

# Химия Альтернативного Органогенного Сырья

**Ирина В. Перминова**

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



# СОДЕРЖАНИЕ

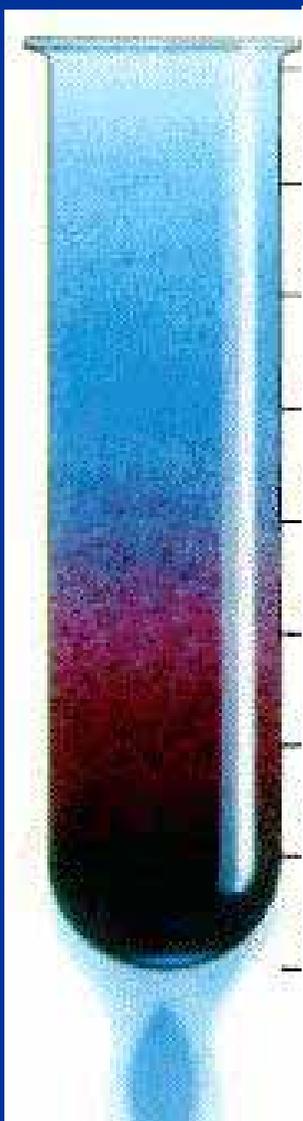
- Что такое органогенное сырье?
- Концепция биоэкономики и биомассоперерабатывающего завода
- Альтернативное органогенное сырье
- Гуминовые вещества:  
происхождение, определение и классификация

# ОРГАНОГЕННОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ

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

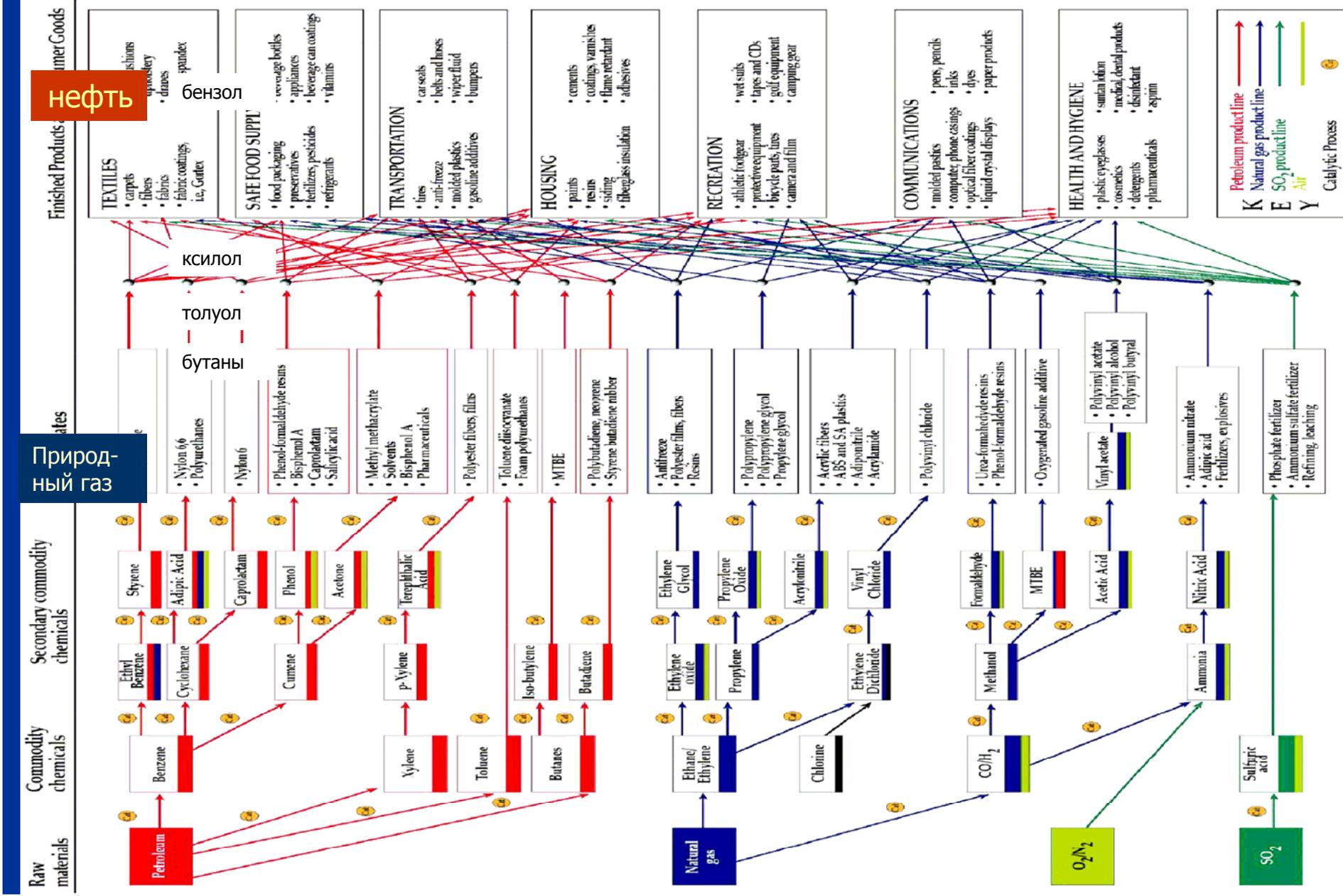
Последние подразделяют на гумиты (уголь, торф, сапропель) и липтобиолиты

# 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<br>Смазочные масла |
| 650-800°C | ⇒ Тяжелая масляная фракция (Гудрон) | ⇒ Цилиндровый дистиллят - крекинг   |
| 800+      | ⇒ Кубовый остаток                   | ⇒ Битум, асфальт                    |

# НЕФТЕПРОДУКТЫ И НЕФТЕХИМИКАТЫ



нефть

бензол

Природный газ

# КОНЦЕПЦИЯ БИОЭКОНОМИКИ

Биопродукты  
(биоматериалы,  
зеленые химикаты)

Биотопливо  
(биоэтанол, биобутанол,  
биодизель)

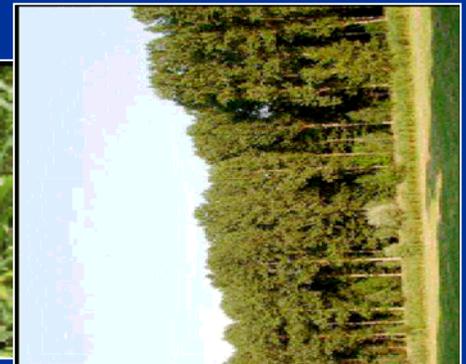
Биоэнергетика  
(биогаз)

Биогенное сырье -  
Биомассоперерабатывающие заводы (БПЗ)

# ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ ОРГАНОГЕННОЕ СЫРЬЕ

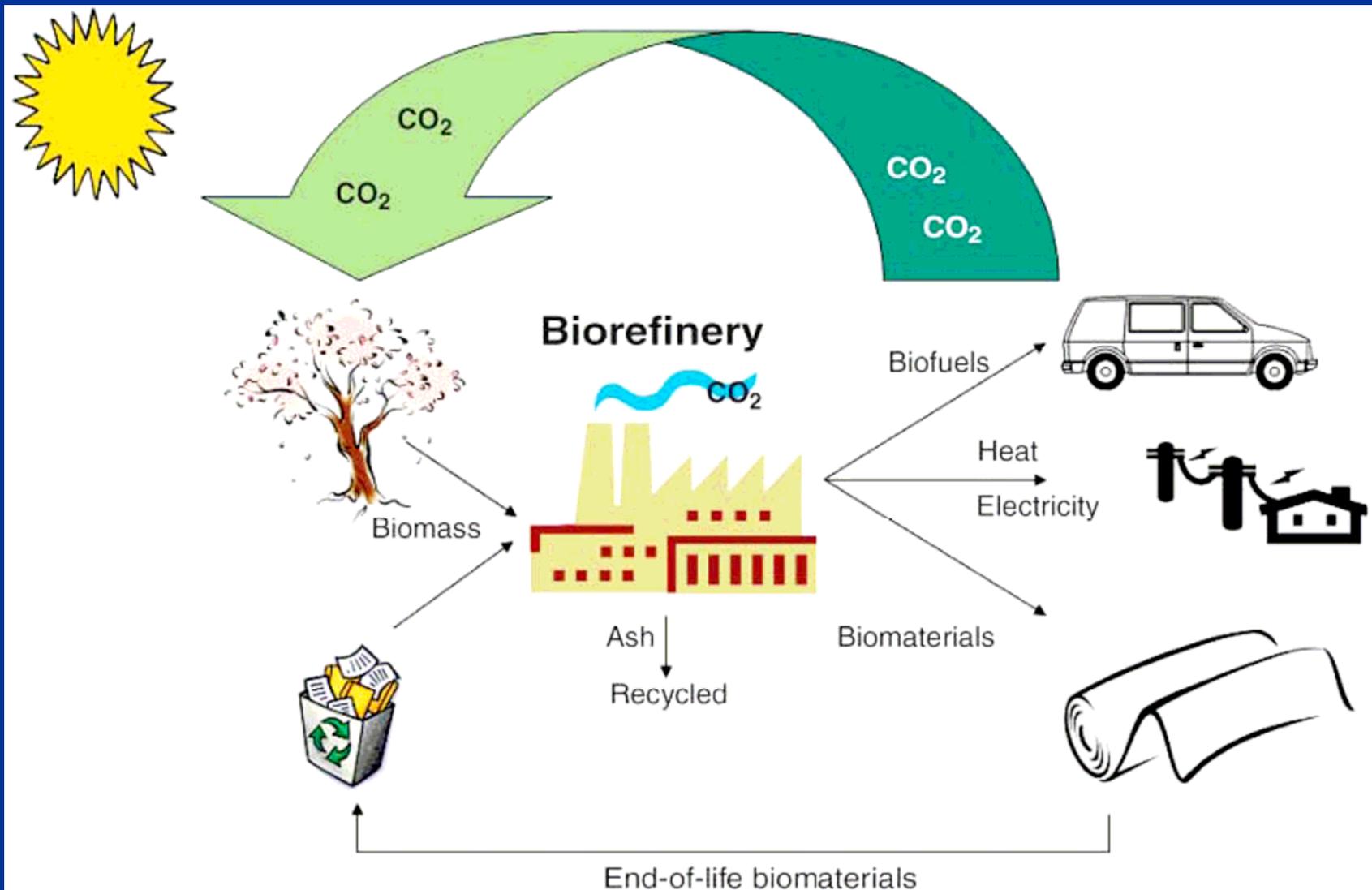
## Что такое возобновляемое сырье?

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

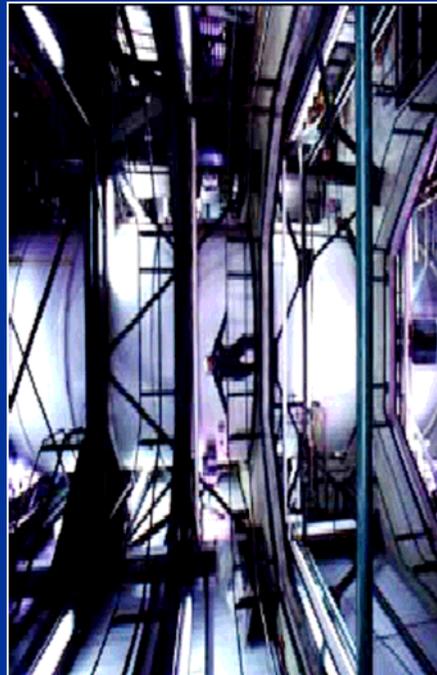


Первичное ВС – биомасса, вторичное ВС -  
отходы сельского хозяйства, отходы  
деревообработки и ЦБК и т.д.

# КОНЦЕПЦИЯ БИОМАССО- ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ЗАВОДА



# ПРОЦЕССЫ БПЗ



**Биомасса**  
(опилки, силос)

+

**Ферментация**  
**Биокатализ**  
**Фракционирование**

=

**Биотопливо и**  
**биопродукты**

# ПРОДУКТЫ НА ОСНОВЕ БИОМАССЫ - БИОПРОДУКТЫ

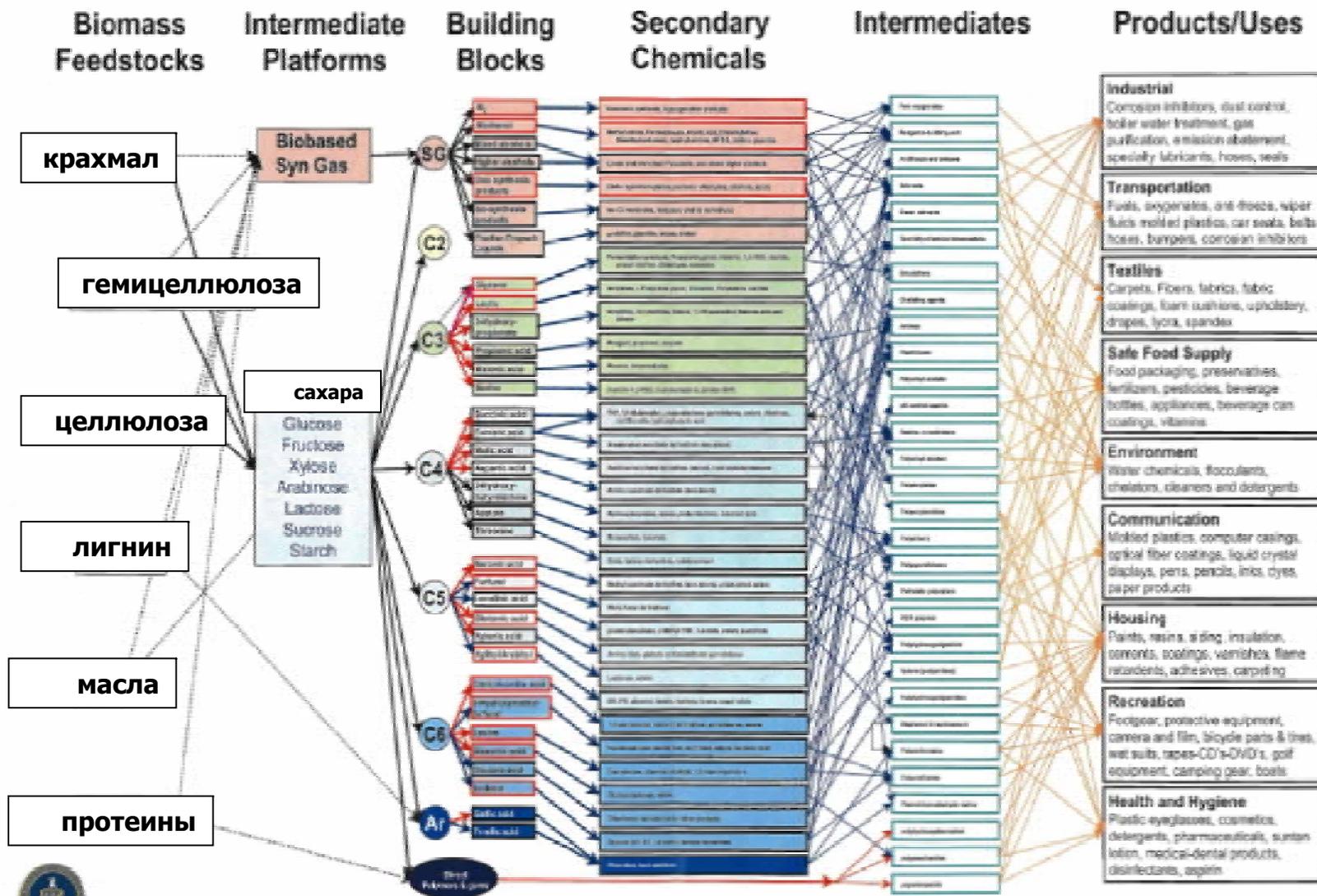
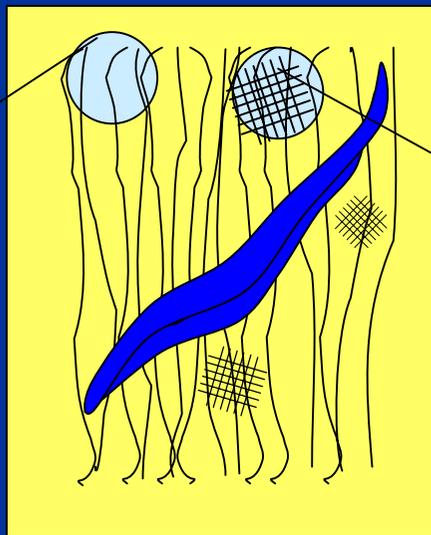
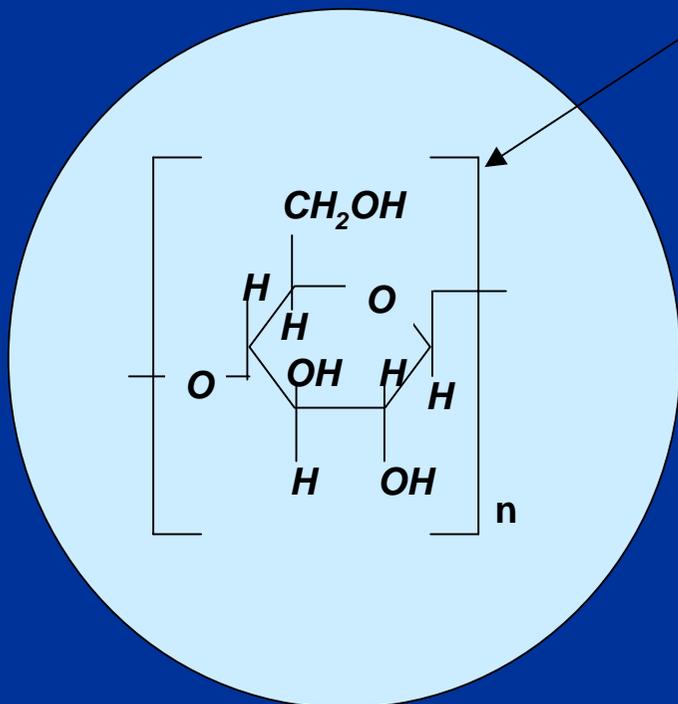


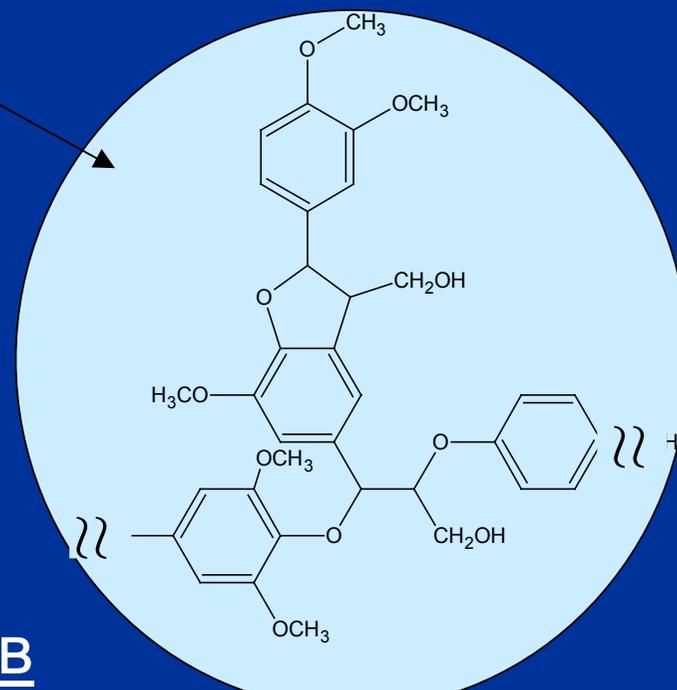
Figure 3 – Analogous Model of a Biobased Product Flow-chart for Biomass Feedstocks

# ПРЕДЛАГАЕМЫЕ СТРАТЕГИИ

целлюлоза



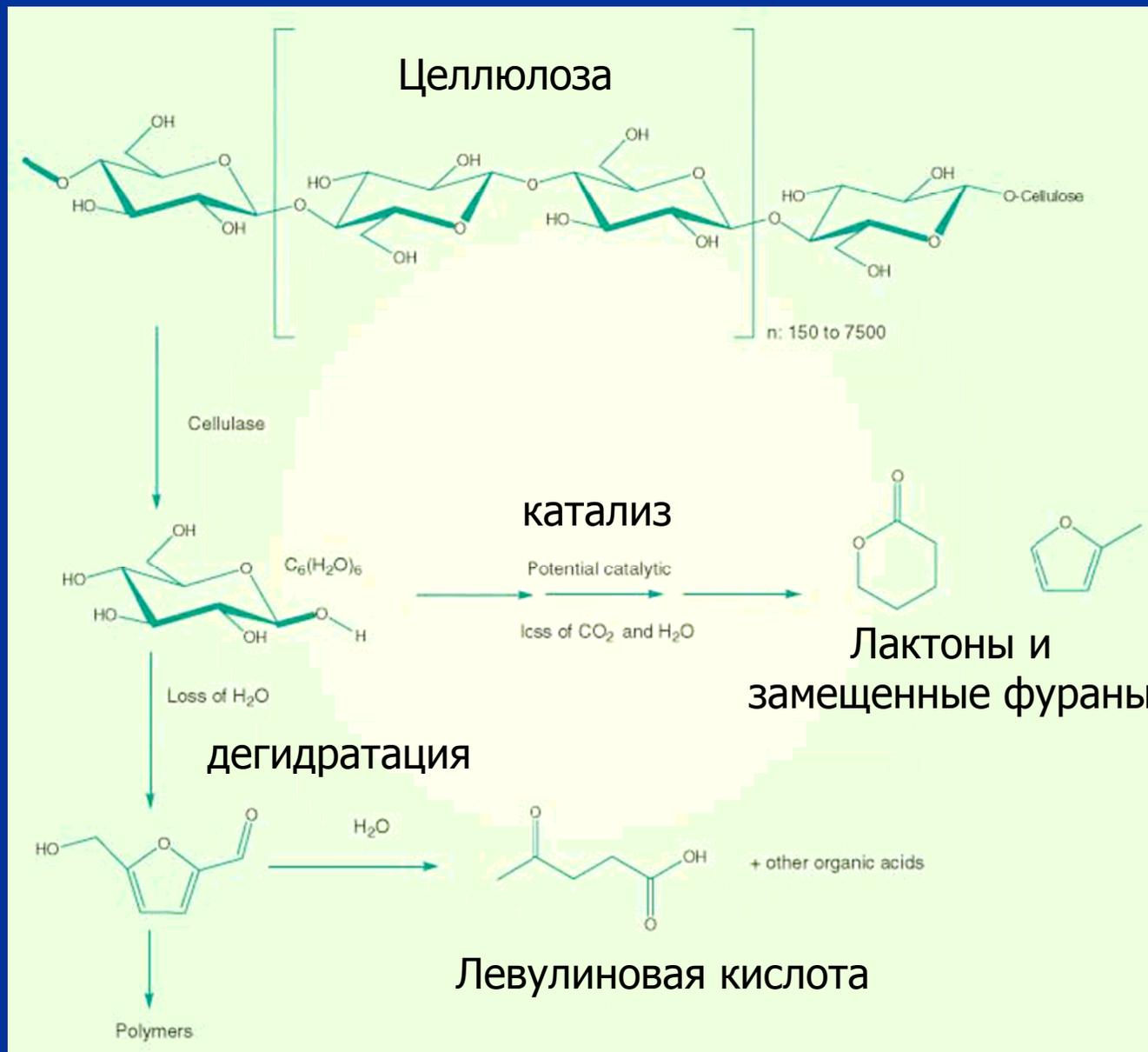
ЛИГНИН



Дизайн  
катализаторов

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

# ДЕГИДРАТАЦИЯ И ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ГЕКСОЗ

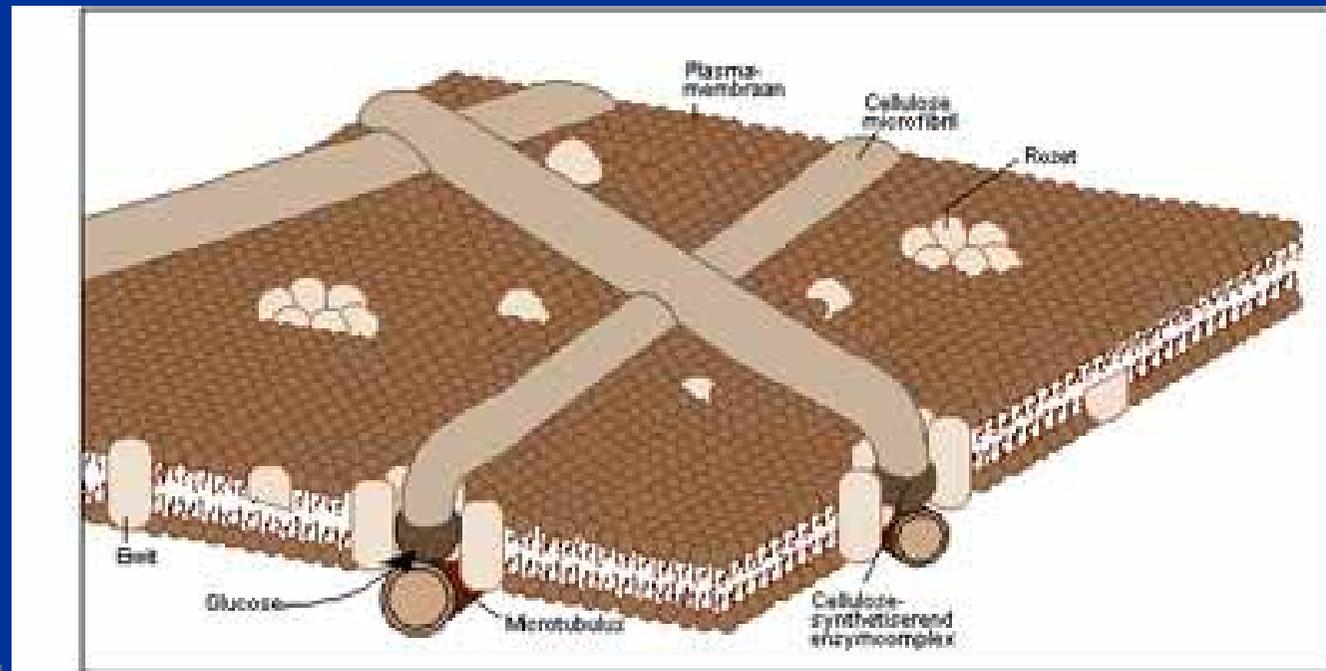
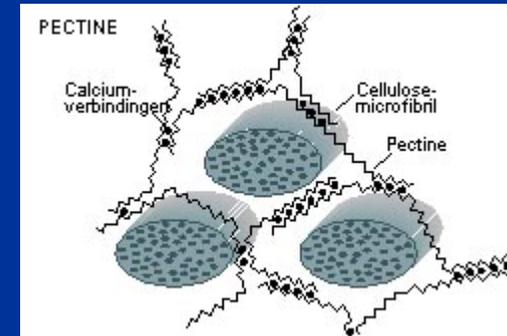
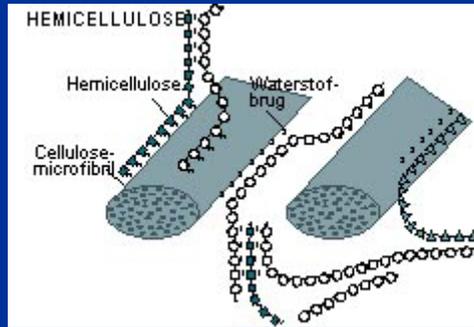
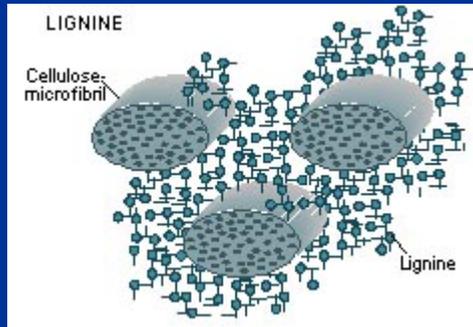


# 12 БАЗИСНЫХ ХИМИКАТОВ ИЗ САХАРОВ

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



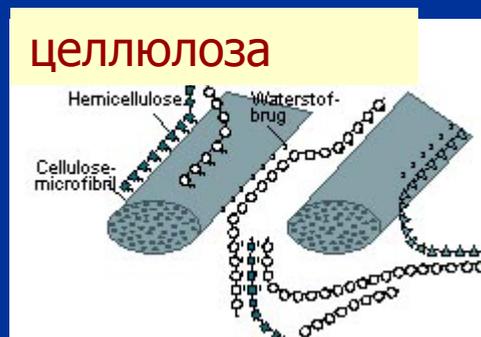
**Ароматика**

**Уголь**



**Жиры**

**Сапрпель**



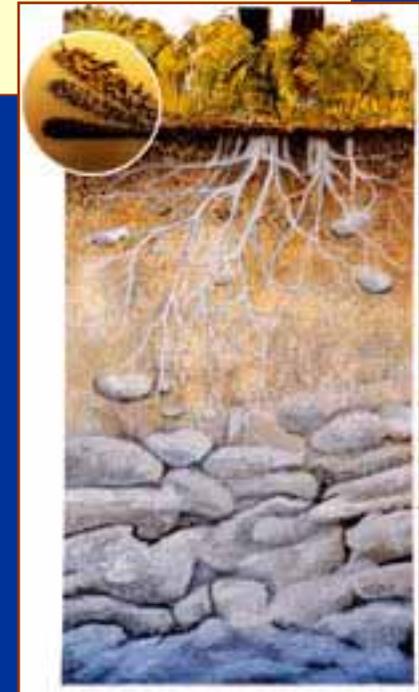
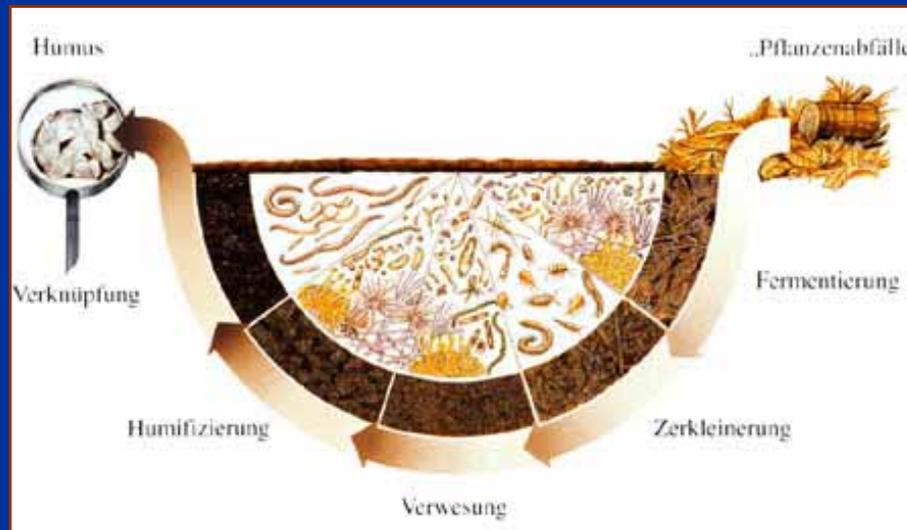
**Углеводы**

**Торф**

**КОМПОСТ**

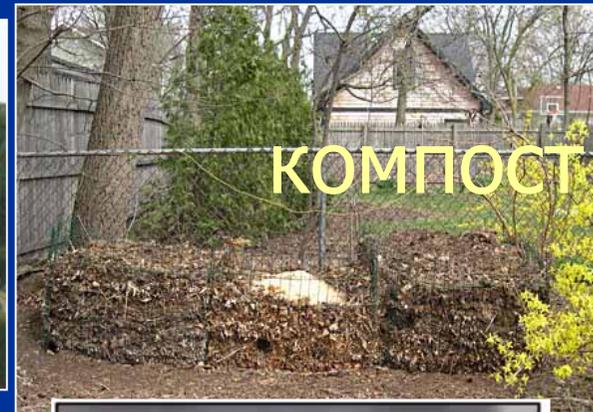
# ОТЛИЧИЯ ГУМИНОВОЙ И СЫРОЙ БИОМАССЫ

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



# АЛЬТЕРНАТИВНОЕ ОРГАНОГЕННОЕ СЫРЬЕ

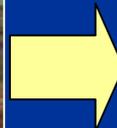
## Гумифицированная биомасса



# ПЕРЕРАБОТКА ГУМИНОВОГО СЫРЬЯ КАК ПРОЦЕСС «БОЛЬШОЙ ХИМИИ»



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



Экстракция,  
катализ,  
окисление

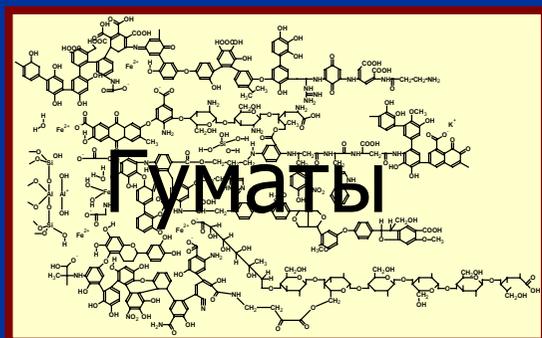


**Гуматы**

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**

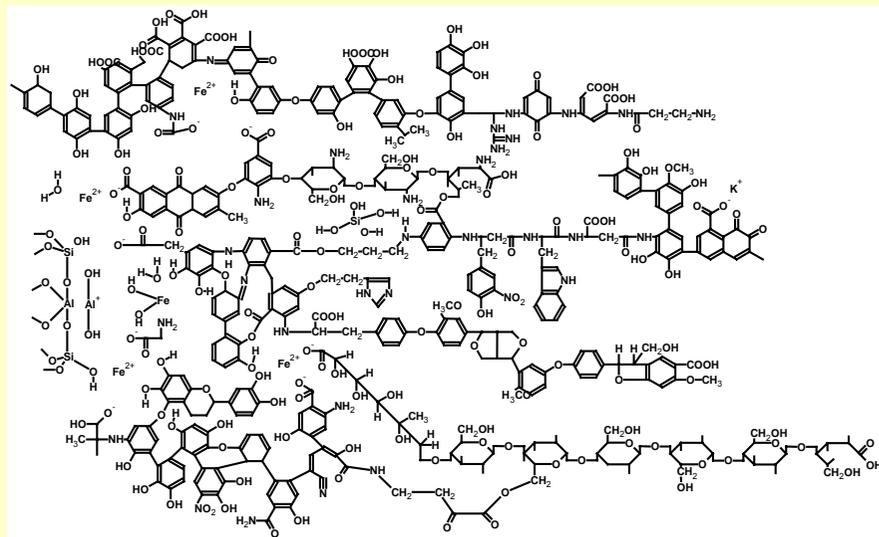
➤ Биоадаптогенны, биосовместимы, нетоксичны, устойчивы

## 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

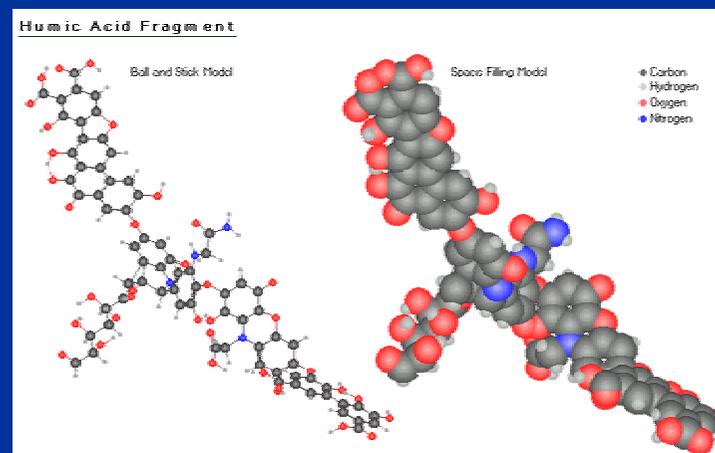
Пигменты

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

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

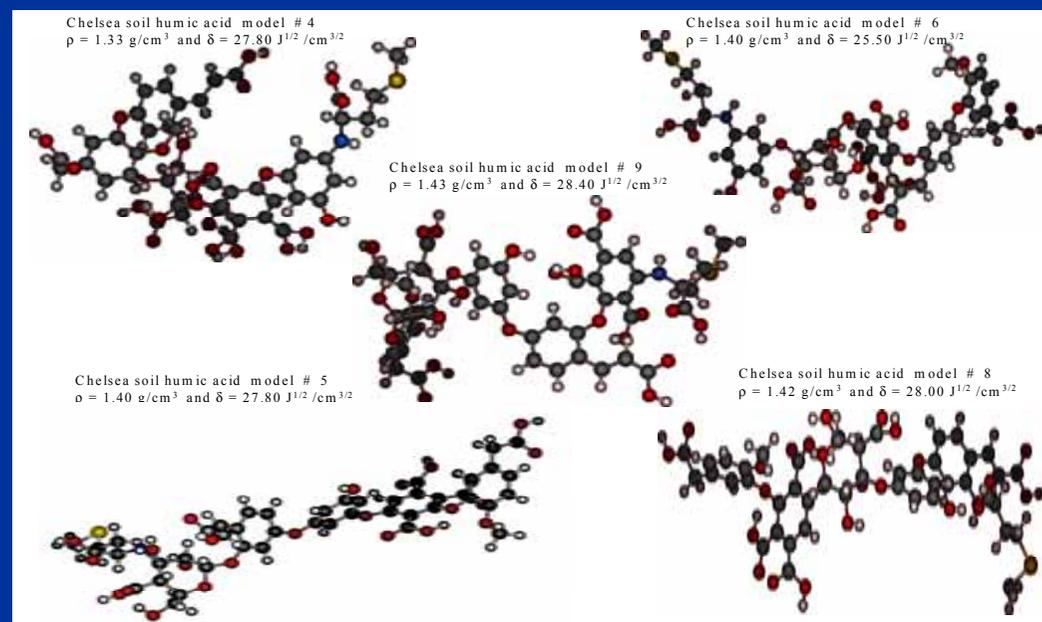
**Humic substances** – a series of relatively high molecular weight, yellow to black colored substances formed (in soil) by secondary synthesis reactions.  
(Stevenson, 1994, p. 33)

**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)

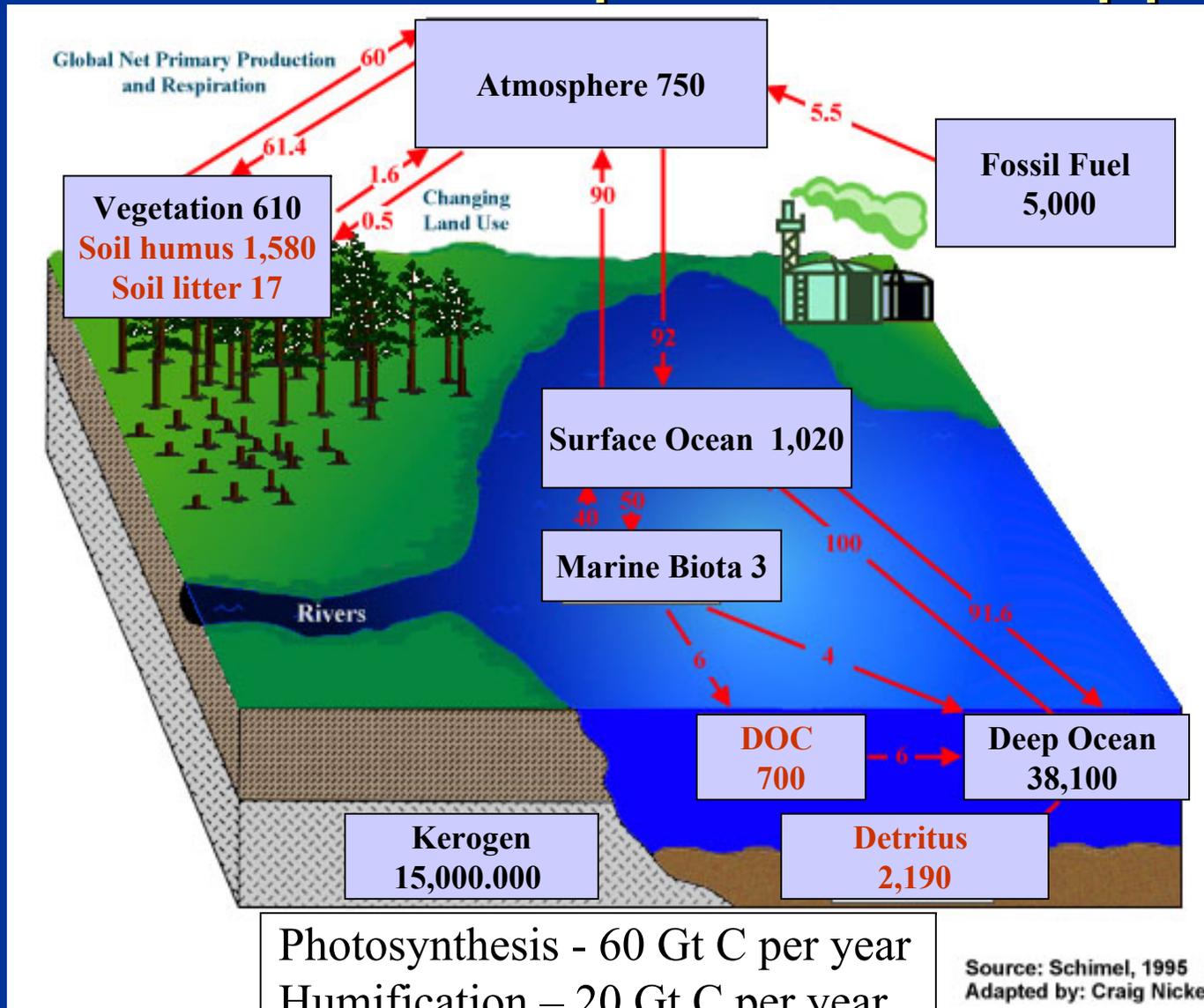


# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИСТЕМЫ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

**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  $1 \times 10^6$  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   |

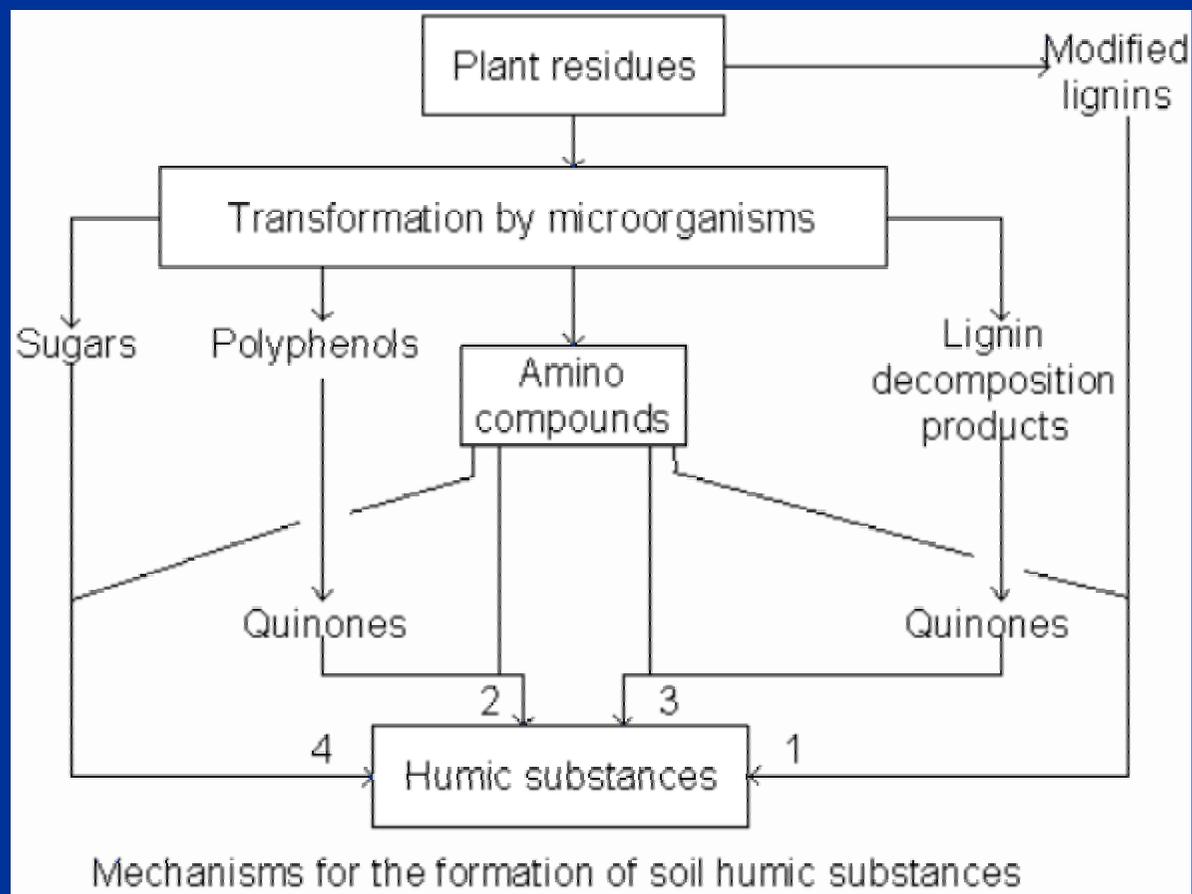


# СОДЕРЖАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПОЧВАХ *(Орлов и др., 1996)*

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

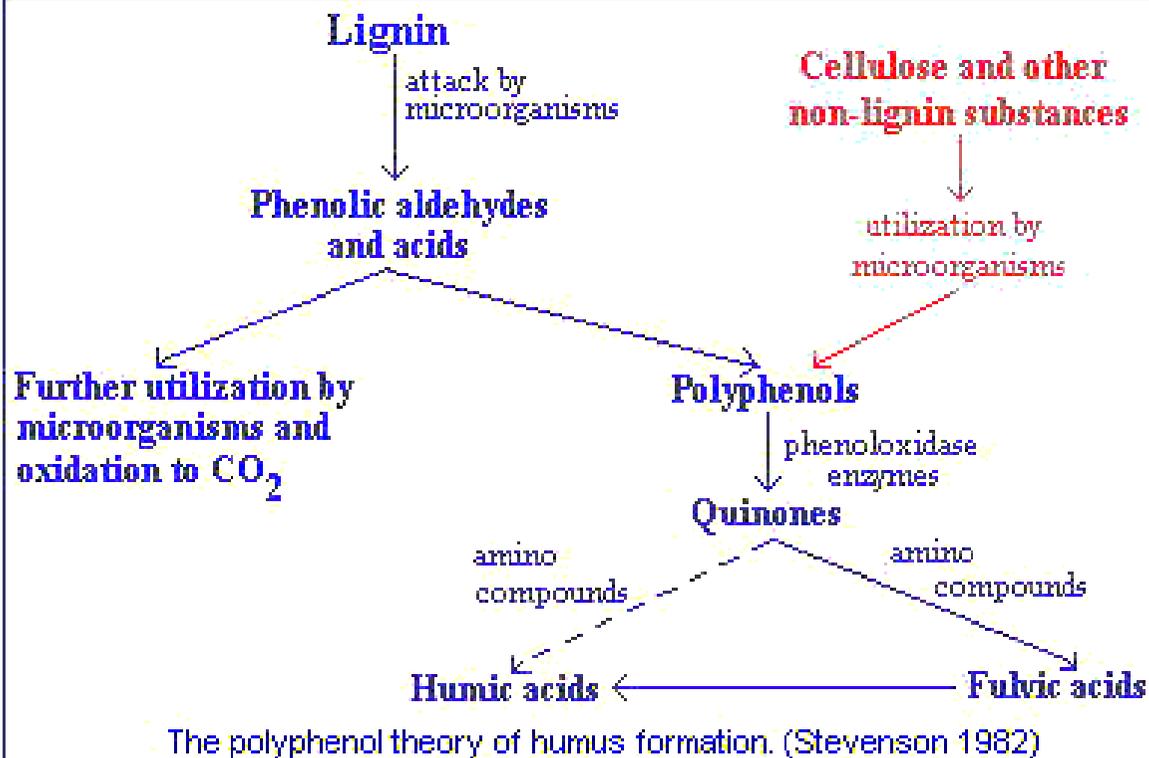


# ОСНОВНЫЕ ГИПОТЕЗЫ ГУМИФИКАЦИИ (*Stevenson, 1994*)

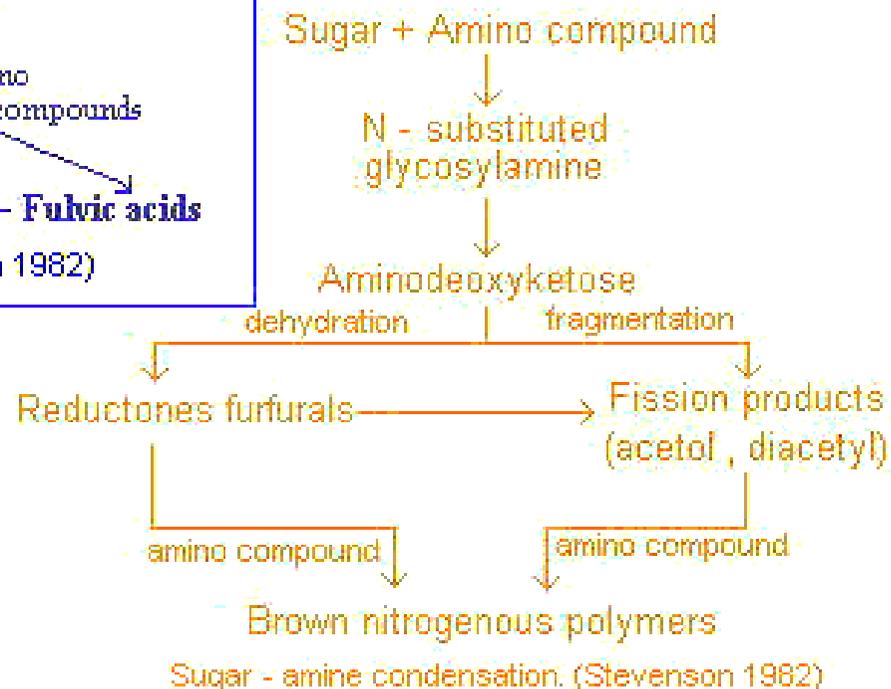


# АБИОТИЧЕСКАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

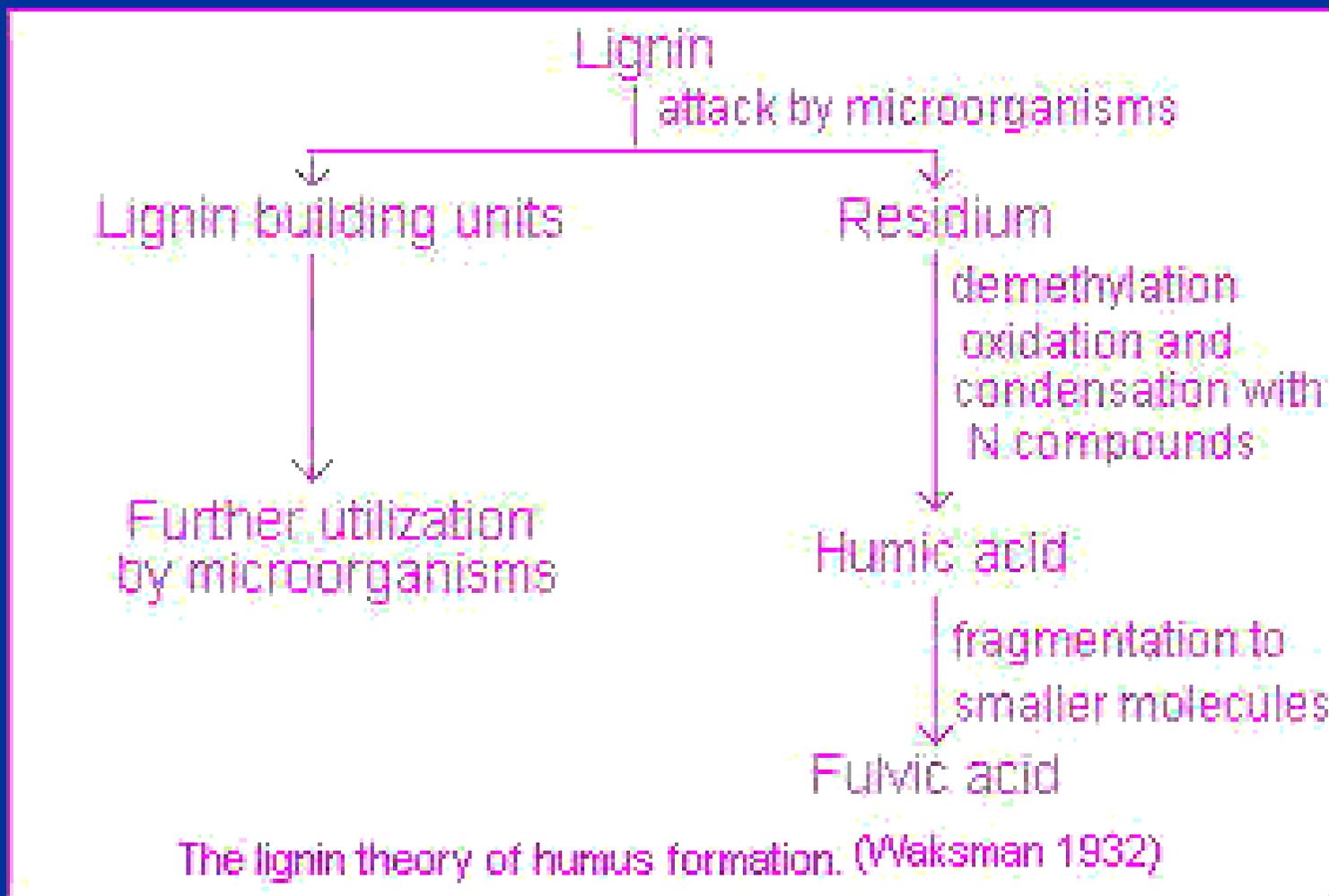
## Гипотеза полифенольной конденсации



## 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**:

$$I = n/t$$

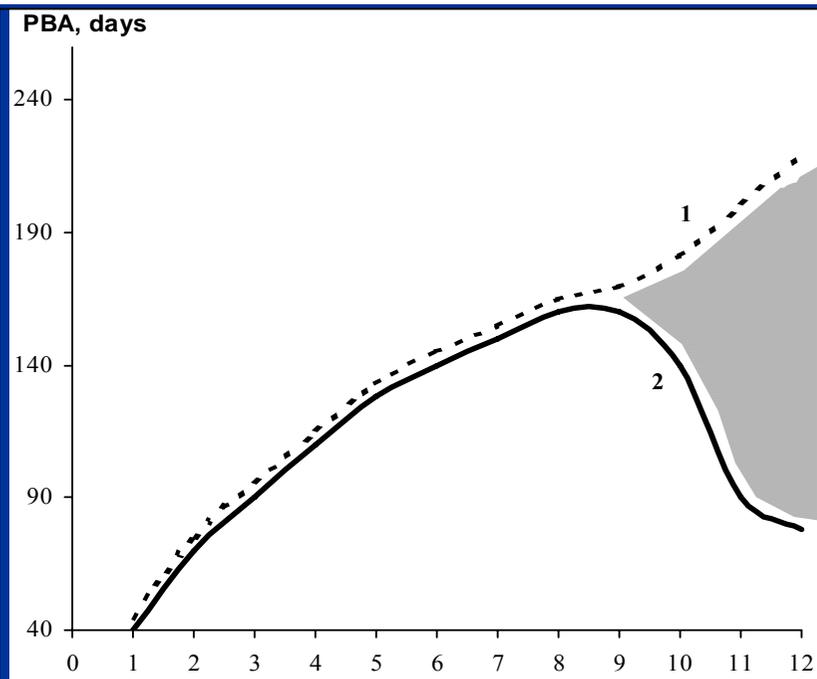
**t** – время воздействия почвы на растительные остатки.



# КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГУМИФИКАЦИИ

(Орлов, 1990)

## Оценка продолжительности периода биологической активности (РВА)

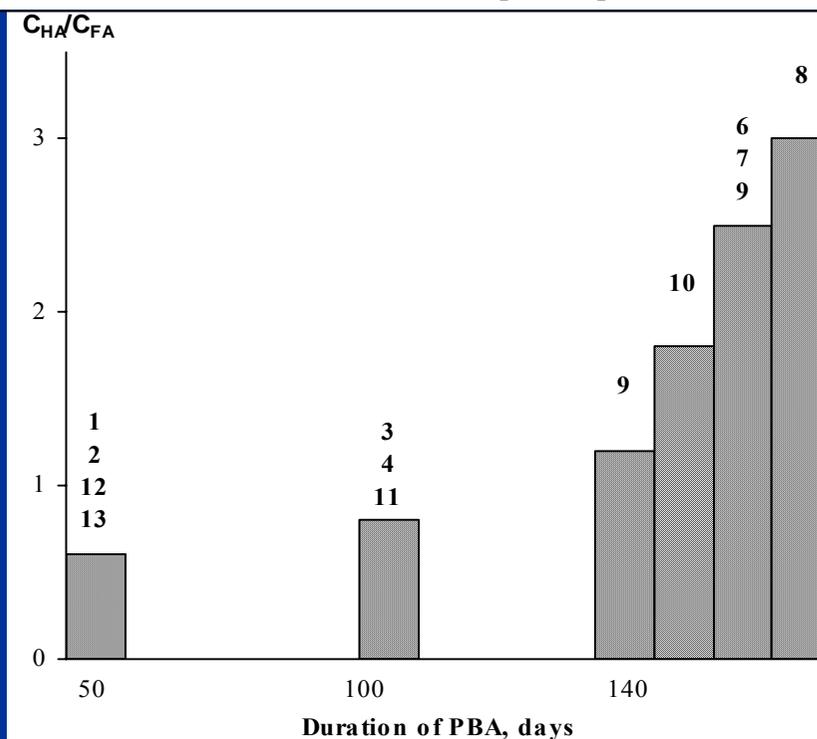


1 – number of days with temperature consistently above +10°C;  
2 – duration of PBA.

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

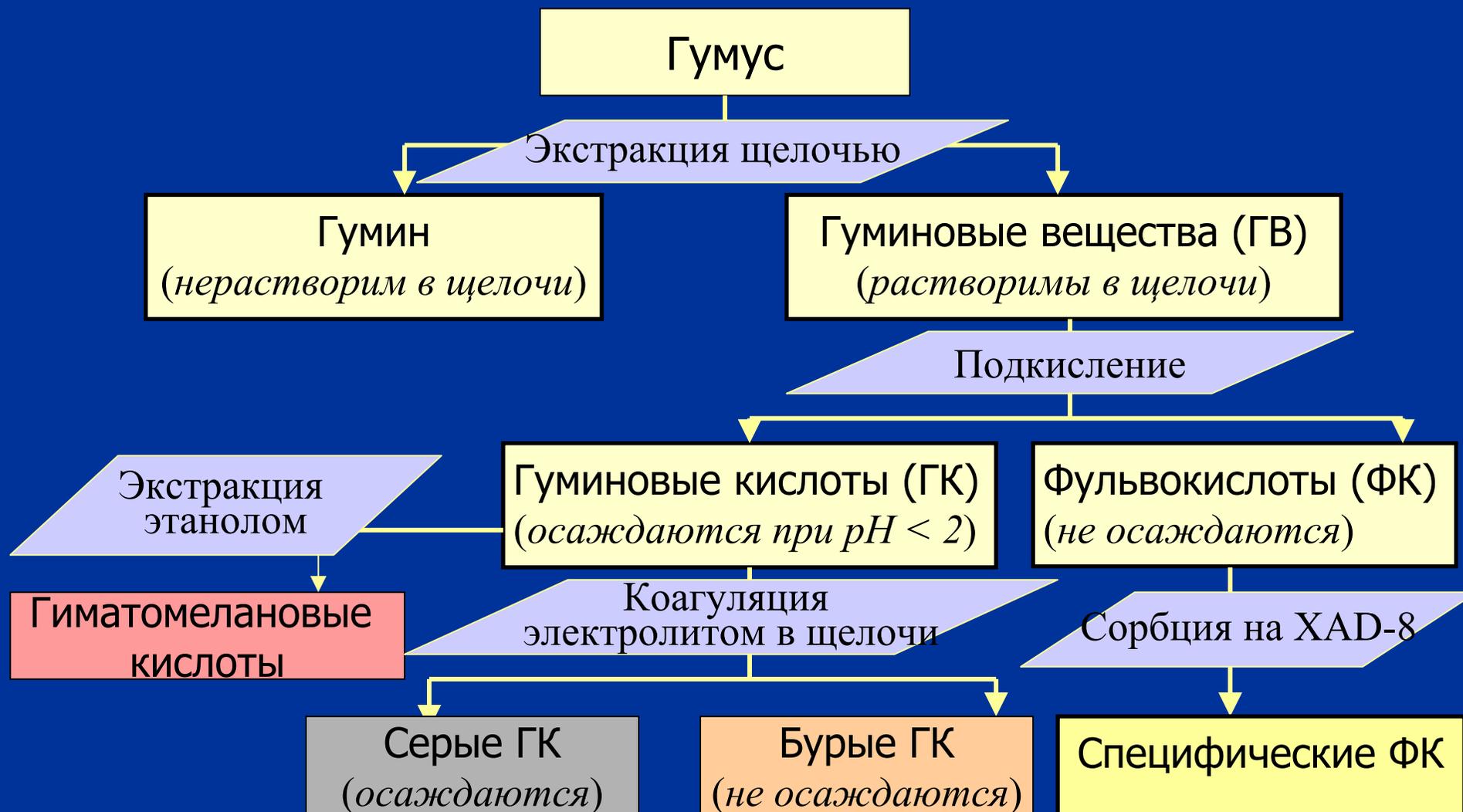
Soils: 1 – tundra; 2 – gley-podzolic; 3 – podzol; 4 – sod-podzolic;  
5 – grey forest; 6 – leached chernozem; 7 – typical chernozem;  
8 – common chernozem; 9 – southern chernozem; 10 – chestnut;  
11 – brown steppe; 12 – grey-brown; 13 – greyzem.

## Зависимость глубины гумификации от периода биологической активности (РВА)

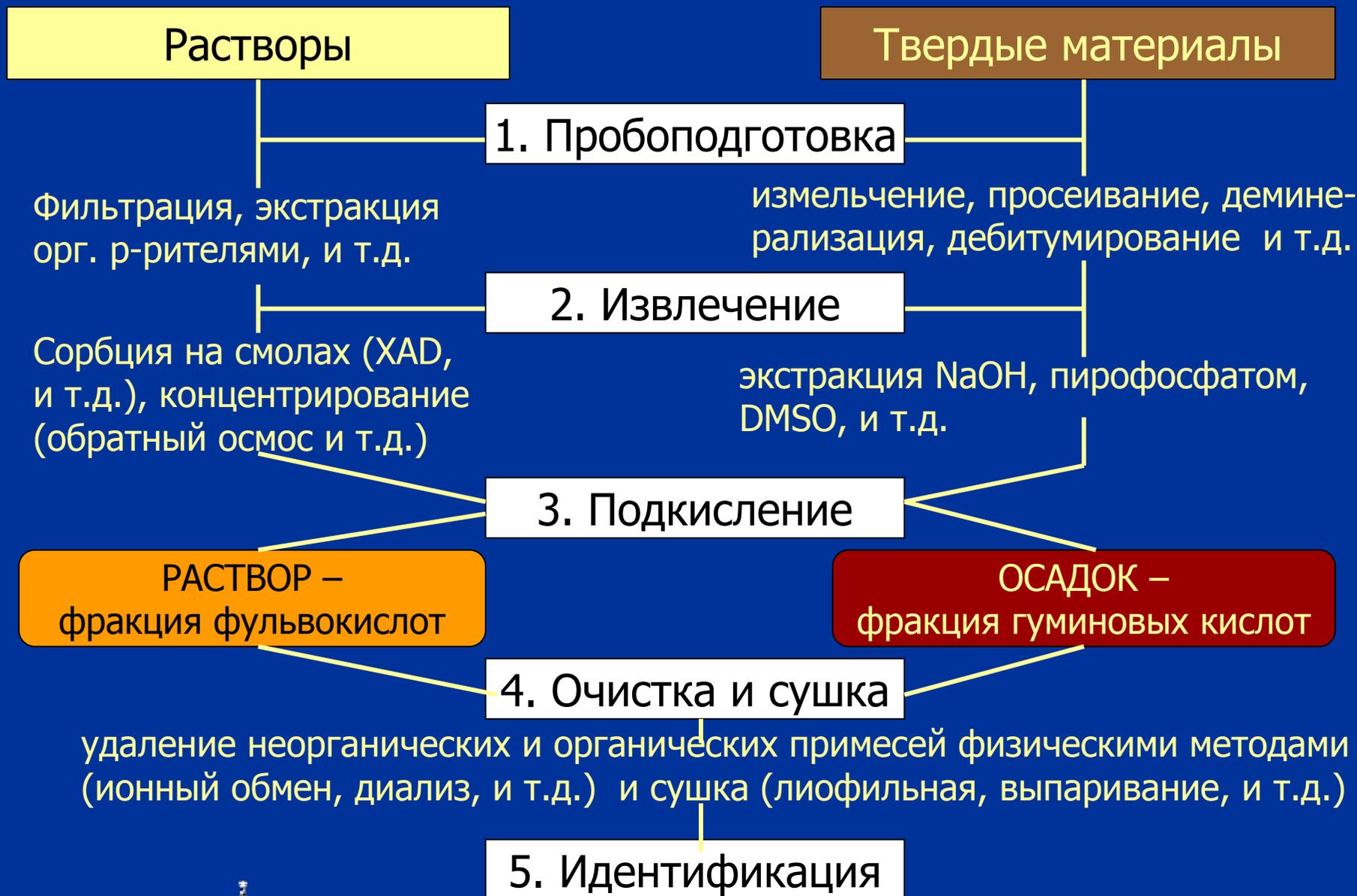


**Soils:** 1 – tundra; 2 – gley-podzolic; 3 – podzol; 4 – sod-podzolic;  
5 – grey forest; 6 – leached chernozem; 7 – typical chernozem;  
8 – common chernozem; 9 – southern chernozem; 10 – chestnut;  
11 – brown steppe; 12 – grey-brown; 13 – greyzem.

# 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  $\downarrow$  => разделяют

Раствор ФК

Осадок ГК

4. Очистка и сушка  
XAD-8  $\Rightarrow$   $0.1M$  NaOH  
 $\Rightarrow$  H<sup>+</sup> катионит  
 $\Rightarrow$  ЛФ сушка

4. Очистка и сушка  
Осадок ГК + дист. вода  $\Rightarrow$  цф. до отс. Cl<sup>-</sup>  
 $\Rightarrow$  осадок ГК +  $0.1M$  NaOH  $\Rightarrow$  H<sup>+</sup> катионит  
 $\Rightarrow$  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<sup>+</sup> 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 (N<sub>2</sub>) + KCl(тв) до 0.3M [K<sup>+</sup>] => 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<sup>+</sup> 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