

Химия Альтернативного Органогенного Сырья

Ирина В. Перминова

Химический Факультет
Московский Государственный Университет
им. М.В. Ломоносова
Москва, Россия



СОДЕРЖАНИЕ

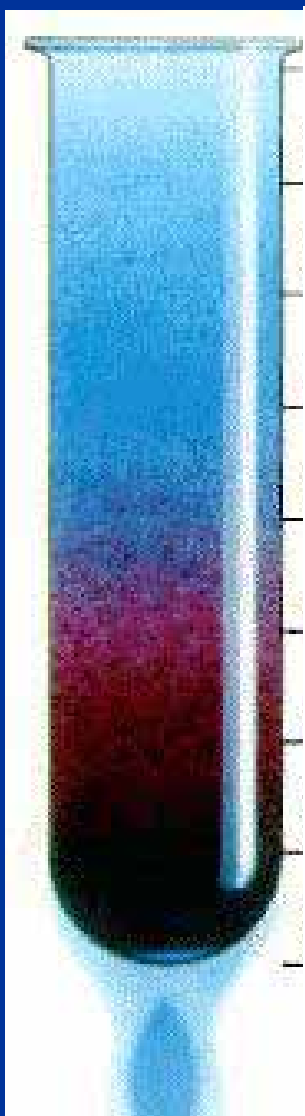
- Что такое органогенное сырье?
- Концепция биоэкономики и биомассоперерабатывающего завода
- Альтернативное органогенное сырье
- Гуминовые вещества:
происхождение, определение и классификация

ОРГАНОГЕННОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ

Органогенное органическое сырье – это растительная биомасса, нефть, природный газ и каустобиолиты или твердые горючие ископаемые.

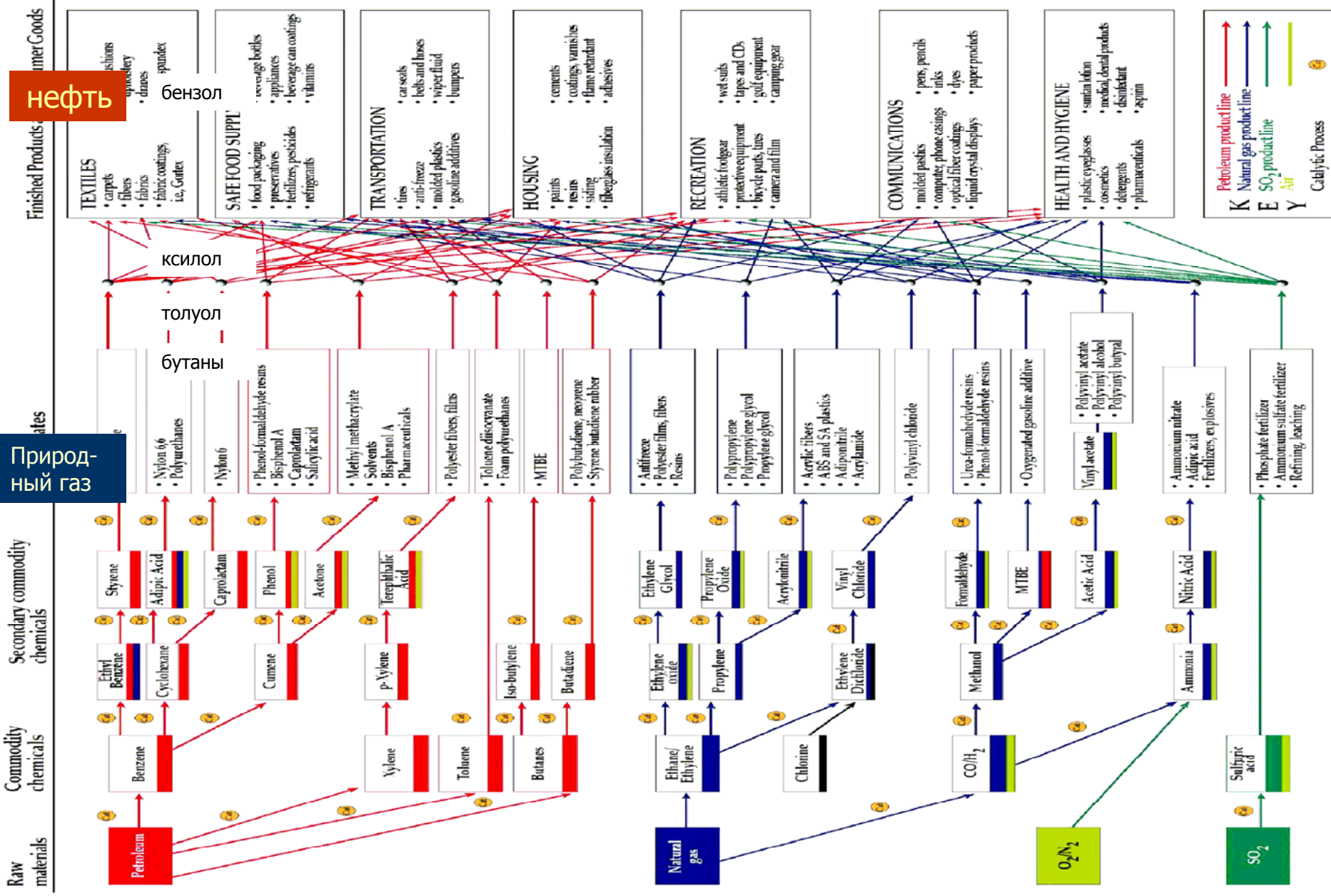
Последние подразделяют на гумиты (уголь, торф, сапропель) и липтобиолиты

НЕФТЬ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА



<90°C	⇒ Бутан и легкие газы	⇒ Газопереработка
90-220°C	⇒ Бензин, газалин	⇒ Моторные топлива
220-315°C	⇒ Лигроин (нафта)	⇒ Каталитический риформинг в бензин
315-450°C	⇒ Керосин	⇒ Горючее для реактивных самолетов
	⇒ Газойль	⇒ Дизельное топливо
450-650°C	⇒ Легкая масляная фракция (Мазут)	⇒ Жидкое топливо Смазочные масла
650-800°C	⇒ Тяжелая масляная фракция (Гудрон)	⇒ Цилиндровый дистиллят - крекинг
800+	⇒ Кубовый остаток	⇒ Битум, асфальт

НЕФТЕПРОДУКТЫ И НЕФТЕХИМИКАТЫ



нефть

Природный газ

КОНЦЕПЦИЯ БИОЭКОНОМИКИ

Биопродукты
(биоматериалы,
зеленые химикаты)

Биотопливо
(биоэтанол, биобутанол,
биодизель)

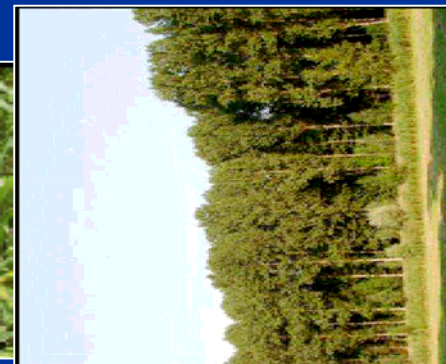
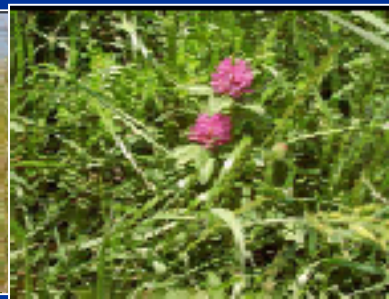
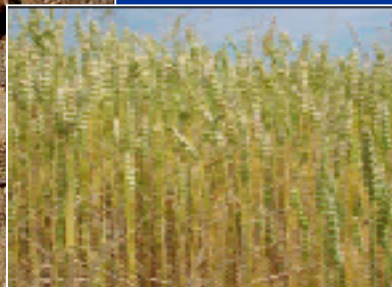
Биоэнергетика
(биогаз)

Биогенное сырье -
Биомассоперерабатывающие заводы (БПЗ)

ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ ОРГАНОГЕННОЕ СЫРЬЕ

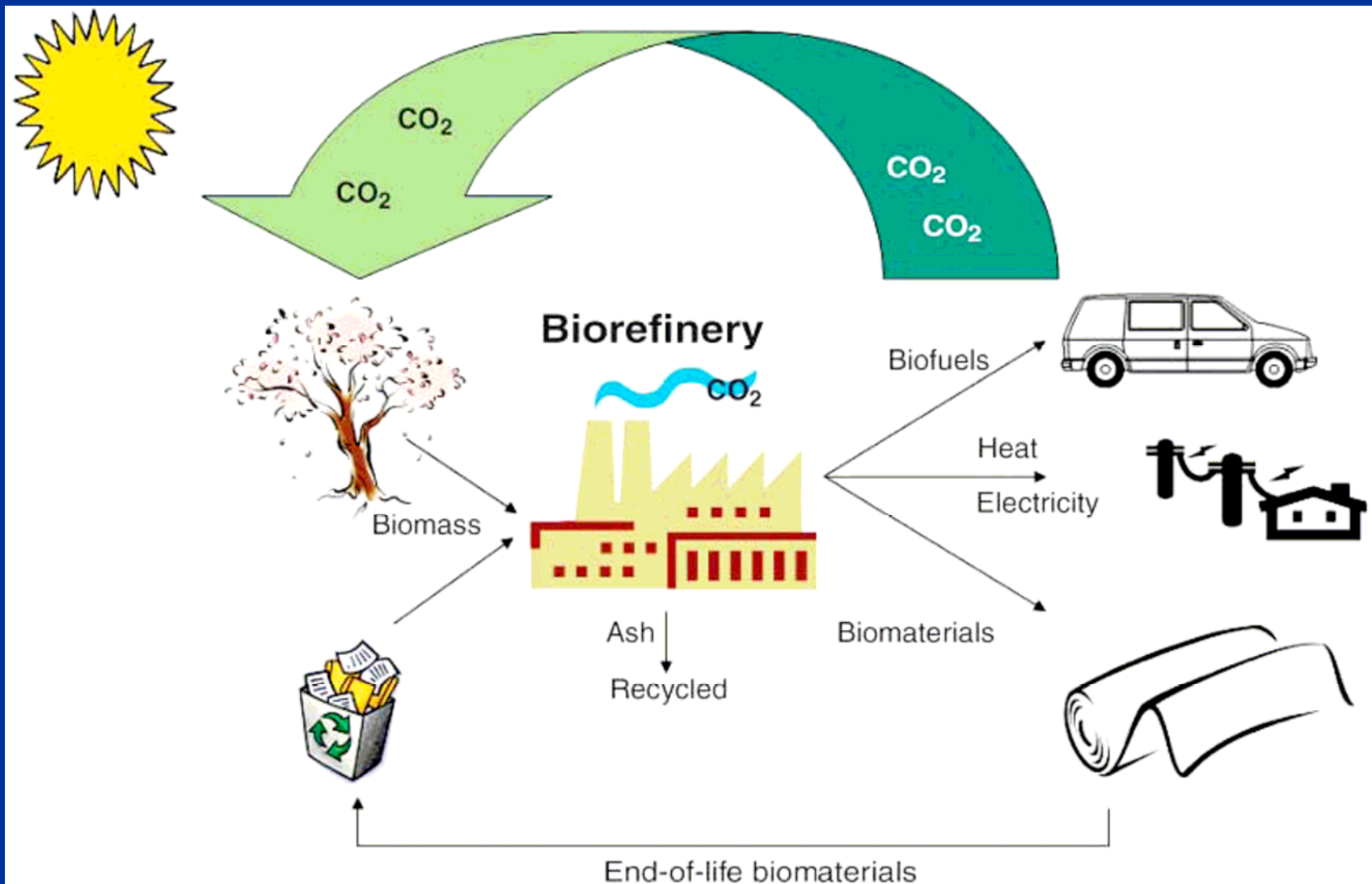
Что такое возобновляемое сырье?

Возобновляемым называется сырье, полный цикл получения которого можно осуществить за краткий (в шкале человеческой жизни) промежуток времени, не превышающий нескольких лет

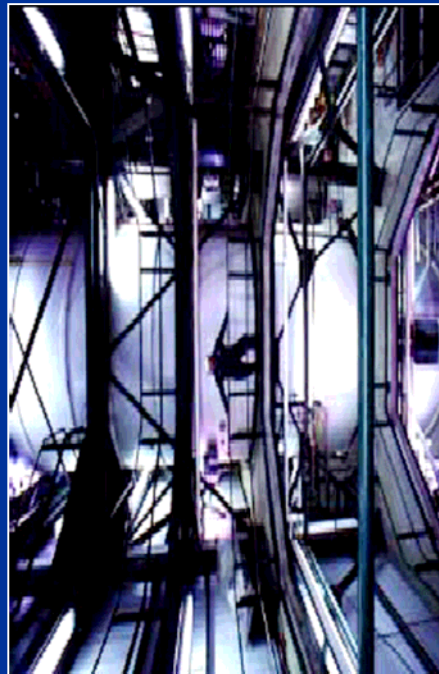


Первичное ВС – биомасса, вторичное ВС - отходы сельского хозяйства, отходы деревообработки и ЦБК и т.д.

КОНЦЕПЦИЯ БИОМАССО- ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ЗАВОДА



ПРОЦЕССЫ БПЗ



Биомасса
(опилки, силос)

+

Ферментация
Биокатализ
Фракционирование

=

Биотопливо и
биопродукты

ПРОДУКТЫ НА ОСНОВЕ БИОМАССЫ - БИОПРОДУКТЫ

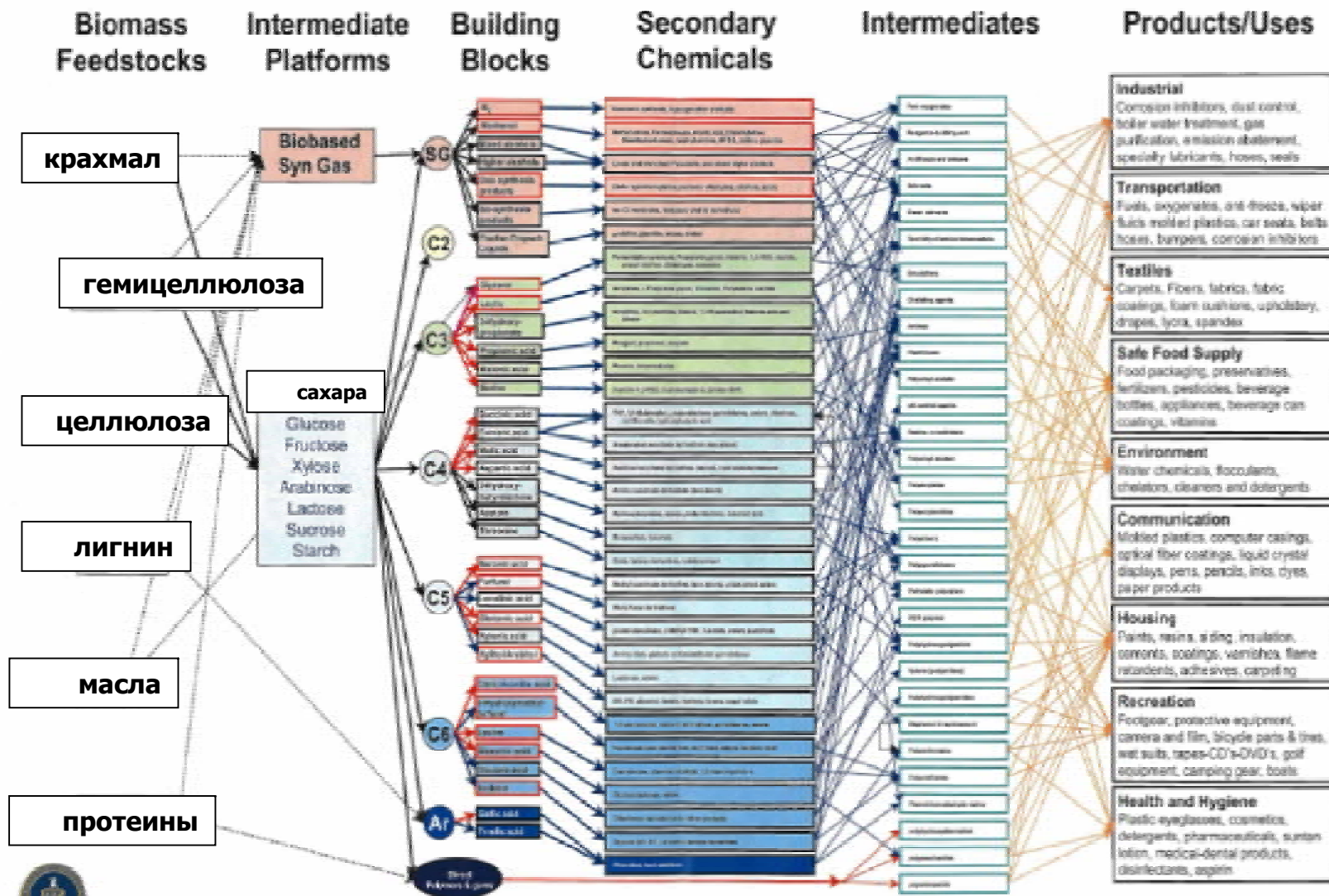
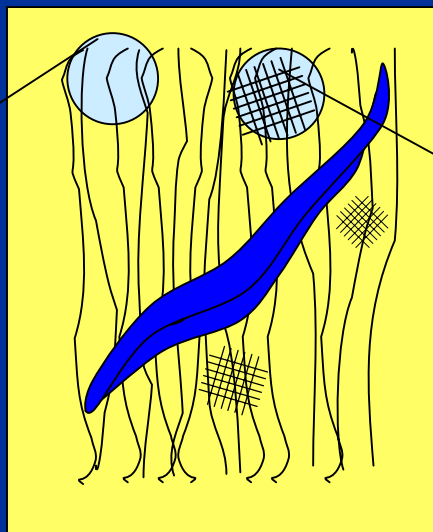
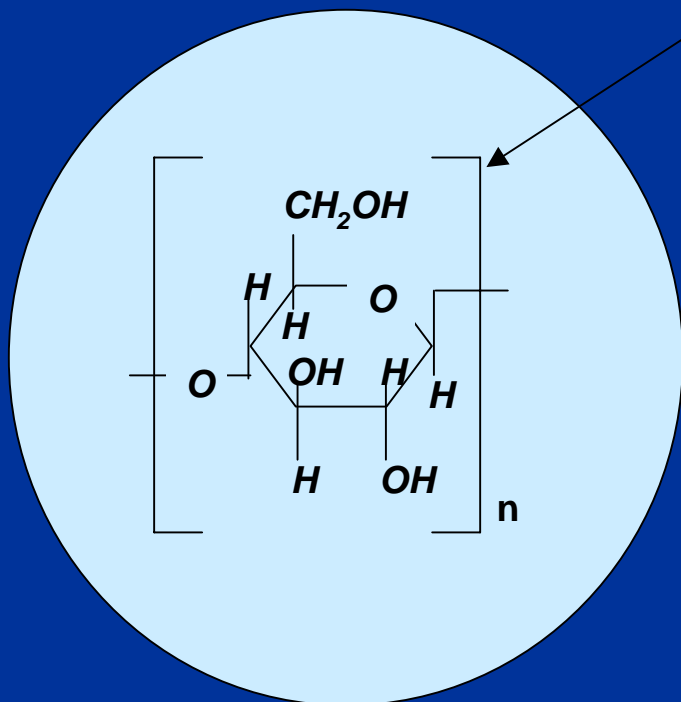


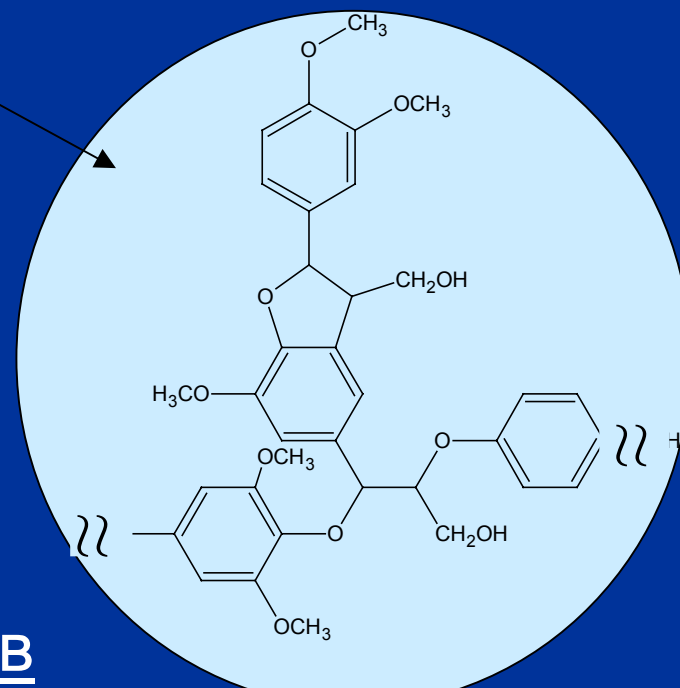
Figure 3 – Analogous Model of a Biobased Product Flow-chart for Biomass Feedstocks

ПРЕДЛАГАЕМЫЕ СТРАТЕГИИ

целлюлоза



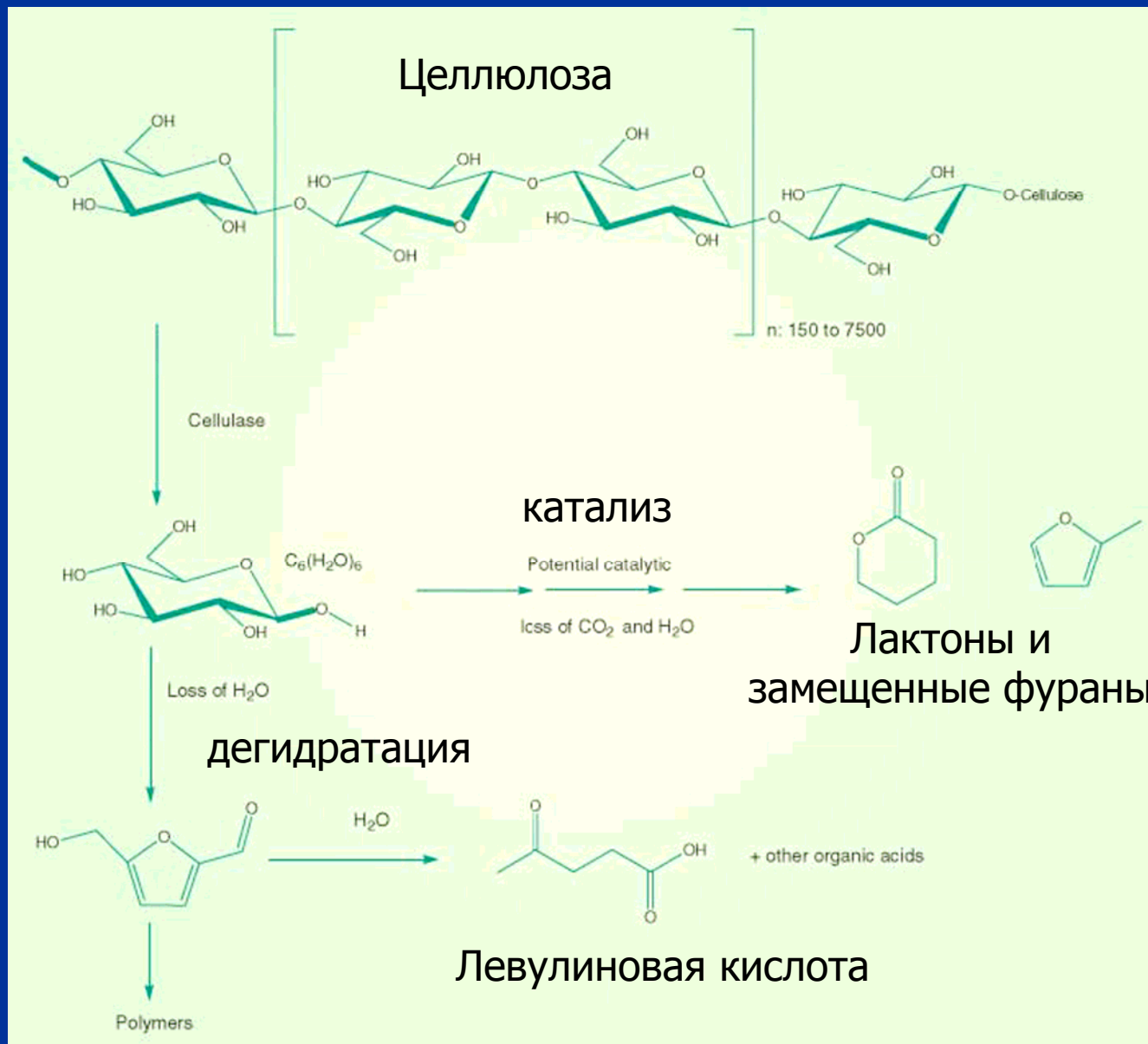
ЛИГНИН



Дизайн
катализаторов

- Комплексы металлов с органическими лигандами
- Комплексы металлов с неорганическими лигандами
- Биокатализаторы
- Катализаторы в сверхкритических средах

ДЕГИДРАТАЦИЯ И ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ГЕКСОЗ

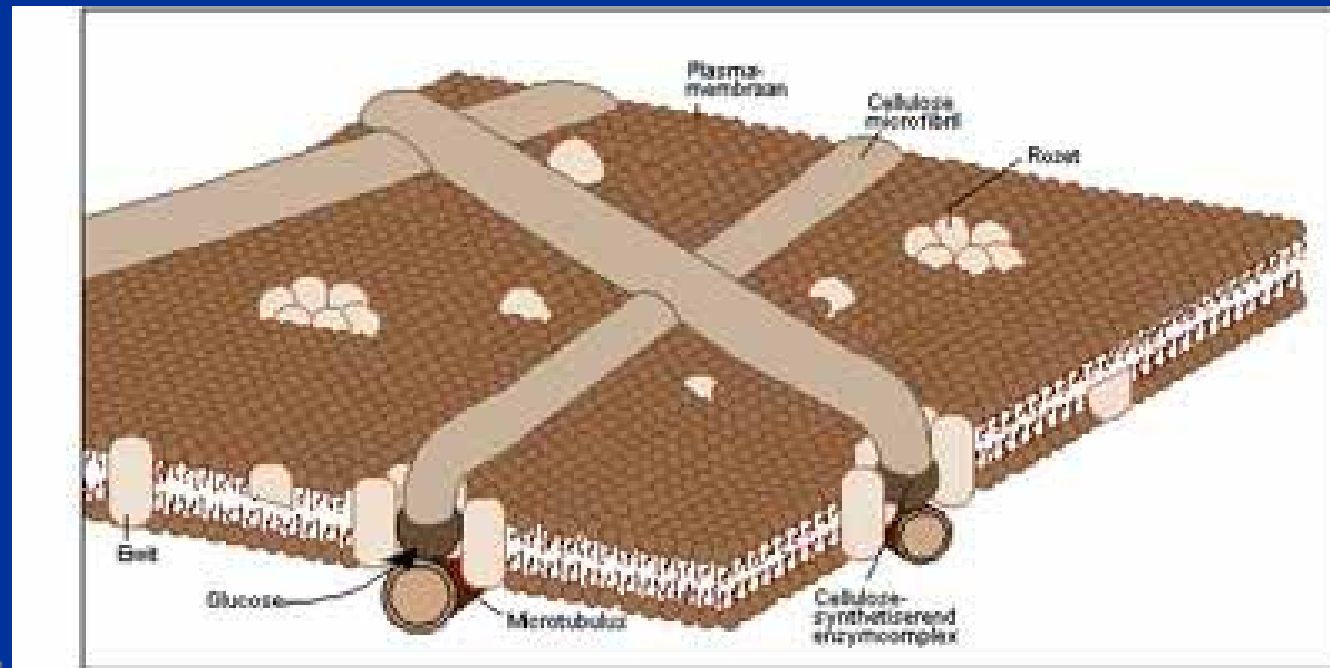
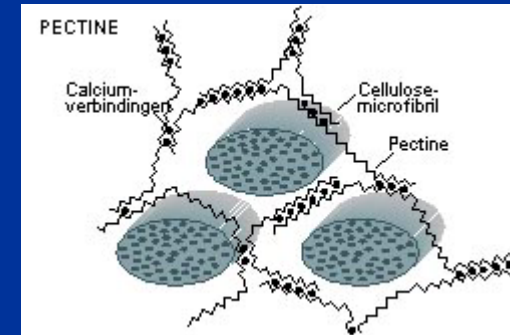
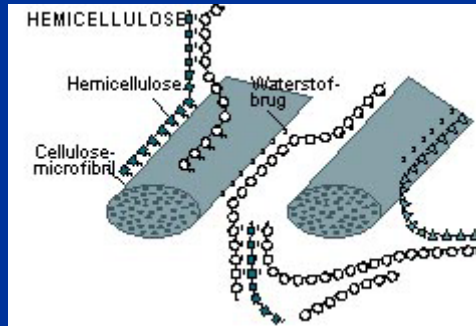
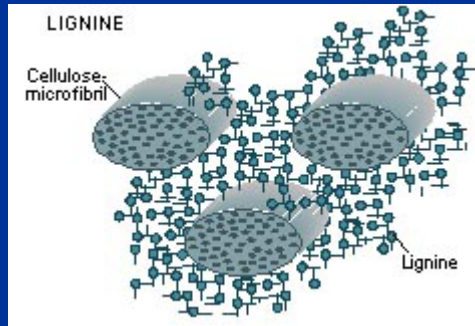


12 БАЗИСНЫХ ХИМИКАТОВ ИЗ САХАРОВ

1. **1,4-дикарбоновые кислоты (янтарная, фумаровая, малеиновая)**
2. **2,5-фуран-дикарбоновые кислоты**
3. **3-гидроксипропионовая кислота**
4. **аспарагиновая кислота**
5. **глюкаровая кислота**
6. **глутамовая кислота**
7. **итаконовая кислота**
8. **левулиновая кислота**
9. **3-гидроксибутиролактон**
10. **глицерин**
11. **сорбит**
12. **ксилит**



СОСТАВ РАСТИТЕЛЬНЫХ ТКАНЕЙ



*Credit to:
M.M.A. Sassen,
Natuur & Techniek
1993, v. 61 # 11*

ТИП БИОМАССЫ И УСЛОВИЯ - СПЕЦИФИКА СОСТАВА И СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ РЕСУРСОВ



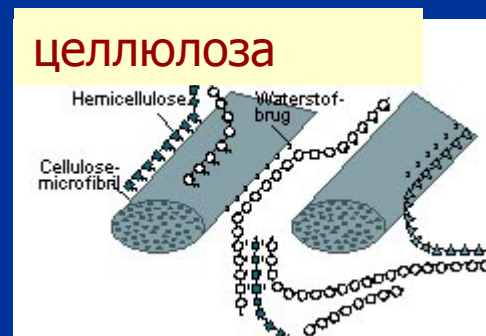
Ароматика

Уголь



Жиры

Сапрпель



Углеводы

Торф

КОМПОСТ

ОТЛИЧИЯ ГУМИНОВОЙ И СЫРОЙ БИОМАССЫ

Основное отличие гумифицированной от сырой («зеленой») биомассы состоит в том, что процесс биоразложения уже завершен



АЛЬТЕРНАТИВНОЕ ОРГАНОГЕННОЕ СЫРЬЕ

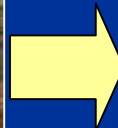
Гумифицированная биомасса



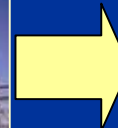
ПЕРЕРАБОТКА ГУМИНОВОГО СЫРЬЯ КАК ПРОЦЕСС «БОЛЬШОЙ ХИМИИ»



Гуминовые материалы
(торф, уголь, и т.д.)



Экстракция,
катализ,
окисление

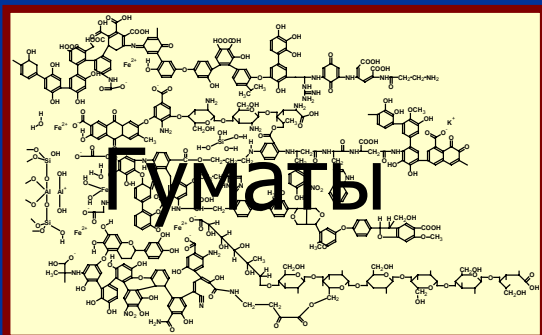


Гуматы

Целевой
продукт



ИННОВАЦИОННЫЕ ПРОДУКТЫ - «МАЛАЯ ХИМИЯ» И БИОТЕХНОЛОГИИ



Фракционирование

**Термохимия
Катализ**

**Химическая
модификация**

Биотехнологии

Нанотехнологии



ПОЧЕМУ ГУМИНОВАЯ БИОМАССА?

**ГРОМАДНЫЕ РЕСУРСЫ СЫРЬЯ,
АЛЬТЕРНАТИВНОГО НЕФТЯНЫМ УГЛЕВОДОРОДАМ**

➤ Бурый уголь, торф, сапрпель, компост

ЧЕМ ЗАМЕЧАТЕЛЬНЫ ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА?

УНИКАЛЬНЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

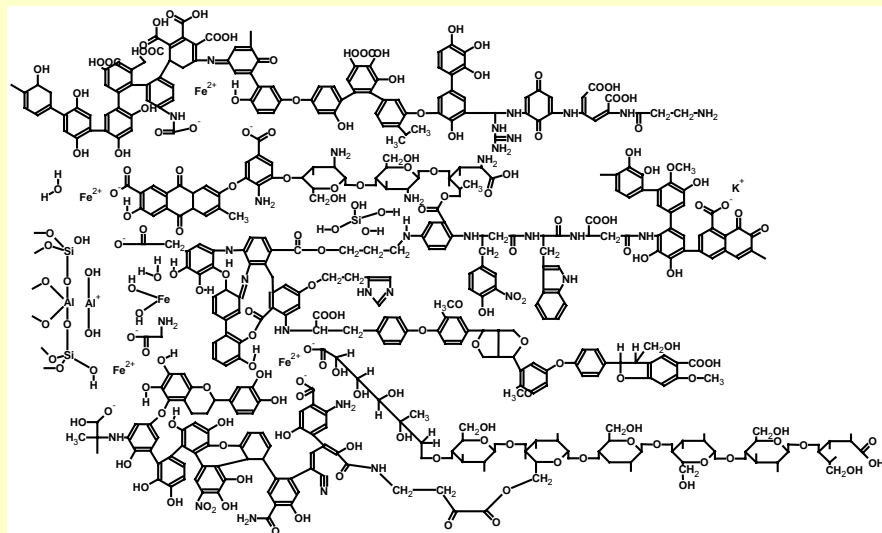
➤ Биоадаптогенны, биосовместимы, нетоксичны, устойчивы

В ЧЕМ ОСНОВНАЯ ПРОБЛЕМА?

ГУМИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА ГОРАЗДО СЛОЖНЕЕ НЕФТИ

➤ Отсутствует эффективный способ фракционирования

➤ Экстремальная структурная гетерогенность приводит к переменным и плохо контролируемым свойствам



ПУТЬ К АЛЬТЕРНАТИВНЫМ БИОПРОДУКТАМ



Оптимизация процессов извлечения (повышение выхода, снижение отходности) гуминовых веществ из природного сырья

Разработка системы глубокого фракционирования гуминовых материалов и гуматов – селективное извлечение компонентов

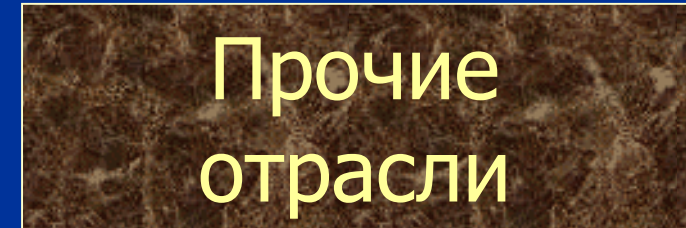
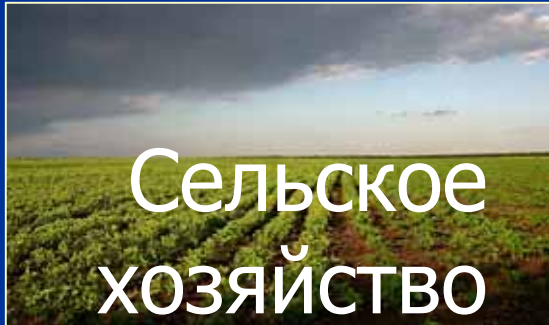
Разработка подходов к направленной химической модификации гуминовых веществ

Биопластики

Биопокрытия

Биохимикаты

ГУМАТЫ КАК ПРОДУКТЫ



Добавка к минеральным
удобрениям -
гуматизированные
удобрения

Стимуляторы роста

Улучшители почв

Хелаты для
микроэлементов

Детоксиканты для
рекультивационных
технологий

Кормовые добавки

Биоадаптогены

Поверхностно-
активные вещества

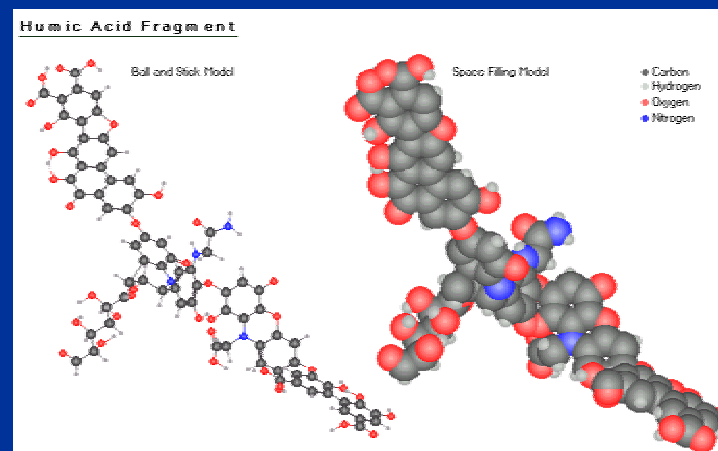
Пигменты

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Гуминовые вещества – это более или менее темнокрашенные азотсодержащие высокомолекулярные соединения преимущественно кислотной природы
(Орлов Д.С. , 1990, с.48)

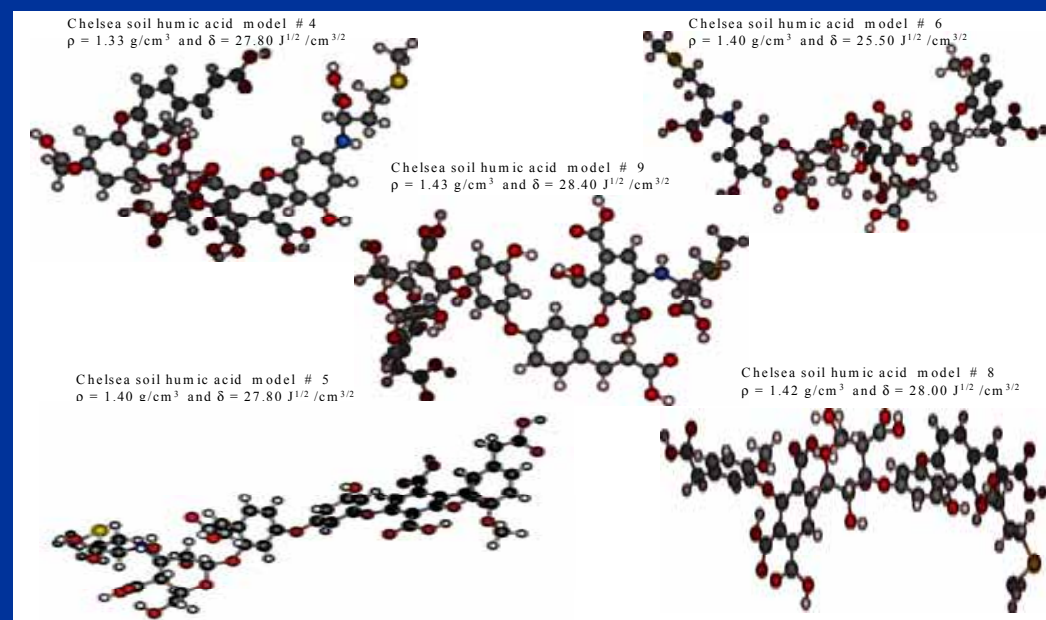
Humic substances – a series of relatively high molecular weight, yellow to black colored substances formed (in soil) by secondary synthesis reactions.
(Stevenson, 1994, p. 33)

Humic substances are a general category of naturally occurring, biogenic, heterogeneous organic substances generally characterized as yellow to black in colour, of high molecular weight, and refractory.
(Aiken et al. 1985)

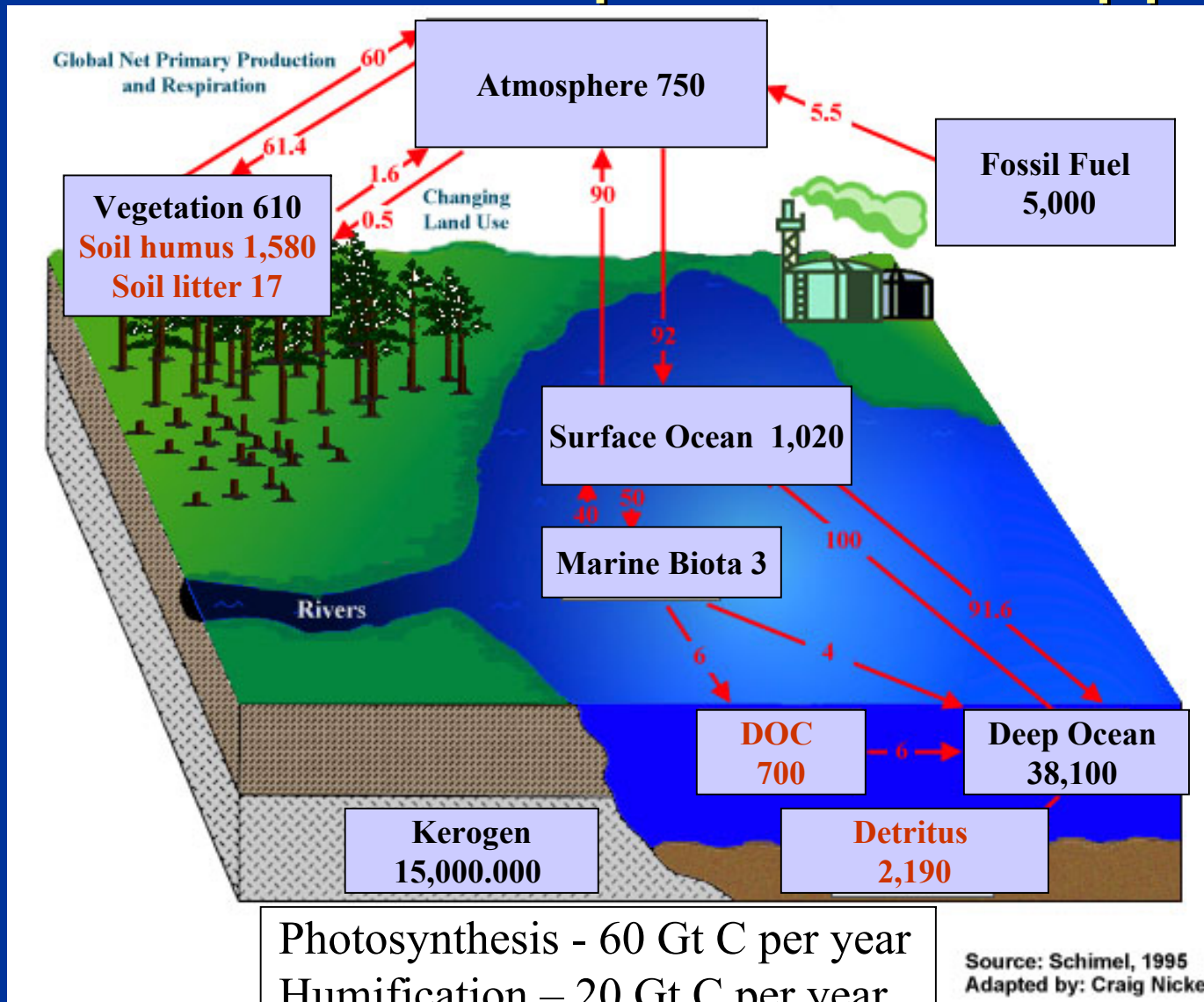


ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИСТЕМЫ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Система гуминовых веществ - это открытая диссипативная система, интегративным свойством которой является устойчивость к биоразложению, а способом химической реализации - самоорганизация в сложные структуры с высокой степенью неупорядоченности.



ГЛОБАЛЬНЫЙ ЦИКЛ УГЛЕРОДА



ГЛОБАЛЬНЫЙ ЦИКЛ УГЛЕРОДА - РЕЗЕРВУАРЫ

- Атмосфера: 750 Gt
- Растения: 610 Gt
- Почвы ($C_{\text{орг}}$): 1,580 Gt
- Горючие ископаемые: 5,000 Gt
- Океан ($C_{\text{орг}}$) 1,020 Gt
- Океан ($C_{\text{неорг}}$) 38,100 Gt
- Карбонатные породы 1×10^6 Gt

СОДЕРЖАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ (*Thurman, 1985*)

Source	$\mu\text{mol C/L}$	mg C/L
Groundwater	60	0.7
River	580	7.0
Oligotrophic Lake	180	2.2
Eutrophic Lake	1000	12
Marsh	1420	17.0
Bog	2750	33.0

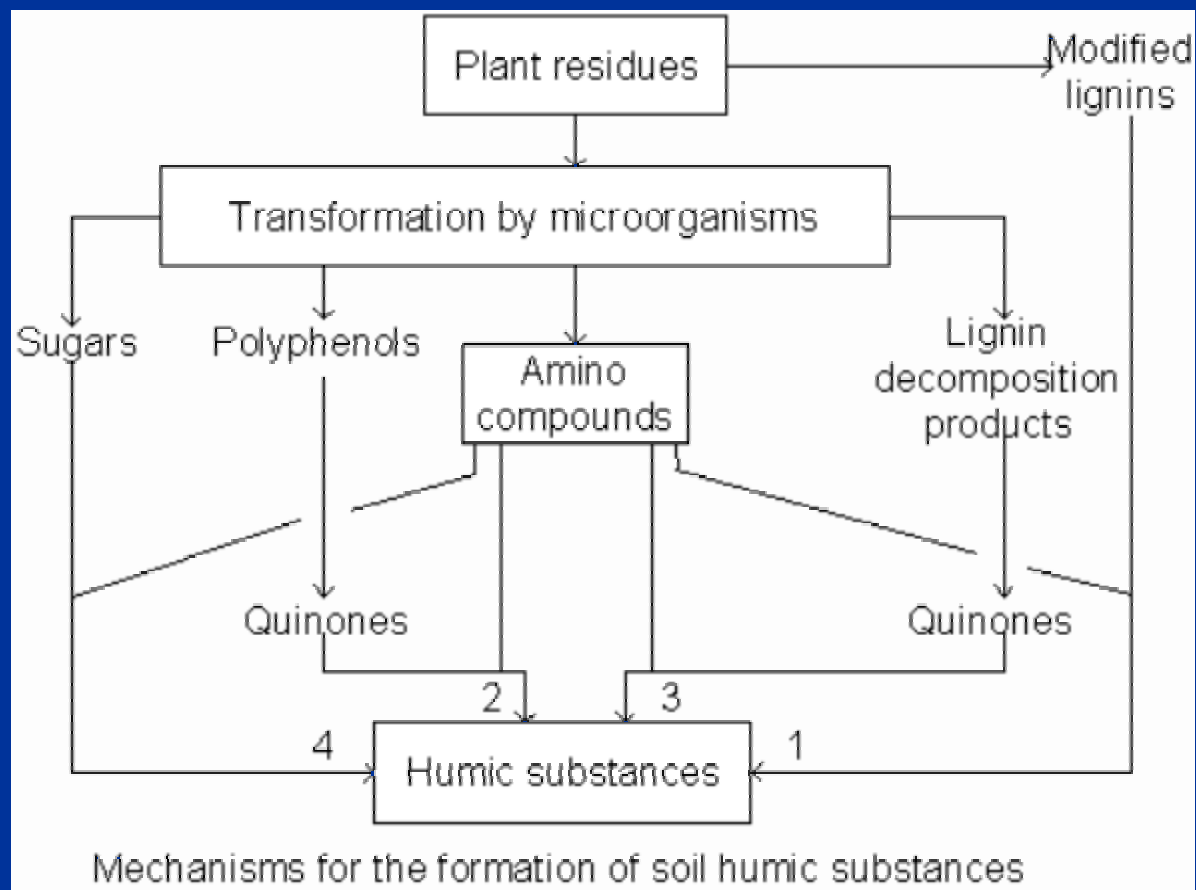


СОДЕРЖАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПОЧВАХ *(Орлов и др., 1996)*

ПОЧВЫ	$C_{\text{ОРГ}}, \%$	$C_{\text{ГК}}$	$C_{\text{ФК}}$	$C_{\text{ГУМИН}}$
ТУНДРОВЫЕ	1.7	11.6	24.2	67.4
ПОДЗОЛЫ И ПОДЗОЛИСТЫЕ	0.9	10.1	17.0	63.5
ДЕРНОВО- ПОДЗОЛИСТЫЕ	1.7	26.3	30.0	38.3
СЕРЫЕ ЛЕСНЫЕ	2.6	26.9	31.9	30.0
ЧЕРНОЗЕМЫ ТИПИЧНЫЕ	4.9	40.1	17.5	43.6
КАШТАНОВЫЕ	1.5	18.0	25.8	39.2

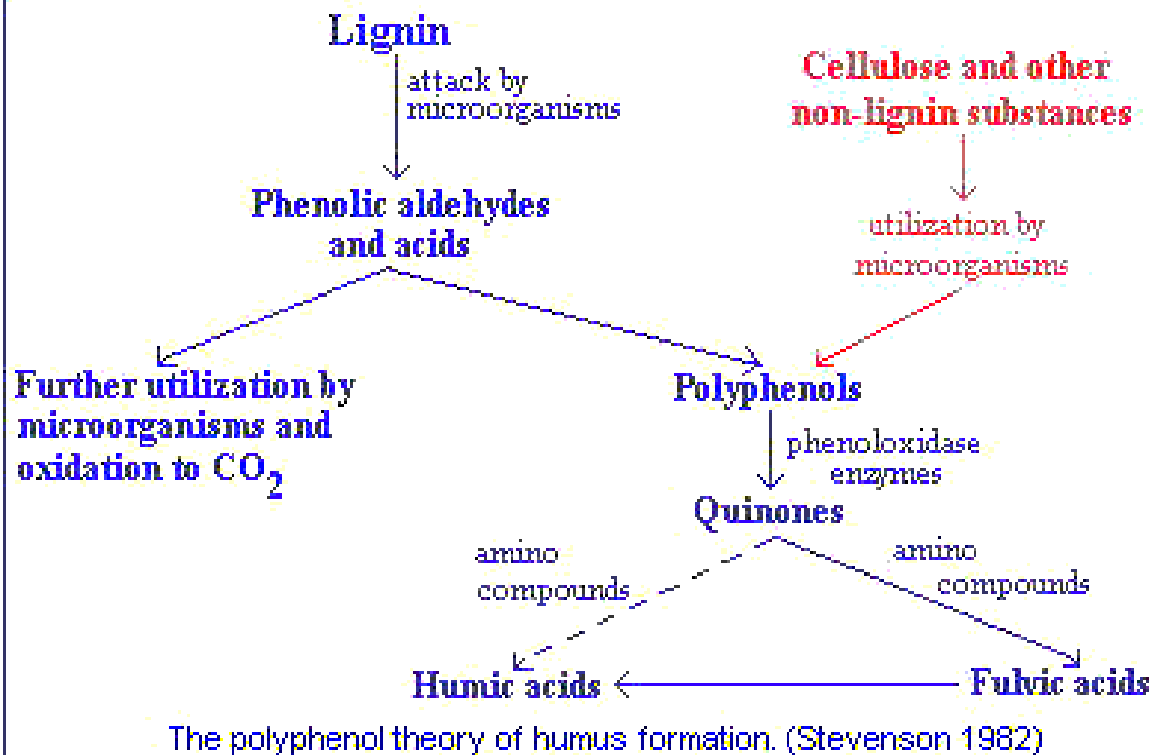


ОСНОВНЫЕ ГИПОТЕЗЫ ГУМИФИКАЦИИ (*Stevenson, 1994*)

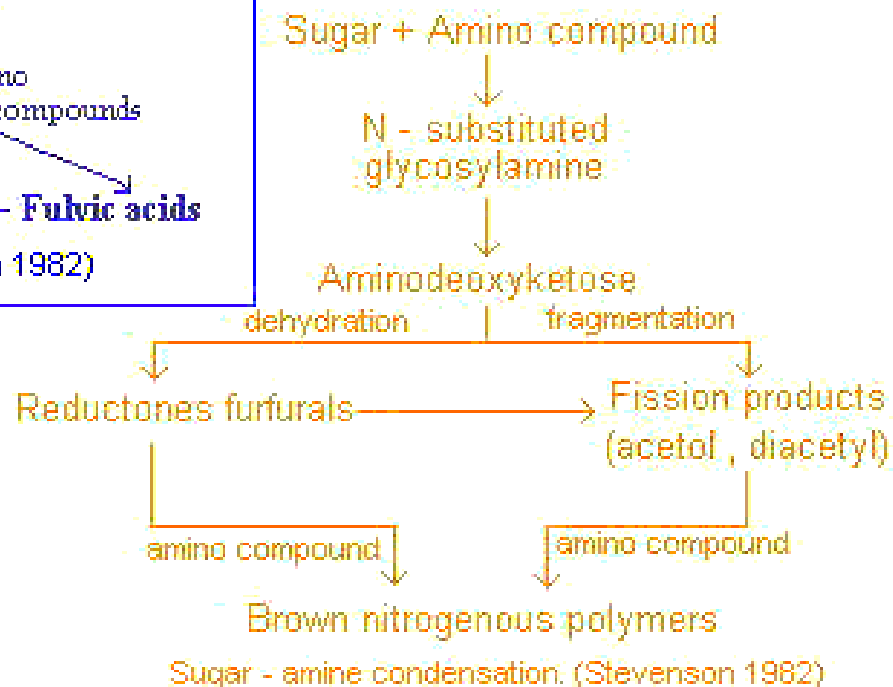


АБИОТИЧЕСКАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

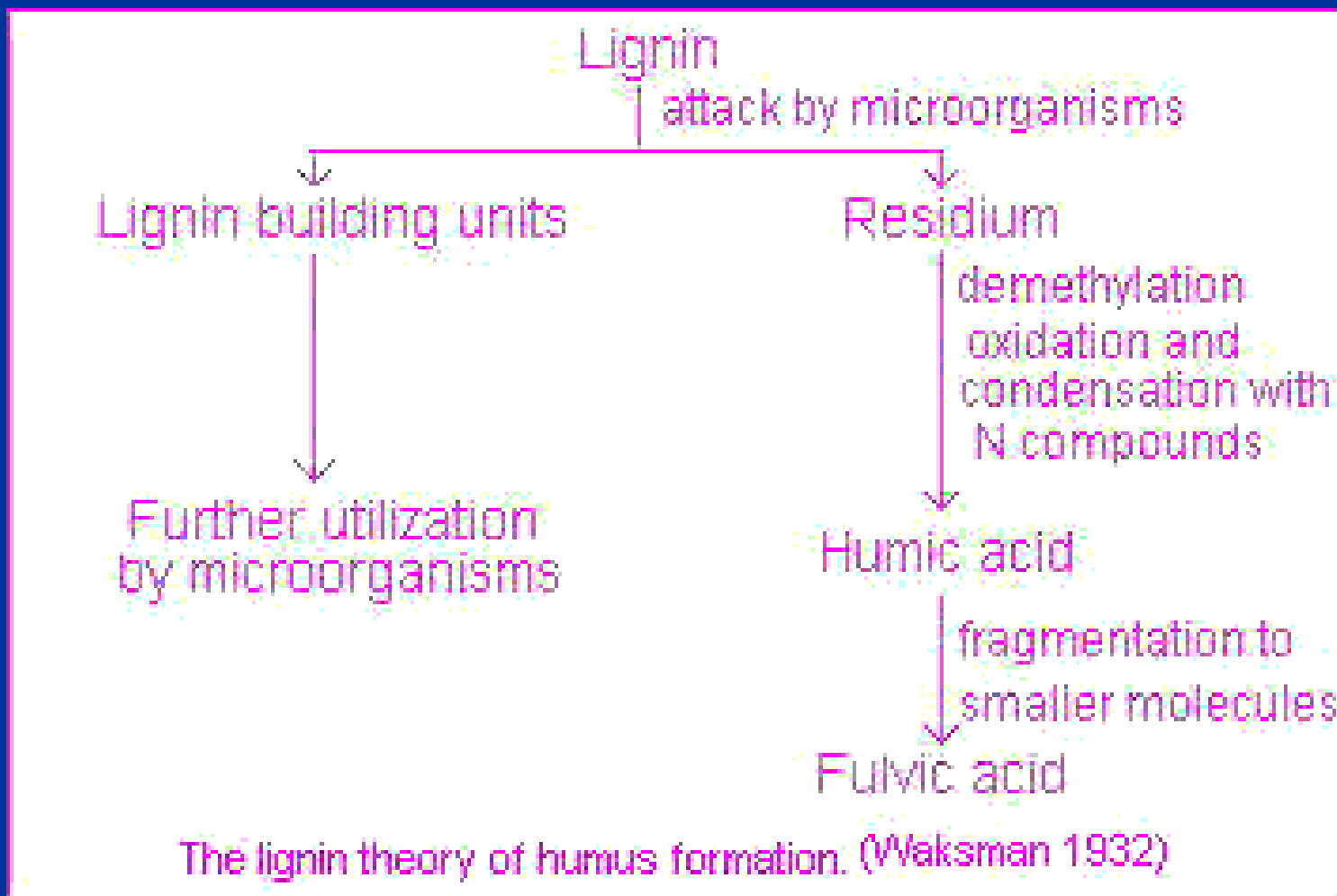
Гипотеза полифенольной конденсации



Конденсация углеводов и аминов (реакция Майярда)



БИОДЕГРАДАЦИОННАЯ ГИПОТЕЗА



КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГУМИФИКАЦИИ

(Орлов, 1990)

Уравнение глубины гумификации:

$$HL = f(Q, I, t)$$

HL – глубина гумификации, которая аппроксимируется экспериментально определяемым параметром, отражающим вклад ГК (высокогумифицированная фракция) к ФК (слабогумифицированная фракция) в общий пул ГВ почв:

$$HL = C_{HA} : C_{FA}$$

Q – общий объем растительных остатков;

I – интенсивность трансформации, пропорциональная периоду биологической активности, определяется числом отдельных актов реакции (**n**) в единицу времени **t**:

$$I = n/t$$

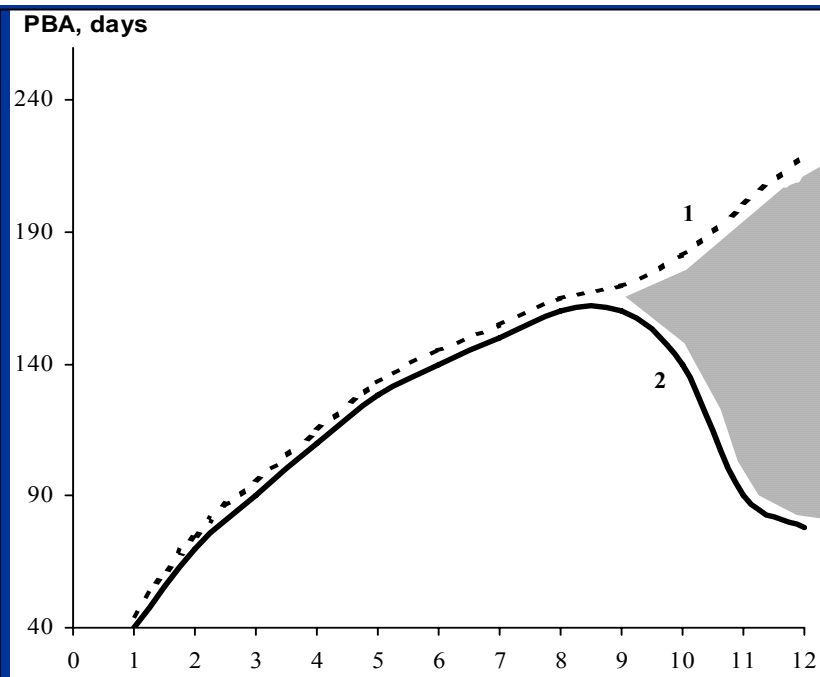
t – время воздействия почвы на растительные остатки.



КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГУМИФИКАЦИИ

(Орлов, 1990)

Оценка продолжительности периода биологической активности (РВА)

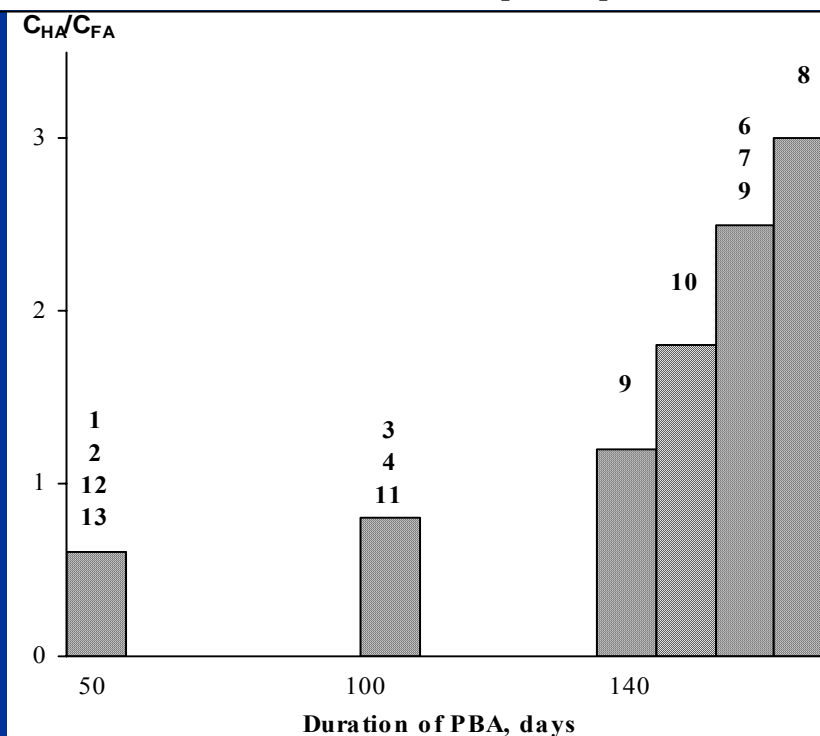


1 – number of days with temperature consistently above +10°C;
2 – duration of PBA.

Horizontal lines define the period with water reserve < 1-2%.

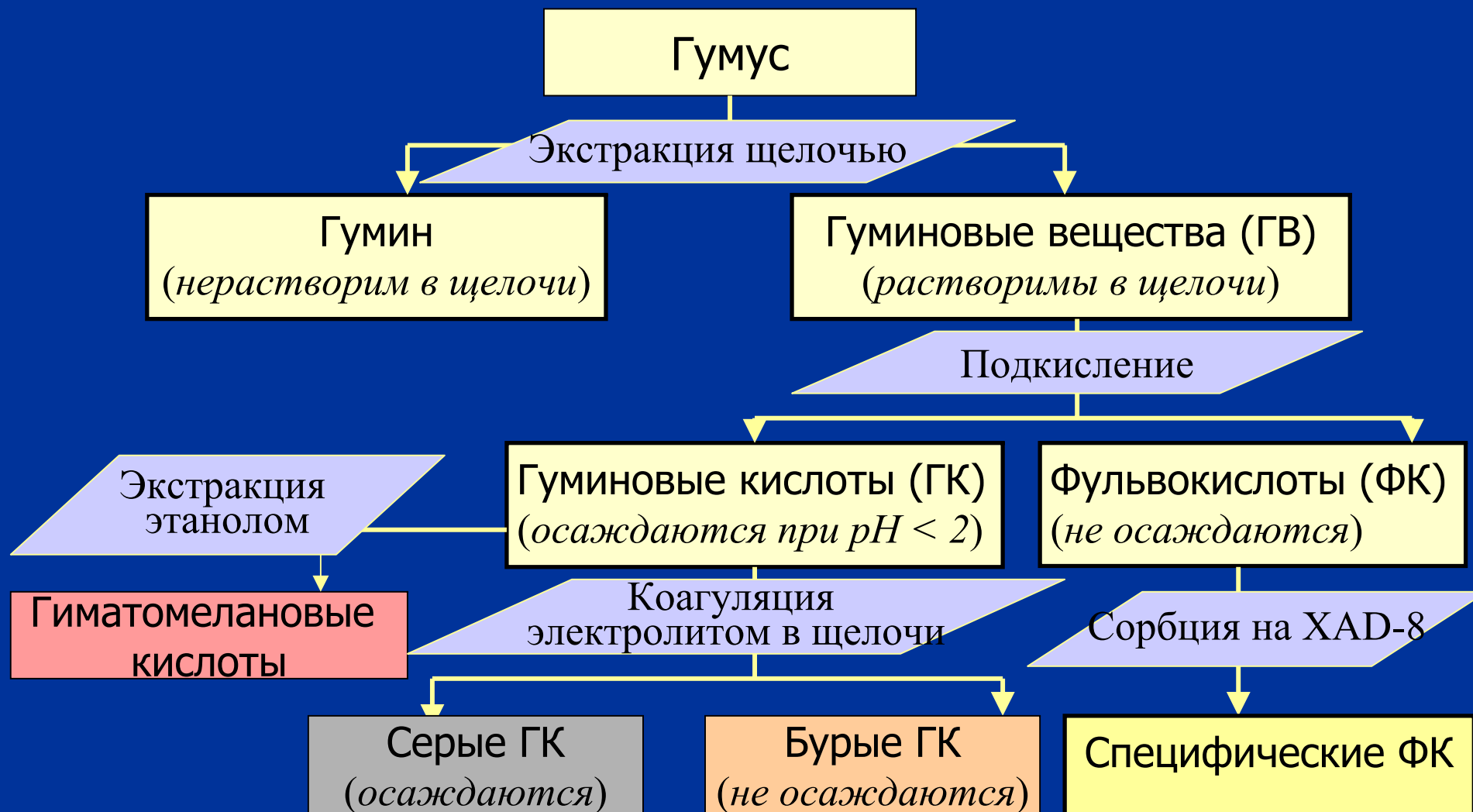
Soils: 1 – tundra; 2 – gley-podzolic; 3 – podzol; 4 – sod-podzolic;
5 – grey forest; 6 – leached chernozem; 7 – typical chernozem;
8 – common chernozem; 9 – southern chernozem; 10 – chestnut;
11 – brown steppe; 12 – grey-brown; 13 – greyzem.

Зависимость глубины гумификации от периода биологической активности (РВА)

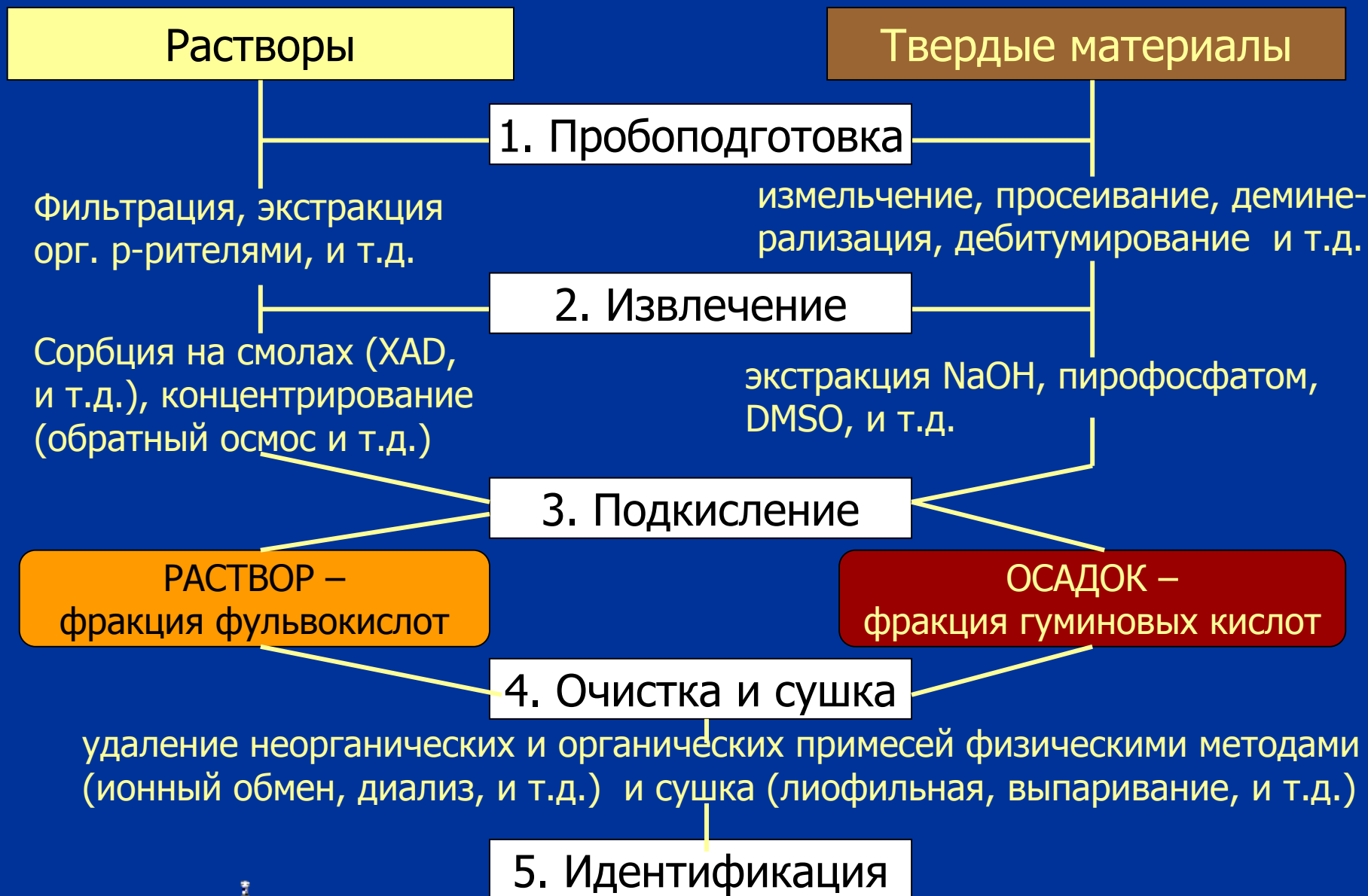


Soils: 1 – tundra; 2 – gley-podzolic; 3 – podzol; 4 – sod-podzolic;
5 – grey forest; 6 – leached chernozem; 7 – typical chernozem;
8 – common chernozem; 9 – southern chernozem; 10 – chestnut;
11 – brown steppe; 12 – grey-brown; 13 – greyzem.

КЛАССИФИКАЦИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ (Stevenson, 1994)



ВЫДЕЛЕНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ



ВЫДЕЛЕНИЕ ГВ ИЗ ВОД (IHSS)

ПРИРОДНАЯ ВОДА

1. Фильтрация и подкисление
Образец через мембранный фильтр < 0.45 мкм + 1M HCl до pH 1-2

Фильтрованная вода с pH 1-2

2. Сорбция на смоле XAD-8 или Supelitet DAX-8
Воду пропускают через гидрофобную смолу
и элюируют сорбированные ГВ раствором 0.1 M NaOH

Щелочная вытяжка - раствор ГВ

3. Подкисление
Щелочной экстракт + 6M HCl до pH 1 ↓ => разделяют

Раствор ФК

Осадок ГК

4. Очистка и сушка
XAD-8 ⇒ 0.1M NaOH
⇒ H⁺ катионит
⇒ ЛФ сушка

4. Очистка и сушка
Осадок ГК + дист. вода => цф. до отс. Cl⁻
=> осадок ГК + 0.1M NaOH => H⁺ катионит
=> лиофильная сушка



ВЫДЕЛЕНИЕ ГВ ИЗ ТОРФА (*Loewe, 1990*)

ТОРФ

1. Дебитумирование

Образец растирают => сито 2 мм => этанол:гексан (1:1)
до ЖФ:ТФ = 3:1 (по объему) => ЖФ отбрасывают => ТФ сушат

Дебитумированный торф

2. Щелочная экстракция

Торф + 0.1M NaOH в атмосфере азота (ЖФ:ТФ = 5:1)
=> трясут 4 часа => оставляют на ночь

Раствор ГФК

Щелочная вытяжка - раствор ГВ

Р-р => катионит
=> ЛФ сушка

3. Подкисление

Щелочной экстракт + 6M HCl до pH 1 ↓ => 12-16 час => цф

Раствор ФК

Осадок ГК

4. Очистка и сушка

XAD-8 => 0.1M NaOH
=> H⁺ катионит => ЛФ сушка

4. Очистка и сушка

Осадок ГК + дист. вода => центриф.
=> диализ => лиофильная сушка



ВЫДЕЛЕНИЕ ГВ ИЗ ПОЧВ (IHSS)

ПОЧВА

1. Декальцирование

Раствор ФК1

Образец растирают => сито 2 мм => 1M HCl до pH 1-2 + 0.1M HCl до ЖФ:ТФ = 10 мл/1 г => Раствор отделяют => XAD-8

P-p => XAD-8
=> 0.1M NaOH
=> HCl до pH 1
=> HF до 0.3M

Деминерализованная почва

2. Щелочная экстракция

Нерастворимый остаток + 1M NaOH до pH 7 => 0.1M NaOH под азотом до ЖФ:ТФ = 10:1 => трясут 4 часа => оседает ночь

Раствор ФК2

P-p => XAD-8
=> 0.1M NaOH
=> HCl до pH 1
=> HF до 0.3M

Щелочная вытяжка - раствор ГВ

3. Подкисление

Щелочной экстракт + 6M HCl до pH 1 ↓ => 12-16 час => ЦФ

Осадок ГК

4. Очистка и сушка

Осадок ГК + 0.1M KOH (N₂) + KCl(тв) до 0.3M [K⁺] => ЦФ
+ 6M HCl до pH 1 => 12-16 ч => ЦФ
Осадок ГК + 0.1M HCl/0.3M HF => 12 ч, 25°C => ЦФ
Осадок ГК => диализ => ЛФ сушка

ФК1 + ФК2

P-p => XAD-8
=> 0.1M NaOH
=> H⁺ катионит
=> ЛФ сушка

ВЫДЕЛЕНИЕ ГВ ИЗ ПОЧВ

(Орлов и Гришина, 1981)

ПОЧВА

1. Декальцирование

Образец растирают => сито 2 мм => $0.05M H_2SO_4$ до pH 1
ЖФ:ТФ = 10:1 => Раствор отделяют => ФК1а

Раствор ФК1а

Деминерализованная почва

2. Щелочная экстракция

Нерастворимый остаток + $0.1M NaOH$
ЖФ:ТФ = 10:1 => трясут 4 часа => оседает ночь

Щелочная вытяжка - раствор ГВ

3. Очистка

Щелочная вытяжка (Фракция 2) + Na_2SO_4 (тв) до $0.3M [Na^+]$ => ЦФ

Раствор ФК2

4. Подкисление

Щелочной экстракт + $6M HCl$ до pH 1 ↓ => 12-16 час => ЦФ

ФК1 + ФК2

Осадок ГК 2

5. Очистка + сушка

ГК (Фракция 2) + $0.1M NaOH$ + $NaCl$ (тв) до $0.3M [Na^+]$ => ЦФ

Р-р => акт уголь
=> $0.1M NaOH$
=> H^+ катионит
=> сушка