



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ


$$(51)^7 \quad \mathbf{C12P\ 7/46; C12P\ 7/56; C12P\ 7/54} \quad (13) \quad \mathbf{B}$$

(21) 1-2014-01301

(22) 23/10/2012

(86) PCT/NL2012/050735 23/10/2012

(87) WO2013/062407 02/05/2013

(30) 11186513.5 25/10/2011 EP

(45) 25/11/2020 392

(43) 25/06/2014 315A

(73) PURAC BIOCHEM B.V. (NL)

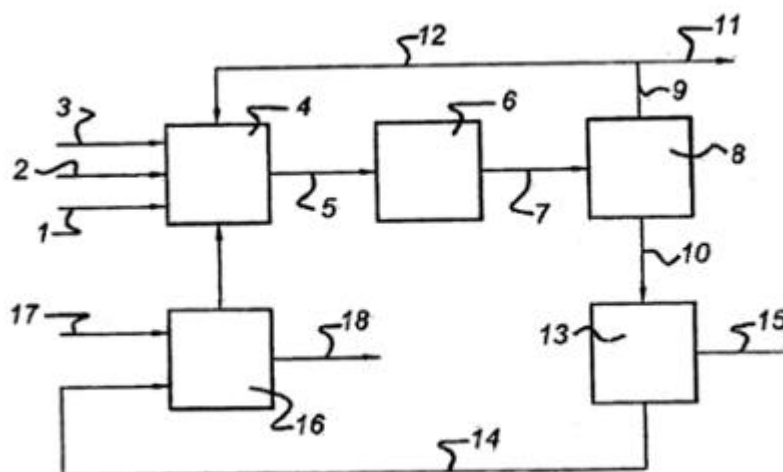
Arkelsedijk 46, NL-4206 AC Gorinchem, The Netherlands

(72) SANDERS Johan Pieter Marinus (NL); BAKKER Robert Reurd Christophor (NL).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) QUY TRÌNH CHUYỂN HÓA LIGNOXENLULOZA THÀNH AXIT HỮU CƠ

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình chuyển hóa lignoxenluloza thành axit hữu cơ bao gồm bước xử lý sơ bộ bằng kiềm và bước lên men, trong đó pha lỏng thu được ở bước lên men được tái tuần hoàn vào bước xử lý sơ bộ bằng kiềm và/hoặc bước lên men. Axit hữu cơ được thu hồi dưới dạng muối magie hoặc canxi của nó từ pha rắn đã được tạo ra ở bước lên men.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình chuyển hóa lignoxenluloza thành axit hữu cơ.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đã biết quá trình lên men sinh khối lignoxenluloza để tạo ra các axit hữu cơ, ví dụ, như axit lactic, axit succinic, hoặc axit axetic. Ví dụ, trong WO2009/025547 đã mô tả quy trình sản xuất axit lactic là sản phẩm lên men từ sinh khối lignoxenluloza. Theo quy trình nêu trong WO2009/025547, sinh khối lignoxenluloza được xử lý sơ bộ bằng tác nhân kiềm hóa và sau đó thực hiện đồng thời quá trình đường hóa và quá trình lên men trong thùng lên men để tạo ra axit lactic hoặc muối của nó.

Một nhược điểm của quy trình WO2009/025547 là sản phẩm của quá trình lên men, tức là axit lactic hoặc canxi lactat, được thu hồi ở nồng độ tương đối thấp. Trong trường hợp axit lactic đã được thu hồi có thể được sử dụng cho quá trình chuyển hóa bằng vi sinh tiếp theo thành etanol, thì nhiều bước chưng cất có thể sẽ cần thiết để tạo ra nồng độ etanol 96%.

Hơn nữa, sản phẩm của quá trình lên men sẽ được tạo ra với hiệu suất tương đối thấp. Để có được quá trình đường hóa thỏa đáng lignoxenluloza, có thể cần phải có bước xử lý sơ bộ bằng kiềm tương đối khắc nghiệt, bước thủy phân sơ bộ, và/hoặc hàm lượng tương đối cao của enzym thủy phân trong thùng lên men.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Đã phát hiện ra rằng nếu việc sản xuất axit hữu cơ từ nguyên liệu lignoxenluloza bởi quá trình xử lý sơ bộ bằng kiềm tiếp sau là quá trình lên men nguyên liệu đã được xử lý sơ bộ bằng kiềm trong vùng lên men được thực hiện để sao cho dòng thải lỏng của vùng lên men được tái tuần hoàn vào bước xử lý sơ bộ bằng kiềm và/hoặc vào vùng lên men, và axit hữu cơ được thu hồi dưới dạng muối

magie hoặc canxi từ dòng thải rắn của vùng lên men, axit hữu cơ có thể được tạo ra với nồng độ cao, cùng với hiệu suất cao và với độ tinh khiết cao.

Do đó, sáng chế đề cập đến quy trình chuyển hóa lignoxenluloza thành axit hữu cơ, quy trình này bao gồm các bước sau:

a) xử lý sơ bộ liệu nạp chứa nguyên liệu lignoxenluloza bằng tác nhân kiềm hóa bao gồm cation hóa trị hai, trong đó cation hóa trị hai là cation canxi hoặc magie, với sự có mặt của nước ở nhiệt độ xử lý sơ bộ, để tạo ra huyền phù đặc trong nước của nguyên liệu lignoxenluloza đã được xử lý sơ bộ bằng kiềm;

b) cấp ít nhất một phần của huyền phù đặc của nguyên liệu lignoxenluloza đã được xử lý sơ bộ bằng kiềm vào vùng lên men và tiến hành quá trình thủy phân bằng enzym và lên men nguyên liệu lignoxenluloza đã được xử lý sơ bộ trong vùng lên men với sự có mặt của enzym thủy phân và vi sinh vật có khả năng chuyển hóa các sacarit thành axit hữu cơ để tạo ra dịch lên men bao gồm lignoxenluloza không hòa tan, muối đã kết tủa và hòa tan của axit hữu cơ bằng cation hóa trị hai, và enzym;

c) tháo dịch lên men thu được ở bước (b) ra khỏi vùng lên men;

d) tách ra khỏi dịch lên men pha lỏng chứa muối hòa tan của axit hữu cơ và pha rắn chứa lignoxenluloza không hòa tan và muối kết tủa của axit hữu cơ; và

e) tái tuần hoàn ít nhất một phần của pha lỏng vào bước xử lý sơ bộ bằng kiềm a) và/hoặc vào vùng lên men.

Do pha lỏng được tái tuần hoàn ngang qua vùng lên men, tức là gián tiếp thông qua việc tái tuần hoàn vào bước xử lý sơ bộ bằng kiềm và/hoặc trực tiếp, nên không nhất thiết phải có mức độ chuyển hóa cao trên hành trình của các sacarit có thể lên men được thành axit hữu cơ để có được hiệu suất cao. Các sacarit có thể lên men được chưa được chuyển hóa sẽ được tái tuần hoàn và có thể được lên men trong hành trình tiếp theo. Do đó, các sacarit tương đối khó lên men, ví dụ, như các oligome xenluloza và xyloza, cũng có thể lên men được mà không cần phải có vùng lên men lớn.

Do phần enzym thủy phân sẽ được tái tuần hoàn cùng với pha lỏng, nên lượng enzym có thể được sử dụng là tương đối nhỏ.

Một ưu điểm quan trọng của quy trình theo sáng chế đó là sản phẩm, tức là axit hữu cơ hoặc muối canxi hoặc magie của nó, có thể được tạo ra ở nồng độ tương đối cao. Do việc tái tuần hoàn, nên nồng độ của muối canxi hoặc magie đã hòa tan của axit hữu cơ sẽ tích tụ cho đến khi sự bão hòa đạt được. Khi đạt sự bão hòa, axit hữu cơ thêm nữa bất kỳ được tạo ra trong vùng lên men sẽ kết tủa ở dạng muối canxi hoặc magie của nó. Do vậy, ngay cả trong các điều kiện quy trình trong đó lượng tương đối thấp của axit hữu cơ được tạo ra trên mỗi hành trình, ví dụ, do nồng độ thấp của lignoxenluloza và/hoặc của enzym thủy phân và/hoặc do sự thủy phân kém của nguyên liệu lignoxenluloza, thì sản phẩm có thể vẫn được tạo ra với nồng độ và hiệu cao được mong muốn. Một ưu điểm của việc sản xuất, ví dụ, axit lactic ở nồng độ tương đối cao đó là, khi axit lactic này được chuyển hóa tiếp thành các hóa chất khác, ví dụ, bởi việc lên men axit lactic thành axit succinic hoặc etanol, thì các hóa chất như vậy cũng có thể được tạo ra ở nồng độ tương đối cao. Trong trường hợp lên men axit lactic thành etanol, thì điều này có nghĩa là cần phải có ít bước chưng cất hơn để tạo ra etanol đặc.

Ngoài ra, các sản phẩm hòa tan của quy trình theo sáng chế, ví dụ, như các axit amin hoặc các peptit trong trường hợp liệu cấp chứa protein, có thể được thu hồi ở nồng độ cao thỏa đáng do các axit amin hoặc các peptit như vậy sẽ tích tụ trong dòng thải lỏng của vùng lên men do việc tái tuần hoàn.

Một ưu điểm khác của quy trình theo sáng chế đó là quy trình theo sáng chế có thể được tiến hành có hiệu quả kinh tế trên quy mô nhỏ. Quy trình này có thể được vận hành ở áp suất khí quyển và do đó sẽ có vốn đầu tư ít hơn nhiều so với các quy trình chuyển hóa nguyên liệu lignoxenluloza đã biết. Nếu được tiến hành với quy mô nhỏ, tức là bằng cách sử dụng sinh khối phế thải có nguồn gốc từ khu vực đất nông nghiệp tương đối nhỏ làm nguyên liệu lignoxenluloza, các dòng chất thải từ quy trình theo sáng chế, như các khoáng chất, cặn lignoxenluloza hoặc canxi cacbonat, có thể được trải ra trên đất nông nghiệp mà nguyên liệu lignoxenluloza có nguồn gốc từ nó để nâng cao độ phì của đất. Do vậy, tránh được các chi phí vận chuyển và các chi phí cho việc nén chặt các dòng chất thải.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Trên Fig.1, một phương án của sáng chế được thể hiện dưới dạng sơ đồ.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong quy trình theo sáng chế, liệu nạp chứa nguyên liệu lignoxenluloza đầu tiên được tiến hành quá trình xử lý sơ bộ bằng kiềm (bước a)) và sau đó được cấp vào vùng lên men ở đó nó được tiến hành quá trình thủy phân bằng enzym và lên men (bước b)). Trong vùng lên men, các polysacarit trong nguyên liệu lignoxenluloza được thủy phân để tạo ra các sacarit có thể lên men được, chúng được lên men thành một hoặc nhiều axit hữu cơ. Dịch lên men đã tạo ra được tháo ra khỏi vùng lên men (bước c)) và sau đó được phân tách thành một pha lỏng và một pha rắn (bước d)). Ít nhất một phần của pha lỏng được tái tuần hoàn vào bước xử lý sơ bộ bằng kiềm và/hoặc vào vùng lên men (bước e)).

Nguyên liệu lignoxenluloza có thể là vật liệu sinh khối bất kỳ chứa lignoxenluloza. Các ví dụ về nguyên liệu lignoxenluloza thích hợp gồm gỗ, rom, giấy, bã mía, cỏ, hoặc sự kết hợp của chúng. Tốt hơn là, nguyên liệu lignoxenluloza là vật liệu phế thải nông nghiệp, ví dụ, như rom hoặc giấy phế thải. Nguyên liệu lignoxenluloza có thể là vật liệu tươi hoặc vật liệu đã được làm khô. Nguyên liệu có thể chứa nguyên liệu lignoxenluloza đã được tiến hành xử lý sơ bộ như thủy phân sơ bộ hoặc bước chiết để loại bỏ các thành phần không thể lên men được hoặc để loại bỏ các thành phần có thể ức chế các quá trình thủy phân và lên men ở bước b).

Tốt hơn, nếu nguyên liệu lignoxenluloza là vật liệu đã cắt vụn, ví dụ, được cắt vụn bằng cách cắt, nghiền, sàng lọc cơ học hoặc ép đùn để cải thiện khả năng tiếp cận của vật liệu cho quá trình xử lý sơ bộ bằng kiềm và bước thủy phân/lên men.

Liệu cấp có thể chứa chất liệu không phải là nguyên liệu lignoxenluloza, như chất thải sinh hoạt hoặc chất thải công nghiệp (ví dụ, bánh ép hạt cải dầu, bã thực vật hoặc chất thải nhà kính). Tốt hơn là, liệu cấp bao gồm ít nhất là 30% khối lượng lignoxenluloza khô tính theo khối lượng khô của chất liệu hữu cơ trong liệu

cấp, tốt hơn nữa là ít nhất là 50% khối lượng, thậm chí tốt hơn nữa là ít nhất là 70% khối lượng.

Trong bước a), nguyên liệu lignoxenluloza được xử lý sơ bộ để phá vỡ mạng lignoxenluloza, để loại bỏ lignin, để làm cho lignin nhạy cảm hơn và/hoặc để làm tăng diện tích bề mặt của xenluloza. Nhờ việc xử lý sơ bộ, nguyên liệu lignoxenluloza sẽ thích hợp hơn cho các quá trình thủy phân và lên men sau đó ở bước b). Quá trình xử lý sơ bộ bằng kiềm cho nguyên liệu lignoxenluloza là đã biết rõ trong lĩnh vực kỹ thuật này. Các điều kiện xử lý sơ bộ bằng kiềm thích hợp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể áp dụng được ở bước a).

Liệu cấp được xử lý sơ bộ bằng tác nhân kiềm hóa bao gồm cation hóa trị hai, trong đó cation hóa trị hai là canxi hoặc magie, với sự có mặt của nước. Tác nhân kiềm hóa có thể là, ví dụ, canxi hydroxit, canxi oxit, magie hydroxit, magie oxit, hoặc tổ hợp của hai hoặc nhiều chất này. Tốt hơn là, tác nhân kiềm hóa là canxi hydroxit hoặc canxi oxit, tốt hơn nữa là canxi hydroxit. Thông thường, lượng nước có mặt để sao cho nồng độ của lignoxenluloza rắn khô nằm trong khoảng từ 5 đến 30% khối lượng tính theo thể tích của pha nước. Tốt hơn, nếu lượng nhân tốt kiềm để sao cho huyền phù đặc được tạo ra với độ pH nằm trong khoảng từ 8,0 đến 14,0, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 8,5 đến 13,0, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 9,0 đến 12,0.

Quá trình xử lý sơ bộ bằng kiềm có thể được tiến hành ở nhiệt độ xử lý sơ bộ thích hợp bất kỳ. Tốt hơn là, nhiệt độ xử lý sơ bộ nằm trong khoảng từ 20 đến 115°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 50 đến 100°C, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 60 đến 98°C, cũng tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 70 đến 95°C.

Cần phải hiểu rằng, do tính khắc nghiệt của quá trình xử lý sơ bộ bằng kiềm là không quan trọng trong quy trình theo sáng chế, nên khoảng thời gian mà trong lúc đó nguyên liệu lignoxenluloza được xử lý sơ bộ cũng sẽ là không quan trọng. Vật liệu có thể được xử lý sơ bộ trong khoảng thời gian thích hợp bất kỳ, ví dụ trong khoảng thời gian từ 10 phút tới 100 ngày, tốt hơn là từ 20 phút tới 3 giờ, tốt

hơn nữa là từ 30 tới 60 phút. Cần phải hiểu rằng thông thường, nhiệt độ xử lý sơ bộ càng thấp sẽ đi kèm với thời gian xử lý sơ bộ càng dài.

Trong bước a), huyền phù đặc trong nước của nguyên liệu lignoxenluloza đã được xử lý sơ bộ bằng kiềm được tạo ra. Ít nhất một phần huyền phù đặc được cấp vào vùng lên men. Tốt hơn là, ít nhất là 70%, tốt hơn nữa là ít nhất là 80% huyền phù đặc sẽ được cấp vào quá trình lên men. Các hạt lớn hoặc các dạng sợi, tốt hơn là các hạt hoặc các dạng sợi có đường kính (các hạt) hoặc độ dài (các dạng sợi) ít nhất là 2mm được tách ra khỏi huyền phù đặc trước khi cấp huyền phù đặc vào vùng lên men. Theo cách khác, ví dụ, trong trường hợp liệu nạp chứa hỗn hợp của các nguyên liệu lignoxenluloza khác nhau có hàm lượng xenluloza khác nhau được sử dụng, thì một phần của nguyên liệu lignoxenluloza đã được xử lý sơ bộ có thể được tách ra khỏi huyền phù đặc để sử dụng trong một quy trình khác, và phần còn lại của huyền phù đặc này sẽ được cấp vào vùng lên men. Ví dụ, có thể có lợi nếu tách nguyên liệu lignoxenluloza đã được xử lý sơ bộ có hàm lượng xenluloza tương đối cao ra khỏi huyền phù đặc này để sử dụng nó cho quy trình sản xuất giấy.

Huyền phù đặc có thể được tiến hành bước làm nguội hoặc bước sàng lọc (để loại bỏ các hạt lớn hoặc các dạng sợi) trước khi được cấp vào vùng lên men. Trong trường hợp nhiệt độ xử lý sơ bộ là cao hơn so với nhiệt độ mà ở đó các quá trình thủy phân và lên men được tiến hành, thì sẽ tốt hơn nếu vật liệu đã được xử lý sơ bộ bằng kiềm này được làm nguội xuống nhiệt độ thủy phân/lên men.

Huyền phù đặc bao gồm nguyên liệu lignoxenluloza đã được xử lý sơ bộ được cấp vào vùng lên men bao gồm một hoặc nhiều thùng lên men nối tiếp nhau. Huyền phù đặc có thể được cấp liên tục hoặc từng mẻ vào thùng lên men đầu tiên trong vùng lên men.

Trong vùng lên men, vật liệu đã được xử lý sơ bộ, với sự có mặt của enzym thủy phân và một loại vi sinh vật có khả năng chuyển hóa các sacarit thành axit hữu cơ, được tiến hành các quá trình thủy phân bằng enzym và lên men. Enzym thủy phân có thể là enzym bất kỳ thích hợp để thủy phân các sacarit trong nguyên liệu lignoxenluloza hoặc sự kết hợp của một hoặc nhiều enzym như vậy. Các

enzym như vậy là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này và bao gồm xenlulaza, hemixenlulaza hoặc sự kết hợp của chúng, tùy ý kết hợp với pectinaza hoặc xenlobiaza. Tốt hơn là, ít nhất là xenlulaza có mặt làm enzym.

Vi sinh vật có thể là vi sinh vật bất kỳ hoặc tổ hợp của nhiều hơn một loại vi sinh vật thích hợp cho việc chuyển hóa các sacarit thành một hoặc nhiều axit hữu cơ. Các vi sinh vật như vậy là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này và bao gồm vi khuẩn và nấm như nấm men. Tốt hơn là, vi sinh vật là vi sinh vật tạo axit lactic, tốt hơn nữa là vi khuẩn tạo axit lactic. Các ví dụ về vi khuẩn tạo axit lactic thích hợp gồm các chủng *Lactobacilli*, *Bifidobacteria*, các loài *Bacillus* và *Streptococcus* nhất định hoặc sự kết hợp của chúng.

Nhiệt độ trong một hoặc nhiều thùng lên men có thể ở nhiệt độ bất kỳ mà ở đó các quá trình thủy phân bằng enzym và lên men xảy ra. Tốt hơn là, nhiệt độ này nằm trong khoảng từ 20 đến 80°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 25 đến 60°C, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30 đến 50°C. Trong trường hợp vùng lên men gồm nhiều thùng lên men, thì nhiệt độ có thể là khác nhau giữa các thùng lên men khác nhau.

Quá trình lên men có thể được thực hiện ở độ pH thích hợp bất kỳ, tốt hơn là ở độ pH nằm trong khoảng từ 4,0 đến 8,0, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 4,5 đến 7,5. Độ pH nằm trong khoảng từ 5,0 đến 7,0 là được ưu tiên cụ thể. Cần phải hiểu rằng trong trường hợp vùng lên men gồm nhiều thùng lên men nối tiếp nhau, thì độ pH ở một thùng lên men sau thường là sẽ thấp hơn ở thùng lên men đứng trước do axit hữu cơ bổ sung đã được tạo thành.

Trong các điều kiện đang thịnh hành trong một hoặc nhiều thùng lên men trong vùng lên men, các polysacarit trong nguyên liệu lignoxenluloza đầu tiên được thủy phân để tạo ra các sacarit có thể lên men được có thể bao gồm các monosacarit như glucoza, mannoza, fructoza, mannoza, rhamnoza, xyloza, arabinoza, axit galacturonic, các disacarit như lactoza, xylobioza và xenlobioza và các sacarit oligome. Các sacarit có thể lên men được lên men thành một hoặc nhiều axit hữu cơ nhờ sự có mặt của (các) vi sinh vật. Cần phải hiểu rằng axit hữu cơ được tạo ra sẽ phụ thuộc chủ yếu vào vi sinh vật có mặt. Axit hữu cơ được tạo

ra dưới dạng sản phẩm của quá trình lên men có thể là axit lactic, axit xitric, axit itaconic, axit succinic, axit fumaric, axit glycolic, axit pyruvic, axit axetic, axit glutamic, axit malic, axit propionic, axit butyric, axit gluconic và sự kết hợp của chúng. Tốt hơn là, vi sinh vật là vi sinh vật tạo axit lactic, tốt hơn nữa là vi khuẩn tạo axit lactic, và axit hữu cơ được tạo ra là axit lactic.

Do vậy, trong một hoặc nhiều thùng lên men, dịch lên men được tạo ra bao gồm lignoxenluloza không hòa tan, axit hữu cơ, muối hòa tan của axit hữu cơ và cation hóa trị hai, enzym, vi sinh vật và, sau khi nồng độ của muối hòa tan của axit hữu cơ đã đạt mức bão hòa, sẽ có muối kết tủa của axit hữu cơ và cation hóa trị hai. Dịch lên men này có thể chứa các sacarit không lên men được.

Trong trường hợp nhiều thùng lên men nối tiếp nhau, thì thông thường là toàn bộ dịch lên men đã được tạo ra trong một thùng lên men được cấp cho thùng lên men nối tiếp sau.

Dịch lên men được tháo ra khỏi vùng lên men. Trong trường hợp vùng lên men gồm nhiều thùng lên men nối tiếp nhau, dịch lên men được tháo ra khỏi thùng lên men cuối cùng trong dãy nối tiếp. Dịch lên men đã tháo ra được phân tách thành một pha lỏng và một pha rắn. Việc phân tách như vậy có thể được thực hiện bởi cách thức thích hợp bất kỳ đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, như ly tâm, lọc hoặc lắng cặn.

Ít nhất một phần của pha lỏng được tái tuần hoàn vào bước xử lý sơ bộ bằng kiềm và/hoặc vào vùng lên men. Tốt hơn là ít nhất là 50% thể tích, tốt hơn nữa là ít nhất là 80% thể tích, thậm chí tốt hơn nữa là ít nhất là 90% thể tích và cũng tốt hơn nữa là ít nhất là 95% thể tích của pha lỏng được tái tuần hoàn vào bước xử lý sơ bộ bằng kiềm và/hoặc vào vùng lên men. Tốt hơn là, một phần nhỏ của pha lỏng, tốt hơn là tối đa 10% thể tích, tốt hơn nữa là tối đa 5% thể tích của pha lỏng được loại bỏ ra khỏi quy trình dưới dạng dòng xả.

Tốt hơn là, ít nhất một phần của pha lỏng, tốt hơn nữa là ít nhất là 50% thể tích, thậm chí tốt hơn nữa là ít nhất là 80% thể tích, được tái tuần hoàn vào bước xử lý sơ bộ a). Do vậy, việc phải bổ sung thêm nước có mặt trong pha lỏng và việc pha loãng quá nhiều muối hòa tan của axit hữu cơ trong pha lỏng là tránh

được. Có thể có lợi nếu tái tuần hoàn ít nhất một phần của pha lỏng trực tiếp vào vùng lên men nhằm tránh sự bất hoạt của enzym có thể có mặt trong pha lỏng được tái tuần hoàn. Để cân bằng giữa sự pha loãng không được mong muốn và sự bất hoạt enzym, tốt hơn là một phần của pha lỏng được tái tuần hoàn vào bước xử lý sơ bộ a) và một phần trực tiếp vào vùng lên men. Tốt hơn là, tối đa 50% thể tích, tốt hơn nữa là tối đa 20% thể tích của pha lỏng được tái tuần hoàn trực tiếp vào vùng lên men.

Trong trường hợp vùng lên men gồm nhiều thùng lên men, một phần của pha lỏng có thể được tái tuần hoàn trên một thùng lên men đơn hoặc vào thùng lên men đứng trước.

Pha lỏng chứa muối hòa tan của axit hữu cơ và cation hóa trị hai. Pha lỏng này có thể còn chứa axit hữu cơ, các sacarit có thể lên men được đã được hòa tan, enzym, vi sinh vật và các hợp chất tan hoặc đã hòa tan khác từ nguyên liệu lignoxenluloza. Nhờ việc tái tuần hoàn, muối hòa tan của axit hữu cơ sẽ tích tụ trong pha lỏng cho đến khi đạt được nồng độ bão hòa của nó. Axit hữu cơ bổ sung bất kỳ được tạo ra vùng lên men sau đó sẽ dẫn đến sự kết tủa của axit hữu cơ được tạo ra dưới dạng muối canxi hoặc magie của nó. Do vậy, sau một khoảng thời gian nhất định, dịch lên men sẽ được tạo ra bao gồm muối kết tủa của axit hữu cơ. Muối đã kết tủa này sẽ được tháo ra khỏi vùng lên men cùng với dịch lên men và cuối cùng, sau khi tách, là ở pha rắn. Muối của axit hữu cơ có thể được thu hồi từ pha rắn bởi cách thức đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, ví dụ, bằng cách chiết rắn-lỏng.

Do pha lỏng được tái tuần hoàn, nên không nhất thiết phải đạt được mức độ chuyển hóa cao của các sacarit thành axit hữu cơ trên mỗi hành trình. Khi nồng độ của muối hòa tan của axit hữu cơ đã đạt tới nồng độ bão hòa của nó, thì axit hữu cơ bất kỳ được tạo ra tiếp sẽ kết tủa dưới dạng muối cation hóa trị hai của nó. Muối này có thể được thu hồi từ pha rắn ở nồng độ tương đối cao. Do đó, các thông số có ảnh hưởng tới tốc độ chuyển hóa cho quá trình thủy phân và quá trình lên men trong vùng lên men như tính khắc nghiệt của quá trình xử lý sơ bộ bằng kiềm, lượng enzym hoặc vi sinh vật, độ pH và nhiệt độ trong (các) thùng lên men,

thời gian lưu trú trong (các) thùng lên men, khả năng lên men của các sacarit và nồng độ của nguyên liệu lignoxenluloza đã được xử lý sơ bộ bằng kiềm, là ít quan trọng. Do đó, cửa sổ vận hành là rộng hơn so với các quy trình thuộc tình trạng kỹ thuật để thủy phân và lên men nguyên liệu lignoxenluloza, ví dụ, như quy trình đã được mô tả trong WO2009/025547.

Tốt hơn là, quá trình lên men bao gồm từ một tới năm thùng lên men nối tiếp nhau, tốt hơn nữa là từ một tới ba thùng lên men nối tiếp nhau.

Trong trường hợp vùng lên men gồm nhiều thùng lên men nối tiếp nhau, có thể có lợi nếu áp dụng các điều kiện quy trình khác nhau trong các thùng lên men khác nhau, ví dụ, bằng cách áp dụng nhiệt độ, độ pH, thời gian lưu trú khác và/hoặc bằng cách sử dụng các enzym thủy phân khác nhau. Có thể có lợi nếu, ví dụ, vận hành thùng lên men thứ nhất ở nhiệt độ cao hơn so với nhiệt độ tối ưu của vi sinh vật, tốt hơn là với thời gian lưu trú tương đối ngắn, và vận hành các thùng lên men kế tiếp ở nhiệt độ thấp hơn để vận hành sát với nhiệt độ tối ưu của vi sinh vật và/hoặc để tăng cường sự kết tủa của muối của axit hữu cơ.

Pha rắn đã được tách ra khỏi dịch lên men được tháo ra khỏi vùng lên men có thể được rửa để loại bỏ các tạp chất như các chất ức chế quá trình lên men và/hoặc các muối canxi hoặc magie đã hòa tan bất kỳ của axit hữu cơ và các sacarit có thể lên men được ra khỏi pha. Việc rửa như vậy được tiến hành ở nhiệt độ thấp để tránh sự hòa tan quá nhiều của muối kết tủa của axit hữu cơ. Tốt hơn là, việc rửa này được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10 đến 50°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 15 đến 40°C. Việc rửa ở nhiệt độ trong phòng được ưu tiên cụ thể. Pha rắn đã được rửa và nước rửa đã được tạo ra như vậy. Có thể có lợi, nếu ít nhất một phần của nước rửa được tái tuần hoàn vào bước a) để tạo ra nước trong bước xử lý sơ bộ a), hoặc vào vùng lên men. Việc tái tuần hoàn vào bước a) là được ưu tiên cụ thể do các chất ức chế quá trình lên men bất kỳ có mặt trong nước rửa thường là sẽ bị phân hủy thành các hợp chất không có khả năng ức chế trong các điều kiện đang thịnh hành ở bước a).

Muối canxi hoặc magie của axit hữu cơ có thể được thu hồi từ pha rắn đã được tách ra khỏi dịch lên men, tốt hơn là sau khi rửa. Việc thu hồi như vậy, ví dụ,

có thể được tiến hành bằng cách chiết pha rắn bằng nước ở nhiệt độ cao, tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 120 °C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 60 đến 100°C. Do vậy, dung dịch đặc của muối canxi hoặc magie của axit hữu cơ trong nước và pha rắn đã được chiết được tạo ra. Dung dịch này có thể chứa tới 40% khối lượng muối của axit hữu cơ. Dung dịch đặc của muối này có thể được thu hồi dưới dạng sản phẩm. Theo cách khác, muối này có thể được thu hồi dưới dạng sản phẩm rắn bằng cách làm lạnh dung dịch để kết tủa muối này và sau đó thu hồi muối kết tủa dưới dạng sản phẩm.

Muối canxi hoặc magie của axit hữu cơ đã tạo ra như vậy có thể, ví dụ, được sử dụng như một thành phần cho hỗn hợp liệu cấp hoặc dưới dạng nguyên liệu cho các quy trình lên men như lên men axit hữu cơ thành etanol hoặc axit succinic.

Một ưu điểm của quy trình theo sáng chế đó là muối của axit hữu cơ có thể được tạo ra ở dạng cô đặc và ở dạng tương đối tinh khiết. Trong trường hợp axit hữu cơ là axit lactic, có thể có mặt những lượng tương đối thấp của axit axetic, furfurala và các hợp chất khác có thể đóng vai trò làm chất ức chế cho quá trình lên men tiếp theo của axit lactic thành các sản phẩm như etanol của axit succinic. Trong quy trình theo sáng chế, các hợp chất như vậy hoà tan trong pha lỏng và được tái tuần hoàn vào bước xử lý sơ bộ bằng kiềm a) và/hoặc vùng lên men hoặc được loại bỏ ra khỏi quy trình cùng với dòng xả từ pha lỏng. Trong bước xử lý sơ bộ bằng kiềm, các hợp chất như vậy thường là sẽ bị phân hủy thành các hợp chất không đóng vai trò làm các chất ức chế quá trình lên men.

Theo một phương án của sáng chế, liệu cấp chứa protein. Liệu cấp này có thể, ví dụ, bao gồm protein nếu nó chứa nguyên liệu lignoxenluloza chứa protein. Các ví dụ về nguyên liệu lignoxenluloza chứa protein thích hợp gồm các chất thải nông nghiệp như lá củ cải đường, bột củ cải đường, sợi khoai tây, vỏ và lá khoai tây và bánh ép từ quá trình chế biến hạt có dầu, bã hạt nho, các chất thải nông nghiệp có nguồn gốc thực vật, bã rượu khô cùng với các chất hòa tan (DDGS), bã rượu ướt hoặc các chất thải đã hòa tan ở mức độ cao khác từ các quy trình nhiên liệu sinh học hoặc thực phẩm, bột bã nho hoặc bột xay hoa hướng dương mà phần

lớn protein được chiết ra từ nó. Nguyên liệu lignoxenluloza chứa protein như vậy có thể cấu thành toàn bộ liệu cấp, nhưng cũng có thể là một phần của liệu cấp, liệu cấp này còn bao gồm một nguyên liệu lignoxenluloza khác. Một lợi ích của việc sử dụng liệu cấp chứa protein đó là sự hấp phụ của enzym, cụ thể là sự hấp phụ của xenulaza và beta-glucosidaza, lên lignin có mặt trong nguyên liệu lignoxenluloza sẽ giảm trong bước lên men b). Do vậy, chi phí enzym sẽ được giảm so với quy trình sử dụng liệu cấp không có protein.

Hơn thế, trong trường hợp liệu cấp chứa protein, có thể có lợi nếu các axit amin và/hoặc các peptit được thu hồi dưới dạng sản phẩm từ pha lỏng. Trong trường hợp dòng cấp bao gồm protein và việc thu hồi các axit amin hoặc các peptit là được mong muốn, thì sẽ tốt hơn nếu vi sinh vật là loại vi sinh vật có khả năng thủy phân protein thành các axit amin hoặc các peptit. Tốt hơn nữa là, vi sinh vật là vi khuẩn tạo axit lactic. Các axit amin và/hoặc các peptit đã tạo ra trong vùng lên men có thể được thu hồi từ pha lỏng bằng cách thức đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, ví dụ, bằng cách bốc hơi pha lỏng.

Tốt hơn là, quy trình này còn bao gồm bước lên men trong đó axit hữu cơ trong muối của axit hữu cơ đã được thu hồi từ pha rắn được lên men thành sản phẩm của quá trình lên men. Trong trường hợp axit hữu cơ là axit lactic, canxi hoặc magie lactat đã được thu hồi từ pha rắn có thể, ví dụ, được lên men thành axit succinic hoặc etanol. Sau đó, sản phẩm của quá trình lên men được thu hồi dưới dạng sản phẩm bởi cách thức đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Việc thu hồi etanol từ quá trình lên men như vậy thường được thực hiện bằng cách chưng cất.

Có thể có lợi nếu bổ sung một axit khác, tức là axit có thể là khác với axit hữu cơ, trong bước lên men nhằm làm giảm đến mức tối thiểu sự gia tăng độ pH do sự chuyển hóa của axit hữu cơ. Khi một axit khác như vậy được bổ sung, thì muối canxi hoặc magie của axit khác này được tạo ra dưới dạng đồng sản phẩm của bước lên men. Các ví dụ về các axit khác thích hợp gồm axit sulphuric, axit clohydric, axit phosphoric.

Pha rắn đã được chiết có thể được sử dụng một cách thích hợp làm liệu cấp cho thiết bị tạo năng lượng. Do pha rắn đã được chiết thường có hàm lượng kali thấp, nên có thể tránh được sự tạo xỉ trong thiết bị tạo năng lượng. Hầu hết kali có mặt trong nguyên liệu lignoxenluloza thường là sẽ được tháo ra khỏi quy trình cùng dòng xả từ pha lỏng. Tốt hơn là, pha rắn đã được chiết này được cấp vào thiết bị tạo năng lượng dưới dạng đồng liệu cấp cùng với một liệu cấp, ví dụ, như khí tự nhiên, sinh khối hoặc giấy phế thải. Trong thiết bị tạo năng lượng, điện năng và nhiệt năng được tạo ra. Tốt hơn là, nhiệt năng đã tạo ra được sử dụng trong bước a) để đạt được nhiệt độ xử lý sơ bộ được mong muốn.

Theo một phương án của sáng chế, liệu cấp cho bước xử lý sơ bộ bằng kiềm a) bao gồm giấy chứa canxi cacbonat. Trong trường hợp giấy chứa canxi cacbonat được dùng làm liệu cấp, pha rắn đã được chiết này sẽ chứa canxi cacbonat. Trong trường hợp pha rắn đã được chiết như vậy chứa canxi cacbonat được cấp vào thiết bị tạo năng lượng, thì canxi oxit sẽ được tạo ra trong thiết bị tạo năng lượng. Tốt hơn là, canxi oxit như vậy được tái tuần hoàn vào bước xử lý sơ bộ bằng kiềm a) làm tác nhân kiềm hóa.

Như đã mô tả chi tiết ở trên, theo một số phương án của sáng chế, muối magie hoặc canxi của một axit khác được tạo ra trong quá trình lên men (muối của) axit hữu cơ được thu hồi từ pha rắn. Muối magie hoặc canxi của axit khác này đã được tạo ra như vậy có thể cùng được cấp vào thiết bị tạo năng lượng để tạo ra các oxit magie hoặc canxi. Tốt hơn là, các oxit magie hoặc canxi được tái tuần hoàn vào bước xử lý sơ bộ bằng kiềm a) làm tác nhân kiềm hóa.

Bước xử lý sơ bộ bằng kiềm a) được tiến hành với sự có mặt của nước. Nước từ bên ngoài có thể được bổ sung trực tiếp vào bước xử lý sơ bộ bằng kiềm a). Theo cách khác, nước được sử dụng trong quá trình chiết của bước rửa trong quy trình theo sáng chế có thể được tái tuần hoàn vào bước a). Các ví dụ về nước như vậy là nước được sử dụng để hoà tan muối canxi hoặc magie của axit hữu cơ từ pha rắn thu được ở bước d), nước được sử dụng để rửa pha rắn đã được chiết trước khi nó được cấp vào thiết bị tạo năng lượng, hoặc nước được sử dụng để rửa nguyên liệu lignoxenluloza đã được xử lý sơ bộ bằng xenluloza kiềm cao đã được

tách ra khỏi huyền phù đặc thu được ở bước a). Thay vì nước, các dòng dung dịch nước chứa chất liệu hữu cơ có thể được sử dụng để tạo ra nước ở bước a), ví dụ, như bã rượu ươm hoặc các dòng khác từ các quy trình thực phẩm hoặc nhiên liệu sinh học.

Trong Fig.1, một phương án theo sáng chế được thể hiện dưới dạng sơ đồ. Các dòng rom lúa mì đã nghiền, khô trong không khí 1, canxi hydroxit 2 và nước 3 được cấp vào thùng chứa 4 và giữ trong thùng chứa ở nhiệt độ xử lý sơ bộ là 95°C trong 24 giờ. Sau 24 giờ, huyền phù đặc trong nước của rom đã được xử lý sơ bộ bằng kiềm 5 được tháo ra khỏi thùng chứa 4 và được cung cấp vào vùng lên men 6 bao gồm một thùng lên men đơn. Các enzym xenulaza, vi khuẩn tạo axit lactic và dinh dưỡng được bổ sung vào thùng lên men 6 (không được thể hiện). Trong thùng lên men 6, nguyên liệu lignoxenululoza đã được xử lý sơ bộ bằng kiềm được tiến hành quá trình thủy phân bằng enzym để tạo ra các sacarit có thể lên men được. Các sacarit đã được tạo ra như vậy được lên men thành axit lactic. Nhờ sự có mặt của các ion canxi trong thùng lên men 6, axit lactic đã tạo ra sẽ hoà tan dưới dạng canxi lactat và sau khi đạt được nồng độ bão hòa, canxi lactat kết tủa. Dịch lên men 7 chứa lignoxenululoza không hoà tan, canxi lactat đã kết tủa và hoà tan, và xenulaza được tháo ra khỏi vùng lên men 6 và được cấp vào thùng tách 8 ở đó nó được phân tách thành pha lỏng 9 và pha rắn 10. Một dòng nhỏ 11 của pha lỏng được loại bỏ ra khỏi quy trình dưới dạng dòng xả. Phần còn lại 12 của pha lỏng được tái tuần hoàn vào thùng chứa 4, tức là vào bước xử lý sơ bộ bằng kiềm. Pha lỏng 9 bao gồm canxi lactat đã hoà tan, axit lactic và tùy ý một phần xenulaza và một ít sacarit có thể lên men được. Pha rắn 10 bao gồm lignoxenululoza không hoà tan và canxi lactat đã kết tủa. Pha rắn được cấp vào bộ phận chiết rắn-lỏng 13 ở đó pha rắn được chiết kiểu dòng ngược bằng nước nóng để tạo ra pha rắn đã được chiết 14 và dung dịch nước của canxi lactat 15. Dung dịch 15 có thể được thu hồi dưới dạng sản phẩm. Theo cách khác, dung dịch 15 được làm lạnh (không được thể hiện) để kết tủa canxi lactat và canxi lactat rắn được thu hồi dưới dạng sản phẩm. Thay vì thu hồi canxi lactat dưới dạng sản phẩm, canxi lactat có thể

được lên men tiếp thành etanol hoặc các sản phẩm của quá trình lên men khác (không được thể hiện).

Pha rắn đã được chiết 14 được cấp dưới dạng đồng liệu cấp cho thiết bị tạo năng lượng 16, cùng với liệu cấp chính 17 có thể, ví dụ, là khí tự nhiên, sinh khối và/hoặc giấy phế thải. Trong thiết bị tạo năng lượng 16, điện năng 18 và nhiệt năng 19 được tạo ra. Nhiệt năng 19 được sử dụng để gia nhiệt cho các chất nằm trong thùng chứa 4 tới nhiệt độ xử lý sơ bộ là 95°C.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình chuyển hóa lignoxeluloza thành axit hữu cơ, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

a) xử lý sơ bộ nguyên liệu nạp chứa lignoxenluloza bằng tác nhân kiềm hóa là cation canxi hoặc magie hóa trị hai, với sự có mặt của nước ở nhiệt độ xử lý sơ bộ, để tạo ra huyền phù đặc trong nước của nguyên liệu lignoxenluloza đã được xử lý sơ bộ bằng kiềm;

b) cấp ít nhất một phần của huyền phù đặc của nguyên liệu lignoxenluloza đã được xử lý sơ bộ bằng kiềm vào vùng lên men và thực hiện quá trình thủy phân bằng enzym và lên men nguyên liệu lignoxenluloza đã được xử lý sơ bộ, trong vùng lên men với sự có mặt của enzym thủy phân và vi sinh vật có khả năng chuyển hóa sacarit thành axit hữu cơ, để tạo ra dịch lên men chứa lignoxenluloza không hòa tan, muối đã kết tủa và hòa tan của axit hữu cơ bằng cation hóa trị hai, và enzym;

c) tháo dịch lên men thu được ở bước (b) ra khỏi vùng lên men;

d) tách ra khỏi dịch lên men pha lỏng chứa muối hòa tan của axit hữu cơ và pha rắn chứa lignoxenluloza không hòa tan và muối kết tủa của axit hữu cơ; và

e) tái tuần hoàn ít nhất một phần của pha lỏng vào bước xử lý sơ bộ bằng kiềm a), hoặc vào vùng lên men hoặc vào cả bước xử lý sơ bộ bằng kiềm a) lẫn vùng lên men.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó ít nhất một phần của pha lỏng được tái tuần hoàn vào bước a).

3. Quy trình theo điểm 2, trong đó ít nhất 50% thể tích của pha lỏng được tái tuần hoàn vào bước a).

4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 3, trong đó vùng lên men có ít nhất hai thùng lên men nối tiếp nhau và trong đó ở bước c) dịch lên men

được tháo ra khỏi thùng lên men cuối cùng trong dãy nối tiếp.

5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 4, trong đó quy trình này còn bao gồm bước rửa pha rắn thu được ở bước d) bằng nước ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10 đến 50°C để tạo ra pha rắn đã được rửa và nước rửa và cấp ít nhất một phần nước rửa này vào bước a).

6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 5, trong đó quy trình này còn bao gồm bước thu hồi muối của axit hữu cơ từ pha rắn.

7. Quy trình theo điểm 6, trong đó quy trình này còn bao gồm bước chiết pha rắn thu được ở bước d) bằng nước ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 100°C để tạo ra dung dịch muối của axit hữu cơ và pha rắn đã được chiết.

8. Quy trình theo điểm 6, trong đó quy trình này còn bao gồm các bước:
rửa pha rắn thu được ở bước d) bằng nước ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10 đến 50°C để tạo ra pha rắn đã được rửa; và,
chiết pha rắn đã được rửa bằng nước ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 100°C để tạo ra dung dịch muối của axit hữu cơ và pha rắn đã được chiết.

9. Quy trình theo điểm 7 hoặc 8, trong đó quy trình này còn bao gồm bước làm lạnh dung dịch để tạo ra muối kết tủa của axit hữu cơ và thu hồi muối kết tủa ở dạng rắn.

10. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 9, trong đó quy trình này còn bao gồm bước lên men trong đó muối của axit hữu cơ được lên men thành sản phẩm của quá trình lên men và sản phẩm của quá trình lên men được thu hồi dưới dạng sản phẩm.

11. Quy trình theo điểm 10, trong đó một axit khác được bổ sung vào ở bước lên

men và muối canxi hoặc magie của axit khác này được tạo ra dưới dạng đồng sản phẩm.

12. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 7 đến 11, trong đó quy trình này còn bao gồm bước cấp pha rắn đã được chiết vào thiết bị tạo năng lượng để tạo ra điện năng và nhiệt thải.

13. Quy trình theo điểm 12, trong đó liệu cấp là giấy chứa canxi cacbonat và trong đó canxi oxit được tạo ra trong thiết bị tạo năng lượng và trong đó canxi oxit được tạo ra trong thiết bị tạo năng lượng được tái tuần hoàn vào bước xử lý sơ bộ bằng kiềm a) làm tác nhân kiềm hóa.

14. Quy trình theo điểm 12 hoặc 13, trong đó nhiệt thải đã tạo ra được sử dụng để đạt được nhiệt độ xử lý sơ bộ ở bước a).

15. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 14, trong đó vi sinh vật là vi sinh vật tạo axit lactic và axit hữu cơ là axit lactic.

16. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 15, trong đó liệu cấp chứa protein.

17. Quy trình theo điểm 16, trong đó các axit amin được thu hồi từ pha lỏng đã được tách ra khỏi dịch lên men.

18. Quy trình theo điểm 16 hoặc 17, trong đó các peptit được thu hồi từ pha lỏng đã được tách ra khỏi dịch lên men.

FIG.1

