

## ГИДРОТЕРМОБАРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ОТХОДОВ ЗЛАКОВ

использования данного эфира в качестве коллоксилина «Н» [12, 13].

### ВЫВОДЫ

1. Получена целлюлоза из ПОО методом гидротермобарического взрыва с последующим облагораживанием, пригодная для дальнейшей химической переработки. По результатам работы подана заявка на изобретение [14].

2. Выявлена сложная зависимость массовой доли кислотонерастворимого лигнина и зольности в волокнистом материале и целлюлозе от условий гидротермобарического взрыва.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стейнифорт А.Р. Солома злаковых культур. Пер. с англ. – М.: Колос, 1983. – С. 77–178.
2. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.П.-СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – С. 875-882.
3. Method of producing level off D P microcrystalline cellulose and glucose from lignocellulosic material: pat. 1198703 Canada. № CA 19840460236; date of filing 02.08.1984; date of publication 31.12.1985.
4. Способ получения целлюлозы: пат. 11751 Латвия. № Р-97-07; заявл. 23.01.1997; опубл. 20.06.1997.

5. Ефремов А.А., Кротова И.В. // Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – С. 19-39.
6. Claudia Barba et all. // Cellulose. – 2002. – № 9. – Р. 319-326.
7. Ширяев Д.В., Мусько Н.П., Беушева О.С., Гурова В.С., Чемерис М.М. // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 221-222.
8. Цуканов С.Н., Будаева В.В. // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4-1. – С. 209-214.
9. Томильцева Н.А., Будаева В.В., Цуканов С.Н. // Технология и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: материалы 4-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием. – В 2-х ч. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-т, 2011.
10. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – С. 72-73.
11. Ермаков А.И. и др. Методы биохимического исследования растений. – Л.: Агропромиздат, 1987. – С. 167-168.
12. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.П.-СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – С. 598-600.
13. Жегров Е.Ф., Милехин Ю.М., Берковская Е.В. Химия и технология баллистических порохов, твердых ракетных и специальных топлив. Т. 1. Химия: Монография – М.: РИЦ МГУП им. И. Федорова, 2011. – С. 179.
14. Будаева В.В., Цуканов С.Н., Сакович Г.В. Способ получения целлюлозы и устройства для его осуществления. Заявка на изобретение № 2011134207 от 15.08.2011.

## НЕЙТРАЛЬНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ЗЛАКОВ

М.Н. Денисова

*Исследован процесс получения целлюлозы из плодовых оболочек овса гидротропным способом. Приведены основные характеристики полученной целлюлозы в зависимости от условий делигнификации.*

*Ключевые слова: гидротропная варка, плодовые оболочки злаков, лигно-целлюлоза, техническая целлюлоза, беленая целлюлоза.*

### ВВЕДЕНИЕ

Плодовые оболочки злаков являются широко распространенным недревесным целлюлозосодержащим сырьем (ЦСС) в сельскохозяйственных регионах. Содержание целлюлозы в них достигает 47 %. В ИПХЭТ СО РАН активно проводятся исследования по применению плодовых оболочек овса (ПОО) в качестве перспективного ЦСС [1]. Кроме

щелочной делигнификации и азотно-кислого способа получения целлюлозы, одним из основных направлений этих исследований является гидротропный способ получения целлюлозы. Ранее этот способ подробно был исследован при получении целлюлозы из мискантуса [2-8].

ПОО являются отходом производства крупы. К достоинствам этого вида ЦСС можно отнести их концентрирование на

перерабатывающих предприятиях, низкую стоимость и небольшой размер частиц, что позволяет использовать их для выделения целлюлозы без предварительного измельчения.

Данная работа является частью исследований по гидротропному получению ТЦ из недревесного растительного сырья. Целью работы является изучение гидротропного способа получения целлюлозы из ПОО.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлись отходы переработки овса 2010 г. из различных хозяйств Бийского района, предоставленные ЗАО «Бийский элеватор».

Массовая доля кислотонерастворимого лигнина в исходном сырье составляет 18,6 % (в пересчете на абсолютно сухое сырье – а.с.с.), массовая доля целлюлозы, определенная методом Кюршнера (а.с.с.) – 47,1 %, массовая доля золы (а.с.с.) – 4,6 %.

Перед началом работы сырье промыли горячей водой (50±60 °С), отжали и высушили при комнатной температуре до влажности 9-10 %.

Получение целлюлозы из ПОО проводили в таких же условиях, что и гидротропную варку мискантуса [5].

На первом этапе провели предгидролиз без выдержки по времени при температурах 140 °С и 160 °С, модуль 1:8. Полученную лигно-целлюлозу (ЛЦ) промыли дистиллированной водой до обесцвечивания промывных вод, отжали и высушили в сушильном шкафу.

Второй этап работы заключался в проведении гидротропной варки полученной ЛЦ с 30 %-ным раствором бензоата натрия при 160 °С в течение 1 и 3 ч. Техническая целлюлоза (ТЦ) была промыта сначала порцией гидротропного раствора, затем дистиллированной водой, отжата и высушена.

Заключительный этап работы состоял в облагораживании ТЦ в три стадии: отбелка  $H_2O_2$  в растворе NaOH, обработка раствором HCl, промывка  $C_2H_5OH$ . После чего полученную беленую целлюлозу (БЦ) высушили.

Массовую долю влаги, золы (а.с.с.), кислотонерастворимого лигнина (а.с.с.), целлюлозы методом Кюршнера (а.с.с.) определяли в исходном сырье, ЛЦ, ТЦ и БЦ по стандартным методикам анализа [9].

ИК-спектры ПОО, ЛЦ, ТЦ, БЦ получены

на спектрометре «Инфралюм ФТ – 801» в области частот 4000-400  $cm^{-1}$  (таблетки KBr).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сырье перед началом работы промыли водой для удаления белковой мучки с целью последующей экономии варочного реагента.

После стадии водного гидролиза получены образцы ЛЦ, выход и основные характеристики которых приведены в таблице 1.

Анализ исследованных образцов показал, что выходы ЛЦ при 140 °С и 160 °С лежат в одном диапазоне, как и значения массовой доли лигнина, золы и целлюлозы по Кюршнеру. Это говорит о том, что выбранный интервал температур предгидролиза приводит к получению ЛЦ с близкими характеристиками.

После гидротропной варки и отбелки, полученные образцы ТЦ и БЦ были проанализированы. Результаты сведены в таблицу 2.

Выход ТЦ снижается с 81-84 % до 77-59 %, что связано с вымыванием в процессе варки легкогидролизуемых веществ, в частности гемицеллюлоз. Стоит отметить, что удаление гемицеллюлоз прошло более полно при проведении гидротропной варки в течение 3 ч, об этом говорит снижение выхода ТЦ при данных условиях делигнификации. Кроме того, происходит растворение лигнина, его содержание в ТЦ составляет 14-15 %. Однако наблюдается завышение массовой доли золы до 5 %, вероятно, можно объяснить недостаточно полным вымыванием натриевых солей, либо относительным концентрированием минеральной составляющей из ТЦ, которые дают увеличение зольности. Массовая доля целлюлозы в образцах, варка которых осуществлялась в течение 3 ч, превышает массовую долю целлюлозы в образцах, сваренных в течение 1 ч, вследствие ее концентрирования за счет удаления лигнина и пентозанов.

На стадии облагораживания из продукта удаляется значительная часть лигнина, золы и гемицеллюлоз. Выход БЦ варьируется от 40 % до 45 %, массовая доля лигнина в продукте – 5-6 %, золы – около 3 %, целлюлозы по Кюршнеру – 86-90 %.

Таким образом, результаты анализа свидетельствуют о том, что с каждой стадией химической обработки исходного сырья снижаются выход продукта, массовая доля лигнина и золы, происходит концентрирование целлюлозы с 47 % до химической обработки до 90 % после нее.

# НЕЙТРАЛЬНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ЗЛАКОВ

Таблица 1

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

Температура предгидролиза, °С	Выход ЛЦ*, %	Характеристики ЛЦ*, %		
		Массовая доля лигнина	Массовая доля золы	Массовая доля целлюлозы по Кюршнеру
140	84,3	18,2	4,2	53,4
160	81,6	18,1	4,0	54,7

\* В пересчете на а.с.с.

Таблица 2

Выход и физико-химические характеристики ТЦ и БЦ, полученных из ЛЦ после предгидролиза

Температура предгидролиза, °С	Продолжительность гидротропной варки, ч	Выход ТЦ*, %	Лигнин*, %	Зола*, %	Целлюлоза по Кюршнеру*, %	Выход БЦ*, %	Лигнин*, %	Зола*, %	Целлюлоза по Кюршнеру*, %
140	1	76,9	15,2	4,2	63,4	40,4	6,1	3,3	88,0
	3	59,3	14,4	5,0	73,8	41,6	6,0	3,5	88,1
160	1	74,0	15,2	4,4	64,2	44,6	5,7	3,0	86,4
	3	61,6	15,1	5,1	74,9	41,9	5,1	2,9	89,7

\* В пересчете на а.с.с.

Таблица 3

Отнесение полос поглощения функциональных групп в образцах ПОО, ЛЦ, ТЦ и БЦ

Отнесение полос поглощения*	Максимум полосы поглощения, см <sup>-1</sup>			
	ПОО	ЛЦ	ТЦ	БЦ
$\nu$ ОН-групп, участвующих в межмолекулярных и внутримолекулярных Н-связях	3403	3405	3412	3443
$\nu$ связей в группах СН и СН <sub>2</sub>	2913	2915	2910	2897
$\delta$ связей НОН, обусловлено присутствием прочно связанной воды	1652	1645	1639	1645
$\delta$ групп СН, обусловлено присутствием ароматических примесей (лигнина)	1509	1509	1508	отсутствует
$\delta$ групп СН <sub>2</sub>	1429	1429	1430	1435
$\delta$ связей ОН в СН <sub>2</sub> ОН	1373	1369	1372	1374
$\nu$ связей С-О (характерные для полисахаридов полосы, обусловленные наличием ацетальных связей С-О-С и связей С-О в спиртах)	1163	1162	1160	1170
	1051	1056	1057	1030
Отнесение неоднозначно: $\delta$ групп СН <sub>2</sub> или $\delta$ связей СН ( $\gamma$ С <sub>1</sub> )	895	894	893	895
Колебания пиранозного кольца	668	666	667	667

\*  $\nu$  – валентные колебания,  $\delta$  – деформационные колебания

В результате предгидролиза и гидротропной варки ПОО сохраняли свою форму и имели бурый цвет. При отбелке ТЦ легко превращалась в волокнистую массу.

Для образца БЦ, подвергнутого предгидролизу при 140 °С и гидротропной варке в течение 1 ч, определено содержание альфа-целлюлозы – 83 %. Химический состав этого образца БЦ представлен в виде круговой диаграммы на рисунке 1.

На рисунке 2 приведены ИК-спектры

сырья, полупродуктов и целевого продукта гидротропной варки, химический состав которого приведен на рисунке 1.

В таблице 3 представлено отнесение основных полос поглощения образцов ПОО, ЛЦ, ТЦ и БЦ, приведенных на рисунке 2, в соответствии со справочными данными [10].

Интенсивная полоса 3200-3600 см<sup>-1</sup> и менее интенсивная в области 2800-3000 см<sup>-1</sup> обусловлены соответственно валентными колебаниями гидроксильных групп,

включенных в водородную связь, и групп  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ . Вид полосы  $\nu$  (ОН) свидетельствует о существовании разных типов водородных связей [11].

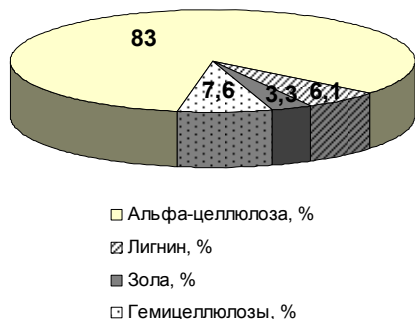


Рисунок 1. Химический состав образца БЦ, предгидролизованного при  $140^\circ\text{C}$ , гидротропная варка 1 ч.

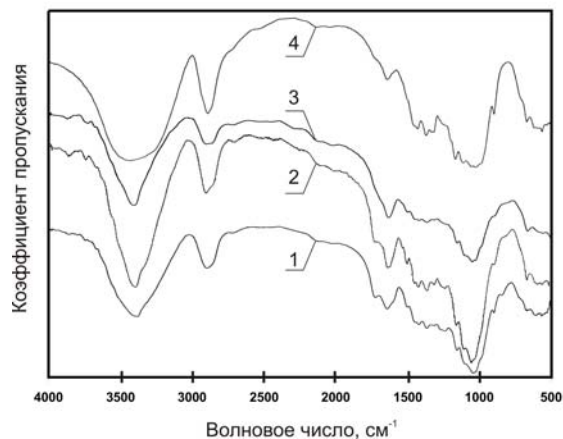


Рисунок 2. ИК-спектры образцов ПОО и целлюлозы из ПОО: 1 – ПОО, 2 – ЛЦ, 3 – ТЦ, 4 – БЦ.

В спектре ПОО, ЛЦ и ТЦ по сравнению с БЦ проявляется новый выступ около  $1500\text{ см}^{-1}$ , а сам спектр имеет более размытый вид. Поглощение в области  $1500\text{ см}^{-1}$  обусловлено, по всей вероятности, примесями ароматического происхождения – лигнина (скелетные колебания бензольного кольца). Как следует из анализа ИК-спектров, данные полосы поглощения отсутствуют в образце БЦ, что является дополнительным свидетельством возможности получения целлюлозы высокой чистоты из ПОО при использовании варки в гидротропном растворе.

Полоса  $1430\text{ см}^{-1}$  связана с внутренними деформационными колебаниями  $\text{CH}_2$  в метиленовых группах.

Сильные полосы поглощения в области  $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  обусловлены в основном валентными колебаниями С–О. Вследствие

сильного взаимодействия элементов структуры целлюлозы, полосы поглощения которых попадают в данный спектральный интервал, практически невозможно отнести частоты в этой области к определенным группам или связям.

Полосы в интервале частот  $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$  могут быть обусловлены маятниковыми колебаниями связей  $\text{CH}$  и пиранозных звеньев. Размытое поглощение с нечетко выраженной структурой в области  $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$  можно отнести за счет деформационных колебаний гидроксильных групп и обертонов водородных связей [11].

## ВЫВОДЫ

Гидротропная варка позволяет получить ТЦ из ПОО с выходом 59-77 %, массовая доля лигнина в которой составляет 14-15 %, золы – 4-5 %, целлюлоза по Кюршнеру – 63-73 %. Облагораживание ТЦ дает целлюлозу с выходом 40-45 %, в которой массовая доля лигнина уменьшается до 5-6 %, золы до 3 %, кроме того, происходит концентрирование целлюлозы по Кюршнеру до 90 %.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V. Budaeva, V. Zolotuhin, R. Mitrofanov et al. // Journal of Mountain Agriculture in the Balkans – Bulgaria. – Research Institute of Mountain Stockbreeding and Agriculture, Troyan. – 2009. – Vol. 12, № 5. – P. 1027-1039.
2. 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: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – Ч. 1. – С. 207-211.
3. Денисова М.Н., Митрофанов Р.Ю. // Химия и технология растительных веществ: материалы VI Всеросс. конф., Санкт-Петербург, 14-18 июня 2010 г. – Санкт-Петербург: ООО Сборка, 2010. – С. 30-31.
4. Митрофанов Р.Ю., Денисова М.Н. // Химия и технология растительных веществ: материалы VI Всеросс. конф., Санкт-Петербург, 14-18 июня 2010 г. – Санкт-Петербург: ООО Сборка, 2010. – С. 74-75.
5. Денисова М.Н., Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В., Архипова О.С. // Ползуновский вестник, 2010. – № 4. – С. 198-206.
6. Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В., Денисова М.Н., Сакович Г.В. // Химия растительного сырья. – 2011. – № 1. – С. 25-32.
7. Денисова М.Н. // Материалы XIV Молодежной конференции по органической химии. – Екатеринбург: Уральский центр академического обслуживания, 2011. – С. 92-95.

8. Denisova M.N., Budaeva V.V. // Current topics in organic chemistry, Novosibirsk, 6-10 June 2011. – P. 108.

9. 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.

10. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.П.-СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – С. 455.

11. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. – Минск: Наука и техника, 1972. – 456 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕРЕФТАЛАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ

А.В. Протопопов, М.В. Клевцова, О.В. Радкина

*Исследован процесс ацилирования древесины осины терефталевой кислотой в присутствии трифторуксусной кислоты и тионилхлорида. Рассмотрены кинетические закономерности реакции ацилирования древесины терефталевой кислотой в присутствии тионилхлорида в среде трифторуксусной кислоты. Определены термодинамические параметры реакции ацилирования и энергия активации процесса. Изучены сорбционные свойства фталатов и терефталатов целлюлозы по адсорбции поливалентных металлов.*

### ВВЕДЕНИЕ

Сложные эфиры целлюлозы до настоящего времени не потеряли своей актуальности и находят широкое применение в промышленности. Только за последние десятилетия появилась большая группа сложных эфиров целлюлозы, при получении которых были реализованы различные подходы, что позволило создать новые практически значимые сорбционно-активные материалы; материалы медицинского назначения с пролонгированным эффектом действия лекарственных препаратов; волокна - биокатализаторы, содержащие иммобилизованные ферменты; различные добавки для строительных смесей, повышающие показатели готовых материалов; текстильные материалы из целлюлозных волокон с высокими эластическими характеристиками.

Проведенные исследования на кафедре ТППиЭ АлтГТУ по ацилированию древесины ароматической карбоновой кислотой (АКК) показали перспективность использования ацилирующей смеси «АКК – тионилхлорид (ТХ) – трифторуксусная кислота (ТФУК)», исходя из чего, представляло интерес рассмотреть использование данной смеси для получения терефталатов целлюлозы из лигно-целлюлозных материалов (ЛЦМ).

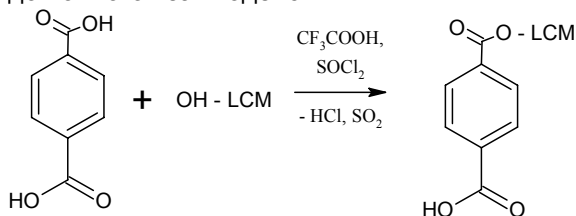
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее авторами [2, 3, 4] была показана возможность синтеза сложных эфиров целлюлозы с ароматическими кислотами при ацилировании из ЛЦМ *п*-аминобензойной и салициловой кислотами. Целью настоящей работы являлось изучение процесса ацилирования ЛЦМ терефталевой кислотой в присутствии ТФУК и ТХ.

Для изучения кинетических закономерностей протекания реакции проводился ряд синтезов при разных температурах с варьированием времени реакции.

Процесс ацилирования можно представить следующими стадиями:

- взаимодействие терефталевой кислоты с ТФУК при интенсивном перемешивании;
- добавление тионилхлорида к смеси и выдерживание при постоянной температуре до полного взаимодействия:



Полученный продукт осаждали в этанол и промывали до нейтральной среды.