



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH

DYSCYPLINA INŻYNIERIA CHEMICZNA

ROZPRAWA DOKTORSKA

*Od sacharydów do prekursorów bioplastików i biopaliw
- efektywne zastosowanie procesów hydrotermicznych
do waloryzacji odpadów przetwórstwa spożywczego*

Autor: Łukasz Edward Korzeniowski

Promotor rozprawy: dr hab. inż. Marek Lewandowski, prof. AGH

Promotor pomocniczy: dr inż. Mariusz Wądrzyk

Praca wykonana: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Technologii Paliw

Kraków, 2025



AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

FIELD OF ENGINEERING AND TECHNICAL SCIENCES

SCIENTIFIC DISCIPLINE OF CHEMICAL ENGINEERING

DOCTORAL THESIS

*From saccharides to precursors of bioplastics and
biofuels - effective application of hydrothermal
processes for the valorization of food processing waste*

Author: Łukasz Edward Korzeniowski

First supervisor: DSc PhD Eng. Marek Lewandowski, Prof. AGH

Assisting supervisor: PhD Eng. Mariusz Wądrzyk

Completed in: AGH University of Krakow, Faculty of Energy and Fuels,
Department of Fuel Technology

Krakow, 2025

Pragnę serdecznie podziękować Profesorowi Markowi Lewandowskiemu oraz Doktorowi Mariuszowi Wądrzykowi za pełnienie roli promotorów niniejszej rozprawy. Dziękuję za okazane wsparcie, inspirujące rozmowy, merytoryczne uwagi, konstruktywną krytykę oraz zaangażowanie w każdy etap realizacji pracy.

Wyrazy wdzięczności należą się także Przemysławowi Maziarce, za nieocenione wsparcie w przygotowaniu publikacji oraz pomoc w realizacji międzynarodowej współpracy badawczej.

Serdeczne podziękowania kieruję również do Marka Platy, za koleżeńskie wsparcie, pomoc przy prowadzeniu badań oraz wzajemną motywację w trakcie równoległej pracy doktorskiej.

Dziękuję Doktorowi Rafałowi Janusowi za cenne wskazówki i konsultacje w zakresie analiz chemicznych.

Szczególne podziękowania kieruję również do Zuzy – za wyrozumiałość, wsparcie oraz motywację.

Na koniec pragnę z całego serca podziękować moim Rodzicom, Dziadkom oraz Siostrze za nieustające wsparcie, cierpliwość, wiarę we mnie oraz obecność na każdym etapie mojej edukacyjnej i życiowej drogi.

Spis treści

Zestawienie oznaczeń i skrótów używanych w tekście	7
1. Wstęp	9
2. Przegląd literatury	11
2.1. Biomasa odpadowa jako alternatywny surowiec dla przemysłu petrochemicznego	11
2.2. Odpady w łańcuchu dostaw żywności: Wyzwania i perspektywy wykorzystania jako surowiec dla biorafinerii	14
2.2.1. Wytwarzanie odpadów w przetwórstwie owoców i warzyw	16
2.3. Charakterystyka i skład biochemiczny odpadów z przetwórstwa owoców i warzyw	19
2.3.1. Wytłoki Jabłkowe	22
2.3.2. Wytłoki Marchewkowe	23
2.3.3. Wytłoki Wiśniowe	23
2.4. Konwersja odpadów z przetwórstwa owoców i warzyw na produkty o wartości dodanej	23
2.4.1. Całościowe zagospodarowanie	24
2.4.2. Ekstrakcja fitochemikaliów i bioaktywnych składników	26
2.4.3. Konwersja polisacharydów: Wydzielanie monosacharydów	28
2.5. Monosacharydy - prekursory związków platformowych	33
2.5.1. Związki platformowe – biopaliwa, biochemikalia i biopolimery	34
2.6. Procesy hydrotermicznej konwersji jako potencjalna ścieżka waloryzacji odpadów z przetwórstwa owoców i warzyw	38
2.6.1. Właściwości wody w warunkach okotokrytycznych	38
2.6.2. Podział procesów hydrotermicznej konwersji	39
2.6.3. Losy sacharydów podczas hydrotermicznej konwersji	41
2.7. Proces hydrolizy hydrotermicznej	44
2.7.1. Temperatura	46
2.7.2. Czas reakcji	47
2.7.3. Ciśnienie i atmosfera reakcyjna	47
2.7.4. Środowisko reakcji - pH	47
2.7.5. Stosunek medium reakcji do surowca	48
2.7.6. Hydroliza hydrotermiczna odpadów rolno-spożywczych	48
2.8. Procesy hydrotermicznej konwersji monosacharydów do związków platformowych	50
2.8.1. Synteza 5-hydroksymetylofurfuralu (5-HMF)	51
2.8.2. Synteza furfuralu	54
2.8.3. Synteza kwasu lewulinowego	56

2.9. Dotychczasowe doświadczenia, wyzwania i perspektywy implementacji procesów hydrotermicznych w ramach biorafinerii.....	58
3. Cele i zakres pracy	61
3.1. Uzasadnienie podjęcia tematu badań	61
3.2. Cele, tezy i innowacyjność pracy	62
3.3. Zakres pracy	64
4. Metodyka i procedury badań	67
4.1. Materiał badawczy	67
4.2. Procedura ekstrakcji sacharydów z wyłoków owocowych i warzywnych.....	68
4.2.1. Ekstrakcja okresowa w skali laboratoryjnej	68
4.2.2. Ekstrakcja ciągła w skali pilotażowej z wykorzystaniem ekstraktora ślimakowego....	70
4.2.3. Ekstrakcja Soxhleta	71
4.3. Procedura hydrolizy hydrotermicznej wyłoków jabłkowych	71
4.4. Procedura hydrotermicznej konwersji roztworów sacharydów	73
4.4.1. Modele kinetyczne reakcji hydrotermicznej konwersji monosacharydów	75
4.5. Procedury analizy surowców i produktów ich konwersji.....	79
4.5.1. Charakterystyka produktów ciekłych.....	79
4.5.2. Charakterystyka surowców i produktów stałych	80
4.6. Założenia i metodologia symulacji procesu w środowisku Aspen Plus	82
5. Wyniki i dyskusja.....	85
5.1. Charakterystyka surowców oraz selekcja materiału do dalszych badań	85
5.2. Dobór parametrów ekstrakcji wyłoków jabłkowych w skali laboratoryjnej	88
5.2.1. Temperatura ekstrakcji.....	88
5.2.2. Środowisko ekstrakcji (pH)	90
5.2.3. Czas ekstrakcji.....	91
5.2.4. Koncentracja suchej biomasy	92
5.3. Dobór parametrów hydrotermicznej hydrolizy wyłoków jabłkowych.....	93
5.3.1. Temperatura hydrolizy hydrotermicznej	93
5.3.2. Środowisko hydrolizy hydrotermicznej (pH)	95
5.3.3. Czas hydrolizy hydrotermicznej	97
5.3.4. Koncentracja suchej biomasy	99
5.4. Sekwencyjne przetwarzanie wyłoków jabłkowych	100
5.4.1. Ciągła ekstrakcja wyłoków jabłkowych w skali pilotażowej	102
5.4.2. Wpływ ekstrakcji na hydrolizę hydrotermiczną	103
5.4.3. Produkty stałe i ich charakterystyka	109

5.4.4. Wpływ ekstrakcji na odzysk sacharydów z wyłoków jabłkowych	113
5.4.5. Wpływ ekstrakcji na powstawanie wtórnych związków węglowych.....	119
5.5. Hydrotermiczna konwersja sacharydów do związków platformowych.....	123
5.5.1. Konwersja modelowych roztworów sacharydów	124
5.5.2. Konwersja rzeczywistych strumieni sacharydów pozyskanych na drodze sekwencyjnego przetwarzania wyłoków jabłkowych.....	141
5.6. Potencjał i integracja procesu konwersji wyłoków jabłkowych do prekursorów biopaliw i biochemikaliów.....	150
6. Podsumowanie i wnioski	159
6.1. Wnioski.....	161
7. Bibliografia.....	164

Zestawienie oznaczeń i skrótów używanych w tekście

1,6-HDO	- 1,6-heksanodiol
5-HMF/5HMF	- 5-hydroksymetylofurfural
A	- prewykładniczy współczynnik Arrheniusa (1/min)
ADF	- włókno kwaśno-detergentowe (z ang. Acid Detergent Fiber)
ADL	- lignina kwaśno-detergentowa (z ang. Acid Detergent Lignin)
aNDF	- włókno obojętno-detergentowe (z ang. Neutral Detergent Fiber) po trawieniu α -amylazą
BTO	- 1,2,4-benzenotriol
C _i	- udział wagowy i-tego związku chemicznego w składzie produktów ciekłych (% wag.)
Ca(OH) ₂	- wodorotlenek wapnia
CaCO ₃	- węglan wapnia
CFP	- ślad węglowy (z ang. Carbon Footprint)
CO ₂	- ditlenek węgla
DMC	- 3,8-dihydroksy-2-metylochromon
DOE	- Departament Energii Stanów Zjednoczonych (z ang. United States Department of Energy)
DP	- stopień polimeryzacji (z ang. Degree of Polymerization)
E100	- czysty etanol paliwowy (z ang. Ethanol 100%)
E _a	- energia aktywacji
E _{ef}	- efektywność ekstrakcji
EIA	- Amerykańska Agencja Informacji Energetycznej (z ang. U.S. Energy Information Administration)
EXT	-oznaczenie frakcji biopolimerów po ekstrakcji kwasowej (np. HemicelulozaEXT)
FAME	- estry metylowe kwasów tłuszczowych (z ang. Fatty Acid Methyl Esters)
FDCA	- kwas 2,5-furanodikarboksylowy
H ₂	- wodór
H ₂ SO ₄	- kwas siarkowy (VI)
HCl	- kwas solny
HCOOH	- kwas metanowy (mrówkowy)
Hydrokarbonizat	- produkt stały powstający w procesach hydrotermicznej konwersji biomasy
k	- stała szybkości reakcji (1/min)
K ₂ CO ₃	- węglan potasu
KBr	- bromek potasu
LCA	- środowiskowa ocena cyklu życia produktu (z ang. life-cycle assessment)
m ₀	- sucha masa surowych wyłoków (g)
m _{BP,0}	- masa biopolimeru w materiale wyjściowym (wysuszonym surowcu) przed rozpoczęciem procesu jego konwersji (g)
m _{BP,x}	- masa biopolimeru w próbce suchej produktów stałych po zakończeniu procesu przetwarzania (g)
m _i	- masa i-tego związku chemicznego zidentyfikowanego w produkcie ciekłym (g)

$m_{i,E}$	- masa i-tego produktu otrzymanego w ekstrakcji w skali pilotażowej (g)
$m_{i,SOX}$	- masa i-tego produktu otrzymanego w ekstrakcji Soxhleeta (g)
M_i	- masa molowa i-tego związku chemicznego (g/mol)
m_u	- masa wyekstrahowana, równa utracie masy suchego surowca podczas jego konwersji (g)
MSWJ	- masa suchych wyłoków jabłkowych
N_2	- azot (cząsteczka azotu)
NREL	- Narodowe Laboratorium Energii Odnawialnej (z ang. The National Renewable Energy Laboratory)
OZE	- odnawialne źródła energii
Partia A	- materiał badawczy: Wyłoki jabłkowe, marchewkowe oraz wiśniowe pozyskane od firmy Tymbark – MWS (Tymbark, Polska) w 2022 roku
Partia B	- materiał badawczy: Wyłoki jabłkowe pozyskane od firmy Brandhard Widemann Bodensee-Kelterei GmbH (Bermatingen, Niemcy) w 2023 roku
PBS	- poli(bursztynianu butylenu) (z ang. polybutylene succinate)
PEF	- poli(furanonian etylenu) (z ang. polyethylene furanoate)
PES	- poli(bursztynianu etylenu) (z ang. polyethylene succinate)
PLA	- polilaktyd; poli(kwas mlekowy) (z ang. polylactic acid)
Q_c	- ciepło spalania (MJ/kg)
R	- stała gazowa = 8,314 (J/mol×K)
RED III	- Trzecia Dyrektywa w Sprawie Energii Odnawialnej (z ang. Renewable Energy Directive III)
SAF	- zrównoważone paliwo lotnicze (z ang. sustainable aviation fuel)
SEM	- skaningowa mikroskopia elektronowa (z ang. scanning electron microscopy)
SP_E	- stała pozostałość po procesie ekstrakcji
SP_E_H	- stała pozostałość po sekwencyjnym procesie łączącym ekstrakcję i hydrolizę hydrotermiczną
SP_H	- stała pozostałość po procesie hydrolizy hydrotermicznej
St. degradacji	- stopień degradacji biopolimerów w biomase podczas jej konwersji
St. molowy	- stosunek molowy
T	- temperatura (K)
TRL	- poziom gotowości technologicznej (z ang. technology readiness level)
UE	- Unia Europejska
U_i	- uzysk i-tego związku chemicznego odniesiony do masy wysuszonego surowca (% wag.)
UNIQUAC	- z ang. Universal Quasi-Chemical – model aktywności termodynamicznej opisujący równowagi fazowe w roztworach ciekłych
X_i	- stężenie i-tego związku chemicznego określone za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (g/l)
$[X_i]$	- stężenie molowe i-tego związku chemicznego (mol/l)
<0,1 ; <0,001	- Wartość odchylenia standardowego wskazująca, że rzeczywista odchyłka była znacznie niższa niż granica zaokrąglenia (0,1; 0,001)

1. Wstęp

Świat stoi obecnie w obliczu poważnych wyzwań związanych ze zmianami klimatu, które są w dużej mierze spowodowane nadmierną emisją dwutlenku węgla (CO₂) do atmosfery oraz intensywną eksploatacją środowiska naturalnego przez człowieka. Coraz częściej obserwowane są skutki globalnego ocieplenia i związane z nimi zmiany klimatyczne. Powodzie, pożary lasów oraz ekstremalne zjawiska pogodowe przestały już być jedynie obrazami z odległych zakątków świata, oglądanymi na ekranach telewizorów, lecz stają się nową rzeczywistością także w Europie. Polska od wielu lat boryka się z coraz poważniejszymi suszami, zwłaszcza w okresie wiosennym i letnim. Z drugiej strony coraz częściej występują gwałtowne powodzie. Wzrost świadomości społeczeństwa na temat przyczyn tych zjawisk skłonił do działań na rzecz ograniczenia emisji gazów cieplarnianych, nie tylko w Polsce, ale przede wszystkim na poziomie międzynarodowym. Podkreśla się, że szczególnie ważne jest zmniejszenie emisji CO₂ w jak najszybszym czasie, aby powstrzymać postępujące skutki zmian klimatycznych. W odpowiedzi na te wyzwania wdrażane są strategie, kładące nacisk na zwiększenie rozwoju technologii związanych z odnawialnym źródłami energii (OZE). Energetyka wiatrowa, słoneczna czy wodna stały się filarami transformacji energetycznej w wielu krajach. Zaletami OZE są niemal nieograniczona dostępność oraz neutralność pod względem emisji dwutlenku węgla. Odnawialne źródła energii pozwalają wytwarzać energię niezbędną do zachowania rozwoju gospodarczego, jednocześnie stanowiąc kluczowe narzędzie w walce ze zmianami klimatu. W ostatnich dekadach nastąpił dynamiczny rozwój technologii bazujących na alternatywnych źródłach energii i możliwości jej magazynowania. Energia pozyskiwana ze źródeł odnawialnych z roku na rok zwiększa swój udział w światowym miksie energetycznym, stopniowo wypierając paliwa kopalne.

Mimo wielu pozytywnych aspektów upowszechniania OZE, jednym z najtrudniejszych obszarów ograniczania emisji CO₂ pozostaje dekarbonizacja transportu oraz przemysłu chemicznego, opartych głównie na eksploatacji produktów przerobu ropy naftowej. Coraz częściej, szczególnie w Europie, wspomina się o koncepcji biogospodarki opartej na wykorzystywaniu surowców odnawialnych. Trzeba pamiętać, że z surowców kopalnych i produktów ich przetworzenia pozyskuje się nie tylko paliwa dla sektora transportu czy generowania energii elektrycznej i ciepłej, ale również szereg produktów codziennego użytku jak plastiki, kosmetyki, farby, lakiery, rozpuszczalniki oraz wiele innych. W tym kontekście szczególnego znaczenia nabierają nie tylko paliwa, ale również chemikalia pochodzące z biomasy. Biomasa, ze względu na swój neutralny cykl węglowy postrzegana jest obecnie jako surowiec do ekologicznej produkcji związków pośrednich czyli związków platformowych. Spośród najmocniej rozwijanych sposobów wykorzystania biomasy największe znaczenie przypisuje się produkcji biopaliw ciekłych, które pozwalają ograniczyć emisję CO₂ w transporcie bez konieczności gruntownej przebudowy infrastruktury paliwowej oraz znaczących zmian w konstrukcji pojazdów. W tym kierunku Unia Europejska (UE) zwiększa wymagania dotyczące udziału energii odnawialnej w transporcie. Najnowsza dyrektywa RED III (z ang. Renewable Energy Directive III) kładzie nacisk na wykorzystanie zaawansowanych

biopaliw pochodzących z odpadów i innych surowców nieżywnościowych. Niestety, w przypadku przemysłu chemicznego zmiany postępują wolniej. Obecnie nie istnieje odrębna dyrektywa UE poświęcona wyłącznie biochemikaliom, która miałaby charakter analogiczny do RED III w kontekście wykorzystania biomasy do produkcji biopaliw. Produkcja wielu chemikaliów i polimerów nadal w dużej mierze opiera się na surowcach petrochemicznych. Zaostrzające się regulacje środowiskowe, systemy opłat za emisję oraz strategie dążenia do neutralności klimatycznej zmuszają branżę petrochemiczną do poszukiwania nowych rozwiązań i innowacji. Biochemikalia, czyli związki chemiczne wytwarzane z biomasy i przeznaczone do zastosowań przemysłowych, dopiero zaczynają konkurować na rynku z konwencjonalnymi petrochemikaliami. Mimo, że istnieją już m.in. komercyjne biopochodne tworzywa sztuczne (np. polilaktyd), ich skala produkcji wciąż jest nieznacząca. Rozwój w technologiach produkcji biochemikaliów napotyka wyzwania związane z konkurencyjnością cenową, wydajnością procesów oraz potrzebą poszukiwania nowych zrównoważonych surowców do ich produkcji. Wydaje się, że przyszłość sektora chemicznego, dotychczas opierającego się na petrochemikaliami, będzie musiała dostosować się do nowych norm i przejścia na surowce odnawialne. W szczególności pojawia się perspektywa wykorzystania i przekształcania strumieni odpadów w wartościowe związki chemiczne. To jedna z potencjalnych ścieżek prowadzących do zrównoważonego przemysłu chemicznego i petrochemicznego. Takie podejście pozwala połączyć aspekty ochrony środowiska, efektywnej gospodarki surowcami oraz rozwój innowacyjnych technologii.

2. Przegląd literatury

2.1. Biomasa odpadowa jako alternatywny surowiec dla przemysłu petrochemicznego

Pod koniec 2023 r. na świecie działało 825 rafinerii ropy naftowej [1]. Tradycyjne rafinerie są głównym źródłem paliw, ale także chemikaliów niezbędnych do codziennego funkcjonowania cywilizacji. Dzisiejsze rafinerie i powiązane z nią kompleksy petrochemiczne produkują niemal wszystkie paliwa transportowe, a także niezbędne chemikalia do produkcji tworzyw sztucznych, żywic i włókien. Pomimo, że jedynie około 4% ropy naftowej na całym świecie jest wykorzystywane do produkcji chemikaliów i polimerów, to większość produktów z tworzyw sztucznych używanych na co dzień ma swój początek w rafineriach i zakładach petrochemicznych [2]. Zasoby ropy naftowej na ziemi są ograniczone, a jej nieustanne przetwarzanie na paliwa i chemikalia przyczynia się do emisji gazów cieplarnianych i degradacji środowiska. Podczas przeróbki ropy tylko część zawartego w niej węgla zostaje uwolniona do atmosfery w postaci ditlenku węgla [3]. Jednak użytkowanie konwencjonalnych produktów powstałych w rafineriach odpowiada za znaczną emisję CO₂, pochodzącego ze spalania węglowodorów, które przez miliony lat były uwięzione w złożach ropy naftowej. Paliwa, stanowiące główne produkty rafinerii, są spalane w m.in. silnikach tłokowych. W rezultacie za około 25% całej emisji ditlenku węgla w Unii Europejskiej odpowiedzialny jest sektor transportu, gdzie ponad połowa emisji generowana jest przez samochody osobowe [4].

Negatywny wpływ na środowisko naturalne wywołują również tworzywa sztuczne wytwarzane z ropy naftowej. W 2019 roku około 22 milionów ton plastiku trafiło do gleb, rzek i oceanów [5]. Szacunkowo z kolei łącznie produkcja, przetwarzanie i utylizacja tworzyw sztucznych wygenerowała w 2019 roku 3,4% globalnej emisji gazów cieplarnianych [5]. Pomimo wdrożonych działań mających na celu ograniczenie przedostawania się plastiku do środowiska, szacuje się, że do 2060 roku obecność tworzyw sztucznych w biosferze wzrośnie dwukrotnie [5]. W związku z powyższym największym wyzwaniem, przed jakim stoją współczesne rafinerie i przemysł petrochemiczny, jest znalezienie alternatywnych surowców do produkcji ekologicznych substytutów energii i chemikaliów. Szczególnie pożądane są produkty, których użytkowanie nie przyczynia się do zwiększania zawartości gazów cieplarnianych w atmosferze, a produkty ich przetwarzania będą biodegradowalne i przyjazne dla środowiska. Postuluje się, że w przyszłości ropa naftowa przetwarzana w rafineriach może zostać zastąpiona przez [3]:

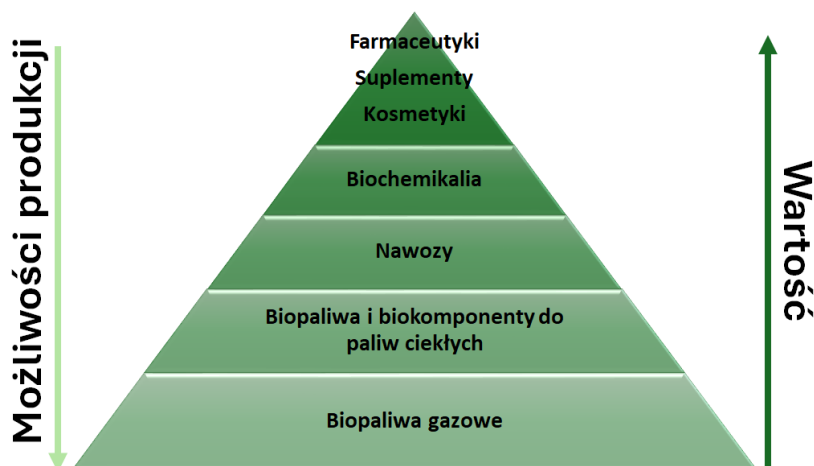
- Ditlenek węgla (CO₂) wychwytywany i wykorzystywany jako źródła węgla do produkcji syntetycznych węglowodorów.
- Zielony wodór (H₂) produkowany na drodze elektrolizy wody przy wykorzystaniu energii odnawialnej.
- Polimery pochodzące z recyklingu odpadów z tworzyw sztucznych.
- **Biomasę odpadową pochodzącą z sektorów rolniczego, spożywczego i akwakultury oraz gospodarki leśnej.**

Odnawialne źródła energii, postępująca elektryfikacja transportu oraz coraz większe zainteresowanie wykorzystaniem „zielonego” wodoru może prowadzić do zmniejszenia zapotrzebowania na konwencjonalne paliwa ciekłe i pozwolić na odejście od surowców kopalnych. Taki scenariusz drastycznie zwiększy zapotrzebowanie na biochemikalia stanowiące substytut dla związków chemicznych wytwarzanych z ropy naftowej. W porównaniu z innymi alternatywnymi surowcami dla ropy naftowej, biomasa pochodzenia roślinnego stanowi szczególnie interesującą opcję do produkcji chemikaliów ze względu na swój skład. Obecnie wytwarzanie niektórych petrochemikaliów opiera się na wprowadzaniu tlenowych grup funkcyjnych do węglowodorów poprzez ich utlenianie [6]. Biopolimery budujące biomasę, oprócz węgla i wodoru, zawierają także tlen i azot. Dzięki temu biomasa jest atrakcyjnym surowcem do produkcji chemikaliów z tlenowymi i azotowymi grupami funkcyjnymi. Takie rozwiązanie wydaje się korzystniejsze niż wtórne utlenianie tradycyjnych lub alternatywnych surowców węglowodorowych, takich jak ropa naftowa, odpadowe tworzywa sztuczne czy węglowodory syntetyczne.

Biomasa odpadowa może również pozostać głównym źródłem biokomponentów do produkcji paliw specjalnego zastosowania. Przykładem są zrównoważone paliwa lotnicze (SAF, z ang. Sustainable Aviation Fuel), które produkuje się m.in. z odpadów pochodzenia spożywczego np. zużytego oleju posmażalniczego lub odpadów celulozowych [7].

Aktualnie na świecie funkcjonują już komercyjne instalacje produkujące biopochodne alternatywy dla paliw ciekłych. Na przykład przetwarzanie biomasy lignocelulozowej (np. słomy) w bio-etanol (II generacji) czy instalację produkującą estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME, z ang. Fatty Acid Methyl Esters) jako zamiennik dla oleju napędowego [8]. Jednak wraz z potrzebą odejścia od paliw kopalnych niezbędne jest zwiększenie portfolio bioproduktów, szczególnie takich, które stanowią alternatywę dla ropy naftowej w wytwarzaniu polimerów oraz chemikaliów. Procesy konwersji odpadów rolno-spożywczych wyłącznie do prostych bioproduktów takich jak biopaliwa gazowe oraz płynne nie prowadzą do optymalnego wykorzystania biomasy odpadowej. Tym samym instalacje produkujące takie produkty nie stanowią konkurencji dla nadal względnie tanich paliw wytwarzanych z surowców kopalnych. Zamiast tego wymagane jest kaskadowe podejście, aby maksymalizować korzyści z wykorzystania biomasy w całym łańcuchu wartości [9]. Na rysunku 2.1. przedstawiono schematycznie wartość i możliwości produkcji różnych produktów z biomasy odpadowej. Kluczowe znaczenie mają prace badawczo-rozwojowe nad optymalizacją istniejących procesów konwersji biomasy, szczególnie tej pochodzącej z odpadów. Dodatkowo, ważne jest także opracowanie ścieżek umożliwiających pełne zagospodarowanie wszystkich składników, co pozwala kompleksowo przekształcać biomasę w produkty o wysokiej wartości jednostkowej, takie jak chemikalia, biopolimery czy farmaceutyki. Zmniejszony popyt na przetwarzanie ropy naftowej na paliwa ciekłe oraz idące za tym rosnące zapotrzebowanie na biochemikalia toruje drogę dynamicznemu rozwojowi biorafinacji – innowacyjnej dziedziny zajmującej się konwersją biomasy w różnorodne bioprodukty [9]. Skala produkcji petrochemikaliów jest niewielka w porównaniu ze skalą produkcji paliw, co związane jest z mniejszym zapotrzebowaniem masowym na te produkt [6]. Dlatego biomasa pochodząca

wyłącznie z odpadów mogłaby w znaczącym stopniu zaspokoić potrzeby przemysłu petrochemicznego bez zwiększania produkcji upraw roślin przemysłowych, które konkurują z produkcją żywności [10].



Rys. 2.1. Schematyczne przedstawienie wartości i możliwości produkcji różnych form bioenergii i bioproduktów z biomasy (opracowanie własne)

Tradycyjne rafinerie koncentrują się głównie na produkcji paliw, podczas gdy petrochemikalia są traktowane jako produkty dodatkowe [11]. Jednak, jak wspomniano wcześniej, w niedalekiej przyszłości trend ten może się zmienić, przesuwając priorytety w kierunku produkcji chemikaliów. Taki scenariusz sprzyjałby rozwojowi nowych typów zakładów przemysłowych tzw. biorafinerii, stanowiących alternatywę dla konwencjonalnych kompleksów petrochemicznych. Oczekuje się także, że udział biomasy odpadowej oraz odpadowych tworzyw sztucznych jako surowców wsadowych w istniejących rafineriach będzie stopniowo wzrastać [2]. Biomasa może służyć nie tylko jako alternatywa dla petrochemikaliów i paliw wykorzystywanych obecnie w różnych branżach, ale także jako źródło produktów, które nie są wytwarzane w dzisiejszych rafineriach. Należą do nich m.in. białka, witaminy, polifenole, suplementy diety czy bionawozy [12]. Tak zróżnicowana ilość produktów otrzymanych w biorafineriach może stanowić siłę napędową do rozwoju przemysłu chemicznego i biotechnologicznego opartych na zasadach gospodarki o obiegu zamkniętym.

Jednym z głównych wyzwań związanych z wykorzystaniem biomasy jest jej rozproszenie w różnych lokalizacjach i uzależnione od pór roku oraz warunków atmosferycznych fluktuacje dostępności. To wyzwanie może zostać rozwiązane poprzez strategiczną lokalizację instalacji przetwarzających biomasę w pobliżu zakładów wytwarzających odpady organiczne, co pozwoli na efektywne wykorzystanie dostępnych surowców. Rafinerie przyszłości, w których wykorzystywana będzie biomasa, prawdopodobnie przybiorą formę [13]:

- **Dużych zakładów opartych na istniejącej infrastrukturze.** Takie zakłady będą łączyć wykorzystanie biomasy, odpadowych tworzyw sztucznych, wychwyconego ditlenku węgla i zielonego wodoru oraz konwencjonalnych surowców (np. gaz ziemny, ropa naftowa) do produkcji paliw, chemikaliów i tworzyw sztucznych na większą skalę.

W tego typu rafineriach docelowo będzie się dążyć do całkowitego odejścia od paliw kopalnych w strumieniu surowców wsadowych.

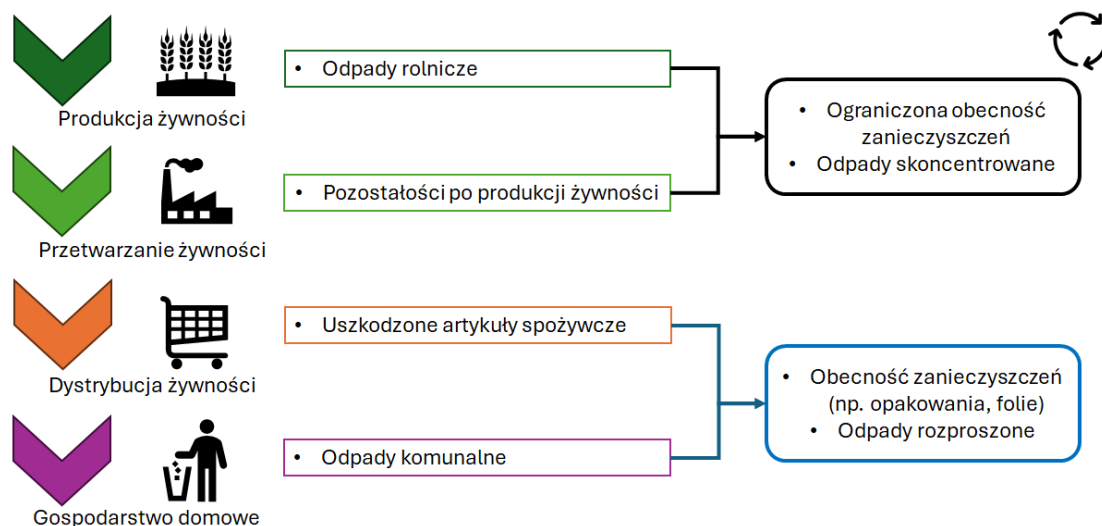
- **Dużych biorafinerii na poziomie regionalnym**, zrzeszającą lokalnych rolników, producentów żywności oraz przemysł drzewny. W tych biorafineriach odpady w postaci biomasy będą przerabiane na biochemikalia, bioenergię (np. biometan, biowodór), nawozy i inne bioprodukty wykorzystywane w miejscowych zakładach wytwórczych, spożywczych lub farmaceutycznych.
- **Małych biorafinerii stanowiących integralną część gospodarstwa rolnego**. W tego typu biorafineriach rolnicy będą mogli samodzielnie wytwarzać bioenergię (np. biogaz) oraz podstawowe nawozy czy chemikalia, przeznaczone do zasilania procesów produkcji plonów rolnych i innych potrzeb w obrębie własnego gospodarstwa.

2.2. Odpady w łańcuchu dostaw żywności: Wyzwania i perspektywy wykorzystania jako surowiec dla biorafinerii

W 2022 roku liczba ludzi żyjących na ziemi przekroczyła 8 miliardów [1]. Tak ogromna i stale rosnąca populacja ludzi staje się wyzwaniem dla zaspokojenia ich potrzeb żywnościowych bez generowania nadwyżek i strat żywności. Według szacunków, każdego roku około 1,4 miliarda hektarów żyznej ziemi jest wykorzystywane do produkcji 1,3 miliarda ton żywności, która ostatecznie zostaje zmarnowana lub utracona [14]. Gdyby ten sam areal przeznaczyć na uprawę rzepaku, przy założeniu średniego uzysku około 1000 litrów estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME, z ang. *Fatty Acid Methyl Esters*) z jednego hektara, mógłby on potencjalnie dostarczyć aż 1,4 biliona litrów biopaliwa do silników wysokoprężnych [15]. Zgodnie z danymi U.S. Energy Information Administration (EIA), taka ilość biopaliwa mogłaby pokryć znaczną większość światowego zapotrzebowania na olej napędowy w 2022 roku [16]. Pomimo że realizacja takiego scenariusza jest niemożliwa ze względu na liczne bariery technologiczne, logistyczne, różną jakość gleb oraz negatywny wpływ na bioróżnorodność środowiska, przykład ten obrazuje skalę problemu marnotrawienia żywności. Potencjał odpadów spożywczych jako ogromnej ilości biomasy odpadowej, mógłby z kolei zostać wykorzystany do produkcji szeregu bioproduktów. Konwersja odpadów żywnościowych może prowadzić do wytworzenia nie tylko biopaliw, ale także wielu cennych związków chemicznych. Ze względu na znacznie mniejszą skalę produkcji chemikaliów w porównaniu do paliw, alternatywne biochemikalia mają realny potencjał, by w przyszłości zaspokoić istotną część potrzeb przemysłu chemicznego, który obecnie opiera się na surowcach kopalnych. W związku z powyższym rozwijanie technologii bazujących na zrównoważonym wykorzystaniu odpadów żywnościowych do wytwarzania nowych produktów wpisuje się w hierarchię postępowania z odpadami opisaną w dyrektywie 2008/98/WE Parlamentu Europejskiego.

Rysunek 2.2 przedstawia łańcuch dostaw żywności oraz przykłady odpadów powstających w poszczególnych jego fazach [17], [18]. Straty żywności rozpoczynają się już na etapie jej produkcji w gospodarstwie rolnym. Zarówno uprawa roślin, jak i hodowla zwierząt generują

odpady organiczne, takie jak płody rolne niespełniające norm jakościowych, słomę czy obornik. W procesach przetwórczych płodów rolnych powstają resztki, m.in. wytloki, wysłodki, młóto i osady. Znaczące straty występują również w dystrybucji (np. z powodu uszkodzeń produktów spożywczych) oraz w gospodarstwach domowych, gdzie marnotrawstwo wynika z błędnej oceny potrzeb żywieniowych.

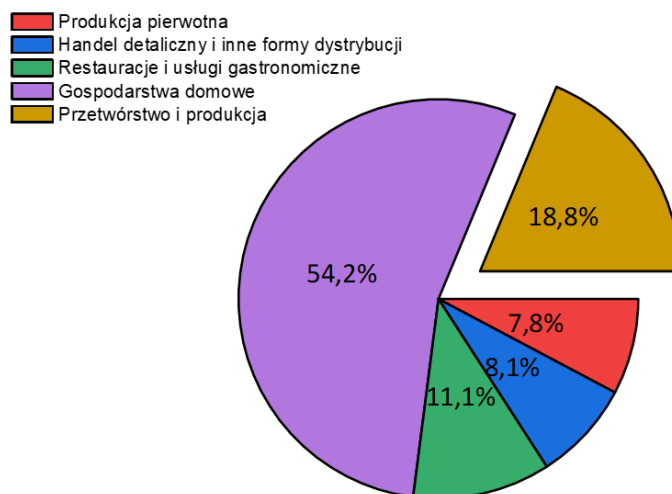


Rys. 2.2. Łańcuch dostaw żywności z przykładami odpadów wygenerowanych na każdym etapie (opracowanie własne)

Wytwarzanie i racjonalna utylizacja odpadów żywnościowych to ciągle wzrastający i krytyczny problem obserwowany na całym świecie. Chociaż niektóre mokre pozostałości z przemysłu spożywczego mogą być wykorzystywane do produkcji pasz dla zwierząt, służyć jako substrat do wytwarzania biogazu lub być kompostowane, to wciąż znaczna ich część jest utylizowana w sposób nieprzyjazny dla środowiska [19]. Odpady żywnościowe mogą stanowić nawet 22% odpadów składowanych oraz 24% odpadów komunalnych poddawanych spalaniu na świecie [20]. Każdy z odpadów powstających w łańcuchu dostaw żywności, jeśli nie zostanie odpowiednio zagospodarowany, wywiera negatywny wpływ na środowisko. Odpady spożywcze stanowią wysoce niestabilną frakcję organiczną, która w wyniku niewłaściwych praktyk utylizacyjnych może prowadzić do:

- Niekontrolowanego rozkładu materii organicznej podczas składowania odpadów spożywczych. Proces ten skutkuje emisją gazów cieplarnianych do atmosfery (m.in. ditlenku węgla, metanu) oraz powstawaniem odcieków, które mogą zanieczyszczać wody gruntowe.
- Nieefektywnego spalania odpadów o wysokiej zawartości wody. Proces ten zwiększa emisję ditlenku węgla i prowadzi do dodatkowego obciążenia środowiska.
- Namnażania się mikroorganizmów szkodliwych dla ludzi i zwierząt, czemu towarzyszy jednocześnie generowanie nieprzyjemnych zapachów i zagrożenie epidemiologiczne [20], [21].

Na rysunku 2.3 przedstawiono procent zidentyfikowanych odpadów żywnościowych generowanych w Unii Europejskiej według poszczególnych etapów jej wytwarzania i konsumpcji. W 2022 roku spośród 59,2 mln ton odpadów żywnościowych w Unii Europejskiej ponad połowa (54,2%) pochodzi z gospodarstw domowych [22]. Na drugim miejscu pod względem ilości generowanych odpadów w łańcuchu żywnościowym znajduje się przetwórstwo produktów rolnych oraz produkcja artykułów spożywczych (18,8%).



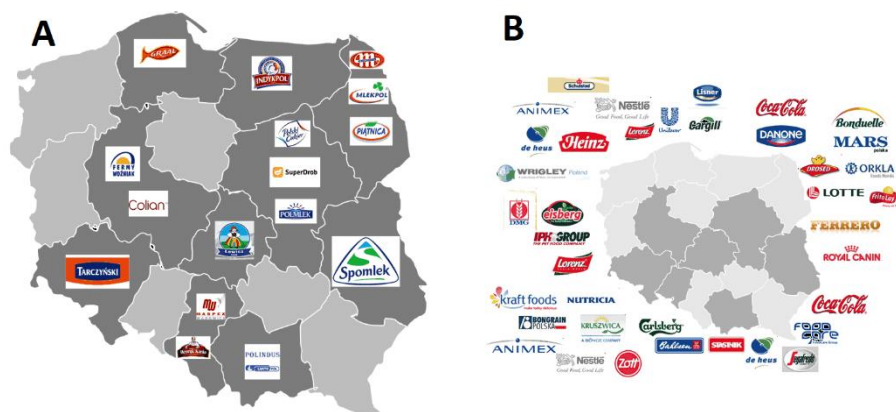
Rys. 2.3. Marnotrawstwo żywności według działalności sektorów [22]

Chociaż odpady żywnościowe pochodzące z gospodarstw domowych stanowią największy udział w ogólnej ilości odpadów żywnościowych, to jednak trzeba zaznaczyć, że ich zrównoważone wykorzystanie stanowi największe wyzwanie. Ze względu na znaczące rozproszenie oraz wysokie zanieczyszczenie innymi składnikami, takimi jak tworzywa sztuczne, szkło czy metale, odpady te stanowią trudne wyzwanie technologiczne w przypadku przetwarzania na wysoko wartościowe bioprodukty. Aby umożliwić ich efektywne zagospodarowanie, konieczna jest wstępna segregacja, która znacząco zwiększa zarówno złożoność technologii, jak i w konsekwencji koszty przetwarzania surowca [21]. Z kolei odpady powstające na etapach produkcji i przetwarzania żywności w gospodarstwach rolnych oraz zakładach produkujących są znacznie bardziej skoncentrowane i pozbawione większości wymienionych wcześniej zanieczyszczeń. Ponadto wytwarzanie i przetwarzanie żywności wiąże się z dużymi gospodarstwami bądź zakładami przetwórczymi, które mogłyby zostać zintegrowane z instalacjami biorafinacji, co stwarza większy potencjał wdrożenia ich jako realnego surowca do produkcji bioproduktów.

2.2.1. Wytwarzanie odpadów w przetwórstwie owoców i warzyw

Sektor przetwórstwa spożywczego jest jedną z najważniejszych i najszybciej rosnących gałęzi polskiej gospodarki. Zgodnie z danymi Polskiej Agencji Inwestycji i Handlu, wartość

produkcji sprzedanej sektora spożywczego w Polsce w 2020 roku wyniosła 53 mld euro i została wygenerowana przez 1274 zakłady produkcyjne. Na rysunku 2.4 przedstawiono główne firmy w sektorze spożywczym w Polsce, z podziałem na kapitał polski, jak i zagraniczny [23].

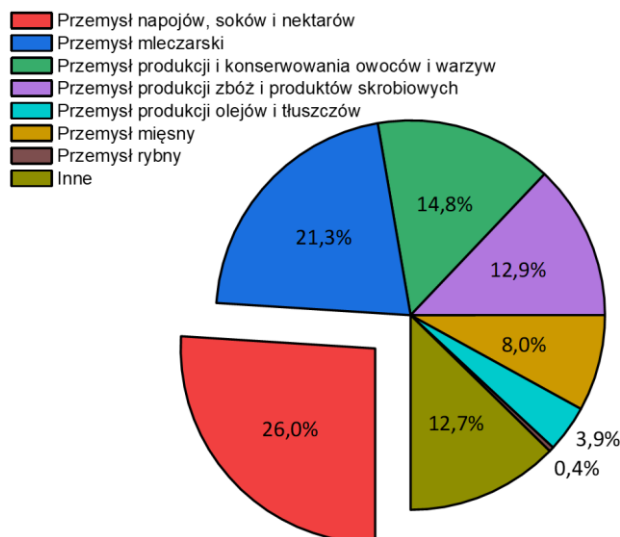


Rys. 2.4. Firmy zlokalizowane na terenie polski w sektorze spożywczym w 2020 roku (A – polskie, B – zagraniczne) [23]

Na szczególną uwagę zasługuje sektor produkcji i przetwarzania owoców i warzyw, w którym Polska, jako wiodący producent w Europie, zajmuje czołowe miejsce pod względem upraw takich jak jabłka, owoce jagodowe czy marchewki [24]. W 2022 roku prawie jedna trzecia (około 32%) sadów jabłoniowych w UE znajdowała się w Polsce, co skutkowało produkcją niemal 4,3 mln ton jabłek [25]. Produkcja świeżych wiśni w UE w 2022 wyniosła 827 tys. ton, podczas gdy sama Polska wytworzyła 184 tys. ton [26]. W 2022 roku w Polsce wyprodukowano również około 620 tys. ton marchwi, co stanowiło około 14% produkcji w UE [27]. Wysoka produkcja owoców i warzyw znajduje odzwierciedlenie w statystykach obrazujących produkcję różnego rodzaju artykułów ich przetwórstwa. Około 65% owoców produkowanych w kraju przetwarzanych jest na artykuły spożywcze, w tym głównie na napoje, soki i nektary [28]. Polska jest jednym z największych producentów zagęszczonego soku jabłkowego na świecie, z roczną produkcją na poziomie około 300 tys. ton [29]. Największym producentem soków, nektarów i napojów w Polsce jest firma Maspex, która rocznie wytwarza ponad 2,2 miliarda litrów produktów tego typu [30].

Naturalną konsekwencją przetwórstwa owoców i warzyw jest powstawanie dużej ilości biomasy odpadowej. Operacje wytwarzania soków, nektarów i innych napojów powodują generowanie znacznych ilości produktów ubocznych, które stanowią od 10% do 50% masy pierwotnych surowców [31], [32]. Jak pokazano na rysunku 2.5, zgodnie z danymi statystycznymi, niemal 41% odpadów generowanych w Unii Europejskiej w zakresie przetwarzania i produkcji żywności pochodzi właśnie z przemysłu przetwarzania i konserwacji owoców i warzyw [33]. Najwięcej, bo aż 26% odpadów, powstaje podczas produkcji napojów, soków i nektarów. Znaczna część pozostałości z przemysłu produkcji napojów nadal nie znajduje zrównoważonej drogi waloryzacji. Jedynie część odpadów zostaje zagospodarowywana poprzez fermentację beztlenową lub kompostowanie. W niektórych zakładach przetwórczych stosuje

się również ekstrakcję związków bioaktywnych, takich jak np. pektyny [32], [34]. Jednak nadal znacząca masa wytlóków trafia na składowiska odpadów, jest spalana, bądź przeznaczana na paszę dla zwierząt o niskich własnościach odżywczych [32]. Szacuje się, że globalnie jedynie przetwarzanie jabłek na artykuły spożywcze generuje nawet 3 – 4,2 miliona ton wytlóków rocznie [19].

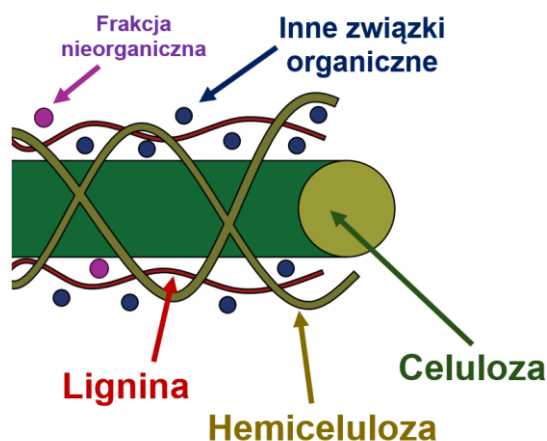


Rys. 2.5. Podział marnotrawstwa żywności w zakresie przetwórstwa i produkcji według sektorów przemysłowych [33]

Polska, będąca liderem produkcji artykułów spożywczych w Europie, a w szczególności owoców, warzyw oraz produktów ich przetwarzania (soki, nektary), staje się również znaczącym producentem odpadów z tego sektora. Polski sektor przetwórstwa owoców i warzyw wytwarza średnio 2,5 mln ton odpadów rocznie, z czego aż 500 tysięcy ton stanowią odpady z przetwórstwa jabłek [35]. Odpady te, będące stosunkowo jednorodne i skumulowane w dużych zakładach produkcyjnych, stanowią idealny surowiec do pozyskania cennych związków chemicznych na drodze procesów biorafinacji. Nutraceutyki łączące wartości odżywcze i właściwości farmakologiczne, obecne w odpadach z przetwórstwa owoców i warzyw, mogą mieć wysoką wartość nawet przy niskich stężeniach w odpadach (np. polifenole, pektyny) [9]. Ich wydzielanie, jako produktów o wysokiej wartości jednostkowej, może znacząco zwiększyć rentowność instalacji przetwarzających te odpady, tworząc dodatkowe strumienie przychodów i poszerzając ofertę firm z branży przetwórstwa owoców i warzyw o wysokomarżowe bioprodukty. Dzięki temu całościowe przetwarzanie frakcji odpadów z przetwórstwa owoców i warzyw na chemikalia i biopaliwa może stać się bardziej opłacalne i konkurencyjne w porównaniu z innymi odpadami, takimi jak na przykład słoma.

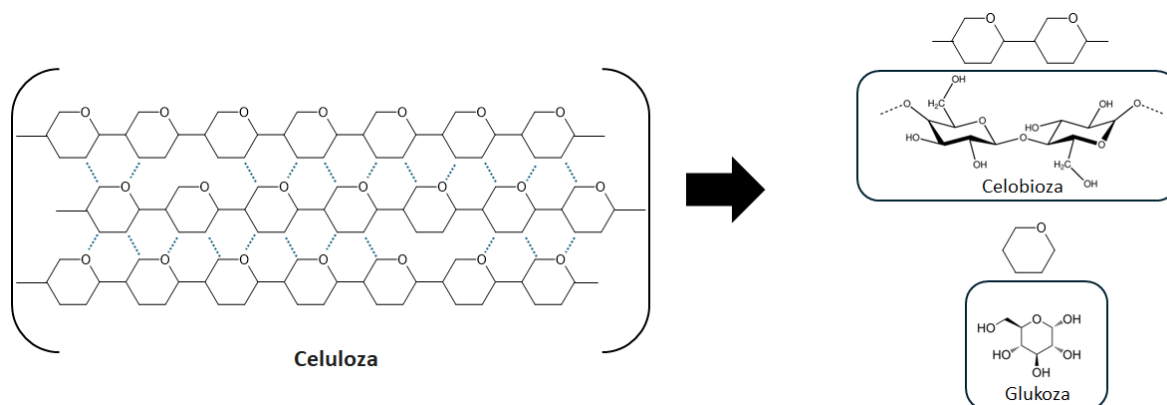
2.3. Charakterystyka i skład biochemiczny odpadów z przetwórstwa owoców i warzyw

Spośród odpadów powstających w przetwórstwie owoców i warzyw na soki, nektary i napoje, takich jak szlamy z mycia, owoce i warzywa nienadające się do przetwarzania czy inne osady, największą masę stanowią wytloki. Odpady te to mokra pozostałość, składająca się m.in. z mieszaniny skórek, nasion, liści, gałązek oraz miąższu owoców i warzyw [36]. Wytloki owocowe i warzywne są bogatym źródłem związków organicznych, w tym biopolimerów budujących ściany komórkowe roślin. Pod względem składu biochemicznego wytloki tworzą złożoną matrycę, w której dominują struktury ligniny oraz hemicelulozy owinięte wokół włókien celulozowych, co schematycznie przedstawiono na rysunku 2.6. W wytlókach owocowych i warzywnych obecne są także różnorodne związki organiczne oraz frakcja nieorganiczna zawierająca makro- i mikroelementy.



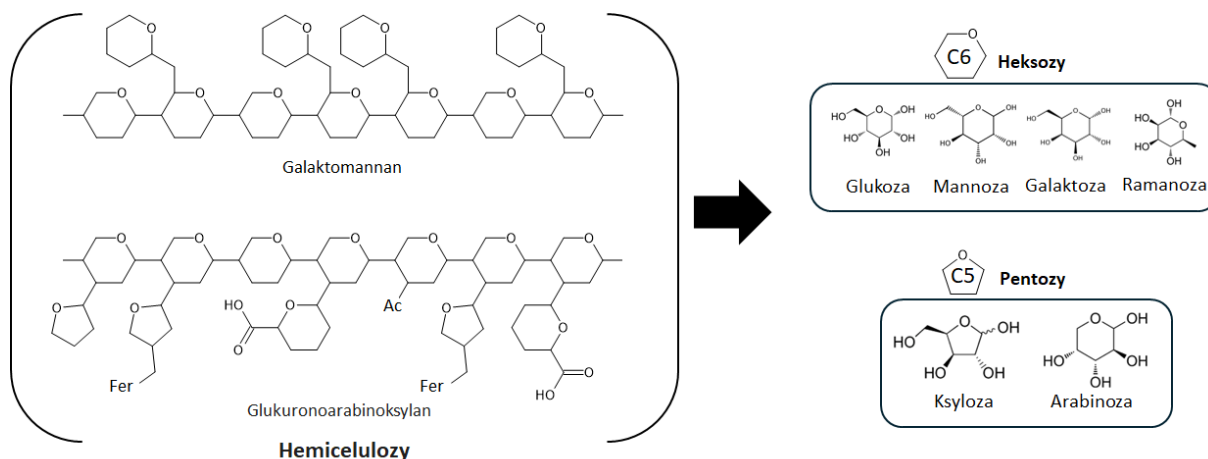
Rys. 2.6. Schemat struktury biomasy odpadowej w postaci wytlóków owocowych i warzywnych (opracowanie własne)

CELULOZA. Celuloza stanowi najobficiej występujący polimer na Ziemi, jednocześnie będąc głównym składnikiem biomasy roślinnej [37]. Celuloza to polisacharyd zbudowany z połączonych ze sobą wiązaniem β -1,4-glikozydowym jednostek glukozy, tworzący odporną na destrukcję strukturę krystaliczną lub charakteryzującą się nieco zwiększoną reaktywnością strukturę amorficzną [37]. Na rysunku 2.7 przedstawiono schematycznie strukturę celulozy z wyodrębnieniem celobiozy (dimer glukozy) jako jednostki strukturalnej. W strukturze celulozy mogą powstawać międzycząsteczkowe i wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe, które stabilizują jej strukturę. Celuloza formuje długie i zorientowane mikrofibryle, które mogą tworzyć dłuższe i większe włókna. Makrostruktura celulozy jest utrzymywana przez wiązania kowalencyjne, wiązania wodorowe oraz siły van der Waalsa, zapewniając cząsteczce liniowość [38]. Celuloza charakteryzuje się odpornością chemiczną (poza przypadkami hydrolizy enzymatycznej i hydrolizy z udziałem kwasów) [39]. Stopień polimeryzacji makrocząsteczki celulozy waha się od 10000 do 15000 monomerów [40].



Rys. 2.7. Schemat strukturalny celulozy oraz jej podstawowych jednostek budulcowych (opracowanie własne na podstawie [37])

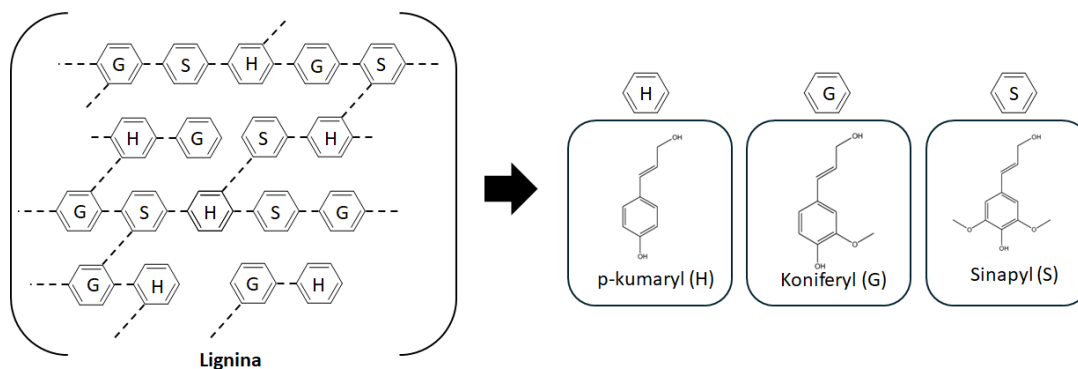
HEMICELULOZA. Hemiceluloza w przeciwieństwie do celulozy ma losową i amorficzną strukturę, która składa się z kilku heteropolimerów np. ksyłanu, galaktomannanu, glukuronoksyłanu, arabinoksyłanu, glukomannanu i ksyloglukanu (rys. 2.8) [37]. Obecność poszczególnych polimerów w strukturze hemicelulozy zależy od rodzaju biomasy [37]. Poszczególne heteropolimery składają się z różnych jednostek monosacharydowych tj. pentoz (np. ksyloza, arabinoza), heksoz (np. mannoza, glukoza, galaktoza) oraz acetylowanych sacharydów. Hemicelulozy w biomasie tworzą złożoną sieć wiązań, która odpowiada za poprawę wytrzymałości struktury poprzez łączenie włókien celulozy w mikrofibryle oraz sieciowanie z ligniną. Hemiceluloza jest znacznie mniejszą cząsteczką niż celuloza osiągając stopień polimeryzacji od 50 do 300 monomerów. Sacharydy wbudowane w łańcuchy boczne hemicelulozy mogą łatwo hydrolizować, co nadaje jej charakter hydrofilowy [41].



Rys. 2.8. Schemat strukturalny hemicelulozy oraz jej podstawowych jednostek budulcowych (Fer – estryfikacja kwasem ferulowym, Ac – grupy acetylowe) (opracowanie własne na podstawie [37])

LIGNINA. Lignina to złożony trójwymiarowy biopolimer zbudowany z jednostek fenylopropanoidowych [37]. W strukturach roślinnych pełni rolę kleju komórkowego, który zapewnia wytrzymałość tkanki roślinnej, sztywność ściany komórkowej i odporność na owady

i patogeny [42]. Poszczególne jednostki monomerowe w polimerze ligniny są identyfikowane jako alkohol koniferylowy, alkohol synapinowy oraz alkohol p-kumarylowy (rys. 2.9). Lignina jest głównym czynnikiem stanowiącym barierę antydegradacyjną biomasy lignocelulozowej. Stanowi naturalne spoiwo z hemicelulozą, wypełniając szkielet celulozowy, zwiększając w ten sposób wytrzymałość mechaniczną ścian komórkowych roślin i chroniąc celulozę przed degradacją [43].



Rys. 2.9. Schemat strukturalny ligniny oraz jej podstawowych jednostek budulcowych (opracowanie własne na podstawie [37])

INNE ZWIĄZKI ORGANICZNE. Stężenia fitochemikaliów w skórkach i nasionach wielu owoców i warzyw są wyższe niż w ich jadalnych częściach [36]. Dlatego wytloki owocowe i warzywne stają się potencjalnym źródłem bioaktywnych substancji. Oprócz złożonych sacharydów takich jak celuloza i hemiceluloza wytloki owocowe i warzywne bogate są również w inne polisacharydy, oligosacharydy i monosacharydy. Wśród nich należy wyróżnić pektyny. Pektyny są jednym z głównych składników ścian komórkowych roślin i prawdopodobnie najbardziej złożoną makrocząsteczką w naturze, ponieważ mogą składać się aż z 17 różnych monosacharydów zawierających ponad 20 różnych wiązań [44]. Powszechnie identyfikowane oligosacharydy w odpadach z przemysłu spożywczego takie jak np. ksylooligosacharydy oraz fruktooligosacharydy są oligomerami potężnymi wiązaniami β -1,4-glikozydowymi z różnymi podstawnikami (np. grupami acetylowymi) [45]. Mono- i disacharydy w niektórych wyciekach owocowych mogą stanowić prawie taki sam udział wagowy suchej masy wycieków jak całkowita suma innych sacharydów złożonych (tj. celulozy, hemicelulozy i pektyny) [46]. Polifenole, które mogą występować w wyciekach warzywnych i owocowych to przede wszystkim katechiny, elagotanniny, kwas chlorogenowy, polimetoksylované flawonoidy oraz flawonoidy [45]. Nasiona, stanowiące jeden z głównych składników odpadów z przetwórstwa owoców i warzyw są bogate w białka oraz aminokwasy takie jak m.in. histydyna oraz fenyloalanina [45]. Nasiona są również źródłem różnego rodzaju lipidów. W wyciekach owocowych i warzywnych w niewielkich ilościach można zidentyfikować różne kwasy tłuszczowe, woski, węglowodory izoprenoidowe, acyloglicerole wraz z karotenoidami, sterolami i witaminami [45]. Ilość poszczególnych grup związków jest uzależniona od charakteru owoców i warzyw, z których pozyskane zostały odpady.

FRAKCJA NIEORGANICZNA. Związki nieorganiczne występujące w biomase można podzielić na te, które naturalnie zostają wchłaniane do rośliny na drodze procesów biologicznych oraz wynikające z kontaktu biomasy z glebą, pyłem lub innymi zanieczyszczeniami. Rośliny sadownicze większość minerałów wchłaniają przez system korzeniowy na etapie wzrostu lub owocowania. Substancje mineralne w większości magazynowane są w ścianach komórkowych rośliny [47]. Metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych mogą stanowić ponad 80% masy materiału nieorganicznego w szybko rosnących częściach roślin, takich jak liście, owoce oraz warzywa jednosezonowe [47]. Wśród pierwiastków nieorganicznych w odpadach z przemysłu owoców i warzyw można znaleźć m.in. sód, potas, wapno, żelazo, mangan, cynk [48]. W procesach przetwarzania biomasy kluczową rolę odgrywa zawartość popiołu, który może powodować korozję lub wpływać na przebieg reakcji termochemicznych [47]. Dla jabłoni największą zawartość popiołu odnotowano w liściach (12% wag.), następnie w gałęziach (5% wag.), a najmniejszą w pestkach (2,2% wag.) [48]. Pomimo znaczącej zawartości substancji mineralnych w częściach zielonych roślin, odpady z przemysłu przetwórstwa owoców i warzyw podlegają mokrej obróbce (np. tłoczenie), które mogą prowadzić do wymywania składników nieorganicznych. W związku z tym, średnia zawartość popiołu, na przykład w wyłokach jabłkowych, wynosi jedynie 1,5 – 4,0% wag. i jest znacząco niższa niż w obecnie komercyjnie przetwarzanej biomase lignocelulozowej (np. słomie) [49].

2.3.1. Wyłoki Jabłkowe

Wyłoki jabłkowe stanowią mieszaninę skórek jabłek, resztek miąższu, rdzenia z nasionami oraz szypulek. Na etapie produkcji soków jabłkowych wyłoki stanowią 25 – 30% masy jabłek oraz zawierają od 70 do 85% wilgoci [46]. Suche wyłoki jabłkowe zawierają dużą ilość rozpuszczalnych w wodzie monosacharydów, takich jak fruktoza (do 48% wag.) i glukoza (do 23% wag.). Oprócz monosacharydów, wyłoki składają się z polisacharydów, takich jak celuloza (do 43% wag.) i hemiceluloza (do 24% wag.), a także pektyn (do 14% wag.) i oligosacharydów (do 15% wag.), np. glukooligosacharydów, arabinooligosacharydów i ksylooligosacharydów [19], [50]. Suche wyłoki jabłkowe zawierają również biopolimery, takie jak lignina (do 23% wag.) i białka (do 8% wag.). W mniejszych ilościach zawierają również kwasy organiczne, takie jak kwas jabłkowy (do 3% wag.) i naturalne przeciwutleniacze w postaci polifenoli (do 0,2% wag.), np. kwas chlorogenowy, glukozydy i floretyny [19], [50], [51]. Makro i mikroelementy zidentyfikowane w wyłokach jabłkowych to głównie fosfor, fluor, wapń, sód, magnez, miedź, cynk, żelazo oraz mangan. Zawartość popiołu w wyłokach jabłkowych waha się od 1,5 do 4,0% wag. [49].

2.3.2. Wytłoki Marchewkowe

Podczas komercyjnego wytwarzania soków około 30 – 50% marchwi pozostaje w postaci wytłoków, wraz z którymi traci się nawet do 50% karotenów zawartych w surowej marchewce [52]. Wytłoki marchwiowe cechują się wysoką zawartością wody, sięgającą nawet do 89% masy. Suche wytłoki marchewkowe są bogate w sacharydy. Zawierają do 9% wag. sacharydów redukujących, pektynę (do 4% wag.) hemicelulozę (do 12% wag.) oraz celulozę (do 52% wag.). Wśród innych biopolimerów wchodzących w skład suchych wytłoków marchewkowych można zaliczyć ligninę (do 32% wag.) oraz białka (do 5% wag.) [52]. W mniejszych stężeniach wytłoki marchewkowe mogą zawierać również tłuszcze oraz karoteny (α - i β -karoten) [36]. Makro i mikroelementy zidentyfikowane w wytłokach marchewkowych to głównie sód, potas, wapń, magnez, miedź, mangan, cynk i żelazo, a ich sumaryczna wartość to około 5-6% wag. [52].

2.3.3. Wytłoki Wiśniowe

Wytłoki z wiśni składają się z gałązek, pestek, skórki i pozostałego miąższu, a ich udział waha się od 15 do 28% pierwotnej masy owoców [53]. Ze względu na dużą zawartość pestek i zdrewniałych części roślin w składzie biochemicznym suchych wytłoków wiśniowych przeważa lignina (do 69% wag.) [54]. Wśród zidentyfikowanych polisacharydów w wysuszonych wytłokach wiśniowych dominuje celuloza (do 18,4% wag.), hemiceluloza (do 10,7% wag.) i pektyny (do 1,5% wag.) [54]. Wytłoki wiśniowe są wyjątkowo bogate w kwasy fenolowe (hydroksycynamonian), flawonole i antocyjany, które są głównie skoncentrowane w skórce wiśni i mogą stanowić ponad 70% całkowitej zawartości związków fenolowych [55]. Nasiona wiśni są również cennym źródłem związków bioaktywnych takich jak kwasy tłuszczowe, tokochromanole, karotenoidy, fitosterole i skwalen [55].

2.4. Konwersja odpadów z przetwórstwa owoców i warzyw na produkty o wartości dodanej

W poniższym rozdziale przedstawiono przegląd zarówno obecnie stosowanych metod utylizacji odpadów z przetwórstwa owoców i warzyw, jak i innowacyjne procesy ich zagospodarowania. Mimo że nie wszystkie z nich znajdują obecnie komercyjne zastosowanie, oferują one obiecujące i perspektywiczne podejście do waloryzacji wytłoków owoców i warzyw. Szczególnie atrakcyjne są ścieżki konwersji, w których odpady poddawane są kaskadzie procesów izolujących poszczególne składniki budujące materie organiczną. Umożliwia to stopniowe wydzielanie wielu cennych grup związków, takich jak związki bioaktywne, proteiny, sacharydy czy lignina wykorzystywane jako substraty w dalszych procesach produkcji wysokowartościowych biochemikaliów i biopaliw. W kontekście odpadów

z przetwórstwa owoców i warzyw najbardziej interesujące wydają się być procesy wydzielania monosacharydów poprzez ich ekstrakcję oraz konwersje sacharydów złożonych. Sacharydy stanowią najliczniejszą grupę związków identyfikowanych w wyciekach owocowych i warzywnych.

2.4.1. Całościowe zagospodarowanie

Produkcja pasz i żywności

Odpady z przemysłu przetwórstwa owoców i warzyw są bardzo niestabilne i podatne na rozwój niebezpiecznych mikroorganizmów. Stąd ich bezpośrednie wykorzystanie do produkcji pasz i dodatków do żywności jest w wielu krajach objęte specjalnymi przepisami [56]. Obecne badania wskazują na możliwość bezpośredniego wykorzystania wysuszonych wycieków owocowych i warzywnych w sektorze spożywczym jako substytutu mąki i sacharozy. Niestety, ze względu na niską zawartość białka, dużą zawartość nierozpuszczalnych polisacharydów oraz energochłonny proces suszenia, ich bezpośrednie wykorzystanie w przemyśle spożywczym może być tylko częściowe [57]. Pozostałości z produkcji soków bogate w polisacharydy mogą być wykorzystywane do produkcji preparatów błonnikowych. Z kolei, w kontekście produkcji pasz dla zwierząt, obecnie stosowane są już dodatki do nich wycieków owocowych i warzywnych. Jednak podobnie jak w zastosowaniach spożywczych poziom ich wykorzystania jest jeszcze relatywnie niski. Na przykład w paszach przeznaczonych do spożycia dla owiec, ilość dodatku w postaci wycieków jabłkowych nie przekracza 5% wag. [57].

Kompostowanie

Najprostszą i najczęściej stosowaną formą zagospodarowania odpadów z przemysłu przetwórstwa spożywczego jest kompostowanie. Metoda ta polega na kontrolowanym rozkładzie substancji organicznych w obecności tlenu w odpowiedniej temperaturze i wilgotności przez mikroorganizmy tj. bakterie tlenowe, niczenie, grzyby [58]. Celem procesu jest ustabilizowanie odpadów organicznych do stanu pozwalającego na ich bezpieczne przechowywanie i wykorzystanie. Podczas procesu kompostowania, tlen jest zużywany przez mikroorganizmy, a jednocześnie powstaje CO₂ [58]. Kompost, jako główny produkt procesu, stosowany jest jako nawóz. Komposty o wysokiej zawartości składników odżywczych z wycieków owocowych i warzywnych można pozyskać na drodze wermikompostowania. Jest to proces przetwarzania odpadów organicznych z wykorzystaniem dżdżownic, które poprzez procesy biologiczne zachodzące w ich układzie metabolicznym zwiększają poziom składników odżywczych w kompoście [59].

Produkcja biogazu

Na drodze fermentacji beztlenowej wysokocząsteczkowe substancje organiczne (np. sacharydy, proteiny, lipidy) zawarte w odpadach organicznych rozkładają się, a głównym produktem ich rozpadu jest biogaz [15]. Pozostałością po fermentacji beztlenowej jest

poferment, który swoim składem i właściwościami przypomina nawozy naturalne. Po odpowiednim przygotowaniu może on być wykorzystywany jako substancja odżywcza dla roślin. Biogaz stanowi mieszaninę gazów, z czego około 60% to metan (CH_4). Pozostałą część tworzy głównie ditlenek węgla, a także śladowe ilości siarkowodoru, wodoru, monotlenku węgla, pary wodnej, azotu oraz siloksanów [15]. Biogaz może być :

- Bezpośrednio spalany w celu generowania energii elektrycznej i ciepłej.
- Oczyszczany do biometanu (CH_4), który spełnia standardy jakościowe gazu ziemnego, a następnie sprężany w celu pozyskania bio-CNG (z ang. Compressed Natural Gas) lub skraplany do bio-LNG (z ang. Liquefied Natural Gas). Zarówno bio-CNG jak i bio-LNG mogą być wykorzystane jako paliwo w sektorze transportu.
- Przetwarzany poprzez reforming parowy w celu produkcji wodoru (H_2) [60].

Mimo, że przetwarzanie odpadów przetwórstwa spożywczego na drodze fermentacji beztlenowej wydaje się prostą i najbardziej komercyjnie dostępną metodą ich zrównoważonej utylizacji, pojawiają się pewne wyzwania:

- Wytłoki owocowe i warzywne przejawiają charakter biomasy lignocelulozowej, która jest odporna na degradację poprzez szlak beztlenowy. W związku z tym, często wymagane są procesy wstępnej obróbki, które polegają na przekształceniu wspomnianych surowych odpadów na materiał bardziej przyswajalny dla mikroorganizmów wytwarzających biogaz, co wpływa niekorzystnie na koszty operacyjne procesu [61].
- Wykorzystywanie wytlóków owocowo-warzywnych jako jedyne go substratu skutkuje niską wydajnością produkowanego biogazu. Ogranicza to ekonomiczną opłacalność biogazowni pracujących wyłącznie na tego typu odpadach. Do zapewnienia wystarczającej opłacalności niezbędne jest współfermentacja odpadów z przetwarzania owoców i warzyw z innymi strumieniami odpadów rolniczych [62].

Coraz częściej wskazuje się, że biogazownie mogą stanowić ważną jednostkę biorafinerii, pełniąc rolę ostatniego ogniwa w procesie biorafinacji, w którym strumienie produktów ubocznych przetwarzane są na bioenergię [63]. Procesy wydzielania innych składników mogą skutecznie rozkładać złożoną matrycę wytlóków owocowo-warzywnych, co sprawi, że stała pozostałość będzie bardziej podatna na fermentację beztlenową, a wstępna ich obróbka nie będzie wymagana.

Hodowla enzymów

Konwencjonalne metody produkcji enzymów są bardzo drogie, a koszty pozyskania surowca do ich wytwarzania mogą stanowić nawet 60% kosztów całej ich produkcji [19]. Odpady z przemysłu spożywczego (w tym wytloki warzywne i owocowe) mogą stanowić alternatywne podłoże i pożywkę dla mikroorganizmów, które produkują szeroką ilość pozakomórkowych enzymów hydrolitycznych [49]. Wytłoki owocowe i warzywne mogą stanowić surowiec do produkcji m.in. celulazy i hemicelulazy, enzymów lignolitycznych, amylazy

oraz pektynazy. Powyższe enzymy znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle biotechnologicznym [49].

Spalanie i inne procesy termochemiczne

Odpady z przetwórstwa spożywczego cechuje duża zawartość wody, co ogranicza ekonomicznie opłacalną utylizację wyłoków owocowo-warzywnych na drodze spalania czy pirolizy, bez poprzedzającego je energochłonnego procesu suszenia. Możliwą drogą termochemicznego zagospodarowania mokrych pozostałości są procesy oparte na wykorzystaniu wody jako medium reakcji [64]. W zależności od warunków temperaturowych, biopolimery stanowiące główne składniki odpadów, ulegają różnym procesom konwersji, prowadząc do powstania czterech frakcji produktów: (i) związków organicznych rozpuszczalnych w fazie wodnej, (ii) karbonizatu, (iii) bio-oleju i (iv) produktów gazowych. Wykorzystując specyficzne właściwości fizykochemiczne wody w podwyższonych temperaturach oraz odpowiednio dobierając warunki procesu hydrotermicznego, można pozyskać także kwasy organiczne oraz związki furanowe, co opisano szerzej w dalszej części pracy (rozdział 2.6.2.).

2.4.2. Ekstrakcja fitochemikaliów i bioaktywnych składników

Fenole, aminokwasy, niektóre sacharydy, a także inne produkty o wartości dodanej, które zostały zsyntezowane w obrębie materii roślinnej (tj. skórki, nasion, mięszu) wchodzącej w skład odpadów z przetwórstwa owoców i warzyw mogą być odzyskiwane na drodze procesów ekstrakcji. Ekstrakcja ciało stałe-ciecz to klasyczna metoda odzyskiwania związków chemicznych obecnych w ścianie komórkowej roślin. Konwencjonalne metody ekstrakcji obejmują najczęściej ekstrakcje z mieszaniem mechanicznym lub z wykorzystaniem aparatu Soxhleta w skali laboratoryjnej [65]. W zależności od charakteru ekstrahowanej grupy związków w tej metodzie można wykorzystywać zarówno wodę jak i inne rozpuszczalniki organiczne. Ekstrakcja z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych jest stosowana przede wszystkim w procesach odzyskiwania lipidów z roślin oleistych. Natomiast rozpuszczalniki wodne są stosowane najczęściej do wydzielania sacharydów oraz białek z odpadów rolno-spożywczych [66]. Jednymi z najbardziej pożądanymi przez przemysł spożywczy heteropolisacharydów rozpuszczalnych w wodzie są pektyny. Ze względu na ich duże stężenie w skórce owoców mogą być komercyjnie pozyskiwane z wyłoków owocowych (najczęściej jabłkowych i cytrusowych). Wydziela się je poprzez ekstrakcję w rozpuszczalnikach wodnych, a następnie wytrąca z roztworu przy użyciu rozpuszczalników organicznych. Ekstrakcja pektyn wyłącznie wodą jest trudna, ponieważ są one ściśle związane ze ścianą komórkową w tkankach roślinnych. W komercyjnych zastosowaniach stosuje się roztwory kwasowe (pH 1,5 – 3,0) oraz podwyższoną temperaturę [44], [65]. W podobnych warunkach można również odzyskiwać inne rozpuszczalne w wodzie sacharydy z odpadów przetwórstwa spożywczego. Wodna ekstrakcja alkaliczna (pH $\geq$ 9) jest najczęstszym podejściem wyizolowania polipeptydów i aminokwasów z odpadów rolno-spożywczych. W warunkach zasadowych zostają zerwane

mostki disiarczkowe w białkach, a wolne aminokwasy obojętne i kwaśne ulegają jonizacji, co sumarycznie zwiększa ilość wydzielonych z odpadów protein [66]. Coraz częściej wskazuje się na nowe metody ekstrakcji, które ograniczają zużycie rozpuszczalnika i poprawiają wydajność procesu. Do najczęściej wymienianych należą: (i) ekstrakcja płynem w warunkach nad- i podkrytycznych, (ii) ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami, (iii) ekstrakcja wspomagana mikrofalami, (iv) ekstrakcja wspomagana mikrofalami oraz (v) ekstrakcja wspomagana enzymami. Podstawowe informacje o wspomnianych metodach wspomagających proces ekstrakcji przedstawiono poniżej.

Ekstrakcja płynem w warunkach nad- i podkrytycznym

Grupa metod, która jest jedną z najbardziej popularnych alternatywnych metod ekstrakcji. W roli ekstrahenta używa się płynu pod wysokim ciśnieniem, który zastępuje konwencjonalny rozpuszczalnik. Najczęściej wskazywanym ekstrahentem w tej metodzie jest ditlenek węgla, który osiąga parametry nadkrytyczne przy ciśnieniu minimalnym 7,38 MPa i temperaturze 31°C. W stanie nadkrytycznym ditlenek węgla jako rozpuszczalnik ekstrahuje związki niepolarne lub częściowo polarne, stąd znajduje szerokie zastosowanie do wydzielania związków fenolowych oraz proantocyjanidów z wyłoków owocowych [49]. W procesach ekstrakcji wykorzystuje się również wodę w warunkach podkrytycznych. W zakresie temperatur 100–374 °C woda może pozostawać w stanie ciekłym pod warunkiem utrzymywania ciśnienia operacyjnego powyżej ciśnienia pary nasyconej (do wartości krytycznej 22 MPa). W takich warunkach woda zmienia swoje właściwości fizykochemiczne, co powoduje zwiększoną rozpuszczalność składników niepolarnych [49]. Przykładowo, ekstrakcja przy użyciu wody podkrytycznej jako rozpuszczalnika okazała się skuteczna w zwiększeniu szybkości oraz wydajności ekstrakcji pektyn z odpadów z przetwarzania owoców [65].

Ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami

Metoda ta opiera się na efekcie kawitacji w rozpuszczalniku, który dzięki szybkiemu ruchowi cząsteczek zwiększa zdolność penetracji tkanek roślinnych w porównaniu z tradycyjną ekstrakcją. Efekt kawitacji w rozpuszczalniku jest generowany przez wytwarzanie fal ultradźwiękowych o częstotliwości od 20 do 100 kHz [49]. Badania nad ekstrakcją wspomaganą ultradźwiękami koncentrują się na maksymalizacji wydobywania pektyn i związków bioaktywnych z odpadów spożywczych. Pomimo perspektywicznych rezultatów, technika ta nie znajduje szerokiego zastosowania komercyjnego ze względu na wysokie koszty aparatury [49].

Ekstrakcja wspomagana mikrofalami

Metoda ta opiera się na procesie ogrzewania układu z wykorzystaniem fal elektromagnetycznych (mikrofałe). Promieniowanie mikrofalowe przenika przez materiał i oddziałuje ze związkami polarnymi obecnymi w układzie. W ten sposób generowane jest ciepło, a substancje polarne łatwiej przechodzą z matrycy do rozpuszczalnika. Technologia ta wskazywana jest jako alternatywa dla komercyjnej ekstrakcji polifenoli z odpadów z przemysłu spożywczego [67].

Ekstrakcja wspomagana enzymami

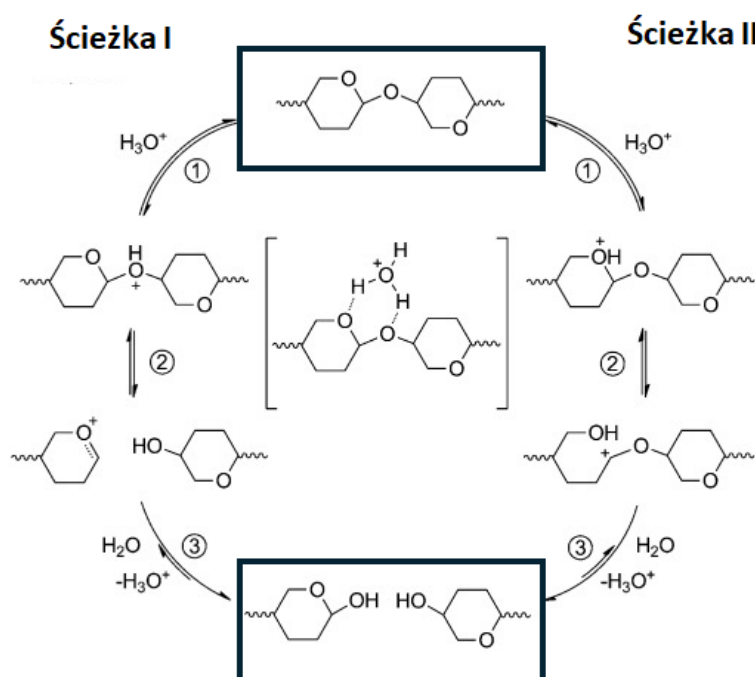
Metoda ekstrakcji oparta na enzymach jest potencjalną alternatywą dla konwencjonalnych metod ekstrakcji związków bioaktywnych z odpadów rolno-spożywczych bogatych w polisacharydy. Do rozpuszczalnika wodnego dodaje się enzymy w postaci celulaz, ksylanaz i pektynaz. Enzymy depolimeryzują polisacharydy tworzące ścianę komórkową i ułatwiają uwalnianie bioaktywnych składników do rozpuszczalnika [67].

2.4.3. Konwersja polisacharydów: Wydzielanie monosacharydów

W 1819 roku francuski chemik H. Braconnot odkrył, że glukoza może być pozyskiwana w wyniku obróbki drewna stężonym kwasem siarkowym [68]. Od tego czasu minęło ponad 200 lat, a metody wydzielania monosacharydów z polisacharydów, takich jak hemiceluloza i celuloza, wciąż pozostają przedmiotem intensywnych badań naukowych oraz prac specjalistów w dziedzinie biorafinacji. Hydroliza polisacharydów w celu uzyskania monosacharydów odgrywa kluczową rolę w biorafineriach opartych na przetwarzaniu biomasy lignocelulozowej i odpadów rolno-spożywczych takich jak m.in. wytloki owocowo-warzywne [69]. Obecnie najczęściej stosowane techniki hydrolizy to metody chemiczne i enzymatyczne. Proces rozkładu polisacharydów do monosacharydów odbywa się głównie przy użyciu różnych katalizatorów, takich jak kwasy czy enzymy.

Hydroliza kwasowa

Kwasy mogą wnikać w ścianę komórkową biomasy lignocelulozowej bez wstępnego rozbicia jej struktury, a hydroliza polisacharydów zachodzi znacznie szybciej niż w przypadku wykorzystania katalizatorów w postaci enzymów [70]. Kluczowym etapem hydrolizy kwasowej jest katalizowana protonami (jon hydroniowy) hydroliza wiązań glikozydowych w strukturach polisacharydów. Reakcja ta przebiega poprzez etap formowania się karbokationu (rys. 2.10). Badania wskazują, że na tym etapie reakcji może formować się karbokation cykliczny (ścieżka I) lub acykliczny (ścieżka II). Następnie łańcuch polimerowy zostaje zerwany, umożliwiając cząsteczce wody reakcję z wytworzonymi kationowymi produktami pośrednimi [71], [72].



Rys. 2.10. Mechanizm kwasowej hydrolizy wiązań glikozydowych [72]

Szybkość reakcji procesu hydrolizy kwasowej polisacharydów opiera się głównie na dwóch parametrach: temperaturze i stężeniu katalizatora (kwasu). Doprowadziło to do powstania dwóch głównych dróg rozwoju procesu hydrolizy kwasowej [73]:

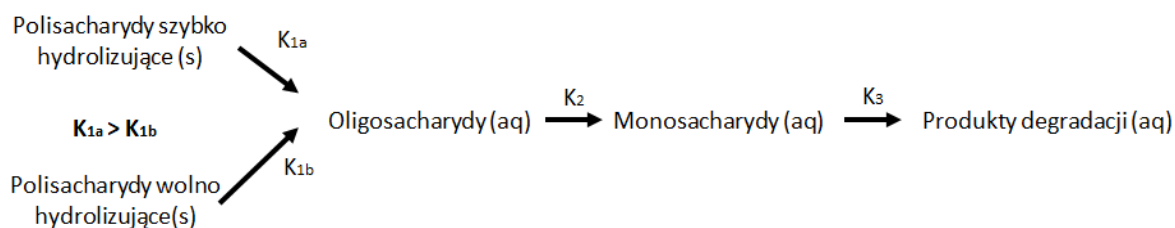
- **Hydroliza za pomocą stężonych kwasów:** Niskie temperatury i wysokie stężenia kwasu (np. proces Bergiusa-Rheinaua z kwasem chlorowym),
- **Hydroliza za pomocą rozcieńczonych kwasów:** Wyższe temperatury i rozcieńczone kwasy (np. proces Schollera- Tornescha z kwasem siarkowym).

Hydroliza za pomocą stężonych kwasów jest złożonym procesem. Stężony kwas pełni dwie kluczowe role w hydrolizie polisacharydów: i) powoduje pęcznienie, rozpuszczanie oraz degradację struktury krystalicznej polisacharydów, a także finalnie ii) hydrolizuje wiązania glikozydowe [73]. Częsteczki kwasu najpierw przenikają do mikrofibryli i oddziałują z polisacharydami, co prowadzi do pęcznienia włókien celulozowych. Następnie sieć wiązań wodorowych wewnątrz i między łańcuchowych zostaje rozerwana, a celuloza przekształca się w stan całkowicie amorficzny, co czyni ją bardziej dostępną dla reakcji hydrolizy wiązań glikozydowych [73]. W przypadku polisacharydów amorficznych, takich jak hemiceluloza, produkty ich hydrolizy (monosacharydy) są wydzielane znacznie szybciej, co skutkuje ich dłuższym kontaktem ze stężonym kwasem. W efekcie monosacharydy pochodzące z hemicelulozy ulegają niemal całkowitej degradacji do produktów ubocznych.

Podczas **hydrolizy z użyciem rozcieńczonych kwasów**, kwas dysocjuje w wodzie, odszczepiając protony, które przenikają w strukturę biomasy i uczestniczą w reakcji hydrolizy wiązań glikozydowych (rys. 2.10) [71]. W tym przypadku etapem ograniczającym szybkość procesu jest wnikanie protonów w strukturę biomasy. Dlatego też hydroliza bardziej odpornych

na degradację polisacharydów, takich jak celuloza, wymaga znacznie wyższych temperatur [73]. Jednakże, wysoka temperatura sprzyja jednocześnie reakcjom termicznego rozkładu uwolnionych monosacharydów do produktów ubocznych. Hydroliza z użyciem rozcieńczonych kwasów jest często stosowana jako etap wstępny, służący hydrolizie hemicelulozy i zwiększenia dostępności bardziej uporządkowanej strukturalnie celulozy dla dalszych etapów przetwarzania. Z kolei celuloza następnie jest poddawana procesom hydrolizy kwasowej w ostrzejszych warunkach temperaturowych, bądź hydrolizie enzymatycznej [70], [73].

Na rysunku 2.11 schematycznie przedstawiono mechanizm reakcji hydrolizy kwasowej polisacharydów, z uwzględnieniem ich różnej odporności na hydrolizę, wynikającej ze struktury chemicznej polimeru.

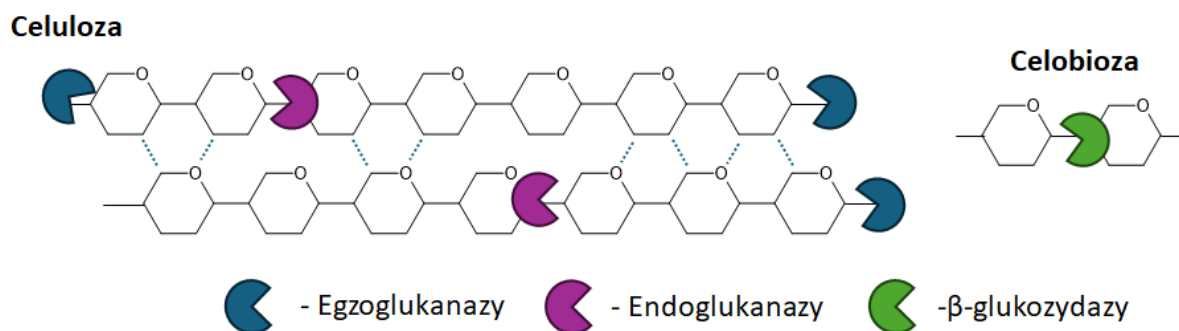


Rys. 2.11. Reakcje zachodzące podczas hydrolizy kwasowej polisacharydów (opracowanie własne)

Zastosowanie stężonego kwasu w hydrolizie ma swoje zalety w porównaniu z technologiami bazującymi na rozcieńczonych kwasach. Największymi korzyściami są prawie całkowita konwersja celulozy i wyższe stężenie glukozy w produkcie ciekłym [73]. Niemniej jednak zastosowanie stężonego kwasu wymaga wysokich kosztów inwestycyjnych. Ze względu na żrącą naturę, stężony kwas stanowi poważne zagrożenie dla środowiska i jest bardzo korozyjny dla aparatury procesowej. Proces wymaga również niemal całkowitego usunięcia wilgoci z biomasy przed procesem, co jest kosztowne. Ponadto, wydajne odzyskiwanie kwasu jest koniecznością, aby utrzymać rentowność procesu (np. destylacja próżniowa dla lotnego HCl lub anionowo-selektywna membrana dla H₂SO₄ - proces Arkenol [74], [75]). Jednym z głównych wyzwań dla tego procesu jest oczyszczanie i neutralizacja cukrów, co również generuje koszty operacyjne. Wykorzystanie rozcieńczonych kwasów do hydrolizy biomasy nie wymaga bardzo drogich materiałów (stopów metali) odpornych na kwasy, a proces nie stwarza poważnych zagrożeń dla środowiska. Konwersja w zakwaszonym środowisku wodnym nie wymaga suszenia, co zmniejsza zarówno koszty inwestycyjne, jak i operacyjne. Ponadto, ponieważ nie stosuje się dużych ilości kwasu, jego usuwanie nie jest konieczne, a neutralizacja produktu nie jest bardzo kosztowna. Jednak ze względu na stosowane temperatury powyżej 100°C wymagane jest zastosowanie podwyższonego ciśnienia, co zwiększa koszty instalacji i złożoność operacyjną. Mimo kilku wad, jedną z najbardziej ekonomicznie opłacalnych metod odzyskiwania sacharydów z odpadów rolno-spożywczych z wykorzystaniem homogenicznych katalizatorów kwasowych jest zastosowanie wody w warunkach okołokrytycznych jako medium reakcji [69].

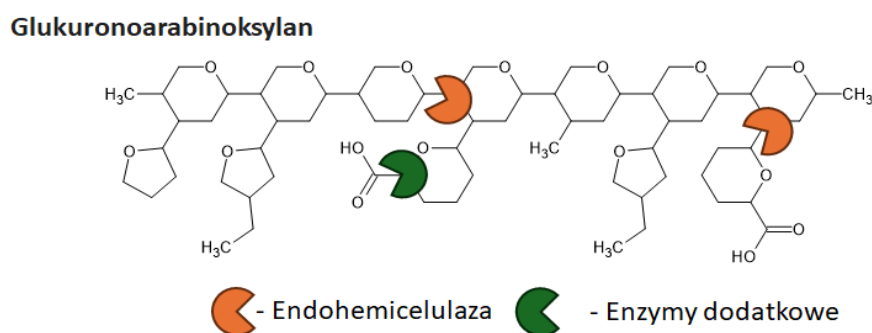
Hydroliza enzymatyczna

Hydroliza enzymatyczna jest procesem biochemicznym, w którym złożone sacharydy, takie jak m.in. celuloza i hemiceluloza, ulegają rozkładowi pod wpływem specyficznych enzymów. Enzymy te katalizują reakcję, w wyniku której długie łańcuchy polisacharydów są rozkładane na prostsze jednostki. Celulazy to zbiorcza nazwa enzymów odpowiedzialnych za degradację celulozy. Składają się z trzech głównych typów: endoglukanazy, egzoglukanazy i β -glukozydazy [76]. Na rysunku 2.12 przedstawiono schematycznie mechanizm degradacji celulozy na drodze enzymatycznej hydrolizy.



Rys. 2.12. Mechanizm działania enzymów celulazy [76]

Endoglukanazy są odpowiedzialne za rozkład wiązania β -glikozydowego w amorficznych regionach łańcucha celulozy, rozbijając celulozę na mniejsze polimery. Egzoglukanazy działają na końcach łańcucha celulozy stopniowo uwalniając jednostki celobiozy. β -glukozydazy hydrolizują celobiozę do pojedynczych cząsteczek glukozy [76]. W hydrolizie enzymatycznej hemicelulozy również udział bierze kilka typów enzymów zbiorczo nazywanych hemicelulazami. Mechanizm rozkładu hemicelulozy na drodze hydrolizy enzymatycznej na przykładzie hydrolizy glukuronarabinoksydanu przedstawiono na rysunku 2.13.



Rys. 2.13. Mechanizm działania enzymów hemicelulazy [76]

Endohemicelulazy to enzymy rozszczepiające wiązania wewnętrzne w polimerze hemicelulozy wytwarzające krótsze łańcuchy oligosacharydowe. W rozkładzie hemicelulozy biorą udział także inne enzymy jak np. acetyloksylanesterazy oraz esterazy kwasu ferulowego,

które usuwają modyfikację (np. w postaci grup funkcyjnych) łańcucha bocznego z hemicelulozy [76]. Degradacja hemicelulozy jest często częścią szerszego procesu, który obejmuje rozkład zarówno hemicelulozy, jak i celulozy w materiałach lignocelulozowych.

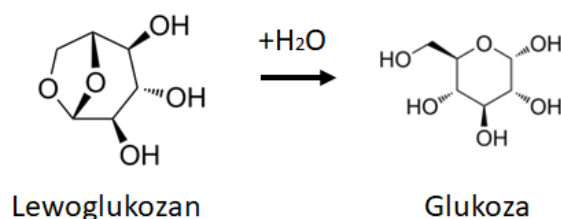
Hydroliza enzymatyczna, w porównaniu do hydrolizy kwasowej, przebiega w znacznie łagodniejszych warunkach procesowych tj. temperatura w zakresie 45–50°C oraz pH 4.8, które stanowią optymalne środowisko dla działania enzymów [77]. Proces ten jednak trwa znacznie dłużej niż hydroliza kwasowa, a wysokie koszty enzymów stanowią istotne ograniczenia ekonomiczne. W konsekwencji, najczęściej stosowanym obecnie podejściem jest wykorzystanie hydrolizy z bezpośrednim wykorzystaniem mikroorganizmów, które mogą produkować enzymy *in situ* [77]. Pozwala to na obniżenie kosztów rozwiązania oraz zwiększenie efektywności procesu. Należy jednak zauważyć, że takie podejście znacząco zwiększa wrażliwość procesu na zmiany parametrów, takich jak temperatura, pH czy obecność w surowcu składników toksycznych dla mikroorganizmów, co może utrudniać stabilność i kontrolę procesu. Celulaza i hemicelulazy są powszechnie wytwarzane przez gatunki niektórych bakterii (*Bacillus*, *Cellulomonas*, *Thermomonospora*, *Erwina*) oraz grzybów (*Trichoderma*, *Penicilium*, *Aspergillus*) [78]. Ze względu na strukturę biomasy lignocelulozowej enzymy mają znacząco utrudniony dostęp do polisacharydów. Mimo że etap wstępnej obróbki zwiększa koszty, jest on konieczny do zapewnienia ekonomicznie opłacalnej wydajności procesu [79]. Etap wstępnego przetwarzania ma na celu [80]:

- Rozbicie struktury biomasy lignocelulozowej,
- Zmniejszenie krystaliczności celulozy,
- Zwiększenie dostępu do polisacharydów dla enzymów.

Istnieje wiele metod obróbki wstępnej opartych na procesach chemicznych, termochemicznych czy biologicznych. Spośród nich warto również wymienić wykorzystanie kwasów lub wody podkrytycznej, które mogą stanowić etap hydrolizy hemicelulozy. Umożliwia to rozbicie struktury biomasy przed właściwą hydrolizą enzymatyczną celulozy. Możliwa jest również obróbka alkaliczna mającą na celu wyizolowanie z biomasy ligniny, która adsorbuje enzymy i znacząco inhibituje hydrolizę enzymatyczną celulozy [76]. Popularną metodą zwiększania dostępności celulozy poprzez rozpuszczanie ligniny i hemicelulozy jest technika organosolv, która wykorzystuje rozpuszczalniki organiczne, takie jak etanol czy aceton, w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury [81]. Wśród metod wstępnego przygotowania biomasy lignocelulozowej, eksplozja pary wodnej pozostaje nadal jedną z najpopularniejszych metod. Jest to obróbka z użyciem nasyconej pary wodnej znajdującej się pod wysokim ciśnieniem (około 0,7 – 4,8 MPa) oraz w podwyższonej temperaturze (w zakresie od 160 do 260°C), które prowadzone jest w relatywnie krótkim czasie wahającym się od kilku sekund do kilku minut [68]. W trakcie procesu para wnika w strukturę biomasy i rozszerza ściany komórkowe włókien, po czym ciśnienie jest szybko obniżane do warunków atmosferycznych, co pozwala rozbić strukturę biomasy lignocelulozowej.

Metody termiczne rozkładu polisacharydów do monosacharydów

Alternatywną i mniej skomercjalizowaną metodą rozkładu polisacharydów są procesy ich termicznej degradacji na drodze pirolizy. W odpowiednich warunkach temperaturowych celuloza ulega depolimeryzacji, rozkładając się głównie do lewoglukozy, który stanowi kluczowy prekursor w dalszej syntezie związków chemicznych. Lewoglukoza można wydzielić z bio-oleju pirolitycznego poprzez frakcjonowanie, ekstrakcję ciecz-ciecz oraz filtrację z użyciem żywic kwasowych [82]. Związek ten może następnie zostać hydrolizowany do glukozy, co umożliwia jego dalszą konwersję jako heksoza (rys. 2.14). Możliwe jest także wykorzystanie go do bezpośredniej syntezy wysokowartościowych chemikaliów.



Rys. 2.14. Schemat reakcji hydrolizy lewoglukozy prowadząca do powstania glukozy

Piroliza biomasy bogatej w polisacharydy ma kilka zalet w porównaniu do hydrolizy enzymatycznej i kwasowej. Przede wszystkim proces ten nie wymaga katalizatorów (kwasów), co eliminuje problem korozji i konieczność neutralizacji odpadów. Ponadto, proces nie jest uzależniony od enzymów, które są kosztowne i wymagają stabilizacji, a dodatkowo pozwala na błyskawiczny rozkład biomasy w ciągu sekund lub minut. Jednak metoda ta ma też istotne wady. Wśród nich wymienić należy konieczność prowadzenia procesu w wysokiej temperaturze, co wpływa na większe zapotrzebowania na energię. Dodatkowo na wzrost kosztów operacyjnych wpływa również potrzeba przetwarzania jedynie surowca uprzednio dokładnie wysuszonego (poziom wilgoci < 5%). Z kolei, uzyskany produkt docelowy czyli bio-olej pirolityczny ma złożony skład, co utrudnia izolację pożądanych związków i zwiększa koszty ich oczyszczania. Dodatkowo konieczna jest precyzyjna kontrola temperatury, ponieważ zbyt wysokie wartości prowadzą do degradacji lewoglukozy i obniżenia jego wydajność [82].

2.5. Monosacharydy - prekursorzy związków platformowych

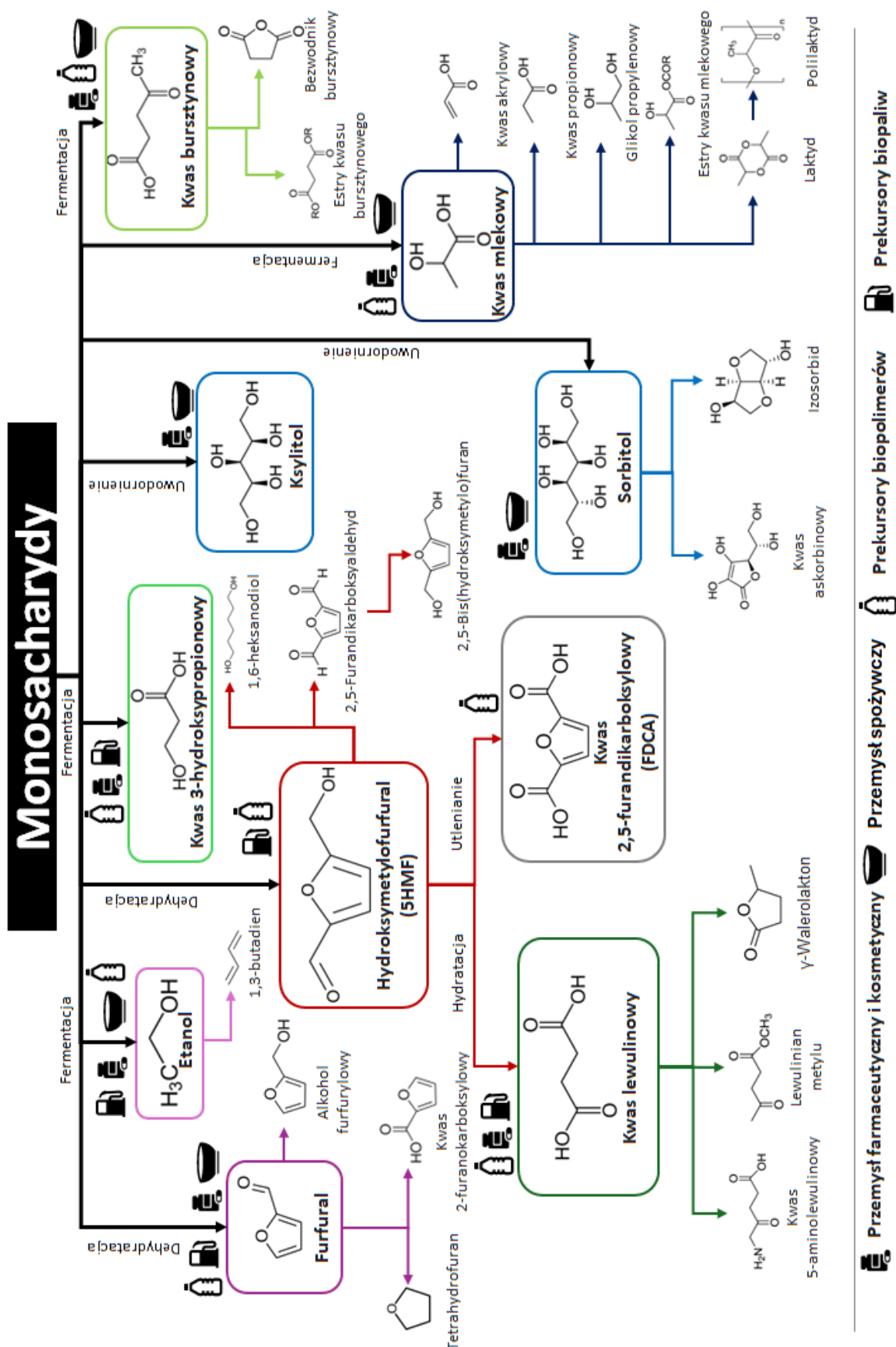
Ropa naftowa składa się głównie z węglowodorów, które po rozfrakcjonowaniu i odpowiedniej konwersji dają szeroką gamę produktów, znajdujących zastosowanie jako paliwa, polimery i chemikalia. Kluczową cechą węglowodorów jest ich rola jako podstawowego bloku budulcowego w procesach komponowania paliw, olejów oraz syntezy petrochemikaliów. Podobną funkcję w odniesieniu do surowców odnawialnych mogą pełnić sacharydy zawarte w biomasie odpadowej, zwłaszcza w odpadach z przetwórstwa owoców i warzyw. Tak jak węglowodory w rafineriach, sacharydy w biorafineriach mogą być wydzielane i przekształcane

w związku o wysokiej wartości dodanej. W związku z tym perspektywicznym kierunkiem w rozwoju nowoczesnych technologii biorafinacyjnych jest traktowanie sacharydów zawartych w odpadach jako podstawowego bloku budulcowego dla innych cennych chemikaliów [9].

Sacharydy wydzielone z wyłoków owocowych i warzywnych mogą same w sobie stanowić cenny produkt. Na przykład oligosacharydy takie jak ksyloligosacharydy oraz fruktooligosacharydy stanowią funkcjonalne składniki żywności, które mają duży potencjał stosowania w produkcji artykułów spożywczych i wypełniaczy w produktach farmaceutycznych [83]. Ponadto pektyny wydzielane z wyłoków jabłkowych są stosowane w żywności jako środek żelujący, stabilizujący lub zagęszczający w produktach takich jak dżemy, napoje jogurtowe, owocowe napoje mleczne i lody [44].

2.5.1. Związki platformowe – biopaliwa, biochemikalia i biopolimery

Związki platformowe to substancje chemiczne, które mogą służyć jako substraty do syntezy szerokiej gamy produktów o wyższej wartości dodanej. Departament Energii Stanów Zjednoczonych (DOE) wskazał 12 związków chemicznych które można otrzymać z biomasy, jako potencjalne związki platformowe [84]. Lista ta obejmuje etanol, furfural, glicerol, hydroksymetylofurfural (5-HMF), kwas 2,5-furandikarboksylowy, izopren, kwas bursztynowy, kwas lub aldehyd 3-hydroksypropinowy, kwas lewulinowy, kwas mlekowy, sorbitol i ksylitol. Większość z tych związków, z wyjątkiem izoprenu i glicerolu, można otrzymać w wyniku konwersji monosacharydów wyizolowanych z biomasy [84]. Na rysunku 2.15 przedstawiono główne drogi konwersji monosacharydów do wyselekcjonowanych związków platformowych, wraz ze wskazaniem ich wybranych zastosowań przemysłowych. Krótką charakterystykę wyselekcjonowanych związków platformowych przedstawiono poniżej.



Rys. 2.15. Wybrane związki platformowe pozyskane z monosacharydów wraz z przykładowymi kierunkami potencjalnej aplikacji (opracowanie własne)

Etanol – jest komercyjnie wytwarzany w procesie fermentacji monosacharydów. Oprócz zastosowania w przemyśle spożywczym, znajduje on szerokie zastosowanie jako biokomponent paliw silnikowych lub jako samodzielne biopaliwo (E100) [15]. Może być przekształcany w kwas octowy i masłowy poprzez reakcję utleniania, a w wyniku jego odwodnienia można pozyskać etylen [84]. Szeroko badanym procesem wykorzystania etanolu jest jego katalityczna konwersja do 1,3-butadienu, co czyni go perspektywnym surowcem dla przemysłu tworzyw sztucznych [37].

Furfural – jest produkowany poprzez katalizowaną kwasem dehydratację pentoz, głównie ksylozy. Furfural można przekształcić za pomocą procesów katalitycznych takich jak selektywne uwodornienie, utlenianie, hydrogenoliza i dekarboksylacja do szeregu związków chemicznych, które są ważnymi surowcami zarówno w komponowaniu paliw silnikowych jak i w przemyśle chemicznym i tworzyw sztucznych [85]. Jednakże obecnie około 70% produkowanego furfuralu stanowi surowiec do produkcji alkoholu furfurylowego stanowiącego monomer do produkcji żywic i kompozytów, a także jako komponent paliwa rakietowego [84].

5-Hydroksymetylofurfural (5-HMF) - jest produkowany na drodze katalizowanej kwasem dehydratacji heksoz, głównie fruktozy. Może być przekształcany w inne związki stanowiące cenne substraty dla przemysłu chemicznego i polimerowego np. kwas 2,5-furandikarboksylowy (FDCA) i 2,5-bis(hydroksymetylo)furan, bądź innych związków stanowiących prekursory do produkcji biopaliw np. kwas lewulinowy. 5-HMF można również przekształcić w 1,6-heksanodiol (1,6-HDO), który jest wykorzystany do produkcji poliuretanów [84].

Kwas 2,5-furanodikarboksylowy (FDCA) – stanowi potencjalny substytut konwencjonalnych surowców petrochemicznych takich jak kwas adypinowy i kwas tereftalowy [86]. FDCA jest wytwarzany poprzez utlenianie 5-HMF. Coraz częściej wskazywany jako cenny surowiec dla przemysłu tworzyw sztucznych przy produkcji poliestrów, poliamidów i plastifikatorów [37]. Wykazano również, że polimery wytwarzane z FDCA i glikolu etylenowego mają podobne właściwości fizyczne, chemiczne i mechaniczne do polimerów na bazie ropy naftowej, polietylenu i tereftalanu [37].

Kwas bursztynowy – jedną ze ścieżek jego produkcji jest fermentacja glukozy. Jako związek platformowy może być przekształcany w estry bursztynianowe stanowiące substrat do produkcji różnych poliestrów np. poli(bursztynianu etylenu) (PES), poli(bursztynianu butylenu) (PBS) znajdujących zastosowanie w przemyśle produkcji tworzyw sztucznych. Z kwasu bursztynowego można również pozyskać bezwodnik bursztynowy, który stanowi kluczowy materiał do syntezy kwasu maleinowego i fumarowego [87].

Kwas mlekowy – jest komercyjnie produkowany poprzez fermentację monosacharydów. Na drodze jego estryfikacji można wyprodukować estry mlekzanowe, które znajdują przemysłowe wykorzystanie jako ekologiczne rozpuszczalniki [84]. Redukcja kwasu mlekowego pozwala na pozyskanie glikolu propylenowego, a przez jego odwodnienie można pozyskać kwas akrylowy. Hydrogenoliza drugorzędowej grupy hydroksylowej kwasu mlekowego pozwala otrzymać kwas

propanowy [84]. Kwas mlekowy stanowi przede wszystkim duże zainteresowanie jako prekursor tworzyw sztucznych. Biodegradowalny polimer kwasu polimlekowego (polilaktyd, PLA), ze względu na swoje własności użytkowe może zastąpić konwencjonalne wyprodukowane tworzywa sztuczne takie jak polistyren lub politereftalan etylenu [84].

Kwas lewulinowy – znajduje zastosowanie w produkcji farmaceutyków, kosmetyków, plastyfikatorów, żywic oraz rozpuszczalników organicznych. Kwas lewulinowy można przekształcić m.in. w estry lewulinianowe, kwas 5-aminolewulinowy oraz γ -walerolakton. Estry lewulinianowe ze względu na wysoką liczbę oktanową, smarność i stabilność temperatury zapłonu mogą być stosowane jako biopaliwa ciekłe [84]. Kwas 5-aminolewulinowy produkowany z kwasu lewulinowego stanowi potencjalny „zielony pestycyd” ze względu na brak toksyczności dla ludzi i zwierząt oraz łatwą degradację w środowisku bez szkodliwych produktów ubocznych [88].

Kwas 3-hydroksypropionowy - pomimo złożoności procesu jest możliwe jego wytwarzanie na drodze biochemicznej konwersji glukozy. Może zostać przekształcony do wielu cennych chemikaliów o znaczeniu komercyjnym. Wśród najbardziej perspektywicznych produktów jego przetwarzania wskazuje się 1,3-propanodiol, akrylan metylu, akrylamid, kwas malonowy, akrylonitryl [89].

Sorbitol – stanowi popularny substytut cukru znajdujący szerokie zastosowanie w produkcji żywności, leków oraz kosmetyków. Sorbitol może być produkowany na drodze selektywnego uwodornienia glukozy. Około 15% wytworzonego sorbitolu jest wykorzystywane w przemysłowej konwersji do kwasu askorbinowego poprzez fermentację [37]. Dehydratacja sorbitolu prowadzi do wytworzenia izosorbidu szeroko stosowanego w przemyśle farmaceutycznym [37].

Ksylitol – pozyskany na drodze uwodornienia ksylozy stanowi substytut cukru, który obecnie jest już szeroko wykorzystywany w przemyśle spożywczym w produktach kierowanych dla diabetyków [84].

Efektywna konwersja monosacharydów na związki platformowe wiąże się z rozwojem technologii opartych na procesach biochemicznych, katalitycznych oraz termochemicznych. Obecnie najbardziej rozwinięte i komercyjnie dostępne są procesy biochemiczne, wykorzystujące mikroorganizmy do syntezy wybranych produktów (np. etanol, kwas mlekowy) [90]. Jednak ich zastosowanie wiąże się z licznymi wyzwaniami. Mikroorganizmy są często wymagające pod względem warunków hodowli, a ich wydajność oraz selektywność mogą ograniczać skalowalność procesów. Ponadto nie wszystkie pożądane związki można pozyskać na drodze wykorzystania mikroorganizmów.

2.6. Procesy hydrotermicznej konwersji jako potencjalna ścieżka waloryzacji odpadów z przetwórstwa owoców i warzyw

Przetwórstwo owoców i warzyw generuje znaczne ilości odpadów organicznych, które stanowią zarówno wyzwanie środowiskowe, jak i potencjalne źródło cennych sacharydów. Ze względu na wysoką zawartość wody jednym z najbardziej obiecujących i kompleksowych kierunków ich zrównoważonego przetwarzania na produkty o wartości dodanej wydają się być procesy hydrotermicznej konwersji. Wykorzystuje się w nich wodę w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia jako medium reakcji. Woda ma przewagę nad innymi metodami bazującymi na wykorzystaniu rozpuszczalników organicznych, stężonych kwasów lub enzymów, ponieważ charakteryzuje się mniejszym wpływem na środowisko oraz wyższą opłacalnością ekonomiczną [91].

2.6.1. Właściwości wody w warunkach okołokrytycznych

Woda jest tanim, nieszkodliwym dla środowiska i ludzi szeroko rozpowszechnionym w przyrodzie rozpuszczalnikiem. Jej punkt krytyczny, czyli warunki temperatury i ciśnienia, przy których zanika różnica między fazą ciekłą, a fazą gazową, występuje przy 374°C i 22,1 MPa. Pojęcie wody podkrytycznej odnosi się do zakresu temperatur poniżej punktu krytycznego tj. od 100°C do 374°C oraz ciśnienia powyżej ciśnienia pary nasyconej w danej temperaturze, które pozwala jej pozostać w stanie ciekłym. Stanem, w którym temperatura wody przekracza 374°C, a ciśnienie wynosi co najmniej 22,1 MPa nazywamy nadkrytycznym. Zarówno woda w stanie podkrytycznym, jak i nadkrytycznym różni się właściwościami fizykochemicznymi od wody w warunkach normalnych. Właściwości fizykochemiczne wody w funkcji temperatury i ciśnienia przedstawiono w tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Właściwości fizykochemiczne wody w funkcji temperatury i ciśnienia.

Parametr	Woda w warunkach:			
	Normalnych	Podkrytycznych	Nadkrytycznych	
Temperatura [°C]	25	250	400	400
Ciśnienie [MPa]	0,1	5	25	50
Gęstość [g×cm ⁻³]	0,997	0,80	0,17	0,58
Iloczyn jonowy [pK _w]	14,0	11,2	19,4	11,9
Lepkość [mPa]	0,89	0,11	0,03	0,07
Stała dielektryczna [ε]	78,5	27,1	5,9	10,5

Ciekła woda w warunkach normalnych słabo miesza się z węglowodorami, pozostając jednocześnie dobrym rozpuszczalnikiem dla związków polarnych, takich jak np. sole. Wynika to z jej wysokiej względnej stałej dielektrycznej oraz dużej gęstości. W temperaturze i ciśnieniu zbliżonym do punktu krytycznego względna stała dielektryczna wody znacząco spada.

Jednocześnie, wraz ze wzrostem temperatury, zmniejsza się średnia liczba cząsteczek wody połączonych wiązaniami wodorowymi. W konsekwencji woda w warunkach okołokrytycznych staje się słabym rozpuszczalnikiem dla związków polarnych, jednocześnie dobrze mieszając się z mniej polarnymi substancjami, takimi jak związki organiczne [92].

Iloczyn jonowy wody rośnie wraz ze wzrostem temperatury i jest znacznie wyższy niż w warunkach normalnych. Zarówno wysoki iloczyn jonowy, jak i niska stała dielektryczna wpływają na kinetykę reakcji chemicznych zachodzących w wodzie w warunkach okołokrytycznych. W takich warunkach woda może pełnić rolę katalizatora kwasowego lub zasadowego ze względu na stosunkowo wysokie stężenie jonów H_3O^+ i OH^- . Tym samym staje się katalizatorem reakcji hydrolizy, a także może działać jako donor lub akceptor protonów [93].

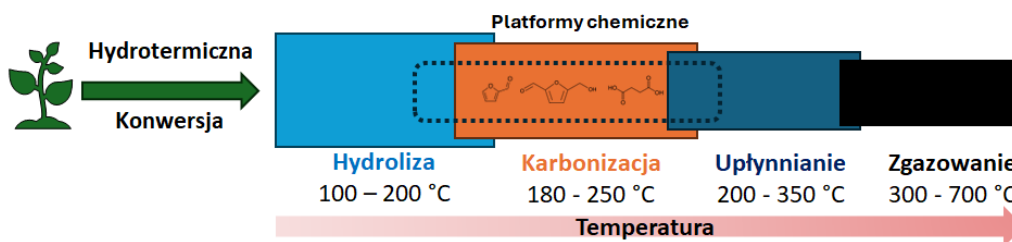
Wysoka szybkość dyfuzji i niska lepkość, w połączeniu z całkowitą mieszalnością z wieloma substancjami, sprawiają, że woda nadkrytyczna stanowi doskonałe medium dla jednorodnych, szybkich i wydajnych reakcji. W warunkach okołokrytycznych pojedyncza cząsteczka wody jest znacznie mniej stabilizowana przez sieć wiązań wodorowych przy jednoczesnym zachowaniu polarności przez co jest zdolna do atakowania innych wiązań chemicznych. Dzięki unikalnej zmianie właściwości wody w warunkach nadkrytycznych i podkrytycznych staje się ona efektywnym medium dla wielu reakcji chemicznych. Przykłady takich reakcji to hydroliza, kondensacja, kondensacja aldolowa, rozszczepianie, addycje Dielsa-Aldera, przegrupowania, utlenianie, redukcja oraz reakcje metaloorganiczne [93], [94].

2.6.2. Podział procesów hydrotermicznej konwersji

Hydrotermiczna konwersja biomasy (rys. 2.16) obejmuje procesy termochemicznego przekształcania biomasy w środowisku wodnym, które można podzielić według temperatury na cztery główne procesy [64]:

- **Hydroliza** – główny cel to degradacja złożonych biopolimerów do prostszych struktur.
- **Karbonizacja** – nakierowana na produkcję karbonizatów, które mogą pełnić funkcję alternatywnego paliwa stałego, nawozu lub adsorbentu.
- **Uptynnianie** – proces zorientowany na wytwarzanie bio-olejów o niższej zawartości tlenu i wyższej wartości opałowej w porównaniu z surowcem.
- **Zgazowanie** – nastawione w głównej mierze na produkcję gazu stanowiącego mieszaninę ditlenku węgla, wodoru i metanu.

A także **pozyskanie chemikaliów platformowych** jako etap pośredni, prowadzący do otrzymania konkretnych związków chemicznych, zamiast ich mieszaniny w formie bio-oleju, karbonizatu czy bio-syngazu.



Rys. 2.16. Podział procesów hydrotermicznej konwersji ze względu na zakres temperatury
(opracowanie własne)

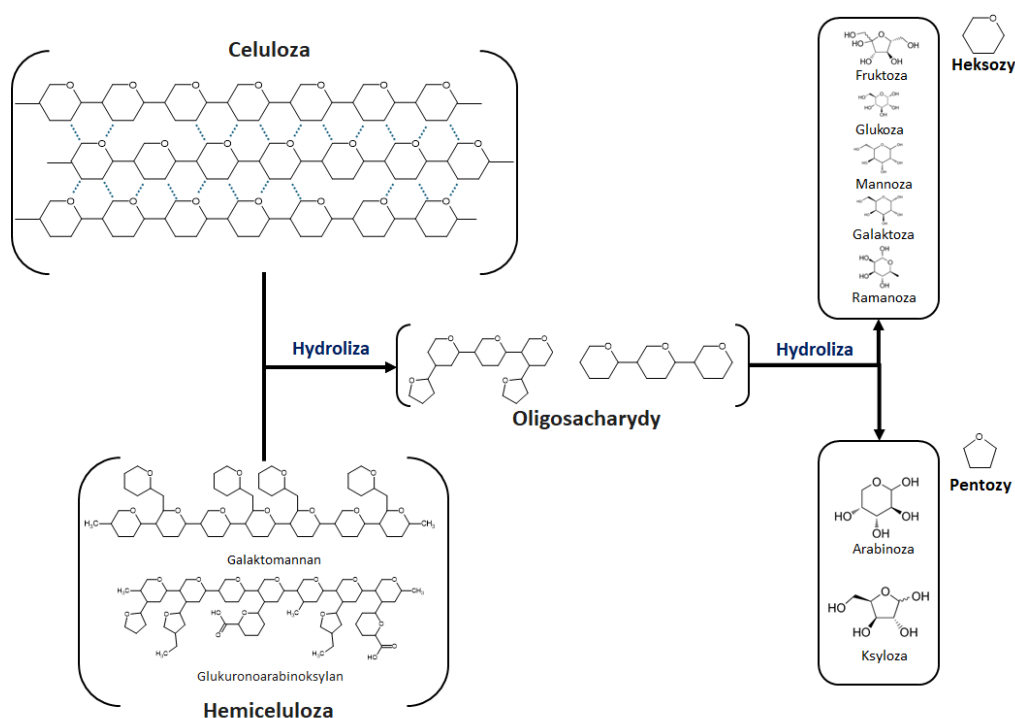
Hydrotermiczne zgaszowanie, upłynnianie oraz karbonizacja biomasy, w tym odpadów rolno-spożywczych, są przedmiotem badań od około 100 lat. Głównym celem tych procesów jest zmniejszenie zawartości tlenu w biomasie i pozyskanie paliwa o wyższej wartości opałowej. Początkowo badania koncentrowały się na wytwarzaniu bio-oleju jako substytutu ropy naftowej oraz na produkcji wodoru i metanu [64]. W ostatnich latach coraz większą uwagę poświęca się procesom karbonizacji, w wyniku których powstają karbonizaty - materiały węglowe o potencjalnym zastosowaniu w poprawie jakości gleby, oczyszczaniu wody oraz jako alternatywne paliwo stałe [95]. Rozwój badań nad produkcją bioetanolu z surowców niespożywczych i drewna wskazał na hydrotermiczną hydrolizę jako obiecującą metodę pozyskiwania monosacharydów w wyniku depolimeryzacji polisacharydów takich jak hemiceluloza i celuloza, bez konieczności stosowania enzymów. Jednak w trakcie tych procesów powstawały również związki furanowe, które nawet w niskim stężeniu stanowią inhibitory fermentacji, co utrudniało dalsze wykorzystanie wydzielonych sacharydów w procesach biotechnologicznych [73].

Okolo czterdzieści lat temu badacze na całym świecie zaczęli eksperymentować z wodą nadkrytyczną jako medium reakcyjnym dla pojedynczych związków chemicznych [13]. W warunkach okołokrytycznych związki organiczne wykazują doskonałą rozpuszczalność, a całkowita mieszalność tlenu lub powietrza z wodą prowadzi do bardzo szybkiego i całkowitego utleniania. W ramach tych badań analizowano również zachowanie monosacharydów, co pozwoliło na rozwój metod ich przekształcania w cenne produkty chemiczne, takie jak związki furanowe i kwasy organiczne [96].

Zastosowanie wody okołokrytycznej jako środowiska reakcji może obejmować szeroki zakres procesów prowadzonych w biorafineriach. Od wydzielania monosacharydów na drodze hydrolizy oligo- i polisacharydów po ich dalszą konwersję do związków platformowych o znaczeniu przemysłowym, takich jak kwasy organiczne, furfural czy 5-hydroksymetylofurfural [97].

2.6.3. Losy sacharydów podczas hydrotermicznej konwersji

Reakcje hydrolizy są pierwszym etapem konwersji hydrotermicznej sacharydów. Etap ten obejmuje depolimeryzację polisacharydów (tj. celulozy i hemicelulozy) oraz oligosacharydów do heksoz oraz pentoz (rys. 2.17). Głównym mechanizmem hydrolizy polisacharydów w warunkach okołokrytycznych jest katalizowane protonami rozszczepianie wiązań glikozydowych [98]. Hemiceluloza, ze względu na budowę amorficzną, jest biopolimerem podatnym na degradację termiczną i hydrolizuje w niższych temperaturach niż celuloza [99]. W początkowym etapie hydrolizy hemicelulozy możliwe jest odrywanie się grup acetylowych od struktur polisacharydowych i tworzenie się kwasów organicznych, stanowiących swoisty katalizator dalszej hydrolizy [98]. Celuloza jako biopolimer o wysokiej krystaliczności i wewnątrzcząsteczkowych wiązaniach wodorowych potrzebuje wyższych temperatur do skutecznej degradacji na polimery o mniejszych masach cząsteczkowych. Tylko nieznaczna hydroliza celulozy zachodzi w warunkach podkrytycznych. Typowe temperatury jej całkowitej degradacji w wodzie wynoszą znacznie powyżej 350°C [99].

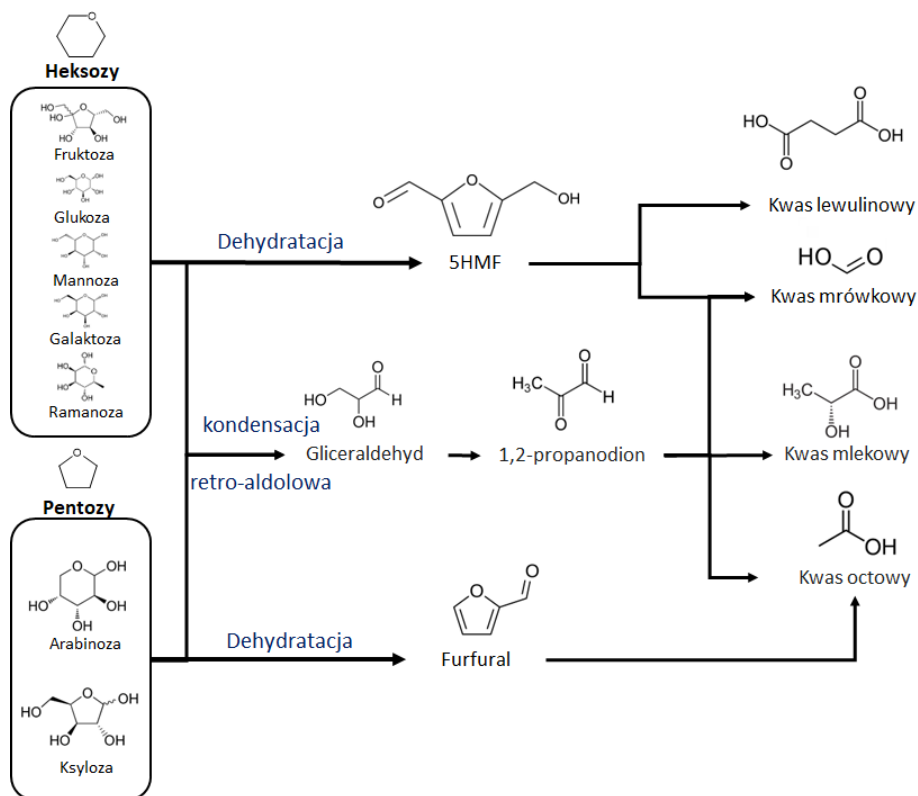


Rys. 2.17. Schemat przebiegu hydrolizy wybranych sacharydów podczas hydrotermicznej konwersji biomasy (opracowanie własne)

Rozkład jest drugim etapem procesów zachodzących podczas hydrotermicznej konwersji sacharydów. Pomimo że stanowi kolejny etap po hydrolizie, prowadząc do rozkładu uwolnionych heksoz i pentoz, to ze względu na zróżnicowaną odporność polisacharydów na hydrolizę może zachodzić równocześnie z poprzednim etapem. Sacharydy są grupą związków chemicznych budujących biomasę, która zaczyna degradować najszybciej w podwyższonych temperaturach. Wydzielone monosacharydy w podwyższonej temperaturze są wysoce

niestabilne i szybko przechodzą przez kilka reakcji rozkładu termicznego, takich jak m.in. dehydratacja, dekarboksylacja, dekarbonylacja, dehydrogenacja i niektóre rozszczepienia wiązań [100]. Degradacja monosacharydów prowadzi do powstawania m.in. kwasów organicznych, alkoholi, ketonów oraz związków furanowych. Rozkład monosacharydów nie przyczynia się znacząco do formowania frakcji bio-oleju. Produkty rozkładu sacharydów pozostają w hydrolizacie jako związki polarne, obok nieprzereagowanych monosacharydów. Jednak, ze względu na swoją reaktywność, produkty rozkładu monosacharydów mogą brać udział w reakcjach z innymi składnikami biomasy, a ich produkty mogą wchodzić w skład fazy bio-olejowej lub formułować tzw. wtórny karbonizat [100].

Wśród podstawowych produktów rozkładu monosacharydów można wyróżnić związki furanowe oraz kwasy organiczne uznawane za wartościowe związki chemiczne (związki platformowe). Powstające na drodze rozkładów monosacharydów kwasy organiczne, podobnie jak na etapie hydrolizy, mogą zakwaszać środowisko reakcji i katalizować inne reakcje [98]. Na rysunku 2.18 przedstawiono główne ścieżki degradacji pentoz i heksoz w kierunku związków furanowych i kwasów organicznych.

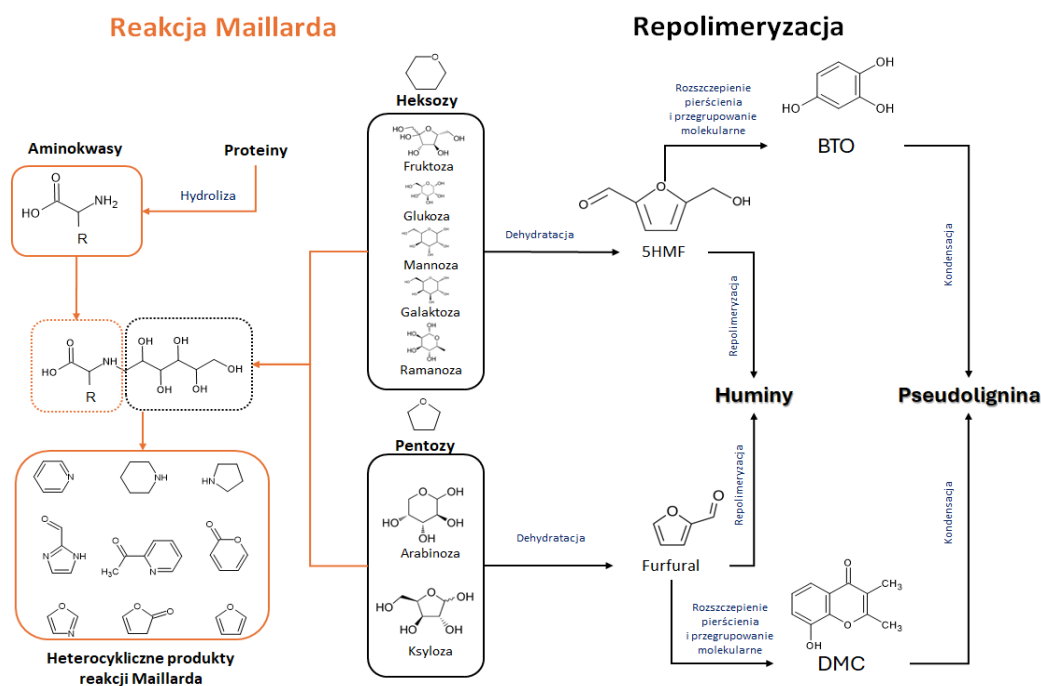


Rys. 2.18. Główne ścieżki degradacji monosacharydów w kierunku związków furanowych i kwasów organicznych podczas hydrotermicznej konwersji biomasy (opracowanie własne)

Głównymi produktami rozkładu monosacharydów są furfural oraz 5-hydroksymetylofurfural (5-HMF). Heksozy i pentozy ulegają odwodnieniu w odmiennych warunkach reakcyjnych [98]. Ponadto ketozy (np. fruktoza) są znacznie wydajniej odwadniane do 5-HMF niż aldozy (np. glukoza) [101]. W wyniku kondensacji retro-aldolowej

monosacharydów do gliceraldehydu, a następnie jego przekształcenia do 1,2-propanodionu, mogą powstawać kwas octowy, mlekowy oraz mrówkowy [102]. Kwas mlekowy tworzy się w większych ilościach w warunkach zasadowych [103]. W podwyższonych temperaturach rozpoczyna się degradacja 5-HMF, która prowadzi do powstania kwasu lewulinowego i mrówkowego. Ilość otrzymanego kwasu lewulinowego na drodze rozkładu 5-HMF jest zawsze znacznie mniejsza niż wynikałoby to ze stechiometrii reakcji, co związane jest z liczną ilością reakcji ubocznych, również z innymi składnikami biomasy [98].

Kolejnym etapem konwersji hydrotermicznej sacharydów jest **repolimeryzacja i reakcje uboczne z innymi składnikami biomasy** (rys. 2.19). Zarówno furfural jak i 5-HMF mogą ulegać reakcjom rozszczepienia pierścienia, a następnie reakcjom przegrupowania molekularnego, tworząc odpowiednio 3,8-dihydroksy-2-metylochromon (DMC) i 1,2,4-benzenotriol (BTO) [98]. Wtórna polimeryzacja bądź kondensacja tych związków z furfurałem oraz 5-HMF prowadzi do powstawania trójwymiarowego polimeru o charakterze zbliżonym do ligniny, znanym jako pseudolignina [98]. Niektóre badania wskazują, że na drodze reakcji kondensacji pseudolignina może być wbudowywana w strukturę ligniny znacząco ograniczając dostęp do celulozy [98]. Związku furanowe (furfural oraz 5-HMF) mogą również na drodze repolimeryzacji tworzyć nierozpuszczalne w wodzie związki o wysokiej masie cząsteczkowej nazywane huminami.



Rys. 2.19. Repolimeryzacja i główne reakcje uboczne podczas hydrotermicznej konwersji biomasy (opracowanie własne)

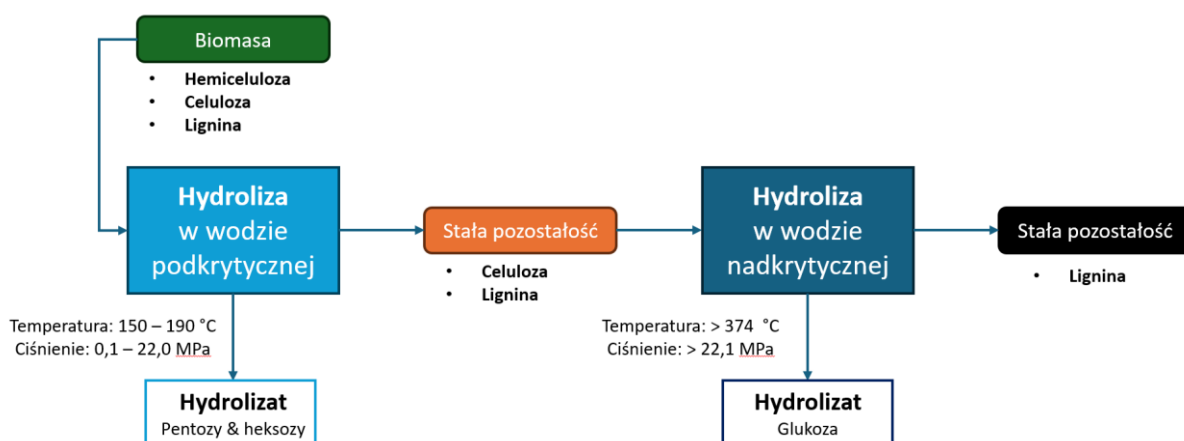
Zarówno pseudolignina, jak i huminy zaliczane są do wtórnych związków węglowych, które tworzą stałą pozostałość (tzw. karbonizat), będący głównym produktem hydrotermicznej karbonizacji biomasy. Jedną z najważniejszych reakcji zachodzących pomiędzy monosacharydami, a innymi składnikami biomasy jest reakcja Maillarda (rys. 2.18). Podczas tej

reakcji grupa aldehydowa monosacharydu redukującego reaguje z grupą aminową aminokwasów pochodzących z równolegle hydrolizujących białek [100]. Produkty reakcji Maillarda obejmują szereg związków pośrednich i końcowych, w tym iminy (zasady Schiffa), które ulegają dalszym przekształceniom do aminoketonów i heterocyklicznych związków aromatycznych, takich jak pirol, furan, tiofen oraz melanoidyny. Są to polimeryczne, ciemnobrązowe substancje odpowiedzialne za charakterystyczne zabarwienie wchodzące w skład frakcji bio-oleju oraz karbonizatu. Przebieg reakcji Maillarda może znacząco opóźniać formowanie się związków furanowych, takich jak 5-hydroksymetylofurfural (5-HMF) i furfural, zmniejszając tym samym ich całkowitą wydajność w fazie wodnej [104].

Związki chemiczne powstałe w wyniku przedstawionych powyżej etapów, w warunkach podwyższonej temperatury, ulegają dalszym przemianom w procesach reformingu oraz reakcjach pośrednich z innymi składnikami biomasy, prowadząc do powstania produktów gazowych, takich jak: ditlenek węgla, monotlenek węgla, wodór i metan [100]. Frakcje gazowe otrzymywane w tym procesie stanowią główny produkt hydrotermicznego zgazowania.

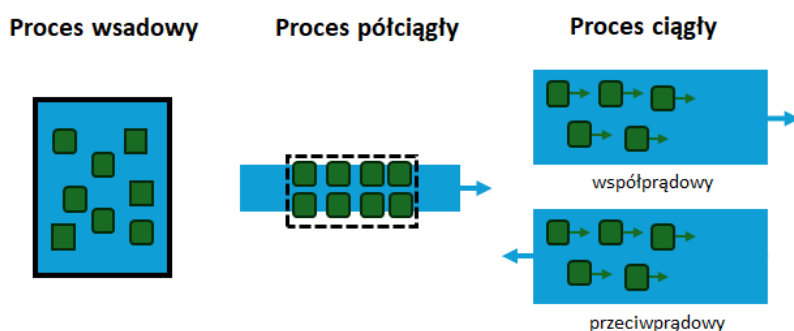
2.7. Proces hydrolizy hydrotermicznej

Zależnie od temperatury i ciśnienia wody, hydroliza hydrotermiczna może być prowadzona zarówno w warunkach podkrytycznych, jak i nadkrytycznych. Jak już wspomniano, hydroliza w niższych temperaturach jest często stosowana jako metoda obróbki wstępnej biomasy w celu uwolnienia celulozy ze struktur lignocelulozowych, w celu jej dalszej konwersji na drodze hydrolizy [99]. W hydrolizacie pozyskanym z hydrolizy w wodzie podkrytycznej można więc zidentyfikować oligosacharydy i monosacharydy pochodzące głównie z rozkładu hemicelulozy. Hydroliza w wodzie nadkrytycznej pozwala na osiągnięcie wyższego stężenia glukozy w hydrolizatach. Związane jest to ze zwiększoną wydajnością hydrolizy celulozy zachodzącą w temperaturach powyżej 350°C [99]. Niestety, podwyższanie temperatury procesu generuje straty monosacharydów pozyskanych z rozkładu mniej złożonych polisacharydów na rzecz produktów ich degradacji. Ponadto, zbliżanie się do punktu krytycznego wody powoduje częściową degradację ligniny do związków aromatycznych rozpuszczalnych w hydrolizacie. W niższych temperaturach lignina pozostaje nienaruszona w stałej pozostałości [99]. Aby zapewnić hydrolizę wszystkich polisacharydów (tj. hemicelulozy i celulozy) do monosacharydów z maksymalnym ograniczeniem powstawania produktów ubocznych, najbardziej uzasadnione wydaje się prowadzenie kaskadowego procesu, w którym etap wstępny przebiega w łagodniejszych warunkach, minimalizując degradację produktów, a końcowy etap obejmuje bardziej surowe warunki pozwalające na hydrolizę celulozy (rys. 2.20).



Rys. 2.20. Dwustopniowa hydroliza hydrotermiczna biomasy w warunkach pod- i nadkrytycznych wody [99]

Hydroliza hydrotermiczna może być prowadzona z wykorzystaniem instalacji wsadowych, półciągłych (przepływowe) oraz ciągłych (współprądowe i przeciwpładowe) (rys. 2.21).



Rys. 2.21. Konfiguracje procesowe hydrotermicznej hydrolizy biomasy (opracowanie własne)

Najczęściej stosowanym trybem hydrolizy jest reaktor wsadowy o różnych poziomach skali od laboratoryjnej (0,025 – 3l) do pilotażowej (15 - 350l) [98]. Do zalet stosowania procesów ciągłych można zaliczyć prostą obsługę oraz łatwe skalowanie. Jako najważniejsze wady można wskazać tu duże zużycie energii i brak możliwości łatwego odzysku ciepła. Technologia przepływowa (półciągła) polega na wprowadzaniu surowca do nieruchomego złoża, przez które stale przepływa pompowana gorąca woda. Ponieważ frakcja ciekła jest szybko usuwana w trakcie procesu, zaletą tego systemu jest szybkie i ciągłe usuwanie produktów ze strefy reakcji, zapobiegając w ten sposób niepożądanym reakcjom ubocznym [105]. W przypadku procesu ciągłego, dobrze rozdrobniony surowiec pompowany jest w jednym kierunku, podczas gdy woda przemieszcza się w tym samym lub przeciwnym kierunku. Proces ciągły wymaga pracy w wysokich temperaturach i przy wysokich ciśnieniach, aby zmaksymalizować hydrolizę surowca w krótkim czasie [106]. Procesy przepływowe są bardziej złożone i zużywają znaczną ilość wody i energii.

Hydroliza hydrotermiczna jest w całości procesem obejmującym pierwszy etap reakcji zachodzących w hydrotermicznej konwersji sacharydów. Głównym celem hydrolizy hydrotermicznej jest przekształcenie biomasy odpadowej bogatej w polisacharydy, takie jak celuloza i hemiceluloza, w hydrolizaty zawierające monosacharydy. Jednak monosacharydy są termicznie niestabilne i ulegają degradacji. Ponadto polisacharydy, ze względu na swoją strukturę, wykazują zróżnicowaną odporność na hydrolizę. Dlatego kluczowe jest odpowiednie dobranie parametrów procesu, aby zrównoważyć szybkość hydrolizy polisacharydów oraz ograniczyć degradację monosacharydów. Ponadto, przy przemysłowej implementacji procesu, nie tylko maksymalizacja wydajności, ale także minimalizacja kosztów produkcji jest niezbędna [69]. Tak więc, należy ustalić optimum pomiędzy wysokimi wydajnościami przy podwyższonych warunkach reakcji, a z drugiej strony, prostymi procesami przy krótkim czasie reakcji, co prowadzi do ograniczenia kosztów inwestycyjnych przedsięwzięcia. W dalszej części omówiono najważniejsze parametry procesowe hydrolizy hydrotermicznej.

2.7.1. Temperatura

Temperatura jest najważniejszą zmienną w procesie hydrolizy hydrotermicznej, co jest powiązane bezpośrednio ze zmianą właściwości fizykochemicznych wody [99]. Ze względu na zmianę swojej polarności, stopniowy wzrost temperatury sprzyja poprawie rozpuszczania cząsteczek niepolarnych. Wzrost temperatury prowadzi do zwiększenia szybkości hydrolizy polisacharydów do monosacharydów, a następnie ich degradacji do związków furanowych oraz kwasów organicznych. Dlatego aby pozyskać hydrolizat bogaty w monosacharydy konieczne jest określenie optymalnej temperatury, która skorelowana jest ze składem biomasy i charakterem odporności polisacharydów na hydrolizę. Poniżej 100°C występuje niewielka aktywność hydrolityczna. Oligomery składające się z więcej niż sześciu jednostek są rozpuszczalne w wodzie o wysokiej temperaturze i z łatwością przechodzą do hydrolizatów [107]. Wraz ze wzrostem temperatury stopień polimeryzacji uwolnionych oligosacharydów zmniejsza się, aż do całkowitej hydrolizy do monosacharydów [107]. Większość hemiceluloz całkowicie hydrolizuje w zakresie temperatur około 150 - 190°C [107]. Wraz ze wzrostem temperatury rośnie również stopień rozkładu innych składników biomasy (np. protein), co przyczynia się do zmniejszonego uzysku stałej pozostałości oraz identyfikacji produktów ich rozkładu (np. aminokwasów) w fazie ciekłej. W warunkach nadkrytycznych (>374°C) celuloza może w znacznie większym stopniu rozpuszczać się w wodzie. Pozwala to na poprawę wydajności procesu hydrolizy, gdyż w niższych temperaturach depolimeryzacja celulozy ograniczona jest jedynie do jej amorficznych regionów [107]. Jest to szczególnie krytyczne dla celulozy o wysokim stopniu polimeryzacji.

2.7.2. Czas reakcji

Wydłużenie czasu reakcji hydrolizy sprzyja konwersji biomasy w związki chemiczne rozpuszczalne w wodzie, w tym monosacharydy. Jednak nadmierne zwiększanie czasu prowadzenia reakcji powoduje wtórną degradację monosacharydów do produktów ubocznych. W procesie hydrolizy hydrotermicznej uzysk sacharydów, najpierw wzrasta do wartości maksymalnej, a następnie maleje przy wzroście produktów ich degradacji [107]. W procesach półciągłych hydroliza polisacharydów jest stosunkowo powolna w pierwszych minutach, ale znacznie wzrasta w ciągu następnych kilku minut, by po tym czasie ponownie zwolnić. W konsekwencji, pośrednie frakcje hydrolizatu są bardziej bogate w monosacharydy [107]. Podczas hydrolizy w warunkach podkrytycznych optymalny czas reakcji może wynosić od kilkudziesięciu do kilkuset minut, co uzależnione jest w dużej mierze od pozostałych parametrów procesowych. Z kolei, kompletna hydroliza nadkrytyczna celulozy może trwać nawet mniej niż sekundę [107].

2.7.3. Ciśnienie i atmosfera reakcyjna

W większości badań azot (N_2) jest stosowany jako gaz obojętny w celu zwiększenia ciśnienia w układzie [108]. Przyjmuje się, że podczas hydrolizy hydrotermicznej ciśnienie nie jest kluczowym parametrem procesowym. Musi ono jednak być na tyle wysokie, aby zapobiec przejściu fazowemu i utrzymać wodę w stanie ciekłym poprzez utrzymanie ciśnienia operacyjnego powyżej jej ciśnienia pary nasyconej w danej temperaturze [107]. Niemniej jednak niektóre badania wskazują, że zwiększone ciśnienie w układzie reakcyjnym przy stałej temperaturze może prowadzić do wyższej wydajności produktów degradacji monosacharydów [109].

2.7.4. Środowisko reakcji - pH

Dodanie katalizatorów kwasowych, takich jak kwas siarkowy (IV) czy kwas solny, może wpłynąć na zwiększony odzysk monosacharydów podczas procesu hydrotermicznej hydrolizy biomasy. Dla hydrolizy prowadzonej w warunkach okołokrytycznych wody unika się stosowania stężonych kwasów. Wysoka temperatura zwiększa aktywność chemiczną kwasów, co mogłoby prowadzić do powstawania korozji sprzętu oraz całkowitej degradacji monosacharydów do innych produktów [69]. Kwaśne pH (1-3) znacząco zwiększa szybkość hydrolizy sacharydów, a w szczególności amorficznych polisacharydów takich jak hemiceluloza oraz oligosacharydów [110]. Interesującą metodą otrzymywania kwasowego pH jest zastosowanie ditlenku węgla (CO_2). W warunkach podwyższonego ciśnienia, w tym w stanie nadkrytycznym, rozpuszczalność CO_2 w wodzie znacząco wzrasta w porównaniu z warunkami normalnymi. Rozpuszczony ditlenek węgla reaguje z wodą, tworząc kwas węglowy, który częściowo dysocjuje, zwiększając

stężenie jonów hydroniowych [107]. Z kolei zasadowe pH sprzyja ekstrakcji ligniny, podczas gdy celuloza i część hemicelulozy pozostaje we frakcji stałej. Warunki alkaliczne powodują deprotonację fenolowych grup hydroksylowych w ligninie do jonów fenolowych, które ułatwiają rozpuszczanie ligniny w środowisku wodnym [110].

2.7.5. Stosunek medium reakcji do surowca

Stosunek medium reakcyjnego do surowca odgrywa kluczową rolę ekonomiczną w procesie hydrolizy hydrotermicznej. Zmniejszenie ilości rozpuszczalnika sprzyja redukcji zużycia energii potrzebnej do ogrzewania układu oraz zwiększa stężenie monosacharydów w hydrolizacie [107]. Jednak zbyt wysoki stosunek surowca do rozpuszczalnika może powodować trudności związane z przepompowywaniem zawiesiny. W celu zapewnienia opłacalności procesu konieczne jest osiągnięcie stężenia wsadu na poziomie co najmniej 10–20% masy [111]. Zwiększenie ilości surowca w stosunku do medium reakcyjnego prowadzi do wydłużenia procesu rozpuszczania biomasy, co skutkuje koniecznością dłuższych czasów reakcji w celu uzyskania porównywalnych wydajności hydrolizy. Jednak jednocześnie zwiększanie stężenia biomasy oraz czasu reakcji sprzyjać będzie występowaniu reakcji ubocznych, które prowadzą do degradacji monosacharydów [107].

2.7.6. Hydroliza hydrotermiczna odpadów rolno-spożywczych

Hydroliza hydrotermiczna w kontekście konwersji biomasy lignocelulozowej, w tym odpadów z przemysłu rolno-spożywczego, jest zazwyczaj wymieniana jako potencjalna metoda obróbki wstępnej, mająca na celu uwolnienie celulozy przed hydrolizą enzymatyczną. W wielu pracach [106], [107] nie koncentrowano się na maksymalizacji odzysku monosacharydów, lecz jedynie na zwiększeniu dostępności celulozy poprzez rozbięcie struktury lignocelulozowej biomasy. Wynikało to z faktu, że odzyskane z odpadów rolno-spożywczych monosacharydy były najczęściej wykorzystywane komercyjnie w procesach fermentacyjnych. Obecność inhibitorów (np. 5-HMF) powstających podczas hydrolizy hydrotermicznej jest istotnym ograniczeniem wykorzystania pozyskanych monosacharydów w procesach biotechnologicznych. Dodatkowo pentozy z rozkładu hemicelulozy wymagały specjalnie modyfikowanych mikroorganizmów do ich przekształcenia w etanol [112]. Obecnie rosnącą uwagę poświęca się zatem metodom chemicznej i termochemicznej konwersji sacharydów do różnych chemikaliów, co pozwala ograniczyć praktykowanie krytycznie wrażliwych na obecność inhibitorów ścieżek z użyciem mikroorganizmów. Stąd coraz więcej badań ma na celu optymalizację hydrolizy hydrotermicznej w celu odzysku monosacharydów z biomasy odpadowej. W tabeli 2.2 przedstawiono wybrane surowce badane pod kątem maksymalizacji odzysku monosacharydów w procesie hydrolizy hydrotermicznej w układach wsadowych, a w tabeli 2.3 w układach półciągłych. Niektóre odpady z przemysłu przetwórstwa żywności zawierają więcej

polisacharydów amorficznych niż słoma i drewno, komercyjnie wykorzystywane do produkcji etanolu II generacji. Dzięki temu monosacharydy można odzyskiwać efektywniej w łagodniejszych warunkach procesowych [107].

Tabela 2.2. Zestawienie wyników badań hydrolizy hydrotermicznej w układach wsadowych w przypadku przetwarzania różnych odpadów przemysłu rolno-spożywczego.

Surowiec	Warunku procesu	Odzysk monosacharydów ^A	Źródło
Młóto jęczmienne	Temperatura: 210°C Czas reakcji: 9 minut Stosunek wody do surowca: 64:1	35,0% wag.	[113]
Osad z przemysłu browarniczego	Temperatura: 121°C Czas reakcji: 40 min Stosunek wody do surowca: 25:1 Katalizator: 0,1M H ₂ SO ₄	43,3% wag.	[114]
Młóto browarnicze	Temperatura: 121°C Czas reakcji: 40 min Stosunek wody do surowca: 25:1 Katalizator: 0,1M H ₂ SO ₄	46,8% wag.	[114]
Wytłoki jabłkowe	Temperatura: 121°C Czas reakcji: 40 min Stosunek wody do surowca: 25:1 Katalizator: 0,1M H ₂ SO ₄	37,5% wag.	[114]
Osad filtracyjny z produkcji soku jabłkowego	Temperatura: 121°C Czas reakcji: 40 min Stosunek wody do surowca: 25:1 Katalizator: 0,1M H ₂ SO ₄	61,1% wag.	[114]
Odpad z przemysłu skrobiowego	Temperatura: 121°C Czas reakcji: 40 min Stosunek wody do surowca: 25:1 Katalizator: 0,1M H ₂ SO ₄	32,9% wag.	[114]

^A – Suma monosacharydów lub całkowita zawartość sacharydów redukujących zidentyfikowanych w hydrolizacie przez autorów badania odniesiona do suchej masy surowca.

Tabela 2.3. Zestawienie wyników badań hydrotermicznej hydrolizy realizowanych w układach półciągłych w przypadku przetwarzania różnych odpadów przemysłu rolno-spożywczego.

Surowiec	Warunku procesu	Odzysk monosacharydów ^A	Źródło
Wytłoki z trzciny cukrowej	Temperatura: 213°C Czas reakcji: 30 min Szybkość przepływu wody: 55 ml/min Masa surowca: 2 g	23,0% wag.	[115]
Fusy z kawy (pozbawione tłuszczu)	Temperatura: 175°C Czas reakcji: 9,22 min Szybkość przepływu wody: 10 ml/min Masa surowca: 5 g	8,8% wag.	[116]
Łuski ryżowe	Temperatura: 220°C Czas reakcji: 15 min Stosunek wody do surowca: 14:2 Masa surowca: 30 g	18,0% wag.	[117]
Łupiny soi	Temperatura: 220°C Czas reakcji: 15 min Stosunek wody do surowca: 15:1 Masa surowca: 30 g	10,5% wag.	[118]

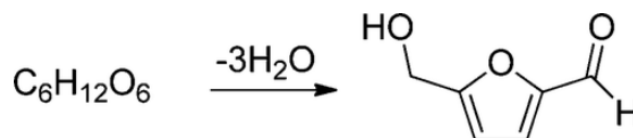
^A – Suma monosacharydów lub całkowita zawartość sacharydów redukujących zidentyfikowanych w hydrolizacie przez autorów badania odniesiona do suchej masy surowca.

2.8. Procesy hydrotermicznej konwersji monosacharydów do związków platformowych

Jak już wcześniej wspomniano, monosacharydy, jako naturalne i powszechnie występujące na świecie źródło węgla, mogą stanowić kluczowy blok budulcowy dla wielu chemikaliów wykorzystywanych w różnych gałęziach przemysłu. Coraz częściej wskazuje się dehydratację monosacharydów jako obiecującą metodę efektywnej konwersji frakcji sacharydowej biomasy do związków platformowych. Proces ten jest naturalnym kierunkiem przemian obejmującym rozkład monosacharydów w warunkach okołokrytycznych wody (drugi etap hydrotermicznej konwersji sacharydów). W porównaniu z fermentacją, proces ten charakteryzuje się krótszym czasem reakcji oraz mniejszą wrażliwością na zanieczyszczenia substratów, co czyni go bardziej atrakcyjnym w kontekście produkcji przemysłowej. Na drodze dehydratacji monosacharydów można pozyskać związki chemiczne o wysokiej wartości dodanej, zwłaszcza związki furanowe oraz kwas lewulinowy [119].

2.8.1. Synteza 5-hydroksymetylofurfuralu (5-HMF)

5-hydroksymetylofurfural (5-HMF) powstaje w wyniku katalizowanej kwasem dehydratacji heksoz, podczas której z cząsteczki monosacharydu usuwane są trzy cząsteczki wody (rys. 2.22).



Rys. 2.22. Schemat reakcji dehydratacji heksoz do 5-hydroksymetylofurfuralu (5-HMF)

W literaturze opisano różne układy reakcyjne, w tym wodne, organiczne, ciecze jonowe oraz dwufazowe środowiska reakcji [119]. Spośród jednofazowych układów reakcyjnych woda wydaje się być naturalnym wyborem ze względu na bardzo dobrą rozpuszczalność monosacharydów w szerokim zakresie stężeń oraz brak toksyczności, w przeciwieństwie do innych rozpuszczalników organicznych [120]. Podczas syntezy 5-HMF poprzez dehydratację monosacharydów w środowisku wodnym zachodzą różne reakcje uboczne. Produkty uboczne obejmują kwasy organiczne, inne związki furanowe, związki aromatyczne, produkty reakcji retro-aldolowej oraz szczególnie niepożądane produkty stałe w postaci humin [101]. Wskazuje się, że formowanie związków ubocznych można ograniczyć przez zastosowanie układów dwufazowych (np. wody z butanolem lub metyloizobutyloketonem) bądź obniżenie stężenia początkowego monosacharydów [119]. Pomimo że w układach dwufazowych 5-HMF jest skutecznie ekstrahowany do fazy organicznej i dzięki temu nie ulega wtórnej rehydratacji, ani repolimeryzacji, stosowanie tej metody wiąże się jednak z dodatkowymi kosztami i często prowadzi do przenikania toksycznych rozpuszczalników do środowiska. Synteza 5-HMF w środowisku wodnym przy niskim stężeniu monosacharydów jako substratu ma wiele zalet, takich jak nieszkodliwość wody jako rozpuszczalnika oraz prostota i łatwa skalowalność procesu.

Obecnie znacząca część prowadzonych badań nad syntezą 5-HMF opiera się na reakcji dehydratacji ketoz, głównie fruktozy. W wodnym medium reakcyjnym maksymalne wydajności 5-HMF wynoszą około 50 – 60% mol. przy poziomie konwersji fruktozy w zakresie 50 – 95% [119]. Konwersja aldoz (np. glukozy) do 5-HMF jest znacznie trudniejsza, gdyż muszą one być najpierw izomeryzowane do ketoz, a dopiero później następuje reakcja dehydratacji [121]. Wskazuje się, że w środowisku wodnym wydajność produkcji 5-HMF z glukozy jest niższa niż 10% molowych [119]. Aby osiągnąć zadawalające stopnie konwersji glukozy do 5-HMF wymagane jest zastosowanie dodatkowych katalizatorów izomeryzacji, które znacząco komplikują proces. Ze względu na dużą wydajność, fruktoza wydaje się być optymalnym surowcem do produkcji 5-HMF. Jednak jej wysoka cena może stanowić znaczący koszt wyprodukowania 5-HMF [122]. Poszukiwanie tańszych surowców ma kluczowe znaczenie

w poprawie ekonomiki produkcji 5-HMF. W literaturze można znaleźć badania dotyczące przydatności disacharydów, polifruktanów, skrobi oraz celulozy w procesach otrzymywania 5-HMF [101]. Najbardziej obiecujące rezultaty osiągnięto podczas konwersji polifruktanów (tj. inuliny). Praca Carliniego i in. [123] wykazała, że wydajność 5-HMF z inuliny jest porównywalna z wydajnością z fruktozy, co wskazuje, że hydroliza polifruktanów przebiega znacznie szybciej niż dehydratacja fruktozy. W przypadku bardziej złożonych polisacharydów, gdzie ich hydroliza przebiega dużo wolniej i wymaga ostrzejszych warunków procesowych wydajność 5-HMF nie przekracza 10% [119]. Badania skupiające się na wykorzystaniu biomasy lignocelulozowej, jako surowca do produkcji 5-HMF proponują prowadzenie etapu hydrolizy polisacharydów przed właściwą dehydratacją monosacharydów [120].

Zbadano wiele homogenicznych i heterogenicznych katalizatorów reakcji dehydratacji monosacharydów, z których najistotniejsze zebrano w tabeli 2.4.

Tabela 2.4. Zestawienie katalizatorów homogenicznych i heterogenicznych wykorzystywanych do syntezy 5-HMF [119].

Katalizatory homogeniczne	Katalizatory heterogeniczne
Kwas octowy	10% wag. AlVOP
Kwas mrówkowy	3,75% wag. FeVOP
Kwas szczawiowy	γ -TiP
Kwas siarkowy (VI)	NiP_2O_7
Kwas fosforowy (V)	Fosforan niobu
Kwas chlorowodorowy	Tlenek tytanu (IV)
Chlorek cynku (IV)	Tlenek cyrkonu (IV)
Chlorek glinu (III)	Lewatyt SPC 108
Chlorek iterbu(III)	Zeolit H-BEA
Chlorek sodu	Amberlyst 35

Pomimo licznych badań nad katalizatorami syntezy 5-HMF, nie znaleziono jednoznacznego wskazania najlepszego typu katalizatora. W dostępnych badaniach pojawia się informacja, że niektóre katalizatory (kwasy Brønsteda) osiągają wysoką selektywność (>90%), podczas gdy w innych badaniach te same katalizatory uzyskują jedynie 50% selektywności [119]. Szeroko stosowanym homogenicznym katalizatorem w układach wodnych jest kwas siarkowy (VI). Jest on silnym i niedrogim kwasem, a jego odzyskiwanie przy użyciu niskich stężeń jest zbędne. Ponadto procesy, w których rozcieńczony kwas siarkowy działa jako katalizator, charakteryzują się stosunkowo niskimi kosztami [120].

Większość badań nad produkcją 5-HMF w układach wodnych, zarówno z monosacharydów, jak i sacharydów wydzielonych z biomasy, jest prowadzona głównie w skali laboratoryjnej i pilotażowej z wykorzystaniem reaktorów wsadowych oraz układów ciągłych. W tabeli 2.5 zestawiono wybrane parametry procesowe, takie jak temperatura, czas reakcji, rodzaj katalizatora oraz uzysk 5-HMF, raportowane w badaniach innych autorów.

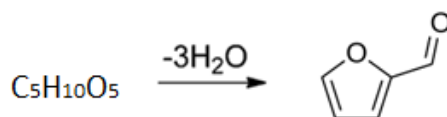
Tabela 2.5. Zestawienie wyników badań hydrotermicznej syntezy 5-HMF w wodnych układach jednofazowych różnych monosacharydów i ekstraktów pozyskanych z biomasy.

Surowiec	Warunki procesu	Wydajność 5-HMF	Źródło
Fruktoza	<u>Typ reaktora:</u> Wsadowy <u>Temperatura:</u> 200°C <u>Czas reakcji:</u> 5 minut <u>Katalizator:</u> kwas siarkowy (VI),	47,0% wag.	[124]
Inulina	<u>Typ reaktora:</u> Wsadowy <u>Temperatura:</u> 170°C <u>Czas reakcji:</u> 20 min <u>Katalizator:</u> kwas siarkowy (VI),	39,5% wag.	[125]
Fruktoza	<u>Typ reaktora:</u> Ciągły <u>Temperatura:</u> 200°C <u>Czas reakcji:</u> 18 min <u>Katalizator:</u> kwas siarkowy (VI)	39,6% wag.	[120]
Sacharydy wydzielone z korzeni cykorii	<u>Typ reaktora:</u> Ciągły <u>Temperatura:</u> 200°C <u>Czas reakcji:</u> 18 min <u>Katalizator:</u> kwas siarkowy (VI)	16,2% wag.	[120]
Sacharydy wydzielone z <i>Miscanthus giganteus</i>	<u>Typ reaktora:</u> Ciągły <u>Temperatura:</u> 210°C <u>Czas reakcji:</u> 18 min <u>Katalizator:</u> kwas siarkowy (VI)	36,7% wag.	[120]

5-hydroksymetylofurfural izoluje się z wodnych produktów reakcji poprzez kilka etapów: i) filtrację stałej pozostałości (huminy), ii) neutralizację pH, iii) izolację 5-HMF oraz iv) oczyszczanie 5-HMF. Filtracja obejmuje procesy zastosowania filtrów ciśnieniowych bądź wirowania [126]. W przypadku stosowania homogenicznych katalizatorów w postaci kwasów proces neutralizacji prowadzi się przy wykorzystaniu najczęściej CaCO_3 , K_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do pH 5-6 [127]. Tradycyjnym sposobem izolacji 5-HMF z roztworu wodnego jest ekstrakcja rozpuszczalnikowa z wykorzystaniem octanu etylu lub metyloizobutyloketonu. 5-HMF można również oddzielić od innych produktów w procesie adsorpcji przy użyciu kolumn jonowymiennych wypełnionych związkami wapnia, żywic polimerowych oraz węglem aktywnym [119]. Procesy oczyszczania 5-HMF prowadzone są zwykle poprzez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem [128]. Pomimo dużej liczby patentów i badań laboratoryjnych, komercyjna produkcja 5-HMF jest nieznaczna i prowadzona jedynie przez kilka firm w małej skali [129].

2.8.2. Synteza furfuralu

Furfural powstaje w wyniku katalizowanej kwasem dehydratacji pentoz, podczas której z cząsteczki monosacharydu usuwane są trzy cząsteczki wody (rys. 2.23). Furfural może być efektywnie wytwarzany z różnych pentoz m.in. ksylozy, arabinozy i liksozy, które wchodziły w skład hemicelulozy [130].



Rys. 2.23. Schemat reakcji dehydratacji pentoz do furfuralu

W przeciwieństwie do 5-HMF, komercyjna produkcja furfuralu z biomasy odpadowej znajduje praktyczne zastosowanie. Pierwszy komercyjny proces produkcji furfuralu został zaprojektowany w 1921 roku poprzez hydrolizę i dehydratację z odpadów bogatych w ksylan, takich jak pozostałości po uprawach rolniczych oraz odpady drzewne [131]. Obecnie światowa produkcja furfuralu wynosi około 300 000 ton rocznie, a główne zakłady produkcyjne znajdują się w Chinach i Republice Dominikańskiej [132]. Głównymi surowcami do produkcji furfuralu są kolby kukurydzy oraz włókniste pozostałości po wyciskaniu trzciny cukrowej [133]. W tradycyjnych procesach reakcja dehydratacji pentoz prowadzona jest w medium wodnym w obecności homogenicznego katalizatora kwasowego np. kwas mrówkowy, kwas octowy, kwas chlorowodorowy, kwas siarkowy (VI), kwas azotowy (V) lub kwas fosforowy (V) w podwyższonej temperaturze [132]. Istnieją dwa podejścia do produkcji furfuralu: jednoetapowe i dwuetapowe. W procesie jednoetapowym hydroliza polisacharydów i dehydratacja pentoz zachodzą jednocześnie. Natomiast w procesie dwuetapowym reakcje hydrolizy i dehydratacji są prowadzone oddzielnie, co pozwala na lepsze dostosowanie warunków reakcji i zwiększenie wydajności. Jednakże wiąże się to również z wyższymi kosztami związanymi z aparaturą [133]. Furfural jest odzyskiwany z fazy ciekłej poprzez destylację z parą wodną w celu uniknięcia dalszej degradacji i jest dalej oczyszczany przez rektyfikację [131]. W tabeli 2.6 zestawiono najpopularniejsze komercyjne technologie produkcji furfuralu z biomasy lignocelulozowej.

Tabela 2.6. Procesy przemysłowe produkcji furfuralu [132].

Proces przemysłowy	Katalizator	Typ reaktora	Temperatura [°C]
Quaker Oats I	Kwas siarkowy (VI)	Wsadowy	153
Chinese	Kwas siarkowy (VI)	Wsadowy	160
Agrifurane	Kwas siarkowy (VI)	Wsadowy	161 - 177
Quaker Oats II	Kwas siarkowy (VI)	Ciągły	184
Escher Wyss	Kwas siarkowy (VI)	Ciągły	170
Rosenlew	-	Ciągły	180

Analogicznie do badań nad otrzymywaniem 5-HMF, w ostatnich latach publikacje naukowe skupiają się na zwiększeniu wydajności syntezy furfuralu i usprawnieniu jego separacji. Obecnie stosowane procesy pozwalają na uzyskanie około 50% masowych furfuralu z ksylanu. Umiarkowana wydajność tego procesu wynika głównie z tworzenia się stałych humin na skutek niepożądanych reakcji polimeryzacji [134]. Aby zwiększyć uzysk furfuralu, badania skupiono na zastosowaniu heterogenicznych katalizatorów kwasowych oraz procesach opartych na ekstrakcji rozpuszczalnikowej w systemie dwufazowym, wprowadzeniu cieczy jonowych jako dodatków oraz wykorzystaniu techniki ekstrakcji nadkrytycznym ditlenkiem węgla [133]. W tabeli 2.7 przedstawiono przegląd kilku różnych, najczęściej wykorzystywanych nowatorskich podejść do syntezy furfuralu, obejmujący zastosowane katalizatory heterogeniczne oraz dwuskładnikowe media reakcyjne na podstawie danych z literatury.

Tabela 2.7. Zestawienie wyników badań hydrotermicznej syntezy furfuralu z pentoz.

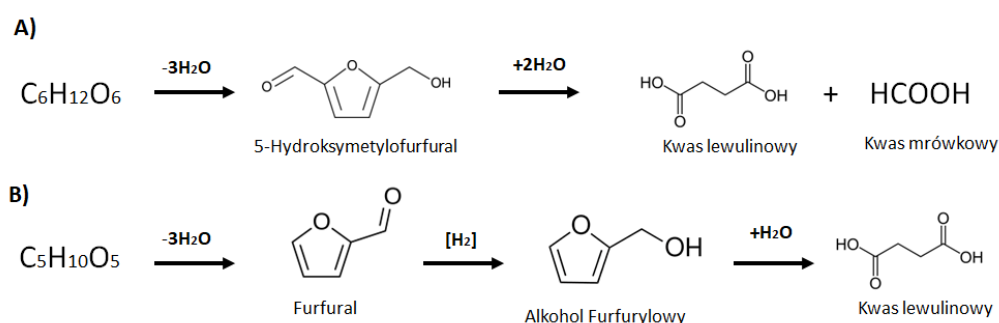
Katalizator	Medium reakcji	Temperatura [°C]	Wydajność furfuralu	Źródło
HY-faujazyt (15)	Woda / toluen	170	42% wag.	[135]
HY-ferrieryt (20)	Woda / toluen	140	35% wag.	[136]
H-mordenit (13)	Woda / toluen	260	98% wag.	[137]
H-ZSM-5	Woda	200	46% wag.	[138]
ITQ-2 (24)	Woda	170	54% wag.	[139]

Perspektywiczne heterogeniczne katalizatory kwasowe do produkcji furfuralu obejmują głównie zeolity, żywice jonowymienne i sulfonowane tlenki metali [85]. Zastosowanie porowatych kwasów stałych jako katalizatorów zamiast kwasów mineralnych w tym układzie reakcyjnym może mieć kilka zalet, takich jak łatwiejsza separacja katalizatora od produktów, łatwa regeneracja oraz możliwość wielokrotnego jego użycia, co eliminuje konieczność aplikacji kosztownych procesów neutralizacji strumieni odpadów ciekłych [132]. Jednakże, tylko nieliczne stałe kwasy są w stanie utrzymać stabilną kwasowość w trakcie procesu, ponieważ interakcje między rozpuszczalnikiem, a powierzchnią katalizatora, wynikające z solwatacji, mogą prowadzić do zmiany właściwości kwasowych [133]. Spośród licznych rozpuszczalników organicznych testowanych w układach dwufazowych, które mogą zwiększyć stopień i selektywność produkcji furfuralu, 2-metylotetrahydrofuran oraz toluen okazały się obiecującymi opcjami. Mimo to, wciąż nie wskazano komercyjnego katalizatora heterogenicznego, ani nie wprowadzono dwufazowych układów reakcyjnych na szeroką skalę [133].

Uwzględniając krajowy popyt, w Polsce dostrzega się rosnące zainteresowanie produkcją furfuralu, zwłaszcza z biomasy odpadowej, takiej jak kolby kukurydzy i słoma, a także z odpadów pochodzących z przemysłu spożywczego, w tym młóta browarniczego, wyśrodków buraczanych i otrębów zbożowych. Istnieje potencjał do dalszego rozwoju tej technologii, szczególnie w kontekście zrównoważonego wykorzystywania odpadów oraz poszukiwania efektywnych i ekologicznych rozwiązań technologicznych w produkcji furfuralu [140].

2.8.3. Synteza kwasu lewulinowego

Kwas lewulinowy może powstawać zarówno z heksoz jak i z pentoz (rys. 2.24). Heksozy odwadniane są do 5-hydroksymetylofurfuralu (5-HMF), który w podwyższonej temperaturze i środowisku kwaśnym jest podatny na dalszy rozkład. 5-HMF ulega rozkładowi do kwasu lewulinowego oraz kwasu mrówkowego [88]. Wytwarzanie kwasu lewulinowego z pentoz jest bardziej skomplikowane. Pentozy odwadniają się do furfuralu, który następnie może zostać uwodorniony do alkoholu furfurylowego i ostatecznie przekształcony do kwasu lewulinowego. Synteza kwasu lewulinowego z furfuralu obejmuje trudne warunki reakcji jak m.in. obecność wodoru pod wysokim ciśnieniem oraz katalizatory heterogeniczne [88].



Rys. 2.24. Ścieżki syntezy kwasu lewulinowego z A) heksoz oraz B) pentoz

Ze względu na mechanizm powstawania kwasu lewulinowego heksozy są znacznie atrakcyjniejszym surowcem. Ponadto wskazuje się, że obecnie cena furfuralu jest wyższa niż cena kwasu lewulinowego, co znacząco ogranicza ekonomiczną opłacalność stosowania pentoz jako surowców do produkcji kwasu lewulinowego [141]. Mimo to, w ciągu ostatnich dekad badano różne katalizatory oraz procesy wytwarzania kwasu lewulinowego poprzez uwodornienie furfuralu. Najczęściej wykorzystywanym katalizatorem do procesu uwodornienia furfuralu jest katalizator chromitowo-miedziowy [88]. Następnie konwersja otrzymanego alkoholu furfurylowego do kwasu lewulinowego jest zwykle przeprowadzane w rozpuszczalnikach organicznych przy użyciu kwasu solnego jako katalizatora [142].

Reakcje syntezy kwasu lewulinowego z heksoz w środowisku wodnym prowadzone są przy udziale kwasów nieorganicznych jako katalizatorów, co również sprzyja powstawaniu stałych produktów ubocznych (humin). Pomimo to woda nadal pozostaje wskazywana jako najskuteczniejsze medium reakcji [143]. Wśród badań w skali laboratoryjnej i pilotażowej w celu zoptymalizowania warunków reakcji i maksymalizacji produkcji kwasu lewulinowego najczęściej wykorzystuje się fruktozę i glukozę jako substraty modelowe. W literaturze można również znaleźć badania nad bezpośrednią konwersją polisacharydów oraz biomasy lignocelulozowej. Spośród najczęściej stosowanych katalizatorów reakcji można wskazać kwas solny oraz siarkowy (VI), a także katalizatory heterogeniczne na bazie kwasów sulfonowych oraz układy katalizatorów na bazie metali [143]. W tabeli 2.8 przedstawiono wyniki badań innych

badaczy skupiających się na maksymalizacji wydajności kwasu lewulinowego z różnych surowców.

Tabela 2.8. Zestawienie wyników badań hydrotermicznej syntezy kwasu lewulinowego.

Surowiec	Warunki procesu	Wydajność kwasu lewulinowego	Źródło
Fruktoza	Medium reakcji: Woda Katalizator: 0,25M H ₂ SO ₄ Temperatura: 130 °C Czas reakcji: 4h	37% wag.	[144]
Glukoza	Medium reakcji: Woda Katalizator: 0,5M H ₂ SO ₄ Temperatura: 170 °C Czas reakcji: 3h	30% wag.	[145]
Glukoza	Medium reakcji: Woda Katalizator: 15% mol. LaCoO ₃ Temperatura: 140 °C Czas reakcji: 5h	32% wag.	[146]
Glukoza	Medium reakcji: DMSO Katalizator: 10% mol. HReO ₄ Temperatura: 140 °C Czas reakcji: 1h	64% wag.	[147]
Celuloza	Medium reakcji: Woda Katalizator: 0,02% wag. SA-SO ₃ H Temperatura: 180 °C Czas reakcji: 12h	40% wag.	[148]
Wytłoki z trzciny cukrowej	Medium reakcji: Woda Katalizator: 10% wag. Cr/MCM-22 Temperatura: 275 °C Czas reakcji: 1h	24% wag.	[149]

Pomimo licznych badań nad optymalizacją procesów otrzymywania kwasu lewulinowego z biomasy lignocelulozowej przy użyciu katalizatorów heterogenicznych i układów dwufazowych, ich zastosowanie w skali pilotażowej i przemysłowej pozostaje ograniczone. Wciąż dominują metody oparte na wykorzystaniu kwasów nieorganicznych i wody, co świadczy o wyzwaniach związanych z wdrażaniem bardziej złożonych technologii. Nadal najszersze zastosowanie przemysłowe znajduje wprowadzony na rynek w latach 90. XX wieku proces Biofine [150]. Technologia ta stanowi dwuetapowy proces konwersji odpadów bogatych w celulozę. W pierwszym etapie stosuje się krótki czas przebywania (ok. 12 sekund) oraz wysoką temperaturę (210 – 220°C). Etap ten obejmuje proces hydrolizy polisacharydów, a następnie odwodnienia glukozy do 5-HMF. Drugi reaktor pracuje w niższych temperaturach

(190 – 200°C) oraz dłuższym czasem reakcji (ok. 20 minut). W drugim reaktorze prowadzi się reakcję konwersji 5-HMF do kwasu lewulinowego oraz kwasu mrówkowego. Wydajność kwasu lewulinowego w przemysłowym procesie Biofine przekracza 60% wag. heksoz wchodzących w skład substratu. Katalizatorem reakcji na obu etapach jest rozcieńczony (1-5% wag.) kwas siarkowy (VI) [143]. Wśród obecnie przemysłowo wykorzystywanych surowców do procesu Biofine można wskazać odpady z przemysłu celulozowego, tytoniowego oraz makulaturę i pozostałości po przetwarzaniu trzciny cukrowej [150].

2.9. Dotychczasowe doświadczenia, wyzwania i perspektywy implementacji procesów hydrotermicznych w ramach biorafinerii

Prace nad pozyskaniem monosacharydów na drodze kwasowej hydrolizy hydrotermicznej mają długą historię i zazwyczaj są ściśle związane z procesami produkcji etanolu lignocelulozowego z drewna i odpadów drzewnych. Najbardziej znanym procesem jest technologia Schollera-Tornescha. Jest to proces polegający na wykorzystaniu rozcieńzonego kwasu siarkowego (VI) w temperaturach 150-200°C przy podwyższonym ciśnieniu [73]. W latach 1950–1960 funkcjonowało kilka zakładów komercyjnych opartych na procesie Schollera-Tornescha w Niemczech, Korei, Szwajcarii i USA [151]. Wykorzystanie dwu-etapowej hydrolizy hydrotermicznej katalizowanej kwasem znalazło również zastosowanie w zakładach zlokalizowanych w Związku Radzieckim jako proces Sharkova [152]. Niestety, większość komercyjnych zakładów upadła, co związane było z kryzysami ekonomicznymi, politycznymi oraz niskim zainteresowaniem pozyskiwania monosacharydów z surowców pochodzenia drzewnego. W kolejnych latach testowano wiele innych alternatyw dla hydrolizy Schollera-Tornescha, ale tylko hydroliza rozcieńczonym kwasem udowodniła swoją niezawodność przemysłową, pomimo swoich ograniczeń.

W większości technologii hydrolizy hydrotermicznej stanowiły procesy wsadowe [152]. W latach 80. XX wieku podjęto próby modyfikacji procesu hydrolizy hydrotermicznej w procesy ciągłe z wykorzystaniem reaktorów z przepływem wtykowym oraz reaktorami ślimakowymi [73], [151], [152]. Ze względu na trudności techniczne wynikające ze stosowania wysokich temperatur (>200°C) oraz obecność produktów degradacji monosacharydów w hydrolizacji technologie te nie znalazły szerokiego, komercyjnego zastosowania. Należy podkreślić, że technologie hydrolizy hydrotermicznej miały być pierwotnie bezpośrednio powiązane z produkcją etanolu, jednak produkty termicznej degradacji monosacharydów (np. 5-HMF) stanowią inhibitory procesu fermentacji. W kolejnych latach, w związku ze wzrostem zainteresowania produkcją biokomponentów do benzyn, nastąpił dynamiczny rozwój sektora produkcji etanolu opartego na enzymatycznej hydrolizie biomasy lignocelulozowej, podczas której nie powstają związki hamujące fermentację alkoholową. Wówczas hydroliza hydrotermiczna straciła na znaczeniu. Jedynie jej zastosowanie w łagodniejszych warunkach procesowych zaczęło być wykorzystywane jako etap obróbki wstępnej biomasy, mającego na celu degradację jej struktury lignocelulozowej i uwolnienie polisacharydów dla enzymów [110].

Znaczna większość działających obecnie biorafinarii lignocelulozowych została zaprojektowana z myślą o produkcji etanolu jako głównego produktu [153]. Na rynku etanolu nie stosuje się podziału ze względu na rodzaj surowca, z którego został wyprodukowany. Jednocześnie, ze względu na bardziej skomplikowany proces obróbki wstępnej, etanol wytwarzany z biomasy lignocelulozowej charakteryzuje się wyższymi kosztami produkcji, co skutkuje niższą marżą w porównaniu z konwencjonalnym etanolem uzyskiwanym z surowców skrobiowych. Cena etanolu jest głównym czynnikiem prowadzącym do bankructwa zakładów produkcji bioetanolu na drodze hydrolizy biomasy lignocelulozowej. Opłacalność tych zakładów może zostać zachowana jedynie dzięki dotacjom rządowym bądź wysokim ceną ropy naftowej i zwiększonemu zapotrzebowaniu na paliwa etanolowe (E100) bądź biochemikaliów na bazie etanolu wytworzonego np. z odpadów rolniczych (np. butadienu). W 2017 roku firma Clariant opracowała technologię produkcji bioetanolu opartą na hydrolizie enzymatycznej, znaną jako Sunliquid®. Na jej podstawie w 2022 roku uruchomiono komercyjny zakład w Podari, (Rumunia) z planem przetwarzania 250 000 ton słomy na etanol rocznie. Jednakże, już w grudniu 2023 roku, firma ogłosiła decyzję o zamknięciu zakładu ze względu na nieosiągnięcie zakładanej mocy przerobowej oraz utrzymujące się straty finansowe. Clariant stwierdził, że dalsze inwestycje w celu optymalizacji zakładu wymagałyby znacznych nakładów finansowych, które nie były ekonomicznie uzasadnione. W związku z tym podjęto decyzję o sprzedaży infrastruktury [154]. Monosacharydy pozyskane z procesu hydrolizy biomasy lignocelulozowej mogą znaleźć zastosowanie do produkcji innych chemikaliów na drodze fermentacji jak np. kwasu mlekowego lub butanolu. Jednak procesy te mają znacząco niższą wydajność niż produkcja etanolu. Stąd ich wytwarzanie na skalę komercyjną pozostaje wyzwaniem ekonomicznym.

Obecnie najbardziej perspektywicznym rozwiązaniem wydaje się być połączenie produkcji monosacharydów na drodze kwasowej hydrolizy hydrotermicznej z ich dalszą hydrotermiczną konwersją na chemikalia platformowe [64]. Połączenie produkcji chemikaliów platformowych z hydrolizą hydrotermiczną ma wiele korzyści. Obecność produktów degradacji monosacharydów w hydrolizatach nie jest czynnikiem ograniczającym. Stężenie monosacharydów w hydrolizatach jest zbliżone, do tego jakie wykorzystuje się w procesach ich hydrotermicznej konwersji do chemikaliów, dlatego nie trzeba wprowadzać żadnych dodatkowych procesów zmiany stężenia. Ponadto, hydrotermiczna konwersja monosacharydów umożliwia otrzymywanie różnych cennych chemikaliów, takich jak 5-HMF, furfural czy kwas lewulinowy. Procesy te nie wymagają wykorzystania mikroorganizmów i mogą być prowadzone w tym samym medium (woda w warunkach okołokrytycznych). Ułatwia to zmianę głównego produktu wytwarzanego na instalacji poprzez modyfikację warunków procesowych, bez konieczności zmiany całej technologii. Pozwala to również na szybkie dostosowanie produkcji do zmieniającego się zapotrzebowania oraz zwiększa elastyczność i konkurencyjność na rynku chemikaliów.

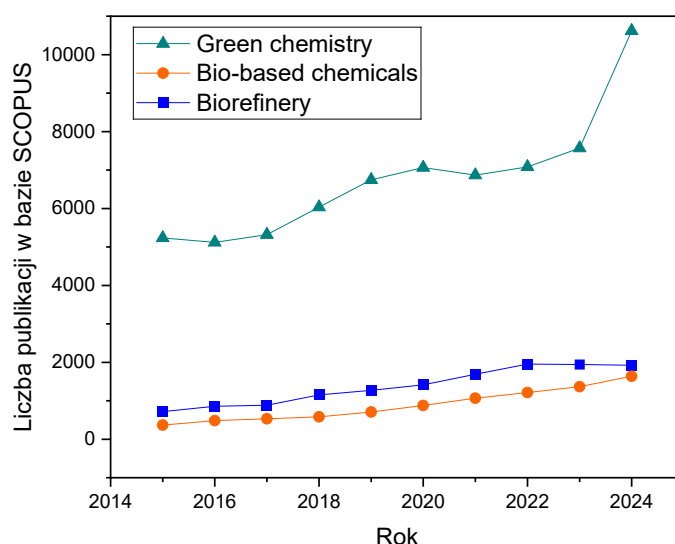
Względnie nowa gałąź przemysłu, jaką jest biorafinacja, znajduje swojego głównego konkurenta w konwencjonalnych rafineriach ropy naftowej i zakładach petrochemicznych. Procesy rafinacji ropy naftowej są udoskonalane od 170 lat, a infrastruktura do produkcji i dystrybucji produktów jej przetwarzania jest doskonale rozwinięta niemal na całym świecie.

Obecnie wiele projektów w obszarze biorafinerii realizowanych jest w formie samodzielnych zakładów przetwórczych, nastawionych na przerób dużych ilości biomasy, głównie w celu produkcji biopaliw ciekłych. Ich konkurencyjność jest jednak uzależniona od cen ropy naftowej, które mogą być niestabilne. Jak miało to miejsce w 2020 roku podczas pandemii COVID-19, kiedy ceny ropy naftowej drastycznie spadły. Ponadto funkcjonowanie takich zakładów często wiąże się z problemami logistycznymi zapewnienia ciągłości dostaw surowca (biomasy) i nierozwiniętym rynkiem sprzedaży bioproduktów, co stanowi szczególne zagrożenie przy dużych zakładach produkcyjnych przetwarzających biomasę. Mimo czasowych spadków cen ropy naftowej długoterminowy trend wskazuje na jej wzrost, co sprzyja poszukiwaniu bardziej zrównoważonych i globalnie dostępnych alternatyw [155]. W krajach rozwiniętych rośnie popyt na ekologiczne i biopochodne produkty, a wraz z nim zainteresowanie chemikaliami pochodzącymi z biomasy, takimi jak 5-HMF, furfural czy kwas lewulinowy. Wyraźny rozwój obserwuje się na rynku polimerów i żywic otrzymywanych z biomasy. W 2025 roku firma MICHELIN ogłosiła rozpoczęcie budowy instalacji we Francji do produkcji 3000 ton 5-HMF rocznie, mającej zaspokoić częściowo zapotrzebowanie rynku żywic stosowanych w oponach samochodowych [156]. W przyszłości nowe procesy biorafinacji mogą stać się tańsze po skomercjalizowaniu i wejściu na rynek, ale aby to się stało, konieczne są inwestycje w małe instalacje. Szczególnie przemysł chemiczny i polimerowy wydaje się lepiej dostosowany do wykorzystania biomasy, ponieważ jego zapotrzebowanie ilościowe jest zazwyczaj mniejsze niż w przypadku paliw, a wytwarzane chemikalia charakteryzują się wyższą ceną jednostkową. Wiele nowych technologii konwersji biomasy nie wychodzi poza fazę pilotażową (TRL 4–6, z ang. Technology Readiness Levels), pozostając w tzw. dolinie śmierci [120]. Dlatego kluczowe jest, aby rozpocząć budować i obsługiwać zakłady demonstracyjne oraz lokalne biorafinerie. Aby zwiększyć konkurencyjność produktów biorafinacji niezbędne wydaje się ukierunkowanie inwestycji związanych z konwersją biomasy oraz ich integracja z innymi sektorami przemysłu. Obecnie największy potencjał wykazują rolnictwo i przemysł spożywczy, gdzie dostęp do biomasy odpadowej jest znaczący, a odpady bogate są w sacharydy. Na przykład wytloki owocowe i warzywne są źródłem fruktozy, której cena stanowi jedno z ograniczeń zwiększenia produkcji 5-HMF [101]. Wytworzony z odpadów rolno-spożywczych 5-HMF może stanowić prekursor dla tworzyw sztucznych wykorzystywanych do produkcji materiałów niezbędnych do wytwarzania np. folii rolniczych lub opakowań spożywczych czy żywic znajdujących szerokie zastosowanie w przemyśle rolno-spożywczym. Połączenie tych sektorów z biorafinerią może nie tylko zwiększyć efektywność, ale także obniżyć koszty produkcji i przyspieszyć komercjalizację technologii. Tylko w ten sposób możliwe jest skuteczne wdrażanie i rozwijanie biorafinerii opartych na procesach hydrotermicznych, które osiągną dojrzałość rynkową i będą w stanie konkurować z technologiami stosowanymi w przemyśle rafinacji ropy naftowej [155].

3. Cele i zakres pracy

3.1. Uzasadnienie podjęcia tematu badań

W związku z postępującą zmianą klimatu i wyczerpywaniem się zasobów ropy naftowej coraz wyraźniej dostrzegana jest potrzeba dekarbonizacji przemysłu chemicznego, który od niemal wieku opiera się na surowcach petrochemicznych. W tym kontekście rośnie zainteresowanie koncepcją zrównoważonego przemysłu chemicznego opartego na wykorzystaniu biomasy, która jest uznawana za neutralną pod względem emisji CO₂. Na rysunku 3.1 zaprezentowano liczbę publikacji wykazanych w bazie SCOPUS z zakresu tzw. zielonej chemii (z ang. green chemistry), produkcji chemikaliów z biomasy (z ang. bio-based chemicals) oraz biorafinerii (z ang. biorefinery) pojawiających się w latach 2015 – 2024.



Rys. 3. 1. Liczba opublikowanych prac naukowych znalezionych w bazie SCOPUS po wyszukaniu słów kluczowych: zielona chemia (z ang. green chemistry), chemikalia z biomasy (z ang. bio-based chemicals) oraz biorafineria (z ang. Biorefinery) (opracowanie własne)

Jak pokazuje powyższy wykres, w ostatniej dekadzie nastąpił wzrost zainteresowania badaniami nad procesami zielonej chemii, w tym produkcji biochemikaliów i rozwijania koncepcji biorafinerii. Trend ten odzwierciedla rosnące zaangażowanie zarówno środowiska naukowego jak i przemysłowego w poszukiwanie proekologicznych alternatyw dla konwencjonalnych petrochemikaliów. Prowadzone badania nad procesami pozyskania zielonych produktów obejmują szerokie spektrum tematyczne. Prowadzone są zarówno badania podstawowe, w których analizowane są mechanizmy reakcji chemicznych na związkach modelowych i opracowywane nowe katalizatory, jak i badania pilotażowe, w których wykorzystuje się rzeczywistą biomasę i frakcję odpadów organicznych. Dostępne prace

naukowe obejmują również ocenę cyklu życia (LCA z ang. life-cycle assessment), analizę śladu węglowego (CFP z ang. Carbon Footprint) produktów zielonej syntezy, a także skalowanie technologii z wykorzystaniem symulacji komputerowych. Wśród najważniejszych kierunków badawczych można wyróżnić kilka kluczowych obszarów:

- **Wykorzystanie surowców odnawialnych**, w szczególności sacharydów, lipidów, ligniny i białek pozyskanych z biomasy stanowiącej odpady rolnicze i przemysłowe.
- **Wykorzystanie bezpiecznych i przyjaznych dla środowiska rozpuszczalników**, w tym m.in. wody w warunkach okołokrytycznych.
- **Badanie i optymalizacja różnych ścieżek syntezy związków chemicznych**, z naciskiem na możliwość minimalizacji zużycia energii przy maksymalizacji pozyskania cennych produktów.
- **Rozwój selektywnych katalizatorów**, które ograniczają powstawanie niepożądanych produktów ubocznych.

Sacharydy odzyskane z wyłoków owocowo-warzywnych wykazują ogromny potencjał jako prekursorzy dla zrównoważonych pod względem emisji CO₂ chemikaliów. Badania nad możliwością pozyskania biochemikaliów z sacharydów wpisują się w cele dekarbonizacji przemysłu chemicznego, jak i w zakres stosunkowo nowej dziedziny naukowej jaką jest zielona chemia. Szczególnie kwasy organiczne i pochodne furanowe pozyskane na drodze konwersji sacharydów wskazywane są jako najbardziej potencjalne prekursorzy szerokiej gamy chemikaliów, w tym biopaliw i biopolimerów. W polskich warunkach wyłoki owocowo-warzywne stanowią szczególnie obiecujące źródło sacharydów. Polska, jako lider w Europie w produkcji i przetwórstwie owoców oraz warzyw na soki, napoje i nektary, generuje rok rocznie znaczne ilości odpadów w cyklu produkcji. Każdego roku polski sektor przetwórstwa owocowo-warzywnego wytwarza średnio około 2,5 mln ton odpadów, z czego 500 tys. ton pochodzi z przetwórstwa jabłek [35]. Dodatkowo, ich niespożywczy charakter sprawia, że stanowią atrakcyjną alternatywę dla jadalnych roślin (np. rzepaku, kukurydzy) wykorzystywanych obecnie do produkcji bioproduktów. Równocześnie, wdrażanie procesów wykorzystujących wodę jako rozpuszczalnik i medium reakcji w warunkach okołokrytycznych jawi się jako rozwiązanie proekologiczne i efektywne, umożliwiające zarówno wydzielanie monosacharydów z biomasy, jak i ich dalszą konwersję do prekursorów biopaliw, biochemikaliów oraz biopolimerów.

3.2. Cele, tezy i innowacyjność pracy

- Pierwszym celem rozprawy doktorskiej było **opracowanie metody maksymalizacji odzysku sacharydów z wyłoków owocowo-warzywnych na przykładzie wyłoków jabłkowych pozyskanych z przemysłowej produkcji soków**.
- Drugim celem było **określenie możliwych ścieżek konwersji sacharydów (monosacharydów, oligosacharydów, hemicelulozy, celulozy) zawartych w wyłokach jabłkowych podczas**

hydrolizy hydrotermicznej, a także ocena wpływu procesu wstępnej ekstrakcji na niwelowanie degradacji sacharydów do produktów ubocznych w trakcie hydrolizy hydrotermicznej. Innowacyjność badań polega na zastosowaniu holistycznego podejścia do analizy: (1) ścieżek rozkładu sacharydów przechodzących z wyłoków jabłkowych do produktów ciekłych oraz (2) ich późniejszej degradacji, repolimeryzacji i tworzenia wtórnych struktur węglowych wchodzących w skład stałej pozostałości. Ponieważ dotychczas nie przeprowadzano na szeroką skalę badań zawierających szczegółowy bilans masowy sacharydów zarówno w produktach ciekłych, jak i w produktach stałych, utrudniało to obiektywną ocenę czynników wpływających na wydajność ich odzysku z wyłoków jabłkowych na drodze hydrolizy hydrotermicznej. Ponadto, w niniejszej rozprawie doktorskiej podjęto próbę precyzyjnego wskazania głównych reakcji wtórnych między monosacharydami, polisacharydami (hemicelulozą, celulozą) i ligniną obecną w wyłokach jabłkowych podczas hydrolizy hydrotermicznej. W pracy przeanalizowano również wpływ wtórnych struktur węglowych, powstałych w wyniku degradacji sacharydów, na dokładność oznaczania zawartości włókien (celulozy, hemicelulozy i ligniny) w pozostałości stałej po procesie hydrolizy hydrotermicznej.

- Trzecim celem była **analiza możliwości wykorzystania monosacharydów pozyskanych z wyłoków jabłkowych do otrzymywania 5-hydroksymetylofuranu (5-HMF), furfuralu oraz kwasu lewulinowego z zastosowaniem wody w warunkach podkrytycznych jako medium reakcji**. Nowość i innowacyjność prowadzonych badań wiąże się z kompleksowym podejściem obejmującym zarówno badania na modelowych monosacharydach, jak i na rzeczywistych strumieniach sacharydów uzyskanych na drodze konwersji wyłoków jabłkowych. Chociaż hydrotermiczna konwersja sacharydów do związków platformowych cieszy się dużym zainteresowaniem, wciąż brakuje badań, które łączą wyniki uzyskane na związkach modelowych z tymi dotyczącymi rzeczywistych strumieni sacharydów, szczególnie z odpadów z przemysłu spożywczego.

Tezy pracy:

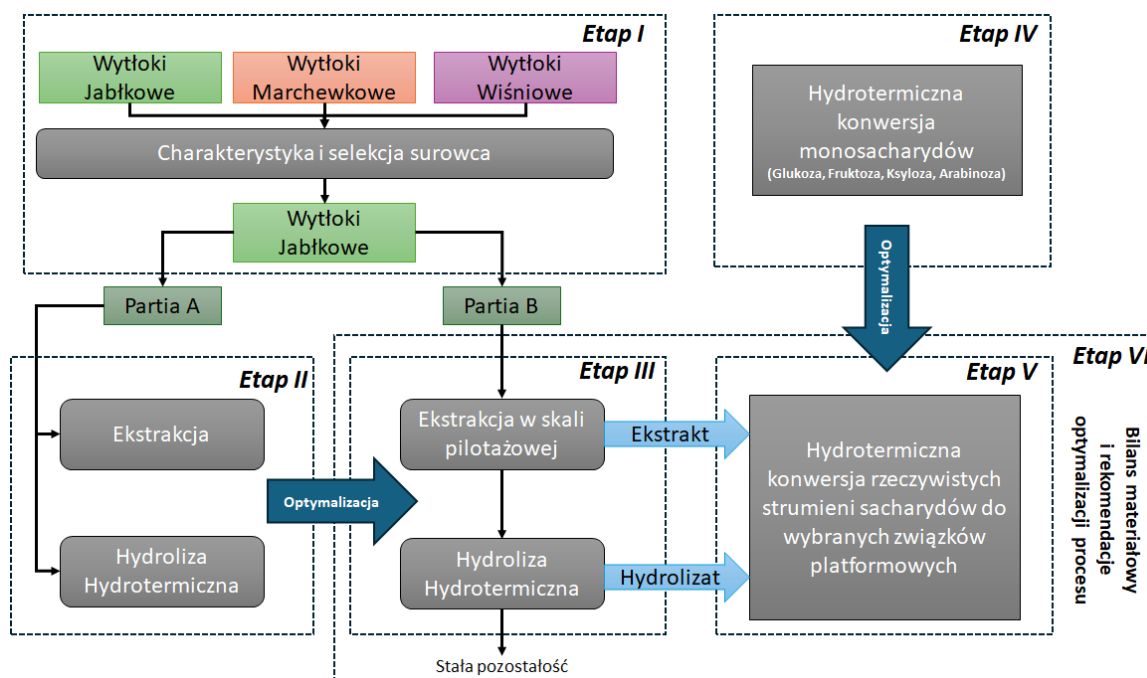
- I. Odpowiedni dobór parametrów procesowych ekstrakcji oraz hydrotermicznej hydrolizy wyłoków jabłkowych ma istotny wpływ na ilość odzyskanych monosacharydów z biomasy odpadowej.
- II. Sekwencyjna konwersja (ekstrakcja + hydroliza hydrotermiczna) wyłoków jabłkowych ogranicza degradację sacharydów w wyniku reakcji wtórnych, co umożliwia ich efektywniejszy odzysk z biomasy odpadowej.
- III. Stałe produkty degradacji sacharydów (wtórne struktury węglowe) utrudniają wiarygodne oznaczenie zawartości frakcji włókien (celulozy, hemicelulozy oraz ligniny) w stałej pozostałości po hydrolizie hydrotermicznej.
- IV. Monosacharydy odzyskane z wyłoków jabłkowych, mogą być skutecznie przekształcane do związków platformowych, takich jak 5-hydroksymetylofurfural (5-HMF) i furfural, przy użyciu wody w warunkach podkrytycznych jako zrównoważonego medium reakcji.

Praca ma charakter badawczo-poznawczy i opiera się na badaniach podstawowych, których celem jest poznanie mechanizmów reakcji oraz zbadanie wpływu warunków

przetwarzania na przebieg procesów ekstrakcji, hydrotermicznej hydrolizy i hydrotermicznej konwersji sacharydów stanowiących główny składnik budulcowy wycieków jabłkowych. W niniejszej pracy uwzględniono również aspekty aplikacyjne: (1) przeprowadzono skalowanie procesu ekstrakcji wycieków jabłkowych od skali laboratoryjnej do skali pilotażowej oraz (2) wykorzystano oprogramowanie Aspen Plus do sporządzenia bilansu masowego i zapotrzebowania energetycznego proponowanego procesu technologicznego w skali przemysłowej. Ideą pracy jest integracja badań podstawowych z kolejnymi etapami projektowania procesu technologicznego. Przeprowadzone badania mają na celu nie tylko pogłębienie wiedzy o mechanizmach zachodzących podczas hydrotermicznych procesów przetwarzania biomasy, lecz także stanowią podstawę do projektowania zrównoważonych technologii odzysku i konwersji cennych związków chemicznych z odpadów przemysłu spożywczego.

3.3. Zakres pracy

Realizacja założonych celów wymagała przeprowadzenia szeregu badań eksperymentalnych oraz obliczeń z zastosowaniem różnych technik instrumentalnych, analitycznych i symulacyjnych, które szczegółowo opisano w rozdziale 4. W niniejszej sekcji przedstawiono podsumowanie każdego z etapów niniejszej pracy wraz z zakresem ich realizacji. Badania wykonane w ramach pracy doktorskiej podzielono na sześć etapów, co przedstawiono w postaci schematu na rysunku 3.2.



Rys. 3. 2. Schemat zakresu badań wykonanych w ramach rozprawy doktorskiej

Etap I – W ramach tego etapu przeprowadzono analizę techniczną oraz przebadano pod względem składu biochemicznego i elementarnego wybrane odpady z przemysłu spożywczego tj. wytloki jabłkowe, wiśniowe i marchewkowe. Surowce poddano ekstrakcji w skali laboratoryjnej przy użyciu zestawu ekstrakcyjnego z aparatem Soxhleta. Celem tego działania była ocena najbardziej perspektywicznego surowca pod kątem zawartości sacharydów oraz innych związków chemicznych rozpuszczalnych w wodzie. Na podstawie badań własnych wyselekcjonowano wytloki jabłkowe jako najbardziej perspektywiczny surowiec do dalszych badań.

Etap II – Zaproponowano ekstrakcję oraz hydrotermiczną hydrolizę jako potencjalne metody odzysku sacharydów z wtyłoków jabłkowych. W ramach tego etapu przeprowadzono optymalizację wybranych parametrów procesowych tj. temperatury, środowiska reakcji (pH), koncentracji suchej biomasy oraz czasu reakcji dla obu procesów w celu maksymalizacji odzysku monosacharydów.

Etap III - Przeprowadzono sekwencyjny proces konwersji wtyłoków jabłkowych, łączący ekstrakcję oraz hydrotermiczną hydrolizę, oparty na optymalnych parametrach określonych w etapie II. Dokonano skalowania procesu ekstrakcji, który zrealizowano w skali pilotażowej z wykorzystaniem ekstraktora ślimakowego. Przeprowadzono szczegółowe analizy produktów ciekłych i stałych w celu prześledzenia ścieżki konwersji sacharydów (mono-, oligo- i polisacharydów) zawartych w surowcu. Oceniono również wpływ wcześniejszego wydzielenia sacharydów na drodze ekstrakcji z wtyłoków jabłkowych na przebieg i efektywność ich dalszej hydrotermicznej hydrolizy.

ETAP IV - Przeprowadzono hydrotermiczną konwersję (dehydratację) modelowych monosacharydów, które zidentyfikowano w produktach ciekłych po sekwencyjnym przetwarzaniu wtyłoków jabłkowych. Opracowano propozycje modeli kinetycznych dla reakcji konwersji wybranych monosacharydów (tj. glukozy, fruktozy, ksylozy i arabinozy) oraz zoptymalizowano warunki procesowe (tj. czas i temperaturę) w celu maksymalizacji uzysku wybranych związków platformowych, takich jak 5-HMF, furfural i kwas lewulinowy.

ETAP V – Rzeczywiste strumienie sacharydów (produkty ciekłe tj. hydrolizat i ekstrakt) uzyskane w wyniku sekwencyjnego przetwarzania wtyłoków jabłkowych poddano procesowi hydrotermicznej konwersji (dehydratacji) do wybranych związków platformowych w warunkach optymalnych określonych w etapie IV.

ETAP VI - Na podstawie wcześniejszych wyników badań opracowano kompleksowy schemat oraz przebieg procesu technologicznego, ukierunkowanego na wytwarzanie zielonych chemikaliów, takich jak 5-HMF i furfural. Zaprojektowany proces został odwzorowany w środowisku symulacyjnym Aspen Plus, co umożliwiło przeprowadzenie bilansów masowych i energetycznych. Wyniki tych bilansów pozwoliły na ocenę efektywności zaproponowanej koncepcji chemicznego odzysku i konwersji sacharydów z wtyłoków jabłkowych. Ponadto zaproponowano rozwiązania dotyczące zagospodarowania stałej pozostałości oraz wskazano kluczowe badania niezbędne do dalszego rozwoju i optymalizacji technologii.

Badania przedstawione w rozprawie doktorskiej zostały przeprowadzone na Wydziale Energetyki i Paliw Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie (Polska) oraz podczas stażu naukowego w ramach programu pt. „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza AGH” w grupie prof. Andrei Kruse - „Conversion Technologies of Biobased Resources” na Uniwersytecie Hohenheim (Niemcy, Stuttgart).

4. Metodyka i procedury badań

4.1. Materiał badawczy

Materiałem badawczym były wytloki owocowe i warzywne z przemysłowej produkcji soków. Świeże wytloki stanowiły mokłą mieszaninę części owoców, łodyg, skórek oraz nasion. Materiał pozyskano w dwóch partiach:

- **Partia A:** Wytłoki jabłkowe, marchewkowe oraz wiśniowe pozyskane od firmy Tymbark – MWS (Tymbark, Polska) w 2022 roku.
- **Partia B:** Wytłoki jabłkowe pozyskane od firmy Brandhard Widemann Bodensee-Kelterei GmbH (Bermatingen, Niemcy) w 2023 roku.

Materiał badawczy z partii A przeznaczono do badań nad selekcją surowca oraz optymalizacją parametrów procesowych w skali laboratoryjnej, obejmujących ekstrakcję i hydrolizę hydrotermiczną, realizowanych w ramach etapu I i II niniejszej pracy (rys. 3.2, str. 64). Partia B stanowiła surowiec do badań nad procesem sekwencyjnym (etap III), a także do dalszego badania i wykorzystania produktów pozyskanych na drodze ich konwersji (etap V). W pracy wykorzystano dwie partie surowców, ponieważ materiał badawczy charakteryzował się brakiem stabilności ze względu na wysoką wilgotność, a proces badawczy był rozłożony w czasie. Dodatkowo badania prowadzono w dwóch jednostkach: na Uniwersytecie Hohenheim (Niemcy, Stuttgart) oraz w Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica (Polska, Kraków).

Dostarczone surowce nie były przesiewane ani rozdzielane przed pobraniem próbek. Dla wszystkich materiałów badawczych oznaczono zawartość wody metodą suszarkową poprzez suszenie w 105°C zgodnie z PN-80/G-04511. Świeże wytloki jabłkowe, marchewkowe oraz wiśniowe (partia A) zostały wysuszone w temperaturze 60°C przez 24 godziny, a następnie poddane homogenizacji. W tym celu wysuszone surowce zmielono do frakcji poniżej 2mm z wykorzystaniem młyna tnącego Pulverisette 15 (Fritsch). Tak przygotowane wytloki zapakowano hermetycznie i przechowywano do dalszych badań. W przypadku wytlóków jabłkowych z partii B, świeży materiał został podzielony na dwie części: (1) pierwszą bezpośrednio skierowano do ekstrakcji w skali pilotażowej, natomiast (2) drugą wysuszone, przygotowano i przechowywano zgodnie z wcześniej opisaną procedurą. Wysuszone wytloki jabłkowe (partia B) stanowiły materiał zarówno do analizy ich składu, jak i do bezpośredniej hydrolizy hydrotermicznej (z pominięciem etapu ekstrakcji).

Proces suszenia materiału badawczego do dalszych eksperymentów prowadzono w stosunkowo niskiej temperaturze (60°C), aby zapobiec degradacji związków chemicznych, w szczególności sacharydów obecnych w materiale badawczym. Badania w skali laboratoryjnej prowadzono na wysuszonych wytlókach, co uzasadniono następującymi względami:

- Zmniejszenie ryzyka degradacji surowca wynikającej z mikrobiologicznego rozkładu, któremu sprzyja obecność wody.
- Ułatwieniem w przygotowaniu jednorodnych zawiesin do badań, bez konieczności uwzględniania zmiennej wilgotności, co mogłoby prowadzić do istotnych błędów analitycznych podczas prowadzenia procesów w warunkach laboratoryjnych.

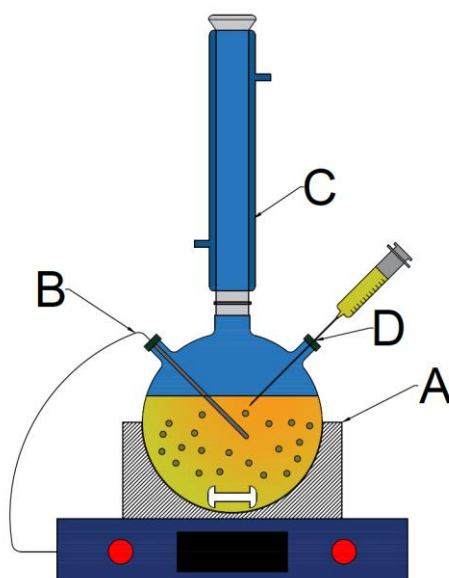
4.2. Procedura ekstrakcji sacharydów z wyłoków owocowych i warzywnych

4.2.1. Ekstrakcja okresowa w skali laboratoryjnej

Optymalizację parametrów procesowych ekstrakcji przeprowadzono na wyłokach jabłkowych (partia A) w układzie okresowym, którego schemat przedstawiono na rysunku 4.1. Układ laboratoryjny składał się z kolby trójszyjnej o pojemności 300 cm³, wyposażonej w chłodnicę zwrotną *C* (rys. 4.1.), zapobiegającą utracie rozpuszczalnika wskutek jego odparowywania w trakcie procesu. Kolbę umieszczono w płaszczu grzewczym z wbudowanym mieszadłem magnetycznym *A* (rys. 4.1.), umożliwiającym jednorodne mieszanie zawiesiny. Temperatura procesu kontrolowana była za pomocą termopary *B* (rys. 4.1.), bezpośrednio zanurzonej w podgrzewanej mieszaninie. Proces prowadzono w zmiennych warunkach procesowych tj.:

- W temperaturze 60, 70 oraz 80°C.
- Jako medium ekstrakcyjne wykorzystano wodę destylowaną (pH ok. 7) lub wodny roztwór kwasu siarkowego (VI) (CAS: 7664-93-9, Chempur) o zmiennym pH w zakresie 2–4.
- Przy stężeniu suchej biomasy w zawiesinie równym 1, 3 oraz 5% wag.
- W czasie reakcji mieszczącym się w zakresie 0–300 minut, definiowanym jako okres od momentu wprowadzenia wyłoków jabłkowych do uprzednio podgrzanego do zadanej temperatury medium ekstrakcyjnego.

Do kolby wprowadzano 200 ml przygotowanego roztworu i podgrzewano go do odpowiedniej temperatury utrzymując mieszanie na poziomie 200 obr./min. Po ustabilizowaniu temperatury, do układu wprowadzano odpowiednią ilość wysuszonych wyłoków w celu otrzymania określonej koncentracji suchej biomasy w zawiesinie, a następnie rozpoczynano pomiar czasu ekstrakcji.



Rys. 4. 1. Schemat laboratoryjnego układu okresowego do optymalizacji parametrów ekstrakcji (A – płaszcz grzewczy z mieszadłem magnetycznym, B – termopara, C – kolba trój szyjna (300 cm³) z chłodnicą zwrotną, D - port dozujący z korkiem septowym do poboru próbek i wprowadzaniu biomasy)

W trakcie trwania procesu, w określonych odstępach czasowych, pobierano próbki ekstraktu (ok. 2 cm³) bezpośrednio za pomocą strzykawki D (rys. 4.1.). Następnie kierowano je do dalszych analiz. Po zakończeniu ekstrakcji, oddzielano fazę stałą od ciekłej przy użyciu sączka celulozowego oraz zestawu ciśnieniowego z lejkiem Büchnera. Pozostałość stałą po procesie ekstrakcji (SP_E) suszono w temperaturze 104°C przez 24 godziny, a następnie ważono. Każdy eksperyment ekstrakcji powtórzono trzy razy, aby zapewnić odpowiednią powtarzalność wyników. Uzysk poszczególnych związków (U_i) względem surowca oraz ich udział w składzie ekstraktu (C_i) obliczano na podstawie równań 1 i 2.

$$U_i = \frac{m_i}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$C_i = \frac{m_i}{m_u} \times 100\% \quad (2)$$

gdzie:

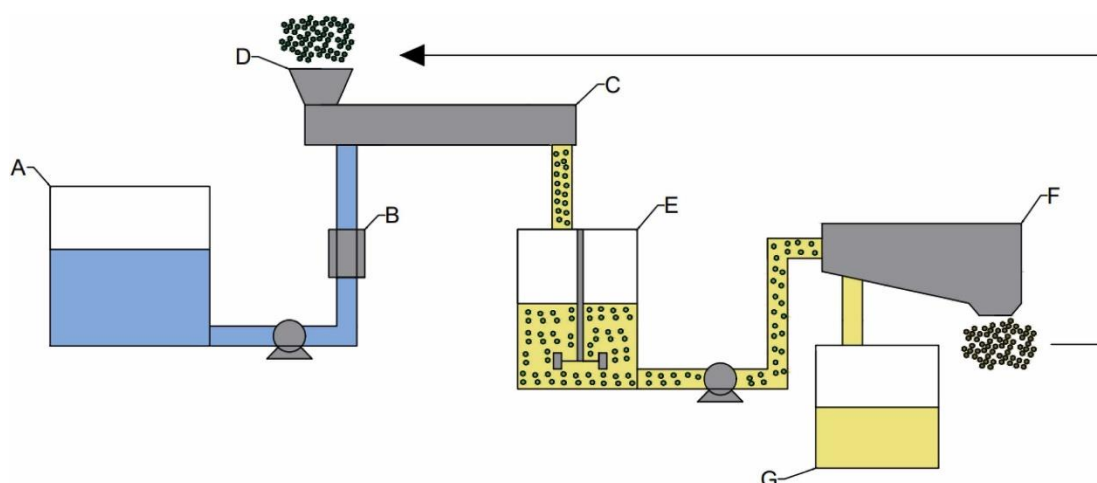
m_i - masa i-tego związku chemicznego zidentyfikowanego w produkcie ciekłym (g);

m_0 – sucha masa surowych wyłoków (g);

m_u – masa wyekstrahowana, równa utracie masy suchego surowca podczas procesu (g).

4.2.2. Ekstrakcja ciągła w skali pilotażowej z wykorzystaniem ekstraktora ślimakowego

Na rysunku 4.2 przedstawiono schemat pilotażowej instalacji ciągłej wykorzystanej do ekstrakcji sacharydów z wyłoków jabłkowych (partia B). Instalacja została zlokalizowana w Centrum Technicznym Biorafinerii (z ang. Biorefinery Technical Centre), mieszczącym się na stacji badawczej Lindenhöfe w Eningen unter Achalm (Niemcy), będącej częścią Uniwersytetu Hohenheim. Ekstrakcję świeżych jabłkowych wyłoków w skali pilotażowej przeprowadzono natychmiast po dostarczeniu surowca, w celu uniknięcia ich zepsucia na drodze spontanicznej fermentacji. Jako medium ekstrakcyjne na podstawie badań optymalizacyjnych w skali laboratoryjnej wybrano wodny roztwór kwasu siarkowego (VI) (CAS: 7664-93-9, Carl Roth GmbH) o pH 2 i temperaturze 70°C. Medium ekstrakcyjne ze zbiornika A (rys. 4.2.) pompowano do podgrzewacza przepływowego B (Rys. 4.2.), gdzie osiągnięto temperaturę 70°C. Świeże (bezpośrednio odebrane po procesie produkcji soków) wyłoki jabłkowe (ok. 200 kg) podawano do podajnika ślimakowego D (rys. 4.2.). Stosunek surowych, mokrych wyłoków jabłkowych do medium ekstrakcyjnego utrzymywano na poziomie 1:5 wagowo. Przepływ strumienia ekstrakcyjnego (wyłoki + medium ekstrakcyjne) ustawiono na około 24 kg/h. Ekstrakcję przeprowadzono w ekstraktorze współprądowym C (rys. 4.2.) z transportem ślimakowym surowca. Ekstraktor został wyposażony w płaszcz grzewczy w celu utrzymania zadanej temperatury ekstrakcji i utrzymywano ją na poziomie 70°C przed rozpoczęciem procesu ekstrakcji. Strumień ekstrakcyjny (wyłoki + medium ekstrakcyjne) pozostawał w ekstraktorze przez około 40 minut (w temperaturze 70°C). Po procesie ekstrakcji zawiesina ekstrakcyjna była kierowana przez pompę do zbiornika pośredniego wyposażonego w mieszadło mechaniczne E (rys. 4.2.). Jego rolą było utrzymywanie homogeniczności zawiesiny. Zawiesinę przepompowywano dalej ze zbiornika do komercyjnej wirówki dekantacyjnej Foodec 100 (Alfa-laval) F (rys. 4.2.). Bezpośrednie połączenie ekstraktora i wirówki dekantacyjnej było niemożliwe, ponieważ zastosowany dekanter miał ok. 10x większą przepustowość niż ekstraktor.



Rys. 4.2. Schemat instalacji ekstrakcji w skali pilotażowej (A – zbiornik na wodę, B – podgrzewacz, C – ekstraktor, D – podajnik ślimakowy, E – zbiornik pośredni, F – wirówka dekantacyjna, G – zbiornik ekstraktu)

Dekanter rozdzielał zawiesinę na wilgotną pulpę (zawartość wilgoci = ok. 73–77% wag.) i bogaty w sacharydy ekstrakt. Mokra pulpa po separacji była ponownie kierowana do ekstraktora, aby zapewnić maksymalne usunięcie ekstrahowalnych sacharydów z wytlóków. Ekstrakt z każdej fazy mieszano, homogenizowano i przechowywano w stanie zamrożonym (-18 °C) do czasu analizy i dalszych badań. Po procesie pozostałość po ekstrakcji wytlóków (SP_E) jabłkowych zbierano, suszono, ważono, zmielono i pakowano zgodnie z procedurą opisaną dla materiału badawczego. Ekstrakcję w skali pilotażowej przeprowadzono w dwóch niezależnych seriach eksperymentalnych w celu oceny powtarzalności procesu. Uzysk poszczególnych związków (U_i) względem surowca oraz ich udział w składzie ekstraktu (C_i) obliczano na podstawie równań 1 i 2 (str. 69), analogicznie jak dla ekstrakcji w skali laboratoryjnej.

4.2.3. Ekstrakcja Soxhleta

Wysuszone i zhomogenizowane wytloki owocowe i warzywne (materiał badawczy) poddano ekstrakcji z wykorzystaniem aparatu Soxhleta, w celu oznaczenia całkowitej masy związków ekstrahowalnych za pomocą wody [157]. Próbkę wysuszonych wytlóków o masie $5,0 \pm 0,1$ g ekstrahowano wrzącą wodą przez 12 godzin, co umożliwiło wykonanie co najmniej 30 cykli przepływu rozpuszczalnika przez materiał. Stosunek suchego materiału badawczego do rozpuszczalnika wynosił 1:100. Po procesie wyekstrahowane wytloki suszono w temperaturze 105°C przez 24 godziny, a następnie ważono. Każdy eksperyment powtórzono trzy razy, aby zapewnić odpowiednią powtarzalność wyników. Przyjęto, że masa związków chemicznych wydzielonych do wody odpowiada maksymalnej możliwej do odzyskania ich ilości w procesie ekstrakcji. Z tego względu m.in. ilość sacharydów wydzielonych podczas ekstrakcji w skali pilotażowej odniesiono do ich masy uzyskanej metodą Soxhleta (równanie 3). Wielkość tą nazwano efektywnością ekstrakcji ($E_{Ef.}$).

$$E_{Ef.} = \frac{m_{i,E}}{m_{i,SOX}} \times 100\% \quad (3)$$

gdzie:

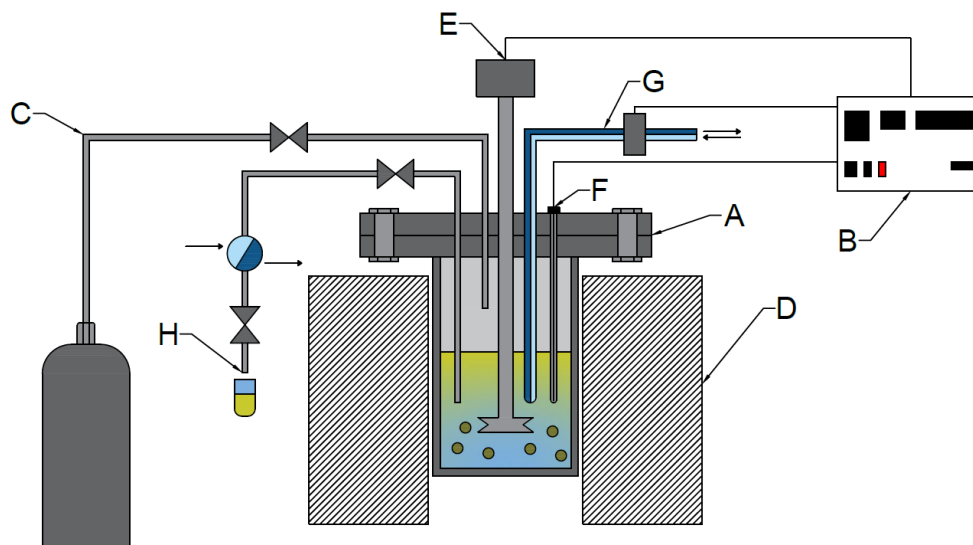
$m_{i,E}$ - masa i-tego produktu otrzymanego w wyniku ekstrakcji w skali pilotażowej (g);

$m_{i,SOX}$ - masa i-tego produktu otrzymanego w wyniku ekstrakcji Soxhleta (g).

4.3. Procedura hydrolizy hydrotermicznej wytlóków jabłkowych

Eksperymenty hydrotermicznej hydrolizy przeprowadzono z wykorzystaniem stanowiska badawczego przedstawionego na rysunku 4.3. Surowcem do procesu hydrotermicznej hydrolizy były wysuszone i zhomogenizowane:

- Wytloki jabłkowe z partii A.
- Wytloki jabłkowe z partii B.
- Stała pozostałość po procesie ekstrakcji wytlóków jabłkowych z partii B (SP_E).



Rys. 4.3. Schemat stanowiska badawczego procesu hydrotermicznej hydrolizy wytlóków (A- autoklaw 500 cm³ Parr Instruments model 4575A, B – moduł sterujący Parr Instruments model 4848, C – instalacja doprowadzająca azot do autoklawu, D – elektryczny piec grzewczy, E – mieszadło mechaniczne, F – termopara do pomiaru temperatury wewnątrz autoklawu, G – wewnętrzna wężywnica chłodząca, H – układ do pobierania cieczy podczas procesu)

Hydrolizę hydrotermiczną prowadzono w autoklawie wsadowym o pojemności 500 cm³ (Parr Instruments, model 4575A) A (rys. 4.3.). Wszystkie parametry operacyjne były rejestrowane podczas testów za pomocą dedykowanego oprogramowania i sterownika (Parr Instruments, model 4848) B (rys. 4.3.). Proces prowadzono w zmiennych warunkach procesowych tj.:

- W temperaturze 125, 150 oraz 175 °C.
- Z wykorzystaniem jako medium reakcji wody destylowanej (pH ok. 7) lub wodnego roztworu kwasu siarkowego (VI) (CAS: 7664-93-9, Chempur) o pH w zakresie 2–4.
- Przy stężeniu suchej biomasy wynoszącym 1, 3, 5 oraz 10% wag. i całkowitej masie zawiesiny równej 200 g.
- W czasie reakcji mieszczącym się w zakresie 0–300 minut, definiowanym jako okres, w którym temperatura wewnątrz autoklawu utrzymywała się na poziomie zadanej wartości (z wyłączeniem czasu nagrzewania i chłodzenia).

Przygotowaną mieszaninę materiału badawczego wraz z medium reakcyjnym wprowadzano do reaktora A (rys. 4.3.), który następnie szczelnie zamykano przy użyciu kołnierza z uszczelką typu O-ring. Reaktor był wyposażony w mechaniczne mieszadło E (rys. 4.3.), które zapewniało jednorodność medium reakcyjnego podczas procesu, utrzymując stałą prędkość mieszania na poziomie 400 obr./min. Przed rozpoczęciem procesu strefę reakcyjną przepłukiwano azotem

w celu usunięcia powietrza, po czym przeprowadzano test szczelności instalacji (standardowy test ciśnieniowy). Reakcję prowadzono w atmosferze obojętnej - azotu o czystości 5.0, pod ciśnieniem początkowym wynoszącym 10 bar C (rys. 4.3). Nagrzewanie reaktora inicjowano po nałożeniu na reaktor zewnętrznego pieca grzewczego D (rys. 4.3.). Temperatura wewnątrz reaktora była monitorowana za pomocą termopary, umieszczonej w osłonie zanurzonej bezpośrednio w medium reakcyjnym F (rys. 4.3.). Ciśnienie robocze w trakcie procesu było funkcją temperatury, objętości zawiesiny i objętości wolnej wypełnionej przez azot w reaktorze. W zależności od zadanej temperatury, mieściło się ono w zakresie od około 12 bar (dla 125 °C) do około 30 bar (dla 175 °C). Czas potrzebny do osiągnięcia zadanej temperatury wynosił od 20 do 30 minut. Autoklaw był wyposażony w wewnętrzną wężownicę chłodzącą, przez którą przepływała zimna woda z sieci wodociągowej, umożliwiając precyzyjną kontrolę temperatury podczas reakcji (ograniczenie wahań) oraz efektywne schładzanie reaktora po jej zakończeniu G (rys. 4.3.). Dodatkowo zastosowano zewnętrzny wentylator w celu przyspieszenia chłodzenia. Całkowity czas schładzania do temperatury otoczenia wynosił od około 30 do 40 minut, w zależności od warunków procesu. W wybranych eksperymentach wykorzystano układ do poboru próbki w trakcie trwania procesu H (rys. 4.3.). Próbkę hydrolizatu (ok. 3 cm³) pobierano przez zawór, kierując ją do zamkniętej pętli, skąd (po częściowym schłodzeniu) była zbierana do próbówki i poddawana analizie. Po zakończeniu reakcji i schłodzeniu reaktora otwierano go, a frakcję ciekłą (hydrolizat) oddzielano od pozostałości stałej poprzez filtrację próżniową z użyciem sączka celulozowego i lejka Büchnera. Pozostałość stałą po hydrolizie wyłoków jabłkowych (SP_H) oraz stałą pozostałość po przetwarzaniu sekwencyjnym łączącym ekstrakcję i hydrolizę hydrotermiczną (SP_E_H) suszono w temperaturze 105 °C przez 24 godziny, a następnie ważono. Hydrolizat poddawano analizie bezpośrednio po zakończeniu procesu lub przechowywano w stanie zamrożonym (-18 °C) do dalszego wykorzystania. Każdy eksperyment hydrolizy hydrotermicznej powtórzono trzy razy, aby zapewnić odpowiednią powtarzalność wyników. Uzysk poszczególnych związków (U_i) względem surowca oraz ich udział w składzie hydrolizatu (C_i) obliczano na podstawie równań 1 i 2 (str. 69), analogicznie jak w przypadku procesu ekstrakcji.

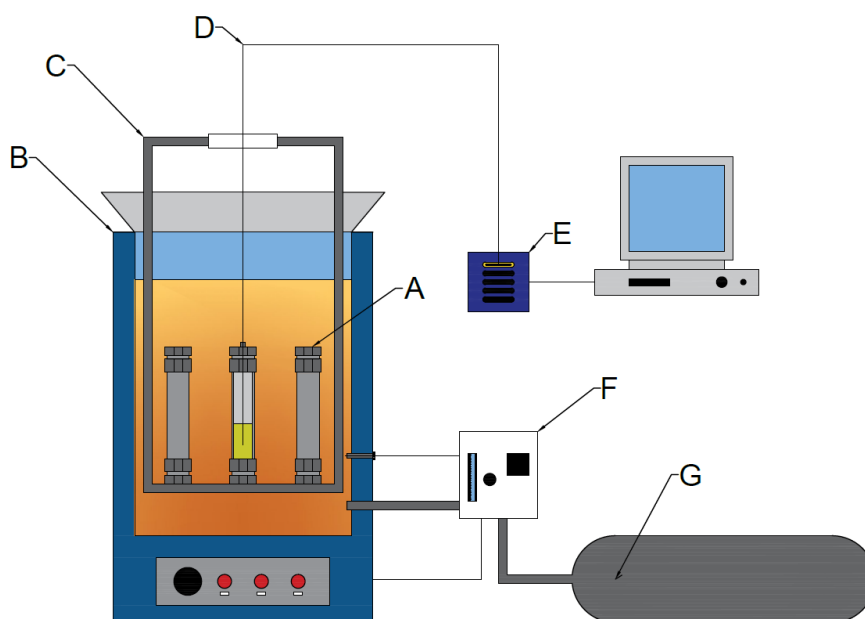
4.4. Procedura hydrotermicznej konwersji roztworów sacharydów

Na rysunku 4.4 przedstawiono schemat stanowiska badawczego do hydrotermicznej konwersji monosacharydów. Surowcem do prowadzonego procesu były:

- Roztwory monosacharydów modelowych, tj. roztwory D-glukozy (CAS: 50-99-7, Sigma-Aldrich), D-fruktozy (CAS: 57-48-7, Sigma-Aldrich), D-ksylozy (CAS: 58-86-6, Sigma-Aldrich) oraz L-arabinozy (CAS: 5328-37-0, Sigma-Aldrich) o stężeniu 1% wag.
- Rzeczywiste strumienie sacharydów (hydrolizat oraz ekstrakt), bezpośrednio pozyskanych na etapie sekwencyjnego przetwarzania wyłoków jabłkowych z partii B.

Jako katalizator homogeniczny procesu dehydratacji monosacharydów w środowisku wodnym (podczas hydrotermicznej konwersji) stosowano kwas siarkowy (VI). Zarówno roztwory

sacharydów modelowych jak i rzeczywiste strumienie sacharydów doprowadzono do pH 2 przy wykorzystaniu kwasu siarkowego (VI) (CAS: 7664-93-9, Chempur).



Rys. 4.4. Schemat stanowiska badawczego procesu hydrotermicznej konwersji sacharydów (A – reaktor 50 cm³ FITOK®, B – łaźnia fluidalna SBL-2D Techne, C- koszyk na reaktory, D – termopara, E- rejestrator temperatury TC-08 (Pico Technology), F- kontroler przepływu powietrza oraz temperatury (model TC-9D), G – kompresor)

Proces hydrotermicznej konwersji prowadzono w reaktorach okresowych FITOK® o pojemności 50 cm³ A (rys. 4.4.). Ogrzewanie realizowano poprzez zanurzenie reaktorów w łaźni fluidalnej wypełnionej piaskiem (model SBL-2D, Techne) B (rys. 4.4.), wyposażonej w system regulacji przepływu powietrza oraz kontroler temperatury (model TC-9D) D (rys. 4.4.). Fluidyzację w łaźni zapewniano poprzez doprowadzenie sprężonego powietrza z kompresora F (rys. 4.4.). Reaktory umieszczano w specjalnie zaprojektowanym koszyku C (rys. 4.4.), umożliwiającym równoczesne prowadzenie procesu w dziewięciu reaktorach. Dwa z reaktorów zostały wyposażone w wewnętrzne termopary, zanurzone bezpośrednio w roztworze reakcyjnym, co umożliwiała bieżący pomiar temperatury wewnątrz układu z wykorzystaniem rejestratora temperatury TC-08 (Pico Technology) E (rys. 4.4.). Proces prowadzono w zmiennych warunkach procesowych tj.:

- W temperaturze 150, 175, 200 oraz 225°C.
- W czasie reakcji mieszczącym się w zakresie 0–90 minut, definiowanym jako okres od momentu osiągnięcia zadanej temperatury wewnątrz reaktora do chwili umieszczenia reaktora w pojemniku z wodą.

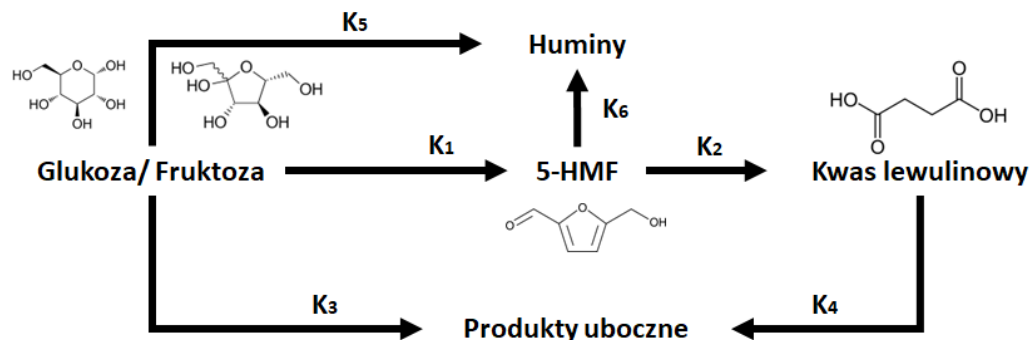
Reaktory napełniano 20 cm³ przygotowanymi roztworami. Do ich wnętrza nie wprowadzano dodatkowego gazu, jednak ze względu na szczelne zamknięcie, w trakcie ogrzewania następował wzrost ciśnienia, wynikający z nieznacznego odparowania wody i wytwarzania się

pary wodnej oraz formowania produktów gazowych (niewielkie ilości w warunkach prowadzonych badań). Wytworzone w ten sposób ciśnienie odpowiadało ciśnieniu pary nasyconej i umożliwiało utrzymanie medium reakcyjnego w stanie ciekłym przez cały czas trwania procesu. Czas potrzebny do osiągnięcia zadanej temperatury wewnątrz reaktorów wynosił od 7 do 15 minut, w zależności od wybranej temperatury reakcji. Po zakończeniu reakcji koszyk z reaktorami umieszczano w pojemniku z wodą o temperaturze pokojowej w celu szybkiego zatrzymania procesu oraz schłodzenia reaktorów do temperatury otoczenia. Proces chłodzenia trwał od 3 do 8 minut. Po schłodzeniu reaktory otwierano, a zawartość poddawano separacji faz. Ciała stałe (huminy) oddzielano od cieczy poprzez filtrację pod zmniejszonym ciśnieniem z wykorzystaniem sączka celulozowego i lejka Büchnera. Pozostałość stałą (huminy) suszono w temperaturze 105 °C przez 24 godziny, a następnie ważono. Faza ciekła była analizowana bezpośrednio po zakończeniu procesu. Każdy eksperyment hydrotermicznej konwersji powtórzono trzy razy, aby zapewnić odpowiednią powtarzalność wyników. Uzysk poszczególnych związków (U_i) względem surowca i ich udział w składzie produktów ciekłych (C_i) obliczano na podstawie równań 1 i 2 (str. 69), analogicznie jak dla procesu ekstrakcji i hydrolizy hydrotermicznej. W przypadku eksperymentów wykorzystujących roztwory sacharydów modelowych wydajności poszczególnych związków odnoszono do masy początkowej użytego sacharydu (% wag.) bądź przeliczano na stężenia molowe zgodnie z równaniem 13 (str. 78).

4.4.1. Modele kinetyczne reakcji hydrotermicznej konwersji monosacharydów

Na rysunku 4.5 przedstawiono wspólny model kinetyczny reakcji konwersji heksoz (glukozy i fruktozy), który stanowi podstawę analizy przeprowadzonej w niniejszej pracy. Model ten ilustruje główne ścieżki przemian chemicznych monosacharydów w środowisku wodnym (pH 2), w warunkach podwyższonej temperatury (150–225°C). Warunki te sprzyjają przemianom prowadzącym do otrzymywania cennych związków platformowych, takich jak 5-hydroksymetylofurfural (5-HMF) i kwas lewulinowy. W prezentowanym modelu skupiono się wyłącznie na głównych reakcjach zachodzących podczas konwersji monosacharydów, przy czym w przypadku glukozy pominięto etap izomeryzacji do fruktozy. Zrezygnowano z jego uwzględnienia ze względu na brak jednoznacznej identyfikacji fruktozy w produktach konwersji glukozy, co potwierdzają również badania innych autorów [158]. Prawdopodobnie fruktoza, jako produkt pośredni, bardzo szybko przechodzi w produkty następne np. 5-HMF. Ze względu na obecność wyłącznie katalizatora kwasowego (H_2SO_4), w modelu nie uwzględniono możliwych alternatywnych ścieżek degradacyjnych sacharydów, w tym prowadzących do powstawania kwasu mlekowego, które są charakterystyczne dla środowiska zasadowego bądź w obecności innych katalizatorów [103]. W celu uproszczenia modelu nie uwzględniono innych produktów konwersji 5-HMF do kwasu lewulinowego, takich jak kwas mrówkowy ($HCOOH$), mimo że jego obecność została potwierdzona eksperymentalnie w warunkach reakcji. Celem uproszczenia było skupienie się na głównych produktach – związkach platformowych. Założono także możliwość powstawania produktów stałych (huminy) nie tylko na drodze repolimeryzacji

5-HMF, ale również bezpośrednio poprzez karbonizację monosacharydów [119]. W modelu założono, że kwas lewulinowy nie odgrywa istotnej roli w tworzeniu humin i jest jedynym produktem pośrednim w procesie rozkładu 5-HMF do produktów ubocznych [158].



Rys. 4.5. Proponowany kinetyczny model konwersji heksoz w procesie hydrotermicznej konwersji

Powyższy model posłużył do opracowania równań kinetycznych (4-8) opisujących szybkość poszczególnych reakcji. W opracowanym modelu kinetycznym założono, że wszystkie proponowane reakcje przebiegają zgodnie z kinetyką reakcji pierwszego rzędu proponowaną ogólnie w literaturze naukowej [101].

$$\frac{d[G/F]}{dt} = -k_1[G/F] - k_3[G/F] - k_5[G/F] \quad (4)$$

$$\frac{d[5HMF]}{dt} = k_1[G/F] - k_2[5HMF] - k_6[5HMF] \quad (5)$$

$$\frac{d[K. \text{Lewulinowy}]}{dt} = k_2[5HMF] - k_4[K. \text{Lewulinowy}] \quad (6)$$

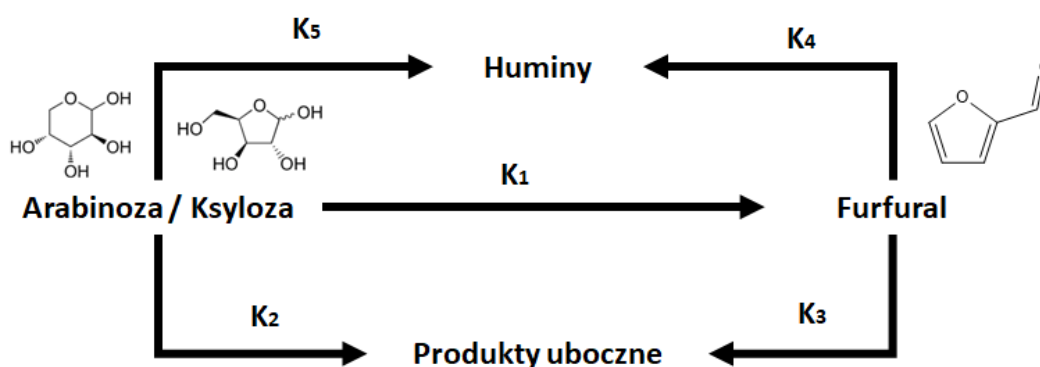
$$\frac{d[Huminy]}{dt} = k_5[G/F] + k_6[5HMF] \quad (7)$$

$$\frac{d[P. \text{Uboczne}]}{dt} = k_3[G/F] + k_4[K. \text{Lewulinowy}] \quad (8)$$

G – glukoza, F- fruktoza

Wśród produktów ubocznych zidentyfikowanych na etapach prowadzenia eksperymentu można wyróżnić: kwas mlekowy, kwas mrówkowy, kwas octowy, arabinozę i ksylozę. Badania innych autorów wskazują na możliwą obecność w produktach ubocznych m.in.: 2-hydroksyacetylofuranu, furfuralu, dimerów 5-HMF, 1,2,4-trihydroksybenzenu, pirogronianu, dihydroksyacetonu, gliceraldehydu, erytrozy [119].

Na rysunku 4.6 przedstawiono zaproponowany model kinetyczny hydrotermicznej konwersji pentoz (arabinozy oraz ksylozy). Model bazuje na głównej reakcji zachodzącej w środowisku kwasowym, tj. dehydratacji pentoz do furfuralu. Większość istniejących modeli dotyczących otrzymywania furfuralu na drodze hydrotermicznej konwersji pentoz opiera się na bardzo uproszczonych założeniach, pomijających rozdzielenie produktów ubocznych rozpuszczalnych w wodzie od produktów stałych (humin) [159], [160]. Zaproponowany w niniejszej pracy model kinetyczny uwzględnia zarówno te dwie kategorie produktów ubocznych, jak i ich różne ścieżki powstawania. W modelu uwzględniono bezpośrednie przekształcanie pentoz i furfuralu do produktów ubocznych rozpuszczalnych w wodzie oraz formowanie humin poprzez karbonizację monosacharydów lub repolimeryzację furfuralu.



Rys. 4.6. Proponowany kinetyczny model konwersji pentoz w procesie hydrotermicznej konwersji

Powyższy model posłużył do opracowania równań kinetycznych (9-12) opisujących szybkość poszczególnych reakcji. W opracowanym modelu kinetycznym założono, że wszystkie proponowane reakcje przebiegają zgodnie z kinetyką reakcji pierwszego rzędu.

$$\frac{d[A/K]}{dt} = -k_1[A/K] - k_2[A/K] - k_5[A/K] \quad (9)$$

$$\frac{d[Furfural]}{dt} = k_1[A/K] - k_3[Furfural] - k_4[Furfural] \quad (10)$$

$$\frac{d[Huminy]}{dt} = k_5[A/K] + k_4[Furfural] \quad (11)$$

$$\frac{d[P. Uboczne]}{dt} = k_2[A/K] + k_3[Furfural] \quad (12)$$

A – arabinoza, K- ksyloza

Wśród produktów ubocznych zidentyfikowanych na etapach prowadzenia eksperymentu można wyróżnić: kwas mlekowy, kwas mrówkowy, kwas octowy, fruktozę. Ponadto autorzy innych prac [159] dotyczących konwersji pentoz zidentyfikowali obecność m.in.: 2,4,4-trimetylo-2-pentenalu, 5-metylo-4-hepten-3-onu, 3-metylo-3-hepten-2-onu, hydroksyacetonu, 3-hydroksy-2-butanonu, kwasu 2-metylo-2-propenowego, di-2-furanylo-etanodionu, 3-(2-furanylo)-3-penten-2-onu [159].

Modele kinetyczne zostały opracowane na podstawie danych eksperymentalnych, które posłużyły do dopasowania parametrów kinetycznych reakcji. Stężenie molowe ($[X_i]$) poszczególnych związków chemicznych obliczona korzystając z równania 13.

$$[X_i] = \frac{X_i}{M_i} \quad (13)$$

gdzie:

X_i - stężenie i-tego związku chemicznego określone za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) (g/l);

M_i – masa molowa i-tego związku chemicznego (g/mol).

Stężenie humin (g/l) (nierozpuszczalnych w wodzie stałych produktów) określono na podstawie masy suchej pozostałości uzyskanej po zakończeniu procesu w odniesieniu do objętości zawiesiny poreakcyjnej. Przyjęto wartości mas molowych monomerów humin wynoszące odpowiednio:

- 108,1 g/mol – dla produktów kondensacji heksoz (glukozy lub fruktozy).
- 78,1 g/mol – dla produktów kondensacji pentoz (ksylozy lub arabinozy).

Masy molowe monomerów oszacowano na podstawie założenia, że huminy powstają głównie w wyniku kondensacji i polimeryzacji związków furanowych, takich jak 5-HMF i furfural, z jednoczesną eliminacją cząsteczek wody, co jest zgodne z literaturowymi doniesieniami dotyczącymi ich tworzenia w warunkach hydrotermicznych. Tym samym są to założenia, które znajdują szerokie zastosowanie w artykułach publikowanych w recenzowanych czasopismach naukowych dotyczących modeli kinetycznych dehydratacji monosacharydów [161], [162]. Przyjmuje się również, że alternatywną drogą ich powstawania jest bezpośrednia karbonizacja monosacharydów, również prowadząca do utraty wody, skutkującej obniżeniem masy molowej monomeru produktu o wielokrotność masy molowej wody [163].

Do obliczeń stałych szybkości reakcji oraz dopasowania modelu reakcji kinetycznych do danych eksperymentalnych wykorzystano środowisko PyCharm, obsługujące język programowania Python (v. 3.11), wraz z bibliotekami: NumPy, Pandas, SciPy oraz Matplotlib. Obliczenia obejmowały: (i) Numeryczne rozwiązanie układu równań różniczkowych pierwszego rzędu korzystając z algorytmu LSODA (z ang. Livermore Solver for Ordinary Differential equations with Automatic method switching) z wykorzystaniem funkcji odeint z pakietu scipy.integrate. (ii) Optymalizację stałych kinetycznych (k) przeprowadzono poprzez minimalizację błędów kwadratowych pomiędzy wartościami modelowymi,

a eksperymentalnymi za pomocą funkcji `least_squares` z pakietu `scipy.optimize`. Po wyznaczeniu najlepiej dopasowanych parametrów, rozwiązania modelu kinetycznego interpolowano w zakresie czasowym przy pomocy 150 punktów w równych odstępach czasowych (0–90 min), w celu wygenerowania płynnych, ciągłych wykresów umożliwiających przejrzystą analizę przebiegów reakcji.

Eksperymenty prowadzono w czterech różnych temperaturach: 150°C, 175°C, 200°C oraz 225°C. Dla każdej z reakcji wyznaczono stałe szybkości reakcji w jednostkach [1/min]. Otrzymane wartości posłużyły do obliczenia energii aktywacji oraz współczynnika preeksponecjonalnego. Dla wartości stałych kinetycznych bliskich zeru, dane te uznano za pomijalne i wykluczono z dalszej analizy. W celu wyznaczenia energii aktywacji (E_a) oraz współczynnika preeksponecjonalnego (A) zastosowano równanie Arrheniusa w postaci liniowej (równanie 14):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad (14)$$

gdzie:

k - stała szybkości reakcji (1/min);

A – prewykładniczy współczynnik Arrheniusa (1/min);

E_a - energia aktywacji (J/mol);

R – stała gazowa (8,314 J/mol×K);

T - Temperatura (K).

Dla każdej reakcji przeprowadzono regresję liniową zależności $\ln k$ od $\frac{1}{T}$ na podstawie której wyznaczono współczynniki prostej regresji. Współczynnik kierunkowy pozwolił na obliczenie energii aktywacji E_a , natomiast wyraz wolny – wartości współczynnika prewykładniczego A .

4.5. Procedury analizy surowców i produktów ich konwersji

4.5.1. Charakterystyka produktów ciekłych

Ekstrakty, hydrolizaty, roztwory sacharydów oraz ciecze po ich hydrotermicznej konwersji (nazywane dalej produktami ciekłymi) poddano wstępnej filtracji przeprowadzonej przy użyciu filtrów strzykawkach GHP 0,45 μm (Pall) w celu usunięcia zanieczyszczeń i niepożądanych cząstek stałych. Następnie produkty ciekłe poddano analizie z wykorzystaniem:

Wysokosprawnej chromatografii cieczowej:

Analizę przeprowadzono z wykorzystaniem systemu Agilent 1260 Infinity II, wyposażonego w kolumnę separacyjną Repronmer H (Dr. Maisch, 250 × 8 mm). Jako eluent

zastosowano roztwór kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 0,009 M. Przepływ eluenta utrzymywano na poziomie 1 ml/min, a kolumnę w stałej temperaturze 25°C. Detekcję prowadzono przy użyciu dwóch szeregowo połączonych detektorów: detektora współczynnika załamania światła (RID) oraz detektora o zmiennej długości fali (VWD). **Analiza umożliwiła ilościowe oznaczenie di- i monosacharydów, krótkołańcuchowych kwasów organicznych oraz pochodnych furanu.** Zbliżone czasy retencji fruktozy i ksylozy utrudniały ich jednoznaczną identyfikację, a tym samym precyzyjne oznaczenie ilościowe. W związku z tym w produktach ciekłych pozyskanych na drodze konwersji biomasy związki te przedstawiono łącznie jako „fruktoza i ksyloza”. Ze względu na jednakowy czas retencji disacharydów (DP = 2), zostały one oznaczone zbiorczo jako sacharoza. Masę poszczególnych zidentyfikowanych w fazie ciekłej związków (m_i) obliczono na podstawie wyników wysokosprawnej chromatografii cieczowej (X_i , stężenie wyrażone w g/l) oraz objętości otrzymanych produktów ciekłych.

Spektroskopii UV-Vis:

Do analiz spektrofotometrycznych wykorzystano spektrofotometr Agilent Cary 60 Ultraviolet-Visible (UV-Vis) wyposażony w kuwetę kwarcową o długości drogi optycznej 1 cm. Pomiarów dokonywano w temperaturze 25 °C. Dla wybranych produktów ciekłych wykonano:

Oznaczenie całkowitej zawartości sacharydów (mono-, di-, oligo- i polisacharydów) w produktach ciekłych przeprowadzono metodą fenolowo-siarkową. Metoda ta polega na reakcji sacharydów z fenolem i stężonym kwasem siarkowym, w wyniku której powstają barwne związki, mierzone spektrofotometrycznie przy długości fali 490 nm [164]. Krzywą wzorcową sporządzono przy wykorzystaniu D-glukozy (CAS: 50-99-7, Sigma-Aldrich).

Całkowitą zawartość związków fenolowych w ekstraktach oznaczono z wykorzystaniem zestawu *Phenolic Compounds Assay Kit* (MAK365, Sigma-Aldrich). Metoda opiera się na reakcji diazowania, w której związki fenolowe reagują z solami diazoniowymi w środowisku alkalicznym, tworząc stabilne chromofory diazowe. Absorbancję powstałego kompleksu mierzono przy długości fali 480 nm [165]. Zawartość fenoli wyrażono jako gramy katechiny (wzorca) na gram surowca.

4.5.2. Charakterystyka surowców i produktów stałych

Wysuszone surowce oraz stałe pozostałości po procesach ekstrakcji, hydrotermicznej hydrolizy i hydrotermicznej konwersji (określane dalej jako produkty stałe) zostały poddane homogenizacji. Próbkę produktów stałych ze wszystkich powtórzeń danego procesu rozdrabniano z wykorzystaniem młynka laboratoryjnego, a następnie przesiano przez sito o oczkach 1 mm. Z frakcji (≤ 1 mm) przygotowano i analizowano trzy próbki analityczne, co miało na celu zapewnienie wiarygodności dalszych analiz.

Analiza elementarna, analiza techniczna i obliczenie stosunków molowych

Analizę elementarną (C, H, N) próbek stałych przeprowadzono przy użyciu aparatu EuroVector EA3100. Zmierzono również siarkę, ale jej zawartość była poniżej granicy wykrywalności (< 0,5% wag.) dla badanych materiałów, więc jej zawartość pominięto w wynikach. Zawartość tlenu określono, odejmując sumę zawartości C, H, N i popiołu od 100%. **Zawartość popiołu** określono zgodnie z procedurą przygotowaną przez National Renewable Energy Laboratory (NREL) [166], w której ważono około 0,5 – 2,0 g każdej próbki i umieszczano w wytarowanych tyglach. Następnie próbki ogrzewano do $575^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ przy użyciu programu narastającego i utrzymywano w tej temperaturze przez 180 minut. Oznaczenie **zawartości części lotnych** przeprowadzono zgodnie z normą ISO 18123:2015, w której próbkę o masie 0,9 – 1,1 g umieszczono w zamkniętym tyglu z pokrywką, a następnie ogrzewano w temperaturze $900^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ przez 7 minut w atmosferze beztlenowej. Zawartość substancji lotnych obliczono jako procentowy ubytek masy próbki. **Ciepło spalania (Q_c ; MJ/kg)** wszystkich próbek stałych została zmierzona przy użyciu automatycznego kalorymetru CKIL 5E-C5808.

Stosunki molowe H/C oraz O/C obliczano według następujących zależności:

$$\text{St.molowy } H/C = \frac{H \times M_C}{C \times M_H} \quad (15)$$

$$\text{St.molowy } O/C = \frac{O \times M_C}{C \times M_O} \quad (16)$$

gdzie:

H, C, O - udział odpowiednio wodoru (H), węgla (C) i tlenu (O) (% wag.);

M_H, M_C, M_O – masa molowa odpowiednio wodoru ($1,0 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$), węgla ($12,0 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$), tlenu ($16,0 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$).

Skład biochemiczny

Analiza włókien (zawartość celulozy, hemicelulozy i ligniny) w próbce stałej została obliczona na podstawie metody Van Soesta, która obejmuje określenie obojętnego włókna detergentowego (aNDF), kwaśnego włókna detergentowego (ADF) i kwaśnej ligniny detergentowej (ADL) [164]. Analizę włókien przeprowadzono przy użyciu analizatora Gerhardt Fibretherm FT12 zgodnie z procedurą przygotowaną przez producenta aparatu. Hemiceluloza to frakcja włókna wyznaczana jako różnica pomiędzy aNDF, a ADF (hemiceluloza = aNDF – ADF). Z kolei celuloza stanowi różnicę między ADF a ADL (celuloza = ADF – ADL), natomiast lignina odpowiada frakcji ADL. Pomiary analizy włókien przeprowadzono sekwencyjnie (rozpoczynając od NDF i kończąc na ADL).

Zawartość białka określono przy użyciu metody Kjeldahla zgodnie z procedurą National Renewable Energy Laboratory (NREL) [167]. Metoda ta obejmuje trawienie próbki w stężonym kwasie siarkowym (VI) w celu przekształcenia związków azotowych w siarczan amonu, a następnie neutralizację i miareczkowanie w celu określenia zawartości azotu. Zawartość azotu

jest następnie mnożona przez współczynnik 6,25 w celu oszacowania całkowitej zawartości białka w próbce.

Stopień degradacji (*St. degradacji*) poszczególnych biopolimerów (ligniny, celulozy, hemicelulozy, białek) został obliczony na podstawie wzoru 17.

$$St. degradacji = \frac{m_{BP,x}}{m_{BP,0}} \times 100\% \quad (17)$$

gdzie:

$m_{BP,x}$ - masa biopolimeru w suchej próbce produktów stałych po zakończeniu procesu przetwarzania (g);

$m_{BP,0}$ – masa biopolimeru w materiale wyjściowym (wysuszonym surowcu) przed rozpoczęciem procesu konwersji (g).

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera FT-IR

Analiza jakościowa produktów stałych została przeprowadzona za pomocą spektrometru FT-IR Nicolet iS5 (Thermo Scientific) wyposażonego w detektor DLaTGS. Widma były rejestrowane w zakresie liczb falowych 4000-500 cm^{-1} z rozdzielczością 0,8 cm^{-1} . Dla wszystkich próbek sporządzono pastylki z KBr (próbki były rozcieńczane w KBr jako 1% masy całej pastylki). Następnie, analiza została przeprowadzona za pomocą akcesorium iD1 Transmission Accessory. Każde widmo przedstawia średnią z 32 skanów. Przedstawione w pracy widma FT-IR zostały wygładzone za pomocą funkcji Savitzky-Golay przy wykorzystaniu oprogramowania OriginPro Lab.

Skaningowa mikroskopia elektronowa

Zdjęcia mikroskopowe wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM, FEI Quanta 3D, Thermo Fisher Scientific, USA). Odległość między próbką a obiektywem wynosiła 18 mm. Źródło elektronów działało przy napięciu wzbudzenia 10 kV. próbki umieszczono na przewodzącej podkładce i umieszczono w komorze pomiarowej. Przed pomiarem próbki pokryto złotem, aby zapobiec ładowaniu podczas obserwacji.

4.6. Założenia i metodologia symulacji procesu w środowisku Aspen Plus

Do przeprowadzenia symulacji procesu technologicznego wykorzystano oprogramowanie **Aspen Plus V14**, które umożliwia modelowanie przepływu masy i energii w układach wieloskładnikowych oraz przeprowadzanie bilansów masowych i energetycznych. Symulacja stanowi podsumowanie wcześniejszych badań eksperymentalnych, obejmujących wyniki otrzymane w ramach pracy doktorskiej. Poniżej przedstawiono kluczowe założenia przyjęte na potrzeby budowy modelu procesowego.

Model termodynamiczny: W symulacji zastosowano model **UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical)**, który opisuje równowagę fazową w układach ciekłych na podstawie aktywności

składników. Model ten uwzględnia zarówno oddziaływania energetyczne, jak i różnice objętościowe pomiędzy cząsteczkami mieszaniny. UNIQUAC jest szeroko wykorzystywany w inżynierii chemicznej do modelowania układów zawierających związki polarne (takich jak alkohole, kwasy organiczne czy sacharydy). Znajduje zastosowanie m.in. w modelowaniu ekstrakcji, destylacji oraz reakcji w fazie ciekłej. Szczególnie w kontekście otrzymywania i oczyszczania furfuralu oraz 5-hydroksymetylofurfuralu z biomasy lignocelulozowej [168].

Reaktory i założenia procesowe: Procesy przetwarzania biomasy, tj. ekstrakcję, hydrolizę hydrotermiczną oraz hydrotermiczną konwersję, symulowano przy wykorzystaniu reaktorów typu **RYield**. Modele oparte zostały na danych eksperymentalnych uzyskanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej. Na wszystkich etapach symulacji woda oraz kwas siarkowy (VI) zostały uwzględnione jako składniki **inertne**.

Modelowanie ciał stałych: Ciała stałe, w tym surowiec oraz pozostałości po procesach, zamodelowano jako substancje **niekonwencjonalne (Nonconventional)**. Skład każdego strumienia stałego został opisany za pomocą analizy elementarnej. Do obliczeń właściwości fizykochemicznych zastosowano modele: **HCOALGEN** dla entalpii oraz **DCOALIGT** dla gęstości.

Bilans masowy i reszta bilansowa: Bilans masowy oparto na analizie porównawczej składu elementarnego strumieni wchodzących i wychodzących z bloków reaktorowych w modelu procesowym Aspen Plus. W celu uwzględnienia frakcji niezidentyfikowanych w produktach ciekłych wprowadzono tzw. **resztę bilansową**, modelowaną jako substancja niekonwencjonalna na bazie analogicznego podejścia jak dla ciał stałych. Reszta ta obejmowała wszystkie nieokreślone produkty obecne w frakcjach ciekłych, powstające lub izolowane w kolejnych etapach przetwarzania. Jej sumaryczny skład elementarny (C,H,N,O) wyznaczono metodą różnicową, na podstawie różnicy pomiędzy składem strumieni dopływających do danego bloku, a składem komponentów zidentyfikowanych w strumieniach wyjściowych. Wśród związków zaliczonych do reszty bilansowej mogły znajdować się m.in. oligosacharydy, aminokwasy, pektyny, kwasy organiczne, barwniki, związki fenolowe oraz inne składniki wydzielone z surowca.

Separacja faz: Separację ciała stałego od cieczy przeprowadzono z użyciem bloku „**Separator**”, przyjmując założenie całkowitego rozdziału faz. W zależności od składu surowca, do fazy stałej przechodziło średnio 19% wag. wody oraz kwasu, co skutkowało zawartością wody w pozostałości stałej na poziomie 70–80% wag., odpowiadającym 20–30% suchej masy. Tak przygotowany strumień materiału kierowano do kolejnych etapów procesu. Parametry te odpowiadają rzeczywistym warunkom separacji podczas izolacji pozostałości stałych w układzie pilotażowym ekstrakcji wytlóków.

Inne założenia symulacji:

- Wydajność pomp przyjęto na poziomie 90%.
- Podgrzewanie strumieni realizowano z wykorzystaniem bloków typu „**Heater**”.

- Do określenia ilości dozowanych reagentów (np. wody procesowej i kwasu siarkowego) wykorzystano blok „**Calculator**”, uwzględniając dane eksperymentalne dotyczące wymaganych parametrów, takich jak zawartość suchej masy, pH oraz proporcje składników.
- Założono, że energia potrzebna do mieszania oraz separacji faz pochodzi z przepompowywania medium, bez dodatkowego wkładu energii mechanicznej. Mieszanie strumieni realizowano z wykorzystaniem bloku „**Mixer**”.
- Wszystkie strumienie materiałów wejściowych symulacji mają temperaturę 15°C.
- W obliczeniach pominięto straty ciepła między poszczególnymi etapami procesu.

5. Wyniki i dyskusja

5.1. Charakterystyka surowców oraz selekcja materiału do dalszych badań

Surowce zostały scharakteryzowane pod względem składu biochemicznego, zawartości popiołu, wilgoci, części lotnych oraz składu elementarnego. Oznaczono również zawartość sacharydów i związków fenolowych rozpuszczalnych w wodzie. Celem przeprowadzonych badań była selekcja materiału do dalszych badań spośród wybranych odpadów powstających w trakcie produkcji soków tj. wyłóków owocowo-warzywnych.

Wyniki analizy technicznej, elementarnej oraz składu biochemicznego przedstawiono w tabeli 5.1. Badane surowce charakteryzowały się wysoką zawartością wilgoci, mieszczącą się w zakresie od $70,2 \pm 0,5\%$ do $79,2 \pm 0,5\%$ masowych. Jednocześnie analizowane wyłoki wykazywały niską zawartość popiołu, wynoszącą od $0,7 \pm 0,1\%$ do $4,1 \pm 0,1\%$ suchej masy surowca. Najwyższą zawartość popiołu odnotowano w wyłokach z marchwi. Prawdopodobnie wynika to z faktu, że marchew jako roślina korzeniowa intensywnie pobiera i akumuluje sole mineralne, a dodatkowo może zawierać pozostałości gleby, które zwiększają zawartość popiołu [47]. Względnie niską zawartość materii mineralnej w wyłokach owocowo-warzywnych stanowi istotną zaletę w kontekście ich wykorzystania w procesach termochemicznej konwersji, ponieważ związki nieorganiczne nie stanowią balastu i wywierają ograniczony wpływ katalityczny na przebieg niepożądanych reakcji.

Tabela 5.1. Charakterystyka materiałów badawczych.

Parametr [% wag.]	Wyłoki Jabłkowe (Partia A)	Wyłoki Jabłkowe (Partia B)	Wyłoki Wiśniowe	Wyłoki Marchewkowe
Zawartość wilgoci	$70,2 \pm 0,5$	$77,6 \pm 0,5$	$79,2 \pm 0,2$	$78,5 \pm 0,5$
Zawartość popiołu ^d	$0,7 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,1$
Części lotne ^d	$81,4 \pm 0,1$	$80,2 \pm 0,2$	$74,2 \pm 0,1$	$78,3 \pm 0,3$
C ^d	$46,5 \pm 0,1$	$45,9 \pm 0,4$	$49,2 \pm 0,1$	$40,6 \pm 0,5$
H ^d	$6,0 \pm 0,1$	$6,8 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,1$	$6,2 \pm 0,1$
N ^d	$0,9 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$
O ^d	$45,9 \pm 0,1$	$45,1 \pm 0,3$	$42,3 \pm 0,1$	$47,8 \pm 0,6$
Hemiceluloza ^d	$15,6 \pm 0,1$	$9,0 \pm 0,1$	$9,6 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$
Celuloza ^d	$21,0 \pm 0,1$	$23,1 \pm 0,1$	$30,2 \pm 0,1$	$19,9 \pm 0,1$
Lignina ^d	$15,9 \pm 0,1$	$10,1 \pm 0,1$	$31,4 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,1$
Proteiny ^d	$4,7 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,2$	$11,2 \pm 0,6$	$6,6 \pm 0,2$

^d- Oznaczone w przeliczeniu na suchą masę.

Analiza składu elementarnego suchych surowców wykazała, że wyłoki wiśniowe charakteryzowały się najwyższą zawartością węgla ($49,2 \pm 0,1\%$ wag.) i najniższą zawartością tlenu ($42,3 \pm 0,1\%$ wag.) spośród wszystkich badanych materiałów. Wyniki te korelują z relatywnie wysoką zawartością ligniny ($31,4 \pm 0,1\%$ wag.), biopolimeru o najniższym stosunku molowym O/C. Lignina zawiera wiele struktur aromatycznych oraz mniej grup hydroksylowych

i eterowych niż celuloza czy hemiceluloza. Wysoka zawartość ligniny w wyłokach wiśniowych przekłada się również na niższą zawartość części lotnych w porównaniu z innymi surowcami ($74,2 \pm 0,1\%$ wag.), co jest zgodne z danymi literaturowymi [169]. Spośród głównych składników biomasy lignina charakteryzuje się najniższą zawartością części lotnych, a hemiceluloza najwyższą [169]. Wyłoki marchewkowe z kolei odznaczały się najniższą zawartością węgla ($40,6 \pm 0,5\%$ wag.) i najwyższą zawartością tlenu ($47,8 \pm 0,6\%$ wag.), co wynikało z niewielkiej zawartości w nich ligniny ($3,8 \pm 0,1\%$ wag.). Z uwagi na charakter rośliny korzeniowej, surowiec ten zawierał również najmniej polisacharydów strukturalnych, takich jak hemiceluloza ($4,6 \pm 0,1\%$ wag.) i celuloza ($19,9 \pm 0,1\%$ wag.). W budowie marchewki dominuje miękisz, a udział tkanek wzmacniających, bogatych w ligninę i polisacharydy strukturalne, jest niewielki [52]. Najwyższą zawartość celulozy odnotowano w wyłokach wiśniowych ($30,2 \pm 0,1\%$ wag.). Obecność znacznych ilości ligniny i celulozy w tym surowcu można tłumaczyć obecnością fragmentów zdrewniałych (np. drobnych gałązek), co potwierdzono podczas oceny organoleptycznej materiału. Wyłoki wiśniowe wykazywały także najwyższą zawartość azotu ($1,5 \pm 0,1\%$ wag.), co wynika z dużej zawartości białek ($11,2 \pm 0,6\%$ wag.).

Pomimo zbliżonego składu elementarnego, wyłoki jabłkowe wykazywały różnice w składzie biochemicznym w zależności od partii surowca. W szczególności zauważalne były wahania w zawartości hemicelulozy oraz ligniny. Podobnie jak dla innych surowców pochodzenia roślinnego, skład biochemiczny zależy od wielu czynników, takich jak odmiana rośliny, warunki uprawy, stopień dojrzałości surowca, metoda zbioru, sposób przetwarzania oraz warunki i czas przechowywania. Jednak spośród analizowanych surowców, wyłoki jabłkowe cechowały się większym podobieństwem składu biochemicznego względem siebie niż w porównaniu do pozostałych badanych materiałów. W wyłokach jabłkowych stwierdzono stosunkowo wysoką sumaryczną zawartość polisacharydów tj. celulozy ($21,0 \pm 0,1$; $23,1 \pm 0,1\%$ wag.) i hemicelulozy ($9,0 \pm 0,1$; $15,6 \pm 0,1\%$ wag.), przy jednocześnie niewielkiej zawartości białka ($4,7 \pm 0,2$; $5,4 \pm 0,2\%$ wag.) oraz ligniny ($10,1 \pm 0,1$; $15,9 \pm 0,1\%$ wag.). Zarówno skład pierwiastkowy, jak i biochemiczny wyłoków jabłkowych, marchwiowych i wiśniowych jest zgodny z danymi przedstawionymi w literaturze, opisanymi w rozdziale 2.3.

W tabeli 5.2 zestawiono uzysk (U_i) sacharydów oraz fenoli w procesie ekstrakcji materiałów badawczych wrzącą wodą z wykorzystaniem aparatu Soxhletha. Największy udział masy przechodzącej do fazy wodnej odnotowano dla wyłoków jabłkowych ($44,9 \pm 0,9$; $52,2 \pm 1,0\%$ wag.). Z kolei najniższy zaobserwowano w przypadku wyłoków wiśniowych ($27,1 \pm 0,5\%$ wag.), co wynika z wysokiej zawartości w ich składzie składników nierozpuszczalnych w wodzie, takich jak lignina i celuloza. Sacharydy stanowiły od 60 do 68% masy przeniesionej do fazy wodnej, co wskazuje, że były dominującym składnikiem frakcji biomasy rozpuszczalnej w wodzie we wszystkich badanych surowcach. W skład sacharydów całkowitych zidentyfikowanych w fazie wodnej, oprócz oznaczonych monosacharydów mogą wchodzić oligosacharydy oraz pektyny. Spośród wszystkich analizowanych surowców, najwyższy odzysk monosacharydów w procesie ekstrakcji osiągnięto dla wyłoków jabłkowych (zarówno z partii A, jak i B). Dla wyłoków jabłkowych zaobserwowano odwrotną zależność między zawartością sacharydów rozpuszczalnych w wodzie, a poziomem hemicelulozy.

Niższemu odzyskowi sacharydów na drodze ekstrakcji towarzyszyły wyższe zawartości hemicelulozy w surowcu. Dla partii A uzyskano $26,8 \pm 0,9\%$ wag. sacharydów w ekstrakcie przy zawartości hemicelulozy wynoszącej $15,6 \pm 0,1\%$ wag., natomiast dla partii B odzyskano $35,6 \pm 1,7\%$ wag. sacharydów przy $9,0 \pm 0,1\%$ wag. hemicelulozy. Obserwowane różnice mogą wynikać bezpośrednio ze zróżnicowanego stopnia dojrzałości owoców użytych do produkcji soków, który wpływa na skład strukturalny ściany komórkowej oraz dostępność rozpuszczalnych sacharydów w wyciekach.

Tabela 5.2. Uzysk wybranych związków chemicznych wydzielonych z wysuszonych surowców na drodze ekstrakcji Soxhleta (DP2 - stopień polimeryzacji sacharydów = 2, disacharydy).

Uzysk, U_i [% wag.]	Wycieki Jabłkowe (Partia A)	Wycieki Jabłkowe (Partia B)	Wycieki Wiśniowe	Wycieki Marchewkowe
Masa wyekstrahowana	$44,9 \pm 0,9$	$52,2 \pm 1,0$	$27,1 \pm 0,5$	$36,9 \pm 0,9$
Sacharydy całkowite	$26,8 \pm 0,9$	$35,6 \pm 1,7$	$17,9 \pm 0,8$	$22,4 \pm 0,6$
DP2 (np. Sacharoza)	$2,0 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,2$
Glukoza	$5,5 \pm 0,1$	$6,7 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,1$
Fruktoza + Ksyloza	$13,3 \pm 0,2$	$17,8 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,2$
Fenole całkowite	$0,2 \pm <0,1$	$0,2 \pm <0,1$	$0,7 \pm <0,1$	$0,1 \pm <0,1$

W materiałach badawczych oznaczono również zawartość rozpuszczalnych w wodzie związków fenolowych. Ich obecność może niekorzystnie wpływać na dalsze wykorzystanie uwolnionych do fazy wodnej sacharydów. Podczas zastosowania procesów biotechnologicznych (np. fermentacji) fenole mogą działać jako inhibitory wzrostu i aktywności enzymatycznej mikroorganizmów [170]. Istnieją również doniesienia, że usunięcie polifenoli może korzystnie wpływać na wydajność syntezy 5-HMF i furfuralu z roztworów sacharydów [171]. Spośród badanych surowców największą zawartość rozpuszczalnych w wodzie związków fenolowych wykazano w wyciekach wiśniowych ($0,7 \pm <0,1\%$ wag.), natomiast wyraźnie niższą w wyciekach jabłkowych ($0,2 \pm <0,1\%$ wag.) oraz w wyciekach marchewkowych ($0,1 \pm <0,1\%$ wag.).

Do dalszych badań wybrano wycieki jabłkowe jako surowiec o wysokim potencjale do odzysku monosacharydów, kierując się następującymi kryteriami:

- **Niska zawartość popiołu**, co zmniejsza ryzyko efektu katalitycznego niepożądanych reakcji podczas obróbki oraz ogranicza ilość balastu w postaci popiołu w stałej pozostałości.
- **Najniższa zawartość białka spośród analizowanych surowców**, co minimalizuje prawdopodobieństwo zachodzenia niepożądanych reakcji Maillarda pomiędzy sacharydami a aminokwasami, które mogłyby obniżyć wydajność odzysku sacharydów i prowadzić do powstawania produktów ubocznych. Dodatkowo, surowiec ten cechował się **względnie niską zawartością związków fenolowych rozpuszczalnych w wodzie**, wskazywanych jako potencjalne inhibitory w procesach konwersji sacharydów.

- **Wysoką zawartość sacharydów rozpuszczalnych w wodzie**, co sprzyja ich łatwemu uwolnieniu, zwiększając efektywność procesu.
- **Względnie wysoka zawartość polisacharydów**, takich jak hemiceluloza i celuloza, które mogą zostać poddane hydrolizie do wartościowych monosacharydów.
- **Wysoka dostępność surowca**. Jabłka są najczęściej przetwarzanym owocem w Polsce, co sprawia, że wyłoki jabłkowe stanowią największy wolumen odpadowy spośród pozostałości generowanych przez przemysł przetwórstwa owoców. W Polsce przetwórstwo jabłek generuje rocznie około 500 tysięcy ton odpadów [35].

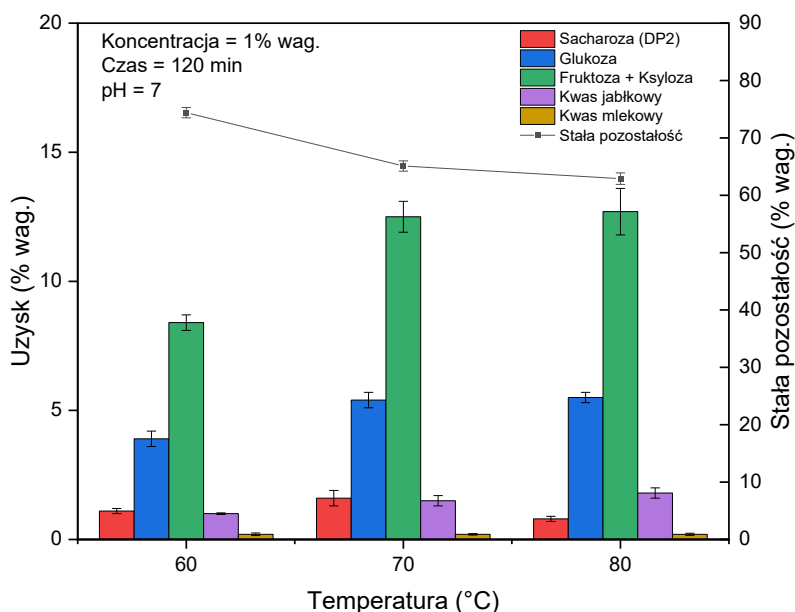
5.2. Dobór parametrów ekstrakcji wyłoków jabłkowych w skali laboratoryjnej

W niniejszym rozdziale zestawiono wyniki badań dotyczących odzysku sacharydów z wyłoków jabłkowych (partia A) metodą ekstrakcji z wykorzystaniem gorącej wody. Metoda ta została zaproponowana ze względu na wysoką zawartość sacharydów (w szczególności monosacharydów) rozpuszczalnych w wodzie w badanym surowcu. W celu optymalizacji procesu w skali laboratoryjnej przeprowadzono dobór parametrów procesowych, takich jak **temperatura, pH medium ekstrakcji, czas trwania ekstrakcji oraz stężenie biomasy w zawiesinie ekstrakcyjnej**.

5.2.1. Temperatura ekstrakcji

Na rysunku 5.1 pokazano wpływ temperatury procesu ekstrakcji na uzysk (U_i) wybranych monosacharydów, kwasów organicznych oraz stałej pozostałości po procesie względem masy suchych wyłoków jabłkowych (**MSWJ**). Proces ekstrakcji prowadzono w temperaturze 60, 70 oraz 80°C przy stałej koncentracji MSWJ wynoszącej 1% wag. zawiesiny. Zdecydowano się na dobór parametrów procesowych (tj. temperatury, medium reakcji, czasu reakcji) przy koncentracji 1% wag., ponieważ warunki te zapewniają dużą swobodę wymiany masy i ciepła, a w skali laboratoryjnej ułatwiają operowanie zawiesinami o niskiej zawartości suchej masy. Ponadto tak duże rozcieńczenie ogranicza ryzyko lokalnego przegrzewania, które mogłoby zaburzać ocenę wpływu analizowanych parametrów procesowych. Czas trwania ekstrakcji wynosił 120 minut, a pH medium ekstrakcyjnego przed procesem wynosiło 7.

Na podstawie opracowanych wyników stwierdzono, że temperatura jest kluczowym parametrem procesu ekstrakcji. Wraz ze wzrostem temperatury obserwowano spadek masy stałej pozostałości z $74,4 \pm 0,9\%$ wag. w 60°C do $62,9 \pm 1,0\%$ wag. w 80°C. Natomiast największy wzrost odzysku glukozy oraz fruktozy i ksylozy nastąpił przy zwiększeniu temperatury z 60°C do 70°C, odpowiednio z $3,9 \pm 0,3\%$ do $5,4 \pm 0,3\%$ wag. dla glukozy oraz z $8,4 \pm 0,3\%$ do $12,5 \pm 0,6\%$ wag. dla fruktozy i ksylozy. Dalsze podwyższanie temperatury powodowało jedynie nieznaczny wzrost monosacharydów w fazie ciekłej. Wskazuje to, że temperatura 70°C jest optymalna dla ekstrakcji monosacharydów z wyłoków jabłkowych.



Rys. 5.1. Uzysk wybranych związków chemicznych i stałej pozostałości w procesie ekstrakcji wytlóków jabłkowych w zależności od temperatury procesu

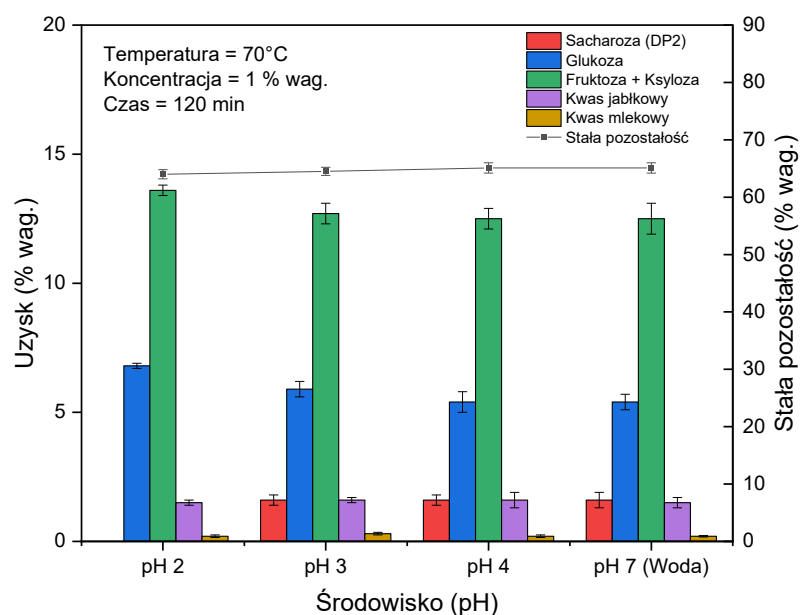
Zaobserwowany niewielki wzrost wydzielenia monosacharydów w temperaturze 80°C względem 70°C wynika prawdopodobnie z degradacji oligo- i disacharydów, które zostały uwolnione z surowca do fazy wodnej. Odzysk disacharydów przebiegał poprzez początkowy wzrost z $1,1 \pm 0,1\%$ w 60°C do $1,6 \pm 0,3\%$ wag. w temperaturze 70°C, a następnie spadek do $0,8 \pm 0,1\%$ wag. przy 80°C. Efekt ten może wynikać właśnie z hydrolizy disacharydów inicjowanej zarówno wzrostem temperatury, jak i zakwaszeniem środowiska, będącym skutkiem ekstrakcji kwasów organicznych do fazy wodnej. Wśród zidentyfikowanych kwasów organicznych w ekstraktach można wyróżnić kwas mlekowy i kwas jabłkowy, które często są wskazywane jako naturalne składniki wytlóków jabłkowych [46]. Podobnie jak w przypadku monosacharydów, wraz ze wzrostem temperatury zaobserwowano zwiększony odzysk kwasu jabłkowego z $1,0 \pm 0,1\%$ wag. w 60°C do $1,8 \pm 0,2\%$ wag. w 80°C. Natomiast odzysk kwasu mlekowego we wszystkich badanych temperaturach pozostawał na tym samym poziomie (0,2% wag.), co może wskazywać, że już w niższych temperaturach osiągnięta jest równowaga ekstrakcji tego związku.

Wang i in. [172] również wskazali na temperaturę, jako najważniejszy parametr procesowy, istotny dla ekstrakcji sacharydów z surowców pochodzenia roślinnego. Wraz ze wzrostem temperatury rozpuszczalnika współczynnik dyfuzji wzrasta, co skutkuje wzrostem szybkości przenoszenia masy substancji z matrycy do rozpuszczalnika. Ponadto wzrost temperatury rozpuszczalnika jest korzystny dla penetracji surowca, lepszego jego zwilżania i tym samym zwiększania rozpuszczalności niektórych składników biomasy [173]. Jednak dalsze zwiększanie temperatury procesu może prowadzić do degradacji bioaktywnych składników

ekstraktu lub okazać się nieuzasadnione ekonomicznie ze względu na osiągnięcie stanu równowagi pomiędzy biomasą, a rozpuszczalnikiem.

5.2.2. Środowisko ekstrakcji (pH)

Ekstrakcja gorącą wodą z dodatkiem kwasów nieorganicznych to powszechnie wykorzystywana metoda odzysku pektyn z wyłoków jabłkowych [65]. Babbar i in. [174] wskazują, że obecność kwasów nieorganicznych w roztworze wodnym podczas ekstrakcji pektyn może również prowadzić do ich hydrolizy, zwiększając tym samym odzysk monosacharydów z odpadów przemysłu rolno-spożywczego. Na rysunku 5.2 przedstawiono wyniki badań własnych obrazujące wpływ pH medium ekstrakcji na uzysk (U_i) wybranych monosacharydów i kwasów organicznych oraz stałej pozostałości w procesie ekstrakcji wyłoków jabłkowych. Ekstrakcję prowadzono dla 1% wag. zawiesiny suchych wyłoków, w temperaturze 70°C przez 120 minut. Do regulacji pH roztworów wykorzystano kwas siarkowy (VI). Obniżenie pH z 7 do 2 spowodowało nieznaczny spadek stałej pozostałości z $65,1 \pm 0,9$ do $64,0 \pm 0,8\%$ wag., co nie stanowiło istotnej zmiany. Dla zidentyfikowanych monosacharydów wzrost ich stężenia odnotowano jedynie przy wykorzystaniu medium o pH 2. Wówczas odzysk fruktozy i ksylozy wzrósł z $12,5 \pm 0,6\%$ wag. w pH 7 do $13,6 \pm 0,2\%$ wag. w pH 2, a odpowiednio dla glukozy z $5,4 \pm 0,3\%$ wag. do $6,8 \pm 0,1\%$ wag.



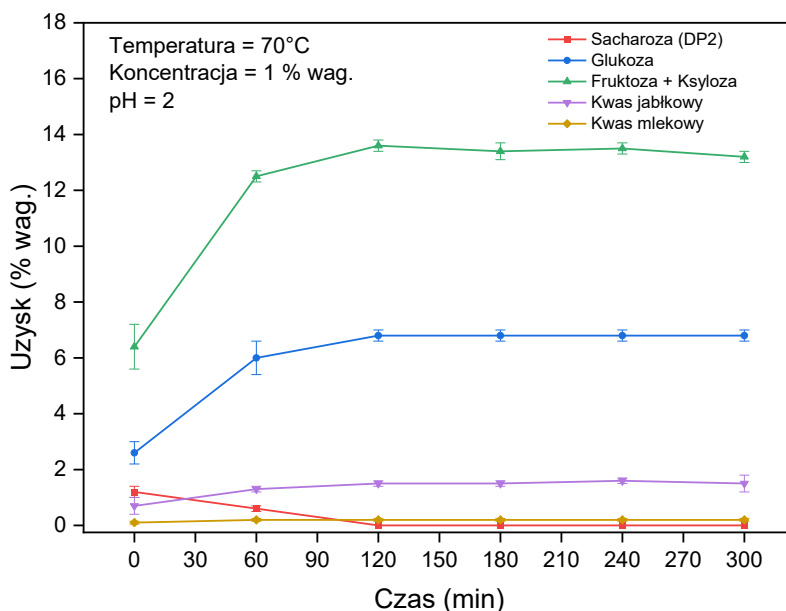
Rys. 5.2. Uzysk wybranych związków chemicznych oraz stałej pozostałości w procesie ekstrakcji wyłoków jabłkowych w zależności od pH medium ekstrakcyjnego

Warto zauważyć, że przy zastosowaniu roztworu o pH 2 jako medium ekstrakcyjnego, w ekstrakcie nie zidentyfikowano disacharydów, podczas gdy przy wyższych wartościach pH ich zawartość w fazie ciekłej wynosiła ok. 1,6% wag. Brak istotnych zmian w ilości suchej masy przechodzącej do fazy wodnej wskazuje, że dla temperatury 70°C zakwaszenie medium nie

proceeds to a significant increase in the extraction of monosaccharides from the biomass. The presence of sulfuric acid (VI) favors the hydrolysis of complex carbohydrates present in the aqueous phase, which translates into an increased yield of monosaccharides.

5.2.3. Czas ekstrakcji

Na rysunku 5.3 przedstawiono wpływ czasu prowadzenia ekstrakcji na uzysk (U_i) monosacharydów oraz kwasów organicznych w procesie ekstrakcji wytlóków jabłkowych. Proces ekstrakcji prowadzono w temperaturze 70°C, przy stałej koncentracji suchej masy wytlóków wynoszącej 1% wag. zawiesiny. Czas trwania ekstrakcji był zmienny i wynosił od 0 do 300 minut, a pH medium ekstrakcyjnego przed rozpoczęciem procesu wynosiło 2. Już w początkowym etapie ekstrakcji (czas = 0 min), tj. bezpośrednio po dodaniu wysuszonych wytlóków do ciepłej wody, w otrzymanym ekstrakcie zidentyfikowano obecność sacharydów oraz kwasów organicznych. Ilości poszczególnych związków, wyrażone względem MSWJ, wynosiły odpowiednio dla disacharydów $1,2 \pm 0,2\%$ wag., dla glukozy $2,6 \pm 0,4\%$ wag., oraz dla fruktozy i ksylozy $6,4 \pm 0,8\%$ wag. W miarę postępu procesu ekstrakcji, aż do 120 minut, obserwowano systematyczny wzrost przejścia wszystkich zidentyfikowanych związków z surowca do fazy wodnej. Odpowiednio uzyski wzrastały dla fruktozy i ksylozy do $13,6 \pm 0,2\%$ wag., dla glukozy do $6,8 \pm 0,2\%$ wag., dla kwasu jabłkowego do $1,5 \pm 0,1\%$ wag. oraz dla kwasu mlekowego do $0,2 \pm 0,1\%$ wag. Wyjątek stanowiły disacharydy, dla których w warunkach hydrolizy zaobserwowano stopniowy rozkład, gdzie ich zawartość spadła do 0,6% wag. po 60 minutach, by po 120 minutach nie stwierdzić ich żadnej obecności w ekstrakcie. Disacharydy ulegają hydrolizie ze względu na kwasowe środowisko (pH 2) medium ekstrakcyjnego.

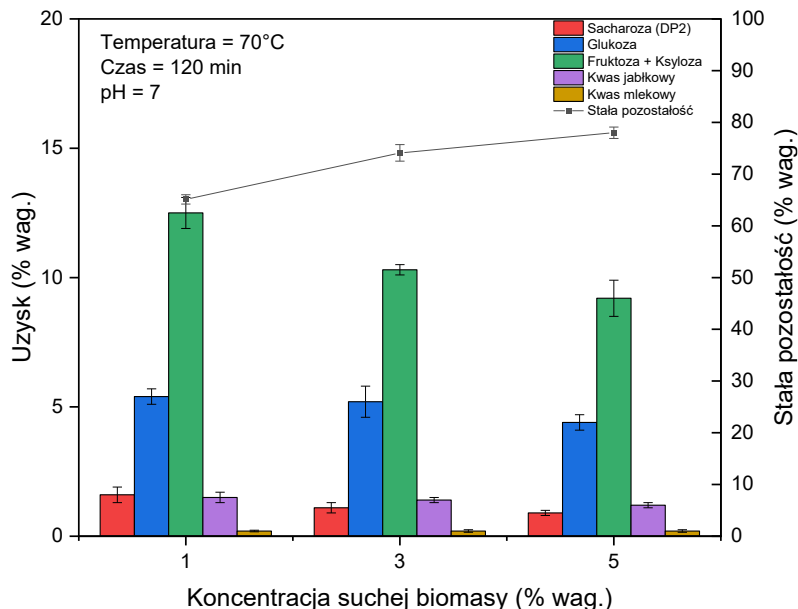


Rys. 5.3. Uzysk wybranych związków chemicznych oraz stałej pozostałości w procesie ekstrakcji wytlóków jabłkowych w funkcji czasu ekstrakcji

Czas trwania procesu jest zazwyczaj silnie powiązany z innymi parametrami procesowymi, a w szczególności z temperaturą prowadzenia procesu. Podczas ekstrakcji prowadzonej w stosunkowo niskiej temperaturze (70°C), czas nie odgrywa istotnej roli w degradacji pozyskanych monosacharydów. Po około 120 minutach procesu ekstrakcji wyłoków jabłkowych zaobserwowano stabilizację stężenia monosacharydów w fazie wodnej, co sugeruje osiągnięcie stanu równowagi pomiędzy fazą stałą, a fazą ciekłą w zakresie wydzielania sacharydów. Równocześnie odnotowano całkowitą hydrolizę disacharydów obecnych w fazie wodnej. Dodatkowo, obserwowane zmniejszenie wartości odchylenia standardowego uzysku poszczególnych związków chemicznych w czasie może świadczyć o ustabilizowaniu się warunków ekstrakcji, skutkującym ograniczeniem zmienności między powtórzeniami.

5.2.4. Koncentracja suchej biomasy

Na rysunku 5.4 pokazano wpływ koncentracji suchych wyłoków jabłkowych w zawiesinie ekstrakcyjnej na uzysk (U_i) wybranych monosacharydów i kwasów organicznych oraz stałej pozostałości. Ekstrakcję prowadzono przez 120 minut w temperaturze 70°C, a pH medium ekstrakcyjnego przed rozpoczęciem procesu wynosiło 7. Najwyższą zawartość monosacharydów ($17,9 \pm 0,6\%$ wag.) w fazie ciekłej względem MSWJ zidentyfikowano przy ich koncentracji 1% wag., co było skorelowane z najniższą masą stałej pozostałości po ekstrakcji ($65,1 \pm 0,9\%$ wag.).



Rys. 5.4. Uzysk wybranych związków chemicznych oraz stałej pozostałości w procesie ekstrakcji wyłoków jabłkowych w zależności od koncentracji suchej biomasy w zawiesinie

Zwiększenie stężenia suchej biomasy w zawiesinie ekstrakcyjnej skutkowało istotnym wzrostem stałej pozostałości, odpowiednio do $74,1 \pm 1,5\%$ wag. przy 3% wag. zawartości biomasy oraz $78,0 \pm 1,1\%$ wag. przy 5% wag. Zjawisku temu towarzyszył spadek ilości

monosacharydów przechodzących do fazy wodnej w odniesieniu do suchych wyłoków. Zgodnie z tym, uzysk monosacharydów zmniejszył się odpowiednio do $15,5 \pm 0,6\%$ wag. (3% wag. biomasy) i $13,6 \pm 0,6\%$ wag. (5% wag. biomasy). Podobne tendencje zaobserwowano także w odniesieniu do udziału disacharydów oraz kwasu jabłkowego, co sugeruje ograniczenie efektywności ekstrakcji tych związków przy wyższych stężeniach biomasy. Obserwacje tą można przypisać utrudnionemu wnikanii medium ekstrakcyjnego do surowca i osłabionej przez to dyfuzji rozpuszczalnych składników biomasy do fazy wodnej przy wyższych stężeniach suchej biomasy w zawiesinie.

Dla kwasu mlekowego nie stwierdzono istotnej zależności jego ekstrakcji od stężenia biomasy. Może to wskazywać na jego obecność na powierzchni wyłoków oraz pochodzeniem związanym z początkowymi procesami fermentacyjnymi zachodzącymi jeszcze przed ekstrakcją.

Najniższe koncentracje suchej biomasy przyczyniają się do zwiększonego odzysku monosacharydów z surowca, jednak nie jest to związane z najwyższym stężeniem monosacharydów w fazie wodnej. Przy niższym stężeniu biomasy ekstrakcja może być bardziej efektywna, ponieważ dyfuzja związków do fazy wodnej jest mniej ograniczona. Jednocześnie jednak objętość fazy wodnej jest większa względem ilości ekstrahowanych substancji, co powoduje ich mniejsze stężenie końcowe w ekstrakcie.

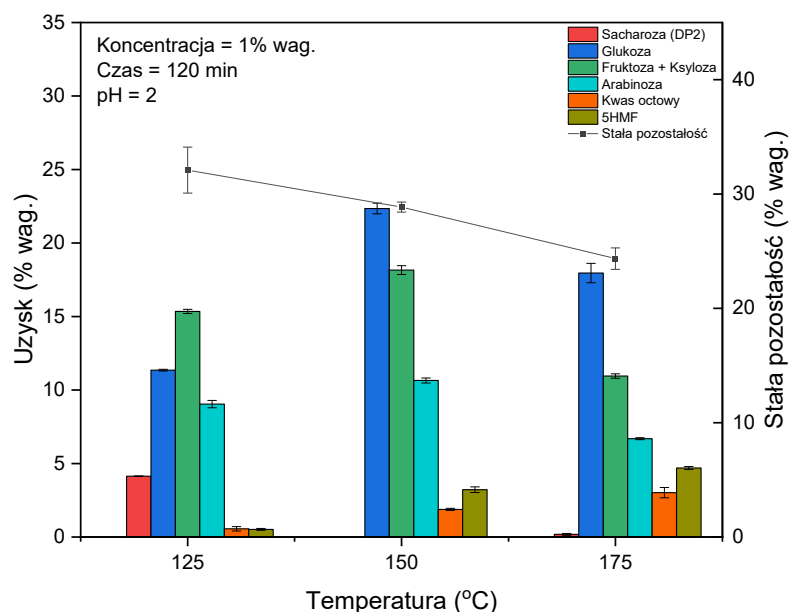
5.3. Dobór parametrów hydrotermicznej hydrolizy wyłoków jabłkowych

Jak wykazano we wcześniejszych rozdziałach niniejszej pracy, wyłoki jabłkowe, oprócz frakcji rozpuszczalnych sacharydów, zawierają również znaczące ilości złożonych polisacharydów, w szczególności hemicelulozy oraz celulozy. Związki te powinny ulegać dalszemu rozkładowi do form prostych, ponieważ to monosacharydy stanowią podstawowy surowiec dla tzw. platform chemicznych. W związku z powyższym, zakres badań dotyczących odzysku monosacharydów został rozszerzony o etap hydrolizy hydrotermicznej wyłoków jabłkowych. W niniejszym rozdziale przeanalizowano wpływ parametrów procesu, takich jak **temperatura, czas, stężenie suchej biomasy oraz pH medium reakcyjnego**, na efektywność odzysku monosacharydów na drodze hydrotermicznej hydrolizy. Skoncentrowano się na doborze optymalnych warunków w celu maksymalizacji odzysku monosacharydów z wyłoków jabłkowych (partia A).

5.3.1. Temperatura hydrolizy hydrotermicznej

Na rysunku 5.5 przedstawiono wpływ temperatury hydrolizy hydrotermicznej na uzysk (U_i) wybranych sacharydów oraz potencjalnych produktów ich degradacji, a także na ilość stałej pozostałości po procesie hydrolizy hydrotermicznej wyłoków jabłkowych. Proces hydrolizy

hydrotermicznej prowadzono przez 120 minut przy stężeniu 1% wag. suchej biomasy oraz medium reakcji o pH 2. Najwyższy stopień wydzielania monosacharydów zaobserwowano w temperaturze 150°C, osiągając $22,4 \pm 0,4\%$ wag. dla glukozy oraz $18,2 \pm 0,3\%$ wag. dla sumy fruktozy i ksylozy. Zarówno przy niższej temperaturze (125°C), jak i wyższej (175°C), ilość tych związków była istotnie mniejsza. W temperaturze 125°C odzysk glukozy wynosił $11,4 \pm 0,1\%$ wag., a fruktozy i ksylozy $15,4 \pm 0,1\%$ wag. Natomiast przy 175°C wydajność glukozy osiągnęła $18,0 \pm 0,7\%$ wag., podczas gdy odzysk fruktozy i ksylozy spadł do $11,0 \pm 0,2\%$ wag. Powyższe wyniki sugerują, że temperatura 150°C stanowi optymalny kompromis pomiędzy skutecznością hydrolizy złożonych sacharydów, a minimalizacją degradacji monosacharydów.



Rys. 5.5. Uzysk wybranych związków chemicznych i stałej pozostałości w procesie hydrolizy hydrotermicznej wyłoków jabłkowych w funkcji temperatury procesu

Spośród monosacharydów zidentyfikowanych po hydrolizacji warto wyróżnić, arabinozę, która wcześniej nie była identyfikowana na etapie ekstrakcji wyłoków jabłkowych. Ilość wydzielonej arabinozy wykazywała zróżnicowanie w zależności od temperatury procesu, osiągając $9,1 \pm 0,3\%$ wag. przy 125°C, maksymalizując udział na poziomie $10,65 \pm 0,2\%$ wag. przy 150°C, a następnie obniżając uzysk do $6,7 \pm 0,1\%$ wag. przy 175°C. W podwyższonych temperaturach arabinoza ulega dehydratacji do furfuralu, czemu można przypisać wspomniane obserwacje [159]. Obok hemicelulozy głównym źródłem arabinozy mogą być arabinoooligosacharydy oraz pektyny, które przechodzą częściowo do fazy wodnej w postaci złożonych sacharydów. W warunkach podwyższonej temperatury i kwaśnego środowiska (np. hydroliza hydrotermiczna) związki te ulegają stopniowej hydrolizie, prowadząc do uwolnienia monosacharydów, czego rezultatem jest wspomniane wykrycie arabinozy w hydrolizacie.

W badanym zakresie temperatury, ilość stałej pozostałości po hydrolizie malała z $32,1 \pm 2,0\%$ w 125°C do $24,4 \pm 0,9\%$ wag. w 175°C. Zwiększanie temperatury procesu sprzyja zarówno intensyfikacji transferu związków organicznych zawartych w biomacie do fazy wodnej,

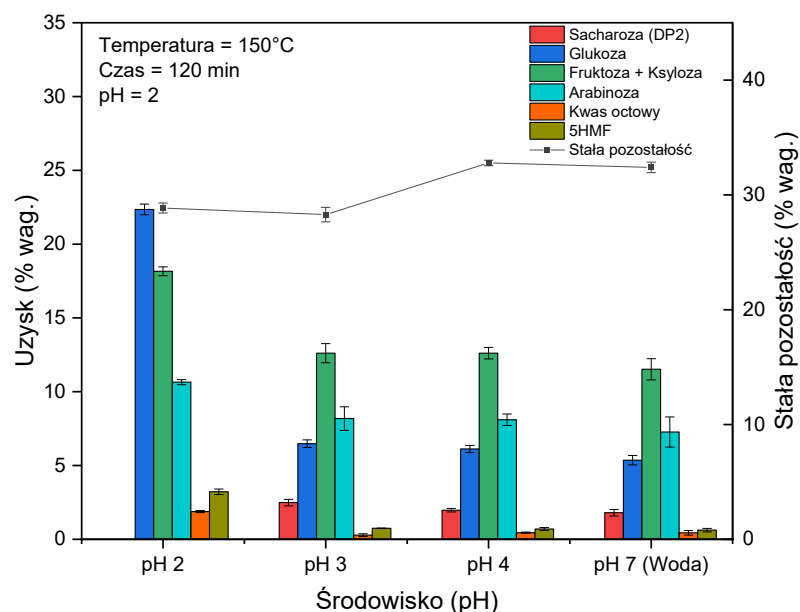
jak i reakcjom degradacji uwolnionych do niej sacharydów. Efekt ten potwierdza zwiększająca się wraz z temperaturą obecność produktów rozkładu sacharydów tj. 5-HMF oraz kwasu octowego. Uzysk 5-HMF wzrastał odpowiednio od $0,5 \pm 0,1\%$ wag. w 125°C , przez $3,2 \pm 0,2\%$ wag. w 150°C , do $4,7 \pm 0,1\%$ wag. w 175°C . W wyższych temperaturach (175°C) wzrost zawartości 5-HMF ściśle koreluje ze spadkiem odzysku monosacharydów, a szczególnie fruktozy i ksylozy. Jest to spowodowane tym, że spośród zidentyfikowanych sacharydów to właśnie fruktoza jest najbardziej reaktywna w dehydratacji do związków furanowych (tj. 5-HMF) w środowisku kwasowym [69]. Zawartość kwasu octowego w hydrolizacie, podobnie jak w przypadku 5-HMF, wzrasta od $0,6 \pm 0,2\%$ wag. przy 125°C do $3,0 \pm 0,3\%$ wag. przy 175°C względem MSWJ.

Obecność disacharydów w fazie ciekłej odnotowano zarówno dla 125°C ($4,1 \pm 0,1\%$ wag.), jak i 175°C ($0,2 \pm 0,1\%$ wag.), zaś w temperaturze 150°C nie wykryto ich obecności w fazie wodnej. Może to wskazywać, że temperatura 125°C , dla zastosowanego czasu reakcji, jest niewystarczająca do pełnej hydrolizy złożonych sacharydów przechodzących do fazy wodnej. Z kolei obecność disacharydów przy zastosowanej temperaturze reakcji 175°C może świadczyć o rozpoczęciu procesu hydrolizy bardziej złożonych łańcuchów polisacharydów w strukturze biomasy, które w niższych temperaturach nie ulegały przejściu do hydrolizatu. Struktura wyłoków jabłkowych charakteryzuje się obecnością sacharydów o różnym stopniu polimeryzacji, a tym samym o zróżnicowanej odporności termicznej na degradację. Jak wskazano w literaturze, hydroliza poszczególnych frakcji sacharydów może zachodzić dopiero w wyższych temperaturach [77], [118], [175]. Niemniej jednak, niska stabilność termiczna monosacharydów, powoduje, że część związków uprzednio uwolnionych do fazy wodnej ulega samoistnie dalszemu rozkładowi, przy jednocześnie kontynuowanej hydrolizie bardziej złożonych struktur. W związku z tym, aby maksymalizować odzysk monosacharydów, konieczne jest znalezienie kompromisowej temperatury (zależnej od składu surowca), która pozwoli na efektywną depolimeryzację polisacharydów i oligosacharydów, przy ograniczeniu degradacji już wydzielonych produktów końcowych (monosacharydów). Alternatywnym rozwiązaniem jest, zastosowanie kaskadowego wydzielania sacharydów w zależności od ich stopnia polimeryzacji i złożoności typów, co pozwala w bardziej elastyczny sposób podejść do optymalizacji procesu względem rodzaju przetwarzanego surowca.

5.2.2. Środowisko hydrolizy hydrotermicznej (pH)

Na rysunku 5.7 przedstawiono wpływ pH medium reakcyjnego na uzysk (U_i) monosacharydów, potencjalnych produktów ich degradacji oraz pozostałości stałej po procesie hydrotermicznej hydrolizy. Eksperyment przeprowadzono dla wyłoków jabłkowych w temperaturze 150°C przez 120 minut, przy początkowym stężeniu suchej masy surowca. wynoszącym 1% wag. Esteghlalian i in. [176] wykazali w swoich badaniach, że podczas hydrotermicznej hydrolizy biomasy lignocelulozowej kluczowym czynnikiem wpływającym na odzysk monosacharydów była temperatura procesu, a nie stężenie kwasu. Zwiększenie stężenia

kwasu wpływało na intensyfikację uwalniania sacharydów do fazy wodnej wyłącznie w warunkach podwyższonej temperatury (powyżej 180°C). Jednakże najnowsze doniesienia wskazują, że efektywność działania środowiska kwasowego podczas hydrolizy hydrotermicznej jest ściśle zależna od biochemicznego składu surowca [177]. Dla niektórych rodzajów biomasy kwaśne warunki reakcji znacząco zwiększają efektywność procesu już w relatywnie niskich temperaturach, natomiast dla innych wpływ ten jest ograniczony i zauważalny dopiero w przypadku przetwarzania w wyższych temperaturach procesu. Związane jest to z obecnością bardziej złożonych i odpornych na hydrolizę polisacharydów (np. celulozy).



Rys. 5.7. Uzysk wybranych związków chemicznych i stałej pozostałości w procesie hydrolizy hydrotermicznej wycieków jabłkowych w zależności od pH medium reakcji

W przypadku hydrolizy hydrotermicznej (150°C) wycieków jabłkowych (rysunek 5.7), obniżenie pH medium reakcyjnego przed rozpoczęciem procesu skutkowało zmniejszeniem wydajności frakcji stałej z $32,4 \pm 0,5\%$ wag. przy pH 7 do $28,3 \pm 0,6\%$ wag. przy pH 3. Dla pH 4 ilość pozostałości stałej była porównywalna z udziałem odnotowanym przy pH 7. Z kolei, dalsze zakwaszenie do pH 2 nie spowodowało istotnej zmiany w porównaniu do rezultatów zarejestrowanych dla pH 3. W odniesieniu do składu chemicznego hydrolizatu, nie zaobserwowano znaczących różnic w odzysku monosacharydów pomiędzy pH 7, a pH 3. Obserwowano jedynie niewielki wzrost stężenia wszystkich identyfikowanych produktów przechodzących do fazy wodnej. Dopiero przy pH 2 odnotowano znaczny wzrost uzysku glukozy (z $5,4 \pm 0,3$ do $22,4 \pm 0,4\%$ wag.), a także łączny udział fruktozy i ksylozy (z $11,5 \pm 0,7$ do $18,2 \pm 0,3\%$ wag.) oraz arabinozy (z $7,3 \pm 0,5$ do $10,7 \pm 0,2\%$ wag.) względem wartości otrzymanych przy pH 7. Ponadto, przy pH 2 zaobserwowano całkowitą hydrolizę disacharydów, których udział przy wyższych wartościach pH wynosił odpowiednio: $1,8 \pm 0,2\%$ wag. (pH 7), $2,0 \pm 0,1\%$ wag. (pH 4) oraz $2,5 \pm 0,2\%$ wag. (pH 3). Zakwaszenie środowiska sprzyjało wzrostowi wydzielania disacharydów, jednak przy pH 2 ulegały one całkowitemu rozkładowi do cukrów prostych. Po zakwaszeniu medium reakcji (pH 2) sumaryczny odzysk monosacharydów

zwiększył się z 24,2 do 51,2% wag., podczas gdy całkowity transfer składników budulcowych biomasy do fazy wodnej zwiększył się jedynie o 3,5% wag. Podobnie jak podczas ekstrakcji, można założyć, że zakwaszenie środowiska (w badanym zakresie pH) nie wpływa istotnie na degradację nierozpuszczalnych w wodzie złożonych polisacharydów, które ciągle stanowią strukturę biomasy, natomiast znacząco intensyfikuje hydrolizę złożonych sacharydów (np. oligosacharydów) już wydzielonych do fazy ciekłej (rozpuszczalnych w wodzie).

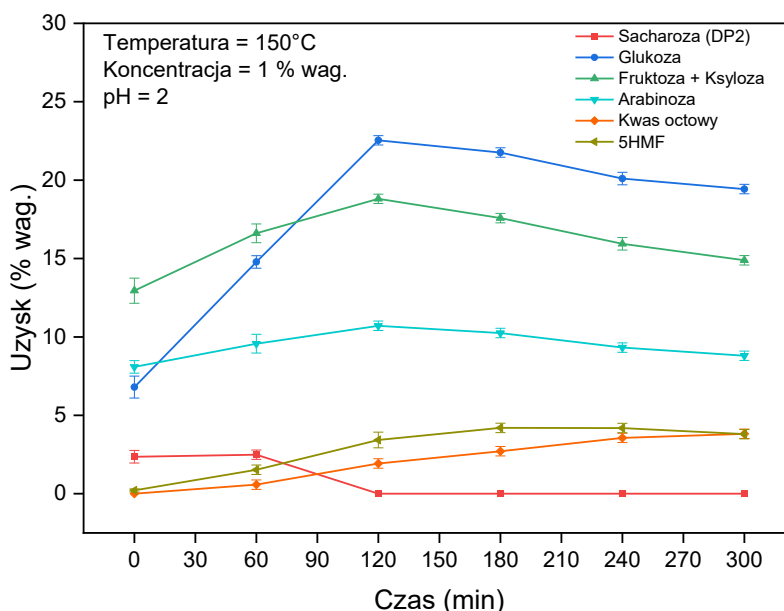
Zwiększone stężenie jonów wodorowych (H^+) w środowisku reakcyjnym nie tylko sprzyja hydrolizie oligosacharydów obecnych w fazie wodnej, lecz również przyczynia się do degradacji monosacharydów, głównie poprzez reakcje dehydratacji. Efektem ubocznym tego procesu jest powstawanie związków wtórnych, takich jak 5-hydroksymetylofurfural (5-HMF). Potwierdzeniem zachodzącej dehydratacji jest obserwowany wzrost ilości zidentyfikowanego 5-HMF z poziomu $0,6 \pm 0,1\%$ wag. przy pH 7 do $3,2 \pm 0,2\%$ wag. przy pH 2. Jednocześnie zaobserwowano istotny wzrost stężenia kwasu octowego, związku będącego produktem ubocznym rozkładu struktur sacharydowych, którego zawartość wzrosła z $0,4 \pm 0,1\%$ wag. przy pH 7 do $1,9 \pm 0,2\%$ wag. przy pH 2. Wskazuje to na nasilone procesy degradacyjne zachodzące w kwaśnym środowisku, obejmujące zarówno rozpad monosacharydów, jak i możliwą deacetylację łańcuchów hemicelulozy, bądź naruszenie jej struktury [69], [70], [77], [175]. Chociaż zakwaszenie środowiska reakcyjnego nie wpływa istotnie na zwiększenie transferu biomasy do fazy ciekłej, znacząco poprawia odzysk monosacharydów, katalizując hydrolizę rozpuszczalnych w wodzie sacharydów złożonych.

5.2.3. Czas hydrolizy hydrotermicznej

Czas reakcji w procesie hydrotermicznej hydrolizy pozostaje w ścisłej zależności z innymi parametrami procesowymi, przede wszystkim z temperaturą. Jak wskazano w rozdziale 2.7, przy wysokich temperaturach hydroliza złożonych sacharydów może przebiegać bardzo szybko, prowadząc do niemal natychmiastowej degradacji uwolnionych monosacharydów. W niższych temperaturach wpływ czasu reakcji jest zauważalny, jednak jego znaczenie ma mniej gwałtowny charakter. Warto podkreślić, że już podczas etapu ekstrakcji przy $70^\circ C$ (rysunek 5.3, str.91) zaobserwowano hydrolizę disacharydów po 120 minutach, natomiast rozkład monosacharydów uwolnionych w tym zakresie temperaturowym (do 300 minut) nie został odnotowany. Wskazuje to na wyraźną korelację pomiędzy czasem, a temperaturą procesu.

W warunkach zakwaszonej (pH 2) wody podkrytycznej ($150^\circ C$) obserwowane są już reakcje dehydratacji prowadzące do powstania produktów degradacji. Na rysunku 5.6 zaprezentowano wpływ czasu trwania procesu na uzysk (U_i) wybranych monosacharydów oraz produktów ich degradacji. Hydrolizę hydrotermiczną prowadzono przy stężeniu MSWJ w zawiesinie wynoszącym 1% wag. W momencie rozpoczęcia procesu (czas = 0 min), tj. w chwili osiągnięcia przez układ reakcyjny zadanej temperatury $150^\circ C$, w fazie ciekłej zidentyfikowano już obecność sacharydów. Zawartość disacharydów względem MSWJ wynosiła $2,4 \pm 0,4\%$ wag., glukozy $6,8 \pm 0,7\%$ wag., fruktozy i ksylozy łącznie $13,0 \pm 0,8\%$ wag., natomiast arabinozy $8,1 \pm$

0,4% wag. Ponadto zidentyfikowano niewielką ilość 5-HMF, wynoszącą $0,2 \pm 0,1\%$ wag. Wraz z wydłużaniem czasu trwania reakcji do 120 minut obserwowano wzrost stężenia wszystkich monosacharydów. Uzysk glukozy wzrósł do $22,5 \pm 0,3\%$ wag., fruktozy i ksylozy do $18,8 \pm 0,3\%$ wag., natomiast arabinozy do $10,7 \pm 0,3\%$ wag. W tym samym czasie odnotowano całkowitą hydrolizę disacharydów. Równolegle, wraz ze wzrostem stężenia monosacharydów, obserwowano wzrost ilości produktów ich dalszej degradacji, tj. 5-HMF (do $3,4 \pm 0,5\%$ wag.) oraz kwasu octowego (do $1,9 \pm 0,3\%$ wag.). Wydłużanie procesu powyżej 120 minut skutkowało utratą monosacharydów w hydrolizacie. Po 300 minutach prowadzenia procesu spadek odzysku monosacharydów wynosił dla glukozy do $19,4 \pm 0,3\%$ wag., fruktozy i ksylozy do $14,9 \pm 0,3\%$ wag., a arabinozy do $8,8 \pm 0,3\%$ wag. Największy względny spadek stężenia dotyczył fruktozy i ksylozy, co jak wcześniej wspomniano jest ściśle skorelowane z największą niestabilnością termiczną fruktozy [69]. Wydłużenie czasu reakcji skutkowało jednocześnie dalszym wzrostem stężenia produktów rozkładu, tj. 5-HMF do $4,2 \pm 0,3\%$ wag. oraz kwasu octowego do $3,8 \pm 0,3\%$ wag.



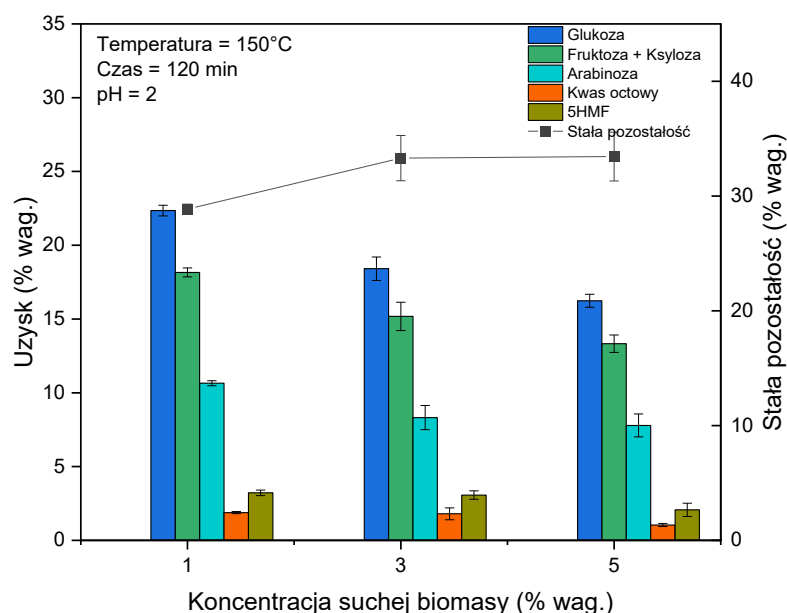
Rys. 5.6. Uzysk wybranych związków chemicznych w procesie hydrolizy hydrotermicznej wyciągów jabłkowych w zależności od czasu reakcji

Na podstawie powyższych wyników można ocenić, że hydroliza hydrotermiczna jest procesem dynamicznym i wieloetapowym. W podwyższonej temperaturze ($>100^{\circ}\text{C}$) zwiększona jest rozpuszczalność wybranych sacharydów, które z łatwością przechodzą do fazy wodnej na drodze ich ekstrakcji przed rozpoczęciem właściwego procesu hydrolizy. Wraz z wydłużeniem czasu reakcji (do 120 minut) następował stopniowy wzrost zawartości wszystkich monosacharydów, co potwierdza, że w fazie wodnej zachodzi hydroliza uwolnionych oligosacharydów i pektyn. Potwierdzeniem tego zjawiska jest: (1) rosnący uzysk arabinozy, która nie była identyfikowana w procesie ekstrakcji, a także, (2) postępująca hydroliza disacharydów, prowadząca do ich całkowitego zaniku po 120 minutach. Równolegle, już od początku procesu, uwolnione do fazy wodnej monosacharydy zaczynają ulegać degradacji, co

potwierdza obecność 5-HMF w fazie wodnej. Dzieje się to jednocześnie z inicjacją hydrolizy sacharydów nierozpuszczalnych (takich jak hemiceluloza), do której dochodzi wskutek wynikania gorącego medium reakcyjnego do struktury biomasy. Powstałe w wyniku tego procesu oligomery trafiają następnie do fazy wodnej, gdzie ulegają dalszej hydrolizie. Wszystkie te procesy tj. ekstrakcja, hydroliza właściwa sacharydów złożonych oraz degradacja monosacharydów zachodzą równocześnie w badanej temperaturze (150°C), przy czym ich intensywność zmienia się wraz z czasem. Po przekroczeniu punktu maksymalnego odzysku monosacharydów (120 minut), dalsze wydłużanie czasu prowadzi do ich degradacji, czego przejawem jest stopniowy spadek ich stężenia w fazie ciekłej oraz wzrost ilości produktów rozkładu, takich jak 5-HMF i kwas octowy. Obserwowany spadek ilości sacharydów prostych (np. fruktozy i ksylozy, glukozy oraz arabinozy) oraz jednoczesny wzrost uzysku produktów ich degradacji wyraźnie wskazują, że w długotrwałym przebiegu (w badanych warunkach temperatury i pH) proces hydrolizy sacharydów złożonych ustaje, a dominującym procesem pozostaje degradacja uwolnionych monosacharydów.

5.3.4. Koncentracja suchej biomasy

Na rysunku 5.8 przedstawiono zależność uzysku (U_i) wybranych monosacharydów, produktów ich degradacji oraz stałej pozostałości od stężenia suchej biomasy w zawiesinie poddanej hydrotermicznej hydrolizie. Hydrolizę wytlóków jabłkowych prowadzono w temperaturze 150°C przez 120 minut, przy początkowym pH medium reakcyjnego równym 2.



Rys. 5.8. Uzysk wybranych związków chemicznych i stałej pozostałości w procesie hydrolizy hydrotermicznej wytlóków jabłkowych w zależności od koncentracji suchej biomasy w zawiesinie

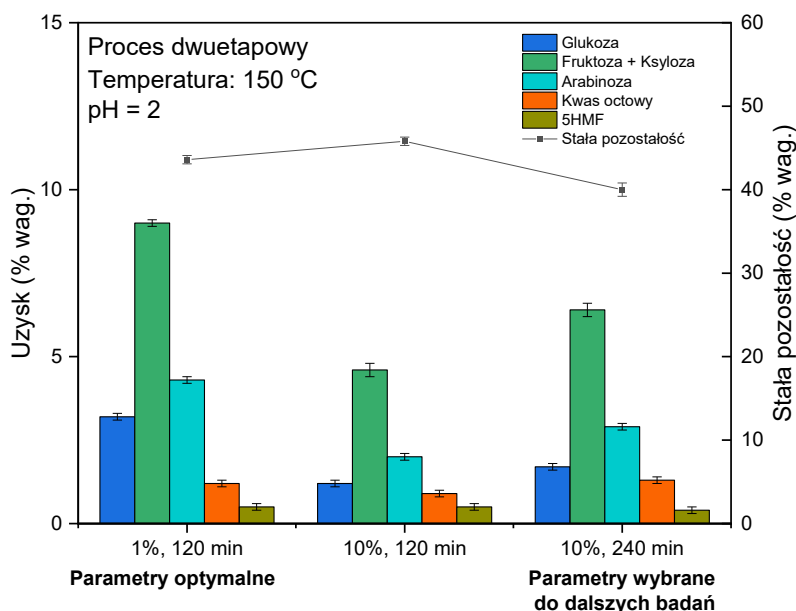
Podobnie jak dla procesu ekstrakcji, wzrost stężenia suchej biomasy w zawiesinie reakcyjnej skutkował zmniejszeniem konwersji biomasy do produktów rozpuszczalnych w wodzie. Masa stałej pozostałości względem MSWJ po hydrolizie wynosiła odpowiednio $33,4 \pm 2,0\%$ wag. przy 5% wag. stężeniu biomasy, $33,3 \pm 2,0\%$ wag. przy 3% wag. oraz $28,9 \pm 0,4\%$ wag. przy 1% wag. Tym samym, wraz ze wzrostem koncentracji suchej biomasy, obserwowano spadek odzysku monosacharydów. Przy 1% wag. zawartości biomasy odzyskano 51,2% wag. monosacharydów natomiast przy 5% około 37,4% wag. Podobnie jak podczas ekstrakcji, niższe stężenie biomasy, mimo że skutkuje większym odzyskiem cukrów względem masy surowca, prowadzi jednocześnie do niższego ich stężenia w fazie wodnej. Związane jest to z większą objętością cieczy, w której produkty się rozpuszczają. Przy 1% wag. suchej biomasy w zawiesinie reakcyjnej, sacharydy są szybciej wydzielane z surowca do fazy wodnej, przez co dłużej przebywają w zakwaszonym środowisku, co sprzyja ich dalszej degradacji. Potwierdza to obserwowany wzrost uzysku produktów rozkładu takich jak 5-hydroksymetylofurfural (5-HMF), a także kwas octowy odpowiednio z $2,1 \pm 0,4\%$ wag. do $3,2 \pm 0,2\%$ wag. oraz z $1,0 \pm 0,1\%$ do $1,9 \pm 0,1\%$ wag. przy redukcji stężenia biomasy w zawiesinie z 5% wag. do 1% wag. Oba związki stanowią zidentyfikowane produkty rozkładu sacharydów. Jak już wcześniej wspomniano, wyższa koncentracja surowca znacząco utrudnia wymianę ciepła i masy pomiędzy fazą stałą, a ciekłą, co ogranicza efektywność wydzielania sacharydów do fazy wodnej, a w konsekwencji ogranicza efektywność wydzielania ich z biomasy.

5.4. Sekwencyjne przetwarzanie wyłoków jabłkowych

We wcześniejszych rozdziałach niniejszej pracy wykazano, że hydroliza hydrotermiczna umożliwia efektywny odzysk monosacharydów z wyłoków jabłkowych na drodze rozkładu sacharydów złożonych. Zauważono jednak, że monosacharydy rozpuszczalne w wodzie, obecne naturalnie w surowcu, ulegają szybkiemu rozkładowi. Prowadzi to do obniżenia całkowitej wydajności odzysku monosacharydów podczas hydrolizy sacharydów złożonych. W celu zminimalizowania tych strat zaproponowano sekwencyjne przetwarzanie wyłoków jabłkowych, łączące wstępną ekstrakcję z następczą hydrolizą hydrotermiczną. W niniejszym rozdziale skupiono się nie tylko na ocenie efektywności zaproponowanego podejścia w odzysku monosacharydów, lecz także na analizie wpływu oddzielenia rozpuszczalnych sacharydów na przebieg i skuteczność późniejszej hydrolizy hydrotermicznej. Surowcem wykorzystanym w badaniach były wyłoki jabłkowe pochodzące z partii B.

W celu zbadania możliwości skalowania całego procesu przeprowadzono ekstrakcję w skali pilotażowej w trybie ciągłym bazując na warunkach uznanych za optymalne w testowanym w zakresie parametrów zmiennych określonych w skali laboratoryjnej. Aby zwiększyć również ekonomiczną opłacalność hydrolizy hydrotermicznej, zaproponowano modyfikację warunków procesu. Pomimo że wcześniejsze badania wskazywały, iż stężenie suchej biomasy równe 1% wag. jest optymalne dla odzysku monosacharydów, w niniejszym etapie badań zastosowano wyższe stężenie (10% wag.) uznane za bardziej zasadne

z perspektywy wdrożeń przemysłowych (ekonomiczna opłacalność procesu). Na rysunku 5.9 przedstawiono uzyski (U_i) wybranych monosacharydów, produktów ich degradacji oraz stałej pozostałości w procesie hydrolizy hydrotermicznych wyekstrahowanych wytlóków jabłkowych (SP_E) przy trzech zestawach warunków: (1) parametrach optymalnych określonych we wcześniejszych rozdziałach, (2) stężeniu 10% wag., oraz (3) stężeniu 10% wag. przy wydłużonym czasie hydrolizy do 240 minut.



Rys. 5.9. Uzysk wybranych związków chemicznych i stałej pozostałości w procesie hydrolizy hydrotermicznej wytlóków jabłkowych po procesie ekstrakcji (SP_E) w (1) parametrach optymalnych określonych we wcześniejszych rozdziałach, (2) stężeniu 10% wag., oraz (3) stężeniu 10% wag. przy wydłużonym czasie hydrolizy do 240 minut

Zwiększenie stężenia suchej biomasy z 1% wag. do 10% wag. skutkowało obniżeniem odzysku monosacharydów o 52,7% oraz jednoczesnym wzrostem ilości stałej pozostałości o 5,1%. Wskazuje to, że w hydrolizacie pozostają rozpuszczalne w wodzie złożone sacharydy, które nie uległy hydrolizie do monosacharydów. Jednocześnie obserwuje się spadek masy przechodzącej z surowca do fazy wodnej jednak pozostaje on niewielki. W związku z tym zdecydowano się na wydłużenie czasu reakcji do 240 minut, co doprowadziło do zwiększenia uzysku monosacharydów (ok. 67% wag. względem monosacharydów otrzymanych w optymalnych warunkach) oraz spadku zawartości stałej pozostałości. A zatem wydłużenie czasu reakcji jednocześnie sprzyja hydrolizie złożonych sacharydów w fazie wodnej jak i stałej. Mimo dłuższego czasu reakcji i wyższego stężenia biomasy, nie zaobserwowano istotnego wzrostu ilości produktów degradacji sacharydów. Stężenie kwasu octowego względem suchych wytlóków jabłkowych pozostało praktycznie niezmienione ($1,2 \pm 0,1\%$ wag. wobec $1,3 \pm 0,1\%$ wag.). Podobnie, stężenie 5-HMF wynosiło $0,5 \pm 0,1\%$ wag. przy 1% wag. biomasy i 120 minutach oraz $0,4 \pm 0,1\%$ wag. przy 10% wag. i 240 minutach, co wskazuje na praktycznie nieistotną zmianę. Podsumowując, mimo że nie osiągnięto tak wysokiego stopnia wydzielienia monosacharydów jak w warunkach uznanych za optymalne w testowanym zakresie

parametrów, wydłużenie czasu reakcji korzystnie wpłynęło na rozkład oligosacharydów w fazie wodnej bez zwiększenia ilości produktów ich degradacji. Ponadto, zaobserwowano zwiększenie przejścia biomasy do fazy ciekłej. Tym samym można podejrzewać, że sacharydy skutecznie zostały wyekstrahowane do fazy ciekłej, jednak pozostają w formie sacharydów złożonych (np. oligosacharydów). W związku z tym w dalszych analizach zdecydowano się prowadzić hydrolizę przy stężeniu suchej masy surowca na poziomie 10% wag. oraz czasie trwania 240 minut, koncentrując się ponownie na ocenie wpływu temperatury i środowiska reakcji, jako czynników kluczowych dla odzysku monosacharydów w procesie hydrotermicznej hydrolizy wyłoków jabłkowych.

5.4.1. Ciągła ekstrakcja wyłoków jabłkowych w skali pilotażowej

Podczas sekwencyjnego przetwarzania etap ekstrakcji miał na celu wyizolowanie rozpuszczalnych w wodzie sacharydów i ewentualnie innych niezłożonych składników wyłoków jabłkowych do zakwaszonej wody przed hydrolizą hydrotermiczną. Ekstrakcję w skali pilotażowej prowadzono w warunkach uznanych za optymalne na podstawie wcześniejszych badań laboratoryjnych, tj. przy pH 2 oraz temperaturze 70°C. Ze względu na ograniczenia aparaturowe oraz ekonomiczne, rzeczywisty stosunek mokrej biomasy do medium wynosił około 1:5 (około 3,8% wag. suchej masy). Mimo wyższego stężenia suchej biomasy niż optymalne (1% wag.), proces ekstrakcji prowadzono dwuetapowo, co pozwoliło na zwiększenie efektywności ekstrakcji i poprawę odzysku cennych składników z wyłoków.

Tabela 5.3 przedstawia skład ekstraktu (C_i) oraz uzysk zidentyfikowanych związków przeliczonych na suchą masę surowca (U_i). Zaobserwowano, że $40,0 \pm 2,0\%$ wag. MSWJ zostało wyekstrahowanych do fazy wodnej.

Tabela 5.3. Skład ekstraktu i uzysk zidentyfikowanych związków w ekstrakcji z wyłoków jabłkowych (DP2 - stopień polimeryzacji sacharydów = 2, disacharydy).

Grupa związków		Skład Ekstraktu C_i [% wag.]	Uzysk związku U_i [% wag.]	Wydajność ekstrakcji $E_{Ef.}$ [% wag.]
Sacharydy	Fruktoza + Ksyloza	$35,5 \pm 0,1$	$14,2 \pm 0,1$	-
	Glukoza	$14,5 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,3$	-
	DP2 (Sacharoza)	$6,3 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	-
	Razem*	$79,0 \pm 0,3$	$31,6 \pm 1,2$	$88,8 \pm 0,1$
Kwasy organiczne	Kwas jabłkowy	$4,0 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$	-
	Kwas mlekowy	$1,3 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	-
Masa wyekstrahowana		-	$40,0 \pm 2,0$	$76,6 \pm 0,1$

* - sacharydy całkowite wyznaczone metodą UV-Vis (metoda kwasu fenolowo-siarkowego).

Ekstrakcja w skali pilotażowej pozwoliła na wyizolowanie aż $20,0 \pm 0,4\%$ wag. monosacharydów względem suchych wyłoków jabłkowych. Spośród związków

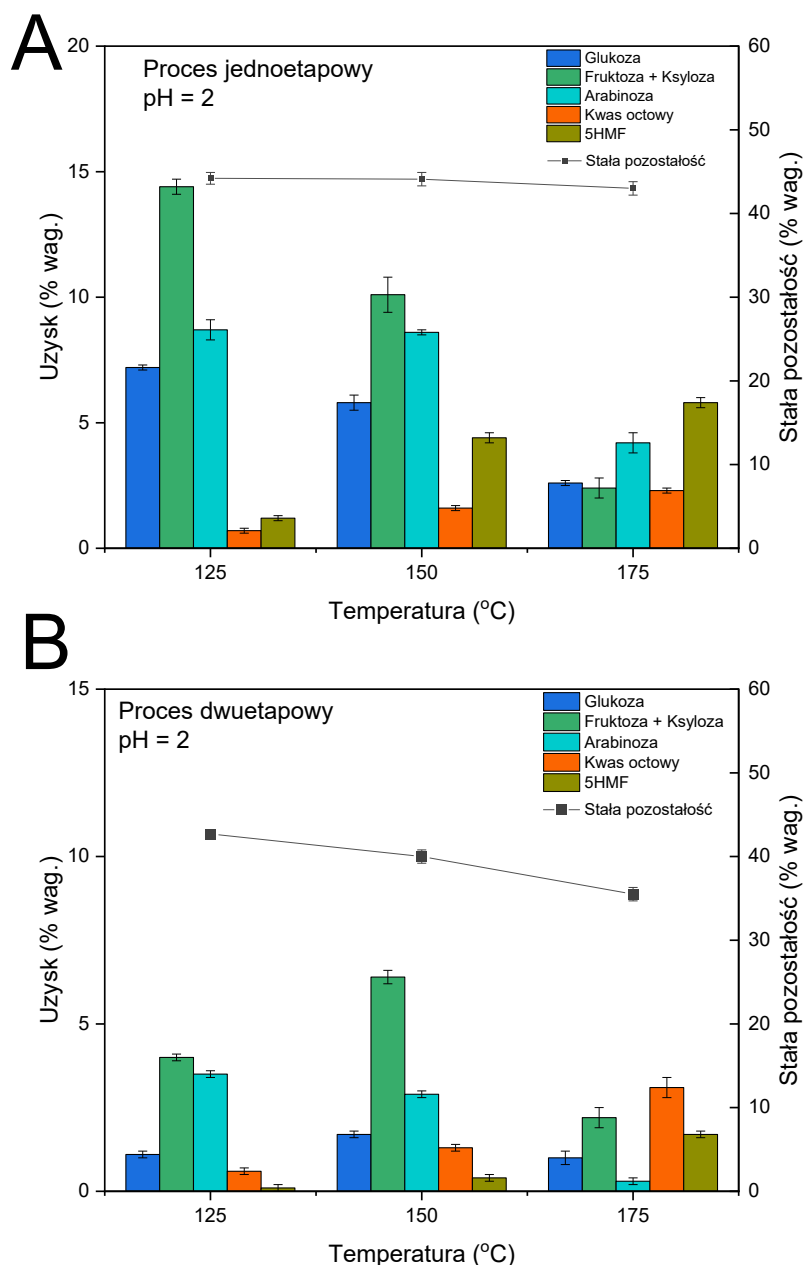
zidentyfikowanych w ekstrakcie, sacharydy stanowiły $79,0 \pm 0,3\%$ wag. przy czym $35,5 \pm 0,3\%$ wag. stanowiła fruktoza i ksyliza, $14,5 \pm 0,1\%$ wag. glukoza i $6,3 \pm 0,1\%$ wag. disacharydy. Tym samym masa wydzielonej fruktozy i ksylizy stanowiły aż $14,2 \pm 0,1\%$ wag. MSWJ. Podobnie jak w materiale badawczym z partii A i wynikach badań innych autorów, fruktoza była głównym monosacharydem ekstrahowanym z wyłoków jabłkowych [49], [50]. Ilość zidentyfikowanych sacharydów (w tym mono- i disacharydów) w ekstrakcie wynosiła $22,5 \pm 0,3\%$ wag. w stosunku do MSWJ, podczas gdy całkowita ilość sacharydów zidentyfikowanych metodą kwasu fenolowo-siarkowego wynosiła $31,6 \pm 1,2\%$ wag. Podczas ekstrakcji kwasowej z wyłoków jabłkowych, oprócz monosacharydów można również ekstrahować sacharydy o wyższym stopniu polimeryzacji ($DP > 2$), takie jak pektyny, glukooligosacharydy, ksyloligosacharydy, arabinooligosacharydy oraz fruktooligosacharydy [50]. Sacharydy o wyższej masie atomowej przyczyniają się do obserwowanej różnicy między zidentyfikowanymi mono- i disacharydami, a całkowitą zawartością sacharydów w ekstrakcie. Co więcej, te oligosacharydy i pektyny można wyizolować z ekstraktu, jako cenny produkt dla przemysłu spożywczego i farmaceutycznego [83].

Aby ocenić efektywność ekstrakcji (E_{ef}) w skali pilotażowej porównano uzyski poszczególnych produktów do ekstrakcji z wykorzystaniem aparatu Soxhleta. Wyniki wskazały, że ekstrakcja w skali technicznej miała $76,6 \pm 0,1\%$ wydajności ekstrakcji w odniesieniu do całkowitej ekstrahowanej masy oraz $88,8 \pm 0,1\%$ w odniesieniu do sacharydów. Zgodnie z danymi dostarczonymi przez Food and Agriculture Organization (Organizacja Narodów Zjednoczonych do spraw Wyżywienia i Rolnictwa), efektywność przemysłowej ekstrakcji sacharydów z buraków cukrowych waha się od 40% do 80% (przy zawartości cukru w burakach wynoszącej 16% wag.), podczas gdy odzysk sacharydów z trzciny cukrowej waha się od 30% do 100% (przy zawartości cukrów w trzcinie cukrowej wynoszącej 12% wag.) [178]. Dlatego wydajność ekstrakcji w skali pilotażowej można ocenić jako zadowalającą. Jednak należy zauważyć, że proces przeprowadzono dwustopniowo tzn. z zawracaniem wyłoków po ekstrakcji z powrotem do ekstraktora. Takie podejście pozytywnie wpływa na efektywność ekstrakcji, ale może negatywnie wpłynąć na ekonomiczną opłacalność procesu, ponieważ rozcieńcza końcowy ekstrakt. Niemniej jednak wysoki wskaźnik odzysku monosacharydów daje obiecujące perspektywy dla dalszych prac i potencjalnego zastosowania tej technologii na skalę przemysłową.

5.4.2. Wpływ ekstrakcji na hydrolizę hydrotermiczną

Rysunek 5.10.A przedstawia korelację pomiędzy temperaturą, a uzyskiem (U_i) wybranych monosacharydów i produktów ich dalszej konwersji otrzymanych w wyniku bezpośredniej hydrolizy (proces jednoetapowy) wyłoków jabłkowych (partia B). Najwyższą ilość odzyskanych monosacharydów ($30,4 \pm 0,5\%$ wag.) w procesie hydrotermicznej hydrolizy kwasowej (pH 2) osiągnięto w temperaturze 125°C . W wyższych temperaturach zawartość poszczególnych monosacharydów w hydrolizacie malała przy, jednoczesnym wzroście stężenia produktów

wtórnych (np. kwasu octowego, 5-HMF). Maksymalny odzysk monosacharydów na drodze bezpośredniej hydrolizy wycieków z partii B osiągnięto w niższej temperaturze (125°C) niż w przypadku wycieków z partii A (150°C), co było efektem większej zawartości rozpuszczalnych w wodzie monosacharydów, które już w 150°C w dużym stopniu ulegały degradacji. Uzysk monosacharydów osiągnął $24,5 \pm 0,5\%$ wag. w 150°C i $9,2 \pm 0,6\%$ wag. w 175°C. Zawartość fruktozy i ksylozy w hydrolizacie zmniejszyła się z $14,4 \pm 0,3\%$ wag. do $2,4 \pm 0,4\%$ wag., podczas gdy wydajność glukozy zmniejszyła się z $7,2 \pm 0,1\%$ wag. do $2,6 \pm 0,1\%$ wag. przy zmianie temperatury ze 125 do 175°C.



Rys. 5.10. Uzysk wybranych związków i uzysk stałych pozostałości w procesie hydrolizy **A** - surowych wycieków jabłkowych, **B** - ekstrahowanych wycieków jabłkowych (SP_E) w temperaturach 125, 150 i 175°C

Spośród zidentyfikowanych monosacharydów arabinoza wykazywała najwyższą stabilność termiczną w analizowanym zakresie temperatur, a jej ilość w fazie ciekłej zmniejszył się z $8,7 \pm 0,4\%$ wag. w 125°C do $4,2 \pm 0,4\%$ wag. w 175°C . Jest to prawdopodobnie spowodowane faktem, że arabinoza inaczej niż pozostałe monosacharydy rozpuszczalne w wodzie nie jest bezpośrednio wydzielana z wytlóków jabłkowych ale pochodzi głównie z przechodzących do fazy wodnej arabinoooligosacharydów, które muszą najpierw ulec hydrolizie, aby uwolnić arabinozę [50].

Zgodnie z badaniami innych autorów, temperatura 125°C jest zbyt niska dla efektywnego rozkładu hemicelulozy i celulozy na monosacharydy (np. w glukozę i arabinozę) [99], [179]. Dlatego zakłada się, że maksymalna wydajność monosacharydów uzyskana w tym badaniu w temperaturze 125°C nie wynika głównie z rozpadu złożonych struktur biopolimerowych (tj. hemicelulozy, celulozy). Jako główny czynnik, który wywował maksymalny odzysk monosacharydów w tak niskiej temperaturze w procesie jednoetapowym, należy wskazać ekstrakcję i depolimeryzację mniej złożonych oligosacharydów (oraz np. pektyn), które zachodziły jednocześnie z wczesną hydrolizą surowca. Wzrost temperatury hydrolizy z 125°C do 175°C tylko nieznacznie zmniejsza ilość pozostałości stałej ($1,2 \pm 0,4\%$ wag. względem MSWJ). Potwierdza to, że w badanym zakresie temperatur nie obserwuje się rozkładu wszystkich biopolimerów (np. celulozy, ligniny). Wzrost temperatury sprzyja reakcjom wtórnym w fazie wodnej (tj. rozkładowi monosacharydów), o czym świadczy znaczny spadek wydajności wszystkich zidentyfikowanych monosacharydów. Można wskazać, że w początkowej fazie procesu hydrolizy, ekstrahowane są substancje rozpuszczalne w wodzie, takie jak monosacharydy. Dlatego podczas przetwarzania jednoetapowego część monosacharydów zawartych w surowcu jest identyfikowana w hydrolizacie, ale nie pochodzi z degradacji sacharydów złożonych. Wzrost temperatury hydrolizy doprowadził do wzrostu wydajności 5-HMF z $1,2 \pm 0,1\%$ wag. w temperaturze 125°C przez $4,4 \pm 0,2\%$ wag. w temperaturze 150°C do $5,8 \pm 0,2\%$ wag. w temperaturze 175°C . Oprócz 5-HMF, rozkład sacharydów zawartych w surowych wytlókach jabłkowych doprowadził do powstania kwasu octowego, którego wydajność wzrosła z $0,7 \pm 0,1\%$ wag. w temp 125°C do $2,3 \pm 0,1\%$ wag. w temp 175°C .

Rysunek 5.10.B. przedstawia uzysk (U_i) wybranych produktów hydrolizy hydrotermicznej wyekstrahowanych wytlóków jabłkowych (SP_E), a więc wyniki dwuetapowego procesu, w którym hydrolizę prowadzono w różnych temperaturach (wszystkie przy tym samym pH 2). Przed hydrolizą proces ekstrakcji miał na celu usunięcie monosacharydów, takich jak fruktoza i glukoza, które podczas hydrolizy hydrotermicznej są tracone przez degradację do aldehydów, 5-HMF, kwasów organicznych lub repolimeryzują do produktów stałych [96], [180], [181]. Uzyski są wyrażone w przeliczeniu na suchą masę w odniesieniu do początkowego surowca tj. wysuszonych wytlóków jabłkowych.

Maksymalna wydajność monosacharydów w procesie dwuetapowym wyniosła $11,0 \pm 0,4\%$ wag. i została osiągnięta w temperaturze 150°C . Zarówno w 125°C jak i 175°C osiągnięto niższą wydajność monosacharydów (odpowiednio $8,6 \pm 0,3\%$ wag. i $2,5 \pm 0,2\%$ wag.). Jak sądzono, temperatura 125°C była niewystarczająca do rozbicia złożonych polisacharydów, co skutkowało niższą wydajnością monosacharydów. Najwyższą wydajność monosacharydów

dla hydrolizy wyłoków jabłkowych w procesie dwuetapowym osiągnięto w 150°C, podczas gdy w procesie jednoetapowym w 125°C. Zaobserwowano również, że ilość wydzielonych monosacharydów przeliczona na MSWJ w hydrolizie stałej pozostałości po ekstrakcji (SP_E) była niższa niż w przypadku bezpośredniej hydrolizy wyłoków jabłkowych. Jednakże było to naturalne, ponieważ część sacharydów została wydzielona z surowca podczas etapu ekstrakcji. Jak wskazują wyniki dwuetapowego przetwarzania, oligo- i polisacharydy zawarte w wyłokach jabłkowych ulegają wystarczającej degradacji (w badanym czasie reakcji) w kierunku monosacharydów, gdy temperatura przekracza 125°C. Dlatego przeprowadzenie hydrolizy w temperaturze 150°C było bardziej korzystne dla wydajnego otrzymania monosacharydów. Dla dwuetapowego przetwarzania zwiększenie temperatury hydrolizy z 125°C do 175°C powoduje zmniejszenie ilości stałej pozostałości po hydrolizie (SP_E_H) o $7,2 \pm 0,6\%$ wag. Jest to wyraźnie większa zmiana w porównaniu z procesem jednoetapowym. Może to wskazywać, że usunięcie sacharydów podczas procesu ekstrakcji częściowo uwolniło polisacharydy, czyniąc je bardziej podatnymi na rozkład podczas etapu hydrolizy.

Niezależnie od liczby etapów przetwarzania, gdy monosacharydy są obecne w środowisku hydrolizy, są podatne na kolejne reakcje prowadzące do powstania produktów wtórnych. Reakcje wtórne prowadzą do zmniejszenia wydajności monosacharydów i wzrostu stężenia 5-HMF oraz kwasu octowego w hydrolizacie. Jak pokazują wyniki (rys. 5.10.A i rys. 5.10.B), taka sytuacja występuje już powyżej 125°C i jest bezpośrednio związana ze stężeniem monosacharydów w fazie wodnej.

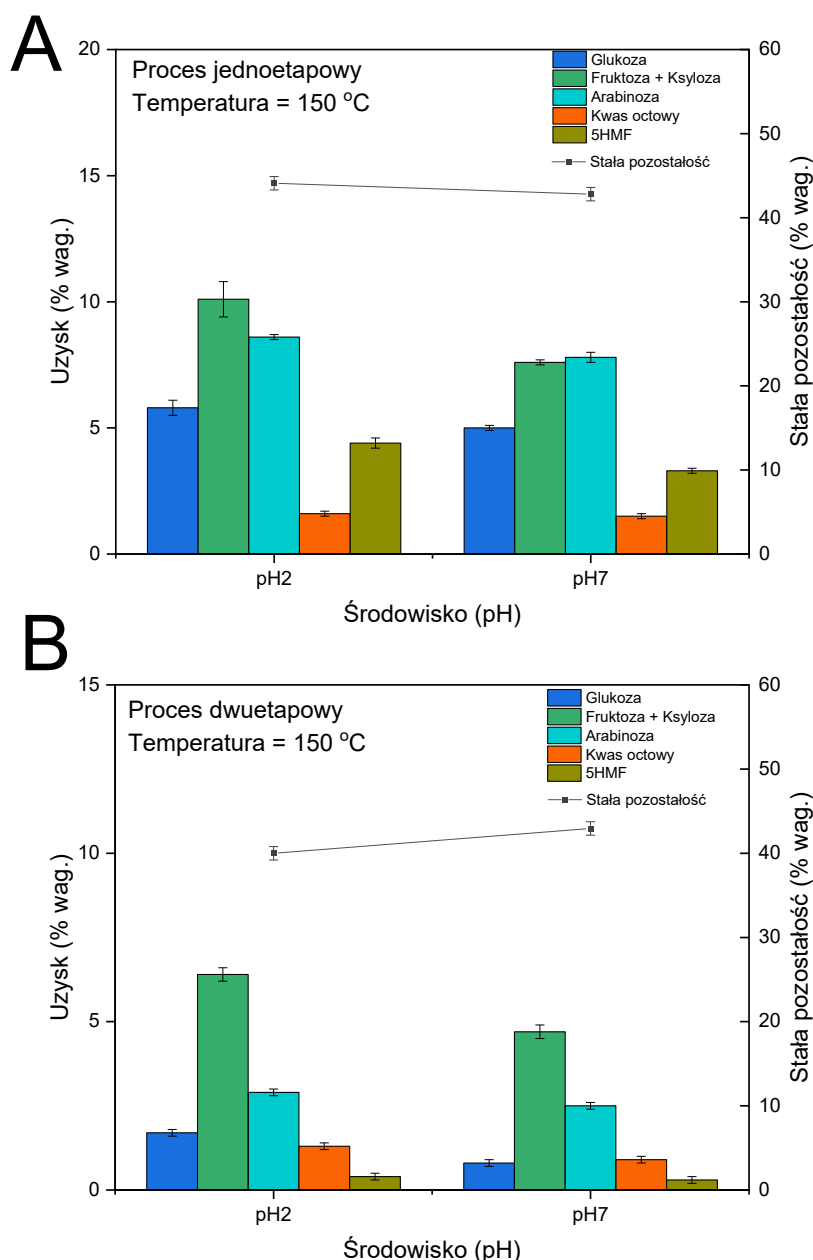
Wśród zidentyfikowanych monosacharydów w hydrolizacie z dwuetapowego przetwarzania wykryto znacznie mniejszą ilość arabinozy w porównaniu z przetwarzaniem jednoetapowym. W optymalnych warunkach temperaturowych dla hydrolizy SP_E (150°C) otrzymano tylko $2,9 \pm 0,1\%$ wag. arabinozy, podczas gdy w tej samej temperaturze dla surowych wyłoków jabłkowych wydajność arabinozy wyniosła $8,6 \pm 0,1\%$ wag. Głównymi źródłami arabinozy w wyłokach jabłkowych są arabinoooligosacharydy i pektyny, które ulegają degradacji w temperaturach niższych niż polisacharydy (takie jak hemiceluloza) [50], [182]. Wyniki wskazały, że arabinoooligosacharydy i pektyny zostały skutecznie wydzielone z wyłoków jabłkowych na etapie ekstrakcji.

Podczas hydrolizy SP_E w temperaturze 175°C pozyskano $3,1 \pm 0,3\%$ wag. kwasu octowego, co było wartością wyższą w porównaniu do hydrolizy surowych wyłoków jabłkowych w tej samej temperaturze ($2,3 \pm 0,1\%$ wag.). Kwas octowy może powstawać na drodze kilku ścieżek reakcji podczas hydrolizy biomasy. Jedną z nich jest związana z rozkładem polisacharydów (np. hemicelulozy) i oligosacharydów do pentoz i heksoz, które następnie przekształcają się w związki furanu jako związki pośrednie. Związki te ulegają dalszej konwersji, co ostatecznie prowadzi do powstania kwasu octowego [99]. W drugiej ścieżce, faworyzowanej w wyższych temperaturach, kwas octowy powstaje bezpośrednio przez rozszczepienie grup acetylowych hemicelulozy [98]. Zakłada się, że zaobserwowana różnica w wynikach pomiędzy wyłokami jabłkowymi a SP_E (w 175°C) jest związana z efektem etapu ekstrakcji, który zubożył matrycę biomasy w oligosacharydy i tym samym zaburzył jej strukturę. W konsekwencji zwiększyło to degradację nierozpuszczalnych polisacharydów, w tym hemicelulozy, co

spowodowało wzrost wydajności kwasu octowego. W przypadku niższych temperatur (125°C, 150°C) ilość otrzymanego kwasu octowego zarówno dla przetwarzania jednoetapowego, jak i dwuetapowego jest podobna. Sugeruje to, że degradacja monosacharydów w niższych temperaturach (<175°C) nie jest główną ścieżką powstawania tego kwasu. Można podejrzewać, że nadmierny uzysk kwasu octowego w trakcie hydrolizy SP_E (w 175°C) wynikał z łatwiejszego odłączania grup acetylowych, ponieważ woda (medium reakcji) mogła mieć łatwiejszy dostęp do łańcuchów hemicelulozy w zubożałej o wolne sacharydy i oligosacharydy pozostałości stałej, a więc bardziej odsłoniętej strukturze biomasy. Można również podejrzewać, że w podwyższonych temperaturach hemiceluloza została już bardzo szybko zhydrolizowana do monosacharydów, które następnie zaczynają degradować do kwasu octowego. Jednak na podstawie zebranych wyników nie można postulować ostatecznego stwierdzenia, dlatego zaleca się dalsze badania w celu określenia wpływu ekstrakcji wodą na udział każdej ścieżki degradacji hemicelulozy i tworzenia kwasu octowego.

Rysunek 5.11.A przedstawia uzysk (U_i) wybranych produktów hydrolizy hydrotermicznej surowych wycieków jabłkowych, a więc wyniki jednoetapowego procesu, w którym hydrolizę prowadzono przy różnym pH, w stałej temperaturze (150°C). Obniżenie pH z 7 do 2 zwiększyło średni odzysk glukozy o 0,7% wag., fruktozy i ksylozy o 2,5% wag., a arabinozy o 0,8% wag. Kwaśne środowisko sprzyjało również konwersji monosacharydów do produktów wtórnych (5-HMF i kwas octowy). Szczególnie w przypadku 5-HMF obniżenie pH z 7 do 2 zwiększyło jego ilość średnio o 1,1% wag.

Zakwaszenie środowiska hydrolizy doprowadziło do zmniejszenia transferu masy do fazy wodnej o 1,3% wag., a jednocześnie spowodowało wzrost wydajności uzysku monosacharydów o 4,0% wag. Wyniki ponownie potwierdziły, że kwaśne środowisko zwiększa hydrolizę rozpuszczalnych w wodzie oligosacharydów (np. pektyn) do monosacharydów, podczas gdy w środowisku obojętnym (pH 7) oligosacharydy nie ulegają całkowitej hydrolizie (w 150°C). Obniżenie pH prawdopodobnie nie miało dużego wpływu na rozkład nierozpuszczalnych polisacharydów.



Rys. 5.11. Uzysk wybranych związków i uzysk pozostałości stałych w procesie hydrolizy hydrotermicznej **A** - surowych wyłoków jabłkowych, **B** - ekstrahowanych wyłoków jabłkowych (SP_E) w warunkach pH 2 i 7 oraz temperaturze 150°C

Uzysk (U_i) wybranych produktów z hydrotermicznej hydrolizy wyekstrahowanych wyłoków jabłkowych (SP_E) pokazano na rysunku 5.11.B, a więc wyniki dwuetapowego procesu, w którym hydrolizę prowadzono przy różnym pH (w temperaturze 150°C). Podobnie jak podczas procesu hydrolizy surowych wyłoków, obniżenie pH z 7 do 2 zwiększyło wydajność wszystkich zidentyfikowanych monosacharydów. W szczególności wydajność ksylozy i fruktozy wzrosła z $4,7 \pm 0,2\%$ wag. do $6,4 \pm 0,2\%$ wag przy zmianie pH z 7 do 2. Można więc sądzić, że zaobserwowany wynik jest związany z intensyfikacją procesu hydrolizy hemicelulozy i oligosacharydów przy wzroście stężenia jonów wodorowych (H^+) w środowisku. To dodatkowo

sprzyjało zmniejszeniu ilości pozostałości stałych (o 3,0% wag.) i jednocześnie zwiększeniu wydzielania monosacharydów do fazy ciekłej (o 3,1% wag.). W przeciwieństwie do hydrolizy surowych wyłoków jabłkowych utrata masy była podobna do wzrostu wydajności monosacharydów w przypadku hydrolizy SP_E. Zwiększona wydajność fruktozy i ksylozy, arabinozy i kwasu octowego podczas hydrolizy SP_E przy niższym pH prawdopodobnie wynikała z podwyższonej degradacji hemicelulozy i innych nierozpuszczalnych w wodzie polisacharydów, co było możliwe poprzez zmianę struktury biomasy na drodze procesu kwasowej ekstrakcji.

5.4.3. Produkty stałe i ich charakterystyka

Tabela 5.4 przedstawia zawartość popiołu, skład elementarny (C,H,N,O) i skład biochemiczny, a także uzysk (U_i) stałej pozostałości oraz ciepło spalania dla wyłoków jabłkowych, ekstrahowanych wyłoków jabłkowych (SP_E) oraz stałych produktów z ich hydrolizy (SP_H, SP_E_H) otrzymanych w optymalnych warunkach dla procesu dwuetapowego (150°C, pH 2). Stałe pozostałości po hydrolizie (zarówno SP_H, jak i SP_E_H) charakteryzują się zwiększoną zawartością ligniny i celulozy, a ich skład biochemiczny jest podobny do składu odpadów herbacianych i drewna iglastego [183].

Jak wskazano wcześniej, etap ekstrakcji prowadzi do usunięcia frakcji biomasy rozpuszczalnej w wodzie (ok. 40,0% wag.), w szczególności monosacharydów i oligosacharydów, z wyłoków jabłkowych. Działanie to jednak nie wpłynęło znacząco na ogólną degradację złożonych biopolimerów (tj. ligniny i celulozy) pod względem ich uzysku, co potwierdza wzrost ich zawartości w SP_E, przy utracie frakcji biomasy rozpuszczalnej w wodzie. Można zaobserwować, że zawartość hemicelulozy w próbce SP_E nie wzrasta znacząco (w przeciwieństwie do innych biopolimerów), co może wskazywać na częściową hydrolizę lub zaburzenie struktury rozgałęzionych łańcuchów hemicelulozy podczas procesu ekstrakcji. W rezultacie powstałe oligosacharydy mogą przechodzić do fazy wodnej lub być klasyfikowane jako biopolimery niewchodzące w skład frakcji włókna aNDF, na podstawie której określa się zawartość hemicelulozy. Usunięcie monosacharydów i oligosacharydów powoduje również zmiany w składzie pierwiastkowym, gdzie udział węgla (C) wzrasta, a tlenu (O) maleje dla wyekstrahowanych wyłoków (SP_E).

Ekstrakcja znacznie zmniejszyła zawartość popiołu w wyłokach jabłkowych (z $1,3 \pm 0,1\%$ wag. do $0,4 \pm 0,1\%$ wag.). Jak wskazuje literatura, związki nieorganiczne są wyłukiwane z wyłoków zarówno podczas ekstrakcji, jak i hydrolizy [47]. Powodem może być fakt, że szybko rosnąca biomasa, taka jak jabłka, charakteryzuje się wysokim udziałem soli metali alkalicznych w materii nieorganicznej, które dobrze rozpuszczają się w wodzie [48], [180]. Jak wskazują wyniki, utrata popiołu podczas hydrolizy pozostałości po ekstrakcji (SP_E) była niższa niż podczas bezpośredniej hydrolizy wyłoków jabłkowych. Oznacza to, że proces ekstrakcji spowodował wyłukanie większości rozpuszczalnych w wodzie substancji mineralnych z wyłoków, a pozostałe minerały stanowiły słabo rozpuszczalną część, której nie można było skutecznie przenieść do fazy ciekłej w kolejnym procesie hydrolizy. Ponadto, zastosowanie

obróbki dwuetapowej wydłuża łączny (podczas ekstrakcji i hydrolizy) czas kontaktu surowca z wodą, co może sprzyjać zwiększonemu wypłukiwaniu soli.

Tabela 5.4. Charakterystyka wycieków jabłkowych, wyekstrahowanych wycieków jabłkowych i pozostałości stałych po procesach ich przetwarzania.

Parametr	Jednostka	Wycieki jabłkowe	Pozostałość po ekstrakcji (SP_E)	Pozostałość po obróbce dwuetapowej (SP_E_H)	Pozostałość po obróbce jednoetapowej (SP_H)
Uzysk ^a	% wag.	-	60,0 ± 2,0	40,0 ± 1,6	44,0 ± 0,8
Popiół ^d	% wag.	1,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,8 ± 0,1
Ciepło spalania ^d	MJ/kg	18,1 ± 0,1	20,6 ± 0,1	23,3 ± 0,1	23,9 ± 0,1
C ^d	% wag.	45,9 ± 0,4	49,2 ± 0,5	54,3 ± 0,1	54,9 ± 0,3
H ^d	% wag.	6,8 ± 0,2	7,0 ± 0,1	7,3 ± 0,1	7,3 ± 0,1
N ^d	% wag.	0,8 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1
O ^d	% wag.	45,2 ± 0,3	41,9 ± 0,1	36,8 ± 0,1	36,3 ± 0,9
Hemiceluloza ^d	% wag.	9,0 ± 0,1	9,7 ± 0,1	4,7 ± 0,1	2,1 ± 0,1
Celuloza ^d	% wag.	23,1 ± 0,1	38,8 ± 0,4	41,3 ± 0,3	37,8 ± 0,4
Lignina ^d	% wag.	10,1 ± 0,1	18,7 ± 0,4	28,0 ± 0,2	34,2 ± 0,4
Proteiny ^d	% wag.	5,4 ± 0,2	8,0 ± 0,1	6,5 ± 0,1	6,2 ± 0,1

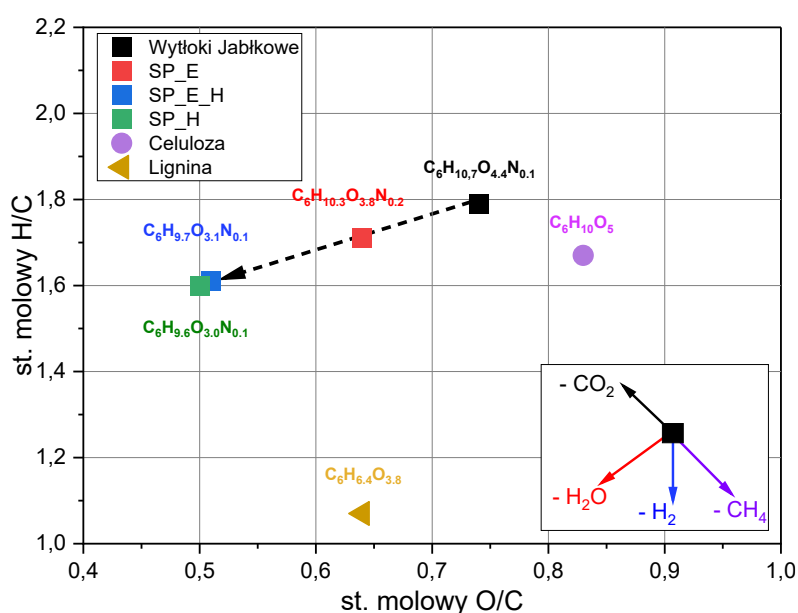
^a- względem wysuszonych surowych wycieków jabłkowych. ^d- Oznaczone w przeliczeniu na suchą masę surowca.

Hydrotermiczna hydroliza wycieków jabłkowych doprowadziła do zmniejszenia zawartości tlenu i odpowiadającego temu wzrostowi zawartości węgla i wodoru. Wyniki te można przypisać usunięciu sacharydów. Proces ten obejmował zarówno wstępny etap ekstrakcji frakcji rozpuszczalnej, jak i rozkład złożonych sacharydów. Wspomniane związki chemiczne mają wysoki udział grup tlenowych w swojej strukturze (zwłaszcza grup hydroksylowych i ketonowych) w porównaniu do innych głównych składników wycieków (np. ligniny). Ponadto wzrost zawartości węgla w SP_H można powiązać z tworzeniem wtórnych struktur węglowych [184]. Zawartość ligniny wzrasta z 10,1 ± 0,1% wag. w surowych wyciekach jabłkowych do 34,2 ± 0,1% wag. w pozostałości po bezpośredniej hydrolizie (SP_H). W przetwarzaniu jedno- i dwuetapowym stałe pozostałości (SP_H i SP_E_H) składają się w około 70% wag. z ligniny i celulozy. Obróbka hydrotermiczna homogenizuje strukturę biochemiczną pozostałości stałych, co może ułatwić ich dalsze przetwarzanie. Ponadto pozostałości stałe z procesów hydrotermicznej hydrolizy stają się bardziej hydrofobowe, co ułatwia ich suszenie [185].

Pozostałość po bezpośredniej hydrolizie (SP_H) charakteryzowała się niższą zawartością hemicelulozy oraz celulozy, ale wyższą zawartością ligniny w porównaniu z pozostałością po dwuetapowym przetwarzaniu (SP_E_H). Zarówno SP_H, jak i SP_E_H wykazywały podwyższoną zawartość ligniny względem surowca początkowego, przy czym najbardziej zauważalne było to w pozostałości po bezpośredniej hydrolizie (SP_H). Wzrost zawartości ligniny ponad jej pierwotną ilość w surowcu ewidentnie wskazuje na powstawanie wtórnej materii węglowej w stałych pozostałościach po hydrolizie, która zostaje wykryta w analizie włókien jako kwaśno-

detergentowa lignina (ADL). Podczas hydrolizy hydrotermicznej częściowy rozkład celulozy może skutkować jej oznaczeniem w frakcji aNDF, co obliczeniowo daje pozorny wzrost hemicelulozy. Ponadto celuloza może ulegać degradacji poprzez bezpośrednią karbonizację do wtórnej materii węglowej, którą następnie można identyfikować błędnie jako kwaśno-detergentową ligninę (ADL). Podczas hydrolizy hydrotermicznej monosacharydy mogą ulegać degradacji do związków furanowych, które następnie mogą polikondensować i być wykrywane jako część frakcji ADL i włókna detergentowanego kwasowo (ADF), potencjalnie błędnie identyfikowanych jako lignina lub celuloza. Procesy te mogą znacznie komplikować identyfikację włókien w surowcu i prowadzić do ich niedoszacowania, co potwierdza również literatura [184]. Szczegółowe omówienie proponowanego mechanizmu powstawania wtórnych struktur węglowych podczas hydrolizy hydrotermicznej oraz jego powiązanie z analizą włókien przedstawiono w rozdziale 5.4.5.

Stosunek molowy H/C i O/C to dwa powszechnie stosowane wskaźniki reprezentujące stopień konwersji biomasy lignocelulozowej. Dlatego też przedstawiono diagram Van Krevelena (rysunek 5.12), który ilustruje zmianę stosunku molowego H/C jako funkcję stosunku molowego O/C dla surowca i stałych pozostałości powstających na różnych etapach konwersji wyłóków jabłkowych. Na rysunku dodatkowo przedstawiono dwa związki modelowe (celulozę i ligninę). Celulozę wybrano jako związek modelowy dla polisacharydów, natomiast ligninę wybrano, ponieważ jest najbardziej odpornym biopolimerem na hydrolizę, a jej zawartość w biomase zwiększa wartość kaloryczną.

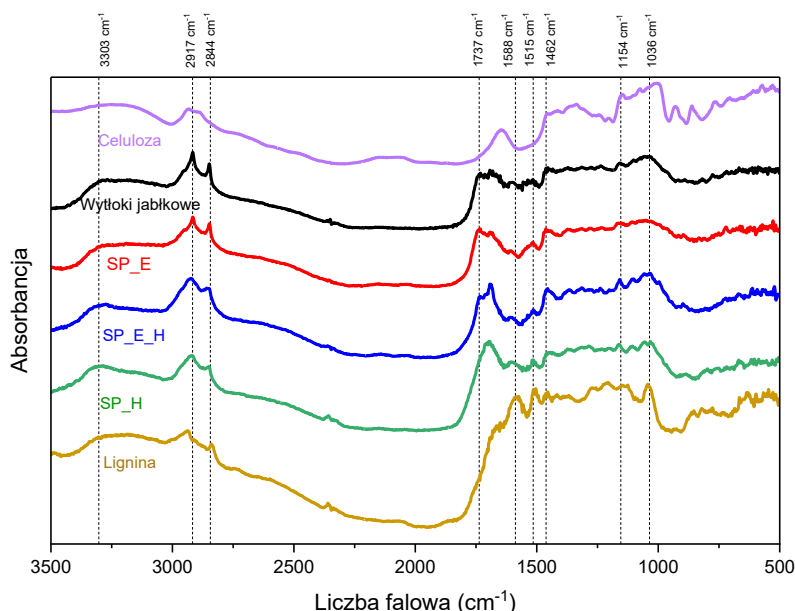


Rys. 5.12. Diagram Van Krevelena dla wyłóków jabłkowych, wyłóków jabłkowych po ekstrakcji (SP_E) oraz stałych pozostałości z jednoetapowej obróbki wstępnej (SP_H) i dwuetapowej obróbki wstępnej (SP_E_H) w porównaniu ze strukturami odniesienia (celulozą i ligniną)

Wysokie wartości stosunków H/C i O/C dla surowych wyłóków jabłkowych były pochodnymi ich składu biochemicznego, zwłaszcza wysokiej zawartości sacharydów. Zarówno ekstrakcja (SP_E), jak i hydroliza (SP_E_H oraz SP_H) zmniejszyła stosunek O/C ze względu na

usunięcie sacharydów ze stałej matrycy. Rozpad hemicelulozy dodatkowo zwiększył spadek stosunku O/C podczas hydrolizy poprzez reakcję dehydratacji. Na każdym etapie przetwarzania wycieków jabłkowych stosunek H/C również spadał. Było to rezultatem wzrostu udziału ligniny w badanych materiałach podczas hydrolizy (tabela 5.4). Lignina, oprócz względnie niskiego stosunku O/C, charakteryzuje się najwyższym ciepłem spalania spośród biopolimerów tworzących biomasę [186], [187]. W związku z tym wyizolowanie sacharydów z surowca zwiększyło zawartość ligniny, czego skutkiem był wzrost ciepła spalania stałych pozostałości. Na znaczący spadek stosunku molowego O/C w stałych pozostałościach po hydrolizie względem surowca może również wpływać wtórne tworzenie się struktur węglowych (o wysokiej zawartości węgla pierwiastkowego) powstających w wyniku degradacji sacharydów.

Widma FT-IR na rysunku 5.13 przedstawiają grupy funkcyjne surowych wycieków jabłkowych, wycieków po ekstrakcji (SP_E) oraz pozostałości stałych (SP_H, SP_E_H) dla procesów jedno- i dwuetapowych konwersji wycieków jabłkowych. Dla porównania uwzględniono również widma celulozy oraz ligniny alkalicznej. Pasma w zakresie $3335 - 3291\text{ cm}^{-1}$ (3303 cm^{-1}) przypisuje się drganiom rozciągającym grup hydroksylowych (-OH) pochodzących z ligniny i polisacharydów [164]. Jak widać są one obecne zarówno w związkach modelowych jak i w badanych ciałach stałych produktów. Pasma przy 2917 cm^{-1} przypisuje się drganiom rozciągającym grup metylowych (-CH₃) oraz metylenowych (-CH₂), podczas gdy pasmo przy 2844 cm^{-1} pochodzi z asymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających grupy -CH₂ [164]. Powyższe pasma można przypisać wielu grupom związków chemicznych wchodzących w skład biomasy, takim jak celuloza, lipidy, hemiceluloza, inne polisacharydy oraz lignina. Szczególnie wysoka intensywność obu tych pasm dla nieprzetworzonych wycieków jabłkowych jest prawdopodobnie wynikiem obecności wosków na skórkach owoców, które są jednym z głównych składników wycieków owocowych. Źródłem pików przy 1737 cm^{-1} , wskazującego na obecność grup C=O, mogą być zarówno lignina, ksylan jak i inne sacharydy [164]. Intensywność tych drgań maleje dla pozostałości stałych po hydrolizie, co potwierdza zauważalne przejście hemicelulozy i innych sacharydów do fazy wodnej podczas procesu hydrolizy. Pasma przy 1515 cm^{-1} przypisuje się obecności związków aromatycznych, a pasmo przy 1462 cm^{-1} jest związane z występowaniem wiązania C-H. Obecność obu tych pasm może wskazywać na wykrycie związków, które tworzą strukturę ligniny (np. syringyl, gwajacyl i p-hydroksyfenyl) [188]. Pasma przy 1588 cm^{-1} charakterystyczne dla drgań pierścienia aromatycznego można przypisać obecności ligniny [164]. Potwierdza to jego znaczna intensywność w czystej ligninie i brak występowania w celulozie.

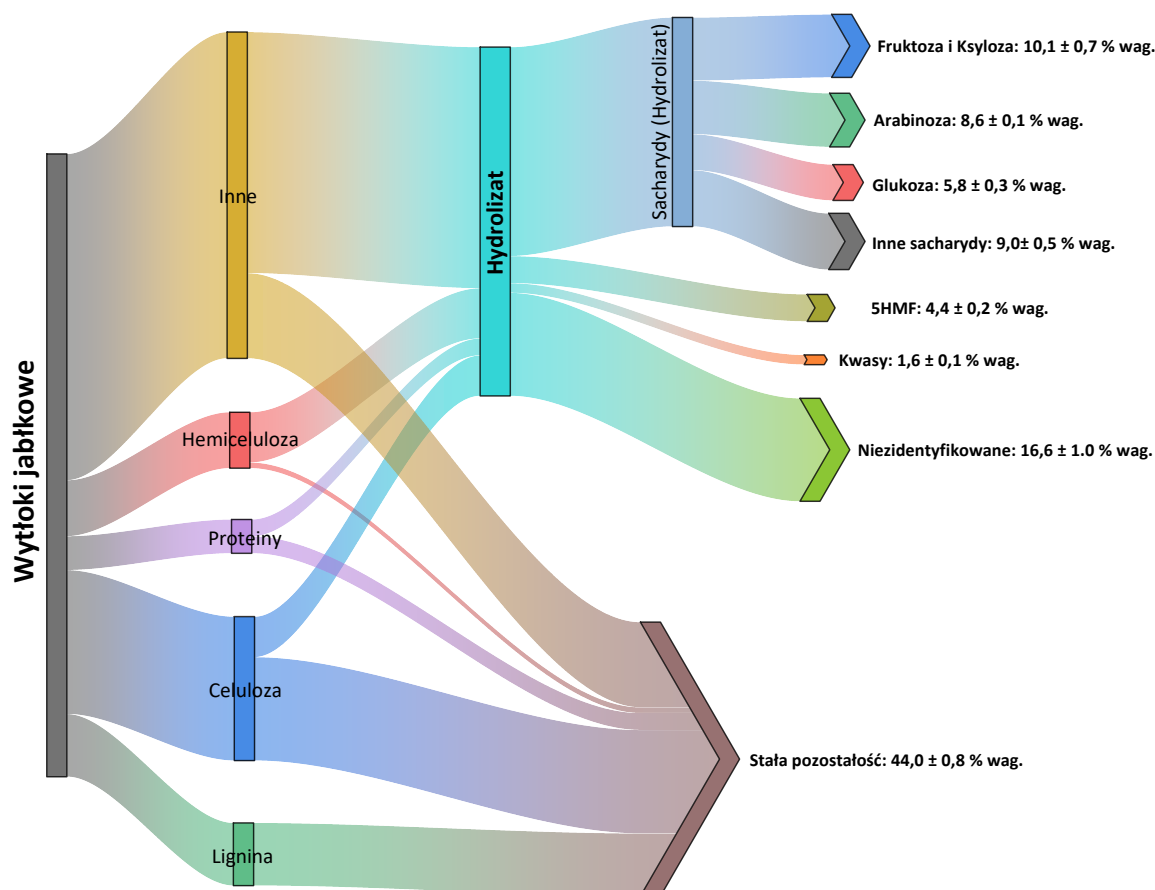


Rys. 5.12. Widma FT-IR wytlóków jabłkowych, wytlóków jabłkowych po ekstrakcji (SP_E) oraz stałych pozostałości z jednostopniowej obróbki wstępnej (SP_H) i dwustopniowej obróbki wstępnej (SP_E_H) w porównaniu ze związkami odniesienia (celulozą i ligniną)

Pasmo przy liczbie falowej 1154 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym wiązania C-O w grupach estrowych, podczas gdy pasmo przy 1036 cm^{-1} przypisuje się drganiom C-O, C-C, C-OH oraz C-H w grupach bocznych, co jest wynikiem obecności zarówno polisacharydów, ligniny jak i pektyn. Ekstrakcja oraz hydroliza hydrotermiczna prowadzą do utraty m.in. pektyn i sacharydów, czego wynikiem jest zmniejszenie intensywności i zmiany kształtu wspomnianych pasm. Z kolei wzrost intensywności innych pasm może wynikać z częściowego rozkładu biomasy i odsłonięcia pozostałych biopolimerów lub z formowania się nowych struktur (np. wtórnych struktur węglowych). Sugeruje to zwiększenie udziału nierozpuszczalnych frakcji biomasy (takich jak celuloza i lignina) w stałych pozostałościach.

5.4.4. Wpływ ekstrakcji na odzysk sacharydów z wytlóków jabłkowych

Na rysunku 5.13 pokazano wykres Sankeya, który obrazuje bilans masowy produktów hydrolizy (jednoetapowej, z pominięciem etapu ekstrakcji) z wytlóków jabłkowych, z rozróżnieniem biopolimerów zawartych w materiale wyjściowym (wytlókach).



Rys. 5.13. Schemat Sankeya dla jednoetapowego przetwarzania wytlóków jabłkowych przy temperaturze hydrolizy 150 °C i środowisku reakcji o pH 2

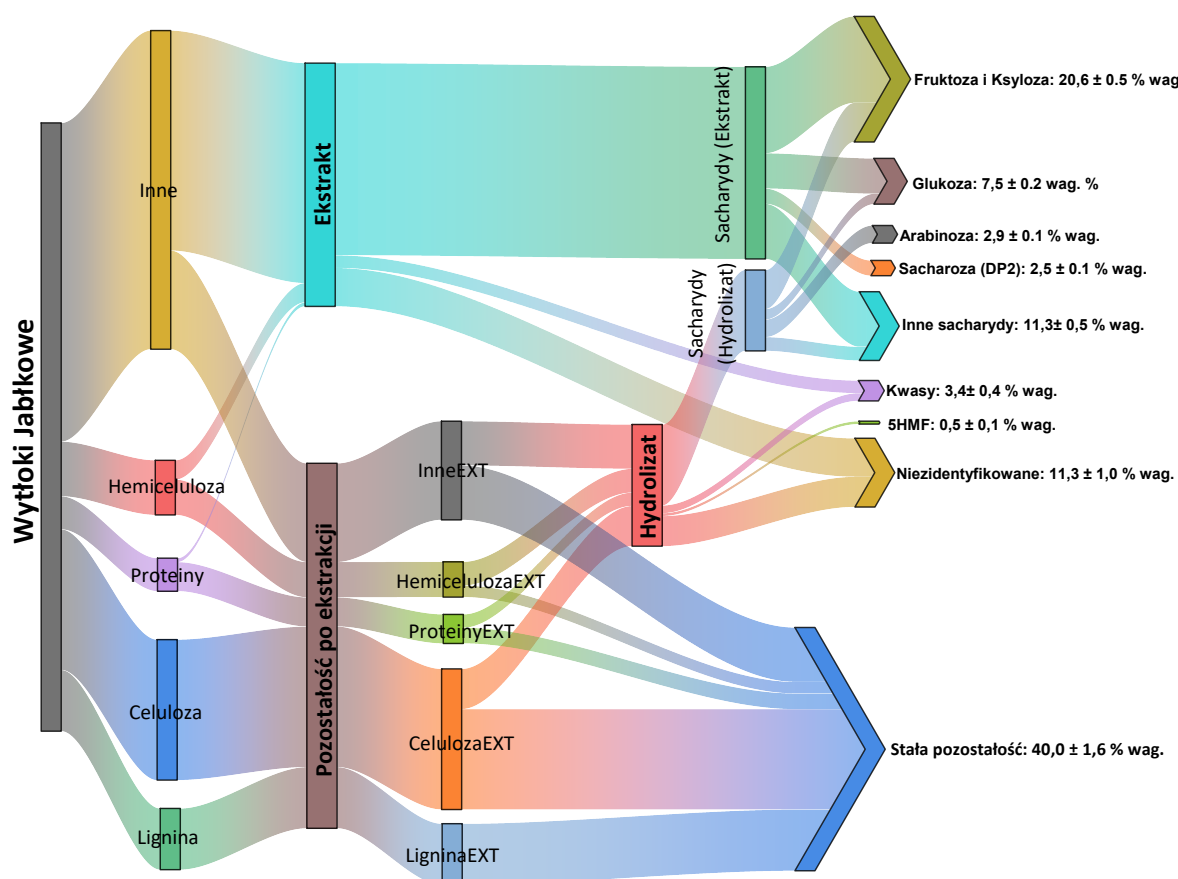
Podczas bezpośredniej hydrotermicznej hydrolizy wytlóków jabłkowych $56,0 \pm 0,8\%$ wag. surowca ulega rozkładowi i transferowi do fazy wodnej. Spośród polisacharydów, hemiceluloza ulega hydrolizie niemal całkowicie (przeniesienie $89,7\%$ wag. początkowej hemicelulozy do cieczy), podczas gdy celuloza tylko częściowo ($28,1\%$ wag.). Według znanego stanu wiedzy, celuloza wymaga wyższej temperatury (dla zastosowanego czasu reakcji), aby ulec całkowitej hydrolizie [189]. Dlatego też odnotowany poziom jej częściowej degradacji jest zgodny z oczekiwaniami. Nie mniej jednak, obserwowany relatywnie znaczący stopień hydrolizy celulozy można powiązać z dwoma czynnikami. Po pierwsze produkcja soku jabłkowego poprzez tłoczenie stanowi swoistą mechaniczną obróbkę wstępną, powodując degradację komórek biomasy (w wytlókach jabłkowych), ułatwiając tym samym późniejszy (podczas hydrolizy hydrotermicznej) rozkład celulozy [190]. Dodatkowo, celuloza wchodząca w skład wytlóków jabłkowych może występować w dwóch frakcjach: amorficznej i krystalicznej, przy czym frakcja amorficzna jest znacznie bardziej podatna na hydrolizę niż frakcja krystaliczna [191]. Część amorficzna celulozy składa się z krótkich segmentów łańcucha, które można ekstrahować w stosunkowo niskich temperaturach ($<150^{\circ}\text{C}$) [189]. W testowanych warunkach temperaturowych (150°C) można oczekiwać, że frakcja amorficzna celulozy ulegnie rozkładowi, a formowane oligo- i monosacharydy przejdą do fazy wodnej, co potwierdza uzyskane wyniki.

Minimalna temperatura początku rozkładu celulozy krystalicznej do monosacharydów wynosi około 180°C [189].

Jak wskazano w literaturze, lignina nie ulega hydrolizie w badanych warunkach, co szerzej omówiono również w niniejszej pracy doktorskiej (rozdział 5.4.5) [99]. Podczas hydrolizy hydrotermicznej część białek (50,0% wag. ich masy początkowej) jest również przenoszona do fazy ciekłej. Wysoka temperatura (150°C) może sprzyjać zwiększonej rozpuszczalności białek i ich przejściu do hydrolizatu. Jednak prawdopodobne jest, że podczas kwaśnej hydrolizy hydrotermicznej (pH 2) wiązania peptydowe ulegną rozpadowi, tworząc mniejsze, rozpuszczalne w wodzie struktury białkowe lub aminokwasy, które mogą dalej degradować do kwasów karboksylowych (np. kwasu mrówkowego, kwasu octowego) bądź będą uczestniczyć w reakcji z cukrami redukującymi pod wpływem wysokiej temperatury (reakcja Maillarda) [104], [192]. Rozpuszczalne w wodzie sacharydy (disacharydy, pektyny i oligosacharydy) obecne w wytyłokach jabłkowych zostały sklasyfikowane jako grupa „inne” i były znaczącym źródłem monosacharydów zidentyfikowanych w hydrolizie. „Inne” obejmują również wszystkie obecne, a nie zidentyfikowane, składniki wytyłoków jabłkowych jak np. inne fitochemikalia, woski i tłuszcze, jednocześnie stanowiły one główne źródło niezidentyfikowanych związków chemicznych przechodzących do fazy wodnej.

Łącznie podczas bezpośredniej hydrolizy hydrotermicznej wytyłoków jabłkowych otrzymano $33,6 \pm 1,3\%$ wag. sacharydów. Wydajność monosacharydów wyniosła $24,5 \pm 0,7\%$ wag. w przeliczeniu na MSWJ. Podczas procesu hydrolizy hydrotermicznej część uwolnionych monosacharydów uległa reakcjom dehydratacji w kwaśnym środowisku reakcji, co skutkowało otrzymaniem $4,4 \pm 0,2\%$ wag. 5-HMF. Ponadto wtórny rozkład monosacharydów doprowadził również do powstania $1,6 \pm 0,1\%$ wag. zidentyfikowanych kwasów organicznych, w szczególności kwasu octowego i mlekowego [69], [193]. Kwas octowy może powstawać w wyniku degradacji związków furanowych (tj. furfuralu i 5-HMF) pochodzących zarówno z pentoz, jak i heksoz powstających w wyniku hydrolizy hemicelulozy. Jednak, jak wspomniano wcześniej, kwas octowy może powstawać również bezpośrednio z rozkładu hemicelulozy. Powstawanie kwasu mlekowego można przypisać rozpadowi gliceraldehydu, który jest produktem retro-aldolowej kondensacji fruktozy w podwyższonych temperaturach [99], [193].

Rysunek 5.14 przedstawia schemat Sankeya dla dwuetapowego przetwarzania wraz ze ścieżkami transformacji wybranych biopolimerów. Dwuetapowe przetwarzanie umożliwiło przeniesienie $44,9 \pm 1,0\%$ wag. sacharydów (odniesionych do MSWJ) do produktów ciekłych (tj. ekstraktu i hydrolizatu). Obejmowało to przeniesienie $31,6 \pm 1,2\%$ wag. sacharydów podczas ekstrakcji i $13,3 \pm 0,8\%$ wag. podczas hydrolizy.



Rys. 5.14. Schemat Sankeya dwuetapowego procesu przetwarzania wytlóków jabłkowych przy temperaturze hydrolizy 150°C i środowisku reakcji o pH 2

Podczas etapu ekstrakcji głównymi związkami wyizolowanymi z wytlóków jabłkowych były monosacharydy, oligosacharydy oraz pektyny, które pochodziły z grupy „innych” składników surowca. W wyniku ekstrakcji kwasowej (pH 2) część hemicelulozy zawartej w wytlókach jabłkowych (35,3% wag. jej początkowej masy) uległa konwersji, a produkty tego rozkładu zostały przeniesione do ekstraktu. Dlatego też wskazano na degradację hemicelulozy podczas etapu ekstrakcji (rysunek 5.14). Warto jednak zaznaczyć, że degradacja hemicelulozy podczas ekstrakcji nie nastąpiła w pełnym zakresie (tzn. hydroliza do monosacharydów). Fragmenty łańcuchów hemicelulozy były obecne w fazie wodnej (ekstrakcie) jako rozpuszczalne w wodzie oligosacharydy np. ksylooligosacharydy, które na schemacie Sankeya (rysunek 5.14) są przedstawione jako „inne sacharydy”. Białka zostały wyekstrahowane z wytlóków jabłkowych w niewielkim stopniu (12,0% wag. w przeliczeniu na białko w surowcu). Środowisko alkaliczne zwiększa rozpuszczalność białek w wodzie, podczas gdy środowisko kwasowe ma odwrotny efekt [66]. Dlatego zastosowanie ekstrakcji kwasowej doprowadziło do słabszego transferu białek do ekstraktu, co może być pozytywnym aspektem w późniejszym wykorzystaniu ekstraktu w procesach hydrotermicznej konwersji. Obniżona zawartość białek w ekstrakcie ograniczy reakcje Maillarda w przypadku termochemicznego wykorzystania sacharydów pozyskanych na etapie ekstrakcji [104]. Lignina i celuloza są nierozpuszczalnymi w wodzie składnikami biomasy, więc ich transfer do ekstraktu był pomijalny. Jednak nawet jeśli transfer

bioskładników był pomijalny, ekstrakcja kwasowa mogła wpłynąć na ich początkową strukturę i ich zachowanie podczas hydrolizy hydrotermicznej. Dlatego na rysunku 5.14 biopolimery po ekstrakcji oznaczono jako EXT (np. HemicelulozaEXT).

Podczas hydrotermicznej hydrolizy wytlóków po ekstrakcji (SP_E), przeniesienie hemicelulozy do fazy ciekłej wyniosło 43,6% wag., więc razem z etapem ekstrakcji do fazy wodnej przeniesiono 78,9% wag. początkowej masy hemicelulozy w dwuetapowym przetwarzaniu. Przeniesienie celulozy podczas hydrolizy wyniosło 28,6% wag. Celuloza nie została wydzielona do fazy wodnej podczas ekstrakcji, tym samym ilość celulozy wydzielonej do produktów ciekłych była zbliżona jak w przetwarzaniu jednoetapowym.

Oszacowano również, że w wyniku dwuetapowego przetwarzania przeniesiono sumarycznie 52,4% wag. pochodnych białek do fazy ciekłej (w przeliczeniu na białko w wytlókach), co również koresponduje z wartością odnotowaną w przypadku przetwarzania jednoetapowego. Większość białek wydzielonych z surowca trafiło do hydrolizatu, prawdopodobnie pod postacią aminokwasów bądź innych związków azotowych (40,4% wag. w przeliczeniu na białka w surowcu).

Wyniki analizy włókien stałych pozostałości (tabela 5.4, str.110) wskazały, że większa ilość hemicelulozy uległa degradacji w procesie jednoetapowym niż w przetwarzaniu dwuetapowym. Wynik ten jest jednak sprzeczny z całkowitą wydajnością udziału sacharydów i stopniem przejścia biomasy do fazy ciekłej, które wynosiły odpowiednio o 11,3% wag i 4,0% wag. na korzyść przetwarzania dwuetapowego. Taki wynik wskazuje na wyższy stopień hydrolizy polisacharydów podczas przetwarzania dwuetapowego. Jak wspomniano wcześniej, podczas ekstrakcji prawdopodobnie zachodzą zmiany strukturalne w biomacie i przebiegają reakcje wtórne, co sumarycznie może stanowić przeszkodę dla precyzyjnego oszacowania zawartości frakcji włókien, a szczególnie hemicelulozy jako najmniej stabilnej struktury [175], [189]. Podczas kwasowej ekstrakcji może częściowo depolimeryzować lub zmieniać się struktura długołańcuchowych polisacharydów jak celuloza i hemicelulozy. Jest to szczególnie prawdopodobne w przypadku częściowego rozkładu hemicelulozy na oligosacharydy rozpuszczalne w wodzie (nieklasyfikowane jako część frakcji aNDF) już na etapie ekstrakcji. Częściowo zdepolimeryzowane struktury celulozy na etapie hydrolizy mogą przekształcić się w mniej złożone polimery. W wyniku tego procesu, część celulozy może być błędnie identyfikowana w ramach złej grupy włókien np. jako hemiceluloza. W procesie jednoetapowym celuloza prawdopodobnie częściowo przekształca się w wtórne struktury węglowe albo poprzez bezpośrednią karbonizację, albo poprzez repolimeryzację ze strukturami wtórnymi z rozkładu hemicelulozy [194]. Wtórne struktury węglowe mogą być nierozpuszczalne w stężonym kwasie siarkowym, przez co mogą być błędnie klasyfikowane jako kwaśno-detergentowa lignina (ADL).

Dodanie etapu ekstrakcji do przetwarzania zwiększyło całkowity odzysk sacharydów z $33,6 \pm 1,3\%$ wag. do $44,9 \pm 1,0\%$ wag. względem MSWJ. Spowodowało to również pozyskanie dwóch strumieni produktów ciekłych, które różnią się składem. Ciecz z ekstrakcji (ekstrakt) była bogata w dwie grupy związków. Pierwszą z nich stanowią oligosacharydy i pektyny wydzielone

z wyłoków jabłkowych. Drugą stanowiły rozpuszczalne w wodzie monosacharydy (w szczególności heksozy), początkowo zawarte w wyłokach jabłkowych i te pochodzące z hydrolizy disacharydów. Ponadto ekstrakt zawierał względnie niewielkie ilości rozpuszczalnych w wodzie białek. Ciecz z procesu hydrotermicznej hydrolizy (hydrolizat) składała się z monosacharydów pochodzących z rozkładu polisacharydów (głównie hemicelulozy) wraz z pewną ilością związków powstających jako wtórne produkty konwersji monosacharydów (np. kwas octowy i 5-HMF). Warto zauważyć, że proces ekstrakcji znacznie zmniejszył uzysk 5-HMF w procesie hydrolizy hydrotermicznej (z $4,4 \pm 0,2\%$ wag. dla przetwarzania jednoetapowego do $0,5 \pm 0,1\%$ wag. w przypadku przetwarzania dwuetapowego). Wydzielenie dwóch grup strumieni, które mają znacznie bardziej jednorodny skład jest niezwykle istotne w kontekście dalszej aplikacji opracowywanego rozwiązania oraz jego potencjalnej komercjalizacji.

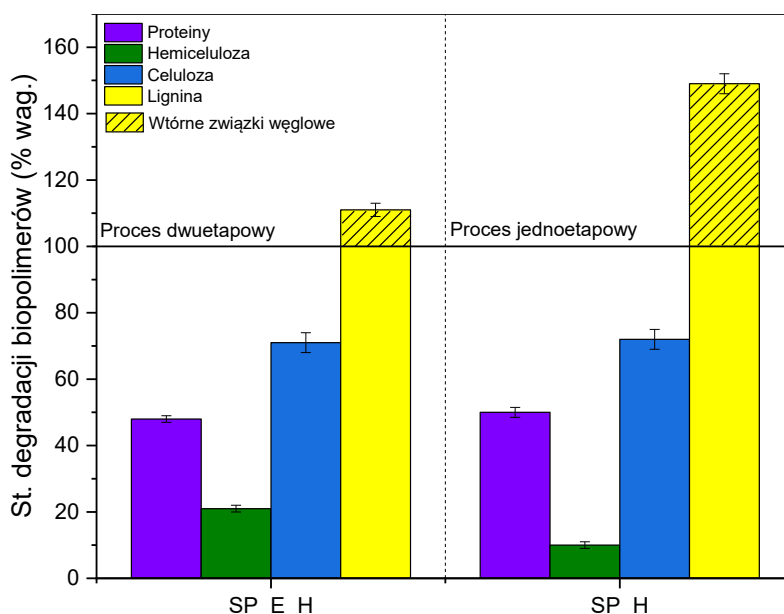
Głównym czynnikiem sprzyjającym redukcji tworzenia się związków wtórnych było usunięcie monosacharydów z wyłoków przed etapem hydrolizy hydrotermicznej. Spośród usuniętych monosacharydów największy wpływ można przypisać usunięciu heksoz, zwłaszcza fruktozy, która jest podatna na przekształcanie w 5-HMF w środowisku reakcji hydrolizy hydrotermicznej [69]. Obserwacja ta jest istotna przede wszystkim w kontekście wykorzystania strumienia bogatego w sacharydy pozyskanego z hydrolizy do procesów biochemicznych, w których 5-HMF działa jako inhibitor dla mikroorganizmów [195].

W dwuetapowym przetwarzaniu około $60,0 \pm 2,0\%$ wag. początkowej MSWJ zostało przeniesione do fazy ciekłej, z czego 74,8% wag. stanowiły sacharydy. Ekstrakt bogaty w heksozy może służyć jako substrat dla procesów biochemicznych, takich jak produkcja etanolu. Technologie produkcji etanolu z innych źródeł biomasy (np. słomy) są już skomercjalizowane, więc należy rozważyć również inne procesy biotechnologiczne wykorzystania heksoz. Obecnie poszukuje się alternatyw dla polimerów na bazie ropy naftowej, dlatego technologie produkcji kwasu mlekowego i jego przekształcania w polilaktyd wydają się obiecujące. Ponadto ekstrakt zawiera znaczną ilość pektyn, które są cennym produktem rynkowym. Izolowanie pektyn z ekstraktu może służyć jako dodatkowy krok w waloryzacji procesu biorafinacji wyłoków jabłkowych, mających na celu rozszerzenie portfolio bioproduktów [196], [197]. Ekstrakt bogaty w heksozy może stanowić cenny substrat do syntezy 5-hydroksymetylofurfuralu (5-HMF), który znajduje zastosowanie jako prekursor w produkcji żywic i biopolimerów [119]. Potencjał wykorzystania ekstraktu do otrzymywania 5-HMF został szczegółowo przeanalizowany w kolejnych rozdziałach niniejszej pracy. Hydrolizat o podwyższonej zawartości sacharydów z rozkładu hemicelulozy (tj. pentozy i heksozy) może służyć również jako substrat stosowany w chemicznej konwersji sacharydów do 5-HMF oraz furfuralu jako potencjalnych platform chemicznych [84]. Proponowany dwuetapowy proces nie tylko zwiększył ilość odzyskanych z wyłoków jabłkowych sacharydów, ale także umożliwił oddzielenie rozpuszczalnych heksoz, pektyn i oligosacharydów (ekstrakt) od mieszaniny sacharydów uzyskanych z rozkładu polisacharydów (hydrolizat). Ponadto hydrolizę można przeprowadzić z większą precyzją, gdy monosacharydy rozpuszczalne w wodzie zostaną wcześniej usunięte. Prowadzi to do ogólnie wyższej wydajności sacharydów w przeliczeniu na biomasę. Uwzględniając niską stabilność tych

struktur, trzeba pamiętać, że w przypadku komercyjnego procesu, poddanie ekstraktu i hydrolizatu procesowi pasteryzacji jest niezbędne, aby zapewnić ich stabilność i wydłużyć czas przechowywania. Jak wspomniano w rozdziale 2 niniejszej pracy, w literaturze można znaleźć przykłady sugerujące budowę lokalnych biorafinarii (podobnych do regionalnych cukrowni działających w Niemczech). Do takich zakładów rolnicy i producenci żywności mogliby dostarczyć bogate w monosacharydy produkty ciekłe (ekstrakty, hydrolizaty) umożliwiając ich dalsze przetwarzanie na produkty o wyższej wartości [13].

5.4.5. Wpływ ekstrakcji na powstawanie wtórnych związków węglowych

Rysunek 5.15 przedstawia dystrybucję pozostałej masy struktur biopolimerowych tj. białka, hemicelulozy, ligniny oraz celulozy w stałej pozostałości otrzymanej w wyniku hydrolizy wyłoków jabłkowych (SP_H) i wyłoków jabłkowych po ekstrakcji (SP_E_H). Przedstawione wartości są wyrażone w odniesieniu do początkowego stężenia poszczególnych składników w suchych surowych wyłokach jabłkowych.



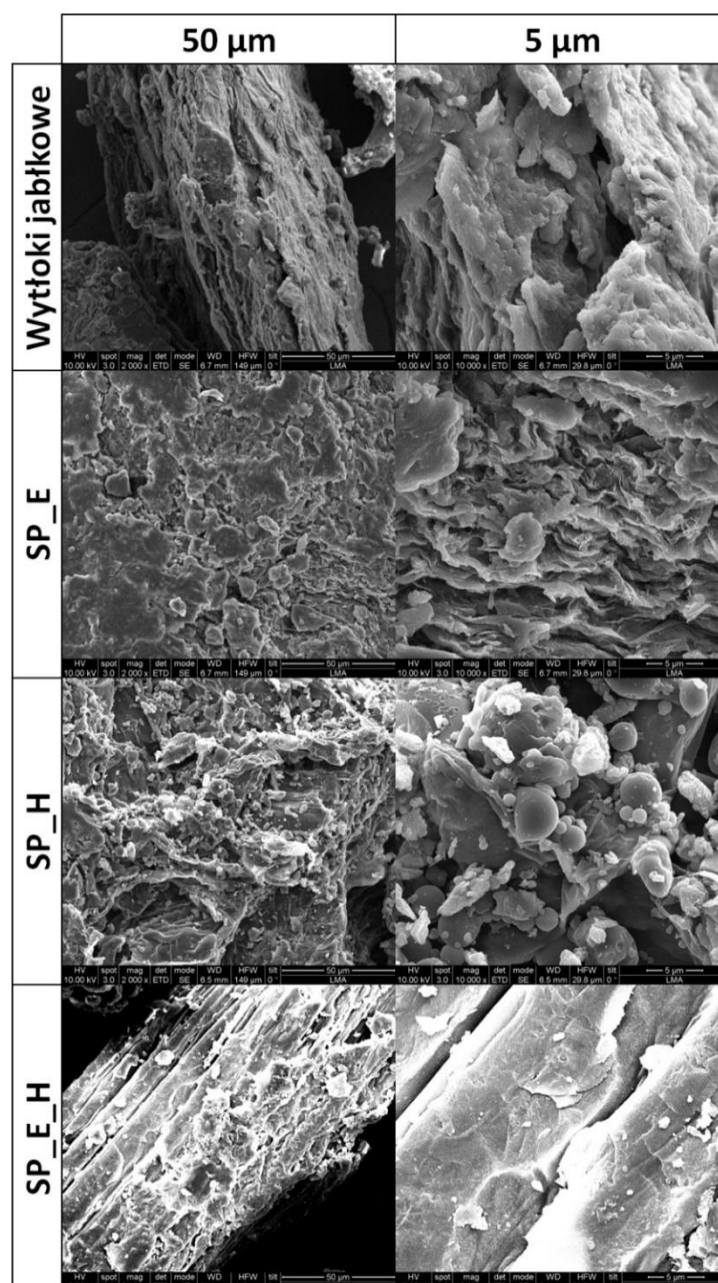
Rys. 5.15. Stopień rozkładu poszczególnych biopolimerów (ligniny, hemicelulozy, celulozy, białek) w pozostałościach stałych z procesu jednostopniowego (SP_H) i dwustopniowego (SP_E_H)

Jak widać na rysunku 5.15, po procesie jednoetapowym i dwuetapowym zawartość ligniny przekroczyła początkową ilość w surowych wyłokach. Nadmiar był większy w przypadku bezpośredniej hydrolizy hydrotermicznej wyłoków jabłkowych, gdzie w stałej pozostałości zidentyfikowano o 49,4% wag. więcej ligniny niż w surowcu (wyłokach jabłkowych). Jak wskazują źródła literaturowe, lignina nie ulega depolimeryzacji podczas hydrolizy w warunkach zastosowanych w niniejszych badaniach (150°C) [108], [198]. Dlatego można wnioskować, że nadmiar ligniny zaobserwowany w badanych próbkach nie pochodził z jej depolimeryzacji, a kolejno re-polimeryzacji, gdyż w niniejszych warunkach jest ona stabilna

[99]. Podejrzewa się natomiast, że nadmiar ligniny jest związany z metodologią analizy włókien, na podstawie której została określona jej zawartość (tj. metodą Van Soesta). Analiza prawdopodobnie uwzględniła wtórne struktury węglowe powstające podczas hydrolizy, które nie rozpuszczają się w stężonym kwasie jako kwaśno-detergentowa lignina (ADL) [194]. Podczas procesu hydrolizy monosacharydy rozkładają się do związków furanu (tj. furfural i 5-HMF), które w sprzyjających warunkach ponownie polimeryzują, tworząc wtórne związki węglowe formujące ciała stałe, które określa się mianem humin [163], [184], [199], [200]. W hydrolizatach furfural i 5-HMF mogą również ulegać rozszczepieniu pierścienia, a następnie reakcjom przegrupowania molekularnego, co skutkuje powstaniem 3,8-dihydroksy-2-metylochromonu (DMC) i 1,2,4-benzenotriolu (BTO). Polimeryzacja lub kondensacja DMC/BTO z furfurałem i 5-HMF skutkuje powstawaniem aromatycznego polimeru podobnego do ligniny (nazywanego również pseudoligniną) [98]. Inną drogą powstawania materii, którą można błędnie ocenić jako ligninę w analizie włókien, zaczyna się od krystalicznej celulozy. W sprzyjających warunkach ten biopolimer może bezpośrednio przekształcić się w struktury węglowe (hydrokarbonizat z ang. hydrochar), które nie są rozpuszczalne w kwasie stosowanym w trakcie procedury wyznaczania udziału ligniny w analizie włókien [194]. Wszystkie ścieżki tworzą struktury węglowe (huminy, pseudoligninę, hydrokarbonizat), a więc wtórne związki węglowe, który w analizie włókien są wykrywane jako ta sama frakcja włókna co lignina właściwa (ADL) [191], [194]. Równocześnie, warto też wspomnieć, że monosacharydy mogą reagować z białkami zgodnie z reakcjami Maillarda, tworząc aromatyczne związki pośrednie, które mogą repolimeryzować i prowadzić do powstania nierozpuszczalnych ciał stałych. Jednakże, warto pamiętać, że temperatura hydrolizy zastosowana w niniejszym badaniu (150 °C) jest zbyt niska do efektywnego zainicjowania reakcji Maillarda, gdyż w literaturze podaje się temperaturę około 180°C jako początek fazy reakcji Maillarda [104]. Ponadto w początkowej fazie reakcji Maillarda powstają rozpuszczalne w wodzie pośrednie produkty o małej masie cząsteczkowej, które repolimeryzują dopiero po wydłużonym czasie reakcji lub podwyższonej temperaturze. Ze względu na to pominięto udział tej reakcji w formowaniu wtórnych związków węglowych wykrywanych jako włókno ADL podczas konwersji wyłóków jabłkowych (w badanych warunkach).

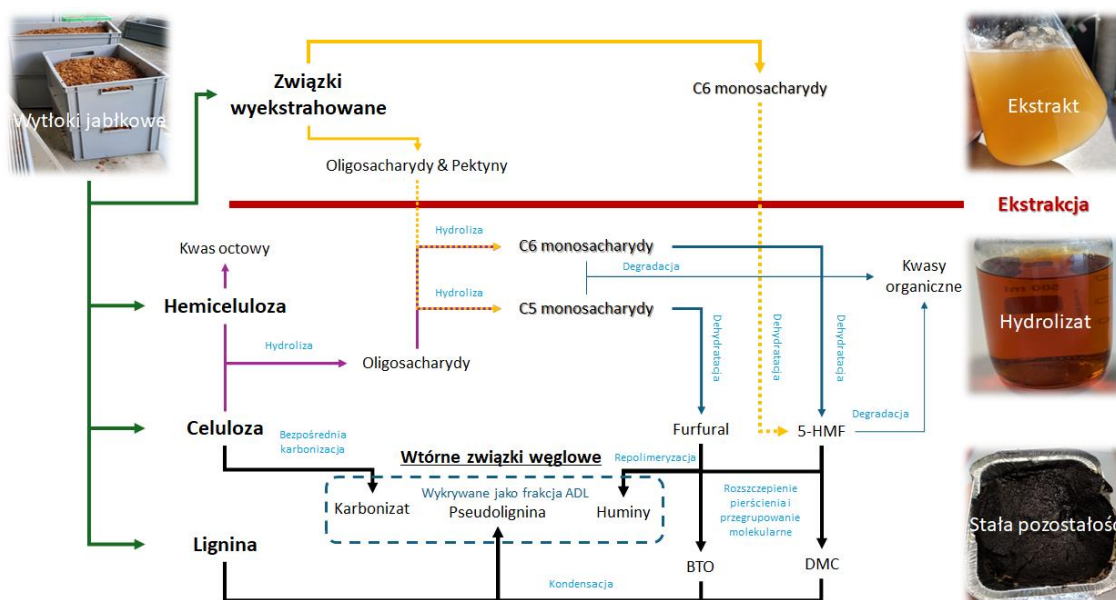
Intensywność powstawania wtórnych struktur węglowych (związków węglowych) można zaobserwować poprzez zmiany morfologiczne w strukturze materii, zwłaszcza poprzez pojawienie się tzw. kulek węglowych (polimerów aromatycznych) na powierzchni materii [200]. Na rysunku 5.16 przedstawiono obrazy wykonane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) dla surowych wyłóków, wyłóków po ekstrakcji (SP_E) i stałych pozostałości po bezpośredniej hydrolizie (SP_H) i dwuetapowym przetwarzaniu (SP_E_H). Zarówno surowiec, jak i pozostałość po ekstrakcji (SP_E) nie wykazują struktur kulek węglowych. Można zaobserwować, że pozostałość po ekstrakcji (SP_E) wykazuje większe odstępy między włóknami, co można przypisać usunięciu rozpuszczalnych sacharydów i rozluźnieniu włókien hemicelulozy i celulozy. Znaczną ilość kulek węglowych zaobserwowano w stałej pozostałości po bezpośredniej hydrolizie (SP_H), co potwierdza jednoznacznie tworzenie się w większych ilościach wtórnych związków węglowych podczas hydrolizy surowych wyłóków jabłkowych. Jak pokazano na rysunku 5.16 stała pozostałość z dwuetapowego

przetwarzania (SP_E_H) wykazuje znacznie mniejszą liczbę kulek węglowych na swojej powierzchni w porównaniu z SP_H. Wyniki potwierdziły, że usuwanie rozpuszczalnych w wodzie sacharydów podczas etapu ekstrakcji znacząco utrudnia powstawanie związków furanowych pochodzących z sacharydów (np. 5-HMF, furfural) i ich późniejszą konwersję do stałych związków węglowych na powierzchni biomasy [163], [191]. Można podejrzewać, że zastosowane warunki hydrolizy sprzyjały powstawaniu wtórnych związków węglowych poprzez szlak huminowy. Jednak obiektywne potwierdzenie wymaga bardziej bezpośrednich badań w tym temacie z wykorzystaniem modelowych biopolimerów.



Rys. 5.16. Zdjęcia SEM (50 i 5 μm) wytłoków jabłkowych, wytłoków jabłkowych po ekstrakcji (SP_E) oraz stałych pozostałości z jednoetapowej obróbki wstępnej (SP_H) i dwuetapowej obróbki wstępnej (SP_E_H)

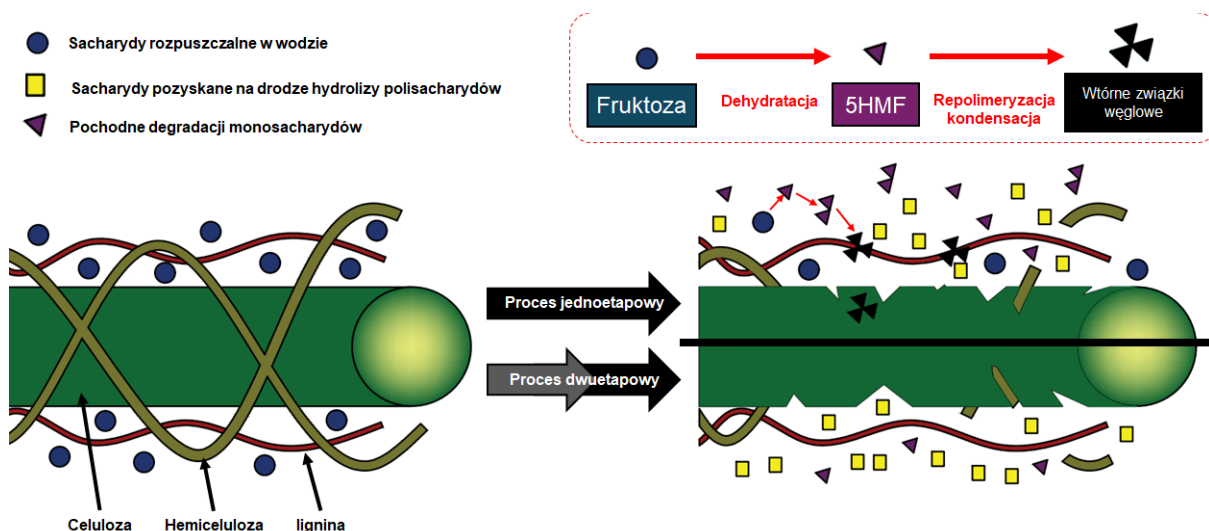
Rysunek 5.17 przedstawia proponowane ścieżki reakcji poszczególnych sacharydów podczas kwasowej obróbki wyłoków jabłkowych, w tym wszystkie ścieżki tworzenia wtórnych związków węglowych. W tworzeniu wtórnych struktur węglowych podczas procesów hydrolizy biomasy rozkład hemicelulozy odgrywa kluczową rolę [98], [184]. Na początkowych etapach hydrolizy hemiceluloza rozkłada się głównie na pentozy i heksozy, które poprzez dehydratację przekształcają się w pochodne furanowe (takie jak furfural i 5-HMF) [98], [199]. W kolejnych reakcjach pochodne związki (w fazie ciekłej) kondensują i repolimeryzują do wtórnych związków węglowych (faza stała). Nowo utworzona substancja stała następnie przyłącza się ponownie do matrycy przetwarzanej biomasy. Zjawisko to skutecznie utrudnia dokładne określenie stopnia degradacji poszczególnych biopolimerów za pomocą zaproponowanej analizy włókien.



Rys. 5.17. Proponowane ścieżki degradacji sacharydów i wtórnego tworzenia związków węglowych podczas dwuetapowej obróbki kwasowej wyłoków jabłkowych (opracowanie własne)

Rysunek 5.18 przedstawia schematycznie proponowany mechanizm tworzenia się wtórnych związków węglowych podczas bezpośredniej hydrolizy i dwuetapowego procesu dla wyłoków jabłkowych. Szybkość tworzenia wtórnych struktur węglowych z pochodnych hemicelulozy jest wolniejsza niż szybkość hydrolizy hemicelulozy [98]. Dlatego ograniczenie tworzenia się wtórnych związków węglowych poprzez skrócenie czasu hydrolizy biomasy jest możliwe. W przypadku odpadów z przemysłu spożywczego surowiec zawiera znaczne ilości monosacharydów, krótkołańcuchowych sacharydów, pektyn i oligosacharydów. Szybkość hydrolizy tych substancji i ich późniejsza dehydratacja do związków furanowych są znacznie wyższe niż degradacja hemicelulozy [98]. Dlatego w takim przypadku skrócenie czasu przetwarzania może być niewystarczającym rozwiązaniem, aby ograniczyć tworzenie się

wtórnych struktur węglowych. Jest to zjawisko szczególnie widoczne podczas przetwarzania pozostałości po przetwórstwie owoców, takich jak wytloki jabłkowe, które są bogate w heksozy, zwłaszcza fruktozę. Jak wskazano w literaturze, fruktoza jest najbardziej podatnym na degradację do pochodnych furanowych (tj. 5-HMF) monosacharydem [119]. Podczas hydrolizy hydrotermicznej, wraz z rozkładem hemicelulozy, jednocześnie zachodzi reakcja dehydratacji fruktozy do 5-HMF. Następnie 5-HMF w środowisku kwasowym dalej przekształca się w stałą materię, rozpoznawalną jako huminy lub kulki węglowe wbudowane w strukturę biomasy [163], [200]. Jak zaobserwowano w tym badaniu dla wytlóków jabłkowych, podwyższone tworzenie się wtórnych związków węglowych jest nieuniknione w bezpośredniej hydrolizie. Jednak gdy początkowo zawarte w wytlókach jabłkowych rozpuszczalne w wodzie sacharydy zostaną usunięte przed hydrolizą, tworzenie się węgla wtórnego jest silnie ograniczone. Usunięcie to dodatkowo doprowadziło do bardziej rozległej degradacji hemicelulozy i ogólnie lepszego pozyskania sacharydów z surowca. Wyniki badań wskazują, że obecne monosacharydy w pierwotnym surowcu, są podatne na dalszą degradację w środowisku hydrotermicznym, a ich usunięcie (np. poprzez ekstrakcję) jest konieczne w celu efektywnego wydzielania sacharydów do fazy ciekłej na drodze hydrotermicznej hydrolizy.



Rys. 5.18. Proponowany mechanizm wtórnego powstawania związków węglowych z monosacharydów podczas hydrolizy hydrotermicznej (opracowanie własne)

5.5. Hydrotermiczna konwersja sacharydów do związków platformowych

Wśród trzech głównych ścieżek konwersji monosacharydów do wartościowych chemikaliów wyróżnia się: (1) fermentację, (2) uwodornienie, czyli redukcję grup funkcyjnych (np. przekształcenie grup karbonylowych w hydroksylowe) z wykorzystaniem wodoru, oraz (3) dehydratację, polegającą na usunięciu cząsteczek wody. Spośród wymienionych ścieżek, w niniejszej pracy doktorskiej skupiono się na procesie dehydratacji monosacharydów. W ramach proponowanego podejścia zaplanowano przeprowadzenie reakcji w środowisku wodnym, bez konieczności stosowania rozpuszczalników organicznych, mikroorganizmów oraz

wodoru. Takie rozwiązanie umożliwia realizację tzw. hydrotermicznej konwersji, czyli procesu odpowiadającego naturalnej degradacji sacharydów w wodzie w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia (rozdział 2.6.3). Dzięki temu możliwe jest bezpośrednie wykorzystanie ciekłych produktów bogatych w monosacharydy, otrzymywanych z wyłoków jabłkowych, bez konieczności ich specjalnego przygotowania.

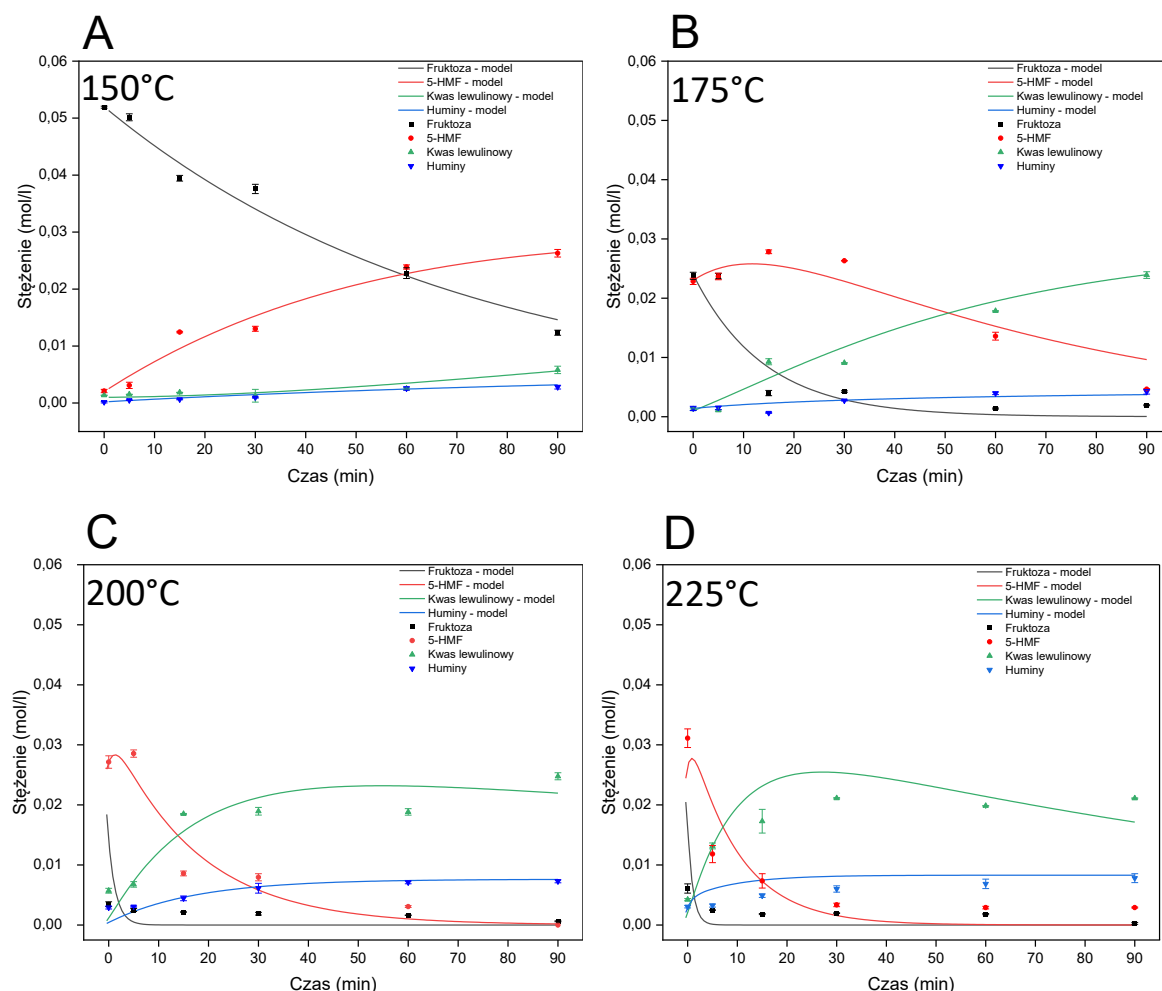
W omawianym rozdziale skupiono się na weryfikacji efektywności konwersji monosacharydów w rzeczywistych roztworach wodnych pochodzących z przetwarzania wyłoków jabłkowych oraz ocenie ich przydatności jako surowca do produkcji chemikaliów platformowych (tj. 5-HMF, furfural, kwas lewulinowy). Ocenę przebiegu reakcji i wykonalności założeń, a także wytypowania najkorzystniejszych warunków procesu w tym przypadku oparto o przeprowadzenie w pierwszej kolejności serii badawczej z wykorzystaniem związków modelowych tj. roztworów wodnych czystych monosacharydów. Rozdział ten został podzielony na dwie części. W pierwszej części (5.5.1) omówiono wyniki badań kinetyki hydrotermicznej dehydratacji monosacharydów modelowych, w których oceniano wpływ kluczowych parametrów, takich jak temperatura i czas, na przebieg reakcji ich degradacji. W drugiej części (5.5.2) zaprezentowano wyniki konwersji rzeczywistych roztworów sacharydów uzyskanych z wyłoków jabłkowych (ekstraktu oraz hydrolizatu), przeprowadzonych w optymalnych warunkach opracowanych na podstawie badań na czystych monosacharydach.

5.5.1. Konwersja modelowych roztworów sacharydów

Do dalszych analiz wyselekcjonowano heksozy (glukozę i fruktozę) oraz pentozy (ksylozę i arabinozę), czyli główne monosacharydy zidentyfikowane w badanych produktach ciekłych pochodzących z konwersji wyłoków jabłkowych. W niniejszej pracy początkowe stężenie modelowych monosacharydów ustalono na poziomie $10,0 \pm 0,1$ mg/ml (ok. 1% masy na objętość roztworu), co odpowiada odpowiednio około 0,067 mol/l dla pentozy oraz około 0,056 mol/l dla heksoz. Wartości te przyjęto na podstawie stężeń monosacharydów oznaczonych w hydrolizacie i ekstrakcie uzyskanych z wyłoków jabłkowych na wcześniejszym etapie badań. Uzyski (U_i) poszczególnych produktów konwersji obliczano względem początkowej masy monosacharydu obecnego w układzie reakcyjnym danego eksperymentu. Według National Renewable Energy Laboratory amerykańskiego Departamentu Energii typowy zakres stężenia sacharydów w hydrolizacie celulozowym wynosi 10 – 15% m/v [201]. Jednak w badaniach pilotażowych w układach jednofazowych skoncentrowanych na otrzymywaniu 5-HMF z roztworów wodnych monosacharydów stosuje się o wiele niższe ich stężenia (ok. 2% m/v) co sprzyja uniknięciu nadmiernego generowania ubocznych produktów stałych (huminy) [120]. Potwierdza to, że produkty ciekłe o wysokim stopniu rozcieńczenia mogą być bezpośrednio wykorzystane (bez modyfikacji stężeń) jako surowiec do otrzymywania 5-HMF, furfuralu oraz kwasu lewulinowego na drodze hydrotermicznej konwersji. Celem badań było określenie wpływu temperatury (150-225°C) i czasu reakcji (0-90 min) na proces dehydratacji wybranych

monosacharydów. Jako katalizatora reakcji użyto kwasu siarkowego (VI) (H_2SO_4), który stanowił również katalizator hydrolizy hydrotermicznej sacharydów złożonych.

Rysunek 5.19 przedstawia zmianę stężenia w fazie ciekłej fruktozy, 5-HMF, kwasu lewulinowego oraz humin w zależności od czasu dehydratacji fruktozy w różnych temperaturach (150–225°C). Wykresy przedstawiają zarówno dane eksperymentalne, jak i dane obliczone na podstawie zaproponowanego modelu kinetycznego (rys. 4.5, str.76).



Rys. 5.19. Stężenia fruktozy, 5-HMF, kwasu lewulinowego i humin w funkcji czasu reakcji przy różnych temperaturach (A-150°C, B-175°C, C-200°C, D-225°C). Przedstawiono dane eksperymentalne oraz wyniki zaproponowanego modelu kinetycznego

Temperatura jest kluczowym parametrem procesowym sprzyjającym powstawaniu 5-HMF i jego dalszej degradacji. W badaniach eksperymentalnych maksymalną wydajność 5-HMF wynoszącą $40,1 \pm 2,0\%$ wag. względem fruktozy (co odpowiadało stężeniu 5-HMF w fazie wodnej równemu $0,031 \pm 0,001$ mol/l) osiągnięto w temperaturze 225°C już w momencie osiągnięcia zadanej temperatury procesu (czas = 0 min). Wskazuje to na wyjątkowo szybki przebieg reakcji dehydratacji fruktozy oraz na możliwość wystąpienia

istotnych problemów z kontrolą czasu procesu pozyskiwania 5-HMF w podwyższonych temperaturach (225°C). Pomimo względnie krótkiego czasu nagrzewania reaktorów, fruktoza wykazuje bardzo niską stabilność termiczną, a proces jej dehydratacji jest już silnie zintensyfikowany w trakcie etapu nagrzewania. Świątek i in. [120], wykorzystując instalację przepływową, odnotowali maksymalną wydajność 5-HMF na poziomie 39,6% wag. względem fruktozy w 200°C, stosując zakwaszoną wodę (pH 2) kwasem siarkowym (VI) jako medium reakcyjne. W niniejszej pracy, mimo zastosowania reaktora okresowego, maksymalny uzysk 5-HMF w 200°C ($36,4 \pm 0,8\%$ wag.; $0,029 \pm 0,001$ mol/l) był zbliżony. Z kolei maksymalna ilość wytworzonego kwasu lewulinowego (w badanym zakresie temperatury i czasu) względem fruktozy wynosiła $31,8 \pm 0,8\%$ wag. ($0,025 \pm 0,001$ mol/l) i została osiągnięta w 200°C dla czasu reakcji 90 min. W tych samych warunkach uzyskano maksymalną ilość produktów stałych (humin) wynoszącą $8,4 \pm 0,9\%$ wag. względem fruktozy. Zastosowanie wyższych temperatur (>175°C) i dłuższych czasów (>15 min) reakcji spowodowało obniżenie ilości 5-HMF, ponieważ w wysokiej temperaturze 5-HMF jest rehydratowany do kwasu lewulinowego i kwasu mrówkowego. Tym samym w podwyższonych temperaturach oraz w środowisku wodnym, przy obecności homogenicznego katalizatora kwasowego, 5-HMF repolimeryzuje do stałych produktów ubocznych (humin) [161]. Warto zauważyć, że w temperaturze 225°C stężenie kwasu lewulinowego ($27,3 \pm 0,1\%$ wag.; $0,021 \pm 0,001$ mol/l) jest niższe niż w temperaturze 200°C. Pomimo wysokiej stabilności termicznej (w zakresie badanych temperatur reakcji) dowodzić to może o degradacji kwasu lewulinowego lub mniejszej selektywności rehydratacji 5-HMF do kwasu lewulinowego w podwyższonych temperaturach. Możliwe jest, że produkty degradacji kwasu lewulinowego mogą brać udział w formowaniu stałych produktów ubocznych (humin) jednak wymaga to wysokich temperatur procesu (>250°C), stąd w proponowanym modelu pominięto tą ścieżkę reakcji, zakładając że kwas lewulinowy w badanych temperaturach rozkłada się wyłącznie do związków rozpuszczalnych w wodzie [143].

Wraz ze wzrostem temperatury procesu obserwuje się wyraźne przyśpieszenie reakcji dehydratacji i reakcji wtórnych. Fruktoza jest szybciej zużywana, a 5-HMF osiąga maksimum w krótszym czasie. Jednocześnie wyższe temperatury sprzyjają występowaniu reakcji następnych, co skutkuje zwiększonym uzyskiem kwasu lewulinowego i humin. W temperaturze 150°C (rys. 5.19.A) przemiana fruktozy przebiega stosunkowo wolno. Stężenie fruktozy po 90 minutach pozostaje na poziomie $0,012 \pm 0,001$ mol/l, co wskazuje na stopień konwersji około 77,3% wag. Powstawanie 5-HMF jest również powolne i osiąga maksymalną wartość po 90 minutach ($33,5 \pm 0,7\%$ wag.; $0,026 \pm 0,001$ mol/l). W badanym zakresie czasu reakcji nie odnotowano spadku uzysku 5-HMF, co wskazuje na niewielką intensywność reakcji jego rozkładu. Po 90 minutach prowadzenia procesu zidentyfikowano jedynie $7,3 \pm 0,7\%$ wag. kwasu lewulinowego względem fruktozy, co odpowiadało stężeniu $0,006 \pm 0,001$ mol/l w fazie ciekłej. W tych samych warunkach masa humin wynosiła $3,1 \pm 0,3\%$ wag. względem początkowej masy fruktozy. Podwyższenie temperatury do 175°C (rys. 5.19.B) wyraźnie intensyfikuje przebieg reakcji. Fruktoza ulega znacznie szybszemu przereagowaniu niż przy 150°C a jej konwersja osiąga 97,5% wag. już po 60 minutach prowadzenia procesu. Szybszy spadek stężenia fruktozy skutkuje wyższą wydajnością 5-HMF, która osiąga swoje maksimum w 15 minucie ($35,8 \pm 0,4\%$ wag.; $0,028 \pm 0,001$ mol/l). Po przekroczeniu czasu reakcji powyżej 15 minut stężenie 5-HMF

zaczyna spadać, czemu towarzyszy powstawanie produktów ubocznych. Kwas lewulinowy w 90 minucie prowadzenia procesu osiąga stężenie $0,024 \pm 0,001$ mol/l co przekłada się na $30,5 \pm 0,7\%$ wag. jego pozyskania względem początkowej masy fruktozy. W 175°C nie odnotowuje się spadku stężenia kwasu lewulinowego, co może wskazywać że temperatura jest za niska na jego efektywny rozkład. Po 90 minutach zidentyfikowano również $4,6 \pm 0,4\%$ wag. stałych produktów ubocznych (humin). W 175°C reakcje uboczne (rehydratacja 5-HMF do kwasów organicznych) zachodzą szybciej niż w 150°C , ale nadal w ograniczonym stopniu w porównania z wyższymi temperaturami. Przy 200°C (rys. 5.19.C) kinetyka reakcji ulega dalszemu przyspieszeniu. Zanik fruktozy z roztworu następuje bardzo szybko, a jej stopień konwersji wynosi $93,7\%$ wag. już po osiągnięciu zadanej temperatury (czas = 0 min). Stężenie 5-HMF w czasie 0 min osiąga $0,027 \pm 0,001$ mol/l ($34,6 \pm 1,3\%$ wag. względem fruktozy) po czym zwiększa się do $0,029 \pm 0,001$ mol/l w piątej minucie ($36,4 \pm 0,7\%$ wag. względem fruktozy) by następnie spadać na korzyść zwiększenia stężenia kwasu lewulinowego i humin. Po 90 minutach zidentyfikowano w fazie wodnej stężenie kwasu lewulinowego na poziomie $0,025 \pm 0,001$ mol/l co odpowiada udziałowi równemu $31,9 \pm 0,8\%$ wag. względem początkowej masy fruktozy. Ilość wytworzonej stałej pozostałości wynosi $8,0 \pm 0,3\%$ wag. (90 minut). Dalsze zwiększanie temperatury do 225°C (rys. 5.19.D) wskazuje na błyskawiczne przereagowanie fruktozy już na etapie ogrzewania układu reakcyjnego do zadanej temperatury. Szybkość formowania się 5-HMF jest bardzo wysoka, ale równocześnie bardzo szybko ulega degradacji do produktów ubocznych. W 225°C po 90 min procesu formuje się najwięcej stałej pozostałości wynoszącej około $8,4 \pm 0,9\%$ wag. Ponadto, we wspomnianych warunkach po 30 minutach procesu stężenie kwasu lewulinowego wynosi $0,021 \pm 0,002$ mol/l, co odpowiada $27,6 \pm 0,1\%$ wag. względem surowca. Przy wydłużonym czasie reakcji w temperaturze 225°C zauważalne są wahania stężenia kwasu lewulinowego, co jak wskazywano wcześniej wskazuje na reakcje jego degradacji.

W tabeli 5.5 zestawiono wartości stałych szybkości reakcji (K_n) zaproponowanego modelu kinetycznego wraz z obliczoną energią aktywacji (E_a) i współczynnikiem przedwykładniczym Arrheniusa (A) poszczególnych reakcji. Jak przedstawiono na rysunkach 5.19 proponowany model jest generalnie w stanie trafnie opisać dane eksperymentalne. Pewne niedokładności modelu stają się szczególnie widoczne przy podwyższonych temperaturach procesu (200 i 225°C), gdzie intensywność oraz liczba reakcji ubocznych może znacząco wzrastać. Reakcje pomijalne w niższych temperaturach mogą w tych warunkach wpływać na przebieg procesu, co prowadzi do zaburzeń w przewidywaniu zmian stężeń reagentów przez model. Szczególne różnice zauważalne są w przypadku określenia stężenia kwasu lewulinowego, który w podwyższonych temperaturach może się rozkładać. Zaproponowany model uwzględnia jedynie kwas lewulinowy i huminy jako produkty degradacji 5-HMF, co w warunkach podwyższonej temperatury może prowadzić do przeszacowania uzysków kwasu lewulinowego. Warto zauważyć, że wiele obecnie opracowywanych modeli dot. 5-HMF często pomija całkowicie rozkład kwasu lewulinowego [101], [158], [162], [201]. W niniejszej pracy podjęto próbę uwzględnienia tego zjawiska w modelu kinetycznym. Jednocześnie pewne ograniczenia wynikają z szybkiej dehydratacji fruktozy do 5-HMF, która zachodzi już na etapie nagrzewania reaktorów do zadanej temperatury. Tym samym, podwyższone stężenie 5-HMF w czasie 0 min

(>175°C) może znacząco utrudniać trafne dopasowanie modelu do danych eksperymentalnych degradacji 5-HMF w wyższych temperaturach.

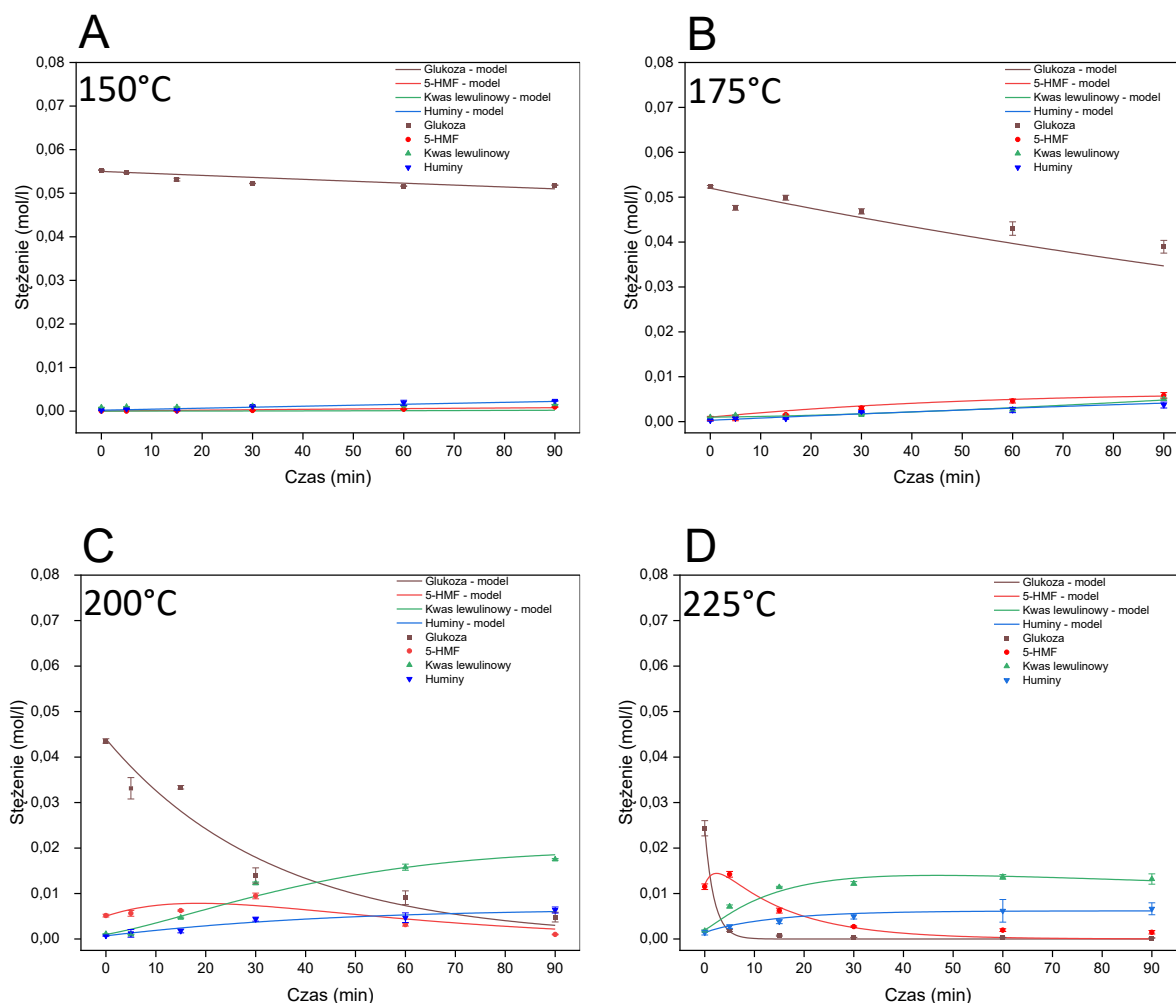
Tabela 5.5. Reakcje dehydratacji fruktozy według zaproponowanego modelu kinetycznego (rys. 4.5, str.76) wraz ze stałymi szybkości reakcji w różnych temperaturach reakcji oraz parametrami kinetycznymi.

Reakcja		150°C	175°C	200°C	225°C	E _a	A
		[1/min]				[kJ/mol]	[1/min]
Fruktoza → 5-HMF	K ₁	0,0111	0,0387	0,2750	0,3810	88,6	1,0×10 ⁹
5-HMF → Kwas lewulinowy	K ₂	0,0029	0,0149	0,0460	0,0905	80,8	3,3×10 ⁷
Fruktoza → Produkty uboczne	K ₃	0,0020	0,0296	0,3920	0,5000	135,8	1,7×10 ¹⁴
Kwas lewulinowy → Produkty uboczne	K ₄	0,0000	0,0015	0,0027	0,0075	59,4	1,2×10 ⁴
Fruktoza → Huminy	K ₅	0,0009	0,0024	0,0050	0,0947	100,5	1,6×10 ⁹
5-HMF → Huminy	K ₆	0,0003	0,0009	0,0126	0,0115	95,2	1,7×10 ⁸

Analiza literatury podjętej tematyki koresponduje z kilkoma wcześniejszymi pracami na temat kinetyki dehydratacji fruktozy katalizowanej kwasami mineralnymi [101], [201], [202], a wartości energii aktywacji porównano z danymi uzyskanymi w tym badaniu. Garcés i in. [201] w swoich badaniach podają energię aktywacji dehydratacji fruktozy w środowisku zakwaszonej wody równą 88 kJ/mol co jest niemal identycznym wynikiem jak w niniejszej pracy (88,6 kJ/mol). W przypadku rehydratacji 5-HMF do kwasu lewulinowego uzyskano energię aktywacji równą 80,8 kJ/mol, co stanowi wartość nieco niższą, lecz porównywalną z danymi literaturowymi podawanymi przez innych autorów (91–97 kJ/mol) [201], [202], [203], [204]. Jeśli chodzi o energię aktywacji dla tworzenia humin z fruktozy wynoszą one odpowiednio 100,5 kJ/mol dla reakcji bezpośredniej karbonizacji fruktozy oraz 95,2 kJ/mol dla repolimeryzacji 5-HMF do stałych produktów ubocznych (humin). Wiele powszechnie dostępnych modeli kinetycznych dehydratacji fruktozy uwzględnia jedynie ścieżkę repolimeryzacji 5-HMF jako główną drogę powstawania humin (stałych produktów) lub zakłada rozkład fruktozy do produktów ubocznych, które zarówno obejmują te rozpuszczalne jak i nie rozpuszczalne w wodzie [101], [201]. Przy takich założeniach energię aktywacji rozkładu fruktozy do produktów ubocznych odnotowane przez innych autorów mieszczą się w bardzo szerokim zakresie (10 – 136 kJ/mol) [101], [201]. Rozdzielenie ścieżki powstawania produktów ubocznych rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych w wodzie wydaje się być bardzo ważnym zagadnieniem w kontekście prowadzenia procesu na skale przemysłową. Huminy stają się bardzo problematyczne dla prowadzenia procesów w trybie ciągłym [69], [120]. Stąd trafne przewidywanie ich powstawania mogłoby ułatwić optymalizację otrzymywania cennych chemikaliów (np. 5-HMF oraz kwas lewulinowy). Jak wskazywali już inni badacze powstawanie humin jest bardzo złożonym procesem, w którym bezpośrednia karbonizacja monosacharydów ma znaczący udział [205]. Obserwowano, że zarówno powstawanie humin przez repolimeryzację 5-HMF oraz bezpośrednią karbonizację fruktozy ściśle zależy od temperatury, a ich szybkość rośnie wraz ze wzrostem temperatury [206]. Wartości stałych szybkości reakcji wskazują, że w relatywnie niskich temperaturach (ok. 150°C) dominującym mechanizmem formowania humin jest bezpośrednia karbonizacja fruktozy, co wynika z niskiego stężenia

5-HMF w układzie reakcyjnym. Natomiast w wyższych temperaturach ($>175^{\circ}\text{C}$), gdy stężenie 5-HMF znacząco wzrasta, coraz większy udział w powstawaniu humin ma jego repolimeryzacja. Mimo to bezpośrednia karbonizacja fruktozy nadal zachodzi i w dalszym ciągu przyczynia się do formowania stałych pozostałości. W przypadku powstawania rozpuszczalnych w wodzie produktów ubocznych z degradacji fruktozy, oszacowana energia aktywacji wynosi $135,8 \text{ kJ/mol}$. Rozkład fruktozy do produktów ubocznych staje się dominującą ścieżką jej degradacji w temperaturach powyżej 200°C , co potwierdzają wysokie wartości stałej szybkości reakcji (k_3) oraz współczynnika przedwykładniczego (A). Wraz ze wzrostem temperatury obserwuje się zwiększenie szybkości reakcji zarówno dla głównej reakcji procesu tj. dehydratacji fruktozy do 5-HMF, jak i dla procesów ubocznych. Stałe szybkości dla obu tych reakcji (k_1 oraz k_3) są o rząd wielkości większe od pozostałych. Dowodzi to, że w warunkach podwyższonej temperatury w środowisku wodnym zachodzi szereg reakcji prowadzących do powstania różnorodnych rozpuszczalnych związków chemicznych. Obecność tych związków może również wpływać na tworzenie się stałych pozostałości, takich jak huminy, czego dla uproszczenia nie uwzględniono w zaproponowanym modelu.

W przeciwieństwie do fruktozy glukoza jest znacznie mniej atrakcyjnym substratem do produkcji 5-HMF, ze względu na mechanizm reakcji jego formowania. Wskazuje się, że aby wytworzyć 5-HMF z glukozy niezbędny jest etap przejścia glukozy w fruktozę [206]. Na rysunku 5.20 przedstawiono zależność stężenia glukozy, 5-HMF, kwasu lewulinowego oraz humin w fazie ciekłej od czasu konwersji glukozy, w zakresie temperatur od 150 do 225°C . Wykres zawiera zarówno dane eksperymentalne, jak i wyniki obliczeń na podstawie zaproponowanego modelu kinetycznego dla konwersji heksoz (rys. 4.5. str. 76). Najwyższe stężenie ($0,014 \pm 0,001 \text{ mol/l}$) 5-HMF w fazie ciekłej odnotowano w 225°C po 5 minutach prowadzenia reakcji, co odpowiadało wartości $18,0 \pm 0,8\%$ wag. 5-HMF względem glukozy. Świątek i in. [120] odnotowali maksymalny uzysk 5-HMF z roztworu glukozy w zakwaszonym medium ($\text{pH } 3$) na poziomie $12,6\%$ wag. w układzie ciągłym przy 210°C , co jest wynikiem nieco niższym, lecz zbliżonym z wartościami otrzymanymi w niniejszym badaniu prowadzonym w układzie okresowym. Dla kwasu lewulinowego najwyższe stężenie osiągnięto po 90 minutach prowadząc proces w 200°C i wynosiło ono $0,018 \pm 0,001 \text{ mol/l}$, co odpowiadało jego uzyskowi $21,7 \pm 0,2\%$ wag. względem glukozy. Podobnie jak dla dehydratacji fruktozy w 225°C stężenie kwasu lewulinowego jest niższe ($0,007 \pm 0,002 \text{ mol/l}$; $18,0 \pm 2,0\%$ wag.) niż w temperaturze 200°C , co ponownie wskazuje na reakcję jego rozkładu w podwyższonych temperaturach. Najwyższą ilość stałej pozostałości (humin) odnotowano w 225°C przy 90 minutach procesu i wynosiła ona $6,9 \pm 1,4\%$ wag. Zbliżoną ilość stałych pozostałości ($6,8 \pm 0,7\%$ wag.) odnotowano również w 200°C po 90 minutach procesu.



Rys. 5.20. Stężenia glukozy, 5-HMF, kwasu lewulinowego i humin w funkcji czasu reakcji przy różnych temperaturach (A-150°C, B-175°C, C-200°C, D-225°C). Przedstawiono dane eksperymentalne oraz wyniki zaproponowanego modelu kinetycznego

W środowisku wodnym, glukoza jest znacznie bardziej odpornym na rozkład termiczny monosacharydem niż fruktoza. W temperaturze 150°C (rys. 5.20.A) po 90 minutach prowadzenia procesu konwersja glukozy wynosi jedynie 8,2% wag. Tym samym po 90 minutach reakcji stężenie 5-HMF osiąga $0,001 \pm <0,001$ mol/l ($1,2 \pm 0,1\%$ wag.), a stężenie kwasu lewulinowego $0,002 \pm <0,001$ mol/l ($1,8 \pm 0,1\%$ wag.). Wśród produktów reakcji identyfikowane są również stałe pozostałości (huminy) na poziomie $2,5 \pm 0,1\%$ wag. Wskazuje to, że już we względnie niskiej (150°C) temperaturze następuje konwersja glukozy do związków nierozpuszczalnych w wodzie (humin). Podniesienie temperatury procesu do 175°C (rys. 5.20.B) zwiększa stopień konwersji glukozy. Jednak temperatura ta okazuje się nadal niewystarczająca do całkowitego przereagowania glukozy w badanym czasie reakcji. Po 90 minutach procesu w roztworze pozostaje około 67,0% wag. nieprzereagowanej glukozy, podczas gdy dla dehydratacji fruktozy w tej temperaturze i czasie procesu stężenie substratu spada niemal do zera. Zarówno stężenie 5-HMF oraz kwasu lewulinowego rośnie proporcjonalnie wraz

z temperaturą i osiąga odpowiednio w 90 minucie $0,006 \pm 0,001$ mol/l ($7,0 \pm 0,7\%$ wag.) dla 5-HMF oraz $0,005 \pm 0,001$ mol/l ($6,1 \pm 0,3\%$ wag.) dla kwasu lewulinowego. Wzrost temperatury reakcji rozkładu glukozy sprzyja też formowaniu stałej pozostałości, a jej uzysk wynosi $3,8 \pm 0,7\%$ wag. po 90 minutach prowadzenia procesu. Gdy tymczasem dla dehydratacji fruktozy w temperaturze 175°C można było zaobserwować (w badanym zakresie czasu) punkt przegięcia krzywej stężenia 5-HMF, wskazujący na początek intensyfikacji reakcji degradacji 5-HMF. Natomiast dla glukozy, w tym samym czasie (do 90 minut) stężenie 5-HMF stopniowo, lecz systematycznie rośnie, osiągając jednak relatywnie niskie wartości. Sugeruje to na zdecydowanie wolniejsze tempo reakcji, co wynika z konieczności wcześniejszej izomeryzacji glukozy do fruktozy jako związku pośredniego w reakcji dehydratacji glukozy. W temperaturze 200°C (rys. 5.20.C) już od początku prowadzenia procesu (w czasie = 0 min) zidentyfikowano obecność 5-HMF na poziomie $0,005 \pm 0,001$ mol/l ($6,4 \pm 0,4\%$ wag.) oraz kwasu lewulinowego na poziomie $0,001 \pm <0,001$ mol/l ($1,4 \pm 0,1\%$ wag.). Maksymalne stężenie 5-HMF (w badanej temperaturze) osiągnięto po 30 minutach i wynosiło $0,009 \pm 0,001$ mol/l ($11,4 \pm 0,8\%$ wag.). Wydłużanie czasu reakcji powodowało spadek stężenia wytworzonego 5-HMF. Natomiast ilość kwasu lewulinowego sukcesywnie (w badanym zakresie czasu reakcji) rośnie osiągając $0,012 \pm 0,001$ mol/l ($21,7 \pm 0,2\%$ wag.) po 90 minutach. W temperaturze 225°C (rys. 5.20.D) konwersja glukozy osiąga $96,6\%$ wag. po 5 minutach prowadzonego procesu. Tym samym, po 5 minutach osiągnięte zostaje maksymalne stężenie 5-HMF wynoszące $0,014 \pm 0,001$ mol/l ($18,0 \pm 0,8\%$ wag.), które przy wydłużaniu czasu procesu zaczyna spadać. W przypadku kwasu lewulinowego, tak jak w niższych temperaturach odnotowuje się ciągły wzrost (w badanym zakresie czasu reakcji) stężenia odpowiednio od $0,002 \pm <0,001$ mol/l ($2,3 \pm 0,3\%$ wag.) w czasie 0 min do $0,013 \pm 0,001$ mol/l ($18,0 \pm 2,0\%$ wag.) w 90 min.

Zaproponowany model kinetyczny dla dehydratacji heksoz w badanym zakresie temperatur ($150\text{--}225^\circ\text{C}$) wykazał wysoką zgodność z danymi eksperymentalnymi dehydratacji glukozy. Ze względu na większą odporność glukozy na rozkład w warunkach hydrotermicznych, udział reakcji ubocznych oraz początkowe stężenia produktów pośrednich (np. 5-HMF) w podwyższonych temperaturach były stosunkowo niskie. Sprzyjało to lepszemu dopasowaniu modelu w całym badanym zakresie temperatur w porównaniu do fruktozy. W tabeli 5.6 zestawiono stałe szybkości reakcji (K_n) zaproponowanego modelu kinetycznego wraz z obliczoną energią aktywacji (E_a) i współczynnikiem Arrheniusa (A) poszczególnych reakcji.

Tabela 5.6. Reakcje dehydratacji glukozy według zaproponowanego modelu kinetycznego (rys. 4.5, str. 76) wraz ze stałymi szybkości reakcji w różnych temperaturach reakcji oraz parametrami kinetycznymi.

Reakcja		150°C	175°C	200°C	225°C	E_a	A
			[1/min]			[kJ/mol]	[1/min]
Glukoza $\rightarrow$ 5-HMF	K_1	0,0002	0,0022	0,0137	0,1435	155,3	$2,5 \times 10^{15}$
5-HMF $\rightarrow$ Kwas lewulinowy	K_2	0,0050	0,0106	0,0401	0,0521	58,9	$9,2 \times 10^4$
Glukoza $\rightarrow$ Produkty uboczne	K_3	0,0003	0,0013	0,0137	0,3771	168,0	$8,7 \times 10^{16}$
Kwas lewulinowy $\rightarrow$ Produkty uboczne	K_4	0,0000	0,0000	0,0020	0,0030	30,7	$0,5 \times 10^1$
Glukoza $\rightarrow$ Huminy	K_5	0,0004	0,0010	0,0025	0,0100	74,6	$5,4 \times 10^5$
5-HMF $\rightarrow$ Huminy	K_6	0,0001	0,0003	0,0039	0,0160	124,1	$1,6 \times 10^{11}$

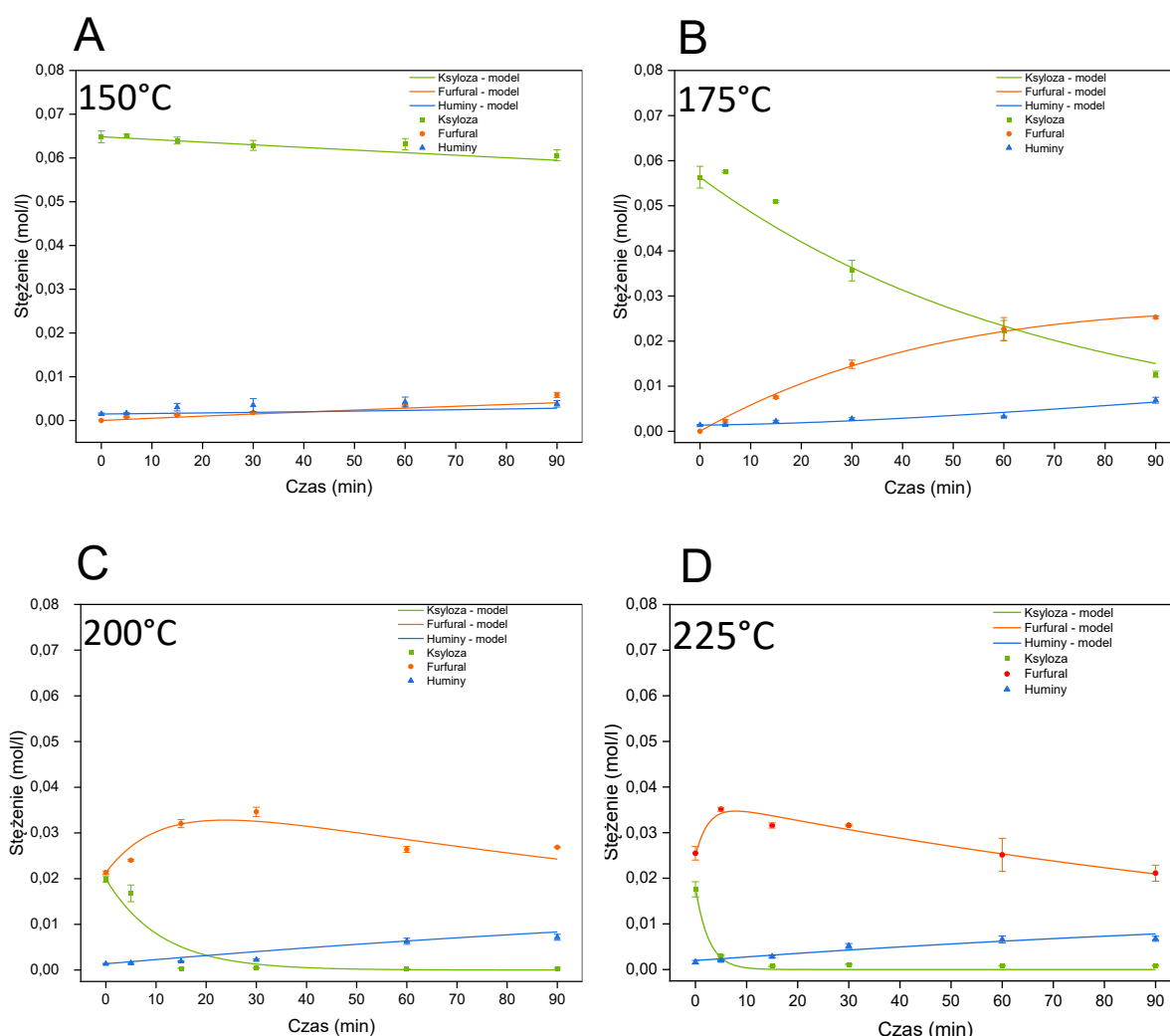
Badania różnych autorów dotyczące kinetyki dehydratacji glukozy w warunkach hydrotermicznych, prowadzone w jednofazowych układach wodnych z wykorzystaniem kwasów jako homogenicznych katalizatorów, wskazują na energię aktywacji procesu odwodnienia glukozy do 5-HMF mieszczącą się w zakresie 54,5–152 kJ/mol, przy czym najczęściej podawane wartości są z przedziału 130–140 kJ/mol [119]. W zaproponowanym w niniejszej pracy doktorskiej modelu energia aktywacji dehydratacji glukozy do 5-HMF wyniosła 155,3 kJ/mol, co jest wartością nieco wyższą, ale zbliżoną do danych literaturowych. Wysoka wartość energii aktywacji tej reakcji może być związana z koniecznością uprzedniej izomeryzacji glukozy, warunkującej jej dalsze odwodnienie do 5-HMF. Tym samym stanowi to etap ograniczający szybkość sumarycznej reakcji prowadzącej do wytworzenia 5-HMF z glukozy. Ponieważ izomeryzacja glukozy do fruktozy jest najwolniejszym etapem całego procesu dehydratacji, wzrost stężenia 5-HMF w układzie reakcyjnym sprzyja szybkiemu przebiegowi procesu rehydratacji do kwasu lewulinowego i kwasu mrówkowego, co prowadzi do niskiej selektywności 5-HMF, nawet w wysokich temperaturach [201]. Potwierdza to wyższa stała szybkości reakcji (k_2) przemiany 5-HMF w kwas lewulinowy w porównaniu do stałej szybkości (k_1) formowania 5-HMF z glukozy w zakresie temperatur 150–200°C. Chang i in. [207] w swoich badaniach nad kinetyką otrzymywania kwasu lewulinowego z glukozy podają energię aktywacji rehydratacji 5-HMF do kwasu lewulinowego na poziomie 57 kJ/mol, co jest wartością zbliżoną do wyznaczonej w niniejszej pracy (58,9 kJ/mol). Uzysk kwasu lewulinowego zwiększa się wraz z czasem trwania procesu, co wynika z jego większej stabilności termicznej w porównaniu do 5-HMF. W związku z tym glukoza wydaje się być bardziej atrakcyjnym surowcem do wytwarzania kwasu lewulinowego niż 5-HMF. W przypadku odwodnienia glukozy selektywność do 5-HMF jest znacznie niższa, co sugeruje również powstawanie innych produktów, takich jak dimery glukozy czy anhydroglukoza, powstających pod wpływem wysokiej temperatury w środowisku wodnym [201]. Garcés i in. [201] w swojej pracy zaproponowali kilka reakcji ubocznych glukozy. Wśród nich wskazano konwersję do 1,6-anhydro- β -D-glukozy ($E_a = 115$ kJ/mol), oraz do dimerów glukozy ($E_a = 77$ kJ/mol), a także do bliżej nieokreślonych produktów kondensacji glukozy zarówno rozpuszczalnych, jak i nierozpuszczalnych w wodzie ($E_a = 135$ kJ/mol) [201]. Z kolei Chang i in. [207] wyznaczyli energię aktywacji powstawania stałych pozostałości w procesie konwersji glukozy do kwasu lewulinowego na poziomie 209,5 kJ/mol. W modelu zaproponowanym w niniejszej pracy doktorskiej wskazano dwie możliwe ścieżki degradacji glukozy (poza dehydratacją do 5-HMF): (1) do produktów ubocznych rozpuszczalnych w wodzie oraz (2) do humin, stanowiących stałą pozostałość. Energie aktywacji dla tych reakcji wyniosły odpowiednio 168,0 kJ/mol (dla produktów ubocznych rozpuszczalnych w wodzie) oraz 74,6 kJ/mol (dla humin, czyli stałych pozostałości). Wartości te mieszczą się w zakresie podawanym przez innych autorów dla innych niż odwodnienie do 5-HMF reakcji degradacji glukozy. Ewentualne różnice w energiach aktywacji mogą wynikać z rozróżnienia produktów ubocznych na rozpuszczalne i nierozpuszczalne w wodzie, co zostało uwzględnione w zaproponowanym modelu kinetycznym. Niższe energie aktywacji dla reakcji formowania humin mogą być związane z charakterem ich powstawania na drodze szybkiej, niekontrolowanej polikondensacji oraz repolimeryzacji [161]. W środowisku wodnym

i podwyższonej temperaturze, podobnie jak dla fruktozy, huminy mogą tworzyć się zarówno w wyniku bezpośredniej karbonizacji glukozy, jak i poprzez repolimeryzację 5-HMF. Dla temperatury przekraczających 175°C dominującym mechanizmem ich powstawania staje się repolimeryzacja 5-HMF. W badanym zakresie parametrów procesu maksymalny uzysk humin był wyższy w przypadku konwersji fruktozy ($8,4 \pm 0,9\%$ wag.) niż w przypadku glukozy ($6,9 \pm 1,4\%$ wag.). Różnica ta może być bezpośrednio związana z większą reaktywnością fruktozy oraz wyższym stężeniem pośredniego produktu (5-HMF) który w wysokiej temperaturze łatwiej ulega dalszym przemianom, w tym repolimeryzacji lub kondensacji.

Procesy dehydratacji pentoz, takich jak ksyloza i arabinoza, prowadzą głównie do powstawania furfuralu. Komercyjne wykorzystanie pentoz, a w szczególności ksylozy pozyskiwanej w wyniku hydrolizy hemicelulozy, zyskało duże zainteresowanie w kontekście rozwoju technologii przetwarzania biomasy na zrównoważone związki chemiczne [208]. Pomimo że furfural jest już produkowany na skalę przemysłową z pentoz pozyskiwanych z biomasy, w literaturze wciąż pojawia się wiele nowych badań dotyczących kinetyki reakcji dehydratacji pięciowęglowych monosacharydów. Większość opracowanych dotychczas modeli opiera się na nieodwracalnych reakcjach pierwszego rzędu, w których furfural stanowi główny produkt pośredni pomiędzy pentozami, a produktami jego dalszego rozkładu [209]. W niniejszej pracy zaproponowano model uwzględniający powstawanie produktów ubocznych podczas hydrotermicznej konwersji pentoz, z jednoczesnym rozdzieleniem ich na frakcje rozpuszczalne w wodzie oraz nierozpuszczalne (huminy) (rys. 4.6, str.77). Przeprowadzono również porównanie przebiegu reakcji dla ksylozy i arabinozy. Warto zauważyć, że większość dotychczasowych badań dotyczących dehydratacji pentoz koncentruje się na ksylozie, mimo iż arabinoza stanowi znaczącą i drugą co do ilości grupę jednostek pentozowych w biomacie, w szczególności w odpadach z przemysłu spożywczego i rolniczego [210].

Rysunek 5.21 przedstawia zmianę stężenia w fazie ciekłej ksylozy, furfuralu oraz humin w zależności od czasu dehydratacji ksylozy w różnych temperaturach (150–225°C). Wykresy przedstawiają zarówno dane eksperymentalne, jak i dane obliczone na podstawie zaproponowanego modelu kinetycznego (rys. 4.6, str.77). Najwyższe stężenie furfuralu w fazie ciekłej odnotowano w 225°C po 5 minutach prowadzenia procesu i wynosiło $0,036 \pm 0,001$ mol/l co odpowiadało $32,1 \pm 0,4\%$ wag. względem początkowej zawartości ksylozy. Maksymalną wydajność stałej pozostałości (w badanym zakresie temperaturowym) odnotowano w 200°C po 90 minutach reakcji i wynosiła ona $5,2 \pm 0,7\%$ wag. Zbliżoną wartość humin uzyskano również po tym samym czasie w temperaturze 225°C ($5,1 \pm 0,4\%$ wag.). Podobnie jak w przypadku heksoz wydłużanie czasu procesu skutkowało intensyfikacją powstawania stałych produktów reakcji repolimeryzacji i polikondensacji. Krzelj i in. [211] w swoich badaniach podjęli próbę określenia wpływu stężenia kwasu siarkowego (VI) ($0,1 - 2,0$ mol/l) oraz początkowego stężenia ksylozy ($0,01 - 0,02$ mol/l) na kinetykę procesu dehydratacji fruktozy w zakresie 120 – 160°C. Badania wskazały, że wyższe stężenie ksylozy wpływało na obniżenie wydajności uzysku furfuralu, co również uprzednio wskazywano dla wykorzystania heksoz do produkcji 5-HMF [120]. Ponadto udowodniono, że przy wyższych stężeniach kwasu siarkowego ($2,0$ mol/l) maksymalny uzysk furfuralu uzyskiwany był znacznie szybciej (w badanym zakresie

temperatury), jednak sprzyjało to również szybszej degradacji furfuralu do produktów ubocznych. W zależności od temperatury wydajność furfuralu wynosiła od 30 do 50% wag. [211]. Wartości uzyskane w niniejszej pracy są nieco niższe od tych raportowanych w literaturze, co prawdopodobnie wynika z niższego stężenia katalizatora homogenicznego (H_2SO_4) zastosowanego w eksperymentach dehydratacji. W innych badaniach dotyczących konwersji pentoz stosowano wyższe stężenia kwasu siarkowego, co może sprzyjać efektywniejszej ich dehydratacji. Na tej podstawie można wnioskować, że dehydratacja pentoz do furfuralu zachodzi bardziej wydajnie w środowisku o niższym pH niż ma to miejsce w przypadku dehydratacji heksoz do 5-HMF. Może to wynikać również z różnic w stabilności obu związków. 5-HMF jest w środowisku kwasowym bardziej podatny na reakcje uboczne, w szczególności rehydratację do kwasu lewulinowego i mrówkowego, co obniża jego końcowy uzysk przy niskim pH medium reakcji.



Rys. 5.21. Stężenia ksylozy, furfuralu oraz humin w funkcji czasu reakcji przy różnych temperaturach (A-150°C, B-175°C, C-200°C, D-225°C). Przedstawiono dane eksperymentalne oraz wyniki zaproponowanego modelu kinetycznego

W temperaturze 150°C (rys. 5.21.A), po 90 minutach trwania procesu, konwersja ksylozy wynosiła zaledwie 16,4% wag., a w fazie ciekłej zidentyfikowano furfural w stężeniu $0,006 \pm 0,001$ mol/l ($5,1 \pm 0,5\%$ wag.), oraz otrzymano $2,7 \pm 0,5\%$ wag. stałej pozostałości, odniesionej do początkowej masy ksylozy w układzie reakcyjnym. Podwyższenie temperatury hydrotermicznej konwersji ksylozy do 175°C (rys. 5.21.B) znacząco przyspiesza jej degradację. Stężenie ksylozy spada z $0,056 \pm 0,003$ mol/l (czas = 0 min, po osiągnięciu zadanej temperatury) do $0,013 \pm 0,001$ mol/l po 90 minutach. Jednocześnie po 90 minutach prowadzenia reakcji stężenie furfuralu w fazie wodnej wzrasta do $0,025 \pm 0,001$ mol/l ($22,9 \pm 0,3\%$ wag.). W tej temperaturze nie zaobserwowano oznak znacznej degradacji furfuralu, a jego stężenie w analizowanym przedziale czasu reakcji systematycznie rośnie, proporcjonalnie do ubytku ksylozy. Wraz z wydłużaniem czasu procesu zwiększa się również ilość produktów stałych, osiągając poziom $5,1 \pm 0,5\%$ wag. po 90 minutach. W temperaturze 200°C (rys. 5.21.C), w badanym zakresie czasu reakcji, odnotowano ponad 99% wag. konwersji ksylozy już po około 15 minutach. Z kolei najwyższe stężenie furfuralu w fazie wodnej równe $0,035 \pm 0,002$ mol/l ($32,8 \pm 1,0\%$ wag.), zaobserwowano po 30 minutach prowadzenia procesu. Wydłużanie czasu reakcji powoduje spadek stężenia furfuralu aż do $0,027 \pm 0,001$ mol/l ($24,4 \pm 0,1\%$ wag.) po 90 minutach. Zmniejszeniu stężenia furfuralu w fazie ciekłej towarzyszy wzrost wytwarzania stałych pozostałości (humin), z $1,7 \pm 0,2\%$ wag. po 30 minutach do $5,2 \pm 0,7\%$ wag. po 90 minutach. W temperaturze 225°C (rys. 5.21.D.), już w momencie osiągnięcia zadanej temperatury (czas = 0 min), konwersja ksylozy wynosiła 74,9% wag., a stężenie furfuralu w fazie wodnej osiągało $0,025 \pm 0,002$ mol/l ($23,3 \pm 1,4\%$ wag.). Po 5 minutach procesu osiągnięto maksymalne w tej temperaturze stężenie furfuralu równe $0,035 \pm 0,001$ mol/l ($32,1 \pm 0,4\%$ wag.), które następnie systematycznie spadało, osiągając wartość $0,021 \pm 0,001$ mol/l ($19,6 \pm 1,2\%$ wag.) po 90 minutach. Jednocześnie, analogicznie jak w 200°C, obserwowano wzrost uzysku stałej pozostałości z $1,5 \pm 0,4\%$ wag. po 5 minutach do $5,1 \pm 0,4\%$ wag. po 90 minutach trwania procesu. Zauważalny spadek stężenia furfuralu w fazie wodnej zaobserwowano powyżej temperatury 200°C. Mimo to, tempo jego degradacji było znacznie łagodniejsze niż w przypadku 5-HMF, co potwierdza wyższą odporność termiczną furfuralu w wodzie i może znacząco ułatwiać kontrolowanie czasu reakcji oraz procesu nagrzewania.

Zaproponowany model kinetyczny dobrze odwzorowuje rzeczywiste wyniki w całym zakresie temperatur stosowanych w badaniach eksperymentalnych (150–225°C) i trafnie prognozuje zmiany stężeń reagentów. Furfural, który powstaje w reakcji dehydratacji, wykazuje stosunkowo wysoką stabilność termiczną i stanowi główny produkt hydrotermicznego rozkładu ksylozy (w badanym zakresie temperatur i czasu reakcji). Wyniki te potwierdzają przydatność zaproponowanego modelu zarówno do analizy mechanizmu reakcji, jak i do przewidywania zachowania się układu w warunkach procesowych. W tabeli 5.7 zestawiono stałe szybkości reakcji (K_n) zaproponowanego modelu kinetycznego wraz z obliczoną energią aktywacji (E_a) i współczynnikiem Arrheniusa (A) poszczególnych reakcji.

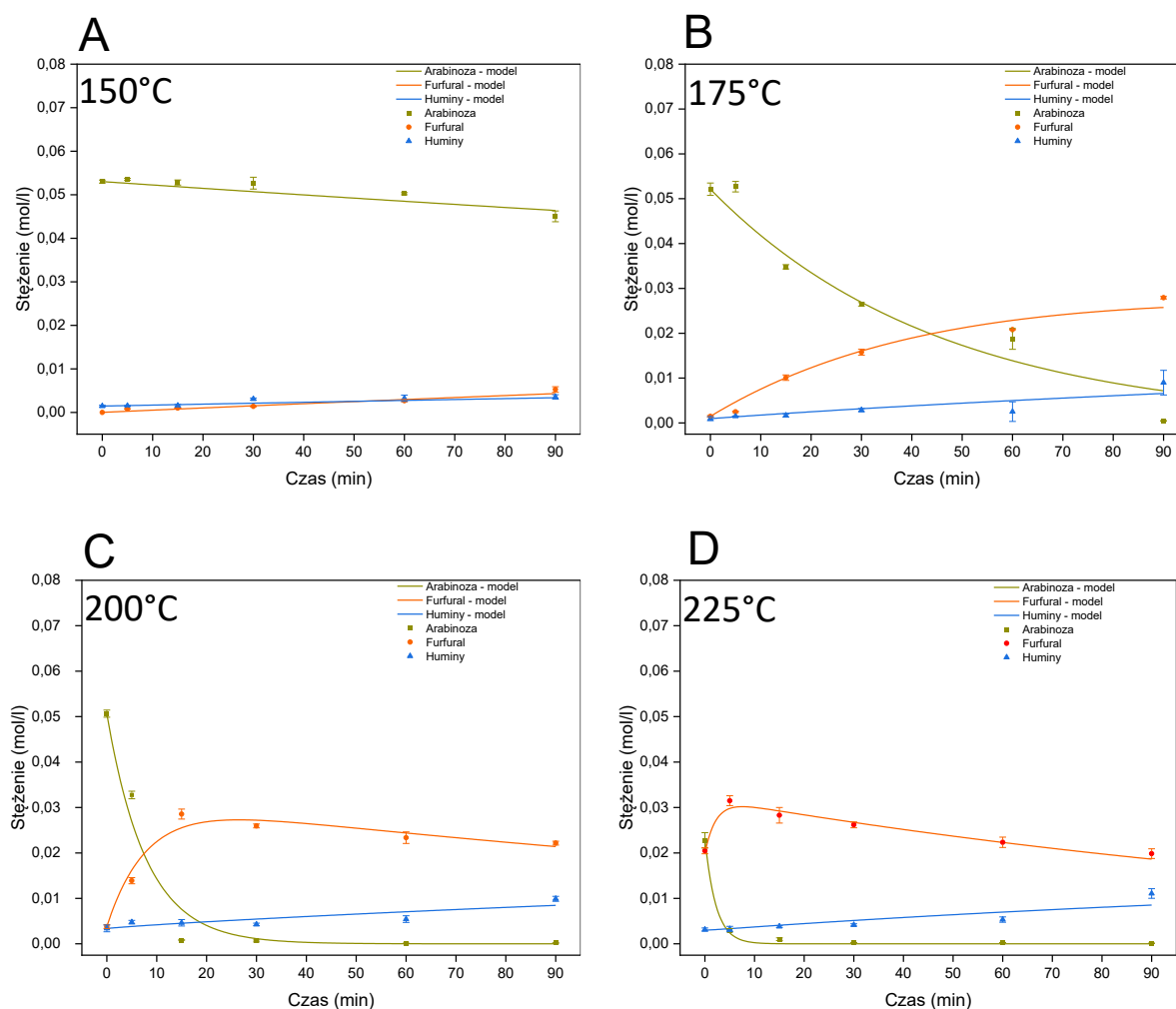
Tabela 5.7. Reakcje dehydratacji ksylozy według zaproponowanego modelu kinetycznego (rys. 4.6., str. 77) wraz ze stałymi szybkości reakcji w różnych temperaturach reakcji oraz parametrami kinetycznymi.

Reakcja		150°C	175°C	200°C	225°C	E _a	A
		[1/min]				[KJ/mol]	[1/min]
Ksyloza → Furfural	K ₁	0,0008	0,0113	0,0794	0,2565	136,3	6,5×10 ¹³
Ksyloza → Produkty uboczne	K ₂	0,0000	0,0032	0,0097	0,1310	136,7	2,1×10 ¹³
Furfural → Produkty uboczne	K ₃	0,0000	0,0011	0,0030	0,0040	48,3	5,3×10 ²
Furfural → Huminy	K ₄	0,0018	0,0030	0,0035	0,0043	20,1	5,7×10 ⁻¹
Ksyloza → Huminy	K ₅	0,0002	0,0002	0,0019	0,0000	77,6	4,7×10 ⁷

Kinetyczne modelowanie powstawania furfuralu w wyniku dehydratacji ksylozy jest przedmiotem intensywnych badań. Obecne doniesienia wskazują, że ksyloza przekształca się w furfural za pośrednictwem związków pośrednich. Krzelj i współautorzy [211] wskazali dwa takie produkty pośrednie, które nie tylko prowadzą do powstania furfuralu, lecz także mogą uczestniczyć w jego dalszej degradacji poprzez np. reakcję polikondensacji. Ze względu na trudności związane z bezpośrednim oznaczeniem stężeń tych związków, autorzy zaproponowali uproszczenie modelu kinetycznego poprzez wprowadzenie jednej zbiorczej formy produktów pośrednich. Takie podejście pozwala na wyznaczenie parametrów etapu ograniczającego szybkość reakcji, choć nie umożliwia jednoznacznego określenia, który z etapów dehydratacji dominuje w przebiegu procesu. Mimo tych doniesień wiele badań nad kinetyką procesu dehydratacji pentoz nadal opiera się o uproszczenia pomijając występowanie związków pośrednich w reakcji odwodnienia ksylozy. Danon i in. [212] wyznaczyli energię aktywacji reakcji dehydratacji ksylozy do furfuralu (bez uwzględnienia formowania produktów pośrednich) równą około 133 kJ/mol, co jest wartością zbliżoną dla modelu zaproponowanego w niniejszej pracy (136,3 kJ/mol). Podobnie jak w przypadku heksoz wiele prac wskazuje na możliwość degradacji ksylozy do produktów ubocznych jednak nie rozdziela ich na rozpuszczalne i nierozpuszczalne (huminy), a wyznaczone energie aktywacji powstawania produktów degradacji ksylozy mieszczą się w zakresie od 73 do 161 kJ/mol w zależności od zaproponowanego modelu [212], [213], [214], [215]. W badaniach zrealizowanych w ramach niniejszej pracy wyznaczono energię aktywacji dla degradacji ksylozy do humin na poziomie 77,6 kJ/mol oraz 136,7 kJ/mol dla reakcji degradacji ksylozy do innych, rozpuszczalnych w wodzie związków. Obie wartości mieszczą się w przedziale wartości proponowanymi przez innych badaczy dla reakcji degradacji ksylozy. Podobnie jak dla heksoz, energia aktywacji powstawania produktów stałych jest niższa niż dla produktów rozpuszczalnych w wodzie. Jak wskazują badania innych autorów kluczową reakcją prowadzącą do powstawania humin może być kondensacja pomiędzy związkami pośrednimi powstającymi z ksylozy podczas jej dehydratacji do furfuralu, a samym furfurałem [211]. Ma to szczególnie znaczenie w momencie, gdy w układzie stężenie furfuralu wzrośnie, a jednocześnie ksyloza nie ulegnie całkowitej konwersji. Tego rodzaju reakcje, ze względu na uproszczenia przyjęte w modelu kinetycznym, mogą znacząco utrudniać jednoznaczne wskazanie dominującej ścieżki

prowadzącej do powstania produktów stałych (humin) i ich zmiany w zależności od temperatury i czasu procesu (czy są one efektem bezpośredniego przekształcenia ksylozy, czy też pochodzą głównie z przemian furfuralu). W niniejszym badaniu wyznaczono energię aktywacji dla bezpośredniego przekształcenia ksylozy do humin, wynoszącą jak podano wcześniej 77,6 kJ/mol, a tymczasem dla konwersji furfuralu do humin jej wyznaczona wartość jest znacznie niższa i równa 20,1 kJ/mol. Wyznaczone stałe szybkości oraz energia aktywacji (w badanym zakresie temperatury) wskazują na dominację ścieżki repolimeryzacji furfuralu w formowaniu stałych pozostałości. Jednak biorąc pod uwagę złożoność układu reakcyjnego oraz możliwe nakładanie się różnych reakcji, jednoznaczna identyfikacja głównego mechanizmu powstawania humin pozostaje trudna. Wartość współczynnika przedwykładniczego (A) dla reakcji repolimeryzacji furfuralu do stałych pozostałości jest stosunkowo niska ($5,7 \times 10^{-1}$ 1/min), co może świadczyć o ograniczonej częstości efektywnych zderzeń pomiędzy cząsteczkami. Może to również sugerować występowanie pewnych ograniczeń kinetycznych w zaproponowanym modelu reakcji, wynikających np. z bardziej złożonego mechanizmu (etapy pośrednie). W związku z tym konieczne są dalsze, bardziej szczegółowe badania, aby lepiej zrozumieć mechanizmy prowadzące do tworzenia się stałych produktów ubocznych (humin). Stała szybkości reakcji degradacji furfuralu do produktów ubocznych rozpuszczalnych w wodzie wyraźnie wzrasta dopiero w wyższych temperaturach procesu (200–225°C), a energia aktywacji tej reakcji wynosi 48,3 kJ/mol. Panjaitan i in. [216] w swojej pracy, wykorzystując metody numeryczne, oszacowali energię aktywacji degradacji furfuralu na wartość mieszczącą się w zakresie od 24 do 76 kJ/mol, w zależności od przyjętego modelu, co jest zbliżone do wartości otrzymanych w niniejszej pracy. Choć energia aktywacji rozkładu furfuralu do rozpuszczalnych w wodzie produktów ubocznych jest względnie niska, to również wartość współczynnika przedeksponencjalnego (współczynnika Arrheniusa, A) okazuje się niewielka. W rezultacie reakcja ta również może zachodzić dużo wolniej niż reakcje rozkładu 5-HMF do produktów ubocznych (w tym kwasu lewulinowego). W związku z powyższym, aby dokładnie przeanalizować rozkład furfuralu zarówno do produktów rozpuszczalnych, jak i do humin, należy rozszerzyć proponowany model uwzględniając udział związków pośrednich w reakcji dehydratacji ksylozy do furfuralu.

Na rysunku 5.22 przedstawiono dane eksperymentalne oraz dane obliczone na podstawie zaproponowanego modelu kinetycznego (rys. 4.6, str. 77) hydrotermicznej konwersji arabinozy. Na wykresach uwzględniono zmianę stężenia w fazie ciekłej arabinozy, furfuralu oraz humin w zależności od czasu dehydratacji arabinozy w różnych temperaturach (150–225°C).



Rys. 5.22. Stężenia arabinozy, furfuralu oraz humin w funkcji czasu reakcji przy różnych temperaturach (A-150°C, B-175°C, C-200°C, D-225°C). Przedstawiono dane eksperymentalne oraz wyniki zaproponowanego modelu kinetycznego

Podobnie jak podczas konwersji ksylozy, najwyższe stężenie furfuralu w fazie ciekłej osiągnięto w temperaturze 225°C po 5 minutach trwania procesu. Stężenie furfuralu wynosiło $0,031 \pm 0,002$ mol/l, co odpowiadało uzyskowi $29,8 \pm 1,0\%$ wag. względem początkowej masy arabinozy w układzie reakcyjnym. Natomiast najwyższą ilość stałej pozostałości (humin) w procesie konwersji arabinozy otrzymano po 90 minutach prowadzenia procesu w temperaturze 225°C i wynosił on $8,4 \pm 0,8\%$ wag. względem początkowej masy surowca. Większość badań dotyczących rozkładu pentoz w układach wodnych z wykorzystaniem kwasów mineralnych jako katalizatorów skupia się na wykorzystaniu ksylozy. W dostępnej literaturze badania dotyczące dehydratacji arabinozy najczęściej koncentrują się na bardziej złożonych układach reakcyjnych, takich jak układy dwufazowe lub z wykorzystaniem katalizatorów heterogenicznych. W związku z tym liczba prac poświęconych dehydratacji arabinozy w warunkach hydrotermicznej konwersji katalizowanej kwasami mineralnymi jest ograniczona [159]. Dussan i in. [217] w swoich badaniach nad dehydratacją arabinozy w środowisku

wodnym, katalizowaną kwasem mrówkowym, odnotowali wydajność furfuralu w zakresie od 36,5 do 39,7% wag., w zależności od temperatury procesu, przy wysokich stężeniach kwasu mrówkowego (42,8–61,8% wag.). Z kolei Jakob i in. [218] przeprowadzili proces dehydratacji arabinozy bez użycia katalizatorów, w warunkach podkrytycznych wody, otrzymując maksymalną wydajność furfuralu z arabinozy na poziomie około 27,5% wag. dla temperatury procesu 190°C. Jak wskazuje literatura, arabinoza wykazuje większą stabilność termiczną w porównaniu z ksylozą, co przekłada się na ogólnie niższe wydajności furfuralu w procesach dehydratacji prowadzonych w środowisku wodnym [218]. W niniejszej pracy potwierdzono, że najwyższy uzysk furfuralu z pentoz (w badanym zakresie temperatury i czasu) występuje w tych samych warunkach, przy 225°C i czasie reakcji 5 minut. Jednak wydajność furfuralu z arabinozy była o około 2,4% wag. niższa w porównaniu z ksylozą. Zastosowanie zakwaszonego medium reakcji nie wpływa istotnie na polepszenie uzysku furfuralu. Dehydratacja arabinozy w zakwaszonej wodzie (pH 2) dawała porównywalne wyniki do tych opisywanych w innych badaniach dotyczących hydrotermicznej konwersji bez zastosowania katalizatorów kwasowych. Jak wspomniano wcześniej, aby znacząco zwiększyć stopień dehydratacji pentoz do furfuralu, należy zastosować wyższe stężenia katalizatorów kwasowych.

W trakcie konwersji hydrotermicznej arabinoza wykazuje podobne zachowanie jak ksyloza. Trendy zmian stężenia reagentów podczas tego procesu są niemal identyczne, różniąc się jedynie wartościami liczbowymi. W temperaturze 150°C (rys. 5.22.A) arabinoza charakteryzuje się niską reaktywnością. Po 90 minutach jej stężenie w fazie ciekłej wynosi $0,045 \pm 0,001$ mol/l, co odpowiada $80,6 \pm 1,0\%$ wag. udziałowi początkowej zawartości w układzie reakcyjnym. W tym samym czasie stężenie furfuralu osiąga $0,005 \pm 0,001$ mol/l ($5,0 \pm 0,6\%$ wag.), natomiast masa produktów stałych (humin) wynosi $2,8 \pm 0,4\%$ wag. względem początkowej masy arabinozy w układzie reakcyjnym. Zwiększenie temperatury do 175°C (rys. 5.22.B) sprzyja wzrostowi stopnia konwersji arabinozy (w badanym zakresie czasu reakcji) z jednoczesnym zwiększaniem stężenia furfuralu do $0,028 \pm 0,001$ mol/l ($26,3 \pm 0,9\%$ wag.) po 90 minutach procesu. W temperaturze 175°C nie zaobserwowano istotnego ubytku stężenia furfuralu w badanym zakresie czasu reakcji. Odnotowano jednak znaczący wzrost uzysku stałej pozostałości z $3,0 \pm 0,1\%$ wag. do $7,0 \pm 1,0\%$ wag. względem początkowej masy arabinozy przy wydłużeniu procesu z 60 do 90 minut. Zjawisko to może być związane z mechanizmem zbliżonym do wcześniej opisanego dla formowania humin przy hydrotermicznej konwersji ksylozy. W danych warunkach czasu i temperatury powstawanie humin może zachodzić poprzez reakcje związków pośrednich powstających pomiędzy arabinozą, a furfurałem w procesie odwodnienia. Arabinoza ulega przemianom do pośrednich związków chemicznych, które mogą równolegle przekształcać się w furfural lub ulegać polikondensacji do produktów stałych. W rezultacie możliwa jest obserwacja wzrostu powstawania stałej pozostałości przy jednoczesnym zwiększaniu się stężenia furfuralu w produktach ciekłych. W temperaturze 200°C (rys. 5.22.C) już po 15 minutach prowadzenia procesu konwersja arabinozy wynosi 98,5% wag. Równocześnie stężenie furfuralu osiąga maksymalną (dla tej temperatury) wartość, równą $0,029 \pm 0,001$ mol/l ($26,5 \pm 1\%$ wag.), a następnie spada do $0,022 \pm 0,001$ mol/l ($21,2 \pm 0,4\%$ wag.) po 90 minutach reakcji. Masa otrzymanych produktów stałych (humin) zwiększa się w tym czasie z $3,5 \pm 0,5\%$ wag. (po 15 minutach) do $7,7 \pm 0,4\%$ wag. (po 90 minutach).

Zwiększenie temperatury do 225°C (rys. 5.22.D) umożliwia osiągnięcie stopnia konwersji arabinozy na poziomie 59,0% wag. już w momencie osiągnięcia przez układ zadanej temperatury (czas = 0 min). W tych warunkach stężenie furfuralu w fazie wodnej wynosi $0,025 \pm 0,001$ mol/l, co odpowiada $19,6 \pm 0,6\%$ wag. Maksymalne stężenie furfuralu przy tej temperaturze, wynoszące $0,035 \pm 0,001$ mol/l ($29,8 \pm 1,0\%$ wag.), osiągnięto po 5 minutach trwania procesu. Następnie stężenie to stopniowo spada, osiągając $0,021 \pm 0,002$ mol/l ($18,7 \pm 0,8\%$ wag.) po 90 minutach reakcji. Natomiast uzysk humin wzrasta od $2,45 \pm 0,3\%$ wag. w momencie osiągnięcia temperatury zadanej (czas = 0 min) do $8,4 \pm 0,8\%$ wag. po 90 minutach prowadzenia procesu. W temperaturze 225°C, w chwili osiągnięcia przez układ temperatury zadanej (czas = 0 min), stopień konwersji arabinozy wynosił 59,0% wag., podczas gdy dla ksylozy, w tych samych warunkach, osiągał 74,9% wag. Różnica ta jednoznacznie potwierdza większą odporność arabinozy na degradację termiczną w środowisku wodnym.

Analogicznie jak w przypadku ksylozy, model kinetyczny przygotowany dla reakcji dehydratacji pentoz trafnie opisuje przebieg procesu hydrotermicznej konwersji arabinozy, czego potwierdzeniem jest dobra zgodność danych eksperymentalnych z przewidywaniami zmian stężenia reagentów obliczonymi na podstawie modelu. W tabeli 5.8 zestawiono stałe szybkości reakcji (K_n) zaproponowanego modelu kinetycznego, wraz z odpowiadającą im energią aktywacji (E_a) oraz współczynnikiem Arrheniusa (A) dla poszczególnych etapów reakcji.

Tabela 5.8. Reakcje dehydratacji arabinozy według zaproponowanego modelu kinetycznego (rys. 4.6, str. 77) wraz ze statymi szybkości reakcji w różnych temperaturach reakcji oraz parametrami kinetycznymi.

Reakcja		150°C	175°C	200°C	225°C	E_a	A
			[1/min]			[KJ/mol]	[1/min]
Arabinoza → Furfural	K_1	0,0010	0,0131	0,0674	0,2314	127,3	$6,5 \times 10^{12}$
Arabinoza → Produkty uboczne	K_2	0,0001	0,0074	0,0574	0,2179	180,3	$3,2 \times 10^{18}$
Furfural → Produkty uboczne	K_3	0,0000	0,0000	0,0023	0,0035	32,9	$0,9 \times 10^1$
Furfural → Huminy	K_4	0,0002	0,0015	0,0021	0,0025	56,8	$3,3 \times 10^3$
Arabinoza → Huminy	K_5	0,0004	0,0015	0,0017	0,0000	47,2	$3,3 \times 10^2$

W zaproponowanym w niniejszej pracy modelu obliczona energia aktywacji reakcji dehydratacji arabinozy do furfuralu wynosi 127,3 kJ/mol i jest nieco niższa niż energia aktywacji dehydratacji ksylozy do furfuralu (136,3 kJ/mol). Mimo to w literaturze wskazuje się, że arabinoza jest bardziej stabilna termicznie, co również wskazano w niniejszej pracy [218]. Ponadto Danon i in. [212] w swoich badaniach wyznaczyli energię aktywacji dehydratacji arabinozy na około 121 kJ/mol, a dla ksylozy 133 kJ/mol, jednocześnie wskazując, że ksyloza odwadnia się szybciej i z większą wydajnością furfuralu w rozcieńczonym środowisku kwaśnym w porównaniu z arabinozą. Istotne jest jednak, że pentozy mogą przekształcać się w produkty uboczne (huminy bądź inne kwasy organiczne) i przejściowe, a szlak prowadzący do wytworzenia furfuralu może być termodynamicznie łatwiejszy, ale niekoniecznie dominujący w warunkach konwersji hydrotermicznej. W rezultacie, mimo niższej energii aktywacji reakcji prowadzącej do furfuralu, arabinoza może wykazywać większą odporność na degradację. Potwierdzają to również wartości energii aktywacji rozkładu pentoz do produktów ubocznych

rozpuszczalnych w wodzie, które wynosiły odpowiednio 180,3 kJ/mol dla arabinozy i 136,7 kJ/mol dla ksylozy, co wskazuje na wyższą stabilność arabinozy. Produkty pośrednie powstające podczas konwersji arabinozy do furfuralu mogą odgrywać istotną rolę w mechanizmie reakcji. Nie zostały one jednak uwzględnione w niniejszej pracy doktorskiej, a dostępne doniesienia literaturowe w tym zakresie pozostają niejednoznaczne i istotnie mniej szczegółowe niż w przypadku ksylozy. Jakob i in. [218] w swoich badaniach nad odwodnieniem arabinozy katalizowanej kwasem siarkowym (VI) podają obliczoną energię aktywacji reakcji arabinozy do produktów ubocznych (innych niż furfural) na poziomie 166 kJ/mol, co było wartością niższą niż osiągnięta w modelu proponowanym w niniejszej pracy. Różnice te mogą wynikać z odmiennego podejścia do klasyfikacji produktów ubocznych. Autorzy jako produkty rozkładu arabinozy wskazali jedynie huminy. W niniejszej pracy uwzględniono zarówno produkty rozpuszczalne w wodzie, jak i nierozpuszczalne (huminy). Niezidentyfikowane w modelu produkty uboczne rozpuszczalne w wodzie mogą jednak ulegać repolimeryzacji, prowadząc ostatecznie do powstania humin. Energia aktywacji reakcji degradacji furfuralu wynosi 32,9 kJ/mol w modelu konwersji arabinozy, natomiast w modelu konwersji ksylozy osiąga wartość 48,3 kJ/mol. Wskazuje to, że obecność arabinozy w układzie reakcyjnym z furfurałem prowadzi do obniżenia energii aktywacji rozkładu furfuralu, tym samym powoduje jego szybszą degradację. Zjawisko to zostało również odnotowane przez innych badaczy [212]. Podobnie jak podczas konwersji ksylozy, powstawanie humin jest procesem złożonym, w którym mogą brać udział związki pośrednie nie uwzględnione w modelu kinetycznym reakcji. Jednak wydaje się, że przez większą stabilność termiczną arabinozy oraz faktu, że jej obecność wpływa na degradację furfuralu można spodziewać się, że w podwyższonych temperaturach (>175°C) to repolimeryzacja i kondensacja furfuralu będzie główną ścieżką powstawania produktów stałych. Jest ona jednak ściśle związana z degradacją arabinozy do związków pośrednich, analogicznie jak w przypadku ksylozy, przy czym huminy mogą stanowić złożone polimery, zawierające w swoich łańcuchach fragmenty pochodzące zarówno z przemian furfuralu, jak i arabinozy.

5.5.2. Konwersja rzeczywistych strumieni sacharydów pozyskanych na drodze sekwencyjnego przetwarzania wyłoków jabłkowych

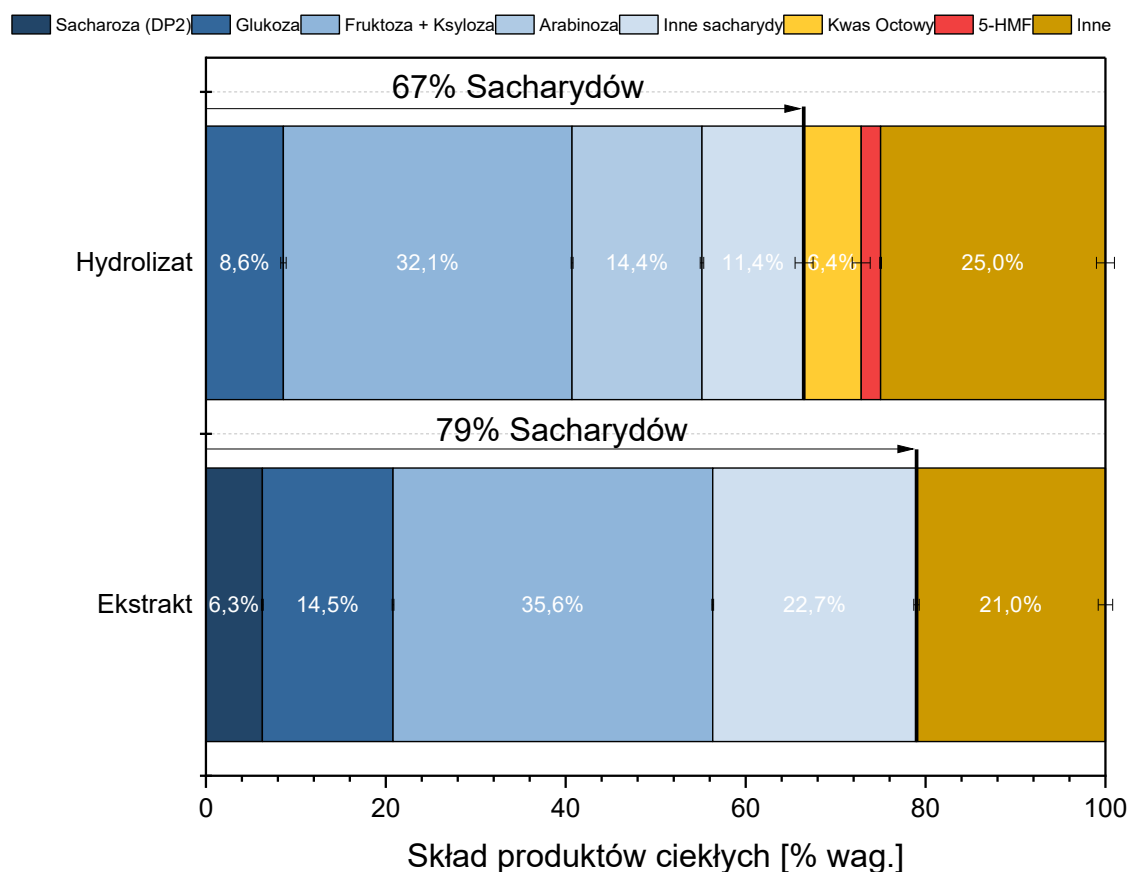
Zgodnie z ustaleniami przedstawionymi w rozdziale 5.5.1, optymalne parametry procesu dehydratacji poszczególnych monosacharydów wykazują istotne zróżnicowanie. W przypadku heksoz, przebieg reakcji prowadzącej do powstania 5-hydroksymetylofurfuralu (5-HMF), a następnie jego rehydratacji do kwasu lewulinowego, w dużym stopniu zależy od rodzaju zastosowanego substratu i przebiega odmiennie dla aldoz (np. glukozy) oraz ketoz (np. fruktozy). Dla pentoz badanych w niniejszej pracy mechanizmy reakcji są do siebie zbliżone, jednak ksyloza oraz arabinoza różnią się reaktywnością, co wpływa na zróżnicowany odzysk furfuralu. W literaturze wskazuje się, że obecność różnych monosacharydów w strumieniu substratów może znacząco zaburzać mechanizmy reakcji dehydratacji, sprzyjając powstawaniu reakcji ubocznych, które nie zachodzą przy wykorzystaniu jednego, czystego monosacharydu

jako surowca [212]. Zastosowane kaskadowego podejścia do wydzielania sacharydów z wytlóków jabłkowych umożliwiło częściowe rozdzielanie sacharydów rozpuszczalnych w wodzie (głównie fruktozy oraz pektyn) od sacharydów powstających w wyniku rozkładu hemicelulozy. Niemniej jednak, całkowite wyizolowanie i rozdzielanie poszczególnych monosacharydów z biomasy nie jest możliwe, a produkty ciekłe otrzymywane w procesie ich konwersji stanowią złożoną mieszaninę różnych sacharydów oraz innych związków powstałych w wyniku rozkładu materii organicznej bądź jej przejścia do fazy wodnej. Podczas hydrotermicznej konwersji monosacharydów do wartościowych związków platformowych (5-HMF, furfuralu oraz kwasu lewulinowego) istotnym zanieczyszczeniem ograniczającym wydajność pożądaných produktów są białka, a w szczególności produkty ich hydrolizy – aminokwasy. Badania innych autorów [104], [219] wskazują, że w układach zawierających zarówno sacharydy, jak i aminokwasy, degradacja monosacharydów do produktów ubocznych przebiegała szybciej niż w przypadku czystych związków, co wynika z zachodzenia reakcji Maillarda. Jednocześnie zaobserwowano obniżenie wydajności powstawania pożądaných produktów dehydratacji, takich jak furfural i 5-HMF, przy uwzględnieniu całkowitej konwersji sacharydów. Ponadto stwierdzono wyższą reaktywność pentoz w reakcjach Maillarda w porównaniu z heksozami [104]. Świątek i in. [120] w swoim badaniu dotyczącym otrzymywania 5-HMF ze strumienia sacharydów pozyskanych z hydrolizy cykorii również odnotowali niższe wydajności 5-HMF w porównaniu z roztworem czystej fruktozy, wskazując na obecność innych sacharydów (heksoz o słabszej reaktywności) oraz zanieczyszczeniu substratu innymi związkami organicznymi jako potencjalne przyczyny tego zjawiska [120].

W związku z powyższym podjęto decyzję o zbadaniu hydrotermicznej konwersji strumieni sacharydów, pozyskanych w wyniku sekwencyjnego przetwarzania wytlóków jabłkowych, w temperaturze 200°C prowadząc proces w zakresie od 0 do 90 minut. Parametry te zostały przyjęte jako kompromis pomiędzy optymalnymi warunkami dla reakcji dehydratacji wszystkich monosacharydów, a koniecznością ograniczenia reakcji wtórnych oraz minimalizacją bezwładności cieplnej układu, mogącej prowadzić do przedwczesnego zachodzenia reakcji przed osiągnięciem zadanej temperatury reaktora. Inni autorzy prowadzili swoje badania nad hydrotermiczną konwersją sacharydów wydzielonych z biomasy w zbliżonych warunkach temperaturowych (200–210°C) [120]. Ze względu na złożony skład rzeczywistych roztworów reakcyjnych, obejmujący obecność wielu różnych sacharydów oraz obecność potencjalnych inhibitorów dehydratacji w postaci zanieczyszczeń organicznych (np. protein), nie zdecydowano się na opracowanie modelu kinetycznego ani próbę obliczenia parametrów kinetycznych dla tych układów. Obecność licznych związków chemicznych może bowiem prowadzić do nakładania się wielu równoległych i następczych reakcji, co znacząco utrudnia jednoznaczną interpretację wyników oraz kalibrację modeli matematycznych.

Skład (C_i) produktów ciekłych pozyskanych na drodze sekwencyjnego przetwarzania wytlóków jabłkowych przedstawiono na rysunku 5.23. Ekstrakt charakteryzował się wysoką zawartością sacharydów ($79,0 \pm 0,3\%$ wag.) oraz jednocześnie niższym udziałem innych składników przechodzących do fazy ciekłej z surowca niż hydrolizat. W przypadku hydrolizatu udział sacharydów był nieco niższy i wynosił $67,0 \pm 0,8\%$ wag., a wśród pozostałych związków

zidentyfikowano m.in. produkty rozkładu sacharydów, takie jak kwas octowy ($6,4 \pm 0,8\%$ wag.) oraz 5-HMF ($2,2 \pm 0,1\%$ wag.). Warto zaznaczyć, że zgodnie z wcześniejszymi analizami, do ekstraktu przeniesiono około $12,0\%$ wag. pierwotnej masy białek (względem ich zawartości w surowcu), natomiast dla hydrolizatu aż $40,4\%$ wag., w przeliczeniu na zawartość białka w materiale wyjściowym. Ze względu na stosunkowo niską temperaturę procesu ekstrakcji (70°C), można przypuszczać, że większość białek w ekstrakcie pozostaje w swojej natywnej formie. Natomiast dla hydrolizatu, uzyskiwanego w wyniku hydrotermicznej hydrolizy prowadzonej w temperaturze 150°C , zachodzi częściowy rozkład białek, co skutkuje obecnością wolnych aminokwasów oraz krótkich peptydów.

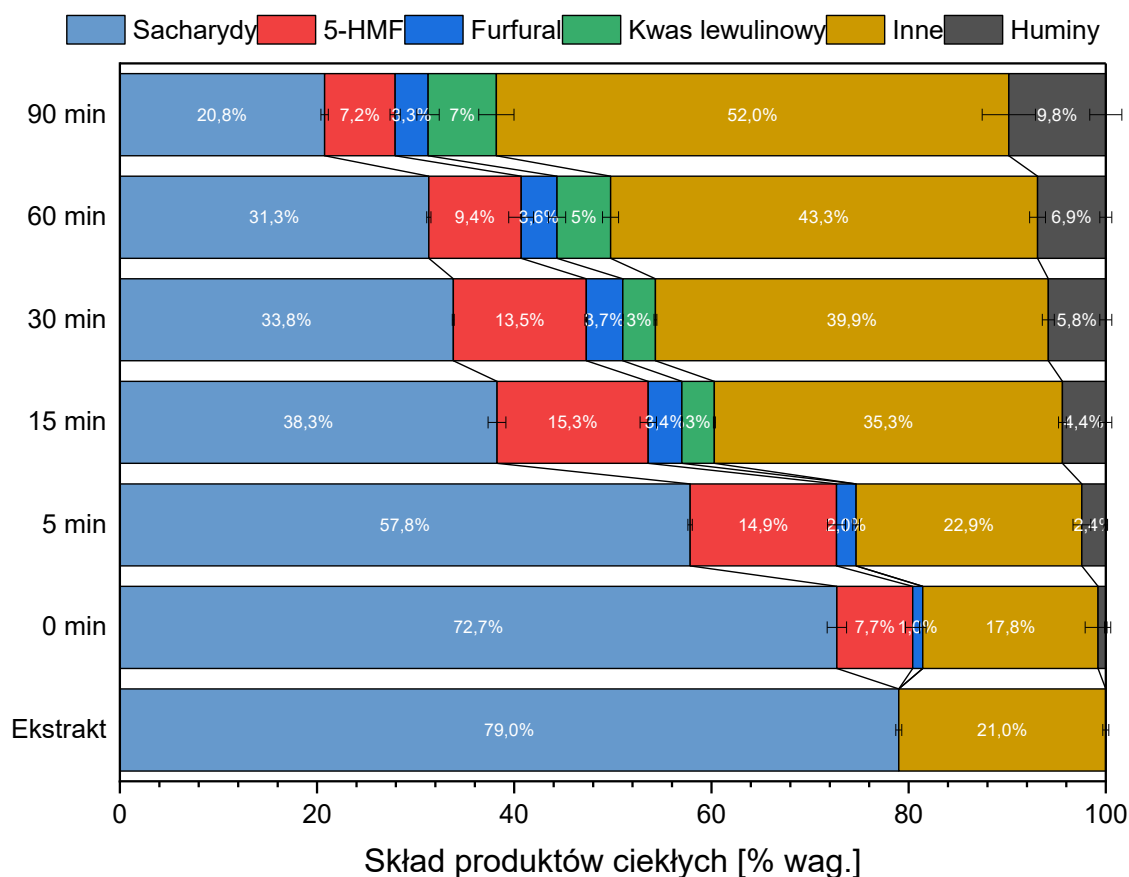


Rys. 5.23. Skład (C_i) produktów ciekłych (ekstraktu oraz hydrolizatu) pozyskanych na drodze sekwencyjnego procesu konwersji wyłoków jabłkowych

Chociaż w niniejszej pracy doktorskiej fruktoza i ksyloza zostały oznaczone łącznie jako suma ich stężeń, wyniki innych autorów sugerują, że spośród tych dwóch monosacharydów to fruktoza stanowi główny składnik ekstraktu [19], [46], [50]. W przypadku hydrolizatu określenie dominującego składnika (spośród mieszaniny fruktozy i ksylozy) jest znacznie trudniejsze. Głównym źródłem sacharydów obecnych w hydrolizacie jest hemiceluloza oraz inne sacharydy złożone wchodzące w skład wyłoków jabłkowych, które ulegają hydrolizie. Pomimo, że fruktoza nie jest typowym składnikiem hemicelulozy wyłoki jabłkowe mogą w swojej strukturze posiadać również fruktooligosacharydy, które podczas hydrolizy rozkładają się do fruktozy.

Niemniej jednak udział fruktozy w hydrolizacie z pewnością będzie istotnie niższy niż w ekstrakcie.

Na rysunku 5.24 przedstawiono zmiany w składzie (C_i) produktów ciekłych pozyskanych na drodze hydrotermicznej konwersji ekstraktu. Jednocześnie zarówno dla ekstraktu, jak i dla hydrolizatu, obliczono uzysk otrzymanych produktów (U_i) odnosząc go do MSWJ, wykorzystanych jako pierwotny surowiec w ich sekwencyjnym przetwarzaniu.

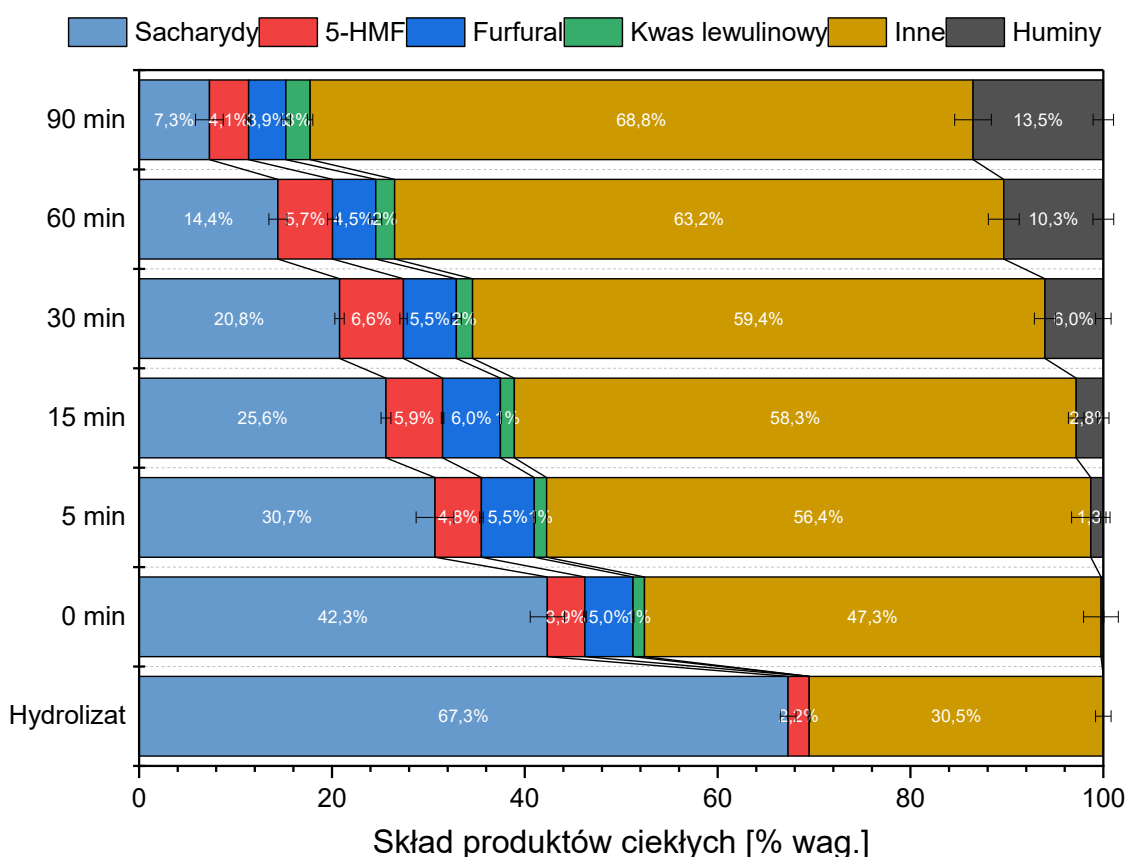


Rys. 5.24. Zmiany składu ekstraktu w czasie (0–90 minut) podczas hydrotermicznej konwersji w temperaturze 200°C

Najwyższą zawartość 5-HMF w składzie ekstraktu odnotowano po 15 minutach procesu hydrotermicznej konwersji i wynosiła ona $15,3 \pm 0,8\%$ wag. względem masy wszystkich produktów w fazie ciekłej. W przeliczeniu na MSWJ stanowiło to udział na poziomie $6,1 \pm 0,3\%$ wag. 5-HMF. Z kolei najwyższą zawartość furfuralu w ekstrakcie wynoszącą $3,7 \pm 0,3\%$ wag. odnotowano po 30 minutach procesu, co odpowiadało $1,3 \pm 0,1\%$ wag. względem MSWJ. Wydłużanie czasu hydrotermicznej konwersji ekstraktu skutkowało spadkiem zawartości 5-HMF oraz furfuralu w fazie ciekłej na korzyść produktów ubocznych, w tym kwasu lewulinowego. Po 90 minutach procesu w składzie ekstraktu zidentyfikowano $6,9 \pm 1,8\%$ wag. kwasu lewulinowego, co odpowiadało jego ilości względem MSWJ na poziomie $2,8 \pm 0,7\%$ wag. W badanym zakresie czasu reakcji nie zaobserwowano spadku zawartości kwasu lewulinowego, co sugeruje jego względną trwałość w warunkach prowadzenia procesu. Po 90 minutach procesu od fazy ciekłej oddzielono również $9,8 \pm 1,6\%$ wag. stałej pozostałości względem masy

wszystkich związków obecnych ekstrakcie, co odpowiadało uzyskowi $3,9 \pm 0,7\%$ wag. względem MSWJ. W tym samym czasie w fazie ciekłej nadal obecne było około $20,8 \pm 0,4\%$ wag. sacharydów, co wskazuje, że nie doszło do ich pełnej konwersji. Zaobserwowano ponadto, że wraz z wydłużaniem czasu procesu hydrotermicznej konwersji rośnie wartość odchyłeń standardowych oznaczanych związków, co może świadczyć o nasilaniu się reakcji wtórnych (np. repolimeryzacji). Jest to zjawisko zgodne z obserwacjami prowadzonymi dla modelowych związków, gdzie wydłużony czas reakcji sprzyjał degradacji pośrednich produktów i powstawaniu wtórnych produktów, w tym nierozpuszczalnych pozostałości stałych. Te reakcje są zazwyczaj wieloetapowe i trudne do przewidzenia, co zwiększa rozrzut wyników między powtórzeniami.

Na rysunku 5.25 przedstawiono zmiany w składzie (C_i) produktów ciekłych otrzymanych w wyniku hydrotermicznej konwersji hydrolizatu.



Rys. 5.25. Zmiany składu hydrolizatu w czasie (0–90 minut) podczas hydrotermicznej konwersji w temperaturze 200°C

Najwyższy udział 5-HMF w fazie ciekłej odnotowano po 30 minutach procesu i wynosił on $6,6 \pm 0,1\%$ wag., co odpowiadało uzyskowi na poziomie $1,3 \pm 0,1\%$ wag. względem MSWJ. Maksymalną zawartość furfuralu w produktach ciekłych stwierdzono po 15 minutach reakcji, wynosiła ona $6,0 \pm 0,1\%$ wag., co przekładało się na wydajność $1,2 \pm 0,1\%$ wag. w odniesieniu do suchego surowca. W przypadku kwasu lewulinowego odnotowano stały wzrost jego zawartości w trakcie trwania reakcji. Po 90 minutach kwas lewulinowy stanowił $2,5 \pm 0,3\%$ wag. produktów w fazie ciekłej, co odpowiadało uzyskowi $0,5 \pm 0,1\%$ wag. względem MSWJ. Podczas

hydrotermicznej konwersji sacharydów zawartych w hydrolizacie powstają stałe pozostałości (huminy), które po 90 minutach procesu stanowiły $13,5 \pm 1,0\%$ wag. początkowej masy związków w hydrolizacie, co odpowiadało wartości $2,7 \pm 0,2\%$ wag. względem suchego surowca. Po 90 minutach procesu w fazie ciekłej wykryto także $7,3 \pm 1,5\%$ wag. sacharydów. Podobnie jak dla ekstraktu, wraz ze wzrostem czasu konwersji hydrolizatu odnotowano zwiększoną zmienność (wyższe wartości odchyień standardowych) wyników, szczególnie w zakresie zawartości stałych pozostałości.

Różnice w wyjściowym składzie ekstraktu i hydrolizatu wywierają istotny wpływ na przebieg procesu hydrotermicznej konwersji sacharydów oraz na wydajność produktów docelowych, takich jak 5-HMF, furfural i kwas lewulinowy. W zaproponowanych warunkach reakcji (200°C) konwersja zarówno ekstraktu, jak i hydrolizatu sprzyjała powstawaniu związków furanowych w większym stopniu niż kwasu lewulinowego. Wydaje się, że dla surowców rzeczywistych, zawierających zanieczyszczenia w postaci białek oraz innych związków organicznych pochodzących z biomasy, 5-HMF wykazuje większą podatność na reakcje wtórne (np. kondensację z białkami lub formowanie humin) niż na dalszą rehydratację do kwasu lewulinowego. Zjawisko to może obniżać jego stężenie w fazie ciekłej w porównaniu z układami modelowymi (rozdział 5.5.1). Warto również zauważyć, że produkty ciekłe z konwersji wycieków jabłkowych zawierają pentozy, pochodzące odpowiednio z rozkładu rozpuszczalnych w wodzie oligosacharydów i pektyn w ekstrakcie oraz z degradacji hemicelulozy w hydrolizacie. W badanych warunkach reakcji, bez odpowiednich katalizatorów, pentozy nie ulegają skutecznej konwersji do kwasu lewulinowego [220], [221]. W związku z powyższym, w celu zwiększenia wydajności kwasu lewulinowego ze strumieni sacharydowych pozyskanych z wycieków jabłkowych (zarówno z ekstraktu, jak i hydrolizatu), wskazane byłoby przeprowadzenie dalszych badań z wykorzystaniem odpowiednich katalizatorów oraz warunków procesowych [143]. Podsumowując, zastosowanie zaproponowanego w niniejszej pracy procesu sprzyja efektywnemu otrzymywaniu związków furanowych, takich jak 5-hydroksymetylofurfural (5-HMF) oraz furfural.

Jak pokazano wcześniej, ekstrakt pochodzący z wycieków jabłkowych jest bogaty w fruktozę, co czyni go potencjalnym surowcem do produkcji 5-HMF. Wśród pozostałych sacharydów zidentyfikowanych w ekstrakcie dominują glukoza ($14,5 \pm 0,1\%$ wag.) oraz sacharoza ($6,3 \pm 0,1\%$ wag.), które również mogą pełnić rolę substratów w reakcji prowadzącej do powstania 5-HMF, choć z mniejszą efektywnością [101]. Wśród innych produktów konwersji ekstraktu identyfikuje się również furfural, który powstaje z sacharydów zakwalifikowanych do grupy „inne sacharydy”. Do tej grupy należy zaliczyć pektyny oraz oligosacharydy w szczególności ksylooligosacharydy i arabinooligosacharydy [50], [59], [65]. W wyniku ich hydrolizy zachodzącej w początkowych etapach procesu hydrotermicznej konwersji powstają pentozy, które w kolejnych etapach przekształcają się w furfural, jednak ich zawartość jest dużo niższa niż fruktozy oraz innych heksoz stanowiących surowiec dla 5-HMF. Po 90 minutach konwersji ekstraktu w jego składzie nadal obecne są sacharydy. W przeciwieństwie do hydrolizatu, w którym złożone sacharydy ulegają niemal całkowitej hydrolizie, w ekstrakcie mogą występować sacharydy o względnie wysokim stopniu polimeryzacji, dla których

zaproponowane warunki reakcji mogą być niewystarczające do pełnej hydrolizy. Możliwa jest również obecność struktur złożonych zawierających łańcuchy polisacharydowe, takich jak np. arabinogalaktanoproteiny, które mogą wykazywać wyższą stabilność termiczną i jednocześnie być klasyfikowane jako sacharydy w oznaczaniu ich metodą fenol - kwas siarkowy [222], [223].

Podczas konwersji hydrolizatu, po 15 minutach procesu, odnotowuje się porównywalne zawartości 5-HMF ($5,9 \pm 0,1\%$ wag.) i furfuralu ($6,0 \pm 0,1\%$ wag.) w składzie produktów ciekłych. Sacharydy obecne w hydrolizacie pochodzą z hydrolizy sacharydów złożonych, głównie hemiceluloz. Struktura hemiceluloz jest złożona. Składają się one z różnych rodzajów pentoz, heksoz oraz innych składników [224]. W związku z tym, w przeciwieństwie do ekstraktu, można się spodziewać, że stosunek heksoz do pentoz będzie zbliżony, a wśród monosacharydów nie będzie dominować reaktywna fruktoza, co znajduje odzwierciedlenie w porównywalnych ilościach produktów tj. 5-HMF i furfuralu. Pomimo wyższego stopnia konwersji sacharydów niż w przypadku ekstraktu, ilość pożądaných produktów (związków furanowych, w szczególności 5-HMF) jest niższa. Prawdopodobnie wynika to z niższej zawartości reaktywnej fruktozy. Istotny wpływ może mieć również wysoka zawartość aminokwasów i pentoz w hydrolizacie. Jak wcześniej wskazano, aminokwasy stanowią główne zanieczyszczenie, które ogranicza formowanie związków furanowych, natomiast pentozy wykazują znacznie większą aktywność w reakcjach Maillarda niż heksozy. Ponadto, w hydrolizacie białka zostały już wstępnie zhydrolizowane do aminokwasów, które mogą bezpośrednio brać udział w reakcjach Maillarda już od początku trwania procesu hydrotermicznej konwersji. Potwierdzeniem intensywnego przebiegu reakcji ubocznych jest większa ilość stałych pozostałości (humin) wydzielonych z fazy ciekłej dla hydrolizatu ($13,5 \pm 1,0\%$ wag.) w porównaniu do ekstraktu ($9,8 \pm 1,6\%$ wag.) po 90 minutach procesu. Warto również zaznaczyć, że masa związków rozpuszczonych w wodzie wynosi około 40% masy początkowej surowca w ekstrakcie oraz około 20% w hydrolizacie, co wskazuje na znacznie większą ilość sacharydów w ekstrakcie.

Dla modelowych roztworów fruktozy, maksymalna wydajność 5-HMF (w temperaturze procesu 200°C) została osiągnięta już po 5 minutach prowadzenia reakcji, natomiast dla glukozy po około 30 minutach. W przypadku furfuralu wytwarzanego z roztworu czystej arabinozy oraz ksylozy, optymalny czas wyniósł również około 30 minut. Tymczasem dla bardziej złożonych matryc, takich jak ekstrakty i hydrolizaty sacharydowe, czasy prowadzenia procesu dla pozyskania maksymalnych stężeń związków furanowych różniły się od tych dla roztworów modelowych. Najwyższe stężenie 5-HMF z ekstraktu otrzymano po 15 minutach, natomiast z hydrolizatu po 30 minutach. Z kolei dla furfuralu, najwyższy uzysk z hydrolizatu osiągnięto po 15 minutach, a z ekstraktu po 30 minutach. Różnice w optymalnych czasach reakcji pomiędzy roztworami modelowymi, a rzeczywistymi matrycami wynikają z kilku istotnych czynników. Przede wszystkim, rzeczywiste roztwory zawierają część sacharydów w formie złożonej, głównie jako oligosacharydy, które wymagają wcześniejszej hydrolizy do form monomerycznych, zanim będą mogły ulec konwersji do związków furanowych. Źródło pentoz dla furfuralu w ekstrakcie jest w postaci pektyn oraz oligosacharydów, natomiast w hydrolizacie występują oligosacharydy zawierające zarówno heksozy oraz pentozy pochodzące z niecałkowitej hydrolizy hemicelulozy. Drugim istotnym czynnikiem jest obecność innych

składników biomasy, takich jak białka, czy związki mineralne, które mogą działać jako inhibitory reakcji lub modyfikatory szlaków reakcyjnych. Ich wpływ może prowadzić do zmiany kinetyki reakcji prowadzących do powstania 5-HMF i furfuralu [120], [225], [226].

W tabeli 5.9 porównano skład elementarny stałej pozostałości (humin) po procesie hydrotermicznej konwersji ekstraktu oraz hydrolizatu pozyskanych po 90 minutach prowadzenia procesu.

Tabela 5.9. Skład elementarny stałych pozostałości (humin) po procesie hydrotermicznej konwersji ekstraktu oraz hydrolizatu (200°C, 90 min).

Huminy	C ^d [% wag.]	H ^d [% wag.]	O ^d [% wag.]	N ^d [% wag.]	Wzór sumaryczny
Ekstrakt	67,8 ± 0,4	4,4 ± 0,1	25,7 ± 0,8	2,1 ± 0,2	C ₆ H _{4,7} O _{1,7} N _{0,1}
Hydrolizat	72,3 ± 0,6	4,6 ± 0,1	18,9 ± 0,9	4,2 ± 0,3	C ₆ H _{4,6} O _{1,2} N _{0,3}

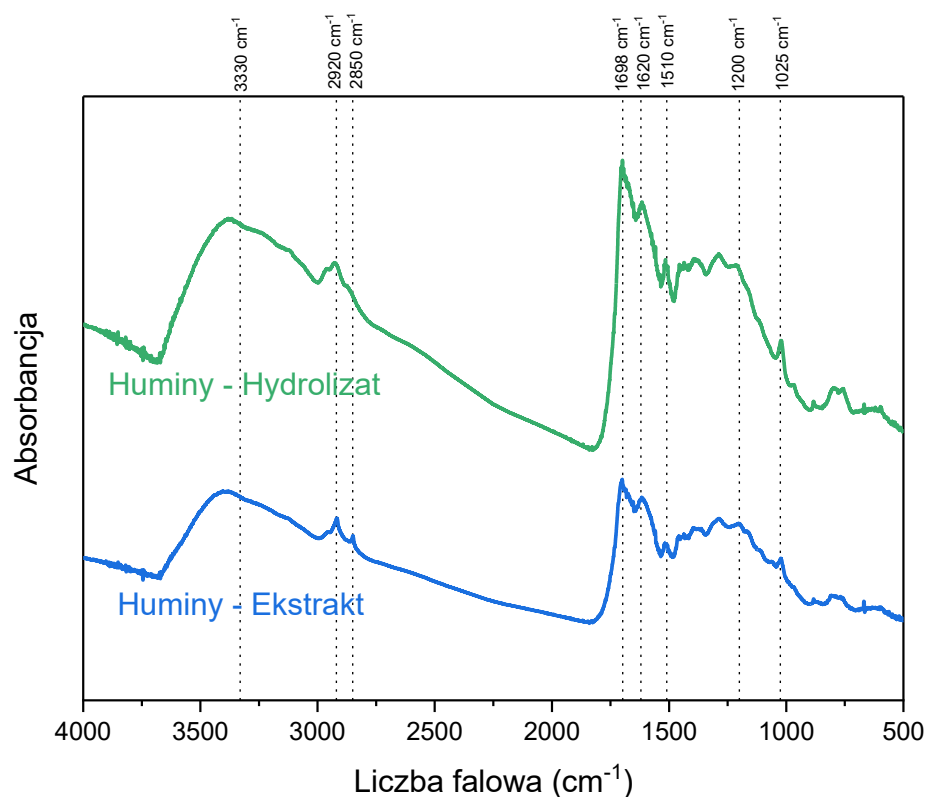
^d - Oznaczone w przeliczeniu na suchą masę.

Obecność humin jest szczególnie niepożądana ponieważ mogą powodować dezaktywację katalizatorów heterogenicznych, utrudniając ciągłą pracę instalacji oraz powodując niekontrolowaną utratę węgla podczas konwersji biomasy [227]. Huminy stanowią również ograniczenie w rozwijaniu technologii produkcji 5-HMF oraz furfuralu, gdyż drastycznie obniżają ich selektywność w dehydratacji sacharydów. Inni badacze [228] wskazują, że od 10 do nawet 50% wag. początkowego surowca poddanemu procesowi dehydratacji przekształca się w huminy. Jung i in. [163] wskazują uśredniony wzór sumaryczny humin powstałych z fruktozy jako C₆H₄O₂. Dalsze wydłużanie procesu konwersji sacharydów zwiększa zawartość węgla w strukturze humin na drodze ich dekarboksylacji, co prowadzi do otrzymania stałej pozostałości o wzorze C_{5,67}H₄O_{1,33}. Według danych literaturowych skład pierwiastkowy humin pochodzących z dehydratacji sacharydów katalizowanej kwasem zazwyczaj wynosi 55-65% węgla, 4-5% wodoru oraz 30-40% tlenu, tym samym wskazuje się, że huminy pochodzące z repolimeryzacji 5-HMF zawierają niższą zawartość węgla niż pochodzące z bezpośredniej karbonizacji sacharydów [229]. W konwersji strumieni sacharydów pozyskanych z wyłoków jabłkowych obserwuje się większą ilość otrzymanych humin niż w przypadku przetwarzania roztworów modelowych sacharydów. Paul Körner [219] wskazuje, że w tworzeniu stałych pozostałości z mieszanin wielu związków organicznych (takich jak ekstrakty i hydrolizaty) dużą rolę odgrywa reakcja Maillarda. W tym procesie aminokwasy lub produkty ich rozkładu łączą się z sacharydami albo z produktami ich degradacji. Prowadzi to do powstania nierozpuszczalnych, azotowych polimerów zwanych melanoidynami [219].

Huminy wyodrębnione z ciekłych produktów po 90 minutach hydrotermicznej konwersji ekstraktu i hydrolizatu (200°C) charakteryzują się uśrednionym wzorem sumarycznym: C₆H_{4,7}O_{1,7}N_{0,1} dla ekstraktu oraz C₆H_{4,6}O_{1,2}N_{0,3} dla hydrolizatu. Wartości te są zbliżone do składu elementarnego humin otrzymywanych przez innych autorów z roztworów sacharydów. Jednocześnie obecność azotu w ich składzie wskazuje na udział aminokwasów w procesie formowania stałych pozostałości. Huminy pozyskane z hydrolizatu wykazują wyższą zawartość zarówno węgla, jak i azotu, co można wiązać z większą ilością aminokwasów obecnych w tym

materiale wyjściowym. Dodatkowo, wolne pentozy (których więcej jest w hydrolizacie) są bardziej reaktywne w reakcjach Maillarda niż heksozy, co sprzyja intensyfikacji powstawania nierozpuszczalnych produktów kondensacji. W ekstrakcie pentozy muszą zostać najpierw uwolnione z oligosacharydów, dlatego ich udział w formowaniu humin może być bardziej ograniczony, zwłaszcza we wczesnych etapach reakcji. Wyższa zawartość wolnych pentozy w hydrolizacie sprzyja natomiast intensywniejszemu wytwarzaniu furfuralu, który zawiera 62,5% węgla w cząsteczce, w porównaniu z 5-hydroksymetylofurfurałem (5-HMF), zawierającym 57,1% węgla. Większy udział pochodnych furfuralu w strukturze humin powstających w procesie konwersji hydrolizatu może dodatkowo przyczyniać się do ich podwyższonej zawartości węgla.

Na rysunku 5.26 przedstawiono widma FT-IR pozostałości wydzielonej z hydrolizatu oraz pozostałości z ekstraktu dla analizy porównawczej ich składu.



Rys. 5.26. Widma FT-IR stałych pozostałości (humin) po procesie hydrotermicznej konwersji ekstraktu oraz hydrolizatu (200°C, 90 min)

Szerokie pasmo w okolicach 3330 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym wiązań hydroksylowych (O–H) oraz grup aminowych (N–H). Jego wyraźniejsza intensywność w huminach pochodzących z hydrolizatu sugeruje większy udział ugrupowań N–H, prawdopodobnie pochodzących z aminokwasów wbudowanych w strukturę polimerową [230]. Pasma w zakresie 2850–2920 cm^{-1} odpowiadają drganiom rozciągającym wiązań C–H w łańcuchach alifatycznych [231]. Ich obecność w obu widmach wskazuje na obecność fragmentów alifatycznych w strukturze humin, takich jak mostki metylenowe lub ugrupowania

metrylowe przy pierścieniach aromatycznych. Pasma w rejonie 1698 cm^{-1} wynika z drgań rozciągających grup karbonylowych ($\text{C}=\text{O}$), które mogą pochodzić od różnych związków karbonylowych, m.in. aldehydów i ketonów typowych dla produktów odwodnienia sacharydów, takich jak 5-HMF czy furfural. Pasma około 1620 cm^{-1} jest charakterystyczne dla drgań wiązań $\text{C}=\text{C}$ w układach aromatycznych lub w strukturach zawierających sprzężone wiązania podwójne. W przypadku humin przypisuje się je głównie szkieletowi aromatycznemu furanu [232]. Pasma dla wartości liczby falowej około 1510 cm^{-1} stanowi charakterystyczny sygnał drgań szkieletu aromatycznego humin. W literaturze wskazuje się, że pasmo w rejonie 1515 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym występujących w podwójnych wiązaniach $\text{C}=\text{C}$ obecnych w pierścieniach furanu, co również potwierdza furanową budowę sieci polimerowej humin [232]. Pasma w okolicy 1200 cm^{-1} związane są z drganiami rozciągającymi wiązań $\text{C}-\text{O}$, które mogą pochodzić z mostków eterowych, grup hydroksylowych przy pierścieniach aromatycznych furanu lub z łańcuchów monosacharydów [232]. Pasma około 1025 cm^{-1} jest typowe dla drgań rozciągających wiązań $\text{C}-\text{O}$ oraz $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ w strukturach sacharydowych.

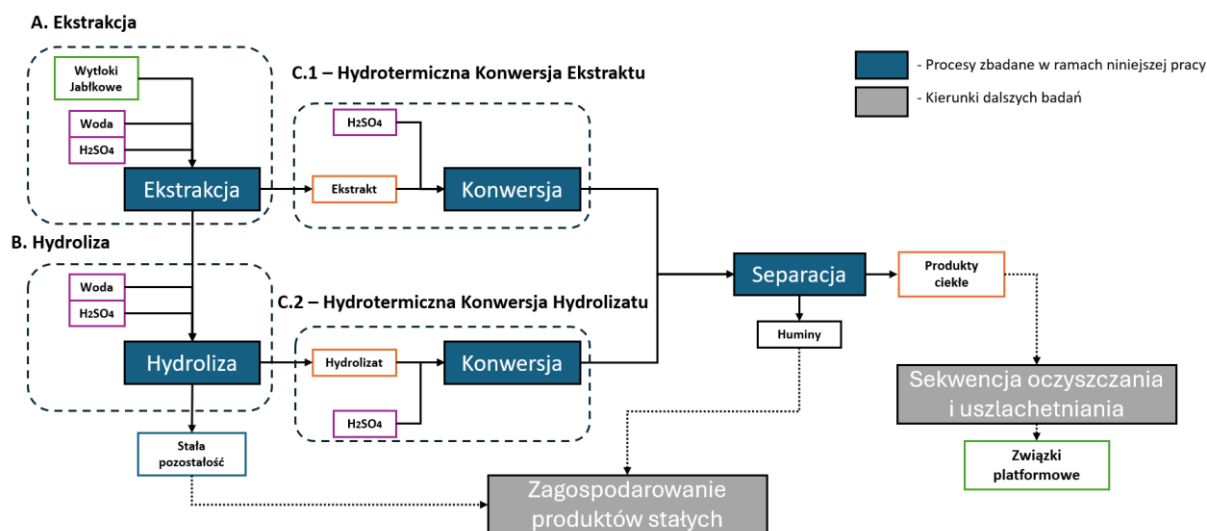
Analiza powyższych widm potwierdziła relatywną złożoność struktur pozostałościowych po procesie hydrotermicznej konwersji, gdzie zidentyfikowano zarówno ugrupowania pochodzące od związków furanowych, łańcuchów sacharydowych jak również grup pochodzących z degradacji i repolimeryzacji aminokwasów. Potwierdza to złożoność ścieżki formowania stałej pozostałości na drodze hydrotermicznej konwersji sacharydów pozyskanych bezpośrednio z biomasy odpadowej. Analiza porównawcza widm FT-IR wskazuje na istotne różnice w strukturze chemicznej humin otrzymanych z ekstraktu oraz z hydrolizatu. Huminy pochodzące z hydrolizatu wykazują wyższą zawartość ugrupowań azotowych, co potwierdzają silniejsze pasma charakterystyczne dla obecności grup aminowych i peptydowych (np. poszerzone pasmo w rejonie 3330 cm^{-1}). Wyniki te sugerują, że zastosowanie sekwencyjnego przetwarzania wycieków jabłkowych może pełnić rolę naturalnego rozdzielania strumieni sacharydowych, umożliwiając pozyskanie ekstraktu o ograniczonej zawartości aminokwasów i zwiększonej zawartości fruktozy, a tym samym bardziej odpowiedniego do produkcji 5-HMF.

5.6. Potencjał i integracja procesu konwersji wycieków jabłkowych do prekursorów biopaliw i biochemikaliów

Jak wykazano w poprzednich rozdziałach, odpowiedni dobór parametrów kaskadowego procesu konwersji wycieków jabłkowych umożliwia efektywne wydzielenie sacharydów do fazy ciekłej. Następnie, konwersja produktów ciekłych pozwala na kontrolowaną dehydratację, prowadzącą do otrzymania furfuralu oraz 5-HMF, przy jednoczesnym ograniczeniu strat sacharydów na drodze wtórnych reakcji zachodzących pomiędzy fazą ciekłą, a fazą stałą (SP_E_H). Każdy z analizowanych procesów (ekstrakcja, hydroliza oraz hydrotermiczna konwersja) posiada swoje optimum w odmiennych warunkach procesowych, szczególnie pod względem czasu i temperatury. W związku z tym, bezpośrednie otrzymywanie docelowych biochemikaliów (5-HMF oraz furfuralu) w ramach jednego etapu technologicznego (tzw. „one-

pot synthesis” z ang. „synteza w jednym naczyniu”) napotyka istotne ograniczenia i niską wydajność. W niniejszym rozdziale zaproponowano zintegrowane ujęcie całego procesu konwersji wyłtoków jabłkowych. Skoncentrowano się na analizie bilansu masowego oraz oszacowaniu zapotrzebowania energetycznego na poszczególnych etapach przetwarzania. Ponadto wskazano kierunki i potrzebę dalszych badań oraz potencjalne ryzyka związane z zaproponowanym procesem waloryzacji odpadów z przemysłu spożywczego na przykładzie wyłtoków jabłkowych.

Na rysunku 5.27 zaprezentowano schemat blokowy łączący wszystkie badane procesy w ramach niniejszej pracy doktorskiej wraz z kierunkami przyszłych badań niezbędnych do zrównoważonego zagospodarowania stałych pozostałości oraz procesu oczyszczania i uszlachetniania biochemikaliów (związków platformowych).



Rys. 5.27. Schemat zaproponowanego procesu konwersji wyłtoków jabłkowych (opracowanie własne)

Zaproponowana koncepcja procesu technologicznego opiera się na wydzieleniu z wyłtoków jabłkowych sacharydów rozpuszczalnych w wodzie w procesie ekstrakcji z wykorzystaniem zakwaszonej wody (etap A). Następnie, pozostałość stała po ekstrakcji (SP_E) kierowana jest do węzła hydrolizy (etap B), natomiast otrzymany ekstrakt poddawany jest procesowi hydrotermicznej konwersji (etap C.1). Wytworzony hydrolizat trafia do kolejnego etapu hydrotermicznej konwersji (etap C.2), natomiast stała pozostałość (SP_E_H) jest oddzielana i stanowi jeden z produktów ubocznych procesu. Kolejnym produktem ubocznym procesu hydrotermicznej konwersji są ciała stałe o strukturze węglowej (huminy). Produktami ciekłymi powstałymi w wyniku konwersji są przede wszystkim roztwory wodne związków furanowych, tj. 5-hydroksymetylofurfuralu (5-HMF) oraz furfuralu. W celu maksymalizacji wydajności produkcji 5-HMF, proces został zintegrowany tak, aby uwzględnić optymalne warunki jego pozyskania wyznaczone na etapie wcześniejszych badań opisanych w niniejszej pracy. Zastosowanie sekwencyjnego podejścia do wydzielania sacharydów z surowca umożliwia uzyskanie dwóch strumieni o zróżnicowanym składzie sacharydów, które następnie mogą być przekształcane w odmiennych warunkach procesowych, w zależności od docelowego

zapotrzebowania na biochemikalia. W każdym etapie procesu środowisko reakcyjne było zakwaszane kwasem siarkowym (VI) (H_2SO_4) do wartości pH 2. Kwas ten pełnił rolę katalizatora hydrolizy złożonych sacharydów oraz w etapie hydrotermicznej konwersji (etap C) katalizatora dehydratacji monosacharydów. W tabeli 5.10 zestawiono optymalne warunki procesowe, dobrane na podstawie badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy doktorskiej.

Tabela 5.10. Warunki procesowe uznane za optymalne i wykorzystane w opracowaniu symulacji procesu w środowisku ASPEN Plus.

Proces	A. Ekstrakcja	B. Hydroliza	C. Hydrotermiczna konwersja
Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	70	150	200
Ciśnienie [Bar]	1	20	20
Medium reakcyjne	Woda, pH 2 – H_2SO_4	Woda, pH 2 – H_2SO_4	Woda, pH 2 – H_2SO_4
pH produktu*	2,5 – 2,8	2,9 – 3,1	2,3 – 2,8

*- podane wartości pH odnoszą się do frakcji ciekłych, zmierzonych bezpośrednio po zakończeniu procesu oraz po 24 godzinach od jego zakończenia.

W przedstawionej tabeli zawarto również informacje o wartości pH otrzymywanych produktów. Odnotowany wzrost pH produktów (ekstraktu, hydrolizatu oraz frakcji ciekłych po hydrotermicznej konwersji) wynikał z naturalnego przechodzenia kwasów organicznych zawartych w biomacie do fazy ciekłej oraz powstawania w niej związków o charakterze zasadowym lub lekko kwasowym (pH 3-6). Informacje o pH mieszaniny produktów wykorzystywano również do obliczeń dozowania 95% roztworu kwasu siarkowego (VI) w ramach symulacji procesu. Ze względu na zastosowanie kwasu siarkowego (VI) w procesie oczyszczania i uszlachetniania, zasadne jest uwzględnienie również etapu neutralizacji pH. Należy jednak podkreślić, że ze względu na relatywnie niewielkie zużycie kwasu, związane z tym nakłady inwestycyjne i eksploatacyjne nie powinny stanowić istotnego obciążenia ani pod względem technologicznym, ani ekonomicznym.

Na podstawie zgromadzonych danych oraz założeń opisanych w rozdziale 4.6 (str. 82), przeprowadzono symulację procesu z wykorzystaniem środowiska ASPEN Plus. Szczegółowy schemat technologiczny opracowanego modelu przedstawiono na rysunku 5.28.

Do założeń symulacji ustalono przepływ surowca (wytłoków jabłkowych) na poziomie 1000 kg/h suchej masy (4465,3 kg/h mokrego surowca), co odpowiadało skali przetwarzania 24 ton suchego surowca na dobę (około 107 ton mokrego). Jest to zbliżona ilość wytłoków jabłkowych produkowanych podczas kampanii produkcji soków (od sierpnia do stycznia) przez większe zakłady przetwórcze w Polsce oraz Niemczech, co ustalono na bazie kontaktu z firmami dostarczającymi wytłoki do badań. Duża skala przetwarzania surowca może prowadzić do obniżenia kosztów inwestycyjnych w przeliczeniu na jednostkę przerabianego surowca. Jednak w przypadku wytłoków jabłkowych oraz innych wytłoków z produkcji soków jest to surowiec sezonowy o niskiej stabilności biochemicznej składu, który ulega rozkładowi mikrobiologicznemu, powodując jednocześnie fluktuacje w ciągłości dostaw surowca. W ramach założeń symulacji przyjęto zagęszczony wsad do procesu ekstrakcji (1:1,2 mokry surowiec do wody), co jest zbliżone do parametrów stosowanych np. w procesach przemysłowej ekstrakcji sacharydów z buraków cukrowych, gdzie typowy stosunek surowca do wody wynosi od ok. 1:1 do 1:3 [178]. Procesy hydrotermicznej hydrolizy i konwersji przedstawiono jako ciągłe, przy czym literatura wskazuje, że ich wydajność może być porównywalna z procesami wsadowymi, badanymi w niniejszej pracy [120]. Tabela 5.11 przedstawia bilans masy procesu na podstawie symulacji.

Tabela 5.11. Bilans masy procesu konwersji wytłoków jabłkowych.

Nr.	Nazwa procesu	Wejście		Wyjście	
		Strumień	Kg/h	Strumień	Kg/h
<u>A</u>	Ekstrakcja	Suche wytłoki jabłkowe	1000,0	Ekstrakt	7548,5
		Woda w surowcu	3465,3	SP_E (600,0 kg/h*)	2277,8
		Woda	5358,3		
		95% H ₂ SO ₄	2,7		
		Razem	9826,3	Razem	9826,3
<u>B</u>	Hydroliza	SP_E	2277,8	Hydrolizat	4575,2
		Woda	3723,5	SP_E_H (399,8 kg/h*)	1427,8
		95% H ₂ SO ₄	1,7		
		Razem	6003,0	Razem	6003,0
<u>C.1</u>	Konwersja ekstraktu	Ekstrakt	7548,5	5-HMF	61,2
		95% H ₂ SO ₄	3,0	Furfural	13,6
				Kwas lewulinowy	8,8
				Inne	302,9
				Woda	7147,4
				Huminy-E	17,6
		Razem	7551,5	Razem	7551,5
<u>C.2</u>	Konwersja hydrolizatu	Hydrolizat	4576,2	5-HMF	13,3
		95% H ₂ SO ₄	2,0	Furfural	10,9
				Kwas lewulinowy	3,4
				Inne	164,4
				Woda	4374,1
				Huminy-H	12,1
		Razem	4578,2	Razem	4578,2

* - Sucha masa stałej pozostałości w strumieniu

Z konwersji 1000 kg suchych wyłoków jabłkowych, przy założeniu ukierunkowania procesu na odzysk związków furanowych, możliwe jest pozyskanie około 74,5 kg 5-HMF (w tym 61,2 kg z konwersji ekstraktu) oraz 24,5 kg furfuralu (w tym 13,6 kg z konwersji ekstraktu). Jednocześnie wśród stałych produktów ubocznych pozyskuje się 399,8 kg suchej pozostałości po hydrolizie (SP_E_H) oraz 29,7 kg humin. Zidentyfikowane stężenia produktów (tj. 5-HMF oraz furfuralu) w fazie wodnej, choć relatywnie niskie, są porównywalne do danych literaturowych, w których skutecznie prowadzono separację związków furanowych z podobnych układów wodnych [233], [234], [235], [236], [237]. W związku z tym w celu efektywnego wydzielenia i zagęszczenia cennych składników, takich jak 5-HMF i furfural, można rozważyć zastosowanie metod ekstrakcji, destylacji lub adsorpcji. Choć są to techniki skuteczne, ich wdrożenie wiąże się z istotnymi kosztami, które mogą negatywnie wpłynąć na ekonomię procesu. Dlatego celowe może być poszukiwanie rozwiązań niskotemperaturowych, integracji procesów lub odzysku energii, które ograniczyłyby ich wpływ na całkowity bilans ekonomiczny.

W początkowej fazie badań nad syntezą związków furanowych z biomasy główną metodą izolacji 5-HMF i furfuralu z roztworów wodnych była destylacja próżniowa [119]. Technika ta, mimo że obniża temperaturę wrzenia w porównaniu do warunków normalnych, nadal jest niezwykle energochłonna i może powodować degradację (polimeryzację) ze względu na niestabilność związków zawartych we wsadzie w wyższych temperaturach [237], [238]. Może to stanowić etap wstępny pozwalający na oddestylowanie nadmiaru rozpuszczalnika (wody). Obecnie szczególnie obiecującymi i coraz częściej stosowanymi metodami wydzielania 5-HMF oraz furfuralu są ekstrakcja i adsorpcja [233], [238], [239]. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi, do najczęściej stosowanych rozpuszczalników w ekstrakcji 5-HMF oraz furfuralu należą związki organiczne, takie jak butanol, alkohole niskocząsteczkowe (metanol, etanol), rozpuszczalniki głęboko eutektyczne, a także bardziej hydrofobowe rozpuszczalniki organiczne, jak toluen i metyloizobutyloketon [239], [240], [241], [242], [243]. Choć rozpuszczalniki organiczne skutecznie wydzielają 5-HMF z fazy wodnej, ich stosowanie wiąże się z pozostawieniem tzw. śladu organicznego. Oznacza to konieczność wdrożenia dodatkowych etapów oczyszczania produktu z pozostałości rozpuszczalnika. To z kolei zwiększa koszty operacyjne, a także wnosi dodatkowe zagrożenia związane z zanieczyszczeniem środowiska naturalnego czy zagrożeniami bezpieczeństwa dla operatorów wynikające z wysokiej toksyczności. Z tego względu coraz większe zainteresowanie budzą głębokie eutektyczne rozpuszczalniki, które są zazwyczaj mniej toksyczne, biodegradowalne i bardziej zgodne z zasadami zielonej chemii [239]. To powoduje, że ich stosowanie można uznać powszechnie za bardzo zrównoważone i akceptowalne społecznie.

Innym podejściem w procesach separacji 5-HMF i furfuralu jest adsorpcja. Oferuje ona dużą selektywność i możliwość regeneracji adsorbentu. Ponadto metoda ta może być bardziej skuteczna przy względnie niskich stężeniach 5-HMF i furfuralu w roztworze. Szczególnie obiecujące są nowoczesne materiały, takie jak żywice hiper-sieciowane i struktury zeolitowo-imidazolatowe, które można dostosowywać pod kątem rozmiarów porów i funkcjonalności powierzchni [237]. Dla wdrożeń przemysłowych istotne staje się połączenie procesów np. wstępna ekstrakcja, a następnie adsorpcja, lub wykorzystanie żywic

impregnujących rozpuszczalnik, co pozwala łączyć zalety obu technologii. W procesach adsorpcyjnych furfuralu i 5-HMF szeroko stosowane są także adsorbenty węglowe, w tym klasyczny węgiel aktywny oraz karbonizat wytworzony z biomasy [244]. Materiały te mogą być wytwarzane z biomasy lignocelulozowej, co czyni je tanim i zrównoważonym rozwiązaniem w technologiach separacji. Problem doboru odpowiedniej metody oczyszczania wytworzonych platform chemicznych stanowi istotny etap w kontekście ich potencjalnego zastosowania i może stać się przedmiotem pogłębionych badań autora na kolejnych etapach ścieżki naukowej. Biorafinerie wymagają metod separacji, które są ekonomicznie opłacalne w małej skali i niewymagające użycia toksycznych chemikaliów, co stanowi jedno z kluczowych wyzwań w rozwoju procesów biorafinacji biomasy do wartościowych bioproduktów. W celu uniknięcia degradacji związków furanowych procesy hydrotermiczne przeprowadza się w warunkach dużego rozcieńczenia, co stwarza konieczność opracowania efektywnych metod ich separacji przy niskich stężeniach.

Wśród produktów ubocznych procesów przetwarzania biomasy należy wyróżnić:

- (1) stałe pozostałości po procesie hydrolizy;
- (2) huminy powstające na etapie hydrotermicznej konwersji.

Stała pozostałość po hydrolizie (SP_E_H) zawiera około 41,3% wag. celulozy oraz 28,0% wag. ligniny w suchej masie, co czyni ją wartościowym surowcem do dalszych procesów biorafineryjnych. Hydroliza hydrotermiczna może pełnić rolę obróbki wstępnej, umożliwiając rozkład struktury biomasy, dzięki czemu możliwa jest dalsza hydroliza enzymatyczna stałej pozostałości. Enzymatyczna hydroliza pozwala na pozyskanie sacharydów z celulozy, natomiast ligninę można wydzielić i wykorzystać jako substrat do syntezy związków fenolowych [245], [246]. Alternatywnie, stałą pozostałość można wykorzystać do produkcji karbonizatów, które to po odpowiedniej aktywacji mogą pełnić funkcję adsorbentów w procesach odzyskiwania związków platformowych, takich jak 5-hydroksymetylofurfural (5-HMF) i furfural. Warto jednak zaznaczyć, że materiały węglowe tego typu znajdują również szersze zastosowanie, m.in. jako nośniki katalizatorów czy materiały elektroaktywne w urządzeniach magazynujących energię [247]. Huminy, jako produkty uboczne procesów hydrotermicznej konwersji, charakteryzujące się aromatyczną strukturą węglową i obecnością licznych grup funkcyjnych (takich jak hydroksylowe i karbonylowe), znajdują coraz szersze zastosowanie w kontekście gospodarki obiegu zamkniętego. Mogą być wykorzystywane jako surowiec do produkcji materiałów węglowych o wysokiej porowatości, które po odpowiedniej aktywacji termicznej lub chemicznej wykazują zdolność do adsorpcji związków platformowych, takich jak furfural czy 5-hydroksymetylofurfural. Huminy są również efektywnie przekształcane w porowate materiały elektroaktywne, znajdujące zastosowanie jako komponenty katod w bateriach litowo-tlenowych (Li-O₂), gdzie ich struktura umożliwia skuteczny transport jonów i elektronów. Ponadto, dzięki wysokiej reaktywności chemicznej, stanowią one obiecującą bazę do wytwarzania biożywic, wykorzystywanych w kompozytach i materiałach izolacyjnych. Huminy mogą również pełnić rolę nośników katalitycznych (po procesach karbonizacji) w reakcjach

termokatalitycznych, a ich stabilna, wielkocząsteczkowa struktura pozwala na wykorzystanie ich w produkcji trwałych materiałów konstrukcyjnych i samonaprawiających się powłok [229].

W zaproponowanym procesie starano się prześledzić i zoptymalizować etapy hydrotermicznej konwersji wycieków jabłkowych bez wykorzystania katalizatorów heterogenicznych, przy jednoczesnym dążeniu do minimalizacji zużycia kwasu siarkowego (VI) jako katalizatora homogenicznego. Jednym z kluczowych obszarów dalszego rozwoju tej technologii (konwersji wycieków jabłkowych do cennych platform chemicznych) jest prowadzenie badań nad zastosowaniem katalizatorów heterogenicznych, które mogłyby zwiększyć selektywność przemiany rzeczywistych sacharydów do pożądanych produktów, takich jak 5-hydroksymetylofurfural (5-HMF), furfural czy kwas lewulinowy, oraz usprawnić przebieg ich hydrotermicznej dehydratacji. Do potencjalnie efektywnych katalizatorów heterogenicznych należą m.in. materiały o charakterze kwasowym, takie jak zeolity (np. H-ZSM-5), tlenki metali (np. TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3), czy też heteropolikwasowe związki wspierane na nośnikach stałych [248], [249]. Katalizatory te mogą nie tylko poprawiać selektywność reakcji, lecz także umożliwiać prowadzenie procesu w warunkach bardziej przyjaznych dla środowiska oraz ułatwiać separację i regenerację materiału katalitycznego. Zagadnienie to stanowi kolejny obszar zainteresowania autora, które planuje rozwijać w ramach przyszłych badań nad udoskonaleniem procesów termochemicznego przetwarzania biomasy lignocelulozowej w kierunku pełnowartościowych biochemikaliów oraz biokomponentów.

W tabeli 5.12 zestawiono zapotrzebowanie na energię dla zaproponowanego procesu technologicznego konwersji 1000 kg suchych wycieków jabłkowych, z uwzględnieniem podziału na jego poszczególne etapy operacyjne. Dane liczbowe zostały wygenerowane na podstawie symulacji komputerowych przeprowadzonych w programie ASPEN Plus, co umożliwiło oszacowanie zużycia energii na poziomie przemysłowym.

Tabela 5.12. Zapotrzebowanie na energię z podziałem na etapy konwersji 1000 kg suchych wycieków jabłkowych.

Nr.	Nazwa Procesu	Zużycie Energii	
		[kWh]	[%]
<u>A</u>	Ekstrakcja	596,9	19,0
<u>B</u>	Hydroliza	833,1	26,5
<u>C.1</u>	Konwersja ekstraktu	1364,2	43,5
<u>C.2</u>	Konwersja hydrolizatu	345,1	11,0
Razem		3139,3	

Znaczna część energii zużywana jest na potrzeby cieplne, głównie związane z koniecznością podgrzewania dużych ilości wody obecnej w zawieszinie surowców oraz ekstrakcie i hydrolizacie poddanych konwersji. Jest to zgodne z charakterem operacji jednostkowych takich jak ekstrakcja i reakcje chemiczne prowadzone w środowisku wodnym. Do pozostałych źródeł zużycia energii należy zaliczyć pracę urządzeń mechanicznych, takich jak mieszadła w reaktorach czy pompy obiegowe, jednak ich udział w całkowitym bilansie energetycznym procesu jest marginalny. Spośród analizowanych etapów największe

zapotrzebowanie na energię generuje konwersja ekstraktu (C.1), która odpowiada aż za 43,5% całkowitej energii. Wraz z etapem ekstrakcji (A), odpowiadają one łącznie za 62,5% całkowitego zużycia energii. Co istotne, to właśnie z ekstraktu pozyskiwana jest największa ilość cennych produktów, w tym 5-hydroksymetylofurfuralu (5-HMF), który stanowi kluczowy związek docelowy w procesie.

W kontekście dalszej optymalizacji procesu oraz analiz ekonomicznych warto poddać dodatkowej weryfikacji opłacalność etapu hydrolizy (B) i konwersji hydrolizatu (C.2), które mimo mniejszego zużycia energii (26,5% + 11,0%), mogą w mniejszym stopniu wpływać na końcowy uzysk produktów wartościowych. Takie podejście może pozwolić na racjonalizację kosztów energetycznych i poprawę efektywności całego procesu technologicznego. W związku z tym pozostałość po ekstrakcji (SP_E) zamiast być kierowana do procesu hydrotermicznej hydrolizy, może zostać wykorzystana w innych procesach biorafinacji. Wśród nich wymienić można procesy biochemiczne takie jak hydroliza enzymatyczna i dalsza fermentacja alkoholowa pozyskanych sacharydów, a także ścieżki termochemiczne jak piroliza czy hydrotermiczna karbonizacja. Takie podejście umożliwia szersze zagospodarowanie surowca i zwiększenie efektywności całego procesu biorafineryjnego. W ekstraktach zidentyfikowano pektyny, które przed procesem hydrotermicznej konwersji mogłyby zostać wydzielone jako odrębna frakcja. Ich obecność wskazuje na możliwość odzysku alternatywnego, wartościowego produktu, szeroko stosowanego w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i kosmetycznym ze względu na właściwości żelujące, emulgujące i probiotyczne.

6. Podsumowanie i wnioski

Postępujące zmiany klimatu oraz zmniejszające się zasoby surowców nieodnawialnych (np. ropy naftowej) wymuszają dekarbonizację wielu sektorów gospodarki, w tym przemysłu chemicznego, który od blisko stulecia opiera się na surowcach kopalnych w tym petrochemicznych. Coraz większą uwagę zwraca się na zrównoważony rozwój i zieloną chemię, zakładając wykorzystanie surowców odnawialnych neutralnych pod względem emisji CO₂, takich jak biomasa. W ostatniej dekadzie odnotowano dynamiczny wzrost badań nad tym obszarem, zarówno w zakresie produkcji chemikaliów z biomasy, jak i rozwoju koncepcji biorafinerii. Wśród kluczowych kierunków badawczych w zielonej chemii wymienia się m.in.: wykorzystanie surowców odnawialnych, stosowanie bezpiecznych dla środowiska rozpuszczalników, optymalizację energooszczędnych ścieżek syntezy chemikaliów oraz rozwój procesów minimalizujących produkty uboczne. Zgodnie z tym, niniejsza praca koncentruje się na wykorzystaniu biomasy odpadowej jako perspektywicznego surowca dla zrównoważonego przemysłu petrochemicznego. Spośród szerokiej gamy potencjalnych materiałów badawczych, w etapie wstępnym wyselekcjonowano do niniejszych rozważań frakcję organiczną odpadów z przemysłu spożywczego tj. wytloki owocowo-warzywnych powstające przy przemysłowej produkcji soków. Tego typu odpady, zwłaszcza wytloki jabłkowe w warunkach polskich, odznaczają się wysoką podażą, brakiem rozsądnej drogi waloryzacji, a także stanowią bogate źródło sacharydów, które stanowią punkt wyjścia do wytwarzania szeregu biopaliw i biochemikaliów. Polska jest liderem w Europie pod względem produkcji i przetwórstwa owoców i warzyw na artykuły spożywcze, co skutkuje generowaniem dużych ilości wytlóków owocowo-warzywnych. Ich efektywne zagospodarowanie wpisuje się w ideę gospodarki o obiegu zamkniętym. W przeglądzie literaturowym przedstawiono kilka możliwych ścieżek waloryzacji odpadów z produkcji soków i nektarów, skupiając się szczególnie na wydzielaniu z nich cennych monosacharydów. W literaturze postuluje się, że z monosacharydów można otrzymać szeroką gamę tzw. związków platformowych czyli chemikaliów stanowiących prekursorów do syntezy biotworzyw, biopaliw i innych materiałów. Warto jednak podkreślić, że ciągle brak jest dostępnych i opłacalnych rozwiązań pozwalających na zrównoważoną utylizację tego typu odpadów, co przekłada się na dużą potrzebę badań w tym zakresie. Podejmując niniejsze wyzwanie, w prezentowanej pracy podjęto się opracowania nowej linii technologicznej pozwalającej na utylizację wspomnianych odpadów poprzez ich konwersję do wartościowych związków chemicznych jednocześnie respektując wpływ rozwiązania na środowisko naturalne.

Celem niniejszej rozprawy było zbadanie możliwości maksymalizacji odzysku sacharydów (w szczególności monosacharydów) z biomasy odpadowej, na przykładzie wytlóków jabłkowych, oraz ich przekształcenia w związki chemiczne o wysokiej wartości dodanej z wykorzystaniem procesów zgodnych z zasadami zielonej chemii. Praca koncentrowała się na opracowaniu zintegrowanego procesu, w którym sacharydy zawarte w odpadach są najpierw

wydzielane przy użyciu wody jako przyjaznego środowisku rozpuszczalnika, a następnie poddawane konwersji do biochemikaliów platformowych. Badania obejmowały kilka etapów realizowanych zarówno w skali laboratoryjnej, jak i pilotażowej. Na podstawie uzyskanych danych opracowano koncepcyjny schemat technologiczny ciągu procesów obejmujących sekwencyjną ekstrakcję i hydrolizę hydrotermiczną wyłóków jabłkowych oraz hydrotermiczną konwersję wydzielonych sacharydów do 5-HMF i furfuralu. Przy wykorzystaniu symulacji komputerowej (Aspen Plus) wyznaczono bilanse masowe i energetyczne zaproponowanej technologii. W niniejszej pracy przeanalizowano również możliwość zagospodarowania pozostałości stałych (np. ich dalszej waloryzacji do bioproduktów), tak aby cały proces wpisywał się w założenia biorafinerii bezodpadowej. Podsumowując, przeprowadzone badania dostarczyły zarówno wiedzy podstawowej w zakresie przebiegu reakcji depolimeryzacji struktur budulcowych biomasy, jak również wiedzy technologicznej kluczowej dla przyszłościowego skalowania procesu. W zakresie nauk podstawowych realizacja niniejszej pracy wniosła nowe spostrzeżenia na temat mechanizmów hydrolizy i konwersji hydrotermicznej wyłóków jabłkowych, zwłaszcza w kontekście powstawania stałych produktów ubocznych oraz ich wpływu na ocenę zawartości włókien (celulozy, ligniny i hemicelulozy) w stałych produktach. Ponadto wykazano technologiczną wykonalność w skali demonstracyjnej przekształcania odpadów takich jak wyłoki jabłkowe w cenne półprodukty chemiczne, w szczególności 5-HMF oraz furfural. Uzyskane wyniki mają charakter zarówno poznawczy, jak i aplikacyjny. Z jednej strony, pogłębiają zrozumienie złożonych reakcji zachodzących podczas obróbki hydrotermicznej, a z drugiej strony stanowią podstawę do projektowania zrównoważonych procesów przemysłowych zgodnych z ideą biorafinerii. Integracja odzysku sacharydów z odpadów spożywczych i ich konwersji do biochemikaliów w jednym ciągu technologicznym może przyczynić się do ograniczenia marnotrawienia biomasy, redukcji śladu węglowego produktów chemicznych oraz rozwoju gospodarki o obiegu zamkniętym. Umożliwia to również potencjalną integrację przemysłu chemicznego z przemysłem rolno-spożywczym, co stanowi interesującą ścieżkę zrównoważonego rozwoju dla krajów o dużym potencjale produkcji płodów rolnych i żywności, takich jak Polska. Przedstawiona w pracy koncepcja procesu potwierdza, że zielona chemia oparta na wykorzystaniu jako substraty odpadów jest realnym i efektywnym kierunkiem rozwoju branży produkującej petrochemikalia. Wdrożenie takich technologii w przyszłości pozwoli uniezależnić przemysł chemiczny od surowców kopalnych, jednocześnie rozwiązując problem zagospodarowania uciążliwych odpadów. Ponadto w dysertacji wskazano również kluczowe kierunki badań, które mogą umożliwić optymalizację procesów konwersji odpadów, takie jak zwiększenie selektywności reakcji poprzez zastosowanie katalizatorów heterogenicznych oraz rozwój bardziej wydajnych i zrównoważonych technologii separacji otrzymywanych związków chemicznych o wysokiej wartości dodanej. Obszary te znajdują się w kręgu zainteresowań autora i stanowią inspirację do dalszych prac badawczych oraz rozwijania ścieżki naukowej w kierunku zrównoważonej „zielonej petrochemii”.

6.1. Wnioski

Przeprowadzone badania umożliwiły realizację wszystkich założonych celów. Analiza otrzymanych wyników pozwoliła sformułować następujące wnioski, potwierdzające słuszność postawionych tez:

Teza I. Odpowiedni dobór parametrów procesowych ekstrakcji oraz hydrotermicznej hydrolizy wyłoków jabłkowych ma istotny wpływ na ilość odzyskanych monosacharydów z biomasy odpadowej.

Wnioski:

- Temperatura procesu miała największy wpływ na wydajność monosacharydów zarówno podczas ekstrakcji jak i hydrotermicznej hydrolizy wyłoków jabłkowych.
- Wzrost temperatury podczas ekstrakcji do 80°C poprawiał wydajność odzysku monosacharydów. Natomiast w przypadku hydrolizy wyłoków jabłkowych z partii A, wzrost temperatury prowadził do zwiększenia odzysku monosacharydów do pewnego poziomu (do 150°C), po czym dalsze podnoszenie temperatury (do 175°C) skutkowało jedynie degradacją monosacharydów.
- Zakwaszenie środowiska reakcji (do pH 2) sprzyja hydrolizie sacharydów złożonych uwolnionych do fazy wodnej, nie powodując jednak znaczącej degradacji polisacharydów nierozpuszczalnych w wodzie. Jednocześnie środowisko kwasowe intensyfikuje powstawanie produktów rozkładu monosacharydów.
- Czas trwania reakcji wykazuje silną zależność od temperatury procesu. W niższych temperaturach (np. 70°C) wydłużenie czasu sprzyja zwiększonemu transferowi monosacharydów do ekstraktu, jednak po około 120 minutach (przy stężeniu suchej masy wyłoków wynoszącym 1% wag.) proces ulega stabilizacji i dalsze wydłużanie czasu nie wpływa istotnie na efektywność ekstrakcji. Natomiast w wyższych temperaturach ($\geq 125^{\circ}\text{C}$) początkowe wydłużenie czasu reakcji prowadzi do zwiększenia ilości monosacharydów w wyniku hydrolizy sacharydów złożonych. Po zakończeniu tego etapu dalsze wydłużanie czasu prowadzi do degradacji uzyskanych monosacharydów, co skutkuje spadkiem ich całkowitej wydajności.
- Zwiększenie koncentracji suchej biomasy w zawiesinie obniża efektywność wyizolowania monosacharydów do fazy ciekłej z wyłoków jabłkowych zarówno podczas ekstrakcji, jak i hydrotermicznej konwersji. Jednocześnie, przy niższych stężeniach biomasy, mimo wyższej efektywności izolacji, otrzymane stężenia sacharydów w fazie ciekłej są niższe.

Teza II. Sekwencyjna konwersja (ekstrakcja + hydroliza hydrotermiczna) wyłoków jabłkowych ogranicza degradację sacharydów w wyniku reakcji wtórnych, co umożliwia ich efektywniejszy odzysk z biomasy odpadowej.

Wnioski:

- Bezpośrednia hydrotermiczna hydroliza wyłoków jabłkowych doprowadziła do identyfikacji licznych wtórnych produktów konwersji sacharydów w produktach ciekłych oraz identyfikacji wtórnych struktur węglowych w stałej pozostałości po procesie. Było to spowodowane wysoką zawartością monosacharydów, zwłaszcza fruktozy, w badanym surowcu.
- Ekstrakcja wpływała na hydrolizę hydrotermiczną poprzez:
 - 1) Zwiększenie sumarycznego wydzielenia sacharydów z wyłoków jabłkowych (z $33,6 \pm 1,3$ do $44,9 \pm 1,0\%$ wag.).
 - 2) Zmniejszenie ilości powstawania produktów ubocznych dehydratacji monosacharydów, zwłaszcza fruktozy do 5-HMF (o ok. 88%).
 - 3) Możliwość separacji sacharydów. Uzyskano dwa strumienie ciekłe produktów różniące się zawartością sacharydów: (1) ekstrakt składający się głównie z fruktozy oraz oligosacharydów i pektyn oraz (2) hydrolizat składający się głównie z pentoz i heksoz z rozpadu hemicelulozy.
 - 4) Umożliwienie prowadzenia procesu hydrotermicznej konwersji w wyższych temperaturach, co skutkowało lepszym stopniem hydrolizy sacharydów złożonych bez zwiększania ilości produktów ubocznych.
- Połączenie procesu ekstrakcji sacharydów z hydrolizą hydrotermiczną może stanowić perspektywiczną drogę do zagospodarowania obfitego strumienia przemysłowego wyłoków jabłkowych (np. w Polsce) w celu odzyskania monosacharydów.

Teza III. Stałe produkty degradacji sacharydów (wtórne struktury węglowe) utrudniają dokładne oznaczenie zawartości włókien (celulozy, hemicelulozy oraz ligniny) w pozostałości stałej po hydrolizie hydrotermicznej.

Wnioski:

- Fruktoza oraz inne rozpuszczalne w wodzie monosacharydy stanowią główny substrat do wytwarzania wtórnych związków węglowych podczas hydrotermicznej hydrolizy wyłoków jabłkowych. Ich usunięcie z surowca w procesie ekstrakcji pozwala ograniczyć formowanie wtórnych struktur węglowych w stałej pozostałości po procesie hydrolizy.
- Zhydrolizowane fragmenty łańcuchów celulozy mogą być błędnie zaklasyfikowane jako hemiceluloza, natomiast wtórne struktury węglowe, powstające w wyniku degradacji, repolimeryzacji i polikondensacji monosacharydów oraz ich produktów rozkładu, mogą zostać mylnie zidentyfikowane jako lignina lub celuloza podczas analizy włókien metodą Van Soesta.

- Analiza włókien, bez zastosowania dodatkowych metod weryfikacyjnych, może nie być wystarczająco dokładną metodą oceny zawartości biopolimerów (celulozy, hemicelulozy i ligniny) w pozostałości stałej po hydrolizie hydrotermicznej, zwłaszcza w przypadku procesu bezpośredniego, bez etapu ekstrakcji. Obecność wtórnych struktur węglowych może bowiem prowadzić do istotnych zafałszowań i błędów interpretacyjnych w otrzymanych wynikach.

Teza IV. Monosacharydy odzyskane z wyłoków jabłkowych mogą być skutecznie przekształcane do związków platformowych, takich jak 5-HMF i furfural, przy użyciu wody w warunkach podkrytycznych jako zrównoważonego medium reakcji.

Wnioski:

- Fruktaza spośród wszystkich badanych heksoz wykazuje najwyższą reaktywność w procesie hydrotermicznej dehydratacji do 5-HMF, co pozwala na uzyskanie wysokich wydajności tego związku już w krótkim czasie i w umiarkowanej temperaturze (200°C). Glukoza jest mniej reaktywna, ponieważ wymaga uprzedniej izomeryzacji do fruktozy.
- Zarówno ksylaza, jak i arabinoza efektywnie ulegają hydrotermicznej konwersji do furfuralu w zakresie temperatur 200–225°C. Arabinoza wykazuje wyższą stabilność termiczną niż ksylaza, co skutkuje nieco niższym uzyskiem furfuralu. Jednocześnie obecność arabinozy w środowisku reakcyjnym, współwystępującej z furfurałem, sprzyja jego degradacji na drodze reakcji kondensacji, prowadzących do powstawania niepożądanych produktów ubocznych.
- Stałe produkty uboczne (huminy) powstają zarówno poprzez karbonizację monosacharydów, jak i repolimeryzację 5-HMF i furfuralu, często w obecności produktów ich degradacji. Proces ten nasila się w wyższych temperaturach i przy dłuższym czasie reakcji.
- Ekstrakt z wyłoków jabłkowych, bogaty we fruktozę, jest szczególnie atrakcyjnym substratem do produkcji 5-HMF.
- Hydrolizat charakteryzuje się znacznie wyższym stężeniem aminokwasów niż ekstrakt, co sprzyja zachodzeniu reakcji Maillarda i w konsekwencji prowadzi do zwiększonego powstawania humin (odpowiednio 13,5% wag. dla hydrolizatu oraz 9,8% wag. dla ekstraktu).
- Obecność azotu w składzie elementarnym humin potwierdza udział związków azotowych w procesie ich formowania.
- Z rzeczywistych roztworach sacharydów pozyskanych z wyłoków jabłkowych możliwe jest skuteczne otrzymywanie 5-HMF i furfuralu w warunkach hydrotermicznej konwersji (200°C, woda jako medium). Jednak w porównaniu do modelowych roztworów monosacharydów, obecność organicznych zanieczyszczeń (w szczególności aminokwasów) znacząco wpływa na przebieg reakcji, ograniczając konwersję 5-HMF do kwasu lewulinowego oraz obniżając uzyski produktów docelowych.

7. Bibliografia

- [1] "www.statista.com/topics/7286/global-oil-refinery-industry/."
- [2] F. Cherubini, "The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals," *Energy Convers Manag*, vol. 51, pp. 1412–1421, 2010, doi: 10.1016/j.enconman.2010.01.015.
- [3] E. T. C. Vogt and B. M. Weckhuysen, "The refinery of the future," *Nature*, vol. 629, pp. 295–306, 2024, doi: 10.1038/s41586-024-07322-2.
- [4] Parlament Europejski [www.europarl.europa.eu], "Emisje CO2 z samochodów: fakty i liczby," 2024.
- [5] Parlament Europejski [www.europarl.europa.eu], "Recykling odpadów z tworzyw sztucznych w UE: fakty i liczby," 2024.
- [6] Christopher O. Tuck et al., "Valorization of Biomass: Deriving More Value from Waste," *Science* (1979), vol. 337, pp. 695–699, 2012, doi: 10.1126/science.1218930.
- [7] M. J. Watson et al., "Sustainable aviation fuel technologies, costs, emissions, policies, and markets: A critical review," *J Clean Prod*, vol. 449, 141472, 2024, doi: 10.1016/j.jclepro.2024.141472.
- [8] A. Sarwer et al., "Suitability of Biofuels Production on Commercial Scale from Various Feedstocks: A Critical Review," *ChemBioEng Reviews*, vol. 9, pp. 423–441, 2022, doi: 10.1002/cben.202100049.
- [9] W. M. Budzianowski, "High-value low-volume bioproducts coupled to bioenergies with potential to enhance business development of sustainable biorefineries," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 70, pp. 793–804, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.11.260.
- [10] Y. Subramaniam, T. A. Masron, and N. H. N. Azman, "Biofuels, environmental sustainability, and food security: A review of 51 countries," *Energy Res Soc Sci*, vol. 68, 101549, 2020, doi: 10.1016/j.erss.2020.101549.
- [11] M. J. Kaiser, "A review of refinery complexity applications," *Pet Sci*, vol. 14, pp. 167–194, 2017, doi: 10.1007/s12182-016-0137-y.
- [12] A. I. Adetunji, P. J. Oberholster, and M. Erasmus, "From garbage to treasure: A review on biorefinery of organic solid wastes into valuable biobased products," *Bioresour Technol Rep*, vol. 24, 101610, 2023, doi: 10.1016/j.biteb.2023.101610.
- [13] A. Kruse and N. Dahmen, "Hydrothermal biomass conversion: Quo vadis?," *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 134, pp. 114–123, 2018, doi: 10.1016/j.supflu.2017.12.035.
- [14] A. Lahiri, S. Daniel, R. Kanthapazham, R. Vanaraj, A. Thambidurai, and L. S. Peter, "A critical review on food waste management for the production of materials and biofuel," *Journal of Hazardous Materials Advances*, vol. 10, 100266, 2023, doi: 10.1016/j.hazadv.2023.100266.
- [15] Witold M. Lewandowski and Michał Ryms, *Biopaliwa - Proekologiczne odnawialne źródła energii*. Warszawa: WNT, 2013.

- [16] U.S. Energy Information Administration (EIA), "<https://www.eia.gov/>."
- [17] D. A. Teigiserova, L. Hamelin, and M. Thomsen, "Towards transparent valorization of food surplus, waste and loss: Clarifying definitions, food waste hierarchy, and role in the circular economy," *Science of the Total Environment*, vol. 706, 136033, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136033.
- [18] L. A. Pfaltzgraff, M. De Bruyn, E. C. Cooper, V. Budarin, and J. H. Clark, "Food waste biomass: A resource for high-value chemicals," *Green Chemistry*, vol. 15, pp. 307–314, 2013, doi: 10.1039/c2gc36978h.
- [19] G. S. Dhillon, S. Kaur, and S. K. Brar, "Perspective of apple processing wastes as low-cost substrates for bioproduction of high value products: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 27, pp. 789–805, 2013, doi: 10.1016/j.rser.2013.06.046.
- [20] EPA - United States Environmental Protection Agency [www.epa.gov], "From Farm to Kitchen: The Environmental Impacts of U.S. Food Waste," 2025.
- [21] K. Kohli, R. Prajapati, R. Shah, M. Das, and B. K. Sharma, "Food waste: environmental impact and possible solutions," *Sustainable Food Technology*, vol. 2, pp. 70–80, 2023, doi: 10.1039/d3fb00141e.
- [22] Eurostat [ec.europa.eu/eurostat], "Food waste and food waste prevention - estimates," 2024.
- [23] Polska Agencja Inwestycji i Handlu, "Sektor spożywczy w liczbach," 2024.
- [24] FRUITLOGISTICA.COM, "European statistics handbook," 2024.
- [25] Eurostat [ec.europa.eu/eurostat], "The fruit and vegetable sector in the EU - a statistical overview."
- [26] United States Department of Agriculture - Foreign Agricultural Service, "Stone Fruits Annual Report 2022 (Report Number: PL2022-0018)".
- [27] Eurostat [ec.europa.eu/eurostat], "Fruit and vegetable production in 2022," 2024.
- [28] U. Balon and J. M. Dziadkowiec, "Polski rynek soków, nektarów i napojów," *Nauk. Akapit*, pp. 49–69, 2016, [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/312093389>
- [29] Stowarzyszenie Krajowa Unia Producentów Soków, "Raport rynkowy - Owoce Warzywa Soki," 2021.
- [30] "<https://maspex.com/>."
- [31] A. Nawirska and M. Kwaśniewska, "Dietary fibre fractions from fruit and vegetable processing waste," *Food Chem*, vol. 91, pp. 221–225, 2005, doi: 10.1016/j.foodchem.2003.10.005.
- [32] N. A. Sagar, S. Pareek, S. Sharma, E. M. Yahia, and M. G. Lobo, "Fruit and Vegetable Waste: Bioactive Compounds, Their Extraction, and Possible Utilization," *Compr Rev Food Sci Food Saf*, vol. 17, pp. 512–531, 2018, doi: 10.1111/1541-4337.12330.
- [33] A. Nayak and B. Bhushan, "An overview of the recent trends on the waste valorization techniques for food wastes," *J Environ Manage*, vol. 233, pp. 352–370, 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.12.041.

- [34] S. Maiti *et al.*, "A re-look at the biochemical strategies to enhance butanol production," *Biomass Bioenergy*, vol. 94, pp. 187–200, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.biombioe.2016.09.001.
- [35] Ewa Żary-Sikorska, "Odpady z przetwórstwa owoców i warzyw - Charakterystyka problemu," *Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich*, vol. 19, pp. 93–106, 2024, doi: <https://doi.org/10.14597/infraeco.2024.007>.
- [36] M. Wadhwa, M. P. S. Bakshi, and H. P. S. Makkar, "Wastes to worth: value added products from fruit and vegetable wastes.," *CABI Reviews*, vol. 1, pp. 1–25, 2016, doi: 10.1079/PAVSNNR201510043.
- [37] F. H. Isikgor and C. R. Becer, "Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers," *Polym Chem*, vol. 6, pp. 4497–4559, 2015, doi: 10.1039/C5PY00263J.
- [38] E. Ten and W. Vermerris, "Functionalized Polymers from Lignocellulosic Biomass: State of the Art," *Polymers (Basel)*, vol. 5, pp. 600–642, 2013, doi: 10.3390/polym5020600.
- [39] Z. N. Azwa, B. F. Yousif, A. C. Manalo, and W. Karunasena, "A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres," *Mater Des*, vol. 47, pp. 424–442, 2013, doi: 10.1016/j.matdes.2012.11.025.
- [40] V. B. Agbor, N. Cicek, R. Sparling, A. Berlin, and D. B. Levin, "Biomass pretreatment: Fundamentals toward application," *Biotechnol Adv*, vol. 29, pp. 675–685, 2011, doi: 10.1016/j.biotechadv.2011.05.005.
- [41] M. JOHN and S. THOMAS, "Biofibres and biocomposites," *Carbohydr Polym*, vol. 71, pp. 343–364, 2008, doi: 10.1016/j.carbpol.2007.05.040.
- [42] E. M. Rubin, "Genomics of cellulosic biofuels," *Nature*, vol. 454, pp. 841–845, 2008, doi: 10.1038/nature07190.
- [43] J. Zhang, Y. Wang, X. Du, and Y. Qu, "Selective removal of lignin to enhance the process of preparing fermentable sugars and platform chemicals from lignocellulosic biomass," *Bioresour Technol*, vol. 303, 122846, 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.122846.
- [44] A. G. J. Voragen, G.-J. Coenen, R. P. Verhoef, and H. A. Schols, "Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls," *Struct Chem*, vol. 20, pp. 263–275, 2009, doi: 10.1007/s11224-009-9442-z.
- [45] J. Banerjee, R. Singh, R. Vijayaraghavan, D. MacFarlane, A. F. Patti, and A. Arora, "Bioactives from fruit processing wastes: Green approaches to valuable chemicals," *Food Chem*, vol. 225, pp. 10–22, 2017, doi: 10.1016/j.foodchem.2016.12.093.
- [46] K. Waldbauer, R. McKinnon, and B. Kopp, "Apple Pomace as Potential Source of Natural Active Compounds," *Planta Med*, vol. 83, pp. 994–1010, 2017, doi: 10.1055/s-0043-111898.
- [47] Fitria, J. Liu, and B. Yang, "Roles of mineral matter in biomass processing to biofuels," *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 17, pp. 696–717, 2023, doi: 10.1002/bbb.2468.
- [48] S. V. Vassilev, C. G. Vassileva, Y.-C. Song, W.-Y. Li, and J. Feng, "Ash contents and ash-forming elements of biomass and their significance for solid biofuel combustion," *Fuel*, vol. 208, pp. 377–409, 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.07.036.

- [49] J. M. Costa, L. C. Ampese, H. D. D. Ziero, W. G. Sganzerla, and T. Forster-Carneiro, "Apple pomace biorefinery: Integrated approaches for the production of bioenergy, biochemicals, and value-added products – An updated review," *J Environ Chem Eng*, vol. 10, 108358, 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.108358.
- [50] S. Bhushan, K. Kalia, M. Sharma, B. Singh, and P. S. Ahuja, "Processing of Apple Pomace for Bioactive Molecules," *Crit Rev Biotechnol*, vol. 28, pp. 285–296, 2008, doi: 10.1080/07388550802368895.
- [51] S. Vaez, K. Karimi, J. F. M. Denayer, and R. Kumar, "Evaluation of apple pomace biochemical transformation to biofuels and pectin through a sustainable biorefinery," *Biomass Bioenergy*, vol. 172, 106757, 2023, doi: 10.1016/j.biombioe.2023.106757.
- [52] K. D. Sharma, S. Karki, N. S. Thakur, and S. Attri, "Chemical composition, functional properties and processing of carrot—a review," *J Food Sci Technol*, vol. 49, pp. 22–32, 2012, doi: 10.1007/s13197-011-0310-7.
- [53] K. Kołodziejczyk, M. Sójka, M. Abadias, I. Viñas, S. Guyot, and A. Baron, "Polyphenol composition, antioxidant capacity, and antimicrobial activity of the extracts obtained from industrial sour cherry pomace," *Ind Crops Prod*, vol. 51, pp. 279–288, 2013, doi: 10.1016/j.indcrop.2013.09.030.
- [54] F. M. Yılmaz *et al.*, "Sour Cherry By-products: Compositions, Functional Properties and Recovery Potentials – A Review," *Crit Rev Food Sci Nutr*, vol. 59, pp. 3549–3563, 2019, doi: 10.1080/10408398.2018.1496901.
- [55] E. Gençdağ, A. Görgüç, and F. M. Yılmaz, "Valorization of Sweet Cherry (*Prunus avium*) Wastes as a Source of Advanced Bioactive Compounds," in *Mediterranean Fruits Bio-wastes*, 2022, pp. 559–579. doi: 10.1007/978-3-030-84436-3_23.
- [56] S. Dahiya, A. N. Kumar, J. Shanthi Sravan, S. Chatterjee, O. Sarkar, and S. V. Mohan, "Food waste biorefinery: Sustainable strategy for circular bioeconomy," *Bioresour Technol*, vol. 248, pp. 2–12, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2017.07.176.
- [57] M. K. Awasthi *et al.*, "A critical review on the development stage of biorefinery systems towards the management of apple processing-derived waste," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 143, 110972, 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.110972.
- [58] A. Le Pera, M. Sellaro, and E. Bencivenni, "Composting food waste or digestate? Characteristics, statistical and life cycle assessment study based on an Italian composting plant," *J Clean Prod*, vol. 350, 131552, 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.131552.
- [59] A. Hanc and Z. Chadimova, "Nutrient recovery from apple pomace waste by vermicomposting technology," *Bioresour Technol*, vol. 168, pp. 240–244, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.02.031.
- [60] R. Kumar, A. Kumar, and A. Pal, "Overview of hydrogen production from biogas reforming: Technological advancement," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, pp. 34831–34855, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.08.059.
- [61] E. Gołębiewska, M. Kalinowska, and G. Yildiz, "Sustainable Use of Apple Pomace (AP) in Different Industrial Sectors," *Materials*, vol. 15, 1788, 2022, doi: 10.3390/ma15051788.

- [62] V. Pradeshwaran, V. Sundaramoorthy, and A. Saravanakumar, "A comprehensive review on biogas production from food waste: Exploring cutting-edge technologies and innovations," *Biomass Bioenergy*, vol. 188, 107336, 2024, doi: 10.1016/j.biombioe.2024.107336.
- [63] L. Andersen, A. Lamp, C. Dieckmann, S. Baetge, L.-M. Schmidt, and M. Kaltschmitt, "Biogas plants as key units of biorefinery concepts: Options and their assessment," *J Biotechnol*, vol. 283, pp. 130–139, 2018, doi: 10.1016/j.jbiotec.2018.07.041.
- [64] A. Kruse, A. Funke, and M.-M. Titirici, "Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials," *Curr Opin Chem Biol*, vol. 17, pp. 515–521, 2013, doi: 10.1016/j.cbpa.2013.05.004.
- [65] C. A. Perussello, Z. Zhang, A. Marzocchella, and B. K. Tiwari, "Valorization of Apple Pomace by Extraction of Valuable Compounds," *Compr Rev Food Sci Food Saf*, vol. 16, pp. 776–796, 2017, doi: 10.1111/1541-4337.12290.
- [66] M. del M. Contreras, A. Lama-Muñoz, J. Manuel Gutiérrez-Pérez, F. Espínola, M. Moya, and E. Castro, "Protein extraction from agri-food residues for integration in biorefinery: Potential techniques and current status," *Bioresour Technol*, vol. 280, pp. 459–477, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.02.040.
- [67] R. Sirohi *et al.*, "Green processing and biotechnological potential of grape pomace: Current trends and opportunities for sustainable biorefinery," *Bioresour Technol*, vol. 314, 123771, 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123771.
- [68] H. Rabemanolontsoa and S. Saka, "Various pretreatments of lignocellulosics," *Bioresour Technol*, vol. 199, pp. 83–91, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.08.029.
- [69] K. Świątek, S. Gaag, A. Klier, A. Kruse, J. Sauer, and D. Steinbach, "Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass: Sugars and Furfurals Formation," *Catalysts*, vol. 10, 437, 2020, doi: 10.3390/catal10040437.
- [70] P. Lenihan, A. Orozco, E. O'Neill, M. N. M. Ahmad, D. W. Rooney, and G. M. Walker, "Dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass," *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, pp. 395–403, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.10.061.
- [71] Y.-L. Loow, T. Y. Wu, J. Md. Jahim, A. W. Mohammad, and W. H. Teoh, "Typical conversion of lignocellulosic biomass into reducing sugars using dilute acid hydrolysis and alkaline pretreatment," *Cellulose*, vol. 23, pp. 1491–1520, 2016, doi: 10.1007/s10570-016-0936-8.
- [72] R. Rinaldi and F. Schüth, "Acid Hydrolysis of Cellulose as the Entry Point into Biorefinery Schemes," *ChemSusChem*, vol. 2, pp. 1096–1107, 2009, doi: 10.1002/cssc.200900188.
- [73] Z. Zhou, D. Liu, and X. Zhao, "Conversion of lignocellulose to biofuels and chemicals via sugar platform: An updated review on chemistry and mechanisms of acid hydrolysis of lignocellulose," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 146, 111169, 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111169.
- [74] J. C. Cuzens and J. R. Miller, "Acid hydrolysis of bagasse for ethanol production," *Renew Energy*, vol. 10, pp. 285–290, 1997, doi: 10.1016/0960-1481(96)00079-1.

- [75] F. J. Wolfaardt, L. G. Leite Fernandes, S. K. Cangussu Oliveira, X. Duret, J. F. Görgens, and J.-M. Lavoie, "Recovery approaches for sulfuric acid from the concentrated acid hydrolysis of lignocellulosic feedstocks: A mini-review," *Energy Conversion and Management: X*, vol. 10, 100074, 2021, doi: 10.1016/j.ecmx.2020.100074.
- [76] P. Basera, S. Chakraborty, and N. Sharma, "Lignocellulosic biomass: insights into enzymatic hydrolysis, influential factors, and economic viability," *Discover Sustainability*, vol. 5, p. 311, 2024, doi: 10.1007/s43621-024-00543-5.
- [77] P. Binod, R. Sindhu, K. U. Janu, and A. Pandey, "Hydrolysis of Cellulosic and Hemicellulosic Biomass," in *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels*, 2019, pp. 447–460. doi: 10.1016/B978-0-12-816856-1.00019-1.
- [78] J. Victoria, A. Odaneth, and A. Lali, "Importance of cellulase cocktails favoring hydrolysis of cellulose," *Prep Biochem Biotechnol*, vol. 47, pp. 547–553, 2017, doi: 10.1080/10826068.2016.1275006.
- [79] Y. P. Zhang and L. R. Lynd, "Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: Noncomplexed cellulase systems," *Biotechnol Bioeng*, vol. 88, pp. 797–824, 2004, doi: 10.1002/bit.20282.
- [80] N. Sharma, B. J. Allardyce, R. Rajkhowa, and R. Agrawal, "Rice straw-derived cellulose: a comparative study of various pre-treatment technologies and its conversion to nanofibres," *Sci Rep*, vol. 13, 16327, 2023, doi: 10.1038/s41598-023-43535-7.
- [81] R. Madhu, A. P. Periasamy, P. Schlee, S. Hérou, and M.-M. Titirici, "Lignin: A sustainable precursor for nanostructured carbon materials for supercapacitors," *Carbon N Y*, vol. 207, pp. 172–197, 2023, doi: 10.1016/j.carbon.2023.03.001.
- [82] M. R. Rover, A. Aui, M. M. Wright, R. G. Smith, and R. C. Brown, "Production and purification of crystallized levoglucosan from pyrolysis of lignocellulosic biomass," *Green Chemistry*, vol. 21, pp. 5980–5989, 2019, doi: 10.1039/C9GC02461A.
- [83] S. I. Mussatto and I. M. Mancilha, "Non-digestible oligosaccharides: A review," *Carbohydr Polym*, vol. 68, pp. 587–597, 2007, doi: 10.1016/j.carbpol.2006.12.011.
- [84] S. Takkellapati, T. Li, and M. A. Gonzalez, "An overview of biorefinery-derived platform chemicals from a cellulose and hemicellulose biorefinery," *Clean Technol Environ Policy*, vol. 20, pp. 1615–1630, 2018, doi: 10.1007/s10098-018-1568-5.
- [85] X. Li, P. Jia, and T. Wang, "Furfural: A Promising Platform Compound for Sustainable Production of C₄ and C₅ Chemicals," *ACS Catal*, vol. 6, pp. 7621–7640, 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b01838.
- [86] X. Han, Y. Wang, G. Liu, M. Wang, C. Guo, and J. Shen, "A sustainable and low-cost route to 2,5-furandicarboxylic acid by carboxylation of biomass-based furoic acid and CO₂," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 75, 102572, 2023, doi: 10.1016/j.jcou.2023.102572.
- [87] S. Zhou *et al.*, "Hydrolysis of lignocellulose to succinic acid: a review of treatment methods and succinic acid applications," *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts*, vol. 16, no. 1, p. 1, Jan. 2023, doi: 10.1186/s13068-022-02244-5.

- [88] W. Xu *et al.*, "Conversion of levulinic acid to valuable chemicals: a review," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 96, pp. 3009–3024, 2021, doi: 10.1002/jctb.6810.
- [89] S. S. Bhagwat *et al.*, "Sustainable Production of Acrylic Acid via 3-Hydroxypropionic Acid from Lignocellulosic Biomass," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 9, pp. 16659–16669, 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c05441.
- [90] S. Gaur, M. Kaur, R. Kalra, E. R. Rene, and M. Goel, "Application of microbial resources in biorefineries: Current trend and future prospects," *Heliyon*, vol. 10, e28615, 2024, doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e28615.
- [91] M. G. Davidson, S. Elgie, S. Parsons, and T. J. Young, "Production of HMF, FDCA and their derived products: a review of life cycle assessment (LCA) and techno-economic analysis (TEA) studies," *Green Chemistry*, vol. 23, pp. 3154–3171, 2021, doi: 10.1039/D1GC00721A.
- [92] K. Tekin, S. Karagöz, and S. Bektaş, "A review of hydrothermal biomass processing," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 40, pp. 673–687, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.216.
- [93] G. Brunner, "Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes," *J Supercrit Fluids*, vol. 47, pp. 373–381, 2009, doi: 10.1016/j.supflu.2008.09.002.
- [94] G. Brunner, "Near and supercritical water. Part II: Oxidative processes," *J Supercrit Fluids*, vol. 47, pp. 382–390, 2009, doi: 10.1016/j.supflu.2008.09.001.
- [95] Y. Zhou, J. Remón, X. Pang, Z. Jiang, H. Liu, and W. Ding, "Hydrothermal conversion of biomass to fuels, chemicals and materials: A review holistically connecting product properties and marketable applications," *Science of The Total Environment*, vol. 886, 163920, 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.163920.
- [96] D. A. Cantero, A. Álvarez, M. D. Bermejo, and M. J. Cocero, "Transformation of glucose into added value compounds in a hydrothermal reaction media," *J Supercrit Fluids*, vol. 98, pp. 204–210, 2015, doi: 10.1016/j.supflu.2014.12.015.
- [97] M. Götz, A. Rudi, R. Heck, F. Schultmann, and A. Kruse, "Processing Miscanthus to high-value chemicals: A techno-economic analysis based on process simulation," *GCB Bioenergy*, vol. 14, pp. 447–462, 2022, doi: 10.1111/gcbb.12923.
- [98] D. Sun, Z.-W. Lv, J. Rao, R. Tian, S.-N. Sun, and F. Peng, "Effects of hydrothermal pretreatment on the dissolution and structural evolution of hemicelluloses and lignin: A review," *Carbohydr Polym*, vol. 281, 119050, 2022, doi: 10.1016/j.carbpol.2021.119050.
- [99] J. C. Martins-Vieira, P. C. Torres-Mayanga, and D. Lachos-Perez, "Hydrothermal Processing of Lignocellulosic Biomass: an Overview of Subcritical and Supercritical Water Hydrolysis," *Bioenergy Res*, vol. 16, pp. 1296–1317, 2023, doi: 10.1007/s12155-022-10553-8.
- [100] I. A. Basar, H. Liu, H. Carrere, E. Trabaly, and C. Eskicioglu, "A review on key design and operational parameters to optimize and develop hydrothermal liquefaction of biomass for biorefinery applications," *Green Chemistry*, vol. 23, pp. 1404–1446, 2021, doi: 10.1039/D0GC04092D.
- [101] D. Steinbach, A. Kruse, J. Sauer, and P. Vetter, "Sucrose Is a Promising Feedstock for the Synthesis of the Platform Chemical Hydroxymethylfurfural," *Energies (Basel)*, vol. 11, 645, 2018, doi: 10.3390/en11030645.

- [102] X. Cao *et al.*, “Hydrothermal conversion of xylose, glucose, and cellulose under the catalysis of transition metal sulfates,” *Carbohydr Polym*, vol. 118, pp. 44–51, 2015, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.10.069.
- [103] A. Bermejo-López, A. E. Illera, R. Melgosa, S. Beltrán, and M. T. Sanz, “Comparative Selective Conversion of Biomass-Derived Mono- and Polysaccharides into Lactic Acid with Lanthanide Lewis Acid Catalysts,” *Food Bioproc Tech*, vol. 17, pp. 4851–4867, 2024, doi: 10.1007/s11947-024-03416-x.
- [104] P. Alonso-Riaño *et al.*, “Degradation kinetics of sugars (glucose and xylose), amino acids (proline and aspartic acid) and their binary mixtures in subcritical water: Effect of Maillard reaction,” *Food Chem*, vol. 442, 138421, 2024, doi: 10.1016/j.foodchem.2024.138421.
- [105] S. Jung *et al.*, “Topochemical Understanding of Lignin Distribution During Hydrothermal Flowthrough Pretreatment,” *ChemistrySelect*, vol. 3, pp. 9348–9352, 2018, doi: 10.1002/slct.201801837.
- [106] H. A. Ruiz, R. M. Rodríguez-Jasso, B. D. Fernandes, A. A. Vicente, and J. A. Teixeira, “Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 21, pp. 35–51, 2013, doi: 10.1016/j.rser.2012.11.069.
- [107] J. M. Prado, D. Lachos-Perez, T. Forster-Carneiro, and M. A. Rostagno, “Sub- and supercritical water hydrolysis of agricultural and food industry residues for the production of fermentable sugars: A review,” *Food and Bioproducts Processing*, vol. 98, pp. 95–123, 2016, doi: 10.1016/j.fbp.2015.11.004.
- [108] T. R. Sarker, F. Pattnaik, S. Nanda, A. K. Dalai, V. Meda, and S. Naik, “Hydrothermal pretreatment technologies for lignocellulosic biomass: A review of steam explosion and subcritical water hydrolysis,” *Chemosphere*, vol. 284, 34323806, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131372.
- [109] D. A. Cantero, M. D. Bermejo, and M. J. Cocero, “Governing Chemistry of Cellulose Hydrolysis in Supercritical Water,” *ChemSusChem*, vol. 8, pp. 1026–1033, 2015, doi: 10.1002/cssc.201403385.
- [110] C. Martín, P. Dixit, F. Momayez, and L. J. Jönsson, “Hydrothermal Pretreatment of Lignocellulosic Feedstocks to Facilitate Biochemical Conversion,” *Front Bioeng Biotechnol*, vol. 10, 846592, 2022, doi: 10.3389/fbioe.2022.846592.
- [111] A. A. Peterson, F. Vogel, R. P. Lachance, M. Fröling, Jr. , M. J. Antal, and J. W. Tester, “Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies,” *Energy Environ Sci*, vol. 1, 32, 2008, doi: 10.1039/b810100k.
- [112] R. C. Kuhad, R. Gupta, Y. P. Khasa, A. Singh, and Y.-H. P. Zhang, “Bioethanol production from pentose sugars: Current status and future prospects,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, pp. 4950–4962, 2011, doi: 10.1016/j.rser.2011.07.058.
- [113] P. C. Torres-Mayanga *et al.*, “Subcritical water hydrolysis of brewer’s spent grains: Selective production of hemicellulosic sugars (C-5 sugars),” *J Supercrit Fluids*, vol. 145, pp. 19–30, 2019, doi: 10.1016/j.supflu.2018.11.019.

- [114] S. Maiti *et al.*, "Hydrolytic pre-treatment methods for enhanced biobutanol production from agro-industrial wastes," *Bioresour Technol*, vol. 249, pp. 673–683, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2017.09.132.
- [115] J. M. Prado, L. A. Follegatti-Romero, T. Forster-Carneiro, M. A. Rostagno, F. Maugeri Filho, and M. A. A. Meireles, "Hydrolysis of sugarcane bagasse in subcritical water," *J Supercrit Fluids*, vol. 86, pp. 15–22, 2014, doi: 10.1016/j.supflu.2013.11.018.
- [116] P. C. Mayanga-Torres *et al.*, "Valorization of coffee industry residues by subcritical water hydrolysis: Recovery of sugars and phenolic compounds," *J Supercrit Fluids*, vol. 120, pp. 75–85, 2017, doi: 10.1016/j.supflu.2016.10.015.
- [117] E. R. Abaide *et al.*, "Obtaining fermentable sugars and bioproducts from rice husks by subcritical water hydrolysis in a semi-continuous mode," *Bioresour Technol*, vol. 272, pp. 510–520, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2018.10.075.
- [118] F. Vedovatto *et al.*, "Subcritical water hydrolysis of soybean residues for obtaining fermentable sugars," *J Supercrit Fluids*, vol. 167, 105043, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.supflu.2020.105043.
- [119] R.-J. van Putten, J. C. van der Waal, E. de Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, and J. G. de Vries, "Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources," *Chem Rev*, vol. 113, pp. 1499–1597, 2013, doi: 10.1021/cr300182k.
- [120] K. Świątek, M. P. Olszewski, and A. Kruse, "Continuous synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from biomass in on-farm biorefinery," *GCB Bioenergy*, vol. 14, pp. 681–693, 2022, doi: 10.1111/gcbb.12938.
- [121] D. J. Aranha and P. R. Gogate, "A Review on Green and Efficient Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) and 2,5-Furandicarboxylic Acid (FDCA) from Sustainable Biomass," *Ind Eng Chem Res*, vol. 62, pp. 3053–3078, Feb. 2023, doi: 10.1021/acs.iecr.2c04047.
- [122] M. A. A. Bin Abdul Rani, N. A. Karim, and S. K. Kamarudin, "Recent reaction systems for the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from carbohydrates with process development analysis: A review," *Int J Energy Res*, vol. 46, pp. 18996–19050, 2022, doi: 10.1002/er.8545.
- [123] C. Carlini, M. Giuttari, A. Maria Raspolli Galletti, G. Sbrana, T. Armaroli, and G. Busca, "Selective saccharides dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde by heterogeneous niobium catalysts," *Appl Catal A Gen*, vol. 183, pp. 295–302, 1999, doi: 10.1016/S0926-860X(99)00064-2.
- [124] X. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida, and R. L. Smith, "Catalytical conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating," *Catal Commun*, vol. 9, pp. 2244–2249, 2008, doi: 10.1016/j.catcom.2008.04.025.
- [125] B. A. Fachri, R. M. Abdilla, C. B. Rasrendra, and H. J. Heeres, "Experimental and modeling studies on the acid-catalyzed conversion of inulin to 5-hydroxymethylfurfural in water," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 109, pp. 65–75, 2016, doi: 10.1016/j.cherd.2016.01.002.
- [126] Q. P. Peniston, "Manufacture of 5-Hydroxymethyl 2-Furfural. United States patent US2750394A," 1956

- [127] K. (Süddeutsche Z.-A. Rapp, "Process for preparing pure 5-hydroxymethylfurfuraldehyde. United States patent US4740605," 1987
- [128] A. C. Cope, "Production and Recovery of Furans. United States patent US2917520A," 1959
- [129] C. Rosenfeld, J. Konnerth, W. Sailer-Kronlachner, P. Solt, T. Rosenau, and H. W. G. van Herwijnen, "Current Situation of the Challenging Scale-Up Development of Hydroxymethylfurfural Production," *ChemSusChem*, vol. 13, pp. 3544–3564, 2020, doi: 10.1002/cssc.202000581.
- [130] Y. Zhao, K. Lu, H. Xu, L. Zhu, and S. Wang, "A critical review of recent advances in the production of furfural and 5-hydroxymethylfurfural from lignocellulosic biomass through homogeneous catalytic hydrothermal conversion," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 139, 110706, 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.110706.
- [131] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, and M. López Granados, "Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels," *Energy Environ Sci*, vol. 9, pp. 1144–1189, 2016, doi: 10.1039/C5EE02666K.
- [132] A. S. Dias, S. Lima, M. Pillinger, and A. A. Valente, "Furfural and Furfural-Based Industrial Chemicals," in *Ideas in Chemistry and Molecular Sciences*, 2010, pp. 165–186. doi: 10.1002/9783527630554.ch8.
- [133] G. Machado *et al.*, "Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass," *Natural Resources*, vol. 07, pp. 115–129, 2016, doi: 10.4236/nr.2016.73012.
- [134] K. Dussan, B. Girisuta, D. Haverty, J. J. Leahy, and M. H. B. Hayes, "Kinetics of levulinic acid and furfural production from *Miscanthus x giganteus*," *Bioresour Technol*, vol. 149, pp. 216–224, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.09.006.
- [135] C. Moreau, R. Durand, D. Peyron, J. Duhamet, and P. Rivalier, "Selective preparation of furfural from xylose over microporous solid acid catalysts," *Ind Crops Prod*, vol. 7, pp. 95–99, 1998, doi: 10.1016/S0926-6690(97)00037-X.
- [136] S. B. Kim *et al.*, "Dehydration of D-xylose into furfural over H-zeolites," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 28, pp. 710–716, 2011, doi: 10.1007/s11814-010-0417-y.
- [137] J. Lessard, J.-F. Morin, J.-F. Wehrung, D. Magnin, and E. Chornet, "High Yield Conversion of Residual Pentoses into Furfural via Zeolite Catalysis and Catalytic Hydrogenation of Furfural to 2-Methylfuran," *Top Catal*, vol. 53, pp. 1231–1234, 2010, doi: 10.1007/s11244-010-9568-7.
- [138] R. O'Neill, M. N. Ahmad, L. Vanoye, and F. Aiouache, "Kinetics of Aqueous Phase Dehydration of Xylose into Furfural Catalyzed by ZSM-5 Zeolite," *Ind Eng Chem Res*, vol. 48, pp. 4300–4306, 2009, doi: 10.1021/ie801599k.
- [139] M. M. Antunes, S. Lima, A. Fernandes, M. Pillinger, M. F. Ribeiro, and A. A. Valente, "Aqueous-phase dehydration of xylose to furfural in the presence of MCM-22 and ITQ-2 solid acid catalysts," *Appl Catal A Gen*, vol. 417–418, pp. 243–252, 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2011.12.046.
- [140] M. Modelska *et al.*, "Potential of Waste Biomass from the Sugar Industry as a Source of Furfural and Its Derivatives for Use as Fuel Additives in Poland," *Energies (Basel)*, vol. 13, 6684, 2020, doi: 10.3390/en13246684.

- [141] A. Sessa *et al.*, "Levulinic acid biorefinery in a life cycle perspective," *Curr Opin Green Sustain Chem*, vol. 50, 100963, 2024, doi: 10.1016/j.cogsc.2024.100963.
- [142] P. Azadi, R. Carrasquillo-Flores, Y. J. Pagán-Torres, E. I. Gürbüz, R. Farnood, and J. A. Dumesic, "Catalytic conversion of biomass using solvents derived from lignin," *Green Chemistry*, vol. 14, 1573, 2012, doi: 10.1039/c2gc35203f.
- [143] C. Árvai, Z. Medgyesi, M. Y. Lui, and L. T. Mika, "The Chemistry of Levulinic Acid: Its Potential in the Production of Biomass-Based Chemicals," *Adv Synth Catal*, vol. 366, pp. 4846–4888, 2024, doi: 10.1002/adsc.202401086.
- [144] T. Li *et al.*, "One-pot conversion of carbohydrates into furan derivatives in biphasic tandem catalytic process," *Catal Today*, vol. 339, pp. 296–304, 2020, doi: 10.1016/j.cattod.2018.11.052.
- [145] Y. Yi, H. Liu, L. Xiao, B. Wang, and G. Song, "Highly Efficient Hydrogenation of Levulinic Acid into γ -Valerolactone using an Iron Pincer Complex," *ChemSusChem*, vol. 11, pp. 1474–1478, 2018, doi: 10.1002/cssc.201800435.
- [146] S. Scelfo, F. Geobaldo, R. Pirone, and N. Russo, "Catalytic wet air oxidation of d-glucose by perovskite type oxides (Fe, Co, Mn) for the synthesis of value-added chemicals," *Carbohydr Res*, vol. 514, 108529, 2022, doi: 10.1016/j.carres.2022.108529.
- [147] J. R. Bernardo, M. C. Oliveira, and A. C. Fernandes, "HReO₄ as highly efficient and selective catalyst for the conversion of carbohydrates into value added chemicals," *Molecular Catalysis*, vol. 465, pp. 87–94, 2019, doi: 10.1016/j.mcat.2019.01.003.
- [148] F. Shen, R. L. Smith, L. Li, L. Yan, and X. Qi, "Eco-friendly Method for Efficient Conversion of Cellulose into Levulinic Acid in Pure Water with Cellulase-Mimetic Solid Acid Catalyst," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 5, pp. 2421–2427, 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b02765.
- [149] I. Mongkolpichayarak, D. Jiraroj, W. Anutrasakda, C. Ngamcharussrivichai, J. S. M. Samec, and D. N. Tungasmita, "Cr/MCM-22 catalyst for the synthesis of levulinic acid from green hydrothermolysis of renewable biomass resources," *J Catal*, vol. 405, pp. 373–384, 2022, doi: 10.1016/j.jcat.2021.12.019.
- [150] K. K. Kapanji, K. F. Haigh, and J. F. Görgens, "Techno-economics of lignocellulose biorefineries at South African sugar mills using the biofine process to co-produce levulinic acid, furfural and electricity along with gamma valeractone," *Biomass Bioenergy*, vol. 146, 106008, 2021, doi: 10.1016/j.biombioe.2021.106008.
- [151] Unasylva, *An International Review of Forestry and Forest Products*, 4th ed., vol. 8. FAO, 1956.
- [152] Rabinovich ML., "Wood hydrolysis industry in the Soviet Union and Russia: a mini-review.," *Cell Chem Technol*, vol. 44, pp. 86–173, 2010.
- [153] S. S. Hassan, G. A. Williams, and A. K. Jaiswal, "Moving towards the second generation of lignocellulosic biorefineries in the EU: Drivers, challenges, and opportunities," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 101, pp. 590–599, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2018.11.041.
- [154] "https://www.clariant.com/en/Corporate/News/2023/12/Clariant-shuts-its-sunliquid-bioethanol-plant-in-Romania."

- [155] M. Götz and A. Kruse, "A Proposal for Evaluating the Economic Viability of Biorefineries against Petrochemical Benchmarks," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 96, pp. 355–362, 2024, doi: 10.1002/cite.202300124.
- [156] "https://www.michelin.com."
- [157] A. Sluiter, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, and D. Templeton, "Determination of Extractives in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP)," 2008. [Online]. Available: www.nrel.gov
- [158] B. Girisuta, L. P. B. M. Janssen, and H. J. Heeres, "Green chemicals: A kinetic study on the conversion of glucose to levulinic acid," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 84, pp. 339–349, 2006, doi: 10.1205/cherd05038.
- [159] Y. Zhao, H. Xu, K. Lu, Y. Qu, L. Zhu, and S. Wang, "Experimental and Kinetic Study of Arabinose Conversion to Furfural in Renewable Butanone-Water Solvent Mixture Catalyzed by Lewis Acidic Ionic Liquid Catalyst," *Ind Eng Chem Res*, vol. 58, pp. 17088–17097, 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b03420.
- [160] P. Gan, K. Zhang, G. Yang, J. Li, Y. Zhao, and J. Chen, "Catalytic Production and Upgrading of Furfural: A Platform Compound," *Int J Mol Sci*, vol. 25, 11992, 2024, doi: 10.3390/ijms252211992.
- [161] I. van Zandvoort *et al.*, "Formation, Molecular Structure, and Morphology of Humins in Biomass Conversion: Influence of Feedstock and Processing Conditions," *ChemSusChem*, vol. 6, pp. 1745–1758, 2013, doi: 10.1002/cssc.201300332.
- [162] P. Körner, D. Jung, and A. Kruse, "Influence of the pH Value on the Hydrothermal Degradation of Fructose," *ChemistryOpen*, vol. 8, pp. 1121–1132, 2019, doi: 10.1002/open.201900225.
- [163] D. Jung, M. Zimmermann, and A. Kruse, "Hydrothermal Carbonization of Fructose: Growth Mechanism and Kinetic Model," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 6, pp. 13877–13887, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b02118.
- [164] M. Viel, F. Collet, and C. Lanos, "Chemical and multi-physical characterization of agro-resources' by-product as a possible raw building material," *Ind Crops Prod*, vol. 120, pp. 214–237, 2018, doi: 10.1016/j.indcrop.2018.04.025.
- [165] M. Wądrzyk, M. Plata, Ł. Korzeniowski, R. Janus, and M. Lewandowski, "Towards sustainable valorization of blackcurrant pomace: Investigation of hot-water extraction combined with hydrothermal liquefaction," *Renew Energy*, vol. 240, 122117, 2025, doi: 10.1016/j.renene.2024.122117.
- [166] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, and D. Templeton, "Determination of Ash in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP)," 2008. [Online]. Available: www.nrel.gov
- [167] B. Hames, C. Scarlata, and A. Sluiter, "Determination of Protein Content in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP)," 2008. [Online]. Available: www.nrel.gov
- [168] D. Soukup-Carne, X. Fan, and J. Esteban, "An overview and analysis of the thermodynamic and kinetic models used in the production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural," *Chemical Engineering Journal*, vol. 442, 136313, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.136313.

- [169] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis," *Fuel*, vol. 86, pp. 1781–1788, 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
- [170] J. Mekoue Nguela, A. Vernhet, A. Julien-Ortiz, N. Sieczkowski, and J.-R. Mouret, "Effect of grape must polyphenols on yeast metabolism during alcoholic fermentation," *Food Research International*, vol. 121, pp. 161–175, 2019, doi: 10.1016/j.foodres.2019.03.038.
- [171] S. Lima *et al.*, "Valorization of olive mill waste fractions and production of furfural and 5-hydroxymethylfurfural by heterogeneous catalysis over Nb₂O₅, NbOPO₄ and TiO₂-PO₄ catalysts," *Chemical Engineering Journal*, vol. 497, 154654, 2024, doi: 10.1016/j.cej.2024.154654.
- [172] Y. Wang, C. Wang, H. Xue, Y. Jin, M. Yang, and F. Leng, "Comparative analysis of three kinds of extraction kinetic models of crude polysaccharides from *Codonopsis pilosula* and evaluate the characteristics of crude polysaccharides," *Biomass Convers Biorefin*, vol. 13, pp. 12917–12933, 2023, doi: 10.1007/s13399-022-02518-w.
- [173] M. Plaza and C. Turner, "Pressurized hot water extraction of bioactives," *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 71, pp. 39–54, 2015, doi: 10.1016/j.trac.2015.02.022.
- [174] N. Babbar *et al.*, "Effect of Extraction Conditions on the Saccharide (Neutral and Acidic) Composition of the Crude Pectic Extract from Various Agro-Industrial Residues," *J Agric Food Chem*, vol. 64, pp. 268–276, 2016, doi: 10.1021/acs.jafc.5b04394.
- [175] Q. Yuan, S. Liu, M.-G. Ma, X.-X. Ji, S.-E. Choi, and C. Si, "The Kinetics Studies on Hydrolysis of Hemicellulose," *Front Chem*, vol. 9, 781291, 2021, doi: 10.3389/fchem.2021.781291.
- [176] A. Esteghlalian, A. G. Hashimoto, J. J. Fenske, and M. H. Penner, "Modeling and optimization of the dilute-sulfuric-acid pretreatment of corn stover, poplar and switchgrass," *Bioresour Technol*, vol. 59, pp. 129–136, 1997, doi: 10.1016/S0960-8524(97)81606-9.
- [177] Y. Lv, Y. Zhang, and Y. Xu, "Understanding and technological approach of acid hydrolysis processing for lignocellulose biorefinery: Panorama and perspectives," *Biomass Bioenergy*, vol. 183, 107133, 2024, doi: 10.1016/j.biombioe.2024.107133.
- [178] FAO, "Agribusiness handbook: Sugar Beet, White Sugar," 2009.
- [179] M. Jayatilake, S. Rudra, and L. A. Rosendahl, "Hydrothermal liquefaction of wood using a modified multistage shrinking-core model," *Fuel*, vol. 280, 118616, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118616.
- [180] X. Li *et al.*, "Production of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass and catalytic upgradation," *Ind Crops Prod*, vol. 130, pp. 184–197, 2019, doi: 10.1016/j.indcrop.2018.12.082.
- [181] D. Steinbach, A. Kruse, and J. Sauer, "Pretreatment technologies of lignocellulosic biomass in water in view of furfural and 5-hydroxymethylfurfural production- A review," *Biomass Convers Biorefin*, vol. 7, pp. 247–274, 2017, doi: 10.1007/s13399-017-0243-0.
- [182] B. Gullón, B. Gómez, M. Martínez-Sabajanes, R. Yáñez, J. C. Parajó, and J. L. Alonso, "Pectic oligosaccharides: Manufacture and functional properties," *Trends Food Sci Technol*, vol. 30, pp. 153–161, 2013, doi: 10.1016/j.tifs.2013.01.006.

- [183] A. Demirbaş, "Calculation of higher heating values of biomass fuels," *Fuel*, vol. 76, pp. 431–434, 1997, doi: 10.1016/S0016-2361(97)85520-2.
- [184] G. Wan *et al.*, "How Pseudo-lignin Is Generated during Dilute Sulfuric Acid Pretreatment," *J Agric Food Chem*, vol. 67, pp. 10116–10125, 2019, doi: 10.1021/acs.jafc.9b02851.
- [185] J. Luo, Y. Ma, and Y. Xu, "Valorization of apple pomace using a two-step slightly acidic processing strategy," *Renew Energy*, vol. 152, pp. 793–798, 2020, doi: 10.1016/j.renene.2020.01.120.
- [186] J. Rajesh Banu *et al.*, "A review on biopolymer production via lignin valorization," *Bioresour Technol*, vol. 290, 121790, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121790.
- [187] B. Esteves, U. Sen, and H. Pereira, "Influence of Chemical Composition on Heating Value of Biomass: A Review and Bibliometric Analysis," *Energies (Basel)*, vol. 16, 4226, 2023, doi: 10.3390/en16104226.
- [188] P. Zhang, S.-J. Dong, H.-H. Ma, B.-X. Zhang, Y.-F. Wang, and X.-M. Hu, "Fractionation of corn stover into cellulose, hemicellulose and lignin using a series of ionic liquids," *Ind Crops Prod*, vol. 76, pp. 688–696, 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.07.037.
- [189] Y. Yu and H. Wu, "Significant Differences in the Hydrolysis Behavior of Amorphous and Crystalline Portions within Microcrystalline Cellulose in Hot-Compressed Water," *Ind Eng Chem Res*, vol. 49, pp. 3902–3909, 2010, doi: 10.1021/ie901925g.
- [190] C. Arce and L. Kratky, "Mechanical pretreatment of lignocellulosic biomass toward enzymatic/fermentative valorization," *iScience*, vol. 25, 104610, 2022, doi: 10.1016/j.isci.2022.104610.
- [191] N. Paksung, J. Pfersich, P. J. Arauzo, D. Jung, and A. Kruse, "Structural Effects of Cellulose on Hydrolysis and Carbonization Behavior during Hydrothermal Treatment," *ACS Omega*, vol. 5, pp. 12210–12223, 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c00737.
- [192] I. Sereewatthanawut, S. Prapintip, K. Watchirarujj, M. Goto, M. Sasaki, and A. Shotipruk, "Extraction of protein and amino acids from deoiled rice bran by subcritical water hydrolysis," *Bioresour Technol*, vol. 99, pp. 555–561, 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2006.12.030.
- [193] N. Sobuś, I. Łabaj, and M. Król, "Organic Acids from Glucose—Heterogeneous Catalysis with the Participation of Natural Zeolite," *Catalysts*, vol. 13, 1202, 2023, doi: 10.3390/catal13081202.
- [194] A. Chacón-Parra and P. van Eyk, "Reaction kinetics for the hydrothermal carbonisation of cellulose in a two-phase pathway," *Fuel*, vol. 309, 122169, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.122169.
- [195] S. Benemir Erkan, H. Bugra Coban, and I. Turhan, "Evaluation of the inhibitory effect of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) on ethanol fermentation by using immobilized *Saccharomyces cerevisiae* in stirred-tank bioreactor and mathematical modeling," *Fuel*, vol. 317, 123499, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.123499.
- [196] C. Sabater, M. Villamiel, and A. Montilla, "Integral use of pectin-rich by-products in a biorefinery context: A holistic approach," *Food Hydrocoll*, vol. 128, 107564, 2022, doi: 10.1016/j.foodhyd.2022.107564.

- [197] P. K. Sarangi *et al.*, "Food and fruit waste valorisation for pectin recovery: Recent process technologies and future prospects," *Int J Biol Macromol*, vol. 235, 123929, 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123929.
- [198] E. Dinjus, A. Kruse, and N. Tröger, "Hydrothermal Carbonization – 1. Influence of Lignin in Lignocelluloses," *Chem Eng Technol*, vol. 34, pp. 2037–2043, 2011, doi: 10.1002/ceat.201100487.
- [199] G. Batista, R. B. A. Souza, B. Pratto, M. S. R. dos Santos-Rocha, and A. J. G. Cruz, "Effect of severity factor on the hydrothermal pretreatment of sugarcane straw," *Bioresour Technol*, vol. 275, pp. 321–327, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2018.12.073.
- [200] M. Sevilla and A. B. Fuertes, "Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides," *Chemistry – A European Journal*, vol. 15, pp. 4195–4203, 2009, doi: 10.1002/chem.200802097.
- [201] D. Garcés, E. Díaz, and S. Ordóñez, "Aqueous Phase Conversion of Hexoses into 5-Hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid in the Presence of Hydrochloric Acid: Mechanism and Kinetics," *Ind Eng Chem Res*, vol. 56, pp. 5221–5230, 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.7b00952.
- [202] B. Girisuta, K. Dussan, D. Haverty, J. J. Leahy, and M. H. B. Hayes, "A kinetic study of acid catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to levulinic acid," *Chemical Engineering Journal*, vol. 217, pp. 61–70, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2012.11.094.
- [203] H. M. Pilath, M. R. Nimlos, A. Mittal, M. E. Himmel, and D. K. Johnson, "Glucose Reversion Reaction Kinetics," *J Agric Food Chem*, vol. 58, pp. 6131–6140, 2010, doi: 10.1021/jf903598w.
- [204] P. Rapado, D. Garcés, L. Faba, and S. Ordóñez, "Zeolite-assisted acid hydrolysis of cellulose: Optimization of reaction conditions and chemical pretreatments for enhancing HMF yields," *Ind Crops Prod*, vol. 212, 118309, 2024, doi: 10.1016/j.indcrop.2024.118309.
- [205] M. Sajid, Y. Bai, D. Liu, and X. Zhao, "Organic acid catalyzed production of platform chemical 5-hydroxymethylfurfural from fructose: Process comparison and evaluation based on kinetic modeling," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, pp. 7430–7444, 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2020.08.019.
- [206] W. Guo, Z. Zhang, J. Hacking, H. J. Heeres, and J. Yue, "Selective fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural from a fructose-glucose mixture over a sulfuric acid catalyst in a biphasic system: Experimental study and kinetic modelling," *Chemical Engineering Journal*, vol. 409, 128182, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.128182.
- [207] C. CHANG, X. MA, and P. CEN, "Kinetics of Levulinic Acid Formation from Glucose Decomposition at High Temperature," *Chin J Chem Eng*, vol. 14, pp. 708–712, 2006, doi: 10.1016/S1004-9541(06)60139-0.
- [208] K. Namhaed, W. Kiatkittipong, T. Triquet, and P. Cognet, "Dehydration of pentose to furfural catalyzed by formic acid – Kinetics and application to real biomass hydrolysates," *J Environ Chem Eng*, vol. 12, 113431, 2024, doi: 10.1016/j.jece.2024.113431.
- [209] J. E. Morinelly, J. R. Jensen, M. Browne, T. B. Co, and D. R. Shonnard, "Kinetic Characterization of Xylose Monomer and Oligomer Concentrations during Dilute Acid Pretreatment of

- Lignocellulosic Biomass from Forests and Switchgrass," *Ind Eng Chem Res*, vol. 48, pp. 9877–9884, 2009, doi: 10.1021/ie900793p.
- [210] X. Zhou, W. Li, R. Mabon, and L. J. Broadbelt, "A Critical Review on Hemicellulose Pyrolysis," *Energy Technology*, vol. 5, pp. 52–79, 2017, doi: 10.1002/ente.201600327.
- [211] V. Krzelj, J. Ferreira Liberal, M. Papaioannou, J. van der Schaaf, and M. F. Neira d'Angelo, "Kinetic Model of Xylose Dehydration for a Wide Range of Sulfuric Acid Concentrations," *Ind Eng Chem Res*, vol. 59, pp. 11991–12003, 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.0c01197.
- [212] B. Danon, W. Hongsiri, L. van der Aa, and W. de Jong, "Kinetic study on homogeneously catalyzed xylose dehydration to furfural in the presence of arabinose and glucose," *Biomass Bioenergy*, vol. 66, pp. 364–370, 2014, doi: 10.1016/j.biombioe.2014.04.007.
- [213] R. Weingarten, J. Cho, Jr., Wm. C. Conner, and G. W. Huber, "Kinetics of furfural production by dehydration of xylose in a biphasic reactor with microwave heating," *Green Chemistry*, vol. 12, 1423, 2010, doi: 10.1039/c003459b.
- [214] K. Lamminpää, J. Ahola, and J. Tanskanen, "Kinetics of Xylose Dehydration into Furfural in Formic Acid," *Ind Eng Chem Res*, vol. 51, pp. 6297–6303, 2012, doi: 10.1021/ie2018367.
- [215] Q. JING and X. LÜ, "Kinetics of Non-catalyzed Decomposition of D-xylose in High Temperature Liquid Water," *Chin J Chem Eng*, vol. 15, pp. 666–669, 2007, doi: 10.1016/S1004-9541(07)60143-8.
- [216] J. R. H. Panjaitan, G. B. Persada, and D. Supriyadi, "Kinetic Parameters Evaluation of Furfural Degradation Reaction Using Numerical and Integral Methods," *Jurnal Teknik Kimia dan Lingkungan*, vol. 3, pp. 71–76, 2019, doi: 10.33795/jtkl.v3i2.103.
- [217] K. Dussan, B. Girisuta, M. Lopes, J. J. Leahy, and M. H. B. Hayes, "Conversion of Hemicellulose Sugars Catalyzed by Formic Acid: Kinetics of the Dehydration of D-Xylose, L-Arabinose, and D-Glucose," *ChemSusChem*, vol. 8, pp. 1411–1428, 2015, doi: 10.1002/cssc.201403328.
- [218] A. Jakob, B. Likozar, and M. Grilc, "Model-Assisted Optimization of Xylose, Arabinose, Glucose, Mannose, Galactose and Real Hemicellulose Streams Dehydration To (Hydroxymethyl)Furfural and Levulinic Acid," *ChemSusChem*, vol. 17, e202400962, 2024, doi: 10.1002/cssc.202400962.
- [219] P. Körner, "Hydrothermal Degradation of Amino Acids," *ChemSusChem*, vol. 14, pp. 4947–4957, 2021, doi: 10.1002/cssc.202101487.
- [220] C. Wang, Q. Zhang, Y. Chen, X. Zhang, and F. Xu, "Highly Efficient Conversion of Xylose Residues to Levulinic Acid over FeCl₃ Catalyst in Green Salt Solutions," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 6, pp. 3154–3161, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b03183.
- [221] B. Chamnankid, C. Ratanatawanate, and K. Faungnawakij, "Conversion of xylose to levulinic acid over modified acid functions of alkaline-treated zeolite Y in hot-compressed water," *Chemical Engineering Journal*, vol. 258, pp. 341–347, 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.07.036.
- [222] M. Gašparík, A. Zeidler, E. Výbohová, D. Kačíková, and F. Kačík, "Chemical changes of polysaccharides in heat-treated European beech wood," *Journal of Wood Science*, vol. 70, 38, 2024, doi: 10.1186/s10086-024-02151-3.

- [223] D. Renard, L. Lavenant-Gourgeon, A. Lapp, M. Nigen, and C. Sanchez, "Enzymatic hydrolysis studies of arabinogalactan-protein structure from Acacia gum: The self-similarity hypothesis of assembly from a common building block," *Carbohydr Polym*, vol. 112, pp. 648–661, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.06.041.
- [224] H. Chen, "Lignocellulose biorefinery feedstock engineering," in *Lignocellulose Biorefinery Engineering*, Elsevier, 2015, pp. 37–86. doi: 10.1016/B978-0-08-100135-6.00003-X.
- [225] P. Körner, S. Beil, and A. Kruse, "Effect of salt on the formation of 5-hydroxymethylfurfural from ketohexoses under aqueous conditions," *React Chem Eng*, vol. 4, pp. 747–762, 2019, doi: 10.1039/c8re00300a.
- [226] R. M. Abdilla-Santes *et al.*, "5-Hydroxy-2-Methylfurfural from Sugar Beet Thick Juice: Kinetic and Modeling Studies," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 9, no. 7, pp. 2626–2638, Feb. 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c06579.
- [227] J. C. Velasco Calderón, J. S. Arora, and S. H. Mushrif, "Mechanistic Investigation into the Formation of Humins in Acid-Catalyzed Biomass Reactions," *ACS Omega*, vol. 7, no. 49, pp. 44786–44795, Dec. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c04783.
- [228] T. M. C. Hoang, L. Lefferts, and K. Seshan, "Valorization of Humin-Based Byproducts from Biomass Processing—A Route to Sustainable Hydrogen," *ChemSusChem*, vol. 6, no. 9, pp. 1651–1658, Sep. 2013, doi: 10.1002/cssc.201300446.
- [229] E. de Jong, M. Mascal, S. Constant, T. Claessen, P. Tosi, and A. Mija, "The origin, composition, and applications of industrial humins – a review," *Green Chemistry*, vol. 27, pp. 3136–3166, 2025, doi: 10.1039/D4GC06244B.
- [230] M. Patrignani and L. del S. González-Forte, "Characterisation of melanoidins derived from Brewers' spent grain: new insights into their structure and antioxidant activity," *Int J Food Sci Technol*, vol. 56, pp. 384–391, 2021, doi: 10.1111/ijfs.14653.
- [231] G. F. Mohsin, F.-J. Schmitt, C. Kanzler, A. Hoehl, and A. Hornemann, "PCA-based identification and differentiation of FTIR data from model melanoidins with specific molecular compositions," *Food Chem*, vol. 281, pp. 106–113, 2019, doi: 10.1016/j.foodchem.2018.12.054.
- [232] S. Constant *et al.*, "Molecular structure and composition elucidation of an industrial humin and its fractions," *Green Chemistry*, vol. 26, pp. 7739–7751, 2024, doi: 10.1039/D4GC00429A.
- [233] Z. Wang, S. Bhattacharyya, and D. G. Vlachos, "Extraction of Furfural and Furfural/5-Hydroxymethylfurfural from Mixed Lignocellulosic Biomass-Derived Feedstocks," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 9, pp. 7489–7498, 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c00982.
- [234] K. McGaughy and M. T. Reza, "Liquid–Liquid Extraction of Furfural from Water by Hydrophobic Deep Eutectic Solvents: Improvement of Density Function Theory Modeling with Experimental Validations," *ACS Omega*, vol. 5, pp. 22305–22313, 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c02665.
- [235] J. Esteban, A. J. Vorholt, and W. Leitner, "An overview of the biphasic dehydration of sugars to 5-hydroxymethylfurfural and furfural: a rational selection of solvents using COSMO-RS and selection guides," *Green Chemistry*, vol. 22, pp. 2097–2128, 2020, doi: 10.1039/C9GC04208C.

- [236] B. Carter, P. C. Gilcrease, and T. J. Menkhaus, "Removal and recovery of furfural, 5-hydroxymethylfurfural, and acetic acid from aqueous solutions using a soluble polyelectrolyte," *Biotechnol Bioeng*, vol. 108, pp. 2046–2052, 2011, doi: 10.1002/bit.23153.
- [237] L. Hu *et al.*, "Adsorption of 5-Hydroxymethylfurfural, Levulinic Acid, Formic Acid, and Glucose Using Polymeric Resins Modified with Different Functional Groups," *ACS Omega*, vol. 6, pp. 16955–16968, 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c01894.
- [238] Y. Zhao *et al.*, "Adsorptive Separation of Furfural/5-Hydroxymethylfurfural in MAF-5 with Ellipsoidal Pores," *Ind Eng Chem Res*, vol. 59, pp. 11734–11742, 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.0c01415.
- [239] S. Karimi and H. Shekaari, "Application of acidic deep eutectic solvents in green extraction of 5-hydroxymethylfurfural," *Sci Rep*, vol. 12, 13113, 2022, doi: 10.1038/s41598-022-16823-x.
- [240] D. Edumujeze, K. Thomas, F. Mauge, C. Devouge-Boyer, M.-C. Fournier-Salaun, and S. Leveneur, "Towards sustainable furfural production: investigating solvent effects, reaction kinetics, process simulation, and energy assessment," *Chemical Engineering Journal*, vol. 519, 165126, 2025, doi: 10.1016/j.cej.2025.165126.
- [241] N. Thanheuser, L. Schlichter, W. Leitner, J. Esteban, and A. J. Vorholt, "5-Hydroxymethylfurfural (HMF) synthesis in a deep eutectic solvent-based biphasic system: closing the loop of solvent reuse, product isolation and green metrics," *RSC Sustainability*, vol. 3, pp. 1848–1858, 2025, doi: 10.1039/D4SU00733F.
- [242] S. Mohammad, C. Held, E. Altuntepe, T. Köse, and G. Sadowski, "Influence of Salts on the Partitioning of 5-Hydroxymethylfurfural in Water/MIBK," *J Phys Chem B*, vol. 120, pp. 3797–3808, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcb.5b11588.
- [243] C. Ruan, H. J. Heeres, and J. Yue, "5-Hydroxymethylfurfural synthesis from fructose over deep eutectic solvents in batch reactors and continuous flow microreactors," *J Flow Chem*, vol. 13, pp. 155–168, 2023, doi: 10.1007/s41981-023-00262-4.
- [244] Y. Li, J. Shao, X. Wang, Y. Deng, H. Yang, and H. Chen, "Characterization of Modified Biochars Derived from Bamboo Pyrolysis and Their Utilization for Target Component (Furfural) Adsorption," *Energy & Fuels*, vol. 28, pp. 5119–5127, 2014, doi: 10.1021/ef500725c.
- [245] A. Devi, S. Bajar, H. Kour, R. Kothari, D. Pant, and A. Singh, "Lignocellulosic Biomass Valorization for Bioethanol Production: a Circular Bioeconomy Approach," *Bioenergy Res*, vol. 15, pp. 1820–1841, 2022, doi: 10.1007/s12155-022-10401-9.
- [246] Y. Tong, T. Yang, J. Wang, B. Li, Y. Zhai, and R. Li, "A review on the overall process of lignin to phenolic compounds for chemicals and fuels: From separation and extraction of lignin to transformation," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 181, 106663, 2024, doi: 10.1016/j.jaap.2024.106663.
- [247] R. Sharma *et al.*, "A Comprehensive Review on Hydrothermal Carbonization of Biomass and its Applications," *Chemistry Africa*, vol. 3, pp. 1–19, 2020, doi: 10.1007/s42250-019-00098-3.
- [248] S. Dutta, S. De, B. Saha, and Md. I. Alam, "Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels," *Catal Sci Technol*, vol. 2, 2025, 2012, doi: 10.1039/c2cy20235b.

- [249] Q. Zhang *et al.*, "Catalytic Transfer of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural over Bimetal Oxide Catalysts," *International Journal of Chemical Engineering*, vol. 2019, pp. 1–6, 2019, doi: 10.1155/2019/3890298.