

**Био метакриловая кислота 3.000 т/год из черной патоки.  
Анаэробная ферментация, экстрактивная дистилляция. Аудит  
технологии на расчет процесса и оборудования.**



## Содержание

1. Введение.....	
2. Исходные данные переданные для выполнения технологического аудита.....	
3. BFD схема процесса, материальный баланс, краткое описание технологии.....	
4. Достаточность и обоснованность опросных листов на оборудование. Ценовые характеристики .....	
5. Достаточность баланса энергоресурсов для обоснованности конфигурации ОЗХ и очистных сооружений производственных стоков.....	
6. Базовое проектирование, создание реплики, лицензионные права .....	
7. Выводы и рекомендации применительно к коммерциализации процесса.....	

Полный комплект базового инжиниринга, является достаточно объемным документом <https://enky-afina.ru/bazovyj-1>

Для аудита технологического процесса исходных данных представленных в этом разделе более чем достаточно, обычно используется не более половины <https://enky-afina.ru/bazovyj-3>

Аудиты технологического процесса имеют два перпендикулярных направления:

1. Стандартное сравнение давно и хорошо изученных процессов по ряду показателей между собой <https://enky-afina.ru/audity-1-4>

- расходы сырье, катализаторов, химикатов
- расходы энергоресурсов
- удобство технологического обслуживания и технологический сервис
- регулирование процесса
- аппаратное оформление процесса
- удельные затраты на строительство.

Перечень можно дополнять, но это не меняет сути, т.к. по процессам известно все. Одним из примеров является сравнение между собой 7 (семи) технологий промышленного получения диметилкарбоната <https://enky-afina.ru/konceptualnii-proekt-n2k>

2. Определение возможности коммерциализации процессов, имеющих принципиально иную технологическую конфигурацию, использующих каталитические системы отличные от применяемых ранее, имеющих принципиально иное аппаратное оформление и т.д. Примером является нынешний отчет по аудиту.

## 1. Введение.

Технологические данные переданные на аудит являются полным комплектом материалов пилотного проекта, выполненного для существующего завода биоэтанола – Сан-Паулу, Бразилия, который имеет избыточные объемы черной патоки – это вязкий сахарный сироп, остающийся после третьей варки сахара.

Заказчиком пилотного проект выступала компания DuPont. Проект состоял из двух этапов, на первом этапе биосинтез МАА, на втором этапе синтез МЕК с использованием тех же ферментаторов, но различных штаммов. Секции очистки и доведения до товарного качества МАА и МЕК выполняются в различном аппаратном оформлении.

Разработка пилотного проекта имела две цели:

- бактериальное производство ликвидных химических продуктов на предприятиях по производству этанола, которые были закрыты из-за снижения спроса на этанол, например, далее по тексту – акриловая кислота, 1,4-бутандиол

*Dipl. engineer Alexander Gadetskiy, phone: +40 (748) 148 257; e-mail: [alexander.gadetskiy@inbox.lv](mailto:alexander.gadetskiy@inbox.lv)*

*Certificate of registration on engineering activities and technical consultations № F4/172/17.02.2014*

*Certificate of registration on engineering and technical consultancy activities № J4/918/09.06.2023.*

<https://makston-engineering.ru/>

- сравнения результатов получения метакриловой кислоты, далее по тексту МАА или метилэтилкетона, далее по тексту МЕК, из возобновляемого сырья и получение МАА и МЕК по любым из классических технологий нефтехимического синтеза.

Пилот выполнен в модульном исполнении из трех секций:

- первая секция подразумевает использование бактериальных ферментаторов, для поочередного получения био-МАА и био-МЕК

- вторая секция дистилляции или экстракции для очистки МАА (первый этап)

- третья секция дистилляции или первапорации для очистки МЕК (второй этап)

Разработчиками процесса био-МАА и био-МЕК являлась компания, которая выполняла технологии:

- производства био-акриловой кислоты из сахаросодержащей мелассы <https://enky-afina.ru/audit-tehnologii-n1> для завода в Индонезии, по заказу компании Cargill

- производства био-BDO из черной патоки <https://enky-afina.ru/audit-tehnologii-n19a> для завода биоэтанола в Сан-Паулу, по заказу компании DuPont.

**Далее по тексту будет рассматриваться только процесс синтеза МАА.**

Разработчики позиционировали выполнение расчета процесса и оборудования для получения МАА путем анаэробной ферментации черной патоки, получаемой из возобновляемого сырья – сахарного тростника. Черная патока содержит: сахар (54%), вода (20%), углеводы (4%), кислоты (5%), азотистые соединения (4,5%), минеральные вещества (17%). Патока, как сырье подается в ферментаторы периодического действия, где метаболизируется в МАА. Метаболизм осуществляется под действием генетически модифицированного штамма кишечной палочки (E. coli) разработанного компанией Genomatica. Inc.

Дополнительно в качестве питательной среды используется Corn Steep Liquor, отход образующийся при мокром помоле кукурузы, который содержит: минеральные вещества (20%), аминокислоты (47%), вода (25%), углеводы (8%).

Патенты подтверждают права Genomatica. Inc, что полученные компанией штаммы бактерии производят тот или иной продукт, но патенты практически не содержат данных об эффективности метаболизма, выполняемого бактериями. Как быстро будут расти бактерии, какие побочные метаболиты и отходы роста бактерий будут препятствовать очистке МАА, какие концентрации МАА могут выдержать бактерии, ответы могут быть получены только на «пилоте».

Каждый сахар может быть переработан разными путями биосинтеза, некоторые из которых могут не заканчиваться на МАА. А также, помимо получения МАА бактерии должны поддерживать свое существование для роста и размножения.

*Dipl. engineer Alexander Gadetskiy, phone: +40 (748) 148 257; e-mail: [alexander.gadetskiy@inbox.lv](mailto:alexander.gadetskiy@inbox.lv)*

*Certificate of registration on engineering activities and technical consultations № F4/172/17.02.2014*

*Certificate of registration on engineering and technical consultancy activities № J4/918/09.06.2023.*

<https://makston-engineering.ru/>

Все это слишком сложно для моделирования на бумаге, но могут быть получены на экспериментальной установке.

Основной целью создания «пилота» являлась не прибыльность, а задачник «упражнений» для получения целевых продуктов на одной секции ферментации при замене штаммов бактерий. Данные, полученные в результате эксплуатации, пилота будут использованы для проектирования полномасштабного завода.

Общий объем капитальных вложений, необходимых для строительства «пилота», примерно 6,33 млн.\$ с возможностью выпуска МАА 3.000 т/год, ежегодные расходы на энергоресурсы, составляют 0.6 млн.\$. Качество получаемого био-МАА должно соответствовать требованиям к МАА получаемого нефтехимическим синтезом.

Аудирование процессов на основе пилотных установок принципиально отличается от аудита промышленных процессов и в первую очередь, по отсутствию необходимости аудита оборудования, все внимание уделяется только технологии.

Основное внимание при выполнении аудита уделялось очень удачной формализации подхода «от патента до пилота». Разработчики приобрели у Genomatica. Inc. патенты на генно-инженерные штаммы бактерий способных превращать глюкозу в МАА. Разработчики приняли априори, что описание в патентах основаны на максимальных теоретических выходах, поэтому предположили, что:

- только 50% глюкозного эквивалента будет фактически преобразовано в МАА
- остальные 50% глюкозного эквивалента будут потеряны на побочные продукты метаболизма и роста бактерий
- сахароза и фруктоза дают меньше выхода МАА, чем глюкоза
- МАА ингибируют продуктивность и выживаемость клеток

Эти предположение могут быть излишне осторожными при оценке биотехнологии производства МАА, но лучше занижать, чем переоценивать. Разработчики не ошиблись, в последующих патентах Genomatica. Inc. появились предварительные данные, что рост *E. coli* значительно снижается за 48 часов при высоких концентрациях МАА.

Трудно предсказать, как быстро будут расти эти бактерии, какой объем продукции они будут производить и какие побочные продукты они будут образовывать. Эти факторы могут существенно повлиять на проектирование и эксплуатацию полномасштабной установки. Целью пилота является определение условий, которые оптимизируют размножение бактерий и потенциал химического производства с их использованием. Пилотный проект должен выполняться с использованием стандартной технологии ферментации и контролем за ростом бактерий.

Для процесса ферментации были выбраны биореакторы периодического действия, с обоснованием выбора, а также указывается, что и масштабирование пилота будет производиться для периодического процесса. Конечный ферментатор пилота для МАА имеет объем 8.500 литров, что позволяет обеспечивать производственную программу пилота и производить, как минимум 7-8 кратное масштабирование.

## 2. Исходные технологические данные переданные для выполнения аудита

Исходные данные на первую секцию бактериальных ферментаторов в общем объеме текстового и табличного материала – **235 листов**.

Исходные данные на вторую секцию для очистки МАА – **36 листов**.

## 3. BFD схема процесса, материальный баланс и краткое описание технологии

### 3.1 Схема пилотной установки ферментации.

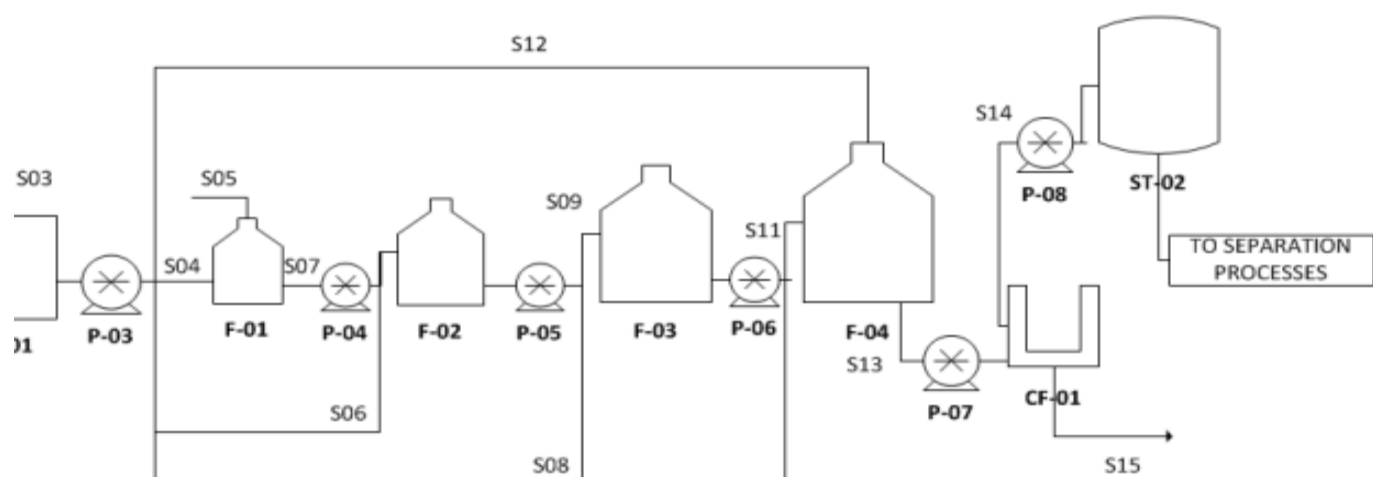
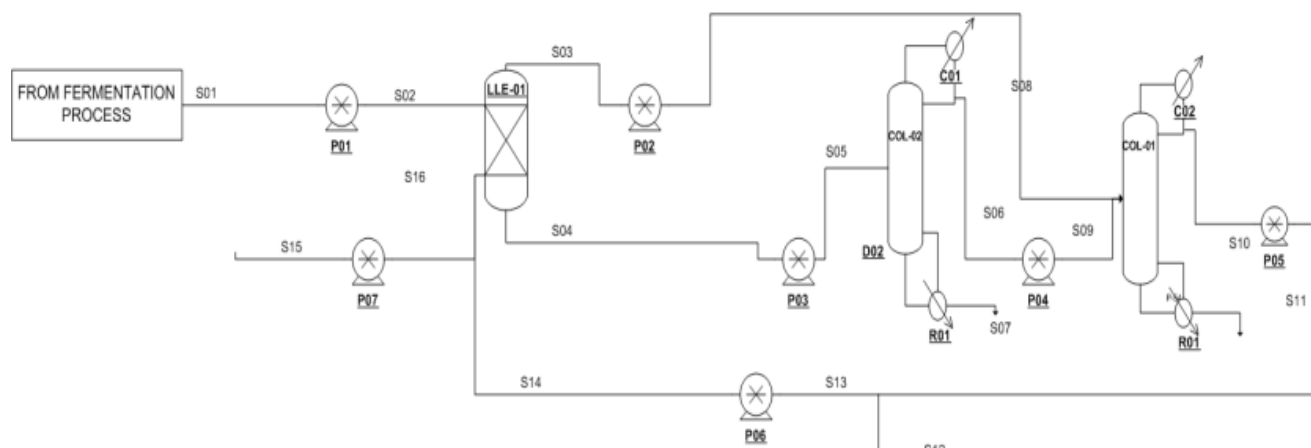


Схема 1.

### 3.2 Схема пилотной установки экстрактивной дистилляции.

Схема 2.



**3.3** Расчеты производства МАА основаны на максимальных теоретических выходах, указанных в патентах Genomatica. Inc. На 1,33 моль МАА требуется 1 моль глюкозы.

### **3.4 Краткое описание процесса.**

#### **3.4.1 Ферментация, Схема 1.**

**Пастеризатор НХ-01**, теплообменник из нержавеющей стали. Сырая патока перекачивается в пастеризатор, где нагревается до температуры 71,7°C, чтобы уничтожить любые микробиологические загрязнения в мелассе. Пастеризованная меласса выпускается поступает в резервуар для смешивания с водой. Питательные микроэлементы, сульфат железа и минимального количества солей в соответствии с рецептурой BD Science M9, необходимые для оптимального роста E. Coli, подают в поток. Для процесса МАА мелассу разбавляют в соотношении 1:6. Добавка канамицина обязательна для уничтожения нежелательных микробов.

**Ферментаторы F-01,02,03,04** Оптимальная температура культивирования штаммов E. coli, включая выбранный штамм BL21 является 37°C, оптимальный уровень pH - нейтральный 7,0. Культуры будут выращиваться анаэробными методами.

**Ферментатор, F-01** объем 5 л для размножения клеток E. Coli с получением начальной плотности 1x10<sup>9</sup> клеток/мл. Время пребывания в этом аппарате 16,5 часов, за это время концентрация увеличивается от 1x10<sup>9</sup> клеток/мл до 5x10<sup>13</sup> клеток/мл. Потребление глюкозы в Ферментере F-01 составляет 1,1 моль глюкозы, или 198 г, в результате чего в реакторе остается 4,9 моль, или 883 г глюкозы в эквиваленте.

**Ферментатор, F-02** объем 50 л. Время приготовления в этом устройстве составляет 4,44 часа. Потребление глюкозы составляет 10,7 моль или 1,93 кг. В него переносят среду из Ферментатора F-01 и проводят размножение до концентрации 5x10<sup>13</sup> клеток/мл.

**Ферментатор, F-03** объем 500 л. Время приготовления в этом устройстве составляет 4,44 часа. Потребление глюкозы составляет 108 моль или 19,5 кг. В него переносят среду из Ферментатора F-02 и проводят размножение до концентрации 5x10<sup>13</sup> клеток/мл.

Каждый из ферментаторов F-01,02,03 после завершения цикла и опорожнения стерилизуется в течении 5 часов и повторно в течении 2.5 часов.

**Химический Ферментатор, F-04** объем 8500 л, предназначен, как для роста клеток, так и для образования продукта. В него переносят среду из Ферментатора F-03 и проводят размножение до концентрации 5x10<sup>13</sup> клеток/мл, для этой фазы требуется 3.45 часа. Как только клетки достигают оптимальной плотности, начинается образование продуктов МАА. Сначала преобразуется оставшийся в культуральной среде глюкозный эквивалент. За час до полного потребления этого глюкозного эквивалента начинается фаза дозирования. Для процесса МАА мелассу разбавляют в соотношении 1:6 и подают

*Dipl. engineer Alexander Gadetskiy, phone: +40 (748) 148 257; e-mail: [alexander.gadetskiy@inbox.lv](mailto:alexander.gadetskiy@inbox.lv)*

*Certificate of registration on engineering activities and technical consultations № F4/172/17.02.2014*

*Certificate of registration on engineering and technical consultancy activities № J4/918/09.06.2023.*

<https://makston-engineering.ru/>

со скоростью 468,22 л/час. Общее время производства МАА до того, как будет израсходован доступный эквивалент глюкозы, составляет 11,67 часов. Для каждого цикла получается 366,8 кг МАА.

Химический ферментатор F-04 после завершения цикла и опорожнения стерилизуется в течении 7 часов и повторно в течении 5.5 часов.

**Центрифуга, CF-01.** После химического производства, длившегося 11,67 часов, ферментационный бульон подают на центрифугу CF-01 для отделения клеток от потока продукта. Клетки выводятся из процесса в потоке отходов. Фугат перекачивают в резервуар для хранения ST-01. Объем резервуара достаточен для хранения трех циклов, для обеспечения равномерной работы секции ректификации.

#### **3.4.2 Ректификация, Схема 2.**

Рассмотрены два способа разделения

- только ректификация, но достаточное извлечение МАА, не было достигнуто
- экстрактивная дистилляция МАА бутилацетатом (NBA) и далее на ректификацию

**Колонна жидкостной экстракции, LLE-001.** Колонна Шайбеля с центральным ротором и восьмью теоретическими ступенями. Работа при давлении чуть выше атмосферного, температура сохраняется после процесса ферментации. На входе в колонну, фугат из резервуара для хранения ST-01, состоящий из МАА и воды. Подача свежего NBA в нижнюю часть колонны, в этот же поток добавляется и рецикловый NBA.

Верхним потоком является NBA с экстрагированным МАА, который подается на колонну COL-01 для выделения товарного МАА. Верхний поток содержит 9,8% масс. МАА и 4,0% масс. воды, балансовые количества до 100% составляет NBA. Извлечение МАА из фугата, на пилотной установке, достигает 99.9% масс.

Кубовым потоком является вода с остатками сахаров и солей, который отправляется на отпарную колонну для очистки воды COL-02. Кубовый поток содержит 99.4% масс. воды, балансовые количества до 100% составляет NBA. Количество МАА очень незначительные.

**Колонна для разделения МАА и NBA, COL-01.** Колонна имеет 15 тарелок, подача сырья на девятую тарелку. Работа при давлении чуть выше атмосферного. Температура куба 112-116°C, температура верха 90-95°C. Сырьем колонны является верхний поток колонны жидкостной экстракции LLE-001.

Верхним потоком является 94.8% масс. NBA и остальное вода и МАА. Поток возвращается рециклом на колонну жидкостной экстракции LLE-001.

Кубовым потоком является 99.5% масс. МАА и остальное NBA. Поток направляется на склад, в поток МАА подается ингибитор – монометилловый эфир гидрохинона (МЕНQ), в соотношении 250 частей ингибитора на 1 миллион частей МАА.

**Колонна для очистки воды, COL-02.** Колонна имеет 12 тарелок, подача сырья на шестую тарелку. Работа при давлении чуть выше атмосферного. Температура куба 108-110°C, температура верха 93-97°C. Сырьем колонны является кубовый поток колонны жидкостной экстракции LLE-001.

Верхним потоком является 58.3% масс. NBA и 41.6% масс. воды. Поток подается на колонну разделения МАА и NBA, COL-01.

Кубовым потоком является 99.99% масс. вода и остальное МАА и NBA. Поток направляется за границу пилота.

#### **4. Достаточность и обоснованность опросных листов на оборудование. Ценовые характеристики**

Раздел не применяется для пилотных установок.

#### **5. Достаточность баланса энергоресурсов для обоснованности конфигурации ОЗХ и очистных сооружений производственных стоков**

Раздел не применяется для пилотных установок.

#### **6. Базовое проектирование, создание реплики, лицензионные права**

Разработчики технологии в настоящий момент выполнили:

- формализацию подхода «от патента до пилота»
- патенты Genomatica. Inc. на генно-инженерные штаммы бактерий способных превращать глюкозу в МАА, получили аппаратное оформление и реальные возможности ведения процесса
- определены условия, которые оптимизируют размножение бактерий и потенциал химического производства с их использованием
- пилотный проект выполнен с использованием стандартной технологии ферментации и контролем за ростом бактерий
- процесс выделения МАА из ферментационной массы основывается на стандартном процессе жидкостной экстракции с последующей ректификацией

- //

- //

## 7. Выводы и рекомендации применительно к коммерциализации процесса

**7.1** Представленные материалы должны быть обработаны процесс-инженерами, так как научные, лабораторные и даже пилотные испытания, как бы хорошо они не были выполнены не могут являться основой для базового инжиниринга и масштабирования процесса.

7.2 Выполнение базового проекта является обязательным условием, тем более, что результаты пилотирования с использованием ферментатора:

- для МАА, объем 8.500 литров, позволяет обеспечивать производственную программу пилота на выпуск 3.000 т/год продукта и производить, как минимум 7-8 кратное масштабирование

7.3 Основной целью создания «пилота» являлась не прибыльность, а задачник «упражнений» для получения целевых продуктов на одной секции ферментации при замене штаммов бактерий.

7.4 Общий объем капитальных вложений, необходимых для строительства «пилота», примерно 6,33 млн.\$ с возможностью выпуска МАА 3.000 т/год, ежегодные расходы на энергоресурсы, составляют 0.6 млн.\$. Качество получаемого био-МАА должно соответствовать требованиям к МАА получаемого нефтехимическим синтезом. Определение технико-экономических показателей на основе выполненного базового проекта применительно к стране строительства является обязательным условием.

7.5 При пилотировании учитывалось использование возможности бактериального производство ликвидных химических продуктов на предприятиях по производству этанола, которые были закрыты из-за снижения спроса на этанол.

7.6 При пилотировании учитывалась возможности биосинтез МАА и МЕК с использованием тех же ферментаторов, но различных штаммов. Секции очистки и доведения до товарного качества МАА и МЕК выполняются в различном аппаратном оформлении и никак не связаны между собой.

Особые условия применительно к разработчику технологии

7.7 //

7.8 //

**Вывод.** Коммерческое использование процесса, а также его масштабирование вполне допустимо и реализуемо при выполнении **п. 7.1.**