СО РАН), julja.gismatulinadog rambler.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-59-85.

Золотухин Владимир Николаевич, старший научный сотрудник лаборатории биоконверсии, кандидат технических наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-15-28.

Роговой Марк Семенович, директор по развитию Закрытого акционерного общества «СЭУС», пр. Ленина, д. 156-а, а/я 2170, г. Барнаул, 656037, тел. (3852) 50-03-01, факс (3852) 33-51-80.

Мельников Алексей Витальевич, генеральный директор, кандидат технических наук Закрытого акционерного общества «СЭУС», пр. Ленина, д. 156-а, а/я 2170, г. Барнаул, 656037,. тел. (3852) 50-03-01, факс (3852) 33-51-80.

УДК 661.728.7:577.152.3

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОГО И ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА ПЕЛЛЕТ ИЗ РАПСОВОЙ СОЛОМЫ

В.В. Будаева[1], Е.И. Макарова[1], Е.А. Скиба[1], Г.В. Сакович[1], В.В. Симирский[2], Д.Л. Лисовский[2], О.А. Ивашкевич[3]

Исследован кислотный и ферментативный гидролиз различными ферментными препаратами и их композициями пеллетированной формы рапсовой соломы. Установлено, что пеллеты могут быть успешно переведены в глюкозо-пентозный гидролизат с преимуществом глюкозы посредством как кислотного, так и ферментативного гидролиза с выходом редуцирующих веществ до 31 % в пересчете на массу сырья или до 58 % в пересчете на массу гидролизуемых компонентов. Определены оптимальные условия кислотного гидролиза и наиболее эффективная мультиэнзимная композиция для ферментативного гидролиза пеллет. Показано, что избыток ферментных препаратов способствует росту выхода редуцирующих веществ.

Ключевые слова: рапсовая солома, пеллеты, кислотный гидролиз, ферментативный гидролиз, ферментные препараты, мультиэнзимные композиции, редуцирующие вещества, ксилоза.

ВВЕДЕНИЕ

Из-за высокой прочности клеточной стенки преобразование лигноцеллюлозной биомассы в жидкие биотоплива является сложным процессом и, следовательно, объектом многих исследований [1-3]. Более простым техническим решением является прессование измельченного рыхлого растительного сырья в твердое топливо с плотностью 0,8-1,2 кг/м^3 [4] с целью подготовки для сжигания в традиционных печах или котлах особой конструкции. Эти два пути переработки лигноцеллюлозного сырья не являются взаимоисключающими.

В Республике Беларусь отходы переработки злаковых и масличных культур являются самыми распространенными видами недревесного сырья. Сотрудниками НИИ ФХП БГУ разработана технология получения твердого топлива (топливные гранулы – пеллеты) на основе биомассы рапса и соломы злаковых культур. В соответствии с действующей в Республике Беларусь государственной программой «Биоэнергетика» средняя мощность отдельных предприятий по брикетированию сырья достигла 10000 т гранул в год.

Следует отметить, что исследования гидролиза прессованных форм растительного сырья практически отсутствуют в литературе, за исключением результатов химического гидролиза брикетированных отходов переработки злаков и мискантуса [5, 6].

Ранее нами было показано, что гидролизаты с преимуществом глюкозы можно получать при ферментации технических целлюлоз недревесного сырья на примере плодовых оболочек овса и российского мискантуса [7-9].

Целью данной работы являлось исследование химического и ферментативного гидролиза пеллет из рапсовой соломы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлась пеллетированная форма рапсовой соломы, предоставленная сотрудниками Белорусского государственного университета в 2011 году.

Анализ пеллет (зольности, массовой доли

(м.д.) кислотонерастворимого лигнина, м.д. жировосковой фракции (ЖВФ), м.д. целлюлозы по Кюршнеру, м.д. пентозанов (в пересчете на абсолютно сухое вещество) проводили по стандартным методикам [10].

Определение м.д. аминокислот в пеллетах проводили методом капиллярного электрофореза детектированием фенилтиокарбонильных производных в УФ-области спектра при длине волны 254 нм на приборе «КАПЕЛЬ 105 М». По полученным результатам рассчитывали м.д. сырого протеина.

Исследование химического гидролиза проводили в кислой среде с использованием различных катализаторов с варьирующейся концентрацией в автоклаве объемом 60 $см^3$ при температурах 150-240 °С при гидромодуле 8,5-10,0. Нагревание автоклава проводили в муфельной печи SNOL 6,7/1300.

По окончании химического гидролиза пеллет гидролизат отделяли от лигноцеллюлозного остатка посредством фильтрования, после чего определяли концентрацию редуцирующих веществ (РВ) эбулиостатическим методом [11].

Исследование ферментативного гидролиза проводили с использованием ферментных препаратов (ФП) и их композиций следующим образом: в колбу емкостью 500 мл помещали пеллеты массой 5 г в пересчете на абсолютно сухое вещество, 150 мл ацетатного буфера (pH 4,7) и индивидуальный или смесь ФП; гидролиз проводили при температуре (50±2) °С, в течение 72 ч при постоянном перемешивании на платформе ПЭ-6410 М с частотой колебания 150 $мин^{-1}$.

Перечень индивидуальных ФП: «Брюзайм BGX» (производитель «Polfa Tarchomin Pharmaceutical Works S.A.», Польша, для компании «Diadic International Inc.», США), «Целлолюкс-А» (производитель ООО ПО «Сиббиофарм», Россия, г. Бердск), «Рапидаза CR» (производитель «DSM Food Specialties B.V. Beverage Ingredients», Нидерланды).

В соответствии с паспортом «Брюзайм BGX» является «грибной гемицеллюлазой, препарат содержит высокий уровень ксиланазы, необходимой для разрушения арабиноксиланов, дополнительную активность β-глюканазы, необходимой для разрушения глюканов, и целлюлазы для гидролиза целлюлозы зерна». В соответствии с информацией завода производителя ПО «Сиббиофарм» (г. Бердск Новосибирской обл.) «ЦеллоЛюкс-А» содержит в своем составе комплекс ферментов целлюлазно-глюконазно-ксиланазного действия. Информация о составе ФП «Рапидаза CR» ограничена следующим: «препарат является высокоактивным комплексом пектолитических и гемицеллюлазных ферментов».

Отбор проб суспензии осуществляли периодически для определения концентрации РВ в пересчете на глюкозу спектрофотометрическим методом с использованием динитросалицилового реактива на приборе «UNICO UV-2804» (США).

По окончании гидролиза суспензию фильтровали и в фильтрате определяли концентрацию РВ вышеуказанным методом и концентрацию пентоз железоорсиновым способом [10].

Выход РВ рассчитывали с учетом коэффициента 0,9 от массы субстрата и от массы гидролизуемых компонентов. Выход ксилозы в гидролизате через 72 ч ферментации рассчитывали с учетом коэффициента 0,9 от м.д. пентозанов в пеллетах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав пеллет рапсовой соломы (внешний вид – рисунок 1) представлен в таблице 1.

Рисунок 1 – Фото пеллет рапсовой соломы Республики Беларусь

Таблица 1 – Химический состав пеллет рапсовой соломы (анализ ИПХЭТ СО РАН и НИИ ФХП БГУ) и рапсовой соломы [12]

Наименование субстрата	Массовая доля (а.с.с.), %				
	зола	лигнин	целлюлоза по Кюршнеру	пентозаны	ЖВФ
Пеллеты	3,9**	27,4	45,6	16,5	4,6
Рапсовая солома	4,3**	18,5*	39,3* (по Гуго-Мюллеру)	20,2*	–
Примечание: а.с.с. – в пересчете на абсолютно сухое сырье; * – результаты статьи [12], ** – результаты анализа НИИ ФХП БГУ					

Сравнение химического состава пеллет с литературными данными для рапсовой соломы [12] показало, что данные пеллеты характеризуются повышенным значением м.д. лигнина (27,4 % против 18,5 %), а также пониженным содержанием пентозанов (16,5 % против 20,2 %). Негидролизуемые примеси (зола, кислотонерастворимый лигнин и ЖВФ) пеллет составили в сумме 36 %. Сумма м.д. целлюлозы (определенной по Кюршнеру) и м.д. пентозанов – гидролизуемых компонентов – 62 %.

Дополнительно были определены м.д. сырого протеина (4,5 %) и аминокислотный состав в пеллетах (таблица 2), что подтверждает сложность химического состава такого вида субстрата: кроме целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина присутствуют липиды (ЖВФ – 4,6 %) и белки (4,5 %).

Таблица 2 – Аминокислотный состав пеллет

Аминокислота	Массовая доля, %
Сырой протеин	4,5
Аргинин (Arg)	0,30
Лизин (Lys)	0,14
Тирозин (Tyr)	0,11
Фенилаланин (Phe)	0,15
Гистидин (His)	0,14
Лейцин и Изолейцин суммарно (Leu+Ile)	0,38
Метионин (Met)	0,07
Валин (Val)	0,19
Пролин (Pro)	0,26
Треонин (Thr)	0,20
Серин (Ser)	0,24
Аланин (Ala)	0,25
Глицин (Gly)	0,19

КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ

Исследование зависимости выхода РВ от температуры проводили в кислой среде при концентрации серной кислоты 2 масс. % в течение 1 ч. Было обнаружено, что с ростом температуры выход РВ увеличивался и достигал максимального значения 21,0 % к массе сырья (рисунок 2) или 55,7 % к массе гидролизуемых компонентов при 240 °С.

Было изучено влияние концентрации серной кислоты на выход РВ при температуре гидролиза 240 °С. Результаты опытов представлены в виде графика зависимости выхода РВ от концентрации H_2SO_4 (рисунок 3). При этом установлено, что в диапазоне концентраций кислоты 0,25-5,0 масс. %; выход РВ достигал своего максимума (21,2 % от массы сырья или 52,9 % от массы гидролизуемых компонентов) при концентрации 1,5 масс. % и оставался практически неизменным или даже несколько снижался при дальнейшем увеличении концентрации серной кислоты в растворе.

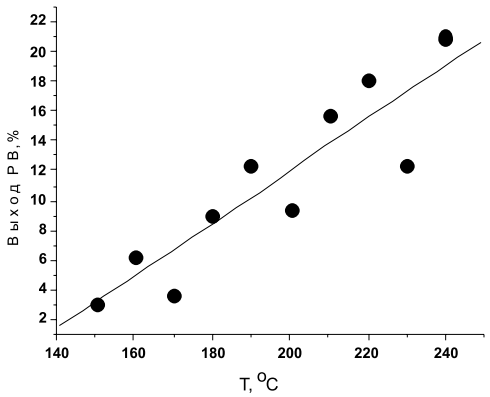

Рисунок 2 – Зависимость выхода РВ от температуры (в среде 2 %-ной H_2SO_4 при 240 °С)

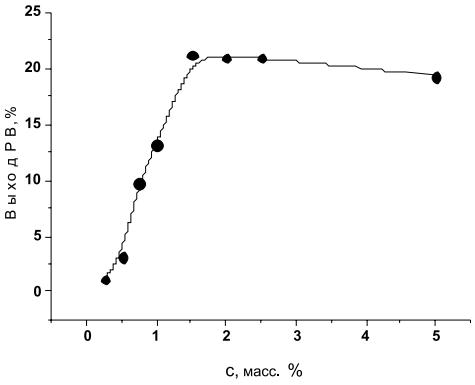

Рисунок 3 – Зависимость выхода РВ от концентрации серной кислоты в растворе (при 240 °С в течение 1 ч)

Изучение временной зависимости выхода РВ показало, что при температурах гидролиза 210-240 °С выход РВ достигал своего максимального значения при продолжительности гидролиза 60 мин при 240 °С и 90 мин при 210-230 °С. При увеличении продолжительности гидролиза содержание РВ уменьшалось, что связано с деструкцией сахаров. При снижении температуры гидролиза до 160 °С выход РВ значительно уменьшался. Так, при использовании 1,5 %-ной серной кислоты за 60 мин гидролиза выход РВ составлял лишь 0,4 %, тогда как за 120 мин – уже 10,3 %. Использование кислоты более высоких концентраций (5,0%) позволяло достигать приемлемого выхода РВ (20,0 %) за 120 мин гидролиза (таблица 3).

Таблица 3 – Выход РВ к массе сырья в различных условиях гидролиза

Температура, °С	Концентрация H_2SO_4, %	Время гидролиза, ч							
		0	0,25	0,5	0,75	1	1,5	2	3
		Выход РВ к массе сырья, %							
210	2	0	0,2	1,5	5,2	15,7	19,6	13,5	-
230	2	0	0,2	4,1	10,3	12,4	16,6	11,5	-
240	2	0	0,1	3,8	14,4	21,0	12,8	9,9	-
160	1,5	-	-	-	0,2	0,4	-	10,3	12,4
160	5	-	-	-		4,1	-	20,0	23,5

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ

Ранее на примере необработанного мискантуса нами было показано, что наиболее успешной для ферментативного гидролиза полисахаридов сырьевых субстратов, представляющих матрицу из трех полимеров (целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина), является мультиэнзимная композиция (МЭК № 3), состоящая из смеси трех ФП: «Брюзайм BGX», «Целлолюкс-А», «Рапидаза CR» [13].

Рапсовая солома отличается от мискантуса более сложным химическим составом, поскольку представляет собой отходы переработки масличного сырья в процессе отделения зерна от стеблей. Данный вид сырья может содержать и «осколки» семян рапса, а это дополнительно 35-50 % жира, 18-31 % сбалансированного по аминокислотам белка, 5-7 % целлюлозы на каждую единицу массы зерна. В процессе брикетирования такого неоднородного сырья образуются прочные, очень твердые на ощупь пеллеты с гладкой блестящей поверхностью.

Следует отметить повышенное содержание кислотонерастворимого лигнина в пеллетах рапсовой соломы в сравнении с пеллетами мискантуса или плодовых оболочек овса [5, 6].

В связи с вышеизложенным исследование ферментативного гидролиза проводили с использованием различных индивидуальных ФП, их композиций, кроме того, с разными концентрациями этих ФП или их смесей. В таблице 4 приведены условия ферментативного гидролиза.

Таблица 4 – Условия ферментативного гидролиза пеллет рапсовой соломы

№	Название ФП или МЭК	Количество ФП или МЭК	Примечание
1	«Брюзайм BGX»	0,02 мл	0,02 г - норма
2	«Брюзайм BGX»+«Целлолюкс-А»+«Рапидаза CR»	0,02 мл+0,02 г+0,05 мл	0,09 г - норма
3	«Брюзайм BGX»	2 мл	2,0 г - избыток
4	«Брюзайм»+«Целлолюкс-А»	0,8 мл+0,8 г	1,6 г - избыток
5	«Брюзайм»+«Целлолюкс-А»	2 мл+2 г	4,0 г - избыток
6	«Брюзайм BGX»+«Целлолюкс-А»+«Рапидаза CR»	2 мл+2 г+0,5 мл	4,5 г - избыток

Опыты №№ 1-2 проведены с индивидуальным ФП «Брюзайм BGX» и МЭК в количествах, рекомендуемых паспортами индивидуальных ФП. Известно, что при ферментативном гидролизе ферменты могут необратимо связаться с лигнином через гидрофобные взаимодействия, которые вызывают потерю их активности. Предполагается, что такое непродуктивное связывание ферментов с лигнином отвечает за потребность в большем количестве ФП [2]. Поэтому опыты №№ 3-6 проведены с ФП, добавленными в избытке.

Результаты ферментативного гидролиза пеллет приведены в виде зависимостей концентрации РВ от продолжительности процесса на рисунке 4 (макрокинетические кривые расположены в порядке увеличения выхода РВ). Конечные (через 72 ч) концентрация РВ, выход РВ к массе субстрата и гидролизуемых компонентов, а также концентрация и выход ксилозы (за исключением опытов 1 и 2) приведены в таблице 5.

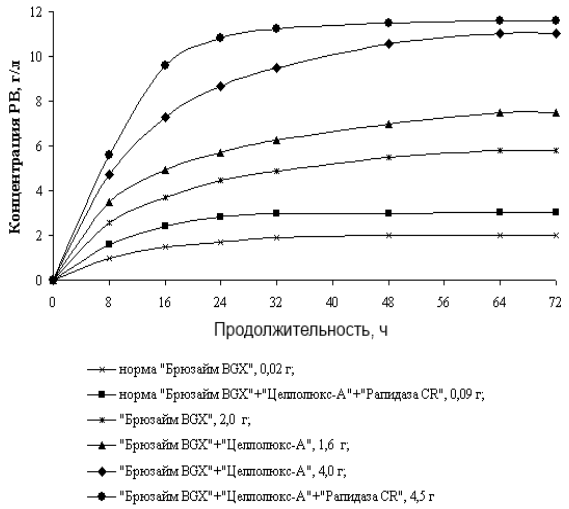

Рисунок 4 – Зависимость концентрации РВ в пересчете на глюкозу от продолжительности ферментации пеллет различными ФП и МЭК

Самые низкие результаты получены с использованием индивидуального ФП «Брюзайм BGX» (0,02 г): концентрация РВ возросла в первые 8 ч до 1,0 г/л и далее медленно нарастала к 32 ч до 1,8 г/л, следующие 40 ч увеличилась всего на 0,2 г/л., т.е. спустя 72 ч достигла 2,0 г/л. Выход РВ к массе гидролизуемых компонентов составил всего 10 %.

Использование МЭК (опыт № 2) в концентрации, рекомендуемой паспортами индивидуальных «Брюзайм BGX», «Целлолюкс-А», «Рапидаза CR» (сумма ФП составила 0,09 г), позволило ускорить процесс: концентрация РВ через 8 ч достигла 1,6 г/л, через 32 ч – 3,0 г/л, кинетическая кривая практически вышла на плато. Выход РВ через 72 ч в 1,5 раза больше, чем в опыте с индивидуальным ферментом, 15 %.

Увеличение концентрации ФП «Брюзайм BGX» в 10 раз (2,0 г) значительно ускорило гидролиз. После резкого подъема концентрации РВ за первые 16 ч до 3,7 г/л зависимость концентрации от времени продолжала расти до 64 ч, достигнув 5,8 г/л, затем вышла на плато, конверсия гидролизуемых компонентов составила 29 %.

Таблица 5 – Результаты ферментативного гидролиза пеллет через 72 ч

№ опыта	Концентрация РВ, г/л	Выход РВ к массе,%		Ксилоза	
		субстрата	гидролизуемых компонентов	Концентрация, г/л	Выход,%
1	2,00	5,4	10,0	–	–
2	3,05	8,2	15,2	–	–
3	5,80	15,7	29,1	0,93	15,2
4	7,50	20,3	37,7	1,08	17,7
5	11,05	29,8	55,3	0,88	14,4
6	11,60	31,3	58,1	0,97	15,8

Добавление к «Брюзайму BGX» ФП «Целлолюкс-А» (опыт № 4) позволили провести ферментный гидролиз более успешно, хотя масса суммы ФП меньше, чем масса индивидуального ФП в опыте № 3: 1,6 г против 2,0 г. Концентрация РВ уже через 8 ч превысила 3,5 г/л, затем при продолжительности 48 ч достигла 7,0 г/л, к концу процесса – 7,5 г/л, что соответствовало выходу РВ в пересчете на гидролизуемые компоненты 38 %.

Сравнение опытов с применением избытка смеси «Брюзайм BGX»+«Целлолюкс-А» между собой (№ 4 и № 5) показывает превосходство большего количества смеси ФП, а именно: разница в концентрациях РВ 3,0 г/л, установившаяся через 24 ч с начала процесса, достигла 3,5 г/л в финале (выход РВ опыта № 5 в 1,4 раза выше 55 % против 38 %).

Еще более успешные результаты гидролиза были получены с использованием МЭК (опыт № 6): первые 16 ч почти прямой отрезок зависимости концентрации РВ от времени реакции от 0 до 9,6 г/л, затем быстрый выход на плато при продолжительности 32 ч с достижением концентрации РВ 11,2 г/л. Другими словами, спустя уже 32 ч был достигнут высокий выход РВ от гидролизуемых компонентов – 49 %, 72 ч – 58 %.

Сравнение конечных выходов РВ в опытах №№ 3-6 с результатами опытов №№ 1-2 (таблица 5) демонстрирует преимущество использования МЭК и добавления их в избытке: выход повышается в 2-4 раза (29-58 %) по сравнению с выходом РВ в опытах с нормой ФП (10-15 %).

Следует обратить внимание на низкую

концентрацию ксилозы в конечных гидролизатах для всех опытов №№ 3-6, а именно: в пределах 0,93-1,08 г/л (таблица 5). По нашим представлениям в опытах с использованием гемицеллюлаз легкогидролизуемый компонент – пентозаны – должны были обеспечить максимальный вклад в выход РВ (до 26 % от концентрации РВ). Но по факту выход ксилозы в пересчете на пентозы составил всего 14-18 %, что позволило полученные гидролизаты охарактеризовать глюкозно-пентозными с преимуществом глюкозы.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований установлено, что брикетированная форма отходов переработки масличного сырья (на примере рапсовой соломы) может быть успешно конвертирована в глюкозо-пентозный гидролизат с преимуществом глюкозы посредством как кислотного, так и ферментативного гидролиза с выходом РВ до 31 % в пересчете на массу сырья или до 58 % в пересчете на массу гидролизуемых компонентов.

Определены оптимальные условия кислотного гидролиза и наиболее производительные смеси доступных ферментных препаратов для гидролиза пеллет рапсовой соломы: «Брюзайм BGX»+«Целлолюкс-А» и «Брюзайм BGX»+«Целлолюкс-А»+«Рапидаза CR».

Показано, что избыток биокатализаторов способствует гидролизу с повышением выхода РВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н. Исследование ферментативного гидролиза отходов переработки злаков // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 322-327.

2. Hu F., Ragauskas A.J. Pretreatment and lignocellulosic chemistry // Bioenerg. Res. – 2012. – 5. – P. 1043-1066.

3. Jordan D., Borman M.J., Braker J.D. et al. Plant cell walls to ethanol // Biochemical Journal. –2012 – 442. – P 241-252.

4. Сакович Г.В., Ильясов С.Г., Василишин М.С., Будаева В.В., Егоров В.Ю. Результаты комплексной переработки биомассы // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 259-266.

5. Будаева В.В., Гора А.А., Митрофанов Р.Ю., Василишин М.С., Егоров В.Ю. Химический гидролиз брикетированной шелухи овса / Химия XXI век: новые технологии, новые продукты: материалы XII науч.-практ. конф., г. Кемерово, 21-24 апреля 2009 года. – Кемерово: КузГТУ, 2009 – С. 24-27.

6. Гора А.А., Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю. Химический гидролиз недревесного целлюлозосодержащего сырья / Технологии и оборудование химической, биологической и пищевой промышленности: материалы 2-й Всеросс. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Бийск, 14-15 мая 2009 года. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-т, 2009. – С 139-145.

7. Скиба Е.А., Будаева В.В., Павлов И.Н., Макарова Е.И., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. Получение ферментативных гидролизатов технических целлюлоз мискантуса и их спиртовое брожение // Биотехнология. – 2012. – № 6. – С. 42-52.

8. Макарова Е.И. Результаты ферментации целлюлозы мискантуса в ацетатном буфере и водной среде // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т. 21, № 2. – С. 219-225.

9. Макарова Е.И., Будаева В.В., Скиба Е.А. Ферментативный гидролиз целлюлоз из плодовых оболочек овса при различных концентрациях субстрата // Химия растительного сырья. – 2013. – № 2. – С. 43-50.

10. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – С. 73-74, 106-108, 176-179, 184-187.

11. Вешняков В.А., Хабаров Ю.Г., Камакина Н.Д. Сравнение методов определения редуцирующих веществ: метод Бертрана, эбулиостатический и фотометрический методы // Химия растительного сырья. – 2008. – № 4. – С. 47-50.

12. Торгашев В.И., Герт Е.В., Зубец О.В., Капуцкий Ф.Н. Сравнительное исследование условий выделения, морфологии и свойств целлюлозы из стеблей злаковых и масличных культур // Химия растительного сырья. – 2009. – № 4. – С. 45-54.

13. Макарова Е.И., Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю. Использование мультиэнзимных композиций для гидролиза нетрадиционного целлюлозосодержащего сырья // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4-1. – С. 192-198.

Будаева Вера Владимировна, заведующая лабораторией биоконверсии, кандидат химических наук, доцент Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), budaeva@ipcet.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-59-85, факс (3854) 30-17-25.

Макарова Екатерина Ивановна, младший научный сотрудник лаборатории биоконверсии, аспирант Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), massl@mail.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-59-85, факс (3854) 30-17-25.

Скиба Екатерина Анатольевна, старший научный сотрудник лаборатории биоконверсии, кандидат технических наук, доцент Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических техно-

логий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), eas08988@mail.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-15-28.

Сакович Геннадий Викторович, научный руководитель ИПХЭТ СО РАН, советник РАН, академик РАН Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-59-55, факс (3854) 31-70-70.

Симирский Владимир Викторович, заместитель директора по научной работе, кандидат химических наук учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», simirski@bsu.by, 220030, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская, 14. Тел. (375-17) 226-55-67.

Лисовский Дмитрий Леонидович, младший научный сотрудник сектора альтернативных видов топлив, магистр учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», fhp.avt@gmail.com, 220030, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская, 14. Тел. (375-17) 209-53-02.

Ивашкевич Олег Анатольевич, проректор по научной работе, доктор химических наук, академик НАН Беларуси Белорусского государственного университета, nauka@bsu.by, 220030, Республика Беларусь, г. Минск, пр. Независимости, 4. Тел. (375-17) 209-52-11.

УДК 676.166.7

ГИДРОТРОПНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

М.Н. Денисова, В.В. Будаева, С.Г. Ильясов, В.А. Черкашин, Г.В. Сакович

Проведена гидротропная переработка мискантуса с получением двух полимеров. Приведены условия выделения и основные характеристики лигноцеллюлоз и технических целлюлоз. Установлен состав гидротропного лигнина, спектральными методами анализа охарактеризована его структура. Исследовано экстрагирование лигнина разными растворителями.

Ключевые слова: мискантус, гидротропная варка, техническая целлюлоза, лигнин.

ВВЕДЕНИЕ

Среди способов получения целлюлозы из недревесного целлюлозосодержащего сырья (ЦСС), разрабатываемых в ИПХЭТ СО РАН, наибольший интерес представляет гидротропный. Исследования гидротропного способа переработки растительного сырья направлены на возможность получения одновременно двух продуктов: целлюлозы и лигнина.

Целью данной работы являлось проведение комплексной переработки мискантуса в целлюлозу и лигнин методом гидротропной варки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья для получения целлюлозы и лигнина использовался мискантус китайский (Веерник китайский Miscanthus sinensis – Anders), урожая 2008 г., выращенный на плантациях Института цитологии и генетики СО РАН в Новосибирской области [1]. Перед началом работы сырье измельчали в сечку размером 10-15 мм.

Химический состав: массовая доля (м.д.) кислотонерастворимого лигнина составляет 19,1 % (в пересчете на абсолютно сухое сырье – а.с.с.), м.д. целлюлозы по Кюршнеру (а.с.с.) – 57,4 %, м.д. золы (а.с.с.) – 3,9 %, м.д. пентозанов (а.с.с.) – 23,3 %.

Предгидролиз проведен без выдержки по времени при температурах 140 °С, 160 °С и 180 °С, модуль 1:8. Полученную лигно-целлюлозу (ЛЦ) промыли дистиллированной водой до обесцвечивания промывных вод, отжали, высушили и передали на стадию гидротропной варки.

Гидротропная варка полученной лигноцеллюлозы проводилась с 30 %-ным раствором бензоата натрия при 160 °С в течение 3 ч, модуль 1:15. Техническая целлюлоза (ТЦ) была промыта сначала порцией гидротропного раствора, затем дистиллированной водой, отжата и высушена для определения характеристик.

М.д. кислотонерастворимого лигнина (а.с.с.), золы (а.с.с) определяли в исходном сырье, ЛЦ и ТЦ по стандартным методикам анализа [2].

Подробное описание способа и схема постадийного проведения процесса приведены