

Ю.О. Батог, н. с.,  
С.Т. Олійнічук, д-р. техн. наук,  
Т.І. Лисак, н. с.,  
О.О. Коваль, пров. інженер,  
Інститут продовольчих ресурсів  
НААН України

## ЛІГНІНО-ЦЕЛЮЛОЗНА БІОМАСА ЯК СИРОВИНА ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА БІОЕТАНОЛУ ДРУГОГО ПОКОЛІННЯ

*Здійснено аналіз виробництва біоетанолу з рослинної сировини, а зокрема лігніно-целюлозної біомаси. Показана необхідність визначення оптимальних умов делігніфікації лігніно-целюлозної біомаси та підбору доступного та безпечного розчинника для підвищення реакційної здатності целюлози.*

*Ключові слова: лігнін, целюлоза, делігніфікація.*

*Осуществлен анализ производства биоэтанола из растительного сырья, а в частности лигнино-целлюлозной биомассы. Показана необходимость определения оптимальных условий делигнификации лигнино-целлюлозной биомассы и подбора доступного и безопасного растворителя для повышения реакционной способности целлюлозы.*

*Ключевые слова: лигнин, целлюлоза, делигнификация.*

*The analysis of bioethanol production from plant material and especially of lignin-cellulosic biomass is done. The necessity of determining the optimal lignin-cellulosic biomass pretreatment conditions and selection of accessible and safe solvent to enhance the reactivity of cellulose is shown.*

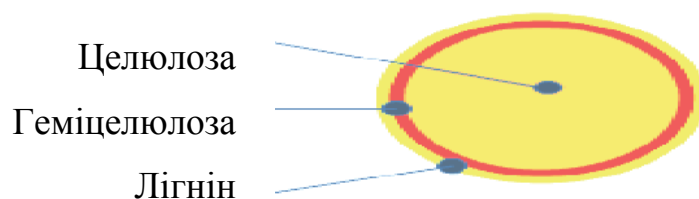
*Keywords: lignin, cellulose, pretreatment.*

**Вступ.** Найбільш поширеним способом виробництва біоетанолу є безпосередня ферментація дріжджами в анаеробних умовах простих цукрів, що знаходяться в цукровмісних продуктах (цукровий буряк, тростина, цукрове сорго, меляса). Інший спосіб виробництва біоетанолу базується на попередньому ферментативному гідролізі крохмалю сільськогосподарських зернових культур до простих цукрів з наступною їх ферментацією.

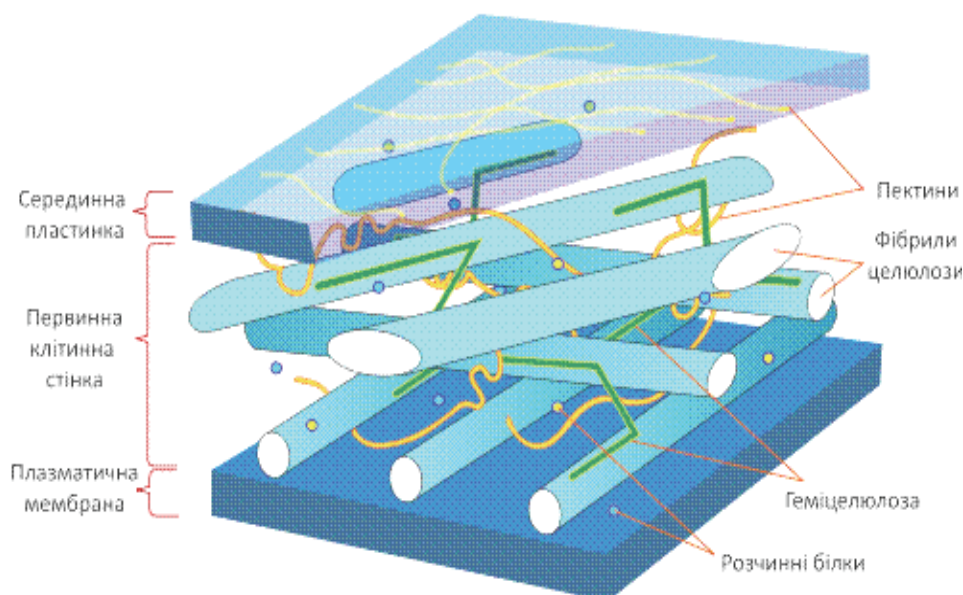
**Постановка проблеми.** Розвиток виробництва біоетанолу з використанням цукро- та крохмалевмісної сировини є обмеженим, оскільки перероблення її відбирає частку від продовольчого ринку [1]. Значне збільшення виробництва біоетанолу, зменшення його собівартості та підвищення конкурентної спроможності світова спільнота пов'язує з використанням нехарчової сировини, зокрема лігніно-целюлозної біомаси. Цю назву носить біомаса трав'янистих і дерев'янистих рослин, яка складається з трьох біополімерів: целюлози (полімер глюкози), геміцелюлози (полімер глюкози та ксилози) та лігніну (полімер ароматичних спиртів) (рис. 1). Використання такої біомаси робить сировинну базу для отримання паливного етанолу практично невичерпною.

Основні вуглеводи, що складають первинну клітинну стінку, це целюлоза, геміцелюлоза і пектин. Целюлозні мікрОВОлокна зв'язуються через геміцелюлозні містки, формуючи целюлозно-геміцелюлозну мережу, яка оточена матрицею лігніну [2]. Найзагальніший тип геміцелюлози в первинній клітинній стінці – ксилоглюкан. Клітинна оболонка побудована, в основному з полісахаридів, мономерами яких є цукри – з'єднані між собою глікозидним зв'язком (-O-) у вигляді ланцюга. Крім моносахаридів в склад клітинної

оболонки входять білки, мінеральні солі, лігнін, пігменти, ліпіди, а також вода. Полісахариди поділяють на: скелетні речовини і речовини матриксу. Скелетною речовиною оболонки вищих рослин є целюлоза (клітковина), яка в хімічному відношенні представляє собою  $\beta$ -1,4-D-глюкан. Кількість глюкозних залишків в молекулі клітинних оболонок різних рослин різна, що визначає властивості целюлози. Найбільш простим зображенням структури клітинної стінки рослинної клітини може бути така схема зображена на рис 2.



**Рис. 1. Структурні компоненти лігніно-целюлозного матеріалу**



**Рис. 2. Структура клітинної стінки рослинної клітини [1]**

**Лігнін.** Лігнін – це унікальний комплекс речовин, який складається з полісахаридів, особливої групи речовин, що відносяться до так званого лігногумінового комплексу, моносахарів, різних мінеральних і органічних кислот самої різної насиченості, а також певної частини золи. Лігнін надає клітинним стінкам деревних волокон необхідну механічну міцність і гідрофобність. З аналітичної точки зору лігнін розглядають як негідролізуючу частину деревини. Лігнін на відміну від вуглеводів не є індивідуальною речовиною, а являє собою суміш ароматичних полімерів спорідненої будови. Саме тому неможливо написати його структурну формулу. У той же час відомо, з яких структурних одиниць він складається і якими типами зв'язків ці одиниці об'єднані в макромолекулу.

Сучасний стан знань про хімічну структуру лігніну знаходить відображення у вигляді схем його будови. Остання серед них – схема будови хвойного лігніну (рис. 3), запропонована японським дослідником Сакакібара [5].

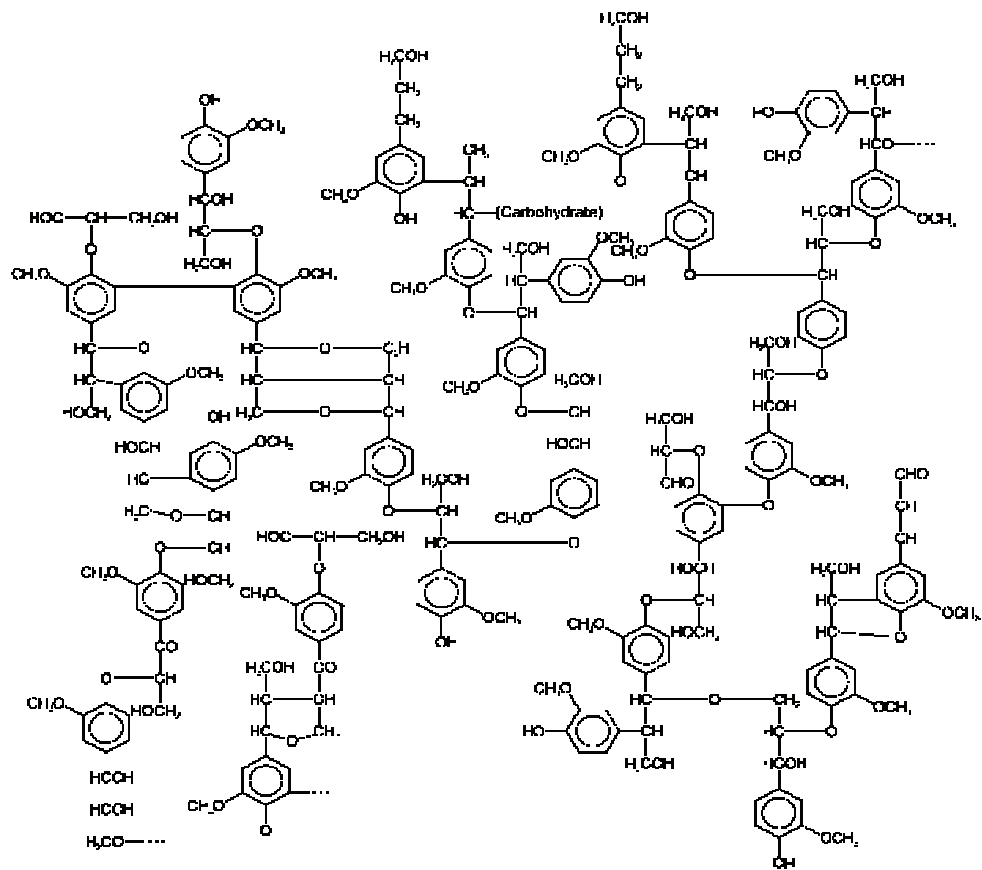


Рис. 3. Схема будови хвойного лігніну

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Для підвищення доступності целюлози і геміцелюлози для дії каталізаторів, клітинна структура біомаси має бути зруйнована з розривом їх зв'язків з лігніном. Дослідження, проведені в США, Данії, Японії, Росії та інших країнах, свідчать, що вирішення цієї проблеми досягається різними розчинниками.

Домінуючими способами одержання целюлози у світовій практиці є сульфатний і сульфітний методи, які залишаються головним джерелом забруднення довкілля за рахунок викидів меркаптанів, сірководню, діоксинів, фуранів у повітря та похідних лігніну у водоймища.

Класичні технології отримання біопалив [3, 4] з лігноцелюлозної сировини включають етап перед-підготовки для видалення екстрактивних речовин, легкогідролізуючих полісахаридів і лігніну.

В основу класифікації методів делігніфікації покладені властивості і види застосовуваних хімікатів. Виходячи з цього, всі відомі методи ділять на групи: кислотні, лужні, окислювальні, ступінчасті, комбіновані і органосольвентні.

До кислотних методів відносять сульфітний (рН менше 3), бісульфітний (рН від 3,5 до 5), моноссульфітний (рН більше 7), нейтрально-сульфітний (рН близько 7) і лужно-сульфітний (рН 8 ... 10). Основними реагентами служать діоксид сірки, сірчиста кислота  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , її кислі (бісульфіти) і середні (сульфіти) солі. В якості катіона використовують  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ .

До лужних методів належать натронний (використання їдкого натру) і сульфатний. Натронний використовується рідко і головним чином для варіння листових порід. При сульфатній варці реагентом є суміш їдкого натру і сульфиду натрію ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ ).

До окислювальних методів належать окислювання у водному середовищі, киснево-лужна, гідроксипероксидно-лужна і азотнокисла делігніфікація.

До ступінчастих методів відносять двоступеневі варіння (бісульфітна-сульфітна, моноссульфітно-сульфітна, моноссульфітно-бісульфітна і бісульфітно-моноссульфітна), в яких на різних етапах процесу використовуються сульфитні варильні розчини з різним значенням рН. У цю ж групу входить двоступінчастий сульфитно-сульфітний спосіб, в якому на обох етапах процесу застосовується сульфитна варильна кислота, але з різним вмістом основи. Існують також варіанти триступінчатих варок із застосуванням сульфитних виручених реагентів.

У число комбінованих сульфитних методів входять сульфитно-лужні процеси, в яких сульфитний або бісульфітний спосіб використовується лише в першій, а в останній стадії застосовується який-небудь лужний спосіб делігніфікації-сульфатний, натронний, содовий. До комбінованих методів варіння відносяться двоступеневі сульфитно-сульфатний, сульфитно-содовий, бісульфітно-содовий, триступеневий бісульфітно-сульфітно-содовий і деякі інші різновиди. До комбінованих методів також відноситься двоступінчастий натронно-сульфітний спосіб, при якому лужний реагент (NaOH) застосовується в першому ступені варіння, а сульфитна кислота у другій.

Органосольвентні методи відносяться до нетрадиційних способів делігніфікації рослинної сировини, мають свою класифікацію і ряд переваг перед традиційними методами. Органосольвентні способи, які, крім можливості одержати целюлозу з вищим виходом волокнистих напівфабрикатів (55–70% від абсолютно сухої сировини), дають змогу розв'язувати екологічні проблеми галузі. Процес делігніфікації відбувається в органічному середовищі більш м'яко, з мінімальним забрудненням навколишнього середовища та більшим виходом кінцевого продукту.

До переваг органосольвентних методів відносять:

- 1) виключення з циклу виробництва токсичних сірковмісних сполук при варінні целюлози;
- 2) можливість переходу на способи відбілювання з майже повним або повною відмовою від хлорвмісних сполук;
- 3) проведення процесу делігніфікації в м'яких умовах з отриманням якісної целюлози;
- 4) спрощення регенерації вилучених розчинів, що не містять значної кількості мінеральних речовин;
- 5) можливість створення замкнутих процесів без забруднення навколишнього середовища шкідливими викидами.

Багато із використовуваних способів передпідготовки сировини є малоефективними і екологічно небезпечними технологіями. Реальною альтернативою існуючим методам може бути екстракція лігніно-целюлозної сировини органічними розчинниками в до- і надкритичних умовах. Ефективність методу забезпечується комплексним хімічним (природа розчинника) і фізичним (тиск, температура) впливом на сировину. Поряд з цим метод характеризується експресивністю і екологічною безпекою.

В якості розчинника заслуговує на увагу використання етанолу, що навіть в умовах низькотемпературної екстракції він володіє високою розчинювальною здатністю по відношенню не тільки до ліпідів, але і до лігніну.

Слід зазначити, що взаємодія лігніну з різними спиртами широко застосовувалося для виділення його з деревини з подальшим використанням отриманих алкогольлігнінів в якості об'єктів для дослідження складу і будови лігніну. Показано, що в умовах делігніфікації деревини ефективність спиртів підвищується при використанні їх у суміші з водою, а також в присутності каталізаторів (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, оцтова кислота, луги та ін). При цьому передбачається, що при алкоголізі відбувається гідроліз складноєфірних і ацетальних зв'язків між лігніном і вуглеводами з подальшою заміною останніх на спирт і з утворенням розчинного в умовах процесу алкоголь-лігніну. Найбільш детально вивчено низькотемпературний алкоголіз деревини [3], але практично не розглядалося питання впливу

високих температур, тиску і надкритичного стану спирту на ефективність процесу делігніфікації.

Звичайно, відлік часу, коли застосування біоетанолу перейде з мрії в реальність – не лише питання інвестицій. Бразилії знадобилися десятиліття розвитку, поки поєднання високих цін на бензин і поява комбінованих моторів (здатних працювати на будь-якій комбінації бензину і етанолу) не привело до споживання етанолу в повсякденному житті. Але, чим раніше ми почнемо, тим більше у нас буде можливості сформувати наше майбутнє незалежно від постійного збільшення ціни на нафту і газ. Незважаючи на всі технологічні проблеми і труднощі, ми приходимо до розуміння, що світ доступного і чистого етанолу є набагато більш реалістичним, ніж надія про повернення дешевих і невичерпних нафтопродуктів.

**Висновки.** В зв'язку із зменшенням запасів видобувної органічної сировини в останні роки в світі приділяється увага питанню хімічної та біотехнологічної переробки біомаси. Перспективною сировиною для виробництва біоетанолу є лігніно-целюлозна біомаса – дешевий швидковідновлюваний ресурс, яким Україна забезпечена в повній мірі.

В сучасних технологіях делігніфікації рослинної сировини використовуються такі методи: кислотні, лужні, окислювальні, ступінчасті, комбіновані і органосольвентні. На нашу думку, найбільш доцільним методом буде використання органічних розчинників, що в свою чергу, дасть більш якісний продукт з мінімальним негативним впливом на навколишнє середовище.

### Список літератури

1. Биомасса [Электронный ресурс]. Режим доступа: – <http://www.bioethanol.ru/second-generation/biomass>.
2. Дудкин М.С. Гемиллюлозы / М.С. Дудкин, В.С. Громов, Н.А. Ведерников и др. – Рига: Зинатне, 1991. 488 с.
3. Евстафьев С.Н. Этанализ пшеничной соломы в условиях до-и сверхкритической экстракции / Евстафьев С.Н., Фомина Е.С., Е.А. Привалова: Химия растительного сырья 2011 № 4 С. 15-18
4. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. М. 1989. 496с.
5. Евстигнеев Э.И. Химия древесины/ Учебное пособие для студентов специальности 240406.– С.-Пр: Издательство Политехнического университета, 2007.