ДИВЕРСИФИЦИРОВАННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С ВЫХОДОМ К БИООКСИГЕНАТАМ ДЛЯ ТОПЛИВ

С.Варфоломеев, д.х.н., чл.-корр. , **В.Вольева**, к.х.н.,
Н.Комиссарова, к.х.н., **А.Малкова**, **М.Овсянникова**, к.б.н.,
Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН,
Е.Коверзанова, к.х.н., Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН,
Р.Усманов, к.т.н., **Ф.Гумеров**, д.т.н.,
Казанский государственный химико-технологический университет
komissarova@polymer.chph.ras.ru

УДК 547.7; ВАК 05.17.07, 02.00.03

Рассмотрен новый подход к технологии производства биоэтанола из лигноцеллюлозных материалов, обеспечивающий большую полноту использования сырьевого ресурса. Для трансформации моносахаридов гемицеллюлозы (ксилозы и арабинозы) в липофилизированную топливную форму использовали конденсацию с карбонильными соединениями, преимущественно с ацетоном, с образованием циклических кеталей. Показано, что эти вещества в композициях с низшими спиртами обнаруживают синергический октанповышающий эффект. Набор биооксигенатов из углеводистого сырья может быть расширен за счет внедрения в его переработку биокаталитических методов. На основе специализированных ацидогенных микробных ассоциаций (биокатализатор) создан биопроцесс получения легких жирных кислот и этанола, полупродуктов для синтеза этилкарбоксилатов (легкого аналога биодизеля). Спектр его компонентов расширяется, если конденсацию проводить в суперкритическом этаноле.

Создание энергоносителей на основе возобновляемого сырья – один из путей перехода на альтернативные источники энергии. Наиболее перспективным сырьевым ресурсом для производства биотоплив являются лигноцеллюлозные материалы – отходы растениеводства (солома, злаковая шелуха, кукурузные кочерыжки, обрезки лозы и т.п.), первичная биомасса лесов и отходы лесной промышленности (опилки, сучья). В России объем этих материалов приближается к 300 млн т в год, что делает ее потенциально одним из наиболее емких и востребованных производителей биотоплив.

Традиционный вариант технологии предусматривает конверсию в биотопливо (этанол) только одного из продуктов гидролитической деполимеризации целлюлозы – глюкозы. При этом пятиатомные моносахариды гемицеллюлозы (ксилоза и арабиноза) рассматриваются как отходы. В табл.1 показан фракци-

онный состав продуктов предварительной обработки и гидролиза сырья различного вида по стандартной схеме [1].

Изменить этот неблагоприятный статус гемицеллюлозы позволяет достаточно простое решение. Оно состоит в прямом переводе моносахаридов в топливную форму с превращением их в циклические кетали путем конденсации с карбонильными соединениями, главным образом, с ацетоном (рис.1). Этот реагент легко доступен как продукт крупнотоннажного фенольного производства. Он также выступает сопродуктом в технологии получения биобутанола.

Высокий выход кеталей (до 70%) достигается за счет использования избытка ацетона и удаления воды, выделяющейся в процессе конденсации. Реакция успешно проходит как с индивидуальными моносахаридами (арабиноза, ксилоза, глюкоза и др.), так и с ди- и олигосахаридами, которые гидролизуются

Таблица 1. Фракционный состав продуктов предварительной обработки и гидролиза сырья различного вида.

Сырье	Выход различных фракций, % вес					Общий выход пентозной фракции
	предварительная обработка			гидролиз		
	воски, жиры, терпены	зола	пентозная фракция	целлюлоза, лигнин	пентозная фракция	
Пшеничная солома	6	6	4	59	25	29
Рисовая солома	4	5	5	61	25	30
Сухие стебли травы мескантус	5	5	5	55	30	35

Таблица 2. Физико-химические характеристики ряда циклических дикеталей, полученных взаимодействием моносахаридов и ацетона

Продукты взаимодействия сахаридов с ацетоном	Фазовое состояние продуктов	Т. пл., °С
Циклический дикеталь глюкозы и ацетона	Твердый	110
Циклический дикеталь арабинозы и ацетона	Твердый	48
Циклический дикеталь ксилозы и ацетона	Вязкое масло	—
Смесь циклических дикеталей глюкозы и фруктозы, полученная кетализацией сахарозы ацетоном	Твердый	95–99
Смесь циклических дикеталей, полученная кетализацией ацетоном смеси моносахаридов из стеблей травы мескантуса	Вязкое масло	—

и образуют смеси соответствующих циклических кеталей. В табл.2 приведены физико-химические характеристики ряда продуктов, полученных взаимодействием моносахаридов и ацетона.

Известно, что циклические кетали в составе топливных композиций способствуют улучшению экологических характеристик автомобильных двигателей. Они снижают содержание твердых частиц и токсических продуктов неполного сгорания в составе выхлопных газов двигателей, работающих на дизельном топливе, улучшают качество бензинов [2–4]. Циклические кетали в композиции с низшими спиртами обладают октанповышающим действием. Присутствие спирта выступает необходимым условием для обеспечения высокой октанповышающей способности.

Сам по себе этиловый спирт недостаточно эффективный антидетонатор. Однако его добавление в бен-

Рис.1. Получение циклических кеталей моносахаридов

Таблица 3. Октанповышающая способность этанолсодержащих композиций, включающих смеси циклических кеталей, по отношению к модельной углеводородной смеси изооктан – н-гептан 4:1 (ОЧ 80)

Смесь кеталей, входящих в состав спиртовой композиции	Содержание смеси циклических кеталей в этаноле, вес %	Содержание добавки в модельной смеси, об. %	Прирост октанового числа, ΔОЧ, ед.
Смесь циклических дикеталей, полученная кетализацией ацетоном пентозной фракции гидролизата пшеничной соломы	9,1	29,5	22,6
Смесь циклических дикеталей, полученная кетализацией ацетоном пентозной фракции гидролизата стеблей мескантуса	50	20	19,6
Смесь циклических кеталей арабиноза-ацетон + глицерин-ацетон (1:1)	32,9	24,3	14,8

Таблица 4. Стабилизирующая способность добавок циклических кеталей к спирто-бензиновым композициям с 10% содержанием этанола (по данным [7])

Содержание добавки в композиции, %	Температура расслоения композиции при добавлении циклических кеталей, °С		
	Кеталь глицерина	Дикеталь арабинозы	Циклические дикетали гидролизатов биомассы
0	– 10,4	Нет данных	Нет данных
1	– 11,0	– 16,2	– 16,5
10	Ниже –30	Ниже – 30	Ниже – 30

Таблица 5. Результаты испытаний этилпропионата (эфир 1) и этилбутирата (эфир 2) в составе топливных композиций

Название	Бензин, % масс.	Добавка, % масс.	ОЧИ*	Прирост ОЧИ
Бензин 1** – Эфир 1	90	10	79,5	3,5
	85	15	81,5	5,5
Бензин 1 – Эфир 2	90	10	79,5	3,5
	85	15	81,0	5,0
Бензин 2*** – Эфир 1	90	10	93,9	1,9
	85	15	95,1	3,1
Бензин 2 – Эфир 2	90	10	93,5	1,5
	85	15	95,0	3,0

* ОЧИ – октановое число, исследовательский метод; ** Бензин 1 – ОЧИ 76; *** Бензин 2 – ОЧИ 92.

зин в количестве до 10% увеличивает октановое число (ОЧ) на 2–4 единицы. Индивидуальные кетали также практически не влияют на ОЧ при содержании в топливах в количестве до 10%. Однако их присутствие там вместе с равным по весу количеством спирта увеличивает октановое число на 10–16 единиц. Это свидетель-

ствует о синергическом эффекте пары спирт – кеталь [5]. В табл.3 представлены примеры октанповышающей способности этанолсодержащих композиций, включающих смеси циклических кеталей, по отношению к модельной углеводородной смеси изооктан – н-гептан 4:1 (ОЧ 80).

Рис.2. Этерификация ЛЖК этанолом в условиях СКФ

Нежелательным свойством этанола при использовании его в качестве добавки к топливу является гигроскопичность и фазовая неустойчивость в смесях с углеводородами при накоплении водного конденсата. Данные табл.4 свидетельствуют, что циклические кетали выступают как фазовые стабилизаторы спирто-бензиновых композиций [6].

Расширить спектр биооксигенатов из углеводистого сырья позволяет внедрение в его переработку новых методов и техник. В последнее время важное значение приобретают биокаталитические процессы, использующие специализированные микробные ассоциации. Наиболее известным и уже внедренным в практику процессом является биокаталитический метаногенез. Отмечено, что этот процесс осложняется появлением дополнительных органических соединений – этанола, легких жирных кислот (уксусной, пропионовой, масляной – ЛЖК), которые оказывают токсическое действие на микроорганизмы, продуцирующие метан. Этот нежелательный побочный эффект побудил к созданию альтернативного варианта биопроцесса, перенаправив его на получение указанных продуктов. С этой целью была выполнена селекция микроорганизмов, продуцирующих этанол и ЛЖК, определены оптимальные pH и температурные условия их функционирования, исследовано влияние этих параметров на выходы и соотношение продуктов биосинтеза [8].

Этанол и ЛЖК образуются в биопроцессе в виде водных растворов. Это обусловило необходимость разработки методов их извлечения. Лучшие результаты показала совместная экстракция этих веществ с помощью галогенуглеводородов. Это объясняется образованием комплексов этанол – ЛЖК, более липофильных, чем индивидуальный спирт, который практически невозможно экстрагировать из водных растворов. Этанол и ЛЖК служат естественной "заготовкой" для синтеза гидрофобизированных соединений – этиловых

эфиров ЛЖК (ЭЛЖК), которые с учетом их происхождения можно рассматривать как новый биооксигенат для топливных композиций. Октанповышающий эффект ЭЛЖК, исследованный на товарных бензинах, приведен в табл.5.

ЭЛЖК могут быть получены традиционными методами этерификации с применением гомогенных или гетерогенных кислотных катализаторов. Оба варианта имеют ряд ограничений, связанных с соотношением реагентов, длительностью процесса, видом и стоимостью катализатора, его удалением из сферы реакции, очисткой продукта. В мире развиваются альтернативные подходы, способные минимизировать эти проблемы. Большое внимание привлекают сверхкритические флюидные (СКФ)* технологии, применение которых позволяет значительно – до минут – сократить время процесса, отказаться от использования катализаторов и в итоге снизить суммарные энергозатраты.

Этерификация ЛЖК этанолом в условиях СКФ производилась на примере масляной кислоты в режиме с параметрами: температура 350°C, давление 300 бар, длительность процесса 10 мин, соотношение спирт – кислота 1:1. Выход этилбутирата составил 45%. Обнаружено, что СКФ-процесс не ограничивается образованием одного ожидаемого этилбутирата. Помимо него наблюдалось возникновение ранее не отмеченного в литературе диэтил-орто-бутирата, соответствующего присоединению молекулы этанола по карбонильной группе эфира (рис.2).

Орто-эфир зарегистрирован методом хромато-масс-спектрометрии. Структуре этого соединения соответствует молекулярный ион 162, а также наличие в масс-спектре фрагмента $\text{CON}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ с массой

* Сверхкритический флюид (СКФ), сверхкритическая жидкость – состояние вещества, находящегося при температуре и давлении выше критической точки, где исчезает различие между жидкой и газовой фазой.

Рис.3. Масс-спектр диэтил-орто-бутирата

119, что характерно для фрагментации орто-эфиров (рис.3). ГХ-МС-анализ образцов проводили с использованием газового хроматографа Trace-1310 с масс-спектрометрическим детектором ISQ. Для подготовки пробы к 5 мкл образца добавляли 200 мкл хлороформа, встряхивали. Смесь разделяли на кварцевой капиллярной колонке TR-5MS длиной 15 м и внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой 5% фенилполифениленсилоксан, толщина пленки 0,25 мкм. Температуру колонки повышали от 40 до 290 °C со скоростью 15 °C/мин и термостатировали 5 мин при конечной температуре. Температура интерфейса 250 °C, температура инжектора – 250 °C. Газ-носитель – гелий. Объем вводимой пробы – 1 мкл, использовался режим с делением потока 1:40. Масс-спектры регистриро-

вали при ионизации электронным ударом с энергией 70 эВ по полному ионному току, диапазон сканирования 30–450 а.е.м. Идентификация и интерпретация компонентов смеси проводилась путем сравнения масс-спектров полученных хроматографических пиков с масс-спектрами электронной базы данных NIST-2011 и на основании закономерностей фрагментации органических соединений при электронном ударе.

Образование диэтил-орто-карбоксилатов, по-видимому, специфично для условий СКФ-синтеза. Можно предположить, что такие орто-эфиры служат интермедиатами в превращениях заведомых ЭЛЖК в суперкритическом этаноле. Их этилирование приводит к многокомпонентным смесям более высоких гомологов ЛЖК. Превращению подвержен также алкоксильный фрагмент ЭЛЖК (рис.4).

В результате СКФ-синтеза возникают многокомпонентные смеси, которые помимо исходных ЭЛЖК включают эфиры образующихся жирных кислот. Их можно рассматривать как легкий аналог биодизеля и использовать без дальнейшего разделения на компоненты. Интересно отметить, что в сверхкритических условиях водный раствор глюкозы превращается практически в идентичный набор ЛЖК (уксусная, пропионовая, масляная, валериановая).

Развиваемые подходы к переработке лигноцеллюлозного сырья направлены на более полную утилизацию его углеводных компонентов. Они открывают широкие возможности использования методов химической трансформации молекул для получения качественно новых видов энергоносителей. С учетом высоких ресурсных возможностей биотопливной промышленности эти под-

Рис.4. Этерификация ЛЖК этанолом в условиях СКФ

ходы могут и должны внести существенный вклад в энергообеспеченность современного общества.

Результаты работы были представлены на конференции "Химические аспекты возобновляемой энергетики", прошедшей в рамках выставки "Химия-2016".

ЛИТЕРАТУРА

1. **Холькин Ю.И.** Технология гидролизных производств. Учебник для вузов. М.: Лесная промышленность, 1989. 496 с.
2. Пат. 2365617, Российская федерация, МПК C10L 1/02 (2006.01); C10L 1/18 (2006.01); C10L 10/10 (2006.01). Октановышающая добавка к бензину/ Варфоломеев С.Д., Никифоров Г.А., Вольева В.Б., Макаров Г.Г., Трусов Л.И. Заявитель и патентообладатель: Учреждение Российской академии наук Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (ИБХФ РАН); завл. 2008.12.00; опубл. 27.08.2009.
3. Пат. 20060199970 США, МКИ C07C 51/43 20060101 C07C051/43. Process for production of a composition useful as a fuel.
4. Пат. 4390345 США, МКИ C10L 1/10 (20060101); C10L 1/14 (20060101); C10L 1/30 (20060101); C10L 1/18 (20060101); C10L 001/18 (.). Fuel compositions and additive mixtures for reducing hydrocarbon emissions.
5. Пат. 018090 В1 РФ МПК C10L 1/02 (2006.01); C10L 1/18 (2006.01); C10L 10/10 (2006.01). Средство для повышения октанового числа бензинового автомобильного топлива/ Варфоломеев С.Д., Никифоров Г.А., Вольева В.Б., Макаров Г.Г., Трусов Л.И. Заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН) – №201001729; заявл. 2009.05.27; опубл. 2013.05.30.
6. Пат. 2298851 В1 Евразийский патент МПК C10L10/10; C10L1/02; C10L1/18. Gasoline automobile fuel comprising agent for increasing the octane number / Varfolomeev S.D., Nikiforov G.A., Volieva V.B., Makarov G.G., Trusov L.I. Заявитель и патентообладатель: Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences (IBCP RAS) – № 20090755123; заявл. 2009.05.27; опубл. 2014.10.08.
7. **Варфоломеев С.** Новые биотоплива: циклические кетали // The Chemical Journal / Химический журнал. 2009. № 8. С. 36–39.
8. **Гладченко М.А., Гайдамака С.Н., Мурыгина В.П., Варфоломеев С.Д.** Оптимизация конверсии отходов аграрно-промышленного комплекса в летучие жирные кислоты в анаэробных условиях // Вестник МГУ, сер. 2 Химия. 2014. Т. 55, № 4. С. 241.