

Биомасса высокой чистоты



Тибольт Лесафр, директор отдела биотехнологического рынка компании Novasep
Николя-Жульен Ильбольд, директор отдела сбыта по биомолекулярным технологиям Novasep
Куликова Ирина, менеджер по технической поддержке и продажам РФ и СНГ Novasep

С и C_6 сахара являются основой для получения ряда химических соединений из биомассы. Проходят ли они очистку после обработки лигноцеллюлозного сырья или после последующего превращения в химические соединения, неизменным требованием остается наличие оптимизированного процесса очистки, который был бы эффективным и рациональным. Только с помощью методик современных процессов очистки в сочетании с тщательно подобранными методами технологической обработки можно с оптимальными затратами трансформировать это крайне изменчивое и разнообразное сырье в стандартный чистый продукт.

Сегодня имеются разные технологии очистки, которые могут оказаться наиболее важным звеном современного производства продуктов из биомассы, необходимым для устранения самых разнообразных примесей.

Главная задача

Передовые методики метаболической инженерии позволили добиться значительного прогресса в разработке технологий преобразования биомассы растительного происхождения. Традиционно используемая на нужды домашних животных и человека растительная биомасса теперь может превращаться в широкий спектр химикатов на промышленной основе,

с выработкой несколько тонн продукции в год. Например, значительно продвинулись технологии производства пропандиола, янтарной кислоты и подобных соединений из биомассы, что позволяет рассматривать их как альтернативу соединениям нефтяного происхождения.

Претендуя на замену стандартных химикатов в сложившейся производственно-сбытовой цепи химической отрасли, вещества на основе биомассы должны отвечать тем же требованиям, которые предъявляются к нефтехимическим продуктам. Поэтому чистота является важным параметром, требующим пристального внимания производителей химических веществ из биомассы.

Растительное вещество состоит из трех основных компонентов: целлюлоза, гомополимер глюкозы; гемицеллюлоза, гетерополимер пентозы арабинозы и ксилозы, таких гексоз, как глюкоза, галактоза и манноза, а также сахарных кислот; лигнина, гетерополимера, состоящего из трех мономеров гидроксидинамильного спирта, которые отличаются по степени метоксилирования.

Соотношение этих трех фракций, а также структура их молекул значительно отличаются и зависят от растения, сезонных циклов, среды произрастания и других факторов. Перед производителями химической продукции из биомассы стоит задача стандартизации чистых химикатов при использовании столь разнообразного сложного сырья, при одновременном контроле затрат. Поэтому любой процесс очистки должен учитывать потенциальные изменения состава сырья, сохраняя как залог успеха эксплуатационную надежность и рентабельность.

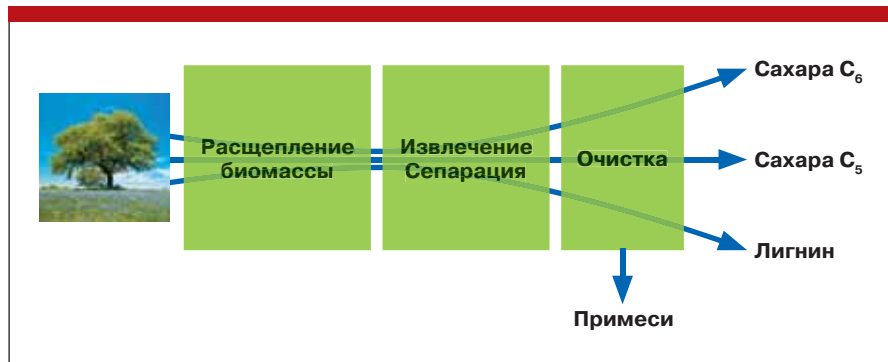
Из биомассы в биохимикаты

Первый этап переработки биомассы — предварительная обработка или крекинг. Крекинг разрушает кристаллическую структуру целлюлозы и гемицеллюлозы, так как деструктурирует лигнин. Это требуется для эффективного воздействия на биомассу ферментных препаратов в ходе второй стадии обработки. После расщепления ферменты легко получают доступ к молекуле полимеров целлюлозы и гемицеллюлозы для их гидролиза. В результате образуются три новых фракции: сахара C_6 , сахара C_5 и лигнин. Полученные компоненты образуют, так называемые промежуточные вещества.

Отдельные компоненты еще не пригодны для использования, поскольку содержат большое количество примесей. В сахарах C_6 и C_5 могут в разном количестве содержаться фурфурол, гидроксиметилфурфурол и органические кислоты. Лигнин поддается только частичной деполимеризации. Все эти соединения являются ядовитыми веществами, которые препятствуют процессам дальнейшей трансформации и должны быть удалены в процессе очистки первого этапа (см. рис. 1).

После очистки первого этапа каждую из полученных фракций можно использовать как сырье для производства химикатов из биомассы в ходе ферментативных, каталитических процессов или процесса на основе бро-

Рис. 1. Расщепление и разделение биомассы на промежуточные вещества



жения, в зависимости от того, какой конечный продукт нужно получить. К примеру, лимонная кислота производится главным образом посредством аэробного сбраживания *Aspergillus Niger*. Глюконовую кислоту получают путем окисления глюкозы. После этого второго этапа трансформации получившиеся соединения все еще содержат такие примеси, как нетрансформированное сырье, побочные продукты, соли и белки. Второй процесс очистки нужен для того, чтобы продукт из биомассы отвечал отраслевым стандартам чистоты (см. рис. 2).

Схема стандартного производства химической продукции из биомассы хорошо демонстрирует важность эффективной очистки как после начального расщепления биомассы, так и после вторичной обработки промежуточных продуктов.

Современные технологии очистки

Разработка и внедрение очистки промышленного масштаба требуют глубокого понимания существующих технологий, соответствующих составу

исходной смеси и требованиям конкретного конечного продукта.

Наиболее известные на сегодняшний день современные технологии очистки включают: тангенциальную мембранную фильтрацию, хроматографию, ионный обмен, адсорбцию, электродиализ, а также выпаривание и кристаллизацию (табл. 1).

Тангенциальная мембранная фильтрация

Тангенциальная мембранная фильтрация — процесс мембранного разделения, в котором тангенциальная скорость и давление используются для продавливания жидкости через керамическую или органическую мембрану. Молекулы, которые накапливаются в результате фильтрации, определяют границу пропускания мембраны или размер пор, через которые проходит жидкость. Тангенциальную фильтрацию можно использовать как в начале, так и в конце технологической линии. При использовании в начале переработки биомассы ферментативный бульон можно очистить с помощью микрофильтрационных мембран с размером

Рис. 2. Превращение промежуточных веществ в химикаты

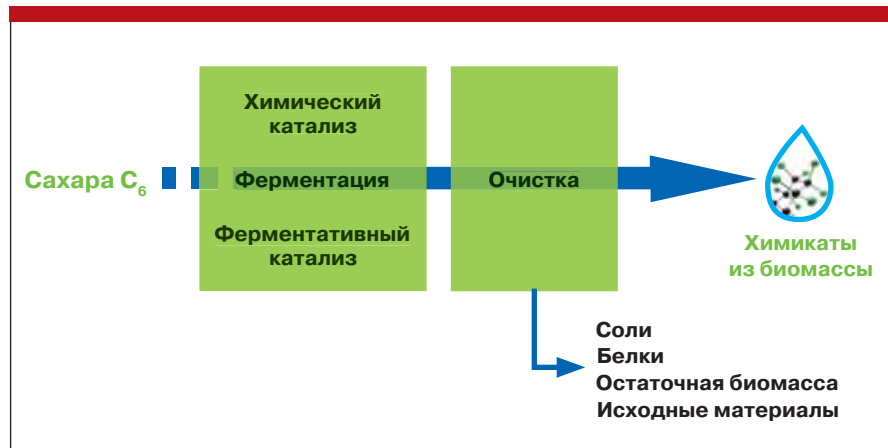


Таблица 1. Технологии очистки применительно к различным этапам производства

Технологии	IEX	ADS	MF/ UF/ RO	SSMB	ED	EVAP	CRIST
Конверсия солей	■				■		
Раскисление	■						
Деминерализация	■				■		
Обесцвечивание	■	■					
Осветление			■				
Концентрирование			■				
Сепарация	■	■	■	■	■	■	■
Другие	■	■	■	■	■	■	■

IEX: Ионный обмен, периодический или непрерывный
ADS: Адсорбция, периодическая или непрерывная
MF/UF/RO: Микрофильтрация, ультрафильтрация, обратный осмос
ED: Электродиализ
EVAP: Выпаривание
CRIST: Кристаллизация
SSMB: Технология Applexion для хроматографии с последовательным псевдодвижущимся слоем сорбента

пор в 0,1 мкм. При использовании на более позднем этапе ультрафильтрационные мембраны позволяют очищать и концентрировать ферменты посредством пор с размером от 0,001 до 0,1 мкм. Использование керамических мембран, например, мембран марки Kerasep®, является предпочтительным, если устойчивость мембран к воздействию химикатов и высокой температуре являются важными факторами. Геометрия пор керамических мембран определяется вязкостью обрабатываемого вещества (см. рис. 3).

Ионный обмен

Ионный обмен — стандартная технология очистки, которая использует разницу ионных зарядов для отделения ионов от нейтральных молекул раствора. Благодаря свойственной этой технологии гибкости и рентабельности, ионообмен используется довольно широко.

Ярким примером применения ионного обмена является трансформация органических солей. Органические соли можно трансформировать в органические кислоты путем замены их положительно заряженных противоионов на водородные ионы смол (см. схему стандартного технологического процесса трансформации солей на рис. 4). Еще один пример применения ионного обмена — сочетание сильного катионита, смола формы H⁺, и слабого анионита, смола в гидроксильной форме, что позволяет полностью деминерализовать исходное сырье.

При планировании больших объемов производства и необходимости тщательного контроля затрат, использование непрерывного ионообмена является интересной альтернативой. В стандартной промышленной схеме, которая включает 10–12 колонн, задействованных в 4 зонах или состояниях процесса (соответственно, производство, промывка, регенерация и промывка), можно менять последовательность зон для обеспечения непрерывности производства. Количество колонн в каждой зоне можно изменять для оптимального использования смол, уменьшения площади, занимаемой производственными мощностями, и сокращения использования энергии и расходных материалов.

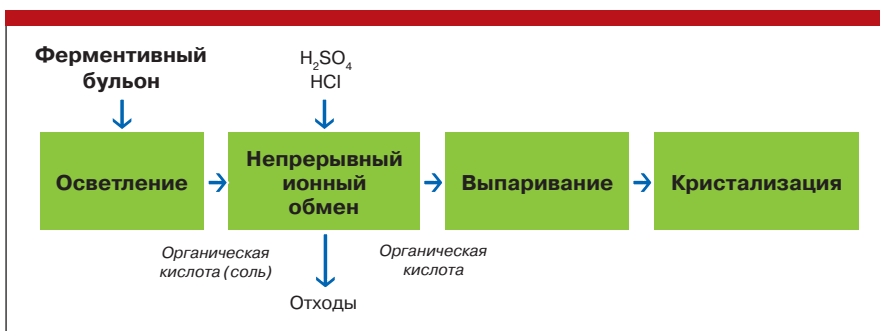
Непрерывная хроматография

Непрерывная хроматография — технология очистки, особенно подходящая



Рис. 3. Промышленная установка для тангенциальной фильтрации (с использованием керамических мембран Kerasep®)

Рис. 4. Промышленная модель трансформации органических солей в органические кислоты (патент Novasep)



для крупномасштабного производства химикатов неспецифического действия. Хроматография Applexion™ с последовательным псевдодвижущимся слоем (Sequential Simulated Moving Bed, SSMB) стала образцом для технологии непрерывной хроматографии промышленного масштаба. SSMB хроматография Applexion™, созданная на основе процесса SMB (псевдодвижущийся слой), идеально подходит для эффективного разделения двух соединений или для бинарного фракционирования сложных составов.

Стандартная система SSMB представляет собой замкнутую цепь из 4 или 6 колонн (рис. 5). Последовательное переключение входных и выходных клапанов позволяет перемещать хроматографический профиль между колоннами, что делает возможным сбор экстракта (максимально задерживаемый компонент) путем нагнетания элюента. Сбор рафинада (менее задерживаемый компонент) происходит за счет нагнетания исходного вещества. Как и в схеме непрерывного ионообмена, SSMB позволяет оптимизировать использование смолы и представляет собой компромисс между более высокими капитальными затратами и меньшими эксплуатационными расходами.

В настоящее время процесс SSMB-хроматографии широко используется в промышленной очистке лимонной кислоты, полиолов, для разделения глюкозы и фруктозы, других подобных соединений. SSMB-хроматография — гибкая технология, позволяющая внедрять различные типы хроматографии в соответствии со специфическими факторами задержки. К примеру, в основе аффинной хроматографии, которая обычно используется для сепарации глюкозы и маннозы и для очистки многоатомных спиртов, лежит взаимодействие между гидроксильными группами целевой молекулы и специфическими ионами, находящимися в смоле. Ионоисключающая хроматография, которая чаще всего используется для сепарации сахара/солей и деминерализации многоатомных спиртов, происходит за счет вытеснения ионов, находящихся в культуральной жидкости, ионами смолы, тогда как нейтральные молекулы ингибируются и избегают воздействия.

Адсорбция

Адсорбция — основная технология удаления примесей во время производства химикатов из биомассы или ин-



Рис. 5. Хроматография с последовательным псевдодвижущимся слоем (SSMB хроматография, патент Applexion®)

гриентов в пищевой промышленности. Адсорбентами могут быть разные материалы, например, синтетические полимеры или углеродистые соединения, и, как правило, они используются для обесцвечивания сахарных растворов, удаления антибиотиков, удаления следов ингибиторов процесса, а также для сбора растительных экстрактов и белков.

Электродиализ

Электродиализ использует разницу электрических потенциалов для вытеснения ионов соли из одного раствора в другой через ионообменную мембрану. Ионы перемещаются к электроду с обратным зарядом благодаря механизму, известному как электродиализ. Преимуществами электродиализа являются эффективность и рентабельность. В процессе не создается проблемных отходов и не расходуется большого количества химикатов. Чаще всего он используется для обессоливания и очистки сахаров и органических кислот.

Выпаривание и кристаллизация

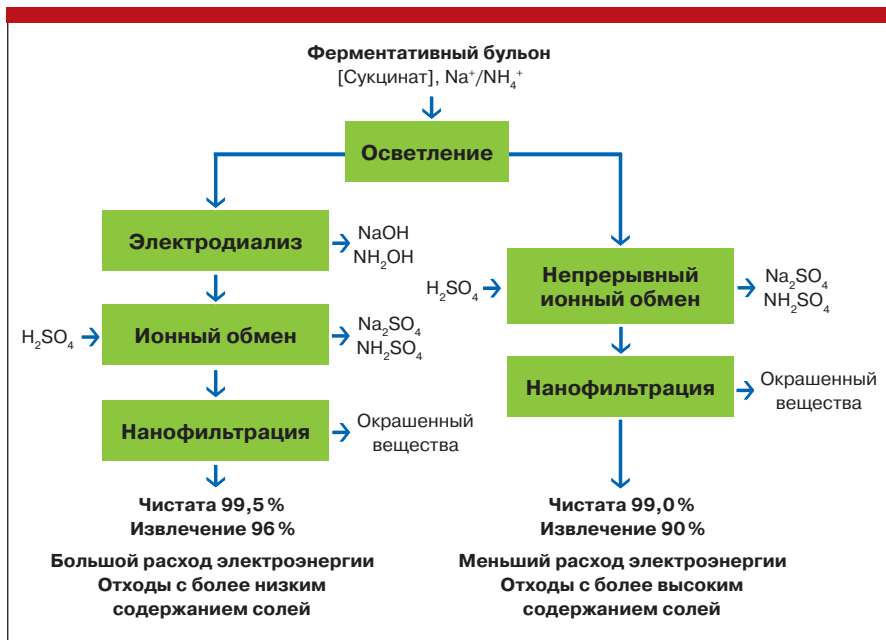
Выпаривание — процесс теплового воздействия на соединения с разными точками кипения с целью их разделения. Кристаллизация — это явление, в ходе которого из раствора образуют-

ся кристаллы благодаря превышению коэффициента растворимости целевого соединения. Оба процесса обычно являются последними этапами в ходе очистки химикатов, получаемых из биомассы.

Кристаллизация — это не только завершающий этап в производстве химических веществ; его также можно использовать как метод очистки. При правильной организации процесса кристаллизации можно выделить необходимое соединение, оставляя примеси в жидкой фазе. К примеру, при очистке лимонной кислоты в промышленных масштабах кристаллизация способствует формированию кристаллов лимонной кислоты, тогда как другие органические кислоты остаются в растворе.

Лимонная кислота, минеральные соли, сахара и перегонные системы хорошо демонстрируют главную роль выпаривания и кристаллизации в их производстве. Пластинчатые и трубчатые испарители, падающие пленки и кристаллизаторы принудительной циркуляции с циркуляционной трубой и перегородкой — все это используется для обеспечения рентабельности и эффективности процессов производства посредством пароконпресссионной дистилляции и механической рекомпрессии пара в многокорпусных установках. Однако для оптимизации расхода энергии, эффективной эксплуатации

Рис. 6. Альтернативные схемы очистки янтарной кислоты



оборудования и учета других факторов, необходимых для обеспечения рентабельности производства, крайне важно принимать во внимание такие конкретные свойства подлежащего выпариванию бульона, как вязкость или наличие мелких частиц, способных засорить испаритель.

Рентабельность процессов

Поскольку каждый из продуктов после производства химических веществ из биомассы имеет свой «профиль примесей», получение «чистых» веществ лучше всего организовывать посредством разработки адаптированной технологической схемы, которая может быть трансформирована в производственный процесс. Частично индивидуализированное или полностью моди-

фицированное решение с учетом нужд каждого производителя максимально повышает рентабельность производства, сокращает объем отходов и позволяет добиться значительных экономических результатов.

Главная задача производителей химических веществ из биомассы — требуемый в каждом конкретном случае уровень чистоты продукции. Важный фактор, который часто не учитывают, ресурсы и особенности окружающей среды в месте организации производства. Примерами могут служить стоимость рабочей силы, нормативы, доступность сырья, близость и надежность коммуникаций таких, как водопровод и линии электропередач. Поэтому сотрудничество с партнером, способным учесть местные особенности при разработке системы очистки, поможет гарантировать интеграцию

Рис. 7. Схема промышленной очистки растворов многоатомных спиртов



производственных процессов, максимально повышая шансы на успех.

Очистка янтарной кислоты и очистка полиолов могут послужить практическими примерами того, насколько нужен индивидуальный и творческий подход к подбору доступных технологий для эффективного решения проблем процессов промышленной очистки.

Первый пример — янтарная кислота, которая является важным промежуточным химическим продуктом. После обширных исследований и разработок, включая выбор технологии, моделирование технологического процесса, интеграцию процессов и разработку опытного образца, первый завод по производству янтарной кислоты из биомассы начал работу в 2009 году во Франции. Это частное предприятие с объемом производства 3000 тонн в год демонстрирует, что в определенных условиях можно использовать два процесса — технологию непрерывного ионообмена Applexion® или электродиализ Novaser-MEGA®. При использовании обоих процессов осветление выполняется при помощи технологии мембранной фильтрации Kerasep® (рис. 6).

Второй пример — очистка полиолов. В 2008 году после года работы был введен в эксплуатацию первый завод, включающий модуль по очистке полиолов. После дальнейшего усовершенствования в 2012 году эта установка может быть использована для отделения многоатомных спиртов от солей или сахаров с помощью SSMB-хроматографии Applexion™ (рис. 7) в сочетании с обратным осмосом и ионообменом.

Таким образом, современные технологии очистки дают производителям химической продукции способ наладить рациональное производство и обеспечить высокое качество продукта, отвечая при этом местным требованиям экологии. Тесное сотрудничество с производителем решений по очистке, такими как Novaser, может быть полезным при внедрении этих технологий в промышленном масштабе. При выборе потенциального партнера нужно принимать во внимание три фактора: количество и пригодность технологий, на которых специализируется производитель решений; способность продемонстрировать методики разработки процессов промышленного масштаба; наличие практического опыта, подтвержденного обширным списком достижений. ■

НЕФТЕХИМИЯ

И

- Инжиниринг
- Закупки
- Строительство

МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Ведущая компания в строительстве
нефтегазохимических объектов в
России и странах СНГ *

«МЫ СТРОИМ ДОВЕРИЕ»

 **RENAISSANCE**
HEAVY INDUSTRIES

www.rhi.ronesans.com

* ООО «СИБУР Тобольск-нефтехим» (завод по производству полипропилена), ОАО «Газпром нефтехим Салават» (комплекс акриловой кислоты и акрилатов), ОАО «Лукойл» (комплекс глубокой переработки ВГД), ООО «Русвинил» (производство ПВХ), ФосАгро (производство аммиака), ООО «Корунд» (производство цианида натрия), ГК «Туркменхимия» (завод по производству аммиака и карбамида), ГК «Туркменхимия» (производство серной кислоты), ГК «Туркменгаз» (завод по производству бензина из природного газа (GTG))