

АГЛЯДЫ

УДК 630.863

В. С. БОЛТОВСКИЙ

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИСАХАРИДНЫХ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 24.09.2013)

Технология гидролитической переработки растительной биомассы с целью деполимеризации полисахаридов и получения этилового спирта из гидролизатов древесины была реализована в Беларуси после пуска в 1936 г. Бобруйского гидролизного завода (ныне ОАО «Бобруйский завод биотехнологий»), на котором впоследствии начали выпуск кормовых дрожжей и других видов продукции. Дальнейшее развитие отрасли связано с организацией на Речицком гидролизно-дрожжевом заводе (позднее – опытно-промышленном гидролизном заводе) производства кормовых дрожжей из гидролизатов древесины и фурфурола.

Производство этилового спирта и кормовых дрожжей основано на биохимической переработке гидролизатов, получаемых жидкофазным гидролизом растительной биомассы в присутствии кислотных катализаторов. Теория и технология перколяционного гидролиза разработана В. И. Шарковым, И. И. Корольковым, Ю. И. Холькиным [1–3].

Однако существующие способы кислотного перколяционного гидролиза растительного сырья имеют существенные недостатки:

- основные полимерные компоненты растительной биомассы (целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин) имеют сложное строение и структуру, связаны между собой различными видами связей [4, 5], что требует для осуществления процесса гидролиза полисахаридов применения катализаторов, высокого давления, больших температур (150–190 °С) и значительных энергозатрат [3, 6];

- продукты деполимеризации полисахаридов лигноцеллюлозных материалов (моносахариды) и их вторичных превращений нестабильны, обладают повышенной реакционной способностью, приводят к загрязнению гидролизата и необходимости его многостадийной подготовки к последующей биохимической переработке;

- при гидролизе растительного сырья в промышленных условиях реальный выход моносахаридов не превышает 40–45% от массы абсолютно сухого сырья при теоретически возможном выходе 65–70% [7];

- высокие значения отношения количества водного раствора кислоты к массе сырья (9–17) при осуществлении процесса гидролиза вызывают необходимость применения крупногабаритного оборудования, значительного расхода электроэнергии и очистки большого количества сточных вод [2, 3];

- гидролиз компонентов растительной биомассы сопровождается образованием токсичных веществ (фурфурола, оксиметилфурфурола, левулиновой кислоты, формальдегида, муравьиной кислоты, различных ароматических соединений и др.), являющихся ингибиторами биохимических процессов или снижающих качество получаемых продуктов, значительного количества трудноутилизируемого отхода – технического лигнина. Использование этих веществ для получения целевых продуктов требует больших затрат энергии и сопровождается их существенными

потерями, а проблема утилизации лигнина так и не была решена, несмотря на многочисленные разработки и реализованные в промышленности способы [3, 6];

– высокая агрессивность среды при применении растворов минеральных кислот вызывает необходимость защиты оборудования от коррозии или применения кислотостойких материалов.

Технологические процессы производства кормовых дрожжей (подготовка гидролизата к биохимической переработке и глубинная ферментация в аэробных условиях, концентрирование дрожжевой суспензии и сушка готового продукта) требуют весьма существенных энергетических затрат. В отличие от спиртового и дрожжевого производств, основанных на биохимической переработке содержащих моносахариды гидролизатов растительного сырья, фурфурол образуется в процессе химических превращений моносахаридов.

Фурфурол в промышленных масштабах получают только парофазным гидролизом пентозансодержащего растительного сырья (древесины лиственных пород и отходов сельскохозяйственного производства), при котором его выход не превышает 8,5 % от массы абсолютно сухого сырья (или не более 60 % от теоретически возможного) [8]. Технологические процессы гидролитической переработки растительной биомассы характеризуются высокой энергоемкостью, низким выходом целевых продуктов и сопровождаются образованием отходов (главным образом гидролизного лигнина), превышающих по количеству основную продукцию [3].

В настоящее время основными крупнотоннажными видами продукции, выпускаемой ОАО «Бобруйский завод биотехнологий», являются спирт этиловый ректификованный (из пищевого крахмалосодержащего растительного сырья), технический (из отхода сахарного производства – мелассы) и дрожжи кормовые, получаемые переработкой отхода при производстве этанола – после-спиртовой барды. В то же время в связи с востребованностью на мировом рынке белоксодержащих кормовых добавок, топливного биоэтанола, фурфурола и других продуктов актуальным является использование не применяемой для получения продуктов питания лигноцеллюлозной растительной биомассы.

Во многих странах, в том числе и Республике Беларусь, ощущается недостаток в белоксодержащих кормовых добавках, потребности сельского хозяйства в которых удовлетворяются не полностью. Дефицит кормового белка вызван, как правило, климатическими условиями и недостатком богатых белком сельскохозяйственных культур. Импорт кормовых добавок требует значительных валютных затрат и, кроме того, ставит потребителей в зависимость от стран-импортеров. Это вызывает необходимость организации в странах, находящихся в зонах рискованного земледелия, собственного производства белоксодержащих кормовых добавок. Один из перспективных путей их получения – микробный синтез. Это обусловлено следующими причинами:

– традиционные белоксодержащие кормовые добавки в настоящее время не обеспечивают их потребности в кормопроизводстве;

– белок, получаемый микробным синтезом, имеет сбалансированный состав по аминокислотам и другим питательным веществам, может многотоннажно выпускаться в промышленных масштабах вне зависимости от климатических условий на сравнительно небольших производственных площадях;

– разнообразие природных видов микроорганизмов и штаммов, полученных в результате селекции и генной инженерии, обеспечивает высокую скорость накопления биомассы и получение высококачественных кормовых добавок;

– микробный белок может быть получен при использовании сравнительно дешевого и доступного постоянно возобновляемого растительного сырья.

Основным способом химической переработки пентозансодержащей растительной биомассы в мире является производство фурфурола – единственного исходного мономера для органического синтеза, получаемого в промышленных масштабах не из нефти, а из растительного сырья в результате последовательно протекающих процессов гидролиза пентозанов и дегидратации пентозных моносахаридов в фурфурол.

В Республике Беларусь фурфурол не используется. В то же время потребности в фурфуроле в мире, а также в Европе превышают производство, что обусловлено как отсутствием альтернативных способов его получения, так и непрерывно возрастающим спросом в связи с использова-

нием в различных отраслях промышленности. Фурфурол и его многочисленные производные применяют при получении смол, пластических материалов, средств защиты растений, фармацевтических препаратов, добавок к авиационному топливу и других продуктов.

Одним из актуальных и важнейших направлений является производство топливного этанола (биоэтанола) гидролитической переработкой лигноцеллюлозной растительной биомассы взамен зернового и сахаросодержащего сырья, применяемого для получения продуктов питания.

Биоэтанол, получаемый из возобновляемого растительного сырья, широко используется во многих странах в качестве добавки к автомобильному топливу (бензину) либо в чистом виде. Например, в Бразилии около 40% автомобилей работают на чистом (100%-ном) этаноле, остальные на смеси этанола и бензина [9]. Практически все ведущие производители автомобилей допускают введение в топливо до 10% этанола без модификации двигателей. Применение этанола в качестве биотоплива позволяет снизить в бензине содержание ароматических углеводородов, повысить октановое число, уменьшить вредные выбросы в окружающую среду.

Для Республики Беларусь, не обладающей значительными запасами углеводородного сырья и испытывающей дефицит в автомобильном бензине, производство биоэтанола имеет особенно важное значение и актуальность.

Увеличение мощностей по производству этанола в Западной Европе при поддержке США привело к уменьшению использования продовольственного сырья для получения продуктов питания и росту цен на продовольствие. Это обусловило повышенный интерес к так называемому биотопливу второго поколения, получаемому из лигноцеллюлозной растительной биомассы (соломы, древесных отходов), не конкурирующей с сырьем, используемым в пищевых целях.

Из применяемых в промышленности способов производства этанола (ферментативного, основанного на сбраживании крахмало- или сахаросодержащего сырья, гидролизного – на гидролизе древесины и ферментации моносахаридов гидролизата в этанол и синтетического, получаемого парофазной гидратацией этилена или прямой конверсией синтез-газа) в странах с запасами сахаросодержащего сырья (Бразилия и др.) применяют главным образом ферментативный способ [9]. В то же время в ряде стран разрабатываются технологии по производству гидролизного спирта, многолетний опыт промышленного производства которого имеют страны СНГ, в том числе и Республика Беларусь.

Однако в настоящее время себестоимость спирта, получаемого ферментативным способом или биохимической переработкой гидролизатов древесины, существенно выше синтетического (по себестоимости производства этанола соотношение этих способов следующее: синтетический : ферментативный : гидролизный – 1,0 : 3,5 : 4,2) [10].

В Республике Беларусь имеются достаточные запасы возобновляемой растительной биомассы и опыт получения всех рассмотренных выше видов продукции на сохранившем производственную базу ОАО «Бобруйский завод биотехнологий». Наибольшее значение в качестве сырья для гидролитической переработки имеет древесина, которая используется главным образом в виде отходов лесопиления и деревообработки. В Республике Беларусь имеются значительные запасы древесины: общая площадь земель лесного фонда составляет 9,294 млн га, а лесистость территории (39,1%) является одной из самых высоких в Восточной Европе. При этом в последние годы наблюдается тенденция накопления запасов древесины [11, с. 419]. К 2020 г. общий запас древесины в лесах республики прогнозируется в объеме 1,9 млрд м³, отходов лесозаготовок – 1,9 млн м³ [12], что достаточно для промышленной переработки.

Кроме того, сырьевая база гидролизного и микробиологического производства может быть расширена за счет использования древесно-кустарниковой растительности, отходов сельскохозяйственного производства, а также верхового малоразложившегося торфа, содержание полисахаридов в котором несущественно отличается от древесины. Промышленные запасы малоразложившегося сфагнового торфа (со степенью разложения до 22%) составляют более 200 млн т в пересчете на условную 40%-ную влажность [13]. В соответствии с принятой в республике концепцией рационального использования торфяных ресурсов запасной фонд для гидролизного производства и сырья для получения продуктов химической переработки составляет 103,4 млн т

[14]. Эти ресурсы в настоящее время практически не применяются, но широко распространены и являются перспективными резервными источниками сырья.

Наличие сырьевой базы и потребность в производстве биоэтанола, белоксодержащих кормовых добавок, фурфурола и других видов продукции обуславливают перспективность гидролитической переработки растительной биомассы в Республике Беларусь. Однако для этого необходима разработка более эффективных энергосберегающих и экологически безопасных технологических процессов комплексной гидролитической и микробиологической переработки растительной биомассы.

При производстве фурфурола целесообразно взамен применяемого в настоящее время в промышленности парофазного гидролиза пентозансодержащей растительной биомассы использование способа жидкофазной дегидратации пентозных гидролизатов [15, 16], позволяющего получить выход фурфурола близкий к теоретически возможному. Однако нерешенной до настоящего времени проблемой, сдерживающей реализацию этого способа получения фурфурола, является большая продолжительность нагрева при использовании в качестве теплоносителя технологического пара, что приводит к потерям фурфурола, требует значительных энергозатрат на получение теплоносителя и нагрева больших объемов жидкости.

Одним из путей повышения эффективности и интенсификации процесса дегидратации пентоз в гомогенных условиях является применение нагрева с использованием энергии сверхвысоких частот, обеспечивающей интенсивный объемный нагрев в массе материала. Показано [17–19], что при СВЧ-дегидратации пентозных гидролизатов выход фурфурола достигает не менее 82% от теоретически возможного при значительно меньшей по сравнению с другими способами продолжительности процесса.

При получении этанола и белоксодержащих кормовых добавок одним из наиболее перспективных методов гидролиза растительной биомассы в настоящее время является ферментативный гидролиз, основными преимуществами которого по сравнению с кислотным гидролизом являются: специфичность ферментативного катализа, которая обуславливает избирательный гидролиз гликозидных связей полисахаридов; отсутствие вторичных деструкционных превращений образовавшихся моносахаридов, что в принципе позволяет получить их выход, близкий к теоретическому; возможность проведения процесса при невысоких температурах, т. е. без значительных энергетических затрат [20, 21].

В зависимости от целевой задачи ферментативный гидролиз может быть использован, например, для «осахаривания» растительной биомассы с последующим сбраживанием моносахаридов в этанол, либо для осуществления процесса биоконверсии с целью накопления белка и получения кормовых добавок. Для осуществления этих процессов по мнению многих исследователей наиболее целесообразен способ твердофазной ферментации [20–22].

Важной особенностью процесса «прямой» биоконверсии лигноцеллюлозных материалов в белок методом твердофазной ферментации мицелиальными грибами является последовательное осуществление в одном аппарате процессов деструкции целлюлозы под действием комплекса целлюлолитических ферментов до моносахаридов и их утилизация микроорганизмами с накоплением белоксодержащей биомассы. Однако осуществление ферментативного гидролиза растительной биомассы (особенно древесной) в промышленности существенно затруднено вследствие ее поликомпонентного химического состава и низкой реакционной способности основного полисахаридного компонента – целлюлозы, обладающей высокоупорядоченной надмолекулярной структурой.

В связи с этим процессы ферментации протекают медленно. Поэтому для повышения реакционной способности и эффективности биоконверсии растительной биомассы требуется ее предварительная обработка, которая должна обеспечивать декристаллизацию целлюлозы и уменьшать степень ее полимеризации; эффективно удалять лигнин; создавать хорошо развитую поверхность субстрата, обеспечивая его максимальную доступность для ферментативной атаки; не приводить к образованию ингибиторов ферментов целлюлозного комплекса.

Для этого применяют механические, физические, химические, биологические и комбинированные способы обработки. Однако, как показал анализ и сравнительная оценка различных спосо-

бов предварительной обработки лигноцеллюлозных материалов, в большинстве случаев трудно однозначно определить наиболее предпочтительный. В настоящее время нет методов в достаточной степени эффективных и в то же время экономически оправданных [23–25]. Наиболее перспективным, экономически целесообразным и актуальным направлением является комплексная гидролитическая и микробиологическая переработка растительной биомассы.

При гидролизе гемицеллюлоз пентозансодержащего растительного сырья с целью получения фурфурола остается целлолигнин. Его переработка применявшимися ранее способами перколяционного кислотного гидролиза для получения гидролизатов и производства кормовых дрожжей в настоящее время проблематична в связи с чрезвычайно высокими энергетическими затратами. В то же время при термokatалитической обработке растительного сырья в условиях гидролиза гемицеллюлоз, помимо их гидролитического растворения и образования моносахаридов, происходит разрыв лигноуглеводных связей, отщепление ацетильных групп и образование органических кислот, что приводит к частичной деструкции целлюлозы, разрушению ее надмолекулярной структуры и увеличению удельной поверхности, доступной для воздействия ферментов. В результате в целлолигнине по сравнению с исходной древесиной содержится значительно меньше гемицеллюлоз и лигнина, которые снижают скорость и эффективность ферментативного гидролиза целлюлозы [26, 27].

Кроме того, применяемый в промышленности способ удаления целлолигнина путем практически мгновенного уменьшения давления в гидролизаторе от 0,7 МПа до атмосферного приводит к дополнительному разрыхлению его структуры. Следовательно, термokatалитическая обработка лигноцеллюлозных материалов в условиях гидролиза гемицеллюлоз, помимо осуществления основного процесса, способствует повышению реакционной способности целлюлозы и целлолигнин является благоприятным субстратом для биоконверсии мицелиальными грибами методом твердофазной ферментации без дополнительной обработки. Показано, например, что термokatалитическая обработка древесины березы в условиях гидролиза гемицеллюлоз является одним из наиболее эффективных способов повышения гидролизуемости полисахаридов и эффективности их биоконверсии в белок [26, 27].

Ферментативный гидролиз целлолигнина в виде нерастворимого субстрата с целью сбраживания образовавшейся при этом глюкозы в этанол или биоконверсии для получения обогащенных белком кормовых добавок позволит обеспечить комплексную гидролитическую и микробиологическую переработку растительной биомассы без образования лигнина и повысить эффективность технологических процессов.

Разработана технология комплексной переработки растительной биомассы с получением фурфурола дегидратацией пентозных гидролизатов (под действием СВЧ-энергии) и белоксодержащей кормовой добавки твердофазной ферментацией целлолигнина мицелиальными грибами [28; 29, с 147–162; 30], которая обеспечивает:

- исключение энергоемких стадий перколяционного гидролиза целлолигнина, подготовки гидролизата к биохимической переработке, глубинного культивирования дрожжей, концентрирования дрожжевой суспензии и сушки дрожжей;
- жидкофазную дегидратацию пентоз в фурфурол без применения технологического пара, обеспечивающую его высокий выход;
- исключение образования основного крупнотоннажного отхода гидролизного производства (технического лигнина);
- комплексное использование растительной биомассы с получением фурфурола и обогащенной белком кормовой добавки.

Таким образом, снижение энергоемкости, повышение эффективности и экологической безопасности технологических процессов гидролитической переработки растительной биомассы может быть обеспечено за счет комплексного использования ее полисахаридных компонентов гидролизом гемицеллюлоз и дегидратацией пентозных гидролизатов в фурфурол и твердофазной ферментацией целлолигнина для его «осахаривания» и сбраживания в этанол или биоконверсии с целью получения обогащенных белком кормовых добавок.

Литература

1. Шарков В. И. Технология гидролизных производств. М.: Лесная пром-сть, 1973.
2. Корольков И. И. Перколяционный гидролиз растительного сырья. М.: Лесная пром-сть, 1978.
3. Холькин Ю. И. Технология гидролизных производств. М.: Лесная пром-сть, 1989.
4. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). М.: Лесная пром-сть, 1988.
5. Коваленко В. И. // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 3. С. 261–272.
6. Огарков В. М., Киселев Ю. И., Быков В. А. // Биотехнология. 1985. № 3. С. 1–15.
7. Максименко Н. С., Эпштейн Я. В. // Гидролизная и лесохимическая пром-сть. 1989. № 6. С. 1–4.
8. Морозов Е. Ф. Производство фурфурола. М.: Лесная пром-сть, 1988.
9. Карпов С. А. // Химия и технология топлив и масел. 2007. № 5. С. 3–7.
10. Рассказчиков Т. В., Капустин В. М., Карпов С. А. // Химия и технология топлив и масел. 2004. № 4. С. 3–6.
11. Статистический ежегодник Республики Беларусь. Минск: Нац. статист. комитет Респ. Беларусь. 2012.
12. Шатравко В. Г. // Материалы Респ. науч.-практ. конф. «Лесной ресурс Беларуси». 22 дек. 2011 г., Минск, РУП «Белгослес». Минск, 2011. С. 9–16.
13. Томсон А. Э., Наумова Г. В. Торф и продукты его переработки. Минск: Беларус. навука, 2009.
14. Рекомендации конференции: Правовые, социально-экономические и экологические аспекты использования торфа, биомассы и других альтернативных источников энергии в рамках энергетической стратегии России // Электрон. ресурс: http://www.esco.co.ua/journal/2007_3/index.html.
15. Мельников Н. П., Цирлин Ю. А. // Сб. тр. ВНИИГС. М.; Л., 1959. Т. 7. С. 84–96.
16. Цирлин Ю. А. // Гидролизная и лесохимическая пром-сть. 1991. № 4. С. 12–14.
17. Пат. РБ 3346. Способ получения фурфурола. МПК С 07 D 307/48. Болтовский В. С., Цедрик Т. П., Ариас А. Э. Оpubл. 20.12.99.
18. Пат. РБ 6997. Способ получения фурфурола дегидратацией пентозных гидролизатов, МПК С 07 D 307/50. Болтовский В. С., Остроух О. В., Цедрик Т. П. Оpubл. 27.12.2004.
19. Болтовский В. С., Остроух О. В. // Тез. докл. I кластер. конф. «Химия и полная переработка биомассы леса». 14–18 июня 2010 г., Санкт-Петербург: С.-Петерб. гос. лесотехн. акад. СПб., 2010. С. 16.
20. Виестур У. Э., Шмите И. А., Жилевич А. В. Биотехнология: Биологические агенты, технология, аппаратура. Рига: Зинатне, 1987.
21. Синицын А. П., Гусаков А. В., Черноглазов В. М. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов. М.: Изд-во МГУ, 1995.
22. Смирнов К. А., Алашкевич Ю. Д., Решетова Н. С. // Химия растительного сырья. 2009. № 3. С. 161–164.
23. Калушняк К. А., Шаненко Е. Ф., Зайцева Л. В. // Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология пищевых продуктов. 1981. Т. 1.
24. Синицын А. П., Леонова И. Л., Надземин Б. // Прикладная биохимия и микробиология. 1986. Т. 22. Вып. 4. С. 517–525.
25. Синицын А. П. Микробиология и биохимия растительных материалов. Сб. М., 1988. С. 3–29.
26. Болтовский В. С., Цедрик Т. П. // Деревообрабатывающая пром-сть. 1996. № 3. С. 29–31.
27. Болтовский В. С., Цедрик Т. П., Некрасов Д. В. // Сб. науч. тр. «Лесная наука на рубеже XXI века». Ин-т леса НАН Беларуси. Гомель, 1997. Вып. 46. С. 334–336.
28. Остроух О. В., Болтовский В. С., Цедрик Т. П. // Материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Новые технологии рециклинга вторичных ресурсов». 24–26 окт. 2001 г. Минск: БГТУ, 2001. С. 100–102.
29. Болтовский В. С. Новые технологические процессы гидролитической и биохимической переработки растительной биомассы. Минск: БГТУ, 2009.
30. Boltovskii V. S. // Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine: International Conf., 21–24 June, 2011 y. Saint-Petersburg State Forest Technical Academy, 2011. P. 30.

V. S. BOLTOVSKY

HYDROLYTIC PROCESSING OF POLYSACCHARIDE COMPONENTS OF BIOMASS: CHALLENGES AND PROSPECTS

Summary

Current and prospective technological processes of comprehensive hydrolytic conversion of polysaccharide components from renewable biomass to produce protein-containing food additives, bioethanol and furfural, have been reviewed.