

УДК 661.72

ОСОБЛИВОСТІ ПОПЕРЕДНЬОЇ ПІДГОТОВКИ СОЛОМИ ПШЕНИЧНОЇ ДО ГІДРОЛІЗУ

Булій Ю.В.¹, канд. техн. наук, Сидоренко В.В.², канд. техн. наук¹доцент, Національний університет харчових технологій, Україна, 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 68, e-mail: yvbulyi@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1905-3706>²ст. дослідник, с.н.с, Інститут технічної теплофізики НАН України, Україна, 03057 м. Київ, вул. Марії Капніст (Желябова), 2а. e-mail: V.V.Sydorenko@nas.gov.ua, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7735-7719><https://doi.org/10.31472/ttpe.3.2024.7>

В роботі наведено результати застосування різних способів проведення лужної попередньої підготовки лігноцелюлозної сировини (соломи пшеничної) до гідролізу в технології отримання паливного етанолу. Розглядали обробку в автоклаві та в роторно-пульсаційному апараті. Ефект обробки визначали за кількістю видаленого з сировини лігніну. Параметрами варіювання були тривалість обробки, концентрація луку та температура процесу.

The paper presents the results of the application of various methods of alkaline pretreatment of lignocellulosic feedstock (wheat straw) for hydrolysis in the technology of obtaining fuel ethanol. Processing in an autoclave and by rotor-pulsation apparatus was considered. The treatment effect was determined by the amount of lignin removed from the raw material. The parameters of variation were the treatment duration, alkali concentration, and process temperature.

Бібліографія 19, рис. 4.

Ключові слова: паливний етанол, попередня підготовка, лігнін, лук, роторно-пульсаційний апарат, автоклав.

Вступ

Отримання біоетанолу з лігноцелюлозної біомаси, порівняно з цукро- або крохмалевмісною сировиною, є більш витратним [1]. Досвід низки виробництв, зокрема, гідролізного, свідчить про те, що рентабельність обробки органічної біомаси може бути досягнута лише її глибокою комплексною переробкою з отриманням продуктів, вартість яких перевищує вартість вихідної лігноцелюлозної сировини, як палива.

Одним із етапів комплексної обробки рослинної сировини є відокремлення лігніну та геміцелюлози від лігноцелюлозного комплексу з подальшим отриманням з нього цінних хімічних продуктів чи палива. Цей етап є невід'ємною частиною попередньої підготовки сировини до гідролізу, проте є найбільш енерговитратним в процесі отримання паливного етанолу [2], та має на меті зруйнувати стійку структури целюлозної біомаси, зробити целюлозу більш доступною для ферментів, які перетворюють вуглеводні полімери в цукри, що ферментуються [3]. Високі енерговитрати попередньої підготовки сировини до гідролізу обумовлені тим, що цей процес відбувається за підвищених температур та тиску [4].

Результатом етапу гідролізу, що включає попередню підготовку та безпосередньо гідроліз, є отримання гідролізату з необхідною концентрацією відновних

цукрів, який подається до етапу зброджування. На етапі попередньої підготовки відбувається виділення целюлози, лігніну, фурфуролу та геміцелюлоз.

Нижче наведено приклади основних способів попередньої підготовки рослинної біомаси до гідролізу. Докладніше див. [5].

Попередня підготовка розчиненою сірчаною кислотою.

Кислоти можуть гідролізувати геміцелюлозу в лігноцелюлозних матеріалах. Рослинну сировину обробляють кислотою та високою температурою для розриву міцних хімічних зв'язків та безпосереднього вивільнення ксилози.

Геміцелюлоза може розщеплюватися для оголення целюлози, що безпосередньо призводить до подальшої її деградації ферментами з утворенням мономерних цукрів, таких як глюкоза. Так, при обробці соломи пшеничної 2%-м розчином сірчаної кислоти за температури 121°C протягом години було видалено 78,54% геміцелюлоз та 10,6% лігніну. Збільшення концентрації кислоти вдвічі призвело до збільшення виходу геміцелюлоз на 11%, та лігніну на 11,9%

Попередня підготовка лугами

На відміну від попередньої обробки кислотою, попередня обробка лугом може ефективно виводити лігнін з рослинних тканин, що призводить до високої делігніфікації.

Лігнін забезпечує міцність стебел і листків та, крім того, механічну силу натягу, захищає від інфікування. Окрім того лігнін є водонепроникним. Наявність лігніну є основною перешкодами для ефективного використання лігноцелюлозної біомаси. Отже, для посилення засвоюваності ферментів необхідно видаляти лігнін із сировини.

Обробка соломи пшеничної 2%-м розчином гідроксиду натрію за температури 121°C протягом години було видалено 31,11% геміцелюлоз та 84,34% лігніну. Збільшення концентрації лугу до 4% призвело до збільшення виходу геміцелюлоз на 34,6% та лігніну на 5,4%.

В дослідженні [6] було проведено порівняння попередньої обробки соломи пшеничної розведеною сірчаною кислотою, соляною кислотою, азотною кислотою та розчином гідроксиду калію (1%) за наступних умов: температура $130 \pm 3^\circ\text{C}$, тиск – 0,3 МПа, час обробки – 1 год, з наступним ферментативним гідролізом протягом 24 год та подальшою ферментацією протягом тижня. Автори стверджують, що найбільший вихід етанолу досягається лужною обробкою з попереднім промиванням сировини дистильованою водою та складає 57,7% (гідроліз) та 76,3% (ферментація), що в сумі є найефективнішим серед всіх методів.

Інші методи попередньої обробки наразі є менш розповсюдженими.

Амонійні методи попередньої підготовки

Попередня підготовка замочуванням у водному розчині аміаку (SAA).

Замочування кукурудзяної соломи у водному розчині аміаку (15% концентрації NH_3) при 60°C протягом 12 годин призвело до 62% видалення лігніну та 15% геміцелюлози.

Ammonia recycled percolation (ARP), передбачає обробку біомаси з використанням водних розчинів аміаку в проточному перколяційному реакторі.

Оптимальними умовами для попередньої обробки ARP суміші кукурудзяних качанів та соломи (CCSM) є водний розчин аміаку (концентрація 10%) зі швидкістю потоку 1 мл/хв., нагрітий до 170°C протягом 15–60 хв., що призвело до 74–80% видалення лігніну та 50–56% видалення геміцелюлоз. Більш детально по амонійним методам див. [7].

Органосольвентна попередня обробка

Органосольвентну попередню підготовку проводять з використанням ряду органічних або водно-органічних розчинників з додаванням або без додавання каталізатора (кислоти, основи або солі). Ця суміш част-

ково гідролізує лігнінові та лігніновуглеводні зв'язки, в результаті чого утворюється твердий залишок, що складається переважно з целюлози та деякої кількості геміцелюлози. В роботі [8] в якості сольвентів для попередньої підготовки соломи пшеничної було використано етанол, метанол, ацетон, бутанол та діетилен гліколь (50% об.) із додаванням сірчаної кислоти, як каталізатора (23 ммоль/л). Температура реакції складала 160 °C та 180 °C, обробку проводили протягом 20 та 40 хв.

Вихід лігніну склав від 32% (метанол, 160 °C, 20 хв.) до 78% (ацетон, 180°C, 40хв.).

Автори [9] використовували в якості сольвентів оцтову кислоту (23,6%) та перекис водню (6,42%) в 2%-му розчині сірчаної кислоти.

В результаті попередньої підготовки за температури 120°C протягом 120 хв. та гідромодулі 1:10 ступінь делігніфікації склав 92,2%. Підвищення температури до 130°C, часу обробки до 150 хв та зменшення гідромодуля до 1:5 збільшило вихід лігніну до 93%.

Як бачимо, у лужному середовищі ефективніше протікають процеси деструкції та екстракції лігніну, а в кислому — процеси деполімеризації полісахаридів [10]. Лужна обробка більш ефективна для сільськогосподарських відходів і трав, ніж для деревних матеріалів [11]. При лужних методах попередньої обробки в порівнянні з розбавленими кислотними гідроліз протікає в більш м'яких умовах, розпад цукру мінімальний, тому інгібітори ферментів (фурфурол і гідроксиметилфурфурол) утворюються в менших кількостях.

Одним із способів покращити попередню лужну обробку є використання інших хімікатів із лугом, таких як етанол [12], перекис водню [9, 13], антрахінон [14] та інші.

Удосконалення технології попередньої підготовки до гідролізу полягає не тільки в застосуванні фізико-хімічних методів. Так авторами патенту [15] було запропоновано спосіб отримання целюлози шляхом виділення лігніну, який передбачає зокрема, варку целюлозовмісного матеріалу в лужному розчині в поєднанні з термомеханохімічною активацією целюлозовмісного матеріалу за допомогою вальцевої плющилки, ножової дробарки, дискового млина та їх комбінації. Варку однорічної рослинної сировини здійснювали в розчині лугу концентрацією 0,7 мас.% зі співвідношенням води та соломи 1:15 із додаванням перекису водню 0,25 мас.% та ПАР з концентрацією 0,1 мас.%. Температура варочного розчину складала

100°C, час варіння складав 35 хв. Найбільший вихід лігніну було отримано при обробці соломи люцерни при послідовному поєднанні двох молоткових дробарок і склав 46,6 %.

Застосування екструдера для попередньої обробки пшеничної соломи в лужному розчині з подальшою екстракцією вивчалось в роботі [16].

Визначено, що попередня обробка пшеничної соломи в одношнековому екструдері за температури 155°C протягом 3 хв та концентрації гідроксиду натрію 1% призводить до виділення 6,1% лігніну. Збільшення концентрації гідроксиду натрію до 6% призводить до виділення 8,7% лігніну. Подальша екстракція пшеничної соломи в 0,86%-му розчині гідроксиду натрію за температури 80°C протягом 180 хв. призвела до виділення 70% лігніну.

Прикладом обладнання, що істотно інтенсифікує тепло та масообмін в рідких багатокомпонентних середовищах є роторно-пульсаційні апарати, що є ефективними пристроями в технологіях, пов'язаних з перемішуванням, гомогенізацією, диспергуванням тощо [17].

Метою даної роботи було порівняння впливу температури, концентрації лугу та часу обробки лужних розчинів соломи пшеничної в роторно-пульсаційному

апараті (далі РПА) та автоклавування на процес видалення лігніну протягом попередньої підготовки сировини до гідролізу.

Матеріали і методи

Сировина

Сировиною була солома пшенична, зібрана в серпні 2020 року в Київській області України.

Перед проведенням досліджень солому було попередньо грубо подрібнено на січкарні електричній "Розумниця" до фракції 1 см. Отриману січку було подрібнено на дезінтеграторі ДЗ 300-2. Основна фракція частинок сировини після просіювання склала 100...400 мікрон.

Роторно-пульсаційний апарат

Дослідження проводилися на установці, гідравлічну схему якої представлено на рис. 1.

Приймальна ємність 1 об'ємом 50 л призначена для розміщення суміші сировини та лужного розчину під час переробки. Ємність 1 через вхідний патрубок підключена до РПА.

Ємність 2 для сировини призначений для завантаження пшеничної соломи. Подача вихідної сировини регулюється кульовим клапаном 10.

Ємність для сировини через вхідний патрубок з'єднується з РПА. РПА 3 призначений для попередньої обробки суміші пшеничної соломи та лужного розчину. РПА складається з корпусу, статора (внутрішній радіус 85,85 мм; зовнішній радіус 97,85 мм; ширина 44,5 мм; 24 отвори діаметром 14,3 мм) і ротора (внутрішній радіус 67,5 мм; зовнішній радіус 85,25 мм; ширина 44 мм). Ширина зазору між статором і ротором становить 0,6 мм. Вихідний патрубок РПА з'єднується з верхньою частиною резервуара 1 за допомогою двох трубопроводів через кутовий шар-кран 8 і шар-кран 9. Манометр 11 підключений до вихідного патрубку РПА. Обертальний рух від валу двигуна через муфту 6 передається на вал РПА, який розташований на консолі разом із підшипниковим вузлом 5. Сальниковий вузол 4 призначено для забезпечення герметичності РПА під час роботи. Дефлегматор 7 призначений для запобігання зміни співвідношення компонентів лужного розчину під час обробки. Блок керування 12 є окремим стаціонарним блоком, з якого відбувається дистанційне керування установкою. Блок оснащений вхідним автоматом, частотним перетворювачем, амперметром, лічильником електроенергії. Мінімальний об'єм рідини для обробки в установці становить 10 л.

Виділення лігніну проводили наступним чином. Наважку соломи в кількості, визначеній умовами експерименту, замочували у двох літрах водопровідної води.

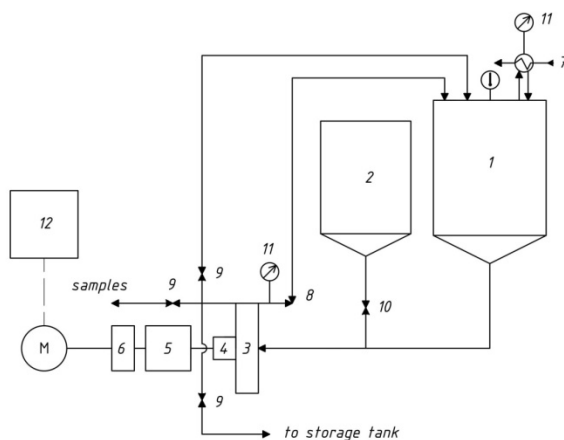


Рис. 1. Принципова гідравлічна схема експериментальної установки:

1 – приймальна ємність; 2 – ємність для сировини; 3 – РПА; 4 – сальниковий вузол;

5 – підшипниковий вузол; 6 – муфта;

7 – дефлегматор; 8 – шар-кран кутовий;

9 – шар-кран ½"; 10 – шар-кран 1"; 11 – манометр;

12 – блок управління

Решту води змішували з гідроксидом натрію, в кількості, передбаченій умовами експерименту та нагрівали до температури, передбаченої умовами експерименту. Отриманим розчином заповнювали приймальну ємність та РПА. Встановлювали необхідну частоту обертання ротора. Під час процесу відбирали проби суспензії через регулярні проміжки часу.

Визначення вмісту лігніну

Визначення кислотонерозчинного та кислоторозчинного лігніну відбувалось у відповідності до стандарту “Визначення структурних карбогідратів та лігніну в біомасі” (Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass) Національної лабораторії відновлювальних джерел енергії Міністерства енергетики США (National Renewable Energy Laboratory of the U.S. Department of Energy) після вилучення водото- спирторозчинних речовин в біомасі. Кислотонерозчинний лігнін визначали, згідно з методикою, шляхом вилучення з розчину сірчаної кислоти з подальшою фільтрацією, висушуванням в муфельній печі та зважуванням на аналітичних вагах.

Кислоторозчинний лігнін визначали з фільтрату, що залишився після вилучення кислотонерозчинного лігніну шляхом вимірювання оптичної густини. Оптична густина проб, що відбирались на фотометрування для визначення кислоторозчинного лігніну, згідно методики, доводилась до 0,7. Оптичну густину отриманого розчину в кюветі з товщиною шару розчину 1 см при довжині хвилі 278 нм. вимірювали тричі на спектрофотометрі УФ-видимої області.

Результати.

В більшості робіт, присвячених лужній попередній підготовці рослинної сировини до гідролізу, найбільша

увага приділяється наступним параметрам процесу: концентрації лугу, температурі процесу та його тривалості. Зокрема, в роботі [17] визначався вплив цих трьох параметрів на делігніфікацію кукурудзяної соломи. Приведені в роботі результати статистичного аналізу вказують на те, що серед змінних, які мають статистично значущий вплив на видалення лігніну з кукурудзяної соломи (три ефекти першого порядку, три ефекти другого порядку та один ефект взаємодії), концентрація гідроксиду натрію мала найбільш значний вплив, що вказує на найвищу чутливість вмісту лігніну до концентрації лугу.

Враховуючи значимість цих трьох параметрів в ході роботи визначали залежність видалення лігніну від концентрації лугу, температури та тривалості обробки. Початковий вміст лігніну в сировині складав 17,1% від загальної кількості твердих речовин.

Рисунок 2 демонструє залежності вмісту лігніну відносно загальної кількості сухої речовини в зразках після попередньої підготовки від концентрації лугу в діапазоні від 0,5 до 4 %мас.

Інші умови залишались незмінними, а саме - температура процесу становила 90 та 121 °С для автоклавування та 90 °С для обробки. Тривалість процесу становила 60 хв. З рисунку видно, що підвищення концентрації лугу у визначеному діапазоні призводить до збільшення виходу лігніну, що узгоджується з роботами інших авторів. В основі ефекту лежить те, що луг розщеплює гідролізуючі зв'язки в лігніні та глікозидні зв'язки полісахаридів, що викликає зниження ступеня полімеризації та кристалічності, набухання волокон, а також порушення структури лігніну [11]. Крім того, лужне омилення ацетилових і уронових ефірних зв'язків також покращує ферментативну доступність полісахаридів [18]. Додавання комплексу фізичних ефектів обробки, а саме знакозмінних імпульсів тиску, високої турбулентності, високих зсувних напружень в міжциліндровому зазорі та локальних стрибків температури прискорює вивільнення лігніну порівняно з автоклавуванням для всього визначеного діапазону концентрацій лугу. Визначено, що підвищення концентрації лугу з 0,5 до 4 % мас. зменшує вміст лігніну в зразку до 4,17 % від загальної кількості твердих речовин для автоклавування при 90 °С, при 121 °С кількість вміст лігніну зменшується до 2,98%. Обробка за температури 90 °С зменшує вміст лігніну до 3,15%.

Вплив тривалості попередньої підготовки соломи пшеничної до гідролізу зображено на рис. 3.

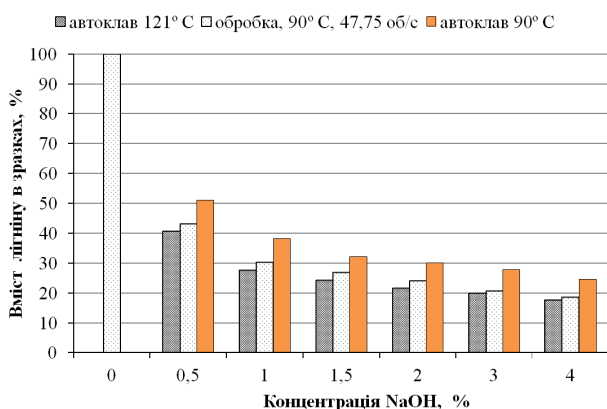


Рис. 2. Залежність вмісту лігніну в зразках після попередньої підготовки від концентрації лугу

Тривалість обробки варіювалася від 10 до 120 хв. Концентрація луку становила 4%. Проби відбирали кожні 10 хвилин. Найбільша швидкість делігніфікації спостерігається протягом перших 30 хв. як для автоклавування, так і для обробки. Мінімальний вміст лігніну в зразку становив 4,12% від початкового вмісту для автоклавування при 90 °С протягом 60 хв., при 121 °С мінімальний вміст лігніну в зразку спостерігався на 60 хв. і становив 3,15%. Максимальне виділення лігніну в зразку в результаті обробки становило 2,98 % за 120 хв.

Через годину обробки екстракція лігніну сповільнюється, а при автоклавуванні спостерігається навіть збільшення вмісту лігніну в пробах. Цю обставину можна пояснити можливою реакцією конденсації лігніну (див. нижче). Загалом, за винятком обробки, тривалість попередньої обробки є менш значущим фактором для вивільнення лігніну. З рисунка можна зробити висновок, що попередню підготовку рослинної сировини до гідролізу необхідно обмежити 60 хв.

На рисунку 4 зображено вплив температури попередньої підготовки соломи пшеничної для наступних умов: концентрація луку – 4%, тривалість процесу – 60 хв. Підвищення температури прискорює делігніфікацію. З рисунку видно що найбільш ефективно лігнін видаляється в температурному діапазоні 80-121°C. Мінімальний вміст лігніну в зразку для автоклавування склав 2,98 % при 121 °С. Для обробки максимальне значення видаленого лігніну склало 3,15 % при 90 °С.

З літератури відомо, що підвищення температури вище максимальної, розглянутої в цій статті, небажано. Жорсткіші умови попередньої підготовки можуть призвести до реакцій конденсації лігніну, які утворюють вуглець-вуглецеві зв'язки між субодинаціями лігніну, тим самим обмежуючи його видалення та, як наслідок, зменшуючи конверсію глюкану/ксилану [19]. Макси-

мальна температура обробки в апараті становила 90°C, оскільки обробка водних дисперсій в апараті обмежена температурою 96°C.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Cheng M.H., Huang H., Dien and V. Singh V. (2019), Biofuels Bioproducts and Biorefining, 13, pp. 723-739. <https://doi.org/10.1002/bbb.1976>
2. Tsegaye B., Balomajumder C. and Roy P. (2017), Alkali pretreatment of wheat straw followed by microbial hydrolysis for bioethanol production, Environmental Technology, 1–9, pp. 1203-1211. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1418911>
3. Xu Z., Huang F. (2014), Pretreatment Methods for Bioethanol Production, Applied Biochemistry and Biotechnology, 174, pp. 43-62. <https://doi.org/10.1007/s12010-014-1015-y>
4. Aftab M. N., Iqbal I., Riaz F., Karadag A. and Tabatabaei M. (2019), Different Pretreatment Methods of Lignocellulosic Biomass for Use in Biofuel Production, in A. E. Abomohra (ed.), Biomass for Bioenergy - Recent Trends and Future Challenges, IntechOpen, London. <https://doi.org/10.5772/intechopen.84995>
5. Zheng Q., Zhou T., Wang Y. et al. (2018), Pretreatment of wheat straw leads to structural changes and improved enzymatic hydrolysis, Scientific Reports, 8, p. 1321. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19517-5>
6. Tutt M., Kikas T., and Olt J. (2012), Influence of different pretreatment methods on bioethanol production from wheat straw, Agronomy Research, special issue 1, pp. 269-276. <https://agronomy.emu.ee/category/volume-10-2012/special-issue-i-volume-10-2012/>

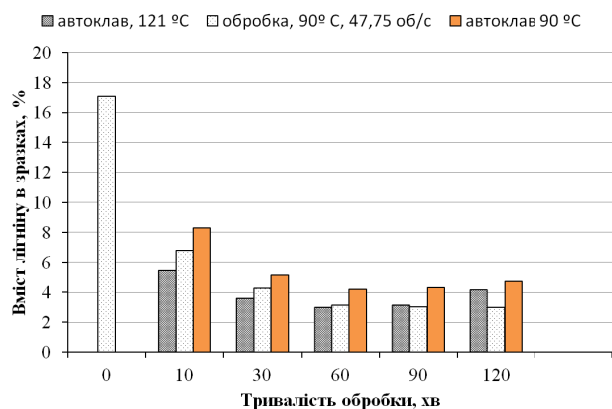


Рис. 3. Залежність вмісту лігніну в зразках від тривалості процесу попередньої підготовки

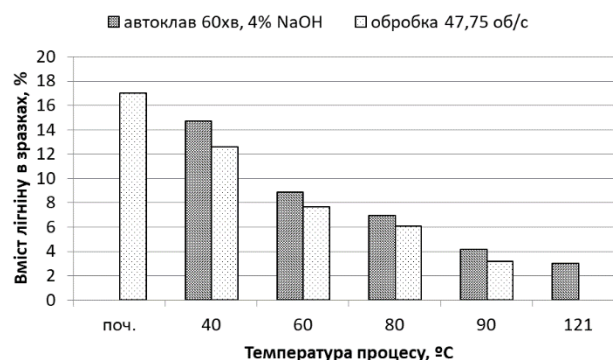


Рис. 4. Залежність ступеню видалення лігніну від температури процесу

7. Zhao C., Shao Q., P. S. Chundawat S. (2019), Recent Advances on Ammonia-based Pretreatments of Lignocellulosic Biomass. *Bioresource Technology*, 298, p. 122446. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122446>
8. Salapa I., Katsimpouras C., Topakas E. et al. (2017), Organosolv pretreatment of wheat straw for efficient ethanol production using various solvents, *Biomass and Bioenergy*, 100, pp. 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.03.011>
9. Кузнецов Б.Н., Данилов В.Р., Судакова И.Т. (2009), Делигнификация соломы пшеницы смесью уксусной кислоты и перекиси водорода в присутствии сернокислого катализатора, *Химия растительного сырья*, № 4, С. 39-44.
<https://cyberleninka.ru/article/n/delignifikatsiya-solomy-pshenitsy-smesyu-uksusnoy-kisloty-i-peroksida-vodoroda-v-prisutstvii-ternokislotnogo-katalizatora>
10. Galbe M., Zacchi G. A review of the production of ethanol from softwood, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 59 (6), pp. 618–628. <https://doi.org/10.1007/s00253-002-1058-9>
11. Hsu A. (1996), Pretreatment of Biomass, in “Handbook on Bio-ethanol: Production and Utilization”, edited by C. E. Wyman, Taylor & Francis, New York. <https://doi.org/10.1201/9780203752456>
12. Mahdawi S., Habibi M., Kermayyan H. (2006), Investigation Of Properties Of Ethanol-Alkali, Kraft And Soda Pulps Prepared From Wheat Straw, *Iranian Journal of Wood and Paper Research*, 21 (2 (25)), pp. 105-114.
<https://www.sid.ir/en/Journal/ViewPaper.aspx?ID=107886>
13. Nagieb Z., Abd El-Sayed E., El-Sahawi M., Khalil E.M. (2000), Hydrogen peroxide alkaline pulping of bagasse, *IPPTA: Quarterly Journal of the Indian Pulp and Paper Technical Association*, 12, pp. 23-34.
<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0034233234&partnerID=MN8TOARS>
14. Feng Z.N., Alen R.J. (2001), Soda-AQ pulping of wheat straw, *Appita Journal*, 54, pp. 217-220
15. Deberdeev T.R., Garaeva M.R., Fadeeva K.S., Yakovlev I.D., Deberdeev R.Ya, Russia Patent No RU.2677063, 2019 <https://patents.google.com/patent/RU2677063C1/ru>
16. Stankovska M., Fiserova M., Gigac Yu., and Pazitny A. (2018), Effect of alkaline extrusion pretreatment of wheat straw on filtrate composition and enzymatic hydrolysis, *Cellulose Chem. Technol.*, 52(9-10), pp. 815-822. [https://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT9-10\(2018\)/p.815-822.pdf](https://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT9-10(2018)/p.815-822.pdf)
17. Chen Y., Stevens M.A., Zhu Y. et al. Understanding of alkaline pretreatment parameters for corn stover enzymatic saccharification. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts*. 2013. T. 6. C. 1–10.
<https://doi.org/10.1186/1754-6834-6-8>
18. Zhang YH, Lynd LR. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems. *Biotechnology and Bioengineering*. 2004. 88. pp. 797–824. <https://doi.org/10.1002/bit.20282>
19. Pan X., Zhang X., Gregg D.J., et al. Enhanced enzymatic hydrolysis of steam-exploded Douglas fir wood by alkali-oxygen post-treatment. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2004. vol. 115. pp.1103–1114. <https://doi.org/10.1385/abab:115:1-3:1103>

FEATURES OF THE PRETREATMENT OF WHEAT STRAW FOR HYDROLYSIS

Bulii Yu.V.¹, Sydorenko V. V.²

¹PhD (Engin.), National University of Food Technologies, 68, Volodymyrska str., Kyiv-33, 01601, Ukraine, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1905-3706>, e-mail: yvbuliy@gmail.com

²PhD (Engin.), Institute of Engineering Thermophysics of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2a, Marii Kapnist Str., Kyiv, 03057, Ukraine, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7735-7719>, e-mail: V.V.Sydorenko@nas.gov.ua

<https://doi.org/10.31472/ttpe.3.2024.7>

One of the stages of the complex processing of plant raw materials is the separation of lignin and hemicellulose from the lignocellulosic complex, followed by obtaining valuable chemical products or fuel from it.

This stage is an integral part of the pretreatment of raw materials for hydrolysis. But this stage is the most energy-consuming of the fuel ethanol obtaining, and aims to destroy the stable structure of cellulosic biomass and make cellulose more accessible to enzymes that convert carbohydrate polymers into fermentable sugars.

High energy costs of pretreatment of raw materials for hydrolysis are because this process takes place at high temperatures and pressure.

The work aimed to compare the effect of temperature, alkali concentration, and treatment duration of alkaline solutions of wheat straw by two methods of alkaline pretreatment on the process of lignin removal during preparing of raw materials for hydrolysis.

It was determined that increasing the alkali concentration from 0.5 to 4% reduces the lignin content in the sample to 4.17% of the total amount of solids for autoclaving at 90 °C, at 121 °C the amount of lignin content decreases to 2.98%. Processing at a temperature of 90 °C reduces the lignin content to 3.15%.

The processing duration of affected the process of pretreatment as follows. The minimum lignin content in the sample for autoclaving at 90 °C for 60 min of treatment was 4.12% of the initial one. The minimum lignin content in the sample at 121 °C was observed for one hour and made

up 3.15%. Processing in a rotor-pulsation apparatus leads to a lignin content in the sample of up to 2.98% in 120 minutes.

The lignin is the most effectively removed in the temperature range of 80-121°C. The minimum lignin content in the sample for autoclaving was 2.98% at 121 °C. For processing, the maximum value of removed lignin was 3.15% at 90 °C.

References 19, figures 4.

Keywords: fuel ethanol, pretreatment, lignin, alkali, rotor-pulsation apparatus, autoclave.

1. Cheng M.H., Huang H., Dien and V. Singh V. (2019), Biofuels Bioproducts and Biorefining, 13, pp. 723-739. <https://doi.org/10.1002/bbb.1976>

2. Tsegaye B., Balomajumder C. and Roy P. (2017), Alkali pretreatment of wheat straw followed by microbial hydrolysis for bioethanol production, Environmental Technology, 1–9, pp. 1203-1211. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1418911>

3. Xu Z., Huang F. (2014), Pretreatment Methods for Bioethanol Production, Applied Biochemistry and Biotechnology, 174, pp. 43-62.

<https://doi.org/10.1007/s12010-014-1015-y>

4. Aftab M. N., Iqbal I., Riaz F., Karadag A. and Tabatabaei M. (2019), Different Pretreatment Methods of Lignocellulosic Biomass for Use in Biofuel Production, in A. E. Abomohra (ed.), Biomass for Bioenergy - Recent Trends and Future Challenges, IntechOpen, London. <https://doi.org/10.5772/intechopen.84995>

5. Zheng Q., Zhou T., Wang Y. et al. (2018), Pretreatment of wheat straw leads to structural changes and improved enzymatic hydrolysis, Scientific Reports, 8, p. 1321. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19517-5>

6. Tutt M., Kikas T., and Olt J. (2012), Influence of different pretreatment methods on bioethanol production from wheat straw, Agronomy Research, special issue 1, pp. 269-276. <https://agronomy.emu.ee/category/volume-10-2012/special-issue-i-volume-10-2012/>

7. Zhao C., Shao Q., P. S. Chundawat S. (2019), Recent Advances on Ammonia-based Pretreatments of Lignocellulosic Biomass. Bioresource Technology, 298, p. 122446. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122446>

8. Salapa I., Katsimpouras C., Topakas E. et al. (2017), Organosolv pretreatment of wheat straw for efficient ethanol production using various solvents, Biomass and Bioenergy, 100, pp. 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.03.011>

9. Kuznetsov B.N., Danilov V.N., Sudakova I.T. (2009), Delignification of wheat straw with a mixture of acetic acid and hydrogen peroxide in the presence of a sulfuric acid catalyst, *Himiya rastitelnogo syrya*, 4, pp. 39-44. (in Rus.)
<https://cyberleninka.ru/article/n/delignifikatsiya-solomy-pshenitsy-smesyu-uksusnoy-kisloty-i-peroksida-vodoroda-v-prisutstvii-ternokislotnogo-katalizatora>
10. Galbe M., Zacchi G. A review of the production of ethanol from softwood, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 59 (6), pp. 618–628. <https://doi.org/10.1007/s00253-002-1058-9>
11. Hsu A. (1996), Pretreatment of Biomass, in “Handbook on Bio-ethanol: Production and Utilization”, edited by C. E. Wyman, Taylor & Francis, New York. <https://doi.org/10.1201/9780203752456>
12. Mahdawi S., Habibi M., Kermanyan H. (2006), Investigation Of Properties Of Ethanol-Alkali, Kraft And Soda Pulps Prepared From Wheat Straw, *Iranian Journal of Wood and Paper Research*, 21 (2 (25)), pp. 105-114.
<https://www.sid.ir/en/Journal/ViewPaper.aspx?ID=107886>
13. Nagieb Z., Abd El-Sayed E., El-Sahawi M., Khalil E.M. (2000), Hydrogen peroxide alkaline pulping of bagasse, *IPPTA: Quarterly Journal of the Indian Pulp and Paper Technical Association*, 12, pp. 23-34.
<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0034233234&partnerID=MN8TOARS>
14. Feng Z.N., Alen R.J. (2001), Soda-AQ pulping of wheat straw, *Appita Journal*, 54, pp. 217-220
15. Deberdeev T.R., Garaeva M.R., Fadeeva K.S., Yakovlev I.D., Deberdeev R.Ya, Russia Patent No RU.2677063, 2019 <https://patents.google.com/patent/RU2677063C1/ru>
16. Stankovska M., Fiserova M., Gigac Yu., and Pazitny A. (2018), Effect of alkaline extrusion pretreatment of wheat straw on filtrate composition and enzymatic hydrolysis, *Cellulose Chem. Technol.*, 52(9-10), pp. 815-822. [https://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT9-10\(2018\)/p.815-822.pdf](https://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT9-10(2018)/p.815-822.pdf)
17. Chen Y., Stevens M.A., Zhu Y. et al. Understanding of alkaline pretreatment parameters for corn stover enzymatic saccharification. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts*. 2013. T. 6. C. 1–10.
<https://doi.org/10.1186/1754-6834-6-8>
18. Zhang YH, Lynd LR. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems. *Biotechnology and Bioengineering*. 2004. 88. pp. 797–824. <https://doi.org/10.1002/bit.20282>
19. Pan X., Zhang X., Gregg D.J., et al. Enhanced enzymatic hydrolysis of steam-exploded Douglas fir wood by alkali-oxygen post-treatment. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2004. vol. 115. pp.1103–1114. <https://doi.org/10.1385/abab:115:1-3:1103>

Отримано 29.01.2024

Received 29.01.2024

Прийнято до друку 17.08.2024
Accepted for publication 17.08.2024