

Alcell® Лигнин — растворимость в смесях этанол–вода

Y. NI* and Q. HU

Научно-исследовательский и образовательный центр целлюлозы и бумаги имени доктора Джека Маккензи Лимерика, Университет Нью-Брансуика, Фредериктон, Нью-Брансуик, Канада, E3B 6C2

АННОТАЦИЯ

Изучена растворимость лигнина в водных растворах с различной концентрацией этанола. Для объяснения влияния концентрации этанола на растворимость лигнина применено понятие параметра растворимости. Экспериментальные результаты показали, что растворимость лигнина сильно возрастала при увеличении концентрации этанола с 9,5 до 47,5%; затем она увеличивалась гораздо медленнее, пока не достигала максимума при концентрации этанола около 70%. Дальнейшее увеличение концентрации этанола приводило к небольшому снижению растворимости лигнина. На основании молекулярной формулы лигнина параметр растворимости (δ -значение) лигнина ALCELL® составил $13,7 \text{ (кал/см}^3)^{1/2}$. Было рассчитано δ -значение водно-этанольных растворов с возрастающей концентрацией этанола; оно непрерывно уменьшалось с $22,31 \text{ (кал/см}^3)^{1/2}$ для чистой воды до $12,08 \text{ (кал/см}^3)^{1/2}$ для чистого этанола. Влияние концентрации этанола на растворимость лигнина ALCELL затем было объяснено на основе теории, согласно которой лигнин проявляет максимальную растворимость, когда δ -значение растворителя близко к δ -значению лигнина ALCELL, а способность растворов с различными концентрациями этанола к водородному связыванию была сходной. © 1995 John Wiley & Sons, Inc.

ВВЕДЕНИЕ

Лигнин и углеводы являются основными компонентами древесины, причём первый выполняет роль «клея», связывающего волокна друг с другом. Процесс варки целлюлозы (делигнификация) заключается в удалении лигнина из древесины, чтобы волокна можно было отделить друг от друга. Процесс ALCELL® — это органосольвентный процесс варки на основе этанола, который в настоящее время разрабатывается компанией Repar Enterprises. В отличие от сульфатного процесса, в варочный раствор не добавляется щёлочь, и нет необходимости в сложном и дорогостоящем регенерационном котле и известковой печи.

Продукты, получаемые из лигнина и гемицеллюлоз, являются ценными продуктами. Кроме того, процесс варки ALCELL обеспечивает значительные экологические преимущества по сравнению с традиционными процессами варки. Поэтому был сделан вывод¹, что процесс ALCELL станет всё более важным альтернативным процессом варки в ближайшем будущем.

Поскольку процесс ALCELL использует хорошую растворимость лигнина в растворяющей системе, состоящей из этанола и воды, определение растворимости лигнина в водно-этанольных растворах имеет непосредственное значение для процесса ALCELL. Однако растворимость лигнина в смеси этанол–вода как функция концентрации этанола никогда не изучалась. Поэтому целями данной статьи были определение растворимости лигнина в смесях этанол–вода и объяснение влияния концентрации этанола на растворимость лигнина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец, использованный в данном исследовании, представлял собой лигнин ALCELL, полученный от компании ALCELL Developments Inc., расположенной в Ньюкасле, Нью-Брансуик, Канада. Его химический состав и другие связанные с ним свойства приведены в

Таблице I. В данном исследовании использовался реагентный этанол 95,0%. Растворы с различной концентрацией этанола готовили путём добавления необходимого количества очищенной воды в 95,0%-ный этанол.

Carbon (%)	65.13
Hydrogen (%)	5.72
Methoxyl (%)	19.0
H/C ₉	7.26
O/C ₉	2.17
OCH ₃ /C ₉	1.15
Mol wt (C ₉)	185.4
T _g (C)	93.0
Moisture (%)	0.3
Ash (%)	0.8
Wood sugar (%)	< 0.5
Specific gravity	1.27

Таблица I. Химический состав и другие связанные свойства лигнина ALCELL

В экспериментальной процедуре выполнялись следующие этапы:

1. Растворение лигнина в растворе этанола.
2. Отделение нерастворённого лигнина фильтрованием.
3. Определение концентрации растворённого лигнина.
4. Определение нерастворённого лигнина гравиметрическим методом.

Для помещения навески лигнина использовали флакон объёмом 30 мл. Этанольный раствор медленно добавляли во флакон. Перемешивание обеспечивали с помощью ультразвуковой ванны в течение примерно 3 ч, чтобы гарантировать достижение максимальной растворимости.

Фильтрование проводили в стеклянном фильтре-тигле (воронке со спечённым стеклом). Концентрацию лигнина в фильтрате анализировали на УФ-спектрофотометре (спектрофотометр Spectronic 1001 plus) при длине волны 280 нм. Нерастворённый лигнин во флаконе и тигле определяли по разнице массы с остаточным лигнином и без него.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Баланс массы лигнина

Чтобы убедиться в точности экспериментальной процедуры и аналитических методов, баланс массы лигнина в процессе растворения определяли путём сравнения введённого лигнина с суммой растворённого и нерастворённого лигнина, то есть баланс массы лигнина выражается как

$$W_{in} = [C \times V_t / 1\,000\,000] + W_r,$$

где W_{in} — исходное добавленное количество лигнина (г), C — концентрация лигнина (мг/л), V_t — общий объём (мл), а W_r — остаточный лигнин (г).

Были проведены два эксперимента с использованием концентраций этанола 28,5 и 47,5%. Результаты в Таблице II показывают, что баланс массы лигнина составляет 97,37 и 95,69% соответственно. Кроме того, мы обнаружили, что воспроизводимость экспериментов находилась в пределах 4%. Следовательно, можно сделать вывод, что экспериментальная процедура и аналитические методы являются надёжными.

Ethanol Concentration (%)	Lignin Input (g)	Lignin Concentration (mg/L)	Residual Lignin (g)	Lignin Mass Balance (%)
28.5	0.4008	4533.4	0.2996	97.37
47.5	0.4023	13247.2	0.1200	95.69

Total volume: 20 mL, 23°C.

Таблица II. Баланс массы лигнина

Влияние концентрации этанола

Влияние концентрации этанола на растворимость лигнина сначала исследовали при принятой концентрации лигнина 20 000 мг/л, то есть 0,2000 г лигнина ALCELL растворяли в 10,0 мл раствора. Концентрации этанола составляли 9,5; 28,5; 38,0; 47,5; 57,0; 68,5; 71,3; 85,0 и 95,0%. Определённые концентрации лигнина в фильтрате приведены в Таблице III. В последнем столбце указан фактор растворимости, который определяется как отношение определённой концентрации лигнина к принятой концентрации лигнина. Можно заметить, что растворимость лигнина сильно возрастает при увеличении концентрации этанола. Например, при концентрации этанола 9,5% концентрация лигнина в фильтрате составляет всего 1140,3 мг/л, то есть в растворе растворяется лишь 5,7% лигнина. Однако при концентрации этанола 47,5% концентрация лигнина в фильтрате составляет 13 824,0 мг/л, что указывает на растворение 69,1% лигнина. Это примерно в 12 раз больше по сравнению с раствором с концентрацией этанола 9,5%.

Таблица III также показывает, что растворимость лигнина ALCELL увеличивается гораздо медленнее, когда концентрация этанола превышает 57,0%, пока не достигает максимума при концентрации этанола около 70%; увеличение концентрации этанола приводит к небольшому снижению фактора растворимости.

Для подтверждения вышеуказанного наблюдения были проведены дополнительные эксперименты с принятой концентрацией лигнина 40 000 мг/л. Результаты показаны на Рисунке 1. Туда же включены результаты для принятой концентрации лигнина 20 000 мг/л.

Ethanol Concentration (%)	Actual Lignin Concentration (mg/L)	Solubility Factor
9.5	1,140.3	0.057
28.5	4,582.0	0.229
38.0	8,959.0	0.448
47.5	13,824.0	0.691
57.0	16,798.9	0.840
68.5	18,020.2	0.901
71.3	18,673.4	0.934
85.0	17,780.4	0.889
95.0	16,656.4	0.833

Total volume: 10.0 mL.

Таблица III. Влияние концентрации этанола на растворимость лигнина при 23 °C и принятой концентрации лигнина 20 000 мг/л.

Это показывает, что два набора данных подтверждают друг друга и что растворимость лигнина сильно зависит от концентрации этанола.

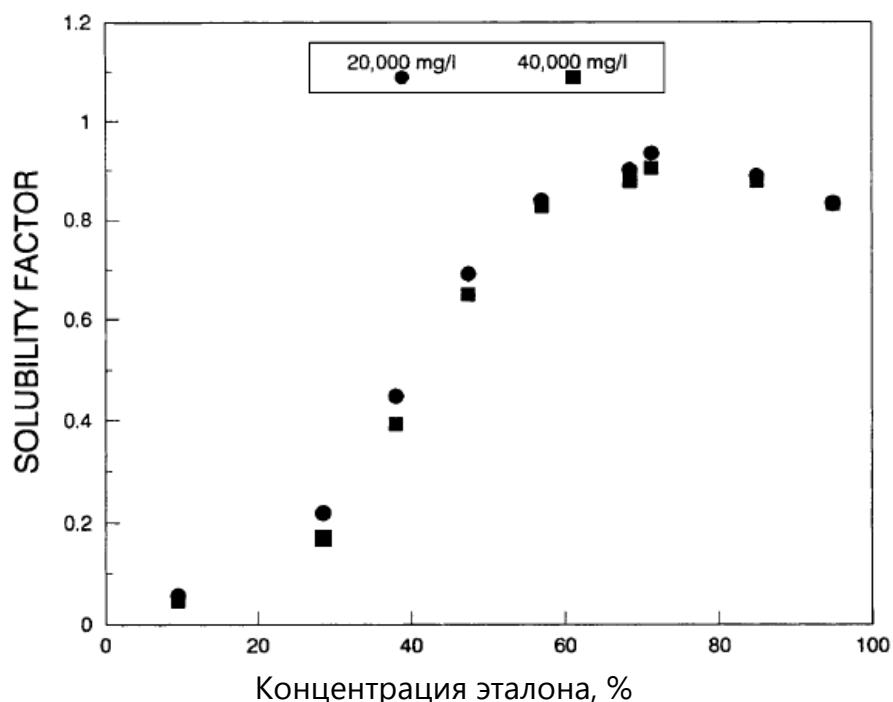


Рис. 1. Влияние концентрации этанола на растворимость лигнина при принятых концентрациях лигнина 20 000 и 40 000 мг/л.

Как можно объяснить этот экспериментальный результат? Было высказано предположение², что способность растворителей растворять лигнин может быть охарактеризована параметрами растворимости (δ -значениями) растворителей и их способностью к образованию водородных связей. Обычно полимеры, такие как лигнин, проявляют максимальную растворимость в растворителях с δ -значением, близким к их собственному. Кроме того, лигнинрастворяющая способность возрастает по мере увеличения способности растворителя к образованию водородных связей, когда он находится при оптимальном δ -значении.

Параметр растворимости, или δ -значение, был впервые введён Хильдебрандом и Скоттом³ как квадратный корень из плотности когезионной энергии вещества. Он определяется уравнением

$$\delta = (E/V)^{1/2}$$

где E — энергия испарения при нулевом давлении, а V — молярный объём. Следовательно, чтобы применить эти концепции, были определены δ -значение лигнина ALCELL и δ -значения смесей этанол–вода.

δ -значение лигнина ALCELL

В литературе* предложено несколько методов оценки δ -значения полимера:

1. Определяется равновесное набухание полимера в различных растворителях, имеющих широкий диапазон δ -значений. Степень набухания будет максимальной, когда δ -значение растворителя совпадает с δ -значением полимера.
2. Измеряется характеристическая вязкость полимера в серии растворителей. δ -значение полимера принимается таким же, как у растворителя, в котором полимер имеет наибольшую вязкость.

Atom or Group	Δe_i (cal/mol)	Δv_i (cm ³ /mol)
(a)		
OH	7,120	10.0
CH ₂	1,180	16.1
C=	1,030	-5.5
CH	820	(-1.0)
Phenyl (trisubstituted)	7,630	33.4
CH ₃	1,125	33.5
2 × O	2 × 800	2 × 3.8
Δv_i	$\Delta v_i = 2 \times n = 2 \times 9 = 18$	
Total	20,505	112.1
(b)		
2 × OH	2 × 7,120	2 × 10.0
CH ₂	1,180	16.1
2 × CH	2 × 820	2 × (-1.0)
Phenyl (tetra-substituted)	7,630	14.4
2 × CH ₃	2 × 1,125	2 × 33.5
3 × O	3 × 800	3 × 3.8
Δv_i	$\Delta v_i = 2 \times n = 2 \times 9 = 18$	
Total	29,340	144.9
(c)		
OH	7,120	10.0
CH ₂	1,180	16.1
CH	820	-1.0
C=	1,030	-5.5
Phenylene (p)	7,630	52.4
2 × O	2 × 800	2 × 3.8
Δv_i	$\Delta v_i = 2 \times n = 2 \times 9 = 18$	
Total	19,380	97.2

Таблица IV. Расчёт δ -значения модельного (сконструированного) лигнина

3. δ -значение полимера можно также рассчитать на основе вкладов атомов и функциональных групп, если известна структура повторяющегося звена полимера. Имеются данные о вкладах атомов и функциональных групп в теплоту испарения и молярный объём.

В данном исследовании использовался третий метод. Он основан на предположении, что

$$E = \sum \Delta e_i$$

и

$$V = \sum \Delta v_i$$

где Δe_i и Δv_i — аддитивные вклады атомов и функциональных групп соответственно в энергию испарения и молярный объём.

Для расчёта δ -значения лигнина ALCELL необходимо знать структурные элементы и функциональные группы лигнина ALCELL. Эмпирическая молекулярная формула лигнина ALCELL — $C_9H_{7.2}O_{2.17}(OCH_3)_{1.51}$, исходя из химического анализа, приведённого в Таблице I. Поскольку вклад функциональных групп в энергию испарения и молярный объём не является просто суммой атомных вкладов, необходимо учесть как можно больше функциональных групп. Поэтому лигнин ALCELL приближённо представлен как состоящий из трёх повторяющихся звеньев — Структур I, II и III (Рис. 2), представляющих соответственно гваяцильный (G) тип лигнина, синрингильный (S) тип лигнина и п-гидроксифенильный (H) тип лигнина.

Соотношение G : S : H, равное 76 : 20 : 4, выбрано для представления лигнина ALCELL с учётом (1) определённой молекулярной формулы лигнина ALCELL, (2) содержания H-типа лигнина 4% в примере, приведённом для лиственной древесины⁴, и (3) содержания синрингильных единиц в типичном лигнине лиственной древесины 20%⁵.

Построенные мономерные структуры лигнина — Структуры I, II и III — имеют молекулярные формулы $C_9H_7O_2(OCH_3)_1$,

Table V Calculation of δ -Value for Ethanol–Water Mixture

	Ethanol Concn. (%)										
	0	9.5	28.5	38.0	47.5	57.0	68.5	71.3	85	95.0	100
ΔH (cal/g)	540.0	338.8	298.5	288.1	278.5	268.5	254.1	252.3	230.0	219.2	200.0
T (K)	373.0	363.7	356.6	355.1	353.9	352.9	352.0	351.5	351	350.7	350.8
Density (g/cm ³)	0.9982	0.9819	0.9538	0.9352	0.9138	0.8911	0.8626	0.8556	0.8241	0.8012	0.7893
MW (g/g mol)	18.00	19.10	21.78	23.42	25.32	27.56	30.87	31.80	37.34	42.68	46.00
ΔH (cal/mol)	9720	6472	6500	6746.8	7051	7399	7844	8024	8581	9357	9200
δ (cal/cm ³) ^{1/2}	22.41	17.19	15.93	15.53	15.14	14.72	14.12	14.04	13.19	12.75	12.08

$C_9H_8O_3(OCH_3)_2$ и $C_9H_8O_3(OCH_3)_0$ соответственно. Учитывая их соответствующие молярные соотношения, можно получить общую формулу построенного лигнина $C_9H_{7.24}O_{2.24}(OCH_3)_{1.36}$, которая очень близка к определённой молекулярной формуле лигнина ALCELL. Затем рассчитываются δ -значения, как показано в пунктах а, б и с Таблицы IV для Структур I, II и III соответственно. Δv_i — поправочный коэффициент, учитывающий более высокую температуру стеклования (T_g) лигнина ALCELL, равную 93 °С, как показано в Таблице I. Было предложено⁴, что для высокомолекулярных полимеров, таких как лигнины, имеющих T_g выше 25 °С, расхождение в значениях V можно учесть путём введения небольших поправочных коэффициентов, а именно:

$$\Delta v_i = 4n, n < 3$$

$$\Delta v_i = 2n, n \geq 3$$

n — число атомов основной цепи (скелета) в наименьшем повторяющемся звене полимера. Поскольку лигнин состоит из фенилпропановых единиц, в настоящее время рассматриваются девять скелетных атомов.

Полученные таким образом δ -значения для Структур I, II и III составляют соответственно 13,5; 14,2 и 14,1 (кал/см³)^{1/2}. Следовательно, средний параметр растворимости для лигнина ALCELL с учётом их молярных соотношений равен 13,7 (кал/см³)^{1/2}.

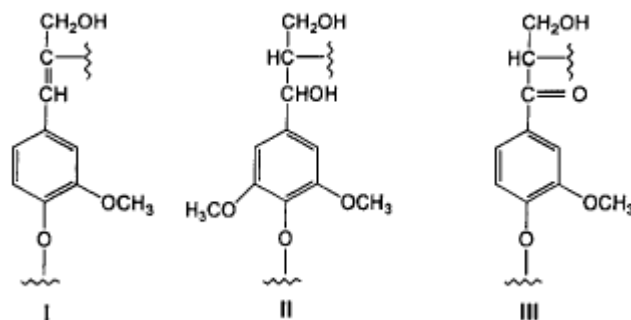


Рис. 2. Повторяющиеся звенья лигнина ALCELL.

δ-значение для смеси этанол–вода

Было предложено¹, что параметр растворимости для низкомолекулярной жидкости можно рассчитать следующим образом:

$$\delta\text{-значение} = [(\Delta H - RT) \times \text{уд. вес} / MW]^{1/2}$$

где ΔH — теплота испарения в кал/моль; T — температура кипения, К; уд. вес — удельный вес (плотность); MW — молекулярная масса.

Все необходимые данные, то есть теплота испарения, температура кипения и удельный вес, были взяты из источника 6. Результаты обобщены в Таблице V. Из неё видно, что δ -значение смеси этанол–вода непрерывно уменьшается по мере увеличения концентрации этанола. Например, δ -значения для чистой воды, 47,5%-ного раствора этанола и чистого этанола составляют соответственно 22,3; 15,14 и 12,08 (кал/см³)^{1/2}.

Способность к образованию водородных связей смеси этанол–вода была изучена во всём диапазоне составов Коччия и др.⁷ Они обнаружили, что способность к образованию водородных связей почти не изменяется по мере добавления всё большего количества этанола к воде. Это подтверждается теоретическим исследованием, выполненным Лайкеном и Немеи⁸, согласно которому энергии водородных связей вода–вода и вода–этанол имеют приблизительно одинаковое значение — 3,57 ккал/моль.

ОБЩЕЕ ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные результаты показывают, что растворимость лигнина ALCELL в смесях этанол–вода сильно возрастает при увеличении концентрации этанола с 9,5 до 47,5%, затем она увеличивается гораздо медленнее, пока не достигает максимума при концентрации этанола около 70%. Практическое значение этого результата состоит в том, что при проведении процесса варки ALCELL, например, варки и промывки, оптимальная концентрация этанола для удаления лигнина находится в диапазоне 55–70%.

Влияние концентрации этанола на растворимость лигнина ALCELL можно объяснить теорией δ -значения, то есть лигнин ALCELL обладает максимальной растворимостью, когда δ -значение растворителя близко к его собственному и когда способность растворителя к образованию водородных связей аналогична. δ -значение лигнина ALCELL было рассчитано как 13,7 (кал/см³)^{1/2}. Следовательно, можно ожидать, что лигнин ALCELL будет иметь максимальную растворимость, когда δ -значение смеси этанол–вода составляет около 13,7 (кал/см³)^{1/2}. δ -значение растворов с возрастающей концентрацией этанола уменьшается с 22,3 (кал/см³)^{1/2} для чистой воды до 12,08 (кал/см³)^{1/2} для чистого этанола. Максимальная растворимость лигнина ALCELL, наблюдавшаяся в данном исследовании, достигается при

концентрации этанола около 70%; её δ -значение действительно очень близко к δ -значению лигнина ALCELL. Дальнейшее увеличение концентрации этанола приводит к небольшому снижению растворимости лигнина ALCELL.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. K. Pye and J. H. Lora, *Tappi*, **74(3)**, 113 (1991).
2. C. Schuerch, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 501 (1953).
3. J. H. Hildebrand and R. L. Scott, *The Solubility of*
4. R. F. Fedots, *Polym. Eng. Sci.*, **14(2)**, 147 (1974).
5. D. Fengel and G. Wegener, *Wood: Chemistry Ultra-*
6. J. H. Perry, Ed., *Chemical Engineer Handbook*, 4th
7. A. Coccia, P. L. Indovina, F. Podo, and V. Viti, *Chem.*
8. N. Laiken and G. Nemethy, *J. Phys. Chem.*, **74**, 3501 *Nonelectrolytes*, Rheinhold, New York, 1950. *structure, Reactions*, De Gruyter, Berlin, 1989. ed., McGraw-Hill, New York, pp. 3-164 *Phys.*, **7**, 30-40 (1975). 3501 (1970).