

УДК 661.728.7

Характеристики целлюлозы, полученной гидротропным способом на универсальном термобарическом устройстве

М. Н. ДЕНИСОВА, В. В. БУДАЕВА

Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН,
ул. Социалистическая, 1, Бийск 659322 (Россия)

E-mail: ipcet@mail.ru

(Поступила 15.05.13; после доработки 21.07.13)

Аннотация

Исследован процесс получения технической целлюлозы из мискантуса гидротропным способом на универсальном термобарическом устройстве. Обоснована целесообразность применения дополнительной промывки технической целлюлозы гидротропным раствором. Приведены основные характеристики полученных продуктов в зависимости от условий делигнификации. Показана универсальность гидротропного способа переработки целлюлозосодержащего сырья и воспроизводимость получаемых результатов.

Ключевые слова: гидротропная варка, мискантус, универсальное термобарическое устройство, техническая целлюлоза, лигнин

ВВЕДЕНИЕ

Известные способы переработки целлюлозосодержащего сырья характеризуются использованием кислотных или щелочных реагентов, поэтому текущие исследовательские работы направлены на сокращение или отказ от использования загрязняющих химических соединений [1, 2]. Гидротропная переработка растительного сырья относится к нейтральным способам, поскольку не требует использования серо- и хлорсодержащих реагентов. Варка проводится с нейтральным раствором гидротропной соли, как следствие, растительные материалы испытывают более мягкое воздействие по сравнению с кислотной обработкой при сульфитном методе или щелочной обработкой при натронной и сульфатной варках [3]. Благодаря этому растет выход целлюлозы с высоким содержанием α -целлюлозы (высокополимерной части), а сами компоненты растительной ткани претерпевают незначительные изменения по сравнению с их природным состоянием.

В качестве гидротропных реагентов используются водные растворы бензоата, ксилосульфоната или толуолсульфоната натрия. Бензоат натрия используется в России и странах Европы как пищевой консервант, считается безопасным продуктом с низкой ценой и неограниченной доступностью. Другие реагенты менее распространены и менее доступны.

Разработка гидротропного способа переработки целлюлозосодержащего сырья на примере плодовых оболочек овса [4, 5] и российского мискантуса [6–8] – один из наиболее важных результатов фундаментальных исследований за 2010–2012 гг., проведенных в Сибирском отделении РАН [9].

Цель данной работы – исследование гидротропного способа получения технической целлюлозы из мискантуса на новом виде оборудования и качественный анализ полученных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали мискантус китайский (веерник китай-

ский *Miscanthus sinensis* Andersson) урожая 2008 г., выращенный на плантациях Института цитологии и генетики СО РАН в Новосибирской области [10]. Перед началом работы мискантус измельчили в сечку размером 10–15 мм.

Химический состав мискантуса, мас. % в пересчете на абсолютно сухое сырье, а. с. с.: целлюлоза (по Кюршнеру) 57,4, пентозаны 23,3, кислотонерастворимый лигнин 19,1, зола 3,9.

Делигнификацию проводили на универсальном термобарическом устройстве (УТБ) [11]. Вместимость реакционной камеры 2,3 л. Устройство рассчитано на проведение процессов под избыточным давлением, поэтому корпус выполнен из толстостенной цилиндрической обечайки с верхним и нижним плоским приварными фланцами. Температурный режим варки создается внешними ленточными электронагревательными элементами, расположенными по длине камеры. В ходе работы совершается качание рабочей камеры с высокой амплитудой. Данный вид оборудования предназначен для проведения процессов обработки растительного сырья в различных средах [12, 13].

Процесс гидротропной делигнификации проводили следующим образом. Подготовленную навеску сырья (100 г) закладывали в реакционную камеру УТБ и заливали 35 % раствором бензоата натрия (Fooding Group Ltd., Китай) с модулем 1 : 10. Камеру герметизировали, включали перемешивание и нагрев. Режим варки: подъем температуры до 180 °С – 40 мин, варка при 180 °С в течение 3–5 ч. Давление в реакционной камере в процессе варки составило 1,0 МПа. По завершении процесса варки отключали нагрев и оставляли УТБ для естественного охлаждения реакционной массы в объеме камеры до комнатной температуры. После этого реакционную массу выгружали из камеры, отжимали целлюлозу и промывали ее от отработанного варочного раствора.

Целлюлозу промывали свежей порцией 35 % раствора бензоата натрия при 90–95 °С в течение 1 ч при слабом перемешивании (модуль 1 : 20). Далее проводили отжим целлюлозы от гидротропного раствора и повторяли промывку с 20 % раствором бензоата натрия при тех же условиях. После отжима техническую целлюлозу (ТЦ) промывали дистиллированной водой комнатной температуры до обесцвечивания промывных вод (три промыв-

ки, модуль 1 : 25), отжимали и сушили на воздухе до влажности 7–10 %.

Содержание кислотонерастворимого лигнина, золы, целлюлозы по Кюршнеру, α -целлюлозы, пентозанов определяли по стандартным методикам анализа сырья и продуктов его обработки [14]. Влажности устанавливали с использованием анализатора влажности Ohaus MB 23 (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее установлено [15], что растворяющая способность гидротропных растворов возрастает с повышением концентрации, поэтому гидротропную варку мискантуса на УТБ проводили с 35 % раствором бензоата натрия. Дальнейшее повышение концентрации гидротропного раствора нецелесообразно по экономическим соображениям, кроме того, это приводит к перенасыщению раствора и затрудняет отжим целлюлозы. С другой стороны, раствор с концентрацией менее 30 % теряет растворяющую способность, необходимую для более полной делигнификации сырья.

Для предотвращения выпадения лигнина и оседания его на волокно целлюлозы особое внимание при проведении гидротропной варки уделяется промывке целлюлозы [3, 6–8, 16]. С целью продемонстрировать влияние промывки гидротропным раствором на качество получаемой ТЦ проведен эксперимент, в котором промывку осуществляли не раствором бензоата натрия, а водой. Для этого повторно провели варку мискантуса на УТБ при температуре 180 °С в течение 3 ч (модуль 1 : 10), но после выгрузки волокнистой массы из варочного аппарата и отжима продукт промыли дистиллированной водой до обесцвечивания промывных вод. Затем образец сушили при комнатной температуре и анализировали по основным показателям. В табл. 1 приведены характеристики целлюлоз, полученных с промывкой водой и гидротропным раствором.

Выход гидротропной целлюлозы, подвергнутой промывке раствором бензоата натрия, несколько ниже по сравнению с выходом непромытого образца (46 и 50 % соответственно). Это связано с более полным удалением из целлюлозы лигнина (до 7 %) и сопутству-

ТАБЛИЦА 1

Выход и характеристики ТЦ, полученных с промывкой водой и раствором бензоата натрия

Промывочный р-р	Выход ТЦ, %	Массовая доля, %			
		α -Целлюлоза	Пентозаны	Лигнин	Зола
Вода	49.7 \pm 1.0	82.6 \pm 0.5	9.7 \pm 0.1	10.6 \pm 0.1	4.1 \pm 0.05
Р-р бензоата натрия	46.1 \pm 1.0	85.8 \pm 0.5	7.2 \pm 0.1	7.6 \pm 0.1	3.6 \pm 0.05

Примечание. Здесь и в табл. 2, 3: данные приведены в пересчете на исходное сырье.

ющих примесей (пентозанов – с 10 до 7 %, золы – с 4.1 до 3.6 %), что подтверждают данные анализа. Кроме того, происходит концентрирование α -целлюлозы с 83 до 86 %. Таким образом, промывка бензоатом натрия способствует получению более качественной гидротропной целлюлозы.

Для экспериментов используется вся наземная часть растения. Мискантус представлен несколькими морфологическими частями: стебель с междоузлиями, лист, метелка, – поэтому для получения однородного по составу продукта необходимы достаточно “жесткие” условия варки. Ранее проведенные исследования варки при температуре 140–160 °С и продолжительности 3–5 ч показали, что получаемые волокнистые продукты содержат включения непроваренного сырья [16]. Непривар представлен твердыми частями растения – стеблем с междоузлиями. Для уменьшения доли непривара температуру варки в данном эксперименте повысили до 180 °С, продолжительность процесса осталась прежней, использовали дополнительную промывку гидротропным раствором. Результаты варок (выход и характеристики ТЦ) приведены в табл. 2.

Техническая целлюлоза представляет собой волокнистую массу серо-коричневого цвета. Высокий выход ТЦ – 43–46 % в зависимости от продолжительности варки – свиде-

тельствует о максимальном сохранении целлюлозы. Ввиду выделения органических кислот из сырья в процессе варки, кислотность гидротропного варочного раствора изменяется с рН 10.3 до рН 5.0 (слабокислый). Наличие слабых кислот в варочном растворе, высокая температура и длительное время варки оказывают гидролитическое действие на лигноуглеводный комплекс и легкогидролизуемые углеводы. В результате гидролиза пентозанов при проведении делигнификации их массовая доля снижается с 23 % в исходном сырье до 7 % в ТЦ. В процессе гидротропной варки образуется газ, содержащий диоксид углерода, который вызывает небольшое повышение давления в варочном аппарате. Газовые пузырьки наблюдаются в реакционной массе после сброса давления.

Полученные на УТБ образцы ТЦ из мискантуса по внешнему виду и качественным характеристикам сопоставимы с образцами, полученными ранее из мискантуса при этих же условиях варки на другом виде оборудования [16], что указывает на универсальность данного метода делигнификации.

С целью показать воспроизводимость результатов гидротропных делигнификаций мискантуса на УТБ проведены пять варок в одинаковых условиях: при температуре 180 °С, продолжительности 5 ч, модуле 1 : 10.

ТАБЛИЦА 2

Выход и характеристики технических гидротропных целлюлоз, полученных на УТБ

Продолжительность варки, ч	Выход, %	Массовая доля, %			
		α -Целлюлоза	Пентозаны	Лигнин	Зола
3	46.1 \pm 1.0	85.8 \pm 0.5	7.2 \pm 0.1	7.6 \pm 0.1	3.6 \pm 0.05
4	44.6 \pm 1.0	86.1 \pm 0.5	7.0 \pm 0.1	7.2 \pm 0.1	3.6 \pm 0.05
5	43.4 \pm 1.0	86.4 \pm 0.5	6.7 \pm 0.1	7.0 \pm 0.1	3.4 \pm 0.05

Примечание. Обозн. см. табл. 1.

ТАБЛИЦА 3

Выход и характеристики технических гидротропных целлюлоз, полученных на УТБ при 180 °С, продолжительность обработки 5 ч, модуль 1 : 10

Номер опыта	Выход, %	Массовая доля, %			
		α -Целлюлоза	Пентозаны	Лигнин	Зола
1	43.4±1.0	86.4±0.5	6.7±0.1	7.0±0.1	3.4±0.05
2	43.3±1.0	86.6±0.5	5.2±0.1	7.3±0.1	4.0±0.05
3	44.4±1.0	87.2±0.5	6.8±0.1	7.8±0.1	3.2±0.05
4	43.6±1.0	86.2±0.5	7.1±0.1	6.4±0.1	3.0±0.05
5	44.9±1.0	86.4±0.5	5.3±0.1	7.2±0.1	3.2±0.05

Примечание. Обозн. см. табл. 1.

Полученные ТЦ (табл. 3) характеризуются выходом в пределах 43–45 %. При данных условиях варки растворяются лигнин (содержание лигнина в ТЦ около 7 %) и легкогидролизуемая углеводная часть мискантуса (массовая доля пентозанов снизилась до 5–7 %). Гидротропное действие бензоата натрия направлено, главным образом, на лигнин, а условия варки (рН, температура и продолжительность) влияют на гидролиз углеводной части, в связи с чем содержание золы остается на одном уровне – от 3 до 4 %.

Проведенные варки показывают хорошую воспроизводимость результатов гидротропной делигнификации мискантуса. Свойства полученной при этом целлюлозы практически одинаковы. Наблюдаемые колебания в большей

степени объясняются неизбежными отклонениями в режиме проведения варок.

На рис. 1 приведены данные по химическому составу исходного сырья и целевой ТЦ.

Гидротропная варка способствует концентрированию целлюлозы за счет удаления примесей нецеллюлозного характера. Полностью удаляются экстрактивные вещества, остаточное содержание компонентов составляет, мас. %: пентозаны 5–7 %, лигнин 6–7, зола 3–4 %.

В дополнение к ранее проведенным работам по гидротропной варке недревесного сырья на автоклаве [5–8] исследования варки на новом виде оборудования (УТБ) показали, что получаемые образцы ТЦ по качественным характеристикам не уступают продуктам автоклавной обработки. Таким образом, данный способ получения целлюлозы универсален.

Удовлетворительные качественные характеристики гидротропной ТЦ позволяют использовать ее в бумажной промышленности для производства разноразмерной бумаги и упаковочного картона. Особенности данного метода: отсутствие отрицательного влияния гидротропного раствора на целлюлозу; возможность многократно использовать один и тот же варочный раствор при гидротропной варке, а следовательно, значительно меньший расход воды по сравнению с классическими варками (сульфитной и сульфатной); отсутствие токсичных остатков серосодержащих реактивов в воздухе и промывных водах при реализации гидротропной варки. Все это определяет перспективность использования метода гидротропной варки для производства бумажных полуфабрикатов [3].

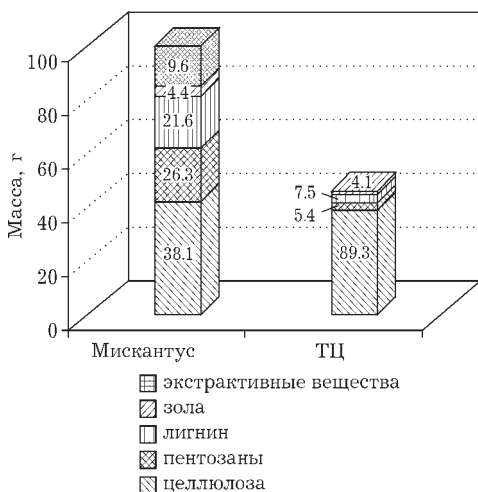


Рис. 1. Химический состав мискантуса и гидротропной технической целлюлозы (ТЦ), полученной на УТБ.

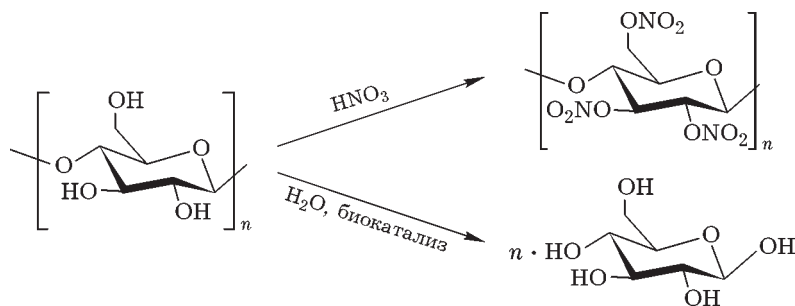


Рис. 2. Направления переработки гидротропной технической целлюлозы.

Полученные ТЦ могут быть облагорожены для дальнейшей этерификации [17] или исследованы в качестве субстратов для ферментативного гидролиза в доброкачественные глюкозные гидролизаты [18]. Эти два направления переработки – трансформация в эфиры и биокаталитический гидролиз с превращением в мономеры (рис. 2) – не исключают, а дополняют друг друга, расширяя области применения целлюлоз, полученных гидротропным способом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведения гидротропной варки мискантуса на универсальной термобарической установке получены образцы технической целлюлозы с высоким выходом и удовлетворительными характеристиками: сумма пентозанов и лигнина не превышает 13%. Обоснована дополнительная промывка технических целлюлоз гидротропным раствором. Показано, что гидротропный способ переработки растительного сырья универсален и позволяет получать продукты с хорошей воспроизводимостью.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-98001 “p_сибирь_a” “Фундаментальные исследования гидротропной целлюлозы: способы получения, характеристики, химическая модификация и ферментативный гидролиз”) и Президиума РАН (Программа № 3, проект фундаментальных исследований № 5 “Химическое обогащение возобновляемого “концентрированного” целлюлозосодержащего сырья в различных средах в реакторах под давлением”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Кузнецов Б. Н. // *Химия уст. разв.* 2011. Т. 19, № 1. С. 77–85.
- 2 Шаполова Е. Г., Бычков А. Л., Ломовский О. И. // *Химия уст. разв.* 2012. Т. 20, № 5. С. 639–644.
- 3 Лендбел П., Моравли Ш. *Химия и технология целлюлозного производства* / под ред. А. Ф. Тищенко. М.: Лесн. пром-сть, 1978. С. 447–450.
- 4 Будаева В. В., Митрофанов Р. Ю., Золотухин В. Н., Сакович Г. В. // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2011. № 7. С. 205–212.
- 5 Денисова М. Н. // *Ползуновский вестн.* 2011. № 4–1. С. 239–243.
- 6 Пат. 2456394 РФ, 2012.
- 7 Денисова М. Н., Митрофанов Р. Ю., Будаева В. В., Архипова О. С. // *Ползуновский вестн.* 2010. № 4. С. 198–206.
- 8 Митрофанов Р. Ю., Будаева В. В., Денисова М. Н., Сакович Г. В. // *Химия раст. сырья.* 2011. № 1. С. 25–32.
- 9 Сибирское отделение Российской академии наук в 2012 году. I. Основные научные результаты. *Химические науки.* Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. С. 171.
- 10 Shumny V. K., Veprev S. G., Nechiporenko N. N., Goryachkovskaya T. N., Slynko N. M., Kolchanov N. A., Peltek S. E. // *Adv. Biosci. Biotechnol.* 2010. Vol. 1. P. 167–170.
- 11 Пат. 2472808 РФ, 2013.
- 12 Павлов И. Н., Будаева В. В., Сакович Г. В. // *Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов: тез. докл. IV Междунар. конф. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева: в 2 т.* Москва, 24–25 октября 2012. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева: ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН, 2012 г. Т. 2. С. 135–137.
- 13 Павлов И. Н. // *Химия и технология новых веществ и материалов: материалы III Всерос. молодежной науч. конф., Сыктывкар, 22–26 апреля 2013 г.* Сыктывкар: Изд-во ИХ Коми НЦ, 2013. С. 47–48.
- 14 Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы.* М.: Экология, 1991. 320 с.
- 15 Hong Lau M. S. // *The Paper Industry and Paper World.* 1941. No. 23. P. 247.
- 16 Денисова М. Н. // *Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы V Всерос. конф. с междунар. участием, 24–26 апреля 2012 г., Барнаул.* / Под ред. Н. Г. Базарновой, В. И. Маркина. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2012. С. 35–37.
- 17 Денисова М. Н., Огиенко А. Г., Будаева В. В. // *Химия раст. сырья.* 2012. № 4. С. 19–27.
- 18 Макарова Е. И., Денисова М. Н., Будаева В. В., Сакович Г. В. // *Ползуновский вестн.* 2013. № 1. С. 219–222.