Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1 (2014 7) 63-70
~ ~ ~

УДК 54.05

Способ получения из льна целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы

В.А. Левданский[а,б], А.В. Левданский[б], Б.Н. Кузнецов[а,б]*
[а]Сибирский федеральный университет, Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79
[б]Институт химии и химической технологии СО РАН, Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24

Received 12.06.2013, received in revised form 08.09.2013, accepted 12.01.2014

Разработан «зеленый» метод получения из льна целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы, включающий стадию делигнификации льна пероксидом водорода в среде «уксусная кислота – вода – сернокислотный катализатор» и стадию щелочной обработки NaOH. Осуществлен подбор условий делигнификации, обеспечивающих высокий выход целлюлозного продукта (56 % мас.) с содержанием альфа-целлюлозы 97,5 % мас.

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

Введение

В настоящее время сырьем для получения целлюлозы служит древесина хвойных и лиственных пород дерева. Однако крупномасштабным лигноцеллюлозным сырьем для производства целлюлозы могут являться многие травянистые растения – солома злаковых культур, отходы льняного производства и др. Целлюлозу 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, использующих соединения серы и хлора. Это стимулирует поиск альтернативных путей делигнификации, менее опасных для окружающей среды. Разрабатываемые принципиально новые, экологически безопасные технологии получения

© Siberian Federal University. All rights reserved
* Corresponding author E-mail address: inm@icct.ru

целлюлозы основаны на методах делигнификации целлюлозосодержащего сырья экологически чистыми реагентами – молекулярным кислородом или пероксидом водорода [7].

Одним из перспективных способов получения целлюлозных полуфабрикатов признана окислительная делигнификация растительного сырья с использованием пероксида водорода. В обзоре [8] показано, что из еловой древесины путём последовательного проведения стадий кислотного предгидролиза, пероксидной варки, щелочной экстракции, отбелки и холодного щелочного облагораживания можно получить с выходом 32,5 % продукт, содержащий 97,5 % мас. альфа-целлюлозы. Изучена возможность получения высококачественной микрокристаллической целлюлозы из лиственных 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.

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

В данной статье описан экологически безопасный метод получения из льна целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы. Он состоит из стадий делигнификации льна в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – сернокислотный катализатор» и щелочного облагораживания целлюлозного продукта.

Цель исследования состояла в оптимизации условий осуществления указанных стадий и разработке эффективного способа делигнификации льна, позволяющего получать целлюлозный продукт, содержащий не менее 97 % альфа-целлюлозы.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали лен сантехнический ГОСТ 10330-76. Содержание основных компонентов в льне составляло (% вес): целлюлоза – 78,1, гемицеллюлозы – 19,5, лигнин – 2,4, пектин – 2,9, воскообразные вещества – 1,6, зола – 0,2. Для опытов брали лен, разрезанный на нити длиной от 50-100 мм.

Делигнификацию льна осуществляли в 2-литровой колбе, снабженной обратным холодильником. В колбу загружали 50 г льна, разрезанного на нити длиной 50-100 мм, заливали 150 мл ледяной уксусной кислоты, 280 мл воды, 100 мл 15%-ного пероксида водорода, 25–50 мл 10%-ного водного раствора серной кислоты и нагревали на кипящей водяной бане в течение 2 ч. Температура реакционной массы в колбе при нагреве составляла 96 °С. Затем водяную баню заменяли воздушной и реакционную массу выдерживали еще 0,5 ч при температуре кипения. 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 1 ч до 20–22 °С. Затем целлюлозный продукт отфильтровывали, тщательно промывали на фильтре водой и высушивали при комнатной температуре.

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

Электронные микрофотографии получены на растровом электронном микроскопе TM-1000 HITACHI (Япония) с ускоряющим напряжением 15 kV и с увеличением от 100 до 10 000 крат с разрешением 30 нм.

Рентгенофазовый анализ проведен с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 на Cu Kα монохроматизированном излучении (λ = 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, её 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 льна раствором, содержащим 27 % уксусной кислоты и 3,5 % пероксида водорода при вариации гидромодуля и концентрации сернокислотного катализатора. В табл. 1, 2 приведены данные о влиянии концентрации серной кислоты в растворе на выход и состав целлюлозного продукта при температуре делигнификации 96 °С и гидромодулях 10 и 15.

Как следует из данных в табл. 1 и 2, рост концентрации серной кислоты в растворе от 0,25 до 0,50 % вес. слабо влияет на выход целлюлозного продукта, который составляет

Таблица 1. Зависимость выхода и состава продукта делигнификации льна от концентрации серной кислоты в растворе при гидромодуле 10, %

Концентрация H_2SO_4	0,25	0,35	0,50
Выход целлюлозного продукта*	79,1	75,0	72,5
Содержание альфа-целлюлозы	79,5	81,7	83,0
Содержание остаточного лигнина	1,3	0,6	0,2

* – от массы абсолютно сухого льна.

Таблица 2. Зависимость выхода и состава продукта делигнификации льна от концентрации серной кислоты в растворе при гидромодуле 15, %

Концентрация H_2SO_4,	0,25	0,35	0,50
Выход целлюлозного продукта*	78,9	74,2	72,0
Содержание альфа-целлюлозы	80,1	82,3	83,6
Содержание остаточного лигнина	1,2	0,5	0,1

* – от массы абсолютно сухого льна.

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

Концентрация NaOH, % мас.	Выход целлюлозного продукта, % мас.*	Содержание альфа-целлюлозы, % мас.	Индекс кристалличности
10	63,4	87,8	0,63
15	58,3	92,7	0,60
20	56,0	97,5	0,57

* – от массы абсолютно сухого льна.

72,5–79,1 % вес. Массовая доля альфа-целлюлозы в полученных образцах равна 79,5–83,0 %. 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, полученного после делигнификации льна смесью «уксусная кислота – пероксид водорода – серная кислота», проводили обработкой водным раствором гидроксида натрия при интенсивном перемешивании в течение 1 ч. В табл. 3 приведены данные о выходе, содержании альфа-целлюлозы и индексах кристалличности в продуктах щелочного облагораживания образцов целлюлозного продукта из льна при различной концентрации гидроксида натрия.

ИК-спектры исходного льна (рис. 1, кривая 1) и целлюлозного продукта из льна (кривая 2) очень близки. Отличие заключается только в том, что в ИК-спектре целлюлозного продукта отсутствует полоса поглощения при 1511,28 см$^{-1}$, характерная для скелетных колебаний ароматического кольца [12]. Это указывает на уменьшение количества лигнина в продукте делигнификации льна. В ИК-спектре альфа-целлюлозы (кривая 3) по сравнению с исходным льном и продуктом его делигнификации практически полностью исчезает полоса поглощения в области 1737 см$^{-1}$, присущая 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 её называют полосой аморфности, а отношение оптических плотностей D1430/D900 – индексом кристалличности по О'Коннор [13]. Из сравнения интенсив-

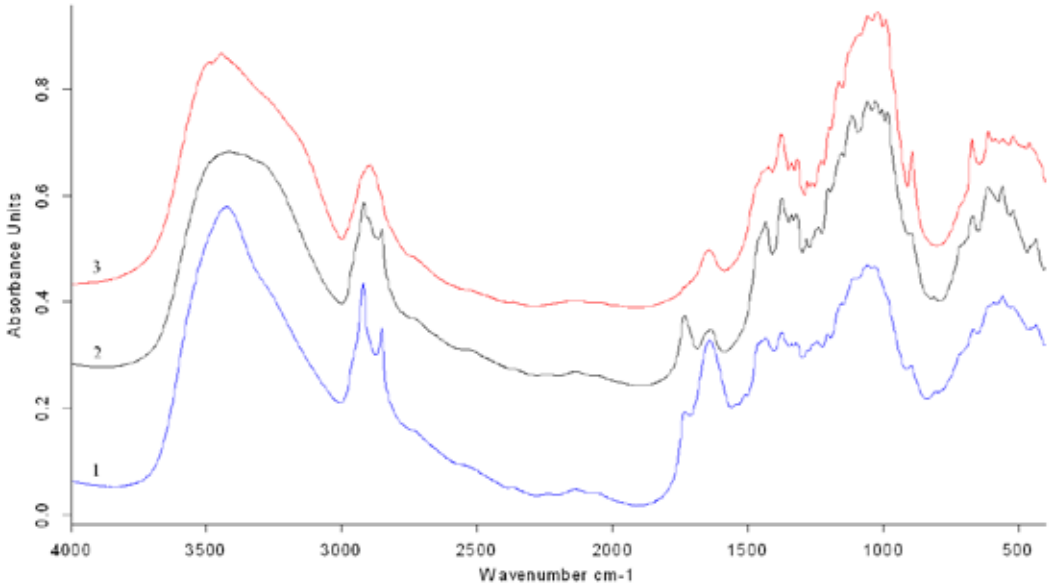

Рис. 1. ИК-спектры: 1 – исходный лен; 2 – целлюлозный продукт; 3 – альфа-целлюлоза

ности полос при 897 см$^{-1}$ в ИК-спектрах целлюлозного продукта (кривая 2) и альфа-целлюлозы следует, что индекс кристалличности целлюлозного продукта (равен 0,63) снижается до 0,57 после его обработки щелочью при получении альфа-целлюлозы.

Известно, что рентгенограммы целлюлозы имеют характерный пик в области 2Θ = 15-16°, 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 2Θ = 12°, связанный с дифракцией рентгеновских лучей от плоскостей 101 кристаллической решетки альфа-целлюлозы [10].

Как следует из приведенных на рис. 2 рентгенограмм, при обработке целлюлозного продукта из льна 10%-ным водным раствором щелочи сохраняется пик в области 2Θ = 15-16°. Однако при обработке 15 и 20%-ным раствором щелочи этот пик полностью исчезает, но появляется пик в области 2Θ = 12°, характерный для альфа-целлюлозы. Рентгенографический метод подтверждает высокое содержание альфа-целлюлозы в целлюлозном продукте из льна, полученном после обработки 20%-ным водным раствором гидроксида натрия.

В результате проведенных исследований предложен экологически безопасный способ получения из льна целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы, включающий стадии пероксидной делигнификации и последующего щелочного облагораживания. Установлено, что делигнификация льна пероксидом водорода в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии серной кислоты позволяет получать целлюлозный продукт с выходом 72,0-79,0 %, содержащий до 83 % альфа-целлюлозы. Последующее щелочное облагораживание целлюлозного продукта из льна дает возможность получать целлюлозу с выходом до 56 % и содержанием альфа-целлюлозы 97,5 %.

Все образцы целлюлозных продуктов, полученных как после пероксидой каталитической делигнификации льна, так и последующего щелочного облагораживания, представляют собой

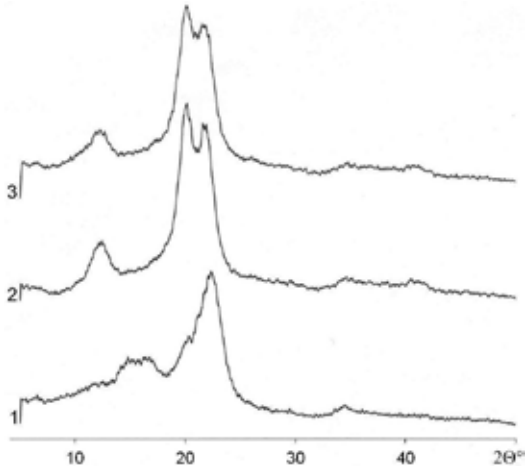

Рис. 2. Рентгенограммы образцов целлюлозных продуктов, полученных из льна и обработанных растворами гидроксида натрия различной концентрации: 1 – 10 %; 2 – 15 %; 3 – 20 %

рыхлую волокнистую массу белого цвета и не содержат посторонних включений нецеллюлозного характера. На рис. 3 даны изображения растровой электронной микроскопии (РЭМ) образцов целлюлозного продукта, полученного из льна с содержанием 96,7 альфа-целлюлозы.

Как видно из рис. 3, этот целлюлозный продукт представляет собой волокна, состоящие из полых нитей с наружным диаметром от 9,5 до 15,3 мкм и внутренним диаметром 3,7–5,0 мкм.

По основным показателям: содержание альфа-целлюлозы – 97,6 %, зольности – 0,08 %, степени полимеризации – 1200, массовой доли нерастворимого 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 льна в альфа-целлюлозу, включающий стадии пероксидной каталитической делигнификации и последующего щелочного облагораживания. Показано, что делигнификация льна пероксидом водорода в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии сернокислотного катализатора позволяет получить целлюлозный продукт с выходом 72,0 % мас. и содержанием альфа-целлюлозы до 83,0 % мас. Установлено, что щелочное облагораживание продукта делигнификации льна дает возможность получать целлюлозу с выходом до 56,0 % мас. и содержанием альфа-целлюлозы 97,5 % мас.

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

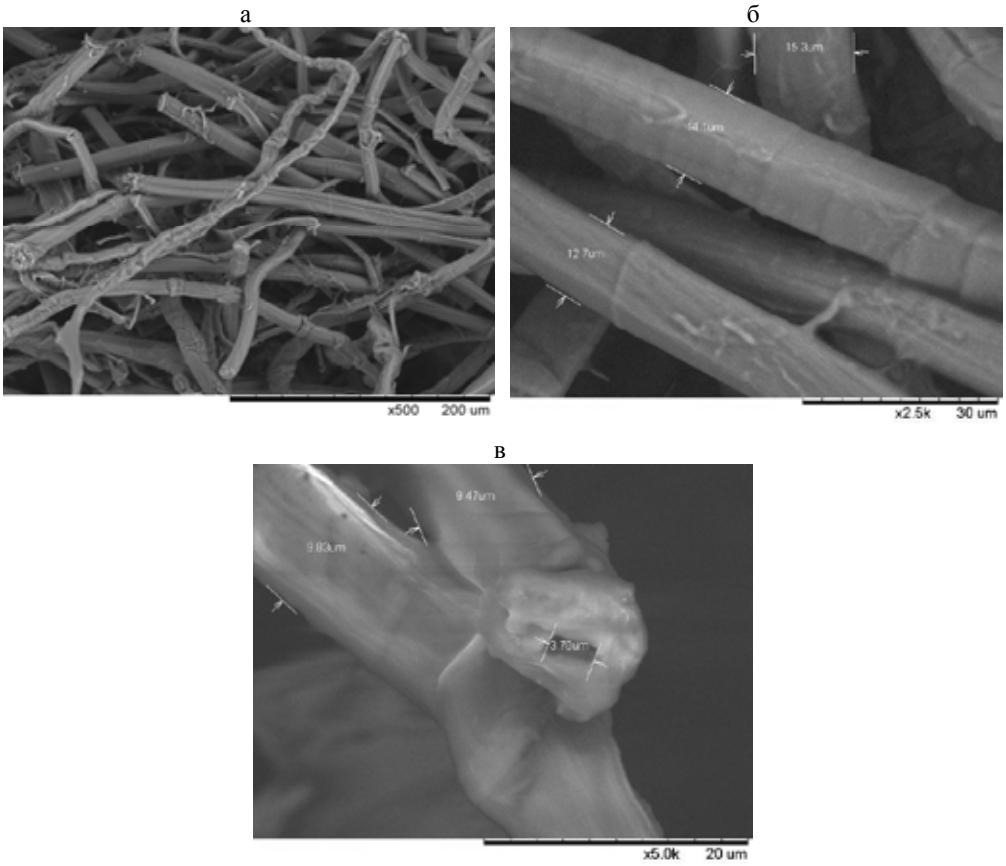

Рис. 3. РЭМ-изображения целлюлозного продукта, содержащего 97,6 % альфа-целлюлозы, полученного из льна

Список литературы

1. Фенгел Д., Вегенер Г.М. Древесина: химия, ультраструктура, реакции / пер. с англ. М.: Лесная пром-сть, 1988. 512 с.

2. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. Производство сульфатной целлюлозы. Т. II. М.: Лесная пром-сть, 1990. 600 с.

3. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. Производство сульфитной целлюлозы. Т. I. М.: Лесная пром-сть, 1976. 624 с.

4. Hoenich, N. A. Cellulose for Medical Applications: Past, Present, and Future / N.A. Hoenich // BioResources. 2006. Vol. 1. №. 2. P. 270–280.

5. Kamel, S. Pharmaceutical Significance of Cellulose: A Review / S. Kamel, N. Ali, K. Jahangir, A. El-Gendy // EXPRESS Polymer Letters. 2008. Vol. 2. No.11. P. 758–778.

6. Cellulose Nanocomposites: Processing, Characterization, and Properties / Ed. by K. Oksman, M. Sain. – San Diego: American Chemical Society, 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 пероксикислотами (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, V. 104. № 2. P. 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.: Химия, 1974.

12. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б. и др. Методы исследования древесины и её производных: Учебное пособие. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 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. № 5. P. 382-392.

14. Эллефсен Ё., Теннесен Б. Полиморфные модификации // Целлюлоза и её производные. Т. 1: пер. с англ. / под ред. Н. Байклза и Л. Сегала. М., 1974. С. 154-182.

Method of Obtaining from Flax the Cellulosic Product with High Content of Alfa-Cellulose

Vladimir A. Levdansky[a,b], Alexandr V. Levdansky[b] and Boris N. Kuznetsov[a,b]

[a]Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia
[b]Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
50-24 Academgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia

The "green" method of obtaining from flax the cellulosic product with high content of alpha-cellulose was developed. It consists of the stages of flax delignification by hydrogen peroxide in the medium "acetic acid – water – sulfuric acid catalyst" and of alkaline treatment by NaOH. Delignification conditions were selected which allow to obtain with a high yield (56 % mas.) the cellulosic product containing 97,5 % mas. of alpha-cellulose.

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