

УДК 630*86

Оптимизация процесса водно-этанольной экстракции этаноллигнина из древесины лиственницы сибирской

**А.В. Рудковский, С.А. Кузнецова,
Н.В. Чесноков, Б.Н. Кузнецов**

*Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «КНЦ СО РАН»
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24*

Ключевые слова: этаноллигнин, древесина лиственницы, водно-этанольная экстракция, оптимизация

Расчетными методами проведена оптимизация процесса водно-этанольной экстракции этаноллигнина из древесины лиственницы сибирской. Построена двухпараметрическая математическая модель процесса экстракции на основе центрального композитного плана Коно-2. Исследовано влияние на выход этаноллигнина двух параметров - концентрации водного раствора этанола и температуры. Показано, что выбранные параметры являются статистически независимыми. Поверхность отклика представляет собой параболический цилиндр. Определены оптимальные условия процесса экстракции древесины лиственницы, при которых достигнут максимальный выход этаноллигнина: температура 220 °С и концентрация этанола 70 % об.

Optimization of the Process of Water-Ethanol Extraction of Ethanollignin from Siberian Larch Wood

**Alexey V. Rudkovskiy, Svetlana A.Kuznetsova,
Nikolai V. Chesnokov, Boris N.Kuznetsov**

*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
FRC KSC SB RAS
50-24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

Keywords: ethanollignin, larch wood, water-ethanol extraction, optimization

The optimization of the process of water-ethanol extraction of ethanol-lignin from Siberian larch wood was carried out by calculation methods. A two-parameter mathematical model of the extraction process based on the central second-order Kono composite plan was created. The influence of two parameters - the concentration of aqueous ethanol and temperature - on the yield of ethanollignin was studied. It was shown that the selected parameters are statistically independent of each other. The response surface is a parabolic cylinder.

Optimal conditions for the process of the larch wood extraction which corresponds to the maximum yield of ethanollignin were determined: temperature 220 ° C and ethanol concentration 70% vol.

Введение

Органосольвентные лигнины, выделенные органическими растворителями из лигно-целлюлозной биомассы, не содержат серы, имеют низкую молекулярную массу и представляют собой ценное сырье для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. Они могут применяться в качестве заменителя нефтяных фенолов при производстве смол, для получения широкого класса ароматических соединений и в других областях [1, 2].

В литературе известны работы, направленные на определение оптимальных параметров процессов органосольвентной экстракции лигно-целлюлозного сырья: древесины сосны [1], древесины осины [2], шелухи миндального ореха [3], древесины эвкалипта [4], пшеничной соломы [5], древесины бука [6], древесины тополя [7].

Анализ литературных данных [1-8] показывает, что, несмотря на широкий спектр использованного сырья, основными параметрами, влияющими на выход лигнина, являются природа и концентрация растворителя, продолжительность экстракции и температура.

Оптимальная температура экстракции для всех указанных выше видов растительного сырья находится в диапазоне 180 – 220 °С, а концентрация этанола варьируется в пределах от 55 [4] до 100 % об. [3]. Оптимальная концентрация этанола, при которой выход этаноллигнина максимален, колеблется от 75 % об. [3], до 68% об [5]. Продолжительность экстракции варьируется от 10 минут [3] до 4 часов [1] в зависимости от природы растительного сырья.

Для оптимизации технологических процессов химической переработки древесины часто применяют методы планирования эксперимента [9, 10]. В литературе имеются публикации, посвященные применению подобных методов к исследованию процессов органосольвентной обработки древесины [3, 5, 6].

В работе [5] выполнена оптимизация процесса экстракции пшеничной соломы водно-этанольными растворами различной концентрации и определены оптимальные параметры процесса, при которых выход глюкозы после ферментативного гидролиза целлюлозы будет максимальным. Для оптимизации применен полный факторный эксперимент для четырех основных параметров процесса: температура и продолжительность экстракции, концентрация катализатора (серной кислоты) и концентрация этанола в водно-этанольном растворе. Все параметры варьировались на двух уровнях. Полный факторный план позволил определить линейные коэффициенты регрессии и оценить возможные эффекты взаимодействия факторов. При увеличении температуры процесса от 160°C до 210°C возрастает степень делигнификации биомассы. Продолжительность экстракции в исследованном диапазоне (60 – 120 мин) не играет значительной роли. Увеличение количества катализа-

тора (серная кислота) в диапазоне 0 – 30 ммоль/л приводит к значительному увеличению степени делигнификации биомассы. С ростом концентрации этанола в водно-этанольной смеси максимальное значение степени делигнификации биомассы достигается при его концентрации 68 % об.

Большинство описанных в литературе результатов по оптимизации процессов органосольвентной экстракции лигнинов получено в реакторах объемом не более 300 - 600 мл [1, 3, 5]. Небольшой объем реактора способствует быстрому нагреву его содержимого до рабочих температур и быстрому охлаждению после проведения экстракции. Увеличение же объема реактора неизбежно приводит к увеличению инерционности процессов нагрева и охлаждения и, как следствие, к изменению оптимальных режимов процесса экстракции.

В данной работе представлены результаты математической оптимизации процесса органосольвентной экстракции древесины лиственницы водно-этанольным раствором на укрупненной лабораторной установке с объемом реактора 2,4 л. Изучено влияние параметров процесса экстракции - температуры, концентрации этанола в смеси, продолжительности – на выход этаноллигнина из древесины лиственницы. С целью установления оптимальных условий выделения этаноллигнина из древесины лиственницы создана математическая модель процесса водно-этанольной экстракции и проведен ее анализ.

Экспериментальная часть

Подготовка сырья к экстракции

В экспериментах использовали древесину лиственницы сибирской (*Larix sibirica*). Стволовую часть древесины освобождали от коры и с помощью роторной мельницы РМ-120 перерабатывали в опилки размером менее 0,5 мм. Для определения содержания влаги и основных компонентов опилки сушили в сушильном шкафу при температуре $105 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч до постоянной массы. Содержание основных компонентов древесины лиственницы составляло (% от массы абсолютно сухой древесины): целлюлоза Кюршнера - 45,85; лигнин - 29,45; пентозаны - 9,44; вещества, экстрагируемые водой - 12,08.

Экстракцию лигнина из воздушно-сухих опилок древесины лиственницы проводили в автоклаве из нержавеющей кислотостойкой стали с рабочим объемом 2,4 л в среде водного раствора этанола. Древесные опилки смешивали с водными растворами этанола непосредственно перед загрузкой в автоклав. Объем экстрагента необходимой концентрации составлял 1 л. Масса древесины во всех экспериментах составляла 100 г а.с. Спирто-древесную смесь загружали в автоклав, из реакционного объема удаляли воздух методом вытеснения аргоном при атмосферном давлении, герметизировали, трехкратно продували

током аргона для удаления остаточного воздуха, затем автоклав нагревали до рабочей температуры.

Приборы и оборудование

Нагрев автоклава производили электрической печью накаливания мощностью 1 кВт. Температуру регулировали изменением мощности нагрева при помощи автотрансформатора. Для контроля температуры в качестве датчика применялась термопара ТХА и вторичный преобразователь – регистратор с бумажной диаграммной лентой. Давление в автоклаве контролировали с помощью манометра МПЗ - У. Скорость нагрева содержимого автоклава до заданной температуры составляла 4 °С/мин, до температуры 200 °С автоклав нагревался в течение 50 мин. Погрешность регулирования температуры составляла ± 5°С - это обусловлено приборными погрешностями и тепловой инерционностью реактора. По достижению заданной продолжительности обработки печь отключали, далее реактор естественным образом охлаждался до комнатной температуры в среднем в течение 5 ч (300 мин.).

Математическая модель процесса экстракции

Для создания математической модели был применен полный факторный эксперимент 3^2 – план Коно второго порядка (Ко-2) [10]. В качестве независимых факторов выбраны температура экстракции и концентрация этанола.

Границы диапазона варьирования температуры выбрали с учётом имеющихся в литературе данных [1-8] согласно которым при температурах экстракции ниже 180 °С выход лигнина резко падает, а при температуре свыше 230 °С выделенный лигнин начинает термически разлагаться [3]. С учётом этого диапазон изменения температуры выбрали следующий: нижний предел $T_{-1} = 180$ °С, верхний предел $T_{+1} = 220$ °С.

Также в литературе имеются сведения о резком уменьшении растворимости лигнина в водно-этанольных растворах при концентрациях этанола менее 50 % об. и более 90 % об. Поэтому были выбраны следующие пределы диапазона варьирования концентрации этанола: нижний предел $C_{-1} = 50$ % об.; верхний предел $C_{+1} = 90$ % об. [3].

Методика выделения лигнина

Выделение лигнина из водно-спиртового экстракта проводили в соответствии с методикой, описанной в [5].

Выгрузку содержимого автоклава производили после его охлаждения до комнатной температуры. Затем продукты реакции фильтровали на воронке Бюхнера при понижен-

ном давлении, при этом твердый остаток промывали водным раствором этанола той же концентрации, что и реакционный раствор. Профильтрованный экстракт и промывные воды объединяли, охлаждали до 4 °С и выделяли из раствора этанолигнин следующим образом. Полученный раствор разбавляли дистиллированной водой из соотношения 3 массовые части охлажденной до 4 °С воды к 1 части экстракта с промывными водами. Емкость с разбавленным и охлажденным экстрактом выдерживали при комнатной температуре в течение 12 ч для укрупнения частиц осаждающегося этанолигнина. Далее этанолигнин фильтровали на воронке Бюхнера при пониженном давлении, промывали дистиллированной водой, и выдерживали при 50 °С в сушильном шкафу до постоянной массы. Выход этанолигнина из древесины лиственницы определяли в расчете на вес абсолютно сухой древесины.

Для оценки границ погрешностей результатов в каждом эксперименте были определены статистические показатели – среднее квадратичное отклонение s и доверительный интервал погрешности при доверительной вероятности 95 %.

Результаты и обсуждение

Влияние продолжительности процесса экстракции на выход этанолигнина из древесины лиственницы

Из литературы известно [5], что продолжительность процесса является наиболее значимым фактором при водно-этанольной экстракции соломы пшеницы.

Для исследования влияния продолжительности водно-спиртовой экстракции древесины лиственницы на выход этанолигнина, в качестве исходных параметров процесса были приняты: температура 200 °С, загрузка 100 г древесины и 1 л водного раствора этанола с концентрацией 60 % об.

На рис. 1 приведена зависимость выхода этанолигнина от продолжительности экстракции в указанных условиях процесса. Каждый опыт повторяли 3 раза, за результат эксперимента принимали среднее значение выхода этанолигнина, при этом погрешность определения не превышала ± 12 % отн.

Как следует из полученных данных, выход этанолигнина достигает максимума при продолжительности экстракции 150-180 мин. Максимальный выход этанолигнина составляет 8,4 г (28,9 % масс. от исходного содержания лигнина в древесине лиственницы).

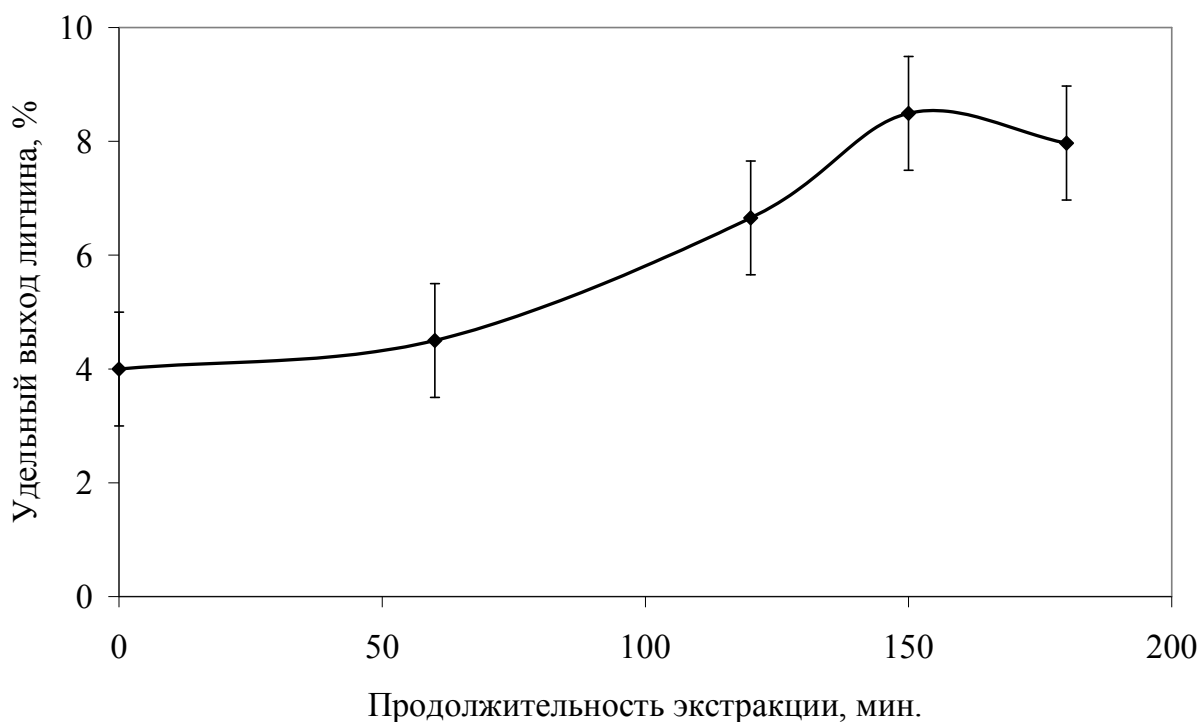


Рис. 1. Зависимость выхода этаноллигнина от продолжительности экстракции древесины лиственницы 60% раствором этанола (1 л) при загрузке 100 г древесины лиственницы.

Математическая модель процесса экстракции этаноллигнина из древесины лиственницы.

Для определения степени влияния таких параметров, как температура экстракции (T) и концентрация этанола (C) на экстракцию лигнина, а также взаимосвязи этих двух параметров проведен факторный эксперимент на основе В – плана второго порядка с центральной точкой (план Ко-2 [9]). Такой план позволяет получить уравнение регрессии второго порядка и количественно оценить степень взаимосвязи двух факторов, а также при необходимости провести оптимизацию по заданному параметру.

Параметры процесса экстракции - температура (T , °С) и концентрация этанола (C , % об.) - варьировались на трех уровнях. Границы изменения параметров были выбраны в соответствии с литературными источниками [1-7] и составляли: температура T варьировалась от 180 °С до 220 °С, концентрация этанола C варьировалась - от 50 % об. до 90 % об. Количество дублированных опытов в каждой точке равно 3, уровень значимости $q = 0,05$.

Переменные факторы:

$X_1 = T$ - температура варки, °С;

$X_2 = C$ – концентрация этанола, % об.;

$y = m$ – выход лигнина, г.

Уровни варьирования факторов:

$$X_{1min} = 180 \text{ }^{\circ}\text{C}, X_{10} = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}, X_{2max} = 220 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

$$X_{2min} = 50 \text{ \% об.}, X_{20} = 70 \text{ \% об.}, X_{2max} = 90 \text{ \% об.}$$

Нормализованные значения факторов:

$$x_1 = \frac{X_1 - X_{10}}{20}; \quad x_2 = \frac{X_2 - X_{20}}{20}.$$

Математическая модель в нормализованной форме:

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2.$$

Условия, результаты эксперимента и нормализованные значения факторов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия и результаты эксперимента по водно-этанольной экстракции древесины лиственницы

№ опыта	Температура (T), °C	Концентрация этанола (C), % об.	Нормализованные факторы		Выход лигнина на 100 г древесины, г	Дисперсия	Расчетный выход лигнина, г
			x_1	x_2			
	X_1	X_2	x_1	x_2	y	s^2	$Y_{расч}$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	180	50	-1	-1	2,45	0,3241	2,33
2	180	70	-1	0	6,1	0,3325	6,89
3	180	90	-1	+1	3,55	0,3111	3,23
4	200	50	0	-1	4,65	0,3361	4,79
5	200	70	0	0	10	0,3342	9,36
6	200	90	0	+1	5,2	0,3157	5,69
7	220	50	+1	-1	7,05	0,3283	7,26
8	220	70	+1	0	11,7	0,325	11,83
9	220	90	+1	+1	8,1	0,3283	8,16

Дисперсия воспроизводимости среднего значения из 3 наблюдений $s^2(y_{cp}) = 0,1087$.

Дисперсия воспроизводимости единичного опыта равна: $s^2(y) = 0,3261$.

Оценку значимости коэффициентов регрессии определяли из условия:

$$|b_{ii}| \leq t_q \cdot s(b_{ii}), \quad (1)$$

где $t_q = 2,100922$ – t – критерий Стьюдента для уровня значимости $q = 0,05$ и количества степеней свободы $f_l = N \cdot (n - 1) = 9 \cdot (3 - 1) = 18$; $s(b_{ii})$ – дисперсия b_{ii} коэффициента.

Коэффициенты регрессии и дисперсии коэффициентов определялись по методике, описанной в работе [9]. Значения коэффициентов регрессии и их дисперсий (для оценки значимости коэффициентов регрессии) приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения коэффициентов регрессии

Обозначение коэффициента регрессии	b_0	b_1	b_2	b_{11}	b_{22}	b_{12}
Значение коэффициента регрессии	9,361	2,467	0,450	-0,117	-4,117	-0,013
Дисперсия коэффициента $s^2(b_{ii})$	$(0,556 \cdot s^2(y_{cp}))^*$ 0,060397	$(1,667 \cdot s^2(y_{cp}))$ 0,018119	$(1,667 \cdot s^2(y_{cp}))$ 0,018119	$(0,5 \cdot s^2(y_{cp}))$ 0,054357	$(0,5 \cdot s^2(y_{cp}))$ 0,054357	$(0,25 \cdot s^2(y_{cp}))$ 0,0271787
Значение параметра $s(b_{ii}) \cdot t_q$	0,516	0,283	0,283	0,490	0,490	0,346

* - в скобках даны формулы, по которым рассчитывались значения $s^2(b_{ii})$, где ii – номер коэффициента [10].

Уравнение регрессии в нормализованных обозначениях факторов:

$$y = 9,361 + 2,467 \cdot x_1 + 0,45 \cdot x_2 - 0,117 \cdot x_1^2 - 4,117 \cdot x_2^2 - 0,013 \cdot x_1 \cdot x_2.$$

Сравнение модулей коэффициентов b_{ii} со значением $s(b_{ii}) \cdot t_q$ показывает, что коэффициент b_{11} и коэффициент парных взаимодействий b_{12} (условие (1)) незначимы, следовательно их можно приравнять нулю. Поскольку планы Ко₂ являются ортогональными, пересчета остальных коэффициентов регрессии не требуется и уравнение регрессии в этом случае принимает вид:

$$y = 9,361 + 2,467 \cdot x_1 + 0,45 \cdot x_2 - 4,117 \cdot x_2^2. \quad (2)$$

Анализ адекватности уравнения регрессии

Для анализа адекватности регрессионной модели (2) вычисляли дисперсию адекватности: $s^2_{ад} = 0,8867$.

Расчетное значение критерия Фишера $F_{расч} = 2,7186$. Табличное значение критерия Фишера $F_{таб} = 2,77$ [10].

Соотношение $F_{расч} < F_{таб}$ выполняется, следовательно дисперсии $s^2_{ад}$ и $s^2(y)$ однородны и можно считать, что полученное уравнение регрессии (2) адекватно описывает технологический процесс.

Анализ уравнения регрессии

Уравнение регрессии (2) в натуральных обозначениях факторов выглядит так:

$$m(T, C) = -66,564 + 0,1221 \cdot T + 1,4468 \cdot C - 0,0101675 \cdot C^2, \quad (3)$$

где $m(T, C)$ – выход лигнина, г; T – температура экстракции, °С; C – концентрация этанола, % об. Поверхность отклика приведена на рисунке 2.

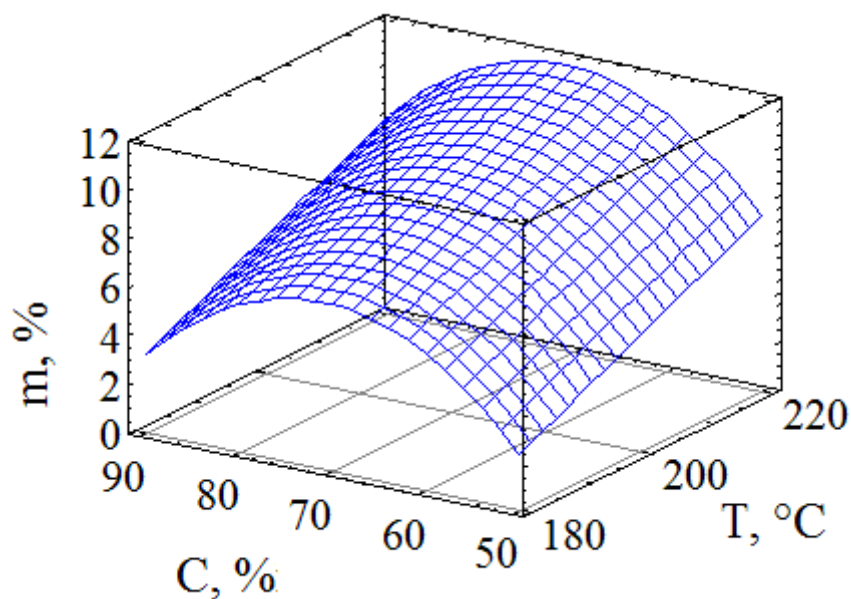


Рис. 2. Поверхность отклика, построенная по уравнению регрессии (3)

Зависимость выхода лигнина от температуры при фиксированных значениях концентрации этанола, рассчитанная по математической модели, приведена на рис. 3.

Анализ уравнения (3) показывает, что параметры C и T статистически независимы, поскольку отсутствует член полинома, отвечающий за парное взаимодействие.

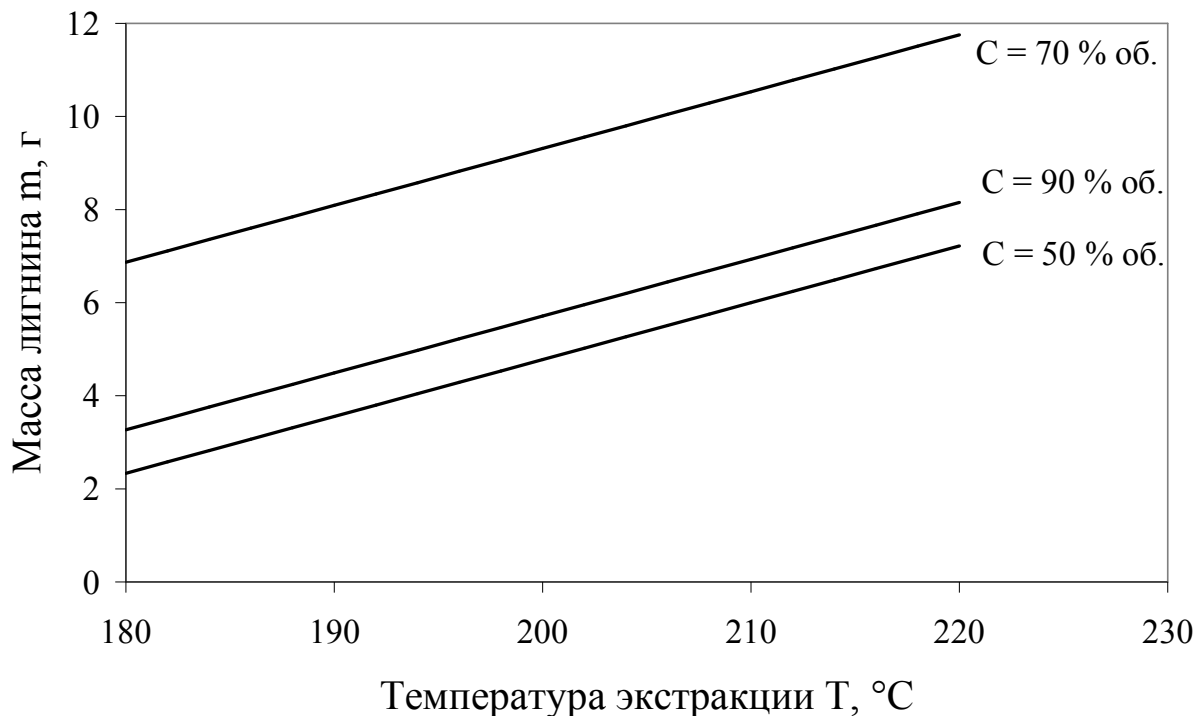


Рис. 3. Рассчитанные зависимости выхода этаноллигнина от температуры при фиксированных значениях концентрации водного раствора этанола и продолжительности экстракции 150 мин

Для температуры также отсутствует квадратичный член полинома, следовательно, при фиксированном значении концентрации этанола зависимость выхода лигнина от температуры будет линейной.

В исследованном диапазоне температур рассчитанные максимальные выходы этанолигнина наблюдаются для концентраций этанола $C = 70$ % об. Выход этанолигнина в этом случае линейно растет с ростом температуры и составляет 6,89 г и 11,83 г для температур 180 и 220 °С, соответственно.

Графики зависимости выхода этанолигнина от концентрации этанола при фиксированных температурах приведены на рис. 4. Зависимость выхода этанолигнина от концентрации водного раствора этанола в исследованном факторном пространстве более сложная, так как в уравнении регрессии присутствует квадратичный член. При различных фиксированных значениях температуры эта зависимость представляет собой семейство парабол, направленных ветвями вниз.

Поверхность отклика на факторном пространстве представляет собой параболический цилиндр, обращенный выпуклой стороной поверхности вверх (рис. 2). Максимальные выходы этанолигнина соответствуют вершинам парабол и достигаются при концентрации этанола 70 % об. Их расчетные значения составляют 6,89 г; 9,36 г и 11,83 г при температурах экстракции 180 °С, 200 °С и 220 °С, соответственно (рис. 4).

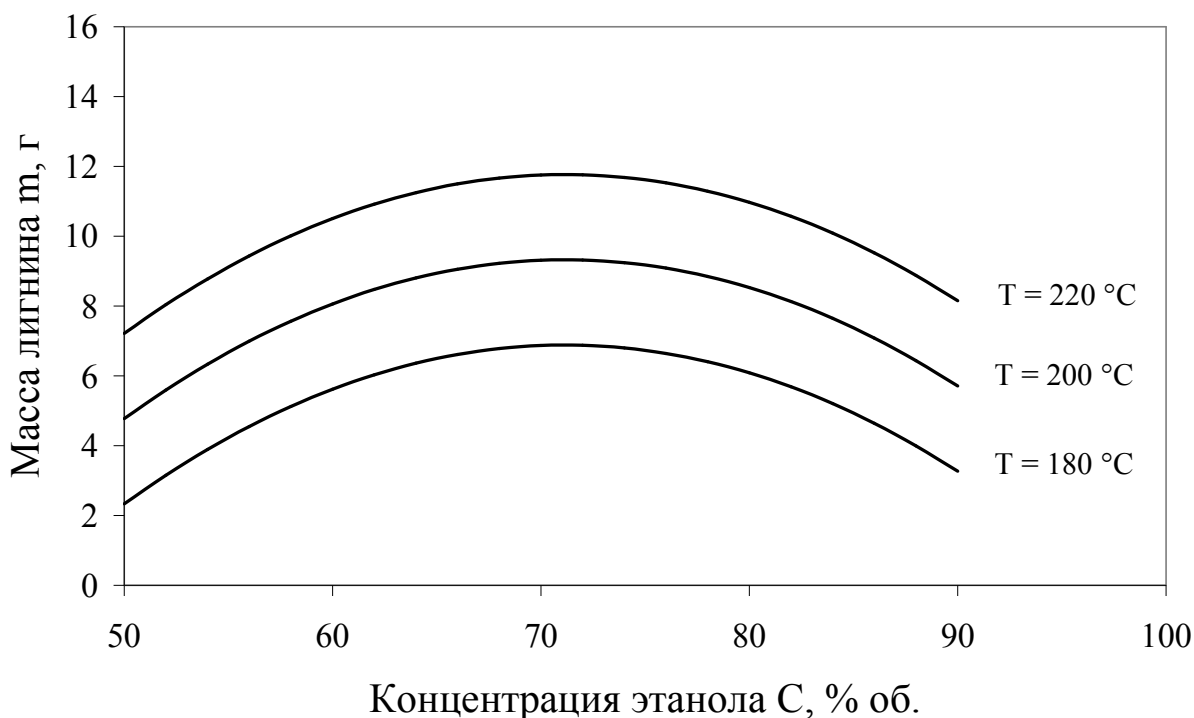


Рис. 4. Рассчитанные зависимости выхода лигнина от концентрации этанола при фиксированных температурах

Максимальный расчетный выход этанолигнина достигает 11,83 г при температуре экстракции 220 °С и концентрации этанола 70 % об., что соответствует 40,8 % масс. от исходного содержания лигнина в древесине лиственницы.

Заключение

На укрупненной лабораторной установке с рабочим объемом реактора 2,4 л проведена оптимизация процесса водно-этанольной экстракции древесины лиственницы сибирской. Определены параметры многофакторного процесса экстракции, соответствующие максимальному выходу этанолигнина: температура 200°С, продолжительность экстракции 150 мин., концентрация водного раствора этанола 70 % об., масса загружаемой абсолютно сухой древесины 100 г. Экспериментальный выход этанолигнина при этих условиях достиг 11,7 г (40 % масс. от исходного содержания лигнина в древесине лиственницы).

Построена двухфакторная математическая модель второго порядка процесса водно-этанольной экстракции древесины и показано, что она адекватно описывает процесс. В качестве независимых факторов для построения математической модели были выбраны температура экстракции и концентрация водного раствора этанола. Статистический анализ полученной математической модели показал, что эти факторы являются статистически независимыми.

В исследованном интервале температур (180 - 220 °С) расчетный выход лигнина линейно зависит от температуры. Зависимость выхода этанолигнина от концентрации водного раствора этанола (50-90% об.) является квадратичной. В исследованном диапазоне параметров самым существенный фактором, который влияет на выход этанолигнина, является концентрация этанола, а второй по значимости фактор влияния - температура экстракции.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФН (проект № 18-53-16001) в рамках базового проекта № 0356-2016-0503 (v.46.4.3).

Список литературы

1. Synthesis of phenol–formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins. Mingcun Wang, Mathew Leitch, Chunbao (Charles) Xu. *European Polymer Journal*. 2009. V. 45. P. 3380–3388.
2. Catalytic fast pyrolysis of aspen lignin via Py-GC/MS. Min Zhang, Fernando L.P. Resende, Alex Moutsoglou. *Fuel*. 2014. V. 116. P. 358 – 369.
3. Organosolv extraction of lignin from hydrolyzed almond shells and application of the δ -value theory. Joaquin Quesada-Medina, Francisco Javier Lopez-Cremades, Pilar Olivares-Carrillo. *Bioresource Technology*. 2010. V.101. P. 8252–8260.
4. Lignin precipitation on the pulp fibers in the ethanol-based organosolv pulping. Yongjian Xu, Kecheng Li, Meiyun Zhang. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. V. 301. P. 255 – 263.
5. Ethanol-based organosolv fractionation of wheat straw for the production of lignin and enzymatically digestible cellulose. J. Wildschut, A. Smit, J.Reith, W.J. Huijgen. *Bioresource Technology*. 2013, V-135. P 58-66.
6. Supercritical ethanol extraction of bio-oils from German beech wood: Design of experiments. Mehmet Kuddusi Akalın, Selhan Karagöz, Mehmet Akyz. *Industrial Crops and Products*. 2013. V. 49. P. 720 – 729.
7. Structural features and thermal degradation properties of various lignin macromolecules obtained from poplar wood (*Populus albaglandulosa*). Jae-Young Kim, Shinyoung Oh, Hyewon Hwang, Ung-Jin Kim, Joon Weon Choi //Polymer Degradation and Stability. 2013. V. 98. p. 1671-1678.
8. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. Xuebing Zhao, Keke Cheng, Dehua Liu. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2009. V. 82. P. 815 – 827.
9. Пен Р. З. Планирование эксперимента в Statgraphics. 2-е изд., дополненное/ Р.З. Пен. – Красноярск: СибГТУ - Красноярский писатель, 2012. – 270 с. [Pen. R. Z. Design of experiment. Krasnoyarsk. SibGTU. 2012. – 270 p. (In Russ.)]
10. Пижурин А.А., Розенблит М.С. Исследования процессов деревообработки. - Москва: «Лесная промышленность», 1984. – 232 с. [Pizhurin A.A., Rosenblit M.S. Wood-working process research. Moskow: “The forest industry”, 1984. 232 p. (In Russ.)].