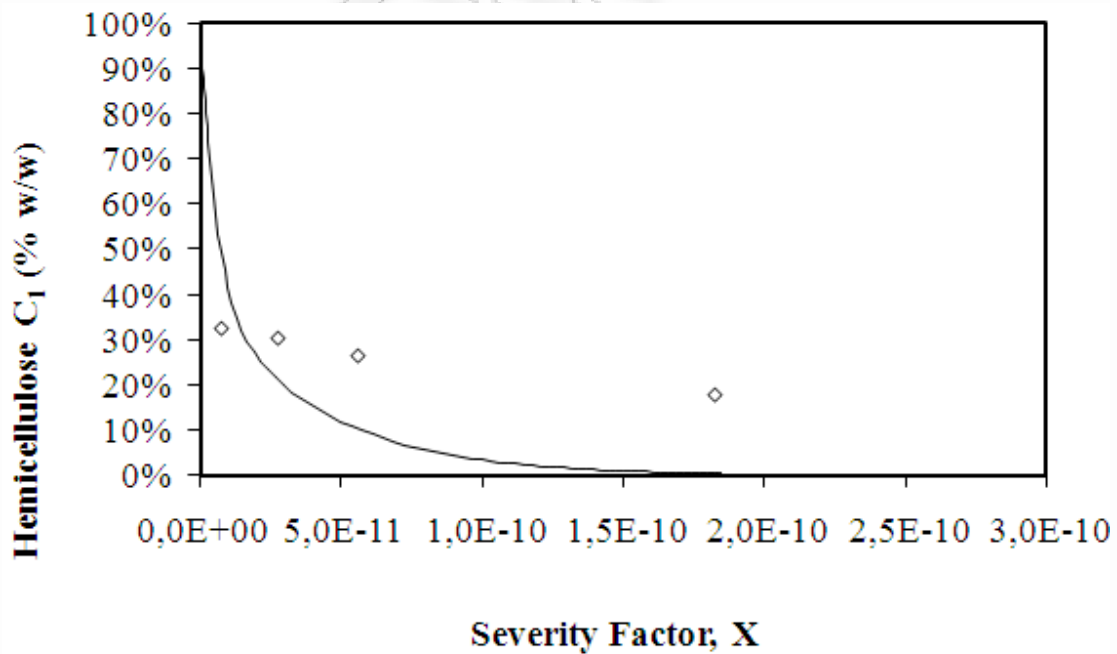
Σχήμα 111: Η κυτταρίνη, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του παράγοντα αντίδρασης X_i (μέση θερμοκρασία 200°C)



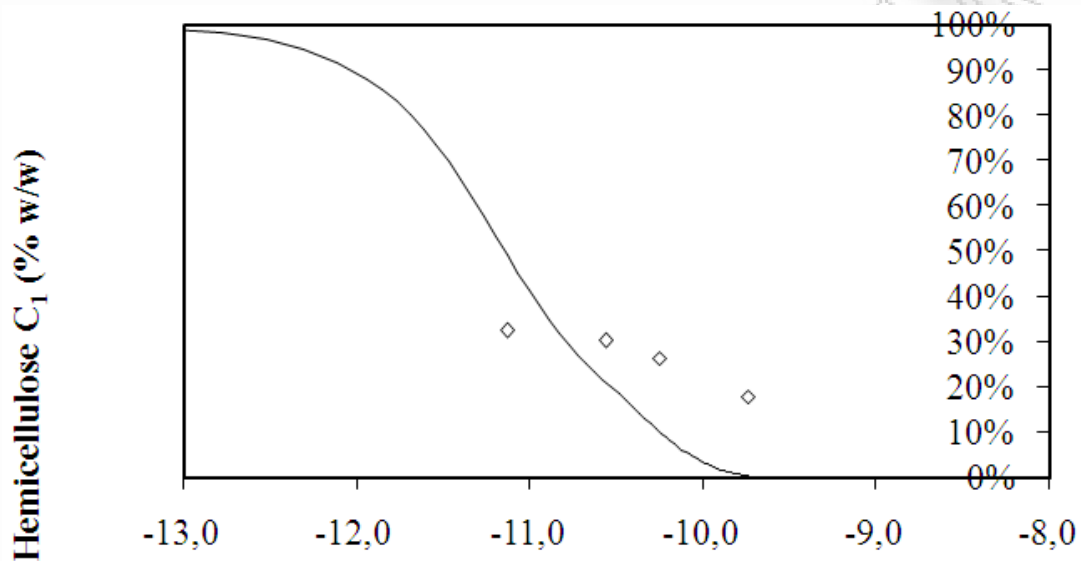
Σχήμα 112: Η κυτταρίνη, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του λογάριθμου του παράγοντα αντίδρασης X_i (μέση θερμοκρασία 200°C)



Σχήμα 113: Η ημικυτταρίνη, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του πραγματικού χρόνου αντίδρασης t



Σχήμα 114: Η ημικυτταρίνη, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του παράγοντα αντίδρασης X_i (μέση θερμοκρασία 200°C)



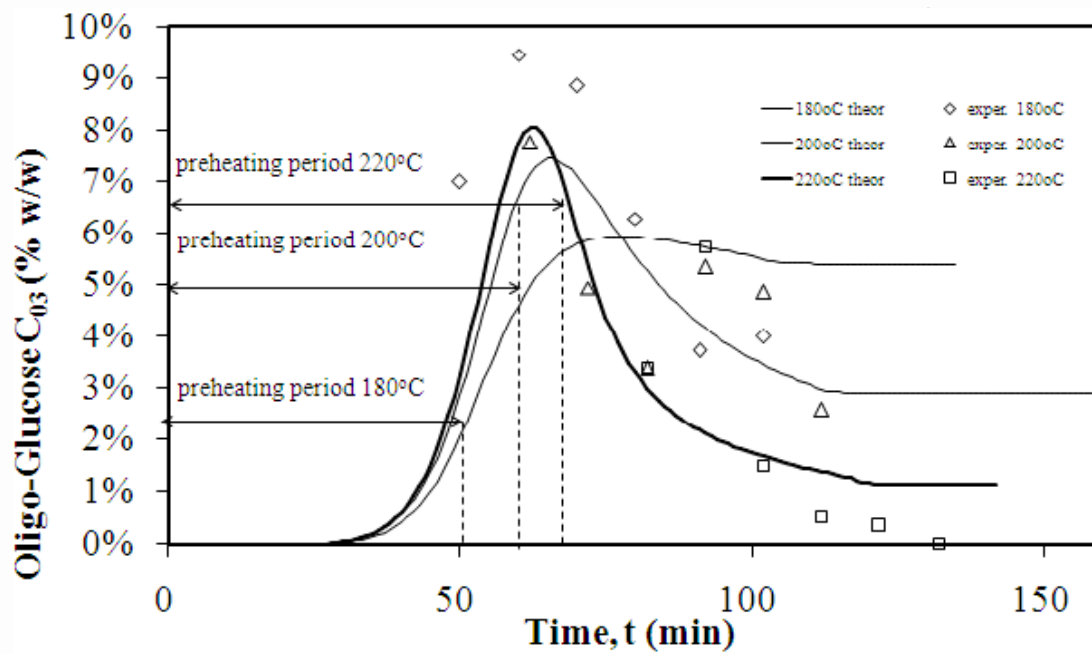
log(Severity Factor), logX

Σχήμα 115: Η ημικυτταρίνη, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του λογάριθμου του παράγοντα αντίδρασης X_i (μέση θερμοκρασία 200°C)

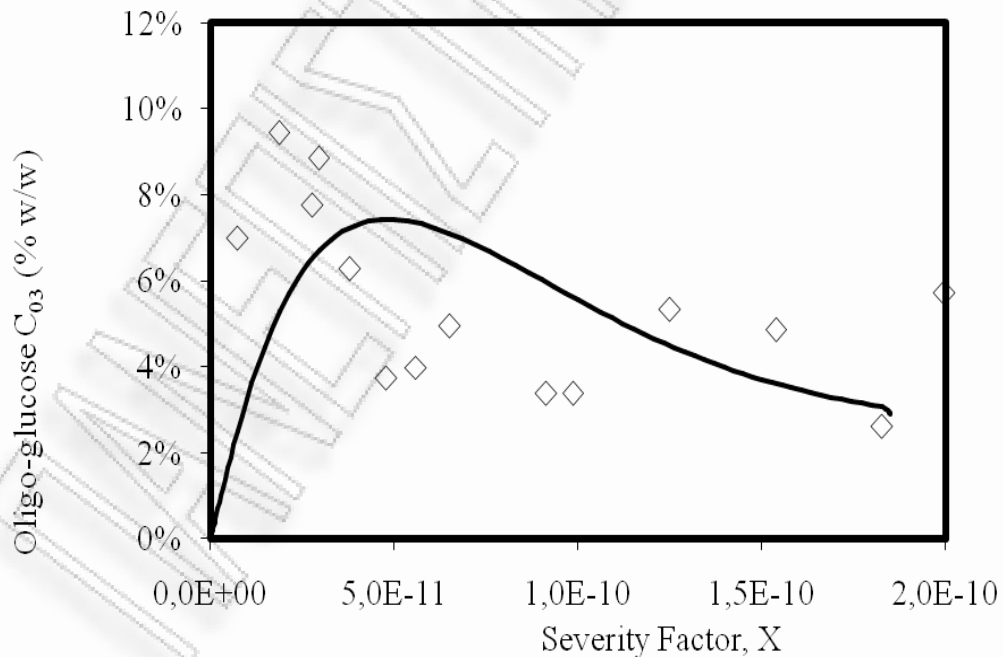
iii. Παραγωγή και Μετατροπή ολιγοσακχαριτών – Παραγωγή και Καταστροφή Μονοσακχαριτών

Πίνακας 57: Μοντέλο 2- Όξινη υδρόλυση άχυρου κριθαριού με αραιό H₂SO₄ 0,045N- Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών δεδομένων

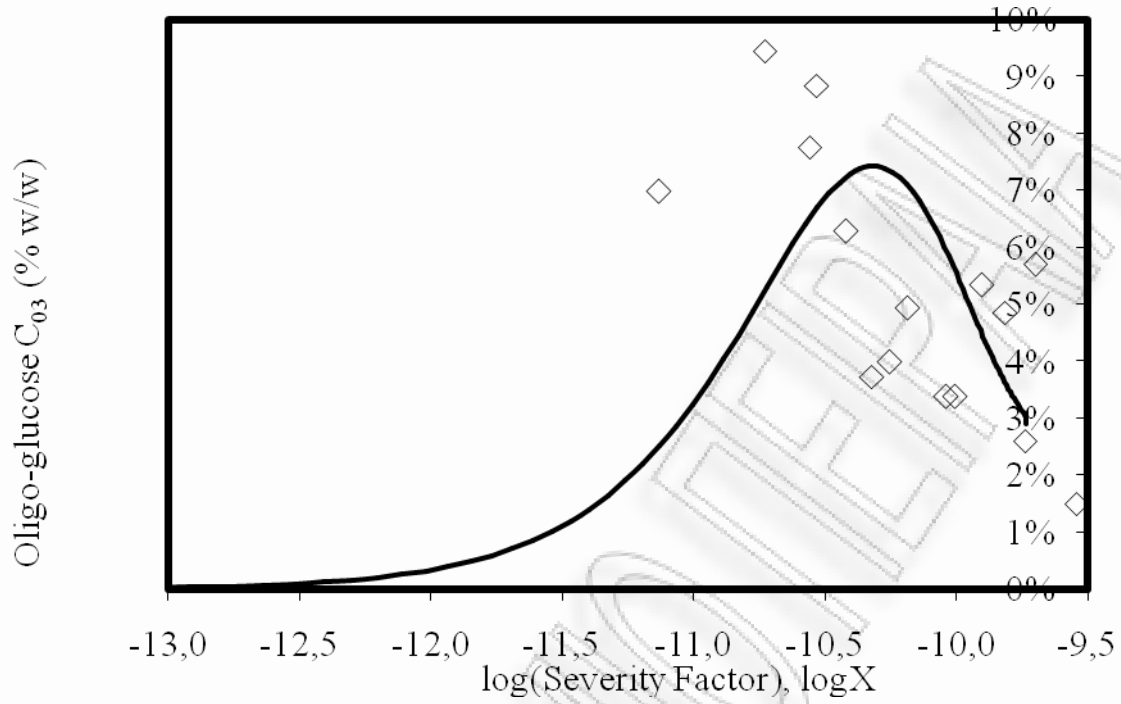
α/α	t (min)	T (oC)	X Παράγοντας Αντίδρασης	Ολιγο-γλυκόζη (C ₀₃) % w/w		Γλυκόζη (C ₀₄) % w/w		Ολιγο-ξυλόζη (C ₁₃) % w/w		Ξυλόζη (C ₁₄) % w/w	
				Πειρ.	Θεωρ.	Πειρ.	Θεωρ.	Πειρ.	Θεωρ.	Πειρ.	Θεωρ.
1	0	180	7,40E-12	7,0	2,48	2,38	0,44	48,0	44,89	33,96	5,33
2	10	180	1,86E-11	9,5	4,88	3,38	1,91	53,5	48,41	32,60	19,54
3	20	180	2,94E-11	8,8	5,84	5,20	3,26	27,8	39,79	38,73	28,05
4	30	180	3,80E-11	6,3	5,91	4,55	3,95	26,2	33,83	35,67	31,06
5	40	180	4,78E-11	3,7	5,73	3,90	4,35	24,6	27,85	32,60	32,10
6	50	180	5,59E-11	4,0	5,50	4,20	4,42	40,8	23,74	21,30	31,68
7	0	200	2,77E-11	7,8	7,14	4,20	4,28	25,9	29,04	36,00	30,71
8	10	200	6,50E-11	4,9	6,82	3,90	6,15	14,0	9,54	15,79	18,90
9	20	200	9,86E-11	3,4	5,27	4,25	5,33	2,0	3,82	6,74	8,81
10	30	200	1,25E-10	5,3	4,16	3,86	4,25	6,3	1,93	3,54	4,66
11	40	200	1,54E-10	4,9	3,45	3,99	3,45	9,9	1,03	3,47	2,56
12	50	200	1,83E-10	2,6	2,97	3,47	2,93	15,2	0,59	3,13	1,49
13	0	220	9,13E-11	3,4	3,01	4,25	3,21	14,0	0,05	5,38	0,08
14	10	220	2,00E-10	5,7	2,12	3,22	2,16	9,9	0,00	4,90	0,01
15	20	220	2,86E-10	1,5	1,67	2,45	1,66	5,3	0,00	5,04	0,00
16	30	220	3,69E-10	0,5	1,38	2,77	1,36	7,2	0,00	3,34	0,00
17	40	220	4,44E-10	0,3	1,13	1,74	1,17	9,2	0,00	2,93	0,00
18	50	220	5,31E-10	0,0	1,12	2,97	1,16	3,3	0,00	1,57	0,00



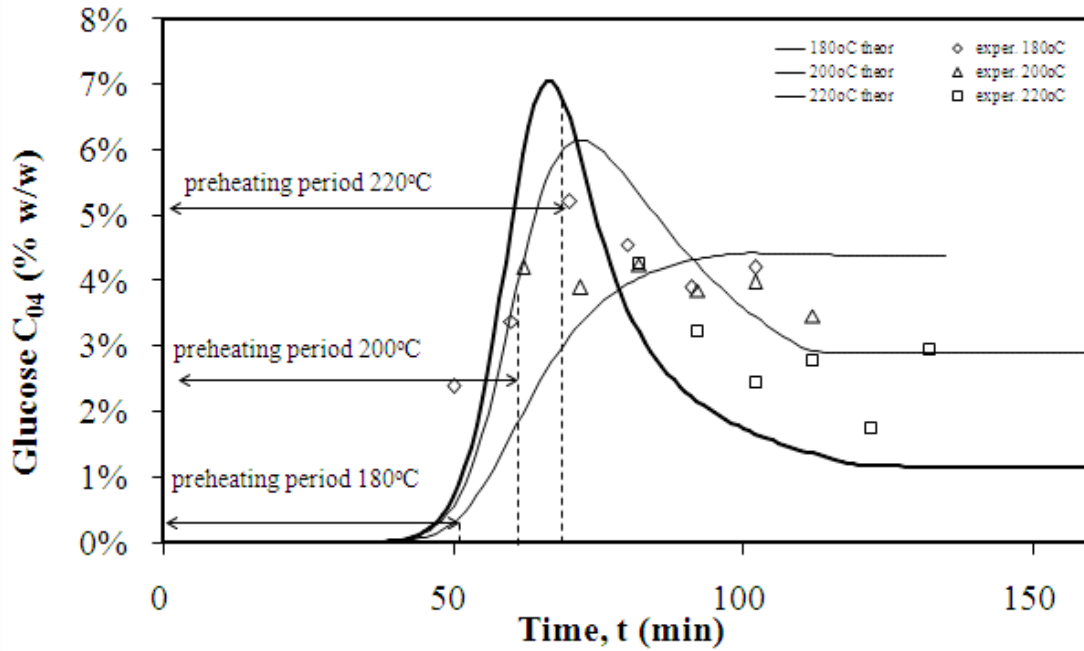
Σχήμα 116: Τα ολιγομερή της γλυκόζης, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνονται ως συνάρτηση του πραγματικού χρόνου αντίδρασης t



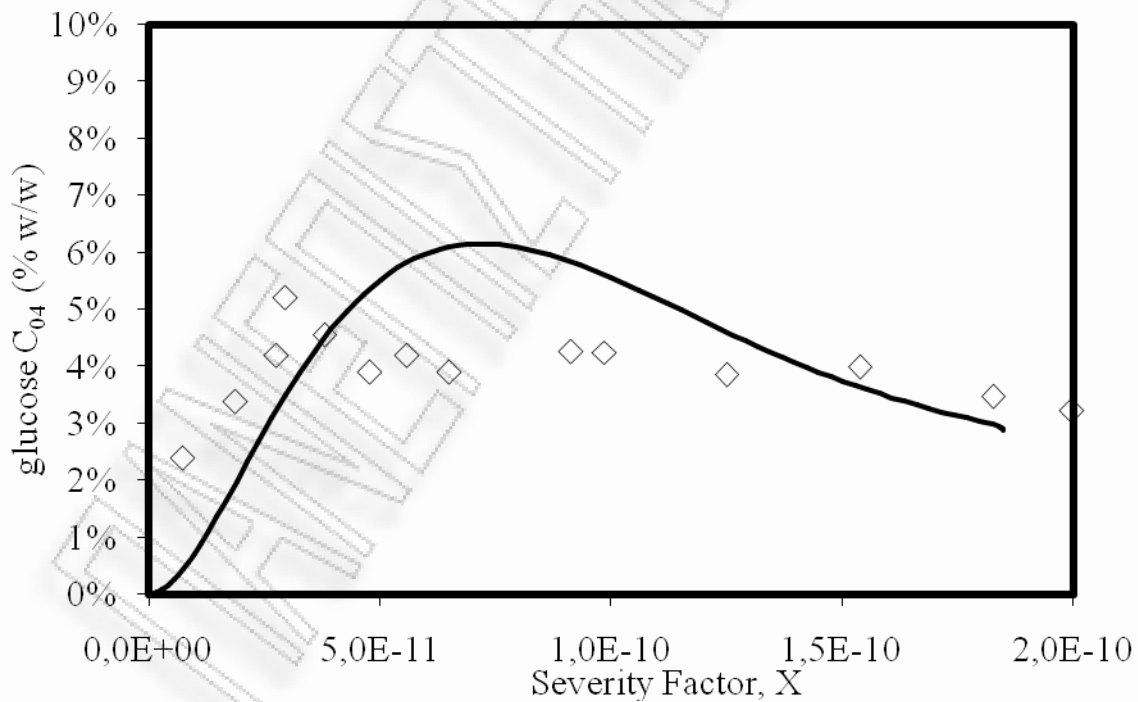
Σχήμα 117: Τα ολιγομερή της γλυκόζης, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνονται ως συνάρτηση του παράγοντα αντίδρασης X_i (μέση θερμοκρασία 200°C)



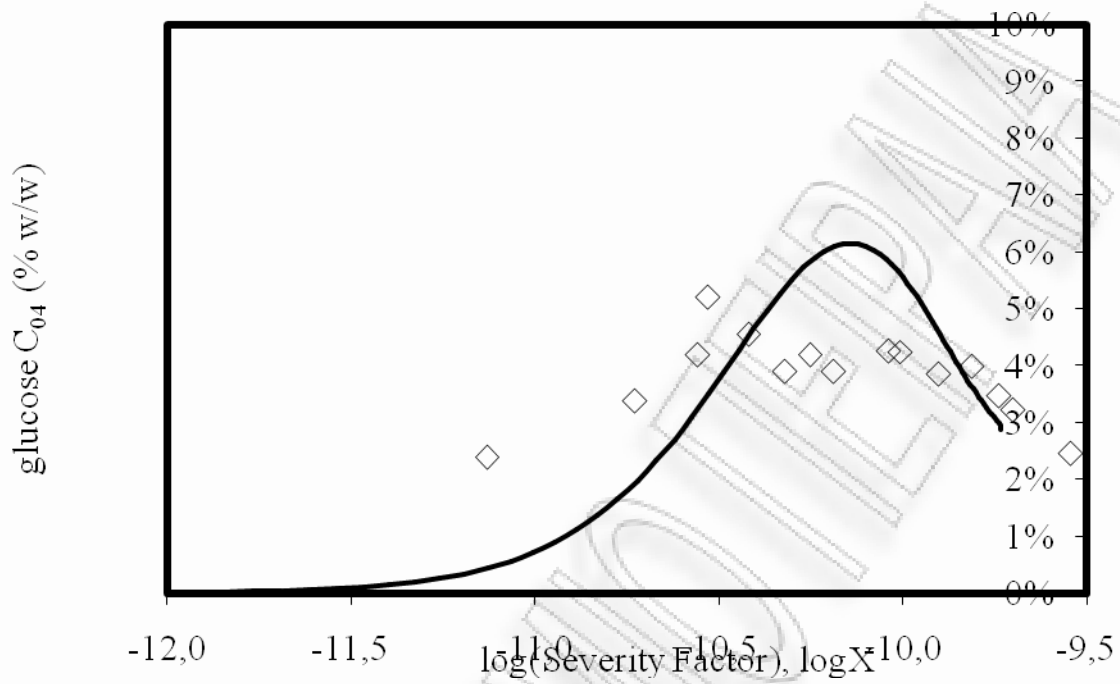
Σχήμα 118: Τα ολιγομερή της γλυκόζης, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνονται ως συνάρτηση του λογαρίθμου του παράγοντα αντίδρασης X, (μέση θερμοκρασία 200°C)



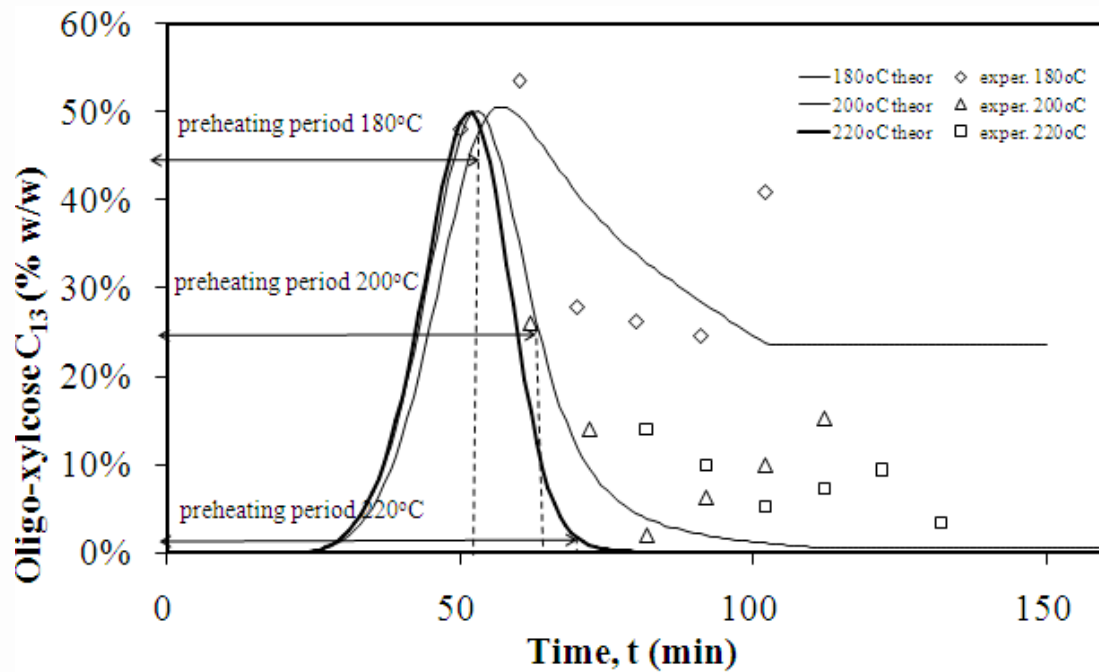
Σχήμα 119: Η γλυκόζη, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του πραγματικού χρόνου αντίδρασης t



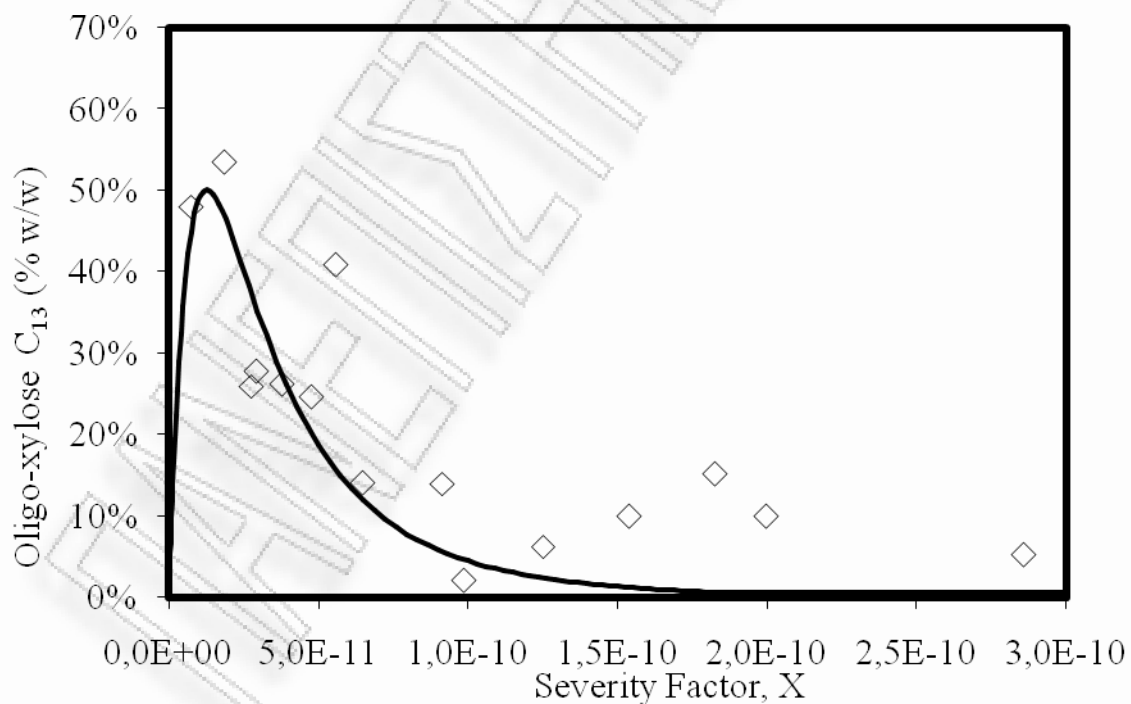
Σχήμα 120: Η γλυκόζη, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του παράγοντα αντίδρασης X_i (μέση θερμοκρασία 200°C)



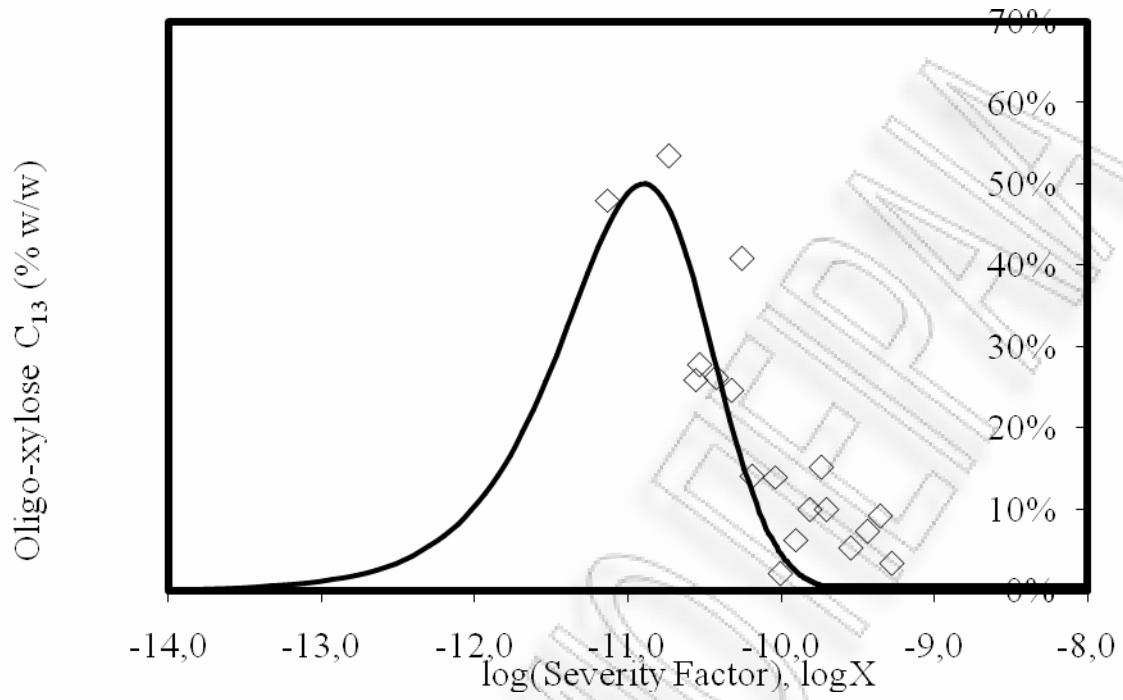
Σχήμα 121: Η γλυκόζη, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του λογάριθμου του παράγοντα αντίδρασης X_i (μέση θερμοκρασία 200°C)



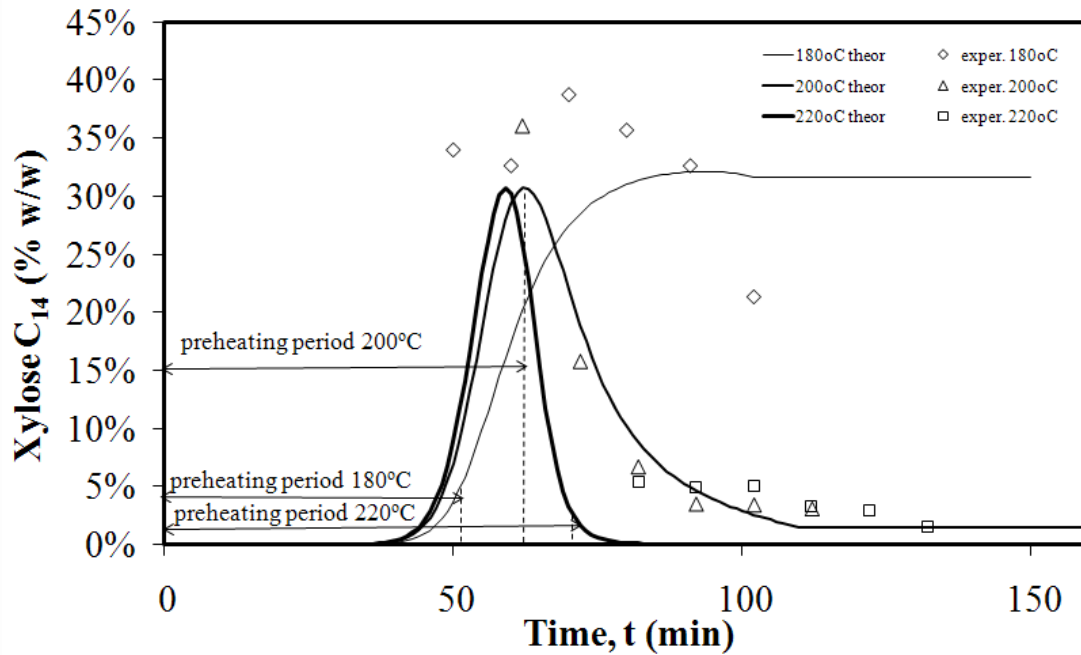
Σχήμα 122: Τα oligομερή της ξυλόζης, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνονται ως συνάρτηση του πραγματικού χρόνου αντίδρασης t



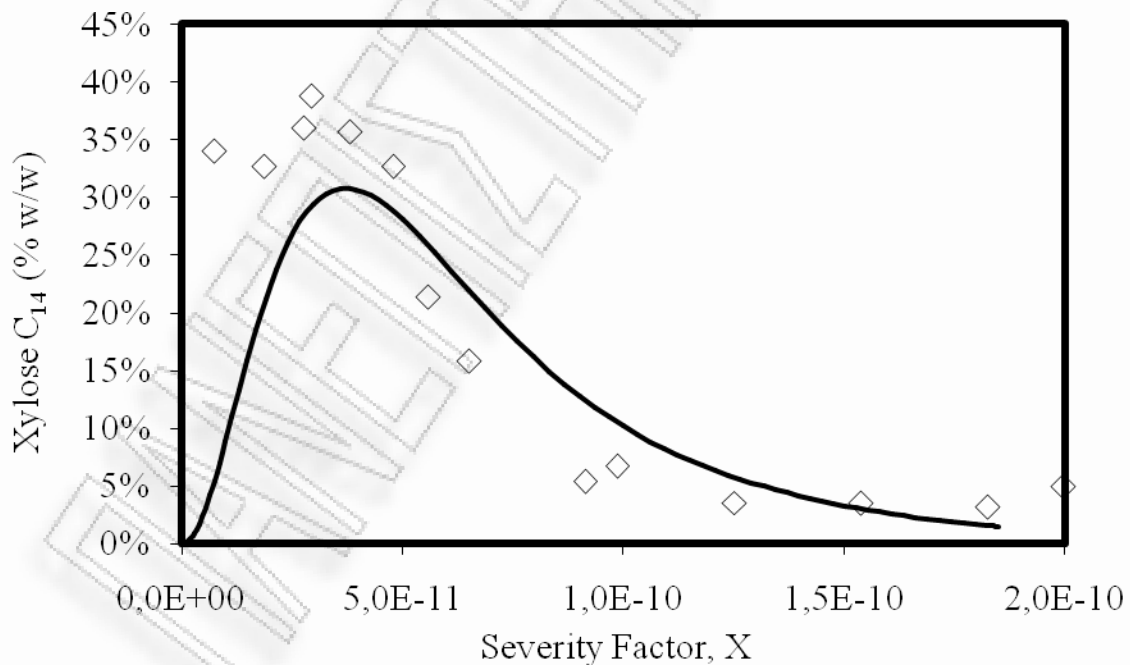
Σχήμα 123: Τα oligομερή της ξυλόζης, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνονται ως συνάρτηση του παράγοντα αντίδρασης X_i (μέση θερμοκρασία 200°C)



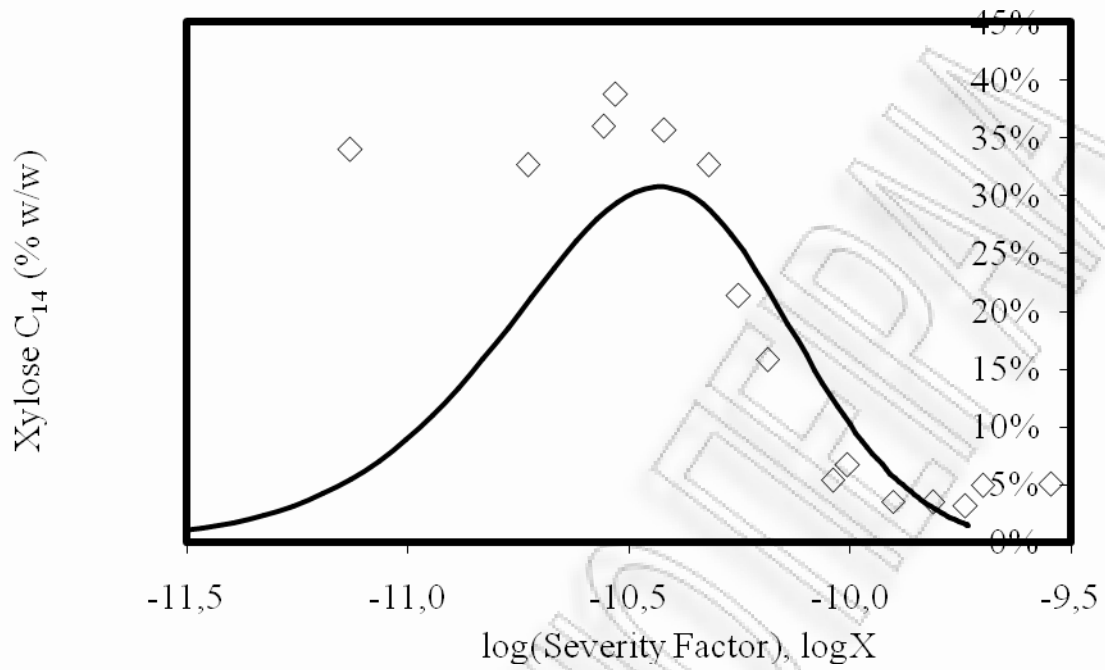
Σχήμα 124: Τα ολιγομερή της ξυλόζης, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνονται ως συνάρτηση του λογαρίθμου του παράγοντα αντίδρασης X, (μέση θερμοκρασία 200°C)



Σχήμα 125: Η ξυλόζη, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του πραγματικού χρόνου αντίδρασης t



Σχήμα 126: Η ξυλόζη, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του παράγοντα αντίδρασης X_1 (μέση θερμοκρασία 200°C)



Σχήμα 127: Η ξυλόζη, κατά την όξινη υδρόλυση του άχυρου κριθαριού, δίνεται ως συνάρτηση του λογάριθμου του παράγοντα αντίδρασης X_i (μέση θερμοκρασία 200°C)

Συζήτηση

Από τα διαγράμματα 107-127 παρατηρούμε ότι το προτεινόμενο σύνθετο κινητικό μοντέλο προσομοιώνει ικανοποιητικά την υδρόλυση με αραιό οξύ των πολυσακχαριτών (κυτταρίνη, ημικυτταρίνες) λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Τα βασικότερα σημεία του μοντέλου αυτού είναι το κλάσμα των ανθιστάμενων στην υδρόλυση πολυσακχαριτών, οι ολιγοσακχαρίτες στο υδρόλυμα, η ενεργότητα του οξέος και ο υπολογισμός του παράγοντα αντίδρασης.

Όσον αφορά την απόδοση σε στερεό, από το διάγραμμα 107 παρατηρούμε ότι σύμφωνα με το σύνθετο μοντέλο στους 180 °C οι αποδόσεις θα έπρεπε να ήταν αρκετά υψηλότερες και να μειώνονται ομαλά με το πέρας του χρόνου. Όσον αφορά τους 200 °C το μοντέλο περιγράφει αρκετά καλά τα πειραματικά δεδομένα για τους μεσαίους χρόνους αντίδρασης, καθώς οι αποδόσεις που παίρνουμε στις ακραίες συνθήκες (χρόνοι αντίδρασης 0 και 50 min) αποκλίνουν σημαντικά από αυτές του μοντέλου. Στους 220 °C οι πειραματικές τιμές βρίσκονται πολύ υψηλότερα από τις τιμές που το μοντέλο προτείνει και επιπλέον δείχνουν μια τάση να παραμένουν σχετικά σταθερές.

Από τα διαγράμματα 110-115 για την μετατροπή των πολυσακχαριτών, παρατηρούμε ότι τα δεδομένα που προέκυψαν από την ποσοτική σακχαροποίηση, σε γενικές γραμμές ακολουθούν την πορεία που προτείνει το μοντέλο, χωρίς όμως να προσομοιώνονται πλήρως. Η συμπεριφορά της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης στους 200 °C φαίνεται να συμφωνεί περισσότερο με την προτεινόμενη από το μοντέλο συμπεριφορά. Σύμφωνα με το μοντέλο όσον αφορά την κυτταρίνη σε έντονες συνθήκες αντίδρασης αναμένεται να έχει μετατραπεί περίπου το 40% της αρχικής κυτταρίνης. Αντίστοιχα, στην περίπτωση της ημικυτταρίνης αναμένεται η αρχική ημικυτταρίνη να έχει μετατραπεί στο σύνολό της.

Όσον αφορά την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη η μέγιστη μετατροπή σε ολικά σάκχαρα παρατηρείται στους 180 °C. Πιο συγκεκριμένα, η συνολική ξυλόζη (μόνο- και ολιγοσακχαρίτες) για χρόνο αντίδρασης 10min στους 180 °C είναι 86,1% w/w επί της αρχικής ημικυτταρίνης (53,5% ολιγο-ξυλόζη, 32,6% ξυλόζη). Η συνολική γλυκόζη (μόνο- και ολιγοσακχαρίτες) για χρόνο αντίδρασης 20min στους 180 °C είναι 14% w/w επί της αρχικής κυτταρίνης (8,8% ολιγο-γλυκόζη, 5,2% γλυκόζη). Επίσης, παρατηρούμε ότι στη θερμοκρασία αυτή το μέγιστο της ξυλόζης παρατηρείται για χρόνο αντίδρασης μεταξύ 0 και 10min (η

γλυκόζη αντίθετα δίνει μέγιστο σε $t=20\text{min}$) γεγονός που υποδηλώνει ότι είναι πολύ πιθανό να έχουμε πολύ υψηλή μετατροπή και κατά το στάδιο της προθέρμανσης. Στους χρόνους αντίδρασης όπου δίνει μέγιστο η ξυλόζη τα ποσοστά της γλυκόζης είναι χαμηλά και μάλλον προέρχονται από την υδρόλυση της άμορφης κυτταρίνης.

Επιπλέον, παρατηρείται σημαντική μείωση στην συγκέντρωση των συνολικών σακχάρων και της ξυλόζης και της γλυκόζης με την αύξηση της θερμοκρασίας για αντίστοιχους χρόνους αντίδρασης, αλλά και με την αύξηση του χρόνου σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα για $t=0\text{min}$ στους $220\text{ }^\circ\text{C}$ η συνολική ξυλόζη είναι $19,34\%$ w/w ($13,96\%$ ολιγο- και $5,38\%$ μονο-σακχαρίτες) και γλυκόζη $7,63\%$ w/w ($3,38\%$ ολιγο- και $4,25\%$ μονο-σακχαρίτες), ενώ στους $180\text{ }^\circ\text{C}$ η συνολική ξυλόζη είναι 82% w/w ($48,03\%$ ολιγο- και $33,96\%$ μονο-σακχαρίτες) και γλυκόζη $9,36\%$ w/w ($6,98\%$ ολιγο- και $2,38\%$ μονο-σακχαρίτες). Αυτό δηλώνει ότι πιθανότατα στους $220\text{ }^\circ\text{C}$ οι αντιδράσεις καταστροφής των σακχάρων ξεκινούν και από το στάδιο της προθέρμανσης.

Ειδικότερα, όσον αφορά την ημικυτταρίνη, οι ενέργειες ενεργοποίησης όξινης υδρόλυσης των πολυσακχαριτών και ολιγοσακχαριτών βρέθηκαν χαμηλότερες από αυτήν της αποικοδόμησης της ξυλόζης (βλ. πίνακα 51). Αυτό συνεπάγεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης, αν και επιταχύνει σημαντικά τους ρυθμούς υδρόλυσης, δεν βελτιώνει, αλλά αντιθέτως ελαττώνει τις αντίστοιχες αποδόσεις σε σάκχαρα. Το ίδιο συμβαίνει και με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης.

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η κινητική της όξινης υδρόλυσης άχυρου κριθαριού με αραιό οξύ 0,045N H₂SO₄ σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα για θερμοκρασίες 180-220 °C και χρόνους παραμονής 0-50 min. Για την καλύτερη αξιολόγηση και κατανόηση των πειραματικών αποτελεσμάτων, αναπτύξαμε δύο κινητικά μοντέλα. Ένα απλό κινητικό μοντέλο διαδοχικών αντιδράσεων ψευδο-πρώτης τάξης και ένα σύνθετο μοντέλο παράλληλων και διαδοχικών αντιδράσεων ψευδο-πρώτης τάξης. Διαμορφώθηκε ο παράγοντας αντίδρασης (severity factor), ο οποίος συμπεριλαμβάνει την επίδραση της θερμοκρασίας T, της ενεργότητας του οξέος a, και του χρόνου αντίδρασης t.

Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στο απλό μοντέλο για να προσομοιώσουν την κινητική της όξινης υδρόλυσης, δείχνουν να περιγράφουν ικανοποιητικά την συμπεριφορά των πειραματικών δεδομένων. Πρέπει όμως να λάβουμε υπ' όψιν μας ότι οι εξισώσεις αυτές είναι αποτέλεσμα απλουστευτικών παραδοχών και του παράγοντα αντίδρασης που υπολογίστηκε στο σύνθετο μοντέλο. Επιπλέον, ο προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων έχει γίνει ανεξάρτητα για κάθε στάδιο της αντίδρασης.

Το προτεινόμενο σύνθετο κινητικό μοντέλο προσομοιώνει ικανοποιητικά την υδρόλυση με αραιό οξύ των πολυσακχαριτών (κυτταρίνη, ημικυτταρίνες) λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Βασικά του σημεία είναι: το κλάσμα των ανθιστάμενων στην υδρόλυση πολυσακχαριτών, οι ολιγοσακχαρίτες στο υδρόλυμα, η ενεργότητα του οξέος και ο υπολογισμός του παράγοντα αντίδρασης.

Όσον αφορά την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη η μέγιστη μετατροπή σε ολικά σάκχαρα παρατηρείται στους 180 °C. Πιο συγκεκριμένα, η συνολική ξυλόζη (μόνο- και ολιγοσακχαρίτες) για χρόνο αντίδρασης 10min στους 180 °C είναι 86,1% w/w επί της αρχικής ημικυτταρίνης (53,5% ολιγο-ξυλόζη, 32,6% ξυλόζη). Η συνολική γλυκόζη (μόνο- και ολιγοσακχαρίτες) για χρόνο αντίδρασης 20min στους 180 °C είναι 14% w/w επί της αρχικής κυτταρίνης (8,8% ολιγο-γλυκόζη, 5,2% γλυκόζη). Επίσης, παρατηρούμε ότι στη θερμοκρασία αυτή το μέγιστο της ξυλόζης παρατηρείται για χρόνο αντίδρασης μεταξύ 0 και 10min (η

γλυκόζη αντίθετα δίνει μέγιστο σε $t=20\text{min}$) γεγονός που υποδηλώνει ότι είναι πολύ πιθανό να έχουμε πολύ υψηλή μετατροπή και κατά το στάδιο της προθέρμανσης. Στους χρόνους αντίδρασης όπου δίνει μέγιστο η ξυλόζη τα ποσοστά της γλυκόζης είναι χαμηλά και μάλλον προέρχονται από την υδρόλυση της άμορφης κυτταρίνης.

Όσον αφορά την ημικυτταρίνη, οι ενέργειες ενεργοποίησης όξινης υδρόλυσης των πολυσακχαριτών και ολιγοσακχαριτών βρέθηκαν χαμηλότερες από αυτήν της αποικοδόμησης της ξυλόζης, η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης, αν και επιταχύνει σημαντικά τους ρυθμούς υδρόλυσης, δεν βελτιώνει, αλλά αντιθέτως ελαττώνει τις αντίστοιχες αποδόσεις σε σάκχαρα. Το ίδιο συμβαίνει και με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης.

Από τα πειράματα ποσοτικής σακχαροποίησης παρατηρούμε ότι για ίδιους χρόνους παραμονής και διαφορετικές θερμοκρασίες η περιεκτικότητα του προκατεργασμένου υλικού σε άμορφη κυτταρίνη μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Η μελέτη που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρουσίασε ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον και για το λόγο αυτό θεωρώ πως η εμβάθυνση σε αυτή θα οδηγήσει σε ιδιαίτερος σημαντικά συμπεράσματα. Θα ήταν ενδιαφέρον όσον αφορά το άχυρο κριθαριού να πραγματοποιηθεί όξινη υδρόλυση σε ηπιότερες συνθήκες ($T=140-160\text{ }^{\circ}\text{C}$, χρόνος αντίδρασης 0-50min), καθώς και να μελετηθεί η διεργασία της αυτουδρόλυσης για διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους αντίδρασης. Επιπλέον, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν υψηλότερες συγκεντρώσεις οξέος. Με τον τρόπο αυτό θα μπορούσαμε να επεκτείνουμε το σύνθετο κινητικό μοντέλο ώστε να αποκομίσουμε μια πιο σφαιρική άποψη για την επίδραση της υδρόλυσης και κυρίως της αυτουδρόλυσης στα λιγνοκυτταρινούχα υλικά.

Επιπλέον, θα ήταν σημαντική και η μελέτη της υδρόλυσης και άλλων λιγνοκυτταρινούχων υλικών πέραν του άχυρου κριθαριού. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η μελέτη απορριπτόμενης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας όπως είναι το πυρηνόξυλο, διάφορα δασικά υπολείμματα, άχυρο σιταριού κ.α.

9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. ABATZOGLOU N., CHORNET E., BELKACEMI K., OVEREND R.P., Phenomenological kinetics of complex systems-the development of a generalized severity parameter and its application to lignocellulosics fractionation. *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992) 1109-1122
2. ALMIN, K. E., ERIKSSON, K. E., and PETTERSON, B. A., Determination of the Molecular Weight Distribution of Cellulose on Calibrated Gel Columns. *J. Appl. Polym. Sci.* 16 (1972) 2583-2594.
3. ARAVAMUTHAN R., CHEN W.Y., ZARGARIAN K. and APRIL G., Ethanol from southern hardwoods: the role of presulfonation in the acid hydrolysis process. In: *Biotechnol. Bioengng Symp. Ser.* 17(1986), pp. 107–121.
4. ASTM E1755 -01(2007) Standard Test Method for Ash in Biomass
5. ASTM E1756 -08 Standard Test Method for Determination of Total Solids in Biomass
6. ATALLA R.H., and VANDERHART D.L., Native Cellulose: A Composite of Two Distinct Crystalline Forms, *Science*, 223, 1984, pp. 283-285
7. ΑΜΠΙΑΤΖΟΓΛΟΥ, Ν., Προσομοίωση και Λειτουργία Αυλωτού Αντιδραστήρα για την Υδρόλυση Κυτταρίνης με Αραιό Οξύ. Διδακτορική Διατριβή. ΕΜΠ. Αθήνα 1989.
8. BALLESTEROS, I.; OLIVA, J.M.; NAVARRO, A.A.; GONZALEZ, A.; CARRASCO, J.; BALLESTEROS, M. effect of chip size on steam explosion pretreatment of softwood. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2000, 84, 97.
9. BELUZA, Y. M., BYKOV, V. A., EPSHTEIN, Y. V., ZHORIN, V. A., IVANOV. V., and ENIKOLOPIAN, V. A., Change in Hydrolyzability of Cellulose – Containing Materials as a Result of the Combined Effect of High Pressure. *Hydr. Wood Chem. USSR.* 4 (1986) 17-22.
10. BETTS, W.B.; DART, R.K.; BALL, A.S.; PEDLAR, S.L. Biosynthesis and structure of lignocellulose. In *Biodegradation: Natural and Synthetic Materials*; Betts, W.B., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1991; 139–155.

11. BHANDARI, N., MACDONALD, D. G. and BAKHSHI, N. N., Kinetic Studies of Corn Stover Saccharification using Sulphuric Acid. *Biotechnol. Bioeng.*, 26 (1984) 320-327.
12. BOBLETER, O.; BINDER, H.; CONCIN, R.; BURTSCHER, E. The conversion of biomass to fuel raw material by hydrothermal pretreatment. In *Energy from Biomass*; Palz, W., Chartier, P., Hall, D. O., Eds.; Applied Science Publishers: London, 1981; pp 554-562.
13. CHOI, C.H. and MATHEWS, A.P., Two-step acid hydrolysis process kinetics in the saccharification of low-grade biomass: Experimental studies on the formation and degradation of sugars. *Bioresour. Technol.*, 58 [1996] 101-106.
14. CHURCH, J. A. and WOOLDRIDGE, D., Continuous High – Solids Acid Hydrolysis of Biomass in a 1½ - in. Plug Flow Reactor. *Ind, Enq. Chem. Prod. Res. Dev.* 20 (1981) 371-378.
15. DEMAIN A.L., NEWCOMB M., WU J.H.D., Cellulase, Clostridia, and Ethanol, *Microbiol. Mol. Biol.*, Rev. 69, [2005], 124-154
16. DUFF, S. J. B.; MURRAY, W. D. Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: A review. *Bioresour. Technol.* 1996, 55, 1–33.
17. DUMITRIU S., Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility, 2nd ed Edited by Severian Dumitriu (University of Sherbrooke, Quebec). Marcel Dekker, New York. 2005.
18. FAGAN, R. D., GRETHLEIN, H. E., CONVERSE, A. O., and PORTEOUS, A., Kinetics of the Acid Hydrolysis of Cellulose found in Paper Refuse. *Environ. Sci. Technol.* 5 (6) (1971) 545-547.
19. FAN, L. T., LEE, Y. H. and BEARDMORE, D. H., Mechanism of the enzymatic hydrolysis of cellulose: Effect of Major Structural Features of Cellulose on Enzymatic Hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng.* 22(1980) 177-199.
20. FAN, L. T., GHARPURAY, M.M., and LEE, Y. H., Evaluation of Pretreatments for Enzymatic Conversion of Agricultural Residues. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 11 (1981) 29-45.
21. GONZALEZ, A.; CARA, C.; MOYA, M.; BALLESTEROS, I.; NEGRO, M. J.; RUIZ, E. Influence of solid loading on enzymatic hydrolysis of steam exploded or liquid hot water pretreated olive tree biomass. *Process Biochem.*, 2007, 42, 1003–1009.

22. GRETHLEIN, H. E. The Acid Hydrolysis of Refuse. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 5 (1975) 303-318.
23. GRETHLEIN, H. E. Comparison of the Economics of Acid and Enzymatic Hydrolysis of Newsprint. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 20 (1978) 503-525.
24. GRETHLEIN, H. E. Chemical Breakdown of Cellulosic Materials. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 28 (1978) 296-308.
25. HAYASHI N., SUGIYAMA J., OKANO T., ISHIHARA M., 1997. Selective degradation of the cellulose I-alpha component in *Cladophora* cellulose with *Trichoderma viride* cellulase. *Carbohydr Res* 305, 109-116.
26. HINMAN, N.D., D.J. SCHELL, C.J. RILEY, P.W. BERGERON, and P.J. WALTER. 1992. Preliminary estimation of the cost of ethanol production for SSF technology. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 34/35:639-49
27. HOLTZAPPLE, M.L., A.E. HUMPHREY, and J.D. TAYLOR 1989. Energy requirement for the size reduction of poplar and aspen wood. *Biotechnol. Bioeng.* 33:207-210
28. ICHIKAWA T, MITSUMURA Y. Effects of the addition of new saccharide sweeteners on the properties of sponge cakes. *Nippon Kasei Gakkaishi* 1996;47:445– 452.
29. IMAIZUMI K., NAKATSU Y., SATO M., SEDARNAWATI Y. and SUGANO M., Effects of xylooligosaccharides on blood glucose, serum and liver lipids and cecum short-chain fatty acids in diabetic rats. *Agric. Biol. Chem.* **55** (1991), pp. 199–205.
30. JØRGENSEN, H., KRISTENSEN, J. B. and FELBY, C. (2007), Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 1: 119–134.
31. KABEL, M.A., van den BORNE, H., VINCKEN, J.-P., VORAGEN, A.G.J., SCHOLS, H.A., 2007a., Structural differences of xylans affect their interaction with cellulose. *Carbohydrate, Polymers* 69, 94–105.
32. KABEL, M.A., BOS, G., ZEEVALKING, J., VORAGEN, A.G.J., SCHOLS, H.A., 2007b. Effect of pretreatment severity on xylan solubility and enzymatic breakdown of the remaining cellulose from wheat straw. *Bioresource Technology* 98, 2034–2042.
33. KATZEN, R. & MONCEAUX, D. A. (1995): Development of bioconversion of cellulosic wastes. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 51/52, 585-592.

34. KATZEN, R.; FOWLER, D.E. Ethanol from lignocellulosic wastes with utilisation of recombinant bacteria. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 1994, 45-46, 697–707.
35. KOKCKER, H. NELTE, A.; MEIER Zu, Euroforum New Energies, Proc. Int. Congr., Saarbrucken, FRG, Oct. 24-28 1988,673-675.
36. KOUKIOS, E. G., Modeling the Effects of Acid Pretreatment on the lignocellulosic Complex. Paper presented at AIChE National Meeting, New Orleans, November 1981.
37. KOUKIOS, E. G., and VALKANAS, G. N., Process for Chemical Separation of the Three Main Components of Lignocellulosic Biomass. *Ind. Chem. Prod. Res. Dev.* 21 (1982) 309-314.
38. KOUKIOS, E. G., Biomass Refining: A Non – waste Approach. *In Economics of Ecosystem Management*, ed. D. Hall, N. Myers and N. Margaris. Junk, Dordrecht, 1985.
39. ΚΟΥΚΙΟΣ, Ε. Γ., Η παραγωγή χαρτοπολτού σε συνδυασμό με την παραλαβή ζυμωσίμων σακχάρων από τα ελληνικά άχυρα. Διδακτορική Διατριβή. ΕΜΠ. Αθήνα 1975.
40. LAI, Y.-Z. Chemical degradation. In *Wood and Cellulosic Chemistry*; Hon, D.N.-S., Hiraishi, N., Eds.; **Marcel Dekker**: New York, 1991; 455–523.
41. LI, J.; HENRIKSSON, G.; GELLERSTEDT, G. Lignin depolymerization/repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion. *Bioresour. Technol.* 2007, 98, 3061–3068.
42. LYND, L.R.; CUSHMAN, J.H.; NICHOLS, R.J.; WYMAN, C.E Fuel ethanol from cellulosic biomass. *Science* 1991, 251, 1318.
43. LYND, L.R.; WYMAN, C.E. Biocommodity engineering. *Biotechnol. Prog.* 1999, 15, 777.
44. MACKIE, K. L.; BROWNELL, H. H.; WEST, K. L.; SADDLER, J. N. Effect of sulphur dioxide and sulphuric acid on steam explosion of aspenwood. *J. Wood Chem. Technol.* 1985, 5, 405–425.
45. MALONEY, M. T., CHAPMAN, T. W., and BAKER, A. J., Dilute Acid Hydrolysis of Paper Birch: Kinetics Studies of Xylan and Acetyl – Group Hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng.* vol. 27 (1985) 355-361.

46. MALONEY, M. T., and CHAPMAN, T. W., An Engineering Analysis of the Production of Xylose by Dilute Acid Hydrolysis of Hardwood Hemicellulose. *Biotechnol. Prog.* 2 (4) (1986) 192-202.
47. McBURNEY, L. F., Kinetics of degradation reactions. In *Cellulose and cellulose derivatives* – 1st ed. E. Ott, H. M. Spurlin and M. W. Grafflin. 2nd ed. Interscience Publishers, New York, 1956, pp. 99-130.
48. McMILLAN, J.D. Pretreatment of lignocellulosic biomass. In *Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production*, Himmel, M.E., Baker, O., Overend, R.P. Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1994; 292–324.
49. MOK, W.S.-L.; ANTAL, M.J. Jr. Productive and parasitic pathways in dilute acid-catalyzed hydrolysis of cellulose. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992, 31, 94
50. PANDEY, A.; SOCCOL, C.R. Bioconversion of biomass: A case study of lingo-cellulosics bioconversions in solid state fermentation. *Braz. Arch. Biol. Technol.* 1998, 41 (4), 379–389.
51. PARISI, F., Advances in Lignocellulosics Hydrolysis and in the Utilization of the Hydroluzates. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 38 (1981) 53-63.
52. PEREZ, J. A.; GONZALEZ, A.; OLIVA, J. M.; BALLESTEROS, I.; MANZANARES, P. Effect of process variables on liquid hot water pretreatment of wheat straw for bioconversion to fuel-ethanol in a batch reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2007, 82, 929–938.
53. REDDY N. and YANG Y., Biofibres from agricultural byproducts for industrial applications, *Trends Biotechnol.* **23** (2005), pp. 22–27.
54. SAEMAN, J. F., Kinetics of wood saccharification: Hydrolysis of Cellulose and Decomposition of Sugars in Dilute Acid at High Temperature. *Ind. Eng. Chem.*, 37 (1945) 42-52.
55. SAEMAN, J. F., BUBL, J. L. and HARRIS, E. E., Quantitative Saccharification of wood and Cellulose. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17 (1) (1945) 35-37.
56. SAKA, S. Structure and chemical composition of wood as a natural composite material. In *Recent Research on Wood and Wood-based Materials*, Current Japanese Materials Research; Shiraishi, N., Kajita, H., Norimoto, M., Eds.; Elsevier Applied Science: London, 1993; Vol. 11, 1–20.

57. SANTINI, G. S., and VAUX, W. G., Biochemocal Conversion of Refuse to Ethyl Alcohol. *AIChE Symp. Ser.* 72 (158) (1976) 99-103.
58. SIDIRAS D., KOUKIOS E., Simulation of acid-catalysed organosolv fractionation of wheat straw. *Bioresour. Technol.* 94 (2004) 91-98
59. ΣΙΔΗΡΑΣ, Δ., Μελέτη προκατεργασιών για τη βελτίωση της όξινης υδρόλυσης κυτταρινούχων υλικών. Διδακτορική Διατριβή. ΕΜΠ. Αθήνα 1990.
60. SONDHI, D. K., ROBERTS, R. S., BERY, M. K., COLCORD, A. R., and O' NEIL, D. J., Process Optimization for Saccharification of Cellulose by Acid Hydrolysis. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 10 (1980) 125-134.
61. SPROULL, R. D., BIENKOWSKI, P. R., and TSAO, G. T., Production of Furfural from Corn Stover Hemicelluloses. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 15 (1985) 561-575.
62. STENBERG, K.; TENGBORG, C.; GALBE, M.; ZACCHI, G. Optimisation of steam pretreatment of SO₂-impregnated mixed softwoods for ethanol production. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1998, 71, 299.
63. STINSON, J. M. (1983). *Energy from Biomass*. Technical Insights, Inc., New York.
64. SUN, Y.; CHENG, J.Y. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. *Bioresour. Technol.* 2002, 83, 1
65. SUN, R.C.; SUN, X.F.; BING, X. Succinylation of wheat straw hemicelluloses with a low degree of substitution in aqueous systems. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 83, 757.
66. THOMPSON, D. R., DAVID, R., and GRETHLEIN, H. E., Design and Evaluation of a Plug Flow Reactor for Acid Hydrolysis of Cellulose. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 18 (3) (1979) 166-169.
67. TOYODA, Y., HATAKANA, Y., SUWA, Y., 1993. Effect of xylooligosaccharides on calcium absorption. In: *Proceedings of 47th Annual Meeting Jpn Soc. Nutr. Food Sci.*, Tokyo, p. 109
68. U.S. Department of Energy. Annual Energy Review 2002. Report DOE/EIA-0384 (2002). Energy Information Administration: Washington, DC, July 2003; 375 pp.
69. VIOLA, E.; ZIMABARDI, F.; CARDINALE, M.; CARDINALE, G.; BRACCIO, G.; GAMABACORTA, E. Processing cereal straws by steam explosion in a pilot plant to enhance digestibility in ruminants. *Bioresour. Technol.* 2008, 99, 681-689.

70. WANG, M.; SARICKS, C.; SANTINI, D. Effects of Fuel Ethanol Use on Fuel-Cycle Energy and Greenhouse Gas Emissions. ANL/ESD-38, Center for Transportation Research, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, January 1999; 32 pp.
71. WEIL, J.; WESTGATE, P.; KOHLMANN, K.; LADISCH, M.R. Cellulose pretreatments of lignocellulosic substrates. *Enzyme Microb. Technol.* 1994, 16, 1002.
72. WENZL, H. F. J., *The Chemical Technology of Wood*. Academic Press. New York 1970.
73. WYMAN, C.E. Alternative fuels from biomass and their impact on carbon dioxide accumulation. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 1994, 45–46, 897.
74. WYMAN, C.E. Biomass ethanol: Technical progress, opportunities, commercial challenges. *Annu. Rev. Energy Environ.* 1999, 24, 189–226.
75. WOOLEY, R.; RUTH, M.; GLASSNER, D.; SHEEHAN, J. Process design and costing of bioethanol technology: A tool for determining the status and direction of research and development. *Biotechnol. Prog.* 1999, 15, 794.
76. ZHANG Y.H.P., LYND L.R., Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems. *Biotechnol Bioeng* 88, 2004.797-824.