



Záverečná karta projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu

APVV-18-0533

Nová metóda pedspracovania biomasy kryolýzou

Zodpovedný riešiteľ **Ing. Štefan Boháček, PhD.**

Príjemca **Výskumný ústav papiera a celulózy a.s.**

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Výskumný ústav papiera a celulózy, a.s.

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Biomass Group, College of Engineering, Nanjing Agricultural University, 40 Dianjiangtai Road, 210031 Nanjing, Jiangsu, China. Kontaktná osoba: Zhen Fang (<http://orcid.org/0000-0002-7391-372X>)

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

Patenty, patentové prihlášky, úžitkové vzory neboli plánované nakoľko to bol projekt základného výskumu.

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

1. Boháček, Š., 2019: Destruction of the crystalline structure of cellulose by deep freezing and thawing (by cryolysis). Invited Plenary Presentation, Beijing, Beijing Haidan-Zhonggancun City High Tech Zone, (INNOWAY) China, 2019 November 8th
2. Boháček, Š., Balberčák, J., Schwartz, J., Pažitný, A., Bombilajová, K., 2020: Pedspracovanie biomasy kryolýzou. In: Zborník výskumných prác. Január 2020. Centrum pre rozvoj drevárskeho, nábytkárskeho a celulózo-papierenského priemyslu. Bratislava, str. 15-21. Dostupné online: <http://www.centrumdp.sk/>. ISBN 978-80-973573-0-6
3. Boháček, Š., Pažitný, A., Halaj, M., Balberčák, J., Kuňa, V., 2020: Freeze- thaw pretreatment of poplar sapwood dust. Wood Research 65(6): str. 905-916., IF 0,688. ISSN 1336-4561. doi:/10.37763/wr.1336-4561/65.6.905916
Cit. [1] Grzegotzewska, E., Sedlicikova, M and Jelacic, D., 2021: International Competitiveness of the Furniture Manufacturing – Lesson from the Selected EU Countries. In: Wood Research 66(5), pp. 859 – 874. IF 1,594. WoS CC, SCOPUS
Cit. [2] Shuashuai, M., Yuling, L., Jingxue, L., Xiaona, Y., Zongjun, C., Xufend, Y, Wanbin, Z., Hongliang, W. 2022: Features of single and combined technologies for lignocellulose pretreatment to enhance biomethane production. In: Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 65, ISSN 1364-0321, DOI: 10.1016/j.rser.2022.112606 – Elsevier, IF 16,799 - SCOPUS
4. Boháček, Š., Halaj, M., Kuňa, V., Balberčák, J., Stankovská, M., Pažitný, A., Russ, A., 2020: Pedspracovanie dreva kryolýzou. Štúdia. VÚPC, a.s., Bratislava, 26 s. Dostupné na <http://www.vupc.sk/sk/article/117>

5. Halaj, M., Boháček, Š., Pažitný, A., Kuňa, V., Balberčák, J., 2021: Influence of ultra-low and high temperature on enzymatic pretreatment of beech branches wood. *Wood Research* 66(4): 630-642, IF 1.139, ISSN 1336-4561, doi:/10.37763/wr.1336-4561/66.4.630642
6. Boháček, Š., Gallová, J., Pažitný, A., Russ, A., 2021: Enzymatická hydrolýza bele topoľového dreva predspracovaného zmrazovaním: vplyv trvania enzymatickej hydrolýzy a času zmrazovania. In: *Zborník výskumných prác. Január 2021. Centrum pre rozvoj drevárskeho, nábytkárskeho a celulózno-papierenského priemyslu. Bratislava, str. 26-36. ISBN 978-80-973573-2-0. Dostupné online: <http://www.centrumdp.sk/>*
7. Halaj, M., Boháček, Š., Ihnát, V., 2021: Schopnosť dezintegrovaného mladého dreva zadržiavať vodu. In: *LignoSilva 2021: Zborník odborných prác z konferencie, 28. september 2021. Zvolen: Národné lesnícke centrum – Lesnícky výskumný ústav, s. 22-28 ISBN 978-80-8093-327-2*
8. Boháček, Š., Halaj, M., Ihnát, V., 2021: WRV (Water Resistance Value) dezintegrovaného mladého dreva. *VÚPC, a.s., Bratislava, 11s. Dostupné na <http://www.vupc.sk/sk/article/117>*
9. Halaj, M., 2021: Pretreatment of biomass by cryolysis. Pozvaná prednáška: 18th June 2021, University of Sopron. International online conference supported within the project „Qualities development of higher education in Sopron“ Szombathely and Tata, EFOP-3.4.3-16-2016-00022“ within Széchényi 2020 program
10. Boháček, Š., Halaj, M., Pažitný, A., Gallová, J., 2022: Enzymatická hydrolýza saturovaného dreva paulovnie predspracovaného cyklickým zmrazovaním a rozmrazovaním. In: *Zborník výskumných prác. Január 2022. Centrum pre rozvoj drevárskeho, nábytkárskeho a celulózno-papierenského priemyslu. Bratislava, str. 22-30. Dostupné online: <http://www.centrumdp.sk/> ISBN 978-80-9735373-3-7*
11. Ihnát, V., Boháček, Š., Cvičela, P., 2022: Distribúcia vlhkosti v čerstvom dreve výmladkového topoľa bieleho a intenzifikácia nasiakavosti v jeho dezintegrovanom stave pre potreby kryolýzy. In: *Zborník výskumných prác. Január 2023. Centrum pre rozvoj drevárskeho, nábytkárskeho a celulózno-papierenského priemyslu. Bratislava, str. 29-38. Dostupné online: <http://www.centrumdp.sk/> ISBN 978-80-9735373-4-4*
12. Boháček, Š., Ihnát, V., 2022: Cubic tests. Laboratórna metóda na stanovenie kinetiky zmrazovania pomocou polykarbonátových kociek, ktorých objem korešponduje hmotnosti pre 12,5 g, 25 g, 62,5 g, 125 g, 250 g, 500 g a 1000 g dezintegrovaných vzoriek dreva
13. Ihnát, V., Boháček, Š., 2022: Intenzifikácia nasiakavosti dezintegrované dreva vzduchom. Metóda zrýchľovania nasiakavosti pomocou tlaku stlačeného vzduchu (10-40 bar). Metóda umožňuje skrátiť 14-dňové nasiakanie dezintegrovaného dreva na 1 hod
14. Boháček, Š., Ihnát, V., 2022: Efektívnosť impregnácie substrátu pred kryolýzou a vplyv kinetiky opakovaného zmrazovania na efektívnosť predspracovania lignocelulózovej biomasy. *Štúdiá. VÚPC, a.s., Bratislava, 20s. Dostupné na <http://www.vupc.sk/sk/article/117>*
15. Boháček, Š., Pažitný, A., Ihnát, V., Russ, A., Handlovská, M., 2022: Predúprava topoľového dreva na jeho ďalšie biochemické využitie. *LignoSilva 2022. Zborník odborných prác z konferencie. 16. november 2022. Gabčíkovo. Národné lesnícke centrum – Lesnícky výskumný ústav, s. 40-49. ISBN 978-80-8093-341-8*
16. Boháček, Š., Pažitný, A., Handlovská, M., 2022: Intensification of the freeze-thaw pretreatment of disintegrated poplar wood. *Wood Research* 67(6): 953-965, IF 1,594. DOI doi:/10.37763/wr.1336-4561/67.6.953965

Uplatnenie výsledkov projektu

Výsledky základného výskumu budú uplatniteľné pre ďalší rozvoj biotechnologických odborov. Kryolytická metóda predspracovania dreva prináša po enzymatickej hydrolýze nižšie konverzie monosacharidov ako je to u rastlinných typov substrátov. Nižšiu efektívnosť oproti uznávaným metódam predúpravy kompenzuje svojou jednoduchosťou za vzniku menšieho množstva inhibítorov. Kryolytická metóda sa tak v posledných dvoch rokoch pre oblasť dreva začala vo vedeckých kruhoch zaraďovať medzi tzv. pomocné metódy (auxiliary methods), poväčšine spojené s prídavkom rôznych chemických činidiel. Ďalší výskum kryolýzy sa sústreďuje na cyklické zmrazovanie a rozmrazovanie s praktickým využitím pre prvotné uvoľňovanie ľahšie dostupných hemicelulóz a na sprístupnenie vodivých ciest v štruktúre dreva pre jeho delignifikáciu. Výsledky v oblasti preverovania využiteľnosti odpadových vlákien z výroby papiera na báze recyklovaných vlákien (konkrétne využitia vlákien vznikajúcich po viacnásobnej recyklácii, pri ktorej dochádza k viacnásobnému sušeniu sekundárnych vlákien a ním zapríčineného skrehnutia a následného lámania

sa/skracovania týchto vlákien) - poukazujú na významnú skutočnosť. Frakcia vlákničky 18°SR dosiahla konverziu glukánu 49,05% (z 20,91% bez predspracovania, zvýšenie konverzie o 134,6%) a konverzia hemicelulóz 47,34% (z 33,97% bez predspracovania, zvýšenie konverzie o 139,4%) a frakcia 37°SR 51,74% (z 22,71% bez predspracovania, zvýšenie konverzie o 127,8%) pre glukán a 47,72% (z 34,77% bez predspracovania, zvýšenie konverzie o 137,2%) pre hemicelulózy. Vytriedené odpadové tzv. nulové vlákna (oddelené frakciáciou pri výrobe papiera od dobrých vlákien) budú po predspracovaní kryolýzou výbornou surovinou na výrobu bioetanolu druhej generácie a bude to vhodné riešenie využitia vlákien z odpadových kalov, ktoré často končia na skládkach tuhých odpadov. Nulové vlákna pri výrobe papiera sa frakciáciou vytriedujú, nakoľko tieto vlákna znižujú pevnostné vlastnosti papiera a pri spracovávaní papiera s vysokým obsahom veľmi krátkych vlákien (pri prevíjaní, rezaní, skladaní, výroby papierových obalov a následnom balení tovaru) sa tieto krátke vlákna uvoľňujú do priestorov prevádzky, zvyšujú prašnosť pracovného prostredia, zvyšujú nebezpečenstvo požiaru a dokonca pri kritickej koncentrácii aj riziko výbuchu. V rámci výroby papiera sa v slovenských celulózkach a papierňach vyprodukuje ročne okolo 169 000 ton vláknitých kalov, z ktorých 39 % končí na skládkach. Cena za skládokovanie je cca. 90 €/tona. Ročné náklady výrobcov na likvidáciu papierenského kalu na skládkach sú cca 5 931 900 €. Na základe našej analýzy obsahu nulových vlákien v Kaloch využitím týchto vlákien na výrobu bioetanolu druhej generácie predspracovaným zmrazovaním sa môže znížiť skládokovanie vláknitého kalu o približne 40 %. Celkové ročné zníženie skládokovaného kalu o 40 % prinesie úsporu 2 372 000 € ročne, nepočítajúc pozitívny vplyv výroby biopalív druhej generácie a pozitívne efekty náhrady používania biopalív namiesto palív na fosilnej báze.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

V rámci riešenia projektu základného výskumu bol opísaný mechanizmus deštrukcie vodou impregnovaného pórovitého dreveného substrátu pomocou zmrazovania. Boli vypracované laboratórne postupy na stanovenie kinetiky zmrazovania a rozmrazovania, cyklickej metódy predspracovania pred enzymatickou hydrolýzou, ktorej účinnosť sa pri drevenom substráte prejaví od 10 cyklov. Intenzifikáciu jej účinku je možné dosiahnuť zvýšením obsahu vody v drevenom substráte, čo sa uskutočňuje prirodzeným máčaním po dobu 14 dní alebo navrhnutými postupmi, ktoré dobu skracujú až na 1 hod. Laboratórne testy preukázali, že účinnosť predspracovania sa zvyšuje hlavne jemnosťou dezintegrovanej frakcie dreva, pričom vyvinuté metódy mokrého mletia v rozpätí 18°SR - 37°SR (Shopper–Riegler index) pri laboratórnej teplote poskytujú pri tvrdom pórovitom druhu dreva prijateľné výťažky merateľné obsahom konvertovaných monosacharidov. Najvyššia konverzia glukánu 51,74 % a celková konverzia hemicelulóz 47,72 % bola dosiahnutá pre najjemnejšiu frakciu 37°SR pre drevinu topol'. Pre kryolýzu za potrebný, rozmerovo minimálny, stupeň frakcie, ktorú je možné získať nožovým mletím, sa považuje čerstvá frakcia dreva 0.7 mm. Zvýšením obsahu vlhkosti pri tejto frakcii sa celkový výnos monosacharidov zvýšil približne o 16 %. Experimentálne bolo preukázané, že efektívnosť kryolýzy sa nezvyšuje úmerne so znižujúcej teploty. Zároveň bola potvrdená vedecká hypotéza o mikro-deštrukčnom účinku ľadových kryštálikov formujúcich sa pri čo najnižšej rýchlosti zamrzania. Deštrukčný účinok trvá iba v dobe tvorby kryštálikov ľadu, takže doba mrazenia je v procese predspracovania bezpredmetná. Najvýznamnejší prínos predspracovania cyklickým zmrazovaním sa ukázal v oblasti spracovania najmenšej – vláknitej frakcie pomletej na 18 až 37°SR, kde sa dosiahlo zvýšenie konverziu glukánu o 127,8 až 134,6% a vyššia konverzia hemicelulóz o 137,2 až 139,4%.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

As part of the basic research project, the destruction mechanism of a water-impregnated porous wooden substrate using freezing was described. Laboratory procedures have been developed to determine the kinetics of freezing and thawing a cyclic method of pretreatment before enzymatic hydrolysis, the effectiveness of which is evident from 10 cycles on a wooden substrate. Intensifying its effect can be achieved by increasing the water content in the wooden substrate, which is carried out by natural soaking for 14 days or by proposed procedures that shorten the time to 1 hour. Laboratory tests have shown that the efficiency

of pre-processing is increased mainly by the fineness of the disintegrated wood fraction, while the developed methods of wet milling in the range of 18°SR - 37°SR (Shopper–Riegler index) at laboratory temperature provide acceptable yields, measurable by the content of converted monosaccharides, for hard porous wood species. The highest glucan conversion of 51.74% and total hemicellulose conversion of 47.72% were achieved for the finest fraction of 37°SR for poplar wood. For cryolysis, a fresh wood fraction minimally of 0.7 mm is required which can be obtained by knife grinding. Monosaccharides' total yield increased by approximately 16% by increasing this fraction's moisture content.

Experimentally was proven that the efficiency of cryolysis does not increase in proportion to the decreasing temperature. At the same time, the scientific hypothesis about the micro-destructive effect of ice crystals formed at the lowest possible freezing rate was confirmed. The destructive effect lasts only during the formation of ice crystals, so the freezing time is irrelevant in the pre-processing process. The most significant benefit of pre-processing by cyclic freezing was shown in the area of processing the smallest - fibrous fraction ground at 18 to 37°SR, where an increase in glucan conversion by 127.8 to 134.6% and a higher conversion of hemicelluloses by 137.2 to 139.4% was achieved.