KVASNÝ PRŮMYSL
roč. 29/1983 — číslo 12

Lignocelulózové materiály - potenciální surovina kvasného průmyslu

Ing. BOHUMIL ŠPAČEK, CSc., Ing. JIŘÍ UHER, CSc., Ing. NADĚŽDA SLAVÍKOVÁ, Vysoká škola chemicko-technologická, Katedra kvasné chemie a bioinženýrství, Praha

Je všeobecně známo, že úroveň hmotné kultury lidstva je v prvé řadě určována tvorbou a využitím energetických zdrojů. Poznání procesů, získávání, uchovávání, přetváření a transportu energie nabývá zejména dnes mimořádného významu. Není možno zapomínat na to, že k řešení těchto úkolů platí především zákon o zachování energie, z něhož hlavně vyplývá, že zásoby dnes využívaných zdrojů energie — ropy, uhlí, rašeliny a přírodních plynů — jsou prakticky neobnovitelné a spějí k vyčerpání, protože to, co vznikalo milióny let, je dnes rychle a snadno spotřebováno. Nebezpečí globální energetické krize si dnes plně uvědomujeme, je jen otázkou, kdy k ní dojde a je tedy v oblasti vědy a techniky otázkou prvořadého významu.

Lihovarský průmysl po dobu své existence prošel několika obdobími poklesu, stagnace a renesance, jíž jsme svědky v posledních letech v souvislosti s nahrazováním benzínu ethanolem a methanolem. Přitom je intenzívně studována možnost náhrady klasických surovin netradičními zdroji, zejména odpady při výrobě papíru a celulózy a samotné zpracování dřevných odpadů. Bezodpadové technologie v potravinářských výrobách jsou kromě výroby enzymů, bílkovin a jiných produktů technické mikrobiologie řešeny s ohledem na možnost výroby lihu. Současně s hledáním zdrojů je zkoumána možnost uplatnění moderních separačních metod, jejichž hlavní výhodou je úspora energie.

V ČSSR zůstává v lihovarském průmyslu situace nezměněná. Úsilí pracovníků lihovarů je zaměřeno na udržování dosavadního zařízení v provozuschopném stavu. Největším problémem je přizpůsobení technologie zhoršené kvalitě suroviny a nedostatek energie způsobený předně zastaralými kotelnami a v druhé řadě omezováním limitů paliv v souvislosti se Státním programem racionalizace spotřeb, přičemž staré zařízení s vysokou měrnou spotřebou energie není vybaveno ani potřebnou měřicí a regulační technikou.

Současné problémy se surovinami

Klasické zdroje surovin pro lihovarskou výrobu jsou v poslední době značně omezeny vlivem změny struktury zemědělské výroby, narůstajícími problémy s výživou obyvatelstva a ubývajícími zdroji tradičních krmiv. Ke zkrmování melasy dochází zejména proto, že se hodí jako zdroj uhlíku při zchutňování slámy a pro lepivost při výrobě pelet v mísírnách krmiv.

V lihovarské výrobě je zpracování melasy spojeno se značnými obtížemi zejména

a) pro klesající obsah asimilovatelného N vlivem technologie v cukrovaru — zvláště používání formaldehydu na potlačení kontaminace při difuzi řepných řízků [1],

b) rostoucí obsah NO_2^- vlivem agrotechnických podmínek při pěstování cukrovky a bakteriální kontaminace melasy zvláště baktériemi redukujícími NO_3^- na NO_2^-,

c) rostoucí obsah Ca^{2+}, který ovlivňuje aglutinaci buněk [1],

d) klesající obsah stimulátorů funkce kvasinek, vlivem denaturace melasy formaldehydem,

e) rostoucí obsah inhibitorů funkce kvasinek vlivem agrotechnických podmínek, zvláště používání postřikových látek proti škůdcům ovlivňujícím výnosy cukrovky.

Tyto vlivy mnohdy podstatně zvyšují náklady na výrobu, neboť není možno pracovat způsobem vratné separace produkčního kmene, ale je třeba začínat šarže nově produkovaným kmenem.

Přes tyto potíže je v ČSSR melasa v průmyslových lihovarech jedinou surovinou pro výrobu lihu a je limitována množstvím, které je v rámci FMZVž rozděleno mezi zemědělce, výrobce kyseliny citrónové, droždí a lihu.

Hledání netradičních zdrojů v ČSSR bylo zdrženo rostoucí výrobou syntetického lihu a převládajícím názorem, že lze ve značné míře nahradit kvasný líh syntetickým. Dnes je již zřejmé, že kvasný líh bude mít nezastupitelný vliv na řešení otázek hledání energetických zdrojů a při výrobě biomasy.

Výroba ethanolu z lignocelulózových materiálů

K dispozici je dlouholetá průmyslová zkušenost s výrobou ethanolu ze dřeva, zkvašováním cukrů v odpadech celulózek nebo cukrů vyráběných hydrolýzou dřeva [2]. V létech po druhé světové válce nebyly závody na hydrolýzu dřeva schopny ekonomicky konkurovat výrobním postupům založeným na bázi ropy, hlavně hydrataci ethylenu a ve většině zemí byly uzavřeny. Naproti tomu v Sovětském svazu, jak je známo, je stále v provozu kolem 30 závodů na chemickou hydrolýzu dřeva. Mnohé z nich jsou využívány pro výrobu krmných kvasnic, avšak cukry získané hydrolýzou dřeva jsou též použitelné pro výrobu ethanolu.

Nedávný vývoj trhu a technologický pokrok nyní přispěly ke stimulaci zájmu o výrobu ethanolu z obnovitelných zdrojů. V rámci realizovaných projektů je hoden pozornosti zejména brazilský národní program využití lihu k pohonu motorových vozidel [3]. Brazilská zkušenost je založena na zkvašování vedlejších produktů z výroby třtinového cukru a určité množství ethanolu je zde vyráběno z kasavového škrobu. I když ethanol z hydrolyzátů dřeva nebyl součástí programu, úspěšné komerční nahrazení ethanolu za benzín vytvořilo výhled velkého odbytu, a rychle rostoucí cena benzínu ukazuje, že i když v současné době není tato záměna výhodná, může se takovou stát v blízké budoucnosti.

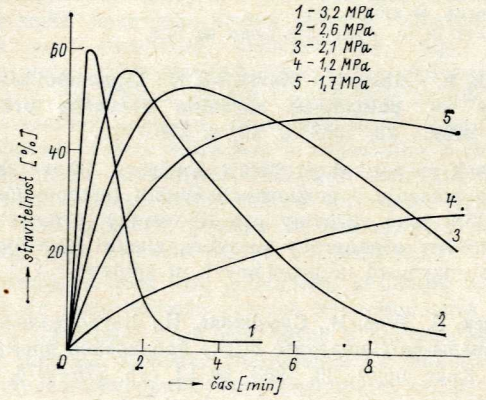
Z různých pokroků v technologii hydrolýzy lignocelulózových materiálů v posledních letech se z hlediska výroby ethanolu jeví jako dva nejdůležitější: *autohydrolytický* — extrakční proces pro tvrdé dřevo [3] a *enzymová hydrolýza celulózových materiálů* [4]. Autohydrolytickým — extrakčním procesem se dřevo rozdělí na tři hlavní složky: celulózu, hemicelulózy a lignin. Takto vytvořená celulóza je k dispozici pro hydrolýzu buď kyselinou, nebo celulolytickými enzymy, zatímco hemicelulózy a lignin jsou k dispozici pro výrobu chemikálií a energie. Autohydrolýzou, to je pařením za pečlivě ovládaných podmínek času a teploty, jsou hemicelulózy solubilizovány a převedeny na cukry, 2-furaldehyd, kyselinu octovou a další produkty, zatímco lignin je modifikován tak, že je schopen extrakce hydroxidem sodným,

popřípadě ethanolem za mírných podmínek při atmosférickém tlaku, takže nerozpustnou zůstává relativně čistá celulóza.

Pokrok učiněný v enzymové hydrolýze celulózových materiálů [5] je též zajímavý. Tato technologie zahrnuje pouze procesy při mírné teplotě v jednoduchém zařízení, což slibuje značně nižší investiční náklady než na tlakové zařízení spojené s konvenčními postupy kyselé hydrolýzy dřeva.

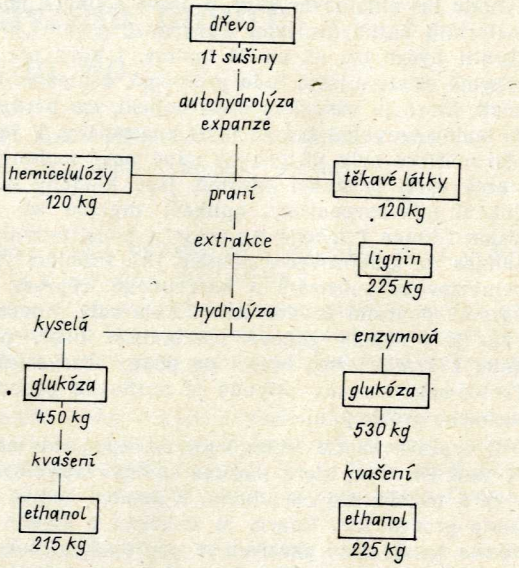
Celý postup je tedy možno rozčlenit na tyto pochody:
— předběžná úprava lignocelulózového materiálu,
— štěpení relativně čisté celulózy — kyselou, eventuálně enzymovou hydrolýzou,
— kvašení cukrů na ethanol, jeho rafinace a rektifikace.

Předběžná úprava

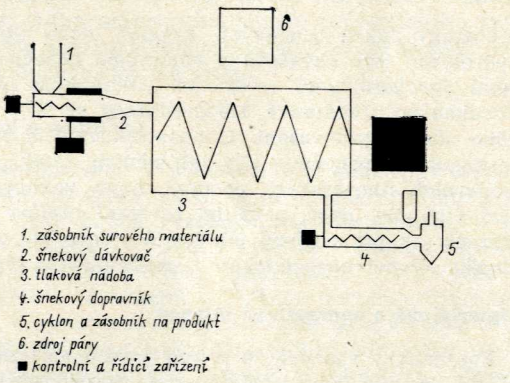


Obr. 1. Vliv tlaku a času na stravitelnost expanzního produktu

V zásadě lze užít jakýchkoliv lignocelulózových materiálů, přičemž u dřeva většina studií byla prováděna na základě listnatých dřevin a zejména osiky (*Populus tremuloides*), kde na sušinu lze očekávat zhruba 60 % zkvasitelných cukrů. To znamená teoretický výtěžek 290 kg bezvodého ethanolu na tunu osikových štěpek podle použitého systému hydrolýzy. Proces předúpravy lze rozdělit vlastně na dva pochody, kde v prvním působením teploty a tlaku se tvoří karboxylové kyseliny ve dřevě a ty štěpí přítomné hemicelulózy na pentózy. Druhým procesem je expanze z daného tlaku na atmosférický, při níž se odštěpuje lignin bez znehodnocení. Vliv tlaku a času na stravitelnost jednoho z pokusů je uveden na *obr. 1.* Vlastní postup záleží v principu v tom, že dřevo s vlhkostí kolem 50 % je zahřáto v uzavřené nádobě tlakové na tlak kolem 2 MPa a udržováno při této teplotě 2—3 minuty (kontinuální proces firmy STAKE TECHNOLOGY LTD OTTAWA KANADA) nebo se zahřeje na tlak 4,6 MPa a po 20 sekundách se uvolní (batch system IOTECH OTTAWA KANADA [3, 6]). Takto upravený materiál lze buď přímo použít pro výkrm hospodařských zvířat (stravitelnost — kontinuální postup asi 50 %, batch systém 66 %) nebo dále zpracovat. Extrakcí např. získáme reaktivní lignin, kterého lze použít např. pro výrobu lepidel, surovinu pro řadu organických syntéz nebo spálit, dále pak hemicelulózy, těkavé látky (kyselina octová, mravenčí, furaldehyd atd.) a zbývající relativně velmi čistou celulózu lze aplikovat pro hydrolýzu. Postup včetně hmotové bilance je uveden na *obr. 2* a schéma zařízení firmy STAKE na *obr. 3.*



Obr. 2. Schematický postup získávání ethanolu ze dřeva



Obr. 3. Schéma kontinuálního autohydrolýzního systému STAKE II

Kyselá hydrolýza

Tento postup je nejčastěji publikován s kyselinou sírovou v rozmezí 0,5—4 % na hmotnost celulózy při teplotách kolem 200 °C. Pokud je použita vícestupňová hydrolýza, jsou výtěžky kolem 80 % teoretických. Samozřejmě je nutno po každém stupni rozdělit nezreagovanou celulózu a vzniklé cukry, jinak dochází i k jejich odbourávání. Pochopitelně lze celý proces dále zdokonalovat kontinualizací, popřípadě tlakovou perkolací. Dobrých výsledků lze dosáhnout i použitím kyseliny chlorovodíkové, eventuálně fluorovodíkové [7, 8].

Enzymová hydrolýza

Pro enzymovou hydrolýzu je používán nejčastěji enzymový systém produkovaný některým z mutantů plísně *Trichoderma reesei.* Jde o systém enzymů zahrnující exo- a endo-glukanasy, které štěpí β-1,4-glukosidickou vazbu mezi jednotlivými celobiosovými jednotkami celulózy a dále pak β-glukosidasu, štěpící celobiózu na glukózu. Systém obsahuje i další enzymy; např. xylanasu. Celulasy působí na substrát při pH kolem 5 a teplotě 45—50 °C. Nevýhodou enzymů byla poměrně dlouhá doba působení. Tuto ne-

výhodu lze eliminovat např. u dřeva a jiných podobných materiálů autohydrolýzou a expanzí, potom je možno zkrátit hydrolýzu až na 24 hodiny. I když při aplikaci enzymů existuje ještě řada problémů, vzhledem k pozornosti, která je věnována dané oblasti, lze předpokládat, že budou ve velmi krátké době odstraněny. V laboratorním měřítku byly již získány např. nové mutanty s podstatně vyšší produkcí enzymů. Jsou hledány nové produkční mikroorganismy, aplikací mutace se podařilo získat i kmen *Trichoderma reesei* s konstitutivní tvorbou celulas na glukózových médiích [9]. Problém vhodného celulózového substrátu a katabolické represe syntézy enzymů doposud značně komplikuje celý proces. Studována je i otázka genové manipulace např. přenosem genu z *Trichoderma reesei* do buňky *Escherichia coli*. Problémem v tomto případě je neznalost genomu celulasového systému.

Z vypracovaných technologií lze upozornit na postup fy Gulf Oil USA, která používá spojení enzymové hydrolýzy a fermentace na ethanol v jednom stupni. Nazvala tento proces SSF. Enzym je získáván z kmene *Trichoderma reesei* a ke zkvašení je použito kvasinek *Saccharomyces cerevisiae*. Výhodou tohoto procesu je odstraňování produktu enzymové hydrolýzy a zvýšení produktivity je 100 % [4].

Kvašení

Roztoky cukrů získaných kyselou nebo enzymovou hydrolýzou jsou zkvašovány anaerobně běžnými kvasinkami *Saccharomyces cerevisiae*. Pokud byla prováděna extrakce po předúpravě, lze dosáhnout až 97% teoretického stupně prokvašení. U neextrahovaných materiálů se negativně projevuje vliv inhibičních látek. Aplikací moderních lihovarských postupů, např. vakuovou separací ethanolu, popř. použitím reverzní osmózy a ultrafiltrace jak při kvašení, tak i u destilace lze podstatně zlepšit bilanci energetickou i ekonomickou [10].

Materiálová a energetická bilance

Energeticky vychází, že pokud použijeme ligninu jako paliva, lze jím pokrýt celý proces včetně destilace. Celkově, pokud vycházíme z úvah platných v USA, počínajíc cenou suroviny, tj. dřeva, přes investiční a provozní a další náklady, vycházela cena v roce 1978 1 $ za galon, což je již velmi efektivní ve srovnání s cenou kvasného lihu z melasy. Zvětšením podniků vyrábějících ethanol z lignocelulózových materiálů, kalkulací růstu cen nafty atd. bylo předpokládáno většinou firem, že ethanol vyráběný touto cestou bude schopen konkurovat i ceně benzínu [3, 6, 10].

Závěr

Zpracování lignocelulózových materiálů, zejména po jednotlivých fázích, myslíme tím nejprve na vysokoenergetické krmivo, později po hydrolýze na surovinu pro kvasný průmysl (bílkoviny, aminokyseliny, ethanol) a v poslední fázi potom výroba ethanolu jako náhrady benzínu se jeví jako perspektivní. V současné době je to jedna z mála technologií, která využívá obnovující se zdroj surovin — biomasu a je schopna pracovat v případě enzymové hydrolýzy bez znečišťování životního prostředí. Naopak využitím biomasy, která odpadá v současné době při těžbě dřeva, lze snížit společenské škody, které tímto odpadem nebo jeho likvidací vznikají. Podle literárních pramenů potom výběrem geneticky vhodné dřeviny určené speciálně k tomuto postupu, pěstované za použití všech agrochemických postupů moderního zemědělství lze dosáhnout až čtyřnásobné efektivity oproti pěstování např. kukuřice [3].

Literatura

[1] LANGPAULOVÁ, J.: Racionalizace fermentačních procesů. Dílčí zpráva VÚBP, Praha, 1980
[2] WAYMAN, M.: Food from Wood Forest Commissin Bulletin **56**, Her Majesty's Stationary Office, London, 1976
[3] Firemní materiály STAKE TECHNOLOGY LTD OTTAWA, Canada
[4] EMERT, G. H., KATZEN, R.: Chemtech. 1980, s. 610
[5] FLICKINGER, M. C.: Biotechnol. Bioeng. **22**, 1980, s. 27
[6] Firemní materiály IOTECH LTD OTTAWA, Kanada
[7] ROBERTS, R. S. a kol.: Biotechnol. Bioeng. Symp. **10**, 1980, s. 125
[8] LIVANOVA, R. P., KRAEV, L. N., KOROTKOV, N. V., TKACHEVA, L. A.: Gidroliz. Lesokhim. Prom-st **2**, 1981, s. 15
[9] MISHRA, S., GOPALKRISHNAN, K. S., GHOSE, T. K.: Biotechnol. Bioeng. **24**, 1982, s. 251
[10] WAYMAN, M. a kol.: ACS Symp. **90**, 1979.

Špaček, B. - Uher, J. - Slavíková, N.: Lignocelulózové materiály — potenciální surovina kvasného průmyslu. Kvas. prům., **29**, 1983, č. 12, s. 276—278.

Článek se zabývá problémy současné lihovarské výroby a referuje o možnostech využití lignocelulózových materiálů jako suroviny pro lihovarský průmysl. Jsou diskutovány předúpravy suroviny, vlastní hydrolýza, zejména enzymová, a problémy s ní spojené.

Шпачек, Б., Угер, И., Славикова, Н.: Лигноцеллюлозные материалы-потенциальное сырье бродильной промышленности Квас. прум. **29**, 1983, № 12, стр. 276—278.

Статья занимается проблемами современного производства спирта и докладывает о возможностях применения лигноцеллюлозных материалов в качестве сырья для спиртовой промышленности. Обсуждается предварительная обработка сырья, собственный гидролиз, особенно энзимный. и проблемы с ним связанные.

Špaček, B. - Uher, J. - Slavíková, N.: Lignocellulosic Materials — Potential Raw-Material for Fermentation Industry. Kvas. prům. **29**, 1983, No. 12, p. 276—278.

The article is concerned with problems of the contemporary distillery with respect to the utilization of lignocellulosic materials as a raw-material for alcohol industry. The pretreatment of raw-material, hydrolysis proper (especially the enzym hydrolysis) and further problems are discussed.

Špaček, B. - Uher, J. - Slavíková, N.: Lignozellulose--Materiale — potentialer Rohstoff der Gärungsindustrie. Kvas. prům. **29**, 1983, Nr. 12, S. 276—278.

Der Artikel befaßt sich mit den Problemen der gegenwärtigen Technologie und Produktion der Spiritusfabrikation und referiert über die Möglichkeiten der Ausnützung von Lignozellulose-Materialen als Rohstoffen für die Spiritusfabrikation. Es werden die Probleme der Voraufbereitung der Ausgangsrohstoffe, der eigentlichen Hydrolyse, insb. der enzymatischen Hydrolyse samt den zusammenhängenden Problemen diskutiert.