

МАСШТАБИРОВАНИЕ АЗОТНОКИСЛОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ МИСКАНТУСА

Ю.А. Гисматулина

Определен химический состав общей партии мискантуса урожая 2013–2014 гг.: массовая доля целлюлозы по Кюршнеру – 47,60 %, кислотонерастворимый лигнин – 19,25 %, жировосковая фракция – 5,60 %, зола – 4,54 %, пентозаны – 16,53 %. Получены образцы целлюлозы в лабораторных и опытно-промышленных условиях азотнокислым способом. Установлено, что выход и качество целлюлозы, в лабораторных условиях, немного выше соответствующих показателей с опытного производства: более высокое значение м.д. α -целлюлозы 93,28 % против 90,83 % и более низкое значение суммарного содержания нецеллюлозных компонентов 1,00 % против 6,25 %; степень полимеризации целлюлозы: 1230 и 1030, соответственно. Получена опытная партия целлюлозы, предназначенная для синтеза нитратов целлюлозы.

Ключевые слова: мискантус, жировосковая фракция, целлюлоза по Кюршнеру, зольность, азотнокислый способ, лабораторные условия, опытно-промышленные условия, масштабирование, альфа-целлюлоза, остаточный лигнин, степень полимеризации, ИК-спектр.

ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза является наиболее распространенным веществом в живой природе, используемым в различных сферах производства. Основными источниками целлюлозы являются дорогостоящий хлопок и древесина. Поскольку в последнее время во всем мире усугубляется дефицит древесных ресурсов, то разработка ресурсосберегающих, минимизирующих экологические риски технологий на основе использования доступных источников сырья, является актуальной [1].

Существуют различные способы получения целлюлозы, один из них – это азотнокислый способ – впервые был открыт в 1838 году французским химиком Ансельмом Пайя, который получил прочный волокнистый композит обработкой различных растительных тканей поочередно растворами азотной кислоты и гидроксида натрия [2]. Русский ученый Никитин В.М. считал, что данный способ подходит для выделения целлюлозы из лиственной древесины, для травянистых растений, в том числе для соломы злаков [3]. При азотнокислой варке происходит нитрация и окисление лигнина, а также удаление части гемицеллюлоз за счет гидролиза. Продукты окислительного нитрования лигнина и гидролиза гемицеллюлоз удаляют действием слабой щелочи при температуре не выше 100 °С. В результате в остатке получается волокнистая целлюлоза с высоким содержанием α -целлюлозы.

Позднее авторами Шишенок М.В. и

Шадринной В.И. [4] были выделены и исследованы образцы целлюлозы из ржаной соломы и ваты из льняных волокон. Торгашов В.И с коллегами [5, 6] получали азотнокислую целлюлозу из стеблей ярового рапса, сои, озимой ржи.

С целью расширения сырьевой базы для производства целлюлозы весьма перспективным направлением является использование недревесного сырья для производства целлюлозы, предназначенной для химической переработки. Все большое внимание ученые уделяют быстрорастущим видам растений – льну, доннику, рапсу, люцерне, мискантусу, плодовым оболочкам овса [7, 8]. Однако данные о получении целлюлозы азотнокислым способом из российского мискантуса в научнотехнической литературе отсутствуют.

В ИПХЭТ СО РАН ведутся исследования по разработке способов рационального использования, возобновляемого недревесного сырья: отходов переработки злаков (соломы и плодовых оболочек) и биомассы нового для России вида сырья – мискантуса (*Miscanthus sinensis* Andersson) – энергетической культуры с высоким приростом биомассы.

Ранее уже описаны успешные работы по выделению качественной целлюлозы из мискантуса [9].

Целями данной работы являлись выделение целлюлозы из мискантуса азотнокислым способом в лабораторных условиях и масштабирование процесса на опытно-промышленном производстве, исследование характеристик, полученных образцов целлюлоз.

МАСШТАБИРОВАНИЕ АЗОТНОКИСЛОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ МИСКАНТУСА

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлась объединенная партия мискантуса урожая 2013–2014 гг. возрастом 3–4 года (г. Бийск). Сырье было измельчено на соломорезке «Gardena», усреднено и подготовлено для получения целлюлозы в лаборатории и на опытном производстве. С целью определения химического состава средняя пробы сырья была проанализирована.

Определение массовой доли (м.д.) экстрактивных веществ (экстрагент – дихлорметан, в пересчете на абсолютно сухое сырье – а.с.с.) – жировосковой фракции (ЖВФ) (в пересчете на а.с.с.), зольности (в пересчете на а.с.с.), м.д. кислотонерастворимого лигнина (в пересчете на а.с.с.), м.д. целлюлозы методом Кюршнера (в пересчете на а.с.с.) проводилось по стандартным методикам анализа растительного сырья [10]. Влажность определяли на анализаторе МВ 23/МВ 25.

Целлюлозу из мискантуса выделяли азотнокислым способом, который включает в себя следующие стадии: предварительный гидролиз – обработка 0,2–0,4 %-ным раствором азотной кислоты при температуре 90–95 °С; обработка 3–6 %-ным раствором азотной кислоты при температуре 90–95 °С; обработка 1–3 %-ным раствором гидроксида натрия при температуре 90–95 °С; обработка 0,5–1,0 %-ным раствором гидроксида натрия при температуре 90–98 °С; заключительная стадия – декатионирование (кисловка) – обработка 0,5–1,0 %-ным раствором азотной кислоты при температуре 40–60 °С с получением целевой целлюлозы [11].

После полного цикла лабораторного способа получения целлюлозы и каждой стадии опытного производства проводились следующие анализы продуктов: определение влажности, зольности (в пересчете на а.с.с.), м.д. кислотонерастворимого лигнина (в пересчете на а.с.с.) по стандартным методикам анализа продуктов переработки растительного сырья [10]. В некоторых образцах дополнительно определяли м.д. α -целлюлозы, пентозанов, а также степени полимеризации (СП) целлюлозы (в растворе кадоксена) [12, 13]. Влажность определяли на анализаторе МВ 23/МВ 25.

Дополнительно образцы целлюлозы были исследованы методом ИК-спектроскопии.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре «Инфралюм-801» (Россия) в диапазоне частот 4000–500 см⁻¹. Для съемки спектров пресовали таблетки в бромиде калия в соотношении Ц:КВг = 1:150.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате определения химического состава общей партии мискантуса получены следующие результаты: м.д. целлюлозы по Кюршнеру составила 47,60 %, м.д. кислотонерастворимого лигнина – 19,25 %, м.д. ЖВФ – 5,60 %, зольность – 4,54 %, м.д. пентозанов – 16,53 %. Полученные результаты согласуются с ранее проведенными исследованиями по химическому составу мискантуса разных урожаев [14], и с зарубежными данными [15].

Целлюлозу в лаборатории и на опытном производстве получали в одинаковых условиях. Отличие было только в том, что при варке целлюлозы на опытном производстве проводилось активное перемешивание турбулентной мешалкой в аппарате объемом 250 л. Загрузка сырья при варке целлюлозы в лаборатории составляла 0,150 кг. Масштабирование процесса по объему проводилось при загрузке сырья массой 10 кг.

Выход целлюлозы в лабораторных условиях составил 25 %, на опытном производстве – 33 % в пересчете на массу сырья или 53 % и 70 % в пересчете на нативную целлюлозу, соответственно.

В таблице 1 приведены характеристики промежуточных и целевых продуктов получения целлюлозы из мискантуса в лабораторных условиях (№ 1) и на опытном производстве (№ 2).

Сравнивая качество целлюлоз, полученных в лаборатории и при масштабировании процесса очевидно, что целлюлоза с опытного производства уступает по качеству лабораторной по заниженной м.д. α -целлюлозы (90,83 % против 93,28 %) и повышенному суммарному содержанию нецеллюлозных компонентов (6,25 % против 1,00 %).

Снизить содержание нецеллюлозных компонентов целлюлозы полученной при масштабировании процесса, можно последующей доработкой с потерей выхода или подбором и оптимизацией процесса азотнокислой варки.

Таблица 1 – Характеристики промежуточных и целевых продуктов получения целлюлозы из мискантуса в лабораторных условиях и на опытном производстве

Продукт	α -целлюлоза*, %	Зольность*, %	Лигнин*, %	Пентозаны*, %	СП
ЦЗ лаб. (№ 1)	93,28	0,16	0,38	0,46	1230
ЦСП (№ 2)	–	3,39	20,01	10,07	–
ЛЦМ (№ 2)	77,46	5,04	11,82	4,86	750
ЦЗ ОП (№ 2)	90,83	1,33	1,98	2,94	1030

Примечание: * – в пересчете на абсолютно сухое сырье; ЦСП – целлюлозосодержащий продукт; ЛЦМ – лигноцеллюлозный материал; ЦЗ – техническая целлюлоза; ОП – опытное производство; лаб. – лабораторные условия.

В процессе получения целлюлозы из мискантуса азотнокислым способом происходят изменения в лигноцеллюлозной матрице с образованием промежуточных продуктов. Рассмотрим каждую стадию подробнее.

Предварительный гидролиз исходного сырья обуславливает разрыв связей между основными высокомолекулярными компонентами лигноцеллюлозной матрицы (целлюлозой, гемицеллюлозами, лигнином) и низкомолекулярными примесями, растворение водорастворимых веществ и частично гемицеллюлоз с удалением их из твердой фазы. На данной стадии происходит снижение м.д. пентозанов с 16,53 % до 10,07 %. В результате на данной стадии образуется целлюлозосодержащий продукт (ЦСП) с выходом около 70 % в пересчете на исходное сырье. Кроме того, данная стадия позволяет частично удалить жирорастворимые вещества, присутствующие в сырье.

Следующая стадия – обработка ЦСП 3–6 %-ным раствором азотной кислоты при температуре, близкой к кипению реакционной массы, обеспечивает более полное удаление гемицеллюлоз вследствие химического кислотного гидролиза, а также лигнина в связи с окислительным нитрованием с образованием низкомолекулярных продуктов. Происходит снижение м.д. пентозанов с 10,07 % до 4,86 % и м.д. лигнина с 20,01 % до 11,82 %. Твердый продукт данной стадии условно назван лигноцеллюлозным материалом (ЛЦМ), выход ЛЦМ составляет 40–50 % от исходного сырья.

Третья стадия заключается в обработке ЛЦМ водными растворами гидроксида натрия при температуре 90–96 °С с целью делигнификации и получения технической целлюлозы. При реализации этой стадии продукты окислительного нитрования лигнина растворяются в варочном щелочном растворе, в связи с чем массовая доля остаточного лигнина в технической целлюлозе уменьшается. Заключительным этапом получения целлю-

лозы является декатионирование, приводящее к снижению зольности в технической целлюлозе. У конечного продукта – целлюлозы (ЦЗ) снижается лигнин с 11,82 % до 1,98 %, кроме того происходит снижение м.д. пентозанов и зольности, а м.д. α -целлюлозы возрастает с 77,46 % до 90,83 %.

Дополнительно образцы целлюлозы, полученные в лабораторных условиях и на опытном производстве, были исследованы методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры этих образцов целлюлоз были идентичны, поэтому в данной статье на рисунке 1 приведен один ИК-спектр – целлюлозы с опытного производства.

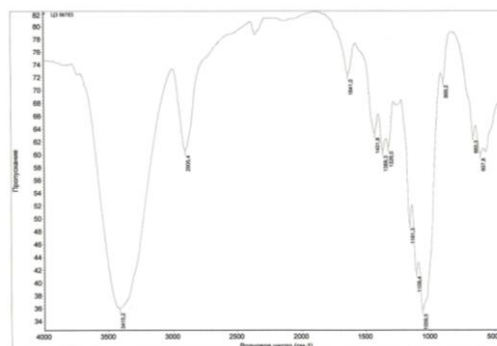


Рисунок 1 – ИК-спектр целлюлозы с опытного производства

ИК-спектры образцов целлюлозы из мискантуса показали наличие всех частот поглощения, соответствующих справочным данным [16]. Спектры характеризуются следующими частотами: 3570–3125 см^{-1} – валентные колебания (ВК) HO -групп, участвующих в межмолекулярных и внутримолекулярных H -связях; 2940–2860 см^{-1} – ВК связей в группах CH и CH_2 ; 1650 см^{-1} – деформационные колебания (ДК) связей H-O-H , обусловлены присутствием связанной воды; 1430 см^{-1} , 1370 см^{-1} – ДК групп CH_2 ; 1340 см^{-1} – ДК O-H в CH_2OH ; 1160 см^{-1} , 1110 см^{-1} , 1060 см^{-1} – ВК связей C-O . Интенсивная размытая полоса 3200–3600 см^{-1} и менее интенсивная в облас-

МАСШТАБИРОВАНИЕ АЗОТНОКИСЛОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ МИСКАНТУСА

ти 2800–3000 см⁻¹ обусловлены соответственно валентными колебаниями гидроксильных групп, включенных в водородную связь и групп СН, СН₂ [17]. В спектрах всех опытных целлюлоз мискантуса отсутствуют колебания в области 1600 см⁻¹, характерные для ароматических соединений – остаточного лигнина.

Полученные образцы целлюлозы после доработки будут подготовлены для нитрования и пронитрованы.

ВЫВОДЫ

Определен химический состав общей партии мискантуса урожая 2013–2014 гг.: массовая доля целлюлозы по Кюршнеру – 47,60 %, кислотонерастворимый лигнин – 19,25 %, жировосковая фракция – 5,60 %, зола – 4,54 %, пентозаны – 16,53 %.

Из данной партии мискантуса получены целлюлозы в лабораторных и опытно-промышленных условиях азотнокислым способом. Установлено, что выход и качество целлюлозы, в лабораторных условиях, немного выше соответствующих показателей с опытного производства: более высокое значение м.д. α-целлюлозы 93,28 % против 90,83 % и более низкое значение суммарного содержания нецеллюлозных компонентов 1,00 % против 6,25 %; степень полимеризации целлюлозы: 1230 и 1030, соответственно. Получена опытная партия целлюлозы, предназначенная для синтеза нитратов целлюлозы.

Работа выполнена при финансовой поддержке ведущей научной школы РФ НШ-6322.2014.10.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шумный, В. К. Новая форма Мискантуса китайского (веерника китайского, *Miscanthus sinensis* – Anders.) как перспективный источник целлюлозо-содержащего сырья / В. К. Шумный, С. Г. Вепрев, Н. Н. Нечипоренко, Т. Н. Горячкова, Н. М. Слынько, Н. А. Колчанов, С. Е. Пельтек // Вавиловский журнал генетики и селекции. – 2010. – Т. 14, № 1. – С. 122–126.
2. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников / Под ред. Лонг Ю / Пер. с англ. под ред. В. Н. Кулезнева. – 2013. – 464 с.
3. Никитин, Н. И. Химия древесины и целлюлозы / Н. И. Никитин. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1962. – 711 с.
4. Шишенок, М. В. Выделение ваты из льняных волокон посредством азотной кислоты / М. В. Шишенок, В. И. Шадрин // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, № 9. – С. 1558–1561.
5. Торгашов, В. И. Сравнительное исследование условий выделения, морфологии и свойств

целлюлозы из стеблей злаковых и масличных культур / В. И. Торгашов, Е. В. Герт, Ф. Н. Зубец, Ф. Н. Капуцкий // Химия растительного сырья. – 2009. – № 4. – С. 45–54.

6. Торгашов, В. И. Сравнительное исследование надмолекулярной структуры целлюлозы из лиственной древесины, стеблей ржи, рапса и сои / В. И. Торгашов, Е. В. Герт, Ф. Н. Зубец, Ф. Н. Капуцкий // Химия растительного сырья. – 2012. – № 1. – С. 31–37.

7. Шипина, О. Т. ИК-Спектроскопические исследования целлюлозы из травянистых растений / О. Т. Шипина, М. Р. Гараева, А. А. Александров // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 6. – С. 148–152.

8. Якушева, А. А. Нитраты целлюлозы из нового источника целлюлозы – плодовых оболочек овса / А. А. Якушева // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 8-2. – С. 360–364.

9. Гисматулина, Ю. А. Качество целлюлозы, полученной азотнокислым способом из мискантуса урожая 2013 года / Ю. А. Гисматулина // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2-18. – С. 3948–3951.

10. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – С. 73–75, 79–80, 106–107, 119–120, 161–164, 200–203, 229, 250–254.

11. ТП 10018691.01101.00072-2015. Технологическая пропись получения технической целлюлозы из мискантуса азотнокислым способом.

12. ГОСТ 595–79 Целлюлоза хлопковая. Технические условия. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 14 с.

13. ГОСТ 10820–75 Целлюлоза. Метод определения массовой доли пентозанов. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 8 с.

14. Gismatulina, Yu. A. Cellulose from Various Parts of Soranovskii Miscanthus / Yu. A. Gismatulina, V. V. Budaeva, S. G. Veprev, G. V. Sakovich, V. K. Shumny // Russian Journal of Genetics: Applied Research. – 2015. – Vol. 5, № 1. – P. 60–68.

15. Brosse, N. Miscanthus: a fast-growing crop for biofuels and chemicals production / N. Brosse, A. Dufour, X. Meng, Q. Sun, A. Ragauskas // Biofuels, Bioprod., Bioref. – 2012. – V. 6, I. 5. – P. 580–598. DOI: 10.1002/bbb.

16. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2005, 2007. – 1142 с.

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

Гисматулина Ю.А. – младший научный сотрудник лаборатории биоконверсии, аспирант, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854) 30-59-85, julja.gismatulina@rambler.ru.