

## Вибуховий автогідроліз пентозановмісної сировини

*Д.С. Каменських, Т.В. Ткаченко, В.О. Євдокименко, В.І. Кашиковський*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02160 Київ, Харківське шосе, 50, тел.: 559-20-71*

Досліджено процес вибухового автогідролізу рослинної біомаси на прикладі качанів кукурудзи на створеному спеціальному лабораторному обладнанні. Встановлено, що розмір частинок кукурудзяних качанів не впливає на стан кінцевого продукту. З'ясовано вплив часу контакту на розподіл складових біомаси у продуктах реакції.

Рослинна біомаса належить до найцінніших відновлюваних енергетичних і сировинних джерел, роль якої в міру вичерпання запасів викопних палив – вугілля, природного газу та нафти – постійно збільшується. Її внесок в енергобаланс різних країн світу становить від 3 до 35 %, а метод переробки зводиться переважно до простого спалювання. Однак аналіз сьогоденного стану енергетичної та сировинної ситуації засвідчує необхідність максимального використання ресурсного потенціалу рослинної біомаси. Розвиток цього напрямку в останні кілька десятиліть створює можливість отримання широкого спектра різноманітних ліквідних продуктів, що обумовлено насамперед хімічним складом рослинної сировини, яка містить багато вуглеводів у вигляді целюлози, геміцелюлози, лігніну, пентозанів, крохмалю, цукрів, пектину та інших речовин [1, 2]. Із цих речовин доцільно добувати низку хімічних продуктів, починаючи від паперу і закінчуючи різноманітними сполуками (етанол, метанол, ксиліт, фурфурол та його похідні, органічні кислоти, цінні альдегіди тощо) для харчової, медичної, парфумерної та хімічної промисловості [3, 4].

У таблиці, наведеній у праці [1], а також у табл. 1 [5] показано склад деяких видів рослинної сировини. Деревина різних порід складається з целюлози (40–50 %), лігніну (16–33 %), геміцелюлози (15–30 %) і неорганічних домішок. Целюлоза є лінійним полісахаридом, побудованим із ланок  $C_6H_{10}O_5$ , які з'єднані в єдину жорстку сітку. Геміцелюлози є розгалуженими полісахаридами, побудованими в основному з ланок  $C_5H_8O_4$  з коротшими порівняно з целюлозою ланцюгами. Лігнін не є карбогідратним полімером, а його ароматична структура складається з комбінації фенілпропанових структурних одиниць, сполучених одна з одною різними зв'язками.

Різниця у вмісті основних складових рослинної сировини ([1], в табл. 1 [5], і [1] та схеми 1, 2 [5]), чітко визначає пріоритетний напрям переробки обраного матеріалу. Так, ялинкові відходи слід переробляти насамперед за целюлозною схемою, тоді як у разі куку-

рудзяних качанів доцільніше орієнтуватися на переробку геміцелюлоз.

Особливе місце сьогодні по праву належить відходам: деревним – лісового та деревопереробного господарств у вигляді трісок, тирси, стружки та сільського господарства – здебільшого у вигляді качанів, лущиння, стебел бавовнику, кукурудзи, соняшнику, пшениці, вівса, рису та ін.

Для України з досить потужним потенціалом сільськогосподарського виробництва його відходи могли б стати ґрунтовою базою для отримання низки необхідних хімічних продуктів. Наприклад, із зібраних у 2013 р. в Україні 30,9 млн т зерна кукурудзи [6] залишилося близько 19 % відходів [7], що склалися з качанів і стебел, багатих на геміцелюлози (47–48) % відповідно ([1], а також табл. 1 [5]), придатних для переробки за схемою 1 [1], схемою 2 [5]. Солону житню або очерет доцільно переробляти як джерело целюлози, взявши за основу [1], а також схему 1 [5]. Слід підкреслити, що до процесів переробки рослинної біомаси ставляться досить жорсткі вимоги: низькі енерговитрати, безвідходність, збільшення виходу й підвищення якості проміжних і цільових продуктів, мінімізація використання агресивних середовищ, що певною мірою гальмує широке впровадження ефективних технологій [8], тому в більшості країн вона не знаходить жодного застосування або ж просто спалюється [9].

Останнім часом намітилися певні тенденції на шляху створення високоефективної технології переробки рослинної біомаси з утворенням індивідуальних складових – целюлози, геміцелюлоз і лігніну, в основу якої покладено процес, названий вибуховим автогідролізом (паровим вибухом, паровим крекінгом, автогідроліз-вибухом та ін.), який задовольняє більшість з означених вище вимог [10]. Автогідроліз, вперше застосований у 1930-х роках в США Мейсоном у виробництві деревоволокнистих плит і деревних пластиків, сьогодні є одним із ключових методів комплексної переробки деревинної біомаси на індивідуальні хімічні продукти. В таких країнах, як Америка, Канада, Швеція, його ус-

пійшно застосовують для переробки деревини на якісні кормові добавки для тварин.

Суть вибухового автогідролізу полягає в тому, що матеріал короткотривало (від кількох секунд до кількох хвилин) обробляють насиченою водяною парою в інтервалі температур 180–260 °С під відповідним тиском з наступним різким скидом тиску до атмосферного [11]. При цьому відбувається розділення (розволокнення) рослинної сировини на три основні компоненти: лігнін, целюлозу і геміцелюлози (цукри). Отже, декомпресія забезпечує розволокнення матеріалу з отриманням напівфабрикатів, які після розділення використовують за призначенням. Відокремлений розчин цукрів є компонентом при виготовленні кормових добавок і вирощуванні кормових дріжджів. Лігнін має високу реакційну здатність, після вилучення із суміші його можна застосовувати у виробництві в'язучих матеріалів, пластмас, фенол-формальдегідних смол і адгезивів на їх основі. Залишок напівфабрикатів складається в основному з целюлози, названої "технічною", яка може слугувати вихідною сировиною для одержання глюкози, леулінової кислоти, високочистої целюлози.

Метою нашої роботи було дослідження деяких закономірностей процесу вибухового автогідролізу кукурудзяних качанів на створеному нами лабораторно-мобільному обладнанні.

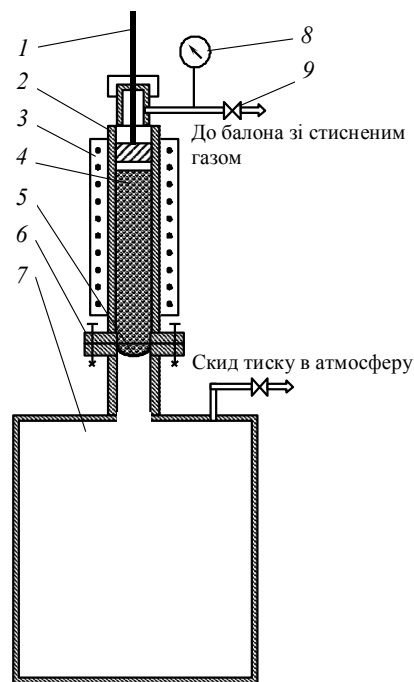
Масову частку вологи вихідних зразків і продуктів реакції визначали згідно з ГОСТ 13496-92, масову частку сирової золи – ГОСТ 26226-95, лігніну – ГОСТ 26177-84, розчинних вуглеводів – ГОСТ 26176-91, вміст смол та жирів – ГОСТ 6841-77. Масову частку целюлози визначали азотно-спиртовим методом [12].

У роботі використано подрібнені качани кукурудзи урожаю 2013 р. Встановлений вміст основних компонентів у їх складі наведено в таблиці.

Для дослідження процесу вибухового автогідролізу було створено спеціальне лабораторне обладнання. На рис. 1 наведено принципову блок-схему лабораторної установки. Одним із найважливіших параметрів її роботи є тиск (під час проведення експерименту в системі встановлюється тиск газу 2,0–4,0 МПа), який може змінюватися в широкому інтервалі за короткі проміжки

#### Склад вихідних качанів кукурудзи

№ п/п	Компонент	Масова частка, % на абсолютно суху речовину
1	Речовини, розчинні у гарячій воді	4,2
2	Розчинні вуглеводи (цукри)	0,8
3	Лігнін	23,4
4	Целюлоза	43,2
5	Зола	1,5
6	Геміцелюлози	26,4
7	Смоли і жири	0,5



**Рис. 1.** Принципова схема лабораторної установки вибухового автогідролізу: 1 – шток із поршнем; 2 – реактор; 3 – електронагрівач; 4 – вихідна сировина; 5 – мембрана; 6 – фланцеве з'єднання; 7 – приймач продуктів реакції; 8 – манометр; 9 – вентиль

часу. Експеримент завершувався руйнуванням металеві мембрани з різким скидом тиску до атмосферного і "вистрілюванням" органічної маси з реактора у приймач у вигляді продуктів реакції. Мембрана є круглою сталевію пластинію діаметром 35 мм і завтовшки 0,2 мм. Експериментально доведено, що така пластиніа витримує без явних ознак руйнування перепад тиску на робочу площу 5,0–6,0 МПа. Оскільки робочий тиск упродовж досліджень не перевищував 4,0 МПа, то мембрану руйнували примусово за допомогою спеціального штоку, розміщеного у верхній частині реактора. Такий варіант забезпечував повне відкривання проходного отвору реактора, що, у свою чергу, давало можливість різко скинути тиск і видалити продукти з реактора, тобто зони нагріву.

Попередньо витримані у дистильованій воді кукурудзяні качани, подрібнені на шматочки розміром 5×5×5 або 10×10×10 мм, завантажували у реактор. Реакційний простір плавно нагрівали від 18 до 200 °С впродовж 90 хв з 5 хв витриманням за кінцевої температури, після чого тиск різко скидали. Отримували продукт у вигляді пастоподібної суміші незалежно від розміру фракції вихідної речовини (рис. 2, зразок 3).

Для розділення утвореної суміші на індивідуальні компоненти застосовували такі екстрагенти, як дистильована вода та водний розчин лугу. Згідно з результатами газохроматографічного аналізу водорозчинних екстрактів, у суміші продуктів містяться: метанол, оксиметилфурфурол, фурфурол, фрагменти низькомолеку-

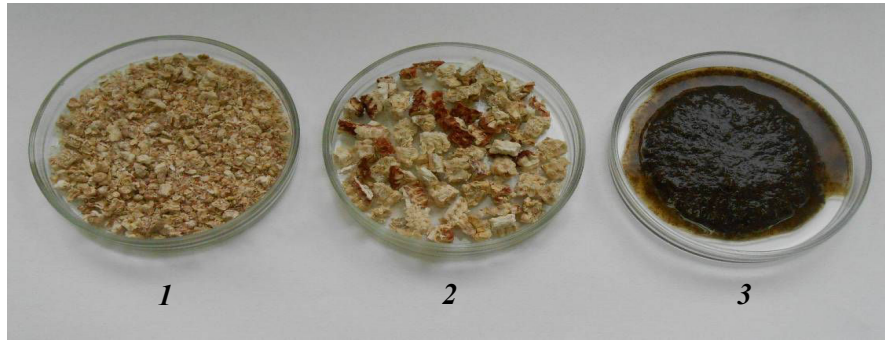


Рис. 2. Вихідні зразки подрібнених кукурудзяних качанів різних фракцій (1, 2) та продукт вибухового автогідролізу цих зразків (3)

кулярного лігніну, інші низькомолекулярні кисневмісні сполуки, що потребують детальнішої ідентифікації.

Для порівняння використано скопу – рештки продукції целюлозо-паперового виробництва та картоплю харчову.

Вихідна скопа – це спресований кам'яноподібний матеріал, тому перед початком досліджень його піддавали механічній обробці й отримували розпушену масу (рис. 3).

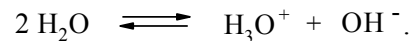
Вибуховий автогідроліз скопи проводили за вищевказаною методикою. Згідно з даними хроматографічного аналізу розчинів водних екстрактів, у суміші продуктів є метанол і деякі висококиплячі речовини й немає фурфуролу та його похідних, що пов'язано з відсутністю пентозанів у складі скопи.

Зовсім інший склад водних екстрактів продукту автогідролізу картоплі: метанол, пропанол, ізопропанол (для зразків картоплі, витриманих у реакторі протягом 10 хв) та додатково продуктів термічного розкладання крохмалю (для зразків, витриманих у реакторі протягом 90 хв).

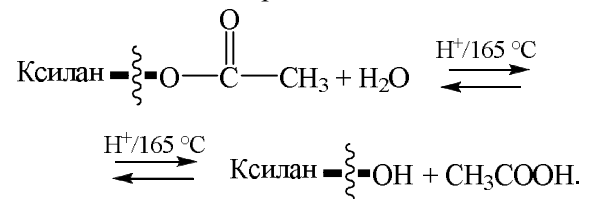
Досліджено перебіг процесу автогідролізу зразків качанів кукурудзи від часу їх перебування в реакторі (тривалість контакту) при 200 °С і тиску, створеного насиченою парою води за певної температури (рис. 4). Зі збільшенням тривалості контакту вміст целюлози й лігніну зменшувався, а кількість водорозчинних речовин зростала. Як видно з наведених на рис. 4 залежнос-

тей, хід кривих складний, визначається часом обробки, його можна пояснити так.

Відомо, що константа рівноваги дисоціації води – це функція температури, тому концентрації  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  істотно зростають з її підвищенням. При 250 °С концентрації  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  становлять  $2,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л, що в 23,3 раза більше, ніж при 25 °С [13]:



Автори праці [13] довели, що в разі обробки качанів кукурудзи зі значним вмістом частково ацетильованих ксиланів (до 25 %) водою за температури > 165 °С вони розщеплюються з утворенням оцтової кислоти, яка і спричинює кислотний гідроліз:



У нашому випадку миттєва декомпресія призводить до розриву хімічних зв'язків. При цьому вихідна сировина розволонюється на складові, що, безумовно, сприяє процесу кислотоутворення. В результаті концентрація  $\text{H}_3\text{O}^+$  зростатиме, рН реакційного середовища знижуватиметься, що полегшить вилучення ксиланів з інших компонентів, таких як лігнін і целюлоза.

Звісно, що при 200 °С концентрація протонів і гід-

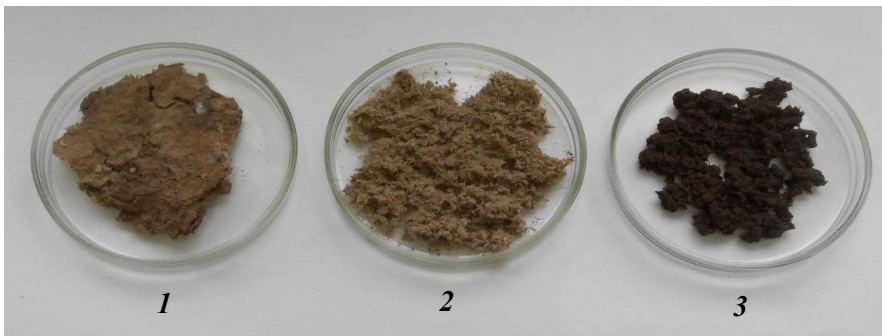


Рис. 3. Вихідні зразки скопи різних фракцій (1, 2) та продукт (3) вибухового автогідролізу фракції (2)

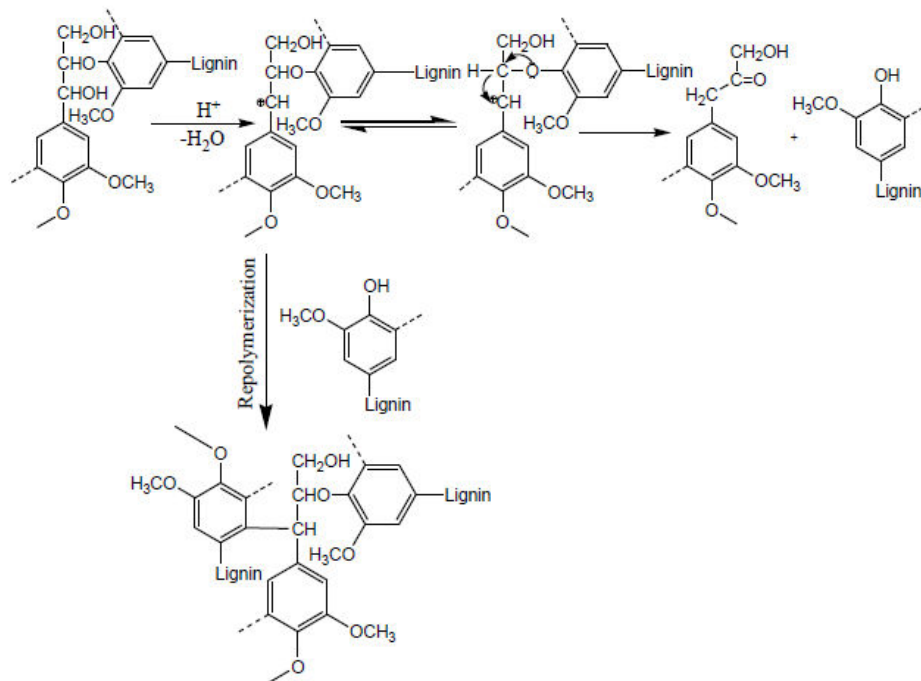


Схема 1. Схема структурних змін лігніну при кислотному гідролізі

роксил-іонів буде нижчою, ніж за 250 °С, але значно вищою, ніж за кімнатної температури, що дає підставу застосувати наведені вище міркування для трактування характеру кривих, поданих на рис. 4.

Тобто зменшення концентрації лігніну і целюлози з одночасним збільшенням вмісту водорозчинних речовин може бути пов'язано саме з перебігом процесу гідролізу [10]. Проте зростання тривалості контакту призводить і до зворотних процесів, що особливо стосується деполімеризації лігніну. Внаслідок того, що в кислому середовищі за деструкції лігніну утворюються проміжні сполуки з карбонієвим іоном на  $C_{\alpha}$ -вуглецевих атомах (схема 1), реалізуються умови для його реполімеризації й деполімеризації.

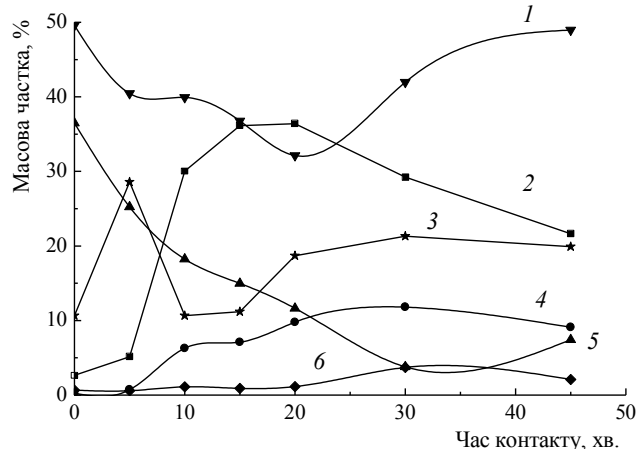


Рис. 4. Залежність масової частки компонентів вибухового автогідролізу зразків качанів кукурудзи від тривалості контакту за температури 200 °С: 1 – целюлоза; 2 – водорозчинні речовини; 3 – неідентифіковані речовини; 4 – розчинні вуглеводи; 5 – лігнін; 6 – зола

Реакційна здатність  $C_{\alpha}$ -вуглецевих атомів більша, ніж  $C_{\beta}$ - і  $C_{\gamma}$ -, саме тому карбонієві іони на  $C_{\alpha}$ -вуглецевих атомах резонансно стабілізовані, тобто спочатку утворюються більш стабілізовані карбонієві іони і реакція відбувається як мономолекулярна (елімінування). У  $\beta$ -O-4 структурі карбонієвий іон здатний далі реагувати з розщепленням  $\beta$ -етерного зв'язку й утворенням кетону подібно до реакції кислотного гідролізу. За наявності інших електрононасичених вуглецевих атомів можлива конденсація, незважаючи на те, що вона здатна конкурувати з реакцією кислотного гідролізу і призводити до реполімеризації лігніну [13].

Проте зворотний процес превалює над прямим для лігніну лише за максимального часу контакту (у нашому випадку 45 хв). Водночас концентрація целюлози змінюється неістотно і за тривалій обробки знаходиться практично на однаковому рівні.

Отже, на створеному лабораторному обладнанні із застосуванням сировини рослинного походження набули подальшого розвитку дослідження ефективності процесу вибухового автогідролізу. На прикладі кукурудзяних качанів доведено, що співвідношення утворених компонентів у продуктах залежить від часу перебування сировини в умовах проведення процесу, що дає змогу керувати його селективністю.

1. Єрмаков А.И., *Методы биохимического исследования растений*, Ленинград, Колос, 1972.

2. Оболенская А.В., Ельнищкая З.П., Леонович А.А., *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы*, Москва, Экология, 1991.

3. Холькин Ю.И., *Технология гидролизных производств. Учебник для вузов*, Москва, Лесн. пром-сть, 1989.
4. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е., *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2004, т. 48, (3), 4–20.
5. Кашковський В.І., *Катализ и нефтехимия*, 2010, (18), 31–41.
6. Ткаченко К., *Топ 10 стран мира по выращиванию кукурузы*, 2013, Latifundist.com.
7. Обращение с отходами агропромышленного комплекса. Возможности для Украины, ІФС.
8. Трофимов А.Н., Белоусов А.М., *Ползунов. Вестн.*, 2003, (1–2), 135–137.
9. Овчинникова А.А., Александрова А.В., Шурай К.Н., Алешин В.Н. // <http://waste.ua/cooperation/2011/theses/ovchinnikova.html>.
10. Трофимова Н.Н., Бабкин В.А., Чемерис М.М., *Химия растит. сырья*, 2002, (2), 53–56.
11. Kumar Parveen, Barrett Diane M., Delwiche Michael J., Stroeve Pieter, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**, 3713–3729.
12. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А., *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы*, Москва, Химия, 1977.
13. Kumar S., Negi Y.S., Upadhyaya J.S., *Adv. Mat. Lett.*, 2010, **1** (3), 246–253.

Надійшла до редакції 05.06.2014 р.

## Взрывной автогидролиз пентозансодержащего сырья

*Д.С. Каменских, Т.В. Ткаченко, В.А. Евдокименко, В.И. Кашковский*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 50; тел.: (044) 559-20-71*

Исследован процесс взрывного автогидролиза растительной биомассы на примере початков кукурузы на специально созданном лабораторном оборудовании. Установлено, что размер частиц кукурузных початков не влияет на состояние конечного продукта. Выявлено влияние времени контакта на распределение составляющих биомассы в продуктах реакции.

## Explosive autohydrolysis of pentosan-containing raw material

*D.S. Kamenskyh, T.V. Tkachenko,  
V.O. Yevdokymenko, V.I. Kashkovskiy*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
50, Kharkivske Shosse, Kyiv 02160, Ukraine, Fax: (044) 559-20-71*

Biomass is one of the main sources of energy and raw materials. It makes up from 3 to 35 % of the total energy balance in many countries. However, the need for a more deep treatment and complete conversion of biomass into raw materials in order to increase energy production became obvious. Today special emphasis is made on plant residues: forest and wood processing enterprises receive residues in the form of chips, stipa and agricultural waste – often in form of husks, cobs, stalks of cotton, corn, sunflower, wheat, oats, rice, etc. Since Ukraine is an agriculture country, the best raw materials for autohydrolysis are agricultural waste products, e.g. straw, corn cobs, different plant stalks, etc. During year 2013, 30.9 ml. tons of corn were cropped and about 19 % of waste was left over. At the same time, the process of biomass treatment is associated with severe requirement that are imposed on the treatment process, such as cost-effectiveness, non-waste technologies, increase in yield and refinement of intermediate and end products, minimization of use of aggressive reagents. Recently there occurred some trends towards the creation of high-performance technology for processing of herbal biomass, which is based on the process of the feedstock decompression to form individual components – cellulose, hemicellulose and lignin. This process is called “explosive autohydrolysis” (steam explosion, steam cracking, autohydrolysis-explosion, etc.) and satisfies most of the above mentioned requirements. In this method, biomass is treated with high-pressure saturated steam; after this, the pressure is rapidly reduced, as a result of which the materials undergo explosive decompression. Steam explosion is typically initiated at temperature of 160–260 °C (corresponding pressure, 0.69–4.83 MPa) for a period ranging from several seconds to few minutes before the material is exposed to atmospheric pressure. The biomass/steam mixture is allowed to remain for a period of time to promote hemicellulose hydrolysis, and the process is terminated by an explosive decompression. The purpose of our work closely echoes the above process as exemplified on explosive autohydrolysis of corn cobs and other plant products. We have developed and assembled the laboratory equipment. It should be noted that particle size of original herbaceous lignocellulosic biomass had no effect on the end product. Dependence of corn cobs autohydrolysis versus contact time was investigated at 200 °C and pressure of saturated vapour.