RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Enerģētikas un elektrotehnikas fakultāte
Vides aizsardzības un siltuma sistēmu institūts

Prans BRAZDAUSKS
Doktora studiju programmas "Vides zinātne" doktorants

FURFUROLA IEGŪŠANA NO INDUSTRIĀLĀS KAŅEPES SPAĻIEM BIORAFINĒŠANAS SISTĒMAS PRIEKŠAPSTRĀDES POSMĀ

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji
asoc. profesore *Dr. sc. ing.*
JEĻENA PUBULE

LVKĶI pētnieks *Dr. sc. ing.*
MĀRIS PUĶE

RTU Izdevniecība
Rīga 2019

Brazdausks, P. Furfurola iegūšana no industriālās kaņepes spaļiem biorafinēšanas sistēmas priekšapstrādes posmā. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2019. 36 lpp.

Iespiests saskaņā ar promocijas padomes "RTU P-19" 2018. gada 1. novembra lēmumu, protokols Nr. 99.

ISBN 978-9934-22-234-4 (print)
978-9934-22-235-1 (pdf)

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2019. gada 28. martā plkst. 14.00 Rīgas Tehniskās universitātes Enerģētikas un elektrotehnikas fakultātē, Āzenes ielā 12 k-1, 115. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors *Dr. habil. chem.* Māris Kļaviņš,
Latvijas Universitāte, Latvija

Docente *Dr. sc. ing.* Indra Muižniece,
Rīgas Tehniskā universitāte, Latvija

Pētnieks *Dr. sc. ing.* Vladimirs Biziks,
Getingenes Universitāte, Vācija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda Vides zinātnes nozares apakšnozarē "Vides inženierzinātne" iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Prans Brazdausks ……. (paraksts)
Datums: ……

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, trīs nodaļas, secinājumi, rekomendācijas, literatūras saraksts, 24 attēli, 25 tabulas, kopā 115 lappuses. Literatūras sarakstā ir 253 nosaukumi.

PATEICĪBA

Šis promocijas darbs nebūtu izstrādāts bez vairāku cilvēku līdzdalības. Viņi dalījās ar savām idejām un profesionālajām zināšanām, dodot man spēcīgu atbalstu visus šos gadus.

Sirsnīga pateicība maniem zinātniskajiem vadītājiem *Dr. sc. ing.* M. Puķem un *Dr. sc. ing.* J. Pubulei par atbalstu, ko saņēmu vajadzīgā brīdī, kā arī par rīcības brīvību, ko man deva, lai varētu izstrādāt šo promocijas darbu tā, kā es to vēlos. Esmu pateicīgs LVKĶI vadošajiem pētniekiem *Dr. sc. ing.* J. Rižikovam un *Dr. habil. chem.* N. Vederņikovam par sniegtajām konsultācijām, kā arī LVKĶI direktoram *Dr. sc. ing.* U. Cābulim par infrastruktūras un finansiālā atbalsta nodrošināšanu, lai pabeigtu šo pētījumu LVKĶI. Paldies arī LVKĶI kolēģim *Dr. sc. ing.* A. Pāžem, kurš mani atbalstīja visā promocijas darba izstrādāšanas laikā, apmācot veikt nepieciešamās analīzes.

Visbeidzot, mani siltākie pateicības vārdi manai ģimenei. It īpaši liels paldies manai sievai Evitai par izturību, sapratni un ticību, kā arī par to, ka saglabāja mājas sajūtas mājās pēc garajām dienām, strādājot institūtā.

Prans Brazdausks

Rīgā 2019. gada janvārī

PROMOCIJAS DARBA STRUKTŪRA

Promocijas darbs ir saistīts ar jauna priekšapstrādes procesa izstrādi, lai varētu kompleksi pārstrādāt industriālās kaņepes spaļus (*Cannabis sativa* L.) augstvērtīgos produktos. Darbam ir sešas nodaļas:

- ievads;
- literatūras apskats;
- pētījumā izmantotā metodika;
- pētījuma rezultātu apkopojums un analīze;
- secinājumi;
- rekomendācijas;
- literatūras saraksts.

Darba **ievadā** ir definēts pētījuma mērķis un uzdevumi tā sasniegšanai, tas apraksta darba struktūru un sniedz ieskatu par promocijas darba aprobāciju (publikācijas un līdzdalība starptautiskajās zinātniskajās konferencēs).

Literatūras apskatā uzmanība pievērsta lignocelulozi saturošas biomasas kompleksas pārstrādes būtībai un nozīmībai mūsdienās, izvērtētas industriālās kaņepes perspektīvas biorafinēšanas kontekstā, uzskaitītas pašreiz visplašāk izmantotās biomasas priekšapstrādes metodes un aprakstītas to priekšrocības un trūkumi, kā arī apkopta jaunākā informācija par furfurola un biodegvielu ražošanas tehnoloģijām un apjomiem pasaulē.

Pētījuma metodikas nodaļā apkopotas izmantotās metodikas, lai varētu izvērtēt *Bialobrzeskie* kaņepju spaļu piemērotību kompleksai pārstrādei, aprakstīts izmantotais hidrolīzes process un darba metodika. Nodaļa ietver arī furfurola un citu kaņepju spaļu ogļhidrātu destrukcijas produktu noteikšanas metodiku, aprakstu, kā darbā aprēķināts teorētiskais etanola iznākums, un metodiku, kā tika noteikti optimālie hidrolīzes procesa parametri, lai varētu iegūt augstvērtīgu furfurola daudzumu no *Bialobrzeskie* kaņepju spaļiem, vienlaikus saglabājot visu celulozi.

Rezultātu apkopojuma un analīzes nodaļā, pamatojoties uz iepriekšējā nodaļā aprakstīto metodiku, analizēti pētījuma laikā iegūtie dati, kā arī dots to izvērtējums.

Secinājumos ir formulēti sasniegtie darba rezultāti, definēti būtiskākie atzinumi.

Rekomendācijas sadaļā aprakstīti ieteikumi, ko vēl būtu nepieciešams papildus izpētīt, lai uzlabotu furfurola iznākumu no *Bialobrzeskie* kaņepju spaļiem, kā arī dots ieteikums, ko papildus būtu nepieciešams izpētīt pirms cietā atlikuma izmantošanas tālākā pārstrādē.

Literatūras sarakstā ir uzskaitīti darbā izmantotie literatūras avoti, balstoties uz kuriem tika noteikti pētījuma virzieni un salīdzināti iegūtie rezultāti.

SAĪSINĀJUMI

a. s. m. – absolūti sausa masa
CA – kaņepju spaļu cietais atlikums
CSP – celulozes sadalīšanās pakāpe
Kat. d. – katalizatora daudzums
teor. i. d. – teorētiski iespējamais daudzums

SATURS

1. PROBLĒMAS BŪTĪBA UN AKTUALITĀTE 7

Darba mērķis un uzdevumi 9
Darba izpētes metodika 9
Pētījuma aktualitāte 10
Aizstāvamās tēzes 10
Iegūto rezultātu zinātniskā nozīme 11
Pētījuma praktiskā nozīme 11
Promocijas darba aprobācija 11
Publikācijas, saistītas ar promocijas darba tēmu 13

2. DARBĀ IZMANTOTĀS METODIKAS APRAKSTS 14

2.1. Izejvielas sagatavošana pētījumam 14
2.2. Kaņepju spaļu ķīmiskā sastāva noteikšana 14
2.3. Hidrolīzes reaktora uzbūve un eksperimentālā darba metodika 14
2.4. Hidrolīzes procesa optimālo parametru noteikšana 15
2.5. Furfurola noteikšana kondensāta paraugā 16
2.6. Teorētiskā etanola iznākuma aprēķins 17

3. GALVENO REZULTĀTU APKOPOJUMS 19

3.1. Kaņepju spaļu ķīmiskā sastāva analīze 19
3.2. Apstrādes parametru robežu izvēle 20
3.3. Matemātiskā vienādojuma izstrāde furfurola iznākuma aprēķināšanai 24
3.4. Matemātiskā vienādojuma izstrāde CSP aprēķināšanai 27
3.5. Optimālo hidrolīzes procesu parametru validācija un iegūto blakusproduktu izpēte ... 29

SECINĀJUMI 32

REKOMENDĀCIJAS 34

LITERATŪRAS SARAKSTS 35

1. PROBLĒMAS BŪTĪBA UN AKTUALITĀTE

Lielākais izaicinājums, ar ko mūsdienās saskaramies, ir savu kā sabiedrības vēlmju saskaņošana, dzīvojot dzīvi, balstoties uz plašāku pamatproduktu (piemēram, pārtika, apģērbs) un luksuspreču (piemēram, elektroenerģija, siltumenerģija) patēriņu, ar to, ka planētas resursi un spēja absorbēt mūsu radītos atkritumus ir ierobežota. Tādēļ, lai ilgtspējīgi nodrošinātu šādu dzīves līmeni, ir nepieciešama izcila resursu pārvaldība jeb vides vadība, kas ļauj saglabāt esošo resursu daudzveidību vai palēnina to ekspluatāciju līdz tādam apjomam, kad daba tos spēj atražot.

Līdz šim savas vēlmes un vajadzības pēc materiāliem, ķimikālijām un degvielas apmierinām, kompleksi pārstrādājot fosilos resursu. Šāds dzīvesveids arvien vairāk liek aizdomāties par globāliem jautājumiem: kā kontrolēt un ierobežot klimata pārmaiņas, ko izraisa pieaugošais fosilo resursu patēriņš; kā attīstīt alternatīvu resursu izmantošanu, lai aizstātu fosilos; kā samazināt dabas resursu noplacināšanos; kā arī – kā pabarot planētas iedzīvotājus, ņemot vērā strauji pieaugošo cilvēku skaitu.

Viens no risinājumiem fosilo resursu aizstāšanai ir palielināt lignocelulozi saturošas biomasas (zemkopības pārpalikumi, enerģētiskās kultūras, koksnes pārpalikumi u. c.) īpatsvaru ķīmiskajā rūpniecībā, jo, veicot šādas biomasas kompleksu pārstrādi, ir iespējams iegūt dažādus produktus. Diemžēl savas sarežģītās struktūras dēļ šodien vēl joprojām lielāko daļu lignocelulozi saturošās biomasas pārstrādā ar nosacīti vienkāršām tehnoloģijām, kas orientētas uz viena produkta ražošanu, radot lielu resursu izšķiešanu un/vai vides piesārņojumu. Spilgts piemērs industriālā līmenī ir furfurola ražošana, kur attiecīgi no lignocelulozi saturošas biomasas izmanto tikai hemicelulozes daļu (līdz 30 % no kopējās izejvielas masas), vai otrās paaudzes etanola ražošanu, kur izmanto tikai celulozes daļu (līdz 50 % no kopējās izejvielas masas). Tādēļ no resursu efektīvas izmantošanas konteksta šos procesus būtu vēlams apvienot vienā sistēmā. Diemžēl vēl joprojām tiek uzskatīts, ka tas nav iespējams, jo celulozes daļa cietajā atlikumā pēc furfurola iegūšanas ar mūsdienās rūpniecībā izmantojamajām tehnoloģijām (*Chinese batch process*, *Quaker batch process* un *Rosenlew continuous process*) ir ievērojami sadalījusies. Tomēr efektīvai biodegvielu ieguvei ir nepieciešams augsts celulozes saturs izejvielā, kā arī priekšapstrādes posmu (parasti, hidrolizējot sārma vai skābes klātbūtnē), kurā izmaina izejvielas ķīmisko struktūru un atbrīvojas no hemicelulozes daļas, lai neveidotos inhibitori tālākajos posmos. Līdz ar to teorētiski, izmainot furfurola ražošanas tehnoloģiju, ir iespējams savienot abus ražošanas procesus vienā kaskādes tipa pārstrādes sistēmā.

Šodien kā viens no pētījuma virzieniem šīs problēmas risināšanai ir izveidot tādu priekšapstrādes posmu, kas efektīvi atdala hemicelulozes daļu pirms celulozes enzimātiskās hidrolīzes. Tādēļ ir sastopamas daudzas un dažādas priekšapstrādes metodes, kas ietver skābju, sārmu, karstā ūdens, jonu šķidrumu vai sāļu izmantošanu. Neskatoties uz dažādajiem risinājumiem, visiem šiem priekšapstrādes procesiem ir viens mērķis – izmantojot vieglus apstrādes apstākļus, izvairīties no toksisku blakusproduktu veidošanās un panākt efektīvu ogļhidrātu atdalīšanu. Lai varētu izvairīties no iekārtu korozijas un mazinātu riskus cilvēka veselībai un vides piesārņošanai, neorganisko sāļu izmantošana priekšapstrādes procesā ir

uzskatāma kā daudzsološa alternatīva. Turklāt neorganiskie sāļi ir uzrādījuši lielāku katalītisko aktivitāti, salīdzinot ar skābēm [1], [2], kā arī pēc priekšapstrādes posma iegūtai šķidrajai frakcijai nav nepieciešama pārmērīga hidrolizāta neitralizēšana. Tā rezultātā ir iespējams panākt 90–100 % hemicelulozes daļas atdalīšanu no kopējās biomasas struktūras cietajā atlikumā saglabājot celulozi > 90 % attiecībā pret sākotnējo daudzumu [3]–[5]. Neskatoties uz to, ka cietajā biomasas atlikumā pēc priekšapstrādes posma ir saglabāts augsts celulozes daudzums biodegvielu ieguvei, furfurola ražošanai no šķidrās frakcijas ir nepieciešams izveidot atsevišķu līniju. Līdz ar to no praktiskā viedokļa tas palielina gan sākotnējās izmaksas kaskādes tipa ražošanas sistēmas izbūvei, gan ekspluatācijas izmaksas, jo ir jāapkalpo vairāk iekārtu. Tādēļ lietderīgāk būtu jau biomasas priekšapstrādes posmā realizēt furfurola ieguvi.

Šajos priekšapstrādes procesa pētījumos uzmanība galvenokārt tiek koncentrēta uz vienvērtīgo un divvērtīgo metāla katjonu saturošiem savienojumiem ($NaCl$, $MgCl_2$, $FeCl_2$, $CuCl_2$ u. c.), jo šajos sāļos esošajiem metāla katjoniem ir zemāka aktivitāte, salīdzinot ar trīsvērtīgajiem metālu katjoniem ($FeCl_3$, $AlCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ u. c.), tādējādi panākot mazāku furfurola veidošanās daudzumu [2], [5], [6]. Līdz ar to, lai priekšapstrādes posmā varētu iegūt pēc iespējas lielāku furfurola iznākumu, tajā ir jāizmanto tieši trīsvērtīgo metālu sāļi. Turklāt, kā rāda pētījumi [7], trīsvērtīgie metālu sāļi uzlabo arī enzīmu spēju pārstrādāt cietajā atlikumā esošo celulozi. Neskatoties uz to, ka ir panākts ievērojams progress metālu sāļu katalītisko sistēmu izstrādē furfurola ražošanai, vēl joprojām lielākā daļa pētījumu koncentrējas gandrīz tikai uz hloru saturošiem sāļiem, kaut gan literatūrā [8] ir atrodama informācija, ka tieši alumīnija sulfāts uzrāda labāku katalītisko efektivitāti, nekā hloru saturošie metālu sāļi. Līdz ar to tas iedrošināja sākt pētīt šī katalizatora izmantošanas piemērotību furfurola iegūšanai hidrolīzes procesā. Bet pēc tam, operējot ar hidrolīzes procesa parametriem, varētu to izmantot kā lignocelulozi saturošas biomasas priekšapstrādes posmu biorafinēšanas sistēmā. Turklāt šajā pētījumā alumīnija sulfāts ir izmantots vienfāzes sistēmā.

Pamatojoties uz ilgtspējības principiem, arī izmantojamai izejvielai šāda biorafinēšanas sistēmas izveidei ir būtiska loma. Proti, tai ir jābūt koncentrētai vienuviet, lielos apjomos, tā radusies kā blakusprodukts kāda cita produkta ražošanas procesā un nedrīkst konkurēt ar pārtikas industriju, tai jāsatur pietiekams pentozānu, celulozes un acetilgrupu daudzums, kā arī ir jābūt lētai. Neskatoties uz to, ka industriālo kaņepju (*Cannabis sativa* L.) audzēšana ir nišas nodarbe, visām iepriekš minētajām prasībām atbilst industriālās kaņepes spaļi, kas ir blakusprodukts, pārstrādājot kaņepju stiebrus tehnoloģiskajā šķiedrā. Turklāt kaņepju spaļu attiecība pret šķiedru var sasniegt 3 : 1 [9], [10]. Līdz ar to, vēršoties plašumā kaņepju šķiedras ieguvei, vienuviet veidosies liels kaņepju spaļu apjoms, kam jau iepriekš būtu jāzina izmantošanas iespējas, jo pašlaik to izmantošanas virzieni robežojas ar zemas pievienotās vērtības produktiem kā dzīvnieku pakaiši, mulča vai kā sastāvdaļa siltumizolācijas materiālos. Izvērtējot publiski pieejamo literatūru, ir secināts, ka kaņepju spaļu izmantošana furfurola ieguvei vēl nav pētīta. Līdz ar to šāds pētījums pēc savas būtības ir unikāls un praktisks.

Šo abu iemeslu dēļ promocijas darbā, izmantojot Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūtā pieejamo unikālo stenda iekārtu, ir izpētīta alumīnija sulfāta kā katalizatora ietekme uz

industriālās kaņepju spaļu hemicelulozes daļas atdalīšanu un konversiju furfurolā, kā arī izpētīta tā ietekme uz celulozes daudzumu cietajā atlikumā, kas līdz šim nav pētīts.

Darba mērķis un uzdevumi

Promocijas darba mērķis ir izstrādāt teorētiskus pamatus jaunam videi draudzīgākam furfurola iegūšanas paņēmienam no industriālās kaņepes spaļiem, lai to varētu integrēt otrās paaudzes biodegvielu ražošanas sistēmā kā priekšapstrādes posmu. Darba mērķa sasniegšanai izvirzīti šādi izpētes uzdevumi:

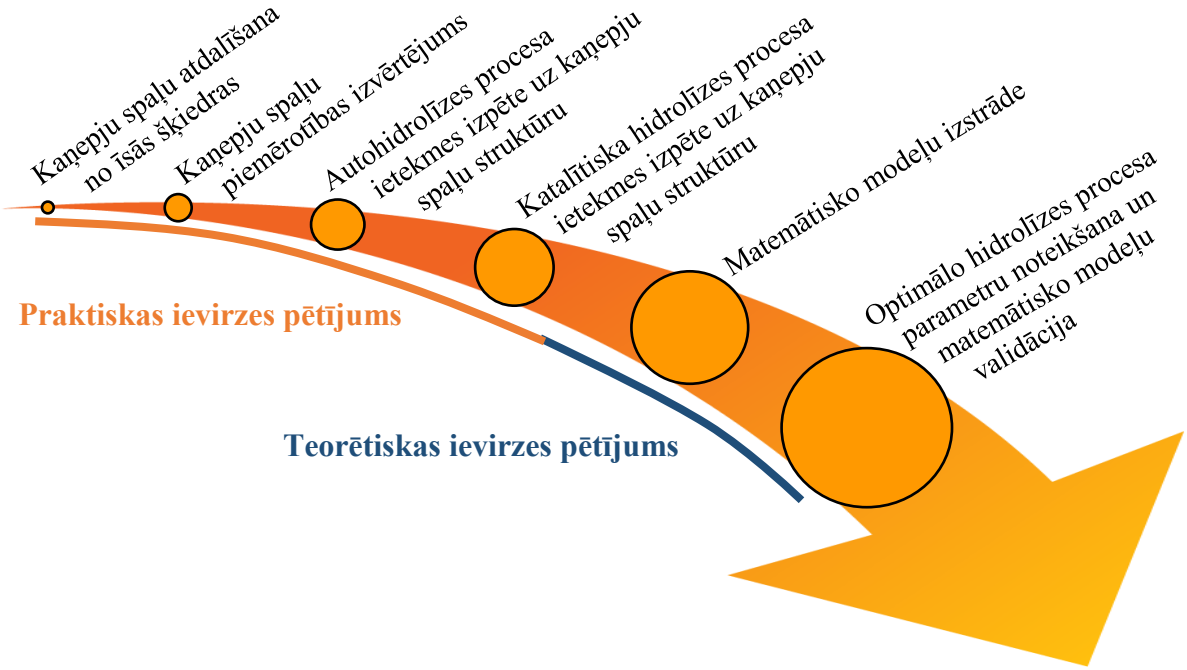
- ✓ ar oriģinālu stenda iekārtu, kas ļauj modelēt rūpniecisku furfurola ražošanas procesu, veikt alumīnija sulfāta daudzuma, apstrādes temperatūras un ilguma ietekmes pētījumus uz industriālās kaņepes spaļu hemicelulozes daļas atšķelšanu un tās konversiju furfurolā, kā arī celulozes daļas saglabāšanu industriālās kaņepes spaļu cietajā atlikumā;
- ✓ izmantojot pilno faktoreksperimentālo plānu, izveidot matemātiskus modeļus, kas ļauj tuvināti prognozēt sagaidāmo furfurola iznākumu no industriālās kaņepes spaļiem un celulozes daudzumu to cietajā atlikumā izvēlētajos hidrolīzes procesa ietekmējošajos parametru intervālos;
- ✓ matemātisko modeļu validācija, izmantojot eksperimentālās izpētes laikā iegūtos rezultātus;
- ✓ izmantojot iegūtos matemātiskos modeļus, noteikt optimālos hidrolīzes procesa parametrus, lai no industriālās kaņepes spaļiem iegūtu ne tikai furfurolu (> 50 % no teor. i. d.), bet saglabātu cietajā atlikumā visu sākotnēji pieejamo celulozi;
- ✓ izmantojot starptautiski atzītas biomasas ķīmiskā sastāva analīžu metodes, pamatot izvēlēto optimālo hidrolīzes procesa parametru izvēli.

Darba izpētes metodika

Promocijas darbā izmantotās pētīšanas metodikas vispārējā struktūra ir parādīta 1.1. att. Pēc būtības darba izstrādē ir izmantotas divas savstarpēji saistītas izpētes pieejas. Pirmās pieejas pamatā ir praktiskas ievirzes pētījumi, kas ļauj izvērtēt izmantotās izejvielas piemērotību pētījuma mērķa sasniegšanai, kā arī noteikt izmantotā hidrolīzes procesa mainīgo parametru (temperatūra, katalizatora daudzums un apstrādes ilgums) ietekmi uz *Bialobrzeskie* kaņepju spaļu ķīmisko struktūru. Hidrolīzes eksperimenti veikti uz speciāli konstruētas iekārtu sistēmas, kas ļauj modelēt rūpniecisku furfurola iegūšanas procesu. Lai varētu izvērtēt un salīdzināt iegūtos datus ar agrākiem pētījumiem, visi iegūtie paraugi analizēti ar dažādām plaši lietotām standartizētām biomasas raksturošanas metodēm.

Savukārt otra pieeja balstīta uz mainīgo hidrolīzes procesa parametru kā temperatūras, katalizatora daudzuma un apstrādes ilguma savstarpējās mijiedarbības teorētisko ietekmes izpēti uz furfurola iegūšanu no *Bialobrzeskie* kaņepju spaļiem un celulozes saglabāšanu cietajā atlikumā. Teorētiskais pētījums veikts ar eksperimentu plānošanas un datu analīzes datorprogrammu *MODDE PRO 12*, balstoties uz praktiskās izpētes laikā iegūtajiem datiem. Šajā pētījuma daļā izstrādāti divi empīriski vienādojumi, kur viens ļauj aprēķināt sagaidāmo furfurola iznākumu no *Bialobrzeskie* kaņepju spaļiem, bet otrs – sagaidāmo celulozes

daudzumu cietajā atlikumā. Šie vienādojumi tika izmantoti optimālo hidrolīzes parametru noteikšanai, pie kuriem teorētiski būtu iespējams integrēt furfurola iegūšanas procesu biodegvielu ražošanas sistēmā.



1.1. att. Kaņepju spaļu priekšapstrādes posma izstrādes vispārējā metodika.

Pētījuma aktualitāte

Pētījuma aktualitāti galvenokārt nosaka tas, ka pasaulē vēl joprojām trūkst racionālu, efektīvu un videi draudzīgu apstrādes tehnoloģiju, ar kuru palīdzību no lignocelulozi saturošām izejvielām varētu iegūt furfurolu, pēc kura pieprasījums ik gadu pieaug par 3–4 %. Turklāt ES nespēj nodrošināt sev nepieciešamo apjomu, un furfurolu nākas importēt no trešajām valstīm. Skatoties biorafinērijas kontekstā, pasaulē arī vēl nav pieejams vienkāršs, efektīvs un videi draudzīgs tehnoloģisks risinājums, ar kuru būtu iespējams vienlaikus iegūt furfurolu un saglabāt augstu celulozes saturu lignocelulozes atlikumā, tādējādi liedzot iespēju saintegrēt furfurola ražošanas procesu ar biodegvielas ražošanas procesu.

Aizstāvamās tēzes

- ✓ Industriālās kaņepes šķiedras ieguves blakusprodukts spaļi ir piemērota izejviela biorafinēšanas tehnoloģijas izstrādei.
- ✓ Alumīnija sulfāta izmantošana priekšapstrādes procesā ļauj 100 % atdalīt hemicelulozes daļu no kaņepju spaļu heteropolimērās struktūras.
- ✓ Hidrolīzes procesa laikā kaņepju spaļu pentozānu konversija furfurolā var pārsniegt 50 % no teor. i. d., kas ir līdz šim rūpnieciskajā praksē realizētais iznākums.
- ✓ Biomasas atlikums pēc furfurola iegūšanas ir piemērota izejviela citu augstas pievienotās vērtības produktu ražošanai.

Iegūto rezultātu zinātniskā nozīme

Promocijas darbam ir augsta zinātniskā vērtība gan Latvijas, gan starptautiskā līmenī, jo darbā ir pētīts jauns videi draudzīgāks hidrolīzes process, kas no industriālās kaņepes spaļiem ļauj iegūt līdzvērtīgu furfurola iznākumu kā mūsdienu furfurola rūpnīcās, vienlaikus saglabājot visu celulozes daudzumu, kas līdz šim nav sasniegts. Līdz ar to ir pavērtas plašas pētījuma iespējas šāda priekšapstrādes procesa integrēšanai biorafinēšanas sistēmā. Promocijas darba zinātnisko novitāti pastiprina arī tas, ka pirmoreiz ir izpētīta alumīnija sulfāta kā katalizatora ietekme uz kaņepju spaļu pentožu dehidratāciju un to konversiju furfurolā. Pirmoreiz veikts arī alumīnija sulfāta ietekmes pētījums uz industriālās kaņepes spaļu ķīmiskā sastāva izmaiņām pēc hidrolīzes procesa realizācijas.

Pētījuma praktiskā nozīme

Ar darbā aprakstīto videi draudzīgāku katalītisko hidrolīzes paņēmienu furfurola iegūšanai no industriālās kaņepes spaļiem ir iespējams iegūt vairāk furfurola nekā ar līdz šim rūpnieciskajā praksē izmantotajiem paņēmieniem. Turklāt, izmainot hidrolīzes procesa ietekmējošo parametru vērtības, ir iespējams iegūt furfurola daudzumu, kas ir līdzvērtīgs rūpnieciskajā praksē iegūtajam daudzumam, vienlaikus saglabājot sākotnējo celulozes daudzumu cietajā atlikumā biodegvielu ieguvei. No tā izriet, ka darba rezultātiem ir praktiska nozīme pasaules, nacionālajā, reģionālajā un pašvaldību līmenī un tie skar vairākas mērķgrupas:

- ✓ furfurola ražotājus – izmantojot alumīnija sulfātu kā katalizatoru, ir iespējams iegūt furfurolu par 50 % vairāk, salīdzinot ar līdz šim rūpnieciskajā praksē izmantotajām tehnoloģijām;
- ✓ kaņepju šķiedras ražotājus – varēs realizēt dabīgās šķiedras ražošanas procesā radušos lielā apjoma blakusproduktu (līdz pat 75 % kaņepju spaļu no stiebriem);
- ✓ iedzīvotājus un pašvaldības – racionāla un efektīva lauksaimniecības zemju izmantošana;
- ✓ Latvijas tautsaimniecību – ieviešot bezatlikuma tehnoloģiju industriālās kaņepes pārstrādei attīstītu savu saimniecisko konkurētspēju un nacionālo identitāti;
- ✓ ES tautsaimniecību – efektīvi ražojot furfurolu, Eiropā samazinātos tā imports no trešajām valstīm.

Promocijas darba aprobācija

Ar promocijas darba pētījumiem saistītie rezultāti prezentēti starptautiskās zinātniskās konferencēs.

1. Mutiskais ziņojums "A preliminary study of biorefinery concept to obtain furfural and binder-less panels from hemp (*Cannabis sativa* L.) shives" 55. RTU starptautiskajā zinātniskajā konferencē "*CONECT 2014: Environmental and climate technologies*" – 2014.10.14.–16., Rīga, Latvija.

2. Stenda referāts “Aluminum sulfate as a catalyst in the pretreatment process for obtaining furfural from hemp (*Cannabis sativa* L.) shives” 3. starptautiskajā zinātniskajā konferencē “*International Symposium on Green Chemistry (ISGC-2015)*” – 2015.05.3.–7., Larošela, Francija.
3. Stenda referāts “Utilization of hemp fibre production waste shives for obtaining furfural by hydrothermal pretreatment – optimization using full factorial design” 3. starptautiskajā zinātniskajā konferencē “*International Symposium on Green Chemistry (ISGC-2015)*” – 2015.05.3.–7., Larošela, Francija.
4. Stenda referāts “Furfural production from hemp (*Cannabis sativa* L.) shives using aluminum sulfate as a catalyst in the hydrothermal pretreatment process” 23. starptautiskajā zinātniskajā konferencē “*European Biomass Conference and Exhibition (EUBCE)*” – 2015.06.1.–4., Vīne, Austrija.
5. Stenda referāts “Changes of the polysaccharide complex in lignocellulose after the catalytic hydrothermal pre-treatment process of hemp (*Cannabis sativa* L.) shives” 23. starptautiskajā zinātniskajā konferencē “*European Biomass Conference and Exhibition (EUBCE)*” – 2015.06.1.–4., Vīne, Austrija.
6. Stenda referāts “Possibilities of consecutive processing of the hemicellulosic and lignocellulosic fractions of hemp-based biomass to value-added products” 11. starptautiskajā zinātniskajā konferencē “*Renewable resources and biorefineries*” – 2015.06.2.–5., Jorka, Lielbritānija.
7. Mutiskais ziņojums “The potential of hemp (*Cannabis sativa* L.) shives to obtain self-binding board after pretreatment and steam explosion” starptautiskajā zinātniskajā konferencē “*Sustainable materials science and technology an international conference (SMST15)*” – 2015.07.15.–17., Parīze, Francija.
8. Stenda referāts “Evaluation of cellulose content in hemp shives after salt catalyzed hydrolysis” starptautiskajā konferencē “*Environmental and Climate Technologies CONECT 2017*” – 2017.05.10.–12., Rīga, Latvija.
9. Stenda referāts “Pretreated hemp shives: Conversion possibilities into levoglucosan and levoglucosenone” starptautiskajā konferencē “*Eco-Bio 2018: Team up to accelerate the global bioeconomy*” – 2018.03.4.–7., Dublina, Īrija.
10. Stenda referāts “Design and optimization of furfural production from industrial crops through hydrothermal salt pretreatment” starptautiskajā konferencē “*Eco-Bio 2018: Team up to accelerate the global bioeconomy*” – 2018.03.4.–7., Dublina, Īrija.

Pētījuma rezultāti atspoguļoti starptautiskās zinātniskās publikācijās.

1. Brazdausks P., Paze A., Rizhikovs J, Puke M., Tupciauskas R., Andzs M., Meile K., Vedernikovs N. Furfural production from hemp (*Cannabis sativ*a L.) shives using aluminium sulfate as a catalyst in the hydrothermal pretreatment process. *EUBCE 2015 Online Proceedings – Vienna*, 2015, p. 1058–1062.
2. Paze A., Brazdausks P., Rizhikovs J., Puke M. Tupciauskas R., Andzs M., Meile K., Vedernikovs N. Changes of the polysaccharide complex in lignocellulose after the catalytic hydrothermal pre-treatment process of hemp (*Cannabis sativa* L.) shives. *EUBCE 2015 Online Proceedings – Vienna*, 2015, p. 1063–1069.

3. Brazdausks P., Tupciauskas R., Andzs M., Rizhikovs J., Puke M., Paze A., Meile K., Vedernikovs N. A preliminary study of biorefinery concept to obtain furfural and binder-less panels from hemp (*Cannabis sativa* L.) shives. *Energy Procedia*, 2015, vol. 72, p. 34–42.
4. Brazdausks P., Paze A., Rizhikovs J., Puke M., Meile K., Vedernikovs N., Tupciauskas R., Andzs M. Effect of aluminium sulphate-catalysed hydrolysis process on furfural yield and cellulose degradation of *Cannabis sativa* L. shives. *Biomass & Bioenergy*, 2016, vol. 89, p. 98–104.
5. Brazdausks P. Puke M., Rizhikovs J., Pubule J., Evaluation of cellulose content in hemp shives after salt catalyzed hydrolysis. *Energy Procedia*, 2017, vol. 128, p. 297–301.
6. Rizhikovs J., Brazdausks P., Dobele G., Jurkjane V., Paze A., Meile K., Puke M. Pretreated hemp shives: possibilities of conversion into levoglucosan and levoglucosenone. *Industrial crops and products*. Publikācija pieņemta ar labojumiem.
7. Brazdausks P., Vedernikovs N., Puke M., Pubule J. Optimization of furfural production from industrial crops through hydrothermal salt hydrolysis. *Industrial crops and products*. Publikācija pieņemta ar labojumiem.

Publikācijas, saistītas ar promocijas darba tēmu

1. Brazdausks P., Puke M., Vedernikovs N., Kruma I. Influence of biomass pretreatment process time on furfural extraction from birch wood. *Environmental and climate technologies*, 2013, vol. 11, p. 5–11.
2. Brazdausks P., Vedernikovs N., Puke M., Kruma I. Effect of the acid hydrolysis temperature on the conversion of birch wood hemicelluloses into furfural. *Key engineering materials*, 2014, vol. 604, p. 245–248.
3. Brazdausks P., Puke M., Vedernikovs N., Kruma I. The effect of catalyst amount on the production of furfural and acetic acid from birch wood in the biomass pretreatment process. *Baltic forestry*, 2014, vol. 20, No. 1, p. 106–114.

2. DARBĀ IZMANTOTĀS METODIKAS APRAKSTS

2.1. Izejvielas sagatavošana pētījumam

Darbā kā izejviela izmantota industriālās kaņepes (šķirne *Bialobrzeskie*, Polija, kods 893) spaļi. Pirms kaņepju spaļu izmantošanas tie tika frakcionēti, izmantojot *MUOTOTERA OY classifier* iekārtu, atbilstoši skandināvu standartam *SCAN-CM* 40:01. Tālākiem eksperimentiem izmantoti kaņepju spaļi ar izmēru 3–12 mm un relatīvo mitrumu 20 % ± 2 % (noteikts saskaņā ar standartu *EN-14774-3*).

2.2. Kaņepju spaļu ķīmiskā sastāva noteikšana

Lai pētījuma laikā iegūtos datus varētu izmantot salīdzināšanai ar citām izejvielām, *Bialobrzeskie* kaņepju spaļu ķīmiskā sastāva analīzei izmantotas līdz šim visplašāk lietotās metodoloģijas, kas ir apkopotas 2.1. tabulā.

2.1. tabula

Promocijas darbā izmantotās vadlīnijas izejvielas ķīmiskā sastāva noteikšanai

Komponents	**Metode**
Etanola/benzola maisījumā šķīstošas ekstraktvielas	*TAPPI* 204 cm-07 ar dažām izmaiņām – Soksleta tipa ektraktoru vietā izmantoti Knoflera-Bohma tipa ekstraktori. Ekstrakcijas laiks palielināts līdz astoņām stundām.
Karstā ūdenī šķīstošas ekstraktvielas	*TAPPI 207 cm-99*.
Monosaharīdi, biomasas destrukcijas produkti un skābē nešķīstošais lignīns	*NREL/TP-510-42618* (2012. gada redakcija). Izmantotā kolonna monosaharīdu analīzēm uz *HPLC Shodex Sugar SP0810*. Hidrolizātu neitralizēšanai izmantots barija karbonāts (3g/10 mL). Savukārt acetilgrupu noteikšanai uz *HPLC ar Shodex Sugar SH1821* kolonnu.
Pelni	*EN 14775*.
Celuloze	Kiršnera-Hoffera slāpekļskābes metode.
Vidējā celulozes polimerizācijas pakāpe	*ASTM D1795-96* (*RHEOTEK RPV-1 Polymer Viscometer*)
Sadegšanas siltums	*LVS EN ISO 18125:2017*

2.3. Hidrolīzes reaktora uzbūve un eksperimentālā darba metodika

Lai izpētītu furfurola iegūšanas iespējas no *Bialobrzeskie* kaņepju spaļiem, promocijas darbā izmantota Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūta oriģinālā pilotiekārta [11], kas no biomasas, kā katalizatoru izmantojot sērskābi, ļauj iegūt furfurola iznākumu ne vairāk kā 50 % no teor. i. d. un saglabāt celulozi biomasas atlikumā līdz pat 90 % no sākotnējā

daudzuma, ko tālāk var izmantot citu produktu ražošanai. Hidrolīzes reaktors ar iekšējo diametru 110 mm ir novietots vertikāli, un tā darba tilpums ir 13,7 dm^3. Pats reaktors ir aprīkots ar ūdens tvaika apvalku, minerālvates siltumizolāciju un automātisko kontroles sistēmu, kas nodrošina nemainīgu temperatūru reaktorā visa eksperimenta laikā.

Sākot hidrolīzes eksperimentu, izejmateriāls vispirms tiek sajaukts ar katalizatoru, izmantojot periodiskas darbības divu vārpstu lāpstveida maisītājā [12]. Kā katalizators kaņepju spaļu pentožu dehidratācijai un konversijai furfurolā izmantots alumīnija sulfāta oktadekahidrāts, kas līdz šim furfurola ieguvei no kaņepju spaļiem nav bijis pētīts. Ņemot vērā šo faktu, lai uzskatāmi parādītu tā katalītiskās īpašības, kaņepju spaļi apstrādāti arī autohidrolīzes apstākļos.

Pēc izejmateriāla kontaktēšanas ar katalizatoru materiālu (aptuveni 1200 g a. s. m.) ielādē iepriekš uzsildītā reaktorā. Kad spiediens un temperatūra sasniedz nepieciešamo režīmu, fiksē hidrolīzes procesa sākuma laiku (darbības laiks nepārsniedz 2 min). Reaktorā izejmateriālu apstrādā ar nepārtrauktu ūdens tvaika plūsmu. No reaktora izejošo tvaiku kondensē plākšņveida kondensatorā, ņemot hidrolizāta paraugus ik pēc 10 min. Paņemtajiem paraugiem izmēra tilpumu un reģistrē. Iegūtajā hidrolizātā nosaka furfurola koncentrāciju ar kālija bromīda-bromāta metodi (sk. 2.5. apakšnodaļu). Pēc furfurola iegūšanas procesa beigām no izejmateriāla pāri paliek cietais atlikums, ko ar tvaika palīdzību izkrauj laukā no reaktora. To atdzesē līdz apkārtējās vides temperatūrai, nosver un paņem vidējo paraugu mitruma noteikšanai. Atlikušo lignocelulozi izkrauj uz plauktiem un atstāj žūt, līdz tās mitruma saturs nepārsniedz 10 % ± 1 %.

2.4. Hidrolīzes procesa optimālo parametru noteikšana

Ņemot vērā iepriekš minēto faktu, ka līdz šim furfurola iegūšanas procesā alumīnija sulfāts kā katalizators nav pētīts, vispirms veikta eksperimentu sērija, lai apzinātu apgabalus hidrolīzes procesa parametriem, kas ietekmē mērķa produkta iznākumu. Hidrolīzes eksperimentus veic uz iepriekš 2.3. apakšnodaļā aprakstītās eksperimentālās iekārtas. Kā mainīgie parametri, kas ietekmē kaņepju spaļu pentožu konversiju furfurolā, ir izvēlēti un pētīti katalizatora daudzums (0 %, 3 %, 5 %, 7 %, rēķinot uz a. s. m.), hidrolīzes temperatūra (140–180 °C) un apstrādes ilgums (0–90 min). Šādi mainīgie faktori un to intervāli izvēlēti, balstoties uz agrāko eksperimentālo darbu, kurā pētīts hidrolīzes procesa temperatūras un ilguma ietekme uz bērza koksnes pentožu konversiju furfurolā sērskābes klātbūtnē [13]–[15]. Savukārt konstantie faktori bija katalizatora koncentrācija (16 %) un tvaika ātrums reakcijas zonā (200 mL/min). Furfurola daudzums iegūtajos hidrolizātos noteikts ar kālija bromīda-bromāta metodi (sk. 2.5. apakšnodaļu).

Pēc tam, kad iegūti un izvērtēti eksperimentālie dati, tiek izvēlēts apgabals, kur meklējami optimālie hidrolīzes procesa parametri. Optimālo hidrolīzes procesa parametru noteikšanai ir izmantots otrās kārtas faktoreksperimenta plāns, kas balstīts uz 2.2. tabulā atspoguļotajām faktoru vērtībām. Iegūtie eksperimentālie dati par mainīgo hidrolīzes parametru ietekmi uz furfurola veidošanos kaņepju spaļiem ievadīti un apstrādāti ar datorprogrammu *MODDE PRO 12.0* (*Umetrics, Sweden*).

2.2. tabula

Eksperimentālā plāna sastādīšanai izmantotās reālās un kodētās hidrolīzes parametru vērtības

Hidrolīzes procesa ietekmējošie faktori	Faktora lielums		
	–1	0	1
Apstrādes temperatūra (°C) – X_1	160	170	180
Katalizatora daudzums (% no a. s. m.) – X_2	3	5	7
Apstrādes laiks (min) – X_3	30	60	90

Izmantojot šīs programmas ģenerētos datus, izveidots matemātisks vienādojums (2.1.), kas apraksta visu mainīgo parametru savstarpējo ietekmi uz mērķa produkta gala iznākumu.

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^{K} b_i x_i + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{K} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^{K} b_{ii} x_i^2 , \qquad (2.1.)$$

kur b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} – lineārās regresijas vienādojuma koeficienti;

K – mainīgo faktoru skaits;

x_i, x_j – mainīgā faktora lielums kodētajā vērtībā.

Pēc tam, kad ir aprēķināti lineārās regresijas vienādojuma nezināmie koeficienti, 2.1. vienādojumu pārveido formā ar naturālām vērtībām. Tad 2.1. vienādojums iegūst šādu formu:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^{K} b_i \frac{X_i - X_{i0}}{\delta_i} + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{K} b_{ij} \frac{X_i - X_{i0}}{\delta_i} \cdot \frac{X_j - X_{j0}}{\delta_j} + \sum_{i=1}^{K} b_{ii} \left(\frac{X_i - X_{i0}}{\delta_i} \right)^2 , \qquad (2.2.)$$

kur X_i, X_j – mainīgā faktora lielums naturālajā vērtībā;

X_{i0}, X_{j0} – mainīgā faktora lielums naturālajā vērtībā pie nulles līmeņa;

δ_i, δ_j – mainītais solis naturālajā vērtībā.

Savukārt optimālo hidrolīzes parametru noteikšana celulozes sadalīšanās pakāpei noteikti sašaurinātā faktortelpā (sk. 2.3. tab.), balstoties uz 2.1. un 2.2. vienādojumu.

2.3. tabula

Eksperimentālā plāna sastādīšanai izmantotās reālās un kodētās hidrolīzes parametru vērtības

Hidrolīzes procesa ietekmējošie faktori	Faktora lielums		
	–1	0	1
Apstrādes temperatūra (°C) – X_1	160	170	180
Katalizatora daudzums (% no a. s. m.) – X_2	5	6	7
Apstrādes laiks (min) – X_3	30	50	70

2.5. Furfurola noteikšana kondensāta paraugā

Furfurola daudzums hidrolīzes eksperimentu laikā iegūtajos kondensāta paraugos noteikts ar kālija bromīda-bromāta metodi. Analīzes metodika ir šāda. 500 mL koniskajā kolbā ar

pieslīpētu korķi ielej ar pipeti izmērītu analizējamo šķīdumu, kas satur 5–50 mg furfurola (vislabāk 20–30 mg) un pielej ar mērcilindru izmērītu 300 mL 0,15 mol/mL sālsskābes šķīdumu. Pēc tam pievieno 10 mL 0,02 mol/L amonija molibdāta tetrahidrāta šķīdumu un 20 mL kālija bromīda-bromāta šķīdumu (pagatavots no 10,0 g kālija bromīda un 1,392 g kālija bromāta, kas izšķīdināts vienā litrā destilēta ūdens). Kolbu aiztaisa ar korķi un fiksē dzeltena krāsojuma parādīšanos šķīdumā, tas parādās pēc 10–15 s.

Pēc dzeltenā krāsojuma parādīšanās šķīdumam jāstāv vēl četras minūtes. Pēc tam pielej 10 cm^3 0,6 mol/dm^3 kālija jodīda šķīdumu, liek atpakaļ korķi un atstāj vēl uz divām minūtēm. Kad šis laiks ir pagājis, reakcijā izdalījušos jodu attitrē ar 0,05 mol/L nātrija tiosulfāta šķīdumu līdz salmu dzeltenam krāsojumam, pieliek 2–3 pilienus svaigi pagatavotas 0,03 mol/L cietes šķīduma un turpina titrēt, līdz šķīdumā pilnīgi izzūd zilā krāsa. Analoģiskos apstākļos izdara kontroles mēģinājumu, tikai furfurola vietā ņem 5 mL destilēta ūdens. Iegūto furfurola daudzumu no absolūti sausiem kaņepju spaļiem aprēķina pēc 2.3. vienādojuma.

$$F_{\%\text{ no abs. s. m.}} = \frac{(a-b)V0,0024}{nG_o} \cdot 100, \qquad (2.3.)$$

kur a – patērētais tiosulfāta šķīduma daudzums, attitrējot jodu kontroles paraugā, mL;

b – patērētais tiosulfāta šķīduma daudzums, attitrējot jodu paņemtajā paraugā, mL;

V – hidrolīzes eksperimenta laikā iegūtais kondensāta tilpums, mL;

n – kondensāta daudzums, ko ņem uz analīzi, mL;

G_o – hidrolīzes reaktorā absolūti sauss iekrautais kaņepju spaļu daudzums, g;

0,0024 – furfurola daudzums, kas atbilst 1 mL 0,05 mol/L nātrija tiosulfāta, g.

Kad aprēķināts praktiski iegūtais furfurola daudzums no kaņepju spaļiem, iegūto rezultātu pārrēķina lielumā, kas parāda, cik tas ir no teor. i. d.:

$$F_{\%\text{ no teor. iesp. d.}} = \frac{F_{\%\text{ no a. s. m.}}}{\left(A_{\%\text{ no a. s. m.}} + K_{\%\text{ no a. s. m.}}\right)/1,563} \cdot 100, \qquad (2.4.)$$

kur $A_{\%\text{ no a. s. m.}}$ – arabinozes daudzums a. s. m., %;

$K_{\%\text{ no a. s. m.}}$ – ksilozes daudzums a. s. m., %;

1,563 – pentozes molmasas (150,13 g/mol) attiecība pret furfurola molmasu (96,08 g/mol).

2.6. Teorētiskā etanola iznākuma aprēķins

Ņemot vērā faktu, ka furfurols veidojas no pentozēm, tad no izejvielas pēc priekšapstrādes posma pāri paliek atlikums, kas satur galvenokārt lignīnu un celulozi. Tādēļ no šī atlikuma ir iespējams iegūt galvenokārt monosaharīdu šķīdumu, kas satur tikai glikozi. Lai rūpnieciskā mērogā iegūtu bioetanolu, šādu šķīdumu parasti raudzē anaerobiskos apstākļos rauga *Saccharomyces cerevisiae* klātbūtnē.

Vispārīgs reakcijas mehānisms ir šāds:

$$\left(C_6H_{10}O_5\right)_n \xrightarrow{\text{Enzīmi}} C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{Raugs}} 2CH_3CH_2OH + 2CO_2^{\uparrow}$$

Celuloze	Glikoze	Etanols	Oglekļa dioksīds
M = 162,14n	M = 180,16	M = 46,07	M = 44,01 g/mol

Pēc reakcijas stehiometriskā vienādojuma ir skaidri redzams, ka glikoze veidojas no celulozes polimēra posma, kam pievienojas ūdens molekula enzimātiskās hidrolīzes laikā. Savukārt fermentēšanas procesā glikoze sadalās par divām etanola un divām ogļskābās gāzes molekulām. Līdz ar to, balstoties uz šo stehiometrisko vienādojumu, ja ir zināms celulozes vai glikozes saturs biomasas atlikumā pēc priekšapstrādes posma, ir iespējams aprēķināt teorētiski iespējamo etanola daudzumu ar nosacījumu, ja konversija notiek pilnībā. Piemēram, ja zināms glikozes saturs biomasā, tad tā svars ir jāpareizina ar (2 · 46,07) / 180,16 = 0,511. Zinot maksimālo glikozes konversijas iespējamību etanolā vērtību, ir iespējams aprēķināt etanola teor. i. d. (g) no celulozes (sk. 2.5. vienādojumu).

$$\text{Teor. etanola izn.} = m_{Celuloze} \cdot 1{,}111 \cdot 0{,}511, \qquad (2.5.)$$

kur m_{Celuloze} – celulozes daudzums a. s. m., g;

1,111 – celulozes pārrēķina koeficients no polisaharīdiem uz monosaharīdiem (glikozes molmasa 180,16 pret celulozes molmasu 162,14);

0,511 – maksimālā iespējamā glikozes konversijas iespējamība etanolā.

Ja nepieciešams zināt etanola teor. i. d. litros, 2.5. vienādojumā iegūtais lielums jāizdala ar etanola blīvumu (0,789 g/mL).

3. GALVENO REZULTĀTU APKOPOJUMS

Šajā nodaļā, izmantojot 2. nodaļā aprakstītās metodes, ir apkopoti, apstrādāti un izvērtēti eksperimentālie rezultāti. Nodaļā izvērtēta industriālās kaņepes šķirnes *Bialobrzeskie* spaļu piemērotība ķīmiskajai pārstrādei un alumīnija sulfāta izmantošana kā katalizatoru hidrolīzes procesā, lai no tiem iegūtu furfurolu. Balstoties uz eksperimentālajiem datiem, ir izstrādāti divi vienādojumi, no kuriem viens apraksta sagaidāmo furfurola iznākumu, otrs – zaudēto celulozi hidrolīzes procesā. Ņemot vērā šos vienādojumus, ir noteikti un izvērtēti optimālie hidrolīzes procesa parametri, lai iegūtu vismaz tādu pašu furfurolu daudzumu kā rūpnieciskajā praksē un saglabātu celulozi cietajā atlikumā biodegvielas iegūšanai, kas līdz šim ir uzskatīts par nesavienojamām vēlmēm.

3.1. Kaņepju spaļu ķīmiskā sastāva analīze

Viens no promocijas darba pirmajiem uzdevumiem mērķa sasniegšanai bija izpētīt industriālās kaņepes *Bialobrzeskie* spaļu ķīmisko sastāvu, lai varētu noteikt, kādus tieši produktus ir iespējams iegūt, kā arī noskaidrot, kādi ir to teor. i. d. Noteiktais *Bialobrzeskie* kaņepju spaļu ķīmiskais sastāvs ir apkopots 3.1. tabulā.

3.1. tabula

Industriālās kaņepes *Bialobrzeskie* spaļu ķīmiskais sastāvs (% no a. s. m.)

Komponents	Daudzums
Ekstraktvielas:	
Etanola/benzola maisījumā šķīstošās ekstraktvielas	3,1 ± 0,2
Karstā ūdenī šķīstošās ekstraktvielas	2,0 ± 0,1
Ogļhidrāti:	
Ksilāns	14,6 ± 0,2
Arabināns	3,0 ± 0,2
Mannāns	4,4 ± 0,3
Glikāns	37,7 ± 0,3
Galaktāns	2,6 ± 0,1
Acetilgrupas	3,9 ± 0,4
Skābē nešķīstošais atlikums (Klāsona lignīns)	22,9 ± 0,2
Pelni	4,4 ± 0,4

Kā redzams 3.1. tabulā, vislielāko daļu no *Bialobrzeskie* kaņepju spaļu sastāva veido trīs polimēri (lignīns, glikāns un ksilāns), kuru kopējais sastāvs aizņem gandrīz 75 % no kopējās masas. Pārējo daļu veido dažādos šķīdinātājos šķīstošās vielas, neorganiskās vielas, acetilgrupas un dažādi citi ogļhidrāti. Salīdzinot iegūtos rezultātus ar citām industriālās kaņepes šķirnēm, var novērot, ka dažos gadījumos ķīmiskais sastāvs *Bialobrzeskie* kaņepju

spaļiem ir nedaudz atšķirīgs vai ļoti līdzīgs [16]–[18]. Līdz ar to var secināt, ka pētījuma laikā izdarītie secinājumi ir piemērojami arī citām industriālās kaņepes šķirnēm.

Kā redzams 3.1. tabulā, kaņepju spaļu sastāvā pentozānu (ksilāns + arabināns) saturs veido 17,6 % no a. s. m. No tā var aprēķināt, ka teorētiski no vienas absolūti sausas kaņepju spaļu tonnas ir iespējams iegūt 125 kg furfurola, kas, salīdzinot ar pašreiz rūpnieciskajā praksē izmantotajām izejvielām furfurola ražošanā [19], ir daudz zemāks. Tādēļ furfurola ražošanas kontekstā kaņepju spaļi ir uzskatāmi par piemērotu izejvielu, ja tiek izmantots efektīvāks furfurola iegūšanas paņēmiens nekā līdz šim rūpnieciskajā praksē izmantotie.

Skatoties biorafinēšanas kontekstā, viens no loģiskiem virzieniem būtu, ja furfurolu varētu iegūt biodegvielu ražošanas sistēmas priekšapstrādes posmā, jo bez pentozāniem kaņepju spaļos ir augsts celulozes saturs (37,7 % no a. s. m.). Turklāt, ja salīdzinām kaņepju spaļus ar citām perspektīvām biorafinēšanas izejvielām (kukurūzas kaceni, cukurniedru bagase un kviešu salmi), tad tos pēc ķīmiskajām īpašībām varētu ierindot augstāk, kā galveno priekšrocību minot zemo celulozes polimerizācijas pakāpi (800), kas ir daudz zemāka par bērza koksnes celulozes polimerizācijas pakāpi 5500, kā arī zemāka par kviešu salmu (1045), kukurūzas kacenu (1100) un cukurniedru bagases (925) celulozes polimerizācijas pakāpēm [20]. Tātad kaņepju spaļos esošā celuloze ir īsākos posmos. Līdz ar to kaņepju spaļu celulozei vajadzētu būt vieglāk un ātrāk sadalāmai līdz glikozes monomēriem. Pozitīvs ir arī fakts, ka no viena hektāra iespējams iegūt aptuveni 9000 tonnas absolūti sausu kaņepju spaļu masu. Līdz ar to, balstoties uz iepriekš aprakstīto vienādojumu (2.5), teorētiski iespējamais etanola daudzums, ko var iegūt no vienas tonnas vai hektāra, attiecīgi ir 271 L/t vai 2439 L/ha. Salīdzinot šo teorētisko etanola iznākumu ar teorētiskajiem iznākumiem no pašreiz visvairāk izmantotajām tā sauktajām pirmās paaudzes izejvielām, piemēram, kukurūzas, rīsu un kviešu graudiem [21], var teikt, ka kaņepju spaļi pie efektīvas biorafinēšanas sistēmas realizācijas var atslogot pārtikas izejvielu ražošanas sektoru, jo etanola iznākums no viena hektāra ir par 1,2–2,5 reizēm lielāks.

Kā trešo iespējamo produktu, ko iespējams iegūt no kaņepju spaļiem, var minēt pārtikā izmantojamu konservantu – etiķskābi. Proti, balstoties uz kaņepju spaļos noteikto acetilgrupu daudzumu (sk. 3.1. tab.), no vienas absolūti sausas kaņepju spaļu tonnas var iegūt līdz pat 60,2 kg etiķskābes. Turklāt no biorafinēšanas sistēmas sarežģītības aspekta etiķskābes iegūšana no kaņepju spaļiem prasa tikai papildus izvietot rektifikācijas kolonnas, jo acetilgrupu konversija etiķskābē norit paralēli furfurola iegūšanas procesam, kas kopā ar reaktoram caurplūstošo tvaiku tiek izvadīti laukā. Līdz ar to, pareizi izvēloties mērķa produktus un rūpnieciskā līmenī realizējot efektīvu biomasas pārstrādes tehnoloģiju, no kaņepes spaļiem ir iespējams iegūt maztonnāžas un lieltonnāžas produktus ar augstu pievienoto vērtību.

3.2. Apstrādes parametru robežu izvēle

Ņemot vērā faktu, ka līdz šim nav bijušas pētītas alumīnija sulfāta katalītiskās īpašības uz kaņepju spaļu hemicelulozes daļas konversiju furfurolā, kā arī tā ietekme uz celulozes daudzumu cietajā atlikumā, vispirms veikti eksperimenti autohidrolīzes apstākļos.

Autohidrolīzes procesa temperatūras intervāls izvēlēts tāds, lai tas ietvertu tās temperatūras, kādas furfurola ieguvei izmanto rūpnīcās. Pēc tam, lai noteiktu alumīnija sulfāta katalītiskās īpašības, veikti hidrolīzes eksperimenti tādos pašos apstrādes apstākļos tā klātbūtnē. Sākotnēji izvēlētais alumīnija sulfāta daudzums bija 5 %, rēķinot uz a. s. m. Iegūtie dati apkopoti 3.2. un 3.3. tabulā.

3.2. tabula

Furfurola iznākuma un trīs galveno kaņepju spaļu sastāvdaļu izmaiņas pēc autohidrolīzes procesa

Temperatūra, °C	Furfurols, % no teor. i. d.*	CA, % no a. s. m.	Celuloze,		Lignīns,	Hemicelulozes,
			% no CA	CSP	% no CA	% no CA
140	1,7	98,5	37,5	0,0	28,2	23,0
150	2,7	96,7	38,3	0,0	28,7	20,7
160	6,8	95,0	38,9	0,0	29,2	18,9
170	16,3	89,4	41,9	0,0	33,2	14,2
180	24,5	83,6	43,0	4,6	37,9	7,1

* Teorētiski iespējamais furfurola daudzums no kaņepju spaļiem ir 12,5 %.

3.3. tabula

Furfurola iznākuma un trīs galveno kaņepju spaļu sastāvdaļu daudzuma izmaiņas pēc alumīnija sulfāta (5 %, rēķinot uz a. s. m.) katalizēta hidrolīzes procesa

Temperatūra, °C	Furfurols, % no teor. i. d.*	CA, % no a. s. m.	Celuloze,		Lignīns,	Hemicelulozes,
			% no CA	CSP	% no CA	% no CA
140	33,4	91,7	39,7	0,0	31,6	12,0
150	55,9	83,1	37,5	6,8	36,4	5,5
160	64,2	78,8	35,5	14,4	39,1	2,1
170	72,7	69,0	25,6	42,8	48,0	0,8
180	75,2	64,4	18,4	60,2	55,6	0,5

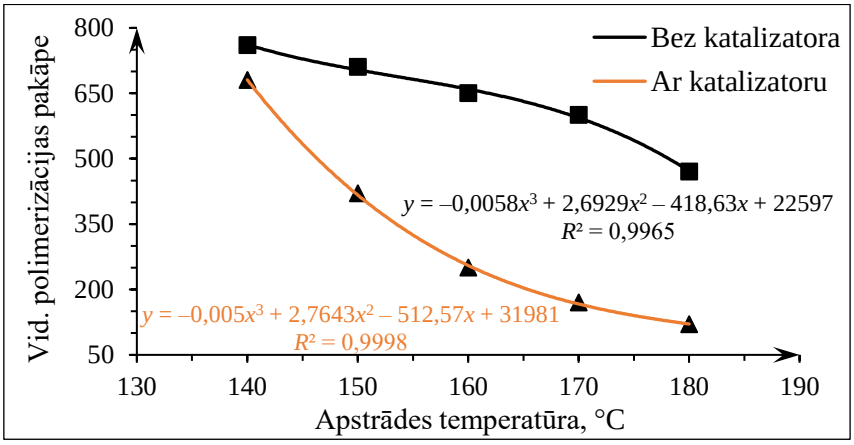
* Teorētiski iespējamais furfurola daudzums no kaņepju spaļiem ir 12,5 %.

Iegūtie eksperimentālie dati parāda, ka hidrolīzes procesa temperatūras paaugstināšana veicina kaņepju spaļos esošo pentožu konversiju furfurolā. Turklāt, ja reakcijas zonā papildus pievieno alumīnija sulfātu, pontozānu konversija furfurolā ir notikusi lielākā apmērā. Proti, autohidrolīzes gadījumā, ceļot hidrolīzes procesa temperatūru, iegūtais furfurola iznākums palielinājās no 1,7 % līdz 24,5 %, rēķinot no teor. i. d., bet alumīnija sulfāta klātbūtnē no 33,4 % līdz 75,2 %, rēķinot no teor. i. d. Līdz ar to var secināt, ka alumīnija sulfātam piemīt katalītiskas īpašības, lai efektīvi veiktu kaņepju spaļu pentožu konversiju furfurolā.

Vēl viens svarīgs parametrs, lai varētu integrēt furfurola ražošanas posmu otrās paaudzes biodegvielu ražošanas sistēmā, ir atlikušais celulozes daudzums cietajā atlikumā. Kā redzams

3.2. tabulā, autohidrolīzes laikā celulozes daudzums cietajā atlikumā pieaug no 37,5 % līdz 43,0 %. Šādas izmaiņas ir izskaidrojamas ar to, ka autohidrolīzes procesa laikā pie visām pētītajām temperatūrām (izņemot 180 °C) notiek kaņepju spaļu hemicelulozes daļas daļēja sagraušana. To apstiprina arī iegūtie dati par celulozes sadalīšanās pakāpi un lignīna daudzuma pieaugumu. Turpretim alumīnija sulfāta klātbūtnē (sk. 3.3. tab.) hidrolīzes procesa temperatūras paaugstināšana ievērojami samazina celulozes daudzumu cietajā atlikumā (celulozes zudumi sasniedz 60,2 %, rēķinot no sākotnējā daudzumu).

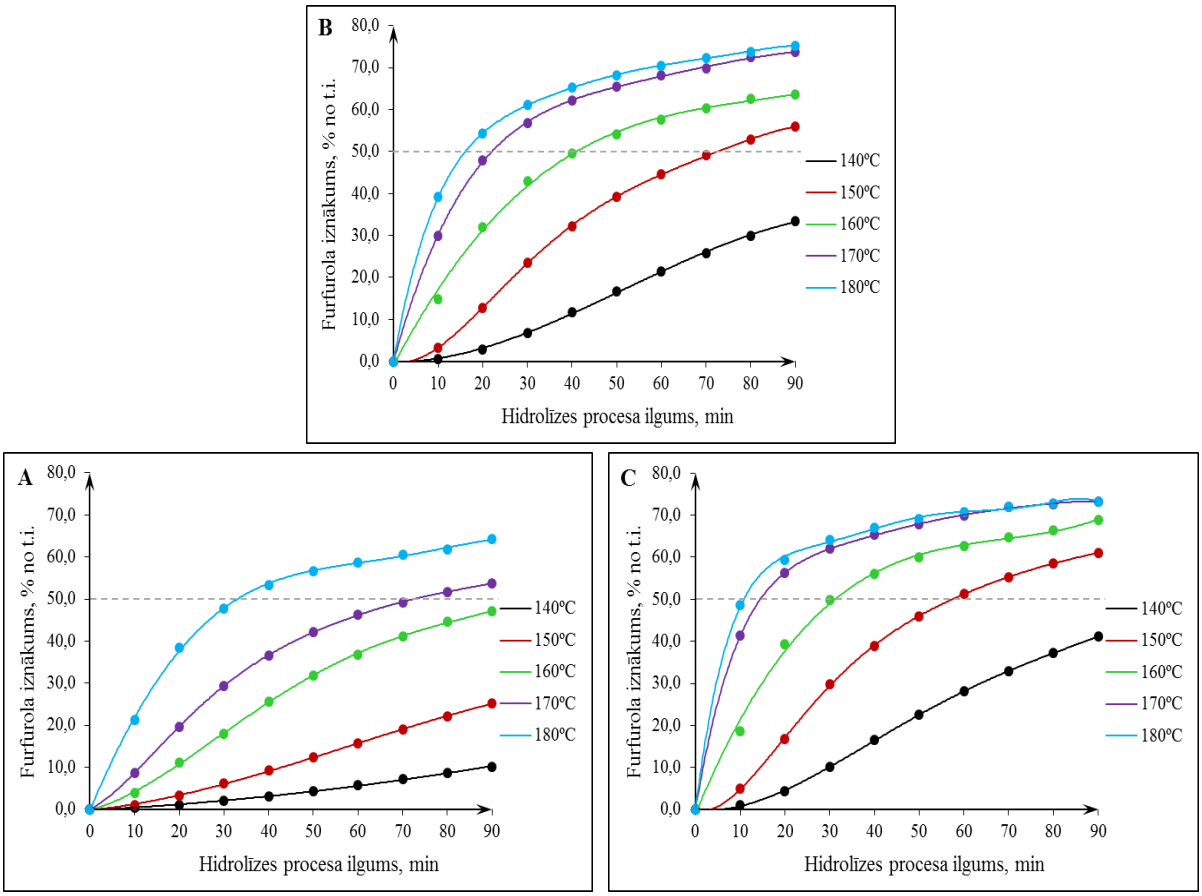
Nākamais solis, lai izvērtētu iegūtā cietā atlikuma piemērotību biodegvielu ieguvei, ir tajā esošās celulozes polimerizācijas pakāpes noteikšana. Kā redzams 3.1. att., abos gadījumos tā ir samazinājusies līdz ar apstrādes temperatūras paaugstināšanu. Autohidrolīzes gadījumā celulozes polimerizācijas pakāpe samazinājusies no 760 līdz 470, bet alumīnija sulfāta klātbūtnē – no 680 līdz 120. Neskatoties uz to, ka hidrolīzes procesā, kur papildus ir izmantots alumīnija sulfāts, tiek zaudēts vairāk celulozes, var izdarīt secinājumu, ka alumīnija sulfāts samazina sākotnējās celulozes polimerizācijas pakāpi. Visslabāk to ir iespējams novērot pie hidrolīzes procesa temperatūras 140 °C. Proti, abos apstākļos cietajā atlikumā ir saglabāta visa celuloze, bet celulozes polimerizācijas pakāpe ir samazināta no 760 (bez katalizatora klātbūtnes) līdz 680 (ar katalizatora klātbūtni). Turklāt iegūtais furfurola daudzums ir pieaudzis 19,6 reizes.



3.1. att. *Bialobrzeskie* kaņepju spaļu celulozes polimerizācijas pakāpes izmaiņas pēc autohidrolīzes un alumīnija sulfāta daudzuma 5 %, rēķinot uz a. s. m., katalizēta procesa.

Balstoties uz iepriekš iegūtajiem novērojumiem un secinājumiem, tālākajā eksperimentālā darba posmā izpētīta arī alumīnija sulfāta daudzuma 3 % un 7 %, rēķinot uz a. s. m., ietekme uz furfurola veidošanās dinamiku un gala iznākumu no kaņepju spaļiem (sk. 3.2. att.). Lai būtu vieglāk izvērtēt alumīnija sulfāta daudzuma izmaiņas ietekmi uz kaņepju spaļu pentožu konversiju furfurolā, hidrolīzes procesa temperatūra un apstrādes ilgums saglabāti iepriekšējos lielumos. 3.2. A att. redzams, ka pie alumīnija sulfāta daudzuma 3 %, rēķinot uz a. s. m., hidrolīzes procesa temperatūras un alumīnija sulfāta daudzuma mijiedarbība ir nepietiekama kaņepju spaļu hemicelulozes daļas straujai sagraušanai. Līdz ar to, strādājot nosacīti zemās temperatūrās (140 °C un 150 °C), furfurola iznākums ir izteikti zems – attiecīgi 10,2 % un 25,2 % no teor. i. d. Arī pie alumīnija sulfāta daudzumiem 5 % un 7 %,

rēķinot uz a. s. m., strādājot ar šīm temperatūrām, ir iegūts izteikti mazāks furfurola daudzums nekā pie temperatūrām virs 160 °C (sk. 3.2. B un C att.). Tātad, veicot furfurola ieguvi no kaņepju spaļiem pie 140 °C un 150 °C temperatūrām, ir vajadzīgs ne tikai vairāk katalizatora, bet arī izteikti ilgāka apstrāde, lai iegūtu vēlamo furfurola iznākumu 50 % no teor. i. d., kas būtu līdzvērtīgs rūpnieciski iegūtajam daudzumam.



3.2. att. Katalizatora daudzuma (A – 3 %, B – 5 %, C – 7 %) un apstrādes temperatūras ietekme uz furfurola gala iznākumu no kaņepju spaļiem pēc 90 min hidrolīzes.

Šajā pētījuma sadaļā tika arī secināts, ka, strādājot ar alumīnija sulfāta daudzumu 7 %, rēķinot uz a. s. m., hidrolīzes procesa temperatūru nav nepieciešams paaugstināt vairāk par 180 °C, jo, salīdzinot ar iegūto furfurola iznākumu pie 170 °C, kopš hidrolīzes procesa 30. min tas pieaug līdzvērtīgā daudzumā no 62,0 % līdz 73,2 %, rēķinot no teor. i. d. (sk. 3.2. C att.). Turklāt, ja salīdzinām šos datus ar iegūtajiem datiem pie alumīnija sulfāta daudzuma 5 %, rēķinot uz a. s. m., var secināt, ka nav vēlams izmantot vairāk alumīnija sulfāta par 7 %, rēķinot uz a. s. m. Tas pamatojams ar to, ka, apstrādājot kaņepju spaļus pie alumīnija sulfāta daudzuma 5 %, rēķinot uz a. s. m., 170 °C un 180 °C temperatūrās, iegūtais furfurola iznākums ir lielāks – attiecīgi 73,7 % un 75,2 % no teor. i. d. Tādēļ tālākajos pētījumos temperatūras intervāls ir sašaurināts līdz 160–180 °C, bet alumīnija sulfāts atstāts 3–7 %, rēķinot uz a. s. m., robežās. Šādu hidrolīzes procesa parametru izvēli pamatoja arī iegūtā cietā atlikuma ķīmiskā sastāva izpētes rezultāti (sk. 3.4. tabulu). Proti, apstrādājot

kaņepju spaļus 90 min šajos temperatūras un alumīnija sulfāta intervālos, ir iespējams atšķelt gandrīz visu kaņepju spaļu hemicelulozes daļu.

3.4. tabula

Temperatūras un katalizatora daudzuma ietekme uz galveno *Bialobrzeskie* kaņepju spaļu sastāvdaļu daudzumu atlikumā pēc 90 min hidrolīzes procesa

Katalizatora daudzums,	Temperatūra,	Celuloze,		Hemicelulozes*			
				Ksi.	Gal.	Man.	Acetilgr.
% no a. s. m.	°C	% CA	CSP	% CA			
3	160	41,4	4,3	6,7	0,4	0,2	1,0
	170	40,3	11,6	3,4	0,4	0,2	0,6
	180	38,8	17,6	1,3	0,3	0,1	0,3
5	160	38,5	14,4	1,6	pēdas	0,1	0,2
	170	29,2	42,8	0,2	pēdas	0,1	0,0
	180	21,6	60,2	0,2	pēdas	0,1	0,0
7	160	36,5	19,1	0,8	pēdas	0,1	0,1
	170	25,8	47,3	0,3	pēdas	0,1	0,0
	180	7,0	87,6	0,0	pēdas	pēdas	0,0

* Ksi. – ksilāns, Gal. – galaktāns, Man. – mannāns, Acetilgr. – acetilgrupas. NB! Arabināns netika konstatēts nevienā kaņepju spaļu paraugā.

3.3. Matemātiskā vienādojuma izstrāde furfurola iznākuma aprēķināšanai

Ņemot vērā iepriekš eksperimentālā darbā izdarītos novērojumus un secinājumus par sākotnēji izvēlēto hidrolīzes procesa temperatūras (X_1), alumīnija sulfāta daudzuma (X_2) un apstrādes ilguma (X_3) ietekmi uz furfurola iznākumu un atlikuma sastāvu, tālākajā pētījumā meklētas šo parametru optimālās vērtības furfurola ieguvei no kaņepju spaļiem. Šo vērtību noteikšana balstīta uz 2.4. apakšnodaļā aprakstīto metodiku. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.5. tabulā. Balstoties uz šiem eksperimentālajiem rezultātiem, ir izveidots matemātiskais modelis (3.1.) furfurola daudzuma aprēķināšanai.

Salīdzinot eksperimentāli iegūtos datus ar modeļa ģenerētajiem datiem, var secināt, ka abos veidos iegūtie dati par furfurola iznākumu iekļaujas savstarpējās kļūdu robežās (sk. 3.5. tabulu). Tādēļ var secināt, ka izstrādātais modelis ļauj precīzi aprēķināt sagaidāmo furfurola iznākumu pētītajos parametru apgabalos. To apstiprināja arī darbā veiktā eksperimentāli iegūto datu kopas un dispersiju analīze.

$$
\begin{aligned}
Furf.\,izn.(\%\ \text{no teor. i. d.}) &= 65{,}88 + 7{,}69\frac{X_1-170}{10} + 10{,}69\frac{X_2-5}{2} + \ldots \\
\ldots &+ 9{,}20\frac{X_3-60}{30} - 3{,}63\frac{X_1-170}{10}\cdot\frac{X_2-5}{2} - 2{,}18\frac{X_1-170}{10}\cdot\frac{X_3-60}{30} - \ldots \\
\ldots &- 2{,}44\frac{X_2-5}{2}\cdot\frac{X_3-60}{30} - 1{,}37\left(\frac{X_1-170}{10}\right)^2 - 7{,}28\left(\frac{X_2-5}{2}\right)^2 - 3{,}24\left(\frac{X_3-60}{30}\right)^2.
\end{aligned}
\qquad (3.1.)
$$

3.5. tabula

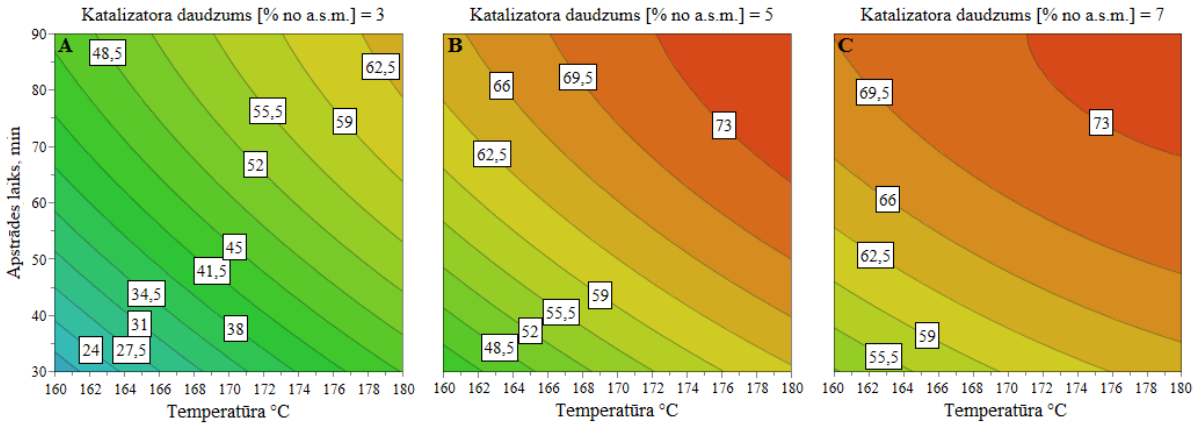
Furfurola iznākuma izmaiņas, balstoties uz 3^3 tipa eksperimentālo plānu

Reālās vērtības			Kodētās vērtības			Furfurola iznākums, % no teor. i. d.	
X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3	Eksperimentālie	Modelētie
160	3	30	–1	–1	–1	18,2 ± 0,2	18,2 ± 2,2
170	3	30	0	–1	–1	29,9 ± 0,5	33,0 ± 1,8
180	3	30	+1	–1	–1	46,9 ± 0,9	45,2 ± 2,2
160	5	30	–1	0	–1	41,3 ± 1,6	42,2 ± 1,8
170	5	30	0	0	–1	56,8 ± 0,0	53,5 ± 1,5
180	5	30	+1	0	–1	61,2 ± 0,0	62,0 ± 1,8
160	7	30	–1	+1	–1	50,9 ± 0,2	51,7 ± 2,2
170	7	30	0	+1	–1	60,8 ± 0,2	59,3 ± 1,8
180	7	30	+1	+1	–1	63,1 ± 1,4	64,2 ± 2,2
160	3	60	–1	–1	0	37,0 ± 0,2	35,2 ± 1,8
170	3	60	0	–1	0	47,6 ± 1,2	47,9 ± 1,5
180	3	60	+1	–1	0	59,0 ± 0,2	57,9 ± 1,8
160	5	60	–1	0	0	57,5 ± 0,2	56,8 ± 1,5
170	5	60	0	0	0	66,9 ± 1,3	65,9 ± 1,8
180	5	60	+1	0	0	70,9 ± 0,4	72,2 ± 1,5
160	7	60	–1	+1	0	64,4 ± 1,2	64,0 ± 1,8
170	7	60	0	+1	0	70,3 ± 1,9	69,3 ± 1,5
180	7	60	+1	+1	0	71,5 ± 3,3	72,0 ± 1,8
160	3	90	–1	–1	+1	47,0 ± 0,6	45,8 ± 2,2
170	3	90	0	–1	+1	53,7 ± 0,1	56,3 ± 1,8
180	3	90	+1	–1	+1	64,2 ± 1,2	64,1 ± 2,2
160	5	90	–1	0	+1	63,6 ± 0,6	65,0 ± 1,8
170	5	90	0	0	+1	74,2 ± 1,4	71,8 ± 1,5
180	5	90	+1	0	+1	76,5 ± 1,3	76,0 ± 1,8
160	7	90	–1	+1	+1	68,9 ± 1,3	69,6 ± 2,2
170	7	90	0	+1	+1	73,2 ± 0,7	72,8 ± 1,8
180	7	90	+1	+1	+1	73,4 ± 2,6	73,3 ± 2,2
170	5	60	0	0	0	63,9 ± 1,6	65,9 ± 1,4

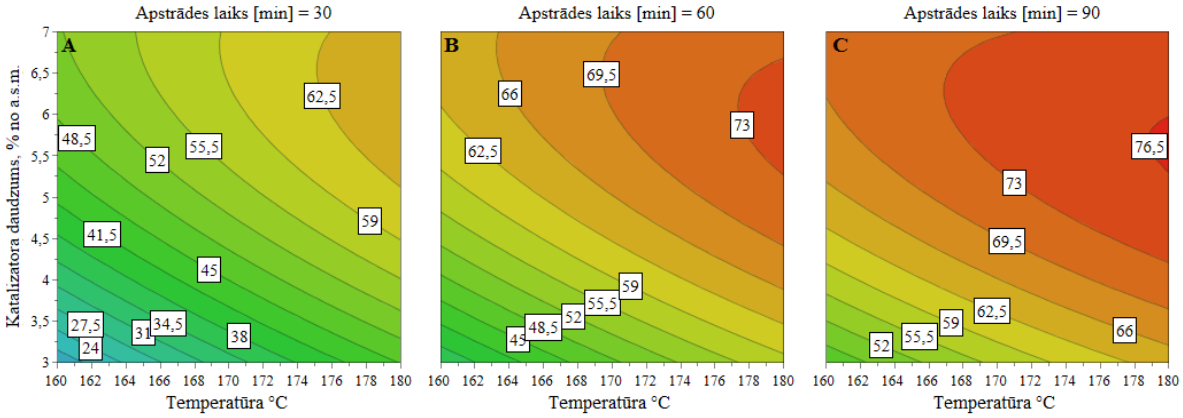
Balstoties uz iepriekš uzrādīto 3.1. vienādojumu, ar datorprogrammas *MODDE PRO 12.0* palīdzību izveidoti grafiki. Tie apraksta furfurola iznākumu izmaiņas (% no teor. i. d.), mainot hidrolīzes procesa temperatūru (160–180 °C), alumīnija sulfāta daudzumu (3–7 %, rēķinot uz a. s. m.) un hidrolīzes procesa ilgumu (30–90 min; sk. 3.3.–3.5. att.). Analizējot šo hidrolīzes procesa savstarpējo ietekmi uz furfurola iznākumu, var secināt, ka optimālais alumīnija sulfāta daudzums, pie kā var iegūt visvairāk furfurola (76,8 % no teor. i. d.), ir 5,7 %, rēķinot uz a. s. m. Savukārt nepieciešamā hidrolīzes procesa temperatūra ir 180 °C, apstrādes ilgums – 87 min. Tātad var teikt, ka ar šo hidrolīzes procesu, kur kā katalizators izmantots

alumīnija sulfāts, ir iespējams iegūt par 53,6 % vairāk furfurola nekā ar pašreiz rūpnieciskajā praksē izmantotajām metodēm,

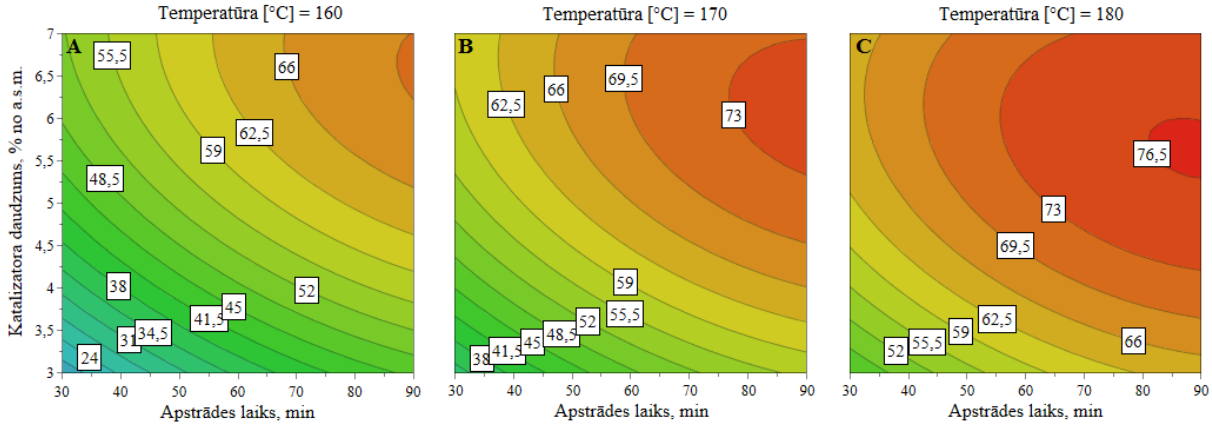
Kā redzams 3.5. C att., nedaudz upurējot furfurola iznākumu (2,7 % no teor. i. d.), ir iespējams samazināt hidrolīzes procesa laiku par 30 min. Vienīgi šajā gadījumā ir nepieciešams izmantot vairāk alumīnija sulfāta daudzumu. Tātad no resursu efektīvas izmantošanas skatupunkta 180 °C temperatūra, alumīnija sulfāta daudzums 5,95 %, rēķinot uz a. s. m., un apstrādes 60 min ir uzskatāmi par piemērotākiem, lai iegūtu augstvērtīgu furfurola daudzumu no kaņepju spaļiem. Pie šiem apstrādes apstākļiem sagaidāmais furfurola iznākums ir 74,1 % no teor. i. d., kas, salīdzinot ar rūpniecisko praksi, ir par 48,2 % vairāk.



3.3. att. Hidrolīzes procesa ilguma un temperatūras izmaiņu ietekme uz furfurola iznākumu no *Bialobrzeskie* kaņepju spaļiem pie alumīnija sulfāta daudzuma 3 % (A), 5 % (B) un 7 % (C), rēķinot uz a. s. m.



3.4. att. Alumīnija sulfāta daudzuma un hidrolīzes procesa temperatūras izmaiņu ietekme uz furfurola iznākumu no *Bialobrzeskie* kaņepju spaļiem pie 30 min (A), 60 min (B) un 90 min (C) hidrolīzes procesa ilguma.



3.5. att. Alumīnija sulfāta daudzuma un hidrolīzes procesa ilguma izmaiņu ietekme uz furfurola iznākumu no *Bialobrzeskie* kaņepju spaļiem pie hidrolīzes procesa temperatūrām 160 °C (A), 170 °C (B) un 180 °C (C).

3.4. Matemātiskā vienādojuma izstrāde CSP aprēķināšanai

Šajā pētījuma posmā ir izstrādāts matemātiskais modelis (3.2.), kas ļauj aprēķināt hidrolīzes procesa laikā sagaidāmos celulozes zudumus. Vienādojums balstīts uz eksperimentālajiem datiem, kas iegūti, ņemot vērā *Central composite face-centred* faktoreksperimenta plānu (sk. 3.6. tabulu). Optimālie hidrolīzes procesa parametri meklēti šādos intervālos: 160–180 °C, alumīnija sulfāta daudzuma 5–7 %, rēķinot uz a. s. m., un 30–70 min.

$$CSP\ (\%) = 18{,}17 + 21{,}19\frac{X_1 - 170}{10} + 5{,}21(X_2 - 6) + 8{,}74\frac{X_3 - 50}{20} + \ldots$$
$$\ldots + 5{,}11\frac{X_1 - 170}{10}(X_2 - 6) + 3{,}82\frac{X_1 - 170}{10}\cdot\frac{X_3 - 50}{20} + 8{,}82\left(\frac{X_1 - 170}{10}\right)^2. \quad (3.2.)$$

Kā redzams 3.6. tabulā, mainot hidrolīzes temperatūru, alumīnija sulfāta daudzumu un apstrādes ilgumu kombinācijas iepriekš minētajos intervālos, var panākt, ka kaņepju spaļu atlikumā pēc furfurola iegūšanas celulozes zudumi ir mazāki, nekā tas bija pie 90 min ilgas apstrādes. Salīdzinot ar iepriekš konstatēto (87,6 % no sākotnējā celulozes daudzuma), šajā eksperimentu sērijā celulozes sadalīšanās pakāpe samazināta līdz 74,0 %. No tā var secināt, ka hidrolīzes procesa ilgumam ir milzīga loma uz celulozes saglabāšanu cietajā atlikumā. Zīmīgi ir arī tas, ka īsākā apstrādes laikā ir iespējams atšķelt gandrīz visu hemicelulozes daļu no kopējās kaņepju spaļu ķīmiskās struktūras. Kā redzams 3.6. tabulā, to saturs cietajā atlikumā nepārsniedz 7 %.

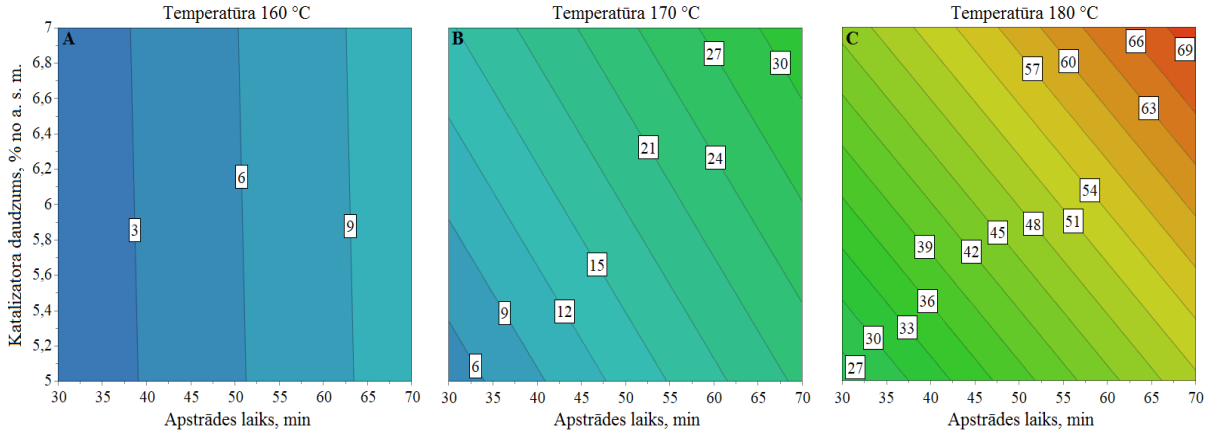
3.6. tabula

Ogļhidrātu sastāva izmaiņas *Bialobrzeskie* kaņepju spaļu atlikumā pēc furfurola iegūšanas

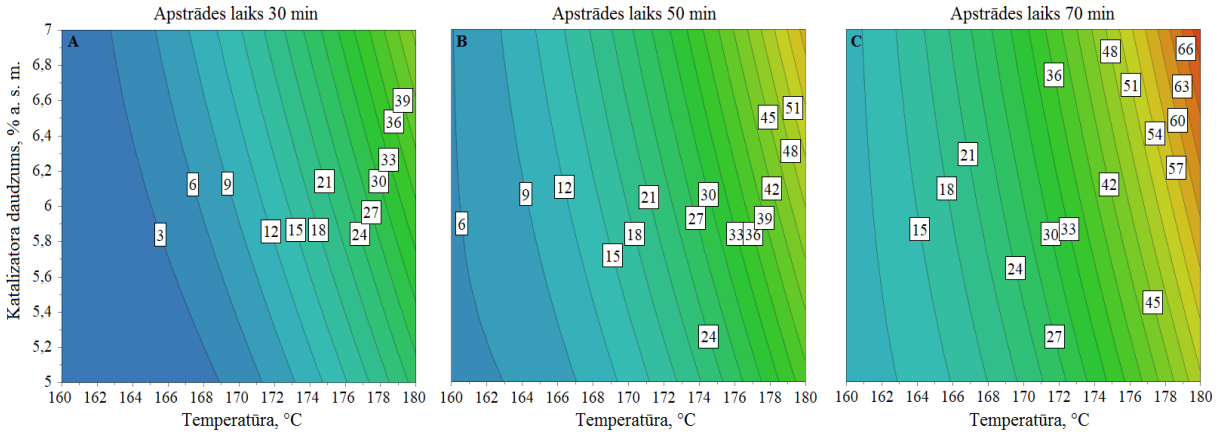
Hidrolīzes procesa parametri			Celuloze		Hemicelulozes		
					Ksil.	Gal.	Ac.gr.
°C	%	min	% CA	CSP	% LC		
160	5	30	39,1 ± 0,1	0,0 ± 0,0	5,6 ± 0,3	0,3 ± 0,1	0,8 ± 0,1
180	5	30	32,6 ± 0,2	26,7 ± 1,0	0,5 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,3 ± 0,0
160	7	30	39,5 ± 0,4	0,0 ± 0,0	3,1 ± 0,2	0,2 ± 0,0	0,5 ± 0,1
180	7	30	25,5 ± 0,3	43,6 ± 1,0	0,2 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,4 ± 0,1
160	5	70	38,7 ± 0,1	10,1 ± 0,8	1,9 ± 0,3	0,1 ± 0,0	0,4 ± 0,0
180	5	70	25,5 ± 0,2	48,5 ± 1,4	0,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
160	7	70	37,9 ± 0,3	11,6 ± 0,7	0,9 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,5 ± 0,1
180	7	70	13,5 ± 0,2	74,0 ± 0,7	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
160	6	50	39,4 ± 0,1	7,3 ± 0,3	2,6 ± 0,4	0,3 ± 0,0	0,4 ± 0,1
180	6	50	25,2 ± 0,2	48,1 ± 0,6	0,1 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
170	5	50	36,0 ± 0,1	18,4 ± 0,2	0,7 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
170	7	50	31,8 ± 0,4	26,8 ± 0,9	0,3 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
170	6	30	38,4 ± 0,2	10,5 ± 0,5	1,5 ± 0,2	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1
170	6	70	32,6 ± 0,1	24,0 ± 0,3	0,5 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,2 ± 0,0
170	6	50	34,9 ± 0,1	14,7 ± 0,7	0,7 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,3 ± 0,1

Lai pilnvērtīgāk varētu izprast hidrolīzes procesa parametru savstarpējās mijiedarbības ietekmi uz kaņepju spaļu CSP, ar datorprogrammas *MODDE PRO 12.0* palīdzību izveidoti 3.6. un 3.7. att. Informācija, kas redzama šajos attēlos, ir balstīta uz vienādojumu (3.2).

Kā redzams 3.6. att., pie apstrādes temperatūrām, kas augstākas par 170 °C, alumīnija sulfāta daudzuma un hidrolīzes procesa ilguma savstarpējā mijiedarbība veicina strauju celulozes sadalīšanos. Līdz ar to var secināt, ka optimālā kaņepju spaļu apstrādes temperatūra, pie kā var saglabāt° gandrīz visu sākotnēji pieejamo celulozes daudzumu, ir meklējama robežās starp 160 C un 170 °C, bet hidrolīzes ilgums nedrīkst pārsniegt 35 min. Vēl uzskatāmāk to apstiprina 3.7. att. Piemēram, lai izvairītos no kaņepju spaļu celulozes sadalīšanās, temperatūras palielināšana virs 168 °C pie alumīnija sulfāta daudzuma 5 %, rēķinot uz a. s. m., un apstrādes laika 30 min nav vēlama. Pie šādiem hidrolīzes parametriem celulozes daudzums kaņepju spaļos ir samazinājies par 2,1 %, rēķinot no teor. i. d., bet sagaidāmais furfurola iznākums ir 50,8 % no teor. i. d. Tādēļ, neskatoties uz to, ka sagaidāmi lielāki celulozes zudumi hidrolīzes procesa laikā, būtu ieteicams samazināt hidrolīzes procesa temperatūru un palielināt izmantojamo alumīnija sulfāta daudzumu. Šādā gadījumā optimālie parametri ir šādi: apstrādes temperatūra 164 °C, alumīnija sulfāta daudzums 7,0 %, rēķinot uz a. s. m., un apstrādes ilgums 30 min. Pie šādiem hidrolīzes apstākļiem, balstoties uz vienādojumu (3.1), paredzamais furfurola iznākums no kaņepju spaļiem ir 54,8 % no teor. i. d. Savukārt, balstoties uz 3.2. vienādojumu, iegūtajā atlikumā pēc pentožu dehidratācijas procesa celulozes daudzums saglabāts 95 % līmenī no sākotnēji pieejamā daudzuma.



3.6. att. Alumīnija sulfāta daudzuma un hidrolīzes procesa ilguma ietekme uz CSP kaņepju spaļos pie 160 °C (A), 170 °C (B) un 180 °C (C) apstrādes temperatūrām.



3.7. att. Alumīnija sulfāta daudzuma un hidrolīzes procesa temperatūras ietekme uz CSP kaņepju spaļos pie apstrādes ilguma 30 min (A), 50 min (B) un 70 min (C).

3.5. Optimālo hidrolīzes procesu parametru validācija un iegūto blakusproduktu izpēte

Pēdējais pētījuma posms ir eksperimentālais darbs, kurā pārbaudīta iepriekš atrasto optimālo hidrolīzes procesa parametru atbilstība realitātei. Optimālo parametru pārbaude veikta abiem iespējamiem kaņepju spaļu pārstrādes virzieniem: 1) hidrolīzes process tikai furfurola ieguvei (sk. 3.7. tab.) un 2) hidrolīzes process kā priekšapstrādes posms biodegvielu ieguvei, kura laikā iegūtais furfurola daudzums ir līdzvērtīgs rūpnieciski iegūtajam iznākumam (sk. 3.8. tab.). Salīdzinot eksperimentāli iegūtos iznākumus ar teorētiski aprēķinātajiem, var secināt, ka praktiski iegūtie rezultāti sakrīt ar teorētiski aprēķinātajiem. Līdz ar to vienādojumi – 3.1. un 3.2. – ir uzskatāmi par precīziem, kā arī ir izmantojami citos pētījumos, lai piemeklētu pareizos hidrolīzes procesa parametrus mērķa produkta ieguvei.

3.7. tabula

Optimālo hidrolīzes procesa parametru validācija furfurola iegūšanai no kaņepju spaļiem

Hidrolīze procesa parametri			Furfurola iznākums % no teor. i. d.	
Temp.	Kat. d.	Laiks	Aprēķinātais	Praktiski iegūtais
180 °C	5,95 %	60 min	74,1 ± 1,6	71,8

3.8. tabula

Optimālo hidrolīzes procesa parametru validācija furfurola iegūšanai no kaņepju spaļiem, vienlaikus saglabājot celulozi

Hidrolīze procesa parametri			Furfurola iznākums % no teor. i. d.		CSP % no sākotnējā daudzuma	
Temp.	Kat. d.	Laiks	Aprēķinātais	Iegūtais	Aprēķinātais	Iegūtais
164 °C	7 %	30 min	54,8 ± 2,0	54,3	4,3 ± 3,5	0,3

Lai gūtu pilnvērtīgāku priekšstatu par procesa efektivitāti un būtu iespējas aprakstīt sagaidāmās blakusproduktu plūsmas, abi hidrolīzes procesa starpprodukti (hidrolizāts un cietais atlikums) tika analizēti padziļināti (sk. 3.9. un 3.10. tab.). Abos gadījumos tika konstatēts, ka hidrolizātā bez furfurola ir atrodami arī citi ogļhidrātu destrukcijas produkti (skudrskābe, etiķskābe, levulīnskābe un 5-hidroksimetilfurfurols). Līdz ar to var secināt, ka šādā hidrolīzes procesā, kur kā katalizators izmantots alumīnija sulfāts, notiek līdzīga ogļhidrātu destrukcija, kā tajos hidrolīzes procesos, kur izmantota minerālskābe.

3.9. tabula

Hidrolizāta sastāvs pie optimālajiem hidrolīzes procesa parametriem

Komponente	1. scenārijs		2. scenārijs	
	Koncentrācija, g/L	Daudzums, % no a. s. m.	Koncentrācija, g/L	Daudzums, % no a. s. m.
Skudrskābe	1,0	3,8	0,9	1,4
Etiķskābe	1,5	5,9	3,5	5,2
Levulīnskābe	0,5	2,0	0,1	0,1
5-hidroksimetilfurfurols	0,3	1,1	0,1	0,2
Furfurols	2,3	9,0	4,6	6,8

Salīdzinot cietos atlikumus, kas radušies pēc kaņepju spaļu hidrolīzes procesa, var konstatēt, ka būtiskākā atšķirība ir meklējama celulozes un skābē nešķīstošā atlikuma komponentēs. Savukārt pārējās cietā atlikuma sastāvdaļas ir līdzvērtīgā daudzumā, izņemot ksilānu. Līdz ar to ir gūts apstiprinājums, ka 2. scenārijā iegūtais cietais atlikums ir

piemērotāka izejviela, lai turpinātu pētījumus par šāda priekšapstrādes procesa izmantošanu biodegvielu ražošanas sistēmā. Teorētiski iespējamais etanola daudzums no šāda atlikuma, balstoties uz vienādojumu (2.5), būtu 307 L, rēķinot no vienas absolūti sausas tonnas kaņepju spaļu cietā atlikuma.

3.10. tabula

Bialobrzeskie kaņepju spaļu lignocelulozes ķīmiskais sastāvs pēc hidrolīzes procesa pie optimālajiem apstrādes parametriem

Komponents	1. scenārijs	2. scenārijs
	Daudzums, % CA	
Ogļhidrāti:		
Ksilāns	0,2 ± 0,0	2,0 ± 0,0
Arabināns	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
Mannāns	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
Glikāns	20,0 ± 0,3	42,7 ± 0,2
Galaktāns	0,0 ± 0,0	0,3 ± 0,1
Acetilgrupas	0,0 ± 0,0	0,2 ± 0,1
Skābē nešķīstošais atlikums	58,6 ± 0,2	37,6 ± 0,1
Pelni	7,9 ± 0,1	6,9 ± 0,2
Alumīnija sulfāts*	8,8	8,2
Neidentificētie savienojumi	4,5 ± 0,6	2,1 ± 0,3

* Aprēķināts, balstoties uz pieņēmumu, ka hidrolīzes laikā ar tvaika plūsmu nav izvadīts laukā no reakcijas zonas.

SECINĀJUMI

1. Industriālās kaņepes (*Cannabis sativa* L.) šķirnes *Bialobrzeskie* spaļu ķīmiskā sastāvs liecina, ka tā sastāvā ir pietiekams pentožu (20,0 % no a. s. m.) un celulozes (37,7 % no a. s. m.) daudzums, lai tos varētu izmantot kā izejvielu furfurola un bioetanola ražošanai kaskādes sistēmā. Turklāt to sastāvā ir vēl ievērojams daudzums acetilgrupu (3,9 % no a. s. m.), kas paver iespējas iegūt vēl vienu augstvērtīgu pārtikā izmantojamu produktu – etiķskābi.
2. Pētot izmantotās biomasas priekšapstrādes metodes ietekmi autohidrolīzes apstākļos uz kaņepju spaļu pentožu konversiju furfurolā izvēlētajos procesa temperatūras un laika diapazonos, konstatēts, ka šāds risinājums nav piemērots vienlaicīgai furfurola ieguvei un celulozes saglabāšanai cietajā atlikumā. Proti, cietais atlikums vēl joprojām satur 23,0–7,1 % hemicelulozes, savukārt sasniegtais furfurola iznākums ir 1,7–24,5 %, rēķinot no teor. i. d., robežās. Savukārt pozitīvi ir tas, ka celulozes daudzums saglabājies tikpat kā neskarts – 100–95 % robežās.
3. Alumīnija sulfāta pievienošana reakcijas zonā, salīdzinot ar autohidrolīzes procesu, ļauj pilnībā atšķelt hemicelulozes daļu no kopējās kaņepju spaļu struktūras. Turklāt šāda hidrolīzes procesa laikā ir iespējams iegūt furfurolu ar iznākumu 76,8 % no teor. i. d., kas ir par 53,6 % vairāk nekā līdz šim rūpnieciskajā praksē realizētais iznākums. Tādējādi ir pierādītas alumīnija sulfāta katalītiskās īpašības uz kaņepju spaļu hemicelulozes daļas atšķelšanu, kā arī tas uzlabo selektivitāti, pārveidojot pentozes furfurolā.
4. Hidrolīzes procesa laikā, kā katalizatoru izmantojot alumīnija sulfātu, kaņepju spaļos norit ķīmiskās reakcijas, kuru rezultātā samazinās ne tikai hemicelulozes daļas daudzums, bet arī celulozes daudzums un tās polimerizācijas pakāpe.
5. Apstrādājot eksperimentāli iegūtos datus ar datorprogrammas *MODDE Pro 12*, ir iegūti divi vienādojumi. Viens no tiem ļauj aprēķināt sagaidāmo furfurola iznākumu 160–180 °C temperatūrā, alumīnija sulfāta daudzuma 3–7, rēķinot uz a. s. m., un 30–90 min intervālos, bet otrs hidrolīzes procesā zaudēto celulozi 160–180 °C, 5–7 %, rēķinot uz a. s. m., un 30–70 min intervālos.
6. Balstoties uz iegūtajiem matemātiskajiem vienādojumiem, ir noteikti optimālie hidrolīzes procesa parametri kaņepju spaļu apstrādei, lai iegūtu furfurolu un saglabātu celulozi cietajā atlikumā. Optimālie hidrolīzes procesa parametri furfurola ieguvei no kaņepju spaļiem, kā katalizatoru izmantojot alumīnija sulfātu, ir 180 °C, 5,95 %, rēķinot uz a. s. m., un 60 min. Praktiski iegūstamais rezultāts ir 71,8 % no teor. i. d. Savukārt optimālie hidrolīzes procesa parametri, lai iegūtu furfurolu un saglabātu celulozi cietajā atlikumā, ir 164 °C, 7 %, rēķinot uz a. s. m., un 30 min. Pie šiem parametriem cietajā atlikumā var saglabāt 99,7 % sākotnējās celulozes un iegūt furfurolu ar iznākumu 54,3 % no teor. i. d.
7. Pie optimālajiem hidrolīzes parametriem iegūtajos hidrolizātos bez furfurola atrodami arī citi blakusprodukti (etiķskābe un 5-hidrokismetilfurfurols, levulīnskābe,

skudrskābe), kas norāda uz hemicelulozes un celulozes daļas sadalīšanos hidrolīzes procesa laikā.

8. Pēc hidrolīzes procesa iegūtā cietā atlikuma komponentsastāvs norāda, ka šāda veida apstrāde var kalpot kā efektīva biomasas priekšapstrādes metode, jo tā spēj nodrošināt gandrīz pilnīgu hemicelulozes daļas atdalīšanu. Balstoties uz šo faktu, ir panākts, ka, salīdzinot ar izejvielas komponentsastāvu, celulozes daudzums ir palielinājies. Līdz ar to teorētiski iegūstamais etanola daudzums no vienas absolūti sausas tonnas ir pieaudzis no 271 L līdz 307 L.
9. Abi izstrādātie hidrolīzes procesa izmantošanas virzieni var kalpot par pamatu rūpniecisku procesu un tehnoloģiju prototipu izstrādei.

REKOMENDĀCIJAS

Promocijas darbā aprakstītais pētniecības darbs atstāj dažus interesantus jautājumus nākotnes pētījumiem.

IZEJVIELAS HIDROLĪZE. Hidrolīzes procesu ietekmē daudzu mainīgo parametru kopa: reaktora dizains, izmantotais katalizators, tā daudzums un koncentrācija, izmantotā izejviela, tās izmērs un mitrumsaturs, caurplūstošā tvaika veids un ātrums, apstrādes temperatūra u. c. parametriem. Šajā pētījumā tika pētīti tikai trīs no visiem iespējamiem hidrolīzes procesa ietekmējošiem parametriem. Tādēļ darbā iegūtie optimālie parametri varētu būt koriģējami un nav uzskatāmi par galīgiem, ko apliecināja validācijas eksperimenti. Proti, pirmajās hidrolīzes procesa 30 min reakcijas zonā izteikti sadalās furfurols. Tādēļ pirms tehnoloģiskās reglamenta izstrādes ir nepieciešami papildu pētījumi arī par izmantotā tvaika plūsmas ātrumu un veidu šajā laika sprīdī. Ņemot vērā, ka pētījumā izmantotā izejviela ir pieejama sezonāli, papildus būtu jāizpēta arī glabāšanas ietekme uz komponentsastāvu. Šāda eksperimenta dati ļautu noteikt pieļaujamās izejvielas mitrumsatura svārstības, pie kurām var saglabāt šajā pētījumā iegūtos rezultātus.

HIDROLĪZES CIETAIS ATLIKUMS. Balstoties uz aprēķiniem, cietais atlikums pēc hidrolīzes procesa pie pašreiz definētajiem optimālajiem parametriem satur 8,2–8,8 % alumīnija sulfātu. Tādēļ pirms tālāko pētījumu sākšanas, kur kā izejviela izmantota šāda biomasa, būtu papildus nepieciešams izpētīt tā ķīmiskā sastāva izmaiņas pēc katalizatora nomazgāšanas. Šāds pētījums vēlāk dotu datus par alumīnija sulfāta klātbūtnes ietekmi tālākajos biomasas pārstrādes posmos.

LITERATŪRAS SARAKSTS

[1] C. Liu and C. E. Wyman, "The enhancement of xylose monomer and xylotriose degradation by inorganic salts in aqueous solutions at 180 °C," *Carbohydr. Res.*, vol. 341, no. 15, pp. 2550–2556, 2006.

[2] S. R. Kamireddy, J. Li, M. Tucker, J. Degenstein, and Y. Ji, "Effects and mechanism of metal chloride salts on pretreatment and enzymatic digestibility of corn stover," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 5, pp. 1775–1782, 2013.

[3] L. Liu, J. Sun, C. Cai, S. Wang, H. Pei, and J. Zhang, "Corn stover pretreatment by inorganic salts and its effects on hemicellulose and cellulose degradation," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 23, pp. 5868–5871, 2009.

[4] V. Choudhary, S. I. Sandler, and D. G. Vlachos, "Conversion of xylose to furfural using Lewis and Brønsted acid catalysts in aqueous media," *ACS Catal.*, vol. 2, no. 9, pp. 2022–2028, 2012.

[5] Q. Yu, X. Zhuang, Z. Yuan, W. Qi, Q. Wang, and X. Tan, "The effect of metal salts on the decomposition of sweet sorghum bagasse in flow-through liquid hot water," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 3, pp. 3445–3450, 2011.

[6] L. Mao, L. Zhang, N. Gao, and A. Li, "FeCl3 and acetic acid co-catalyzed hydrolysis of corncob for improving furfural production and lignin removal from residue," *Bioresour. Technol.*, vol. 123, pp. 324–331, 2012.

[7] K. E. Kang, D. H. Park, and G. T. Jeong, "Effects of inorganic salts on pretreatment of Miscanthus straw," *Bioresour. Technol.*, vol. 132, pp. 160–165, 2013.

[8] М. С. Дудкин, В. С. Громов, Н. А. Ведерников, Р. Г. Каткевич, and Н. К. Черно, "Получение фурфурола," in *Гемицеллюлозы*, Рига: Зтнатне, 1991, pp. 209–222.

[9] L. C. Deleuran and P. K. Flengmark, "Yield potential of hemp (*Cannabis sativa* L.) cultivars in Denmark," *J. Ind. Hemp*, vol. 10, no. 2, pp. 19–31, 2005.

[10] S. Amaducci, A. Zatta, F. Pelatti, and G. Venturi, "Influence of agronomic factors on yield and quality of hemp (*Cannabis sativa* L.) fibre and implication for an innovative production system," *F. Crop. Res.*, vol. 107, no. 2, pp. 161–169, 2008.

[11] P. Brazdausks *et al.*, "Effect of aluminium sulphate-catalysed hydrolysis process on furfural yield and cellulose degradation of *Cannabis sativa* L. shives," *Biomass and Bioenergy*, vol. 89, pp. 98–104, 2016.

[12] N. Vedernikovs, "Method and apparatus for the production of furfural and acetic acid," Latvian patent No. 14240, 2011.

[13] P. Brazdausks, M. Puķe, N. Vedernikovs, and I. Krüma, "The effect of catalyst amount on the production of furfural and acetic acid from birch wood in a biomass pretreatment process," *Balt. For.*, vol. 20, no. 1, pp. 106–114, 2014.

[14] P. Brazdausks, M. Puke, N. Vedernikovs, and I. Kruma, "Influence of biomass pretreatment process time on furfural extraction from birch wood," *Environ. Clim. Technol.*, vol. 11, no. 1, pp. 5–11, 2013.

[15] P. Brazdausks, N. Vedernikovs, M. Puke, and I. Kruma, "Effect of the acid hydrolysis temperature on the conversion of birch wood hemicelluloses into furfural," *Key Eng. Mater.*, vol. 604, pp. 245–248, 2014.

[16] G. Moxley, Z. Zhu, and Y.-H. P. Zhang, “Efficient sugar release by the cellulose solvent-based lignocellulose fractionation technology and enzymatic cellulose hydrolysis,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 56, no. 17, pp. 7885–7890, 2008.

[17] Z. Barta, J. M. Oliva, I. Ballesteros, D. Dienes, M. Ballesteros, and K. Reczey, “Refining hemp hurds into fermentable sugars or ethanol,” *Chem. Biochem. Eng. Q.*, vol. 24, no. 3, pp. 331–339, 2010.

[18] S. González-García, M. T. Moreira, and G. Feijoo, “Comparative environmental performance of lignocellulosic ethanol from different feedstocks,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 7, pp. 2077–2085, 2010.

[19] K. J. Zeitsch, *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*, 1st ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2000.

[20] B. B. Hallac and A. J. Ragauskas, “Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol,” *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 5, no. 2, pp. 215–225, 2011.

[21] D. Rajagopal, S. E. Sexton, D. Roland-Holst, and D. Zilberman, “Challenge of biofuel: Filling the tank without emptying the stomach?,” *Environ. Res. Lett.*, vol. 2, no. 4, 2007.