

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238706**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **425330**

(22) Data zgłoszenia: **24.04.2018**

(51) Int.Cl.

**C08B 1/00 (2006.01)**

**C13K 1/02 (2006.01)**

(54) **Sposób obróbki wstępnej liści opadłych, przeznaczonych na surowiec do procesów biotechnologicznych lub chemicznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**04.11.2019 BUP 23/19**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**27.09.2021 WUP 26/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JAROSŁAW DOMAŃSKI, Łódź, PL**

**OLGA MARCHUT-MIKOŁAJCZYK, Łódź, PL**

**PIOTR DROŻDŻYŃSKI, Łódź, PL**

**WERONIKA CIECIURA-WŁOCH, Bełchatów, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska**

**PL 238706 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób obróbki wstępnej liści opadłych, przeznaczonych na surowiec do procesów biotechnologicznych lub chemicznych, w celu zwiększenia dostępności związków węgla organicznego w nich zawartych dla mikroorganizmów wykorzystywanych w procesach biotechnologicznych lub dla przemysłu chemicznego.

W związku z wyczerpywaniem się energetycznych surowców nieodnawialnych takich jak ropa naftowa, węgiel kamienny i brunatny czy gaz ziemny poszukuje się nowych źródeł energii. W ostatnich latach najczęściej wykorzystywanymi surowcami odnawialnymi są słońce, wiatr, woda oraz biomasa. W Polsce biomasa roślinna często wykorzystywana jest jako dodatek w procesie współspalania z węglem kamiennym, co ma zarówno pozytywne jak i negatywne skutki dla gospodarki. Biomasa głównie pochodzi z przemysłu spożywczo-rolniczego lub leśnego.

Opadłe liście są obecnie gromadzone i przetwarzane na kompost wykorzystywany do nawożenia czy rekultywacji gleb. Niestety duże ilości kompostu pozostają niewykorzystane. Zasadne więc wydaje się znalezienie także innego sposobu wykorzystania opadłych liści. Ponieważ opadłe liście zawierają celulozę, mogą być one wykorzystywane w procesach biotechnologicznych jako źródło energii odnawialnej w procesach fermentacji beztlenowej, ale w celu zastosowania liści w procesach biotechnologicznych konieczne jest poddanie ich obróbce wstępnej.

Znane są sposoby obróbki wstępnej materiałów lignocelulozowych przy użyciu metod chemicznych, fizycznych i biologicznych. Spośród metod chemicznych najczęściej stosowane są hydroliza kwasowa, zasadowa, obróbka cieczami jonowymi, rozpuszczalnikami organicznymi. Hydrolizę kwasową materiałów lignocelulozowych prowadzi się między innymi przy użyciu kwasu siarkowego w połączeniu z wysoką temperaturą oraz przy wykorzystaniu wysokiego ciśnienia.

I tak w czasopiśmie *Industrial Crops & Products* 109 (2017), s. 391–397 opisano obróbkę wstępną słomy i łusek sojowych przed procesem hydrolizy enzymatycznej, polegającą na działaniu na nie 1% kwasem siarkowym w temperaturze 121°C przez okres 1 godziny.

W czasopiśmie *Bioresource Technology*, vol. 101, 2010, s. 4907–4913 ujawniono hydrolizę kwasową słomy ryżowej prowadzoną przy użyciu różnych stężeń kwasu siarkowego (0,5–1% w/w) w temperaturze 160–190°C w czasie 2,5–25 minut. Obróbkę tę prowadzono przed poddaniem słomy procesowi hydrolizy biologicznej. W wyniku hydrolizy kwasowej uzyskano zwiększenie zawartości w słomie ksylozy 89% i glukozy o niecałe 23%.

Z czasopisma *Process Biochemistry*, vol. 40, April 2005, s. 3693–3700 znana jest kwasowa hydroliza słomy żytniej jako wstępna obróbka do przeprowadzenia fermentacji etanolowej tej słomy. Hydrolizę prowadzono w temperaturze 121°C w czasie 1 godziny lub w łaźni piaskowej w temperaturze 140–180°C w czasie 15 minut.

Znane jest także, z czasopisma *Bioresource Technology*, vol. 182, February 2015, s. 296–301, połączenie hydrolizy kwasowej i zasadowej słomy kukurydzianej w celu uzyskania cukrów z tej słomy – odzyskano 89,1–97,9% i 71,0–75,9% glukozy i ksylozy. Hydrolizę kwasową prowadzono przy użyciu kwasu siarkowego stosowanego w ilości 0,25–1% (w/v) w temperaturze 140–180°C w czasie od 1–90 minut.

Sposób obróbki wstępnej liści opadłych, przeznaczonych na surowiec do procesów biotechnologicznych lub chemicznych, z wykorzystaniem hydrolizy kwasowej przy użyciu kwasu siarkowego, **według wynalazku** polega na tym, że zmielone liście opadłe najpierw nawilża się w trakcie mieszania kwasem siarkowym o stężeniu 2–5% użytym, w ilości 10–20 cm<sup>3</sup>/g zmielonych liści, w temperaturze pokojowej w czasie 5–15 minut, po czym prowadzi się hydrolizę kwasową nawilżonych liści utrzymując je w temperaturze 40–80°C w czasie 2–6 godzin, przy czym proces mieszania liści prowadzi się na wytrząsarce przy szybkości 160 obrotów/minutę.

Sposób obróbki według wynalazku umożliwia zwiększenia dostępności związków węgla organicznego zawartych w liściach opadłych dla mikroorganizmów biorących udział w procesach biotechnologicznych lub stosowanych jako substrat w procesach chemicznych. Umożliwia bowiem zwiększenie, w stosunku do liści nie poddanych obróbce, uzysku: cukrów redukujących 12,8–94,5 razy, lotnych kwasów tłuszczowych 6,9–52,5 razy oraz chemicznego zapotrzebowania tlenu 2,7–21,6 razy.

Sposób według wynalazku, w najbardziej wydajnym wariantcie, umożliwia zwiększenie uzysku z liści opadłych następujących związków: glukozy do 1,42 g/dm<sup>3</sup>, ksylozy do 2,36 g/dm<sup>3</sup>, mannozy

do 0,59 g/dm<sup>3</sup>, arabinozy do 3,78 g/dm<sup>3</sup>, ramnozy do 0,83 g/dm<sup>3</sup>, rafinozy do 3,68 g/dm<sup>3</sup>, galaktozy 3,87 g/dm<sup>3</sup>, kwasu galakturonowego do 0,31 g/dm<sup>3</sup>.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

#### Przykład I

Do pojemnika o objętości 250 cm<sup>3</sup>, zawierającego 10 g rozdrobnionych liści opadłych wprowadzono 100 cm<sup>3</sup> 2% kwasu siarkowego (VI) i prowadzono proces nawilżania liści w temperaturze pokojowej przez okres 5 minut w trakcie mieszania na wytrząsarce (160 obrotów/minutę). Następnie mieszaninę podgrzewano w temperaturze 60°C przez okres 4 godzin.

Opadłe liście po obróbce zawierały 6,04 g glukozy (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) /dm<sup>3</sup> cukrów redukujących, stężenie lotnych kwasów tłuszczowych (LKT) w liściach było równe 1,66 g CH<sub>3</sub>COOH/m<sup>3</sup>, chemiczne zapotrzebowanie tlenu liści (ChZT) było równe 5,51 O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, co stanowiło wzrost odpowiednio 30,2-, 16,6- i 6,9-krotny w stosunku do surowych liści zalanych samą wodą.

Dodatkowo w przesączu po procesie podgrzewania stwierdzono stężenie następujących związków: glukozy 0,36 g/dm<sup>3</sup>, ksylozy 0,28 g/dm<sup>3</sup>, mannozy 0,11 g/dm<sup>3</sup>, arabinozy 1,24 g/dm<sup>3</sup>, ramnozy 0,32 g/dm<sup>3</sup>, rafinozy 1,41 g/dm<sup>3</sup>, galaktozy 1,19 g/dm<sup>3</sup>, kwasu galakturonowego 0,08 g/dm<sup>3</sup>.

#### Przykład II

Do pojemnika o objętości 250 cm<sup>3</sup>, zawierającego 5 g rozdrobnionych liści opadłych wprowadzono 100 cm<sup>3</sup> 2% kwasu siarkowego (VI) i prowadzono proces nawilżania liści w temperaturze pokojowej przez okres 5 minut w trakcie mieszania na wytrząsarce (160 obrotów/minutę).

Następnie mieszaninę podgrzewano w temperaturze 40°C przez okres 2 godzin.

Liście po obróbce kwasowej zawierały 2,55 g C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>/dm<sup>3</sup> cukrów redukujących, stężenie LKT w liściach było równe 0,69 g CH<sub>3</sub>COOH/m<sup>3</sup>, ChZT było równe 2,18 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, co stanowiło wzrost odpowiednio 12,8-, 6,9- i 2,7-krotny w stosunku do surowych liści zalanych samą wodą.

Dodatkowo w przesączu po procesie podgrzewania stwierdzono stężenie następujących związków: glukozy 0,19 g/dm<sup>3</sup>, ksylozy 0,19 g/dm<sup>3</sup>, mannozy 0,09 g/dm<sup>3</sup>, arabinozy 0,67 g/dm<sup>3</sup>, ramnozy 0,21 g/dm<sup>3</sup>, rafinozy 0,89 g/dm<sup>3</sup>, galaktozy 1,01 g/dm<sup>3</sup>, kwasu galakturonowego 0,04 g/dm<sup>3</sup>.

#### Przykład III

Do pojemnika o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, zawierającego 10 g rozdrobnionych liści opadłych wprowadzono 100 cm<sup>3</sup> 5% kwasu siarkowego (VI) i prowadzono proces nawilżania liści w temperaturze pokojowej przez okres 10 minut w trakcie mieszania na wytrząsarce (160 obrotów/minutę).

Następnie mieszaninę podgrzewano w temperaturze 80°C przez okres 6 godzin.

Liście po obróbce zawierały 18,9 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>/dm<sup>3</sup> cukrów redukujących, stężenie LKT w liściach było równe 5,25 g CH<sub>3</sub>COOH/m<sup>3</sup> LKT, ChZT było równe 17,27 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, co, stanowiło wzrost odpowiednio 94,5-, 52,5- i 21,6-krotny w stosunku do surowych liści zalanych samą wodą.

Dodatkowo w przesączu stwierdzono stężenie następujących związków: glukozy 1,42 g/dm<sup>3</sup>, ksylozy 2,36 g/dm<sup>3</sup>, mannozy 0,59 g/dm<sup>3</sup>, arabinozy 3,78 g/dm<sup>3</sup>, ramnozy 0,83 g/dm<sup>3</sup>, rafinozy 3,68 g/dm<sup>3</sup>, galaktozy 3,87 g/dm<sup>3</sup>, kwasu galakturonowego 0,31 g/dm<sup>3</sup>.

#### Przykład IV

Do pojemnika o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, zawierającego 10 g rozdrobnionych liści opadłych wprowadzono 100 cm<sup>3</sup> 2% kwasu siarkowego (VI) i prowadzono proces nawilżania liści w temperaturze pokojowej przez okres 15 minut w trakcie mieszania na wytrząsarce (160 obrotów/minutę).

Następnie mieszaninę podgrzewano w temperaturze 80°C przez okres 6 godzin.

Liście po obróbce zawierały 15,1 g C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>/dm<sup>3</sup> cukrów redukujących, stężenie LKT w liściach było równe 4,14 g CH<sub>3</sub>COOH/m<sup>3</sup> LKT, ChZT było równe 13,78 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, co stanowiło wzrost odpowiednio 75,5-, 41,4- i 17,2-krotny w stosunku do surowych liści zalanych samą wodą.

Dodatkowo w przesączu stwierdzono stężenie następujących związków: glukozy 0,79 g/dm<sup>3</sup>, ksylozy 0,75 g/dm<sup>3</sup>, mannozy 0,19 g/dm<sup>3</sup>, arabinozy 2,77 g/dm<sup>3</sup>, ramnozy 0,80 g/dm<sup>3</sup>, rafinozy 2,91 g/dm<sup>3</sup>, galaktozy 2,70 g/dm<sup>3</sup>, kwasu galakturonowego 0,14 g/dm<sup>3</sup>.

### Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób obróbki wstępnej liści opadłych, przeznaczonych na surowiec do procesów biotechnologicznych lub chemicznych, z wykorzystaniem hydrolizy kwasowej przy użyciu kwasu siarkowego, **znamienny tym**, że zmielone liście opadłe najpierw nawilża się w trakcie mieszania kwasem siarkowym o stężeniu 2–5% użytym w ilości 10–20 cm<sup>3</sup>/g zmielonych liści, w temperaturze pokojowej w czasie 5–15 minut, po czym prowadzi się hydrolizę kwasową nawilżonych liści utrzymując je w temperaturze 40–80°C w czasie 2–6 godzin, przy czym proces mieszania liści prowadzi się na wytrząsarce przy szybkości 160 obrotów /minutę.