



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **99585** (13) **C2**
(51) МПК
C01B 17/90 (2006.01)
C01B 17/92 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2007 10085	(72) Винахідник(и):	ван Грунестейн Йоханнес Ваутерус (NL), Хазевінкел Якоб Хендрік Оббо (NL), Кресен Раймонд Йоханнес Марія (NL), Местерс Кон Петер Хенрі (NL)
(22) Дата подання заявки:	13.02.2006	(73) Власник(и):	НЕДЕРЛАНДСЕ ОРГАНІСАТІ ВОР ТУГЕПАСТНАТЮРВЕТЕНСХАППЕЛЕЙК ОНДЕРЗУК ТНО, Schoemakerstraat 97, NL-2628 VK Delft (NL) (NL), ТЕХНО ІНВЕНТ ІНГЕНІУРСБЮРО ВОР МІЛІУТЕКНІК Б.В., Mispelgaarde 12, NL-2723 BG Zoetermeer (NL) (NL)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	10.09.2012	(74) Представник:	Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр. №115
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	05075350.8	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 2004/222157, 11.11.2004, A1 US 3244620, 05.04.1966, A US 2276210, 10.03.1942, A
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	11.02.2005		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP		
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.12.2007, Бюл.№ 20		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	10.09.2012, Бюл.№ 17		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/NL2006/000074, 13.02.2006		

(54) СПОСІБ КОНВЕРСІЇ БІОМАСИ У ПОТІК ВУГЛЕВОДІВ**(57) Реферат:**

Винахід належить до способу конверсії біомаси у потік вуглеводів, в якому біомасу приводять в контакт з потоком свіжої сірчаної кислоти, а потім з аніоноселективною мембраною, одержуючи в результаті потік фільтрату, збагачений сірчаною кислотою, і потік, збіднений по сірчаній кислоті, причому потік свіжої сірчаної кислоти додатково включає сірчану кислоту, що одержують спалюванням сірководню, який у свою чергу одержують на стадії відновлення сульфату з потоку, збідненого по сірчаній кислоті.

UA 99585 C2

Винахід стосується способу добування сірчаної кислоти із суміші, яка включає сірчану кислоту та органічний матеріал з біомаси.

Сірчану кислоту використовують в промисловості для багатьох різних цілей. Однією з галузей застосування сірчаної кислоти є обробка сирової біомаси, такої як деревина або трава, яку на подальшій стадії піддають гідролізу з вивільненням вуглеводів (цукрів), таких як гексоза і пентоза, які потім можуть бути перетворені в корисні продукти, наприклад, на стадії ферментації.

Целюлоза складає основну частину всієї рослинної біомаси. Джерелом целюлози є структурна тканина рослин. Вона зустрічається разом з геміцелюлозою і лігніном, які є основними компонентами клітин рослинних волокон. Цей комплекс целюлози, геміцелюлози і лігніну звичайно називають лігноцелюлозою. Целюлоза складається з довгих ланцюгів бета-глюкозидних залишків, зв'язаних через 1,4 положення. Через ці зв'язки целюлоза має високу кристалічність, і тому характеризується низькою доступністю для дії ферментів або кислотних каталізаторів. Геміцелюлоза є аморфним гетерополімером, який легко гідролізується. Лігнін, ароматичний тривимірний полімер, розподілений серед целюлози і геміцелюлози всередині клітини рослинного волокна.

Хоча є варіанти виділення і гідролізу лігноцелюлози, такі як ферментативні процеси, і процеси, що використовують екструзію або обробку паром, вони звичайно є дорогими.

Однією метою даного винаходу є розробка економічно ефективного способу для перетворення сирової біомаси в потік вуглеводів.

У US-A-5 562 777 та US-A-5 580 389 описані способи гідролізу біомаси з одержанням цукрів за допомогою гідролізу концентрованою сірчаною кислотою. У цих відомих способах використовують хроматографічний метод для відділення сірчаної кислоти від інших сполук, для того щоб інші сполуки могли бути піддані подальшій обробці. При використанні цього методу одержують потік розбавленої сірчаної кислоти.

У US-A-3244620 описаний метод діалізу для відділення сильної кислоти від суміші з полімером за допомогою аніонної мембрани.

У US-A-2004/222157 описаний спосіб регенерації відпрацьованої кислоти за допомогою полімерних мембран. Мембрани переважно мають аніонні групи.

У US-A-2276210 описаний метод діалізу для очищення неорганічних оксикислот, які забруднені органічними домішками. Діаліз проводять за допомогою напівпроникної дифузійної мембрани.

Було б бажаним одержувати нарівні з іншими сполуками потік сірчаної кислоти з високою концентрацією, оскільки такий потік може бути легше рециркульований.

Крім того, було б бажаним розробити спосіб для конверсії сирової біомаси в потік вуглеводів, який був би більш економічно ефективним, ніж відомі в техніці способи.

Несподівано було виявлено, що можна переносити сульфат-іони, а також, в деякій мірі, протони через аніоноселективні мембрани в результаті дифузії при досить високій швидкості перенесення, незважаючи на те, що суспензія, з якої витягують сірчану кислоту, може бути досить в'язкою. Таким чином, даний винахід стосується способу видалення сірчаної кислоти з потоку, який містить суміш сірчаної кислоти та органічного матеріалу, за допомогою аніоноселективної мембрани.

Органічний матеріал може включати вуглеводи, які утворюються в результаті гідролізу лігноцелюлози; білки; амінокислоти; лігнін; ліпіди; і/або смоли.

Економічна ефективність способу даного винаходу значно поліпшена в порівнянні з відомими в техніці процесами в результаті використання сірчаної кислоти з високою концентрацією, а саме звичайно вище ніж 65 мас.%, звичайно -близько 70 мас.%. При цій концентрації можна проводити вивільнення/гідроліз при відносно низькій температурі, а саме нижче 100°C. Додатковою перевагою є те, що небажані побічні продукти, такі як фурфурол, або не утворюються, або утворюються дуже малою мірою. Відомо, що фурфурол є інгібітором процесів ферментації.

При використанні аніоноселективної мембрани відповідно до даного винаходу, вуглеводи не проходять, або проходять тільки в дуже малій мірі через мембрану, і таким чином утворюються два окремих потоки; один потік, збагачений сірчаною кислотою, і один потік, збагачений вуглеводами. Потік вуглеводу може бути перероблений на подальшій стадії, звичайно на стадії ферментації. Потік сірчаної кислоти може бути підданий додатковій обробці для збільшення концентрації.

Згідно з винаходом, одержаний потік сірчаної кислоти щонайменше частково реїркулює, тобто щонайменше частину одержаного потоку сірчаної кислоти приводять в контакт з

біомасою. Такий рециркульований потік додатково знижує витрати і підвищує ефективність процесу конверсії сирової біомаси у вуглеводи.

Крім того щонайменше частина потоку сірчаної кислоти, який контактує з біомасою, одержують шляхом спалювання H_2S . Це призводить до збільшення концентрації сірчаної кислоти, що в свою чергу дозволяє проводити гідроліз при більш низькій температурі. Крім того, тепло, яке виділяється на стадії спалювання, може бути ефективно використане, наприклад, для сушіння вологої біомаси.

Переважно, щоб H_2S одержували на стадії відновлення сульфату, якій піддають потік, що одержується з потоку, збагаченого по сірчаній кислоті, після проходження аніоноселективної мембрани. Відповідно, потрібно менше свіжої сірчаної кислоти, що додатково підвищує ефективність циклу сірки. Крім того, знижується кількість сульфатних відходів.

Рушійною силою процесу розділення, який використовується в даному винаході, є дифузія. Перенесення сірчаної кислоти через мембрану може бути здійснене шляхом пропускання приймаючої рідини (звичайно води) на фільтратній стороні мембрани. Завдяки різниці концентрацій, сірчана кислота проходить через мембрану. Переважно, щоб обидва потоки, тобто потік суміші, що включає сірчану кислоту і вуглеводи, і потік приймаючої рідини, рухалися протитечією. Якщо використовують протитечію, переважно, щоб потік приймаючої рідини (зокрема, води), рухався зверху вниз, оскільки густина приймаючої рідини підвищується по мірі того, як вона стає більш насиченою по сірчаній кислоті, і при протіканні зверху вниз запобігають зворотному змішуванню більш важкої рідини з більш легкою рідиною. Таким способом може бути одержаний потік сірчаної кислоти зі швидкістю потоку, яка є приблизно такою самою, як і швидкість вхідної суміші, в той час як концентрація сірчаної кислоти в одержаному потоці є близькою до концентрації вхідної суспензії.

Потік сірчаної кислоти, який одержують в мембранному процесі розділення, може мати концентрацію, яка є досить високою для здійснення безпосередньої рециркуляції, наприклад, на обробку лігноцелюлози, з одержанням з неї моносахаридів. Однак може також бути бажаним збільшення концентрації. Це може бути зроблене за допомогою по суті відомих методів, наприклад, шляхом додавання SO_3 і/або концентрованої сірчаної кислоти, випаровування води з сірчаної кислоти. У переважному варіанті здійснення, додають SO_3 і/або концентровану сірчану кислоту, яку одержують спалюванням H_2S , що ефективно одержується на стадії відновлення сульфату, яка може бути передбачена далі за технологічною схемою.

Аніоноселективна мембрана дозволяє проходити сульфат-іонам. Оскільки на приймаючій стороні мембрани не накопичується негативний заряд, відбувається спільна міграція протонів, і таким чином переміщається по суті сірчана кислота. Ця спільна міграція протонів зумовлена їх малим розміром. Більш великі катіони, а також інші сполуки, зокрема вуглеводи, не можуть пройти через мембрану.

Відповідно до винаходу, суспензія, наприклад, суспензія зі стадії, на якій лігноцелюлозу приводять в контакт з сірчаною кислотою, може бути подана на стадію мембранного розділення. В'язкість такої суспензії може бути високою, що є важливою відмінною особливістю даного винаходу, а також його перевагою, оскільки це дозволяє працювати при відносно високих концентраціях. Звичайно, в'язкість таких суспензій становить від 1000 до 5000 мПа-сек, звичайно - близько 1500 мПа-сек. Ці величини відносяться конкретно до вихідної в'язкості суспензії, коли її приводять в контакт з першою мембраною. Якщо використовують другу або подальші мембрани, величини в'язкості звичайно будуть нижчими. Якщо не вказано інакше, всі значення в'язкості, що наводяться тут, можуть бути одержані з використанням віскозиметра Брукфільда моделі RVF з 3 шпинделями і швидкістю шпинделя 20 об/хв при температурі 25°C.

Прийнятними мембранами є мембрани, які використовують для електродіалізу, наприклад, дифузійні мембрани Neosepta(TM) AFN фірми Tokuyama. Відповідними конфігураціями для установки мембранного розділення є (паралельні) плоскі пластини, а також труби, капіляри, труби у вигляді спіралі, в яких одна рідина проходить у внутрішньому просвіті труби, а інша проходить зовні.

При використанні для переробки біомаси, мембрану переважно розміщують після першої стадії контактування з концентрованою сірчаною кислотою, оскільки концентрація сірчаної кислоти в цей момент є відносно високою.

Якщо на подальшій стадії додають воду для поліпшення гідролізу, мембрана може бути також використана успішно відповідно до даного винаходу для відділення сірчаної кислоти від вихідного потоку цієї стадії, але в цьому випадку переваги є менш очевидними, оскільки концентрація сірчаної кислоти є більш низькою.

В іншому варіанті здійснення, в способі одержання продуктів ферментації з лігноцелюлози використовують дві мембрани. Другу мембрану використовують для відділення сірчаної кислоти

від потоку, який одержують після гідролізу біомаси, тобто потоку, який звичайно збагачений моносахаридами. Перевага, що досягається в результаті, є двоякою. По-перше, моносахариди, які подають в ферментер, легше піддаються перетворенням, якщо концентрація сірчаної кислоти є низькою. По-друге, потік сірчаної кислоти (який називають тут «потокком слабкої

5 сірчаної кислоти», оскільки він має концентрацію, яка є нижче, ніж концентрація, що одержується на першій стадії мембранного розділення) може бути успішно використаний для анаеробного підкислення і стадії відновлення сульфату, на якій може бути встановлений десорбер для віддувки H_2S , де звичайно потрібно більш низьке рН для інтенсифікації віддувки H_2S . Матеріали та умови експлуатації для другої мембрани можуть в принципі бути такими

10 самими, як і для згаданої тут першої мембрани.

Потік продукту сірчаної кислоти першої стадії мембранного розділення звичайно має рН від - 0,5 до -1,5, частіше за все - близько - 1.

Потік слабкої сірчаної кислоти з другого мембранного модуля, якщо він присутній, звичайно містить воду зі стадії обробки стічної води, і має рН, яке звичайно становить від 1 до 6.

15 Як показано на фіг. 1, варіант здійснення, що використовує дві стадії мембранного розділення, може бути організований таким чином. Біомасу подають в реактор імпрегнування 1, куди подають потік концентрованої сірчаної кислоти (приблизно, 70 мас.%). У результаті одержують потік продукту в формі суспензії.

який включає полісахариди, моносахариди і сірчану кислоту. Цю суспензію подають в першу

20 установку мембранного розділення 2. Сірчана кислота проходить мембрану. Звичайно вона поглинається приймаючою рідиною, такою як вода (не показана). Потік сірчаної кислоти, який одержують таким чином, може бути рециркульований в реактор імпрегнування 1. разом з допоміжним потоком, який одержують шляхом спалювання H_2S в установці конвертора каталітичного спалювання 7. H_2S одержують на стадії відновлення сульфату, яка проводиться в

25 реакторі 6. Суспензію з мембранної установки 2 подають в реактор гідролізу 3, куди також подають воду. Таким чином одержують потік, який включає значну кількість моносахаридів. Перед подачею цього потоку моносахаридів в ферментер, який зображений на фіг. 1 як ферментер/сепаратор (наприклад, з ректифікаційною колоною) 5, доцільно застосувати ще одну стадію мембранної фільтрації в установці мембранної фільтрації 4. Стічну воду, яку

30 одержують після видалення продукту ферментації (наприклад, етанолу) з ферментера/сепаратора етанолу 5, потім подають в реактор 6. Потік сірчаної кислоти, який одержують таким чином, може бути використаний для одержання досить низького рН при анаеробному підкисненні і стадії відновлення сульфату, яку проводять в реакторі 6. Крім того, на процес ферментації позитивно впливає низька концентрація сірчаної кислоти. Продукт з

35 ферментера, який містить, наприклад, етанол, направляють в реактор 6, де видаляють сполуки сірки, що залишилися. Необов'язково, вихідний потік з реактора 6 може бути підданий подальшій обробці, наприклад, стадії подальшої анаеробної обробки (не показана). Потік продукту, з якого була видалена сірка, може почім бути перероблений з використанням традиційних способів, таких як ректифікація (не показана).

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб конверсії біомаси у потік вуглеводів, який включає стадію контактування біомаси з

45 потоком свіжої сірчаної кислоти і стадію контактування одержаної суміші, яка включає сірчану кислоту і біомасу, з аніоноселективною мембраною, в результаті чого одержують збагачений по сірчаній кислоті відфільтрований потік і збіднений по сірчаній кислоті потік, в якому вказаний потік свіжої сірчаної кислоти щонайменше частково одержують з фільтрату, який одержують за допомогою вказаної стадії контактування зазначеної суміші з аніоноселективною мембраною,

50 де вказаний потік свіжої сірчаної кислоти додатково включає сірчану кислоту, яку одержують спалюванням H_2S , де H_2S переважно одержують на стадії відновлення сульфату, яку застосовують для потоку, який одержують з вказаного потоку, збідненого по сірчаній кислоті.

2. Спосіб за п. 1, в якому вказана мембрана має конфігурацію у вигляді (паралельних) плоских пластин або у вигляді труб, капілярів, труб у формі спіралі, в якій одна рідина проходить у

55 внутрішньому просвіті труби, а інша проходить зовні.

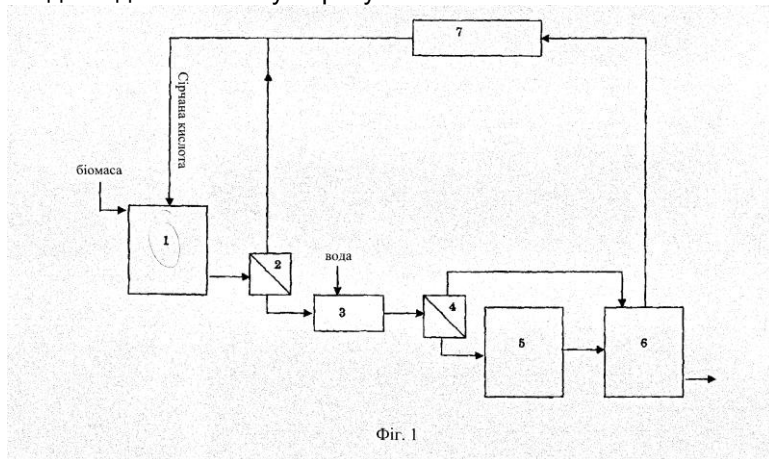
3. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому переміщення сірчаної кислоти через вказану мембрану здійснюють шляхом пропускання приймаючої рідини на стороні фільтрату мембрани, де приймаючою рідиною переважно є вода.

4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який є частиною способу конверсії лігноцелюлози в

60 продукти ферментації, зокрема в етанол.

5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому вказана суміш має в'язкість від 1000 до 5000 мПа-сек, виміряну за допомогою віскозиметра Брукфільда моделі RVF з 3 шпинделями і швидкістю шпинделя 20 об/хв при температурі 25 °С.

6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому додатково використовують другу мембрану для відділення сірчаної кислоти від потоку, збагаченого моносахаридами, який одержують після гідролізу вказаної біомаси з використанням сірчаної кислоти, в результаті чого утворюється потік слабкої сірчаної кислоти, після чого вказаний потік, збагачений моносахаридами, подають в ферментер, а вказаний потік слабкої сірчаної кислоти подають на анаеробне підкислення і стадію відновлення сульфату.



10

 Комп'ютерна верстка І. Скворцова

 Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

 ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601
