

## ЩЕЛОЧНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ НЕДРЕВЕСНОГО ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В УСЛОВИЯХ ОПЫТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

О.В. Байбакова, Е.А. Скиба, В.В. Будаева, В.Н. Золотухин

*Щелочная делигнификация недревесного целлюлозосодержащего сырья является первой стадией авторского комбинированного способа выделения целлюлозы и первой стадией превращения сырья в биоэтанол и другие продукты микробиологического синтеза по биотехнологическому маршруту. В условиях опытного производства в стандартном емкостном оборудовании объёмом 250 л при атмосферном давлении исследован процесс щелочной делигнификации. Использовано два вида недревесного целлюлозосодержащего сырья - плодовые оболочки овса и мискантус. Определены химические составы полученных продуктов, показано их соответствие лабораторным образцам. Высокие выходы продуктов щелочной делигнификации плодовых оболочек овса и мискантуса свидетельствуют о хорошей масштабируемости процесса в производственных условиях (коэффициент масштабирования по объёму 1 : 200).*

*Ключевые слова: щелочная делигнификация, плодовые оболочки овса, мискантус, продукт щелочной делигнификации, опытное производство, емкостное оборудование, масштабирование.*

### ВВЕДЕНИЕ

Щелочная делигнификация недревесного целлюлозосодержащего сырья исследуется в ИПХЭТ СО РАН с 2005 г. Данная химическая трансформация является первой стадией в выделении целлюлозы авторским комбинированным способом, а также является первой стадией в превращении сырья в целевые продукты по биотехнологическому маршруту. Щелочная делигнификация исследуется на двух видах недревесного целлюлозосодержащего сырья: плодовых оболочках овса (ПОО), массовом отходе сельского хозяйства и мискантуса, так называемой энергетической культуре (семейство мятликовых), характеризующейся высокой скоростью роста, а потому используемой во всем мире для получения альтернативных видов топлива.

Авторский комбинированный способ выделения целлюлозы заключается в химической трансформации сырья в две стадии: на первой стадии сырьё обрабатывается гидроксидом натрия с получением продукта щелочной делигнификации (ПЩД), на второй стадии ПЩД обрабатывается раствором азотной кислоты с получением технической целлюлозы (ТЦ) [1]. У полученной таким образом ТЦ совместно с Северным (Арктическим) федеральным университетом были исследованы структурно-размерные и бумагообразующие свойства и показано, что ТЦ мискантуса без добавок может быть использована для изготовления особых сортов бумаги [2].

Нативное целлюлозосодержащее сырьё не может быть переработано по биотехнологическому маршруту, поскольку полимеры, из которых состоит композитная матрица растения (целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин), физически и химически связаны между собой. Чтобы отдельные полимеры стали доступны действию биокатализаторов, композитная матрица должна быть разрушена. Для этого применяются разнообразные физические, химические и механические технологии предварительной обработки сырья.

Щелочная делигнификация ПОО и мискантуса позволяет получить субстрат, характеризующийся высокой реакционной способностью к ферментативному гидролизу [3], в результате чего целлюлоза превращается в глюкозу, а гемицеллюлозы – в смесь гексоз и пентоз. Раствор сахаров может быть использован в качестве питательной среды для культивирования различных продуцентов и получения продуктов микробиологического синтеза. В ИПХЭТ СО РАН разрабатываются технологии получения на средах ферментативных гидролизатов биоэтанола [4], бактериальной целлюлозы [5], лактата кальция и кормового белка. Поскольку данные работы имеют практическую значимость, важным этапом является масштабирование процесса щелочной делигнификации.

Процесс щелочной делигнификации широко применяется в мировой практике, его исследованию посвящен широкий перечень

работ. Предварительная обработка щелочью имеет некоторые эксплуатационные преимущества по сравнению с обработкой кислотой, а именно более низкие температуру реакции и давление, использование простого емкостного оборудования, а также возможность повторного использования остаточного раствора щелочи [6]. В работе [7] сообщается, что количество фурфурола и гидроксиметилфурфурола в гидролизатах из субстратов, полученных с помощью щелочной предварительной обработки значительно ниже, чем при предварительной обработке разбавленными кислотами.

Однако ограничением в использовании щелочной делигнификации является превращение некоторых щелочей в соли в процессе предобработки, удалить которые проблематично [6, 8]. К недостаткам относятся также сложность регенерации растворов гидроксида натрия и его большая стоимость по сравнению с гидроксидом кальция [7]. Например, в технологии биоэтанола затраты на предварительную обработку сырья составляют более одной трети от общей суммы затрат на производство [9].

Новизной данной работы является исследование процесса щелочной делигнификации плодовых оболочек овса и мискантуса в условиях опытного производства.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Продукты щелочной делигнификации из ПОО и мискантуса были получены на опытном производстве при атмосферном давлении в емкостном оборудовании объемом 250 л. Щелочная делигнификация проводилась в три этапа, загрузка аппарата составила 80 %. ПОО подвергались щелочной делигнификации без предварительного измельчения.

На первом этапе осуществлялся предгидролиз сырья: плодовые оболочки овса в количестве 10 кг загружались в аппарат, подавался 1 % раствор азотной кислоты при гидромодуле 1:20, продолжительность процесса – 2 ч, температура 90 °С. После окончания процесса реакционная масса охлаждалась до 60 °С и фильтровалась на вакуумном фильтре. Полученный целлюлозосодержащий продукт промывался на фильтре водой до нейтральной реакции промывных вод.

На втором этапе проводилась активная щелочная делигнификация: в емкостном аппарате подготавливался 4 % раствор гидроксида натрия, в него загружался целлюлозосодержащий продукт, содержимое аппарата

нагревалось до 90 °С. Реакционная масса выдерживалась при указанной температуре в течение 5 ч при постоянном перемешивании. По окончании процесса отключался обогрев аппарата, реакционная масса охлаждалась до 75 °С и фильтровалась на вакуумном фильтре, заправленном полипропиленовой тканью КС-34-М1. Фильтрат-щелок направлялся для выделения лигнина. Далее проводилась промывка: в 150 л 1 %-ного раствора гидроксида натрия, нагретого до 50 °С, загружался продукт, полученный на предыдущем этапе, и перемешивался в течение 1 ч при температуре 50 °С. Полученный ПЩД фильтровался на вакуумном фильтре и промывался водой. Операция промывки повторялась до получения фильтрата со значением рН 6–7. Содержимое вакуумного фильтра перемешивалось фторопластовым шпателем и оставлялось на 10–15 минут, после чего на фильтр подавался вакуум и отфильтровывался ПЩД.

На третьем этапе проводилась промывка ПЩД 2 % раствором азотной кислоты (декационирование) при перемешивании в течение 1 ч. Затем реакционная масса фильтровалась на вакуум фильтре, промывалась водой до нейтральной реакции и отжималась.

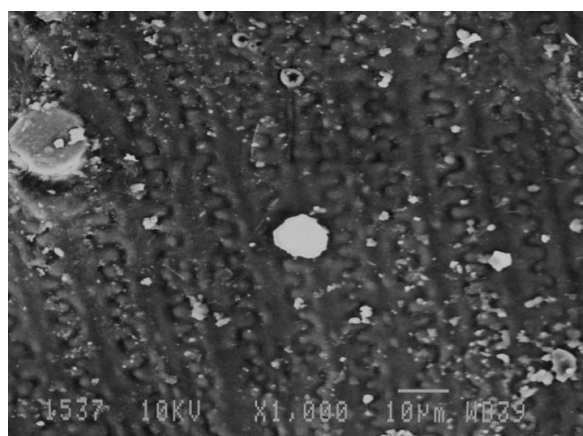
Активная кислотность фильтрата измерялась потенциометрически. Определение основных характеристик сырья (массовой доли (м.д.) целлюлозы по Кюршнеру, м.д. пентозанов, м.д. кислотонерастворимого лигнина, золы) проводилось по стандартным методикам [10].

ПОО – откалиброванное природой по размеру сырья, однородное, не требующее измельчения. Мискантус представляет собой злак высотой около 3 м, это морфологически неоднородное сырьё, состоящее из стеблей, листьев и семян, соотношение которых может меняться в зависимости от года сбора урожая и сорта мискантуса [11]. Химический состав различных частей растения является отдельным предметом изучения в ИПХЭТ СО РАН, исследования проводятся на биомассе, собираемой на собственной плантации [12]. Перед щелочной делигнификацией мискантус измельчался с помощью соломорезки до частиц не более 3–5 см в длину. Так как мискантус имеет совершенно отличную от ПОО морфологию, то отличались и режимы обработки: продолжительность предгидролиза 0,3 %-ным раствором азотной кислоты составила 6 ч, продолжительность активной щелочной делигнификации – 13 ч, количество промывок целлюлозы после ЩД – не менее четырех, включая горячую промывку ПЩД.

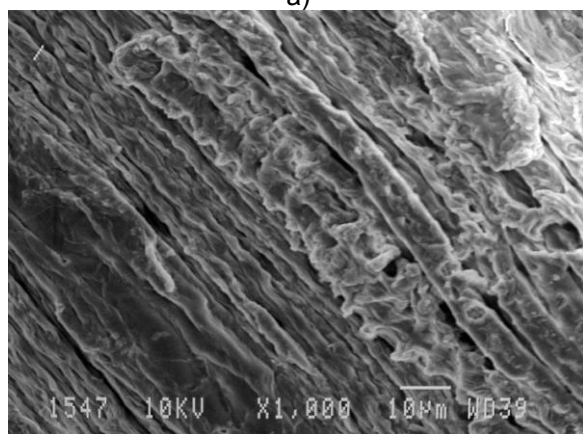
# ЩЕЛОЧНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ НЕДРЕВЕСНОГО ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В УСЛОВИЯХ ОПЫТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс щелочной делигнификации заключается в разрушении структуры лигнина и его удалении из композитной матрицы сырья, происходит гидролиз гемицеллюлоз. Механизм реакции включает омыление межмолекулярных эфирных связей, которыми прошиты гемицеллюлозы и лигнин. В результате омыления происходит расщепление этих связей и воздействие щелочи на микрофибриллы целлюлозы. Степень полимеризации целлюлозы снижается, одновременно происходит набухание целлюлозы, что приводит к увеличению её внутренней поверхности и делает целлюлозу более доступной для действия целлюлолитических ферментов [7].



а)



б)

Рисунок 1 – Микрофотографии ПОО до (а) и после (б) щелочной делигнификации, РЭМ, x1000

Полученный ПЩД ПОО представляет собой рыхлую массу светло-серого цвета с желтоватым оттенком, без запаха, при растирании в руках становятся видны остевые остатки ПОО. На рисунке 1 представлены микрофотографии ПОО до и после щелочной делигнификации.

До предварительной химической обработки поверхность ПОО ровная, волокна расположены рядами, с внешней стороны волокна застёгнуты в замок (а). Такая структура достаточно распространена в природе, а в XX в. в промышленности был внедрён замкомольня, в настоящее время широко используемый в отделке одежды. После обработки поверхность становится более развитой, неоднородной, набухшей, внутренние слои распадаются на ленточные волокна (б).

ПЩД мискантуса представляет собой волокнистую массу серого цвета с включениями более светлых глобул, которые при увеличении оказались длинными тонкими волокнами, скрученными в клубочки (рисунок 2). Таким образом, наличие длинных тонких волокон в целлюлозе мискантуса, способных к «сволакиванию» в процессе щелочной делигнификации, отличает мискантус от ПОО.

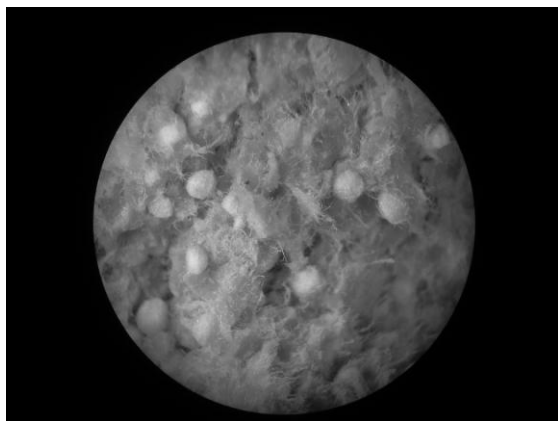
Химические показатели сырья (ПОО, мискантус) и субстратов (ПЩД ПОО, ПЩД мискантуса) представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Химические показатели сырья и ПЩД

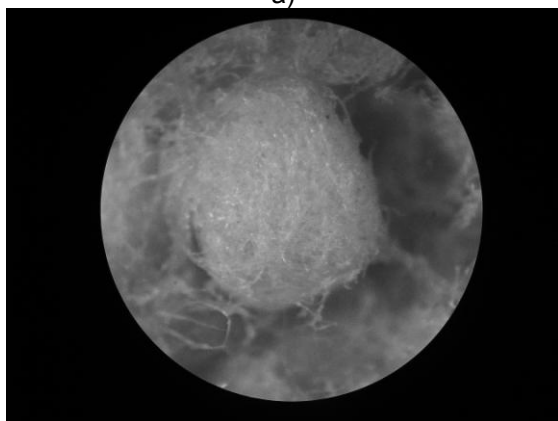
Характеристики	М.д., % в пересчете на а.с.с.	
	сырьё	ПЩД
ПОО		
Целлюлоза по Кюршнеру	44,7	86,7
Пентозаны	30,8	7,0
Лигнин	18,1	5,4
Зола	4,6	1,1
мискантус		
Целлюлоза по Кюршнеру	52,1	88,9
Пентозаны	21,3	6,2
Лигнин	18,6	3,3
Зола	4,8	2,3

Щелочная делигнификация эффективна для обоих видов сырья, она позволяет повысить содержание целлюлозы при одновременном удалении нецеллюлозных компонентов. Щелочная делигнификация ПОО приводит к повышению в 2 раза содержания целлюлозы и снижению в 4,4 раза – содержания пентозанов, в 3,3 раза – лигнина, в 4,1 раза – золы. Щелочная делигнификация мискантуса позволяет в 1,7 раза повысить содержание целлюлозы, в 3,4 раза – снизить содержание пентозанов, в 9,6 раз – лигнина, в 2,1 раза –

зола. Полученные данные подтверждают универсальность щелочной делигнификации – при корректировке технологических режимов способ можно успешно использовать для любых видов целлюлозосодержащего сырья [7].



а)



б)

Рисунок 2 – Фотографии ПЩД мискантуса в отраженном свете при увеличениях: x 8 (а); x 56 (б)

Сравнивая химический состав ПЩД ПОО и ПЩД мискантуса, можно отметить большую зольность ПЩД мискантуса и большее содержание пентозанов, что свидетельствует о прочности нативной матрицы мискантуса. Несмотря на большее содержание целлюлозы в мискантусае, выделить её сложнее. Такая же зависимость выявлена нами при других видах химической обработки этих двух видов сырья [13].

В исследованиях, проводимых в условиях опытного производства с 2011 по 2015 гг., нами был получен выход ПЩД из ПОО от 40,9 до 25,5 %, а из мискантуса – 37,7 %. Большой разброс выхода из ПОО обусловлен «податливостью» ПОО к химической трансформации, даже при незначительных повышениях температуры или продолжительности процесса активно идут реакции гидролиза

полимеров и снижается выход ПЩД, кроме того, для ПОО выход сильно зависит от фильтрующего материала, применяемого в условиях опытного производства.

Отметим, что химические составы и выходы продуктов щелочной делигнификации, полученных из ПОО и мискантуса в лабораторных условиях (объем реакционной среды составлял 1 л) и в условиях опытного производства (объем реакционной среды – 200 л), близки. Это свидетельствует о хорошей масштабируемости процесса, что крайне важно для промышленного применения данной технологии. Использование стандартного оборудования и дешевых сырья и реагентов определяют экономичность процесса; дополнительным плюсом является проведение процесса при атмосферном давлении, так как немаловажным производственным фактором является безопасность.

## ВЫВОДЫ

В условиях опытного производства в стандартном емкостном оборудовании объемом 250 л при атмосферном давлении проведена обработка гидроксидом натрия плодовых оболочек овса и мискантуса.

Исследованы химические составы полученных продуктов щелочной делигнификации, показано их соответствие лабораторным образцам.

Высокие выходы продуктов щелочной делигнификации недревесного целлюлозосодержащего сырья свидетельствуют об успешном масштабировании процесса по объёму с коэффициентом 1 : 200.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будаева, В. В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии / В. В. Будаева, Р. Ю. Митрофанов, В. Н. Золотухин, Г. В. Сакович // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 7. – С. 205–212.
2. Гисматулина, Ю. А. Структурно-размерные характеристики целлюлозы из мискантуса / Ю. А. Гисматулина, Ю. В. Севастьянова, В. В. Будаева, В. Н. Золотухин // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2 (выпуск 16). – С. 3523–3526.
3. Макарова, Е. И. Исследование ферментативного гидролиза волокнистого продукта плодовых оболочек овса при различных концентрациях субстрата / Е. И. Макарова, В. В. Будаева // Ползуновский вестник. – 2015. – № 3. – С. 113–116.
4. Байбакова, О. В. Химико-энзиматическая конверсия в биоэтанол отходов злаковых культур / О. В. Байбакова // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2016. – Т. 6, № 2 (17). – С. 51–56.

## ЩЕЛОЧНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ НЕДРЕВЕСНОГО ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В УСЛОВИЯХ ОПЫТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

5. Гладышева, Е. К. Обоснование выбора питательной среды для синтеза бактериальной целлюлозы / Е. К. Гладышева // Вестник алтайской науки. – 2014. – № 1 (19). – С. 307–310.
6. Zheng, Y. Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production / Y. Zheng, Z. Pan, R. Zhang // Int J Agric Biol Eng. – 2009. – № 2. – P. 51–68.
7. Hu, F. Pretreatment and Lignocellulosic Chemistry / F. Hu, A. Ragauskas // Bioenerg. Res. – 2012. – № 5. – P. 1043–1066. doi: 10.1007/s 12155-012-9208-0.
8. Mosier, N. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass / N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Y. Lee, M. Holtzapfel, M. Ladisch // Bioresour Technol. – 2005. – № 96. – P. 673–686.
9. Youzhi, Dai Combination of biological pretreatment with NaOH/Urea pretreatment at cold temperature to enhance enzymatic hydrolysis of rice straw / Youzhi Dai, Mengying Si, Yuehui Chen, Nianlei Zhang, Mo Zhou, Qi Liao, Deqiang Shi, Yine Liu // Bioresource Technology. – 2015. – Vol. 198. – P. 725–731.
10. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М. : Экология, 1991. – 320 с.
11. Гисматулина, Ю. А. Сравнительный химический состав пяти урожаев мискантуса сорта сорановский: растение в целом, лист, стебель / Ю. А. Гисматулина // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 4-0. – С. 23–26.
12. Гисматулина, Ю. А. Химический состав разных морфологических частей мискантуса урожая 2014 года / Ю. А. Гисматулина // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2-22. – С. 4897–4900.
13. Будаева, В. В. Пути полной и экологически чистой переработки возобновляемого растительного сырья / В. В. Будаева, Р. Ю. Митрофанов, В. Н. Золотухин, М. В. Обрезкова, Е. А. Скиба, С. Г. Ильясов, Г. В. Сакович, Л. А. Опарина, О. В. Высоцкая, Н. А. Колыванов, Н. К. Гусарова, Б. А. Трофимов // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4. – С. 158–167.
- Байбакова Ольга Владимировна**, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: olka\_baibakova@mail.ru, тел.: (3854) 30-59-85.
- Скиба Екатерина Анатольевна**, кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: eas08988@mail.ru, тел.: (3854) 30-59-85.
- Будаева Вера Владимировна**, кандидат химических наук, доцент, заведующая лабораторией биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: budaeva@ipcet.ru, тел.: (3854) 30-59-85.
- Золотухин Владимир Николаевич**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: admin@ipcet.ru, тел.: (3854) 30-59-85.