



Αξιολόγηση ζεόλιθων για την καταλυτική μετατροπή γλυκόζης σε 5-HMF ως πρόδρομη ένωση βιοκαυσίμων



CERTH
Centre for Research
and Technology Hellas

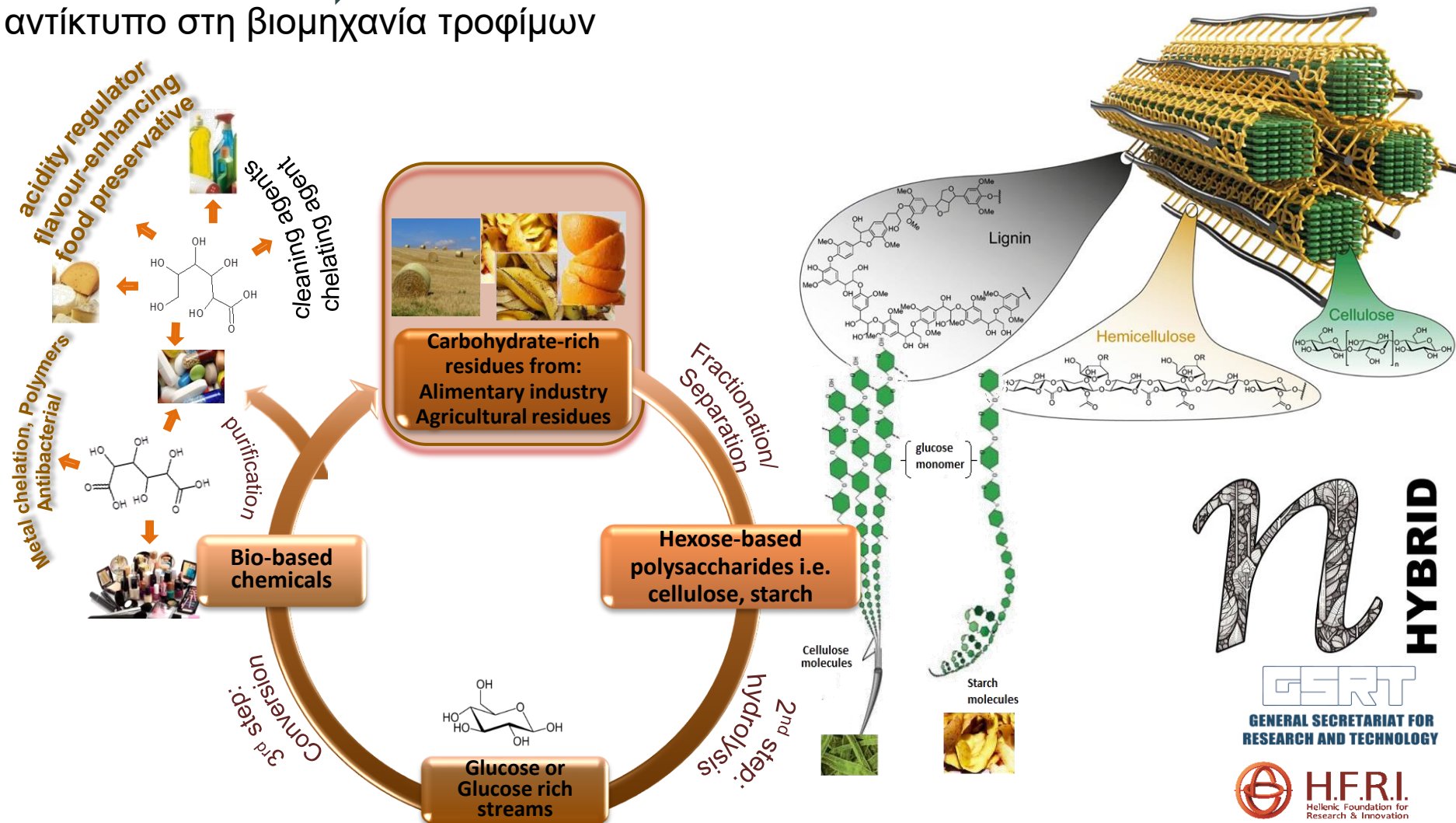


CPERI

Chemical
Process &
Energy
Resources
Institute

Σ.Α. Καρακούλια,
Α.Α. Λιάτσου, Α.Α.Μαριανού,
Δ. Πατιάκα, Σ. Καλαϊτζίδου και
Ε. Ηρακλέους

► Η **λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα** αποτελεί μία από τις πιο άφθονες και οικονομικές μορφές βιομάζας ➡ Υποσχόμενη **ανανεώσιμη πηγή άνθρακα** με ελάχιστο αντίκτυπο στη βιομηχανία τροφίμων

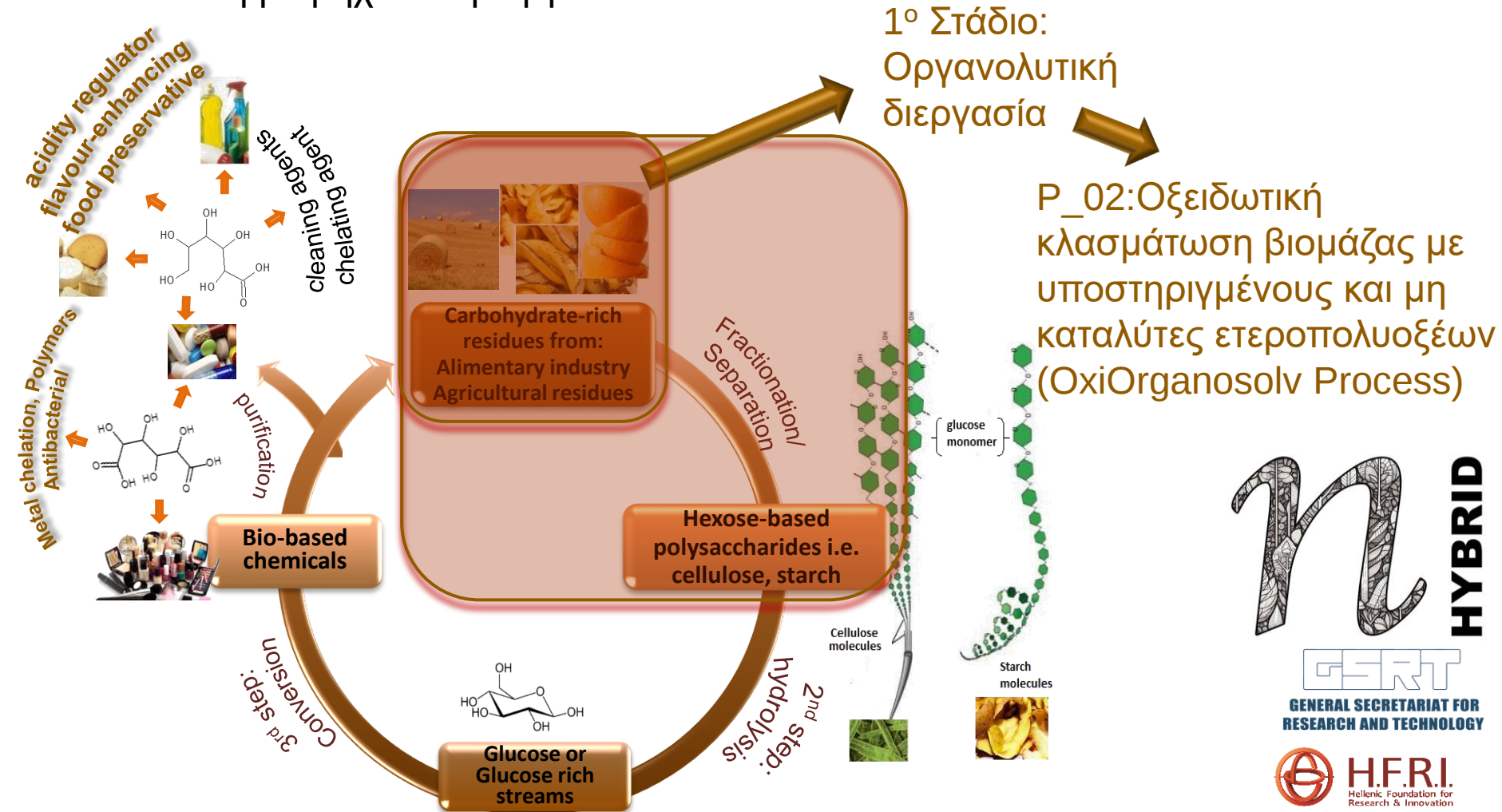


HYBRID

GERT
GENERAL SECRETARIAT FOR
RESEARCH AND TECHNOLOGY

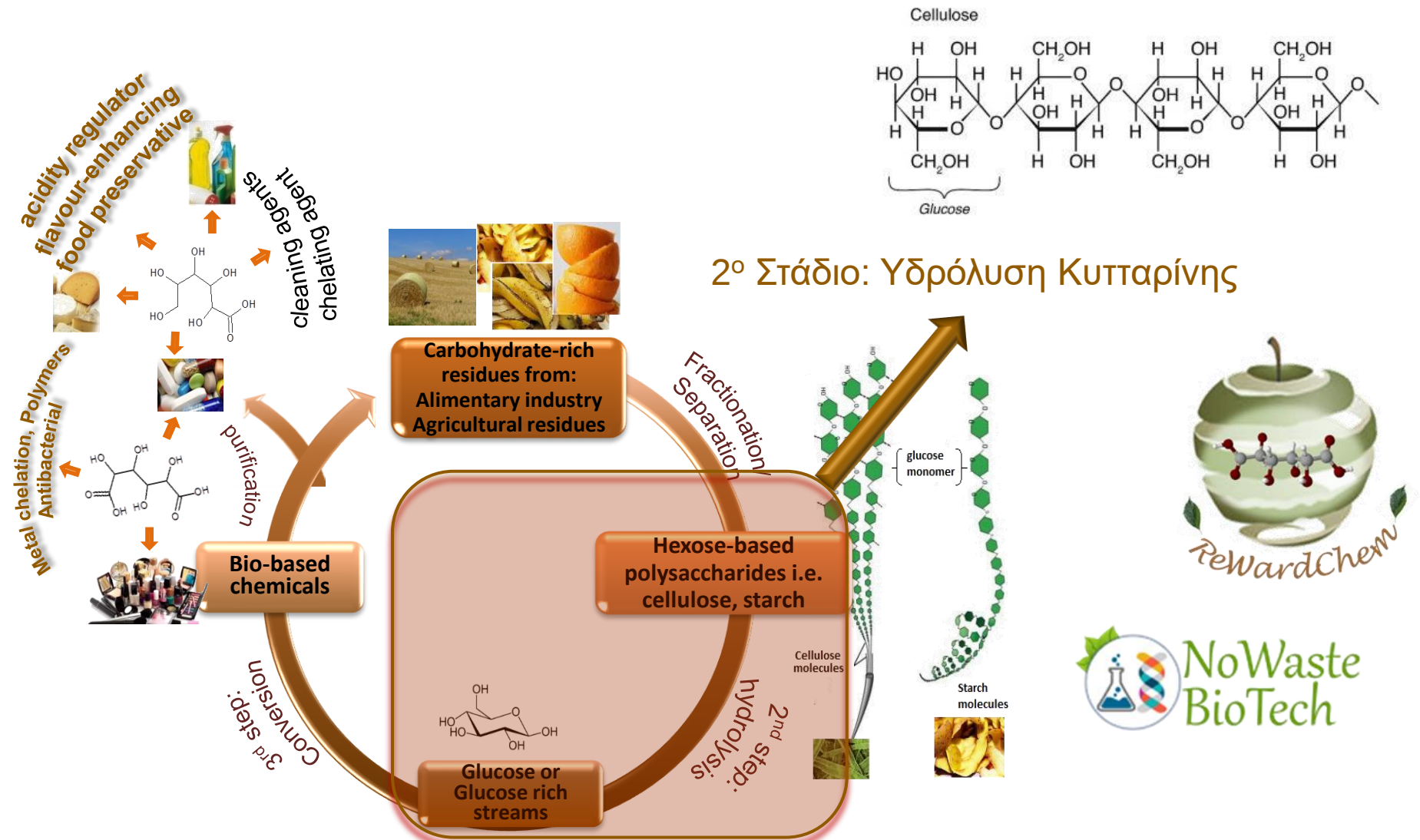
HFRI
Hellenic Foundation for
Research & Innovation

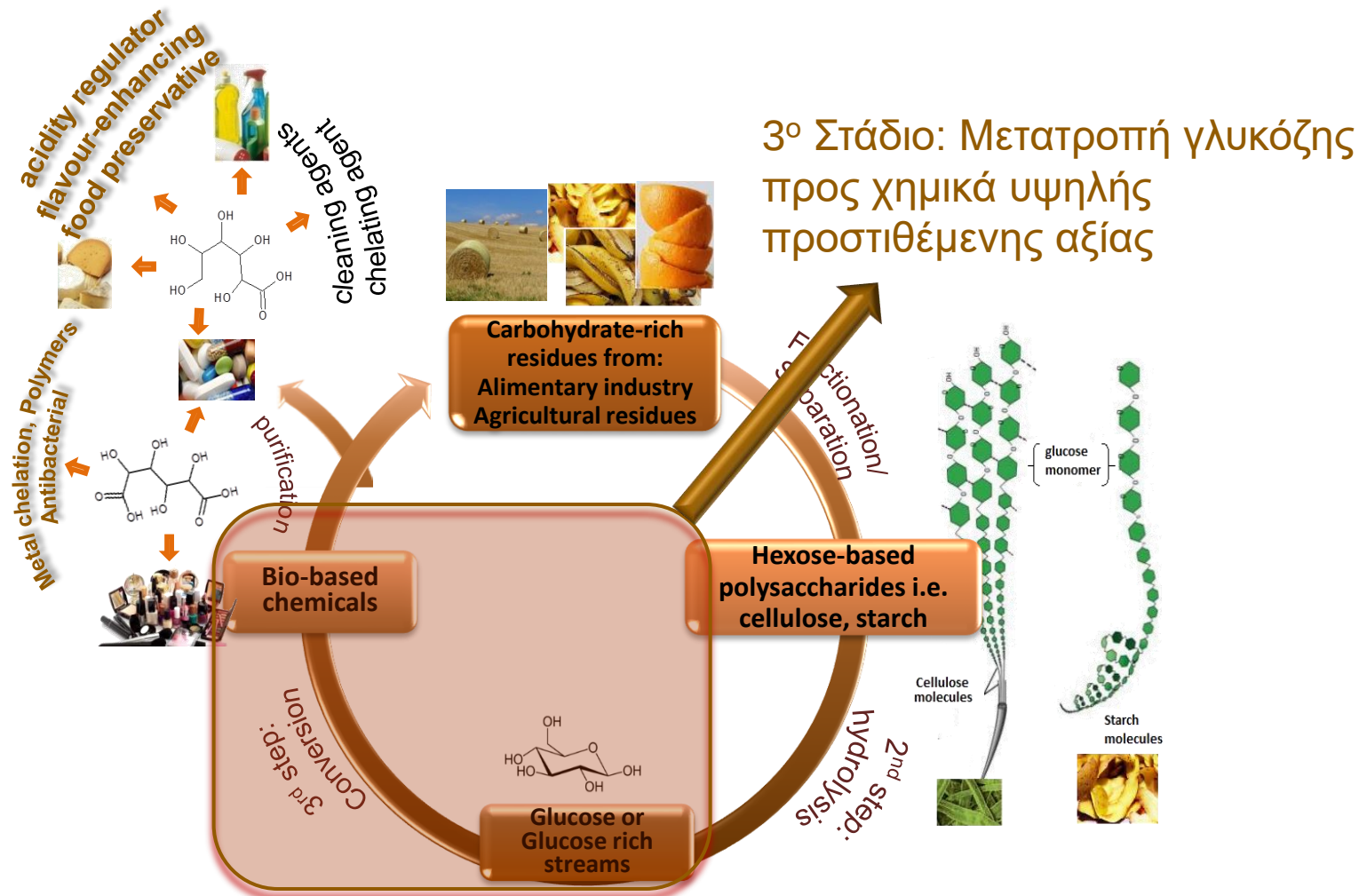
► Η **λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα** αποτελεί μία από τις πιο άφθονες και οικονομικές μορφές βιομάζας ➡ Υποσχόμενη **ανανεώσιμη πηγή άνθρακα** με ελάχιστο αντίκτυπο στη βιομηχανία τροφίμων



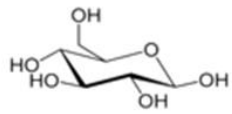
Εισαγωγή (3/5)

► Υδρόλυση Κυτταρίνης προς παραγωγή μιγμάτων γλυκόζης/ φρουκτόζης





Εισαγωγή (4/5)



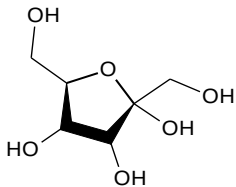
Glucose or
Glucose rich streams

1. Ισομερίωση

Άμεση Αφυδάτωση

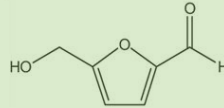
2. Αφυδάτωση
 $-3\text{H}_2\text{O}$

Φρουκτόζη



5-υδροξυμεθυλοφουρουράλη

5-HMF



5-αιθοξυ-μεθυλοφουρουράλη

5-EMF



2,5-διμεθυλοφουράνιο

2,5-DMF

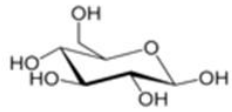


Βιοκαύσιμα



Πολύτιμη πρόδρομη ένωση
για τη βιομηχανία και την
**παραγωγή ανανεώσιμων
υγρών βιοκαυσίμων**

Εισαγωγή (5/5)



Glucose or
Glucose rich streams

❑ Γιατί ισομερίωση;

- ✓ Η δομή της φρουκτόζης, σε σχέση με τη γλυκόζη, ευνοεί την εύκολη αφυδάτωσή της προς σχηματισμό 5-HMF οδηγώντας τη διεργασία σε **μεγαλύτερες αποδόσεις**

1. Ισομερίωση

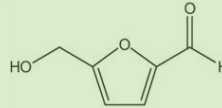
Οξύτητα
Lewis

Οξύτητα
Brönsted

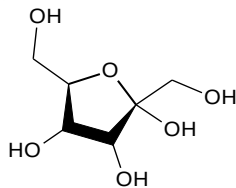
2. Αφυδάτωση
 $-3\text{H}_2\text{O}$

5-υδροξυμεθυλοφουρουράλη

5-HMF



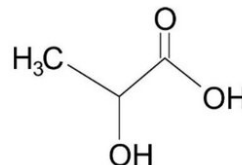
Φρουκτόζη



Οξύτητα
Lewis

Retro-aldol

Γαλακτικό οξύ



❑ Οξύτητα Brönsted/ Lewis

- ✓ Ανάγκη χρήσης καταλύτη με **όξινες θέσεις τύπου Brönsted και Lewis**

❑ Στερεοί καταλύτες

- ✓ Μικρότερη οικονομική και περιβαλλοντική επιβάρυνση
- ✓ Δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης



Ζεόλιθοι

■ Μελέτη φυσικοχημικών χαρακτηριστικών ποικίλων ζεολιθικών καταλυτών με οξύτητα Brönsted και Lewis

■ Αξιοποίησή τους στη μετατροπή γλυκόζης/ φρουκτόζης προς παραγωγή 5-HMF

- ▶ Επίδραση της αρχικής τροφοδοσίας
- ▶ Επίδραση του λόγου L\B
- ▶ Επίδραση της ζεολιθικής δομής

■ Αξιοποίησή τους στην παραγωγή 5-HMF από μίγμα προερχόμενο από επεξεργασμένη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα

- ▶ Επίδραση της σύστασης της τροφοδοσίας



Όξινοι ετερογενείς καταλύτες: Ζεόλιθοι (1/2)

6 εμπορικοί ζεόλιθοι με διαφορετικές δομές και διαφορετικό περιεχόμενο σε Al ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR)):

- 1 ζεόλιθος με **δομή τύπου Μορντενίτη (MOR)**
Mordenite (20)
- 2 ζεόλιθοι με **δομή τύπου Beta (BEA)**
Beta (9) και **Beta (23)**
- 3 ζεόλιθοι με **κυβική δομή τύπου φαγιαζίτη (FAU)**
Y (8), **X (3)** και **USY (30)**

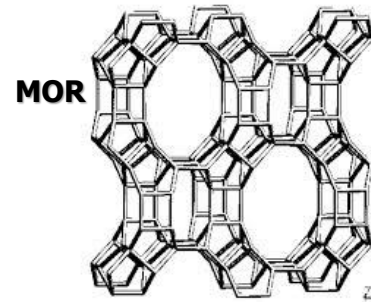
1 συνθετικός ζεόλιθος:

- Ένας ζεόλιθος με **εξαγωνική δομή τύπου φαγιαζίτη (EMT)**
EMT (9)

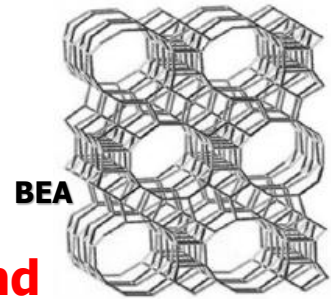
- **Βελτιωμένη οξύτητα** λόγω των **ελαφρώς μεγαλύτερων πόρων** του και των **περισσότερων και ισχυρότερων Brönsted όξινων θέσεων** που δημιουργούνται

- Μη διαθέσιμος εμπορικά

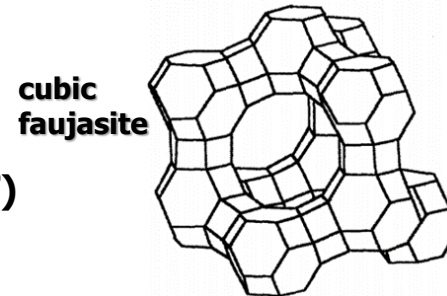
Mordenite



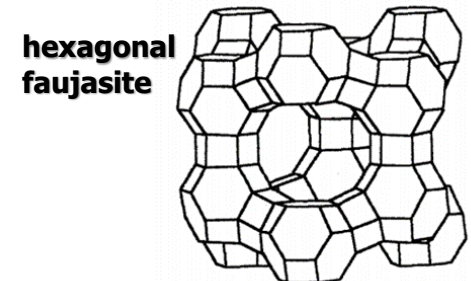
Beta



**Zeolite Y and
Zeolite X**



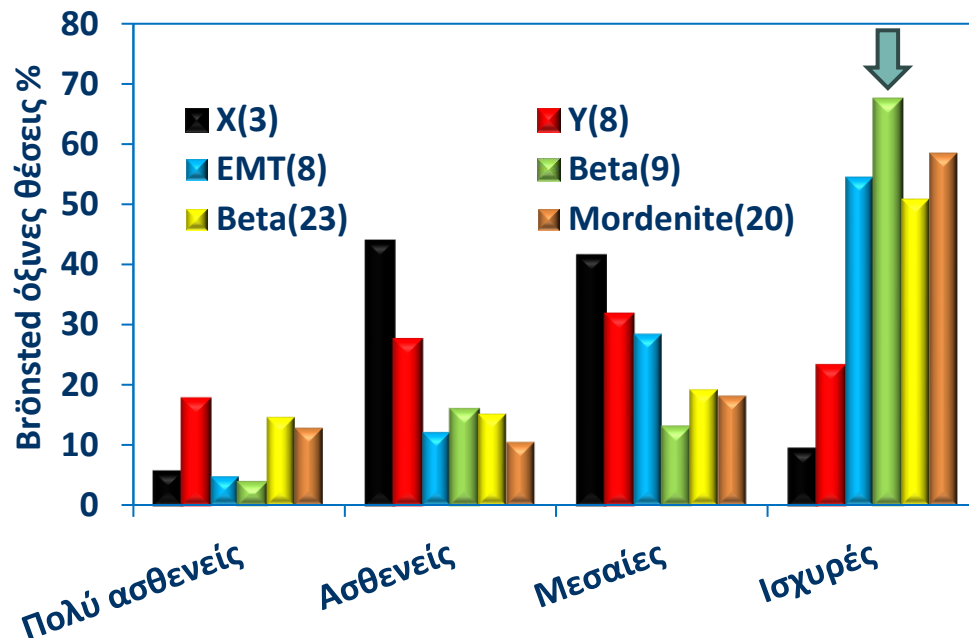
Zeolite EMT



Όξινοι ετερογενείς καταλύτες: Ζεόλιθοι (2/2)

Οξύτητα

Καταλύτης	ICP	FTIR pyridine				
	Al	Brönsted	Lewis	Total	B/L	L/B
	(% κ.β.)					
X(3)	16.4	210	125	335	1.7	0.6
Y(8)	9.9	385	146	531	2.6	0.4
EMT(8)	10.8	428	101	529	4.2	0.2
Beta(9)	8.0	490	425	915	1.2	0.9
Beta(23)	2.9	177	229	406	0.8	1.3
Mordenite(20)	3.9	384	110	551	3.5	0.3
USY(30)	2.6	184	83	267	2.2	0.5



■ Παρόλο που ο **ζεόλιθος X** περιείχε το υψηλότερο ποσοστό σε Al (16.4% κ.β.), η οξύτητά του **παρέμεινε σε σχετικά χαμηλά επίπεδα** λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς σε Na (8.4% κ.β.)

■ Ο ζεόλιθος **Beta(9)** εμφάνισε τις **περισσότερες και ισχυρότερες** όξινες θέσεις τόσο τύπου Brönsted όσο και Lewis (B/L=1.2) φτάνοντας έτσι σε **πολύ υψηλότερη συνολική οξύτητα**

■ Ο **Mordenite(20)** εμφάνισε **συγκρίσιμο αριθμό όξινων θέσεων τύπου Brönsted**, με υψηλό λόγο B/L=3.5, παρόλο που περιέχει χαμηλότερο ποσοστό Al (4 %) σε σχέση με τους ζεόλιθους με SAR 8 (~10% κ.β. Al)

■ Ο **ζεόλιθος EMT** είχε τον **υψηλότερο λόγο B/L**, αποδεικνύοντας την **επιτυχή σύνθεσή του**, ενώ οι ζεόλιθοι **Beta** ήταν αυτοί με τον υψηλότερο αριθμό **Lewis** όξινων θέσεων

Καταλυτική μετατροπή γλυκόζης/ φρουκτόζης

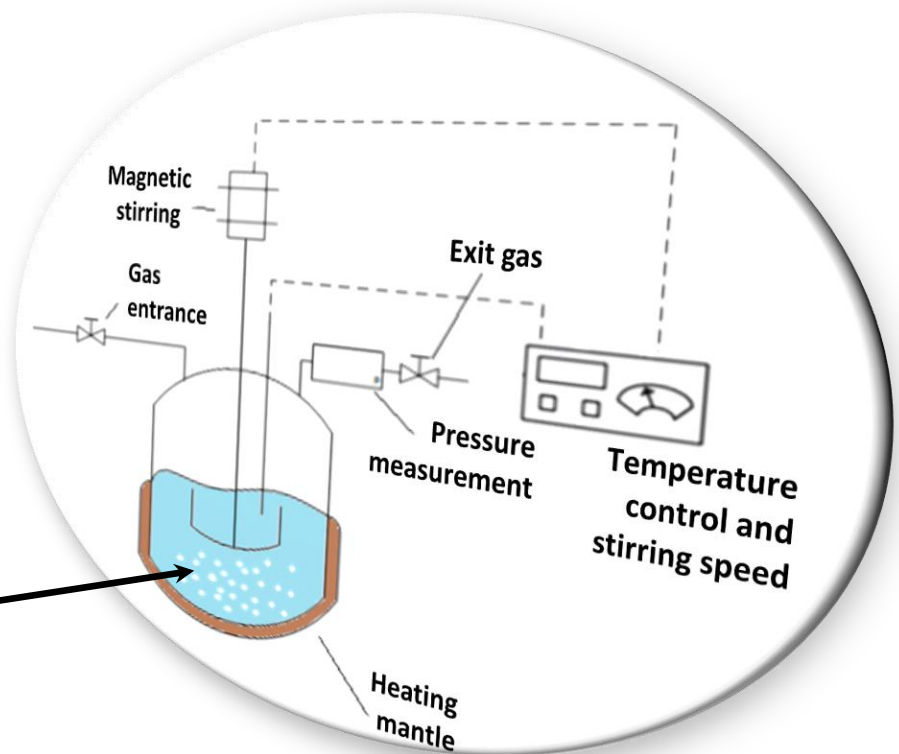
Χρόνος: 60min

Θερμοκρασία: 150°C

Είδος διαλύτη: H₂O

Τροφοδοσία: Γλυκόζη/ Φρουκτόζη (4%κ.β.)

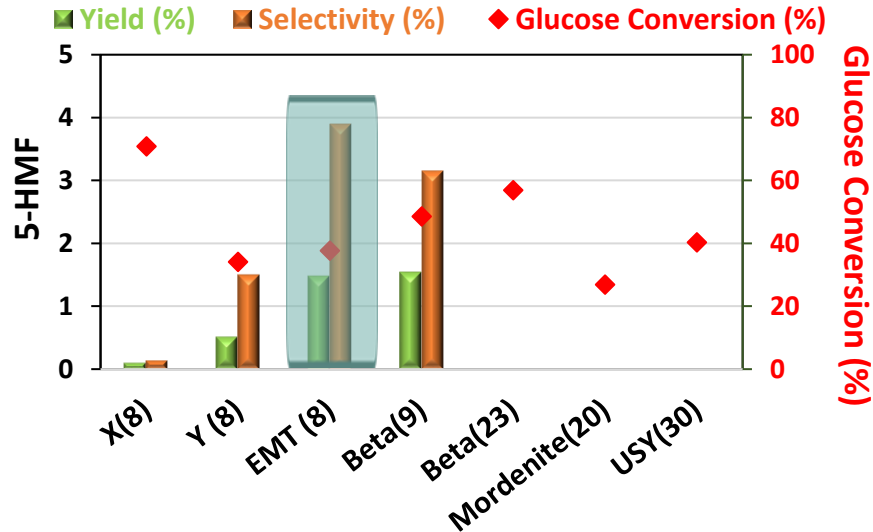
Λόγος feed/catalyst= 1 / 1 (weight)



Προϊόντα αντίδρασης:
Χαρακτηρίστηκαν με
ιοντική χρωματογραφία
(IC) και φασματογράφο
μάζας (GC-MS)

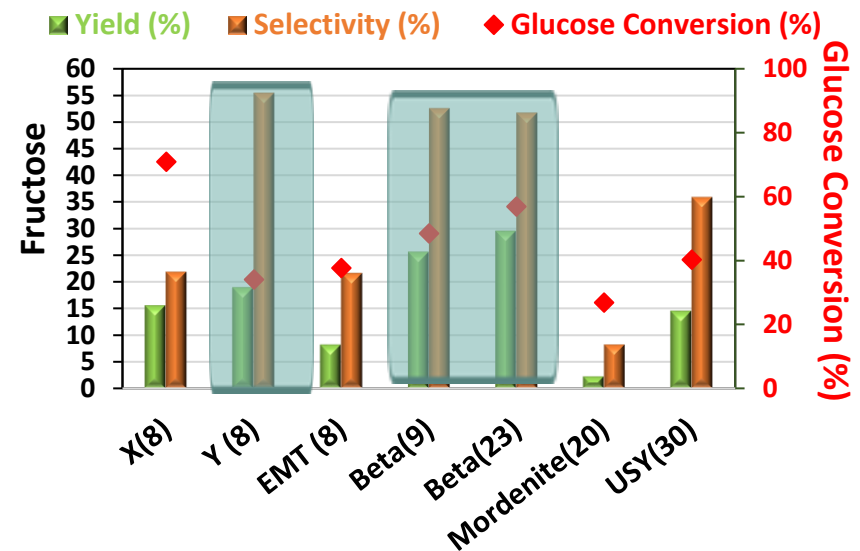


Καταλυτική μετατροπή γλυκόζης σε νερό (1/2)



Όλοι οι ζεόλιθοι ήταν δραστικοί στην αντίδραση φτάνοντας σε ποσοστά μετατροπής της γλυκόζης έως 70%

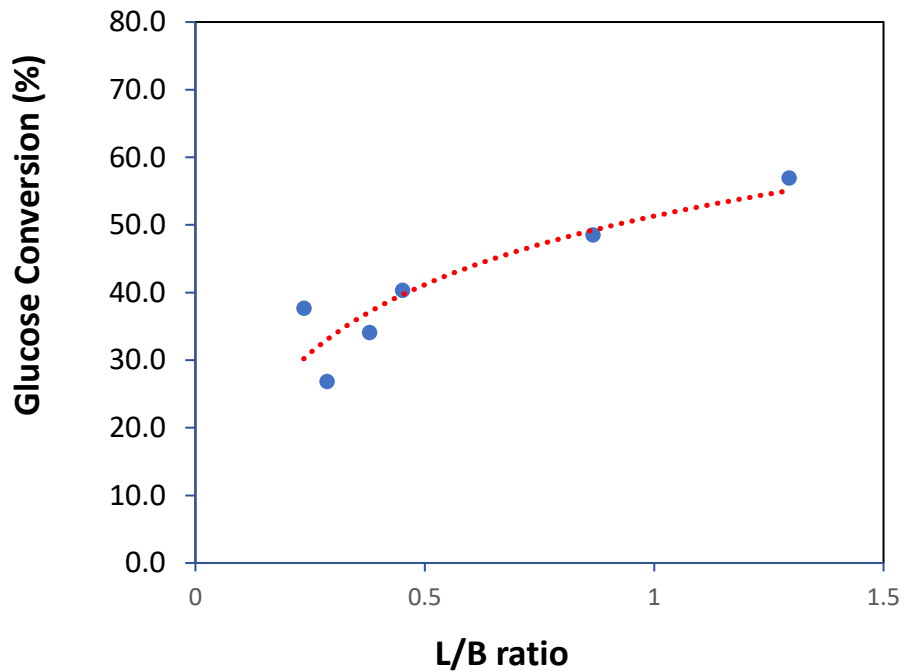
Οι περισσότεροι καταλύτες οδήγησαν σε αντιδράσεις ισομερίωσης προς **σχηματισμό φρουκτόζης** και άλλων προϊόντων (π.χ. μαννόζη) εμφανίζοντας πολύ μικρή εκλεκτικότητα προς την παραγωγή 5-HMF



Η παρουσία μεγάλων ποσοστών Al και Na στον καταλύτη X(3) ευνόησε την **υψηλή μετατροπή γλυκόζης** (70%) οδηγώντας όμως σε **δευτερογενείς αντιδράσεις** προς σχηματισμό άλλων οργανικών οξέων (όπως λεβουλινικό και φορμικό οξύ)

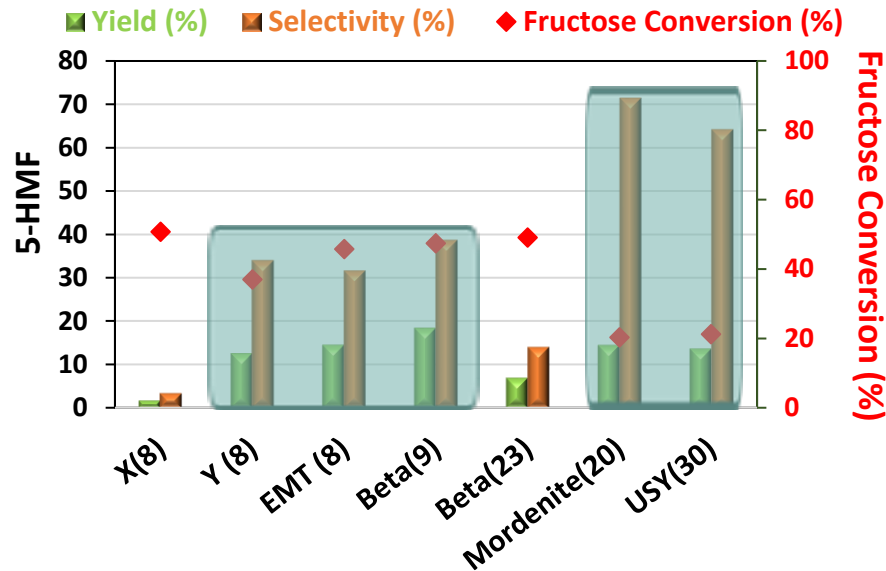
Ο ζεόλιθος **EMT(8)** με το **μεγαλύτερο λόγο B/L (4.2)** εμφάνισε και τη **μεγαλύτερη εκλεκτικότητα προς 5-HMF** (~4%)

Καταλυτική μετατροπή γλυκόζης σε νερό (2/2)



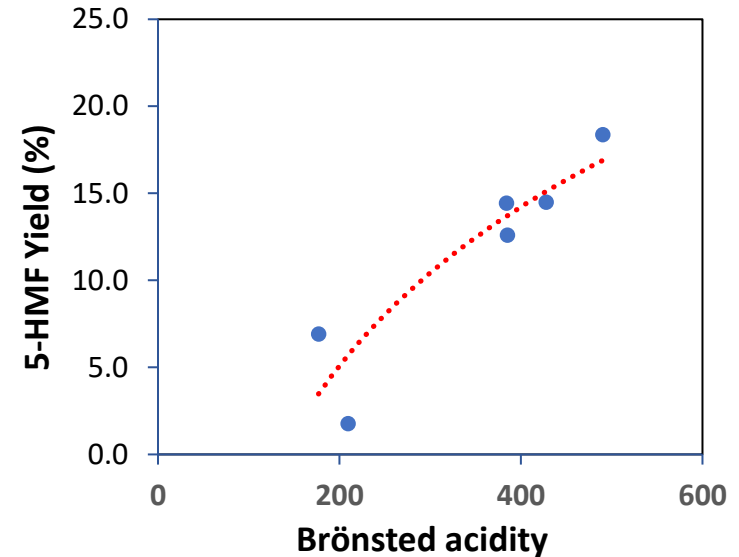
■ Οι ζεόλιθοι τύπου Beta και Υ που είχαν **αυξημένο λόγο L/B** παρουσίασαν μεγαλύτερα ποσοστά μετατροπής της γλυκόζης, γεγονός που επιβεβαιώνει τον μηχανισμό της αρχικής **ισομερίωσης της γλυκόζης σε φρουκτόζη** μέσω των όξινων θέσεων κατά **Lewis**

Καταλυτική μετατροπή φρουκτόζης σε νερό



■ Η χρήση φρουκτόζης αντί για γλυκόζη ως τροφοδοσία ευνόησε τις αντιδράσεις αφυδάτωσης προς σχηματισμό 5-HMF

■ Τη μεγαλύτερη εκλεκτικότητα με 71% σε 5-HMF εμφάνισε ο Mordenite(20) έχοντας όμως χαμηλότερη δραστηριότητα (20% μετατροπή)



■ Σε παρόμοιες τιμές μετατροπής γλυκόζης (~50%), οι βέλτιστοι καταλύτες ήταν οι **Beta(9)** και **EMT(8)** φτάνοντας έως **19% απόδοση σε 5-HMF**

■ Η παραγωγή σε 5-HMF ευνοείται με την **αύξηση του αριθμού των όξινων θέσεων τύπου Brønsted**

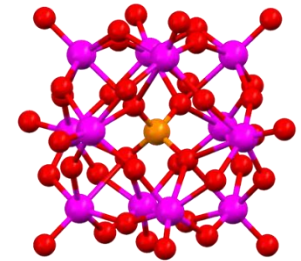
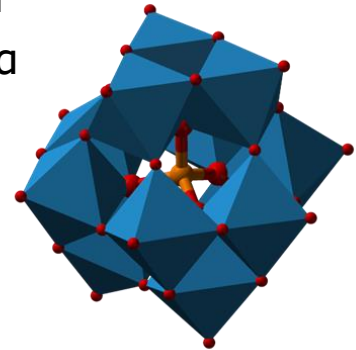
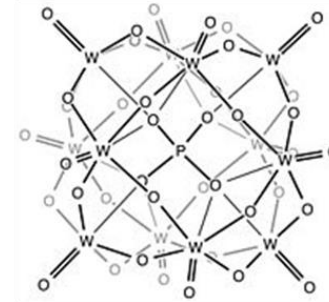
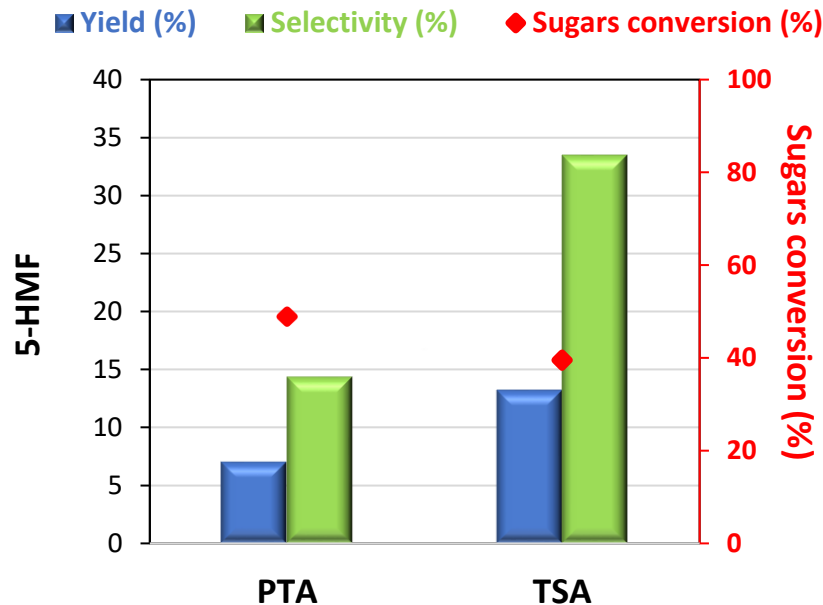
Βέλτιστοι ζεόλιθοι: Y(8), EMT(8), Beta(9), Mordenite(20) και USY(30)

Υποστηριγμένοι ζεόλιθοι με TSA (1/3)

Τα ετεροπολυοξεία (POMs) με δομή τύπου Keggin (όπως το Tungstosilicic acid $H_4[W_{12}SiO_{40}]$ -**TSA** και το Phosphotungstic acid $H_3PW_{12}O_{40}$ -**PTA**) είναι γνωστά για την **υψηλή και ισχυρή Brønsted οξύτητά** τους

Η μεγάλη τους διαλυτότητα όμως δεν τα καθιστά υποψήφια ως ετερογενείς καταλύτες

Συνθήκες: 150°C, 60min / **Τροφοδοσία:** Buffer



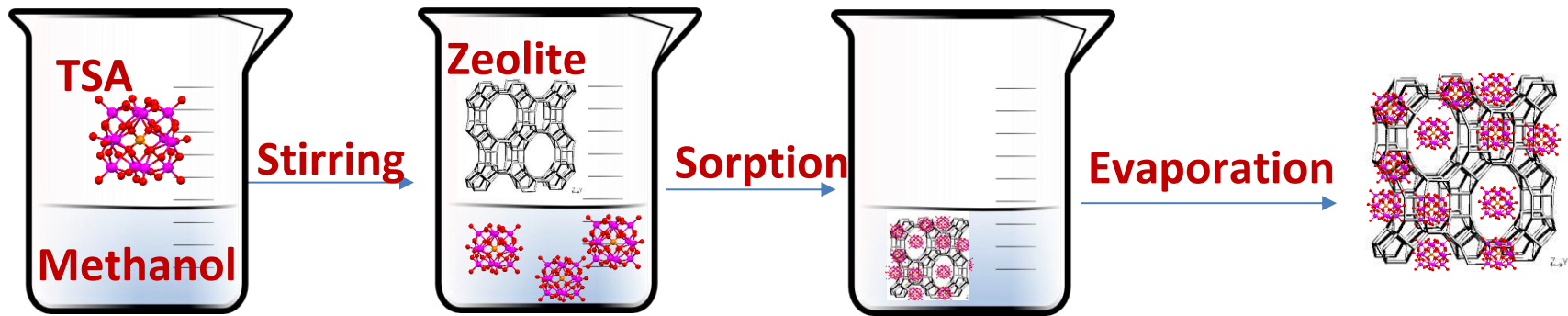
Το TSA σε σχέση με το PTA έδειξε πολύ πιο εκλεκτικό ως προς την παραγωγή προς 5-HMF

Ετερογενής κατάλυση:

Εναπόθεση TSA σε
επιλεγμένους ζεόλιθους

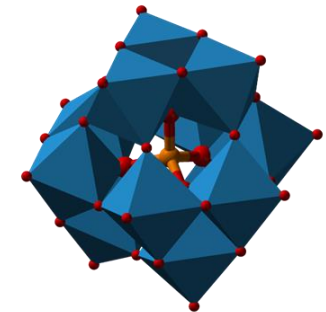
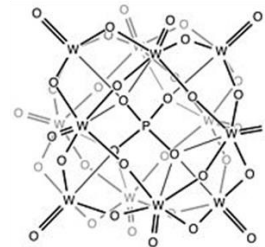
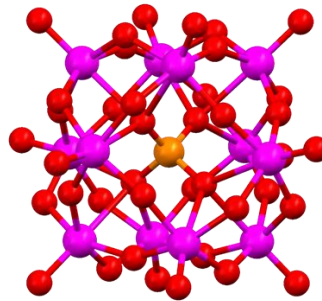
Υποστηριγμένοι ζεόλιθοι με TSA (2/3)

- ▶ Τροποποίηση επιλεγμένων ζεόλιθων με 20% κ.β. TSA με στόχο τη βελτιστοποίηση της οξύτητας κατά Brønsted
- ▶ Μέθοδος ρόφησης-εκρόφησης σε αλκοολικό διάλυμα:



Λίστα 5 τροποποιημένων καταλυτών:

- TSA/Y(8)
- TSA/EMT(8)
- TSA/USY(30)
- TSA/Beta(9)
- TSA/Mordenite(20)



Υποστηριγμένοι ζεόλιθοι με TSA (3/3)

Οξύτητα

Καταλύτης	FTIR pyridine ($\mu\text{mol/g}$)				
	Brönsted	Lewis	Total	B/L	L/B
Y (8)	385	146	531	2.6	0.4
TSA/Y(8)	191	136	327	1.4	0.7
EMT (8)	428	101	529	4.2	0.2
TSA/EMT (8)	303	171	474	1.8	0.6
Beta (9)	490	425	915	1.2	0.9
TSA/Beta (9)	345	202	547	1.7	0.6
Mordenite (20)	441	110	551	4.0	0.2
TSA/Mordenite	330	100	430	3.3	0.3
USY (30)	184	83	267	2.2	0.5
TSA/USY (30)	193	67	260	2.9	0.3

■ Το υψηλό ποσοστό TSA (20 % κ.β.) στην επιφάνεια των ζεολίθων φαίνεται να επικαλύπτει ένα μεγάλο μέρος του μικροπορώδους παρεμποδίζοντας έτσι τις ενεργές όξινες θέσεις

■ Στη μόνη περίπτωση όπου **η τροποποίηση με TSA επέδρασε θετικά** στην οξύτητα ήταν αυτή του **ζεόλιθου USY(30)**, όπου ο αρχικός ζεόλιθος είχε το μικρότερο αριθμό όξινων θέσεων με το χαμηλότερο ποσοστό Al **αυξάνοντας την αναλογία λόγου B/L** από 2.2 σε 2.9

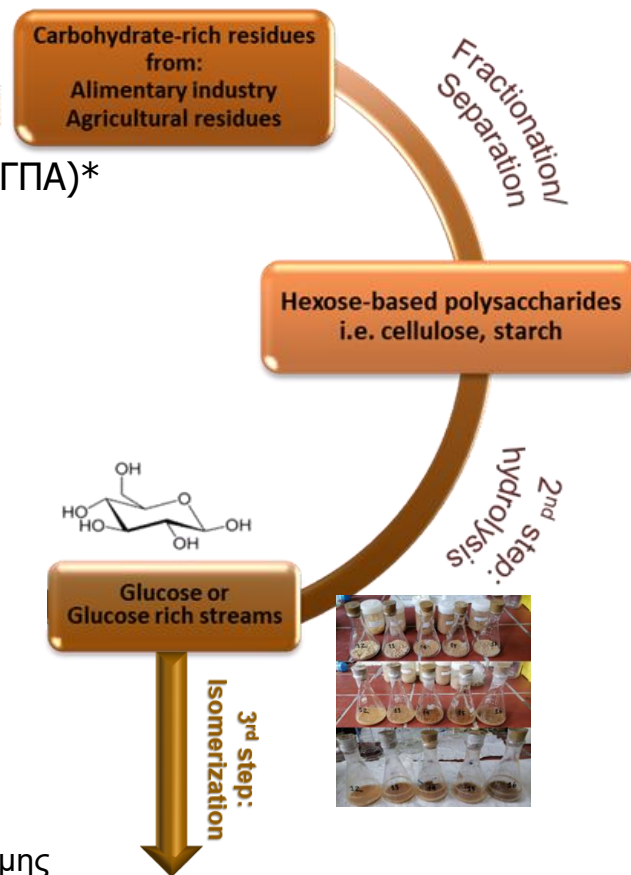
Μετατροπή μίγματος γλυκόζης/ φρουκτόζης (1/5)

Το δείγμα προήλθε έπειτα από καταλυτική κατεργασία 3 σταδίων:

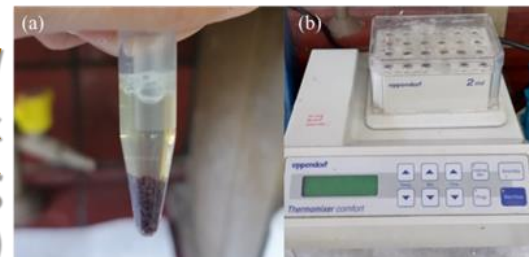
- 1.Οξειδωτική κλασμάτωση βιομάζας (ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ)
- 2.Ενζυμική υδρόλυση πούλπας κυτταρίνης (ΓΠΑ)*
- 3.Ενζυμική ισομερίωση του παραγόμενου ρεύματος πλούσιο σε γλυκόζη (ΓΠΑ)*

Τροφοδοσία	Γλυκόζη	Φρουκτόζη	Κιτρικό οξύ	Διβασικό φωσφορικό νάτριο	Βόρακας
	(%w/v)				
Ενζυμική	0.5	2.1	0.04	0.06	1.99
Buffer	0.5	2.1	0.04	0.06	0.00
Buffer/25B	0.5	2.1	0.04	0.06	0.49
Buffer/30B	0.5	2.1	0.04	0.06	0.66
Buffer/50B	0.5	2.1	0.04	0.06	0.99

*Ανθή Καρναούρη, Εργαστήριο Γενικής & Γεωργικής Μικροβιολογίας, Τμήμα Επιστήμης Φυτικής παραγωγής, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθήνας,



**Μίγμα γλυκόζης/
φρουκτόζης με
προσμίξεις (ανόργανες
ενώσεις και οξέα)**



Μετατροπή μίγματος γλυκόζης/ φρουκτόζης (2/5)

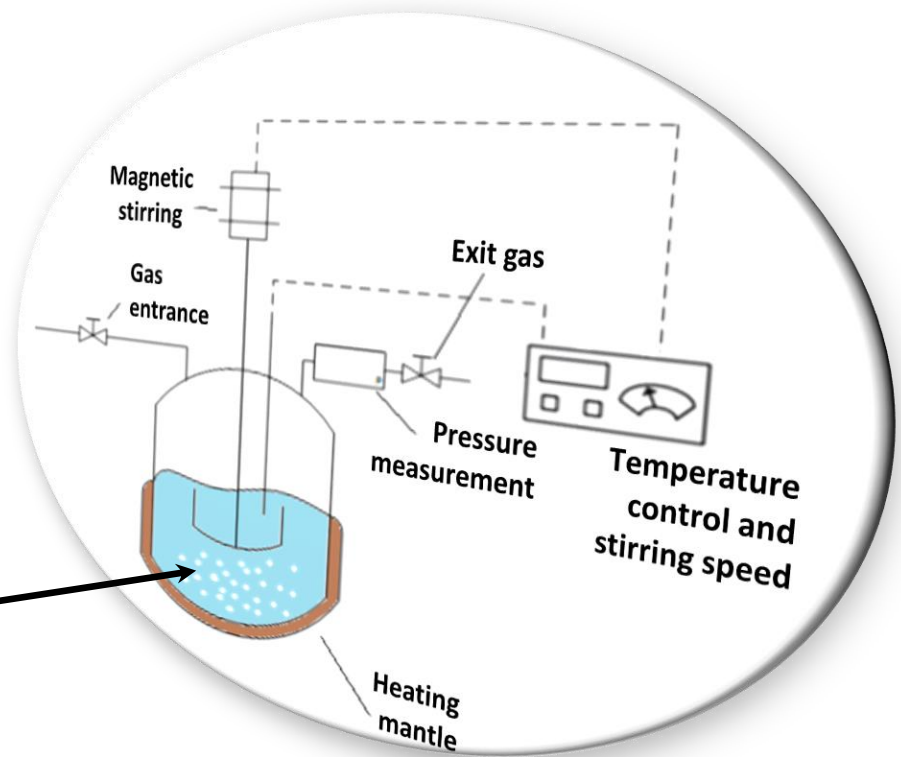
Χρόνος: 60min

Θερμοκρασία: 150°C

Είδος διαλύτη: H₂O

Τροφοδοσία: 2.4%κ.β.

Λόγος φρουκτόζης/γλυκόζης= 4.2



Προϊόντα αντίδρασης:
Χαρακτηρίστηκαν με
ιοντική χρωματογραφία
(IC) και φασματογράφο
μάζας (GC-MS)



Μετατροπή μίγματος γλυκόζης/ φρουκτόζης (3/5)

Επίδραση σύστασης τροφοδοσίας

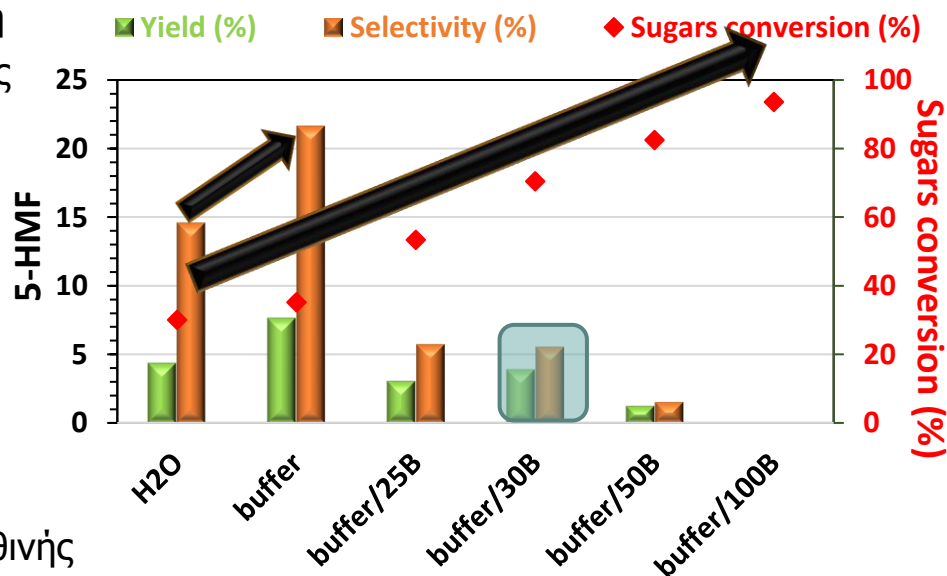
Τροφοδοσία	Γλυκόζη	Φρουκτόζη	Κιτρικό οξύ	Διβασικό φωσφορικό νάτριο	Βόρακας
	(%w/v)				
Ενζυμική	0.5	2.1	0.04	0.06	1.99
Buffer	0.5	2.1	0.04	0.06	0.00
Buffer/25B	0.5	2.1	0.04	0.06	0.49
Buffer/30B	0.5	2.1	0.04	0.06	0.66
Buffer/50B	0.5	2.1	0.04	0.06	0.99

■ Η παρουσία των προσμίξεων **κιτρικού οξέος και φωσφορικού νατρίου** δρουν καταλυτικά στην αντίδραση ιδιαίτερα όσον αφορά στην εκλεκτικότητα προς 5-HMF (buffer)

■ Η προσθήκη του βόρακα μέχρι και 2% στην αρχική τροφοδοσία ευνόησε τη δραστηριότητα της αντίδρασης φτάνοντας έως 94%

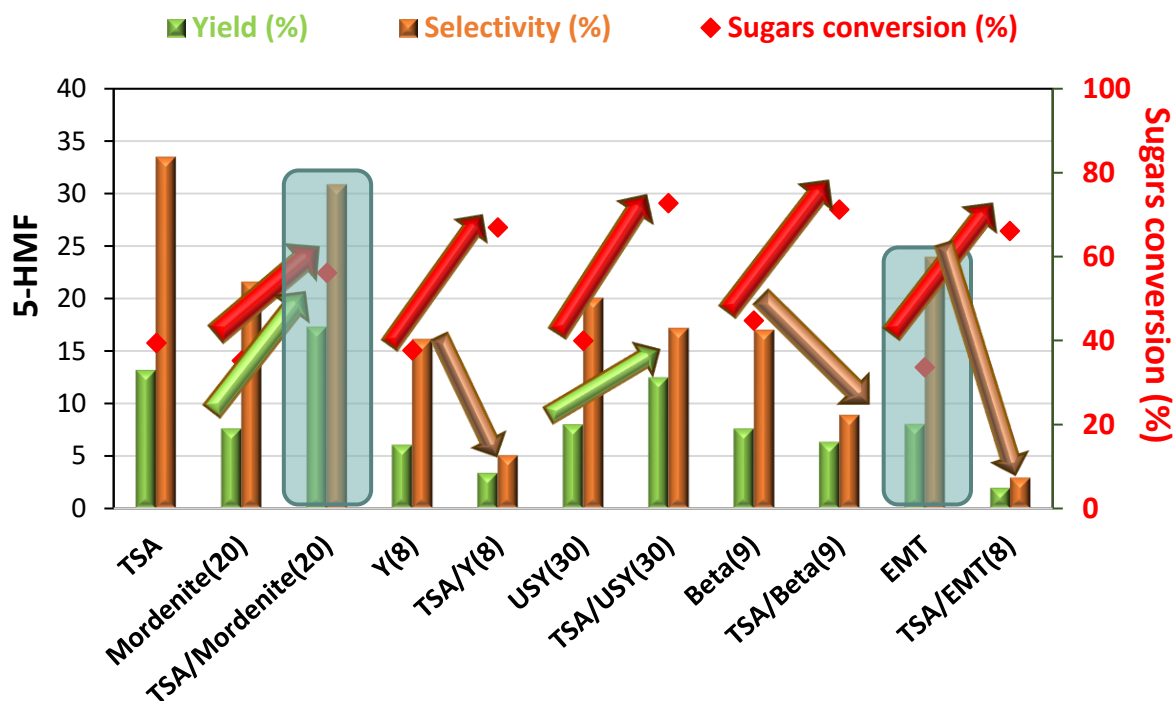
■ Παρόλα αυτά **η παρουσία του βόρακα είχε αρνητική επίδραση στην εκλεκτικότητα προς 5-HMF** υποδηλώνοντας την παρεμπόδιση των εκλεκτών όξινων θέσεων τύπου Brönsted στην επιφάνεια του ζεολίθου από τα σωματίδια του βόρακα

■ Το βέλτιστο ποσοστό παρουσίας βόρακα για την παραγωγή 5-HMF ήταν αυτό με ποσοστό 1/3 της αληθινής



Μετατροπή μίγματος γλυκόζης/ φρουκτόζης (4/5)

Μίγμα γλυκόζης/ φρουκτόζης απουσία βόρακα (buffer)



Μεταξύ των ζεόλιθων, ο βέλτιστος καταλύτης ήταν ο ζεόλιθος EMT με το μεγαλύτερο λόγο όξινων θέσεων B/L φτάνοντας σε εκλεκτικότητα 5-HMF 25%

Σε όλες τις περιπτώσεις, η τροποποίηση με TSA στην επιφάνεια των ζεόλιθων, ευνόησε τη δραστικότητα της αντίδρασης φτάνοντας έως και 73% σε μετατροπή των σακχάρων στη τροφοδοσία

Η εναπόθεση TSA στην επιφάνεια των ζεόλιθων Y(8), EMT(8) και Beta(9) με υψηλή περιεκτικότητα σε Al (8-10% κ.β.) είχε αρνητική επίπτωση στην εκλεκτικότητα προς 5-HMF

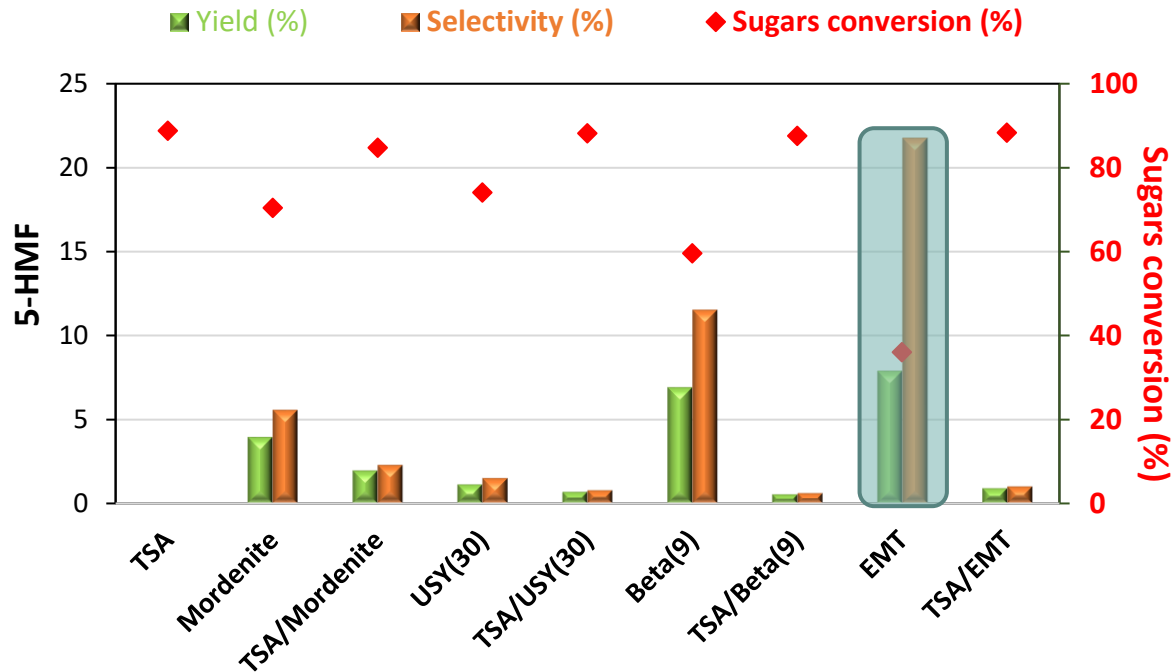
Αντίθετα, η τροποποίηση των ζεόλιθων με χαμηλότερα ποσοστά σε Al (Mordenite(20) και USY(30)) με TSA, επέδρασε θετικά στην καταλυτική επίδοση της αντίδρασης **αυξάνοντας την απόδοση σε 5-HMF**

Βέλτιστος καταλύτης:
TSA/Mordenite(20)

57% μετατροπή σακχάρων και 32% εκλεκτικότητα σε 5-HMF και απόδοση 18%

Μετατροπή μίγματος γλυκόζης/ φρουκτόζης (5/5)

Μίγμα γλυκόζης/ φρουκτόζης με βόρακα (1/3 τροφοδοσίας)



■ Οι περισσότεροι ζεολιθικοί καταλύτες, είτε τροποποιημένοι με TSA είτε όχι, παρόλο που ήταν δραστικοί στην αντίδραση, δεν εμφάνισαν εκλεκτικότητα προς παραγωγή 5-HMF λόγω της παρεμπόδισής τους από τα σωματίδια του βόρακα

■ **Βέλτιστος καταλύτης στη μετατροπή πραγματικής τροφοδοσίας παρουσία βόρακα ήταν ο EMT** με 36% σε μετατροπή των σακχάρων και 22% εκλεκτικότητα προς 5-HMF

- Οι ζεόλιθοι με **υψηλό λόγο L/B** οδήγησαν τη γλυκόζη προς **παραγωγή φρουκτόζης** μέσω **αντιδράσεων ισομερίωσης**
- Οι **βέλτιστοι ζεόλιθοι** στην απευθείας αφυδάτωση φρουκτόζης προς παραγωγή 5-HMF ήταν αυτοί με την **υψηλότερη Brönsted οξύτητα** και επιλέχθηκαν για περαιτέρω μετατροπή τους με TSA και δοκιμή τους με αληθινή τροφοδοσία
- Η παρουσία κιτρικού οξέος και φωσφορικού νατρίου στο μίγμα προερχόμενο από καταλυτική κατεργασία λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας είχαν θετική επίδραση στην καταλυτική επίδοση
- Η τροποποίηση με TSA στους ζεόλιθους με **χαμηλά ποσοστά σε Al** (Mordenite(20) και USY(30)), επέδρασε θετικά στην καταλυτική επίδοση της αντίδρασης φτάνοντας σε **απόδοση HMF 18%** στην περίπτωση του TSA/Mordenite
- Η παρουσία του βόρακα στην πραγματική τροφοδοσία είχε αρνητική επίδραση στην εκλεκτικότητα προς 5-HMF
- Βέλτιστος καταλύτης στη μετατροπή τροφοδοσίας παρουσία βόρακα (1/3 της πραγματικής) ήταν ο **EMT** φτάνοντας σε **απόδοση 5-HMF 9%**



Μελλοντικά βήματα/ Στόχοι

- Αξιολόγηση καταλυτών σε **τροφοδοσία** προερχόμενη από καταλυτικές διεργασίες **απουσία βόρακα** και τροφοδοσίας μειωμένου κατά 1/3 ποσοστού σε βόρακα
- **Βελτιστοποίηση των πειραματικών παραμέτρων** στους καλύτερους καταλύτες TSA/Mordenite(20) και EMT(8) στη μετατροπή της τροφοδοσίας απουσία και παρουσία βόρακα αντίστοιχα
- **Μελέτη επίδρασης του ποσοστού TSA** σε επιλεγμένους ζεόλιθους



3^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Βιοκαυσίμων & Εναλλακτικών Καυσίμων

15 & 16 Μαΐου 2025, Λίμνη Πλαστήρα



CERTH

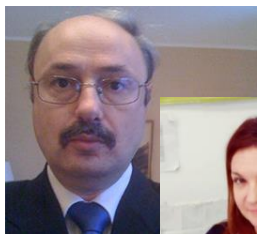
Centre for Research
and Technology Hellas

Δρ. Α. Λάππας

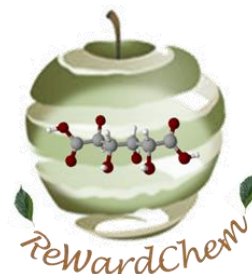
Δρ. Σ. Καρακούλια

Δρ. Σ. Στεφανίδης

Δρ. Α. Μαριανού



Υποψήφια διδάκτορ:
Α.Α. Λιάτσου



Εργαστήριο Γενικής & Γεωργικής
Μικροβιολογίας, Τμήμα Επιστήμης Φυτικής
Παραγωγής, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθήνας

Δρ. Α. Καρναούρη

