

CHEMICZNA HYDROLIZA BIOMASY – INNOWACYJNE TECHNOLOGIE DLA PROCESU FERMENTACJI METANOWEJ

Artykuł powstał w ramach projektu „Bioenergia dla Regionu – Zintegrowany Program Rozwoju Doktorantów”, finansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego, przy dużym wsparciu prof. S. Ledakowicza, dziekana Wydziału Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej.

1. Wprowadzenie

Przełom XX i XXI wieku może być nazywany latami poszukiwań odnawialnych źródeł energii. Od lat na świecie wzrasta bowiem konsumpcja paliw kopalnych: węgla brunatnego i kamiennego. Szacowana przez naukowców dostępność tych źródeł nie tylko sprzyja, ale wręcz skłania naukę do poszukiwań źródeł alternatywnych. Innowacyjne metody pozyskiwania energii z biomasy i odpadów rolno-spożywczych stanowią ciekawą, perspektywistyczną i wciąż nie wykorzystaną w zasięgu krajowym szansę do zminimalizowania ilości odpadów biodegradowalnych, jak i pozyskiwania energii czystej, ekologicznej i – przede wszystkim – odnawialnej. Biomasa i jej wykorzystywanie dla celów energetycznych stwarza możliwość spełnienia unijnych dyrektyw, jak również ograniczania emisji wtórnych zanieczyszczeń, jakim niewątpliwie jest dwutlenek węgla.

W praktyce lignocelulozową biomasę wykorzystuje się w celach pozyskiwania biogazu lub bioetanolu w technologiach fermentacyjnych. Ze względu na swoją budowę wymaga ona jednak wstępnego przetworzenia; struktury budulcowe biomasy powinny zostać zdegradowane na tyle, by wydajność procesów anaerobowych była jak największa, przy jednoczesnej redukcji kosztów procesowych [9]. Jest to najdroższy etap całego procesu fermentacji i wpływa na ekonomię wszystkich kolejnych etapów, redukując koszty hydrolizy enzymatycznej i zużycia energii na potrzeby procesu. Skraca też znacznie czas całego procesu.

Obecnie istnieje wiele źródeł literaturowych wskazujących na różną wydajność procesów hydrolizy chemicznej. Jej głównym celem jest degradacja trzech podstawowych komponentów, z których zbudowana jest biomasa: hemicelulozy, celulozy i ligniny. Produkty końcowe tego etapu przetwarzania, takie jak lotne kwasy tłuszczowe, monosacharydy i prostsze związki węgla organicznego, są chętnie metabolizowane przez mikroorganizmy biorące udział w fermentacji metanowej, zwiększając jej wydajność. Chemicznie usuwane lignina i hemiceluloza stwarzają dodatkową szansę dla enzymów, mających lepszy dostęp do celulozy [7,8]. Tym samym do hydrolizatu uwalniane są znaczne ilości glukozy – produktu najbardziej pożądanego dla procesu i decydującego o składzie powstającego biogazu. Pomimo wciąż pojawiających się nowych, perspektywistycznych metod chemicznej hydrolizy wciąż nie wiadomo, jak budowa chemiczna poszczególnych rodzajów biomasy wpływa na wydajność każdej z nich [4]. Nie ma też metody uniwersalnej. Stąd też konieczne jest eksperymentalne wyznaczenie wydajności każdej z takich metod oraz przegląd już stosowanych technologii. Poniższy artykuł przybliży kilka z nich, najczęściej wymienianych w skali globalnej.

2. Metody chemicznej hydrolizy

2.1 Hydroliza kwasowa

Jedną z najbardziej powszechnych metod chemicznej obróbki biomasy jest hydroliza kwasowa. Do tego celu najczęściej stosowany jest kwas siarkowy, rzadziej kwas solny, w stężeniach od 0.5% do nawet 10% v/v. Proces hydrolizy prowadzony jest zazwyczaj w podwyższonej temperaturze (140-190°C) i przy podwyższonym ciśnieniu. Czas reakcji waha się od kilku do kilkudziesięciu minut [4,9,10]. Celem hydrolizy kwasowej jest zwiększenie podatności biomasy na fermentację poprzez rozpuszczenie hemicelulozy tworzącej biomasę. W procesie tym tylko nieznaczna część ligniny ulega degradacji, a następnie wytrąceniu [9]. Naruszone struktury budulcowe umożliwiają wydajniejsze działanie enzymów celulitycznych i gwarantują wysokie stężenia cukrów prostych uwalnianych do hydrolizatu. Podstawową reakcją zachodzącą podczas procesu kwasowej obróbki biomasy jest degradacja hemicelulozy. Rozpuszczone oligomery przekształcane są w prostsze formy: lotne kwasy tłuszczowe, cukry proste (głównie ksylozę), ale także inhibitory: furfural i hydroksymetylofurfural [4]. Stężenia tych produktów silnie zależą od temperatury i stężenia zastosowanego kwasu, przy czym rozpuszczanie hemicelulozy i wytrącanie ligniny jest bardziej wyraźne przy kwasach silnie stężonych [1,2,4,6]. Niewątpliwą zaletą tej metody hydrolizy jest niemal całkowite rozpuszczenie hemicelulozy (do 90%). Niestety kwasowa obróbka wymaga zastosowania drogich, kwasoodpornych materiałów konstrukcyjnych, wysokich ciśnień, neutralizacji i kondycjonowania hydrolizatów przed etapami biologicznymi. Ponadto rozkład pozostałej celulozy przez enzymy jest dość powolny, a dodatkowo enzymy wiązane są bezproduktywnie przez ligninę [9].

W technologiach fermentacji metanowej ten typ chemicznej obróbki biomasy jest mimo wszystko dość atrakcyjny. Mikroorganizmy metanogenne – po dłuższym okresie adaptacji – tolerują obecność takich inhibitorów jak furfural lub rozpuszczone pochodne fenoli. Przy zastosowaniu kwasów takich jak siarkowy czy azotowy poziom metanu w powstałym biogazie może się obniżyć. Dzieje się tak z uwagi na fakt redukcji siarczanów i azotanów do siarkowodoru i azotu, odpowiednio [4].

2.2 Hydroliza zasadowa

Drugą metodą chemicznej hydrolizy biomasy najczęściej stosowaną w technologiach fermentacyjnych jest obróbka zasadowa. Zalecanymi alkalicznymi są wodorotlenek sodu, potasu oraz wapnia, a także amoniak, w stężeniach – podobnie jak w przypadku hydrolizy kwasowej – od 0.5 do 5 % m/v. W zależności od ilości stosowanych reagentów proces hydrolizy zasadowej trwa od kilkunastu minut dla dużych stężeń, do nawet kilku dni dla stężeń bardzo niskich. Podobnie temperatura degradacji przekracza 100 – 150°C, ale proces może być również prowadzony w temperaturze otoczenia [5]. Celem hydrolizy alkalicznej jest zwiększenie podatności biomasy na fermentację głównie poprzez degradację struktur ligniny. W znacznej części rozkładowi ulega również hemiceluloza. W porównaniu do hydrolizy kwasowej stosowanie alkaliów powoduje mniejsze straty cukrów, a większość powstałych w procesie soli można odzyskać i zregenerować [5]. Delignifikacja zwiększa wydajność hydrolizy enzymatycznej poprzez stwarzanie dostępu do pozostałych struktur budulcowych: hemi- i celulozy.

Podczas zasadowej hydrolizy zachodzą głównie reakcje solwatacji i zmydlania, prowadzące do puchnięcia biomasy, co zwiększa jej dostępność dla enzymów i mikroorganizmów [4,8]. Przy dużych stężeniach reagentów alkalicznych ma miejsce rozpuszczanie, odrywanie grup końcowych oraz hydroliza i rozkład uwolnionych polisacharydów, głównie ksylianów. Pojedyncze formy

hemicelulozy łatwiej podlegają degradacji, aniżeli lotne kwasy tłuszczowe czy furfural [4]. W konsekwencji może to prowadzić do strat substratu dla dalszych procesów fermentacyjnych. Hydroliza zasadowa prowadzi do rozpuszczania i kondensacji ligniny. Znaczna delignifikacja zaś wprowadza do hydrolizatów duże stężenia związków fenolowych, mogących inhibować proces anaerobowego rozkładu biomasy. Modyfikacjom podlega również krystaliczność celulozy, prowadząc do spęczenia jej struktur. Zmienione formy celulozy są bardziej stabilne aniżeli jej formy pierwotne [4].

Zaletami alkalicznej obróbki biomasy są znaczna degradacja hemicelulozy oraz duża wydajność delignifikacji. Stosowane w późniejszych etapach enzymy nie są bezproduktywnie wiązane przez ligninę. Ponadto łagodniejsze warunki prowadzenia procesu i mniej agresywne reagenty obniżają koszty eksploatacyjne i inwestycyjne technologii [7]. Plusem jest również możliwość odzysku chemikaliów z hydrolizatów [7]. Pomimo uwalniania znacznych ilości związków fenolowych pełniących rolę inhibitorów, metody zasadowej obróbki biomasy są chętnie zalecane w technologiach fermentacyjnych. Jak wspomniano wcześniej – mikroorganizmy metanogenne są zdolne do adaptacji do trudnych warunków i obecności toksykantów, a znaczna wydajność degradacji alkalicznej skutkować może nawet niemal 100% wzrostem produkcji metanu [4].

2.3 Metoda Liquid Hot Water (LHW)

Metoda Liquid Hot Water nazywana jest czasem autohydrolizą. Podczas takiej obróbki biomasa lignocelulozowa jest ogrzewana wodą o temperaturze powyżej 100°C w warunkach podwyższonego ciśnienia [10]. W temperaturach wyższych od 160°C następuje rozpuszczanie głównie hemicelulozy, a częściowo także ligniny. Zhydrolizowana część hemicelulozy przechodzi w formy kwasów katalizujących dalszą jej degradację [4]. Celem metody LHW jest usunięcie jak największej ilości hemicelulozy i zwiększenie tym samym dostępności celulozy dla enzymów. Dodatkowo rozpuszczeniu ulega znaczna część ligniny, powodując uwalnianie do hydrolizatów inhibitujących związków fenolowych. Związki te są często bardzo reaktywne i wytrącają się na biomasie, dlatego też unika się zbyt drastycznych i ostrych warunków prowadzenia procesu (zbyt wysokiej temperatury), gdy uwalniane są również rozpuszczalne pochodne hemicelulozy, np. furfural [4]. Dodatkowo zapobiegawczo utrzymuje się stały przedział pH środowiska reakcyjnego: od 4 do 7, w którym nie zachodzi autokatalityczne formowanie inhibitorów fermentacji [3,4]

Czas przebywania dla tej metody wynosi od kilku do kilkunastu minut, a temperatury procesu mieszczą się najczęściej w granicach 200-230°C. Podczas LHW rozpuszczeniu ulega około 40-60% biomasy, w tym niemal cała hemiceluloza, 30-60% ligniny i do 20% celulozy. Stosowane są trzy warianty przepływu wody w reaktorze: współprąd, przeciwprąd oraz przepływ ciągły przez unieruchomioną biomasę [3]. Głównymi zaletami tej techniki degradacji są niższe koszty inwestycyjne, niski poziom degradacji ksylozy i – co się z tym wiąże – niższe stężenia inhibitorów w hydrolizatach. Duża ilość wody na wlocie do reaktora obniża stężenia rozpuszczalnych pochodnych hemicelulozy i ligniny, pomimo ich znacznych ilości. Zapobiega to wytrącaniu się ligniny na biomasie [4]. Duże stężenia cukrów prostych w otrzymywanych hydrolizatach oraz nawet pięciokrotny wzrost efektywności hydrolizy enzymatycznej czynią tę metodę niezwykle atrakcyjną dla procesów fermentacji metanowej. Jedną z takich instalacji zaproponowała w Danii firma Inbicon Biomass Refinery [10].

2.4 Ozonowanie

Obróbka biomasy za pomocą ozonu jest stosunkowo nową technologią i jedną z najkosztowniejszych. Materiał lignocelulozowy poddany działaniu ozonu ulega głównie delignifikacji, co z kolei prowadzi do wzrostu jego podatności na fermentację. W przeciwieństwie do innych metod ozonowanie nie powoduje uwalniania toksycznych związków [5,8]. Hydroliza za pomocą ozonu prowadzi do degradacji zarówno ligniny jak i – w mniejszym stopniu – hemicelulozy. Struktury celulozy pozostają po procesie nie naruszone [5]. Wzrasta natomiast jej dostępność dla enzymów, co jest podstawowym celem przetwarzania. Enzymatyczna hydroliza jest pięciokrotnie bardziej wydajna po procesie ozonowania biomasy [5,8]. Ozonoliza prowadzona jest w warunkach temperatury i ciśnienia otoczenia [8]. Większość badań prowadzona jest w uwodnionym, stałym złożu. Dawki ozonu są niestety duże, co generuje koszty eksploatacyjne. W hydrolizatach otrzymywanych po procesie występuje znaczna ilość lotnych kwasów organicznych, w tym propionowego, glikolowego, bursztynowego oraz malonowego [5].

Wśród głównych zalet tej metody chemicznej obróbki należy wymienić łatwość rozkładu ozonu, a więc minimalizację zanieczyszczenia środowiska [5]. Ponadto znaczny poziom delignifikacji, brak toksycznych pochodnych degradowanych struktur oraz łagodne warunki procesowe wskazują na duży potencjał ozonowania jako techniki wstępnej obróbki biomasy dla potrzeb technologii fermentacyjnych. Wadą są wysokie koszty generowania ozonu [8], stąd też metoda ta wciąż nie jest powszechnie stosowana w mniejszej skali. Może jednak znaleźć zastosowanie w dużych, przemysłowych biogazowniach

2.5 Utlenianie

Metoda ta polega na dodawaniu utleniacza (nadtlenek wodoru, kwas nadoctowy) do biomasy zawieszanej w wodzie [4,5]. Najczęściej utleniacz taki działa nieselektywnie, co powoduje duże straty cukrów prostych dla dalszych etapów procesu fermentacji. Dawki utleniaczy bywają różne – do kilku % v/v. Czas reakcji mieści się w granicach od kilku godzin do kilku dób [4]. Celem tej metody przetwarzania jest usunięcie zarówno ligniny jak i hemicelulozy z biomasy, co zwiększa jej podatność na rozkład enzymatyczny. Podczas utleniania zachodzą przeróżne reakcje, jak elektrofilowa reakcja podstawienia, przesunięcie łańcucha pobocznego, rozszczepienie alkilo – arylowych wiązań czy też utleniające rozszczepienie pierścieni aromatycznych. Nieselektywne działanie utleniaczy zwiększa ryzyko powstawania inhibitorów procesu i uwalniania rozpuszczalnych związków aromatycznych. Najczęściej proponowanym wariantem tej metody jest zastosowanie nadtlenku wodoru (H_2O_2) w warunkach alkalicznych (NaOH). Optymalne pH środowiska dla takiego procesu wynosi 11.5. Optymalny stosunek masowy H_2O_2 do biomasy powinien wynosić około 1:4. Delignifikacja zachodzi głównie przy udziale tworzących się jonów $HO\cdot$, będących produktami degradacji nadtlenku wodoru. Proces taki zapewnia delignifikację na poziomie około 50% [4]. Podczas procesu uwalniane są różne produkty degradacji, spośród których wymienić należy alifatyczne aldehydy i kwasy organiczne, które mogą inhibitować dalszy proces [3].

2.6 Inne metody

Wśród najczęściej wymienianych, pozostałych metod chemicznej hydrolizy biomasy prym wiodą: mokre utlenianie, tzw. Steam Explosion (SE), Ammonia Fiber Explosion (AFEX), CO_2 Explosion czy też Organosolv Processes, dla których nazw brak polskiego odpowiednika [3,5,7]. Coraz większym zainteresowaniem cieszą się też technologie Zaawansowanego Utleniania (AOP's),

łączące działanie ozonu, odczynnika Fentona, nadtlenku wodoru i promieniowania UV. Każda z nich ma swoje wady i zalety. Każda z nich w mniejszym lub większym stopniu prowadzi do delignifikacji biomateriału, bądź też do degradacji hemicelulozy. Wszystkie mają jeden podstawowy cel: usprawnić i obniżyć koszty biologicznego przetwarzania. W zależności od zastosowanego do badań biosurowca – każda z nich jest perspektywistyczna i innowacyjna.

3. Podsumowanie

Wciąż nie istnieje uniwersalna metoda chemicznego przetwarzania biomasy dla potrzeb przemysłu biogazowego. Prowadzone od wielu lat badania dowodzą, iż dobór metody silnie zależy od możliwości inwestycyjnych, jak i stosowanego w procesie fermentacji surowca. Niemniej jednak istotne jest zapoznanie się z potencjałem, jaki wnosi każda z tych metod. Obecnie najpowszechniejsze: hydroliza kwasowa i zasadowa, mogą zostać wyparte przez zupełnie nowe. W regionie łódzkim w dalszym ciągu nie istnieje żadna lokalna biogazownia. Może na etapie projektowania warto by było zastanowić się nad wykorzystaniem wstępnej hydrolizy chemicznej biomasy i uwzględnić ją w kosztorysie? Decyzję pozostawiamy potencjalnym inwestorom. Możliwości jest bardzo dużo. Szansa, by obniżyć koszty eksploatacyjne biogazowi również istnieje. Badania rynku powinny przybliżyć odpowiedź na pytanie: co wybrać, jak zaplanować inwestycję? Mamy nadzieję, że ten krótki przegląd pomoże podjąć właściwą decyzję.

Literatura

- [1] Aguilar, R., Ramírez, J.A., Garrote, G., Vázquez, M., 2002. Kinetic study of acid hydrolysis of sugar cane bagasse. *J. Food. Eng.* 55, 309-318.
- [2] Conettieri, E.V., Rocha, G.J.M., Carvalho Jr, J.A., Silva, J.B.A., 2007. Evaluation of the Kinetics of Xylose Formation from Dilute Sulfuric Acid Hydrolysis of Forest Residues of *Eucalyptus grandis*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 1938-1944.
- [3] Da Costa Sousa, L., Chundawat, S.P.S., Balan, V., Dale, B.E., 2009. 'Cradle-to-grave' assessment of existing lignocellulose pretreatment technologies. *Curr. Opin. Biotechnol.* 20, 339-347.
- [4] Hendriks, A.T.W.M., Zeeman, G., 2009. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 100, 10-18.
- [5] Kumar, P., Barrett, D.M., Delwiche, M.J., Stroeve, P., 2009. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 3713-3729.
- [6] Michalska, K., Miazek, K., Krzystek, L., Ledakowicz, S., 2010. Hydroliza materiału roślinnego z gatunku *Miscanthus giganteus* pod wpływem termochemicznej obróbki. *Inz. Ap. Chem.* 4, 50-51.
- [7] Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M., Ladisch, M., 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 96, 673-686.
- [8] Sun, Y., Cheng, J., 2002. Hydrolysis of lignocellulosic material for ethanol production: a review. *Bioresour. Technol.* 83, 1-11.
- [9] Wyman, C.E., Dale, B.E., Elander, R.T., Holtzapple, M., Ladisch, M.R., Lee, Y.Y., 2005. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. *Bioresour. Technol.* 96, 1959-1966.
- [10] Zhang, B., Shahbazi, A., 2011. Recent Developments in Pretreatment Technologies for Production of Lignocellulosic Biofuels. *J. Pet. Environ. Biotechnol.* 2(2), 1-8.