

# Využitie hydrolyzátov lignocelulózových materiálov pre fermentačnú výrobu

Ing. JULO FORSTHOFFER, technický riaditeľ LIKO — generálne riaditeľstvo, Bratislava

663.14.031.32  
661.728.004.8 663.52.031.2/4

Do redakcie došlo 20. července 1975

Príspevok si kladie za cieľ oboznámiť záujemcov z výskumu a priemyslu s novou, v ČSSR netradičnou, surovinou pre fermentačný priemysel — hydrolyzátom z lignocelulózových materiálov.

Hydrolyzátom nazývame roztok cukrov, ktorý vzniká pôsobením hydrolyzačných činidiel na celulózu a hemi-celulózy, prítomné v základnej surovine. V procese štiepenia dochádza k deštrukcii celulóznej makromolekuly až na monomér — glukózu. Súčasne prechádzajú do roztoku aj iné látky podľa druhu suroviny a podľa toho, aký proces hydrolýzy bol použitý.

Hydrolýza lignocelulózových materiálov, ako proces scukornovania stojí a padá v praxi so zabezpečením dostatočného množstva lacnej suroviny. Tento problém je ale riešiteľný najmä vo vzťahu k nedostatku potravín a bielkovín a za súčasnej situácie možno s istotou potvrdiť, že hydrolýza je procesom budúcnosti a že jej intenzívny technický rozvoj bude stále napredovať.

Je do určitej miery paradoxné považovať hydrolyzát za novú surovinu. Prvé pokusy o scukornenie celulózy boli vykonané v roku 1819 koncentrovanou kyselinou sírovou za studena. V roku 1880 už bolo zhydrolyzované drevo plynným chlorovodíkom. Začiatok 20. storočia bol v znamení rozpracovávaní hydrolýzy odpadného dreva a pilín do priemyslového merítka. Tu sa ukázalo, že reakcia, tak ľahko uskutočniteľná v skúmavke a v laboratóriu, je ťažko aplikovateľná do veľkopriemyslu, najmä z dôvodov konštrukčných materiálov a čistenia roztoku cukrov od prímiesí.

Prvá svetová vojna a nedostatok potravín vyforsi-ovali produkciu cukru z dreva. Technológia z roku 1916 známa ako proces „Rheinau“ pracovala so 40 % kyselinou soľnou pri normálnej teplote, pričom sa získalo až 27 gramov cukru v 100 ml roztoku.

Po vojne síce tlak nedostatku pominul, ale aj tak bolo v roku 1933 vybudované pre tento spôsob zariadenie o kapacite cukru 400 t/mesiac a v roku 1938 v Regensburgu zariadenie o kapacite cukru 1600 t/mesiac. Roztoky slúžili pre výrobu jedlého droždia a výroba bežala až do konca druhej svetovej vojny.

Paralelne boli vyvinuté procesy hydrolyzujúce kyselinou siričitou a sírovou, pracujúce za tlaku a vyšších teplôt, z ktorých najznámejšia je „Schoellerová tlaková perkolácia“. Táto bola realizovaná aj vo Francúzsku, Fínsku a v USA pod názvom „proces Madison“ a „proces TVA“. Pre ilustráciu a porovnanie procesov možno uviesť tieto dáta, vzťahované na 100 kg suchého dreva:

	Rheinau	Schoeller
Hydrolyzačné činidlo	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Lignín [kg]	33	30
Celkové cukry [kg]	66	43,3
Cukry kvasinkami asimilovateľné [kg]	56	35,2
Cukry kvasinkami neasimilovateľné [kg]	10	8,1
Produkt etanolu [l a.a.]	35	22
Výťažnosť alkoholu [%]	80	60

Veľký rozmach zaznamenala výroba hydrolyzátu v období 2. svetovej vojny v USA a v Canade, ale po vojne nastala v západnom svete opäť stagnácia. Cieľavedomý rozvoj hydrolýzneho priemyslu zostal iba v ZSSR. Tu je dnes hydrolýza lignocelulózových materiálov osobitným priemyslovým odvetvím, ktoré je dôležité z hľadiska využitia odpadov a získania cenných produktov: krmného droždia, liehu, furfuralu a iných.

Základnou surovinou pre výrobu hydrolyzátu v našich podmienkach sú drevné odpady, piliny, slama a kukuričné kôrovie. Ich zloženie sa pohybuje v rozmedzí:

obsah celulózy	okolo 40—45 %
obsah hemicelulózy	
— hexozanových	5—20 %
— pentozanových	5—25 %
obsah lignínu	20—30 %
obsah vedľajších látok	5—10 %

Celulóza je z hľadiska hydrolýzy látka ťažko odbúrateľná, zatiaľ čo hemicelulózy sú ľahko štiepiteľné. Lignín tvoria polycyklické látky, ktorých presná chemická štruktúra ešte nie je dostatočne známa.

Medzi vedľajšie látky zahrňujeme živice, triesloviny, farbivá, dusíkaté látky, tuky, vosky, popoloviny, zväčša rozpustné v hydrolyzáte.

Z toho vyplýva, že surový hydrolyzát je zložitým roztokom najrozličnejších látok, a preto aj prax nepoužíva pojem „obsah cukrov“ v hydrolyzáte, ale operuje pojmom „obsah redukujúcich látok“.

O použiteľnosti hydrolyzátu pre fermentácie niet v podstate pochybností. Otvorené zostávajú otázky čistoty alebo uniformity či reprodukovateľnosti produktov kvasenia, ktoré závisia na stupni čistoty hydrolyzátu. Tento súčasne podmieňuje aj to, aké mikroorganizmy

môžu byť pre fermentáciu používané, resp. do akej miery musia byť pre dané médium adaptované.

Z tohoto aspektu je dôležité povšimnúť si závislosť čistoty hydrolyzátu na použitom hydrolyzačnom činidle a technologickom procese hydrolyzy, biologickej hodnoty hydrolyzátu na spôsobe a stupni jeho predchádzajúceho čistenia. Viacročným sledovaním bolo dokázané, že vysoké teploty pri hydrolyze znamenajú zvýšený obsah biologicky škodlivých prímiesí a hydrolyza kyselinou soľnou je šetrnejšia než kyselinou sírovou. Z chemických hydrolyzačných činidiel dáva najlepšie výsledky plynň chlorovodík pri teplotách okolo 20 °C. Najšetrnejšou je hydrolyza enzymatická, ale má zatiaľ nevýhodu v dlhej reakčnej dobe.

Pokiaľ ide o čistotu roztokov, treba sa zamerať na odstránenie furfuralu a jeho derivátov prípadne na odstránenie prchavých kyselín. Nutné je odstránenie humínových látok, koloidov a farbív.

Prchavé komponenty sa najlepšie oddeľujú vydestilovaním pri vákuovom chladení hydrolyzátu. Na dokonale odstránenie furfuralu závisí výťažnosť biomasy a liehu. Zároveň sa zlepšuje pomer medzi obsahom redukujúcich cukrov a redukujúcich necukrov, odhliadnúc od zvýšenia obsahu redukujúcich látok v dôsledku čiastočného zahustenia roztoku odparením vody. V priemerne dobrom hydrolyzáte po vákuovom ochladení a po neutralizácii bez čerania by obsah nežiadúcich zložiek nemal presiahnuť tento limit:

redukujúce necukry	0,18 — 0,20 %
furfural	0,030 — 0,035 %
živé látky extrahovateľné	1,75 — 2,25 %
dextríny	0,18 — 0,20 %
organické kyseliny ako kys. octová	0,40 — 0,45 %
prchavé kyseliny ako kys. octová	0,22 — 0,25 %
pentózy	0,50 — 0,70 %

Pre odstraňovanie koloidov a humínov sa osvedčila klarifikácia volumnóznymi flokulantami alebo organickými polyelektrolytmi. Odstránenie balastných látok zvyšuje hodnotu roztoku veľmi podstatne, najmä pre výrobu kŕmneho alebo jedlého droždia. Ak v nečistenom roztoku bola dosiahnutá utilizácia asimilovateľných látok 93,5 %, výťažnosť 37,4 % na redukujúce látky a farba droždia tmavošedá, po vyčerení bola utilizácia 95 %, výťažnosť 45,8 % na redukujúce látky a farba droždia svetlošedá.

Výsledky poukazujú na to, že koloidy a humíny blokujú buncné steny a fyzikálno-chemicky zabraňujú intenzívnejšiemu metabolizmu.

Z uvedených poznatkov o vlastnostiach hydrolyzátoť odrážame sa späť k vlastnému procesu hydrolyzy ako faktoru, ktorý najviac ovplyvňuje výťažnosť, čistotu a hodnotu získaných cukorných roztokov.

Dnešná technika, strojno-technologické zariadenia a procesy v kombinácii s najodolnejšími konštrukčnými materiálmi umožňujú používať aj hydrolyzu pomocou chlorovodíka. Ďalšou výhodou je, že proces možno rozdeliť na niekoľko stupňov, čo uľahčuje oddeľovanie vedľajších spodín a dáva možnosť zúžitkovať aj suroviny bohaté na pentozanové hemicelulózy, najmä slamu.

So zvyšujúcimi sa výnosmi obilnín vzrastá aj produkcia slamy, najmä z ozimín a jej scukornenie po prepočítaní na uvoľnené škrobové či cukorné jednotky fakticky zvyšuje poľnohospodársky výnos. V takejto kombinácii s prihliadnutím na vysokú mechanizáciu obilnárskych prác javí sa produkcia obilnín výnosnejšou než produkcia okopanín, najmä cukrovky.

Ak použijeme na scukornenie slamy, alebo kukuričného kôrovia dvojstupňovú hydrolyzu, deštruuje prvý stupeň pentozanové hemicelulózy. Usmernením prehydrolyzy môžeme produkovať furfural alebo xylózu. Oba výrobky sú veľmi hľadané. Ak nie je záujem izolovať xylózu, použije sa táto časť hydrolyzátoť pre výrobu kŕmnych bielkovín pomocou mikroorganizmov schopných xylózu utilizovať.

V druhom stupni sa hydrolyzuje nezreagovaný zbytok a podľa účinnosti vznikajú z celulózy dextríny až glukóza. Pre zvýšenie výťažnosti je potrebné usmerniť reakciu tak, aby bolo čo najmenej dextrínov, prípadne tieto dodatočne zcukorniť kvantitatívne pomocou enzýmov. Týmto tretím stupňom hydrolyzy možno zvýšiť výťažnosť na glukózu až o 10 %.

Všetky takéto technologické zásahy majú dopad na kvalitu hydrolyzátoť, ktorá sa zvyšuje natoľko, že z neho možno po nakoncentrovaní produkovať aj glukózu v kvalite vhodnej pre potravinárske účely.

Je nemožné dať v tomto príspevku konečnú schému výroby hydrolyzátoť pomocou technológie viacstupňovej hydrolyzy a uviesť kvalitatívne parametre takto pripraveného média. Vyplýva to z veľkého počtu variant. Vysoký stupeň purifikácie aj nakoncentrovávania hydrolyzátoť možno dosiahnuť vhodným aplikovaním membránových procesov, čím dostávajú pracovníci fermentačného priemyslu do rúk naozaj cennú surovinu a bude závisieť na nich ako výhodne ju dokážu exploatovať.

Hydrolyzátoť — je univerzálnou surovinou vhodnou pre výrobu liehu, jedlého a kŕmneho droždia, kyseliny mliečnej, glutaminovej, lyzínu, ale aj pre výrobu kyseliny citrónovej, a preto vyslovujem presvedčenie, že prívlstok netradičná surovina bude aj v ČSSR vo veľmi krátkom čase prekonaný.

**Forsthoťfer, J.: Využitie hydrolyzátoť lignocelulózových materiálov pre fermentačnú výrobu.** Kvas. prům. 22, 1976, č. 1, s. 16—17.

Diskuse metod na přípravu hydrolyzátoť z lignocelulózových materiálov jako netradičního materiálu pro fermentační průmysl.

**Форстхоффер, Ю.: Использование гидролизатов древесинноцеллюлозных материалов на заводах бродильной промышленности.** Квас. прум., 22, 1976, № 1, стр. 16—17.

В статье приведены методы применяемые для приготовления гидролизатов из древесинно-целлюлозных материалов. Полученные гидролизаты могут использоваться на заводах бродильной промышленности в качестве не традиционного сырья.

**Forsthoťfer, J.: Utilization of Hydrolysates of Lignocellulose Materials in Fermentation Industry.** Kvas. prům. 22, 1976, No. 1, pp. 16—17.

The article deals with a number of various methods which can be used to prepare hydrolysates from lignocellulose materials and then utilize them as unconventional raw material in fermentation industry.

**Forsthoťfer, J.: Ausnützung der Hydrolysate der Lignocellulose-Materialien für die Gärungsindustrie.** Kvas. prům. 22, 1976, No. 1, S. 16—17.

In dem Artikel werden die Methoden zur Aufbereitung der Hydrolysate aus Lignocellulose-Materialien als nicht-traditionelle Rohstoffe für die Gärungsindustrie diskutiert.