

УДК 541:[13+123]+542:[61+62]-630.86+676.16

**ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ
В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА.
4. АЦЕТИЛИРОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СРЕДЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

А.Д. Ивахнов*, Т.Э. Скребец, К.Г. Боголицын

*Северный (Арктический) федеральный университет, Институт теоретической
и прикладной химии, Архангельск, Россия*

*ivahnov-tema@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.12.2010 г.

Показана возможность проведения реакции ацетилирования целлюлозы уксусным ангидридом в среде сверхкритического диоксида углерода в отсутствие традиционных катализаторов, токсичных растворителей и разбавителей. Опробованы в качестве субстратов сульфитная, сульфатная целлюлозы, целлюлоза, получаемая методом низкотемпературной окислительной делигнификации в среде сверхкритического диоксида углерода. Приведена характеристика химического состава получаемого диацетата целлюлозы.

Ключевые слова: ацетилирование, сверхкритические флюиды, целлюлоза, уксусный ангидрид, диацетат целлюлозы.

ВВЕДЕНИЕ

Промышленное производство ацетатных волокон на основе целлюлозы в настоящее время получило широкое развитие. Обширной сырьевой базой и рядом специфических свойств этих волокон обусловлена целесообразность не только их производства по традиционным схемам, но и разработки новых способов синтеза ацетатов целлюлозы [1].

Ацетаты целлюлозы получают с помощью реакции ацетилирования. В настоящее время в качестве основного ацетилирующего агента используется уксусный ангидрид в присутствии ледяной уксусной кислоты. Необходимость применения относительно дорогостоящего реагента вызвана невозможностью проведения реакции ацетилирования уксусной кислотой даже с добавками серной кислоты. Перспективным ацетилирующим агентом является кетен. При реализации существующих технологий в качестве первичного продукта всегда получают триацетат целлюлозы (ТАЦ, содержание связанной уксусной кислоты 62,5 %). Для получения менее замещенных эфиров триацетат подвергают частичному гидролизу (омылению), в результате чего получают вторичные ацетаты с меньшей степенью замещения (диацетат и моноацетат с содержанием связанной уксусной кислоты 49—54 и 29—31 %) [2]. ТАЦ может быть получен только в присутствии катализаторов, природа которых оказывает существенное влияние на скорость процесса этерификации и свойства получаемого продукта. Диацетат целлюлозы (ДАЦ), получаемый прямым синтезом, существенно отличается от продукта омыления третично-го ацетата по свойствам. Так, ДАЦ прямого синтеза не растворим в ацетоне и

Окислительная делигнификация древесины в среде сверхкритического диоксида углерода.
4. Ацетилирование целлюлозы в среде сверхкритического диоксида углерода

других традиционных растворителях, что делает невозможным его переработку и делает необходимым получение ТАЦ для последующего омыления.

Ацетилирование целлюлозы всегда начинается в гетерогенной среде, а заканчивается в гомогенной (ТАЦ растворим в ацетилирующей смеси) или в гетерогенной среде (ТАЦ не растворим в ацетилирующей смеси). Соответственно, различают гомогенное и гетерогенное ацетилирование целлюлозы. При производстве ТАЦ гомогенным способом используют два основных растворителя — уксусную кислоту и метиленхлорид. При реализации гетерогенного ацетилирования используется антирастворитель (осадитель) — бензол. В качестве катализаторов используются серная и хлорная кислоты. Продолжительность процесса ацетилирования составляет 4—7 часов. Ацетилированию подвергают активированную целлюлозу, которую получают замачиванием сухой целлюлозы в ледяной уксусной кислоте. Продолжительность активации составляет 2—4 часа. Гидролиз ТАЦ проводят в течение 12—14 часов. Таким образом, общая продолжительность процесса получения ДАЦ может составлять до 30 часов [1, 3].

При ацетилировании гетерогенным способом на 1 т целлюлозы расходуется 6,5 т уксусного ангидрида, 21 т уксусной кислоты, 54 т бензола и 2 кг катализатора — хлорной кислоты [4].

Устранение токсичных растворителей и снижение расхода ацетилирующего реагента являются актуальными проблемами данного производства. В то же время прямое получение вторичного ацетата целлюлозы, удовлетворяющего требованиям промышленности искусственных волокон, является весьма перспективным.

Применение общего подхода к описанию структуры лигноуглеводной матрицы и ее компонентов позволяет рассматривать использование сверхкритических флюидных технологий как перспективное направление переработки растительного сырья [5].

Предложенный нами ранее способ получения волокнистого полуфабриката целлюлозы [6, 7, 8] позволяет изготавливать целлюлозу высокого качества, пригодную для химической переработки на вискозу. Однако интересна и возможность получения ацетатных волокон на основе данной целлюлозы.

Целью данной работы явилось изучение возможности применения целлюлозы, получаемой методом низкотемпературной окислительной делигнификации в среде сверхкритического (СК) диоксида углерода (после дополнительной стадии отбелки), для получения вторичного ацетата целлюлозы в среде СК-СО₂ в отсутствие катализаторов при пониженном расходе уксусного ангидрида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использована целлюлоза, полученная методом низкотемпературной окислительной делигнификации в среде СК-СО₂ и отбеленная с применением озона (НОДД-СКСО₂) [8], а также сульфатная целлюлоза промышленной выработки, отбеленная в лабораторных условиях с применением перманганата калия, и сульфитная целлюлоза для химической переработки промышленной выработки Котласского ЦБК в качестве стандартных сырьевых образцов для получения ацетатов. Характеристики используемых образцов целлюлозы, полученные с использованием стандартных методик, приведены в таблице 1.

Ацетилирование целлюлозы в среде СК-СО₂ проводили по следующей методике. Навеску целлюлозы массой 1 г абсолютно сухой целлюлозы (а. с. ц.) помещали в автоклав объемом 10 мл (гидромодуль 10), добавляли 3,85 мл уксусного ангидрида (3 г/г а. с. ц.) и при 30 °C заполняли автоклав СО₂ до давления 74 атм,

Таблица 1

Характеристика используемых образцов целлюлоз

Показатель	Вид целлюлозы		
	Сульфатная	Сульфитная	НОДД-СКСО ₂
Содержание α-целлюлозы, % к а.с.ц. [9]	92,3±0,2	95,6±0,3	93±0,1
Степень делигнификации, ед. Каппа [9]	0,5±0,1	0,2±0,1	0,5±0,1
Медное число [10]	1,40	1,25	3,7
Степень полимеризации [10]	1500	1250	800
Влажность, %	6,0±0,5	6,2±0,5	6,2±0,5

в течение 10 мин температуру доводили до 100 °C, после чего давление поднимали до 200 атм докачиванием жидкого CO₂ при помощи шприцевого насоса и выдерживали в течение 2 ч при 100 °C.

После сброса давления массу вымывали водой на воронку Шота (№ 160) и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды.

Полученную от пяти обработок массу усредняли и промывали на воронке Шота (№ 160) ацетоном до прекращения растворения образца (растворяется ДАЦ). Остаток на фильтре промывали метиленхлоридом (растворяется ТАЦ) и после просушивания взвешивали для определения доли неацетилированной целлюлозы.

Ацетоновый экстракт упаривали приблизительно до объема 30—40 мл и выливали в чашку Петри для испарения ацетона.

В полученном ацетате целлюлозы определяли содержание связанной уксусной кислоты по стандартной методике в трех параллельных определениях [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование СК-CO₂ дало возможность получить диацетат целлюлозы из всех опробованных образцов целлюлоз. Ацетоновые растворы ацетатов целлюлозы после высыхания образовали классические матовые пленки. Ацетаты целлюлозы, полученные из сульфитной целлюлозы и НОДД-СКСО₂ целлюлозы, характеризуются высокой однородностью и белизной. Препарат, полученный из сульфатной целлюлозы, имел заметно более темную окраску (бежевую), что связано с особенностями исходного сырья. Показатели качества полученных образцов и результаты проведения процесса приведены в таблице 2.

Исходя из данных, представленных в таблице, можно отметить факт соответствия выхода диацетата целлюлозы, полученного по предлагаемому нами способу, классическому способу его получения. Целлюлоза НОДД-СКСО₂ ацетилируется не хуже целлюлоз, получаемых классическими способами. Небольшие отличия в содержании связанной уксусной кислоты могут быть объяснены несколько различной реакционной способностью опробованных целлюлоз. Вероятно, различная реакционная способность препаратов послужила причиной неполного ацетилирования сульфатной целлюлозы, что проявилось в наличии нерастворимого в ацетоне остатка. Промывка нерастворимого в ацетоне остатка метиленхлоридом не привела к его растворению, что позволяет отнести остаток к целлюлозе, а не к ее триацетату.

**Окислительная делигнификация древесины в среде сверхкритического диоксида углерода.
4. Ацетилирование целлюлозы в среде сверхкритического диоксида углерода**

Таблица 2

Характеристика полученных ацетатов целлюлозы

Показатель	Вид целлюлозы		
	Сульфатная	Сульфитная	НОДД-СКСО ₂
Расход уксусного ангидрида, г/г а.с.ц.	3·(6,5)*	3·(6,5)*	3
Выход препарата, % к исходной а.с.ц.	210,3±0,2	223,2±0,3	220,5±0,5
Содержание связанной уксусной кислоты, %	53,4±0,3	55,2±0,3	54,6±0,2
Непроацетилировавшийся остаток, % к исходной а.с.ц.	2,0±0,1	0±0	0±0

* В скобках приведены данные для реализуемого в промышленности процесса.

Следует отметить, что диацетаты целлюлозы, полученные прямым синтезом в среде сверхкритического диоксида углерода, полностью растворимы в ацетоне, в отличие от аналогичных препаратов, получаемых при ацетилировании с использованием классической методики прямого ацетилирования. При гетерогенном ацетилировании в классических условиях (в среде бензола) первоначально происходит этерификация относительно более доступных гидроксильных групп макромолекулы целлюлозы, находящихся в аморфных участках волокон. Получаемый продукт лишь формально соответствует ДАЦ по содержанию связанной уксусной кислоты, однако ацетильные группы распределены неравномерно, что препятствует нормальной сольватации продукта ацетоном и растворению в нем. СК-СО₂, проникая в структуру волокон, по-видимому, вызывает разрушение кристаллической структуры кристаллических участков целлюлозы, способствуя тем самым более равномерному ацетилированию последней.

Несколько меньшее значение степени полимеризации целлюлозы, полученной способом низкотемпературной окислительной делигнификации в среде СК-СО₂, не вызвало затруднений при ацетилировании.

Снижение расхода уксусного ангидрида до 2,5 г/г а.с.ц. не привело к снижению показателей качества получаемых продуктов, однако расход в 2,25 г/г а.с.ц. оказался критическим. Полученные при данном расходе продукты содержали ~22,5 % связанной уксусной кислоты и утратили способность к растворению в ацетоне, что указывает на недостаточную глубину протекания процесса ацетилирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность применения целлюлозы, получаемой способом НОДД-СКСО₂, для получения диацетата целлюлозы путем ацетилирования в среде сверхкритического диоксида углерода. Использование СК-СО₂ в качестве среды в процессе ацетилирования позволяет проводить процесс в отсутствие кислотного катализатора при пониженном расходе ацетилирующего агента. Получаемые препараты по содержанию связанной уксусной кислоты соответствуют диацетату целлюлозы.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М. В. Ломоносова при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, ГК от 29 апреля 2011 г. № 16.552.11.7023.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аким Э.Л., Перепечкин Л.П. Целлюлоза для ацетилирования и ацетаты целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 1971. С. 232.
2. Роговин З.А. Основы химии и технологии волокон. Т. 1. М.: Химия, 1974. С. 518.
3. Роговин З.А. Основы химии и технологии волокон. Т. 2. М.: Химия, 1974. С. 344.
4. Воробьев В.А., Андрианов Р.А. Технология полимеров. М.: ВШ, 1980. С. 304.
5. Боголицын К.Г. и др. Физическая химия лигнина. Архангельск: Арханг. гос. техн. ун-т, 2009. С. 489.
6. Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. СКФ-ТП. 2008. № 4. С. 45.
7. Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. СКФ-ТП. 2010. № 1. С. 52.
8. Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г., Скребец Т.Э. СКФ-ТП. 2010. № 4. С. 13.
9. Правилова Т.А. Химический контроль производства сульфатной целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 1984. С. 256.
10. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. С. 320.
11. Оболенская А.В. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 1965. С. 411.

OXIDATIVE DELIGNIFICATION OF WOOD IN THE SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE MEDIUM.

4. ACETYLIZATION OF CELLULOSE IN THE SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE MEDIUM

A. D. Ivahnov, T. E. Skrebets, K. G. Bogolitsyn

*Northern (Arctic) Federal University, Institute of Theoretical and Applied Chemistry,
Arkhangelsk, Russia*

Possibility of cellulose acetylation by acetic anhydride in the supercritical carbon dioxide (SC-CO_2) medium in the absence of traditional catalysts, toxic solvents and dilutants is demonstrated. As initial materials, three samples of cellulose were tested: sulfite and sulfate celluloses and cellulose obtained by low-temperature oxidative delignification in the SC-CO_2 medium. Chemical composition of obtained cellulose diacetate is characterized.

Key words: acetylation, supercritical fluids, cellulose, acetic anhydride, cellulose diacetate.
