



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

206659
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 17 08 78
(21) (PV 5360-78)

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 15 09 83

(51) Int. Cl.³
C 08 B 3/24
A 01 C 3/00

(75)

Autor vynálezu

BARTÁK RICHARD ing., Opava

(54) Způsob kontinuální izotermické hydrolýzy polysacharidických, bílkovinových či lignocelulózových látek nebo jejich směsí

Vynález se týká způsobu kontinuální izotermické hydrolýzy polysacharidických, bílkovinových či lignocelulózových látek nebo jejich směsí, zejména zvířecích exkrementů, kejdy a tekutého hnoje.

Podle sovětských autorských osvědčení č. 479805 a 427987 je znám neizotermický postup hydrolýzy, podle něhož je kejda prasat (tj. směs výkalů, moči, technologické vody, zbytků krmiv, chlupů a jiných látek) smíšená s 0,5 % až 0,7 % hmot. kyseliny sírové, zahržata na teplotu hydrolýzy, tj. 130–150 °C, při této teplotě udržována po dobu 3 až 4 hodin a takto obdržená směs hydrolyzátu a tuhého zbytku po hydrolýze je dále zpracována separací, neutralizací, fermentací apod. Dlouhá doba hydrolýzy, která vyžaduje objemná zařízení, je pro tento postup, založený na použití nižších tlaků a teplot, nezbytná; zhoršuje ekonomičnost provozu a způsobuje i to, že ve směsi se tvoří vyšší množství produktů degradačních reakcí, snižujících výtěžnost hydrolýzy.

Pro materiály kusovité konzistence, např. dřevěné třísky, je znám poměrně výhodný způsob hydrolýzy perkolační, spočívající v promývání hydrolyzovaného materiálu dalšími dávkami zředěného katalyzátoru, za současného odtahování hydrolyzátoru, čímž se podstatně zvyšuje účinnost hydrolýzy a sni-

žuje tvorba nežádoucích produktů, avšak produkt — hydrolyzát — se současně zřeďuje.

Tento postup je pro kejdu prasat neproveditelný v klasických hydrolyzérech, protože kašovité materiály není možno zpracovat perkolací; úprava hydrolyzátoru filtračním ložem, např. z celulóзовých vláken, sice částečně odtaží hydrolyzát v době hydrolýzy umožňuje, ale zároveň, pro jeho pomalý průběh, neumožňuje použití vyšších tlaků a teplot, účelných z hlediska snížení objemu zařízení a zvětšení jeho výkonu zvýšením reakční rychlosti.

Je znám způsob hydrolýzy kašovitých materiálů založený na principu použití kontinuálního (průtokového) hydrolyzátoru, kde je se stanoviska chemického jednotných a dosti dobře definovatelných — např. odpadového papíru, dřevěných pilin a pod., poskytujících jediný hlavní produkt — glukózu.

Popisované postupy nejsou vhodné pro hydrolýzu složitých materiálových směsí, jako např. exkrementů, kejdy, tekutého hnoje a jim podobných, poskytujících rovněž složitější směsi hlavních produktů.

Vynález si klade za cíl vytvořit takový způsob kontinuální izotermické hydrolýzy složitě směsí kašovitých hmot, hlavně exkrementů a kejdy, který bude co nejvýnosnější z hlediska obsahových látek a proveditelný na zařízení objemově o dva řády menším, nežli

jsou stacionární hydrolyzéry používané pro neizotermickou hydrolyzu kejdy, případně hydrolyzu perkolační, proti nimž má postup podle vynálezu výhodu podstatně kratší reakční doby, vyšší výtěžnosti a koncentrovanějšího produktu.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že látky určené k hydrolyze jsou před hydrolyzou alespoň zčásti homogenizovány zmenšením zrna mletím nebo drcením, přičemž reakce hydrolyza probíhá při teplotě 140 až 240 °C a tlaku 0,36 až 3,35 MPa.

Dalším význakem je, že před hydrolyzou směsí polysacharidických nebo bílkovinových či lignocelulózových látek se tyto směsi rozdělí na jednotlivé polymery a tyto se hydrolyzují samostatně, např. odděleně následně po sobě, nebo odděleně souběžně.

Jiným význakem je, že jednotlivé polymery se hydrolyzují za použití různých katalyzátorů, nebo katalyzátoru s různou koncentrací, a to současně nebo samostatně, např. odděleně, následně po sobě nebo odděleně souběžně, a dále že hydrolyzáty, získané hydrolyzou jednotlivých polymerů se spojí.

Výhodný je rovněž způsob, u něhož je k látkám, určeným k hydrolyze, přidávána před hydrolyzou přísada podobných polymerů, např. sekundárních surovin nebo odpadů, aby bylo dosaženo požadované hustoty (sušiny).

Rovněž výhodné je, že se hydrolyzáty, vyrobené s použitím kyselého katalyzátoru, mísí s hydrolyzáty vyrobenými s použitím alkalického katalyzátoru.

V dalším budou popsány příklady postupu podle vynálezu, včetně dosažených výsledků.

Příklad č. 1

Tekuté prasečí exkrementy — kejda — o sušině 10 % hmot. se mechanicky předupraví mletím na maximální velikost zrna 0,5 mm, za míchání kontinuálně předehtávají a za přídavku 1 % hmot. kyseliny sírové, s níž je materiál intenzivně promíchán, se již hydrolyzuje již bez dalšího míchání v průtokovém reaktoru při teplotě 170 °C a tlaku 0,808 MPa po dobu 1 minuty. Poté se hydrolyzát vystřelením z reaktoru do expanzní nádoby s atmosferickým tlakem prudce ochladí, zahustí odparem a dále zpracuje, např. neutralizací a separací tuhého zbytku. Hydrolyzát je použitelný buď přímo ke krmení, nebo jako surovina pro fermentační výrobu bílkovin apod.

Jeho složení je zhruba, jak plyne z průměru více analýz, následující:

Sušina	7,8 %
Redukující látky (jako glukóza)	4,8 %
Monosacharidy (xylóza, arabinóza)	3,0 %
Dusíkaté látky ($N \times 6,25$)	2,0 %
Aminokyseliny	0,3 %
Ostatní org. látky (melanolignohumin aj.)	1,8 %
Popel	1,0 %

Vápník Ca	0,50 g/kg
Fosfor P	0,8 g/kg
Hořčík Mg	0,5 g/kg
Sodík Na	0,5 g/kg
Draslík K	1,4 g/kg
Měď Cu	1,8 g/kg
Železo Fe	400 mg/kg
Zinek Zn	30 mg/kg
Mangan Mn	10 mg/kg
Fural	méně než 0,04 %
Těkavé kyseliny (jako CH_3COOH)	méně než 0,1 %

V parním kondenzátu, kterého je zhruba 40 % obj. na původní objem materiálu, odchází větší množství furalu vzniklého při hydrolyze pentozanů (až 0,2 % vah. v kondenzátu), který může být — jako hledaná surovina chemického průmyslu — získáván známými způsoby.

Příklad č. 2

Tekuté prasečí exkrementy o sušině 5 % hmot. — zředěná kejda — se upraví mechanicky mletím s přídavkem slámy nebo jiného materiálu s podstatným obsahem hemicelulóz, jako jsou plevy, pluchy, oklasky, atd. na celkovou sušinu 10 % hmot. a maximální velikost zrna 0,5 mm. Dále se postupuje podle příkladu č. 1. Výsledný hydrolyzát je použitelný ke krmení nebo pro fermentaci a má v podstatných hodnotách následující složení:

Sušina	8,0 %
Redukující látky (jako glukóza)	6,4 %
Monosacharidy (xylóza, arabinóza)	4,0 %
Dusíkaté látky ($N \times 6,25$)	1,3 %
Aminokyseliny	0,2 %
Ostatní org. látky (melanolignohumin a j.)	1,5 %
Popel	1,2 %
Fural	méně než 0,05 %
Těkavé kyseliny (jako CH_3COOH)	méně než 0,1 %

V tomto případě — kdy je sušina materiálu zvyšována přídavkem látek s obsahem pentozanů — je proti příkladu č. 1 — vyšší i obsah furalu v prvním kondenzátu, a to cca 0,5 % vah. Jeho získávání známými destilačními procesy může kladně ovlivnit ekonomiku procesu hydrolyzy.

Příklad č. 3

Tekuté prasečí exkrementy o sušině 2 % hmot. — silně zředěná kejda — se upraví mechanicky mletím s přídavkem odpadního papíru — nebo jiného materiálu s převážným obsahem celulózy — na celkovou sušinu 10 % hmot. a maximální velikost zrna 0,5 mm. Směs se za míchání kontinuálně předehtává a za přídavku 1 % hmot. kyseliny sírové, s níž je materiál intenzivně promíchán, se hydrolyzuje již bez dalšího míchání v průtokovém reaktoru při teplotě 220 °C a tlaku 2,366 MPa

po dobu 50 vteřin. Dále se postupuje podle příkladu č. 1.

Výsledný hydrolyzát se používá buď ke krmení nebo pro fermentační výrobu bílkovin; má v podstatných hodnotách následující složení:

Sušina	8,0 %
Redukující látky (jako glukóza)	7,4 %
Monosacharidy (glukóza)	4,8 %
Dusíkaté látky ($N \times 6,25$)	0,3 %
Aminokyseliny	0,05 %
Ostatní org. látky (melanolignohu- min a j.)	1,8 %
Popel	1,1 %

Příklad č. 4

Tekuté prasečí exkrementy — kejda — o sušině 10 % hmot. se předupraví mechanicky tříděním na síte o velikosti oka 0,1 mm, čímž se prakticky úplně oddělí část polysacharidická (nad 0,1 mm) od části bílkovinné (pod 0,1 mm). Polysacharidický podíl se pak po zředění vodou (je možno použít i některých vod odpadních) na 10 % sušiny zpracuje přesně podle příkladu č. 1, v němž uvedené hydrolyzní optima jsou, jak je uvedeno, vztažena pouze na polysacharidický podíl a maximální výtěžnost redukujících látek, charakterizujících obsah jednoduchých cukrů, monosacharidů. Podstatným snížením degradačních reakcí mezi monosacharidy a aminokyselinami (Maillardova reakce) bude průměrné složení hydrolyzátu polysacharidické frakce značně zlepšeno (pro srovnání jsou uvedeny i výsledky podle příkladu č. 1): příklad č. 1)

Sušina	8,7 %	(7,8 %)
Redukující látky (jako glukóza)	10,7 %	(4,8 %)
Monosacharidy (xylóza, arabinóza)	6,7 %	(3,0 %)
Dusíkaté látky ($N \times 6,25$)	0,4 %	(2,0 %)
Aminokyseliny	0,0 %	(0,3 %)
Ostatní org. látky (melanolignohumin apod.)	0,8 %	(1,8 %)
Popel	0,8 %	(1,0 %)

Jemný podíl bílkovinný může být zužitkován buď surový (např. po usušení jako krmivo nebo optimálně hydrolyzován samostatně (následně či souběžně) na aminokyseliny, podobně využitelné. Jejich výtěžnost bude zhruba desetkrát vyšší než v příkladu č. 1 (tj. 3 % proti 0,3 %). Hydrolyzát polysacharidické části je s výhodou využitelný pro zpracování fermentací na bílkovinná krmiva, je však i zkrmitelný. Po smíšení s podílem bílkovinným (sterilizovaným, sušeným nebo hydrolyzovaným) se získá krmivo se značně vyšší kvalitou než v příkladě č. 1.

Příklad č. 5

Sláma nebo podobný materiál (plevy, pluchy, oklasky, obaly semen) se mechanicky předupraví mletím na maximální velikost zrna 0,5 mm za přídavku vody (případně i odpadní nebo fugátu kejdy a pod. materiá-

lů), tak, aby výsledná sušina kašovitého materiálu byla 10—12 % hmot. Kašovitá směs se kontinuálně vpravuje do předehřívací části reaktoru, kde je za intenzivního míchání přidána suspenze hydroxidu vápenatého (1,5 % hmot. Ca(OH)_2) a již bez míchání se v průtokovém reaktoru hydrolyzuje po dobu 2 minut. Dále se postupuje shodně s příkladem č. 1 s tím, že na celulózu bohatý tuhý zbytek po hydrolyze se po neutralizaci použije buď ke krmení přežvýkavců, nebo jako substrát pro enzymatickou hydrolyzu. Tekutý podíl, obsahující přesně nedefinovatelné štěpné produkty ligninu, hemicelulózu a celulózy, se po úpravě použije k fermentační výrobě bílkovin.

Příklad č. 6

Hydrolyzát prasečích exkrementů, vyrobený podle příkladu č. 1, má v surovém stavu silně kyselou reakci (pH cca 1,5) a je před dalším použitím neutralizován, buď amoniakem (pro některá využití fermentační) nebo hydroxidem vápenatým (pro využití fermentační nebo k přímému krmení apod.).

Hydrolyzát slámy, vyrobený podle příkladu č. 5 je silně alkalické reakce (pH cca 11,5) a pro další použití, obvykle k fermentaci, je nutno ho upravit okyselením, obvykle kyselinou sírovou.

Vzájemným smíšením obou hydrolyzátů pro neutralizaci je tudíž dosaženo podstatné úspory chemikálií; kyselina sírová i hydroxyd vápenatý jsou využity dvakrát — jako katalyzátory hydrolyzy a jako vzájemná neutralizační činidla. Neutralizační vznikající sraženina síranu vápenatého zároveň strhává z roztoku koloidní a barvotvorné látky, které působí inhibičně na tvorbu biomasy při fermentaci, takže současně je dosaženo i zlepšení kvality obou hydrolyzátů.

Vztah mezi reakční dobou a teplotou je dán složením hydrolyzovaného materiálu, jeho mechanickou předúpravou a požadavkem na výtěžek jednotlivých monomerů. Např. pro prasečí kejdu s mechanicky předupravenou velikostí zrna na max. 0,5 mm, jejíž polysacharidická složka je tvořena zhruba z 80 % hemicelulózami arabanoxyfanového typu a asi z 15 % celulózou — glukane — je výhodné při použití 1 % hmot. kyseliny sírové jako katalyzátoru přidržeti se vztahu mezi teplotou a reakční dobou uvedené v následující tabulce a grafu, znázorněném na připojeném obr. 1.

Závislost reakční doby hydrolyzy mechanicky předupravené prasečí kejdy a teplotou, při katalýze 1 % hmot. H_2SO_4 :

Teplota °C	Čas — minut
140	31
150	14
160	6
170	2,2
175	1,0
180	0,2

Hodnoty zde uvedené jsou průměrné a neplatí pro jakoukoliv prasečí kejdu, neboť jsou ovlivněny dalšími nezávisle proměnnými hodnotami, jako je stáří kejdy, její obsah sušiny, kategorie, stáří a zdravotní stav zvířat, způsob krmení a druh krmiva apod.

Tyto hodnoty jsou stanoveny pro nejvyšší výtěžnost celkových redukujících látek, převážně monosacharidů ve složité směsi, kterou představuje prasečí kejda. Glukany se při této teplotě ještě nehydrolyzují, vzhledem k jejich nižšímu obsahu to však není na závadu, protože při vyšší teplotě, nutné pro jejich hydrolyzu, by byly degradovány hydrolyzou získané monosacharidy xylóza, arabinóza, vzhledem k vyššímu obsahu důležitější.

Je vhodné přesný optimální čas hydrolyzy a optimální teplotu pro každou materiálovou směs předem experimentálně optimalizovat ve vztahu k jejímu složení a žádanému produktu.

Tím, že materiál je před vlastní hydrolyzou upravován mechanicky např. mletím nebo drcením na relativně malou velikost zrna, ovlivňuje se kladně průběh hydrolyzy a její výtěžnost.

Je vhodné používat-li se k hydrolyze žadoucí koncentrace kyseliny katalyzující reakci, která se pohybuje v rozmezí 0,5–2 % hmot. kyseliny sírové, s výhodou pak 1 % hmot.

Ke katalyzování hydrolyzy je možno použít i roztoku nebo suspenze hydroxidu alkalického kovu nebo hydroxidu kovu alkalické zeminy; produkty pak nejsou jednoznačně definovatelné, avšak jsou užitelné krmivářsky nebo fermentačně.

Tím, že se hydrolyzáty vyrobené s použitím kyselého katalyzátoru mísí s hydrolyzáty vyrobenými s použitím katalyzátoru alkalického, se jejich vlastnosti zlepšují a ušetří se neutralizační činidlo potřebné k úpravě hydrolyzátu.

Tím, že se složité materiálové směsi bílkovinné a polysacharidické, popř. i lignocelulózové, např. exkrementy, kejda, tekutý hnůj, slámatý hnůj, drůbeží podestýlka apod., před hydrolyzou rozdělí — např. mechanicky — a pro hydrolyzu se použije jen jedna z těchto frakcí, případně se frakce hydrolyzují samostatně souběžně nebo následně a hydrolyzáty se buď po úpravě a ochlazení spojí nebo použijí samostatně, se dosahuje toho, že pro každou polymerní frakci je mož-

no zvolit jiná optimální kritéria procesu hydrolyzy, čímž se sníží ztráty rozkladem monomerů, jakož i toho, že se vyloučí reakce mezi vznikajícími monomery, snižující výtěžnost. To je zvláště podstatné při hydrolyze bílkovino-polysacharidických směsí, jejichž vzorem je prasečí kejda; reakcí mezi vzniklými monosacharidy a aminokyselinami (Maillardova reakce) vznikají bezcenné produkty typu huminových látek, snižující výtěžek monomerů. Rozdíl mezi výsledky hydrolyzy bez oddělení polymerních frakcí (příklad č. 1) a s oddělením frakce polysacharidické a bílkovinné (příklad č. 4) vyniká srovnáním výsledků hydrolyzy uvedených příkladů.

Dalším výhodným krokem je obohacování kašovitých materiálů o nízké sušině nedostačující pro efektivní výtěžnost buďto o polysacharidickou složku přidavkem jiných sekundárních surovin, např. slámy, plev, otrub, oklasků, pazdeří, sena, trávy, listí, kůry, pilin, odpadního papíru apod., nebo o složku bílkovinnou: chlupy, štětiny, rohová moučka, peří, odpady ze zpracování kůží, různé zbytky z masozpracujícího průmyslu, přebytečné čistírenské kaly apod.)

Krátké reakční doby hydrolyzy kejdy a podobných kašovitých hmot nejednotného složení umožňují optimalizovat hydrolyzu podle hydrolyzního optima obsahově převládajících polymerů, nebo podle hydrolyzního optima vyráběného monomeru. Vhodnou optimalizací hydrolyzy je potom možno získat výrobek buď s maximálním obsahem produktu (přičemž látky obsažené v nižším množství jsou v průběhu hydrolyzy degradovány), nebo výrobek předpokládaného složení s produkty ve výhodném poměru (např. nezanedbatelný obsah aminokyselin pro přímé využití krmivářské, který může být dále zvýšen vhodným přidavkem k hydrolyzované surovině). Na uvedených příkladech je popsána hydrolyza polysacharidů a její optimalizace, která je různá podle různých hledisek. Stejně tak může být postup optimalizován např. pro hydrolyzu bílkovin na aminokyseliny, která může částečně probíhat spolu s hydrolyzou polysacharidů (což ovšem není výhodné vzhledem k intenzivně probíhající degradací reakcím mezi monosacharidy a aminokyselinami), nebo mohou být část bílkovinná a část polysacharidická po separaci hydrolyzována samostatně, což je výhodnější.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob kontinuální izotermické hydrolyzy polysacharidických, bílkovinných či lignocelulózových látek nebo jejich směsí, zejména zvířecích exkrementů, kejdy a tekutého hnoje, za případného přidávání katalyzátoru, přičemž zhydrolyzovaný materiál je vyexpandován do prostředí o teplotě 100 °C, vyznačený tím, že látky určené

k hydrolyze jsou před hydrolyzou alespoň zčásti homogenizovány zmenšením zrna mletím nebo drcením, přičemž reakce hydrolyzy probíhá při teplotě 140 až 240 °C a tlaku 0,36 až 3,35 MPa.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že před hydrolyzou směsí polysacharidických nebo bílkovinných či lignocelulózových

látek se provede rozdělení těchto směsí na jednotlivé polymery a tyto se hydrolyzují samostatně.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že jednotlivé polymery se hydrolyzují odděleně, následně po sobě.

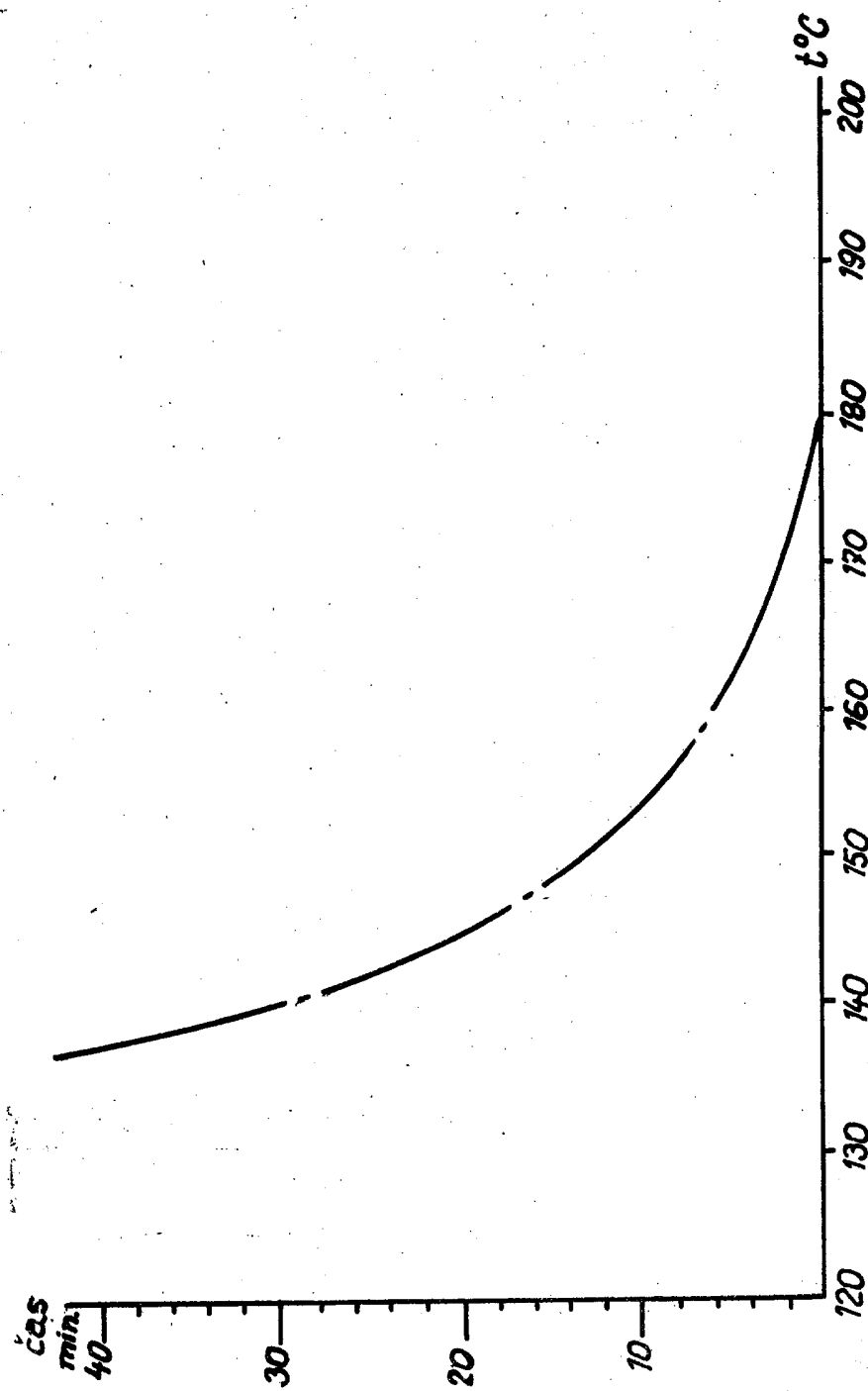
4. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že

jednotlivé polymery se hydrolyzují odděleně souběžně.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že k látkám, určeným k hydrolyze, je před hydrolyzou přidávána přísada podobných polymerů, např. sekundárních surovin nebo odpadů.

1 výkres

206659



Obr. 1