



УКРАЇНА

(19) UA (11) 94385 (13) C2
(51) МПК (2011.01)
C13K 1/00
C12P 7/08 (2011.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОБРОБКИ МАТЕРІАЛУ, ЩО СКЛАДАЄТЬСЯ З БІОМАСИ ЧИ ОРГАНІЧНОГО ВІДХОДУ, ЩО МІСТИТЬ ЛІГНОЦЕЛЮЛОЗНИЙ МАТЕРІАЛ

1

(21) a200704576
(22) 23.09.2005
(24) 10.05.2011
(86) PCT/DK2005/000603, 23.09.2005
(31) PA 2004 01459
(32) 24.09.2004
(33) DK
(46) 10.05.2011, Бюл.№ 9, 2011 р.
(72) АРІНГ БІРГІТТА КЕР, ДК, МУНК ЄНС, ДК
(73) КАМБІ БІОЕТАНОЛ АПС, ДК
(56) WO0214598? 21.02.2002
WO A 0160752, 23.08.2001
WO03071025, 28.08.2003
WO A 8909547, 19.10.1989
WO A 9508648, 30.03.1995
US A 1890304, 06.12.1932
(57) 1. Спосіб обробки матеріалу, що складається з біомаси чи органічного відходу, що містить лігноцелюлозний матеріал, у якому розглянутий матеріал:
- піддають термічному гідролізу при температурі вищій за 140 °С, після чого
- окисленню при тиску 15-35 бар та температурі 170-210 °С, після чого
- мокрому вибуху, який здійснюють шляхом зниження тиску від 5-35 бар до атмосферного тиску, з метою переведення вуглеводів, що містяться в матеріалі, у більш доступний стан для наступної реакції ферментативного гідролізу і/чи бродіння.
2. Спосіб за п. 1, у якому розглянутий спосіб здійснюють у періодичному режимі.

2

3. Спосіб за п. 1 чи 2, у якому матеріал містить більше за 5 % (мас/мас) лігніну.
4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, у якому матеріал має концентрацію сухої речовини більшу за 5 %.
5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, у якому матеріал вибирають з групи, що складається з соломи, деревини, волокон, паперової маси, шламу і домашніх відходів чи аналогічних матеріалів, що підходять для одержання етанолу чи інших біологічних продуктів.
6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, у якому матеріал має розмір часток більший за 2 см, переважно 5-20 см.
7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, у якому лігноцелюлозний матеріал обробляють кислотою.
8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, у якому термічний гідроліз здійснюють нагріванням до 140-200 °С, переважно 160-180 °С, при тиску насиченої пари, причому згадані умови підтримують протягом 5-30 хвилин, переважно 10-20 хвилин.
9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, у якому окислювання здійснюють у результаті
- додавання кисню, пероксиду водню і/чи повітря в кількості, що відповідає 2-20 % від кількості COD розглянутого матеріалу,
- нагрівання до 150-210 °С, переважно 160-200 °С,
- застосування тиску в інтервалі 15-35 бар, підтримування згаданих умов протягом 1-30 хвилин, переважно 5-10 хвилин, причому тиск біомаси після завершення реакції мокрого окислення необов'язково знижують до 5-10 бар.

Вступ

Протягом декількох останніх десятиліть дедалі більша увага приділяється поновлюваним джерелам енергії. Складна хімічна структура біомаси та інших органічних матеріалів, головним чином, зв'язку між лігніном, целюлозою і геміцелюлозою, обмежують можливість використання цукрів, наявних у целюлозі й геміцелюлозі, відповідно.

Усі типи матеріалів, що складаються з лігноцелюлозної біомаси чи органічних відходів, що містять значні кількості лігніну, переважно в кількостях більше за 5% (мас/мас) як-от солома, дере-

вина, волокна, кормові добавки, паперова маса, шламові й побутові відходи, можуть успішно оброблятися способом відповідно до винаходу, відповідно до якого вуглеводні фракції (наприклад, целюлоза і геміцелюлоза) стають доступними для подальшого гідролізу і ферментації.

Галузь техніки

Винахід належить до галузі техніки, предметом якої є обробка лігноцелюлозних органічних відходів чи біомаси, в результаті якої цукри й аналогічні речовини, що містяться в обробленому субстраті, стають більш доступними для гідролізу,

(13) C2

(11) 94385

(19) UA

наприклад, у результаті додавання ферментів чи безпосередньої ферментації з утворенням того чи іншого бажаного продукту. Головним чином, винахід стосується способу, який включає комбінацію наступних технологічних стадій: 1) термічного гідролізу 2) окислювання в парах води (мокрого окислювання) і 3) мокрого вибуху ("миттєве вибухове випарювання", в результаті миттєвого зниження тиску). Така комбінація технологічних стадій характеризується низьким значенням енергоспоживання.

Сутність винаходу

Попередня обробка перед проведенням процесу мокрого окислювання

Оброблюваний матеріал у разі потреби подрібнюють на частини розміром меншим за 50 см, переважно 0,5-25 см. Попередню обробку й нагрівання матеріалу здійснюють при додаванні рециркулюючої технічної води, в присутності рециркулюючої пари і свіжої пари. Залежно від складу матеріалу й бажаного кінцевого продукту значення рН і сольовий баланс можуть регулюватися за допомогою кислот чи основ та/або інших хімічних речовин. Крім цього, для підвищення кінцевого виходу етанолу, лігноцелюлозний матеріал іноді піддають кислотній обробці, як це описано нижче, наприклад, у прикладі 4. Попередню обробку звичайно здійснюють протягом 0,1-48 годин при кімнатній температурі. Однак тривалість попередньої обробки може бути зменшена в результаті підвищення температури. В таких випадках краща температура становить 50-100°C.

Вміст сухої речовини в лігноцелюлозному матеріалі може складати 10-50% залежно від вмісту солі, однак кращий вміст складає 15-50%, більш переважно 20-50%, наприклад 25-50%, ще більш переважно 30-50%, наприклад 35-50%, і найбільш переважно - 40-50%, наприклад 45-50%.

Тепловий гідроліз

Матеріал, необов'язково підданий попередній обробці, вміщують у реактор, у якому його перемішують і нагрівають гострою чи зовнішньою парою до 140-200°C, переважно 150-190°C, більш переважно 160-180°C, і найбільш переважно 170°C при тиску насиченої пари. При досягненні бажаної температури й тиску, матеріал витримують у цих умовах протягом 5-30 хвилин, переважно 10-25 хв, більш переважно 10-20 хв і найбільш переважно - 15-20 хв.

Мокре окислювання

Після завершення теплового (термічного) гідролізу в лігноцелюлозний матеріал додають відповідний окисник, переважно кисень, пероксид водню чи повітря в кількості, що залежить від вмісту лігніну і звичайно становить 2-20% від значення COD (ХПК, хімічна потреба в кисні, далі в тексті - COD) для даного матеріалу, переважно 3-19%, більш переважно 5-17%, наприклад 7-16%, більш переважно 8-15%, наприклад 9-14%, більш переважно 10-13%, причому згадані значення визначаються ростом тиску в реакторі.

У ході процесу мокрого окислювання тиск і температура підвищуються до 15-35 бар, переважно 20-35 бар, більш переважно 25-35 бар і найбільш переважно 30-35 бар і 170-210°C, переважно 180-

200°C, більш переважно 190-200°, відповідно. Після досягнення бажаних значень тиску й температури в результаті введення окисника, матеріал витримують в одержаних умовах протягом 1-3 хв, переважно 5-25 хв, більш переважно 10-20 хв і найбільш переважно 15-20 хв. Після завершення реакції мокрого окислювання тиск лігноцелюлозного матеріалу може бути необов'язково зменшений на 5-10 бар з метою забезпечення заявленого інтервалу тисків, за яких відбувається моментальна декомпресія (тобто мокрий вибух), наприклад 5-35 бар.

Мокрий вибух

Окислений матеріал переносять у розширювальний бак, у якому тиск знижується від 5-35 бар, переважно 15-35 бар до, приблизно, 1 бара, тобто до атмосферного тиску. В ході такого мокрого вибуху відбувається дезінтеграція більшості клітинних структур. Відпрацьовану пару зі стадії мокрого вибуху уловлюють і використовують на стадії попередньої обробки матеріалу. Безпосередньо після мокрого вибуху краща температура окисленого матеріалу становить 95-100°C, що забезпечує його стерильність.

Додаткова переробка

Після охолодження до бажаної температури, що залежить від природи кінцевого продукту, оброблений матеріал може бути додатково перероблений у етанол, водень, молочну кислоту, метан, сукцинат, органічні кислоти та інші цільові продукти.

Попередній рівень техніки

У літературі описані різні види обробки матеріалу, що забезпечують велику доступність цукрів і аналогічних речовин, що містяться в обробленому субстраті. Найбільш відомі види таких обробок включають: а) гідроліз у присутності сильних і слабких кислот, б) мокрий вибух (паровий вибух - STEX), с) мокре окислювання (WO), d) вибух основних волокон (вибух волокон у присутності аміаку - AFEX), е) тепловий гідроліз (у присутності гарячої води - LHW) і f) тепловий гідроліз з додаванням основи й окисника.

Гідроліз у присутності сильних і слабких кислот

Описані види гідролізу в присутності сильних і слабких кислот характеризуються тим, що геміцелюлоза піддається гідролізу й одночасно розчиняється, підвищуючи доступність целюлози для кислотного і ферментативного гідролізу. В результаті використання розглянутих методів, після розділення нерозчинних і розчинних фракцій, з'являється можливість додаткової переробки таких фракцій, наприклад за допомогою ферментації.

Гідроліз у присутності сильних кислот, серед інших авторів, був описаний Lightner (US 6258175), причому в даному випадку також передбачається можливість повторного використання застосованої кислоти після осадження з етанолом. Основною метою розглянутого способу є розчинення целюлози і геміцелюлози з метою наступного використання, наприклад, у виробництві етанолу за допомогою ферментації. У патентах US 6022419, 5705369, 5503996, 5424417, 5125977 і FR2580669 описується гідроліз у присутності слабкої кислоти

(одно- чи багатостадійний спосіб), що застосовується для відділення целюлози і геміцелюлози від інших компонентів біомаси. В ході кислотного гідролізу відбувається розчинення геміцелюлози і, крім цього, розчиняється невелика частина лігніну. Описані способи передбачають розділення геміцелюлози (у розчиненій формі) й целюлози (у вигляді твердої фракції).

Існує низка проблем, пов'язаних з кислотним гідролізом біомаси. По-перше, необхідно подрібнювати матеріал на дуже дрібні частки (розмір яких складає < 1 мм), що вимагає великих енерговитрат. Крім цього, необхідно нейтралізувати оброблений матеріал і цю операцію звичайно здійснюють додаванням CaCO_3 (вапняку). Це означає, що споживання хімічних речовин відбувається одночасно з накопиченням значної кількості гідратованого сульфату кальцію, що утворюється в ході нейтралізації. Крім цього, оброблений матеріал зі стадії кислотного гідролізу має інгібуючу дію на ензимний гідроліз і мікробне бродіння порівняно до дії матеріалу, що утворюється в ході інших обробок (див. нижче). Нарешті, насоси, реактори та інше устаткування піддаються корозії в результаті процесів, каталізованих кислотами.

Мокрий вибух

Мокрий вибух (STEX) був описаний ще в 1928 р., коли Mason розробив процес виробництва твердого картону (US 1824221 і US 2759856). Процес STEX включає тепловий (термічний) гідроліз при високому тиску, в результаті якого падіння тиску супроводжується так званим "ефектом миттєвого випарювання", при цьому відбувається вибух кожного волокна за рахунок великого перепаду тиску; звідки й пішов термін "мокрий вибух" (чи паровий вибух). Розглянутий спосіб обробки пізніше був додатково розроблений для виробництва, наприклад, етанолу (Morjanoff and Gray 1987), описаного у WO 98/27269. Заявка на патент Великобританії 2145090 стосується тристадійного процесу гідролізу, призначеного для обробки лігноцелюлозних органічних матеріалів під впливом високих температур і тисків, за допомогою якого фракції пентози, гексози і лігніну розділяються на трьох різних стадіях. Крім цього, розглянутий спосіб передбачає охолодження "миттєвим випарюванням" з метою запобігання дисоціації утворених цукрів. Однак такі технологічні стадії вимагають високого ступеня механічного поділу праці і не передбачають введення окисників, використання яких, як було показано, є сприятливим для способів відповідно до винаходу.

У результаті здійснення процесу STEX відбувається неповне розчинення геміцелюлози (>80%) і целюлоза стає доступною для наступного гідролізу. Ефект STEX нагадує ефект кислотного гідролізу - однак процес STEX значно менше зношує технологічне устаткування й характеризується меншою потребою у використанні хімічних речовин і меншим накопиченням відходів. Однак процес STEX супроводжується значним утворенням речовин, інгібуючих можливий наступний процес ферментації (Palmqvist and Hahn-Hagerdal 200) особливо в тому випадку, коли матеріал попередньо переводять у рідкий стан під дією кислоти

(SO_2 чи H_2SO_4) (Martin et al. 2002). Крім цього, у процесі STEX не відбувається помітного розкладання лігніну, внаслідок чого останній здатний впливати на можливий ферментативний гідроліз.

Мокре окислювання

Спосіб мокрого окислювання (WO) був розвинутий для окислювання фракцій органічних відходів (US 2690245) і пізніше був модифікований з метою одержання розчину геміцелюлози з лігноцелюлозної біомаси й органічних відходів (WO0014120). Мокре окислювання включає тепловий гідроліз з додаванням надлишкової кількості кисню, а також основного каталізатора, в результаті чого геміцелюлоза частково розчиняється, а частина наявного лігніну окислюється. В результаті підвищується доступність целюлози. У порівнянні з STEX і кислотним гідролізом, у способі WO реалізується лише парціальне розчинення геміцелюлози (Bjerre et al., 1996). Зазвичай спосіб відповідно до згаданої WO не вимагає проведення додаткової стадії видалення інгібуючих речовин. Kinke et al. (2002) вказує, що концентрація таких інгібуючих речовин значно менша у процесі мокрого окислювання в порівнянні з процесом STEX і кислотним гідролізом. У WO 0014120 описується спосіб розчинення геміцелюлози у матеріалах, що містять лігноцелюлозу (головні джерела бобових рослин). Розглянутий спосіб включає нагрівання біомаси у водному середовищі в присутності окисника, в даному випадку - кисню. Однак, на відміну від способу винаходу, розглянутий спосіб не включає "процесу миттєвого випарювання". Раніше було показано, що процес мокрого окислювання ефективний при концентраціях біомаси, вищих за 100 г сухої речовини/л чи при використанні матеріалу з розміром часток більшим за 10 мм. Обидва ці обмеження погіршують економічні показники при великомасштабному виробництві. Обидва описані процеси не дозволяють багаторазово використовувати пару, що також впливає на економіку процесу.

Вибух основних волокон

Вибух основних волокон (AFEX) являє собою процес, що поєднує паровий вибух і додавання основного каталізатора для обробки різних видів біомаси з метою поліпшення якості кормового продукту чи для наступної ферментації з утворенням, наприклад, етанолу (US 5171592). У US 5865898 описується спосіб обробки біомас, що містять лігноцелюлозу, який включає додавання оксиду чи кальцію гідроксиду кальцію й окисного агента, з подальшим нагріванням до відносно високої температури (однак, завжди нижчої за 100°C з метою запобігання розкладанню біомаси, що містить лігноцелюлозу). В традиційному процесі AFEX біомасу зріджують у водному розчині аміаку при помірних температурах ($\sim 50^\circ\text{C}$), після чого відбувається миттєве зменшення тиску (вибух). За допомогою розглянутого процесу здійснюється модифікація лігніну й целюлози, що збільшує реакційну здатність (доступність) целюлози при одночасному виділенні геміцелюлози. В такому процесі утворюється значно менша кількість інгібуючих речовин, ніж у процесах, каталізованих кислотою, однак, як правило, необхідно додаткове подрібню-

вання матеріалу до розміру часток, приблизно 1,5 см, що вимагає додаткового споживання енергії (Holtzaple et al. 1991). Крім цього, модифікується тільки лігнін, що може створювати проблеми, пов'язані з можливим наступним ферментативним гідролізом і бродінням.

Термічний гідроліз

Термічний гідроліз (LHW) являє собою процес (170-230°C), у якому розчинення геміцелюлози відбувається одночасно з частковим розчиненням лігніну і супроводжується поліпшенням доступності целюлози (для ферментативного гідролізу). З відходів цукрового очерету, не підданих попередньому подрібнюванню і попередньо оброблених методом LHW, з виходом до 90% від теорії, утворюється етанол після ферментативного гідролізу й ферментації після додавання помірних кількостей ферменту (Van Walsum et al. 1996). У US 4 461648 описується спосіб, що забезпечує підвищення доступності матеріалів, які містять целюлозу і лігноцелюлозу. Розглянутий спосіб включає додавання водяної пари при тиску, термообробку і мокрий вибух. В описі такого способу не міститься даних про використання окисника. Недоліком розглянутого способу є недостатня ефективність при обробці високих концентрацій біомаси.

Процес LHW був випробуваний лише при концентраціях біомаси до 100 г/л і не ясно, наскільки велика його ефективність при більш високих концентраціях, що є необхідною характеристикою для реалізації економічно рентабельного процесу, наприклад виробництва етанолу.

Термічний гідроліз з додаванням основи й окисника

У US 6419788 описується спосіб, призначений для очищення целюлози від біомаси з метою виробництва паперу, пластичних матеріалів, етанолу та інших хімічних речовин. Розглянутий спосіб включає спільне використання термічного гідролізу й мокрого окислювання, у якому подрібнену біомасу (<1") обробляють під тиском пари (180-240°C) в умовах додавання окисника, а також лужного каталізатора в протиструминний реактор. У ході такої обробки відбувається часткове розчинення геміцелюлози, а також окислювання лігніну, в результаті чого целюлоза виділяється у вигляді твердої фракції. Однак при цьому потрібне промивання твердої фракції в умовах нагрівання і під тиском з метою вимивання залишкового лігніну й геміцелюлози. Крім цього, розглянутий процес включає систему повернення тепла, що забезпечує оптимізацію економічних показників процесу. Однак об'єднаний процес термічного гідролізу і мокрого окислювання вимагає енергоємного подрібнювання біомаси, при цьому невідомо, яка частина лігніну дійсно видаляється в розглянутому процесі.

Переваги винаходу в порівнянні з відомими способами

Спосіб винаходу, що передбачає одночасне використання термічного гідролізу, мокрого окислювання і мокрого вибуху, має низку переваг над відомими способами.

Розглянутий спосіб може здійснюватися з використанням концентрацій сухої речовини до 50% без зниження ефективності і передбачає ефектив-

не розкриття лігноцелюлозних біомас і відходів. Це означає, що подальша обробка стає економічно більш сприятливою в порівнянні з описаними раніше процесами мокрого окислювання.

У результаті реалізації стадії мокрого вибуху, як частини способу відповідно до винаходу, забезпечується ефективне розкриття клітинних структур матеріалу. Це означає, що матеріал легко відкачується й безпосередньо доступний для ферментативного гідролізу.

При використанні способів відповідно до винаходу можливе досягнення високих виходів гексоз і пентоз при додаванні навіть невеликих кількостей ферменту в порівнянні з іншими способами обробки.

При використанні перексиду водню як окисника у способі відповідно до винаходу, велика частина лігніну окислюється в органічні речовини, що за допомогою ферментації можуть бути додатково перетворені на етанол, метан, водень, органічні кислоти чи інші продукти.

У той же час лише невеликі кількості інгібуючих речовин утворюються у способах відповідно до винаходу в порівнянні з такими, іншими методами обробки, як кислотний гідроліз чи паровий вибух. З цієї причини технологічна вода після процесу шумування/обробки значною мірою може використовуватися повторно.

Способи відповідно до винаходу передбачають використання відпрацьованої пари зі стадії мокрого вибуху, що знижує потребу у використанні зовнішніх джерел енергії, як-от електрика, природний газ чи нафта. Крім цього, корисна внутрішня енергія може додатково вироблятися за рахунок здійснення мокрого окислювання.

У той же час після обробки матеріал залишається стерильним, що свідчить про те, що спосіб відповідно до винаходу особливо придатний для руйнування патогенів. З цієї причини оброблений матеріал при необхідності може зберігатися в стерильних умовах протягом тривалого часу. При спільному використанні розглянутого способу й додаванні основи, процес буде забезпечувати деструкцію пріонів, що можливо присутні в матеріалі.

Крім цього, при використанні способу відповідно до винаходу можуть бути позитивно вирішені проблеми, пов'язані з використанням теплообмінників і їх очищенням, що є дорогою операцією при використанні інших методів.

У результаті комбінації мокрого окислювання й мокрого вибуху, а також уведення гострої пари відповідно до винаходу з'являється можливість обробки погано подрібненого чи неподрібненого матеріалу, тобто матеріалу з кращим розміром часток чи волокон більшим за 1,5 см, переважно 5-20 см. Таким чином, способи відповідно до винаходу можуть застосовуватися для обробки матеріалу з розміром часток більшим за 1,5 см, переважно більшим за 2 см, наприклад, більшим за 3 см, переважно більшим за 4 см, наприклад, більшим за 5 см, переважно більшим за 10 см, наприклад, більшим за 15 см, переважно більшим за 20 см, наприклад, більшим за 25 см, переважно більшим за 30 см, наприклад, більшим за 35 см, переважно

більшим за 40 см, наприклад, більшим за 45 см, тобто до 50 см.

Способи відповідно до винаходу здійснюють у періодичному режимі, що дозволяє незалежно змінювати технологічні параметри, як-от тиск, температура, тривалість обробки й концентрація окисників. Такий режим впливає на можливість регулювання кількості інгібуючих речовин, спалювання цукрів і т.п.

Відходи способів відповідно до винаходу, що звичайно складаються з низькомолекулярних органічних кислот, що утворюються в ході мокрого окислювання (а також органічних залишків після ферментації), можуть успішно утилізуватися перетворенням на метан.

Регенерація відпрацьованої пари зі стадії мокрого вибуху й утворення метану приводять до того, що процес у цілому характеризується мінімальним споживанням зовнішньої енергії, причому в деяких випадках виробляється додаткова енергія.

Приклад 1 - об'єднаний термічний гідроліз, мокре окислювання (пероксид водню) і мокрий вибух соломи

Експерименти виконували в присутності 0%, 2%, 4%, 6%, 12% і 18% пероксиду, відповідно, при температурі 170°C. При проведенні експериментів за один день до обробки визначали вагу біомаси і до неї додавали воду. Суміш вміщували в реактор

і нагрівали до бажаної температури. Суміш витримували в реакторі протягом 10 хвилин, після чого додавали бажану кількість пероксиду водню й тиск підвищували до 20-24 бар. Після завершення реакції, про що свідчило зменшення температури і тиску), тиск біомаси знижували до 15 бар з використанням розширювального резервуара. Після охолодження приблизно до 50°C виконували аналіз зразка.

Концентрація матеріалу

Концентрація лігноцелюлозного матеріалу складала 200 г соломи/л води і 350 г соломи/л води, переважно 250 г соломи/л води чи 20% суспензії.

Температура

Для забезпечення запалення використовуваного матеріалу (соломи) звичайно використовували температуру вищу за 150°C, переважно 160-180°C.

Додаткова обробка

Після охолодження оброблений матеріал додатково обробляли ферментами (целюлози) з метою перетворення вуглеводів на моногідрати до зброджування в етанол. Крім цього, середовище, оброблене ферментами, тестували на інгібуючу здатність.

Результати

Таблиця 1

Тиск запалення і температури з даних прикладу 1

Дані, виміряні в наступних експериментах	Температура пари (°C)	Тиск запалення (бар)
5.1	185	
4.1	170	
4.2	172	14
4.3	174	13
1.1	160	13
1.2	174	14
1.3	184	14
2.1	160	13
2.2	170	13
2.3	180	14
3.1	160	13
3.2	174	14
3.2b	172	13
GNS		13,5
GNSn.1	160,0	13,5
GNS n.2	172,7	13,5
GNS n.3	182,0	13,5

Таблиця 2

Загальний вихід вуглеводів (%) у результаті заявленої обробки соломи при різних температурах і різних концентраціях окисника (пероксид водню)

Концентрація окисника	160°C	170°C	180°C
0%		20%	
1,60%		48%	
3,20%		52%	
5%	44%	57%	47%
10%	41%	64%	51%
15%	43%	32%	

Таблиця 3

Загальний вихід вуглеводів у результаті заявленої обробки соломи (обробленої при 170°C), що містить 25% сухої речовини і при використанні перексиду водню як окисника

Кисень / COD	Вихід (г/л)
0%	44,1
2%	98,25
3%	103,2
Кисень / COD	Вихід (г/г)
0%	0,13
2%	0,33
3%	0,35
Кисень / COD	Загальний вихід вуглеводів (%)
0%	20
2%	48
3%	52

Таблиця 4

Вихід глюкози в результаті заявленої обробки соломи при трьох різних температурах і різних концентраціях окисника

Концентрація окисника (пероксид водню)	160°C	170°C	180°C
0%		22	
1,60%		52	
3,20%		57	
5%	53	71	60
10%	54	86	72
15%	51	44	

Таблиця 5

Вихід глюкози в результаті заявленої обробки соломи (обробленої при 170°C), що містить 25% сухої речовини і при використанні перексиду водню як окисника

Кисень / COD	Вихід (г/л)
0%	25,45
2%	59,60
3%	63,85
Кисень / COD	Вихід (г/г)
0%	0,08
2%	0,20
3%	0,22
Кисень / COD	Вихід (%)
0%	22
2%	52
3%	57

Таблиця 6

Вихід ксилози в результаті заявленої обробки соломи при трьох різних температурах і різних концентраціях окисника

Концентрація окисника (пероксид водню)	160°C	170°C	180°C
0%		17%	
1,60%		43%	
3,20%		45%	
5%	32%	40%	30%
10%	25%	36%	24%
15%	33%	16%	

Таблиця 7

Вихід ксилози в результаті заявленої обробки соломи (обробленої при 170°C), що містить 25% сухої речовини і при використанні пероксиду водню як окисника

Кисень / COD	Вихід (г/л)
0%	15,65
2%	38,65
3%	39,35
Кисень / COD	Вихід (г/г)
0%	0,05
2%	0,13
3%	0,13
Кисень / COD	Вихід (%)
0%	17
2%	43
3%	45

Процес, що включає термічний гідроліз, мокре окислювання і мокрий вибух

У температурному інтервалі 160-180°C не спостерігалось залежності між температурою і TCOD (загальний COD), OCOD (розчинені матеріали COD) в обробленому матеріалі.

Оскільки неорганічний матеріал, очевидно, не розкладається в ході обробки, його можна використовувати як основу для порівняння.

В усіх партіях обмірюване співвідношення TCOD/г сухої речовини в обробленому матеріалі складало 1,3.

У ході мокрого вибуху відбувалося випарювання приблизно 25% подаваної води.

З метою окислювання матеріалу сумарний тиск пари і кисню в температурному інтервалі 160-180°C підтримувався в інтервалі 13,5-14,0 бар. Тиск пари до додавання пероксиду водню фіксувався винятково на основі температури, тому слід мати на увазі, що додавалася принаймні така кількість пероксиду водню, яка здатна створювати загальний тиск при виділенні кисню вищий за 13,5-14,0 бар.

Загальне значення COD на виході з реактора складає 60-95% від відповідної кількості на вході. В тому випадку, коли ступінь окислювання в порівнянні зі вхідним COD перевищує 10%, спостерігаються стабільні значення TCOD порядку 60%, значення OCOD приблизно 25% і UCOD близько 35%. При ступені окислювання меншому за 10% спостерігається інша залежність. Втрачена кількість COD частково зв'язана з окислюванням (невеликі кількості) і частково з утворенням оцтової кислоти, що випаровується в ході мокрого вибуху. Найбільша втрата пов'язана з випарюванням оцтової кислоти, оскільки рН має значення близько 2, а тиск пар оцтової кислоти складає 1 бар при 117°C. На промисловій установці оцтову кислоту слід збирати і використовувати, наприклад, у виробництві біогазу.

У тому випадку, коли процес здійснюють без окисника, TCOD складає 95%, OCOD складає 13%, а UCOD складає 82% від відповідних кількостей на вході. 5% втрата в основному складається з оцтової кислоти, що випаровується в процесі од-

нократного випарювання.

Виділення вуглеводів

Зазвичай найбільший вихід як глюкози, так і ксилози досягається при температурі приблизно 170°C. Виходи при 160°C і 180°C нижчі, ніж при 170°C. Відповідно до декількох вимірювань виходи глюкози і ксилози складають більше 90% при вмісті вуглеводів у соломі, рівному 0,32 г глюкози/г і 0,12 г ксилози/г, відповідно.

Окисник

Оптимальний вихід досягається в інтервалі вмістів окисного агента, 5-10% (ступінь окислювання порівняний зі значенням COD). Однак можна обробляти водні суспензії, що містять до 35% зазначеного матеріалу.

Спільний термічний гідроліз, мокре окислювання і мокрий вибух брикетованої соломи.

У поданих нижче прикладах 2-6 визначення виходів глюкози, ксилози й етанолу з брикетів соломи ґрунтувалося на інформації про те, що 1 г брикету соломи (суха речовина) містить 0,36 г глюкози і 0,22 г ксилози, відповідно (відповідно до показника солом'яних брикетів, отриманих E2 у Koge, Denmark). Розрахунок виходу етанолу заснований на теоретичному виході в процесі ферментації глюкози, що складає 0,50 г етанолу/г глюкози й теоретичному виході в процесі ферментації ксилози, що складає 0,40 г етанолу/г ксилози. Конкретніші розрахунки виходів глюкози, ксилози й етанолу з брикетованої соломи, підданої кислотній обробці чи без неї, проводилися з використанням поданих нижче формул.

Розрахунки виходів глюкози, ксилози й етанолу з брикетованої соломи без кислотної обробки.

$$L_{\text{ethanol}}/t_{\text{TS}} = (G Y_{\text{enz}} Y_{\text{ferm}} + X Y_{\text{enz}} Y_{\text{ferm}}) P_{\text{ethanol}}$$

$L_{\text{ethanol}}/t_{\text{TS}}$: L етанолу на тонну сухої речовини (TS) після мокрого окислювання

G: Вміст глюкози в солом'яних брикетах, рівний 0,36 г глюкози на г сухої речовини

X: Вміст ксилози в солом'яних брикетах, рівний 0,22 г ксилози на г сухої речовини

Y_{enz} : Загальний вихід у результаті попередньої обробки й ферментативного гідролізу

Y_{ferm} : Вихід ферментації, рівний 0,50 г етанолу/г глюкози і 0,40 г етанолу/г ксилози

ρ_{ethanol} : Щільність етанолу, рівна 0,789 г/мл
Розрахунки виходів глюкози, ксилози й етанолу з брикетованої соломи, підданої кислотній обробці

$$L_{\text{ethanol}/t_{\text{TS}}} = (GY_{\text{enz}}Y_{\text{ferm}} + XY_{\text{enz}}Y_{\text{ferm}} + Y_{\text{acid}}Y_{\text{ferm}})$$

ρ_{ethanol}

$L_{\text{ethanol}/t_{\text{TS}}}$: L етанолу на тонну сухої речовини (TS) після мокрого окислювання

G: Вміст глюкози в солом'яних брикетах, рівний 0,36 г глюкози на г сухої речовини

X: Вміст ксилози у солом'яних брикетах, рівний 0,22 г ксилози на г сухої речовини

Y_{enz} : Загальний вихід у результаті попередньої обробки й ферментативного гідролізу

Y_{ferm} : Вихід ферментації, рівний 0,50 г етанолу/г глюкози і 0,40 г етанолу/г ксилози

Y_{acid} : 75% видалення ксилози в ході кислотної обробки

ρ_{ethanol} : Щільність етанолу, рівна 0,789 г/мл

Крім цього, для досягнення максимальних виходів глюкози, ксилози й етанолу ферментативний гідроліз у поданих нижче прикладах здійснювали за допомогою високих завантажень ферменту і протягом тривалого часу з використанням простого струшуючого пристрою без пристрою для контролю рН. Наступна оптимізація ферментативного

гідролізу й остаточні виходи глюкози, ксилози й етанолу можуть бути досягнуті з використанням орбітальних, обертових чи аналогічних струшуючих пристроїв, що забезпечують оптимальне перемішування при одночасній реєстрації рН з метою регулювання рН субстрату у відповідності з оптимальним значенням рН ферменту. В усіх наступних прикладах виходи глюкози й ксилози, відповідно, вимірювали після ферментативного гідролізу з використанням комерційно доступних целюлаз, Celluclast® і Novozymes®188.

Наступні експерименти здійснювали на устаткуванні періодичної дії, у якому підвищення тиску контролюється запобіжними клапанами, установленими на максимальний тиск 25 бар. Відповідно, у наступних прикладах (за винятком Приклада 3) загальна декомпресія в ході мокрого вибуху складала 20-25 бар, тобто приблизно від 25 до 0 бар.

Приклад 2 - вплив температури

З метою оцінки впливу температури на виходи глюкози, ксилози й етанолу, були виконані експерименти з брикетованою соломою з використанням 25 бар атмосферного повітря як окисника. Температуру вимірювали на днищі реактора після додавання окисного агента.

Таблиця 8

Температура	170°C	180°C
Матеріал	Брикети соломи	Брикети соломи
Окисник	25 бар атмосферного повітря	25 бар атмосферного повітря
Вихід глюкози	57%	87-90%
Вихід ксилози	67%	85-94%
L етанолу на тонну сухої речовини після мокрого окислювання	205	293-310

Використання брикетованої соломи (у порівнянні із соломою в Прикладі 1) як лігноцелюлозного матеріалу й підвищення температури на 10°C від 170 до 180°C забезпечувало значно кращі виходи глюкози, ксилози й етанолу. Таким чином, склад лігноцелюлозного матеріалу, тобто концентрація сухого матеріалу, розмір волокон, співвідношення між кількостями лігніну, целюлози й геміцелюлози, а також природа використовуваного окисника впливають на оптимальну температуру заявленого процесу.

Приклад 3 - вплив мокрого вибуху (миттєве випарювання) 3 метою встановлення впливу мок-

рого вибуху, брикетовану солому піддавали термічному гідролізу, мокрому окислюванню й мокрому вибуху. Падіння тиску при тепловому вибуху складало 20 і 0 бар, відповідно, тобто мав місце перепад тиску від 20 бар до 0 бар і від 0 бар до 0 бар, відповідно. Азот і атмосферне повітря використовували як "контрольний агент" і окисник, відповідно. Всі завантаження здійснювали при 180°C, і в результаті охолодження реактора й наступного повільного скидання тиску кінцевий тиск складав 0 бар.

Таблиця 9

Температура	0 бар	20 бар	0 бар	20 бар
Матеріал	Брикети соломи	Брикети соломи	Брикети соломи	Брикети соломи
Окисник чи "контрольний агент"	Азот	Азот	25 бар атм. повітря	25 бар атм. повітря
Вихід глюкози	65%	63%	83%	87-90%
Вихід ксилози	75%	73%	89%	85-94%
L етанолу на тонну сухої речовини після мокрого окислювання	232	225	289	293-310

При використанні азоту падіння тиску на стадії мокрого вибуху при обробці брикетів соломи не

справляло жодного впливу на кінцеві виходи глюкози, ксилози чи етанолу. При використанні 25 бар

атмосферного повітря як окисника відзначалося невелике, але досить помітне підвищення виходів при введенні стадії мокрого вибуху. Можна чекати, що розглянутий ефект підсилиться при використанні реактора з верхньою границею тиску 25 бар.

Приклад 4 - вплив окисника й окисної обробки

Цей експеримент, мета якого полягала у встановленні важливості окисника і впливу оптимального типу кислотної обробки (наприклад, поперед-

ній кислотний гідролі) на виходи глюкози, ксилози й етанолу з брикетованої соломи, виконували з використанням атмосферного повітря й пероксиду водню як окисника й азоту як "контрольного агента". При проведенні кислотної обробки брикетовану солому, що містить 10% сухої речовини, протягом 1 години обробляли 0,7% розчином H_2SO_4 при $130^\circ C$.

Таблиця 10

Матеріал	Попередня кислотна обробка брикетованої соломи	Попередня кислотна обробка брикетованої соломи	Брикети соломи	Брикети соломи	Попередня кислотна обробка брикетованої соломи	Брикети соломи
Окисник і "контрольний агент"	0 бар атм. повітря	25 бар атм. повітря	10 бар азоту	5% H_2O_2	3,3% H_2O_2	25 бар атм. повітря
Вихід глюкози	95-100%	97%	63%	100- 104%	98%	87-90%

Значний позитивний ефект на виходи глюкози, ксилози й етанолу має введення окисника (повітря, а також пероксиду водню) в порівнянні з дією азоту як "контрольного агента" при використанні брикетованої соломи як субстрату. З наведених значень виходів глюкози видна перевага використання пероксиду водню над повітрям. З представлених експериментальних даних також випливає, що вихід глюкози значно підвищується після кис-

лотної обробки брикетованої соломи з використанням 25 бар атмосферного повітря як окисника.

Приклад 5 - різний вплив на солому чи брикети соломи

Пряме порівняння двох лігноцелюлозних біомас було почато для встановлення можливого впливу розмірів часток/волокон і концентрації сухої речовини на виходи глюкози, ксилози й етанолу.

Таблиця 11

Температура	$180^\circ C$	$180^\circ C$
Матеріал	Солома	Брикети соломи
Окисник	25 бар атмосферного повітря	25 бар атмосферного повітря
Вихід глюкози	89%	87-90%
Вихід ксилози	93%	85-94%
L етанолу на тону сухої речовини після мокрого окислювання	307	293-310

При використанні соломи й брикетованої соломи як лігноцелюлозних матеріалів у способі відповідно до винаходу не спостерігалось значних розходжень у виходах глюкози, ксилози й етанолу, що, відповідно, допускає сприятливу можливість використання розглянутого процесу на біомасах з більшою довжиною волокон, ніж, наприклад, у брикетованій соломі.

Приклад 6 - вплив концентрації сухої речовини

З метою встановлення можливих розходжень у виходах ксилози, глюкози й етанолу, отриманих з брикетованої соломи з різними концентраціями сухої речовини, були виконані експерименти з використанням пероксиду водню й повітря як окисника. Вміст сухої речовини в брикетах соломи і брикетованій соломі, оброблених кислотою, вимірювали після мокрого окислювання.

Таблиця 12

Концентрація сухої речовини (%)	4	21,5	26,8	11,4	17,6
Матеріал	Брикети соломи	Брикети соломи	Брикетована солома, оброблена кислотою	Брикети соломи	Брикети соломи
Окисник	5% H_2O_2	5% H_2O_2	10 бар атм. повітря	25 бар атм. повітря	25 бар атм. повітря

Продовження таблиці 12

Вихід глюкози	89%	95%	95%	90%	87%
Вихід ксилози	70%	74%	24%	94%	85%
L етанолу на тону сухії речовини після мокрого окислювання	281	299	327	310	293

Як впливає з Таблиці 12, при збільшенні концентрації сухої речовини спостерігається значне зменшення виходів глюкози, ксилози й етанолу, не залежне від присутності окисника. Однак зниження виходів (хоча і значних) є досить помірним і, ймовірно, є наслідком недостатнього перемішування, а не результатом збільшення концентрації сухої речовини.

Джерела інформації

Bjerre, A.B., Olesen, A.B., Fernqvist, T., Plöger, A., and Schmidt, A.S. (1996) Pretreatment of wheat straw using combined wet oxidation and alkaline hydrolysis resulting in convertible cellulose and hemicellulose. *Biotechnol. Bioeng.* 49(5), 568-577.

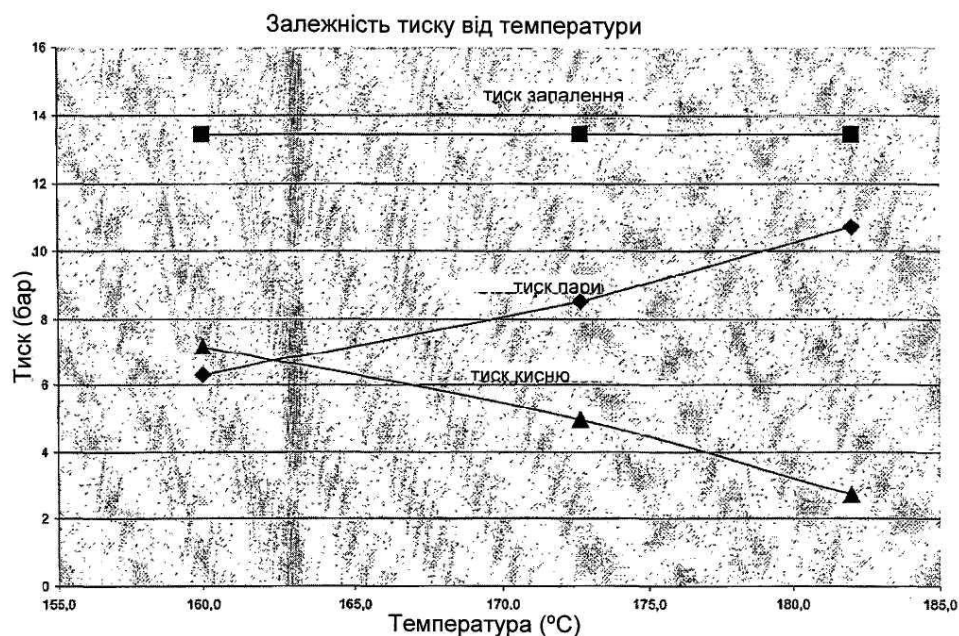
Holtzaple, M.T., Jun, J.H., Ashok, G., Patibandla, S.L., and Dale, B.E. (1991) The Ammonia Freeze Explosion (AFEX) Process-A Practical Lignocellulose Pretreatment. *Appl. Biochem. Biotech.* 28-9, 59-74.

Klinke, H.B., Ahring, B.K., Schmidt, A.S., and Thomsen, A.B. (2002) Characterization of

degradation products from alkaline wet oxidation of wheat straw. *Bioresour. Technol.* 82(1), 15-26.

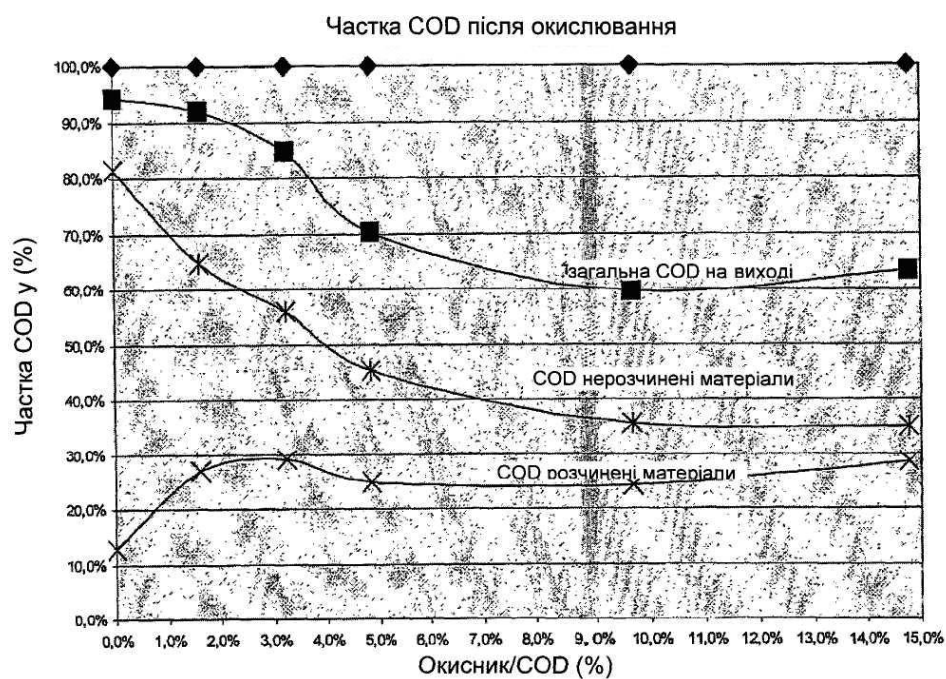
Martin, C., Galbe, M., Nilvebrant, N.O., and Jonsson, L.J. (2002) Comparison of the fermentability of enzymatic hydrolyzates of sugarcane bagasse pretreated by steam explosion using different impregnating agents. *Appl. Biochem. Biotech.* 98 699-716. Morjanoff, P.J. and Gray, P.P. (1987) Optimization of steam explosion as a method for increasing susceptibility of sugarcane bagasse to enzymatic saccharification. *Biotechnol. Bioeng.* 29(6), 733-741.

Palmqvist, E. and Hahn-Hagerdal, B. (2000) Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition. *Bioresour. Technol.* 74(1), 25-33. Van Walsum, G. P., Allen, S.G., Spencer, M.J., Laser, M.S., Antal, M.J., and Lynd, L.R. (1996) Conversion of lignocellulosics pretreated with liquid hot water to ethanol. *Appl. Biochem. Biotech.* 57-8 157-170.



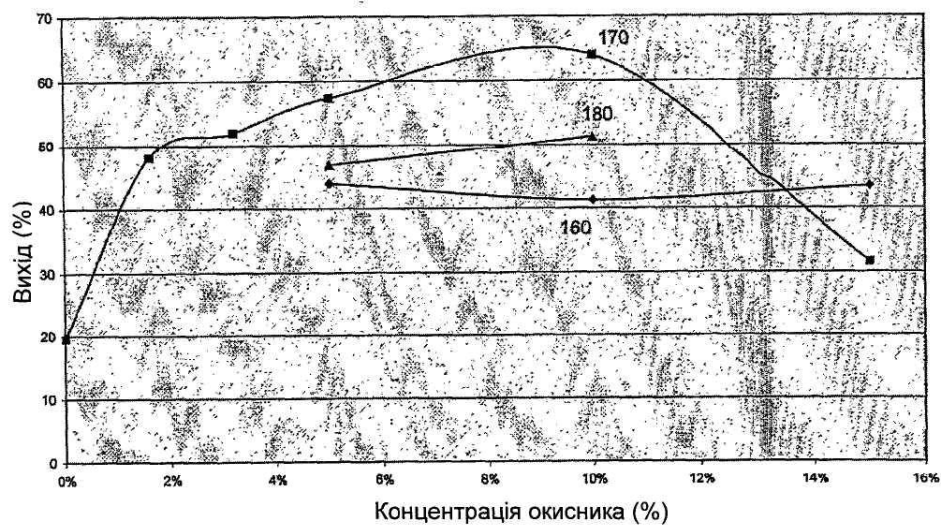
Залежність між тиском і температурою при обробці соломи

Фіг.1



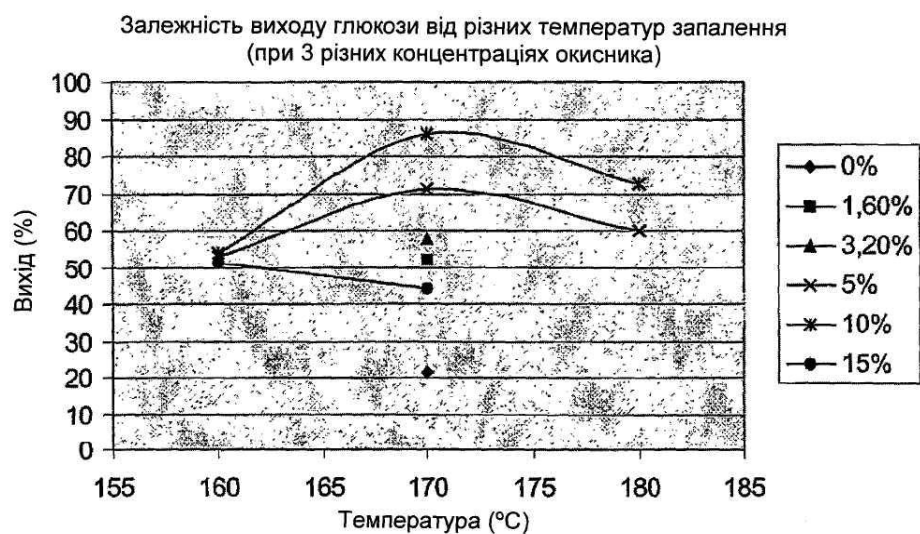
Фіг.2

Залежність виходу вуглеводів від концентрації окисника (при 3 різних температурах)



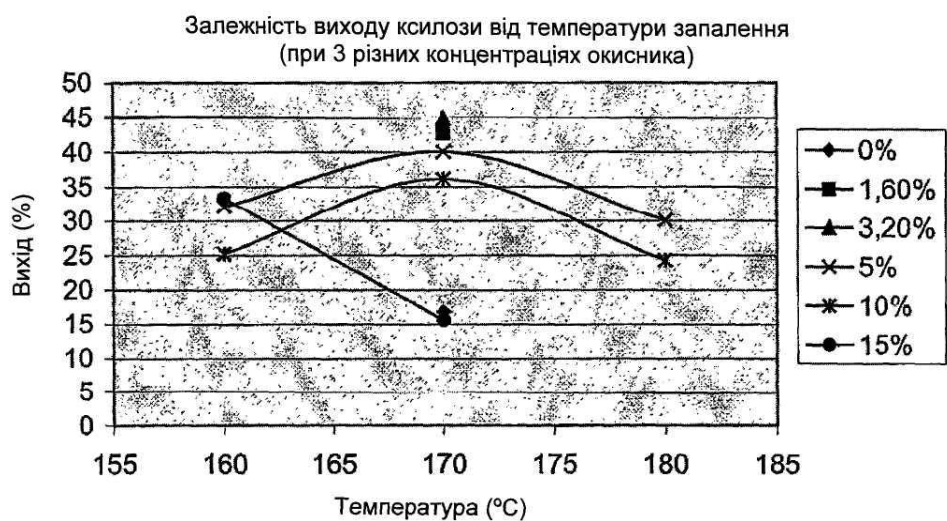
Залежність загального виходу вуглеводів (%) у результаті обробки соломи відповідно до винаходу від різних температур і різних концентрацій окисника (пероксид водню)

Фіг.3



Вихід глюкози при обробці соломи відповідно до винаходу

Фіг.4



Вихід ксилози в результаті заявленої обробки соломи

Фіг.5