

НОВЫЙ ИНТЕГРИРОВАННЫЙ ПРОЦЕСС КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННОЙ В ЦЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ

© С.А. Кузнецова, В.Г. Данилов, Б.Н. Кузнецов, О.В. Яценкова, А.М. Жижаев.
Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

УДК 674.032.14

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку выполненной работы в рамках программы Минобразования РФ «Университеты России» (грант УР 05.01.021).

Предложен новый процесс комплексной переработки древесной лиственной в арабиногалактан (АГ), дигидрокверцетин (ДК), микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) и низкомолекулярный лигнин (НЛ).

Процесс основан на комбинации стадий экстрактивного выделения АГ и ДК кипящей водой, каталитической делигнификации экстрагированной древесины смесью $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ и сольволиза целлюлозного продукта с получением МКЦ и НЛ.

Было изучено влияние условий осуществления отдельных стадий интегрированного процесса (температура, состав реакционной среды, отношение вода/древесина, продолжительность обработки и др) на выход целевых продуктов. При оптимальных условиях процесса переработки древесины лиственной получены следующие максимальные выходы продуктов (% масс, на а.с.д.): АГ 18, ДК 0,6, МКЦ 21, НЛ 12.

Надмолекулярная структура и степень полимеризации МКЦ из опилок древесины лиственной находятся в хорошем соответствии с аналогичными показателями стандартной МКЦ из хлопковой целлюлозы.

The new integrated process of larch wood complex valorization to arabinogalactan (AG), quercetin dihydrate (QDH), microcrystalline cellulose (MCC) and low molecular mass lignin (LMML) was suggested.

The process is based on the combination of following steps: extractive isolation of AG and QDH by boiling water, catalytic delignification of solvolysis of cellulosic product with producing MCC and LMML.

Influence of the processes operating parameters (temperature, reaction medium composition, water/wood ratio, time of treatment etc) on the yield of target products was studied. At the optimum process conditions the following maximum yields of products from larch wood were obtained (% mass, on a.d.w.): AG 18, QDH 0.6, MCC 21, LMML 12. The structure and polymerization degree of MCC from larch wood sawdust corresponds to that of classical MCC obtained from linter cellulose.

Введение

Лиственная является господствующей хвойной породой в лесах Восточной Сибири и Дальнего Востока. Большое содержание экстрактивных водорастворимых веществ и высокая плотность древесины лиственной создают технологические трудности при ее переработке в целлюлозу, поэтому в целлюлозно-бумажном производстве допускается применение древесной щепы, содержащей не более 10% древесины лиственной. Однако из древесины лиственной можно получать разнообразные химические продукты, такие как арабиногалактан (АГ), дигидрокверцетин (ДК), микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ), глюкозу (Г) и другие [1-3].

АГ применяется в целлюлозно-бумажной промышленности для

проклейки и формирования бумаги, картона, а также для улучшения их прочности и устойчивости к старению. Он может использоваться в качестве стабилизатора эмульсий и красок, поверхностно-активного вещества в строительстве и металлургии. В фармацевтической промышленности АГ рекомендуется как нетоксичное связующее вещество при изготовлении пилюль, таблеток, в качестве эмульгатора для стабилизации масляных эмульсий, кроме того арабиногалактан может служить перспективным сырьем для получения разнообразных реагентов для химического синтеза [4,5].

В России древесина лиственной является единственным видом растительного сырья, содержащим ДК в заметных количествах. ДК обладает антиоксидантными, капилляропротекторными, противовоспалительными и антигистаминными свойствами, поэтому он находит возрастающее применение в медицине [6-8].

МКЦ широко применяется в медицине (биологически активная добавка) в фармацевтической промышленности (наполнитель и стабилизатор лекарств и т.п.), в производстве диетических и других продуктов, в качестве добавки к кремам, гелям, а также в химической промышленности для производства водно-латексных эмульсий, красок, модифицированных полимерных покрытий [9,10].

Предложенные к настоящему времени способы получения АГ и ДКВ из древесины лиственной не обеспечивают ее комплексной переработки. В настоящей работе представлены данные о новом процессе переработки основных компонентов древесины лиственной в ценные химические продукты: АГ, ДКВ и МКЦ.

Экспериментальная часть.

В качестве исходного сырья использовалась древесина лиственной в виде стружки размером 30x10x1 мм, а также в виде опилок (фракции 2-5 мм и 0,5-2 мм). В ряде экспериментов данные фракции сырья подвергались механохимической активации в вибромельнице в течение от 1 до 10 мин.

Химический состав исходной древесины (% масс, к абсолютно сухой древесине) целлюлоза

34,5; лигнин 26,1; гемицеллюлозы 27,2; экстрактивные вещества 13.

АГ и ДК выделяли экстракцией горячей водой по методике, описанной в [2]. Параметры процесса экстракции варьировались в следующих интервалах: температура 20-100°C (большая часть 100°C), продолжительность экстракции 15-360 мин (в основном 60 мин.), гидромодуль 4:1 - 15:1 (в основном 8:1 - 10:1). Водный экстракт отделяли фильтрацией от древесного остатка, затем из водного экстракта выделяли адсорбцией на полиамидный сорбент ДК с последующей десорбцией при обработке полиамидного сорбента водно-ацетоновой смесью (70:30 % масс.) при температуре 60°C. После адсорбции ДК и фильтрации из экстракта выделяли АГ путем выпаривания части экстракта и высаживания АГ в этиловом спирте с последующей перекристаллизацией. Химический состав полученного АГ соответствовал формуле $(C_6H_{10}O_5)_6X(C_5H_8O_4)$. Температура плавления ДК составляла 235-242°C.

Процесс получения МКЦ включал стадии органосольвентной делигнификации древесного сырья и сольволиза целлюлозного продукта. Стадия делигнификации осуществлялась в среде уксусная кислота/пероксид водорода в присутствии катализатора H_2SO_4 по методике, описанной в [11]. В качестве оптимальных были выбраны следующие параметры процесса делигнификации: температура 130°C, гидромодуль 15:1, продолжительность варки 3 часа, концентрация реагентов в растворе:

CH_3COOH - 24.5%, H_2O_2 - 6.4 %, H_2SO_4 - 2 % от а.с.д.. Вторую стадию (сольволиз) проводили без катализатора при режимных параметрах первой стадии после замены варочного раствора, полученный продукт промывали до $pH = 7$, сушили и размалывали.

В некоторых экспериментах предварительно использовалась активация древесины лиственницы водяным паром при температуре 200-240°C и давлении 1,2-3,4 МПа в течение 3-10 мин с последующим быстрым сбросом давления («взрывной автогидролиз») по методике, описанной в работе [12]. Данная обработка повышала выход водорастворимых веществ, которые были выделены обработкой активированной древесины (20 г) 100 мл кипящей воды в течение 30 мин.

Результаты и обсуждение.

Выделение водорастворимых веществ.

Были получены данные о влиянии на выход АГ и ДКВ таких параметров процесса водной экстракции, как продолжительность обработки, температура, гидромодуль (отношение вода:древесина) и размер частиц сырья. Данные о влиянии продолжительности экстракции на выход АГ и ДК, извлекаемых из древесных опилок фракции 0.5-2.0 мм приведены в таблице 1.

Влияние гидромодуля (отношение вода:древесина) на выход экстрагируемых водой АГ и ДК иллюстрируется данными, приведенными в таблице 2.

Таблица 1 - Влияние продолжительности водной экстракции при температуре 100°C и гидромодуле 8:1 на выход АГ и ДКВ из опилок лиственницы фракции 0.5-2.0 мм.

Продолжительность, мин	Выход продуктов, % от веса а.с.д.	
	Арабиногалактан	Дигидрокверцетин
15	15.8	0.6
30	15.9	0.5
60	18.0	0.6
120	16.5	0.5
240	16.7	0.6
360	15.4	0.5

Таблица 2 - Влияние гидромодуля на выход АГ и ДК, извлеченных из опилок лиственницы фракции 0.5-2.0 мм (продолжительность экстракции 60 мин, температура 100°C)

Гидромодуль	Выход продуктов, % от веса а.с.д.	
	Арабиногалактан	Дигидрокверцетин
4:1	10.1	0.3
5:1	15.8	0.2
8:1	18.1	0.6
10:1	16.3	0.3

Как следует из полученных результатов, наиболее полное извлечение обоих компонентов (АГ и ДКВ) имеет место при гидромодуле 8:1. Снижение выхода ДК при гидромодуле 10:1 можно объяснить существенными потерями ДК во время десорбции с полиамидного сорбента с

использованием большого количества воды. Для более крупной древесной фракции (от 2 до 5 мм) максимальный выход АГ (17.1 % масс.) был получен при гидромодуле 8:1 и продолжительности экстракции 1 час, вероятно при более высоких гидромодулях (10:1 и 15:1)

ускоряется процесс гидролиза АГ в водном растворе, снижающий его выход. Таким образом, оптимальными условиями экстракции АГ из древесных опилок лиственницы фракции 0.5-2.0 мм, обеспечивающими максимальный выход АГ, являются температура 100°C, продолжительность 60 мин, гидромодуль 8:1. При обработке водой древесных опилок лиственницы, фракции 2-5 мм выход АГ возрастал от 9.7 до 13.4 % масс, при повышении температуры экстракции от 20 до 100°C.

Предложенная авторами [13] методика выделения АГ с предварительной обработкой щепы или опилок древесины лиственницы органическими растворителями (этилацетат, гексан, бензол) и последующей экстракцией АГ кипящей водой позволяет получить АГ с выходом около 10 % масс, и ДК с выходом около 0.6% масс. Можно было ожидать увеличения степени извлечения АГ и ДКВ из экстрагированной гексаном древесины лиственницы в результате открытия заблокированных смолистыми веществами каналов. Было установлено, что выход водорастворимых веществ из обессмоленных опилок лиственницы (фракция 0.5-2 мм) варьируется от 13.6% до 20.5%, в зависимости от параметров процесса экстракции. Концентрация АГ в водорастворимых продуктах варьировалась от 28.0 до 92.0 масс.% (5.0-16.9 % от массы абсолютно сухой древесины). Таким образом, удаление смолистых веществ гексаном не увеличивает выход АГ, но способствует переходу в раствор других водорастворимых компонентов.

Важным фактором, влияющим на выход АГ и ДК, является размер древесных частиц. Исходный материал с различной степенью измельчения был получен обработкой древесной щепы и опилок в вибромельнице. Применялся

также другой известный метод активации, основанный на кратковременной обработке древесного сырья водяным паром с последующим быстрым сбросом давления [12]. При воздействии на древесную щепу водяным паром происходит разрыхление волокнистой структуры древесины, что облегчает ее дальнейшую химическую переработку. Было установлено, что обработка щепы древесины лиственницы водяным паром при давлении 1.2-3.4 МПа и температуре 200-220°C в течение 3 минут увеличивает выход водорастворимых веществ до 43.2 и 35.3 % масс, соответственно, но при этом снижается выход АГ, очевидно, вследствие его гидролитической деполимеризации в процессе активации водяным паром.

Делигнификация твердого остатка экстракции.

Древесина лиственницы после выделения АГ и ДК перерабатывалась в микрокристаллическую целлюлозу с использованием ранее разработанного экологически безопасного процесса каталитической органосольвентной делигнификации [14,15]. Данный процесс включает стадии делигнификации древесины смесью CH_3COOH - H_2O_2 - катализатор и последующего сольволиза целлюлозного продукта смесью CH_3COOH - H_2O_2 в отсутствие катализатора.

Процессы делигнификации и сольволиза были оптимизированы по следующим параметрам: температуре, составу делигнифицирующих и сольволизных растворов, гидромодулю и продолжительности процессов. Данные о выходе и степени полимеризации МКЦ, полученной из опилок лиственницы в оптимальных условиях их делигнификации и сольволиза представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Влияние режимных параметров делигнификации и сольволиза на выход и степень полимеризации (СП) МКЦ из древесных отходов различных пород

Номер обр.	Делигнификация			Сольволиз			Выход МКЦ*	СП МКЦ
	Тем- тура, С	Гидро- модуль	Продолжи- тельн., час	Темпера- тура, С	Гидро- модуль	Продолжи- тельн., час		
1	130	15:1	2.0	130	15:1	2.0	90 32,4	134
2	120	15:1	2.0	120	15:1	2.0	89 31,2	96

Примечание:

* - в числителе- выход МКЦ на а.с. волокнистый продукт, в знаменателе - на а.с. древесину

Обр. 1 - фракция 2<d<5 мм после водной экстракции

Обр.2 - фракция 2<d<5 мм после размол в вибромельнице (5 мин) и последующей водной экстракции

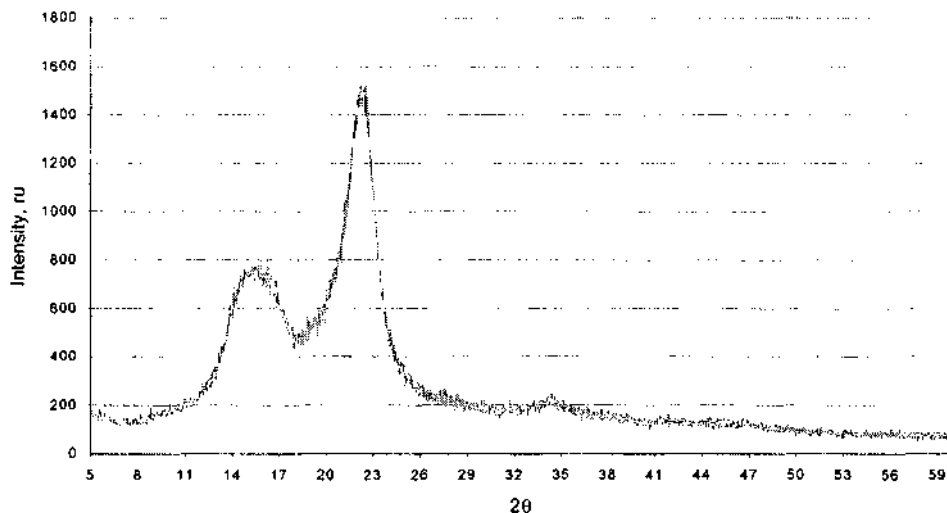


Рисунок 1 - Дифрактограмма МКЦ из древесины лиственницы.

Как следует из полученных данных, степень полимеризации МКЦ из опилок лиственницы варьируется от 96 до 134 и соответствует СП МКЦ, полученной из высококачественного сырья (например из хлопка).

Анализ надмолекулярной структуры МКЦ проведен с использованием методов

рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием.

На основании полученных данных предложена схема процесса комплексной переработки древесины лиственницы, приведенная на рисунке 2.

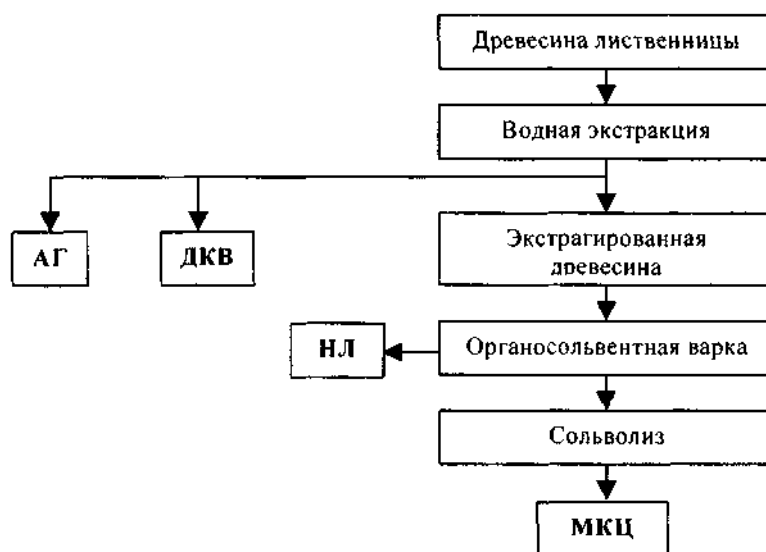


Рисунок 2 - Схема комплексной переработки древесины лиственницы в АГ, ДК, МКЦ и низкомолекулярный лигнин.

При оптимальных условиях проведения стадий экстракции, делигнификации и сольволиза выход продуктов составил (% масс, на а.с.д. : АГ 18, ДК 0.6, МКЦ 21, низкомолекулярный лигнин (НЛ) 12. НЛ органосольвентной делигнификации лиственницы является химически активным и может использоваться для частичной замены фенола в процессах производства фенолформальдегидных пластиков и смол.

Заключение

Предложен и изучен комплексный процесс получения ценных химических веществ из древесины лиственницы, который основан на

комбинации следующих стадий: экстрактивное выделение АГ и ДК из древесной биомассы, органосольвентная варка проэкстрагированной древесины с получением микрокристаллической целлюлозы и низкомолекулярного лигнина.

Библиографический список

1. В.А. Бабкин, Л.А. Остроумова, С.Г. Дьячкова и др. Безотходная комплексная переработка древесины лиственницы сибирской и даурской.// Химия в интересах устойчивого развития .-1997.-Т.5.-С.105-115.
2. А.Н. Кислицин, И.П. Жукова, В.Ю. Пузанова Технология процесса

низкотемпературного предгидролиза
лиственницы.// Гидролитическая и древесно-
химическая индустрия, 1992.-т.3, стр. 17-19 .

3. L. Valade Jacques, R. Is larch (from
plantations) a suitable species for the pulp and paper
industry ? //Proc. Int. Symp. Emerging Technol.
Pulping Papermaking Fast-Grow wood, 1998, P. 78-
87

4. MR. Nazareth, V.L. Narayanan, V.N.
Bhatia. Stadies on larch arabinogalactan. II).
Pharmac.Sci., 1961, vol.50, N.7, P. 546-547.

5. Patent US 5478576, 1995

6. В.К. Колхир, Н.А. Тюкавкина, В.А.
Быков. Диквертин-новое антиоксидантное и
капилляропротекторное средство.//Химико-
фармацевтический журнал. 1995, №9, С. 61.

7. G.D.Vladutia, E.Jr. Middleton Effect of
flavonoids on enzyme secretion and endocytosis in
normal and mucopolipidosis II fibroblasts. //Life
Science , 1986 Aug, 25, 39(8), P.717-726

8. Т.Ю. Ильюченко, А.И. Хоменко, Л.М.
Фригидова и др.Фармакологические и
радиозащитные свойства некоторых производных
гамма-пирона (флавоны и
флаванолы).//Фармакология и токсикология,
1975.-т.38.-№5.-С.607.

9. Patent WO 9717976. Microcellulose-based
preparations

10. Patent US5955107. Pharmaceutical
suspension tablet composition.

11. S.A. Kuznetsova, V.G. Danilov, B.N.
Kuznetsov Wood pulping in organic solvents in the
presence of oxidizing reagents and catalysts// Proc.
Sixth European Workshop on Lignocellulosics and
Pulp.-2000.- Bordeaux France .- P. 421-425.

12. B.N. Kuznetsov, A.A. Efremov, V.A.
Levdanskii, S.A. Kuznetsova, N.I. Polezhaeva, T.A.
Shilkina, and I.V. Krotova. The use of non isobaric
pre-hydrolysis for the isolation of organic compounds
from wood and bark// Bioresource Technology.-
1996.-vol. 58,-pp. 181-188.

13. В.А. Бабкин и др. Способ выделения
дигидрокверцетина. Пат. №2034559 БИ №13.
10.05.95

14. Патент РФ №2150538 (2000). Способ
получения целлюлозного полуфабриката /
Данилов В.Г., Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н. //
10.06.2000 Бюлл.№ 16.

15. Г.А.Петропавловский, Н.Е.
Котельникова Микрористаллическая целлюлоза
//Химия древесины. - 1979, №6. —с.3-21.

Поступило в редакцию 31 марта 2003