

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

294 398

(13) Druh dokumentu:

B6

(51) Int. Cl. : ⁷

C 12 P 7/06

C 12 S 3/04

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2003-954**

(22) Přihlášeno: **04.04.2003**

(40) Zveřejněno: **15.12.2004**
(Věstník č. 12/2004)

(47) Uděleno: **19.10.04**

(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **15.12.2004**
(Věstník č. 12/2004)

(73) Majitel patentu:

Turlock, a.s., Ústí nad Labem, CZ

(72) Původce:

Kratochvíl Zdeněk, Praha, CZ

Bouška František Ing., Praha, CZ

Machek František Ing. CSc., Praha, CZ

(54) Název vynálezu:

**Způsob a zařízení komplexního zpracování
obnovitelných surovin**

(57) Anotace:

Kontinuální tlakovou hydrolýzou lignocelulóзовého materiálu a následnou enzymatickou hydrolýzou tuhých nezhydrolizovaných zbytků se získá glukóza, k níž se přidají škrobnaté suroviny a podrobí se amylolytickému štěpení a alkoholové fermentaci. Získává se etanol, furfural, kyselina octová a lignin. Zařízení sestávající z plnicí jednotky, hydrolyzérů, expandérů, destilačních a rektifikačních kolon spočívá v tom, že kontinuální tlaková šneková plnicí jednotka (13) sestává ze segmentů tvořených tělem (94) s jednochodými šneky (86), které jsou umístěny na hřídeli (85). Mezi šneky je umístěn nejméně jeden parní zámek (88), který se na náběhové straně suroviny kónicky rozšiřuje. Ve výstupní vložce s přechodovou částí (93) ústící do prvního hydrolyzéra (22) se dosahuje tlaku shodného s prvním hydrolyzérem. Poslední hydrolyzér (24) je spojen s první rektifikační kolonou (43) na furfural a se sekci celulólytické enzymové hydrolýzy, amylolytického štěpení a etanolové fermentace.

CZ 294398 B6

Způsob a zařízení komplexního zpracování obnovitelných surovin

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu zpracování lignocelulózových materiálů kontinuální tlakovou hydrolýzou za vzniku furfuralu a furanu, kyseliny octové, ligninu, hydrolýzních cukrů - glukózy. Dále zpracováním zbytků po hydrolýze metodou enzymové hydrolýzy, hydrolýzou škrobu z přidávaných škrobnatých surovin, zejména obilných zrn na glukózu, její fermentací, destilací a rektifikací na bioethanol, využitím - výpalků anaerobní fermentací na bioplyn, a jímání kyslíčnicku uhličitého, a komplexního zařízení k provádění tohoto způsobu.

10

Dosavadní stav techniky

15

Nedostatek fosilních surovinových zdrojů se stává potencionální bariérou brzdící ekonomicko-sociální rozvoj většiny krajin. Dnešní systémy výroby organických chemikálií jsou převážně založené na využití fosilních surovin. Fosilní suroviny, zejména ropa a zemní plyn, postupně se vyčerpávají. Česká republika má těžkou závislost na dovozu uvedených surovin, což tvoří značnou část deficitu v obchodní bilanci.

20

Kromě fosilních zdrojů surovin je k dispozici pro současné i další období velká část obnovující se organické hmoty - biomasy.

25

Biomasa (LCM - lignocelulózové materiály) je v současnosti nejvíce využívaným obnovitelným zdrojem energie a má nezanedbatelný podíl na světové produkci.

30

V blízké budoucnosti je zapotřebí rozvíjet, resp. nalézt levnější a účinné metody konverze na ušlechtilá plynná a zejména kapalná paliva, která umožní širší a efektivní využití biomasy a obnovitelných zdrojů jako celku, tzn. bez omezení působnosti na blízkost surovinových zdrojů, a také větší flexibilitu ve způsobech aplikace a bez sezónních výkyvů.

35

Hlavními producenty biomasy jsou v první řadě zdroje ze zemědělské prvovýroby (různé druhy slámy), odpady dřevařského a lesního průmyslu.

40

Intenzivně se zkoumají postupy využívající hydrolýzu celulózy i hemicelulóz. Výhodou těchto postupů je velmi nízká cena vstupních lignocelulózových surovin. Hydrolýzní technologie poskytující roztok hydrolýzních cukrů (celulóзовých a hemicelulóзовých) o vhodné koncentraci a pokud možno kontinuálním způsobem nejsou dosud plně zvládnuty.

45

Všechny tyto faktory uvádí Philip W. Madson ve své přednášce "Bio-ethanol experiences in the USA" přednesené na European Conference on Bioethanol, konané v Lisse - Holandsko v květnu 1990. Závěrem konstatuje, že výroba bioetanolu je přes technický pokrok v nejlepším případě na hranici rentability. Doposud používané a navržené technologie na výrobu etanolu jako paliva jsou většinou založeny na využívání škrobových materiálů, zejména kukuřice a obilí.

Druhá strategie, která je nyní aktivně sledována, je použití vstupů s nižšími náklady jako je např. celulóza, aby se snížily náklady na surovinu.

50

Známý postup je popsán v US patentu 4 564 595. Jedná se o kyselou hydrolýzu předem delignifikované celulózy a následné zkvašování vzniklých jednoduchých cukrů (hlavně glukózy).

Vysokou energetickou náročnost známých postupů se snaží odstranit Japonský Patent 59048090 A o názvu "Preparation of fuel alcohol". Jeho podstata spočívá v tom, že jsou pomocí fermentace

připraveny z obnovitelných surovin jednoduché cukry, které jsou potom zkvašeny na etanol. Škrobové materiály jsou štěpeny pomocí vláknitých hub rodu *Aspergillus*, lignocelulózové materiály typu dřeva jsou upravovány pomocí kvasinek, sláma a slámě podobné materiály pomocí *Bacillus natto*.

5

Firma Quaker Oats používala při výrobě furaldehydu, diskontinuální hydrolýzu lignocelulóz kyselinou sírovou (5 % vodný roztok) při teplotě 145 až 170 °C.

10

Firma Defibrátor (Švédsko) vypracovala kontinuální hydrolýzu, použila však jednostupňovou expanzi a surovinu před hydrolýzou impregnuje kyselinou sírovou.

15

Je znám finský patent, přihlášený v ČR pod číslem 191945, jehož předmětem ochrany je způsob kontinuální dvoustupňové hydrolýzy v přítomnosti kyseliny sírové. V prvním stupni probíhá hydrolýza při teplotě 150 až 200 °C s koncentrací kyseliny sírové větší než 10 % hmotn. V druhém stupni při téže teplotě je koncentrace kyseliny do 5 % hmotn.

Švýcarská patentová přihláška CH 678183 A5, uvádí kyselé hydrolýzy surovin obsahujících pentosany, v prostředí 2 % hmotn. kyseliny sírové při teplotě 170 až 230 °C.

20

Přesto, že zatím je často využití fosilních surovin ekonomicky výhodnější, velké petrochemické společnosti založily svá výzkumně - vývojová pracoviště nových technologií využívající obnovitelné zdroje. Konference European on Bioethanol se zabývala příčinami ekonomické nerentability, z technologického i legislativního hlediska. U výroby bioetanolu, který je vyráběn, nebo bude vyráběn z kukuřičného, nebo obilního škrobu se prodejní cena téměř rovná ceně nákupní suroviny. Tyto substráty jsou drahé, mají však výhodu ve snadné a technologicky zvládnuté hydrolýze.

25

30

Je známý evropský patent 0 101 190 "Process for producing ethanol" autorů Assarssona a Nagasuye, kteří využívají pro výrobu glukózy, následně zkvašované na etanol, kyselou parciální hydrolýzu škrobu. Jako vstupní surovina je uvažován karbohydrátový materiál různě upravený (chemicky modifikovaný, odvozený, nemodifikovaný a nebo jejich směs). Do některé z těchto skupin patří teoreticky i celulóza, i když ji autoři v seznamu surovin výslovně neuvádějí. Navržené podmínky hydrolýzy, zvláště teplota, ji však vylučují ze seznamu použitelných surovin. Při navržené teplotě topné páry 167 °C může dojít pouze k hydrolýze části pentózanů, avšak lignocelulózový komplex zůstane neporušen. Proto je v nárocích uváděn pouze škrobový materiál.

35

40

Kontinuální způsob hydrolýzy lignocelulózových materiálů není dosud průmyslově využíván. V provozních podmínkách je obtížné dodržet krátké reakční časy, zabezpečit rychlé vyhřátí směsi, ale i regeneraci tepla, výtěžnost všech produktů, jestliže proces musí zajistit ekonomickou únosnost. Další nevýhodou těchto postupů je nekomplexní využití produktů, které obnovitelný materiální zdroj poskytuje.

Způsob zpracování lignocelulózových materiálů hydrolýzním a dále fermentačním způsobem řeší částečně celá řada vynálezů. (CZ 281504 a CZ zveřejněná PV 2000-4328).

45

50

Hydrolýzou lignocelulózových materiálů vzniká furfural, kyselina octová, lignin, hydrolýzní cukry, zejména glukóza. Nezhydrolýzované zbytky celulózy a ligninu se podle CZ dokumentů buď vrací zpět do hydrolýzního procesu, nebo se podrobí extrakci za účelem získání ligninu. Dezintegrovaná surovina je zvlhčena ve hmotnostním poměru 0,5 až 1:1 a ze získané směsi se přebytečná voda odlišuje a následně se provádí tlaková kyselé hydrolýza. Podle upřednostňovaného druhu hydrolýzních produktů lze proces hydrolýzy provádět při různých teplotách v rozmezí teplot 160 až 230 °C.

Nevýhodou tohoto postupu je velká spotřeba teplé technologické vody použité ke zvlhčení dezintegrovaného lignocelulózového materiálu a její následné odlišování před vlastní

hydrolyzou. Další nevýhodou dosud navržených postupů je, že není komplexně vyřešena energetická úspornost celého provozu.

Není řešeno ani komplexní využití lignocelulózových i škrobnatých materiálů.

5

Důležitou podmínkou hydrolyzních procesů pro zpracování lignocelulózových materiálů je zajištění provozní kontinualizace výroby. Zejména přísun dezintegrovaného lignocelulózového materiálu do hydrolyzéro.

- 10 Je známá plnicí pístová jednotka, která se skládá se zásobníku materiálu, dvou šoupátek, plnicího a hydraulického válce, nezajišťuje plynulé kontinuální dávkování lignocelulózových materiálů a navíc tento způsob plnění nebyl odzkoušen pro kontinualizaci hydrolyzního procesu.

- 15 Plnicí lis popsany v CZ 281504 sestává z válcové části a kuželové části, oběma částmi prochází šnek s konstantním stoupáním a se zmenšujícím se stoupáním v kuželové části, přičemž kuželová část je tvořena segmenty pro odvod kapaliny do zásobníku. Přední čelo válcové části je perforované. Na konci kuželové části je tlaková vložka, která je pevně spojena s plnicím lisem a ústí do prvního hydrolyzéro. Ani tento plnicí systém se neosvědčil, zejména pro nesterhoměrné plnění, pro nezajištění kompaktnosti a kontinuální průchodnosti zátky tlakovou vložkou. Tento systém
20 byl opuštěn zejména z obavy, že nebude vhodný pro komerční použití v nepřetržitém provozu.

Podstata vynálezu

- 25 Zmíněné nevýhody uvedených dosavadních hydrolyzních postupů získávání, cukrů - glukózy, etanolu, furfuralu, čistého ligninu, bioplynu a oxidu uhličitého z lignocelulózových materiálů, řeší a odstraňuje způsob komplexního zpracování obnovitelných surovin, zejména lignocelulózových a škrobnatých materiálů. Způsob podle vynálezu spočívá v tom, že se desintegrovany lignocelulózový materiál zvlhčený technologickou vodou v rozsahu 0,1 až 0,3 % hmotn.,
30 vztaženo na hmotnost vstupujícího materiálu, kontinuálně dopravuje a mechanickou energií vyhřívá na teplotu 80 až 90 °C v plnicí jednotce. Rozrušený a vyhřátý materiál se dále kontinuálně hydrolyzuje v přítomnosti technologické vody a páry o teplotě 190 až 235 °C a tlaku 1,5 až 3,2 MPa a v přítomnosti zředěné kyseliny v množství 0,3 až 0,85 % hmotn., vztaženo na suspenzi při hmotnostním poměru vody k sušině 1:3,5 až 1:4,5 po dobu 9 až 12 minut. Hydrolyza probíhá
35 za současného rovnoměrného postupu tuhé a kapalné fáze. Kyselina se dávkuje pro úpravu kyselosti do přívodního potrubí před hydrolyzéro. Veškerá pára v hydrolyzním systému zkondenzuje a ohřeje prostupující materiál. Uvolněné kondenzační teplo pokryje i ztráty tepla přes plášť druhého hydrolyzéro. Katalytickým působením kyseliny a teploty dojde k hydrolyznímu rozkladu hemicelulóz na furfuralovou část a z části na hemicelulózové cukry. Dojde k rozru-
40 šení lignocelulózových vazeb a k degradaci celulózy na glukózu v rozsahu od 27 do 85 %. Po ukončení hydrolyzy se materiálová suspenze dvoustupňově expanduje. Parní fáze obsahují furfural, metanol a kyselinu octovou a vodu. Zhydrolyzovaná suspenze obsahuje roztok cukrů, zbytkovou tuhrou rozvlákněnou lignocelulózovou fází a vodu.
- 45 Pro správnou funkci a nastavení termodynamické rovnováhy mezi kapalinou a párou v hydrolyzéroch je důležité kontinuální odvádění inertní parní fáze obsahující převážně furfural z parního prostoru hydrolyzéro. Odvod se provádí z horní části hydrolyzéro a je důležitý z hlediska dosažení potřebné teploty. S rostoucím obsahem této parní fáze stoupá tlak v hydrolyzéroch.
- 50 Parní fáze z hydrolyzéro spolu s parními fázemi z expandéro jsou zchlazeny a podrobí se rektifikaci. Rozdělí se na roztok furfuralu, metanolu a vody, a směs kyselin a vody. Furfuralová směs se rozdělí dekantací do dvou vrstev. Dolní vrstva obsahuje cca 92 % hmotnostní roztok furfuralu s vodou a metanolem. Horní vrstva z dekantéro obsahuje asi 8 % hmotnostní furfural, dále metanol a vodu. Tato vrstva je nastříkováána zpět do rektifikační kolony.

Azeotropická směs kyselin a vody se extrahuje a získává se bezvodá směs kyseliny octové a mravenčí.

- 5 Hydrolyzát obsahující hydrolyzní cukry, rozvlákněnou tuhou lignocelulózovou fází a vodu se lisuje. Lisováním se získá roztok cukrů a vody a tuhé rozvlákněné lignocelulózové zbytky, na které se působí celulólytickými enzymy. Lignocelulózové zbytky se mohou též vracet do termicko tlakové hydrolyzy k dohydrolyze, nebo se extrahují během 10 až 15 minut rozpouštědlem ze skupiny, tvořené etanolem, nebo acetonem. Do rozpouštědla přejde lignin a po odpaření rozpouštědla se získá čistý reaktivní lignin a v tuhé části zůstane celulóza. Po celulólytické hydrolyze se získá čistá glukóza. Cukry vázané na vláknině prolisováním přejdou do roztoku cukrů a nevrací se s vlákninou do některého ze zvolených postupů zpracování tuhých zbytků. Tato snadno kombinovaná procesní opatření zajišťují vysokou výtěžnost fermentovatelných cukrů.
- 10
- 15 Roztok glukózy získaný enzymatickou hydrolyzou se přidává do roztoku cukrů z tlakové hydrolyzy, a mísí se kontinuálně se škrobovým materiálem a vše se podrobí amylolytické hydrolyze, při čemž z výsledné reakční směsi se oddělí zbylé tuhé částice obsahující neškrobový podíl zrn, které se vrací do termicko tlakové hydrolyzy. Získaný glukózový roztok se po úpravě pH, přidavku solí a živin a po úpravě koncentrace glukózy případným naředěním nezahuštěnými výpalky ze záparové kolony napouští přes výměník tepla do fermentoru. Alkoholová fermentace je přítoková s vracením separovaných kvasinek, nebo se ve fermentoru nechá 20 až 30 % jeho obsahu jako zákvas pro další fermentaci, čímž se nové kvašení rychle rozbíhá. Po prokvašení glukózy na etanol a po oddělení kvasinek se roztok z fermentoru čerpá na destilaci. Z destilační kolony odchází v parách kolem 90 % etanolu o koncentraci cca 40 % do rektifikace, při tom část výpalků se vrací do fermentace, kde ředí cukerný roztok na požadovanou koncentraci a nevyužitá část výpalků postupuje na odparku. V odparce lze výpalky zahustit na požadovanou koncentraci sušiny. Celý proces má v průmyslových podmínkách vysokou výtěžnost a destilační účinnost je cca 99,5 %.
- 20
- 25
- 30 Tepelná energie zhydrolyzovaného roztoku přicházejícího z termicko tlakové hydrolyzy se využívá pro zmazování škrobu přidaného do roztoku glukózy, případně při ohřevu technologické vody, nebo páry. Po zmazování škrobu a úpravě teploty na optimum pro působení termostabilních amyláz, velmi rychle proběhne štěpení škrobu na glukózu. Výhodou tohoto postupu je, že se využije teplo hydrolyzního roztoku.
- 35 Tepelná energie glukózového roztoku, a teplo výpalků se využívá pro predehřátí nástřiku do záparové kolony. Teplo lútové vody, její tepelná energie se využívá ke zlepšení energetické bilance termicko tlakové hydrolyzy.
- 40 Kompaktnost a provázanost na sebe navazujících pracovních postupů, hydrolyzy, fermentace, destilace a rektifikace, s postupy využití vedlejších produktů (ligninu, furfuralu, výpalků, kvasnic a oxidu uhličitého), umožňují automatizaci procesu a dosažení bezodpadového systému zpracování obnovitelných zdrojů.
- 45 Komplexní řešení využití lignocelulózových a škrobnatých surovin umožňuje maximální využití všech vstupních surovin a tepelné energie.

Zařízení k provádění tohoto způsobu sestává z drtiče a provozního zásobníku, plnicí jednotky a soustavy hydrolyzérů, kde poslední je propojen přes vysokotlaké šoupátko se středotlakým expandérem, jehož spodní část je propojena přes středotlaké šoupátko potrubím do vrchní části nízkotlakého expandéru, spodní část nízkotlakého expandéru je propojena přes rotační podavač potrubím s míchaným zásobníkem hydrolyzního produktu, který je dále připojen na separační zařízení, jehož první sběrná část je propojena s prvním zásobníkem roztoku hydrolyzních cukrů a druhá sběrná část pro tuhou nezreagovanou fázi je propojena s druhým zásobníkem zbytkové

- lignocelulózové fáze, horní část středotlakého expandéru a nízkotlakého expandéru je propojena s vrchní částí rektifikační kolony furfuralu a se zásobníkem furfuralu. Podle vynálezu spočívá v tom, že kontinuální tlaková šneková plnicí jednotka sestává ze segmentů tvořených tělem s jednoduchými šneky, které jsou umístěny na hřídeli. Sestava segmentů je ukončena hlavou, jejíž vnitřní geometrický tvar je uzpůsoben poloze trnu, který je zašroubován do konce hřídele. Mezi šneky je umístěn nejméně jeden parní zámek a distanční podložka, parní zámek se na naběhové straně suroviny kónicky rozšiřuje, v místě parního zámku je vnitřní strana těla opatřena vložkou ve tvaru tenkého mezikruží o síle 3 až 6 mm. K hlavě je připojena výstupní příruba, v níž je uchycena výstupní vložka s přechodovou částí ústící do prvního hydrolyzéra. Tělo jednoho ze segmentů je opatřeno bočním prvním otvorem pro vstup dezintegrované suroviny a druhým otvorem pro nástřik tlakové technologické vody, dále je před prvním šnekem na hřídeli umístěna spojovací deska a ložiska. Hřídel je spojen s pohonným agregátem. První hydrolyzér je současně opatřen přívodem páry s nízko koncentrovanou kyselinou, první hydrolyzér je propojen s nejméně jedním dalším hydrolyzérem. Poslední hydrolyzér je propojen přes vysokotlaké šoupátko se středotlakým expandérem, jehož spodní část je propojena přes středotlaké šoupátko do vrchní části nízkotlakého expandéru. Jeho spodní část je propojena přes rotační podavač s míchaným zásobníkem hydrolyzního produktu. Horní část středotlakého expandéru a nízkotlakého expandéru je potrubím propojena s prvními výměníky, druhými výměníky, a přes třetí zásobník do vrchní části první rektifikační kolony. Horní část první rektifikační kolony je přes třetí výměníky spojena přes spodní část dekantéru se čtvrtým zásobníkem furfuralu a horní část dekantéru je propojena přes pátý zásobník pro nízko koncentrovanou furfuralovou směs zpět do třetího zásobníku. Druhý zásobník pro nezreagované tuhé lignocelulózové zbytky je propojen potrubím s enzymovým hydrolyzérem, který je propojen se zařízením pro přípravu enzymů a separátorem určeným pro oddělení glukózy od ligninu. Separátor je spojen se šestým zásobníkem ligninu a se sedmým zásobníkem pro přípravu fermentačního média. První zásobník pro roztok cukerného hydrolyzátu je spojen s tlakovými reaktory a pro zmazovatění škrobu, které jsou opatřeny přívodem rozemleté škrobové suroviny. Tlakové reaktory jsou propojeny s enzymovými hydrolyzéry škrobu, které jsou dále propojeny přes čtvrtý výměník a pátý výměník do fermentorů. Oba fermentory jsou propojeny přes separátor kvasinek se čtvrtým výměníkem tepla, který je napojen na destilační aparát, který je propojen s odparkou a druhou rektifikační kolonou etanolu. Destilační aparát, odparka a druhá rektifikační kolona jsou propojeny s ohřevnou jednotkou. Rektifikační kolona v oblasti lutrové vody je spojena s osmým akumulacním zásobníkem vody pro technologickou vodu k ohřevu v prvních výměnících do kotle ohřevné jednotky.
- Expandéry mají tvar cyklónových odlučovačů a středotlaké expanzní šoupátko vstupuje tangenciálně do středotlakého expandéru.

Přehled obrázků na výkresech

- Obr. 1 je schéma hydrolyzní fermentačního procesu pro zpracovávání lignocelulózových a škrobových materiálů
- Obr. 2 znázorňuje kontinuální tlakovou plnicí šnekovou jednotku
- Seznam vztahových značek
- k obrázku 1
1. Pásový dopravník
 12. Provozní zásobník
 13. Plnicí jednotka
 14. Kotel elektrický, plynový nebo na tuhá paliva
 22. První hydrolyzér
 23. Propojovací tlaková trubka

- 24. Druhý hydrolyzér
- 25. Přepadová trubka
- 26. Vysokotlaké expanzní šoupátko
- 27. Expandér středotlaký
- 5 28. Středotlaké expanzní šoupátko
- 29. Nízkotlaký expandér
- 30. Rotační podavač
- 31. a 32. První výměníky pro parní fázi z expanze
- 33. Zásobník technologické vody
- 10 34. a 35. Druhé výměníky
- 42. Třetí zásobník vstupní furfuralové směsi
- 43. První rektifikační kolona
- 44. a 45. Třetí výměníky pro zchlazení furalové fáze z rektifikace 46. Dekantér
- 47. Pátý zásobník furalové 8 % směsi
- 15 49. Čtvrtý zásobník furalové směsi 92 %
- 50. Výměn k pro zchlazení směsi z rektifikační kolony
- 51. Zásobník roztoku směsi kyselin octové, mravenčí a vody
- 52. Šestý akumulární zásobník vody - součást topného okruhu
- 53. Míchavý zásobník hydrolyzního produktu
- 20 54. Separální zařízení
- 55. Druhý zásobník pro nezreagované tuhé lignocelulózové zbytky
- 56. Zařízení pro přípravu enzymu celulózy
- 57. Enzymový hydrolyzér celulózy na glukózu
- 58. Separátor glukózy a ligninu
- 25 59. Šestý zásobník ligninu
- 60. Sedmý zásobník pro přípravu fermentačního média
- 61. První zásobník roztoku hydrolyzních cukrů
- 62. Pátý výměník
- 63. a 64. Fermentory
- 30 66. Separátor kvasinek
- 67. Osmý zásobník na kvasnice
- 69. Destilační aparát
- 70. Druhá rektifikační kolona
- 72. Odparka
- 35 73. Deváté zásobníky - Výpalky, kvasnice - Bioplyn
- 78. a 79. Takový reaktor pro zmazovatění škrobu
- 80. Čtvrtý výměník
- 82. a 83. Enzymový hydrolyzér škrobu
- 40 k obrázku 2
- 85. Hřídel
- 86. Jednochodý šnek
- 87. První otvor pro suroviny
- 88. Parní zámek
- 45 89. Distanční podložka
- 91. Trn
- 92. Výstupní příruba
- 93. Výstupní vložka s přechodovou částí
- 94. Tělo
- 50 95. Ložisko
- 96. Spojovací deska
- 97. Druhý otvor
- 98. Hlava

Příklady provedení vynálezu

- 5 Na obr. 1 je znázorněno zařízení na zpracování lignocelulózových i škrobových materiálů, které je kontinuální.

Zařízení sestává z pásového dopravníku 1 který je spojen s plnicí šnekovou tlakovou jednotkou 13. Plnicí jednotka 13 je napojena na první hydrolyzér 22, který je spojen s druhým, posledním
10 hydrolyzérem 24. První hydrolyzér 22 je opatřen přívodním potrubím, do něhož se dává kyselina pro úpravu kyselosti v hydrolyzáru 22.

Hydrolyzérů může být několik podle zpracovatelské kapacity, z nichž každý je opatřen dopravním šnekem s pohonem a propojovací tlakovou trubicí mezi hydrolyzéry pro průchod suroviny.

15 Poslední hydrolyzér 24 je propojen přes tlakovou přepadovou trubicí 25 s vysokotlakým šoupátkem 26 se středotlakým expandérem 27. Spodní část středotlakého expandéru 27 je propojena přes středotlaké expanzní šoupátko 28 potrubím do vrchní části atmosférického nízkotlakého expandéru 29, spodní část atmosférického nízkotlakého expandéru 29 je propojena přes rotační
20 podavač 30 potrubím s míchaným zásobníkem 53 hydrolyzního produktu, který je dále připojen potrubím na separační zařízení 54, například filtrační lis. Jeho první sběrná část je propojena s prvním zásobníkem 61 roztoku hydrolyzních cukrů a druhá sběrná část pro tuhou nezreagovanou fázi je propojena s druhým zásobníkem 55 zbytkové lignocelulózové fáze, horní část středotlakého expandéru 27 a nízkotlakého expandéru 29 je potrubím propojena s prvními výmě-
25 níky 31 a 32, druhými výměníky 34 a 35, a přes třetí zásobník 42 do vrchní části rektifikační kolony 43, horní část rektifikační kolony 43 je přes třetí výměníky 44 a 45 spojena přes spodní část dekantéru 46 se čtvrtým zásobníkem furfuralu 49, horní část dekantéru 46 je propojena přes pátý zásobník 47 pro nízko koncentrovanou furfuralovou směs zpět do třetího zásobníku 42.

30 Expandéry 27 a 29 mají tvar cyklónových odlučovačů a středotlaké expanzní šoupátko 28 vstupuje tangenciálně do středotlakého expandéru 27.

Druhý zásobník 55 pro nezreagované tuhé lignocelulózové zbytky je propojen potrubím s enzymovým hydrolyzérem 57, který je propojen se zařízením pro přípravu enzymů 56 a separátorem
35 58 určeným pro oddělení glukózy od ligninu, separátor 58 je spojen se šestým zásobníkem ligninu 59 a se sedmým zásobníkem 60 pro přípravu fermentačního média, první zásobník 61 pro cukerný roztok z hydrolyzy je spojen s tlakovými reaktory 78 a 79 pro zmažování škrobu, které jsou opatřeny přívodem rozemleté škrobové suroviny. Tlakové reaktory 78 a 79 jsou propojeny s enzymovými hydrolyzéry škrobu 82 a 83, které jsou dále propojeny přes čtvrtý výměník 80 a
40 pátý výměník 62 do fermentorů 63 a 64. Oba fermentory jsou propojeny přes separátor 66 kvasinek se čtvrtým výměníkem tepla 80, který je napojen na destilační aparát 69, který je propojen s odparkou výpalků 72 a rektifikační kolonou 70. Destilační aparát 69, odparka 72 a rektifikační kolona 70 jsou propojeny s ohřevnou jednotkou, rektifikační kolona 70 v oblasti lutrové vody je spojena s šestým akumulacním zásobníkem vody 52 pro technologickou vodu
45 k ohřevu v prvních výměnících 32 a 33 do kotle 14 ohřevné jednotky.

Na obr. 2 je znázorněna šneková kontinuální plnicí jednotka 13. Kontinuální plnicí jednotka 13 sestává ze segmentů tvořených tělem 94 s jednochodými šneky 86, které jsou umístěny na hřídeli
50 85. Sestava segmentů je ukončena hlavou 98, jejíž vnitřní geometrický tvar je uzpůsoben poloze trnu 91, který je zašroubován do konce hřídele 85. Mezi šneky je umístěn nejméně jeden parní zámek 88 a distanční podložka 89, která zajišťuje umístění parního zámku 88 na délku celé sestavy šneků 86. Parní zámek 88 na náběhové straně suroviny se kónusově rozšiřuje. V místě parního zámku 88 je vnitřní strana těla 94 opatřena vložkou ve tvaru tenkého mezikruží o síle 3 až 6 mm, k hlavě 98 je připojena výstupní příruba 92, v níž je uchycena výstupní vložka

s přechodovou částí 93 ústící do prvního hydrolyzéry 22. Tělo 94 jednoho ze segmentů je opatřeno bočním prvním otvorem 87 pro vstup dezintegrované suroviny a druhým otvorem 97 pro nástřík tlakové technologické vody, dále je před prvním šnekem na hřídeli umístěna spojovací deska 96 a ložiska 95, hřídel je spojena s pohonným agregátem.

5

Dezintegrovaná surovina je kontinuálně dávkována do vstupního zásobníku plnicí šnekové tlakové jednotky 13, skládající se z několika konstrukčních dílů. Šnek dopravuje upravenou surovinu do druhé části, do které je nastříkována technologická voda. Surovina postupuje přes distanční podložku 89 a parní zámek 88, v kterém dochází při průchodu ke stlačení a ohřátí suroviny z jedné sekce do druhé. Takto vyhřátá surovina je dále dopravována šnekem 86 o stejném průměru přes distanční podložku 89 do dalšího dílu s navazujícím šnekem 86, který je ukončen posledním parním zámkem 88 a trnem 91. Tlak v poslední sekci vyústující do hydrolyzéry je cca 1,5 až 3,2 MPa a teplota 80 až 90 °C. Ohřátá a z části rozvolněná surovina vyústuje po obvodě parního zámku 88 a přes výstupní vložku s přechodovou částí 93 do vstupní části prvního hydrolyzéry 22.

15

Z posledního hydrolyzéry 24 je zreagovaná suspenze vedena tlakovým potrubím přes vysokotlakové expanzní šoupátko 26 do prvního středotlakého expandéru, v němž je tlak 0,8 MPa a teplota 170 °C. V horních částech expandérů je umístěno druhé a třetí potrubí pro odvod parní fáze. Větší část furfuralu odchází v parním podílu, jehož kondenzační a latentní teplo je využito k předehřevu technologické vody v parních výměnících 34 a 35. Ze spodní části středotlakého expandéru 27 je hydrolyzát veden přes středotlaké expanzní šoupátko 28, které je spojeno s atmosférickým nízkotlakým expandérem 29 a ten přes rotační podavač 30 je spojen s míchaným zásobníkem 53 hydrolyzního produktu. Parní fáze z nízkotlakého expandéru 29 je vedena přes první výměníky 31 a 32 tlakovým potrubím do třetího zásobníku 42 furfuralové směsi. Z vrchní části hydrolyzérů je tlakovým potrubím odváděna inertní parní fáze, obsahující furfural přes druhé a třetí vysokotlakové expanzní šoupátko 26 do výměníku, z kterého je zkondenzovaná inertní fáze vedena do třetího zásobníku 42 furfuralové směsi a kyselin. Furfuralová směs ve třetím zásobníku 42 má teplotu 30 °C a nastříkuje se čerpadlem do první rektifikační kolony 43 z které z horních pater je furfuralová směs vedena tlakovým potrubím přes výměník do dekantéru 46 z jehož spodní části je čerpán 92 % hmot. furfural k expedici a vrchní část obsahuje vodně-furfuralovou část o obsahu 8 % hmot. furfuralu, která je čerpána nerezovým potrubím do vrchní části první rektifikační kolony 43. Destilační zbytek z první rektifikační kolony 43 je čerpán přes nerezové potrubí do zásobníku 51 směsi kyselin a vody.

35

Ze spodní části atmosférického nízkotlakého expandéru 29 je roztok veden přes rotační podavač 30 potrubím do míchaného zásobníku 53 z kterého je zhydrolyzovaná směs vedena potrubím na separační zařízení 54 - filtrační lis nebo odstředivku, v kterém dojde k rozlisování cukerného roztoku od rozvlákněné lignocelulózové fáze. Cukerný roztok je shromažďován v prvním zásobníku 61 roztoku hydrolyzních cukrů. Rozvlákněná lignocelulózová fáze je vedena potrubím do enzymového hydrolyzéry 57, do něhož jsou přivedeny celulózy enzymy. Z enzymového hydrolyzéry 57 je odvod zhydrolyzované tuhé fáze odváděn ve dvou větvích s přepouštěním do separátoru 58 roztoku glukózy a ligninu, z kterého je lignin veden do šestého zásobníku 59 ligninu a roztok glukózy se odvádí do sedmého zásobníku 60 přípravy fermentačního roztoku. Variantně je druhá větev propojena do termicko hydrolyzního systému k dohydrolyze.

45

Roztok glukózy po hydrolyze je z prvního zásobníku 61 veden do míchaného vyhřívaného tlakového reaktoru 78 a dále do enzymového hydrolyzéry 82 škrobu, ve kterém dochází k enzymatickému zcukření škrobu na glukózu. Roztok glukózy je veden potrubím a tlakovým čerpadlem do sedmého zásobníku 60 přípravy fermentačního roztoku, z kterého postupuje přes tlakové čerpadlo a výměník tepla do fermentoru 63. Fermentor 63 je propojen se separátorem 66 kvasinek, z kterého se kvasinky vrací do fermentoru 63 a etanolový roztok se ohřívá ve výměníku tepla a dále je veden na destilační aparát 69, ten je propojen s odparkou 72 a druhou rektifikační kolonou 70, případně se zařízením pro dehydrataci etanolu. Z odparky 72 jsou vyvedeny

50

zahuštěné výpalky. Odpadní vody z rektifikace etanolu a furfuralové části jsou zacyklovány pro dohřev v ohřevné jednotce k dalšímu využití v hydrolyzním a rektifikačním procesu.

5 Odpadní voda je v plné míře vracena do procesu, mimo vody ve zvlhčených produktech a oplachových vod. Výhodně lze použít kyselinu fosforečnou, jejíž soli slouží při fermentaci jako živiny.

10 Výhodou způsobu a zařízení je především to, že proces hydrolyzně fermentační technologie zpracovává veškerý vstupní materiál na prodejné produkty, jako je furfural, lignin, etanol, kyselina octová a mravenčí, oxid uhličitý a výpalky s kvasnicemi.

15 Výhodou řešení výroby všech uvedených produktů je především to, že proces je řešen v jednom kompaktním výrobním celku a využívá lignocelulózové a škrobové materiály a může zemědělskou plodinu zpracovat komplexně v bezodpadovém procesu. Odpad tvoří pouze oplachové vody.

Výhodou řešení je maximální možná úspora tepelné energie nutné pro jednotlivé procesy.

20 Technickým a technologickým jádrem zařízení je vyřešení plnicí jednotky hydrolyzních, dekompresních a dalších zařízení umožňujících dopravu vstupních materiálů a suspenzí kontinuálním pistovým tokem v hydrolyzérách, při potřebném rozsahu teplot, tlaků a doby zdržení v hydrolyzní části lignocelulózových materiálů s kontinuální návazností na zpracování škrobu. Výhodou technologie a zařízení je především to, že proces hydrolyzně fermentační technologie výroby bioetanolu je procesně řešen v jednom kompaktním výrobním celku a že zpracovává výhradně obnovitelné zdroje. Zařízení tohoto typu zpracovává prakticky celou vzniklou biomasu bez významnějších odpadů.

30 Zařízení je plně výrobitelné v podmínkách středních strojírenských závodů v ČR a není závislé na dovozu. Zavedení této technologie umožňuje ve vysoké výtěžnosti 75 až 85 % výrobu nízkonákladových sacharidických zdrojů z lignocelulózových materiálů, jako nejdůležitějšího vstupního materiálu pro biotechnologické výroby, s těmito dalšími výhodami :

- a.. revitalizaci zemědělských společenství, více pracovních příležitostí
- b.. Výhody využívání etanolu vyrobeného navrženou technologií
- c.. ekonomická výhodnost
- 35 d.. světová konkurenceschopnost
- e.. snižování dovážených zdrojů paliv (ropa)
- f.. univerzálnost technologie
- g.. šetrnost při dopadech na životní prostředí
- h.. využívání obnovitelných tuzemských zdrojů
- 40 i.. variabilnost zdrojů
- j.. možnost exportu nových technologií a know-how.

Příklad 1

45 Je zvolen pro zpracování pšeničné slámy, která obsahuje 7 až 10 % vody. Příklad 1 byl zvolen pro komerční závod o středně zpracovatelské kapacitě 1100 kg slámy za hodinu, tj. při 300 pracovních dnech 7200 tun zpracované vstupní suroviny. Zařízení na obr. 1 obsahuje 8 pracovních souborů : 01- Příprava suroviny, 02- Topný okruh, 03- Hydrolyzní část, 04- Separace furfuralu a kyselin, 05- Separace roztoku cukrů a tuhé nezreagované fáze, 06- Enzymová hydrolyza nezreagované celulózy. Hydrolyzní a enzymová glukóza se propojí v jeden cukerný produkt, který při
50 prodejní ceně 6 až 7 Kč/kg je dobře prodejním produktem, anebo je dále veden do zásobníku

přípravy fermentačního média souboru 07- k výrobě etanolu, soubor 08 je určen pro jímání oxidu uhličitého.

- 5 Soubor 01 Příprava vstupní suroviny. Hlavní surovinou je v této etapě zpracování pšeničné slámy, ale může to být kterákoliv jiná lignocelulózová surovina. Sklad slámy zajišťuje skladovou kapacitu pro přípravu drcené slámy. Drcená sláma se dopravuje dopravníkem 1 do tlakové šnekové plnicí jednotky 13.

Topný okruh – 02

- 10 V kotli 14 se ohřívá přímo část technologické vody a zároveň se z ní vyrábí i pára. V kotli, který může být elektrický, plynový, nebo na tuhá paliva se zpracovává čistá demineralizovaná voda. Pára odloučená z dvoufázové expanze zajišťuje ohřev upravené vody pro doplnění systému a spolu s lútrovou vodou která se vrací z odparky je vedena přes první výměník 32 v kterém se ohřeje na 90 °C, postupuje dále přes zásobník technologické vody 33, z kterého postupuje přes
15 první výměník 31, v které se dohřeje na teplotu 160 °C a je vedena do kotle 14. Doplnující voda se v kotli dohřívá ze 160 °C na teplotu 240 °C. Čistá spotřeba tepla v hydrolyzním i fermentačním souboru je 850 kW. Kotle je neustále čerpána voda o průtoku 4500 až 6500 kg/h. Výkon kotle je regulován podle tlaku v odlučovací nádobě. Účelem odlučovací nádoby je oddělit kapalinu od páry. Hladina kapaliny je udržována čerpadlem.

- 20 Soubor hydrolyzy 03 pro výrobu furfuralu, organických kyselin, ligninu, hydrolyzních cukrů.

- Sypký ligno-celulózový materiál je přiváděn do zásobníku 12 plnicí jednotky 13. Surovina postupující přes distanční kroužky a parní zámky v kterých dochází ke stlačení se zahřeje až na teplotu
25 80 až 90 °C. Přes výstupní přechodovou vložku prochází kontinuálně rozvolněný materiál do protitlaku hydrolyzérů 22 a přes přepadovou tlakovou trubku 23 do druhého hydrolyzérů 24. Materiál po průchodu přechodovou částí plnicího lisu se v hydrolyzérů volně rozpadá při teplotě 195 až 235 °C. Do hydrolyzérů 22 je ve stanoveném hmotnostním poměru dávkováno 5000 kg páry o teplotě 235 °C. Do přívodního potrubí páry k hydrolyzérů 22 je nastřikována kyselina
30 v hmotnostním poměru 0,2 až 0,85 % vztaženo k suspenzi. Zhydrolyzovaná směs postupuje na dvou fázovou expanzi. Z expandérů vystupuje pára o teplotě 170 °C a tlaku 0,8 MPa do výměníku 31, kde předehřeje technologickou vodu z 90 °C na teplotu 160 °C. Hlavním důvodem dvojité expanze je zlepšení rekuperace tepla. K rekuperaci je použita pouze parní fáze z expandérů a nikoliv roztok cukrů s tuhou fází. Roztok je odváděn středotlakým expanzním šoupátkem 28 do
35 nízkotlakého expandérů 29 cyklónového typu. Parní fáze se směšuje s parní fází ze středotlakého 27 a nízkotlakého expandérů 29 a jejich kondenzační a latentní teplo se využije v prvním výměníku 32 k předehřevu technologické vody na 90 °C. Z prvního výměníku 32 postupuje ohřátá technologická voda do zásobníku technologické vody 33. Roztok cukerného hydrolyzátu se zbytky nezreagované tuhé fáze je přes rotační podavač 30 odváděn do míchaného zásobníku
40 53. Čerpadlem je hydrolyzní roztok odváděn na další provozní soubor 05.

- Separace furaldehydu (soubor 04) z parní fáze expandérů je řešena v kontinuální návaznosti na soubor 03 hydrolyzy. Furfural - těkavé složky jsou z hydrolyzérů vytlačovány jako první. Kondenzát parní a inertní fáze je veden z druhých výměníků 34 a 35 do třetího zásobníku furalové
45 směsi 42, ve kterém je směs zchlazená na 20 až 30 °C a pak se nastřikuje čerpadlem do první rektifikační kolony 43. Z ní odcházejí dva proudy. Z horních pater je to roztok převážně furfuralu, metanolu a vody, ze spodní části je to roztok kyselin a vody. Furfuralový proud se zavádí přes třetí výměníky 44 a 45 do dekantérů 46, kde se zchlazená heterogenní směs gravitačně rozděluje do dvou vrstev. Dolní vrstva obsahuje asi 92 % roztok furfuralu ve vodě a
50 zčásti metanol. Tato vrstva se odčerpá do čtvrtého zásobníku furfuralu 49, k dalšímu využití jako produkt. Horní vrstva z dekantérů 46 obsahuje asi 8 % furfural, dále metanol a vodu. Tato vrstva je nastřikována zpět do první rektifikační kolony 43. Spodní proud z první rektifikační kolony 43 obsahující kyseliny a vodu, odvádí se do zásobníku 51 roztoku směsi kyselin jako produkt, anebo

k dalšímu zpracování. Tuto azeotropickou směs nelze dělit přímo rektifikací. Je nutno nejdříve použít extrakce. Není-li použit třetí zásobník 42 furfuralové směsi je výhodnější z hlediska separace furfuralu nesměšovat výstup ze středotlakého a atmosférického expandéru a zavést každý na jiné patro destilační kolony 43.

5

Soubor 05 Separace roztoku cukrů a tuhé nezreagované fáze

Čerpadlem je suspenze směsi produktů z míchaného zásobníku 53 vedena na filtrační lis – separační zařízení 54, v kterém dojde k oddělení nezreagovaných zbytků celulózy a ligninu, které jsou vedeny do druhého zásobníku 55 nezreagované tuhé fáze. Roztok cukrů je veden do prvního zásobníku 61, z kterého je čerpán do sedmého zásobníku 60 pro přípravu fermentačního média.

10

Soubor 06 řeší enzymovou hydrolýzu nezreagované fáze.

Soubor 07 řeší zpracování zrnin a škrobu.

15

Roztok hydrolýzní glukózy o teplotě cca 80 °C je čerpán střídavě do míchaných tlakových reaktorů 78 a 79. Současně se do reaktorů 78 a 79 přivádí drcené zrno. Vsádka se zahřeje na teplotu zmazování škrobu (cca 100 až 110 °C) a po příslušné prodlevě se čerpá přes čtvrtý výměník 80 do jednoho z enzymových reaktorů 82 nebo 83, kde proběhne po přidání amyláz a úpravě teploty a pH, enzymatická hydrolýza škrobu na glukózu. Zhydrolýzovaný roztok se čerpá přes sedmý zásobník 60 a čerpadlem přes výměník 62 do fermentorů 63 a 64.

20

V souboru 08 je řešena fermentace a separace etanolu probíhající v návaznosti na hydrolýzní soubor a enzymatickou hydrolýzu škrobu. Glukózový roztok se upraví na koncentraci 8 až 9 % hmotn. a po přidání fosforečnanů a stopových prvků Mg, Zn, a po sterilizaci se dále fermentuje.

25

Soubor 09 zajišťuje jímání oxidu uhličitého CO₂ (soubor není na obr. 2 rozpracován), o výkonu cca 100 až 150 kg/h v blokovém středotlakém uspořádání, které zajišťuje separaci pěny, čištění a sušení CO₂ po předchozí komprimaci v bezmazích kompresorech a následného přetlačení plynné fáze CO₂ do zásobníku kapalného CO₂, v kterém dochází ke zkapalňování pomocí freonového chlazení. Ze zásobníku kapalného CO₂ je možný odběr, nebo plnění tlakových lahví kapalným CO₂. Pro potřeby vyšších výkonů se zvyšuje počet bloků - ostatní zařízení zůstává bez podstatných změn.

30

Soubor 10 zajišťuje odběr separovaných kvasnic v osmém zásobníku 67 a spolu s výpalky z odparky zavádí tyto vedlejší produkty do devátého zásobníku 73. Výpalky a kvasnice lze využít pro krmné účely.

35

Celý proces má v průmyslových podmínkách vysokou výtěžnost. Destilační účinnost je cca 99,5 %. Využitím technologického tepla vznikajícího při hydrolýze a důslednou rekuperací tepla se blíží parametrům nejmodernějších multitlakových postupů při zachování jednoduchosti a investiční nenáročnosti zařízení.

40

Provázanost a relativní jednoduchost postupů fermentace, destilace a rektifikace umožňuje plnou automatizaci a komputizaci procesu.

45

Porovnání výsledků výtěžnosti jednotlivých produktů při zpracování samotného lignocelulóзовého materiálu (I) a společně se škrobnatou surovinou (II).

50

Vstup I	sláma 1000 kg/h
Vstup II	sláma 1000 kg/h + 500 kg/h zrna škrobu

Složení výstupních proudů :

Hlavní produkty hydrolyzního roztoku celkem		I	II
		5000 kg/h	5000 kg/h
z toho po úpravě :			
5	směs furfuralu 92 %	76	76
	směs kyseliny octové a mravenčí	30	30
	vody	944	944
	tuhá fáze (lignin s nezreagovanou celulózu)	320	320
	roztok hydrolyzní a enzymové hydrolyzy	382	382
10	amylolytická hydrolyza škrobu na glukózu	--	270
	Glukóza celkem	382	652
Produkty z fermentačního a destilačního procesu :			
	bio-etanol litrů	254	442
15	oxid uhličitý CO ₂	190	210
	výpalky nezahuštěné	960	1100

Výrobní náklady bioetanolu vyrobeného klasickým způsobem jsou 2,5 až 3krát vyšší než při výrobě konvenčních motorových paliv. Na ekonomickou efektivnost výroby bioetanolu mají vliv náklady na vstupní suroviny, velikost a konfigurace zařízení, náklady na odpadové hospodářství a především náklady na energii. Vedlejší produkty získané způsobem zpracování lignocelulózo-
vého a škrobnatého materiálu na zařízení podle vynálezu zefektivňují provoz zařízení a náklady na výrobu bioetanolu.

25 Průmyslová využitelnost

Hlavním produktem kontinuálního procesu je etanol v koncentraci přes 98 % hmot. Pro jeho využití je několik možných variant.

30 Lze jej využít jako přídavek do motorových paliv a ve spalovacích procesech všeobecně, ke zvýšení výhřevnosti paliva.

35 Část produkce lze využít v průmyslu barev a laků jako rozpouštědlo, pro chemický a potravinářský průmysl

Nejvýznamnější produkty výroby jsou dále furaldehyd, lignin, kyselina octová a mravenčí, omezené množství metanolu, dále oxid uhličitý, výpalky a kvasnice.

40 Lignin je dobře prodejnou surovinou, žádanou zejména jako složka plniv v gumárenském průmyslu s výrazně příznivým efektem na vlastnosti vyrobeného materiálu (zvláště při výrobě pneumatik).

45 Furaldehyd, kyselina octová a mravenčí jsou komoditami odebíranými na trhu chemických produktů v dostatečných kapacitách. Obdobně jako u ligninu se jedná o dobře prodejné produkty, které vznikají v potřebné kvalitě a významně ekonomicky zvýhodňují celkovou ekonomiku provozu.

50 Metanol je prodejný na trhu chemických produktů, resp. využitelný v průmyslu výroby motorových paliv.

Oxid uhličitý uniká v relativně značném množství a velmi příznivé kvalitě (prakticky čistý výstup z biologických pochodů splňující nároky potravinářského průmyslu).

Výpalky a kvasnice mají využití v zemědělském průmyslu.

5

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob komplexního zpracování lignocelulózových a škrobových materiálů za vzniku etanolu, furfuralu, kyseliny octové a ligninu kontinuální tlakovou hydrolyzou, následnou
10 dvoufázovou expanzí, rozdělením hydrolyzátu na plynnou fázi a roztok cukrů, **vyznačující se tím**, že dezintegrovaná lignocelulózová surovina se kontinuálně hydrolyzuje, zhydrolyzovaný materiál se dvoustupňově expanduje za vzniku parní fáze a roztoku hydrolyzátu, v parní fázi je furfural, metanol a kyselina octová, hydrolyzát obsahuje cukry, lignin se zbytkovou celulózu a vodu, hydrolyzát se lisováním rozdělí na roztok cukrů a tuhou nezreagovanou
15 fází, na tuhou fázi se působí celulolytickými enzymy, při čemž vzniká rozpustná glukóza a nerozpustný lignin, který se odděluje, roztok glukózy se přidává do roztoku cukrů z hydrolyzy, ke kterému se současně kontinuálně přidává škrobový materiál a vše se podrobí amylolytické hydrolyze, po níž se oddělí tuhé částice, které se vrací do termicko tlakové hydrolyzy, glukózový roztok se čerpá na fermentaci, po prokvašení glukózy na etanol se oddělí kvasinky a oddestiluje se etanol.
20
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že dezintegrovaná surovina se zvlhčuje ve hmotnostním poměru 0,1 až 0,3 % hmotn., kontinuálně se během dopravy mechanicky zahřívá na teplotu 80 až 90 °C, následně se hydrolyzuje za současného nástřiku páry s obsahem 0,2 až 0,85 % hmot. anorganické kyseliny, vztaženo na hmotnost suspenze, při teplotě
25 190 až 235 °C, a tlaku 1,5 až 3,2 MPa, v hmotnostním poměru tlakové vody k sušině 1:3,5 až 1:4,5, po dobu 9 až 12 minut, při čemž hydrolyza probíhá za současného rovnoměrného promíchávání a postupu tuhé a kapalné fáze.
3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že první expanze probíhá při teplotě 150 až 175 °C a tlaku 0,6 až 0,9 MPa, větší část furfuralu odchází v parním podílu, jehož kondenzační a latentní teplo se využívá ve výměníku k předehřevu technologické vody na teplotu 160 °C a druhá expanze probíhá při teplotě 105 až 110 °C a tlaku 0,12 až 0,15 MPa, při níž se oddělí zbylý furfural z kapalné fáze.
30
4. Způsob podle nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že pro urychlení termicko-tlakové hydrolyzy se přidává kyselina nebo kyselinotvorná látka vybraná ze skupiny tvořené kyselinou fosforečnou, chlorovodíkovou, sírovou, nebo superfosfátem v koncentraci 0,3 až 0,85 % hmot., kyselina se smíchá s párou v potrubí před vstupem do hydrolyzéru.
35
5. Způsob podle nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že škrobový materiál, například obilný šrot, se disperguje v roztoku glukózy, který se upraví na pH od 4 do 7 a teplotu od 30 do 90 °C.
40
6. Způsob podle nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že ohřev surovin se provádí tlakovou technologickou vodou a nezreagovaná tuhá fáze se vrací do hydrolyzního procesu.
45
7. Způsob podle nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že tepelná energie hydrolyzátu se používá k ohřevu a ke zmazovatění suspenze škrobnatých surovin v roztoku glukózy a k ohřevu technologické vody nebo páry.
50
8. Způsob podle nároku 1 až 7, **vyznačující se tím**, že tepelná energie získaná z glukózového roztoku a zahušťováním výpalků se využije k ohřevu zápay.

9. Způsob podle nároků 1 až 8, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že tepelná energie lutrové vody se využije při jejím smísení s technologickou vodou.

5 10. Zařízení k provádění způsobu podle nároků 1 až 9, sestávající z drtiče, plnicí jednotky a soustavy hydrolyzérů, kde poslední je propojen přes středotlaký expandér a nízkotlaký expandér s míchaným zásobníkem hydrolyzního produktu a horní část středotlakého expandéru a nízkotlakého expandéru je propojena s vrchní částí rektifikační kolony furfuralu a se zásobníkem furfuralu, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že kontinuální tlaková šneková plnicí jednotka (13)

10 sestává ze segmentů tvořených tělem (94) s jednochodými šneky (86), které jsou umístěny na hřídeli (85), sestava segmentů je ukončena hlavou (98), jejíž vnitřní geometrický tvar je uzpůsoben poloze trnu (91), který je zašroubován do konce hřídele (85), mezi šneky je umístěn nejméně jeden parní zámek (88) a distanční podložka (89), parní zámek (88) se na náběhové straně suroviny kónicky rozšiřuje, v místě parního zámku (88) je vnitřní strana těla (94) opatřena

15 vložkou ve tvaru tenkého mezikruží o síle 3 až 6 m.k hlavě (98) je připojena výstupní příruba (92), v níž je uchycena výstupní vložka s přechodovou částí (93) ústící do prvního hydrolyzéra (22), tělo (94) jednoho ze segmentů je opatřeno bočním prvním otvorem (87) pro vstup dezintegrované suroviny a druhým otvorem (97) pro nástřik tlakové technologické vody, dále je před prvním šnekem na hřídeli umístěna spojovací deska (96) a ložiska (95), hřídel (85) je

20 spojena s pohonným agregátem, první hydrolyzér (22) je současně opatřen přívodem páry s nízkou koncentrovanou kyselinou, první hydrolyzér (22) je propojen s nejméně jedním dalším hydrolyzérem, poslední hydrolyzér (24) je propojen přes vysokotlaké šoupátko (26) se středotlakým expandérem (27), jehož spodní část je propojena přes středotlaké šoupátko (28) do vrchní části nízkotlakého expandéru (29) spodní část expandéru (29) je propojena přes rotační podavač (30)

25 s míchaným zásobníkem (53) hydrolyzního produktu, který je přes separační zařízení (54) propojen s prvním zásobníkem (61) hydrolyzních cukrů a s druhým zásobníkem (55) pro nezreagované tuhé lignocelulózové zbytky, horní část středotlakého expandéru (27) a nízkotlakého expandéru (29) je propojena s prvními výměníky (31) a (32), druhými výměníky (34) a (35), a přes třetí zásobník (42) do vrchní části první rektifikační kolony (43), horní část první rektifikační kolony (43) je přes třetí výměníky (44) a (45) spojena přes spodní část dekantéru (46) se čtvrtým zásobníkem furfuralu (49), horní část dekantéru (46) je propojena přes pátý

30 zásobník (47) nízkou koncentrovanou furfuralovou směsí zpět do třetího zásobníku (42), druhý zásobník (55) pro nezreagované tuhé lignocelulózové zbytky je propojen s enzymovým hydrolyzérem (57), který je propojen se zařízením pro přípravu enzymů (56) a separátorem (58) určeným pro oddělení glukózy od ligninu, separátor (58) je spojen se šestým zásobníkem ligninu (59) a se

35 sedmým zásobníkem (60) pro přípravu fermentačního média, první zásobník (61) pro roztok cukerného hydrolyzátu je potrubím spojen s tlakovými reaktory (78) a (79) pro zmazování škrobu, které jsou opatřeny přívodem rozemleté škrobové suroviny, tlakové reaktory (78 a 79) jsou propojeny s enzymovými hydrolyzéry škrobu (82) a (83), které jsou dále propojeny přes

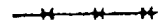
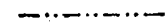
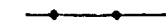
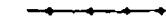
40 čtvrtý výměník (80) a pátý výměník (62) do fermentorů (63) a (64), oba fermentory jsou propojeny přes separátor (66) kvasinek se čtvrtým výměníkem tepla (80), který je napojen na destilační aparát (69), který je propojen s odparkou (72) a druhou rektifikační kolonou (70) etanolu, destilační aparát (69), odparka (72) a druhá rektifikační kolona (70) jsou propojeny s ohřevnou jednotkou, rektifikační kolona v oblasti lutrové vody je spojena s osmým akumulacním zásobní-

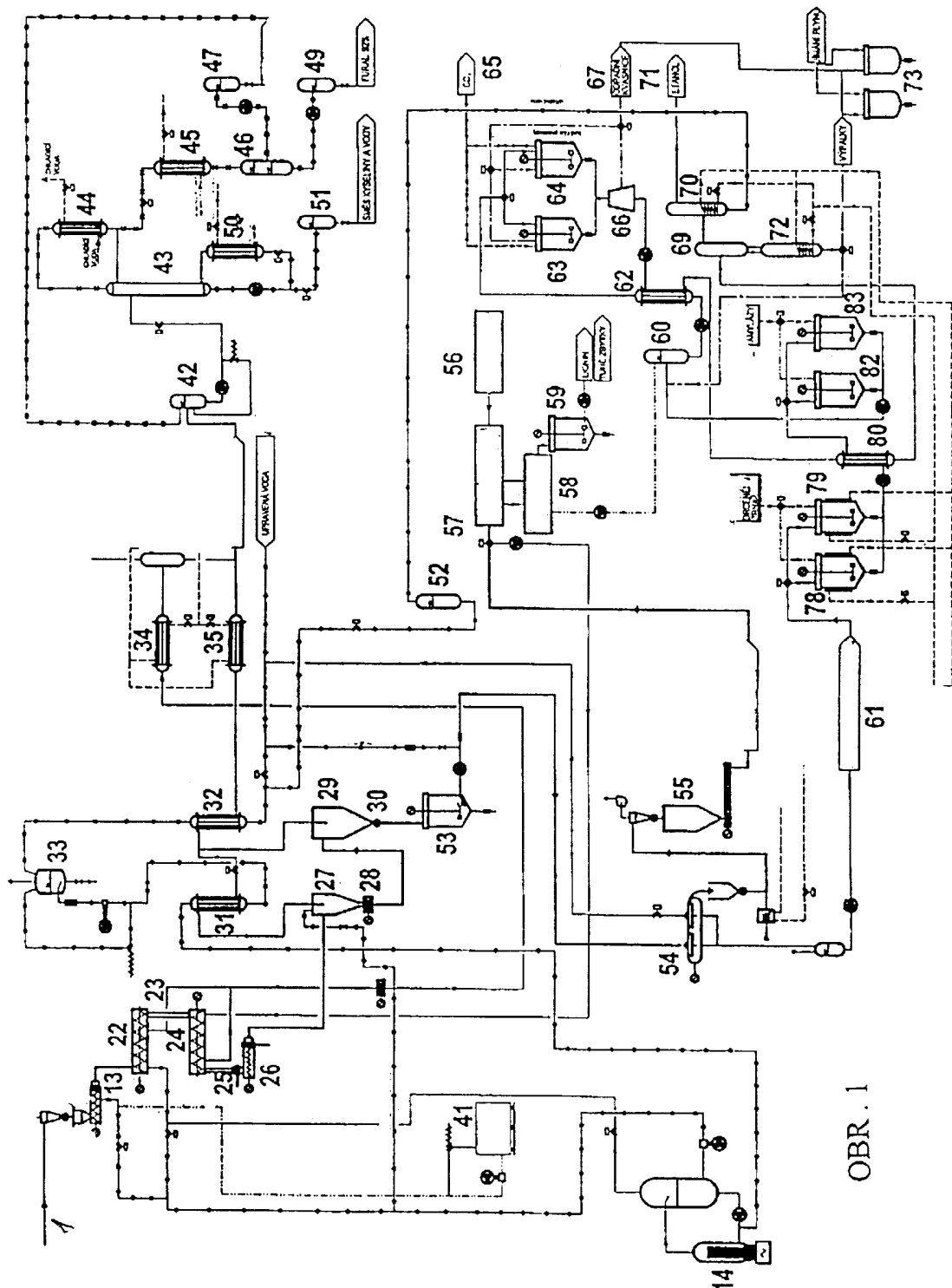
45 kem vody (52) pro technologickou vodu k ohřevu v prvních výměnících (32 a 33) do kotle (14) ohřevné jednotky.

11. Zařízení podle nároku 10, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že expandéry (27) a (29) mají tvar cyklónových odlučovačů a středotlaké expanzní šoupátko (28) vstupuje tangenciálně do středotlakého expandéru (27).

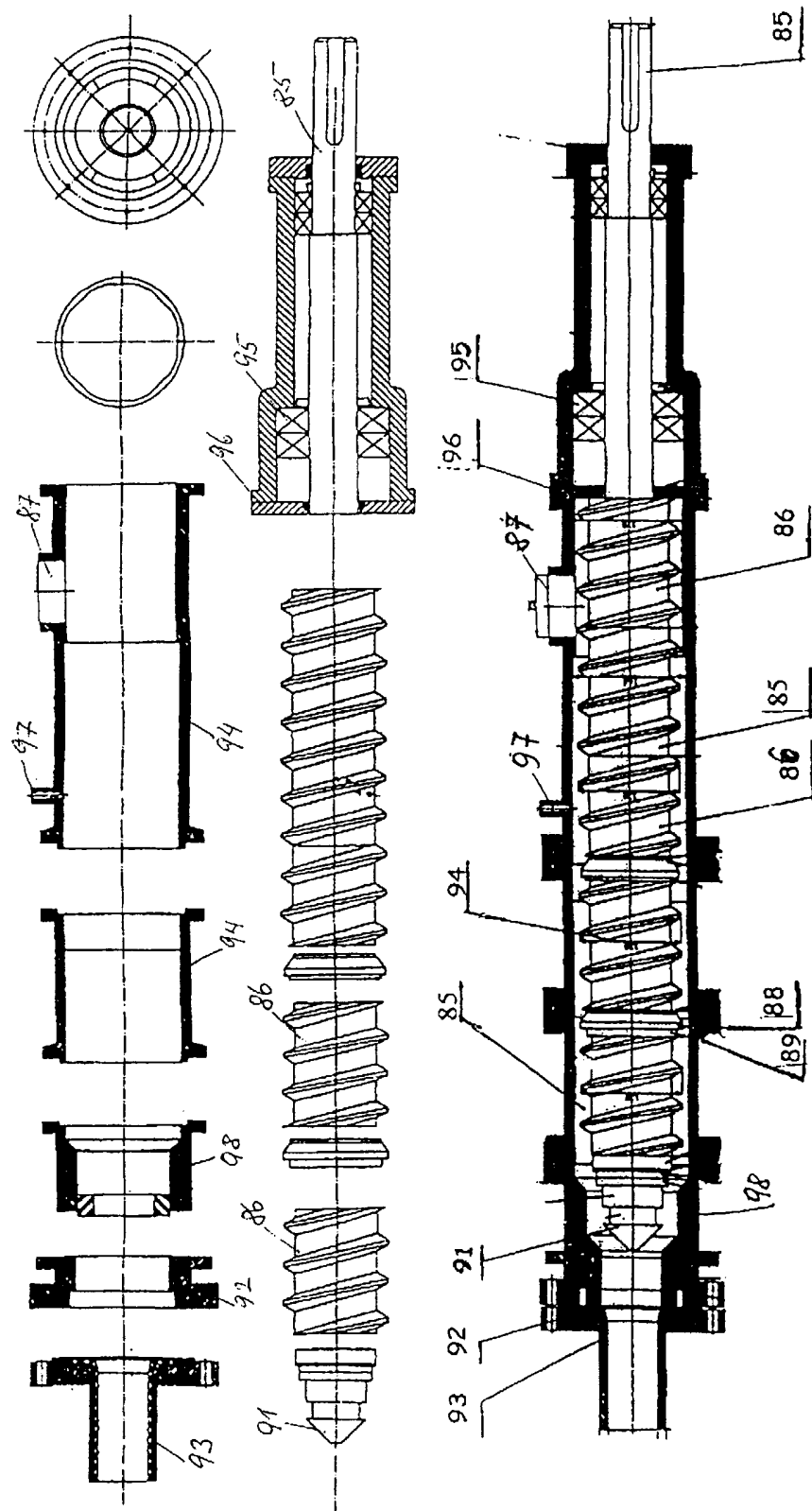
50

Legenda k obrázku č. 1

	SMĚS FURALU A METANOLU
	FURAL 11%
	FURAL 12%
	AZEOTROPNÍ SMĚS VODY A KYSELINY
	H ₂ SO ₄
	POMOCNÝ OKRUH
	CHLAZÍCÍ VODA, PÁRY, KONDENZÁT
	TUHÁ FÁZE
	TECHNOLOGICKÉ MĚDNIK - KAPALINÁ PARNÍ FÁZE
	TECHNOLOGICKÉ MĚDNIK - TUHÁ FÁZE
	VODA UPRAVENÁ
	CO ₂



OBR. 1



OBR. 2

Konec dokumentu