

УДК 661.72(045)

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА НА СТЕПЕНЬ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ НЕТРАДИЦИОННОГО ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

© *Р.Ю. Митрофанов<sup>1\*</sup>, М.Н. Денисова<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И.И.Ползунова, ул. Трофимова, 27, Бийск 659305 (Россия), e-mail: roma@bti.secna.ru*

<sup>2</sup>*Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 (Россия)*

Исследовано влияние режимов делигнификации мискантуса китайского и плодовых оболочек овса в этиленгликоле на качество технической целлюлозы. Установлено, что отсутствие катализатора в варочном растворе не приводит к делигнификации. Введение катализатора – хлористого водорода – ускоряет делигнификацию, одновременно протекает гидролиз пентозанов. Регенерацию этиленгликоля проводят методом вакуумной перегонки из варочного раствора.

*Ключевые слова:* делигнификация при атмосферном давлении, этиленгликоль, мискантус, плодовые оболочки овса, техническая целлюлоза, лигнин.

### **Введение**

Одним из перспективных направлений разработок при производстве целлюлозы, сформировавшихся к настоящему времени, является использование методов, позволяющих замкнуть производственный цикл химикатов и воды и одновременно проводить комплексную переработку сырья с целью выработки не только целлюлозы, но и ряда дополнительных товарных продуктов.

Наиболее привлекательным, на наш взгляд, выглядит способ варки в этиленгликоле, так как его высокая температура кипения позволяет проводить процесс без использования автоклава, работающего под давлением, а регенерация варочного раствора сводится к отгонке гликоля из варочного раствора под вакуумом [1]. Дополнительным преимуществом является то, что данный способ позволяет получать не только целлюлозу и лигнин, но и раствор моносахаридов и олигосахаридов.

Работы по варке целлюлозы в этиленгликоле [2, 3] известны достаточно давно, однако их авторы использовали в качестве сырья лишь хвойную и лиственную древесину. Данные по варке нетрадиционного целлюлозосодержащего сырья (ЦСС), имеющего промышленное значение, носят единичный характер и основаны на использовании в качестве катализатора преимущественно щелочи [4–6]. Между тем такой способ может быть применен к варке сельскохозяйственных отходов и энергетических культур, таких как мискантус, а использование кислых катализаторов позволит значительно сократить ее продолжительность.

В связи с этим целью настоящей работы стало изучение варки нетрадиционного ЦСС в этиленгликоле с целью получения целлюлозы для химической переработки.

---

*Митрофанов Роман Юрьевич* – доцент кафедры биотехнологии, кандидат химических наук, тел.: (3854) 43-53-05, e-mail: roma@bti.secna.ru

*Денисова Марина Николаевна* – младший научный сотрудник лаборатории биоконверсии, аспирант, тел.: (3854) 305985, e-mail: anigram-1988@mail.ru

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

### Экспериментальная часть

В качестве ЦСС в работе использовали мискантус (Веерник китайский *Miscanthus sinensis* – Anders), урожая 2009 г., выращенный на плантациях Института цитологии и генетики СО РАН в Новосибирской области, и плодовые оболочки овса (ПОО), урожая 2011 г., из различных хозяйств Бийского района, предоставленные ЗАО «Бийский элеватор».

Перед началом работы мискантус измельчали в сечку с размером частиц 5–10 мм. ПОО предварительно промывали дистиллированной водой с температурой 60 °С для удаления крахмала и высушивали до воздушно-сухого состояния. Затем отсеивали осколки зерна на грохоте лабораторном марки КП-109/2 через сито с диаметром отверстий 1 мм.

Химический состав сырья и технической целлюлозы (ТЦ) определяли по стандартным методикам [7] (в пересчете на абсолютно сухое сырье). Основные характеристики сырья приведены в таблице 1.

В качестве варочного раствора использовался этиленгликоль квалификации «Ч». Продолжительность варки для обоих видов сырья составила 1 ч и не менялась на протяжении всех экспериментов.

**Делигнификация.** В круглодонную колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 21 г ЦСС, 300 мл этиленгликоля и катализатор (хлористый водород). Массу нагревают до 150–160 °С и выдерживают при периодическом перемешивании в течение 1 ч.

По окончании варки массу охлаждают до 50–60 °С. Варочный раствор отфильтровывают под вакуумом, массу однократно промывают на фильтре 100 мл нагретого до 50–60 °С этиленгликоля и отжимают. Твердую фазу репульпируют в 200 мл дистиллированной воды, тщательно перемешивают и оставляют на 12 ч. Затем отфильтровывают под вакуумом и промывают дистиллированной водой на фильтре 3 × 100 мл.

Полученную ТЦ высушивают при комнатной температуре до постоянной массы. Выход и качественные показатели получаемых ТЦ сведены в таблицы 2–4.

**Выделение лигнина.** Варочный и промывной растворы объединяют, этиленгликоль отгоняют в вакууме (около 20 мм рт. ст.). Кубовый остаток разбавляют 300 мл дистиллированной воды и оставляют стоять 24 ч для коагуляции лигнина.

Выпавший лигнин отфильтровывают на центрифуге при 2500 об/мин в течение 20 мин, промывают дистиллированной водой и высушивают при комнатной температуре до постоянной массы. Выход лигнина и возврат этиленгликоля приведены в таблице 5.

### Обсуждение результатов

Морфологическое строение травянистого сырья сильно отличается от строения древесины менее плотной упаковкой фибрилл целлюлозы и содержанием значительной доли клеток неволокнистого характера. Это позволяет предположить, что допустимы более мягкие условия варки такого сырья в сравнении с варкой древесины. На этом основании проведена серия варок в этиленгликоле при модуле 1 : 15. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Полученные результаты показывают невозможность делигнификации сырья в вышеописанных условиях. Низкая эффективность процесса связана с тем, что растительный материал представляет собой лигно-углеводный комплекс, для гидролиза которого недостаточно содержащейся в сырье воды.

Таблица 1. Основные характеристики исходного сырья

Показатель, %	Сырье	
	Мискантус	ПОО
Влажность	5,4	7,0
Зола	3,4	4,4
Лигнин	19,3	18,6
Пентозаны	24,8	37,7
Целлюлоза	44,2	28,8

Таблица 2. Выход и состав растительного сырья после варки в этиленгликоле при модуле 1 : 15, %

Исходное сырье	Выход	Зола	Лигнина	Целлюлоза	Пентозаны
Мискантус	98,0	1,9	17,8	45,3	23,3
Плодовые оболочки овса	92,4	4,3	16,5	30,1	36,2

Для ускорения процесса варки и увеличения степени гидролиза был введен катализатор. В качестве катализатора применяли хлористый водород, который задавали в варочный раствор в виде соляной кислоты с концентрацией 36%. Концентрацию хлористого водорода изменяли от 1 до 5% (в пересчете на а.с.с.). В результате проведения серии экспериментов получены ТЦ, выходы и основные характеристики которых приведены в таблице 3.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что концентрация катализатора оказывает существенное влияние на степень делигнификации. Добавка только 1% HCl от массы сырья приводит к разрушению лигноуглеводного комплекса, на что указывает снижение массовой доли остаточного лигнина и пентозанов в ТЦ. С увеличением количества вводимого катализатора закономерно происходит снижение выхода ТЦ. Зольность получаемого продукта существенно возрастает, что связано не только с концентрированием минеральных солей за счет снижения доли углеводной части, но и с низкой растворимостью неорганических солей в этиленгликоле. Содержание остаточного лигнина в ТЦ при варке с добавлением HCl от 3 до 5% падает ниже 10% для обоих видов сырья. М.д.  $\alpha$ -целлюлозы возрастает на 10–20%. Содержание пентозанов в получаемой ТЦ снижается значительно при увеличении количества вносимого катализатора, что является критичным для целлюлоз, подвергающихся химической переработке.

Для снижения количества этиленгликоля и увеличения разовой загрузки варочного аппарата была проведена серия экспериментов с модулем 1 : 10. В результате получены ТЦ, выходы и основные характеристики которых представлены в таблице 4.

Полученная целлюлоза имеет удовлетворительные качественные характеристики и после облагораживания вполне будет пригодна для химической переработки.

Из отработанного варочного раствора выделяли лигнин описанным выше способом. После отделения лигнина водная фаза, содержащая значительные количества сахаров и олигосахаридов [2], не анализировалась и не использовалась.

Полученные данные по отделению варочного раствора от волокна свидетельствуют о том, что фильтрование под вакуумом крайне неэффективно, и в результате удастся вернуть в лучшем случае лишь 91% взятого на варку этиленгликоля. На наш взгляд, применение для отжима пресса или центрифуги будет способствовать снижению потерь этиленгликоля. Суммарно возврат чистого этиленгликоля не превышал 85%.

Таблица 3. Выход и основные характеристики ТЦ (модуль 1 : 15), %

Сырье	Концентрация HCl	Выход	Зола	Лигнин	$\alpha$ -целлюлоза	Пентозаны
Мискантус	1	72,5	2,9	14,6	62,5	20,8
	2	50,6	4,2	9,5	79,6	10,9
	3	46,3	4,4	8,8	78,6	8,7
	4	45,2	4,3	7,5	82,1	4,3
	5	41,8	4,9	8,7	86,3	0,5
ПОО	1	37,5	9,79	12,33	74,9	2,5
	2	36,1	9,81	10,79	87,1	2,3
	3	35,3	10,37	9,88	86,0	2,0
	4	35,2	10,45	9,53	85,5	1,7
	5	34,3	10,75	9,18	84,6	1,3

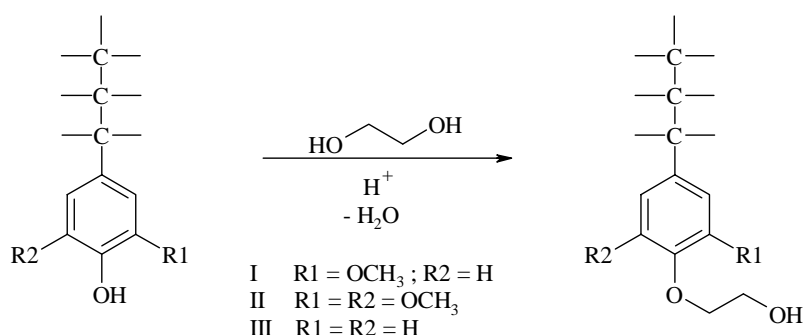
Таблица 4. Выход и основные характеристики ТЦ (модуль 1 : 10), %

Сырье	Концентрация HCl	Выход	Зола	Лигнин	$\alpha$ -целлюлоза	Пентозаны
Мискантус	1	50,1	5,6	9,8	79,2	12,3
	2	48,9	5,3	9,1	80,8	10,1
	3	44,2	5,2	8,5	81,2	4,5
	4	42,2	4,2	6,2	85,3	2,5
	5	41,8	4,8	7,2	85,9	1,9
ПОО	1	37,7	9,60	13,03	75,2	3,1
	2	36,7	9,77	12,35	87,3	2,8
	3	36,7	10,22	11,87	86,9	2,5
	4	35,6	10,62	11,32	86,5	2,0
	5	34,9	10,79	11,09	85,9	1,6

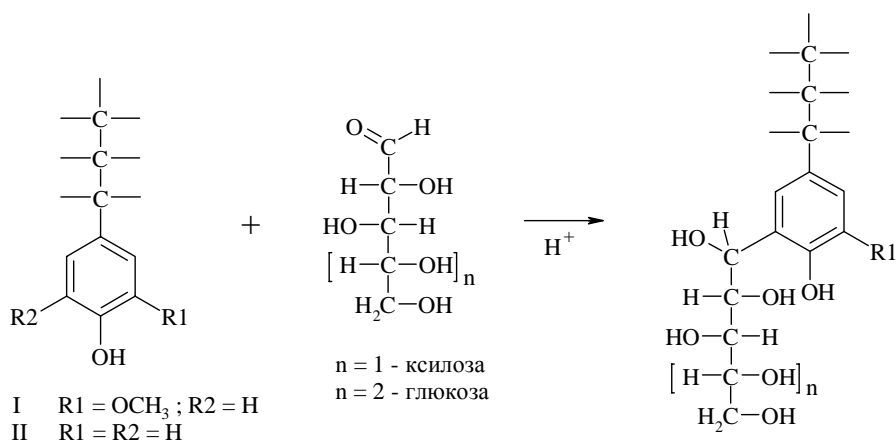
Таблица 5. Выход отработанного варочного раствора, лигнина и возврат этиленгликоля, %

Сырье	Показатель	Концентрация HCl					
		0	1	2	3	4	5
Мискантус	Возврат отработанного варочного раствора	80	85	84	91	88	86
	Возврат регенерированного этиленгликоля	75	80	77,5	85	81	78
	Масса выделенного лигнина	5,1	56,3	101,2	104,4	109,1	112,1
ПОО	Возврат отработанного варочного раствора	93	96	96	98	98	98
	Возврат регенерированного этиленгликоля	80	82	82	82	83	83
	Масса выделенного лигнина	7,3	90,9	105,1	106,7	108,8	115,3

Выход лигнина выше 100% в случае использования хлористого водорода в количествах от 2 до 5%, предположительно, получается из-за увеличения молекулярной массы нативного лигнина, за счет алкилирования фенольных гидроксидов этиленгликолем с образованием простых эфиров:



или конденсацией фенолов с альдозами:



### Выводы

1. Установлена невозможность экстракции лигнина из мискантуса и ПОО без добавления катализатора, разрушающего лигноуглеводную матрицу.

2. При концентрации катализатора 2 и 4% в пересчете на а.с.с., выход технической целлюлозы составляет 42 и 37% для мискантуса и ПОО соответственно, что близко к содержанию целлюлозы в используемом сырье. Содержание остаточного лигнина и пентозанов ниже 10%, что соответствует небеленым целлюлозам промышленной выработки.

3. При варке в этиленгликоле с добавлением HCl в качестве катализатора возможно получение из ЦСС трех продуктов: целлюлозы, лигнина и раствора сахаров для биохимической переработки.

### Список литературы

1. Непенин Н.Н. Технология целлюлозы: в 3-х т. 2-е изд., перераб. М., 1976.

2. Мялицына Л.О., Непенин Ю.Н., Жалина В.А. Варка березовой древесины с этиленгликолем // Бумажная промышленность. 1983. №1. С. 9–10.
3. Непенин Ю.Н., Жалина В.А., Мялицына Л.О. Варка сосновой древесины с этиленгликолем // Бумажная промышленность. 1982. №1. С. 10–11.
4. Mohammadi-Rovshandeh J., Talebizadeh A., Rezayati-Charani P. Pulping of Rice Straw by High Boiling Solvents in Atmospheric Pressure // *Iranian Polymer Journal*. 2005. Vol. 14, Iss. 3. Pp. 223–227.
5. Rodríguez A., Serrano L., Moral A., Jiménez L. Pulping of rice straw with high-boiling point organosolv solvents // *Biochemical Engineering Journal* 2008. Vol. 42, Iss. 3. Pp.243–247.
6. Alriols M. G., Tejado A., Blanco M., Mondragon I., Labidi J. Agricultural palm oil tree residues as raw material for cellulose, lignin and hemicelluloses production by ethylene glycol pulping process // *Chemical Engineering Journal* 2009. Vol. 148, Iss. 1. Pp. 106–114.
7. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 320 с.

Поступило в редакцию 7 февраля 2013 г.

*Mitrofanov R.Yu.<sup>1\*</sup>, Denisova M.N.<sup>2</sup>* STUDY OF THE INFLUENCE OF THE HYDROGEN CHLORIDE AMOUNT ON DELIGNIFICATION OF NONCONVENTIONAL CELLULOSE CONTAINING MATERIAL IN ETHYLENE GLYCOL UNDER ATMOSPHERIC PRESSURE

<sup>1</sup>*Biysk Institute of Technology (branch) of I.I. Polzunov Altay State Technical University, st. Trofimova, 27, Biysk, 659305 (Russia), e-mail: roma@bti.secna.ru*

<sup>2</sup>*Institute for Problems of Chemical & Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, st. Sotsialisticheskaya, 1, Biysk, 659322 (Russia)*

The influence of the delignification modes of *Miscanthus sinensis* and cereal husks in ethylene glycol on the pulp quality has been investigated. It was found that the absence of a catalyst in the cooking liquor does not lead to delignification. The introduction of a catalyst - hydrogen chloride accelerates delignification while pentosan hydrolysis proceeds. Ethylene glycol regeneration is carried out by vacuum distillation of the cooking liquor.

*Keywords:* delignification at atmospheric pressure, ethylene glycol, *Miscanthus*, cereal husks, pulp, lignin.

### References

1. Nepenin N.N. *Tekhnologiya tselliulozy: v 3-kh t.* [Technology cellulose. In 3 volumes]. Moscow, 1976. (in Russ.).
2. Mialitsyna L.O., Nepenin Iu.N., Zhalina V.A. *Bumazhnaia promyshlennost'*, 1983, no. 1, pp. 9–10. (in Russ.).
3. Nepenin Iu.N., Zhalina V.A., Mialitsyna L.O. *Bumazhnaia promyshlennost'*, 1982, no. 1, pp. 10–11. (in Russ.).
4. Mohammadi-Rovshandeh J., Talebizadeh A., Rezayati-Charani P. *Iranian Polymer Journal*, 2005, vol. 14, no. 3, pp. 223–227.
5. Rodríguez A., Serrano L., Moral A., Jiménez L. *Biochemical Engineering Journal*, 2008, vol. 42, no. 3, pp.243–247.
6. Alriols M. G., Tejado A., Blanco M., Mondragon I., Labidi J. *Chemical Engineering Journal*, 2009, vol. 148, no. 1, pp. 106–114.
7. Obolenskaia A.V., El'nitskaia Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tselliulozy*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).

Received February 7, 2013

---

\* Corresponding author.

