

Modulace procesních parametrů termicko-expanzní předúpravy lignocelulóзовých surovin

Bc. Pavel Zajíček

Vedoucí práce: Ing. Lukáš Krátký, Ph.D.

Abstrakt

Tato práce se zabývá vlivem procesních parametrů na kvalitu hydrolyzátu vzniklého z lignocelulóзовých surovin. První část článku se věnuje problematice a významu předúpravy surovin používaných pro následné zpracování na biopalivo. Pro zvýšení výtěžnosti biopaliva jsou používány různé metody předúpravy surového materiálu; v tomto článku je rozebrána metoda termické expanze s cílem najít optimální procesní parametry z hlediska vhodného narušení struktury suroviny a tím její zpřístupnění a navýšení účinnosti následných biochemických pochodů. Druhá část článku obsahuje jednak popis experimentálního zařízení, ale také způsob i princip provedených měření. Dále je uvedena metodika zpracování dat. Na základě získaných výsledků jsou doporučeny optimální procesní parametry pro termickou expanzi lignocelulóзовých surovin.

Klíčová slova

Termická expanze, předúprava lignocelulóзовých surovin

1. Úvod

Lignocelulóзовá biomasa je bohatým organickým zdrojem energie, který může být využit pro výrobu bioplynu a biopaliv [1]. K tomu mohou být využity bioodpady, jakými jsou například zemědělské zbytky, zvířecí výkaly nebo dřevařské zbytky, jejichž produkce je řádově 10^{13} t za rok [6]. Tyto materiály obsahují značné množství sacharidů, jakými jsou například celulóza, hemicelulóza, a dále obsahuje také lignin a další organické a anorganické látky. [3]. Pro výrobu bioplynu se používá metoda tzv. anaerobní digesce¹ (dále jen AD). Zde ovšem nastává jeden problém. Lignocelulóзовá biomasa má složitou strukturu rostlinné buněčné stěny a je poměrně odolná vůči mikrobiálnímu napadení a tím i průběhu anaerobní digesce. [1] Tato odolnost je způsobena obsahem ligninu, který způsobuje odolnost surovin vůči chemickým a biologickým metodám rozkladu.[6]. Pro dosažení vysoké výtěžnosti bioplynu a biopaliv obecně je tedy nezbytné provést předúpravu lignocelulóзовé biomasy. Takováto předúprava má za následek nejen narušení struktury biomasy a tím její zpřístupnění pro AD, ale také dochází k přeměnám na biochemikálie. V současné době je kladen důraz především na to, aby daná předúprava měla minimální energetické nároky a též, aby nedošlo k degradaci nebo znečištění suroviny.

V současnosti se testuje větší množství různých druhů předúprav, kde všechny mají za cíl zpřístupnit lignocelulóзовou biomasu pro AD. Jsou to např.: parní expanze, mechanická předúprava nebo kyselá či zásaditá hydrolyza [6]. Xiao et al. [7] uvádí, že těmito předúpravami vznikají inhibitory fermentace a hydrolyzát je nutné vůči anaerobním podmínkám chemicky stabilizovat. Toto má za následek zkomplikování předúpravy a tím i vyšší vstupní a provozní náklady. Možným řešením tohoto problému je tzv. termicko-expanzní předúprava (TEH). Její princip spočívá v tom, že voda o vysoké teplotě je udržována v kapalném stavu díky vysokému tlaku. Dle [5] dochází k rozpouštění ligninu při

¹ Jedná se o kontrolovanou mikrobiální přeměnu organických látek bez přístupu vzduchu za vzniku bioplynu a digestátu.

teplotě vyšší jak 160 °C a následnému rozpadu struktury a tím k zpřístupnění celulózových vláken.

Pro metodu předúpravy TEH bylo vyvinuto experimentální zařízení na ústavu procesní techniky ČVUT, na kterém byly prováděny experimenty.

Výhodou TEH je, že nejsou potřeba žádné chemikálie a také nedochází během termického zpracování k tvorbě inhibitorů fermentace [6]. Nevýhodou je ovšem značná energetická náročnost. Péréz [4] uvádí, že tato energetická náročnost dosahuje až 33 % z celkové energetické bilance provozu bioplynové stanice.

Metodu termické hydrolyzy s pšeničnou slámou laboratorně testoval již právě Péréz. Jako procesní parametry pro experimenty zvolil teplotu v rozmezí 170 – 220 °C s dobou výdrže 0 – 40 min. Hmotnostní množství slámy použil 5 a 10 %. Nejvyšší účinnosti definované jako konverze polysacharidů do hydrolyzátu dosáhl při teplotě 200 °C a době výdrže 40 min, kdy konverze přítomných polysacharidů byla 96 %. [3]

Cílem této práce je tedy posoudit vliv procesních parametrů, jakými jsou teplota, tlak a doba výdrže, na kvalitu hydrolyzátu pomocí 4 parametrů: pH substrátu, koncentrace glukózy, CHSK (chemická spotřeba kyslíku) a konverze sušiny do kapaliny.

2. Popis experimentu

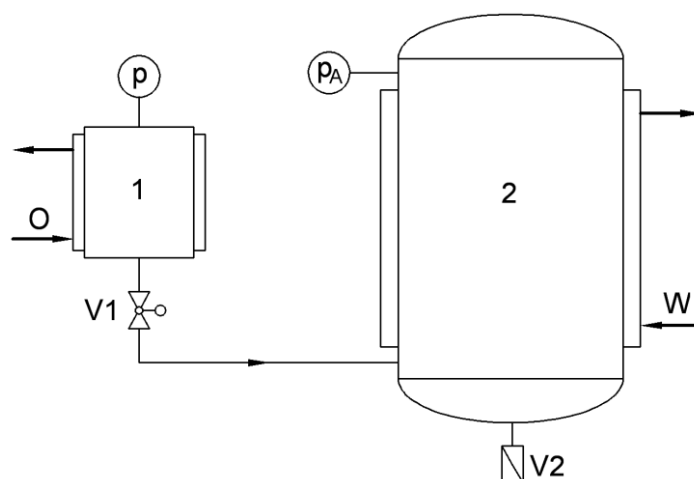
2.1. Testovaný materiál – pšeničná sláma

Testovaným materiálem byla nepředupravená pšeničná sláma o maximální délce stébel 20 cm. Základními parametry slámy jsou její přibližné složení, obsah celkové sušiny a obsah organické sušiny.

Pro určení sušiny byl využit proces sušení, kdy se 5 vzorků slámy vysušilo při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Na základě rozdílů hmotnosti bylo stanoveno množství sušiny na 93 % celkové sušiny. Organický podíl v sušině je 86 % hmotnostních.

2.2. Popis a funkce zařízení

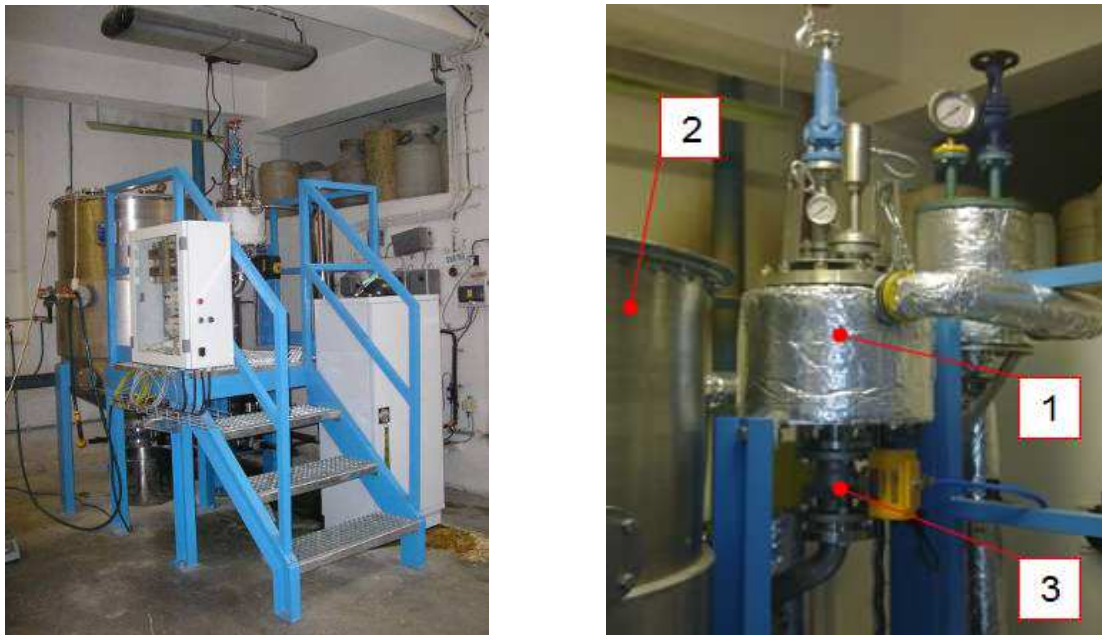
Pro termicko-expanzní předúpravu bylo vyvinuto laboratorní zařízení (Obr. 1) pro zpracování jakéhokoliv substrátu, které je umístěno v laboratořích Ústavu Procesní techniky ČVUT Fakulty strojní.



Obr. 1: Schéma laboratorního zařízení.

1 – hydrolyzer, 2 – expanzní nádoba, V1 – kulový kohout, W – vstup chladící vody do duplikátorové pláště, O – vstup horkého oleje do duplikátorové pláště.

Toto zařízení se skládá ze tří částí: expanzní nádoba, hydrolyzér a kulový kohout (Obr. 2).



Obr. 2: Laboratorní zařízení pro termicko-expanzní předúpravu.

1 – hydrolyzér, 2 – expanzní nádoba, 3 – kulový kohout s pneumatickým pohonem

Hydrolyzér je nádoba, která slouží k tlakové termické výdrži dané vsádky. Maximální provozní tlak je 1.6 MPa a teplota 200 °C. Přibližná doba náběhu na pracovní teplotu 200 °C je 48-50 min. Reaktor není promícháván žádným míchacím zařízením. K promíchávání slouží pouze proudění na základě gradientu teplot a rozdílů hustot. Vsádka je ohřívána nepřímo pomocí oleje proudícího v duplikátorovém plášti. Olej je ohříván pomocí dvou na sobě nezávislých topných spirál o výkonu 12 kW.

Expanzní nádoba je zařízení, do kterého se jímá expandovaný substrát z hydrolyzéru. Principem fungování je vypuštění dané vsádky z hydrolyzéru s pomocí kulového ventilu při daném přetlaku, čímž dojde k prudké expanzi této vsádky do expanzní nádoby, kde je udržován atmosferický tlak. Pro urychlení manipulace je expanzní nádoba vybavena duplikátorovým pláštěm, do kterého je přivedena studená voda za účelem urychlení kondenzace vzniklé páry.

Postup při pracovním experimentu je následující: Nejprve se umístí daná vsádka do hydrolyzéru. Následně je celé zařízení uvedeno do provozu a dochází pomocí topných spirál k ohřevu oleje a tím i vsádky. Nárůstem teploty dochází zároveň k nárůstu tlaku. Při dosažení požadované teploty vsádky a době výdrže je provedena expanze do expanzní nádoby, kde je jímán vzniklý hydrolyzát a vzniklá pára. Pomocí vypouštěcího ventilu je vzniklý hydrolyzát vypuštěn a podroben dalšímu zpracování.

2.3. Metodika provádění experimentů a principy měření

Před samotným procesem termické expanze bylo nutné surovou slámu podrobit zvlhčení v horké vodě. To se provádí z toho důvodu, že pšeničná sláma má nižší hustotu než voda, což způsobuje vznik plovoucí krusty a sláma pak není ve stavu vhodném pro hydrolyzu. Je totiž obtížně homogenizovatelná. Zvlhčení (hydratace) slámy bylo prováděno dle [6] při teplotách v rozmezí od 55 – 60 °C po dobu 60 minut. K experimentu byla používána 5 % hm. slámy ve vodě. Po této fázi byla tato suspenze nalita do hydrolyzéru a byla provedena termicko-expanzní úprava při dané teplotě – 170 °C a 200 °C při době výdrže v rozmezí od 0 do 60 min.

Kvalita hydrolyzátu vzniklého termicko-expanzní předúpravou byla hodnocena na základě změny několika parametrů, a sice pH, koncentrace glukózy, CHSK kapalné fáze a též konverzí sušiny do kapaliny a vizuální změny struktury. Konverzi jsem určil dle následujícího vzorce:

$$X = \left[1 - \frac{m_{sl} * \alpha}{m_{ms105}} \right] * 100 [\%] \quad (1)$$

Kde: m_{sl} je hmotnost vzorku slámy,
 m_{ms105} je hmotnost vysušeného vzorku po termické expanzi,
 $\alpha = 0,93$ je podíl sušiny v počátečním vzorku.

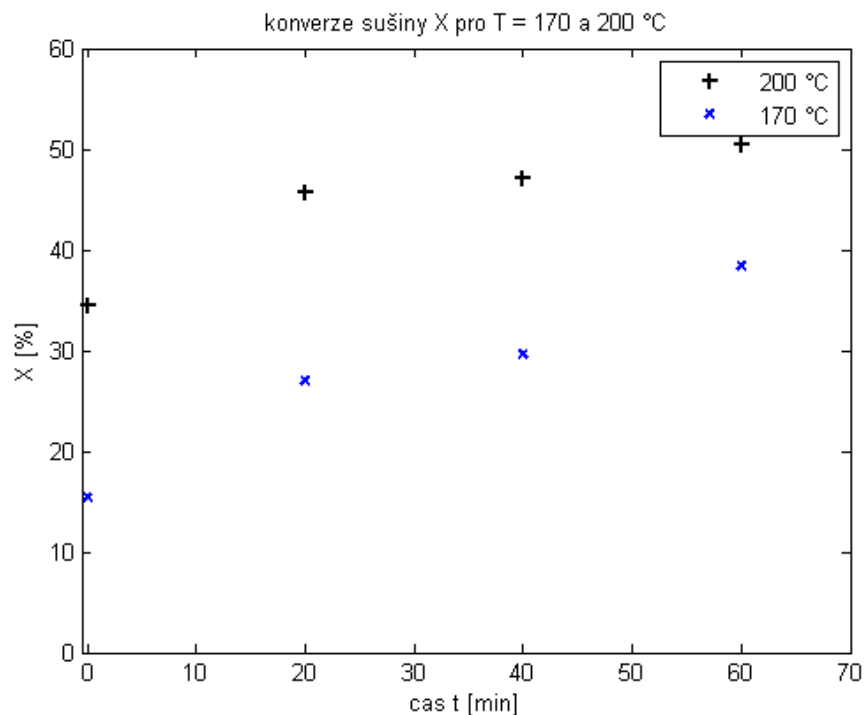
Použité přístroje:

Kern FKB (nejistota 0,2 g) – měření hmotnosti,
pH meter – Inolab pH730 (nejistota 5 % z měřeného rozsahu),
EasyGluco IGM-0002A 10-600 mg/dl (nejistota 2 % z měřeného rozsahu) - měření koncentrace glukózy,
Spectroquantan 14541, Merck - měření CHSK.

3. Výsledky a jejich diskuse

Všechny níže uvedené změny souvisí se změnami struktury vsádky vlivem působení teploty a tlaku. Dochází k částečnému rozpuštění ligninu do kapaliny. Též dochází k přeměně polysacharidů na jednodušší cukry. Zejména pak celulóza, která je přeměněna na rozpustné oligosacharidy a glukózu. Hemicelulóza je uvolňována ze struktury a rozpouštěna v kapalině [6].




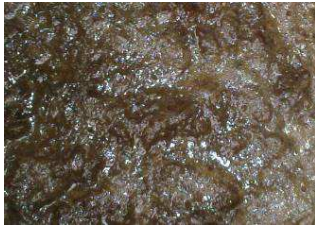
Na obrázku 3 je uvedena naměřená závislost konverze na teplotě T a době výdrže t . Konverze nám zde popisuje množství rozpuštěných látek z pšeničné slámy do kapaliny. Především tedy popisuje množství uvolněných a přeměněných polysacharidů do kapaliny. Nejvyšší konverze byla dosažena při teplotě $T = 200$ °C a kolísá okolo hodnoty 50 % při době výdrže 20 – 60 min, což je pravděpodobně způsobeno tím, že již došlo k vyčerpání látek v základní surovině přeměňující se na meziproducty rozpustné ve vodě. Toto se však netýká teploty 170 °C. Konverze pro tuto teplotu roste v celém rozsahu výdrže. Nižší teplota pravděpodobně způsobuje pomalejší přeměnu a rozklad na meziproducty.

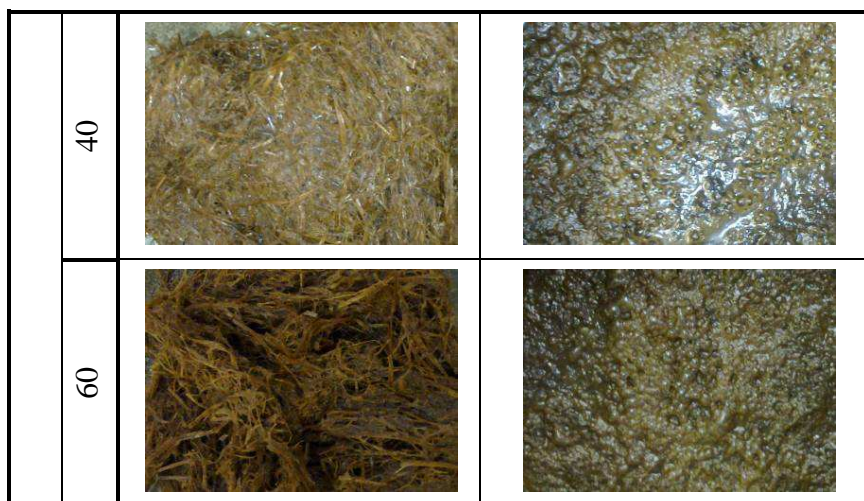


Obr. 3: Konverze sušiny do kapaliny pro teploty 170 °C a 200 °C při různých dobách výdrže.

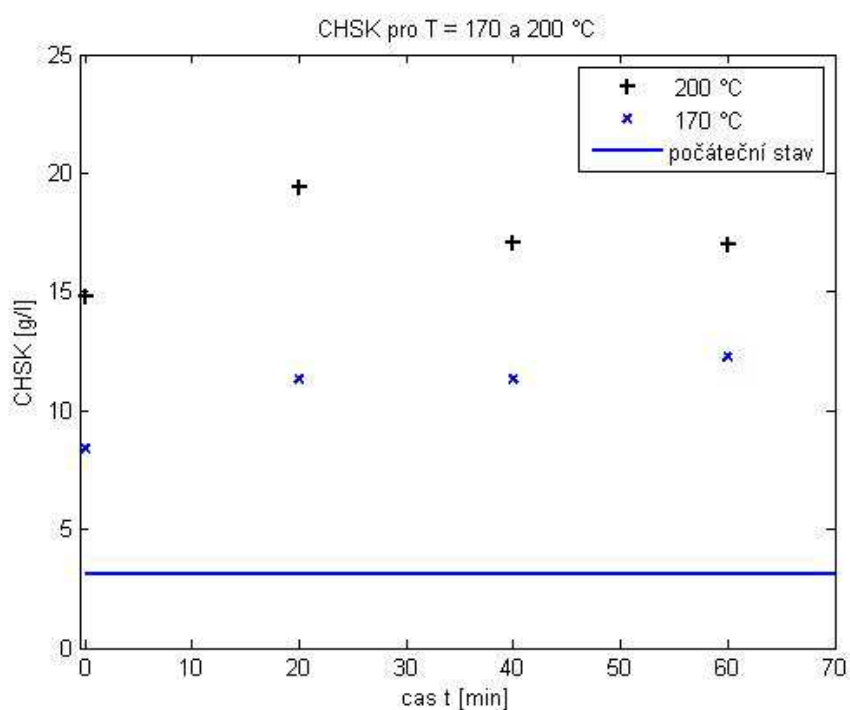
V tabulce 1 je zobrazena struktura slámy po termické expanzi pro dané procesní parametry. Je patrné, že při teplotě 170 °C a době výdrže 0 min došlo jen k nepatrnému narušení vláken pšeničné slámy a tím i minimální konverzi do kapaliny. Na rozdíl k tomu, je vidět, že pro teplotu 200 °C a době výdrže 60 min došlo ke značnému narušení struktury, přeměně složení a konverzi do kapaliny.

Tab. 1. Závislost struktury slámy na teplotě zpracování a době výdrže.

		T (°C)	
		170	200
t (min)	0		
	20		

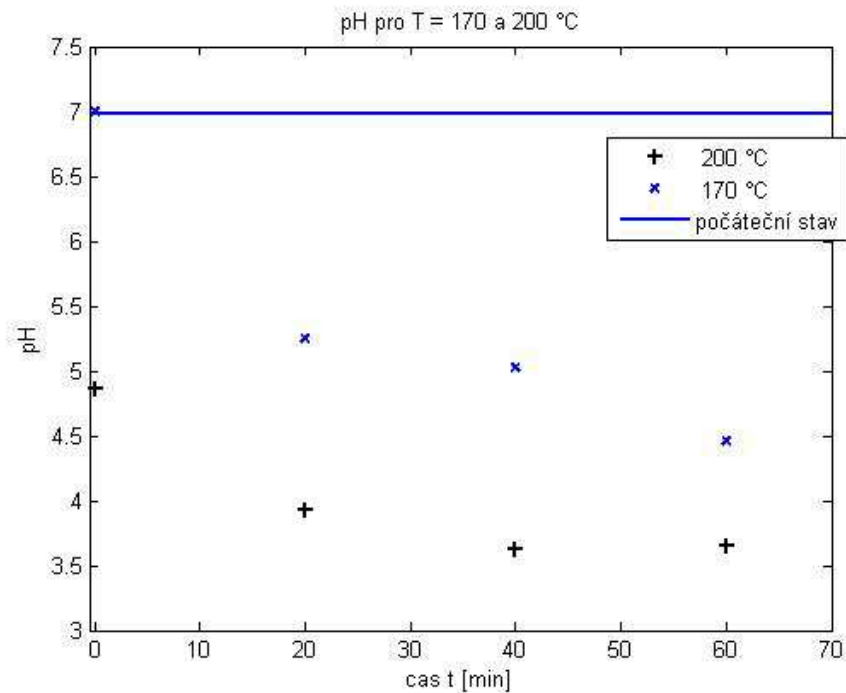


Jak je vidět na obrázku 6, s rostoucí teplotou a dobou výdrže do 20 min roste množství organických látek v hydrolyzátu. Maximální hodnoty CHSK bylo tedy dosaženo při teplotě $T = 200\text{ °C}$ a době výdrže 20 min. S následnou rostoucí dobou výdrže docházelo již však k poklesu naměřených hodnot. Při vyšší výdrži dochází ke tvorbě obtížně oxidovatelných sloučenin, které jsou biologicky špatně rozložitelné a zároveň působí toxicky na metanogenní mikroorganismy. Toto má za následek snížení CHSK, což může být způsobeno vznikem inhibitorů nebo též degradací hydrolyzátu.



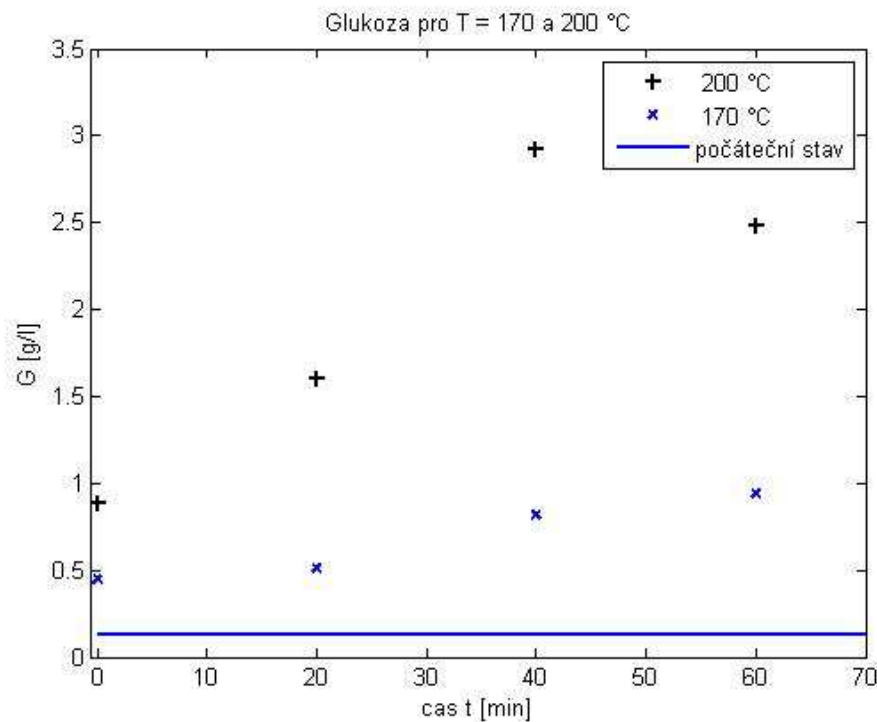
Obr. 6: Závislost koncentrace CHSK při teplotě 170 a 200 °C a dané doby výdrže.

Hodnota pH na rozdíl od konverze a koncentrace glukózy zaznamenala pokles, což je způsobeno reakcí vodíkových iontů s acetylovými radikály za vzniku organických kyselin. Při pH menším než 4 podporuje vznik toxických a obtížně oxidovatelných látek [8].



Obr. 5: Závislost pH při teplotě 170 a 200 °C a dané doby výdrže.

Změna koncentrace glukózy je na obr. 4 způsobena především přeměnou hemicelulózy a celulózy na oligosacharidy a monosacharidy. Nejvyšší koncentrace glukózy bylo dosaženo při teplotě $T = 200\text{ °C}$ a době výdrže 40 min. Při vyšší výdrži již došlo pro teplotu 200 °C k poklesu, což může být způsobeno následným rozkladem glukózy. Při teplotě 170 °C nedochází k tak razantním změnám koncentrace. Pravděpodobně je to způsobeno tím, že 170 °C je dolní hraniční teplota pro narušení struktury a přeměně složitých sacharidů.



Obr. 4: Koncentrace vzniklé glukózy při teplotě 170 a 200 °C a dané doby výdrže.

4. Závěr

Optimální zpracování z hlediska vhodného narušení struktury pšeničné slámy a přeměny složení na jednoduché sacharidy, rozpuštění ligninu a také teoreticky dalších biochemických sloučenin je dle následujících formulí:

- 1) Provést smočení pšeničné slámy po dobu 1 hodiny při teplotě okolo 60 °C z toho důvodu, aby se zabránilo vzniku krusty a došlo k dobrému zhomogenizování vsádky.
- 2) Jak vyplývá z provedených experimentů, kvalita hydrolyzátu závisí na jeho složení a pH, a to v závislosti na teplotě a době zpracování.
- 3) S rostoucí dobou zpracování a výdrže dochází k růstu koncentrace glukózy a konverze sušiny do kapaliny a naopak dochází k poklesu pH a CHSK.

Do budoucna by bylo vhodné provést detailní rozbor sacharidů a kyselin naměřených vzorků a určit jejich přesné složení, abychom dostali přesnou představu o tom, ke kterým změnám tam dochází a jaké přesné meziprodukty tam vznikají. Současný celosvětový trend směřuje k výzkumům získávání chemikálií z lignocelulózových surovin. Chemikálií, které jsou obtížně vyrobitelné nebo příliš drahé. Na základě naměřených hodnot se domnívám, že pro dosažení maximální výtěžnosti biochemikálií jsou optimální tyto procesní parametry: teplota T okolo 200 °C a doba výdrže okolo 30 min. Při těchto parametrech se dosáhne optimální konverze i koncentrace glukózy a nedojde ještě ke snížení CHSK. Jedním z dalších cílů do budoucna je tedy ověřit tuto teorii a případně upravit procesní parametry termické expanze pro dosažení maximální výtěžnosti chemikálií.

Poděkování:

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT SGS14/060 a nadačním příspěvkem Nadace Tomáše Bati.

Seznam symbolů

<i>pH</i>		[-]
<i>G</i>	koncentrace glukózy	[g/l]
<i>CHSK</i>	chemická spotřeba kyslíku	[g/l]
<i>X</i>	konverze	[%]
<i>T</i>	teplota zpracování	[°C]
<i>t</i>	doba výdrže	[min]

Seznam použité literatury

- [1] Yi Zheng, Jia Zhao, Fuqing Xu, Yebo Li, *Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production*, Progress in Energy and Combustion Science, ISSN 0360-1285
- [2] Héctor A. Ruiz, Rosa M. Rodríguez-Jasso, Bruno D. Fernandes, António A. Vicente, José 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, 21, 2013, p. 35-51
- [3] J.A. Pérez, I. Ballesteros, M. Ballesteros, F. Sáez, M.J. Negro, P. Manzanares, *Optimizing Liquid Hot Water pretreatment conditions to enhance sugar recovery from wheat straw for fuel-ethanol production*, Fuel, Volume 87, Issues 17–18, 2008, p. 3640-3647

- [4] Pérez, J.A., et al.: *Effect of process variables on LHW pretreatment of wheat straw for bioconversion to fuel-ethanol in a batch reactor*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 82, 2007, p.929-938.
- [5] Krátký, L. *Technologie a zařízení pro předpravu surovin při výrobě biopaliv*. Praha, 2013. Disertační práce. ČVUT. Vedoucí práce Tomáš Jirout.
- [6] Krátký, L. – Jirout, T.: *Termicko-expanzní hydrolýza pšeničné slámy*. In Procesní technika 2012. Praha: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, 2012, s. 1-9. ISBN 978-80-01-05109-2
- [7] Xiao, L.O., Sun, Z.J., Feng Xu, Z.J., Sun, R.C.: *Impact of hot compressed water pretreatment on structural changes of woody biomass for bioethanol production*. BioResources, 6/2, 2011, p.1576-1598.
- [8] Hendriks, A.T.W.M., Zeeman, G.: *Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass*. Bioresource Technology, 100, 2009, p.10-18.