

Целлюлоза, полученная гидротропной делигнификацией недревесного сырья

Денисова М.Н.

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий
СО РАН, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322. Факс: (3854)30-17-25, 30-30-43; тел: 9612394344;
E-mail: admin@ipcet.ru

Исследован процесс получения целлюлозы из мискантуса гидротропным способом с введением предварительной стадии гидролиза. Приведены основные характеристики полученной целлюлозы в зависимости от условий делигнификации. Результаты исследования показывают возможность получения целлюлозы нормального качества из мискантуса гидротропным способом. Выявлено, что введение операции предгидролиза позволяет на первой стадии удалять водорастворимые вещества, которые при подкислении варочного раствора способствуют образованию бензойной кислоты на стадии гидротропной варки. Показано, что в «жестких» условиях предгидролиза образуется «псевдолигнин», который оказывает негативное влияние на качество целлюлозы.

Введение

В последние годы в связи с усиленным развитием промышленности предпринимаются попытки найти новые, более выгодные и экологически безопасные способы выработки целлюлозы высокого выхода и удовлетворительного качества из растительных тканей с использованием новых альтернативных сырьевых баз.

Целлюлозу в промышленных масштабах получают в основном щелочными и кислотными способами, а в качестве целлюлозосодержащего сырья используют девесину, хлопок, лен. Нейтральные способы пока не получили широкого распространения. Из них известен гидротропный метод получения целлюлозы и полуцеллюлозы¹, который в отличие от применяемых в настоящее время способов не загрязняет водоемов и атмосферы.

В настоящее время к гидротропии проявляется большой интерес. Она получила применение в косметической промышленности для получения так называемых прозрачных эмульсий. Проводятся исследования по применению гидротропов в выпуске фармацевтических препаратов^{2,3}. Кроме этого гидротропы используют в качестве органических компонентов, применяемых для увеличения растворимости моющих средств в воде. Изучается применение гидротропных веществ для образования комплексов железа в водных растворах поверхностно-активных веществ.

Использование гидротропного способа делигнификации растительного сырья обладает рядом преимуществ. Варка производится с нейтральным раствором, а это почти исключает деградацию целлюлозы и приводит к высокому выходу продукта с большим содержанием α -целлюлозы. Кроме того, процесс гидротропной варки проводится с использованием нетоксичных и дешевых реагентов, при низких давлениях, с возможностью его циклизации^{4,5}.

В последние годы происходит расширение сырьевой базы, все большее распространение

получает недревесное растительное сырье: отходы сельскохозяйственной переработки, энергетические культуры.

За рубежом для получения целлюлозы востребована такая энергетическая культура, как мискантус. Его переработке посвящены книга⁶, статьи^{7,8} и сообщения⁹. Целлюлозу из мискантуса получают при помощи процесса крафт-варки, натронного, органосольвентного, ацетосольвентного способов, либо обработкой мискантуса паровым взрывом. В литературе отсутствует описание гидротропного способа получения целлюлозы из мискантуса.

В продолжение работ по переработке мискантуса в России были проведены исследования влияния режимов гидротропной делигнификации мискантуса на качество получаемой целлюлозы.

Целью данной работы является исследование гидротропного способа получения целлюлозы из мискантуса с введением предварительной стадии гидролиза.

Результаты и обсуждение

Исследования гидротропной делигнификации¹⁰⁻¹² показали, что при варке без предгидролиза органические кислоты, содержащиеся в сырье подкисляют бензоат натрия и на волокно оседает бензойная кислота. Это оказывает негативное влияние на качество полученной целлюлозы.

Предгидролиз был введен с целью извлечения органических кислот из исходного сырья, которые приводили к подкислению варочного раствора бензоата натрия. К тому же выделение сопутствующих компонентов из мискантуса позволяет обогатить сырье целлюлозой за счет снижения содержания минеральных и экстрактивных веществ, в том числе низкомолекулярных фенольных соединений.

После предгидролиза и гидротропной варки мискантуса проведена операция сушки промежуточных продуктов, это сделано с целью

определения выхода (абсолютно сухого продукта из абсолютно сухого сырья), основных характеристик полупродуктов и конечной целлюлозы. Возможно получение целлюлозы и без операций сушки между стадиями, как представлено на рис. 1.

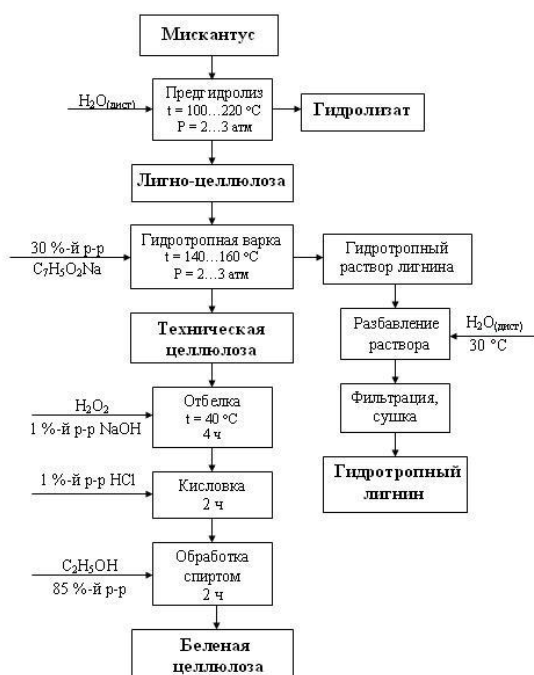


Рис. 1. Схема получения целлюлозы гидротропным методом

Зависимость кислотности гидролизата от температуры предгидролиза представлена на рис. 2.

В результате предгидролиза протекают гидролитические процессы деструкции гемицеллюлоз и отщепления ацетильных групп. Эти

реакции идут в условиях нарастающей кислотности, в начале процесса, когда температура предгидролиза

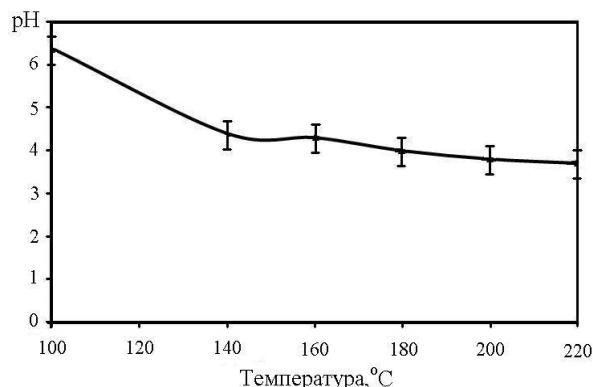


Рис. 2. Зависимость активной кислотности гидролизата от температуры предгидролиза

составляет 100 °C, количество отщепившихся кислот еще невелико, однако, гидролиз гемицеллюлоз до пентоз и гексоз идет достаточно интенсивно. Водорастворимые кислоты представлены уксусной кислотой. Очевидно, образование других, нелетучих кислот возможно лишь в более жестких условиях¹³.

В таблице 1 представлены выход и физико-химические характеристики лигно-целлюлозы (ЛЦ), полученной в результате предгидролиза в течение 1 ч и эксперимента без выдержки.

Как следует из представленных результатов, с увеличением температуры предгидролиза наблюдается снижение выхода ЛЦ от 87,1 % до 48,8 %. Это объясняется тем, что повышение температуры предгидролиза усиливает степень деструкции лигноуглеводной матрицы (целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин), освобождая

Табл. 1. Выход и физико-химические характеристики ЛЦ, полученной в результате предгидролиза

Характеристики ЛЦ	Температура предгидролиза, °C					
	100	140	160	180	200	220
Предгидролиз 1 ч						
Выход*, %	87,1	69,2	64,0	48,8	55,0	53,7
Массовая доля золы*, %	2,7	2,5	3,8	3,9	3,6	3,7
Массовая доля лигнина*, %	18,1	23,6	28,1	29,4	42,1	49,4
Предгидролиз без выдержки						
Выход*, %	–	75,9	68,5	64,9	47,9	–
Массовая доля золы*, %	–	1,9	3,0	3,6	3,8	–
Массовая доля лигнина*, %	–	21,2	25,9	26,8	38,6	–

* – в пересчете на а.с.с.

гемицеллюлозы, которые при температурах гидролизуются до олигосахаридов и продуктов их распада. Следует указать, что при температурах 180 °C и выше ЛЦ получается в виде тонкого порошка и характеризуется высоким содержанием лигнина 29,4-49,4 %. Кроме того она плохо поддается дальнейшей делигнификации и отбелке.

Как следует из приведенных данных, массовая доля лигнина в предгидролизованном мискантусе при высоких температурах проведения процесса

заметно превышает его содержание в исходном сырье. Так, если содержание лигнина в исходном мискантусе составляет 19,1 %, то в предгидролизованном при 180 °C в течение 1 ч увеличивается до 29,4 %, а при 220 °C до 49,4 %. Наблюдаемое увеличение содержания лигнина в предгидролизованном мискантусе связано с удалением гемицеллюлоз. Завышенное содержание лигнина, очевидно, связано с тем, что в процессе предгидролиза растительного сырья лигнин

находится в непосредственном контакте с содержащимися в гидролизате весьма реакционноспособными продуктами деструкции легкогидролизуемых полисахаридов, продуктами вторичных превращений углеводов, а также некоторых растворенных экстрактивных веществ. В связи с этим возможно взаимодействие наиболее активных соединений (в первую очередь, карбонильных) с лигнином. Факт образования таких лигноподобных веществ (так называемый «псевдолигнин») при обработке растительного сырья, а именно древесины, при высоких температурах и избыточном давлении общеизвестен^{14,15}. Представленные выше экспериментальные данные показывают, что в жестких условиях предгидролиза «псевдолигнин» образуется в количествах, сравнимых с содержанием лигнина в исходном растительном сырье.

В связи с этим были проведены исследования предгидролиза с максимальным сокращением продолжительности процесса, результаты которых представлены в таблице 1, так называемый предгидролиз «без выдержки». Действительно массовая доля лигнина в ЛЦ меньше, чем в соответствующих опытах с длительным предгидролизом. Например, при температуре 140 °С массовая доля лигнина в ЛЦ составляет 21,2 %, а при 200 °С возрастает до 38,6 %. В связи с этим исследование гидротропной варки было проведено без выдержки.

На следующем этапе проводилась гидротропная делигнификация ЛЦ в течение 1 ч при температуре 140-160 °С. В результате была получена техническая целлюлоза (ТЦ). На рис. 3 приведены зависимости выхода ТЦ и массовая доля лигнина в зависимости от температуры предгидролиза, проведенного без выдержки.

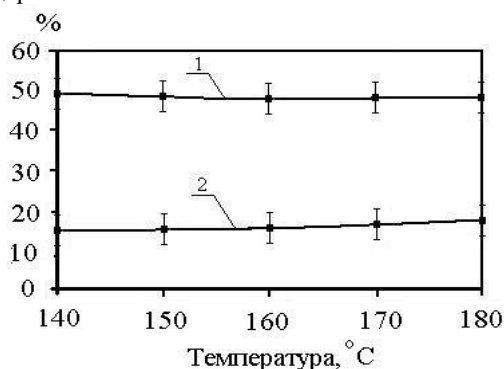


Рис. 3. Выход ТЦ (1) и массовая доля лигнина (2) в зависимости от температуры предгидролиза без выдержки

Следует отметить, что выход ТЦ имеет вид прямой и лежит в интервале 47,6-49,3 %. В процессе гидротропной варки происходит дальнейшее вымывание легкогидролизуемых веществ и растворение лигнина, поэтому содержание остаточного лигнина составляет 14,5-17,8 %. В случае проведения гидротропной варки ЛЦ, предгидролизованной в течение 1 ч, наблюдается завышение содержания остаточного лигнина в 1,5-2 раза, по сравнению с результатами, полученными при

делигнификации ЛЦ, предгидролизованной без выдержки.

Следующий этап работы заключался в проведении отбелики полученной ТЦ. В процессе отбелики из целлюлозы удаляется значительная часть остаточного лигнина, часть содержащих в ней гемицеллюлоз и сопутствующие примеси (воскообразные, пектиновые, белковые, зольно-минеральные вещества, органические кислоты, пигменты и др.). К сожалению, при этом происходит частичная деструкция целлюлозы, в результате которой образуются крайне нежелательные низкомолекулярные фракции целлюлозы, т.е. гемицеллюлозы и потери по массе составляют 9-12 %.

Завершающей операцией в получении белой целлюлозы (БЦ) является стадия обезвоживания целлюлозы 85 %-ным раствором этилового спирта с последующим отжимом, разрыхлением и сушкой конечного продукта. Известно, что сушка целлюлозы выше 100 °С приводит к изменению качества поверхности волокон (ороговение) и пожелтению целлюлозы, поэтому обработка раствором этилового спирта позволяет снизить температуру сушки до 85-90 °С. В результате получают БЦ с выходом 35-38 % и массовой долей лигнина 4,5-5,2 %.

Чтобы проследить накопление целевой целлюлозы в зависимости от условий химической обработки мискантуса, было определено содержание целлюлозы по Кюршнеру в мискантуса, ЛЦ, ТЦ и БЦ.

Реакции гидролитического расщепления гемицеллюлоз мискантуса в условиях химической обработки (предгидролиз, гидротропная варка, отбелика) и деполимеризация лигнина приводит к удалению экстрактивных веществ из сырья, снижению содержания остаточного лигнина и гемицеллюлоз.

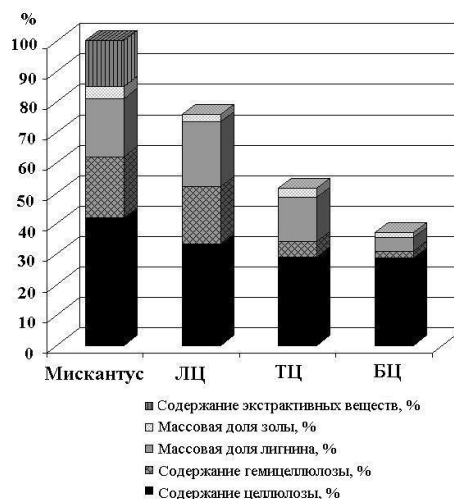


Рис. 4. Химический состав мискантуса, ЛЦ, ТЦ и БЦ из мискантуса

На рис. 4 приведен химический состав мискантуса, ЛЦ, ТЦ и БЦ, полученных для образца, подвергнутого предгидролизу при 140 °С без выдержки, гидротропной варке при 140-160 °С в течение 1 ч и отбелике. Из рис. 4 следует, что выход продукта снижается после каждой стадии

химической обработки мискантуса, а содержание в нем целлюлозы при этом увеличивается. Выход ЛЦ составляет 75,9 % при содержании в ней целлюлозы 63,7 %. После гидротропной варки происходит накопление целлюлозы в полученном продукте. Таким образом, проведенные исследования показали, что после удаления из целлюлозосодержащих продуктов водорастворимых веществ и лигнина, возможно получение ТЦ с выходом 49,3 %, которая может содержать до 84,0 % целлюлозы. Установлено, что после обработки ТЦ пероксидом водорода в щелочной среде, содержание целлюлозы в конечном продукте составляет 92,6 %.

Таким образом, по результатам проведенной работы можно сделать следующие выводы. Приведенные результаты исследования показывают возможность получения целлюлозы нормального качества.

Установлено, что введение операции предгидролиза позволяет на первой стадии удалять водорастворимые вещества, которые при подкислении варочного раствора способствуют образованию бензойной кислоты на стадии гидротропной варки.

Показано, что в «жестких» условиях предгидролиза образуется «псевдолигнин», который оказывает негативное влияние на качество целлюлозы.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлась новая форма мискантуса китайского (Веерника китайского *Miscanthus sinensis* - Anders) урожая 2008 г., выращенного на плантациях Институт Цитологии и Генетики СО РАН (ИЦИГ СО РАН) в Новосибирской области¹⁶.

Массовая доля кислотонерастворимого лигнина в исходном сырье мискантуса составляет 19,1 % (в пересчете на абсолютно сухое сырье – а.с.с.), массовая доля целлюлозы, определенная методом Кюршнера (а.с.с.) – 57,4 %, массовая доля золы (а.с.с.) – 3,9 %¹⁷.

Получение целлюлозы и лигнина гидротропным способом проводили по схеме представленной на рис. 1, с указанием режимов процесса.

Определение влажности, зольности (а.с.с.), массовой доли кислотонерастворимого лигнина (а.с.с.), массовой доли целлюлозы методом Кюршнера (а.с.с.) определяли в исходном сырье, ЛЦ, ТЦ и БЦ по стандартным методикам анализа¹⁸, кислотность определяли в гидролизате, полученном после предгидролиза.

Операцию предгидролиза и гидротропную делигнификацию проводили в качающемся автоклаве, емкостью 4,2 л, модуль загрузки 1:8. В качестве делигнифицирующего реагента использовали 30 %-ный раствор бензоата натрия.

На первой стадии проводили операцию предгидролиза в диапазоне температур 100-220 °С с выдержкой 1 ч и без выдержки. После предгидролиза

ЛЦ отжали и промыли дистиллированной водой до обесцвечивания промывных вод, снова отжали, после чего высушили в течение 3 ч при температуре 100-102 °С.

Следующая стадия – гидротропная делигнификация ЛЦ. Основные параметры процесса указаны на схеме (рис. 1). Полученную ТЦ после выгрузки из автоклава отжали, промыли порцией 30 %-ного раствора бензоата натрия, температурой 40-50 °С, а затем водой до обесцвечивания промывных вод, отжали и высушили при тех же условиях, что и ЛЦ.

БЦ получили из ТЦ при последовательной обработке в три стадии, при постоянном перемешивании, и последующем высушивании при температуре 100-102 °С в течение 3 ч.

Библиографический список

- 1 Непенин Н.Н. *Технология целлюлозы. Производство сульфитной целлюлозы*. М., 1956. Т. 1. 748 с.
- 2 Hodgdon T.K., Kalcr E.W. // *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* **2007**. V. 12. P. 121.
- 3 Roy B.K., Moulik S.P. // *Colloids Surf., A.* **2002**. V. 203. P. 155.
- 4 Громов В.С., Одинцов П.Н. // *Бумажная промышленность*. **1957**, Т. 32. С. 11.
- 5 Лендьял П., Моравли Ш. *Химия и технология целлюлозного производства*. М.: Лесн. промышленность, **1978**. 447 с.
- 6 Michael B.J., Walsh M. *Miscanthus: For Energy and Fibre*. Published by Earthscan. **2001**. 192 p.
- 7 Iglesias G. // *Bioresource Technology*. **1996**. V. 58. P. 17.
- 8 Daiyong Ye // *Carbohydrate Polymers*. **2005**. V 62. P. 258.
- 9 Barba C. // *Cellulose*. **2002**. V 9. P. 319.
- 10 Денисова М.Н., Митрофанов Р.Ю. // *Химия и технология растительных веществ: Материалы VI Всеросс. конф.*, Санкт-Петербург, Россия. **14-18 июня 2010 г.** С. 30.
- 11 Митрофанов Р.Ю., Денисова М.Н. // *Химия и технология растительных веществ: материалы VI Всеросс. конф.*, Санкт-Петербург, Россия. **14-18 июня 2010 г.** С. 74.
- 12 Денисова М.Н., Митрофанов Р.Ю. // *Технология и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы 3-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием*, Бийск, Россия. **28-30 апреля 2010 г.** С. 202.
- 13 Калейне Д.А., Веверис А.Г., Полманис А.Г., Эриньш П.П. // *Химия древесины*. **1990**. Т. 3. С. 101.
- 14 Веверис А.Г., Эриньш П.П., Калейне Д.А., Полманис А.Г. // *Химия древесины*. **1990**. Т. 3. С. 89.
- 15 Ефремов А.А., Кротова И.В. // *Химия растительного сырья*. **1999**. Т 2. С. 19.
- 16 Шумный В.К. // *Информационный вестник ВОГиС*. **2010**. Т. 14. С. 122.
- 17 Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Архипова О.С. // *Ползуновский вестник*. **2010**. Т 3. С. 259.
- 18 Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы*. М.: Экология, **1991**. 321 с.