

УДК: 676.166.6

Г.М. Бикбулатова, канд. тех. наук, доц.;
И.Ш. Шарафутдинов, асп.; С.А. Забелкин, канд. тех. наук, доц.;
А.Р. Валеева, канд. тех. наук, ассист. (ФГБОУ ВО КНИТУ, г. Казань)

ОБЗОР ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

Зеленая химия выступает за использование зеленых и устойчивых растворителей вместо синтетических аналогов. Она также предпочитает использовать в реакции катализаторы, а не стехиометрические реагенты. Кроме того, не поощряются энергоемкие и вакуумные процессы. Применение принципов «зеленой» химии и устойчивого развития при частичном или полном удалении лигнина из древесины потребует использование зеленых и органических растворителей, а также каталитических систем на основе нетоксичных катализаторов. Реакции, возможно, следует проводить при температуре окружающей среды и атмосферном давлении или собственном давлении [1].

Органические растворители являются наиболее перспективной альтернативой раствору щелочи для частичного удаления лигнина из древесины. Этот метод, который обычно называют органосольвентным процессом (ОВП), широко изучался с точки зрения его применения в целлюлозно-бумажной промышленности. Изученные и коммерческие растворители включают: муравьиную кислоту, уксусную кислоту, тетрагидрофуран (ТГФ), диоксан, этиленгликоль, глицерин, метанол, этанол и бутанол [2]. Некоторые из этих растворителей были классифицированы как безопасные и рекомендованы для применения (например, этанол, метанол, бутанол, этилацетат, этиленгликоль и т. д.). Предполагается, что ТГФ является канцерогенным и оказывает очень сильное влияние на жизненный цикл. Более того, синтез ТГФ требует больших затрат энергии. В процессах производства целлюлозы эти растворители обычно смешивают с водой в различных концентрациях, а реакции проводят при определенных условиях: температура, время и давление.

Растворение лигнина с использованием органического растворителя достигается за счет начального образования ионов гидроксония при достаточно высоких температурах и давлениях, которые затем вызывают сольволитическое расщепление связей арилового эфира в полимере лигнина. Из-за низкой эффективности процесса в основном используются каталитические системы.

ОВП катализируются либо кислотой, либо щелочью. Эффективность процесса ОВП связана с выбором растворителя или смеси, катализатора, концентрации, времени, давления и температуры. Делигнификация до 50 % была достигнута в процессах варки древесной массы в зависимости от размера и типа биомассы [3, 4]. Использование орга-

нических растворителей является целесообразным методом делигнификации, который можно применять при переработке массивной древесины по следующим причинам:

- доступность широкого спектра органических растворителей;
- доступность растворителей из возобновляемого сырья, таких как биоэтанол, био-2-метилтетрагидрофуран [5], биометанол и биобутанол [6];
- селективное удаление лигнина и гемицеллюлозы.

Недавнее исследование делигнификации крупных древесных срезов с использованием раствора 1-бутанол/вода (т.е. ОВП) показывает, что в значительной степени пострадали только гемицеллюлоза и лигнин.

Состав целлюлозы после делигнификации изменился минимально. В процессах производства целлюлозы сильные кислоты, такие как H_2SO_4 , HCl , щавелевая кислота, щелочи, такие как $NaOH$ и $NaHSO_4$, и соли щелочноземельных металлов, такие как $MgSO_4$, использовались в качестве катализаторов в небольших количествах. Однако исследовательские усилия должны быть направлены на разработку экологически чистых катализаторов для системы ОВП. Изменения в структуре целлюлозы и гемицеллюлозы во время ОВП, сильно зависят от используемых растворителя и катализатора. Единую тенденцию установить сложно из-за широкого спектра растворителей и катализаторов.

К недостаткам ОВП относится использование относительно высоких температур и большого количества растворителя [7]. Улучшение процесса может быть достигнуто за счет разработки катализаторов, повышающих эффективность делигнификации при низких температурах.

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой еще один класс зеленых растворителей, пригодных для частичного удаления лигнина из древесины. Ионные жидкости представляют собой низкотемпературные плавящиеся соли. Они негорючи, нелетучи, недороги, термически стабильны и легко восстанавливаются. Это полярные растворители с разной степенью способности образовывать водородные связи.

Ионные жидкости состоят из двух частей: анионов и катионов. Их химический характер зависит от прочности обеих частей. Поведение растворителей ИЖ можно регулировать, изменяя пропорцию каждого компонента. При делигнификации биомассы эффективность ИЖ в значительной степени зависит от анионной части. Делигнификация с ИЖ происходит по катализируемому кислотой механизму, приводящему к гидролитическому расщеплению связей β -О-4. Исследования древесной целлюлозы показали, что при хорошем подборе ИЖ, температуры, доли анионной части и времени можно достичь делигнифи-

кации до 90 % [8]. Использование ИЖ особенно привлекательно возможностью создания высокоселективных растворителей для удаления доступных катионов и анионов.

Еще одним интересным аспектом делигнификации ИЖ является возможность проведения процесса без необходимости в реакторе или с использованием только реакторов низкого давления. Стоимость делигнификации может быть значительно снижена за счет соответствующего состава растворителя ИЖ. Обнаружено, что обработка делигнифицированной древесины ацетатом 1-этил-3-метилимидазолия приводит к превращению целлюлозы I в II, что сопровождается снижением кристалличности в зависимости от времени обработки. Сообщалось о тенденции кристалличности при предварительной обработке древесной биомассы другими ИЖ [9]. Снижение кристалличности может привести к снижению прочности целлюлозы. Гемичеселлюлоза также деполимеризуется при делигнификации с ИЖ. Сообщалось об удалении до 66% гемичеселлюлозы после предварительной обработки древесины сосны ИЖ [10]. Будущие исследования делигнификации ИЖ должны быть сосредоточены на разработке растворов ИЖ с минимальным воздействием на целлюлозу.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10097, <https://rscf.ru/project/22-73-10097/>.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карасева, О. А. Информационные технологии в лесном бизнесе / О. А. Карасева, Т. В. Малкова // Леса России и хозяйство в них. – 2020. – № 1(72). – С. 71-77.
2. T. T. Kwok, J. R. Bright, M. J. Realff and A. S. Bommarius, *BioResources*, 2019, 14, 5988–6003.
3. P. Sannigrahi, A. J. Ragauskas and S. J. Miller, *Energy Fuels*, 2010, 24, 683–689.
4. A. Moradbak, P. M. Tahir, A. Z. Mohamed, L. C. Peng and R. Halis, *BioResources*, 2016, 11, 5994–6005.
5. V. Pace, P. Hoyos, L. Castoldi, P. Domínguez De María and A. R. Alcántara, *ChemSusChem*, 2012, 5, 1369–1379.
6. M. Uyttebroek, W. Van Hecke and K. Vanbroekhoven, *Catal. Today*, 2015, 239, 7–10.
7. M. N. Borand and F. Karaosmanoğlu, *J. Renewable Sustainable Energy*, 2018, 10, 033104.
8. N. Sun, M. Rahman, Y. Qin, M. L. Maxim, H. Rodríguez and R.D. Rogers, *Green Chem.*, 2009, 11, 646–655.
9. A. Brandt, M. J. Ray, T. Q. To, D. J. Leak, R. J. Murphy and T. Welton, *Green Chem.*, 2011, 13, 2489–2499.
10. M. K. Alomar, M. Hayyan, M. A. Alsaadi, S. Akib, A. Hayyan and M. A. Hashim, *J. Mol. Liq.*, 2016, 215, 98–103.