

инженер лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), vikt12009@yandex.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-14-89.

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

УДК 624.072:630

РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВОСТРЕБОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА И ГИДРОТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

И.Н. Павлов¹, М.В. Обрезкова¹, В.В. Будаева¹, Г.В. Сакович¹,
В.И. Кашковский², В.А. Евдокименко², Д.С. Каменских², В.П. Кухарь²

Сформулированы основные направления совместных российско-украинских исследований, направленных на получение новых фундаментальных знаний о процессах физико-химической трансформации широкого спектра целлюлозосодержащего сырья и, прежде всего, отходов растениеводства в ликвидные, востребованные обеими странами продукты, с применением методов взрывного автогидролиза и гидротермобарической обработки.

Ключевые слова: переработка биомассы, целлюлозосодержащее сырье, взрывной автогидролиз, гидротермобарическая обработка.

В последнее время ведутся исследования, направленные на получение новых фундаментальных знаний о процессах физико-химической трансформации широкого спектра целлюлозосодержащего сырья (ЦСС), в том числе и недровесного происхождения. Такой интерес продиктован истощением ресурсов природных ископаемых, наличием ежегодно возобновляемого ресурса ЦСС, высоким уровнем современных технологий.

В целях дальнейшего устойчивого развития мировой экономики ЦСС рассматривается в качестве перспективного сырья для базовых органических химикатов, наукоемких материалов (рисунок 1) [1], а не только для биотоплива [2]. В связи с этим одним из приоритетных направлений развития многих стран является изучение проблем химических и биохимических процессов переработки отходов зерновых производств и энергетических (быстрорастущих) растений [3].

Разработки в рамках данных научных направлений проводятся как коллективами отдельных институтов, так и при объединении совместных усилий на международном и междисциплинарном уровнях. На условиях взаим-

ного сотрудничества Института проблем химико-энергетических технологий (ИПХЭТ СО РАН) с российской стороны и Института биорганической химии и нефтехимии (ИБОНХ НАН Украины) с украинской стороны сформулирован взаимный интерес к выполнению совместных разработок. Областью обоюдных интересов является развитие технологий переработки недровесного ЦСС в ценные продукты.

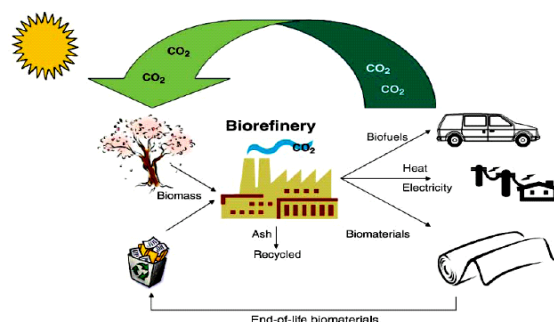


Рисунок 1 – Полностью интегрированный «агро-биотопливо-биоматериал-биоэнергетика» цикл для технологий устойчивого развития

Накопленный ИБОНХ НАН Украины самостоятельный опыт по разработке физико-химических основ технологии переработки потенциальных сырьевых источников, в частности отходов сельскохозяйственных производств на примере кукурузных кочерыжек, позволяет решать проблемы получения ценных химических реактивов (молочной, гидрооксимасляной, глютаминовой кислот, фурфурола и продуктов на его основе) экологически безопасными способами [4-7]. В результате исследований одного из способов переработки биомассы в соединение фуранового ряда (фурфурол), заключающегося в подборе высокоэффективных катализаторов, которые увеличивают выход целевого продукта и снижают его себестоимость, было предложено использовать на стадии каталитического гидролиза активированную воду, выявлена эффективность замены классического катализатора на активированную воду [5-7].

С целью сохранения пищевых и долго формирующихся лесных ресурсов ИПХЭТ СО РАН обозначает объектами исследования следующие виды недровесного ЦСС: солома и плодовые оболочки злаков, российский мискантус, солома масличных сортов льна-межеумка [8, 9]. Конверсия данных материалов затруднена особым строением такого вида сырья, когда все компоненты его матрицы (целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин) химически связаны, что создает определенные технологические и технические проблемы. Для позитивного разрушения химических связей между компонентами матрицы используются методы щелочной делигнификации, азотнокислой, гидротропной варки [9-11].

Целью любой предобработки сырья является повышение скорости и глубины последующих процессов преобразования выделенных целлюлоз. Кроме того, способ должен быть дешевым и экологически безопасным. С этой точки зрения использование физических безреагентных методов, требующих меньшего расхода энергии на достижение результата позитивного разрушения, привлекает все большее внимание ученых всего мира [12, 13].

Имеются сведения об использовании метода взрывного автогидролиза для предобработки различных видов сырья (древесины, сельскохозяйственных культур) [14, 15]. Эти работы подтверждают высокую технологичность данного метода при получении целлюлозы, которая целиком пригодна для дальнейшего превращения, например, в глюкозные гидролизаты – сырье для производства био-

топлива.

Метод взрывного автогидролиза, поначалу используемый как метод облагораживания древесного сырья, постепенно привлек к себе внимание и стал внедряться как метод выделения из ЦСС целлюлозы, используемой впоследствии в различных отраслях. Сущность метода заключается в кратковременной обработке водяным паром в интервале температур 180-260 °С и давлениях насыщенного пара 1,2-3,4 МПа с последующим резким снижением давления до атмосферного. Определяющими параметрами взрывного автогидролиза являются температура, давление пара, время выдержки биомассы. Поскольку в условиях метода, давление высокое, то вода не вскипает, но если произвести резкий сброс давления, то вода моментально вскипает в каждой клетке растительного сырья. Вследствие парового взрыва каждую частицу материала буквально разрывает. Вместо компактного материала получается рыхлая целлюлозосодержащая масса, в которой целлюлоза уже частично отделена от лигнина. По результатам исследований отмечается, что при этих условиях ацетильные группы, содержащиеся в гемицеллюлозах, дезацетилируются с образованием уксусной кислоты, а при распаде углеводов генерируется муравьиная кислота. В этих условиях происходит гидролиз и деполимеризация лигноуглеводного комплекса биомассы ЦСС. Последующая обработка разбавленным водным раствором щелочи приводит к растворению лигнина и практически полного его удаления. Данная технология в различных ее модификациях получила широкое промышленное распространение, в большинстве случаев взрывной автогидролиз реализуется как периодический процесс. В промышленных масштабах такой способ используют фирмы «Masonite» (США) «Iotech» (Канада), «Forintek» (Канада).

Кроме того, метод взрывного автогидролиза в мировой практике применяется в качестве предварительной обработки различных видов ЦСС [16]. Данный метод изначально изучался и был внедрен применительно к обработке древесного сырья [17], поэтому основными реакциями являются: гидролитическое расщепление углеводов древесины, прежде всего, легкогидролизуемых с образованием сахаров; дегидратация и термическое разложение сахаров с образованием летучих органических продуктов; деполимеризация исходного лигнина с образованием низкомолекулярных фрагментов и сшивка низкомолекулярных соеди-

нений с образованием «псевдолигнина» [14]. Есть сведения, что после удаления из автогидролизованной древесины водорастворимых веществ и низкомолекулярного лигнина можно получать твердые продукты с выходом 57-68 %, которые содержат до 85 % целлюлозы. Полученные ранее результаты исследования автогидролиза древесины не могут быть автоматически перенесены на недревесные виды сырья, о чем свидетельствуют современные публикации [18] и что стало основанием для самостоятельного научного направления в данной области мировой науки.

Другими словами, исследования по перспективности применения методов взрывного автогидролиза и гидротермобарического воздействия по отношению к различным видам недревесного возобновляемого сырья являются актуальными. На основе этого коллективами ИПХЭТ СО РАН и ИБОНХ НАН Украины сформулированы задачи, новизна которых состоит в разработке инновационных технологических решений получения востребованных продуктов из недревесного сырья (кукурузных кочерыжек, плодовых оболочек злаков, российского мискантуса) безреагентным способом (метод взрывного автогидролиза с украинской стороны, метод термобарического воздействия с российской стороны). Такой выбор опирается на достаточный собственный опыт работы с растительным сырьем [4–7, 19–22].

Предлагаемые методы и подходы заключаются в комплексном исследовании процессов автогидролиза и гидротермобарической обработки конкретных видов недревесного ЦСС на собственном оборудовании учреждений российской и украинской сторон. Комплексность проводимых и планируемых исследований включают в себя:

- исследование зависимости физико-химических свойств продуктов гидротермобарической обработки недревесного ЦСС от условий процесса;
- оценка пригодности полученных волокнистых материалов к переработке в целлюлозу методами облагораживания (гидротропной обработкой, щелочением, отбелкой);
- определение степени конверсии волокнистых продуктов, полученных на универсальной термобарической установке, в глюкозно-пентозные гидролизаты с использованием ферментных препаратов;
- оценка реакционной способности целлюлозы, полученной гидротермобарической обработкой с дальнейшим облагораживанием,

к химической трансформации в водорастворимые эфиры (карбоксиметилирование);

– исследование влияния технологических режимов этерификации целлюлозы на физико-химические характеристики получаемых продуктов;

– определение влияния факторов ферментативного гидролиза целлюлозы на качество глюкозных гидролизатов;

– изучение возможности получения фурфурола и других продуктов из исследуемых видов сырья, в том числе образцов ИПХЭТ СО РАН, в условиях взрывного автогидролиза;

– изучение возможности к дальнейшей биохимической трансформации глюкозных гидролизатов в ценные продукты (этанол, молочную кислоту, бактериальную целлюлозу);

– наработка опытных образцов продуктов карбоксиметилирования, оценка уровня их физико-химических характеристик с определением областей возможного применения.

Особую сложность вызывает разработка научных основ и создание универсальной технологии получения фурфурола и других востребованных сопутствующих продуктов из рассматриваемых видов недревесного сырья. Одним из способов преодоления может быть успешная реализация методов взрывного автогидролиза и гидротермобарической обработки с учетом широкого диапазона химического состава данных видов ЦСС. Научная ценность намеченных исследований и предполагаемых результатов обусловлена фактами их выполнения на конкретных видах оборудования, размещенных в разных учреждениях и странах, с последующим обобщением полученных научных результатов. На основе новых знаний будут разработаны технологии получения фурфурола и других востребованных продуктов (целлюлоза, карбоксиметилловые эфиры целлюлозы, глюкозные и глюкозно-пентозные гидролизаты) из недревесного ЦСС [9, 23–25].

Целлюлоза и ее ферментативные гидролизаты являются, в свою очередь, сырьем в технологии получения топливного этанола, молочной кислоты, бактериальной целлюлозы [26].

Развитие работ в этом направлении будет способствовать объединению результатов исследователей разных стран и плодотворному обмену опытом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кухарь, В. П. Биомасса – потенциал сырья для химической индустрии / В. П. Кухарь // Катализ и нефтехимия. – 2007. – № 15. – С. 1-15.

2. Somerville C. et al. Feedstocks for Lignocellulosic Biofuels // *Science*. 2010. – V. 329. – P. 790-794. DOI: 10.1126/science.1189268
3. Железная Т.А., Морозова А.В. Энергетические культуры как эффективный источник возобновляемой энергии // *Пром. теплотехника*. – 2008. – Т. 30 – № 3. – С. 60-67.
4. Кашковский, В. И. Получение фурфурола из растительного сырья / В. И. Кашковский // *Катализ и нефтехимия*. – 2010. – № 18. – С. 31-41.
5. Каменских, Д. С. Роль активированной воды в процессе получения фурфурола / Д. С. Каменских, В. И. Кашковский // *Катализ и нефтехимия*. – 2012. – № 21. – С. 172.
6. Кашковский, В. И. Применение активированной воды в процессе кислотного гидролиза отходов с высоким содержанием пентозанов / В. И. Кашковский, Д. С. Каменских // *Международная выставка и конференция «WasteECo: сотрудничество для решения проблемы отходов»*, 28-30 марта 2012 г., Харьков, Украина. – Электронная версия. URL: <http://waste.ua/eco/2012/biomass/hydrolysis/>
7. Каменских, Д. С. Солевые катализаторы и активированная вода в процессе получения фурфурола / Д. С. Каменских, В. В. Кашковский, Л. П. Матяш // *Катализ и нефтехимия*. – 2012. – № 21. – С. 110–116.
8. Будаева, В.В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии / В. В. Будаева, Р. Ю. Митрофанов, В. Н. Золотухин, Г. В. Сакович // *Вестник Казанского технологического университета*. – Казань: Издательство КГТУ. – 2011. – № 7. – С. 205-212.
9. Пат. 2448118 Россия, С 1. Способ получения целлюлозы из недревесного растительного сырья с содержанием нативной целлюлозы не более 50 % и способ получения из нее карбоксиметилцеллюлозы. / Будаева В.В., Обрезкова М.В., Золотухин В.Н., Сакович Г.В., Сысолятин С.В. – № 2010145721; заявлено 09.11.2010; опубл. 20.04.2012, Бюл. № 11. – 10 с.
10. Пат. 2456394 Россия, С 1. Способ переработки целлюлозосодержащего сырья / В.В. Будаева, М.Н. Денисова, Р.Ю. Митрофанов, В.Н. Золотухин, Г.В. Сакович. – № 2010150360/05; заявлено 08.12.2010; опубл. 20.07.2012, Бюл. № 20. – 12 с.
11. Золотухин, В. Н. Сравнительная характеристика целлюлоз, полученных щелочной делигнификацией из нетрадиционного сырья / В.Н. Золотухин, В.В. Будаева // *Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы V Всерос. конф.*, Барнаул, 24-26 апреля 2012. – С. 75-77.
12. Michael B. Jones, Mary Walsh. Miscanthus: For Energy and Fibre. Published by Earthscan, 2001. – P. 140-147.
13. Sun R.C. Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels. First edition 2010. – P. 134-135.
14. Ефремов, А. А. Комплексная переработка древесных отходов с использованием метода взрывного автогидролиза / А. А. Ефремов, И. В. Кротова // *Химия растительного сырья*. – 1999. – № 2. – С. 19-39.
15. Wertz Jean-Luc et al. Cellulose science and technology. – Lausanna: EPFL press. – 2010. – P. 304-331.
16. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. – Ч.II. – СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – С. 923.
17. Синицын А.П., Гусаков А.В., Черноглазов В.М., Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – С. 38-54.
18. Radeva G. et al. Comparative kinetic analysis of enzyme hydrolysis of steam-exploded wheat straw // *Cellulose Chem. Technol.* – 2012. – 46 (1-2). – P. 61-67.
19. Будаева, В. В. Свойства мискантуса после обработки в реакторе высокого давления – 2009 / В.В. Будаева, Н.В. Бычин, Г.В. Сакович // *Ползуновский вестник*. – 2010. – № 4-1. – С. 144-149.
20. Павлов, И. Н. Термобарическая обработка плодовых оболочек овса в водной среде / И. Н. Павлов, В. В. Будаева, Г. В. Сакович // *Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов: тезисы докладов IV Международной конференции РХО им. Д.И. Менделеева: в 2 т. г. Москва, 24-25 октября 2012. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева: ИФХЭ им. А.Н.Фрумкина РАН, 2012 г. – Т. 2. – С. 135-137.*
21. Павлов, И. Н. Термобарическая обработка мискантуса в водной среде на УТБ / И. Н. Павлов // *Химия и технология новых веществ и материалов: материалы III Всероссийской молодежной научной конференции*, г. Сыктывкар, 22-26 апреля 2013 года. – Сыктывкар: Изд-во ИХ Коми НЦ, 2013. – С. 47-48.
22. Пат. 2472808 Россия, С 1. Способ получения целлюлозы (варианты) и устройство для его осуществления. / Будаева В.В., Цуканов С.Н., Сакович Г.В. – № 2011134207/05, заявлено 15.08.2011; опубл. 20.01.2013, Бюл. № 2. – 10 с.
23. Обрезкова, М. В. Карбоксиметилцеллюлоза из нетрадиционного сырья / М. В. Обрезкова, В. В. Будаева, Г. В. Сакович, Л. К. Алтунина // *Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море*. – 2010. – № 11. – С. 29-32.
24. Будаева, В. В. Карбоксиметилцеллюлоза из плодовых оболочек овса / В. В. Будаева, М. В. Обрезкова, Н. А. Томильцева, Г. В. Сакович // *Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море*. – 2011. – № 9. – С. 41-45.
25. Макарова, Е. И. Результаты ферментации целлюлозы мискантуса в ацетатном буфере и водной среде / Е.И. Макарова // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2013. – Т. 21. – № 2. – С. 219-225.
26. Скиба, Е. А. Получение ферментативных гидролизатов технических целлюлоз мискантуса и их спиртовое брожение / Е. А. Скиба [и др.] // *Биотехнология*. – 2012. – № 6. – С. 42-52.

Павлов Игорь Николаевич, научный сотрудник лаборатории биоконверсии, кандидат технических наук, доцент Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), rawlow-in@mail.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-59-85.

Обрезкова Марина Викторовна, 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), ipcet@mail.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-15-28.

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.

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

55, факс (3854) 31-17-25.

Кашковский Владимир Ильич, заместитель директора по научной работе, заведующий отделом органического и нефтехимического синтеза, старший научный сотрудник, кандидат химических наук Института биоорганической химии и нефтехимии Национальной академии наук Украины (ИБОНХ НАН Украины), kash-vik@yandex.ua; kashkovsky@bpci.kiev.ua, bessi012@mail.ru, ул. Мурманская, 1, г. Киев-94, ГСП 660, 02660, Украина. Тел. (044) 559-20-71, факс (044) 559-98-00.

Евдокименко Виталий Александрович, старший научный сотрудник, кандидат химических наук Института биоорганической химии и нефтехимии Национальной академии наук Украины (ИБОНХ НАН Украины), vau.77@mail.ru, ул. Мурманская, 1, г. Киев-94, ГСП 660, 02660, Украина. Тел. (044) 559-70-60, факс (044) 559-98-00.

Каменских Дмитрий Сергеевич, старший научный сотрудник, кандидат химических наук Института биоорганической химии и нефтехимии Национальной академии наук Украины (ИБОНХ НАН Украины), kam04@mail.ru, ул. Мурманская, 1, г. Киев-94, ГСП 660, 02660, Украина. Тел. (044) 559-70-60, факс (044) 559-98-00.

Кухарь Валерий Павлович, директор ИБОНХ НАН Украины, доктор химических наук, профессор, академик НАН Украины Института биоорганической химии и нефтехимии Национальной академии наук Украины (ИБОНХ НАН Украины), kukhar@bpci.kiev.ua, ул. Мурманская, 1, г. Киев-94, ГСП 660, 02660, Украина. Тел. (044) 558-53-88, факс (044) 573-25-52.

УДК 661.728.7:577.152.3

К ВОПРОСУ О РОЛИ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ФЕРМЕНТАТИВНОМ ГИДРОЛИЗЕ

Макарова Е.И.¹, Будаева В.В.¹, Золотухин В.Н.¹, Люханова И.В.², Алешина Л.А.²

Исследована реакционная способность к ферментации субстратов – промежуточных и целевых продуктов азотнокислой обработки мискантуса. Показано, что несмотря на высокие значения степени кристалличности и степени полимеризации целлюлозы в субстратах (65-72 % и 1000-1080 соответственно), выходы редуцирующих веществ от массы субстратов имеют значения в диапазоне 80-86 %. Установлено, что источником преимущественно гексозных гидролизатов может быть лигноцеллюлозный материал – промежуточный продукт азотнокислой обработки с массовой долей лигнина 9 %.

Ключевые слова: азотнокислая обработка, мискантус, целлюлозосодержащий продукт, лигноцеллюлозный материал, целлюлоза, ферментативный гидролиз, «Брюзайм ВГХ», «Целлолюкс-А», «Рапидаза ЦР», редуцирующие вещества.

ВВЕДЕНИЕ

Реакционная способность целлюлозы к ферментации зависит от физико-химических свойств субстрата: степени измельчения, удельной площади поверхности, а также сте-

пени кристалличности и степени полимеризации. Во многих работах [1-4] отмечено наличие четкой корреляции между реакционной способностью целлюлозы при ферментативном гидролизе и степенью ее кристалличности для