

УДК 54.05

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЕЛИ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОДУКТА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АЛЬФА-ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© В.А. Левданский^{1,2}, А.В. Левданский¹, Б.Н. Кузнецов^{1,2*}

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42,
Красноярск, 660049 (Россия), e-mail: inm@icct.ru

²Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск,
660041 (Россия)

Разработан «зеленый» метод получения из древесины ели целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы, включающий стадию делигнификации древесины пероксидом водорода в среде «уксусная кислота – вода – сернокислотный катализатор» и стадию щелочной обработки NaOH. Осуществлен подбор условий получения, обеспечивающих приемлемый выход (30–31% масс.) целлюлозного продукта, содержащего 97,3–98,0% масс. альфа-целлюлозы.

Ключевые слова: древесина ели, делигнификация, пероксид водорода, уксусная кислота, сернокислотный катализатор, щелочная обработка, альфа-целлюлоза.

Введение

Основным направлением химической переработки древесины является производство целлюлозы. Ее получают в основном сульфатным [1], сульфитным [2] методами и их модификациями [3]. Целлюлоза используется в производстве бумаги и химической переработке с получением волокон, пленок, мембран, порохов, сорбционных материалов и других востребованных продуктов [4–6]. Возросшие объемы производства целлюлозы и ужесточение требований к охране окружающей среды диктуют необходимость отказа уже в недалеком будущем от технологий целлюлозно-бумажных производств, использующих соединения серы и хлора. Это стимулирует поиск альтернативных путей делигнификации, менее опасных для окружающей среды. Разрабатываемые принципиально новые, экологически безопасные технологии получения целлюлозы основаны на методах делигнификации древесины экологически чистыми реагентами – молекулярным кислородом или пероксидом водорода [7]. Одним из перспективных способов получения целлюлозных полуфабрикатов является окислительная делигнификация растительного сырья с использованием пероксида водорода

Левданский Владимир Александрович – ведущий научный сотрудник, доктор химических наук, тел.: (391) 249-55-84, e-mail: inm@icct.ru

Левданский Александр Владимирович – научный сотрудник, кандидат химических наук, тел.: (391) 249-55-84, e-mail: inm@icct.ru

Кузнецов Борис Николаевич – первый заместитель директора Института химии и химической технологии СО РАН, профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой аналитической и органической химии Сибирского федерального университета, тел.: (391) 249-48-94, e-mail: bnk@icct.ru, inm@icct.ru

[8]. Показана возможность получения высококачественной микрокристаллической целлюлозы из листовых пород древесины в одну стадию в среде уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии сернокислотного катализатора [9].

Целлюлоза, используемая для химической переработки, например нитрования, должна соответствовать определенным характеристикам и содержать не менее 97% альфа-целлюлозы.

В обзоре [8] показано, что из еловой древесины путем последовательного проведения стадий кис-

* Автор, с которым следует вести переписку.

лотного предгидролиза, пероксидной варки, щелочной экстракции, отбели и холодного щелочного облагораживания можно получить с выходом 32,5% продукт, содержащий 97,5% масс. альфа-целлюлозы.

Актуальной задачей является уменьшение количества стадий и отказ от использования токсичных серу и хлорсодержащих делигнифицирующих агентов при получении целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы.

В данной работе описан экологически безопасный метод получения из древесины ели целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы. Он состоит из стадий делигнификации древесины в среде «уксусная кислота – H_2O_2 – вода – сернокислотный катализатор» и щелочного облагораживания целлюлозного продукта. Цель данного исследования состояла в оптимизации условий осуществления указанных стадий.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали древесину ели, заготовленную в окрестностях Красноярска. Содержание основных компонентов в древесине ели составляло (% вес): целлюлоза – 49,2, гемицеллюлозы – 24,2, лигнин – 27,0, зола – 0,3. Древесину ели измельчали и фракционировали с помощью набора сит. Для опытов использовали фракцию, прошедшую через сито с отверстиями 10 мм и оставшуюся на сите с отверстиями 5 мм.

Делигнификацию древесины ели осуществляли в 2-литровой колбе, снабженной обратным холодильником. В колбу загружали 50 г древесины ели, измельченной до частиц размером 5–10 мм, заливали 150 мл ледяной уксусной кислоты, 280 мл воды, 100 мл 30% пероксида водорода, 25–50 мл 10%-ного водного раствора серной кислоты и нагревали на кипящей водяной бане в течение 3 ч. Температура реакционной массы в колбе при нагреве составляла 95–96 °С. Затем водяную баню заменяли воздушной и реакционную массу выдерживали еще 1 ч при температуре кипения реакционной массы в колбе 100–101 °С. Во время кипения на воздушной бане происходит интенсивное перемешивание реакционной массы. По истечении заданного промежутка времени реакционную массу охлаждали и отфильтровывали. Целлюлозный продукт тщательно промывали на фильтре дистиллированной водой, до нейтральных промывных вод, отжимали и во влажном состоянии подвергали щелочному облагораживанию.

Облагораживание целлюлозного продукта проводили следующим образом: в стакан объемом 1,5 л, снабженный мешалкой, загружали целлюлозный продукт, отжатый на воронке Бюхнера до влажности 60–70% вес. Добавляли водный раствор гидроксида натрия из расчета его заданной концентрации в реакционном растворе 10, 15 и 20% (гидромодуль 12), и интенсивно перемешивали в течение 1 ч. Начальная температура щелочной обработки составляла 70–75 °С и постепенно снижалась в течение часа до 20–22 °С. Затем целлюлозный продукт отфильтровывали, тщательно промывали на фильтре водой и высушивали при комнатной температуре.

ИК-спектры образцов древесины и продуктов ее делигнификации и облагораживания получены с применением Фурье ИК-спектрометра Vector-22 (фирма Bruker) в области длин волн 400–4000 cm^{-1} . Образцы для съемки готовили в виде таблеток с KBr (3 мг образца / 300 мг KBr).

Рентгенофазовый анализ проведен с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 на Cu K α монохроматизированном излучении ($\lambda = 0,154$ нм). Скорость углового перемещения образца относительно первоначального направления луча составляла 1 град/мин. Съемку проводили в интервале брэгговских углов 2θ от 5,00 до 50,00 град.

Индекс кристалличности X образцов целлюлозы рассчитывали по уравнению

$$X = \frac{S_K}{S_K + S_A},$$

где S_K , S_A – соответственно площадь пиков рассеивания рентгеновских лучей от кристаллических и аморфных областей целлюлозы [10].

Определение массовой доли альфа-целлюлозы, ее смачиваемости, массовой доли остатка, не растворимого в серной кислоте, массовой доли волокнистой пыли, белизны и динамической вязкости проводили по ГОСТ 595-79 [11].

Результаты и обсуждение

Изучен процесс делигнификации древесины ели раствором, содержащим 27% уксусной кислоты и 7% пероксида водорода при вариации гидромодуля и концентрации сернокислотного катализатора. В таблицах 1, 2 приведены данные о влиянии концентрации серной кислоты в растворе на выход целлюлозного продукта соответственно при гидромодулях 10 и 15.

Как следует из приведенных в таблицах 1 и 2 данных, рост концентрации серной кислоты в растворе от 0,25 до 0,50% вес. слабо влияет на выход целлюлозного продукта, который составляет 38,3–39,3% вес. Массовая доля альфа-целлюлозы в полученных образцах составляет 75–79%. Обнаружено, что увеличение гидромодуля с 11 до 15 не оказывает существенного влияния на выход целлюлозного продукта и содержание в нем альфа-целлюлозы.

Облагораживание целлюлозного продукта проводили его обработкой водным раствором гидроксида натрия при интенсивном перемешивании в течение 1 ч. В таблице 3 приведены данные о выходе, содержании альфа-целлюлозы и индексах кристалличности в продуктах щелочного облагораживания образцов целлюлозного продукта из древесины ели при различной концентрации гидроксида натрия.

ИК-спектры исходной древесины ели (рис. 1, кривая 1) и целлюлозного продукта из древесины ели (кривая 2) очень близки. Отличие заключается только в том что, в ИК-спектре целлюлозного продукта отсутствует полоса поглощения при $1511,28 \text{ см}^{-1}$, характерная для скелетных колебаний ароматического кольца [12]. Это указывает на уменьшение количества лигнина в продукте делигнификации древесины ели. В ИК-спектре альфа-целлюлозы (кривая 3) по сравнению с исходной древесиной и продуктом ее делигнификации практически полностью исчезает полоса поглощения в области 1737 см^{-1} , характерная колебаниям C=O групп в макромолекуле лигнина. Одновременно резко снижается интенсивность полос поглощения в области 1639 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям ароматического кольца.

Полоса в области 900 см^{-1} характеризует асимметричное колебание кольца в противофазе и колебание атома C1 и четырех окружающих его атомов в спектрах β -гликозидных структур [12]. При механической и химической модификации целлюлозы происходит усиление интенсивности данной полосы, поэтому ее называют полосой аморфности, а отношение оптических плотностей D1430/D900 – индексом кристалличности, по О'Коннор [13]. Из сравнения интенсивности полос при 897 см^{-1} в ИК-спектрах целлюлозного продукта (кривая 2) и альфа-целлюлозы следует, что индекс кристалличности целлюлозного продукта (равен 0,55) снижается до 0,52 после его обработки щелочью при получении альфа-целлюлозы.

Таблица 1. Зависимость выхода и состава продукта делигнификации древесины ели от концентрации серной кислоты в растворе при гидромодуле 10

Концентрация H ₂ SO ₄ , %	0,25	0,35	0,50
Выход целлюлозного продукта, %*	39,3	38,9	38,5
Содержание альфа-целлюлозы, %	79,1	76,5	75,3
Содержание остаточного лигнина, %	3,8	3,6	3,5

* от массы абсолютно сухой древесины.

Таблица 2. Зависимость выхода и состава продукта делигнификации древесины ели от концентрации серной кислоты в растворе при гидромодуле 15

Концентрация H ₂ SO ₄ , %	0,25	0,35	0,50
Выход целлюлозного продукта, %*	39,1	38,3	38,4
Содержание альфа-целлюлозы, %	78,7	76,8	75,5
Содержание остаточного лигнина, %	3,7	3,5	3,5

* от массы абсолютно сухой древесины.

Таблица 3. Влияние концентрации гидроксида натрия на выход облагороженного целлюлозного продукта, содержание в нем альфа-целлюлозы и индексы кристалличности

Концентрация NaOH, % масс.	Выход целлюлозного продукта, % масс.*	Содержание альфа-целлюлозы, % масс.	Индекс кристалличности
10	35,4	88,7	0,55
15	32,8	92,4	0,54
20	30,5	97,6	0,52

* от массы абсолютно сухой древесины.

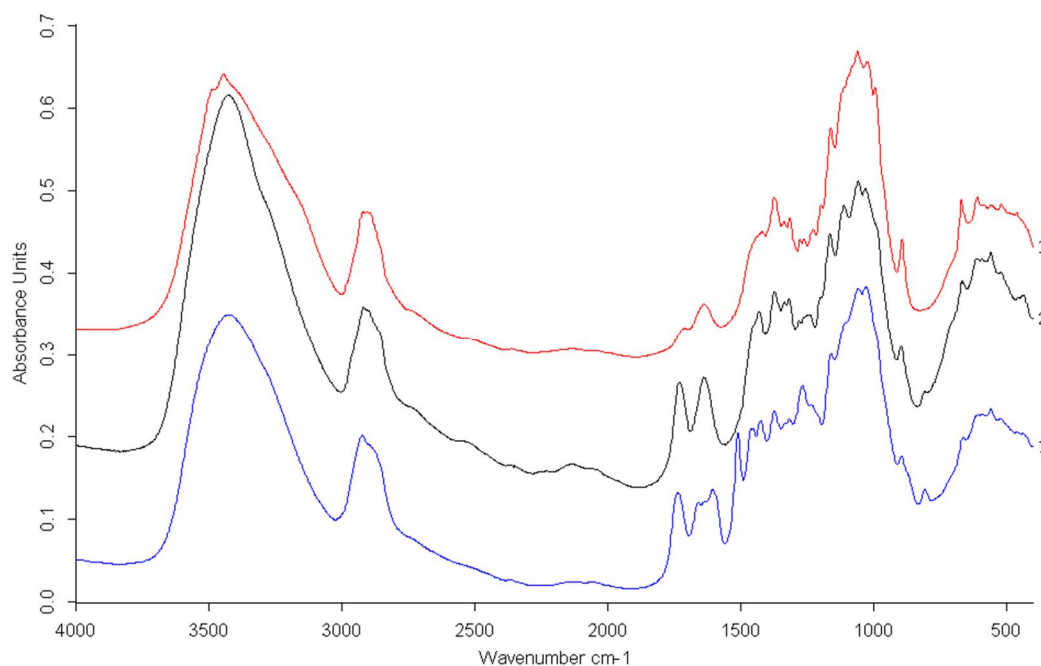


Рис. 1. ИК-спектры: 1 – древесина ели, 2 – целлюлозный продукт, 3 – альфа-целлюлоза

Известно, что рентгенограммы целлюлозы имеют характерный пик в области $2\Theta = 15\text{--}16^\circ$, связанный с дифракцией рентгеновских лучей от плоскостей $10\bar{1}$ и 101 кристаллической решетки целлюлозы [14]. На рентгенограмме целлюлозы, обработанной гидроксидом натрия, этот пик отсутствует, но появляется пик в области $2\Theta = 12^\circ$, связанный с дифракцией рентгеновских лучей от плоскостей 101 кристаллической решетки альфа-целлюлозы [10].

Как следует из приведенных на рисунке 2 рентгенограмм, при обработке целлюлозного продукта из древесины ели 10%-ным водным раствором щелочи сохраняется пик в области $2\Theta = 15\text{--}16^\circ$. Однако при обработке 15 и 20%-ным раствором щелочи этот пик полностью исчезает, но появляется пик в области $2\Theta = 12^\circ$, характерный для альфа-целлюлозы. Рентгенографический метод подтверждает высокое содержание альфа-целлюлозы в целлюлозном продукте из древесины ели, полученном после обработки 20%-ным водным раствором гидроксида натрия.

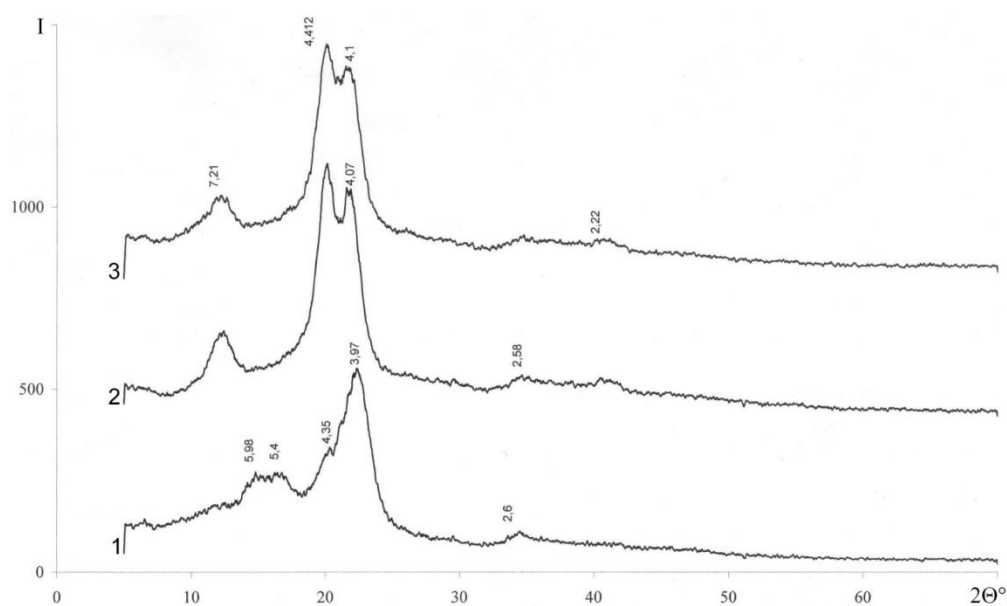


Рис. 2. Рентгенограммы образцов целлюлозы из древесины ели, обработанных растворами гидроксида натрия различной концентрации: 1 – 10%, 2 – 15%, 3 – 20%

В результате проведенных исследований предложен экологически безопасный способ получения из древесины ели целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы, включающий стадии пероксидной делигнификации и последующего щелочного облагораживания. Установлено, что делигнификация древесины ели пероксидом водорода в среде уксусная кислота – вода в присутствии серной кислоты позволяет получать целлюлозный продукт с выходом 38,5–40,0%, содержащий до 79% альфа-целлюлозы. Последующее щелочное облагораживание целлюлозного продукта из древесины ели позволяет получать целлюлозу с выходом до 31% и содержанием альфа-целлюлозы 97,3–98,0%.

По основным показателям: содержание альфа-целлюлозы – 97,6%, зольности – 0,08%, степени полимеризации – 1200, массовой доли не растворимого в серной кислоте осадка – 0,28%, смачиваемости – 130 г, массовой доли волокнистой пыли – 1,3% и отсутствию посторонних включений, полученная целлюлоза соответствует ГОСТ 559-79, предъявляемому к целлюлозе для химической переработки [11].

Заключение

Разработан двухстадийный способ переработки древесины ели в альфа-целлюлозу, включающий стадии пероксидной каталитической делигнификации и последующего щелочного облагораживания. Показано, что делигнификация древесины ели пероксидом водорода в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии сернокислотного катализатора позволяет получить целлюлозный продукт с выходом 39,3% масс., содержащий до 79% масс. альфа-целлюлозы. Установлено, что щелочное облагораживание продукта делигнификации древесины ели позволяет получать целлюлозу с выходом до 30,5% масс. и содержанием альфа-целлюлозы 97,6% масс.

В работе использованы приборы Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Список литературы

1. Фенгел Д., Вегенер Г.М. Древесина: химия, ультраструктура, реакции: пер. с англ. М., 1988. 512 с.
2. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. Производство сульфатной целлюлозы. М., Т. II. 1990. 600 с.
3. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. Производство сульфитной целлюлозы. М., Т. I. 1976. 624 с.
4. Hoenich N.A. Cellulose for Medical Applications: Past, Present, and Future // BioResources. 2006. Vol. 1, N 2. Pp. 270–280.
5. Kamel S., Ali K.J., El-Gendy A. Pharmaceutical Significance of Cellulose: A Review // Express Polymer Letters. 2008. Vol. 2, N11. Pp. 758–778.
6. Cellulose Nanocomposites: Processing, Characterization, and Properties / ed. by K. Oksman, M. Sain. San Diego, 2006. 256 p.
7. Кузнецов Б.Н., Тарабанько Е.В., Кузнецова С.А. Новые каталитические методы в получении целлюлозы и других химических продуктов из растительной биомассы // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49, №4. С. 541–551.
8. Пен Р.З., Каретникова Н.В. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикиклотами (обзор) // Химия растительного сырья. 2005. №3. С. 61–73.
9. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.A., Yatsenkova O.V., Petrov A.V. Agreen one-step process of obtaining microcrystalline cellulose by catalytic oxidation of wood // Reac. Kinet. Mech Cat. 2011. Vol. 104, N2. Pp. 337–343.
10. Иоелович М.Я., Веверис Г.П. Определение содержания целлюлозы II рентгенографическим методом внутреннего стандарта // Химия древесины. 1983. №2. С. 10–14.
11. Бытенский В.Я., Кузнецова Е.П. Производство эфиров целлюлозы / под ред. Н.И. Кленковой. Л., 1974. С. 11.
12. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б., Маркин В.И., Микушина И.В., Ольхов Ю.А., Худенко С.В. Методы исследования древесины и её производных : учебное пособие. Барнаул, 2002. 160 с.
13. O'Connor R.T., Du Pre E., Mitcham D. Application of infrared absorption spectroscopy to investigations of cotton and modified cottons. Part I. Physical and crystalline modification and oxidation // Text. Res. J. 1958. Vol. 28, N5. Pp. 382–392.
14. Элlefсен Ё., Теннесен Б. Полиморфные модификации // Целлюлоза и ее производные. Т. 1 / под ред. Н. Байкльза и Л. Сегала. М., 1974. С. 154–182.

Поступило в редакцию 27 мая 2013 г.

Levdansky V.A.^{1,2}, Levdansky A.V.¹, Kuznetsov B.N.^{1,2*} ECOLOGY SAFE METHOD OF OBTAINING FROM FIR-WOOD THE CELLULOSIC PRODUCT WITH HIGH CONTENT OF ALFA-CELLULOSE

¹Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, K. Marx str., 42, Krasnoyarsk, 660049 (Russia),

e-mail: inm@icct.ru

²Siberian Federal University, pr. Svobodny, 79, Krasnoyarsk, 660041 (Russia)

The «green» method of obtaining from fir-wood the cellulosic product with high content of alpha-cellulose was developed. It consists of the stage of wood delignification by hydrogen peroxide in the medium «acetic acid – water – sulfuric acid catalyst» and of the stage of alkaline treatment by NaOH. Preparation conditions were selected which allow to obtain with an acceptable yield (30–31% mas.) the cellulosic product containing 97,3–98,0% mas. of alpha-cellulose.

Keywords: fir-wood, delignification, hydrogen peroxide, acetic acid, sulfuric acid catalyst, alkaline treatment, alpha-cellulose.

References

1. Fengel D., Vegener G.M. *Drevesina: khimiia, ul'trastruktura, reaktsii*. [Wood: chemistry, ultrastructure, reactions]. Moscow, 1988. 512 p. (in Russ.).
2. Nepenin Iu.N. *Tekhnologiia tselliulozy. Proizvodstvo sul'fatnoi tselliulozy*. [Technology cellulose. Production of sulphate pulp]. Moscow, 1990, vol. II, 600 p. (in Russ.).
3. Nepenin Iu.N. *Tekhnologiia tselliulozy. Proizvodstvo sul'fatnoi tselliulozy*. [Technology cellulose. Production of sulphate pulp]. Moscow, 1976. vol. I, 624 p. (in Russ.).
4. Hoenich N.A. *BioResources*, 2006, vol. 1, no 2, Pp. 270–280.
5. Kamel S., Ali K.J., El-Gendy A. *Express Polymer Letters*, 2008, vol. 2, no. 11, pp. 758–778.
6. Cellulose Nanocomposites: Processing, Characterization, and Properties. Ed. by K. Oksman, M. Sain. San Diego, 2006. 256 p.
7. Kuznetsov B.N., Taraban'ko E.V., Kuznetsova S.A. *Kinetika i kataliz*, 2008, vol. 49, no. 4, pp. 541–551. (in Russ.).
8. Pen R.Z., Karetnikova N.V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2005, no. 3, pp. 61–73. (in Russ.).
9. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.A., Yatsenkova O.V., Petrov A.V. *Reac. Kinet. Mech Cat.*, 2011, vol. 104, no. 2, pp. 337–343.
10. Ioelovich M.Ia., Veveris G.P. *Khimiia drevesiny*, 1983, no. 2, pp. 10–14. (in Russ.).
11. Bytenskii V.Ia., Kuznetsova E.P. *Proizvodstvo efirov tselliulozy*. [The production of cellulose ethers]. Ed. N.I. Klenkova. Leningrad, 1974, p. 11. (in Russ.).
12. Bazarnova N.G., Karpova E.V., Katrakov I.B., Markin V.I., Mikushina I.V., Ol'khov Iu.A., Khudenko S.V. *Metody issledovaniia drevesiny i ee proizvodnyh*. [Methods of Investigation of Wood and Its Derivatives]. Barnaul, 2002, 160 p. (in Russ.).
13. O'Connor R.T., Du Pre E., Mitcham D. *Text. Res. J.*, 1958, vol. 28, no. 5, pp. 382–392.
14. Ellefsen E., Tennesen B. *Tselliuloza i ee proizvodnye*. [Cellulose and its derivatives]. Ed. N. Baiklz and L. Segal. Moscow, 1974, vol. 1, pp. 154–182.

Received May 27, 2013

* Corresponding author.