логий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), eas08988@mail.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-15-28.

Сакович Геннадий Викторович, научный руководитель ИПХЭТ СО РАН, советник РАН, академик РАН Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-59-55, факс (3854) 31-70-70.

Симирский Владимир Викторович, заместитель директора по научной работе, кандидат химических наук учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», simirski@bsu.by, 220030, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская, 14. Тел. (375-17) 226-55-67.

Лисовский Дмитрий Леонидович, младший научный сотрудник сектора альтернативных видов топлив, магистр учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», fhp.avt@gmail.com, 220030, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская, 14. Тел. (375-17) 209-53-02.

Ивашкевич Олег Анатольевич, проректор по научной работе, доктор химических наук, академик НАН Беларуси Белорусского государственного университета, nauka@bsu.by, 220030, Республика Беларусь, г. Минск, пр. Независимости, 4. Тел. (375-17) 209-52-11.

УДК 676.166.7

ГИДРОТРОПНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

М.Н. Денисова, В.В. Будаева, С.Г. Ильясов, В.А. Черкашин, Г.В. Сакович

Проведена гидротропная переработка мискантуса с получением двух полимеров. Приведены условия выделения и основные характеристики лигноцеллюлоз и технических целлюлоз. Установлен состав гидротропного лигнина, спектральными методами анализа охарактеризована его структура. Исследовано экстрагирование лигнина разными растворителями.

Ключевые слова: мискантус, гидротропная варка, техническая целлюлоза, лигнин.

ВВЕДЕНИЕ

Среди способов получения целлюлозы из недревесного целлюлозосодержащего сырья (ЦСС), разрабатываемых в ИПХЭТ СО РАН, наибольший интерес представляет гидротропный. Исследования гидротропного способа переработки растительного сырья направлены на возможность получения одновременно двух продуктов: целлюлозы и лигнина.

Целью данной работы являлось проведение комплексной переработки мискантуса в целлюлозу и лигнин методом гидротропной варки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья для получения целлюлозы и лигнина использовался мискантус китайский (Веерник китайский Miscanthus sinensis – Anders), урожая 2008 г., выращенный на плантациях Института цитологии и генетики СО РАН в Новосибирской области [1]. Перед началом работы сырье измельчали в сечку размером 10-15 мм.

Химический состав: массовая доля (м.д.) кислотонерастворимого лигнина составляет 19,1 % (в пересчете на абсолютно сухое сырье – а.с.с.), м.д. целлюлозы по Кюршнеру (а.с.с.) – 57,4 %, м.д. золы (а.с.с.) – 3,9 %, м.д. пентозанов (а.с.с.) – 23,3 %.

Предгидролиз проведен без выдержки по времени при температурах 140 °С, 160 °С и 180 °С, модуль 1:8. Полученную лигно-целлюлозу (ЛЦ) промыли дистиллированной водой до обесцвечивания промывных вод, отжали, высушили и передали на стадию гидротропной варки.

Гидротропная варка полученной лигноцеллюлозы проводилась с 30 %-ным раствором бензоата натрия при 160 °С в течение 3 ч, модуль 1:15. Техническая целлюлоза (ТЦ) была промыта сначала порцией гидротропного раствора, затем дистиллированной водой, отжата и высушена для определения характеристик.

М.д. кислотонерастворимого лигнина (а.с.с.), золы (а.с.с) определяли в исходном сырье, ЛЦ и ТЦ по стандартным методикам анализа [2].

Подробное описание способа и схема постадийного проведения процесса приведены

ранее в работах [3, 4].

Раствор, полученный после гидротропной варки (pH = 5, ρ = 1,127 г/см^3, η20 = 1,64) нагревали до 50-55 ºС, добавляли к нему при перемешивании порцию воды в количестве, обеспечивающем расчетную концентрацию бензоата натрия в растворе равной 10 %, с последующим выдерживанием при комнатной температуре в течение суток. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой, сушили при комнатной температуре до постоянной массы.

ИК-спектры образцов лигнина в KBr записывались на ИК-Фурье-спектрофотометре «ФТ-801» в области от 4000 до 500 см$^{-1}$.

Элементный анализ проведен на элементном анализаторе Flash EA™ 1112 фирмы «Thermo Quest».

Метоксильные группы анализировали двумя методами. Первый метод – согласно методике [5].

Второй метод – согласно методике [6] с непосредственным получением HJ в реакционной смеси: в круглодонную колбу вместимостью 50 мл помещали 50 мг исследуемого вещества, 1 г иодида калия, 2 мл ортофосфорной кислоты, закрывали обратным холодильником и выдерживали на глицериновой бане (150 °С) в течение 15 мин. После охлаждения колбы с продуктами реакции до комнатной температуры через обратный холодильник вносили 10 мл дистиллированной воды, 10 мл четыреххлористого углерода (пипеткой Мора). Затем колбу с обратным холодильником энергично встряхивали в течение 10 мин для экстракции йодистого метила. После отстаивания содержимого колбы пипеткой отбирали нижний органический слой, переносили в делительную воронку с раствором сульфита натрия. Делительную воронку встряхивали до полного обесцвечивания органического слоя. После отстаивания содержимого делительной воронки органический слой сливали в пробирку с безводным сульфатом натрия и закрывали притертой пробкой.

Условия хроматографирования следующие: хроматограф газовый Кристаллюкс 4000М, детектор – пламенно-ионизационный, колонка – Phenomenex с фазой ZB-1 (100 % диметилполисилоксан), длина: 60 м., внутренний диаметр: 0,32 мм, газ носитель – азот осч., температура колонки – 85 °С, температура детектора – 150 °С, температура испарителя – 120 °С, скорость потока газа-носителя – 20 мл/мин, объем вводимой пробы – 1 мкл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гидротропная делигнификация мискантуса позволяет получить целлюлозу с высоким выходом, вследствие использования практически нейтрального варочного раствора. Гидротропный способ включает следующие этапы: предгидролиз, непосредственно варка, отделение целлюлозы с последующим облагораживанием, высаживание из варочного раствора растворенного лигнина методом разбавления и фильтрация.

Для предотвращения закисления варочного раствора органическими кислотами, содержащимися в мискантусе, был проведен предварительный гидролиз сырья, полученные данные приведены в таблице 1. Увеличение температуры предгидролиза приводит к снижению выхода ЛЦ с 76 % до 65 %, а также к увеличению м.д. кислотонерастворимого лигнина, вследствие разрушения гемицеллюлозной составляющей части сырья и концентрирования последнего в образцах. М.д. золы в исследуемых образцах ЛЦ остается на одном уровне.

Полученные образцы ТЦ (таблица 1) характеризуются незначительным снижением выхода с увеличением температуры предгидролиза (от 52 % до 47 %). Как отмечалось ранее на других источниках ЦСС [7] выход гидротропной целлюлозы находится на высоком уровне по сравнению с другими распространенными методами, что подтверждает незначительную деструкцию целлюлозы при действии гидротропных реагентов.

ТЦ представляет собой волокнистый материал коричневого цвета с включениями непроваренного сырья (не более 5 % по массе). Дальнейшая стадия облагораживания позволяет получить целлюлозу с высоким выходом и характеристиками, пригодными для дальнейшей химической переработки. Облагораживание целлюлозы и получение из нее производных подробно описано в работе [8].

Таблица 1 – Выход и характеристика ЛЦ и ТЦ, полученных из мискантуса предгидролизом и гидротропной варкой

Температура предгидролиза, °С	Выход ЛЦ*, %	М.д. лигнина, %	М.д. золы, %	Выход ТЦ*, %	М.д. лигнина, %	М.д. золы, %
140	75,9	21,2	2,7	51,9	14,3	2,5
160	68,5	25,9	3,6	48,1	15,6	2,8
180	64,9	26,8	3,0	47,0	17,3	2,5
Примечание: * – в пересчете на исходное сырье						

Согласно исследованиям Мак-Ки [9], гидротропный древесный лигнин обладает повышенной реакционной способностью, что дает возможность использовать его для дальнейшей переработки. Трейнард и Эймери [10] также подробно исследовали препараты гидротропного лигнина тополевой древесины и пришли к выводу, что гидротропный лигнин близок к природному. В связи с тем, что экстракция лигнина при гидротропной варке происходит в среде с pH 7,4 (нейтральная среда), природный лигнин не претерпевает серьезных химических изменений.

При разбавлении варочного раствора водой выпадал тонкодисперсный объемистый осадок коричневого цвета.

Была исследована экстракция гидротропного лигнина различными растворителями. Навеска гидротропного лигнина подвергалась исчерпывающему растворению при 25 °С в органических растворителях, таких как: ТБФ, ДМСО, ДМФА, уксусная кислота, метанол, этанол, диоксан, ацетон, хлороформ, диэтиловый эфир, толуол, гексан (таблица 2). Из таблицы 2 видно, что гидротропный лигнин имеет различную исчерпывающую растворимость в органических растворителях, что, по-видимому, связано с содержанием в его составе различных молекулярных структур макромолекул.

Нерастворимые остатки (таблица 2), отделенные от растворителей под №№ 4-12, хорошо растворяются в ДМФА, ДМСО и ТБФ.

В связи с этим исчерпывающее растворение образцов лигнина далее нами рассматривается как процесс селективного экстрагирования одной из модификаций гидротропного лигнина.

Результаты элементного анализа приведены в таблице 3.

Таблица 2 – Исчерпывающая растворимость гидротропного лигнина в органических растворителях при 25°С

№	Растворитель	М.д. сухих веществ экстракта, %*	Нерастворимый остаток, %*
1	трибутилфосфат	100	0
2	диметилсульфоксид	100	0
3	диметилформамид	100	0
4	уксусная кислота	70	30
5	метанол	60	40
6	этанол	48	52
7	диоксан	39	61
8	ацетон	14	86
9	хлороформ	6	94
10	диэтиловый эфир	1	99
11	толуол	1	99
12	гексан	0	100
Примечания: * – в расчете на массу, взятую для экстракции			

Таблица 3 – Результаты элементного анализа

Наименование	Элементный анализ			OCH_3, %	Зольность, %	Брутто-формула ФПЕ, М. масса, а.у.е. (расчет)
	С, %	Н, %	О, %			
Гидротропный лигнин	61,00	5,50	31,42	4,48*/ 11,83**	2,08	$C_{9,00}H_{9,15}O_{3,31}(OCH_3)_{0.26}$ (178,4)*
						$C_{9,00}H_{8,26}O_{3,02}(OCH_3)_{0,73}$ (187,0)**
Примечание: * – метоксильные группы определены по методу [6], ** – метоксильные группы определены по методу [5].						

Низкое содержание метоксильных групп (0,26 или 0,73) для гидротропного лигнина свидетельствует о преимущественном содержании в структуре (H') – n-оксифенильного звена. В пользу такого предположения в ИК-спектре гидротропного лигнина (рисунок 1) отсутствуют полосы колебаний на 870 $см^{-1}$, ответственные за С–Н колебания в неплоскостном положении 2, 5 и 6 G-звена. Идентификацию полос ИК-спектра гидротропного лигнина (таблица 4) проводили в соответствии с литературными данными [11].

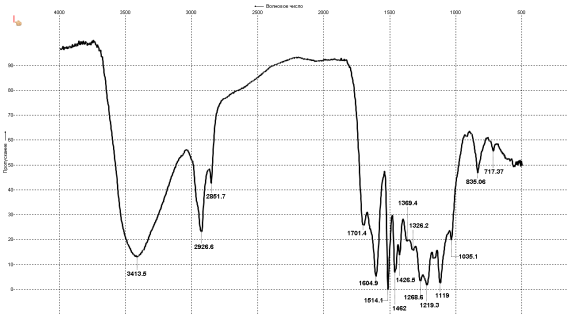

Рисунок 1 – ИК-спектр гидротропного лигнина

Таблица 4 – Данные ИК-спектра гидротропного лигнина

Наименование	[12] *, (cm−1)	ГЛ, (cm−1)
C=O валентные колебания в не связанных кетонах, карбонильных группах и эфирных группах	1725	–
C=O валентные колебания в связанных альдегидах и карбоновых кислотах	1695	1701 (сл.)
C=O в сопряженных p-замещенных арилзамещенных кетонах	1636	–
скелетные колебания ароматического кольца	1600	1604
скелетные колебания ароматического кольца	1505	1514
C−H асимметричные деформационные колебания в $-CH_3$ и $-CH_2-$	1460	1462
ароматическое скелетное колебание, объединенное с плоскостной деформацией C−H	1425	1426
алифатические C−H в $-CH_3$	1370	1369
кольца конденсированных S и G (замещенных в одном из положений в кольце)	1330	1326
«дыхание» кольца G- звена с полосой C=O	1268	1268
C−C, C−O и C=O полоса	1226	1219
C−O в сложных эфирных группах	1166	1169
ароматический C−H внутриплоскостная деформация, характерная для S звена	1126	1119
C−O деформация во вторичных спиртах и алифатических эфиров	1086	–
ароматический C−H внутриплоскостная деформация, G > S; C−O деформация в первичных спиртах	1032	1035
C−H внеплоскостное в положении 2, 5, и 6 G звена	870	–
C−H внеплоскостное в положении 2, и 6 S звена и во всех положениях для H звена	835	835
не идентифицировано	–	717
Примечание: ГЛ – гидротропный лигнин, сл. – слабая, * – ИК-спектр сравнения		

Таким образом, проведенные качественные исследования показывают, что в структуре гидротропного лигнина присутствуют все три основных типа фенилпропановых единиц – гваяцильные, сирингильные и гидроксибензальдегидные. Однако химический анализ на содержание метоксильных групп показывает очень низкое содержание их в гидротропном лигнине – 4,48 % (11,83 %), что свидетельствует о преимущественном содержании в структуре H(H') – n-оксифенильных звеньев.

Исследование процесса гидротропной варки было продолжено для других источников сырья и на новых типах оборудования. Гидротропная варка плодовых оболочек овса [13] показала возможность получения целлюлозы высокого качества и применение данного метода к сырью с содержанием целлюлозы менее

40 %. Было показано, что кроме автоклава [14] может быть применено другое оборудование, в частности универсальное термобарическое устройство для проведения процессов в различных химических средах [15]. Полученные результаты показали сходимость количественных и качественных характеристик целлюлоз и лигнинов, полученных из мискантуса на двух видах оборудования, что свидетельствует об универсальности данного метода варки.

ВЫВОДЫ

Разработан гидротропный способ переработки ЦСС, позволяющий получить целлюлозу высокого качества и лигнин, который благодаря мягким условиям делигнификации сохраняет свою реакционную способность. Полученная целлюлоза характеризуется высоким выходом и нормальными качественными характеристиками. Гидротропный лигнин исследован физико-химическими методами анализа. Определен его элементный состав, приведена брутто-формула. Методом ИК-спектроскопии показано наличие всех трех основных типов фенилпропановых единиц – гваяцильных, сирингильных и гидроксибензальдегидных, характерных лигнинам.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-98001 «р_сибирь_а».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шумный В.К. и др. Новая форма Мискантуса китайского (Веерника китайского Miscanthus sinensis - Anders) как перспективный источник целлюлозосодержащего сырья // Информационный вестник ВОГиС. – 2010. – Т. 14, № 1. – С. 122-126.

2. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – С. 73-74, 106-108, 176-179, 184-187.

3. Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В., Денисова М.Н., Сакович Г.В. Гидротропный способ получения целлюлозы из мискантуса // Химия растительного сырья. – 2011. – № 1. – С. 25-32.

4. Пат. 2456394 Россия, С 1. Способ переработки целлюлозосодержащего сырья / В.В. Будаева, М.Н. Денисова, Р.Ю. Митрофанов, В.Н. Золотухин, Г.В. Сакович. – № 2010150360/05; заявлено 08.12.2010; опубл. 20.07.2012, Бюл. № 20. – 12 с.

5. Болотин Д.Б., Черных А.Г. Методика определения метоксильных групп в лигнинсодержащих препаратах // Химия древесины. – 1982. – № 5 – С. 109-110.

6. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. – Рига: Зинатне, 1987. – С. 23-28.

7. Громов В.С., Одинцов П.Н. Варка целлюлозы из лиственной древесины и соломы с гидротропными растворителями // Бумажная промышленность. – 1957. – № 6. – С. 11.

8. Денисова М.Н., Огиенко А.Г., Будаева В.В. Исследование структур мискантуса, гидротропной целлюлозы и нитратов, полученных из нее // Химия растительного сырья. – 2012. – № 4. – С. 19-27.

9. McKee R.H., U.S. Patent 2,308,564. Recovery of cellulose and lignin from wood. – 1943.

10. Traynard Ph., Eimery A. // Holzforschung. – 1956. – № 1. – P. 6.

11. Wang K., Bauer S., Sun R.C. Structural Transformation of Miscanthus x giganteus Lignin Fractionated under Mild Formosolv, Basic Organosolv, and Cellulolytic Enzyme Conditions // J. Agric. Food Chem. – 2012. – No 60. – P. 144-152.

12. Villaverde J.J., Li J., Ek M., Ligero P., Vega A. Native Lignin Structure of Miscanthus x giganteus and Its Changes during Acetic and Formic Acid Fractionation // J. Agric. Food Chem. – 2009. – No 57. – P. 6262-6270.

13. Денисова М.Н. Нейтральный способ получения целлюлозы из плодовых оболочек злаков // Ползуновский вестник. – 2011. – № 4-1. – С. 239-243.

14. Полезная модель №2518 (РФ). Качающийся автоклав с электрообогревом для проведения гетерогенных процессов / В.А. Куничан, Г.И. Севодина, В.П. Севодин, Ю.Н. Денисов, В.М. Буров / 16.08.1996.

15. Патент 2472808 Россия, С 1. Способ получения целлюлозы (варианты) и устройство для его осуществления. / Будаева В.В., Цуканов С.Н., Сакович Г.В. – № 2011134207/05, заявлено 15.08.2011; опубл. 20.01.2013, Бюл. № 2. – 10 с.

Денисова Марина Николаевна, младший научный сотрудник лаборатории биоконверсии, аспирант Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), aniram-1988@mail.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-59-85, факс (3854) 30-17-25.

Будаева Вера Владимировна, заведующая лабораторией биоконверсии, кандидат химических наук, доцент Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), budaeva@ipcet.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-59-85, факс (3854) 30-17-25.

Ильясов Сергей Гаврилович, заместитель директора, доктор химических наук, доцент Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ilysow@ipcet.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-59-37.

Черкашин Виктор Александрович, ведущий

инженер лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), vikt12009@yandex.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-14-89.

Сакович Геннадий Викторович, научный руководитель ИПХЭТ СО РАН, доктор технических наук, академик РАН Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), admin@ipcet.ru, ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322, Россия. Тел. (3854) 30-59-55.

УДК 624.072:630

РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВОСТРЕБОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА И ГИДРОТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

И.Н. Павлов [1], М.В. Обрезкова [1], В.В. Будаева [1], Г.В. Сакович [1], В.И. Кашковский [2], В.А. Евдокименко [2], Д.С. Каменских [2], В.П. Кухарь [2]

Сформулированы основные направления совместных российско-украинских исследований, направленных на получение новых фундаментальных знаний о процессах физико-химической трансформации широкого спектра целлюлозосодержащего сырья и, прежде всего, отходов растениеводства в ликвидные, востребованные обеими странами продукты, с применением методов взрывного автогидролиза и гидротермобарической обработки.

Ключевые слова: переработка биомассы, целлюлозосодержащее сырье, взрывной автогидролиз, гидротермобарическая обработка.

В последнее время ведутся исследования, направленные на получение новых фундаментальных знаний о процессах физико-химической трансформации широкого спектра целлюлозосодержащего сырья (ЦСС), в том числе и недревесного происхождения. Такой интерес продиктован истощением ресурсов природных ископаемых, наличием ежегодно возобновляемого ресурса ЦСС, высоким уровнем современных технологий.

В целях дальнейшего устойчивого развития мировой экономики ЦСС рассматривается в качестве перспективного сырья для базовых органических химикатов, наукоемких материалов (рисунок 1) [1], а не только для биотоплива [2]. В связи с этим одним из приоритетных направлений развития многих стран является изучение проблем химических и биохимических процессов переработки отходов зерновых производств и энергетических (быстрорастущих) растений [3].

Разработки в рамках данных научных направлений проводятся как коллективами отдельных институтов, так и при объединении совместных усилий на международном и междисциплинарном уровнях. На условиях взаимного сотрудничества Института проблем химико-энергетических технологий (ИПХЭТ СО РАН) с российской стороны и Института биоорганической химии и нефтехимии (ИБОНХ НАН Украины) с украинской стороны сформулирован взаимный интерес к выполнению совместных разработок. Областью обоюдных интересов является развитие технологий переработки недревесного ЦСС в ценные продукты.

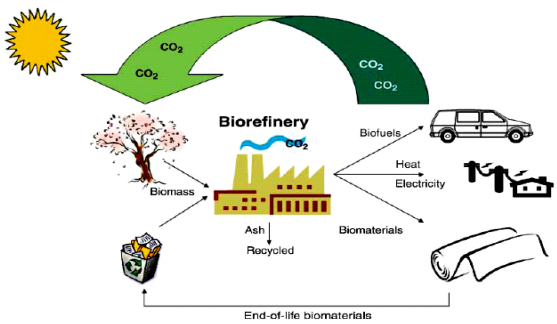

Рисунок 1 – Полностью интегрированный «агро-биотопливо-биоматериал-биоэнергетика» цикл для технологий устойчивого развития