

УДК 66.095268:633.878.43  
DOI 10.17223/24135542/9/4

**А.С. Чикунов<sup>1</sup>, И.И. Афиногенова<sup>1,2</sup>, А.Б. Аюшеев<sup>1</sup>,  
М.А. Есипчук<sup>3</sup>, О.П. Таран<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Институт катализа СО РАН (г. Новосибирск, Россия)*

<sup>2</sup> *Новосибирский государственный технический университет (г. Новосибирск, Россия)*

<sup>3</sup> *Институт химии новых материалов НАН Беларуси (г. Минск, Беларусь)*

## **Влияние условий органосольVENTной варки биомассы березы на выходы и свойства этанол-лигнина**

*Проведено исследование процесса органосольVENTной делигнификации биомассы березы белой в водно-этанольной смеси при варьировании основных параметров процесса – температуры, загрузки образца, времени реакции. Изучено каталитическое действие раствора NaOH на процесс делигнификации. Определены оптимальные условия процесса. Лигнин, полученный в этих условиях, обладает высокой степенью чистоты, малым содержанием гемицеллюлоз, а твердый остаток целлюлозы представляет высокую ценность ввиду низкого содержания лигнина.*

**Ключевые слова:** *лигноцеллюлозная биомасса; древесина березы; органосольVENTный лигнин; катализ.*

### **Введение**

Постоянный рост населения Земли и сопутствующее обострение экологических угроз, вызванных использованием традиционного ископаемого сырья, вынуждает научное сообщество активизировать усилия по поиску альтернативных возобновляемых источников энергии и сырья. Одним из наиболее привлекательных путей решения данной проблемы может стать переработка быстро возобновляемой биомассы растительного происхождения в ценные продукты.

Ежегодно в мире образуется более 200 млрд т биомассы [1], которая на 99% состоит из растительного лигноцеллюлозного сырья, представляющего собой комплекс биополимеров сложного состава. Основными структурными компонентами лигноцеллюлозной биомассы являются целлюлоза (40–50%), гемицеллюлоза (20–30%), лигнин (20–30%), экстрактивные вещества (3–4%) и минеральные компоненты (~1%). Содержание этих компонентов может варьироваться в зависимости от вида растений [2]. Целлюлоза и гемицеллюлоза используются для производства сахаров. Кроме того, целлюлозу используют при производстве бумаги, биоэтанола и других ценных продуктов [3–4]. В то же время лигнин в лучшем случае перерабатывается в брикеты для сжигания, а зачастую складывается для даль-

нейшей утилизации. Например, на территории России к 2010 г. накоплено примерно 95 млн т гидролизного лигнина [5].

Несмотря на то что существует ряд химических способов, обеспечивающих разделение растительной биомассы на компоненты, целевым продуктом в каждом из них является целлюлоза (например, сульфитный, Крафт, щелочной процессы) [6]. Лигнин, получаемый вышеперечисленными методами, характеризуется высокой степенью полимеризации, что делает его ещё более инертным для дальнейшей переработки. Кроме того, такой лигнин содержит в своем составе серу и тем самым представляет не только экологическую угрозу, но и является каталитическим ядом.

Наряду с традиционными методами известен процесс органосольвентной варки древесины, в основе которого лежит разделение лигноцеллюлозного сырья в присутствии различных органических растворителей, таких как метанол, этанол, уксусная и надмуравьиная кислоты, а также их водных растворов при температурах 453–473 К [7]. Данный процесс рассматривается как экологически чистый, поскольку проводится в относительно мягких условиях и не применяются агрессивные кислотные и щелочные реагенты. В отличие от традиционных методов выделения лигнина, органосольвентный подход обеспечивает хорошую растворимость лигнина и не приводит к существенному изменению его структуры. В ходе процесса происходит разрушение связей между молекулами лигнина и углеводов, а также  $\alpha$ -O-4' связей молекул лигнина [8].

Используя метод органосольвентной варки, можно выделять высококачественную целлюлозу, при этом получая лигнин, наиболее приближенный к нативному. Такой лигнин в дальнейшем может перерабатываться методом каталитической деполимеризации с получением трех основных мономеров: кумарилового, кониферилового и синапилового спиртов, состоящих из фенольных единиц, а именно п-гидроксифенила, гваякола, сирингола с присоединённой к ним неразветвлённой трёхуглеродной цепью. Данные вещества могут быть использованы для производства веществ с высокой добавочной стоимостью – биотоплива и топливных добавок, компонентов клея, резины и других материалов [9].

Известно, что лигнины из древесины лиственных пород, как правило, содержат больше сирингиловых единиц, тогда как хвойные содержат больше гваяцильных единиц. Лигнины травянистых растений содержат обе единицы, а также значительное количество гидроксифенильных компонентов. Однако структура выделяемого лигнина существенно зависит не только от вида растения, но и от условий проведения органосольвентной варки. В процессе выделения лигнина могут протекать реакции, приводящие к изменению его структуры. Например, при разрыве  $\alpha$ -O-4' или  $\alpha$ -O-H связи лигнина могут образовываться карбокатионы, которые в дальнейшем вступают в реакцию нуклеофильного присоединения с молекулами спирта из растворителя [10]. При выделении лигнина данным способом для повышения эффективности можно применять кислотные либо щелочные катализаторы [6]. Все вышеперечисленные достоинства органосольвентного

метода достижимы лишь в узком диапазоне параметров проведения процесса и требуют оптимизации условий реакции делигнификации в зависимости от природы конкретного сырья.

Цель данной работы – оптимизация методики выделения этанол-лигнина из измельченной биомассы березы белой в результате изучения влияния таких параметров органосольвентной варки, как: температура, загрузка образца, время варки, а также присутствие и концентрация щелочного катализатора на выходы лигнина, состав и свойства продуктов.

### **Экспериментальная часть**

*Реактивы и материалы.* При выполнении работы использовались следующие реактивы: этанол мед. 98%-ный, диэтиловый эфир, 72%-ный HCl (ос.ч.), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ос.ч.), вода деионизованная (очистительная система Millipore Milli-Q, сопротивление > 18 МОм × см). В качестве объекта исследования выбрана древесина березы белой (*Betula alba*), из которой были приготовлены опилки.

*Механическая активация опилок и исследование образцов.* Березовые опилки измельчили с использованием вихревой мельницы «ВМЭ-350» (Россия). Мощность вихревой мельницы 9 кВт; частота вращения ротора – 9 000 об./мин; диаметр разгоняющей материал вращающейся крыльчатки 0,27 м; скорость соударения материала с ударной поверхностью 140÷170 м/с; объём помольной камеры составляет около 0,005 м<sup>3</sup>; расход воздуха через мельницу 650 м<sup>3</sup>/ч.

Определение средней длины частиц проводили методом оптической микроскопии с использованием оптического микроскопа «Zeiss-Axiostar Plus» (максимальное увеличение ×100) с цифровым фотоаппаратом Canon с матрицей 8 Мп. Обработку результатов микроскопии проводили в программе ImageJ.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (вертикальный гониометр  $\theta/2\theta$  – геометрии) фирмы Bruker (Германия) с линейным полупроводниковым энегродисперсионным детектором Lynx – Eye с никелевым фильтром на медном излучении. Исследование проводили при средней длине волны  $\text{CuK}\alpha = 0,154$  нм. Ток рентгеновской трубки 40 мА, напряжение 40 В (мощность 1,6 кВт). Съемка в режиме фокусировки по методу Брэгга–Брентано. Диапазон съемки 4–40° по  $2\theta$ , шаг 0,1°, время накопления в точке от 3,5 до 7 с. Расчет индекса кристалличности (ИК) проводили путём разложения рентгенограммы на отдельные пики в программе OriginPro 8.6 как отношение суммы площадей пиков кристаллической целлюлозы к суммарной площади всех пиков

$$\text{ИК} = (I - I_a)/I,$$

где  $I$  – интегральная интенсивность рассеяния кристаллической и аморфной фазами;  $I_a$  – интенсивность рассеяния аморфной фазой.

Таким образом, ИК определялся как отношение суммы площадей полос с индексами 101, 10-1, 021, 002, 040, соответствующих положениям  $2\theta$ :

15,2; 16,8; 20,6; 22,7; 34,1 (выбраны в рамках структуры моноклинной целлюлозы типа I $\beta$ ) после вычитания площади широкой полосы аморфной целлюлозы при  $\sim 21,5^\circ$ , к общей площади дифрактограммы в области углов от  $10$  до  $40^\circ$  по  $2\theta$  после вычитания линии фона [11].

*Выделение экстрактивных веществ* (обессмоливание опилок) ( $20$  г) проводили в аппарате Сокслета парами диэтилового эфира в течение  $240$  мин. Диметилвый эфир после проведения процесса отгоняли на роторном испарителе Laborota 4000 (Heidolph, Германия), количество экстрактивных веществ определяли гравиметрически.

*Выделение и исследование лигнина.* В автоклав высокого давления Neuro 100 (Amar equipments, Индия) общим объемом  $450$  мл загружали  $10$  г сухих обессмоленных опилок и  $100$  мл водно-этанольной смеси ( $\text{EtOH} / \text{H}_2\text{O} = 60/40$  об. %). Реактор трижды продували аргоном ( $P_{\text{Ar}} = 1$  МПа при комнатной температуре), нагревали до  $160\text{--}200^\circ\text{C}$ . Реакцию проводили в течение  $50\text{--}180$  мин при интенсивном перемешивании  $1\,000$  об./мин. После реакции твердый осадок целлюлозы отделяли, используя бумажный фильтр «белая лента», промывая водно-этанольной смесью до обесцвечивания промывных вод. Далее фильтрат охлаждали до температуры  $5\text{--}8^\circ\text{C}$ , смешивали с водным раствором  $\text{HCl}$  ( $\text{pH } 1.5$ ,  $5\text{--}8^\circ\text{C}$ ), оставляли в холодильнике при температуре  $13^\circ\text{C}$  на  $16$  ч. Осажденный лигнин отделяли центрифугированием при  $4\,500$  об./мин в течение  $10$  мин. Сушили в муфельной печи при температуре  $50^\circ\text{C}$  до постоянного веса.

Содержание лигнина в составе холлоцеллюлозы определяли сернокислотным методом после гидролиза полисахаридов 72%-ной серной кислотой.

Спектры FTIR получены на спектрофотометре FTIR Shimadzu IRAffinity-1 (Shimadzu, Япония). Регистрацию проводили в области  $400\text{--}450\text{ см}^{-1}$  (разрешение  $4\text{ см}^{-1}$ , число сканов  $25$ ). Образцы для ИК-спектроскопических исследований готовили в виде таблеток с  $\text{KBr}$  в мольном соотношении  $1:150$ .

*Определение содержаний сахаров* проводили с применением метода ВЭЖХ на хроматографе «Миличром-А-02», оснащенном хроматографической колонкой размером  $2 \times 75$  мм, заполненной обращеннофазовым сорбентом «Нуклеосил 5-С18». В качестве элюентов использовали растворы воды и ацетонитрила с  $0,1\%$ -ной трифторуксусной кислотой. Гидролизаты предварительно подвергались дериватизации 2,4-динитрофенил-гидразином (2,4-ДНФГ) при температуре  $65^\circ\text{C}$  в течение  $1,5$  ч [12].

## Результаты и их обсуждение

Лигноцеллюлозное сырье является комплексом природных полимеров аморфной (лигнин, гемицеллюлозы) и аморфно-кристаллической (целлюлоза) структуры, прочно связанных между собой и поэтому весьма инертных для любых химических способов переработки. Следовательно, для эффективного превращения такого сырья необходима его предварительная активация. Одним из перспективных методов активации является механи-

ческая активация [13]. В данной работе для активации биомассы березы нами был выбран метод механической активации на мельнице вихревого типа, поскольку результаты, полученные нами ранее, показали эффективность этого метода в измельчении и аморфизации целлюлозы и древесины при низких энергетических затратах по сравнению с активацией в планетарной мельнице [14]. Время активации варьировалось от 1 до 3 мин (рис. 1).

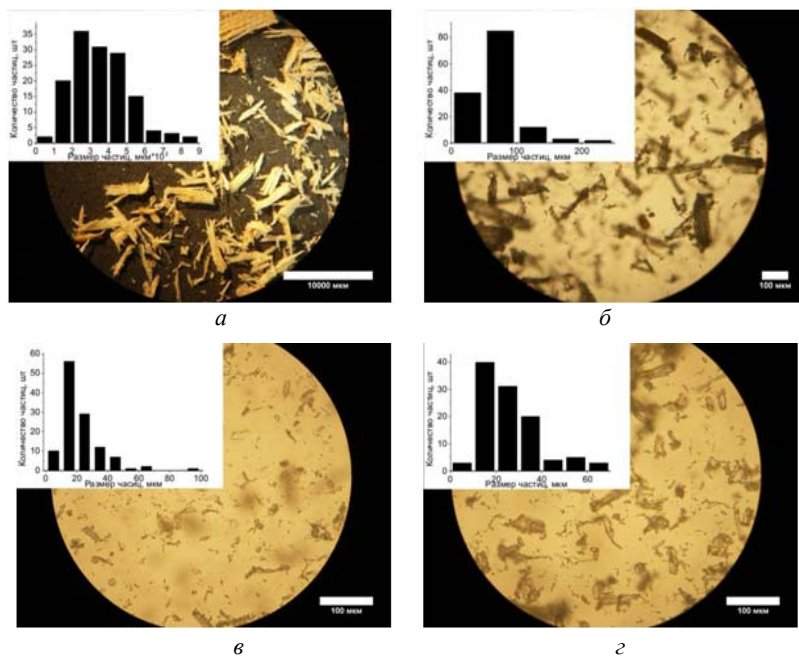


Рис. 1. Микрофотографии образцов лигноцеллюлозной биомассы и гистограммы распределения частиц по размерам: *а* – древесина березы без обработки (масштаб 10 000 мкм); *б* – образцы после активации в течение 1 мин (масштаб 100 мкм); *в* – образцы после активации в течение 2 мин (масштаб 100 мкм); *г* – образцы после активации в течение 3 мин (масштаб 100 мкм).

По оси абсцисс – размер частиц, мкм; по оси ординат – количество частиц, шт.

Средний размер частиц полученных образцов, определенный по микрофотографиям, и индексы кристалличности, рассчитанные из данных рентгенофазового анализа, представлены в табл. 1. Анализ полученных результатов позволил заключить, что оптимальное время измельчения составляет 2 мин (соответствует 600 прохождениям), при таком времени средний размер частиц древесины снизился от  $3\,700 \pm 1\,600$  до  $22 \pm 13$  мкм. Увеличение времени измельчения до 3 мин не приводит к значительному изменению среднего размера частиц ( $21 \pm 13$  мкм). Индекс кристалличности образцов, измельченных 2 и 3 мин, снизился с 74 до 56% для исходных опилок, что свидетельствует об эффективной активации образца. Все последующие работы производили с образцом, полученным при активации в течение 2 мин.

Т а б л и ц а 1

**Характеристики образцов после проведения механической активации**

№	Метод активации образца	Время активации, мин	Температура образца во время активации, °С	Средняя длина частиц, мкм	Индекс кристалличности, %	Затраченная энергия, кДж/кг
1	Без обработки (исходная биомасса)	0	–	$3\,700 \pm 1\,600$	74	–
2	Мельница ВМЭ-350	1 (~200 проходов)	~70	$70 \pm 34$	61	1 080
3	Мельница ВМЭ-350	2 (~400 проходов)	~70	$22 \pm 13$	56	2 160
4	Мельница ВМЭ-350	3 (~600 проходов)	~70	$21 \pm 13$	56	3 240

Содержание экстрактивных веществ, определенное методом экстракции диэтиловым эфиром в аппарате Сокслета с последующим упариванием экстракта, составило 1,5 мас. % от общей массы древесины березы. Гидролиз древесины березы и анализ полученных гидролизатов на сахара методом ВЭЖХ позволил определить, что основными компонентами гемицеллюлоз являются ксилоза, галактоза и манноза. Наибольший вклад вносит ксилоза, что хорошо согласуется с литературными данными о преимущественном содержании ксилана в древесине березы [15]. Суммарное содержание гемицеллюлоз в исследуемых образцах древесины березы составило 26,8 мас. %. Содержание лигнина, определенное сернокислотным методом, составило 27,4 мас. %. Из полученных результатов по содержаниям гемицеллюлоз, лигнина и экстрактивных веществ было определено содержание целлюлозы в древесине березы, составившее 44,3 мас. %. Полученное значение хорошо согласуется с результатами анализа растворов на содержание глюкозы после глубокого гидролиза древесины серной кислотой.

Литература, посвященная применению метода органосольVENTной варки для различных образцов растительной биомассы, свидетельствует о том, что наиболее эффективное выделение лигнина достигается при использовании водно-этанольной смеси в соотношении вода:этанол, равном 40:60 [6, 16]. Однако оптимальная температура варки варьируется в интервале 170–200°С в зависимости от используемого лигноцеллюлозного сырья. Поэтому первым параметром, влияние которого нами было изучено, стала температура. Результаты изучения процесса органосольVENTной варки древесины березы при температурах от 160 до 200°С представлены в табл. 2.

С увеличением температуры варки увеличивается количество лигнина, перешедшего в раствор, от 6,5 мас. % при 160°С до 14,9 и 18,4 мас. % при 190 и 200°С соответственно. Одновременно растет и количество гемицел-

люлоз, перешедших в раствор, о чем свидетельствует увеличение содержания сахаров в жидкой фазе, от 3,9 до 23,5 мас. % при 160 и 200°C соответственно. Увеличение количества гемицеллюлоз в растворе может приводить к загрязнению осаждаемого лигнина, что затрудняет его дальнейшую переработку в ценные продукты.

Таким образом, увеличение температуры варки приводит к уменьшению количества получаемой холоцеллюлозы при одновременном увеличении количества органического вещества, перешедшего в раствор. Однако полного разделения компонентов не происходит, так как часть лигнина остается в осадке вместе с холоцеллюлозой, а часть гемицеллюлоз гидролизуются и переходят в раствор в виде сахаров. С увеличением температуры реакции увеличиваются степень делигнификации холоцеллюлозы и содержание сахаридов, перешедших в раствор в результате гидролиза гемицеллюлоз. При температуре 190°C количество остаточного лигнина в составе холоцеллюлозы незначительно (менее 10 мас. %) при высоком выходе органосольвентного лигнина (около 18 мас. %). Несмотря на то что проведение процесса при 200°C позволяет получать максимальный выход лигнина (20 мас. %), при этой температуре начинается образование продуктов коксования из холоцеллюлозы. Следовательно, для дальнейшего исследования была выбрана температура органосольвентной варки – 190°C.

Таблица 2  
**Влияние температуры на разделение компонентов растительной биомассы  
в ходе процесса органосольвентной варки древесины березы  
в водно-этанольной смеси 60:40**

№	T, °C	$P_{Ar}$ , МПа ( $T_{комн}$ )	$P_{Ar}$ , МПа ( $T_{реакции}$ )	Выход продукта, %				
				Твердый осадок (холоцеллюлоза)		Компоненты в растворе (лигнин)		
				Общее количе- ство	Остаточ- ный лиг- нин	Общее коли- чество	Лигнин	Сахара
1	160	1	2,1	90	21	10	6	4
2	170	1	2,3	82	18	18	10	8
3	180	1	2,7	74	13	26	15	11
4	190	1	2,9	58	9	42	18	23
5	200	1	3,1	60*	5	40	20	16

\* Значение получено из материального баланса, исходя из анализа жидкой фазы, поскольку значительная часть твердого вещества пригорела к стенкам реактора.

На следующем этапе было проведено исследование влияния количества загружаемых опилок на выходы продуктов органосольвентной варки биомассы березы (рис. 2).

Увеличение количества загружаемых опилок от 10 до 25 г при постоянном гидромодуле, равном 10, привело к снижению эффективности экстракции лигнина в раствор с 18,4 до 11,4 мас. %. Кроме того, в твердом остатке холоцеллюлозы было обнаружено большое количество лигнина,

что снижает ценность продукта. Таким образом, показано, что при загрузке 10 г достигается максимальная эффективность разделения биомассы на компоненты. Обнаруженное влияние загрузки на эффективность разделения может быть вызвано изменением эффективности перемешивания реакционной смеси.

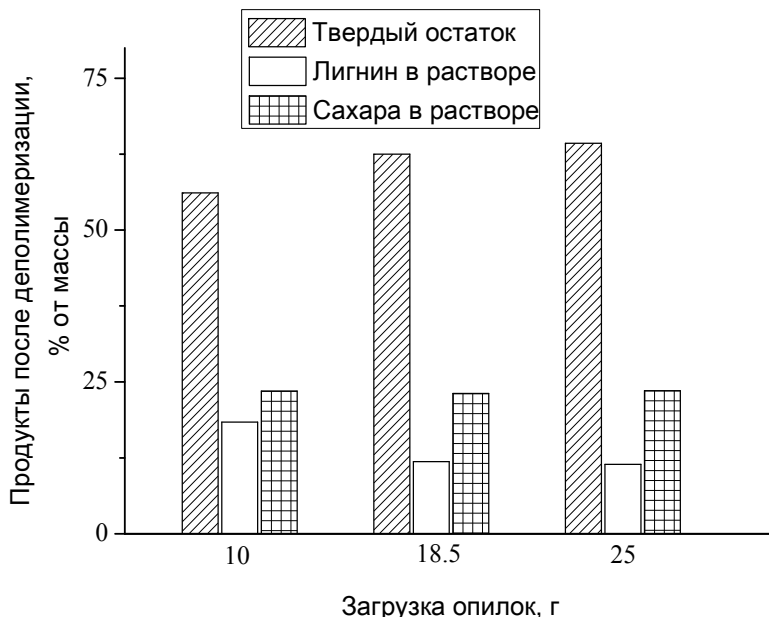


Рис. 2. Влияние количества загружаемых опилок на выход продуктов органосольвентной делигнификации биомассы. Растворитель – смесь воды и этанола в соотношении 40:60 об. %, время реакции 90 мин,  $P^0_{\text{Аг}}$  1 МПа, 180°C

Результаты экспериментов, в которых в реакционный раствор добавлялся щелочной катализатор NaOH, представлены на рис. 3, 4. При введении щелочи в количестве 0,1 моль/л наблюдалось резкое снижение количества экстрагируемых гемицеллюлоз. Так, количество сахаров в растворе уменьшилось с 11,4 до 2 мас. %. Дальнейшее увеличение количества щелочи привело к росту выходов экстрагируемого лигнина при значительном увеличении содержания сахаров в растворе. Таким образом, при использовании минимальной добавки щелочи ( $[\text{NaOH}] = 0,1$  моль/л) достигается наилучший результат.

Последний варьруемый параметр – время проведения реакции (рис. 5). Увеличение продолжительности реакции с 50 до 90 мин привело к увеличению количества продуктов в жидкой фазе с 11 до 18 мас. %. Дальнейшее увеличение времени реакции незначительно увеличило выход продуктов в раствор до 19 мас. %, вместе с тем увеличиваются потери твердой фазы. Следовательно, выбрано время реакции – 90 мин.



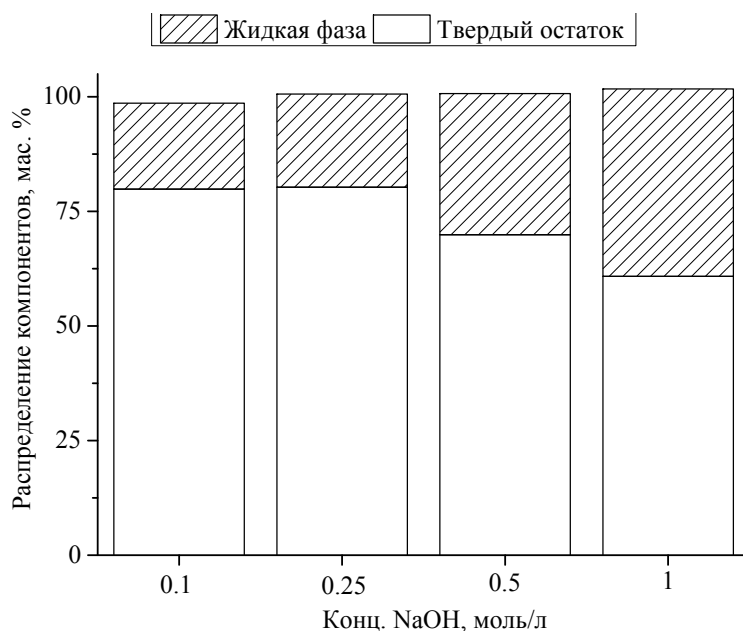


Рис. 3. Влияние добавок щелочи на выход продуктов органосольVENTной делигнификации биомассы. Загрузка опилок березы 10 г, растворитель – смесь воды и этанола 40:60 об. %, время реакции 90 мин,  $P_{\text{Аг}}^0$  1 МПа, 180°C

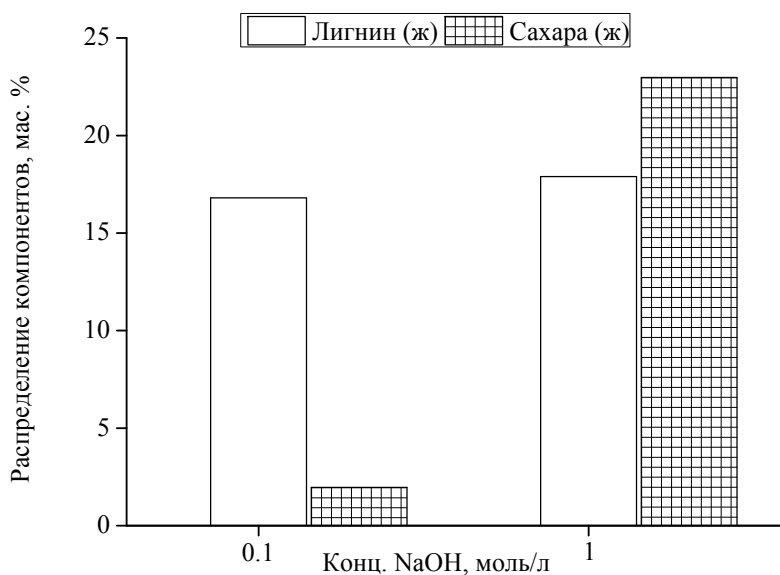


Рис. 4. Содержание в жидкой фазе лигнина и гемицеллюлоз соответственно. Загрузка опилок березы 10 г, растворитель – смесь воды и этанола 40:60 об. %, время реакции 90 мин,  $P_{\text{Аг}}^0$  1 МПа, 180°C

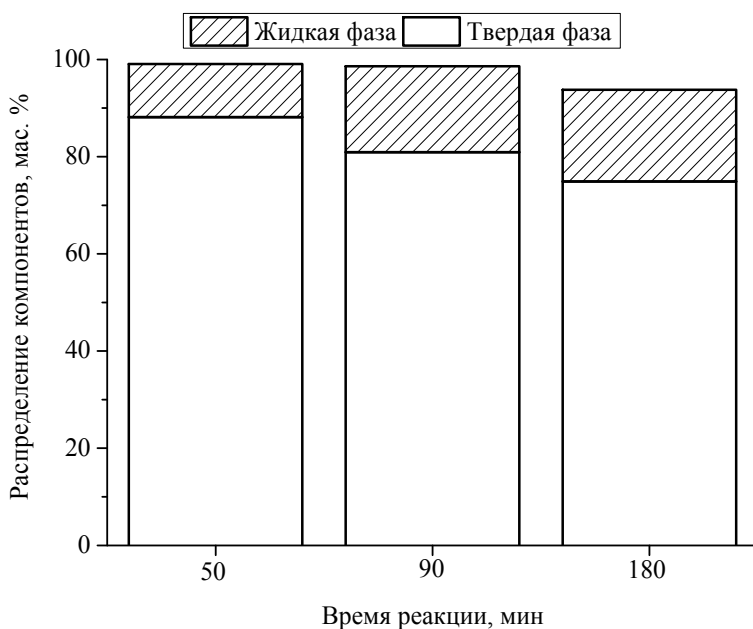


Рис. 5. Влияние времени реакции на распределение продуктов органосольвентной делигнификации биомассы в жидкой и твердой фазах. Загрузка опилок березы 10 г, растворитель – смесь воды и этанола 40:60 об. %,  $[\text{NaOH}] = 0,1$  моль/л,  $P_{\text{Ag}}^0$  1 МПа,  $170^\circ\text{C}$

Лигнин, выделенный из 10 г опилок березы при  $190^\circ\text{C}$ , в отсутствие катализатора (время реакции 90 мин), был исследован методом ИК Фурье спектроскопии (рис. 6).

Спектры были интерпретированы в соответствии с литературными данными [16]. Полосы поглощения при длинах волн  $1738\text{--}1707\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  в неконъюгированных кетонах, карбонилах и сложноэфирных группах (часто углеводных остатков); конъюгированные альдегиды и карбоновые кислоты; поглощение при  $1605\text{--}1593\text{ см}^{-1}$  соответствует  $\text{C}=\text{C}$  валентным колебаниям ароматического кольца и  $\text{C}=\text{O}$  валентным колебаниям; поглощение при  $1515\text{--}1505\text{ см}^{-1}$  –  $\text{C}=\text{C}$  валентные ароматические скелетные колебания ( $G>S$ ); при  $1470\text{--}1460\text{ см}^{-1}$  –  $\text{C}-\text{H}$  асимметричные деформационные колебания в метильных и метиленовых группах; при  $1430\text{--}1422\text{ см}^{-1}$  –  $\text{C}-\text{C}$  валентные ароматические скелетные колебания, комбинированные с  $\text{C}-\text{H}$  асимметричными плоскостными деформационными колебаниями в метоксильных группах; при  $1325\text{--}1330\text{ см}^{-1}$  – скелетные колебания сиригильного кольца и колебания конденсированного гваяцильного кольца (т.е. гваяцильное кольцо, замещенное в положении 5); при  $1230\text{--}1221\text{ см}^{-1}$  – скелетные колебания сиригильного кольца и  $\text{C}-\text{O}$  валентные колебания в фенолах; при  $1128\text{--}1124\text{ см}^{-1}$  – ароматические  $\text{C}-\text{H}$  плоскостные деформационные колебания

(типичны для сингильных звеньев) и C–O валентные колебания во вторичных спиртах + C–O–C асимметричные валентные колебания; при  $1\,035\text{--}1\,030\text{ см}^{-1}$  – ароматические C–H плоскостные деформационные колебания ( $G > S$ ) и C–O валентные колебания в первичных спиртах + C–O–C симметричные валентные колебания (неконъюгированные); при  $925\text{--}915\text{ см}^{-1}$  – C–H внеплоскостные деформационные колебания в ароматическом кольце; при  $835\text{--}833\text{ см}^{-1}$  – C–H внеплоскостные деформационные колебания в положениях 2 и 6 сингильного кольца и во всех положениях гидроксиароматических звеньев.

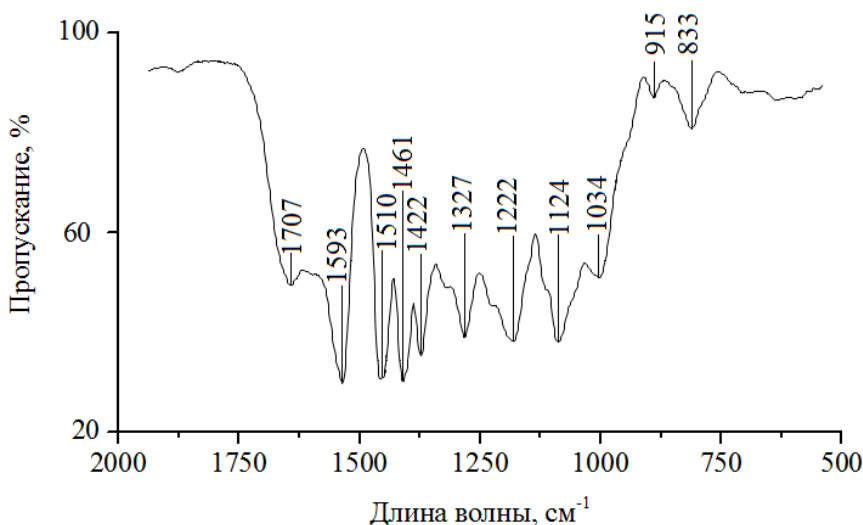


Рис. 6. ИК Фурье спектр образца лигнина, полученного из опилок березы. Загрузка опилок березы 10 г, растворитель – смесь воды и этанола 40:60 об. %, 90 мин,  $P_{\text{Ag}}^0$  1 МПа,  $190^\circ\text{C}$

Таким образом, спектры свидетельствуют о достаточно высокой степени чистоты полученного лигнина, так как все указанные полосы соответствуют компонентам лигнина, а не гемицеллюлоз.

### Заключение

Проведенные исследования показали, что максимальная эффективность делигнификации биомассы древесины березы методом органосольвентной варки в водно-этанольном растворителе (отношение  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 40/60$ ) достигается при следующих параметрах: загрузка опилок биомассы березы 10 г, температура  $190^\circ\text{C}$ , продолжительность процесса 90 мин, содержание NaOH 0,1 моль/л. Получаемый лигнин обладает достаточно высокой степенью чистоты и может быть использован для дальнейшей переработки в ценные химические соединения каталитическими методами. Получаемая

твердая холоцеллюлоза содержит низкое количество остаточного лигнина и также обладает высокой ценностью.

*Исследование выполнено в рамках Комплексной программы фундаментальных научных исследований Сибирского отделения РАН № II.2 (проект № 0303-2015-0003).*

### **Литература**

1. Барышников В.И., Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г. и др. Термическое растворение механоактивированной древесины осины в среде до и сверхкритического этанола // Журнал Сибирского Федерального университета. 2014. Т. 7, № 3. С. 455–463.
2. Lennartsson P.R., Niklasson C., Taherzadeh M.J. A pilot study on lignocelluloses to ethanol and fish feed using NMMO pretreatment and cultivation with zygomycetes in an air-lift reactor // Bioresource Technology. 2011. V. 102, № 6. P. 4425–4432.
3. Armstrong Z., Mewis K., Strachan C. Biocatalysts for biomass deconstruction from environmental genomics // Current Opinion in Chemical Biology. 2015. V. 29. P. 18–25.
4. Battista F., Mancini G., Ruggeri B. et al. Selection of the best pretreatment for hydrogen and bioethanol production from olive oil waste products // Renewable Energy. 2016. V. 88. P. 401–407.
5. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н. и др. Пути полной и экологически чистой переработки возобновляемого растительного сырья // Ползуновский вестник. 2010. Т. 4, № 1. С. 158–167.
6. Galkin M.V., Samec J.S.M. et al. Lignin Valorization through Catalytic Lignocellulose Fractionation: A Fundamental Platform for the Future Biorefinery // ChemSusChem. 2016. Is. 9. P. 3280–3287.
7. Muurinen E. Organosolv pulping. A Review and Distillation Study related to Peroxyacid Pulping. Oulu, Finland : University of Oulu, 2000. P. 13–75.
8. Aziz S., Goyal G.C. Kinetics of delignification from mechanistic and processcontrolpoint of view in solvent pulping processes in Proceedings of the TAPPI Pulping Conference. TAPPI, Atlanta, Georgia, 1993. P. 917–920.
9. Thakur V.K., Thakur M.K. Recent advances in green hydrogels from lignin: A review // International Journal of Biological Macromolecules. 2015. V. 72. P. 834–847.
10. Bauer S., Sorek H., Mitchell V.D., Lbanez A.B., Wemmer D.E. Characterization of Miscanthus giganteus lignin isolated by ethanol organosolv process under reflux condition // J. Agric. Food. Chem. 2012. Is. 60. P. 8203–8212.
11. Park S., Baker J.O., Himmel M.E. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance // Biotechnology for fuels. 2010. V. 3. P. 10.
12. Cherstiouk O.V., Savinova E.R., Kozhanova L.A., Parmon V.N. Electrocatalytic Oxidation of Ethylene Glycol on Dispersed Pt: Determination of the Reaction Products // React. Kinet. Catal. Lett. 2000. V. 69. P. 331–338.
13. Громов Н.В., Таран О.П., Сорокина К.Н., Мищенко Т.И., Шивакумар У., Пармон В.Н. Новые методы одностадийной переработки полисахаридных компонентов лигноцеллюлозной биомассы (целлюлозы и гемицеллюлоз) в ценные продукты. Часть 1. Методы активации биомассы // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16, № 1. С. 74–83.
14. Пестунов А.В., Кузьмин А.О., Яценко Д.А. и др. Механическая активация чистой и содержащейся в древесных опилках целлюлозы в мельницах различного типа // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2015. Т. 8, № 3. С. 386–400.

15. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М. : Экология, 1991. С. 366.
16. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В. и др. Методы исследования древесины и ее производных. Барнаул : Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. С. 160.

**Информация об авторах:**

**Чикунوف Андрей Сергеевич**, аспирант Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия), младший научный сотрудник лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: chikunov@catalysis.ru

**Афиногенова Ирина Игоревна**, магистрант кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета, лаборант лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: Afn.Irene@gmail.com

**Аюшеев Артемий Буладович**, канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: aysheev@catalysis.ru

**Таран Оксана Павловна**, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитических методов переработки солнечной энергии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия), профессор кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: ohanap@catalysis.ru

**Есипчук Михаил Алексеевич**, мл. науч. сотр. Лаборатории лесо- и нефтехимических продуктов Института химии новых материалов НАН Беларуси (Минск, Беларусь). E-mail: Ichnm@ichnm.basnet.by

---

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2017, 9, 35-49. DOI: 10.17223/24135542/9/4

---

**A.S. Chikunov<sup>1</sup>, I.I. Afinogenova<sup>1,2</sup>, A.B. Ausheev<sup>1</sup>, M.A. Yesipchuk<sup>3</sup>, O.P. Taran<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS (Novosibirsk, Russian Federation)*

<sup>2</sup> *Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russian Federation)*

<sup>3</sup> *Institute of Chemistry of New Materials, NAS of Belarus (Minsk, Belarus)*

**Influence of conditions of organosolvent cooking of birch biomass on yields and properties of ethanol-lignin**

*The process of organosolv delignification of birch wood (Betula alba) biomass in water-ethanol solution (water/ethanol = 40/60) was studied with a variation of the main process parameters such as temperature, sample loading, reaction time, presence and amount of the alkali (NaOH) catalyst. Sample of lignocellulosic biomass was mechanically activated in the vortex type mill. Under the optimal conditions (activation during 2 minutes) the average size of biomass particles decreases from  $3\,700 \pm 1\,600\ \mu\text{m}$  to  $22 \pm 13\ \mu\text{m}$  (according to optical microscopy data), the crystallinity index also was decreased from 74 to 56 % (according to XRD data). The composition of the obtained sample of mechanically activated biomass was following: 44.3 % wt. of cellulose, 27.4 % wt. of lignin, 26.8 % wt. of hemicelluloses and 1.5 % wt. of extractives (sugars were measured by HPLC with derivatization by dinitrophenyl hydrazine, lignin amount was obtained by the sulfuric acidic method, the extractives were determined by extraction by dimethyl ether).*

It was found that increasing of temperature from 160 to 200°C resulted in the increase of ethanol-lignin yields and the decrease of the amount of residual lignin in holocellulose. The amount of residual lignin obtained at 190°C in composition of holocellulose was lowest (less than 10 % wt.) and the yield of organosolv lignin was high (about 18 % wt.). The maximal yield of lignin (20 % wt.) was obtained at 200°C but at this temperature the formation of char was observed. The increasing of the biomass loading from 10 to 25 g (with constant hydromodule) led to decrease of efficiency of lignin extraction to the solution from 18.4 to 11.4 % wt. At the same time obtained solid residue of holocellulose contained high amount of lignin that diminishes the value of the product. The catalytic effect of the alkali solution (NaOH) on the delignification process was studied. The addition of 0.1 mol/L of alkali resulted in sharp declining of hemicelluloses content in liquid phase from 11.4 to 2 % wt. The following elevation of NaOH concentration led to increase of the yields of lignin with simultaneous increasing of sugars content in solution. The increase of the reaction time from 50 to 90 min led to insignificant rise of lignin yields in liquid phase from 11 to 18 % wt. Further increase of the reaction time did not showed a significant effect on the yield of the lignin (only 19 wt. %), at the simultaneous sharp decrease of the yield of the solid product. The optimal conditions for the process were found: loading of lignocellulosic biomass 10 g, temperature 190°C, reaction time 90 min, NaOH content 0.1 mol/L. The lignin obtained under these conditions is a highly pure and contains low amount of hemicelluloses (according FTIR data). The solid residue of cellulose is valuable product due to low content of lignin.

**Keywords:** lignocellulose biomass, birch wood, organosolvent lignin, catalysis.

## References

1. Baryshnikov V.I., Sharipov V.I., Beregovtsova N.G. et al. Thermal dissolution of mechanoactivated aspen wood in before and supercritical ethanol medium. *Journal of the Siberian Federal University*. 2014;7(3):455–463.
2. Lennartsson P.R., Niklasson C., Taherzadeh M.J. A pilot study on lignocelluloses to ethanol and fish feed using NMMO pretreatment and cultivation with zygomycetes in an air-lift reactor. *Bioresource Technology*. 2011;102(6):4425–4432.
3. Armstrong Z., Mewis K.C., Strachan C. Biocatalysts for biomass deconstruction from environmental genomics. *Current Opinion in Chemical Biology*. 2015;29:18–25.
4. Battista F., Mancini G., Ruggeri B. et al. Selection of the best pretreatment for hydrogen and bioethanol production from olive oil waste products. *Renewable Energy*. 2016;88:401–407.
5. Budaeva V.V., Mitrofanov R.Yu., Zolotukhin V.N. et al. The ways of complete and environmentally friendly processing of renewable plant raw materials. *Polzunovsky Vestnik*. 2010;4(1):158–167.
6. Galkin M.V., Samec J.S.M. et al. Lignin Valorization through Catalytic Lignocellulose Fractionation: A Fundamental Platform for the Future Biorefinery. *ChemSusChem*, 2016;9:3280–3287.
7. Muurinen E., Organosolv pulping, A Review and Distillation Study related to Peroxyacid Pulping, University of Oulu, Oulu, Finland. 2000; pp.13-75.
8. Aziz S., Goyal G. C., Kinetics of delignification from mechanistic and process control point of view in solvent pulping processes in Proceedings of the TAPPI Pulping Conference, TAPPI, Atlanta, Georgia, 1993; p.917–920.
9. Thakur V.K., Thakur M.K. Recent advances in green hydrogels from lignin: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2015;72:834–847.

10. Bauer S., Sorek H., Mitchell V.D., Lbanez A.B., Wemmer D.E. Characterization of Miscanthus giganteus lignin isolated by ethanol organosolv process under reflux condition. *J. Agric. Food. Chem.* 2012;60:8203–8212.
11. Park S., Baker J. O., Himmel M. E. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for fuels.* 2010;3:10.
12. Cherstiouk O.V., Savinova E.R., Kozhanova L.A., Parmon V.N. Electrocatalytic Oxidation of Ethylene Glycol on Dispersed Pt: Determination of the Reaction Products. *React.Kinet.Catal.Lett.* 2000;69:331–338
13. Gromov N.V., Taran O.P., Sorokina K. N., Mishenko T.I., Sivakumar U., Parmon V.N. New aproches of one step refinery of polysaccharide components of lignocellulosic biomass (cellulose and hemicellulose) into valuable products. Chapter 1. Methods of biomass activation. *Catalysis in industry.* 2016;16(1):74–83.
14. Pestunov A.V., Kuzmin A.O., Yatsenko D.A. et al. Mechanical activation of pure and cellulose contained in pulp by mills of various types. *Journal of the Siberian Federal University. Chemistry.* 2015;8(3):386–400.
15. Obolenskaya A.V., Elnitskaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose. Moscow: Ecology, 1991; P.320.
16. Bazarnova N.G., Karpova E.V. Methods of Investigating Wood and its Derivatives. Barnaul: Publishing house Alt. state. University, 2002; P.160.

**Information about the authors:**

**Chikunov Andrei S.**, PhD-student of Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation), junior researcher of laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation of Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: chikunov@catalysis.ru

**Afinogenova Irina I.**, master student of Department Engineering Issues of Ecology of Novosibirsk State Technical University, laboratory assistant of laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation of Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: Afn.Irene@gmail.com

**Ausheev Artemiy B.**, PhD, researcher of laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation of Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: aysheev@catalysis.ru

**Taran Oxana P.**, leader scientist in laboratory of Catalytic Methods of Solar Energy Transformation of Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation), professor of Department of Engineering Issues of Ecology of Novosibirsk State Technical University Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: oxanap@catalysis.ru

**Yesipchuk Mikhail A.**, Junior researcher of Laboratory of wood and petrol products of Institute of Chemistry of New Materials, NAS of Belarus (Belarus, Minsk).E-mail: Ichnm@ichnm.basnet.by