



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

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) 
1-0022371

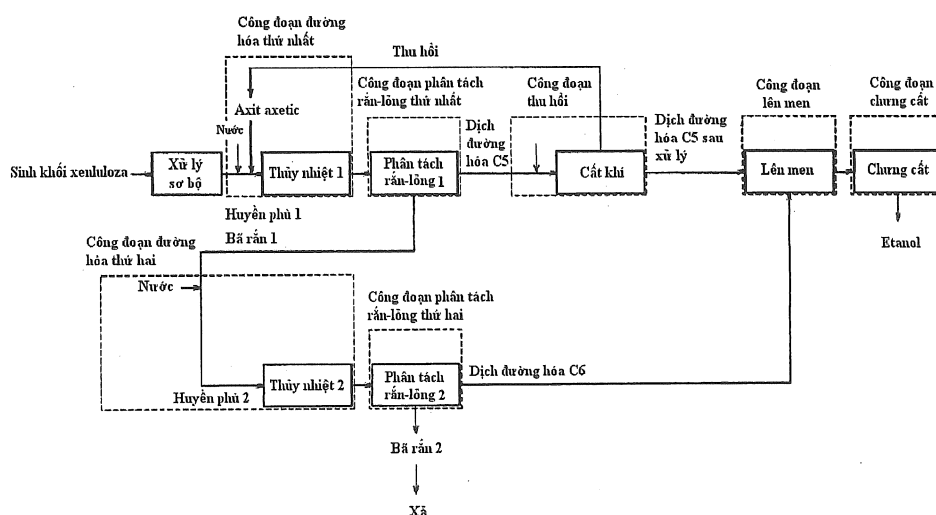
(51)⁷ C12P 7/10

(13) B

- (21) 1-2014-01353 (22) 24.09.2012
(86) PCT/JP2012/006050 24.09.2012 (87) WO2013/046624 04.04.2013
(30) 2011-218036 30.09.2011 JP
(45) 25.12.2019 381 (43) 25.09.2014 318
(73) KAWASAKI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA (JP)
1-1, Higashikawasaki-cho 3-chome, Chuo-ku, Kobe-shi, Hyogo 6508670, Japan
(72) KUSUDA, Hiromasa (JP), IZUMI, Noriaki (JP), TAJIRI, Hironori (JP), TSUJITA, Shoji (JP), NISHINO, Takashi (JP), MASAMOTO, Manabu (JP)
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT ETANOL

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất etanol bằng cách sử dụng nguyên liệu thô là sinh khối xenluloza và chất xúc tác là axit hữu cơ dễ bay hơi để đường hóa hemixenluloza, sau đó thu hồi axit này từ dịch đường hóa C5 và tái sử dụng chúng làm chất xúc tác cho quá trình đường hóa hemixenluloza tiếp theo.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất etanol (etanol sinh học) bằng cách lên men dịch đường hóa thu được từ quá trình thủy phân nguyên liệu sinh khối xenluloza ở trạng thái dưới tới hạn hoặc trạng thái siêu tới hạn, trong đó axit hữu cơ dễ bay hơi được dùng làm chất xúc tác cho quá trình thủy phân được thu hồi và tái sử dụng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Để sử dụng năng lượng sinh khối, các thành phần chính của thực vật là xenluloza hoặc hemixenluloza được phân giải để thu được etanol. Sau đó, etanol thu được sẽ được dùng làm nhiên liệu thay thế một phần nhiên liệu ô tô hoặc xăng.

Các thành phần chính của thực vật bao gồm xenluloza (dạng polyme của đường C6 glucoza chứa 6 nguyên tử cacbon), hemixenluloza (dạng polyme của đường C5 và đường C6), lignin và tinh bột. Etanol được sản xuất bằng cách sử dụng vi sinh vật, như nấm men, để lên men nguyên liệu đường, như đường C5, đường C6 và phức hợp oligosacarit của chúng.

Trong công nghiệp thường sử dụng ba phương pháp sau để phân giải sinh khối chứa xenluloza hoặc hemixenluloza thành đường: 1) phương pháp thủy phân bằng cách sử dụng khả năng oxy hóa của axit mạnh như axit sulfuric; 2) phương pháp thủy phân bằng enzym; và 3) phương pháp sử dụng khả năng oxy hóa của nước ở trạng thái siêu tới hạn hoặc nước ở trạng thái dưới tới hạn. Tuy nhiên, trên thực tế khó có thể thực hiện được phương pháp 1 một cách kinh tế, do axit được bổ sung thường gây ức chế quá trình lên men, vì vậy cần có công đoạn trung hòa axit sau khi thủy phân xenluloza hoặc hemixenluloza thành đường và trước khi lên men, và công đoạn trung hòa này tiêu tốn thêm chi phí. Phương pháp 2 có thể được thực hiện ở nhiệt độ thường và áp suất hằng định, nhưng vẫn chưa tìm được enzym hữu hiệu để thực hiện phương pháp này. Ngay cả khi có enzym hữu hiệu, thì chi phí của phương pháp này cũng rất cao. Do đó, trên khía cạnh kinh tế, không có triển vọng thực hiện được phương pháp 2 ở quy mô công nghiệp.

Theo cách thủy phân sinh khối xenluloza thành đường bằng nước ở trạng thái siêu tới hạn hoặc nước ở trạng thái dưới tới hạn, tài liệu Patent 1 đề cập đến phương pháp sản xuất polysacarit không tan trong nước bằng cách cho bột xenluloza tiếp xúc với nước

nóng có áp ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 240°C đến 340°C để thủy phân xenluloza. Tài liệu Patent 2 đề cập đến phương pháp, trong đó sinh khối được nghiền nhỏ và thủy phân bằng nước nóng được điều áp đến áp suất hơi nước bão hòa hoặc cao hơn, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 140 đến 230°C trong thời gian định trước để chiết xuất hemixenluloza, sau đó thủy phân bằng nước nóng có áp được gia nhiệt đến nhiệt độ phân giải xenluloza hoặc cao hơn để chiết xuất xenluloza. Tài liệu Patent 3 đề cập đến phương pháp sản xuất glucoza và/hoặc xenlo-oligosacarit tan trong nước, trong đó xenluloza có độ trùng hợp trung bình bằng 100 hoặc cao hơn được cho tiếp xúc với nước ở trạng thái siêu tới hạn hoặc nước ở trạng thái dưới tới hạn, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250°C đến 450°C và ở áp suất nằm trong khoảng từ 15 MPa đến 450 MPa trong thời gian từ 0,01 giây đến 5 giây, sau đó được làm lạnh và thủy phân bằng nước dưới tới hạn ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 250°C đến 350°C và áp suất nằm trong khoảng từ 15 MPa đến 450 MPa, trong thời gian từ 1 giây đến 10 phút.

Tài liệu Patent 4 đề cập đến phương pháp sản xuất đường đơn giản và có hiệu quả kinh tế bằng cách sử dụng nguyên liệu thô là thực vật thân gỗ đồng thời giảm năng lượng và nước sử dụng để thủy phân polysacarit, trong đó nước xử lý để sử dụng trong công đoạn thủy phân chứa nước axit thu được sau khi thu hồi từ dịch thủy phân thu được bằng quá trình phân giải nguyên liệu này. Theo tài liệu Patent 4, tốt hơn nếu độ pH của nước xử lý để sử dụng trong quá trình thủy phân nằm trong khoảng từ 2,6 đến 2,9.

Tài liệu Patent 5 đề cập đến phương pháp sản xuất đường, trong đó polysacarit được xử lý thủy nhiệt bằng nước nóng chứa axit hữu cơ như axit formic, axit axetic hoặc axit oxalic ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 120°C đến 300°C và ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,2 MPa đến 100 MPa. Tài liệu Patent 5 bộc lộ rằng thời gian phân giải polysacarit có thể giảm bằng cách bổ sung axit hữu cơ.

Tài liệu Patent 6 đề cập đến phương pháp xử lý sơ bộ lignoxenluloza trong đó sinh khối lignoxenluloza được thủy phân bằng axit sulfuric loãng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 140°C đến 220°C trong thời gian từ 3 đến 20 phút, sau đó dịch thủy phân được phân tách rắn-lỏng thành dịch đường hóa thứ nhất và chất rắn (bã rắn), chất rắn này được trộn với vôi tôi và gia nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 90°C đến 150°C trong thời gian từ 10 đến 120 phút, sau đó chất rắn đã xử lý bằng vôi tôi được thủy phân bằng enzym xenlulaza để thu được dịch đường hóa thứ hai. Tài liệu Patent 6 cũng bộc lộ rằng dịch

lông chứa vôi tôi phân tách được bằng cách phân tách rắn-lông chất rắn thu được sau khi xử lý bằng vôi tôi được dùng để trung hòa dịch đường hóa thứ hai chứa axit sulfuric loãng.

Tài liệu viện dẫn

Tài liệu Patent 1: Công bố đơn Patent Nhật Bản số 2000-186102

Tài liệu Patent 2: Công bố đơn Patent Nhật Bản số 2002-59118

Tài liệu Patent 3: Công bố đơn Patent Nhật Bản số 2003-212888

Tài liệu Patent 4: Công bố đơn Patent Nhật Bản số 2008-43229

Tài liệu Patent 5: Công bố đơn Patent Nhật Bản số 2009-195189

Tài liệu Patent 6: Công bố đơn Patent Nhật Bản số 2006-75007

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Phương pháp đường hóa/phân giải (thủy phân) các thành phần chính của sinh khối là xenluloza hoặc hemixenluloza bằng nước ở trạng thái siêu tới hạn hoặc trạng thái dưới tới hạn có nhiệt độ cao và áp suất cao không cần công đoạn trung hòa axit, do đó chi phí xử lý nhỏ hơn và thân thiện với môi trường hơn so với phương pháp thủy phân bằng cách sử dụng axit mạnh. Tuy nhiên, như được bộc lộ trong tài liệu Patent 6, đã biết rằng cũng như trong trường hợp của phương pháp thủy phân xenluloza hoặc hemixenluloza bằng nước ở trạng thái siêu tới hạn hoặc trạng thái dưới tới hạn, hiệu suất đường hóa được cải thiện bằng cách bổ sung chất xúc tác là axit sulfuric loãng vào huyền phù chứa sinh khối.

Phương pháp được bộc lộ trong tài liệu Patent 6 đạt được hiệu suất đường hóa cao, nhưng có chi phí xử lý toàn bộ quá trình lớn do tiêu tốn chi phí sử dụng axit sulfuric làm chất xúc tác và vôi tôi làm chất trung hòa và chi phí trung hòa toàn bộ axit sulfuric bổ sung vào bằng vôi tôi.

Theo khía cạnh chính, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất etanol bằng cách sử dụng nguyên liệu thô là sinh khối xenluloza, trong đó hemixenluloza được đường hóa bằng cách sử dụng chất xúc tác là axit hữu cơ dễ bay hơi, sau đó axit này được thu hồi từ dịch đường hóa C5 và tái sử dụng làm chất xúc tác cho quá trình đường hóa hemixenluloza tiếp theo để giảm chi phí.

Để đạt được mục tiêu nêu trên, các tác giả sáng chế đã nghiên cứu và phát hiện

thấy rằng sau khi chất xúc tác là axit hữu cơ dễ bay hơi được bổ sung vào huyền phù và quá trình đường hóa hemixenluloza được thực hiện, thì axit này (bao gồm loại được bổ sung vào huyền phù và loại được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ) chứa trong dịch đường hóa C5 có thể dễ dàng được thu hồi bằng cách bổ sung lượng nhỏ axit sulfuric vào dịch đường hóa C5 và xử lý dịch đường hóa này bằng phương pháp cất khí. Hơn nữa, các tác giả sáng chế cũng phát hiện thấy rằng hiệu suất của quá trình đường hóa hemixenluloza thành đường C5 bằng cách sử dụng axit hữu cơ dễ bay hơi có thể tiếp tục được cải thiện bằng cách bổ sung axit hữu cơ dễ bay hơi thu hồi được làm chất xúc tác vào huyền phù chứa sinh khối xenluloza khác, và thực hiện được sáng chế.

Cụ thể, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất etanol bằng cách sử dụng nguyên liệu thô là sinh khối xenluloza, khác biệt ở chỗ phương pháp này bao gồm:

công đoạn đường hóa thứ nhất bao gồm bước bổ sung axit hữu cơ dễ bay hơi vào huyền phù chứa sinh khối xenluloza và bước xử lý thủy nhiệt huyền phù này ở trạng thái siêu tới hạn hoặc trạng thái dưới tới hạn để đường hóa hemixenluloza chứa trong sinh khối thành đường C5;

công đoạn phân tách rắn-lỏng thứ nhất bao gồm bước phân tách huyền phù thu được sau công đoạn đường hóa thứ nhất;

công đoạn thu hồi bao gồm bước bổ sung axit sulfuric vào dịch đường hóa C5 thu được ở công đoạn phân tách rắn-lỏng thứ nhất, sau đó xử lý cất khí hoặc xử lý chưng cất dịch đường hóa này để thu hồi axit hữu cơ dễ bay hơi chứa trong đó;

công đoạn phân tách rắn-lỏng thứ ba bao gồm bước bổ sung vôi tôi vào dịch đường hóa C5 sau công đoạn thu hồi, và phân tách thạch cao thu được để loại bỏ axit sulfuric và chất ức chế lên men chứa trong dịch đường hóa này;

công đoạn đường hóa thứ hai bao gồm bước huyền phù hóa bã rắn thu được ở công đoạn phân tách rắn-lỏng thứ nhất bằng cách bổ sung nước và bước xử lý thủy nhiệt huyền phù này ở trạng thái siêu tới hạn hoặc trạng thái dưới tới hạn để đường hóa xenluloza chứa trong sinh khối thành đường C6;

công đoạn phân tách rắn-lỏng thứ hai bao gồm bước phân tách huyền phù thu được sau công đoạn đường hóa thứ hai;

công đoạn lên men bao gồm bước lên men dịch đường hóa C5 thu được sau công

đoạn thu hồi và dịch đường hóa C6 thu được ở công đoạn phân tách rắn-lỏng thứ hai thành etanol; và

công đoạn chưng cất bao gồm bước chưng cất etanol từ dịch lên men thu được ở công đoạn lên men để thu được etanol đậm đặc,

trong đó, axit hữu cơ dễ bay hơi thu được ở công đoạn thu hồi được tái sử dụng hoàn toàn hoặc một phần để bổ sung vào huyền phù ở công đoạn đường hóa thứ nhất.

Theo phương pháp sản xuất etanol của sáng chế, trước tiên công đoạn đường hóa thứ nhất được thực hiện, trong đó axit hữu cơ dễ bay hơi được bổ sung vào huyền phù chứa sinh khối xenluloza và huyền phù này được xử lý thủy nhiệt ở trạng thái siêu tới hạn hoặc trạng thái dưới tới hạn, sau đó axit sulfuric được bổ sung vào dịch đường hóa C5 để giảm độ pH của nó. Tiếp theo, axit hữu cơ dễ bay hơi (bao gồm loại được bổ sung vào huyền phù và loại được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ) chứa trong dịch đường hóa này được thu hồi bằng cách xử lý cất khí dịch đường hóa này. Axit hữu cơ dễ bay hơi chứa trong dịch đường hóa C5 là axit yếu hòa tan trong nước, do đó có thể dễ dàng được thu hồi từ dịch đường hóa này bằng cách bổ sung axit mạnh không bay hơi sulfuric vào dịch đường hóa C5 để giảm độ pH của nó, sau đó xử lý cất khí dịch đường hóa này. Phương pháp cất khí tiết kiệm năng lượng hơn so với phương pháp chưng cất và sử dụng lượng nhỏ axit sulfuric, do đó chi phí thấp hơn so với phương pháp thu hồi sử dụng chất xúc tác là axit sulfuric và zeolit.

Axit hữu cơ dễ bay hơi thu hồi được được bổ sung vào huyền phù trong công đoạn đường hóa thứ nhất tiếp theo để thực hiện riêng. Trong trường hợp này, khi axit hữu cơ dễ bay hơi được tái sử dụng làm chất xúc tác, thì hiệu suất của quá trình đường hóa thấp hơn so với trường hợp nếu axit sulfuric được bổ sung, nhưng tổng chi phí để thực hiện công đoạn đường hóa hemixenluloza thành đường C5 là thấp hơn so với trường hợp nếu axit sulfuric được bổ sung, do axit hữu cơ dễ bay hơi có thể được sử dụng một cách hiệu quả nhất và chi phí thu hồi cũng thấp.

Ví dụ cụ thể về “axit hữu cơ dễ bay hơi” được sử dụng trong sáng chế bao gồm axit formic, axit axetic, và axit lactic.

Bã rắn (chất rắn) thu được ở công đoạn phân tách rắn-lỏng thứ nhất được huyền phù hóa bằng cách bổ sung nước và được xử lý thủy nhiệt ở trạng thái siêu tới hạn hoặc trạng thái dưới tới hạn trong công đoạn đường hóa thứ hai để đường hóa xenluloza chứa

trong sinh khối thành đường C6. Huyền phù thu được sau công đoạn này được phân tách rắn-lỏng thành bã rắn và dịch đường hóa C6.

Tốt hơn nếu, trong công đoạn đường hóa thứ nhất axit hữu cơ dễ bay hơi được bổ sung vào huyền phù có nồng độ nằm trong khoảng từ 1% đến 10% khối lượng.

Để axit hữu cơ dễ bay hơi thể hiện được hoạt tính xúc tác một cách hiệu quả trong công đoạn đường hóa thứ nhất, tốt hơn nếu nồng độ axit này trong huyền phù chứa sinh khối xenluloza bằng 0,1% khối lượng hoặc cao hơn. Mặt khác, nếu nồng độ axit hữu cơ dễ bay hơi vượt quá 10% khối lượng, thì hiệu suất của quá trình đường hóa có thể không tiếp tục được cải thiện như mong muốn, do khó điều chỉnh được độ pH đến trị số thấp hơn ngay cả khi nồng độ axit hữu cơ dễ bay hơi được sử dụng lớn hơn 10% khối lượng.

Trong công đoạn đường hóa thứ nhất, nếu axit hữu cơ dễ bay hơi được bổ sung vào huyền phù được tiêu thụ nhiều và lượng axit này được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ là nhỏ, thì nồng độ axit này trong dịch đường hóa là thấp, do đó lượng axit này được thu hồi cũng nhỏ. Do đó, thậm chí nếu toàn bộ axit hữu cơ dễ bay hơi được thu hồi từ dịch đường hóa được bổ sung vào huyền phù chứa sinh khối xenluloza, thì nồng độ axit này trong huyền phù không thể điều chỉnh được đến nồng độ nằm trong khoảng từ 1% đến 10% khối lượng.

Trong trường hợp này, tốt hơn nếu toàn bộ axit hữu cơ dễ bay hơi được thu hồi từ dịch đường hóa được tái sử dụng làm chất xúc tác để bổ sung vào huyền phù trong công đoạn đường hóa thứ nhất tiếp theo và axit này được bổ sung vào huyền phù từ ngoài hệ phản ứng sao cho nồng độ axit này (tổng nồng độ axit hữu cơ dễ bay hơi thu hồi được và axit hữu cơ dễ bay hơi được cấp từ ngoài hệ phản ứng) trong huyền phù được điều chỉnh đến nồng độ nằm trong khoảng từ 1% đến 10% khối lượng. Axit hữu cơ dễ bay hơi được bổ sung vào huyền phù được thu hồi từ dịch đường hóa và tái sử dụng, do đó lượng nhỏ axit này được bổ sung từ ngoài vào hệ thống phản ứng bằng với lượng axit này được tiêu thụ trong công đoạn đường hóa.

Mặt khác, trong công đoạn đường hóa thứ nhất, nếu axit hữu cơ dễ bay hơi được bổ sung vào huyền phù được tiêu thụ ít và lượng axit này được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ nhiều, thì nồng độ axit này trong dịch đường hóa là cao, do đó lượng axit này được thu hồi cũng lớn. Trong trường hợp này, nồng độ axit hữu cơ dễ bay hơi trong huyền phù có thể được điều chỉnh đến nồng độ nằm trong khoảng từ 1% đến 10% khối lượng bằng

cách bổ sung phần axit hữu cơ dễ bay hơi được thu hồi từ dịch đường hóa vào huyền phù chứa sinh khối xenluloza.

Trong công đoạn thu hồi, lượng nhỏ axit mạnh sulfuric được bổ sung vào dịch đường hóa C5, do đó không thể chuyển trực tiếp dịch đường hóa này vào công đoạn lên men. Vì vậy, vôi tôi được bổ sung vào dịch đường hóa này để trung hòa axit sulfuric còn sót lại trong đó, và thạch cao kết tủa được phân tách rắn-lỏng, để có thể loại bỏ hiệu quả axit sulfuric chứa trong dịch đường hóa này.

Theo sáng chế, axit sulfuric được sử dụng trong công đoạn thu hồi, nhưng không giống như phương pháp được bộc lộ trong tài liệu Patent 6, lượng axit này được sử dụng là nhỏ do chỉ nhằm mục đích giải phóng axit hữu cơ dễ bay hơi. Do đó, lượng vôi tôi sử dụng để trung hòa cũng nhỏ, và chi phí để trung hòa axit sulfuric thấp. Hơn nữa, lượng thạch cao được tạo ra cũng nhỏ, do đó dễ dàng được loại bỏ ra khỏi dịch đường hóa.

Cần lưu ý rằng ngoài axit hữu cơ dễ bay hơi, dịch đường hóa C5 còn chứa sản phẩm phụ là sản phẩm phân giải của đường C5, như furfural và hydroxymethylfurfural. Các sản phẩm phụ này cũng ức chế quá trình lên men, nhưng chúng được hấp thụ bởi thạch cao khi vôi tôi được bổ sung vào dịch đường hóa C5. Do đó, các sản phẩm phụ này có thể được loại bỏ đồng thời cùng với thạch cao ra khỏi dịch đường hóa này bằng công đoạn phân tách rắn-lỏng.

Tốt hơn nếu, trong công đoạn phân tách rắn-lỏng thứ ba, thạch cao được phân tách bằng cách sử dụng thùng lắng hoặc thùng kết tủa.

Tốt hơn nếu, dịch đường hóa C5 (phần dịch nổi trong thùng lắng) sau khi đã loại bỏ thạch cao ở công đoạn phân tách rắn-lỏng thứ ba được cô bằng thiết bị có màng thấm thấu ngược.

Các phương án nêu trên, điểm khác biệt, hiệu quả và các khía cạnh khác của sáng chế sẽ được mô tả chi tiết dưới đây kết hợp các hình vẽ kèm theo.

Theo sáng chế, chất xúc tác là axit hữu cơ dễ bay hơi được tái sử dụng trong quá trình đường hóa sinh khối xenluloza thành đường C5, do đó hiệu suất của quá trình đường hóa có thể được cải thiện mặc dù tổng chi phí sản xuất etanol đã giảm.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là sơ đồ thể hiện phương án 1 của sáng chế.

Fig.2 là sơ đồ thể hiện phương án 2 của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết bằng các phương án dưới đây kết hợp các hình vẽ kèm theo và không nhằm mục đích giới hạn phạm vi của sáng chế.

Phương án 1

Fig.1 là sơ đồ thể hiện phương án 1 của sáng chế. Theo đó, phương án khi axit hữu cơ dễ bay hơi là axit axetic được bổ sung vào huyền phù sẽ được mô tả.

Công đoạn xử lý sơ bộ

Trước tiên, để xử lý sơ bộ, sinh khối xenluloza (ví dụ sinh khối thực vật, như bã mía, bã củ cải đường, hoặc rom rạ) được nghiền nhỏ đến kích cỡ vài mm hoặc nhỏ hơn.

Công đoạn đường hóa thứ nhất

Sinh khối xenluloza đã nghiền được huyền phù hóa bằng cách bổ sung nước và axit axetic vào kết hợp khuấy trộn. Tốt hơn nếu, nồng độ nước chứa trong huyền phù 1 được điều chỉnh đến nồng độ nằm trong khoảng từ 1% đến 50% khối lượng. Hơn nữa, tốt hơn nếu nồng độ axit axetic trong huyền phù 1 được điều chỉnh đến nồng độ nằm trong khoảng từ 1% đến 10% khối lượng.

Nếu cần, huyền phù 1 chứa axit axetic được gia nhiệt sơ bộ, sau đó cấp vào thùng áp lực. Ví dụ cụ thể về thùng áp lực là thùng áp lực kiểu gia nhiệt gián tiếp. Trong thùng áp lực, huyền phù 1 được xử lý thủy nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 140°C đến 200°C và ở áp suất nằm trong khoảng từ 1 MPa đến 5 MPa (công đoạn xử lý thủy nhiệt 1). Trong công đoạn này, hemixenluloza trong sinh khối xenluloza được đường hóa/phân giải (thủy phân) thành đường C5. Đồng thời, do hoạt tính xúc tác của axit axetic nên hiệu suất của quá trình đường hóa cao hơn so với khi axit axetic không được bổ sung.

Sau khi thực hiện công đoạn xử lý thủy nhiệt 1 trong khoảng thời gian nhất định, áp suất và nhiệt độ trong thùng áp lực giảm, sau đó huyền phù 1 được lấy ra. Đồng thời, tốt hơn nếu huyền phù 1 được cấp từ thùng áp lực sang thùng tách nhanh và làm lạnh đến nhiệt độ dưới tới hạn hoặc thấp hơn bằng cách làm bay hơi nhanh.

Công đoạn phân tách rắn-lỏng thứ nhất

Sau đó, huyền phù 1 sau công đoạn đường hóa thứ nhất được cấp vào thiết bị phân tách rắn-lỏng và được phân tách thành dịch đường hóa C5 và bã rắn 1 (chất rắn).

Công đoạn thu hồi

Sau đó, axit sulfuric được bổ sung vào dịch đường hóa C5 sau công đoạn phân tách rắn-lỏng thứ nhất. Lượng axit sulfuric để bổ sung tăng hoặc giảm phụ thuộc vào nồng độ axit axetic trong dịch đường hóa này. Dịch đường hóa C5 chứa axit sulfuric được cấp vào thiết bị cất khí như tháp đệm. Trong thiết bị cất khí, axit axetic được thu hồi bằng giàn ngưng. Axit axetic thu hồi được được bổ sung vào huyền phù và tái sử dụng làm chất xúc tác trong công đoạn đường hóa thứ nhất tiếp theo để thực hiện riêng.

Công đoạn xác định liệu toàn bộ axit axetic thu hồi được cần được bổ sung vào huyền phù hay chỉ một phần axit thu hồi được này cần được bổ sung vào huyền phù được thực hiện dựa trên nồng độ và lượng axit axetic thu hồi được. Trong trường hợp nếu nồng độ axit hữu cơ dễ bay hơi trong huyền phù không thể điều chỉnh được đến nồng độ nằm trong khoảng từ 1% đến 10% khối lượng ngay cả khi toàn bộ axit axetic thu hồi được được bổ sung vào huyền phù, thì axit axetic sẽ được bổ sung từ ngoài vào hệ thống phản ứng để nồng độ axit axetic (tổng nồng độ axit này thu hồi được và axit axetic được bổ sung vào hệ thống phản ứng từ bên ngoài) được điều chỉnh đến tổng nồng độ nằm trong khoảng từ 1% đến 10% khối lượng.

Sau đó, dịch đường hóa C5 sau công đoạn cất khí được cấp vào công đoạn lên men. Đồng thời, tốt hơn nếu chất kiềm như natri hydroxit hoặc vôi tôi được bổ sung vào dịch đường hóa này để trung hòa axit sulfuric được bổ sung trong công đoạn thu hồi để điều chỉnh độ pH của dịch đường hóa đến trị số không ảnh hưởng đến công đoạn lên men.

Công đoạn đường hóa thứ hai

Bã rắn 1 được huyền phù hóa bằng cách bổ sung nước, và huyền phù 2 thu được được cấp vào thùng áp lực. Tốt hơn nếu, nồng độ nước chứa trong huyền phù 2 được điều chỉnh đến nồng độ nằm trong khoảng từ 1% đến 50% khối lượng. Huyền phù 2 được xử lý thủy nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 240°C đến 300°C và ở áp suất nằm trong khoảng từ 4 MPa đến 30 MPa theo cùng cách thức như trong công đoạn xử lý thủy nhiệt

1 (công đoạn xử lý thủy nhiệt 2). Trong công đoạn này, xenluloza trong sinh khối xenluloza được thủy phân thành đường C6.

Sau khi thực hiện công đoạn xử lý thủy nhiệt 2 trong khoảng thời gian nhất định, áp suất và nhiệt độ trong thùng áp lực giảm, sau đó huyền phù 2 được lấy ra. Đồng thời, tốt hơn nếu huyền phù 2 được cấp từ thùng áp lực sang thùng tách nhanh và làm lạnh đến nhiệt độ dưới tới hạn hoặc thấp hơn bằng cách làm bay hơi nhanh.

Công đoạn phân tách lỏng rắn thứ hai

Huyền phù sau công đoạn đường hóa thứ hai được cấp vào thiết bị phân tách rắn-lỏng và được phân tách rắn-lỏng thành dịch đường hóa C6 và bã rắn 2 (công đoạn phân tách rắn-lỏng 2) theo cùng cách thức như trong công đoạn phân tách rắn-lỏng thứ nhất. Sau đó, dịch đường hóa C6 được cấp vào công đoạn lên men. Mặt khác, bã rắn 2 được xả một cách thích hợp ra khỏi hệ thống.

Công đoạn lên men

Dịch đường hóa C5 sau công đoạn cất khí và dịch đường hóa C6 được đưa vào công đoạn lên men. Công đoạn này có thể được thực hiện bằng phương pháp lên men đã biết. Trong công đoạn này, đường C5 và đường C6 chứa trong dịch đường hóa được lên men thành etanol. Công đoạn này có thể được thực hiện bằng phương pháp lên men đã biết trong lĩnh vực đồ uống.

Công đoạn chưng cất

Dịch lên men thu được trong công đoạn lên men được chưng cất để thu được etanol đậm đặc. Dịch chưng cất thu được trong công đoạn này không chứa chất rắn và các thành phần khác ngoài etanol. Công đoạn này có thể được thực hiện bằng phương pháp đã biết như phương pháp chưng cất đồ uống có cồn.

Cần lưu ý rằng trong công đoạn đường hóa thứ nhất, axit hữu cơ dễ bay hơi, như axit formic thu được từ quá trình oxy hóa đường C5 cũng được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ với lượng nhỏ. Các axit này (bao gồm cả axit axetic được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ khác với axit axetic được bổ sung vào huyền phù trong công đoạn đường hóa thứ nhất) cũng được thu hồi cùng với axit axetic trong công đoạn thu hồi và sử dụng làm chất xúc tác trong công đoạn đường hóa thứ nhất. Do đó, khi phương pháp theo sáng chế được thực hiện liên tục, nồng độ các axit hữu cơ dễ bay hơi khác với axit axetic trong axit

axetic thu hồi được tăng từ từ. Một số axit hữu cơ dễ bay hơi thu được từ quá trình oxy hóa đường C5 có tác dụng ức chế quá trình lên men sau đó. Do đó, tốt hơn nếu axit axetic được thu hồi trong công đoạn thu hồi được xả định kỳ để ngăn ngừa sự tích tụ các axit hữu cơ dễ bay hơi ức chế quá trình lên men trong hệ thống phản ứng.

Phương án 2

Fig.2 là sơ đồ thể hiện phương án 2 của sáng chế. Sơ đồ của phương án này là giống với phương án 1, và chỉ các điểm khác biệt so với phương án 1 được mô tả dưới đây. Các công đoạn giống như trong phương án 1 được thể hiện bằng các thuật ngữ giống như trong phương án này.

Công đoạn phân tách rắn-lỏng thứ ba

Trong phương án này, vôi tôi được bổ sung vào dịch đường hóa C5 sau công đoạn cất khí. Axit sulfuric còn sót lại trong dịch đường hóa này được trung hòa bằng vôi tôi. Thạch cao kết tủa được tạo ra từ phản ứng giữa axit sulfuric và vôi tôi, đồng thời các sản phẩm phụ như furfural hoặc hydroxymethylfurfural cũng được hấp thụ vào chất kết tủa này. Trong công đoạn này, dịch đường hóa C5 chứa vôi tôi được phân tách thành dịch đường hóa C5 và thạch cao bằng cách sử dụng thùng lắng hoặc thùng kết tủa. Thạch cao được khử nước bằng thiết bị khử nước, và được xả thích hợp ra khỏi thiết bị phân tách rắn-lỏng. Mặt khác, phần dịch nổi trong thùng lắng hoặc thùng kết tủa (dịch đường hóa C5 sau khi chất rắn đã được loại bỏ) được cấp vào thiết bị có màng thẩm thấu ngược và cô. Hiệu suất của công đoạn lên men có thể được cải thiện bằng cách tăng nồng độ đường trong dịch đường hóa C5 bằng cách cô. Dịch đường hóa C5 sau khi cô được cấp cùng với dịch đường hóa C6 vào công đoạn lên men. Trong phương án này, như mô tả nêu trên, axit sulfuric và chất ức chế lên men có thể dễ dàng được loại bỏ ra khỏi dịch đường hóa C5 sau công đoạn cất khí.

Từ phần mô tả nêu trên, nhiều phương án cải tiến và các phương án khác của sáng chế là hiển nhiên đối với chuyên gia trung bình trong lĩnh vực này. Do đó, phần mô tả nêu trên được xem là ví dụ minh họa với mục đích cung cấp cho chuyên gia trung bình trong lĩnh vực này phương án tốt nhất để thực hiện sáng chế. Các phương án và/hoặc dấu hiệu của sáng chế có thể được biến đổi mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Phương pháp theo sáng chế là hữu ích trong lĩnh vực năng lượng sinh học để sản xuất etanol bằng cách thủy phân nguyên liệu sinh khối xenluloza.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất etanol bằng cách sử dụng nguyên liệu thô là sinh khối xenluloza, trong đó phương pháp này bao gồm:

công đoạn đường hóa thứ nhất bao gồm bước bổ sung axit hữu cơ dễ bay hơi vào huyền phù chứa sinh khối xenluloza và bước xử lý thủy nhiệt huyền phù này ở trạng thái siêu tới hạn hoặc trạng thái dưới tới hạn để đường hóa hemixenluloza chứa trong sinh khối thành đường C5;

công đoạn phân tách rắn-lỏng thứ nhất bao gồm bước phân tách huyền phù thu được sau công đoạn đường hóa thứ nhất;

công đoạn thu hồi bao gồm bước bổ sung axit sulfuric vào dịch đường hóa C5 thu được ở công đoạn phân tách rắn-lỏng thứ nhất, sau đó xử lý cất khí hoặc xử lý chưng cất dịch đường hóa này để thu hồi axit hữu cơ dễ bay hơi chứa trong đó;

công đoạn phân tách rắn-lỏng thứ ba bao gồm bước bổ sung vôi tôi vào dịch đường hóa C5 sau công đoạn thu hồi, và bước phân tách thạch cao kết tủa để loại bỏ axit sulfuric và chất ức chế lên men chứa trong dịch đường hóa này;

công đoạn đường hóa thứ hai bao gồm bước huyền phù hóa bã rắn thu được ở công đoạn phân tách rắn-lỏng thứ nhất bằng cách bổ sung nước và bước xử lý thủy nhiệt huyền phù này ở trạng thái siêu tới hạn hoặc trạng thái dưới tới hạn để đường hóa xenluloza chứa trong sinh khối thành đường C6;

công đoạn phân tách rắn-lỏng thứ hai bao gồm bước phân tách huyền phù thu được sau công đoạn đường hóa thứ hai;

công đoạn lên men bao gồm bước lên men dịch đường hóa C5 thu được sau công đoạn thu hồi và dịch đường hóa C6 thu được ở công đoạn phân tách rắn-lỏng thứ hai thành etanol; và

công đoạn chưng cất bao gồm bước chưng cất etanol từ dịch lên men thu được ở công đoạn lên men để thu được etanol đậm đặc;

trong đó, axit hữu cơ dễ bay hơi thu được ở công đoạn thu hồi được tái sử dụng hoàn toàn hoặc một phần để bổ sung vào huyền phù ở công đoạn đường hóa thứ nhất tiếp theo.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó trong công đoạn đường hóa thứ nhất, axit hữu cơ dễ bay hơi được bổ sung vào huyền phù có nồng độ nằm trong khoảng từ 0,1% đến 10% khối lượng.
3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó thạch cao được phân tách bằng cách sử dụng thùng lắng hoặc thùng kết tủa trong công đoạn phân tách rắn-lỏng thứ ba.
4. Phương pháp theo điểm 3, trong đó dịch đường hóa C5 sau khi đã loại thạch cao trong công đoạn phân tách rắn-lỏng thứ ba được cô bằng thiết bị có màng thẩm thấu ngược.

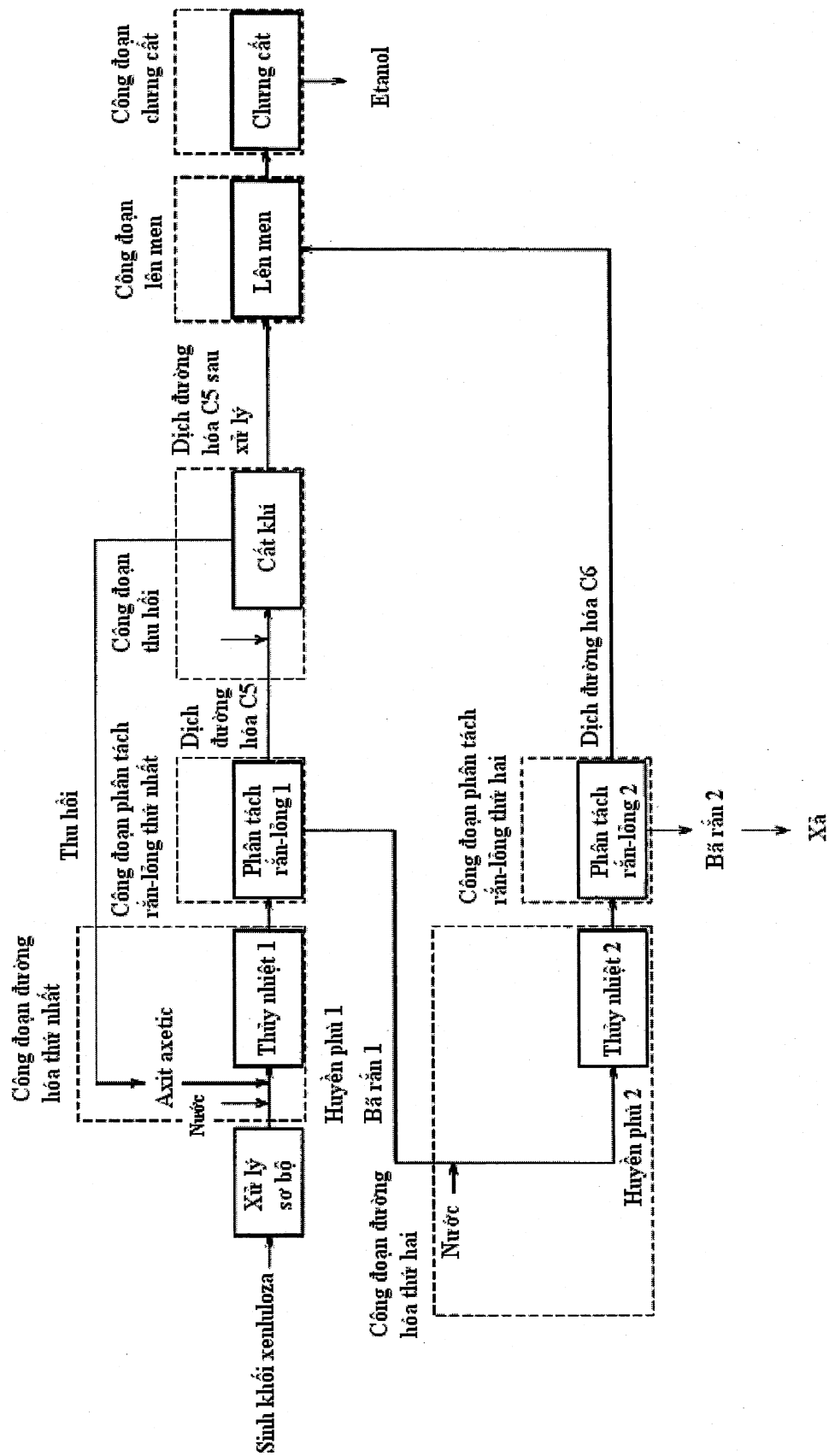


Fig.1

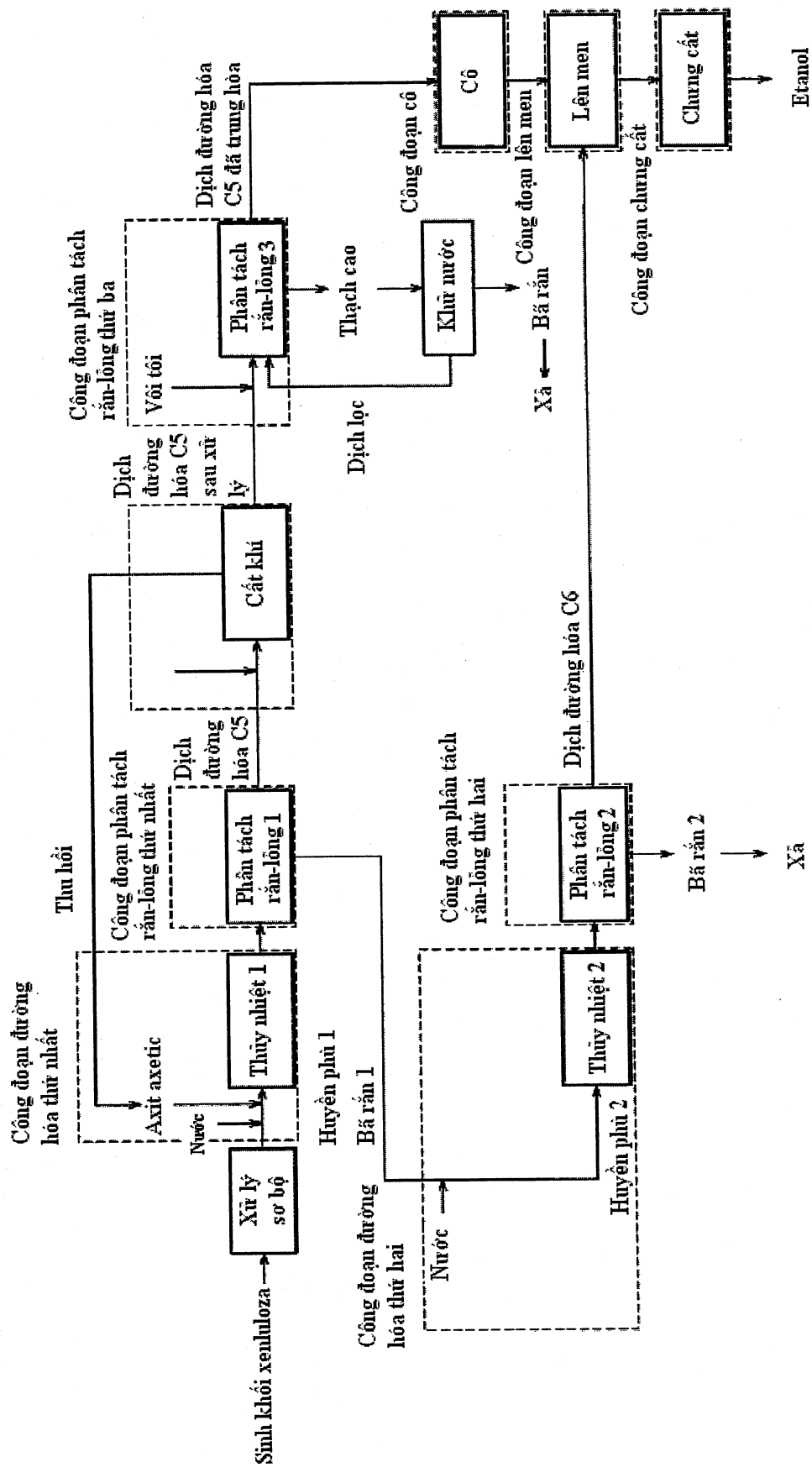


Fig.2