

# Οξειδωτική κλασμάτωση βιομάζας με υποστηριγμένους και μη καταλύτες ετεροπολυοξέων

Σ. Καρακούλια<sup>1\*</sup>, Α.Μ. Τζήκα<sup>1</sup>, Β. Παπά<sup>1</sup>, Κ. Παπαδόπουλος<sup>1</sup>, Α. Καλογιάννη<sup>1</sup> και Κ. Καλογιάννης<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων & Υδρογονανθράκων, ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

<sup>2</sup>Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

\*matoula@certh.gr

## 1. Εισαγωγή

► Τα **βιοδιυλιστήρια** στοχεύουν στη **μετατροπή ανανεώσιμης λιγνοκυτταρινικής βιομάζας σε βιώσιμα καύσιμα και χημικά προϊόντα**, προσφέροντας μια φιλική προς το περιβάλλον εναλλακτική λύση στα προϊόντα που προέρχονται από ορυκτά καύσιμα

► Το **ξύλο οξιάς**, ένα από τα βασικότερα **δασικά παραπροϊόντα**, ως λιγνινοκυτταρινούχα βιομάζα, αποτελείται από **κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη**

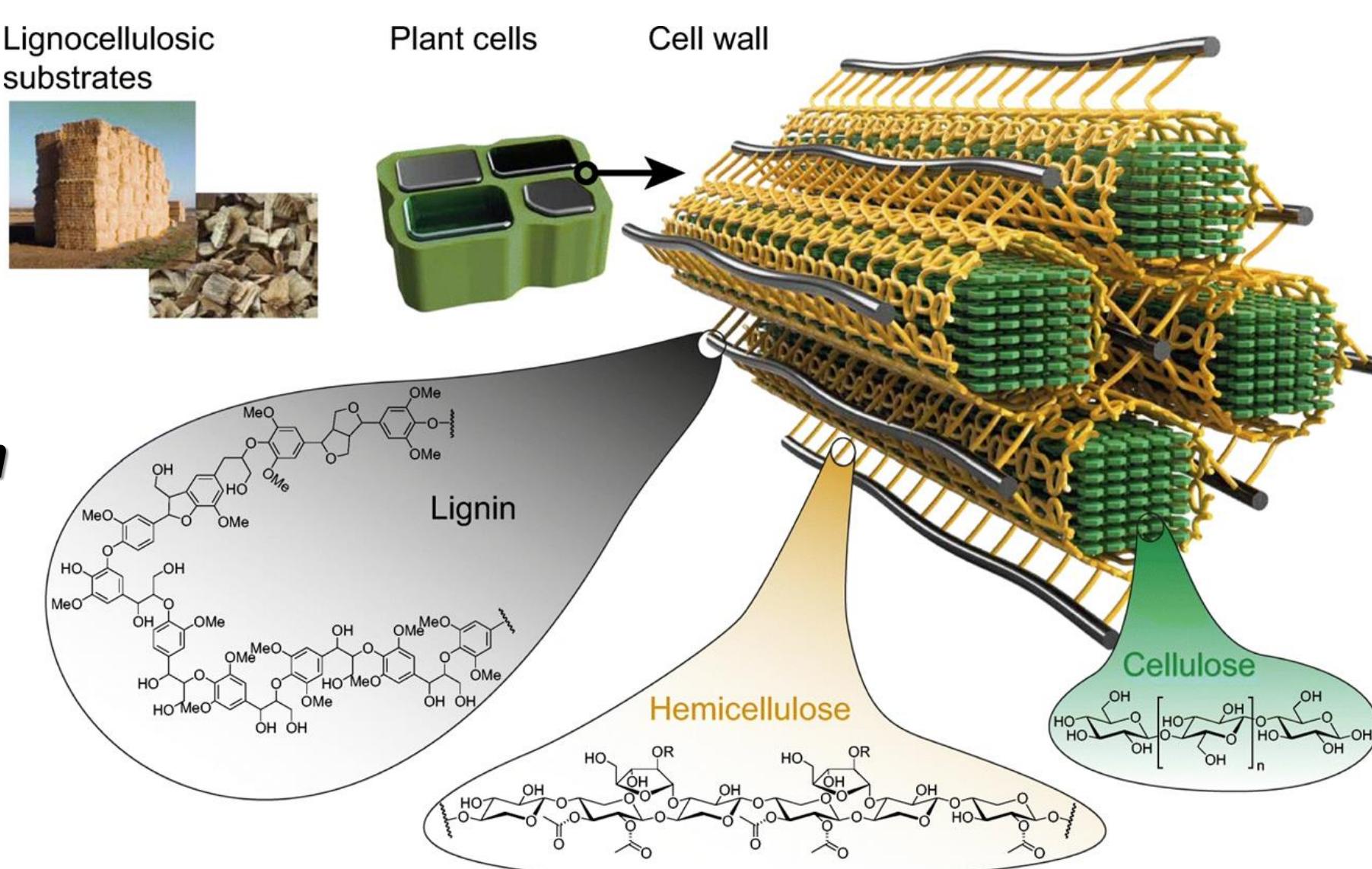
✓ Τα συστατικά αυτά αποτελούν βιοπολυμερή σακχαρα

✓ Μπορούν να απομονωθούν και να αξιοποιηθούν για την **παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας**

► Ένα κρίσιμο βήμα για τη διεργασία αυτή είναι η **προκατεργασία της βιομάζας** κατά την οποία πραγματοποιείται ο **διαχωρισμός** των συστατικών αυτών

► Η **οργανολυτική προκατεργασία** μπορεί να κλασμάτωση αποτελεσματικά λιγνοκυτταρινούχες τροφοδοσίες, όπως το ξύλο οξιάς και το άχυρο σίτου, σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη

► Το ΕΠΚΥ/ΙΔΕΠ έχει αναπτύξει **καινοτόμο τεχνολογία οργανολυτικής οξείδωσης (ΟΟ)**, με την οποία μπορεί να επιτευχθεί η παραγωγή κλασμάτων κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης από ποικίλους τύπους λιγνινοκυτταρινούχας βιομάζας



- ✓ **Απουσία διαλυτών οξέων** τα οποία χρησιμοποιούνται στην τυπική οργανολυτική κλασμάτωση
- ✓ **Δεν απαιτεί** τη διαχείριση μεγάλων όγκων οξίνων αποβλήτων
- ✓ **Δεν είναι απαραίτητη** η χρήση ανθεκτικών υλικών στη διάβρωση στους αντιδραστήρες ➡ οικονομικότερες λύσεις υλικών εγκατάστασης
- ✓ **Χαμηλή δημιουργία παραπροϊόντων** τα οποία εμποδίζουν τη μετατροπή της κυτταρίνης σε προϊόντας υψηλής προστιθέμενης αξίας ➡ αυξημένη απόδοση

## 2. Σκοπός

► Σύγκριση στερεών εναντίον υγρών καταλυτών στην οργανολυτική οξείδωση ξύλου οξιάς:

✓ **Χρήση ηπιότερων συνθηκών της οργανολυτικής διεργασίας**

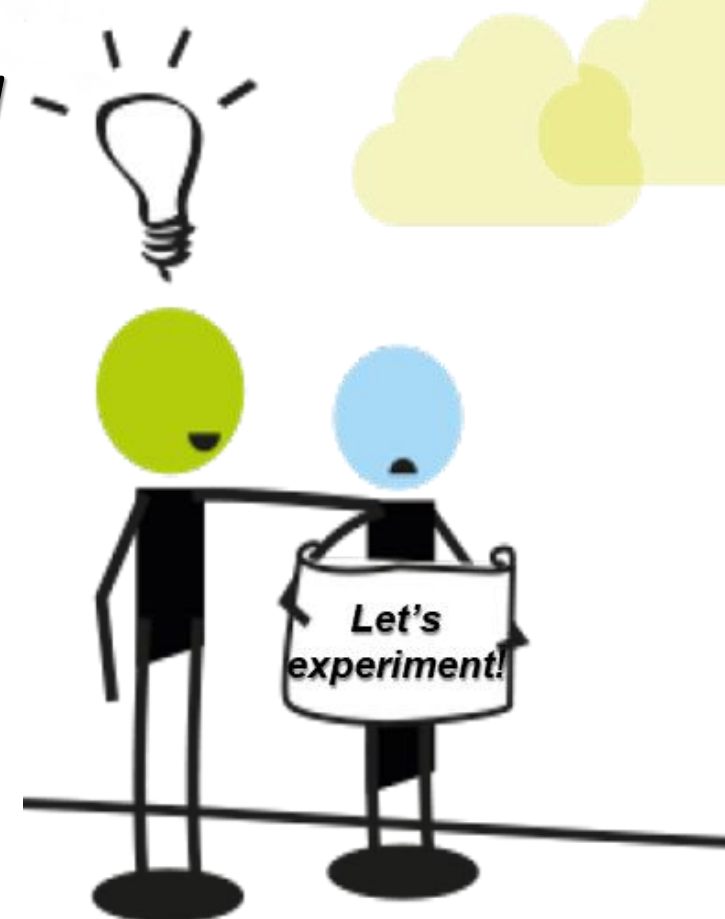
✓ Δυνατότητα **ανάκτησης** και **επαναχρησιμοποίησης** του στερεού καταλύτη

► Μελέτη της **επίδρασης των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των καταλυτών στην επίδοσή τους κατά την οξειδωτική κλασμάτωση του ξύλου οξιάς**

✓ Επίδραση του **είδους του ετεροπολυοξέος (POM)**

✓ **Επίδραση της φόρτισης του POM**

✓ **Επίδραση του υποστρώματος**



## 3. Σύνθεση και χαρακτηρισμός καταλυτών

► **Μη-υποστηριγμένα POM:**

**PTA** ( $H_3[P(W_3O_{10})_4] \cdot xH_2O$ ), **TSA** ( $H_4[Si(W_3O_{10})_4] \cdot xH_2O$ )

και **PMA** ( $H_3[Mo_{12}PO_{40}] \cdot 12H_2O$ )

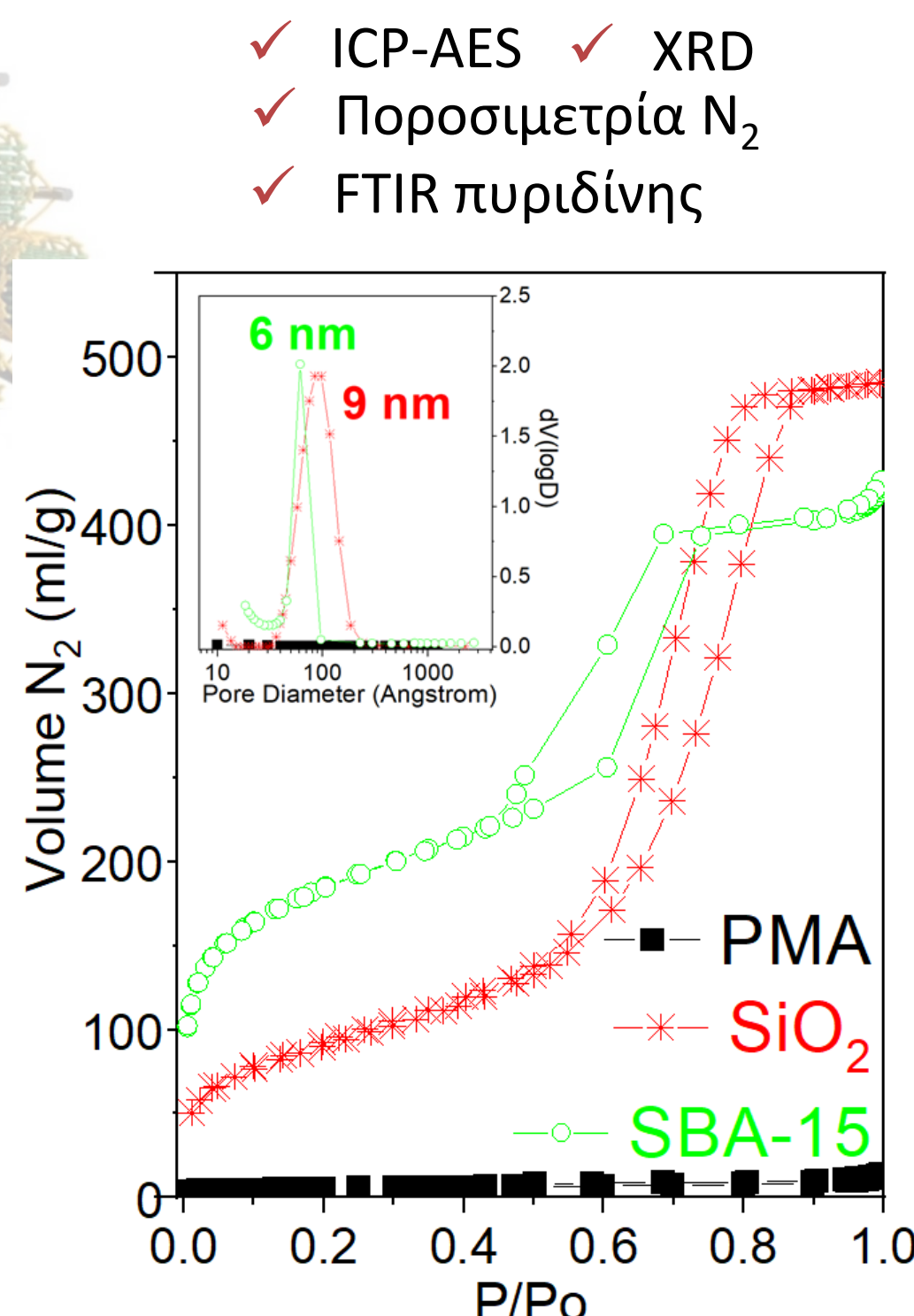
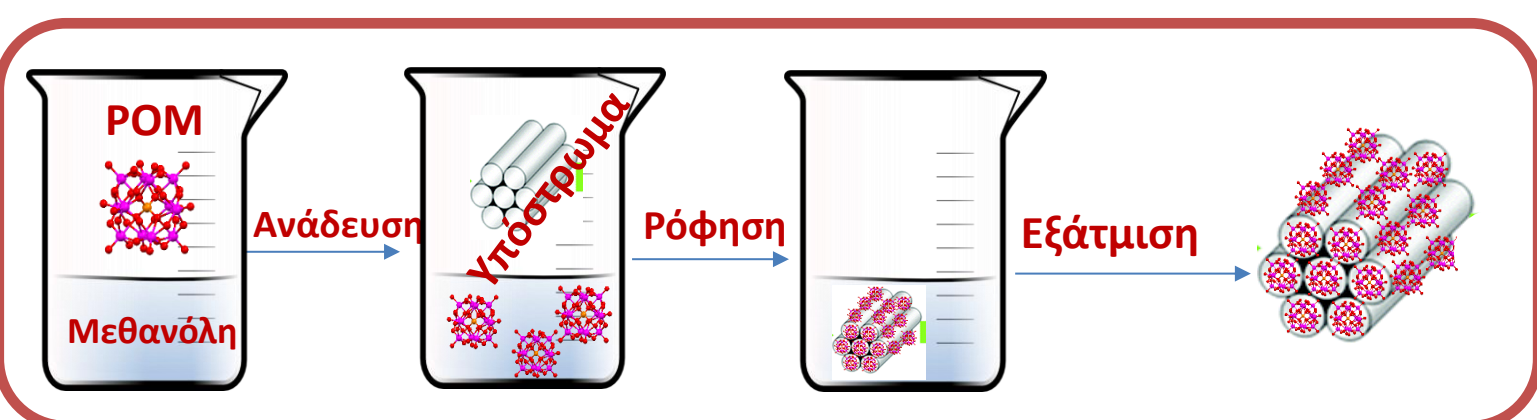
► **Πυριτικά υποστρώματα:**

- Εμπορική  $SiO_2$

- SBA-15 (συντέθηκε με τη μέθοδο sol-gel και χρήση του επιφανειοδραστικού μορίου Pluronic-123 σε υδροθερμικές συνθήκες)

► **Υποστηριγμένα ετεροπολυοξέα**

- Μέθοδος ρόφησης-εκρόφησης σε αλκοολικό διάλυμα



Σχήμα 1: Ισόθερμες ρόφησης/ εκρόφησης  $N_2$  και κατανομή μεγέθους πόρων (ένθεμα) του PMA και των πυριτικών υποστρωμάτων

Πίνακας 1: Πορώδη χαρακτηριστικά

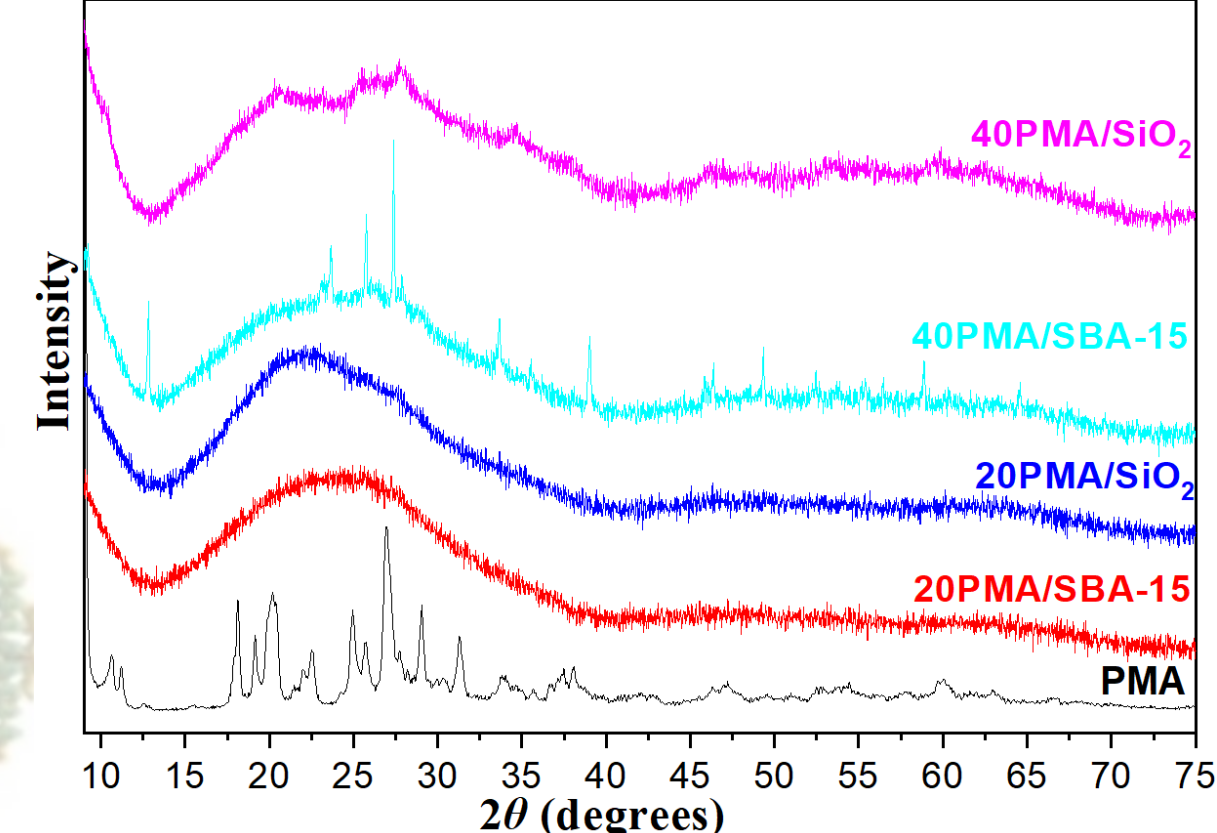
| Καταλύτης      | Ειδική επιφάνεια<br>$m^2/g$ | Όγκος μεσο-μακρο-πορώδους<br>$ml/g$ | Διασωματιδιακό πορώδες<br>$ml/g$ | Συνολικός όγκος πόρων |
|----------------|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| PMA            | 19                          | 0.014                               | 0.008                            | 0.022                 |
| $SiO_2$        | 329                         | 0.743                               | 0.008                            | 0.750                 |
| 5PMA/ $SiO_2$  | 303                         | 0.715                               | 0.009                            | 0.724                 |
| 10PMA/ $SiO_2$ | 292                         | 0.676                               | 0.007                            | 0.684                 |
| 20PMA/ $SiO_2$ | 257                         | 0.578                               | 0.013                            | 0.587                 |
| 40PMA/ $SiO_2$ | 185                         | 0.352                               | 0.062                            | 0.414                 |
| SBA-15         | 677                         | 0.624                               | 0.037                            | 0.661                 |
| 20PMA/SBA-15   | 482                         | 0.481                               | 0.031                            | 0.512                 |
| 40PMA/SBA-15   | 231                         | 0.252                               | 0.024                            | 0.276                 |

► Τόσο η **δομή**, όσο και το **πορώδες** του πυριτικού υποστρώματος (Πίνακας 1) **έπαιξαν σημαντικό ρόλο στο είδος των οξίνων θέσεων** που δημιουργήθηκαν (Πίνακας 2)

► Οι υποστηριγμένοι καταλύτες με φόρτιση έως 20 % κ.β. PMA, τόσο στη  $SiO_2$  όσο και στο SBA-15, δεν έδειξαν τις χαρακτηριστικές κορυφές περιθλάσεως του PMA, υποδηλώνοντας **υψηλό βαθμό διασποράς** (Σχήμα 2)

Πίνακας 2: Σύσταση και οξύτητα

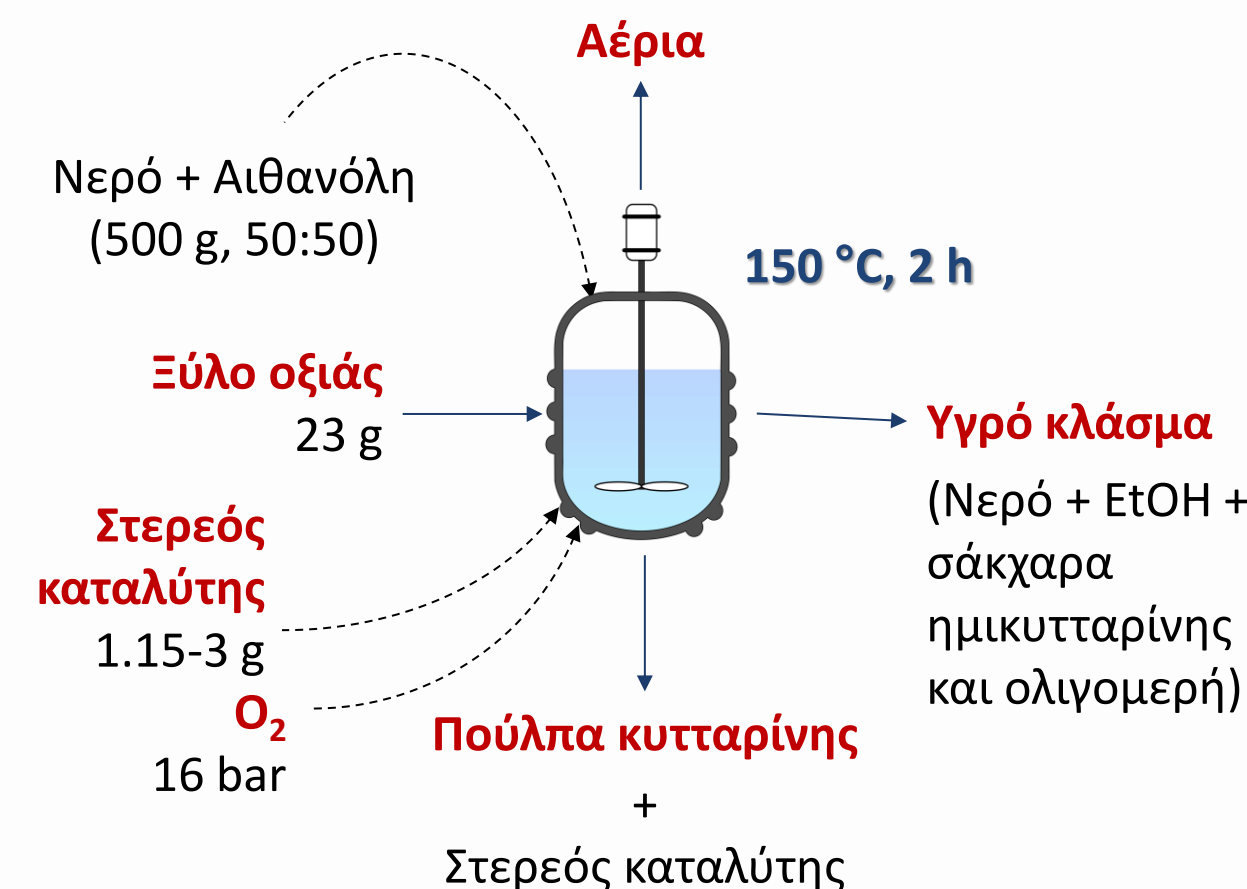
| Καταλύτες              | ICP (wt. %) |      | FTIR πυριδίνης (μmol/g) |       |       |     |
|------------------------|-------------|------|-------------------------|-------|-------|-----|
|                        | P           | Mo   | Brønsted                | Lewis | Ολική | B/L |
| PMA                    | 1.6         | 65.7 | -                       | -     | -     | -   |
| 5PMA/SiO <sub>2</sub>  | 0.1         | 3.1  | 19                      | 21    | 40    | 0.9 |
| 10PMA/SiO <sub>2</sub> | 0.1         | 5.9  | 40                      | 35    | 75    | 1.1 |
| 20PMA/SiO <sub>2</sub> | 0.4         | 13.5 | 88                      | 64    | 152   | 1.4 |
| 40PMA/SiO <sub>2</sub> | 0.7         | 24.2 | 217                     | 78    | 294   | 2.8 |
| 20PMA/SBA-15           | 0.4         | 13.1 | 49                      | 115   | 165   | 0.4 |
| 40PMA/SBA-15           | 0.7         | 23.9 | 86                      | 103   | 188   | 0.8 |



Σχήμα 2: Διαγράμματα XRD των καταλυτών

## 4. Καταλυτική οργανολυτική οξείδωση

► **Αξιολόγηση καταλυτών**



► **Τροφοδοσία:** Ξύλο οξιάς

| Extractives wt. % | Κυτταρίνη % κ.β. | Ημικυτταρίνη % κ.β. | Λιγνίνη % κ.β. |
|-------------------|------------------|---------------------|----------------|
| 4.8               | 41.9             | 15.0                | 24.1           |

► Η ΟΟ πραγματοποιήθηκε σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα 1 L υπό συνεχή ανάδευση:

**Μέσο αντίδρασης:** Νερό:EtOH (50:50)

**Θερμοκρασία:** 150 °C, **Οξειδωτικό:** 100%  $O_2$

**Χρόνος:** 2 h, **Πίεση:** 16 bar

**Λόγος Καταλύτη/ Τροφοδοσίας:**

0.05 (PMA)  
0.13 (Υποστηριγμένα PMA)

► **Προϊόντα της διεργασίας:**

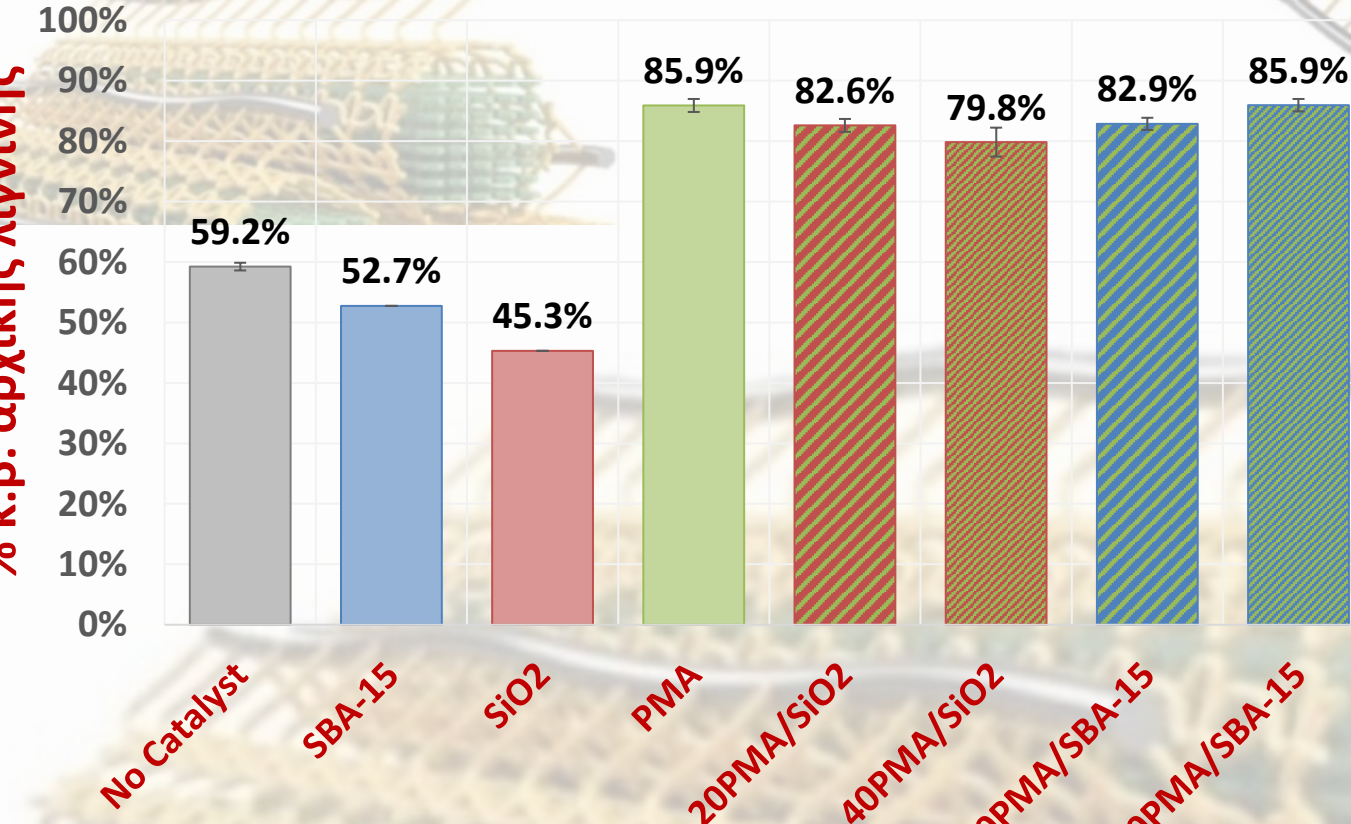
✓ Στερεό κλάσμα πλούσιο σε κυτταρίνη (πούλπα)

✓ Υγρό κλάσμα που περιέχει μονομερή και ολιγομερή σάκχαρα ημικυτταρίνης

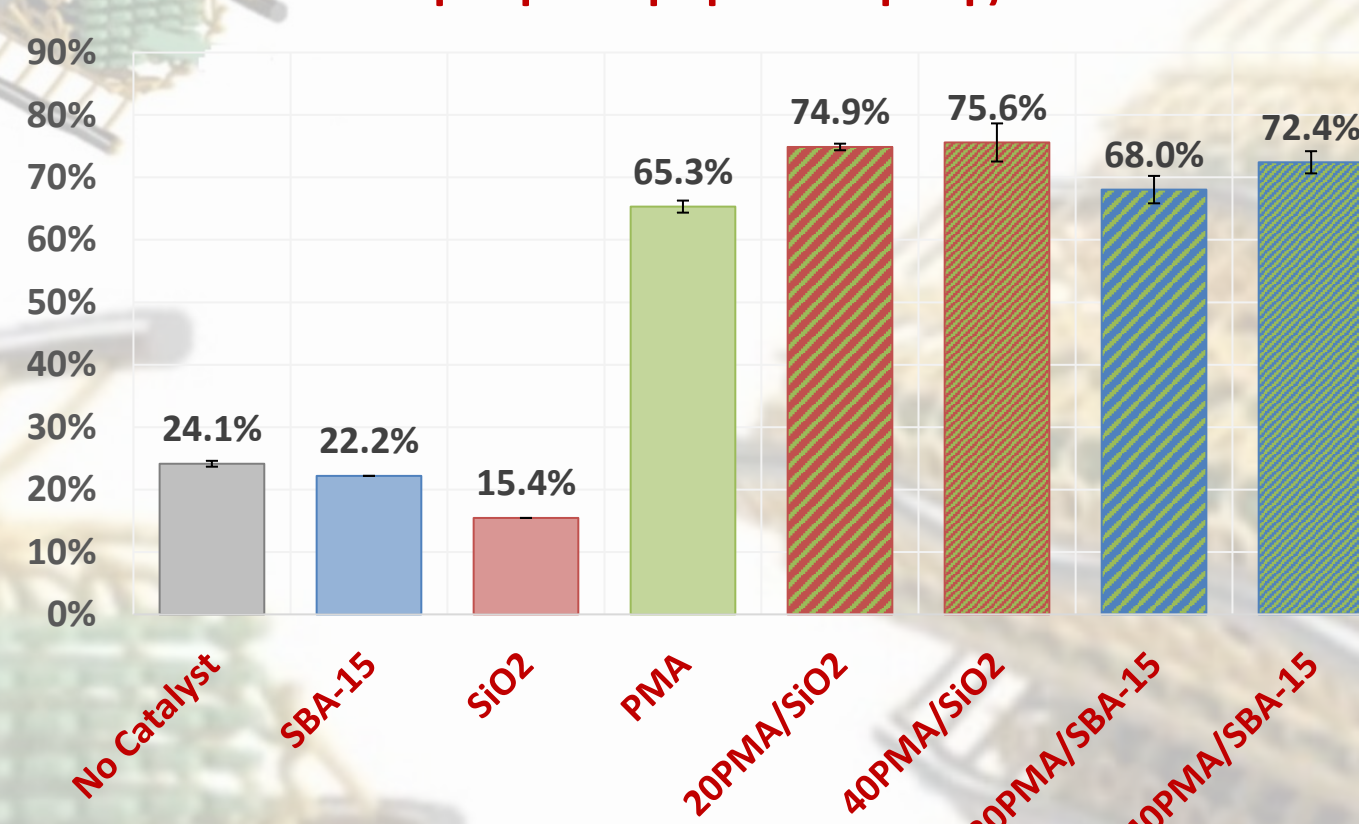
✓ Υπόλειμμα λιγνίνης

► **Επίδραση φόρτισης PMA στην επιφάνεια της εμπορικής  $SiO_2$**

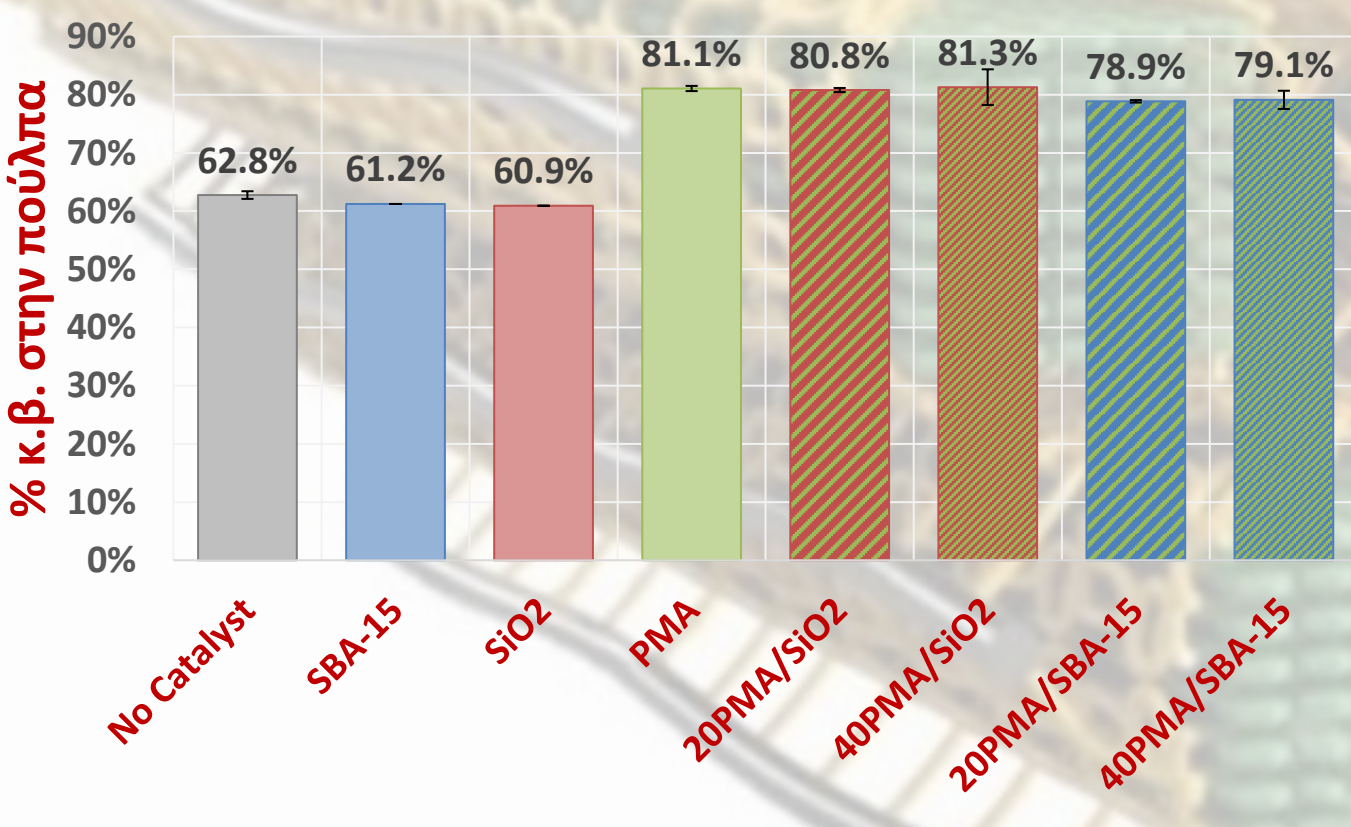
► **Απομάκρυνση Λιγνίνης**



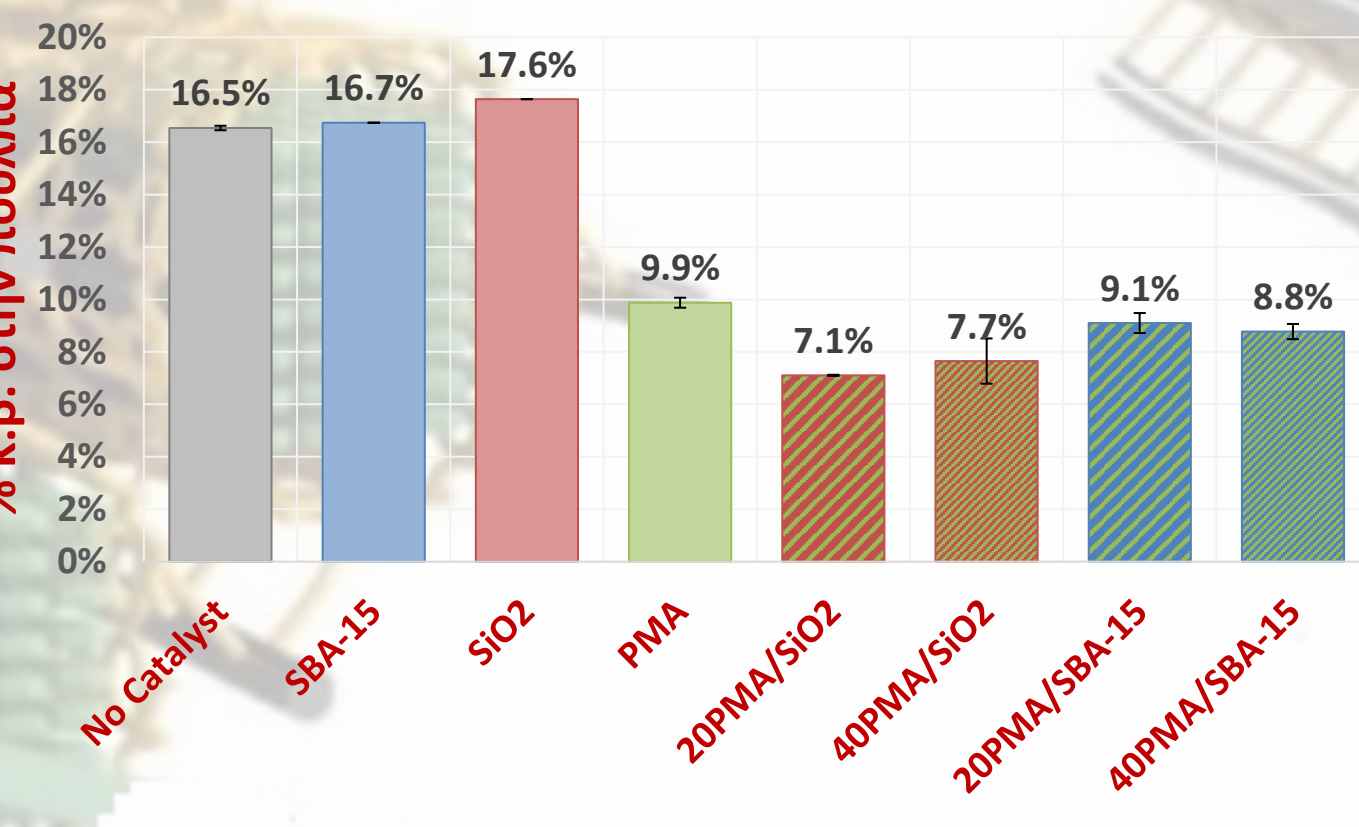
► **Απομάκρυνση Ημικυτταρίνης**



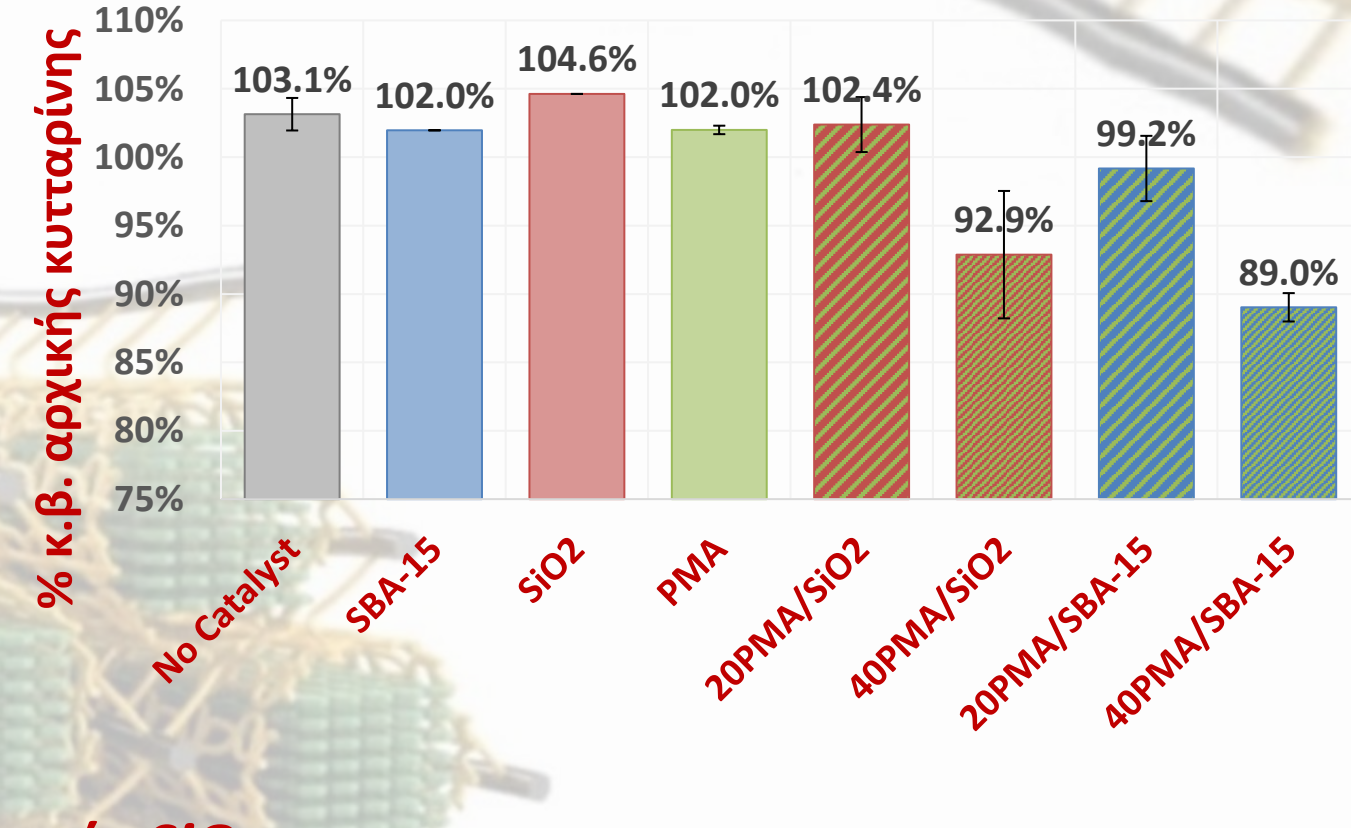
► **Κυτταρίνη στην πούλπα**



► **Ημικυτταρίνη στην πούλπα**



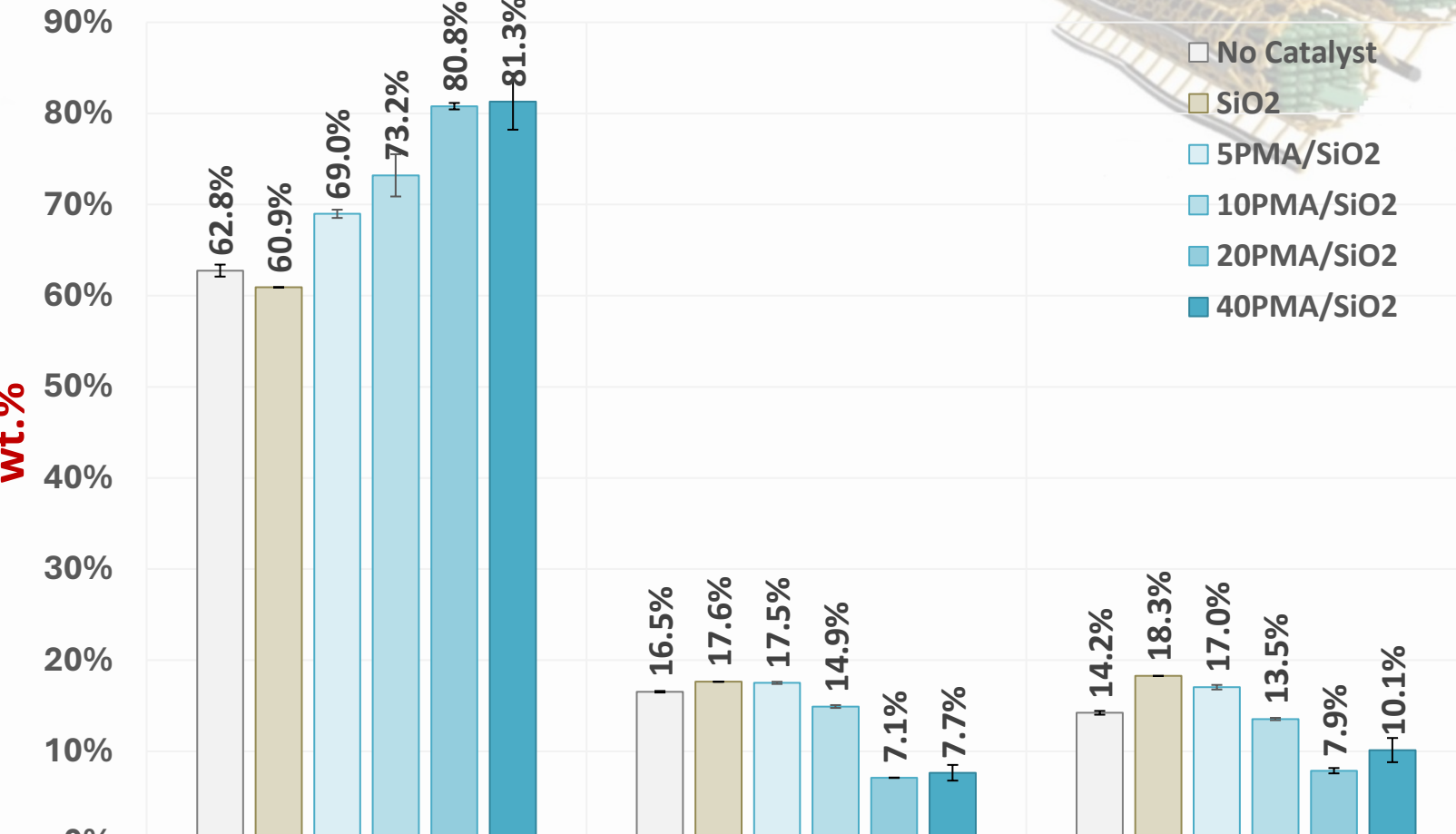
► **Ανάκτηση κυτταρίνης στην πούλπα**



► **Λιγνίνη στην πούλπα (επιθυμητές χαμηλές τιμές)**



► **Σύσταση Πούλπας**



## 5. Σχόλια-Συμπεράσματα

► Το είδος του υποστρώματος αλλά και η φόρτιση του ποσοστού POM στην επιφάνειά του, επηρεάζουν τόσο το είδος όσο και τον αριθμό των οξίνων θέσεων:

- ✓  **$SiO_2$ :** Ευνοείται η οξύτητα **Brønsted**
- ✓ **SBA-15:** Ευνοείται η οξύτητα **Lewis**
- ✓ **Αύξηση ποσοστού POM:** Ευνοεί την οξύτητα κυρίως κατά **Brønsted** (Αύξηση του λόγου B/L)

► Μεταξύ των τριών μη-υποστηριγμένων ετεροπολυοξέων, **μόνο το PMA ήταν δραστικό** στην ΟΟ διεργασία, γεγονός που αποδεικνύει την **αναγκαιότητα ύπαρξης ενός οξειδωτικού μετάλλου**, όπως το μολυβδαίνιο

► Όλοι οι στερεοί καταλύτες PMA ήταν αποτελεσματικοί στην κλασμάτωση του ξύλου οξιάς επιτυγχάνοντας αυξημένα ποσοστά απομάκρυνσης της λιγνίνης σε σχέση με τη μη καταλυτική ΟΟ στην ίδια θερμοκρασία (150°C)

► Οι **στερεοί καταλύτες** (υποστηριγμένα ετεροπολυοξέα) έδειξαν **συγκρίσιμα** και σε κάποιες περιπτώσεις **καλύτερα αποτελέσματα** στην ΟΟ σε σχέση με το μη-υποστηριγμένο PMA στην υγρή φάση (PMA)

► Ο αριθμός και το είδος των οξίνων θέσεων, δε φαίνεται να επηρέασαν σε σημαντικό βαθμό την καταλυτική επίδοση

► Η **βέλτιστη φόρτιση** στην επιφάνεια του υποστρώματος ήταν **20 % κ.β. PMA** εμφανίζοντας **εξαιρετικές καταλυτικές επιδόσεις:**

- ✓ **Βελτιωμένη ανάκτηση κυτταρίνης**
- ✓ **Αποδοτική απομάκρυνση λιγνίνης και ημικυτταρίνης**

## 6. Μελλοντικά plána/στόχοι

► Βελτιστοποίηση των καταλυτικών παραμέτρων (λόγος καταλύτη/ τροφοδοσίας, χρόνος)

► Μελέτη ανάκτησης του καταλύτη και επαναχρησιμοποίηση του