

Οξειδωτική κλασμάτωση βιομάζας με υποστηριγμένους και μη καταλύτες ετεροπολυοξέων

Σ. Καρακούλια¹, Α.Μ. Τζήκα¹, Β. Παπά¹, Κ. Παπαδόπουλος¹, Α. Καλογιάννη¹ και Κ. Καλογιάννης²

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

²Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη, Ελλάδα

Τα βιοδιυλιστήρια στοχεύουν στη μετατροπή ανανεώσιμης λιγνοκυτταρινικής βιομάζας σε βιώσιμα καύσιμα και χημικά προϊόντα, προσφέροντας έτσι 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, βιοπολυμερή τα οποία μπορούν να απομονωθούν και να αξιοποιηθούν για την παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Το Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων/ βιοκαυσίμων και Υδρογονανθράκων (ΕΠΚΥ) του 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. Η ΟΟ αντικαθιστά τα διαλυτά οξέα που χρησιμοποιούνται συνήθως στις οργανολυτικές διεργασίες με υψηλής πίεσης ατμόσφαιρα εμπλουτισμένη σε οξυγόνο, καθιστώντας τη διεργασία λιγότερο απαιτητική σε αντιδιαβρωτικά υλικά, πιο φιλική προς το περιβάλλον, ενώ επιπλέον ελαχιστοποιεί το σχηματισμό παραπροϊόντων και παράγει υψηλής ποιότητας κλάσματα πολυσακχαριτών προς ενζυμική και μικροβιακή αξιοποίηση [1]. Στο παρελθόν, μελετήσαμε επιπλέον τη χρήση ετεροπολυοξέων (POMs) ως υγρούς καταλύτες για την ΟΟ, με τους οποίους επιτεύχθηκε η μείωση της βέλτιστης θερμοκρασίας αντίδρασης από 175 °C σε 150 °C. Η χαμηλότερη θερμοκρασία θα συμβάλει στη μείωση του κόστους της διεργασίας και του περιβαλλοντικού της αποτυπώματος, και θα επιτρέψει την κλασμάτωση βιομαζών οι οποίες υπόκεινται αλλοίωση σε υψηλές θερμοκρασίες [2].

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η σύνθεση ετεροπολυοξέων υποστηριγμένων σε πυριτικά υποστρώματα με διαφορετικό πορώδες και η αξιολόγησή τους ως στερεούς καταλύτες στην ΟΟ για την κλασμάτωση ξύλου οξιάς. Μελετήθηκαν τρία είδη ετεροπολυοξέων, φωσφόρου-βολφραμίου ($H_3PW_{12}O_{40}$, PTA), πυριτίου-βολφραμίου ($H_4[SiW_{12}O_{40}]TSA$) και φωσφόρου-μολυβδαινίου ($H_3PMo_{12}O_{40}$, PMA), τα οποία υποστηρίχτηκαν σε πυριτικά υποστρώματα διαφορετικών δομικών και πορωδών χαρακτηριστικών, μία εμπορική SiO_2 και μία μεσοπορώδη σίλικα τύπου SBA-15 που συντέθηκε με τη μέθοδο sol-gel και χρήση του επιφανειοδραστικού μορίου Pluronic-123 σε υδροθερμικές συνθήκες. Η τροποποίηση των πυριτικών υποστρωμάτων με τα ετεροπολυοξέα πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο ρόφησης-εκρόφησης σε αλκοολικό διάλυμα απουσία νερού. Όλοι οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν ως προς τη χημική τους σύσταση (ICP-AES), την κρυσταλλικότητα (XRD), το πορώδες τους (ποροσιμετρία αζώτου) και την οξύτητά τους (ρόφηση πυριδίνης σε συνδυασμό με λήψη φασμάτων FTIR). Η αποτελεσματικότητα των καταλυτών αξιολογήθηκε ως προς την απομάκρυνση της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης από το ξύλο οξιάς, και ως προς τη καθαρότητα της παραγόμενης κυτταρινούχας πούλπας. Ως βάση αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν πειράματα ΟΟ με μη-υποστηριγμένα ετεροπολυοξέα, καθώς και πειράματα χωρίς καταλύτη. Η ΟΟ πραγματοποιήθηκε σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα 1 L σε διάλυμα νερού:αιθανόλης (50:50) στους 150 °C για 120 min και σε ατμόσφαιρα 100% οξυγόνου αρχικής πίεσης 16 bar. Στα καταλυτικά πειράματα, χρησιμοποιήθηκε αναλογία καταλύτη:βιομάζας 1:10.

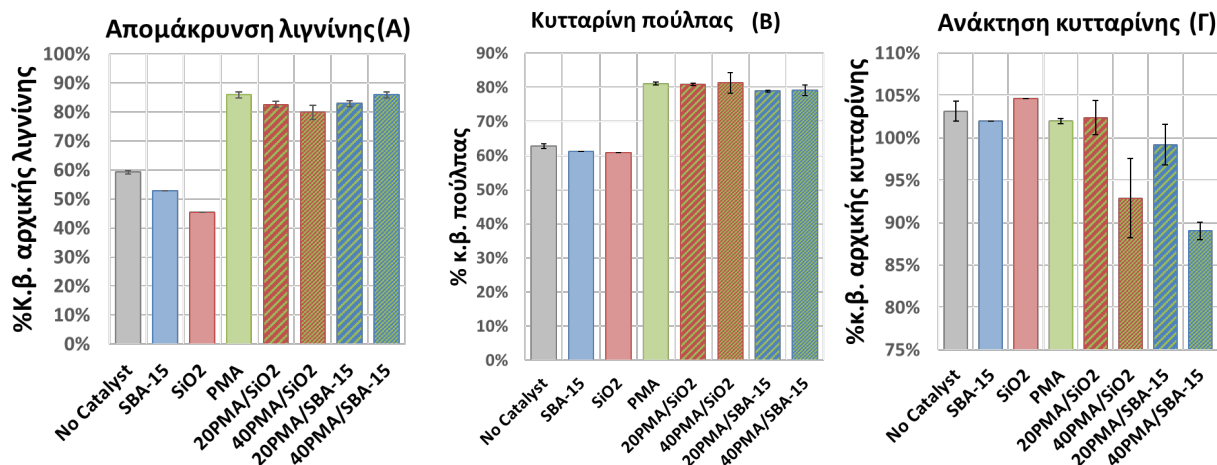
Σε όλες τις περιπτώσεις, η τροποποίηση των πυριτικών υποστρωμάτων με ετεροπολυοξέα είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία και των δύο ειδών οξύτητας (Brønsted και Lewis) (Πίνακας 1). Τόσο η δομή, όσο και το πορώδες του πυριτικού υποστρώματος έπαιξαν σημαντικό ρόλο στο είδος των όξινων θέσεων που δημιουργήθηκαν. Έτσι, ενώ στην περίπτωση εναπόθεσης του PMA στην εμπορική SiO_2 ευνοήθηκε ο σχηματισμός περισσότερων όξινων θέσεων κατά Brønsted (λόγος B/L > 1), στην περίπτωση χρήσης του SBA-15, ευνοήθηκε περισσότερο ο σχηματισμός Lewis όξινων θέσεων (λόγος B/L < 1). Επιπλέον, η αύξηση του ποσοστού PMA στην επιφάνεια του υποστρώματος ευνόησε ακόμα περισσότερο την οξύτητα και κυρίως αυτή κατά Brønsted (Πίνακας 1).

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. Αντίστοιχα, 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) (Σχήμα 1Α). Τα υποστηριγμένα ετεροπολυοξεία έδειξαν συγκρίσιμα και σε κάποιες περιπτώσεις καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το μη-υποστηριγμένο PMA, ενώ ο αριθμός και το είδος των όξινων θέσεων, δε φαίνεται να επηρέασαν σε σημαντικό βαθμό την καταλυτική επίδοση (Σχήμα 1). Η μείωση φόρτισης του PMA στα πυριτικά υποστρώματα, και συνεπώς η ανάγκη χρήσης έως και μισής ποσότητας του, δεν επηρέασε αρνητικά την απομάκρυνση λιγνίνης, ενώ αντίθετα βελτίωσε την ανάκτηση της κυτταρίνης στην παραγόμενη πούλπα (Σχήμα 1Γ).

Πίνακας 1. Ιδιότητες καταλυτών

Καταλύτες	Ολική ειδική επιφάνεια (m ² /g)	ICP (wt. %)		FTIR pyridine (μmol/g)			
		P	Mo	Brönsted	Lewis	Ολική	B/L
PMA	19.4	1.6	65.7	-	-	-	-
SiO ₂	329	-	-	0	0	0	0.0
5PMA/SiO ₂	303	0.1	3.1	19	21	40	0.9
10PMA/SiO ₂	292	0.1	5.9	40	35	75	1.1
20PMA/SiO ₂	257	0.4	13.5	88	64	152	1.4
40PMA/SiO ₂	185	0.7	24.2	217	78	294	2.8
SBA-15	677	-	-	0	0	0	0.0
20PMA/SBA-15	482	0.4	13.1	49	115	165	0.4
40PMA/SBA-15	231	0.7	23.9	86	103	188	0.8



Σχήμα 1: Αποτελέσματα κλασμάτωσης μέσω ΟΟ (150 °C, 120 min, 100% O₂ 16 bar, διάλυμα νερού:αιθανόλης 50:50, αναλογία καταλύτη:ξύλου 1:10). (Α) Απομάκρυνση λιγνίνης από την πούλπα, (Β) περιεχόμενο της παραγόμενης πούλπας σε κυτταρίνη, (Γ) ποσοστό ανάκτησης της αρχικής κυτταρίνης του ξύλου οξιάς στην πούλπα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] K.G. Kalogiannis, et al. Bioresource Technol. 313 (2020) 123599.
[2] A. Karnaouri, et al. Industrial Crops and Products 197 (2023) 116646.



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το ερευνητικό Έργο NanoHybrid υλοποιείται στο πλαίσιο της δράσης του ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. «Χρηματοδότηση της Βασικής Έρευνας (Οριζόντια υποστήριξη όλων των Επιστημών)» του Εθνικού Σχεδίου Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας «Ελλάδα 2.0» με τη χρηματοδότηση της Ευρωπαϊκής Ένωσης – NextGenerationEU (Αριθμός Έργου ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.: 015795).



Με τη χρηματοδότηση
της Ευρωπαϊκής Ένωσης
NextGenerationEU