

УДК 620.95.003 + 678.027.3

МЕХАНО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССОВ ПРЕДОБРАБОТКИ БИОМАССЫ

© 2010 г. **С.Д. Разумовский**¹,
В.В. Подмастерьев¹,
А.Н. Зеленецкий²

¹ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва

² Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

Введение

Растительная биомасса — сложный композиционный материал, переработка которого требует значительных усилий, затрат энергии и реагентов [1, 2]. Первая стадия переработки включает механическое измельчение сырья и его обработку химикатами для разделения целевых и побочных продуктов. В бумажном производстве химикаты играют роль основных реагентов, превращающих лигнины в водорастворимые производные, сохраняя целлюлозные фрагменты нетронутыми. На этой стадии переработки образуется основное количество сточных вод, затрачивается до 40 % эксплуатационных расходов, она занимает заметную долю в капитальных затратах [3]. Несмотря на затратность и плохую экологичность, гидролизные технологии считаются устоявшимися и с трудом поддаются модернизации. В процессах конверсии биомассы в компоненты моторных топлив цели использования химикатов становятся иными. Они работают не на удаление лигнина с сохранением целлюлозы, а служат катализаторами гидролитических процессов, превращающих полисахариды биомассы в моносахара для их дальнейшего превращения в этанол, биобутанол и другие целевые продукты [4]. Поэтому любые усовершенствования технологии этой стадии могут существенно повлиять на технико-экономические показатели процесса. Поиск таких усовершенствований активно ведется [5]. В частности, внимание

ученых привлечено к возможностям активации процессов конверсии лигноцеллюлозных материалов использованием повышенных концентраций химикатов [6], разрыхлением материала с целью повышения его биодоступности [7], применением новых аппаратных решений [8] и совершенствованием других аспектов технологии. Во многих случаях отмечены значительные эффекты [9], однако их природа по большей части остается неясной. В последнее время наряду с традиционным использованием биомассы развиваются процессы получения моторных топлив биодизельного [10] биоэтанола [11], биобутанола [12] и др. из растительного сырья. Эти новые процессы должны выдержать конкуренцию с традиционными процессами получения моторных топлив из нефти. Поэтому новые технологии должны включать все оптимальные решения переработки биомассы прошлых лет и создавать решения с учетом новых технологий в смежных областях. Представляется, что большие резервы повышения общей эффективности новых процессов заключены в усовершенствовании стадии предобработки сырья и ее совмещении со стадией гидролитического расщепления полисахаридов. В статье описаны результаты воздействия совмещенных механических и химических процессов на биомассу, сделана попытка разделить комплексное воздействие на физическую и химическую составляющие.

Разумовский С.Д. — докт. хим. наук, профессор, гл. научн. сотрудник Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской Академии Наук. Тел.: (495) 939-73-20. E-mail: razum@sky.chph.ras.ru.

Подмастерьев В.В. — канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института. Тел.: (495) 939-73-20. E-mail: razum@sky.chph.ras.ru.

Зеленецкий А.Н. — докт. хим. наук, профессор, зав. лабораторией Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН.

Структура перерабатываемой биомассы

Известно, что полисахариды твердого растительного сырья (древесина, солома), которые рассматриваются как перспективная основа для получения топливных компонентов, в исходных материалах надежно защищены от химических превращений

лигниновым барьером и структурными особенностями клеточного строения.

Строение соломы злаков на клеточном уровне во многом напоминает строение древесины, но есть и отличия. И древесина и солома состоят из клеток большой длины, вдоль стенок которых расположены капиллярные каналы, создающие развитую поверхность. Она облегчает контакт реагентов с внутренними зонами частиц растительного материала при химических воздействиях на него. Химически углеводы и лигнины разнятся довольно сильно. Строение элементарных звеньев целлюлозы и лигнина приведено на рис. 1; видно, что лигнин построен из ароматических изопропилфенильных остатков, связанных, в основном, прочными негид-

ролизуемыми С—С-связями. Целлюлоза состоит из пятичленных циклоалифатических эфиров, сочлененных через атомы кислорода и в принципе легко гидролизуемых.

В структурных элементах надклеточного уровня фибриллы целлюлозы располагаются спирально вокруг полых каналов и сообщают древесным и злаковым волокнам их прочность и гибкость. Лигнин, всегда присутствующий в структурных элементах, обеспечивает структурам водостойкость и сопротивляемость другим воздействиям. Гемичеселлюлозы являются связующим между микрофибриллами целлюлозы, между лигнином и целлюлозой. Такая конструкция близка к идеальной: линейные, но гидрофильные макромолекулы целлюлозы обеспечивают высокую механическую прочность, тогда как гидрофобный лигнин защищает элементы конструкции от действия влаги и химических реагентов [13].

Поведение лигноцеллюлозных материалов при механических воздействиях

Упомянутые элементарные частицы лигнина, гемичеселлюлозы и макромолекулы целлюлозы в фибриллах связаны не валентными, а сильными водородными и более слабыми вандерваальсовыми связями, которые очень прочны в целлюлозных фибриллах и значительно слабее на межфазных границах. Поэтому часто возникает соблазн подобрать аппаратуру, способную селективно разрушить слабые связи лигнин—целлюлоза, не затрагивая более прочные в целлюлозных фибриллах. На более простых моделях похожая проблема решена в промышленных масштабах при получении крахмала [14] и биоэтанола из кукурузного зерна [15]. В наших опытах была сделана попытка получить подобный эффект разделения при дезинтеграции березовой древесины и пшеничной соломы. В качестве дезинтеграторов были выбраны двухшнековый экструдер и дезинтегратор [16]. Они оказались хороши в новых областях техники: как дезинтеграторы в приготовлении долгоживущих мелкодисперсных суспензий (буровых растворов, минеральных порошков) [17] и как экструдеры в приготовлении смесей и нанопорошков полимеров [18].

Опыты с использованием дезинтегратора для переработки пшеничной соломы показали, что эффективный размол должен состоять из двух этапов с предварительным измельчением материала до 3—

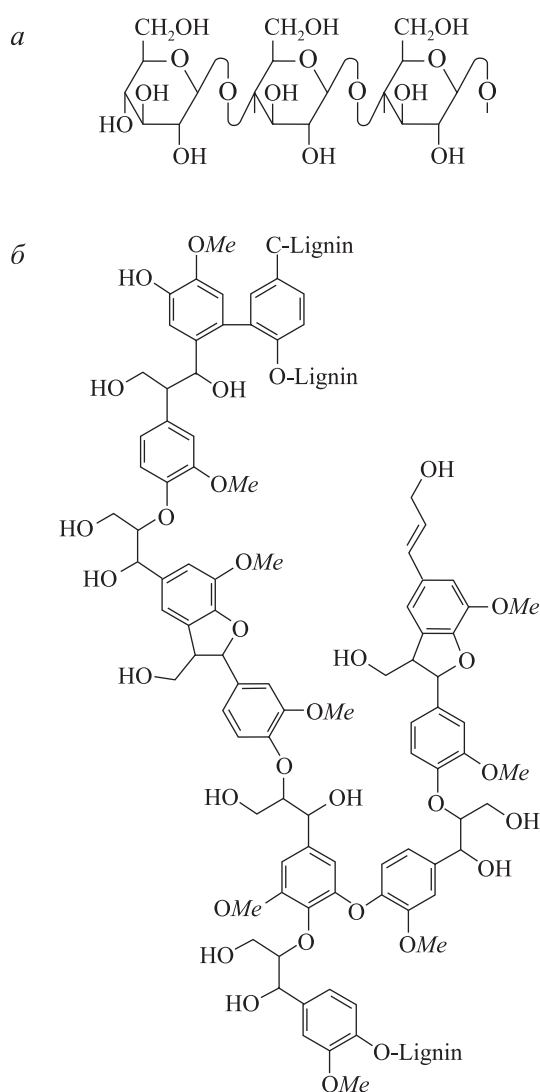


Рис. 1. Строение характеристических элементов целлюлозы (а) и лигнина (б)

4-мм частиц. Это достаточно сильно удорожает процесс. Размол должен проходить в водной суспензии с содержанием биомассы 10–12 %, что приводит к большому объему сточных вод в случае использования таких аппаратов в промышленных условиях. Дезинтегратор дробил солому до частиц размером 30–100 мкм, однако в полученных частицах соотношение лигнин/углеводы и их физическая связь сохранялись в неизменном виде. Выход мономерных сахаров в отсутствие катализаторов мало отличался от их содержания в исходной соломе. Но обработка сырья в дезинтеграторах положительно сказалась на скоростях ферментативного гидролиза биомас-

сы (рис. 2), по-видимому, вследствие существенного прироста доступной поверхности частиц обрабатываемого материала.

Лучшие результаты были получены при размоле в двухшнековом экструдере. Солома оказалась малоприспособной для использования как исследуемый материал. Поэтому в опытах использовали березовые опилки, пропущенные через экструдер в разных режимах. При экструзии заметно повышалась температура продуктов, было опасение, что разогрев вызовет частичное осмоление древесных структур и ухудшит общие характеристики экструдата. Однако этого не произошло, в отсутствие катализаторов экструдат напоминал по виду муку однородную светлую. Оценивали внешние изменения экструдатов, размеры частиц, анализировали соотношение углеводы/лигнин, содержание растворимых продуктов, фураноидов и моносахаров. В отсутствие химических агентов соотношение углеводы/лигнин и содержание моносахаров в экструдате не отличалось от содержания в исходной древесине. Для химического анализа навеску экструдата 1,5 г от каждого режима помещали в пробирку, к ней добавляли по 15 мл дистиллированной воды, суспензию нагревали 3 ч при 93,5 °С, периодически перемешивая. Затем образцы отфильтровывали и из фильтрата отбирали пробы на анализы фураноидов — по поглощению в УФ-спектрах, моносахаров — методом ГЖХ [19] и количества сухого остатка. Результаты испытаний приведены в таблице.

Видно, что простое экструдирование древесины помимо уменьшения размеров частиц не приносит

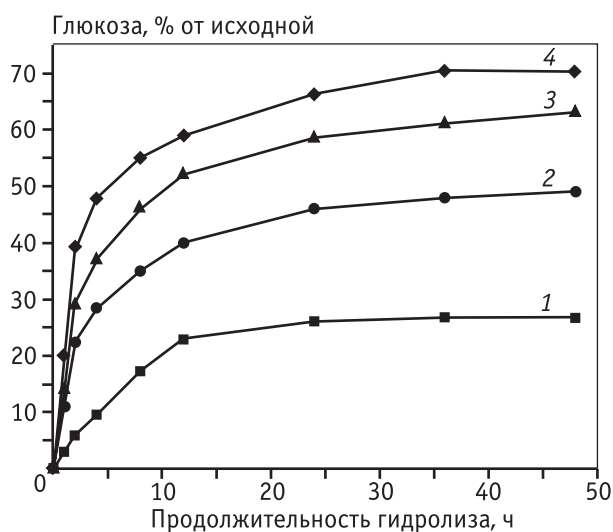


Рис. 2. Влияние продолжительности размола на скорость осахаривания ферментативным гидролизом березовых опилок

Результаты опытов по размолу березовой древесины двухшнековым экструдером ($\tau_{\text{прогона}} = 2$ мин)

Проба №	Древесина	Часть, экстрагируемая водой при 100 °С, %	Олигосахариды, %	Глюкоза, %	Ксилоза, %
0	Исх., без размола	9,7	0,2	0,1	0,3
1	Размолотая при 20 °С	8,8	0,2	0,17	0,5
2	« при 90 °С с добавлением 15 % H_2O	1,7	—	0,17	0,41
3	« 3-кратным прогоном через экструдер с добавлением 10 % H_2O	14	—	0,4	0,5–0,6
4	« 4-кратным прогоном через экструдер с добавлением 1 % янтарной кислоты	12,4	4,6	2,104	1,7
5	« 2-кратным прогоном через экструдер с добавлением 20 % твердого NaOH	40	2,3	1,0	0,25
6	200 г, размолота при 90 °С с 2-кратной добавкой 20 мл 0,6 %-ного CoSO_4	34	3,8	0,847	0,25

заметных изменений в химическом составе материала, но весьма позитивно сказывается на способности эктрудата гидролизаться под действием ферментов и подобных катализаторов с объемным активным центром.

Поведение лигноцеллюлозных материалов при химико-механических воздействиях

Известно несколько хорошо освоенных методов дезинтеграции лигнин-целлюлозных комплексов с помощью механического измельчения и действия химикатов, которые, разрушая лигнин, делают целлюлозу более доступной (например, Крафт-процесс или сульфитный), однако в них процессы механического и химико-каталитического воздействия разделены операционно, и синергетические эффекты там отсутствуют. В литературе встречаются сообщения, что в процессах дезинтеграции можно наблюдать эффекты синергизма, когда совместное действие химикатов и силовых полей позволяло проводить реакции с большими скоростями и при более низких температурах [20]. В наших опытах с обработкой березовой древесины в двухшнековом экструдере часть экспериментов была выполнена с применением кислых, щелочных и солевых каталитических добавок. Результаты опытов приведены в таблице, в которой рядом с данными механо-химической обработки древесины присутствуют результаты опытов простого механического размолла. Сопоставление показывает, что механо-химическая обработка позволяет получить продукты глубокой деградации древесины, которые только механический размол обеспечить не в состоянии, даже если его повторять многократно. Пропитка предварительно размолотой древесины теми же реагентами и в тех же количествах даже при более длительной выдержке (более 36 ч) при температуре помолла не привела к заметной деградации древесины и образованию заметных количеств моносахаров.

Эти результаты однозначно указывают на существование синергизма при совместном воздействии катализаторов и силовых полей на гидролитические процессы молекулярного уровня. Синергизм проявлялся в увеличении на порядки выходов водорастворимых фракций, существенной делигнификации остаточного материала и появлении сравнительно низкомолекулярных олигосахаридов в водных экстрактах. Если при простом механическом размолле наблюдалось только изменение размеров частиц при сохранении их состава и структуры, а при введении добавок химикатов-катализаторов в отсутствие

механических воздействий изменений вообще не происходило, то их совместное действие приводило к вполне ощутимым результатам. В частности, выход водорастворимых продуктов удавалось поднять до 34—40 % за проход в весьма мягких условиях, выросли выходы моно- и олигосахаров. В продуктах реакции отсутствовали фурфурол и его аналоги.

Представляло интерес объяснить наблюдаемые эффекты синергизма. Поскольку, как упоминалось, объяснение следует искать на молекулярном уровне, можно было обсуждать две гипотезы: глубокая деградация — следствие (а) механических разрывов макромолекул, облегченных действием катализаторов-добавок, (б) активации мостиков С—О—С в главных цепях макромолекул целлюлозы, которые становились способными гидролизаться в условиях слабого катализа янтарной кислотой или солями кобальта. Первое предположение вряд ли реально, поскольку не видно влияния добавок на физику разрыва макромолекул помимо активации валентных связей. Из опыта переработки полимеров следует, что добавки скорее могли бы способствовать уменьшению числа разрывов, играя роль смазки и облегчая скольжение одних макромолекул относительно других [21]. Активацию мостиковых связей С—О—С при механических воздействиях пока не наблюдали в прямых экспериментах. Однако похожие явления хорошо известны в химии полимеров [22]. Активация напряженных связей происходит в результате изменения гибридизации связей с соседями у атома, испытывающего наибольшую нагрузку. Теория активации была развита на примере циклопарафинов, которые в известной мере могут быть аналогами мономерного углеводного звена [23]. В ряду циклопарафинов $C_3—C_9$ наблюдали четкую связь между изменением гибридизации С—Н-связей и их реакционной способностью [24]. Подобного вполне можно ожидать и от мостикового атома кислорода, сродство которого к протону или к гидроксил-иону будет меняться при деформации валентных углов мостика при механическом нагружении.

Заключение

Изложенное позволяет полагать, что совместное действие каталитических добавок и механических нагрузок вызывает появление синергетических эффектов, которые проявляются в существенном ускорении процессов глубокой деструкции растительного сырья, снижении температуры реакции и

уменьшении выхода побочных продуктов. Наблюдаемые эффекты предложено объяснить изменением гибридизации валентных связей главных цепей макромолекул целлюлозы.

Практическая значимость работы — обнаружение эффектов синергизма при совместном действии катализаторов и механических факторов переработки растительного сырья, что можно использовать для усовершенствования процессов делигнификации лигноцеллюлозных материалов (соломы, древесины). Существование синергизма при совместном использовании химических добавок-катализаторов обнаружено впервые. Также впервые ему дано объяснение. Результаты работы показывают, что использование эффектов синергизма позволяет уменьшить размеры оборудования, снизить температуры обработки и предотвратить образование вредных побочных продуктов (фураноидов) по сравнению с ближайшим аналогом — Крафт-процессом получения целлюлозы из древесного сырья.

Литература

1. *Mousdale D.M.* // BIOFUEL. Biotechnology, Chemistry and Sustainable Development. Boca Rota, London, New York: CRC Press, 2008.
2. *Galbe M., Zacchi G.* // Appl.Biochem. & Biotechnol. 2002. Vol. 59. P. 618.
3. *Schell D.J., Torget R., Power A. et al.* // Appl.Biochem. & Biotechnol. 1991. Vol. 113. № 28/29. P. 87.
4. *Richards S.* // Chem. Eng. Technol. 2008. Vol. 31. № 5. P. 765.
5. *Моисеев И.И., Платэ Н.А., Варфоломеев С.Д.* // Вестник РАН. 2006. Т. 76. № 5. С. 427.
6. *Ениколопов Н.С.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 3. С. 586.
7. *Alfani F., Gallifuoko A., Saporosi A. et al.* // J. Ind. Microbiol. & Biotechnol. 2000, Vol. 25. № 4. P. 192.
8. *Балашова Е.А., Сахоненко Л.С., Роговина С.З., Ениколопов Н.С.* // Д. АН СССР. 1988, Т. 302. № 5. С. 1134.
9. *Белуза Я.М., Жорин В.А., Иванов В.В. и др.* // Д. АН СССР. 1985. Т. 285. № 6. С. 1394.
10. *Ditrick P.* // Oil & Gas J. 2007. Oct. 8 P. 20.
11. *Rausch K.D., Belyea R.L.* // Appl.Biochem. & Biotechnol. 2006. Vol. 128. P. 47.
12. *Степаненко П.* // Химический журнал. 2008. № 9. С. 30.
13. *Kontturi E.J.* Surface Chemistry of Cellulose. Eindhoven, Technische Universiteit Eindhoven, 2005.
14. Химия и технология крахмала / Под ред. П Керр. Пер с англ. М: Пищепромиздат. 1956.
15. *Панцхава Е.С., Пожарнов В.А.* // Энергия. 2005. № 6. С. 10.
16. *Сиденко П.М.* Измельчение в химической промышленности. М.: Химия, 1968.
17. *Авакумов Е.Г.* // Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука. СО, 1988.
18. *Никольский В.Г.* // Популярная механика. 2008. № 11. С. 94.
19. *Разумовский С.Д., Махлис Т.А., Сенько О.В. и др.* // Изв. РАН. Серия химическая. 2008. № 8. С. 1603.
20. *Прут Э.В., Зеленецкий А.Н.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 72.
21. *Козлов П.В., Папков С.П.* Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982.
22. *Попов А.А., Раппопорт Н.Я., Заиков Г.Е.* Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия, 1987.
23. *Попов А.А., Раковски С., Разумовский С.Д. и др.* // Изв. Болгарской АН. 1975. Т. 8. № 3. С. 571.
24. *Гольдфарб Я.Л., Бельский Л.И.* // Успехи химии. 1960. Т. 29. № 4. С. 470.