

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Ķīmijas katedra

Māris PUKE

Doktora studiju programmas „Ķīmijas tehnoloģija” doktorants

**FURFUROLA UN ETIĶSKĀBES
IEGŪŠANA BĒRZA KOKSNES
PRIEKŠAPSTRĀDES PROCESĀ**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji:

Dr. habil. chem., profesors V.KAMPARS
Dr. habil. chem., profesors N.VEDERŅIKOVS

Rīga 2012

UDK 547.292+547.72+66.09](043.2)

Pu 237 f

Puķe M. Furfurola un etiķskābes iegūšana bērza koksnes priekšapstrādes procesā. Promocijas darba kopsavilkums.-R.:RTU, 2012.-31 lpp.

Iespiests saskaņā ar PMĶ katedras 2012.gada 13. jūnija lēmumu, protokols Nr.14821-04.

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu Nacionālās programmas „Atbalsts doktorantūras programmu īstenošanai un pēcdoktorantūras pētījumiem” projekta „Atbalsts RTU doktorantūras attīstībai” ietvaros.



ISBN 978-9934-8258-6-6

**PROMOCIJAS DARBS
IZVIRZĪTS RĪGAS TEHNISKĀS UNIVERSITĀTES
ĶĪMIJAS TEHNOLOĢIJAS INŽENIERZINĀTŅU
DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI**

Promocijas darbs doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2012. gada 6. decembrī plkst. 14:00 Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Āzenes ielā 14/24, 272. auditorijā.

Ar promocijas darbu var iepazīties RTU zinātniskajā bibliotēkā, Ķīpsalas ielā 10, Rīga, LV-1659 un Valsts Nacionālajā bibliotēkā, Anglikāņu ielā 5, Rīga, LV-1050.

OFICIĀLIE OPONENTI:

Profesors Dr. sc. ing. Jurijs Ozoliņš
Rīgas Tehniskā universitāte

Profesors, Dr. sc. ing. Māris Daugavietis
Latvijas Valsts Mežzinātnes institūts „Silvas”

Vadošais pētnieks Dr. chem. Jānis Zandersons
Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūts

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis doto promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Māris Puķe

Datums: 15.11.2012.

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, literatūras apskatu (6 nodaļas), eksperimentālo daļu (3 nodaļas), rezultātus un to izvērtējumu (5 nodaļas), secinājumus un izmantotās literatūras sarakstu. Saturs izklāstīts uz 130 lapaspusēm. Darbs satur 63 attēlus, 32 tabulas, 15 formulas un izmantotās literatūras sarakstu, kas ietver 162 literatūras avotus.

PATEICĪBAS

Izsaku pateicību promocijas darba zinātniskajiem vadītājiem: Dr. habil. chem., profesoram Valdim Kamparam un Dr. habil. chem., profesoram Nikolajam Vederņikovam par aktuālo tēmu, darba vadīšanu un vērtīgiem padomiem, sapratni, atbalstu un uzticību darba izstrādes gaitā.

Liels paldies Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūta Polisaharīdu laboratorijas darbiniecei Irēnai Krūmai par dalīšanos pieredzē, auglīgām zinātniskajām diskusijām un palīdzību eksperimentu un analīžu veikšanā darba izstrādes gaitā.

Paldies Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūta kolēģiem, kas praktiski mani atbalstīja disertācijas izstrādāšanas laikā, veicot nepieciešamās analīzes un palīdzot izprast rezultātus, īpaši Jānim Zandersonam, Baibai Spincei, Jānim Rižikovam, Elīnai Kapačai, Vladimiram Bizikam, Anrijam Verovkinam u.c., kā arī Spānijas Zinātnes un inovācijas ministrijas Atjaunojamās enerģijas laboratorijas doktorei Mercedes Ballesteros par analīžu veikšanu, palīdzību un noderīgajiem padomiem eksperimentālajā darbā. Paldies Akciju sabiedrībai „Lignum”, par izejmateriālu darba izstrādāšanai.

Vissirsnīgākais paldies manai sievai, dēlam, kā arī maniņiem vecākiem un vecvecākiem par izturību, sapratni, ticību un morālu atbalstu.

SATURS

PROBLĒMAS BŪTĪBA UN AKTUALITĀTE.....	6
DARBA REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	12
SECINĀJUMI	30
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	31

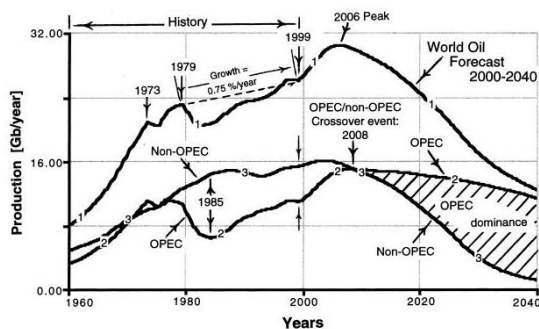
SAĪSINĀJUMI

Min	– minūtes
°C	– Celsija grādi
l	– litri
t	– tonnas
mg	– miligrami
g	– gramī
kg	– kilogrami
Fur	– furfurols
Cel	– celuloze
Lig	– lignīns
a.s.k.	– absolūti sausa koksne
abs.	– absolūti sauss
apg/r/min	– apgriezieni minūtē
ha	– hektārs
l/h	– litri stundā
l/min	– litri minūtē
m/s	– metri sekundē
m ³ /s	– kubikmetri sekundē
m ³ /kg	– kubikmetri uz kilogramu
kg/s	– kilogrami sekundē
Pa	– paskāli
MPa	– megapaskāli
BKŠ	– bērza koksnes šķelda
BKZS	– bērza koksnes zāģu skaidas
BKL	– bērza koksnes lignoceluloze
SEM	– skenējošais elektronu mikroskops
ŠH	– šķidruma hromatogrāfs
GH	– gāzu hromatogrāfs

PROBLĒMAS BŪTĪBA UN AKTUALITĀTE

Nafta izveidojās īpašos klimatiskos apstākļos, kas bija uz mūsu planētas pirms 500 miljoniem gadu, un visa šī unikālā zemes bagātība tiks iztērēta apmēram 200 gadu laikā [1]. Laika posmā no 1994. līdz 2006. gadam naftas patēriņš pasaulē palielinājies par aptuveni 20%, un tiek prognozēts, ka katru nākamo gadu tas palielināsies par 1,6% [2]. Pasaulē šobrīd izmanto 3.8 miljardus tonnu naftas gadā, turklāt 14% iegūtās naftas tagad izmanto kā ķīmijas izejvielu [3].

Saskaņā ar ASV speciālistu prognozi [3], aptuveni 70% no visiem naftas krājumiem jau ir iztērēti un tās ieguve pasaulē drīz sāks samazināties (sk. 1. att.), un tās cena attiecīgi palielināsies.



1. att. Naftas iegūšana pasaulē (1), OPEC (2) un citās valstīs (3) [3]

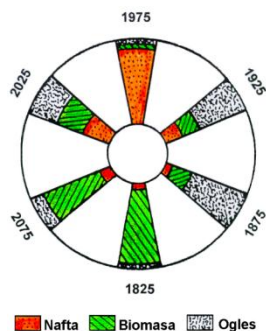
Līdz ar to ir nepieciešams meklēt jaunu, tai skaitā atjaunojamu izejvielu bāzi enerģētikai un ķīmiskajai rūpniecībai. Galvenā alternatīva naftai kā enerģijas un ķīmisko izejvielu avotam, ir augu biomasa, kura izveidojusies fotosintēzes procesā, un kuras ikgadējais pieaugums ir $2 \cdot 10^{11}$ tonnas gadā, kas 20 reizes pārsniedz neatjaunojamo organisko izejvielu (ogles, naftu un gāzi) ieguvi. [2].

No visiem biomasas fotosintēzes izejmateriāliem lētākā un pieejamākā izejviela ķīmiskai pārstrādei ir zemas kvalitātes lapu koku koksne un zemkopības atliekas.

Apskatīsim dažādu organisko izejmateriālu izmantošanu ķīmiskajā pārstrādē. 1875. gadā galvenā izejviela bija ogles, bet 1975. gadā tā jau bija nafta (2. attēls). Arī mūsdienās tā ir nafta. Vairāk kā 500 miljonus tonnu gadā dažādu ķīmisko produktu pašlaik ražo no naftas. Nākamo 20 gadu laikā naftas trūkuma dēļ, apmēram 30% šo produktu ražos no biomasas [1].

Galvenais starpprodukts dažādu ķīmikāliju ražošanā no biomasas ir furfurols, kuru tagad ražo tikai 0,28 milj. t gadā, bet līdz 2025. gadam tā ražošana var palielināties līdz 150 milj. t gadā, jo furfurolam ir ļoti plašas pielietojanas iespējas. Latvijas apstākļos furfurolu var ražot no lapkoku koksnes, galvenokārt no bērza koksnes, no kuras var ražot arī otro svarīgāko koksnes ķīmijas produktu – etiķskābi. Vēl svarīgāks produkts var būt bioetanolš, taču izejvielas atlikumu pēc furfurola un etiķskābes iegūšanas, šobrīd izmanto kā kurināmo, jo 35-45% celulozes sadalās

furfurola iegūšanas procesā. Izmantojot izgudrojumu - „Paņēmiens furfurola un etanola iegūšanai”, LR patents Nr.13676 izdots 20.07.2008., rodas iespēja iegūt no lapkoku koksnes ne tikai furfurolu un etiķskābi, bet arī bioetanolu.



2. att. Dažādu organisko izejvielu izmantošanas izmaiņas pa gadiem

Ir zināms, ka bioetanola ražošanas apjoms ASV pēdējo 10 gadu laikā ir palielinājies 10 reizes - no 5 miljardiem litru 2000. gadā līdz 50 miljardiem litru 2010. gadā. Bioetanola ražošanas apjomu plānots palielināt līdz 145 miljardiem litru 2020. gadā, kas būtu 36% no kopējās motordegvielas patēriņa ASV. Turklāt 70% degvielas etanola plānots ražot no koksnes un zemkopības atliekām, izmantojot jaunas un modernas tehnoloģijas un iekārtas [4]. Pēc ASV speciālistu viedokļa, vissvarīgākā stadija bioetanola iegūšanā no koksnes ir priekšapstrādes process [5].

Ņemot vērā iepriekš minēto, zinātnieki un inženieri ASV, Ķīnā, Kanādā, Zviedrijā un citās valstīs intensīvi strādā pie jaunu priekšapstrādes tehnoloģiju izstrādāšanas, lai ražotu bioetanolu no lignocelulozi saturošas biomasas.

Latvijas apstākļos viena no tādām izejvielām varētu būt lapkoku koksne, galvenokārt, bērza koka koksne, kura pēc audžu platības aizņem 884 tūkstošus ha jeb 30% no kopējās meža platības.

Lai iegūtu bioetanolu no lapkoku koksnes, bija nepieciešams izstrādāt priekšapstrādes procesu, kurā iegūtu produktus ar augstu pievienoto vērtību. Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūta Polisaharīdu laboratorijā ir iespēja pētīt šo procesu, jo ir unikālas stenda un pilotiekārtas eksperimentālajiem pētījumiem, kā arī citas nepieciešamās laboratorijas iekārtas un infrastruktūra šī darba sekmīgai izstrādāšanai.

Tēmas aktualitāte: Lai izstrādātu jaunu lapkoku koksnes priekšapstrādes tehnoloģiju, ir svarīgi izpētīt furfurola un etiķskābes iegūšanas likumsakarības, saglabājot lignocelulozē esošo celulozi bioetanola iegūšanai bez enzimatisko procesu inhibitoru klātbūtnes.

Darba teorētiskais mērķis:

Izstrādāt teorētiskus pamatus jaunam lapkoku koksnes priekšapstrādes procesam, saglabājot celulozi lignocelulozes atlikumā tālākai bioetanola iegūšanai.

Darba praktiskais mērķis:

Atrast optimālos parametrus bērza koksnes priekšapstrādes procesam, iegūstot furfurolu un etiķskābi un saglabājot celulozi bioetanola iegūšanai.

Mērķa sasniegšanai darbā izvirzītie uzdevumi:

- Izanalizēt literatūras datus par biomasas priekšapstrādes procesiem un furfurola, etiķskābes un bioetanola ražošanu;
- Noteikt izejmateriāla ķīmisko sastāvu;
- Izstrādāt oriģinālās stenda un oriģinālās pilotiekārtas darba metodiku;
- Izpētīt bērza koksnes hemiceluložu polisaharīdu deacetilēšanās un pentožu monosaharīdu dehidratācijas procesus;
- Atrast optimālos parametrus furfurola un etiķskābes iegūšanai, saglabājot celulozi lignocelulozes atlikumā bioetanola iegūšanai;
- Izpētīt iegūtās lignocelulozes ķīmisko sastāvu;
- Pārbaudīt iespēju izmantot skābo un enzimatisko hidrolīzi bērza koksnes lignocelulozes konversijai bioetanolā.

Darba zinātniskā novitāte:

Pirmo reizi izstrādāti teorētiskie pamati bērza koksnes priekšapstrādes procesam, iegūstot furfurolu un etiķskābi, vienlaikus saglabājot lignocelulozes atlikumā esošo celulozi bioetanola iegūšanai.

Zinātniskais un praktiskais nozīmīgums:

- Izpētītas bērza koksnes hemiceluložu polisaharīdu depolimerizācijas un monosaharīdu dehidratācijas likumsakarības;
- Izpētītas bērza koksnes hemiceluložu polisaharīdu deacetilēšanās likumsakarības;
- Noteikti optimālie parametri furfurola un etiķskābes iegūšanai, saglabājot celulozi lignocelulozes atlikumā bioetanola iegūšanai;
- Pārbaudīta lignocelulozes atlikumu skābā un enzimatiskā hidrolīze, iegūstot glikozes šķīdumu;
- Parādīta iegūtā glikozes šķīduma izmantošanas iespēja bioetanola ražošanai.

Promocijas darbā iegūtie rezultāti dos iespēju izstrādāt jaunu bērza koksnes pārstrādes tehnoloģiju, iegūstot furfurolu, etiķskābi un bioetanolu.

Tēzes aizstāvēšanai:

1. Kompleksā bērza koksnes pārstrādes shēma un atrastie optimālie parametri hemiceluložu deacetilēšanas un pentožu dehidratācijas procesiem, ļauj saglabāt hemicelulozi
2. paaudzes bioetanola sintēzei.

2. Pentozānu konversija furfurolā priekšapstrādes procesā var pārsniegt 50%, bet etiķskābes iznākums 90% no teorētiski iespējamā.
3. Lignocelulozes atlikums pēc priekšapstrādē iegūtā furfurola, un etiķskābes atdalīšanas, ir izmantojams 2. paaudzes bioetanola ieguvei.

Darba rezultātu aprobācija

Promocijas darba galvenie zinātniskie sasniegumi un rezultāti ir prezentēti 8 starptautiskās zinātniskās konferencēs. Par promocijas darba tematu ir publicēti 9 drukāti darbi, tai skaitā 2 raksti (7. un 8.) referējamos zinātniskajos žurnālos, 7 raksti pilnos konferenču referējamos krājumos (1.-6.,9.).

1. Vedernikovs N., Puke M., Kruma I. Bioethanol production from hardwood and agricultural waste// In: 1st International Congress: Biofuel 2007. - Ukraine, Kyiv. - December 6-7, 2007. - 5 p. DVD.
2. Puke M. Bioetanola un furfurola kopēja iegūšana no lapkoku koksnes// Mežzinātne un prakse nozares attīstībai. - Jelgava, Latvija. - 2008. gada 16-17. aprīlī. - 1 lpp.
3. Vedernikovs N., Puke M., Kruma I. Furfural and Bioethanol Production From Hardwood and Agricultural Waste// Renewable Energy Resources, Production and Technologies, In: 5th UEAA General Assembly and the Associated Workshop. - Riga, Latvia. - May 28-31, 2008. - pp. 176-191.
4. Vedernikovs N., Kruma I., Puke M. Deacetylation of alder wood hemicelluloses depending on the catalyst amount// In: 10th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP). - Stockholm, Sweden. - August 25-28, 2008. - pp. 372 - 375.
5. Vedernikovs N., Puke M., Kruma I. Bioethanol and Furfural Production from Hardwood// 17th European Biomass Conference & Exhibition - From Research to Industry and Markets. - Hamburg, Germany. - 29 June - 3 July 2009. - pp. 47-50.
6. Vedernikovs N., Puke M., Kruma I., Brazdausks P. Pretreatment of Birch Wood for bioethanol production// 18th European Biomass Conference & Exhibition - From Research to Industry and Markets. - Lyon, France. - May 3-7, 2010. - Proceedings. -pp. 1855-1860.
7. Puke M., Vedernikovs N., Kampars V., Krūma I. Changes in the birch wood cellulose composition in the pretreatment process// Scientific Journal of RTU. 1. series., Materiālzinātne un lietišķā ķīmija. - 22. vol. 2010. - pp 68-73.
8. Vedernikovs N., Puke M., Krūma I., Brazdausks P. Etiķskābes iegūšana no bērza koka koksnes pie tās kompleksas pārstrādes// RTU zinātniskie raksti. 1. sēr., Materiālzinātne un lietišķā ķīmija. - 22. sēj. 2010. - 57.-63. lpp.
9. Vedernikovs N., Kruma I., Puke M. Bioethanol Production from Hardwood // International Symposium on Alcohol Fuels (ISAF). - Verona, Italy. - October 10-14, 2011. - 4 p. <http://www.saysoft.net/isaf2011/search/papers/T3.3F.pdf>

PROMOCIJAS DARBA ĪSS SATURS

Ievadā ir pamatota promocijas darba aktualitāte, formulēts mērķis un uzdevumi, kā arī izklāstītas promocijas darba pamatnostādnes.

Pirmā nodaļa ir veltīta literatūras apskatam, kurā ir izskatīta iespēja iegūt bioetanolu no lignocelulozi saturošām izejvielām (koksnes, salmiem, sēnalām u.c.), kā arī izskatīti biomasas priekšapstrādes procesi. Apkopota un izanalizēta literatūra par furfurola, etiķskābes un bioetanola iegūšanas, pielietošanas iespējām. Aprakstīta bioetanola iegūšanas no koksnes vēsturiskā attīstība, patēriņi un izejvielas.

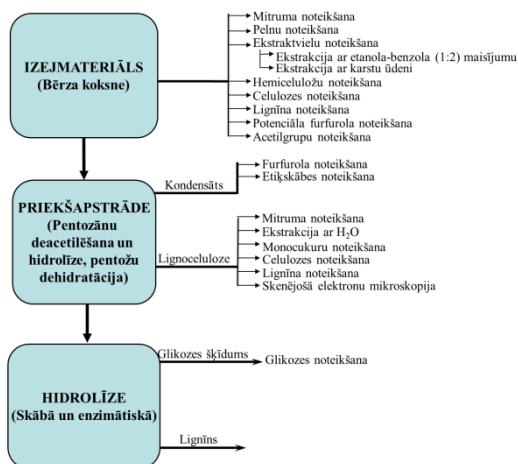
Otrā nodaļa veltīta eksperimentālajai daļai, kurā pamatota izejvielas izvēle, kā arī izejmateriāla un lignocelulozes ķīmiskā sastāva noteikšanā izmantotā metodika, (sk. 3. att.), pilotiekārtas un darba metodikas ar tām.

Promocijas darba eksperimentālās daļas veikšanai esmu izvēlēties bērza koksni, kura aizņem 30% no teritorijas mežiem un ir labs celulozes un hemiceluložu izejmateriāla avots. Promocijas darbā jaunās tehnoloģijas izstrādāšanai izmantota shēma, kas parādīta 4. attēlā.

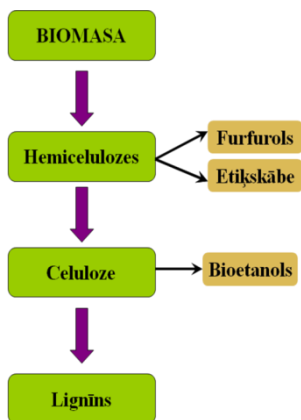
Trešajā nodaļā ir rezultāti un to izvērtējums. Noteikts bērza koksnes ķīmiskais sastāvs, priekšapstrādes procesa pētījumi par pentožu deacetilēšanu iegūstot etiķskābi, un pentožu hidrolīzi un pentožu dehidratāciju iegūstot furfurolu pie temperatūrām (137°C, 147°C, 157°C un 167°C), sērskābes koncentrācijās (3%, 6% un 9%) un laika ietekmes rezultātā (10-120 min), kā arī glikozes šķīduma iegūšanas izpēte, izmantojot skābo un enzimatisko hidrolīzi. Vēl trešajā nodaļā pētīta bioetanola iegūšana, un aprēķināta iespējamā peļņa rūpnieciski realizējot promocijas darbā iegūtos rezultātus.

Secinājumos ir formulēti sasniegtie darba rezultāti, un definēti būtiskākie atzinumi.

Literatūras sarakstā ir uzskaitīti darbā izmantotie literatūras avoti.



3. att. Darba gaita un analīzes metodes



4. att. Principiāla furfurola, etiķskābes un bioetanola iegūšanas shēma

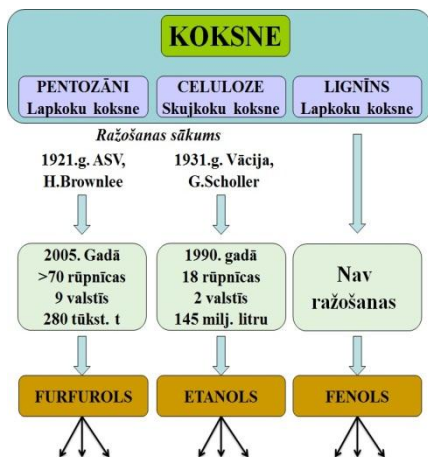
DARBA REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Koksne kā izejviela furfurola, etiķskābes un bioetanola iegūšanai

Koksnes izmantošanas nozīme ķīmiskajā pārstrādē ar katru gadu palielinās. Jau tagad no visiem sintētiskajiem produktiem un materiāliem, kuru kopējais ražošanas apjoms ir vairāk nekā 500 milj. tonnu gadā, 95% var iegūt ķīmiski pārstrādājot koksni [1].

Naftas cenu celšanās pēdējos gados līdz pat 110 USD par barelu ir sadārdzinājusi sintētiskās ķīmiskās sintēzes rūpnieciskos procesus un tādējādi paaugstinājusi konkurētspēju produktiem, kurus var iegūt no koksnes, tajā skaitā furfurolam, etiķskābei un bioetanolam [1].

Līdz šim furfurolu, etiķskābi un etanolu ražo atsevišķās rūpnīcās ar dažādām tehnoloģijām un no dažādām izejvielām – furfurolu no lapkoku koksnes, bet bioetanolu no skuju koksnes. Esošo situāciju uzskatāmi ilustrē 5. attēls. Furfurola iegūšanas procesā no lapkoku koksnes vairāk kā 35% celulozes noārdās, līdz ar to nav iespējams izmantot lignocelulozes atlikumu tālākai pārstrādei [6].



5. att. Koksnes ķīmiskās pārstrādes shēma [6]

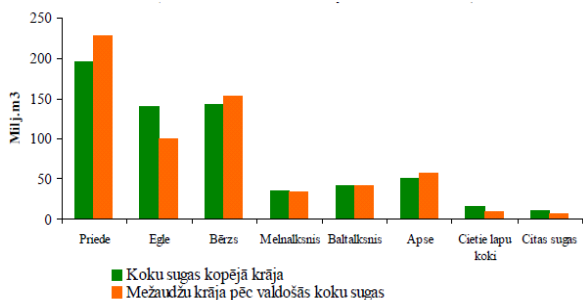
Tāpēc promocijas darbā paredzēts bērza koksnes priekšapstrādes procesā izpētīt iespēju iegūt furfurolu un etiķskābi, bet lignocelulozes atlikumā esošo celulozi saglabāt tā, lai būtu iespējams to izmantot glikozes šķīduma iegūšanai, no kuras tālākā procesā varētu iegūt bioetanolu (sk. 4. att.).

Izejmateriāls

Kā vispiemērotākā lapu koku suga darba izstrādei ir izvēlēta bērza koka koksne (*Betula Verucosa vai pendula*), jo Latvijā bērzs ir viena no saimnieciski

nozīmīgākajām koku sugām, kas platības ziņā atpaliek tikai no priedes (skat. 6. att) [7], un tā satur hemicelulozes 26-29%, kas ir laba izejviela furfurolam un etiķskābei. Bērza koksne ir augstvērtīgs un pieprasīts izejmateriāls Latvijā, šīs koksnes daudzums, kas tiek nocirsta, sasniedz nedaudz vairāk kā 3 miljonus m³ gadā. Tomēr ik gadu ievērojami apjomi bērza apaļkoksnes tiek eksportēti, lai nodrošinātu kokapstrādes uzņēmumus ar nepieciešamajiem izejmateriāliem [8]. Pārstrādājot bērza koksni neizbēgami veidojas apmēram 1,5 miljoni m³ gadā dažādu koksnes atlieku, kuras labākajā gadījumā izmanto kā kurināmo [9].

Latvijā viena gada laikā finiera ražošanā pārstrādā 540 000 m³ bērza koksnes, no šīs koksnes 30% sastāda lēveri, 12% serdeņi, 10% atgriezumi pie sagarināšanas. Tādējādi furfurola, etiķskābes un bioetanola iegūšanai varētu izmantot lēverus, kas sastāda 140 000 m³ gadā [162].



6. att. Mežaudžu krājas sadalījums pa koku sugām Latvijas mežos [10]

Eksperimentālā daļa

Bērza koksnes raksturošanai izmantots koksnes ķīmijā izmantojamās analīžu metodes pēc shēmas, kas redzama 1. attēlā.

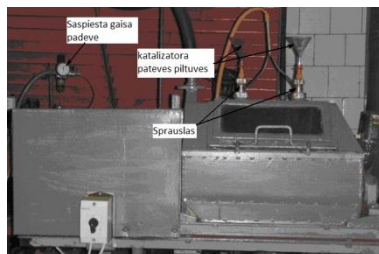
Promocijas darbā izvirzītie uzdevumi veikti uz eksperimentālajām iekārtām:

1. Aparāts izejvielas kontaktēšanai ar katalizatoru (7. att.);
2. Oriģināla stenda iekārta (8. att.);
3. Oriģināla pilotiekārta (9. att.).

Eksperimentālā darbā izmanto bērza koksnes skaidas ar mitrumu $W=10-12\%$ un frakcijas izmēru no 1,0 līdz 2,5 mm. Izejmateriāla kontaktēšana ar noteiktu sērskābes daudzumu veikta speciāli izveidotā lāpstveida maisītājā (sk. 7 att.). 2,0 kg izejmateriāla ievieto maisītājā un maisa ar vidējo ātrumu 80 apgr/min. Sērskābes šķīdums tiek padots caur sprauslām, tajā sērskābe ar gaisa spiedienu 0,3 bar tiek smidzināta virsū izejmateriālam. Maisīšanas ilgums 5–20 min.

Tālāk izejmateriālu apstrādā uz oriģinālās stenda iekārtas – priekšapstrādes reaktora. Iepriekš līdz procesa parametriem uzsildītā reaktorā pēc konkrētā tehnoloģiskā režīma. Tad tiek atvērts tvaika padeves ventīlis un izejmateriālu apstrādā ar tvaika plūsmu. Izejmateriāla uzsilšana līdz procesa parametriem notiek 1,5–2,0 min laikā. Tad, kad spiediens un temperatūra sasniedz režīmu, fiksē procesa sākuma laiku. Reaktorā notiek vienlaicīga pentozānu hidrolīze, dehidratācija un

deacetilēšanās. Visā procesa laikā parametru nemainīgumu nodrošina attiecīgā automātika.



7. att. Divu vārpstu lāpstveida maisītājs ar bērza zāģu skaidām

Tvaika ātrums reaktorā izvēlēts tāds, lai furfurols nesadalītos reakcijas zonā, bet gan tiktu izvadīts no tās. No reaktora izejošo tvaiku kondensē plākšņveida kondensatorā, kondensāta paraugus ņem ik pa 10 min.

Pēc bērza koksnes kontaktēšanas ar sērskābes šķīdumu, to ielādē reaktorā un apstrādā ar ūdens tvaika plūsmu uz oriģinālās stenda iekārtas vai oriģinālas pilotiekārtas (8., 9. att.), kuras ļauj modelēt rūpniecisko procesu. Lai nodrošinātu konstantu temperatūru reakcijas zonā visa procesa laikā un pie dažādiem parametriem, reaktoram ir divas siltuma izolācijas sistēmas ar automatizētu vadības iekārtu, kas ļauj noturēt konstantu temperatūru visa procesa laikā.

Reaktorā materiālu apstrādā ar ūdens tvaika nepārtrauktu plūsmu 120 min, ņemot kondensāta paraugus ik pēc 10 minūtēm. Furfurola un etiķskābes koncentrāciju kondensātā nosaka ar gāzu hromatogrāfu CHROM-5, iegūtos rezultātus analizē un atspoguļo grafiski. Furfurola un etiķskābes dinamiku un iznākumu rēķina procentos no a.s.k.



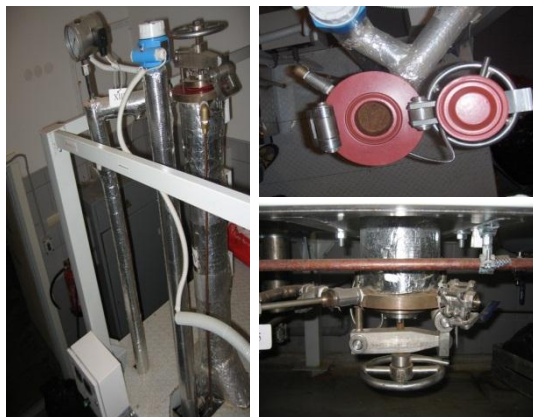
8. att. Oriģinālā stenda iekārta.



9. att. Oriģinālā pilotiekārtas

Hidrolīze

Glikozes šķīduma iegūšanas reaktors ir oriģinālās pilotiekārtas sastāvdaļa, kas saslēgts vienotā sistēmā ar tvaika katlu (sk. 10. att.).



10. att. Glikozes šķīduma iegūšanas reaktors

Priekšapstrādes procesā iegūto lignocelulozes atlikumu pēc ekstrakcijas izžāvē līdz $W=25\%$ un samaļ caur 2,0 mm sietu. Nosver $200\text{g} \pm 2\text{g}$ lignocelulozes materiāla un ievieto glikozes šķīduma iegūšanas reaktorā, kurš ir sagatavots glikozes šķīduma iegūšanai. Reaktorā materiālu apstrādā ar uzkarsētu noteiktas koncentrācijas (0,25%, 0,50% un 1,00%) sērskābes šķīdumu, un iztur pie 180°C temperatūras 10, 20 un 40 min. Lignocelulozes hidrolīzes rezultātā veidojas dzeltenas krāsas šķīdums ar specifisku smaržu, ko sauc par hidrolizātu. Iegūtā šķīdumā nosaka glikozes daudzumu ar ŠH.

Rezultāti un to izvērtējums

Pētījumā galvenā atšķirība no zināmiem priekšapstrādes procesiem ir furfurola un etiķskābes iegūšana pirms celulozes skābās vai enzimatiskās hidrolīzes. Lai izstrādātu bērza koksnes priekšapstrādes procesa teorētiskos pamatus, ir svarīgi izpētīt hemiceluložu deacetilēšanas un hidrolīzi, kā arī pentožu dehidratāciju tādos apstākļos, kuri ļautu modelēt rūpniecisko procesu.

Furfurola un etiķskābes iegūšanas likumskatības no BKZS pētījumus veica oriģinālā stenda iekārtā, kas ļauj ar nepieciešamo precizitāti nodrošināt izvēlētos procesa parametrus un līdz ar to realizēt pašu procesu. BKZS priekšapstrādes procesā kā katalizatoru izmanto sērskābi. Sērskābes koncentrācija bija: 3%, 6% un 9%, saglabājot konstantu sērskābes kopējo daudzumu 3%, temperatūru mainīja robežās 137–167°C, un eksperimentu ilgums bija 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 un 120 min. Strādājot ar oriģinālo pilotiekārtu, katrs eksperiments atkārtots trīs reizes. Tabulās un grafikos parādīti trīs eksperimentu vidējie rezultāti.

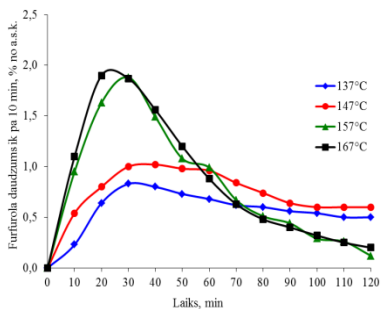
Furfurola teorētiskais iznākums no bērza koksnes ir 14,67% un acetilgrupu saturs 4,24% no a.s.k. Pārreķinot acetilgrupas uz etiķskābi iegūstam, ka teorētiskais etiķskābes iznākums ir 5,93% no a.s.k.

Temperatūras, katalizatora koncentrācijas un laika ietekme uz furfurola veidošanās no bērza koka koksnes

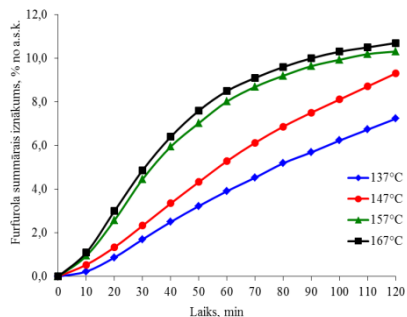
Pētījuma rezultāti rāda, ka temperatūra, katalizatora koncentrācija un procesa ilgums reakcijas zonā ir svarīgi faktori, kas paātrina procesu un nosaka furfurola veidošanās dinamiku (daudzumu laika vienībā, šajā darbā daudzumu katrās 10 minūtēs) un iznākumu (integrālo jeb summāro iznākumu) procesa laikā.

Apstrādājot materiālu ar tvaiku un izmainot procesa temperatūru un skābes koncentrāciju izvēlētajā intervālā, maksimālais furfurola daudzums izveidojās pēc 10, 20 un 30 min no procesa sākuma (11., 13. un 15. att.). Ja sērskābes koncentrācija ir 6% un 9%, tad maksimālais furfurola daudzums rodas jau procesa pirmajās 10 un 20 minūtēs. Paaugstinot procesa temperatūru, furfurola veidošanās ātrums palielinās procesa sākuma periodā. Piemēram, 3% sērskābes koncentrācijas un temperatūrā 137°C furfurola daudzums pirmajās 20 min no procesa sākuma ir tikai 0,87% paaugstinot sērskābes koncentrācijas līdz 9% un temperatūru līdz 167°C furfurola daudzums pirmajās 20 min no procesa sākuma ir jau 6,15% no a.s.k.

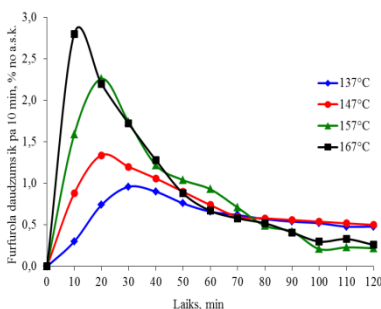
Attēlos 12., 14., un 16. parādītas furfurola iznākuma līknes pie procesa ilguma 120 min, temperatūrām 137°C, 147°C, 157°C un katalizatora koncentrācijām 3%, 6% un 9%. Paaugstinot temperatūru no 157°C līdz 167°C furfurola iznākums palielinās nenozīmīgi (3.10. zīm.), bet var prognozēt, ka celulozes noārdīšanās ievērojami palielināsies, kas savukārt samazinās bioetanola iznākumu. Kā rāda eksperimenta rezultāti (11., 13. un 15. att.) furfurola summārie iznākumi ir atkarīgi no sērskābes koncentrācijas, temperatūras un procesa laika. Kā redzams 14. attēlā, temperatūras intervālā 137°C–147°C furfurola iznākuma pieaugums ir daudz mazāks nekā temperatūras intervālā 147°C–167°C.



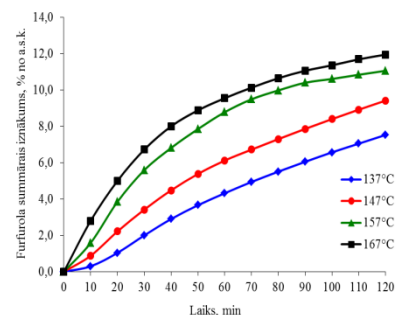
11. att. Furfūrola iegūšanas dinamika, sērskābes koncentrācija 3%, temperatūra: 137°C, 147°C, 157°C un 167°C



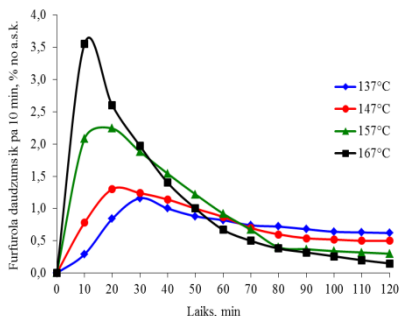
12. att. Furfūrola iznākums, sērskābes koncentrācija 3%, temperatūra: 137°C, 147°C, 157°C un 167°C



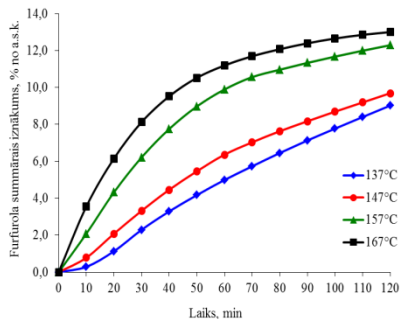
13. att. Furfūrola iegūšanas dinamika, sērskābes koncentrācija 6%, temperatūra: 137°C, 147°C, 157°C un 167°C



14. att. Furfūrola iznākums, sērskābes koncentrācija 6%, temperatūra: 137°C, 147°C, 157°C un 167°C



15. att. Furfūrola iegūšanas dinamika, sērskābes koncentrācija 9%, temperatūrās: 137°C, 147°C, 157°C un 167°C



16. att. Furfūrola iznākums, sērskābes koncentrācija 9%, temperatūrās: 137°C, 147°C, 157°C un 167°C

Tā pirmajās 10 min furfurola iznākums temperatūras intervālā 137°C–147°C palielinās 2,9 reizes, bet temperatūras intervālā 147°C – 167°C tas palielinās 3,2 reizes. Palielinot furfurola iegūšanas procesa laiku šajos pašos intervālos, furfurola iznākums vidēji palielinās par 1,3 līdz 3,0 reizēm. Turklāt temperatūras intervālā 147°C–157°C ir novērojams, ka pirmajās 20 min no procesa sākuma, paaugstinot temperatūru, furfurola iznākums palielinās. Tomēr tālākajā procesa gaitā šī sakarība neatkārtojas un furfurola iznākums temperatūras intervālā 157°C–167°C pakāpeniski izlīdzinās. No eksperimentālajām līknēm (12. att.) redzams, ka tālāka temperatūras paaugstināšana virs 157°C dod tik mazu efektu, ka nav lietderīga, ja sērskābes koncentrācija ir zema. Kā rāda attēli 14. un 16., tad lielākas sērskābes koncentrācijas gadījumā temperatūras paaugstināšana attiecībā uz furfurola ieguves palielināšanu tomēr ir lietderīga.

Veicot analīzes noskaidrots, ka galvenie parametri, kuri ietekmē furfurola veidošanos no bērza koka koksnes pentozāniem, ir katalizatora koncentrācija, temperatūra un procesa ilgums. Turklāt visi minētie parametri, palielinot tos izpētītajos intervālos, pozitīvi ietekmē furfurola veidošanās dinamiku un iznākumu.

Palielinot temperatūru no 137°C līdz 167°C, furfurola iznākums 120 min ilgā procesā palielinājās no 9,0% līdz 13,0% no a.s.k. jeb 61,3–88,6% no teorētiski iespējamā. No tehnoloģijas viedokļa var uzskatīt, ka sekojoši parametri: katalizatora koncentrācija 9%, temperatūra 167°C un procesa ilgums 120 min nodrošina procesa norisi ar iznākumu, kas ir tuvs maksimāli iespējamajam.

Tas ir ļoti labs rezultāts (ap 89% no teorētiski iespējamā), jo pēc visām zināmajām tehnoloģijām furfurola iznākums ir tikai 45%–50% no teorētiski iespējamā. Turklāt furfurola iznākums 50% no teorētiski iespējamā ir sasniegts tikai nepārtrauktas darbības reaktoros, kurus lieto firmas „Rosenlew” (Somija) un „Escher Wyss” (Vācija) [11].

Temperatūras, katalizatora koncentrācijas un laika ietekme uz etiķskābes veidošanās no bērza koka koksnes

Bērza koksnes acetilgrupas, no kurām veidojas etiķskābe, saistītas ar dažādām hemicelulozes polisaharīdu daļām un ir 4-O-metilglikuronoksilāna, glikomannāna un galaktoglikomannāna sastāvā [8, 12]. Teorētiski iespējamais etiķskābes iznākums ir 5,93% rēķinot no absolūti sausas bērza koka koksnes.

Hemiceluložu deacetilēšanas procesu ietekmē trīs galvenie faktori – heterogēna vide, hemiceluložu virsmolekulārā struktūra un acetilgrupu saite hemiceluložu makromolekulā. Šo minēto faktoru dēļ acetilgrupas atšķējas ar dažādu ātrumu. Līdz ar to deacetilēšanas process notiek nevienmērīgi. Kā parādīja pētījums, galvenie hemiceluložu deacetilēšanas procesa parametri, kuri ietekmē procesa dinamiku (daudzumu) un etiķskābes iznākumu (kopējo iznākumu), ir katalizatora koncentrācija, temperatūra un procesa ilgums.

Pie visām izpētītajām katalizatora koncentrācijām bērza koksnes intensīva deacetilēšanās notiek pirmajās 40 min no procesa sākuma un samazinās turpmākajā procesa laikā.

Ja pie katalizatora koncentrācijas 3% tikai temperatūrās 157°C un 167°C redzami izteikti maksimumi – 0,82% un 1,10% (17. att.), tad pie lielākas katalizatora koncentrācijas izteikti maksimumi ir pie visām izpētītajām temperatūrām. Turklāt palielinot temperatūru no 137°C līdz 167°C, visi maksimumi attiecīgi palielinās. Piemēram, palielinot temperatūru uzrādītajā intervālā, sasniegtie maksimumi pie 6% katalizatora koncentrācijas palielinās no 0,52% līdz 1,88%, bet pie katalizatora koncentrācijas 9% tie palielinās no 0,58% līdz 2,21%. Palielinot temperatūru samazinājās arī maksimuma sasniegšanas laiks. Piemēram, kā redzams 19. att., 137°C un 147°C temperatūrās maksimumi sasniegti pēc 20 min, bet 157°C un 167°C temperatūrās – jau pēc 10 min no procesa sākuma.

Pie lielākas katalizatora koncentrācijas (21. att.), visi maksimumi uz etiķskābes veidošanās dinamikas līknēm tiek sasniegti jau pēc 10 min no hemiceluložu deacetilēšanas procesa sākuma, izņemot temperatūru 137°C, kurā maksimums tiek sasniegts pēc 20 min no procesa sākuma.

Temperatūra lielā mērā ietekmē arī etiķskābes iznākumu. Sevišķi uzskatāmi to var redzēt pie mazākas katalizatora koncentrācijas. Palielinot temperatūru no 137°C līdz 167°C, etiķskābes iznākums pēc 120 min no procesa sākuma palielinās no 2,03 % līdz 4,86 %, tas ir 2,4 reizes, ja katalizatora koncentrācija ir 3% (18. att.), un no 3,48 % līdz 5,24 %, tas ir 1,5 reizes, ja katalizatora koncentrācija ir 6% (20. att.).

Palielinot katalizatora koncentrāciju līdz 9%, šī starpība vēl samazinājās līdz 1,3 reizēm. Bet no tehnoloģijas viedokļa ir ļoti svarīgi, ka šinī gadījumā 167°C temperatūrā etiķskābes iznākums ir 5,07% no a.s.k., jeb 86,8 % no teorētiski iespējamā etiķskābes iznākuma jau pēc 40 min no hemiceluložu deacetilēšanas procesa sākuma (22. att.). Tas nozīmē, ka var ievērojami samazināt etiķskābes iegūšanas procesa laiku, turklāt, iegūstot augstu šī produkta iznākumu.

Sērskābes koncentrācijas palielināšana virs 6% atstāj mazu ietekmi uz procesa norisi un etiķskābes atdalīšanas procesā ir izdevīgāk palielināt temperatūru, nekā katalizatora koncentrāciju.

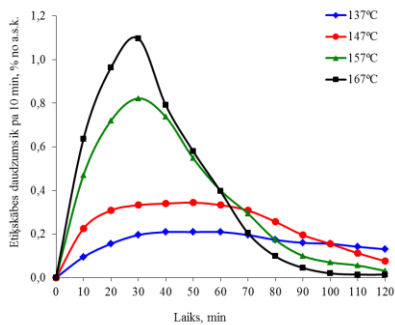
Kā rāda eksperimentāli iegūtie rezultāti, viena acetilgrupu daļa atšķēlas no hemicelulozes makromolekulas viegli, bet citas acetilgrupas atšķēlas ar dažādu ātrumu. Acetilgrupas atrodas koksnes sarežģītajā struktūrā, tāpēc etiķskābes iegūšanas procesu ietekmē trīs galvenie faktori: koksnes neviendabīgā struktūra, hemiceluložu virsmolekulārā struktūra un acetilgrupu piesaiste hemiceluložu makromoleku dažādās vietās. Minēto faktoru rezultātā deacetilēšanas process notiek nevienmērīgi un to nevar aprakstīt ar klasiskās kinētikas vienādojumiem.

Palielinot augstāk uzrādītajos intervālos katalizatora koncentrāciju un temperatūru, kā arī palielinot procesa ilgumu no 10 līdz 120 min, etiķskābes iznākums palielinājās no 1,5% līdz 93,9% no teorētiski iespējamā etiķskābes iznākuma.

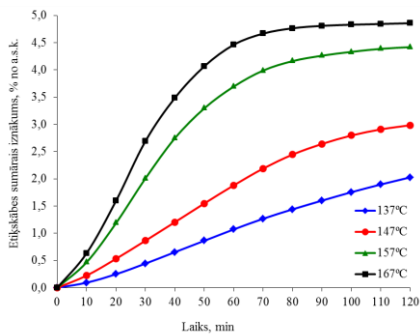
No tehnoloģijas viedokļa etiķskābes iegūšanas no bērza koka koksnes par optimāliem var uzskatīt tādus parametrus: katalizatora koncentrācija 9%, temperatūra 167°C un procesa ilgums 40 min. Šajā gadījumā etiķskābes iznākums ir 85,5% no teorētiski iespējamā etiķskābes iznākuma.

Svarīgi ir salīdzināt iegūtos rezultātus ar furfurola veidošanas likumsakarībām. Palielinot augstāk uzrādītajos intervālos katalizatora koncentrāciju un temperatūru, kā arī palielinot procesa ilgumu no 10 līdz 120 min furfurola iznākums palielinājās no 1,6% līdz 88,6% no teorētiski iespējamā furfurola iznākuma.

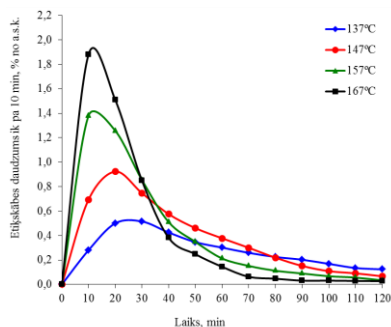
Ņemot vērā, ka šajā procesā furfurols ir daudz svarīgāks produkts nekā etiķskābe, optimālos parametrus kopējam procesam ir jāpieņem tādus, kādi ir vajadzīgi furfurola iegūšanas procesam. Tāpēc, furfurola un etiķskābes iegūšanas no BKZS par optimāliem var uzskatīt parametrus, kur katalizatora koncentrācija 9%, temperatūra 167°C un procesa ilgums 120 min. Šajā gadījumā furfurola iznākums ir 88,6% no teorētiski iespējamā furfurola iznākuma, bet etiķskābes iznākums ir 93,9% no teorētiski iespējamā etiķskābes iznākuma.



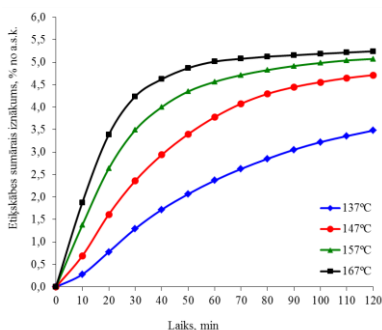
17. att. Etiķskābes iegūšanas dinamika, sērskābes koncentrācija 3%, temperatūra: 137°C, 147°C, 157°C un 167°C



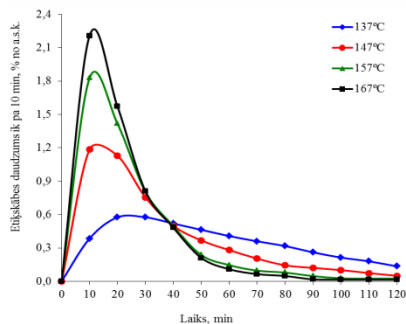
18. att. Etiķskābes iznākums, sērskābes koncentrācija 3%, temperatūra: 137°C, 147°C, 157°C un 167°C



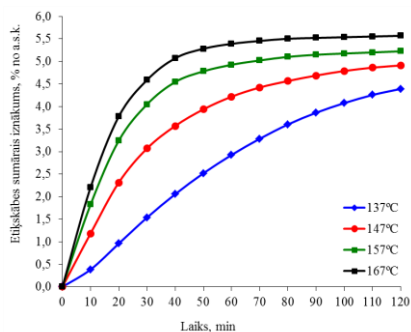
19. att. Etiķskābes iegūšanas dinamika, sērskābes koncentrācija 6%, temperatūra: 137°C, 147°C, 157°C un 167°C



20. att. Etiķskābes iznākums, sērskābes koncentrācija 6%, temperatūra: 137°C, 147°C, 157°C un 167°C



21. att. Etīšskābes iegūšanas dinamika, sērskābes koncentrācija 9%, temperatūrās: 137°C, 147°C, 157°C un 167°C



22. att. Etīšskābes iznākums, sērskābes koncentrācija 9%, temperatūrās: 137°C, 147°C, 157°C un 167°C

Lignocelulozes iegūšana skābai un enzīmātiskai hidrolīzei

Pētījumi veikti uz oriģinālās pilotiekārtas. Atšķirībā no iepriekš aprakstītajiem eksperimentālajiem pētījumiem, kur kā izejmateriāls bija BKZS, šajos eksperimentos, strādājot ar jauno pilotiekāru, kā izejmateriālu izmantojām BKŠ, kuru izmanto kā izejmateriālu rūpniecībā. Pārejot no BKZS uz BKŠ vajadzēja precizēt atsevišķus procesa parametrus, atrastos optimālos intervālos (katalizatora daudzumu, procesa temperatūru un ilgumu), izņemot optimālo sērskābes koncentrāciju. BKŠ ķīmiskais sastāvs parādīja, ka pentozānu saturs ir 25,28%. BKŠ ar mitruma saturu 12,7% tika samaisīta ar 9% sērskābes šķīdumu, kura daudzums bija 3,0, 4,0 un 5,0% no a.s.k. Ar katalizatoru samaisītā BKŠ apstrādāta oriģinālajā pilotiekārtā ar pārkarsētu ūdens tvaika plūsmu. Procesu parametri redzami 1. tabulā.

Eksperimentāli iegūtie rezultāti parādīti 2. un 3. tabulā. Kā redzams no šiem datiem furfurola iznākums atkarībā no priekšapstrādes procesa parametriem mainījās no 8,6% līdz 11,9%, rēķinot no a.s.k., bet katalizatora daudzums un procesa temperatūra etīšskābes iznākumu ietekmē nedaudz, un tas mainās no 5,30% līdz 5,56%, rēķinot no a.s.k.

1. tabula

Tehnoloģiskie parametri lignocelulozes iegūšanas procesam
no bērza koksnes šķeldas

Procesa parametri	Vienības	Parametra lielums
Sērskābes koncentrācija	%	9
Sērskābes daudzums	% no a.s.k.	3,0, 4,0 un 5,0
Tvaika spiediens reaktorā	MPa	0,40 un 0,50
Temperatūra reaktorā	°C	151 un 158
Tvaika daudzums	m ³ /s	0,00114
Procesa ilgums	min	60

Priekšapstrādes procesā iegūto vielu iznākumi

Parauga Nr.	H ₂ SO ₄ daudzums, % no a.s.k.	Temp., °C	Ligno-celuloze, % no a.s.k.	Furfurols, % no a.s.k.	Etiķskābe, % no a.s.k.
1	3,0	151	81,53	8,57	5,03
2	3,0	158	72,07	11,74	5,47
3	4,0	151	77,28	11,19	5,49
4	5,0	151	76,24	11,98	5,54
5	3,0	151		8,68	5,53

Bērze koksnes lignocelulozes sastāva izmaiņas atkarībā no procesa parametriem

Parauga Nr.	Ūdenī šķ. vielas, % no a.s.k.	Lignoceluloze pēc ūdens ekstrakcijas, % no a.s.k.	Celuloze, iznākums, % no a.s.k.	Celulozes destrukc., % no celulozes	Nehidroliz. komponenti, % no a.s.k.
1	18,53	63,00	36,74	0,00	23,63
2	14,35	57,72	26,56	27,71	25,59
3	13,32	63,96	31,45	14,40	26,83
4	17,23	59,01	25,10	31,68	28,70
5		62,20	35,98	2,06	22,43

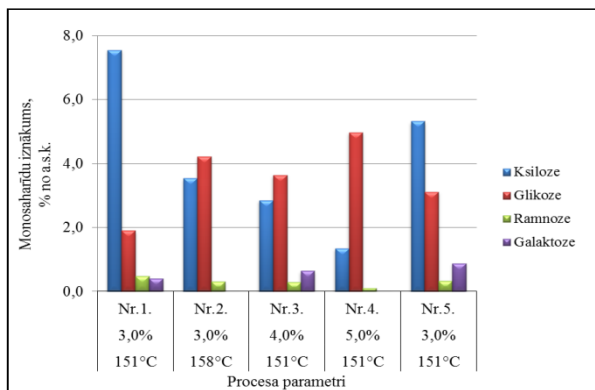
Šajā darba sadaļā pētījām lignocelulozes iznākuma un sastāva izmaiņas atkarībā no augstāk uzrādītajiem procesa parametriem. Lignocelulozes iznākums pēc furfurola un etiķskābes izdalīšanas, palielinot katalizatora daudzumu un procesa temperatūru, samazinājās no 81,5% līdz 72,1%, rēķinot no a.s.k., kā arī ūdenī šķīstošo vielu daudzums lignocelulozes atlikumā samazinājās attiecīgi no 18,5% līdz 13,3% rēķinot no a.s.k. Lignocelulozes atlikuma ūdens ekstrakciju veica kā trīsstadiju procesu pie 100°C. Katras ekstrakcijas stadijas ilgums bija 30 min. Tā kā ekstraktos svarīgākā komponente ir monosaharīdi, tad visos ekstraktos ar ŠH SHIMADZU LC20D noteikts monosaharīdu sastāvs un to daudzumi % no a.s.k. Iegūtie rezultāti, kas apkopoti 23. attēlā, rāda, ka vairāk nekā 50% monosaharīdu ekstrahējas jau pirmajā ekstrakcijas stadijā.

Lignocelulozes atlikuma paraugu Nr.5 ekstrahēja nevis laboratorijas apstākļos, kā pārējos paraugus, bet priekšapstrādes reaktorā ar apjomu 13,7 litri, zem 0,05 MPa spiediena un 110°C temperatūrā. Šajā gadījumā 81,8% monosaharīdu izekstrahēti jau pirmajā ekstrakcijas stadijā, pie procesa ilguma 30 min.

Ekstraktos ir monosaharīdi ksiloze, glikoze, ramnoze, mannoze un galaktoze. Pie tam galaktoze nav tikai divos lignocelulozes atlikuma ekstrakcijas paraugos Nr.2. un

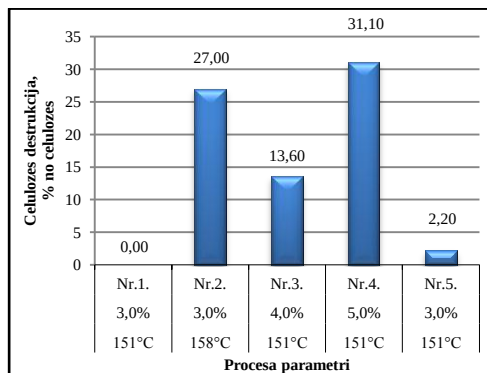
Nr.4. (23. attēlā), jo pie 158°C temperatūras un katalizatora daudzuma 3% no a.s.k., kā arī pie zemākas temperatūras – 151°C un katalizatora daudzuma 5% no a.s.k., tā sadalās.

Lai iegūtu glikozi no lignocelulozes atlikuma, nepieciešams priekšapstrādes procesā iegūt tādu lignocelulozi, kurā celuloze ir noārdīta nedaudz. Tādēļ pētījām lignocelulozes destrukcijas pakāpi, to iegūstot no bērza koka šķeldas pie dažādiem tehnoloģiskā procesa parametriem (1. tab.). Kā redzams no 2. tabulā uzrādītajiem eksperimentāli iegūtajiem datiem, lignocelulozes iznākums pēc ūdenī šķīstošo vielu ekstrakcijas no lignocelulozes atlikuma svārstās intervālā no 57,7% līdz 63,0%, rēķinot no a.s.k., un tas samazinās palielinot katalizatora daudzumu, kā arī priekšapstrādes procesa temperatūru. Sevišķi svarīgi ir iegūtie rezultāti par celulozes izmaiņām atkarībā no augstāk uzrādītajiem parametriem (24. att. un 3. tab.). Pie katalizatora daudzuma 3,0% no a.s.k. un 151°C temperatūrā celuloze nenoārdās (1. paraugs), vai noārdās tikai 2,0% (5. paraugs) no tā sākotnējā daudzuma (24. att.).



23. att. Monosaharīdu saturs lignocelulozes atlikuma ekstraktā

Palielinot priekšapstrādes procesa temperatūru līdz 158°C, celulozes destrukcija palielinājās līdz 27,7%, bet temperatūrā 151°C, palielinot katalizatora daudzumu līdz 4% un līdz 5% no a.s.k. celulozes destrukcija palielinājās attiecīgi līdz 14,4% un līdz 31,7%, rēķinot no tās sākotnējā daudzuma. Arī nehidrolizējamā atlikuma iznākums 3. tab., paaugstinot priekšapstrādes procesa temperatūru un katalizatora daudzumu, palielinājās no 22,4% līdz 28,7% rēķinot no a.s.k. Tas nozīmē, ka celulozes sadalīšanās rezultātā rodas kondensācijas produkti.



24. att. Celulozes destrukcijas pakāpe lignocelulozes atlikumā

Palielinot gan priekšapstrādes procesa temperatūru, gan katalizatora daudzumu, celulozes destrukcija ievērojami palielinās. Tāpēc, enzimatiskajai hidrolīzei izvēlēts paraugs Nr. 5, kuram ūdens ekstrakcija tika veikta priekšapstrādes reaktorā, nevis laboratorijas apstākļos, kā paraugam Nr.1. Pirms enzimatiskās hidrolīzes lignocelulozes paraugs Nr. 5 izžāvēts līdz mitrumam 25,9%.

Lignocelulozes virsmas struktūrpētījumi

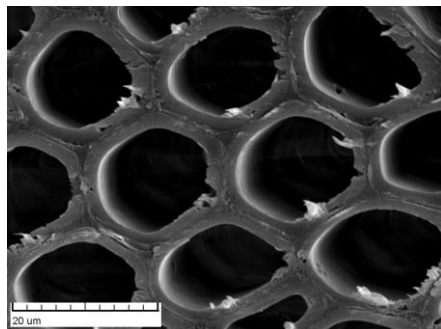
Skenējošo elektronu mikroskopu (SEM) izmanto, lai pētītu materiālu virsmas struktūras īpatnības mikrolīmenī. Viens no promocijas darba mērķiem ir iegūt bērza koksnes lignocelulozi ar maksimāli saglabātu celulozi tajā. Lai izpētītu lignocelulozes, starpprodukta virsmu, tika izmantots SEM.

Ņemot vērā, ka pēc lignocelulozes apstrādes ar tvaiku materiāls ir mainījis savas fizikālās īpašības, nebija iespējams pēc standartmetodes sagatavot paraugus SEM mērījumiem. Parasti paraugu griež ar mikrotonu, lai panāktu gludu un labi saredzamu virsmu, kā tas labi redzams bērza koksnes šķeldas izejas paraugam 25. a) att., taču kā redzams no 25. b) att., struktūra nav saskatāma. Tika konstatēts, ka bērza koksnes lignocelulozes paraugu fizikālās īpašības un virsmolekulārā struktūra ir mainījusies temperatūras un katalizatora ietekmes rezultātā (skatīt 25. b), c), d), e) att.). Paraugi viegli lūst, un lūzuma vietās ir daudz labāk saskatāma virsmas struktūra.

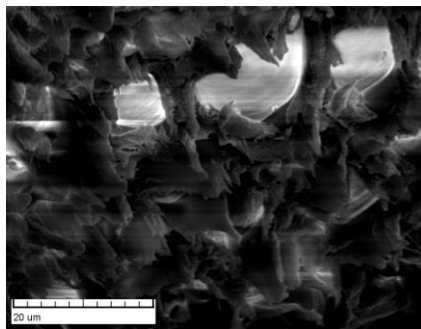
Salīdzinot SEM attēlus ir redzamas atšķirības. No attēla 25. c), d), e), f) att. var secināt, ka bērza koksnes apstrāde ar pārkarsētu ūdens tvaiku (25. c) att.), 151°C temperatūrā, katalizatora koncentrācijas 9% un katalizatora daudzuma 3% no a.s.k. depolimerizācijas procesa rezultātā notiek izmaiņas, kas ir saskatāmas sekundārās sienīgas iekšējā (S3) slānī, bet pie temperatūras 151°C, katalizatora koncentrācijas 9% un katalizatora daudzuma 4% no a.s.k., (25. d) att.) – izmaiņas, kas ir saskatāmas starp sekundārās sienīgas ārējo (S1) un vidējo (S2) slāni, kā arī sekundārās sienīgas iekšējo (S3) slāni. Paaugstinot temperatūru līdz 158°C, katalizatora koncentrāciju līdz 9% un katalizatora daudzuma līdz 3% no a.s.k., (25. e) att.) depolimerizācijas un destruktijas procesa rezultātā redzam sekundārās sienīgas (S) atdalīšanos no primārās (P) sienīgas un primārās sienīgas ārējā, vidējā un iekšējā slāņa virsmolekulārās struktūras izmaiņas. Pēc ķīmiskajām analizēm (sk. 3. tab.) var secināt, ka daļa no celulozes lignocelulozes atlikumā ir sadalījusies.

Paaugstinot katalizatora daudzumu līdz 5,0% no a.s.k., pie temperatūras 151°C un katalizatora koncentrācijas 9% (25. f) att.) tvaika un katalizatora ietekmes rezultātā varam novērot, ka ogļhidrātu zemsmolekulārās depolimerizācijas un destruktijas produkti, kas izveidojušies no sekundārās sienīgas S1, S2, S3 slāņiem un primārās sienīgas (P), ir nosēdušies uz starpsūnu slāņa (ML) sienīgas globulu veidā ar dažādiem globulu izmēriem. Temperatūras un katalizatora ietekmes rezultātā ir notikusi bērza koka koksnes morfoloģiskās struktūras sagraušana un pāriešana no fibrilārās struktūras uz globulāro struktūru.

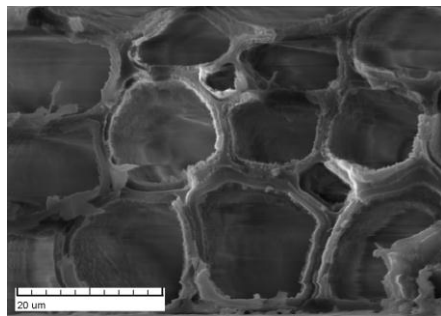
Pēc SEM attēliem un ķīmiskajām analizēm (skat. 3. tab.) ir skaidrs, ka tālākajiem pētījumiem par glikozes šķīduma iegūšanu ar skābo un enzimatisko hidrolīzi var izmantot lignocelulozes paraugus, kas iegūti temperatūrā 151°C, pie katalizatora koncentrācijas 9%, katalizatora daudzuma 3% no a.s.k. un apstrādes laika 60 min, jo ir saglabāta celulozes fibrilārā struktūra.



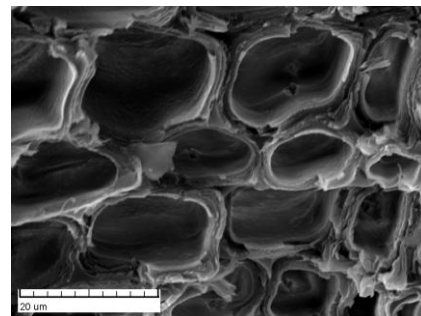
a)



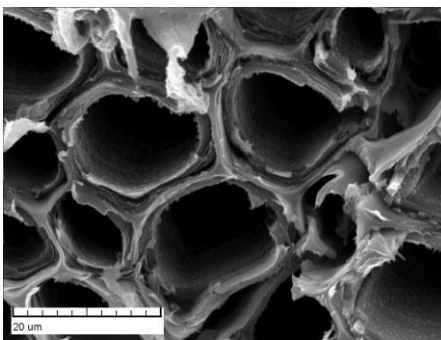
b)



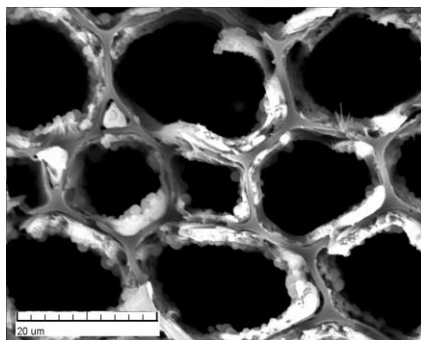
c)



d)



e)



f)

25. att. Bērza koksnes virsmas uzņēpums ar SEM palielinājumu 5000 reizes:

a) bērza koksnes šķeldas izejas paraugs;

b) BKL, temperatūras 151°C, katalizatora koncentrācijas 9% un katalizatora daudzuma 3% no a.s.k.;

c) BKL, temperatūras 151°C, katalizatora koncentrācijas 9% un katalizatora daudzuma 3% no a.s.k.;

d) BKL, temperatūras 151°C, katalizatora koncentrācijas 9% un katalizatora daudzuma 4% no a.s.k.;

e) BKL, temperatūras 158°C, katalizatora koncentrācijas 9% un katalizatora daudzuma 3% no a.s.k.;

f) BKL, temperatūras 151°C, katalizatora koncentrācijas 9% un katalizatora daudzuma 5% no a.s.k.

Glikozes šķīduma iegūšana

Pamatojoties uz eksperimentālo pētījumu rezultātiem, izejmateriāla priekšapstrādes procesā, tika atrasti furfurola un etiķskābes iegūšanas optimālie procesa parametri, saglabājot celulozi lignocelulozes atlikumā tā, lai to varētu izmantot glikozes šķīduma iegūšanai. Glikozes šķīdumu no lignocelulozes ieguvām ar skābo un ar enzimatisko hidrolīzes metodēm.

Glikozes šķīduma iegūšana ar skābās hidrolīzes metodi

Lignocelulozes paraugus apstrādā ar sērskābes šķīdumu, mainot procesa temperatūru un apstrādāšanas laiku. Procesā tehnoloģiskie parametri parādīti 4. tab. Iegūtajos hidrolizāta paraugos nosaka glikozes daudzumu. Mainot procesa parametrus, attiecīgi mainījās glikozes daudzums hidrolizātā (5. tab. un 26. att.). Apstrādājot lignocelulozes paraugus pie 180°C, ja sērskābes koncentrācija ir 1,0% un hidrolīzes ilgums ir 10 min., glikozes iznākums ir 12,7% no a.s.k. un 34,6% no celulozes satura izejas koksne. Pie tās pašas temperatūras, samazinot sērskābes koncentrāciju līdz 0,5%, bet palielinot hidrolīzes laiku līdz 20 min., glikozes iznākums palielinājās līdz 15,4% no a.s.k. un līdz 41,9% no celulozes satura izejas koksne. Bet pie sērskābes koncentrācijas 0,25% un hidrolīzes ilguma 40 min glikozes iznākums samazinājās līdz 14,6% no a.s.k. un līdz 39,7% no celulozes satura izejas koksne. Tātad hidrolizējot lignocelulozi pie 180°C, maksimālais glikozes iznākums ir sasniegts pie sērskābes koncentrācijas 0,5% un procesa ilguma 20 minūtes. Šajā gadījumā no 1 t a.s.k. var iegūt 82,42 litrus bioetanola, kas ir slikts rezultāts, salīdzinot ar bioetanola iznākumu no skujkoku koksnes. Turpinot šos pētījumus, iegūtos rezultātus iespējams uzlabot.

4. tabula

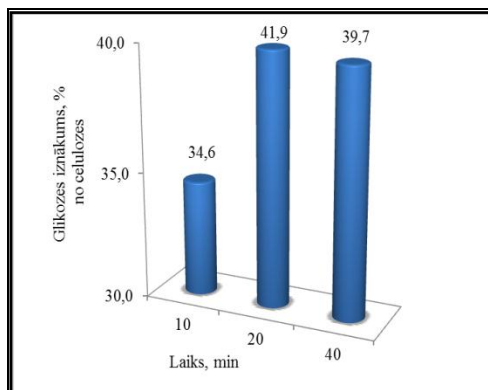
Hidrolīzes procesa parametri, iegūstot glikozes šķīdumu

Procesa parametri	Vienības	Parametra lielums
Sērskābes koncentrācija	%	0,25, 0,50 un 1,00
Sērskābes daudzums	g/g	1:5
Temperatūra reaktorā	°C	180
Procesa ilgums	min	10, 20 un 40

5. tabula

Glikozes iznākuma izmaiņas atkarībā no sērskābes koncentrācijas un procesa ilguma

Sērskābes koncentrācija,%	Hidrolīzes laiks, min	Glikozes iznākums	
		no a.s.k., %	no celulozes, %
1,0	10	12,7	34,6
0,5	20	15,4	41,9
0,25	40	14,6	39,7



26. att. Glikozes iznākuma izmaiņas atkarībā no sērskābes koncentrācijas (1,00%, 0,50% un 0,25%) un procesa ilguma pie 180°C temperatūras

Glikozes šķīduma iegūšana ar enzīmātisko hidrolīzes metodi

Pētījumi izpildīti sadarbībā ar Spānijas Zinātnes un inovācijas ministrijas Atjaunojamās enerģijas laboratorijas doktori Mercedes Ballesteros (*Laboratory of Renewable Energy, Ministry of Science and Innovation*), kura ir pasaulē atzīta augsti kvalificēta speciāliste celulozes enzīmātiskās hidrolīzes jomā.

Uz Spāniju nosūtījām lignocelulozes paraugu Nr.5. Pārbaudot lignocelulozes paraugu Nr.5 Dr. M.Ballesteros atsūtīja iegūtos rezultātus, kuri parādīti 6. tabulā. Salīdzinot tos ar mūsu iegūtajiem lignocelulozes paraugu ķīmisko analīžu rezultātiem, tie ir līdzīgi.

Mūsu gadījumā teorētiski iespējamais glikozes iznākums ir $(36,74 - 2,20) * 1,10 = 37,99\%$ no a.s.k. Celulozes enzīmātiskās hidrolīzes rezultāti parādīja, ka praktiski iegūtais glikozes iznākums ir 55,30% no teorētiski iespējamā, un tas ir $37,99 * 0,553 = 21,00\%$ no a.s.k.

Šajā gadījumā no 1 t a.s.k. var iegūt 119,6 litrus bioetanola.

Tas nozīmē, ka pārējais celulozes daudzums atrodas lignocelulozes paraugā nevis amorfas, bet kristāliskas struktūras veidā. Lai palielinātu glikozes iznākumu, ir nepieciešams pirms enzīmātiskās hidrolīzes izjaukt (depolimerizēt) palikušās celulozes kristālisko struktūru, kura bērza koksne sastāda pat līdz 83% [13] no kopējā celulozes daudzuma. Tāpēc celulozes kristāliskās struktūras izjaukšana būtu viena no tālāko pētījumu uzdevumiem, kuru esam paredzējuši realizēt ERAF projekta ietvaros sadarbībā ar Latvijas Universitātes Mikrobioloģijas un biotehnoloģijas institūtu un Rīgas Tehniskās universitātes Biomedicīnas inženierzinātņu un nanotehnoloģiju institūtu.

Lignocelulozes parauga Nr. 5 ķīmiskais sastāvs

Nr. P.k.	Komponenti	Mūsu rezultāti	Dr. Ballesteros rezultāti
1.	Celuloze % no a.s. lignocelulozes	$35,59/58,20 \cdot 100 = 61,15$	61,07
2.	Nehidrolizējamais atlikums, % no a.s. lignocelulozes	$22,43/58,20 \cdot 100 = 38,54$	38,46
3.	Celulozes un nehidrolizējamā atlikuma suma, % no a.s. lignocelulozes	99,69	99,53

SECINĀJUMI

1. Literatūras datu analīze parādīja, ka viena no galvenajām problēmām bioetanola iegūšanai no lapkoku koksnes ir ekoloģiski tīra un ekonomiski efektīva priekšapstrādes procesa izstrādāšana.
2. Pamatojoties uz promocijas darbā iegūtajiem rezultātiem, izmantojot esošo stenda iekārtu, iegūti izejas dati oriģinālās pilotiekārtas projektēšanai un izgatavošanai. Šīs iekārtas galvenā reaktora apjoms ir 13,7 litri, un tā nodrošina rūpnieciskā priekšapstrādes procesa modelēšanu.
3. Izstrādāta metodika bērza koksnes priekšapstrādes procesa pētījumiem, iegūstot furfuru, etiķskābi un lignocelulozi.
4. Parādīts, ka palielinot katalizatora koncentrāciju no 3% līdz 9%, temperatūru no 137°C līdz 167°C un procesa ilgumu no 10 līdz 120 min., etiķskābes iznākums palielinājās plašā intervālā no 1,6% līdz 95,4%, un furfurola iznākums palielinājās no 1,4% līdz 80,4% no teorētiski iespējamā.
5. Pētot celulozes destruktiju furfurola iegūšanas procesā parādīts, ka tā mainās atkarībā no priekšapstrādes procesa parametriem, un eksperimenta apstākļos ir 2,2–31,1% no sākotnējā celulozes daudzuma. Minimāla celulozes destruktija ir sasniegta šādos priekšapstrādes procesa apstākļos: temperatūra 151°C, katalizatora koncentrācija 9%, katalizatora daudzums 3% no a.s.k. un procesa ilgums 60 min, kurus, ņemot vērā mūsu darba mērķi, var uzskatīt par optimāliem. To pierādīja arī lignocelulozes virsmas struktūras izmaiņas pētījumi ar skenējošo elektronu mikroskopu.
6. Pie optimāliem priekšapstrādes procesa parametriem furfurola un etiķskābes iznākums ir attiecīgi 88,6 % un 93,3% no teorētiski iespējamā.
7. Iegūtās lignocelulozes atlikuma enzimatiskā hidrolīze realizēta ar glikozes iznākumu 55,3% no teorētiski iespējamā. Tas atbilst bioetanola iznākumam 119,6 litri no 1 t absolūti sausas bērza koka koksnes.
8. Atrasti optimālie priekšapstrādes procesa parametri, kas dod iespēju samazināt celulozes destruktiju furfurola iegūšanas procesā līdz minimumam, un ļauj realizēt celulozes enzimatisko hidrolīzi.
9. Pie atrastiem optimāliem priekšapstrādes procesa parametriem ir iespējams iegūt 88,6 kg furfurola, 55,3 kg etiķskābes un 119,6 litri bioetanola no 1 t absolūti sausas bērza koka koksnes. Lignīns šajā gadījumā tiktu izmantots kā kurināmais tehnoloģiskā tvaika iegūšanai.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Kerr R.A., The next oil crisis looms large and perhaps close. Science, vol. 281 (1998), pag. 1128–1131.
2. Vedernikovs N. Ķīmijas izejviela 21. gadsimtā: nafta vai koksne? Lietaskoks. – Nr. 3. 2007, 15. lpp.
3. Richard C., Duncan R.C. The peak of World Oil Production and the Road to the Olduvai Gorge. Geological Society of America. Summit 2000. Reno, Nevada, November 13. 2000. / Internets. - <http://www.dieoff.org/page 224.htm>
4. Ethanol Report: Ethanol Industry Bright Spot in Cloudy Economic Picture. Issue 262, February 6. 2008. / Internets. – <http://www.ethanolrfa.org/objects/documents/1516/er262.pdf>
5. Muthukumarappa K. Novel Pretreatment Strategies for Biofuel Production. International Symposium on Alcohol Fuels, ISAF2011, Italy, Verona, 10-14 October 2011 Professor, Department of Agricultural and Biosystems Engineering, South Dakota State University, 1400 North Campus Drive, Brookings, SD 57007, US
6. Vedernikovs N., Puke M., Kruma I. Furfural and Bioethanol Production From Hardwood and Agricultural Waste // – 5th UEAA General Assembly and the Associated Workshop on Renewable Energy Resources, Production and Technologies. – Riga, Latvia, 2008. – p. 176–191
7. Оболенская А.В., Щеголев В.П., Аким Г.Л. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы, под ред. В.М.Никитина. – Москва: Лесная промышленность, 1965. – 411 с.
8. Туманов И.Ф., Ратнер М.Е. Лесной журнал. – 1961. – №2 – с.153.
9. Кислота щавелевая ч. имп. 1кг. / Internets. – Челябинск http://chel.pulscen.ru/products/kislota_shchhavelevaya_3164249
10. Емельянова И.З. Химико технический контроль гидролизных производств. – Москва: Лесная промышленность. – 1976. – 328 с.
11. CEN report: Furfural. 2008. / Internets. – <http://www.sriconsulting.com/CEN/Public/Reports/660.5000/>
12. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. – Москва: Лесная промышленность, 1989. – 496 с.
13. Vāņins S. Koksnes zinātne. – Latvija: Latvijas Valsts izdevniecība, 1950. – 464 lpp.