

# Levoglikozāna iegūšanas procesa analītiska kontrole

Aigars Pazhe<sup>1</sup>, Baiba Spince<sup>2</sup>, Maris Puke<sup>3</sup>, Janis Zandersons<sup>4</sup>,  
<sup>1-4</sup>*Latvian State Institute of Wood Chemistry*

**Kopsavilkums:** Celulozes termiskās noārdīšanas galvenā produkta 1,6-anhidro-β-D-glikopiranozes jeb levoglikozāna – (LG) iznākums lapukoku koksnes ātrajā termolīzē daudzkārt palielinās, ja veic koksnes priekšhidrolīzi sērskābes katalizatora klātbūtnē 150-155°C temperatūrā, ar ko panāk hemiceluložu hidrolīzi. Pēc skalošanas iegūtā lignoceluloze (LC) tad arī ir LG izejviela. Darbā pētīts LC pagatavošanas tehnoloģiskajā procesā radušos starpproduktu ķīmiskais sastāvs un iegūtajā LC. Apspriesta celulozes PP un LG iznākuma iespējamā korelācija. Noteikts komponentu sastāvs un novērtētas iegūto starpproduktu – priekšhidrolīzes kondensātu un LC skalošanas ūdeņu izmantošanas un attīrīšanas iespējas.

Priekšhidrolīzes procesa kondensāts satur ievērojamu daudzumu vērtīgās etiķskābes un furfurola – attiecīgi 5% un 12% no absolūti sausas koksnes masas. Pāri palikušo LC skalo ar ūdeni līdz pH 2,0-2,2 jeb H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> koncentrācijas absolūti sausā CL ap 0,1% no tā masas. Skalošanas ūdeņos izšķīst 19-21% no absolūti sausas koksnes organisko vielu no kurām 78-88% sastāda monosaharīdi. Pēc skalošanas LC iznākums ir 52-55%, rēķinot no absolūti sausas koksnes.

Priekšhidrolīzes laikā sērskābes un paaugstinātas temperatūras iedarbības rezultātā celulozes PP no 1800-1900 alkšņa koksne pazeminājas līdz 1200-1400 LC. Salīdzinot LG iznākumus no Kiršnera celulozes preparātiem, kas pagatavoti no izejas koksnes un LC, ievērojami augstāks LG iznākums iegūts no pēdējā.

Paralēli veiktās termolīzes ar atbilstošās koksnes un CL paraugiem parādīja, ka ar skābi apstrādātais materiāls uzrādīja daudz augstākus LG iznākumus, kuri, ņemot vērā celulozes saturu LC (45-55%), faktiski atbilda LG iznākumam no atbilstošā Kiršnera celulozes preparāta. Kondensāta izmantošana furfurola un etiķskābes iegūšanai ir tehniski iespējama. LC skalošanas ūdeņu izmantošanas iespējas vēl tiek pētītas kaut arī notekūdeņu bioloģiskās attīrīšanas iekārtās tie sarežģījumus neradītu.

**Atslēgas vārdi:** levoglikozāns, priekšapstrāde, hidrolīze, lignoceluloze, polimerizācijas pakāpe.

## I IEVADS

Celulozes galvenais termiskās depolimerizācijas produkts ir 1,6-anhidro-β-D-glikopiranoze (levoglikozāns – LG). Optimālos apstākļos (vakuums, katalizators) tā iznākums no kristāliskās celulozes sasniedz pat 70% no teorētiskā. LG molekulā esošās trīs reaģēt spējīgās hidroksilgrupas un anhidrīda funkcija to padara par daudzsoļu izejvielu bioloģiski aktīvu savienojumu un polimēru sintēzē [1]. Tamdēļ LV Koksnes ķīmijas institūtā izstrādāta tehnoloģija lapu koku koksnes kompleksai pārstrādei furfurolā, etiķskābē, LG, poliuretānu sintēzes izejvielā un aktīvajās oglēs [2]. Lapu koku šķeldas priekšhidrolīzē ūdens tvaiku plūsmā un skābe katalizatora klātbūtnē notiek hemiceluložu daļēja hidrolīze,

kuras laikā pentožu dehidratācijas un acetilgrupu atšķelšanās rezultātā veidojas furfurols un etiķskābe kā priekšhidrolīzes gaistošais produkts ar iznākumu attiecīgi 8,5-10,0% un 4,7% no absolūti sausas koksnes masas [3,4]. Pārpalikušā lignoceluloze (LC), ja to izmantos LG iegūšanai, jāskalo, lai atbrīvotos no priekšhidrolīzē izveidotajiem ūdenī šķīstošajiem produktiem – mono un oligosaharīdiem un liekās skābes, kura krasi samazina LG iznākumus tāpat kā neorganisko sāļu klātbūtne un pH virs 3 [5,6,7].

Dotā darba mērķis bija noskaidrot vai celulozes polimerizācijas pakāpes (PP) izmaiņas priekšhidrolīzes laikā iespaido LG iznākumus. Un ja tā ir, meklēt iespēju paaugstināt LG iznākumu, regulējot pH. Tāpat svarīgi iegūt informāciju par skalošanā iegūto šķīstošo vielu sastāvu un bilanci, lai vērtētu to iespējamo izmantošanu vai likvidāciju attīrīšanas iekārtās.

## II METODES

### *Lignocelulozes pagatavošana*

Bērza (*Betula pendula* L) vai baltalkšņa (*Alnus incana* L, Moenh) šķeldas tika apstrādātas ar sērskābes aerosolu maisītājā tā lai uz a.s. šķeldu virsmas būtu 3% koncentrētas sērskābes. Šķeldas tika hidrolizētās eksperimentālā caurplūdes reaktorā pārkarsēta tvaika plūsmā 160-170°C temperatūras 90 minūtes, lai iegūtu furfurolu un etiķskābi. LC mazgā ar ūdeni, līdz pH mazgāšanas ūdenim sasniedza 2.0 – 2.2. LC žāvē 50°C žāvkapī ar gaisa cirkulāciju līdz tās mitrums sasniedz 8-12%. Sausu LC samala dzirnavās caur 2 mm sietu.

### *Lignocelulozes pirolīze*

Laboratorijā tiek izmantots ciklona plūsmas tipa ātrās pirolīzes termoreaktors, kurā līdz pat 500°C pārkarsēts tvaiks vienlaikus ir siltuma nesējs, plūsmas nodrošinātājs un ķīmiskās reakcijas vide LC pirolīzē. Pirolizētās koksnes skābes un siltuma nesēja tvaikus kondensē un pēc tam izmanto analīzēm un LG iegūšanā.

Savukārt mūsu celulozes un to saturošo paraugu termolīzi izdarīja ar pirolītisko gāzu-šķidrums hromatogrāfu (Frontier Lab. Micro Double-shut Pyrolyser (Py 2020 iD + Shimadzu GC/MS).

### *Levoglikozāna noteikšana [8]*

Paraugu ievieto 25 ml mērkolbā. Pievieno 10 ml 10% sērskābes šķīduma un kolbu ievieto termostatējamā krāsnī pie 120°C 60 minūtes. Pēc atdzesēšanas līdz istabas temperatūrai kolbas saturu atšķaida ar ūdeni līdz atzīmei un samaisa. 2.0 ml pagatavotā šķīduma tika ievietoti 50 ml vārglāzē, kur tika veikta oksidēšana ar perjodātu. Visas analīzes tika veiktas trijos paralēlos atkārtojumos.

### Polimerizācijas pakāpes noteikšana (PP) [9]

Polimerizācijas pakāpi noteica ar „kadoksēna” metodi, nosakot viskozitāti celulozes šķīdumam kadmijetilēndiaminā un aprēķinot polimerizācijas pakāpi pēc Marka – Kūna – Hauvinka (Mark – Kuhn – Hawink) formulas.

Sākumā paraugam nosaka mitrumu. Tad uz analītiskajiem svariem iesver divus paralēlos paraugus 10ml sverglāzītēs  $0,02 \pm 0,001$ g celulozes ar precizitāti 4 zīmes aiz komata. Pēc tam uzlej 10ml kadoksēna un noliek ledusskapī uz 3...4 dienām, jo aukstumā celuloze labāk šķīst. Dienā reizi paraugu vajag apmaisīt ar apļveida kustību. Ja paraugs ir izšķīdis (šķīdums ir dzidrs bez nogulsniem) tikai tad to var lietot viskozimetrā.

Darbojoties ar viskozimetru sākumā to mazgā ar kālija dihromāta un sērskābes maisījumu, tad ar destilētu ūdeni. Lai ātri izžvētu to mazgā vēl ar acetonu un tad liek žāvēt uz apmēram 20min. Sausu un tīru viskozimetru ievieto termostatā, kurš uztur temperatūru  $20 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ . Sākumā pārbauda tīra kadoksēna iztecēšanas laikus. Ja tie vairākas reizes pēc kārtas ir apmēram līdzīgi ( $\pm 1$ s) pieraksta vidējo rezultātu sekundēs, kas būs dotā kadoksēna konstants lielums. Tad viskozimetru mazgā pēc iepriekšminētās metodes un sāk noteikt iztecēšanas laikus celulozes šķīduma paraugam. Rīkojas tāpat kā gadījumā ar tīru kadoksēnu.

Kad ir iegūti šie lielumi tos ievieto Marka-Kūna-Hauvinka ((Mark – Kuhn – Hawink) formulā, kurai ir kadoksēnam piemērotie koeficienti.

### Celulozes preparātu izdalīšana

Celulozes preparātu izdalīšanu veica, izmantojot zināmas metodes.  $\alpha$ -Celulozes preparāti no neapstrādātas koksnes tika sagatavoti no holocelulozes saskaņā ar TAPPI metodi T 203 om - 99 [9]. Savukārt celulozes preparātus no LC izdalīja ar Kiršnera metodi [10].

### Skābju noteikšana

Kondensātu un mazgāšanas ūdeņu analīzi veica ar automātisko titrēšanas iekārtu "Titralab TIM 980" (Radiometer Analytical, ASV) saskaņā ar lietošanas instrukciju.

## III REZULTĀTI

Pēdējo gadu pētījumi celulozes ātrās pirolīzes jomā noveduši pie secinājuma, ka celulozes termiskā depolimerizācija ir brīvo radikāļu reakcija, kuras starta impulsu dod homolītiska 1,4-glikozīdiskās saites šķelšanās starp C-1 un skābekli. Intramolekulāras transglikolizācijas reakcijā ķēdes trūkšanas rezultātā veidojas makromolekulas gals ar LG un nereducējošais gals. Rodas jautājums vai šī procesa norisi neiespaido celulozes molekulas PP. Lai šo domu pārbaudītu noteica LC un koksnes celulozes PP un LG iznākumus no šiem materiāliem.

Lai izvēlētos pēc iespējas saudzīgu celulozes preparāta izdalīšanas metodi, apsvēra iespēju izmantot ūdeņraža peroksīdu sārmainā vidē ( $\text{H}_2\text{O}_2$  – 1,5%, pH – 12), kam seko apstrāde ar 80% etiķskābi un koncentrētu slāpekļskābi [11].

Tomēr šāda metode deva preparātu ar 2-3% hemiceluložu un nelielu lignīna saturu. Salīdzinot ar mazāk attīrītu preparātu, šī celuloze uzrādīja augstāku kristāliskumu un termisko izturību, kas varētu norādīt uz celulozes molekulu amorfo posmu zināmu noārdīšanos. Tamdēļ celulozi izdalīja ar Kiršnera metodi [10], kura pietiekami saglabā celulozes molekulas dabīgo PP un ir vienkāršāka. M.S. Svit un Z.E. Vinandi (M.S. Sweet and Z.E. Winandy) PP noteikšanai izmantoja no holocelulozes izdalītu  $\alpha$ -celulozi [12]. Šo variantu izmantojām arī, lai salīdzinātu neapstrādāta bērza un alkšņa koksnes celulozes PP.

Dažādo celulozes preparātu PP apkopotas 1. tabulā

Augšminētie pētījumi veikti ar kristālisko celulozi. Mūsu darba mērķis bija noskaidrot kā priekšhidrolīze iespaido izejvielas saturošo celulozi un 1,6-anhidro- $\beta$ -D-glikopiranozes (LG) iznākumu. Kā rādītāju izvēlējamies celulozes PP, kuru noteica, šķīdinot celulozi un nosakot viskozitāti celulozes šķīdumam kadmijetilēndiaminā un aprēķinot PP pēc Marka – Kūna – Hauvinka formulas.

1. TABULA

KIRŠNERA UN SULFĀTCELULOZES PREPARĀTU VIDĒJĀ PP ATKARĪBĀ NO IZEJMATERIĀLA PRIEKŠAPSTRĀDES

| Izejmateriāls                                                            | Polimerizācijas pakāpe |
|--------------------------------------------------------------------------|------------------------|
|                                                                          | Kiršnera celuloze      |
| Bērza koksne                                                             | 1800                   |
| Baltalkšņa koksne                                                        | 1800                   |
| Bērza LC 155°C                                                           | 1400                   |
| Bērza LC 170°C                                                           | 1200                   |
| Sulfātceluloze                                                           | 2100                   |
| Sulfātceluloze piesūcināta 0,15% $\text{H}_2\text{SO}_4$ , karsēta 105°C | 2100                   |
| Sulfātceluloze piesūcināta 0,15% $\text{H}_2\text{SO}_4$ , karsēta 155°C | 1900                   |

Celulozes un to saturošo paraugu termolīzi veica ar pirolītisko gāzu-šķīduma hromatogrāfu (Frontier Lab. Micro Double-shut Pyrolyser (Py 2020 iD + Shimadzu GC/MS). Pirolizēja celulozi saturošus materiālus (koksni un celolignīnu), kā arī no šiem materiāliem ar Kiršnera metodi izolētu celulozi un arī sulfātcelulozes paraugus pēc apstrādes ar katalizatoru.

Salīdzinot no neapstrādātas koksnes izdalītas celulozes PP ar PP celulozei, kas izdalīta no celolignīna, kurš iegūts hidrotermiski pie 155-170°C sērskābes klātbūtnē, redzama ievērojama PP samazināšanās (attiecīgi 1800-1900 un 1200-1400). Tas liecina, ka priekšhidrolīzes laikā skābā katalizatora ietekmē notikusi ne tikai hemiceluložu, galvenokārt pentozānu, depolimerizācija un dehidratācija, veidojot furfuroļu un etiķskābi, bet arī celulozes amorfo posmu daļēja hidrolīze un makromolekulas skaldīšanās. Līdzīga, bet mazāk izteikta ietekme uz celulozes PP vērojama sulfātcelulozes paraugu gadījumā, kuri piesūcināti ar 0,15% sērskābes no tās masas. Tur kontroles paraugam, kas ir bez skābe katalizatora apstrādes, PP ir 2100, kamēr paraugiem, kuros ir 0,15% sērskābes PP samazinājums ir tikai ap 5%. Iespējams, ka

iemesls ir tas, ka tehniskajā balinātajā skuju koku sulfātcelulozē kristāliskās celulozes saturs ir augstāks nekā lapu koku koksnes celulozē.

Salīdzinot anhidrīdu iznākumu no Kiršnera celulozes preparātiem, kuri pagatavoti no neapstrādās koksnes un celolignīniem redzams, ka pie apstrādes režīma, kas nodrošina maksimālu hemiceluložu noārdīšanos un ievērojamu (no 1800 uz 1400) PP kritumu, cukuru anhidrīdu iznākums ir maksimāls (38,6% LG, 2,55% - 1,4,3,6-dianhidro- $\alpha$ ,D-glikopiranoze). Jāatzīmē, ka cukuru anhidrīdu (īpaši LG) iznākumu maksimumam atbilst hidroksiactaldehīda iznākuma samazināšanās, kas apstiprina Dž. Antala (J. Antal) hipotēzi par šo savienojumu veidošanās reakciju konkurējošo raksturu.

Paralēli veiktās termolīzes ar atbilstošajiem koksnes un celolignīna paraugiem parādīja, ka ar skābi apstrādāta koksne uzrāda augstus LG iznākumus, kas, ņemot vērā celulozes saturu paraugos (45-55% no LC masas), aptuveni atbilst iznākumiem no Kiršnera celulozes paraugiem. Atšķirībā no koksnes celulozes preparātiem, LG iznākums no neapstrādātas koksnes ir ļoti zems (0,15-0,61%). Jāsecina, ka uz anhidrīdu iznākumu lielu iespaidu atstāj arī hemiceluložu klātbūtne koksnes matricā un jāatzīmē to aizvadišanas pozitīvā ietekme.

Lai gan Šafizadē un Mamlejeva (Shafizadeh and Mamleev) [13] darbi norāda, ka reakcijai katalizators nav vajadzīgs, mūsu eksperimenti ar 0,15%  $H_2SO_4$  piesūcinātu sulfātcelulozi dubultoja LG iznākumu, ja preparāts pirms termolīzes tika 3h izturēts 105°C temperatūrā (LG iznākums – bez katalizatora 15,7%, ar 0,15% sērskābes katalizatoru – 20,4%, pēc 105°C apstrādes – 30,2% no absolūti sausas celulozes masas).

LC sagatavošanā, lai iegūtu LG saturošus kondensātus ātrās termolīzes procesā, kā jau augstāk norādīts, izteikti svarīga loma ir LC skalošanai. Ar šo operāciju no LC aizvāc lieko sērskābi, jo celulozes termiskai destrukcijai ar mērķi iegūt augstus LG iznākumus, sērskābes daudzums LC nedrīkst pārsniegt 0,1% no absolūti sausas LC masas rēķinot.

Laboratorijas apstākļos LC periodiski skaloja izmantojot krāna ūdeni līdz pH sasniedz 2,0-2,2 (skalošanas ūdens un absolūti sausas LC attiecība 4,5-5,7:1). Skalošanas vidējie rezultāti apkopoti 2. tabulā. Tabulā doti LC ūdenī izšķīdušo vielu iznākumi, rēķinot uz absolūti sausas pārstrādātās koksnes masu.

Kā redzams no 2. tabulas datiem, ūdenī šķīstošo monosaharīdu un oligosaharīdu ir pietiekami daudz (aptuveni piektā daļa no koksnes masas), lai apsvērtu to izmantošanas iespēju.

Analizējot šķīdumā esošo monosaharīdu sastāvu ar augstspiediena šķidrums hromatogrāfu (HPLC/Shimadzu LC 20AD1 prominence), skalošanas šķīdumā konstatēts 1,42% glikozes un 0,053% ksilozes. Ja priekšhidrolīzes operāciju ar furfurola un etiķskābes iegūšanu realizē lapukoku hidrolīzes rūpnīcā ar mērķi ražot etanolu, tad LC skalošanas ūdeņus var pievienot hidrolizāta pamatplūsmā uz raudzēšanas nodaļu pie noteikuma, ja skalošanas šķīdumi būs ar pietiekami augstu sausnes un cukuru koncentrāciju un ja hidrolizāts netiks pārāk atšķaidīts. Līdz ar to atrisinās jautājums par skalošanas ūdeņu

racionālu izmantošanu. To var sasniegt, ja LC skalošanu veic pretplūsmas ekstrakcijas baterijā.

## 2. TABULA

LC SKALOŠANAS ŪDEŅU KOPĒJAIS SASTĀVS PĒC TRĪS SKALOŠANAS REIZĒM LĪDZ PH 2,2 (APRĒĶINĀTS UZ ABSOLŪTI SAUSAS KOKSNES MASU).

| Sastāvs                                       | %     |
|-----------------------------------------------|-------|
| Organiskās vielas                             | 21,37 |
| Sērskābes monohidrāts                         | 2,89  |
| Reducējošās vielas (monosaharīdi kā heksozes) | 16,33 |
| Organiskās skābes (kā etiķskābe)              | 3,29  |
| Skalošanas ūdeņi bez cukuriem                 | 5,04  |
| LC iznākums pēc skalošanām                    | 52,3  |

## IV SECINĀJUMI

Apkopojot rezultātus, jāsecina, ka polisaharīdu depolimerizācijas loma uz cukuru anhidrīdu iznākumiem ir divējāda:

- 1) samazinoties PP preparātos, kas izdalīti no lignocelulozi saturošiem materiāliem, kuri priekšhidrolīzē apstrādāti ar sērskābi, cukuru anhidrīdu iznākumi palielinās;
- 2) hemiceluložu depolimerizācija, dehidratācija un izvadišana no koksnes matricas cukuru anhidrīdu (īpaši LG) iznākumu paaugstina un var pieņemt, ka to sekmē celulozes makromolekulu elementārposmu kustības brīvības pakāpes palielināšanās koksnes matricā.

Skalošanas ūdenī šķīstošo monosaharīdu un oligosaharīdu ir pietiekami daudz, lai apsvērtu to izmantošanas iespēju etanola ražošanā.

## LITERATŪRA

1. Longley, C.Z., Fung, D.B.C. Potential applications and markets for biomass – derived levoglucosan. In: Papers of the 3-rd international confer. "Advances in Thermochemical Biomass Conversatin" (Ed. A.V. Bridgwater), 1992, pp. 1484-1494.
2. Gravitis, J., Vedernikov, N., Zanderson, J., Kokorevics, A. Furfural and levoglucosan production from deciduous wood and agricultural wastes. In: Chemicals and Materials from Renewable Resources. ACS Symposium series 784, Ed. J.J. Bozzel, 2001, pp. 110-122.
3. Vedernikovs, V., Zandersons, J., Kruma, I., Puke, M., Ryzhikovs, J. Principal organic chemicals and activated carbon from hardwood residues. In: Environmental Education, Communication and Sustainability, vol. 15, pp. 451-455.
4. Vedernikov, N., Kruma, I., Puke M. Deacetylation of alder wood hemicelluloses depending on the catalyst amount. In: Proc. 10th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. 2008, Stockholm, pp. 372-375.
5. Golova, O.P., Kryglova, R.G. Thermal depolymerization of cellulose. Sc. Papers of Academy of Sciences of the USSR, 1960, vol., 135, #6., pp. 1391-1394, (in Russian)
6. Prohorov, A.V., Alsups, I.A., Sergeeva, V.N. Preparation of lignocellulose for the vacuum – thermolysis with aim to obtain levoglucosan. Khimia drevesini (Wood Chemistry), 1976, vol. 6, pp. 91-95. (in Russian).
7. Pluminsh, M.A., Zandersons, J. Preparation of levoglucosan by fast pyrolysis of lignocellulose. Khimia drevesini (Wood Chemistry) 1984, vol. 5, pp. 89-92. (in Russian)
8. Spince, B., Zandersons, J., Zhurinsh, A. Quantitative analysis of levoglucosan in the presence of glucose and cellobiose using Malaprade reaction and iodometric titration. 11th European Workshop on Lignocellulosics and pulp. Proceedings, Hamburg 2010., 381-384.
9. T 203 cm – 99. Alpha-, beta- and gamma- cellulose in pulp, 1999.

10. Obolenskaya, A.V., Schegolev, V.P. et. al. Practical classes in wood chemistry and cellulose. Ed. By V.M. Mikitin. Moscow, Ferest industry publishers, 1965., pp. 300-301.
11. Sun, J.X., Xu, F., Sun, X.F., Xiav, B., Sun, R.C. Physico- chemical and thermal characterization of cellulose from barley straw. Polymer Degradation and Stability, 2005, vol. 88, pp. 521-531.
12. Sweet, M.S., Winandy, J.E. Influence of degree of polymerization of cellulose and hemicellulose on strength loss in fire retardant treated southern pine. Holzforschung, 1999, vol. 53, pp. 311-317.
13. Mamleev, V., Bourbigot, S., Le Bras, M., Yuon, J. The facts and hypothesis relating to the phenomenological model of cellulose pyrolysis. Interdependence of the steps. Anal. Appl. Pyrolysis, 2009, vol. 84, pp. 1-17.

Latvian State Institute of Wood Chemistry - Assistant  
Address: Dzerbenes 27, LV-1006, Riga, Latvia  
e-mail: Aigars.Paze@gmail.com.

**Baiba Spince;** Mg.chem. Researcher,  
Latvian State Institute of Wood Chemistry Address: Dzerbenes 27,  
LV-1006, Riga, Latvia 371 67551552; e-mail: tpd@edi.lv

**Maris Puke;** Mg.chem. Researcher,  
Latvian State Institute of Wood Chemistry, Dzerbenes 27, LV 1006, Riga,  
Latvia; 371 67551552 e-mail: m.puke@edi.lv.

**Janis Zandersons;** Dr.sc.ing. Leading researcher,  
Latvian State Institute of Wood Chemistry, Dzerbenes 27, LV 1006, Riga,  
Latvia; 371 67551552; e-mail: tpd@edi.lv.

**Aigars Pazhe,** Mg.chem.student

Faculty of material science and applied chemistry,  
Riga Technical University, Azenes 14/24, LV 1048, Riga, Latvia;

#### **Aigars Pazhe, Baiba Spince, Maris Puke, Janis Zandersons. Analytical control of the process for obtaining levoglucosan**

The yield of the main product of the thermal destruction of cellulose - 1,6-anhydro- $\beta$ -D-glucopyranose or levoglucosan (LG) in the fast thermolysis of hardwood increases several times, if pre-hydrolysis of wood in the presence of a sulphuric acid catalyst at the temperature 150-155°C is carried out, thereby achieving the hydrolysis of the main part of hemicelluloses. The lignocellulose (LC) obtained after washing is also the LG raw material. In the study, the chemical composition of the intermediate products formed in the technological process of preparing LC as well as the degree of polymerisation (DP) of cellulose in wood and the obtained LC are investigated. A possible correlation between DP and the LG yield is discussed. The component composition is determined, and the applicability and purification potentialities of the obtained intermediate products – prehydrolysis condensates and LC washing waters are evaluated.

The pre-hydrolysis process condensate contains a considerable amount of acetic acid and furfural, namely, 4.7% and 10% from the oven dry wood mass, respectively. The obtained LC is washed with water till the pH 2.0-2.2 or the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration from oven dry LC about 0.1% from its mass. 19-21% of oven dry wood organic substances, from which 78-88% are monosaccharides, are diluted in the washing waters. After the washing, the LC yield is 52-55% in terms of oven dry wood.

During pre-hydrolysis, as a result of the action of sulphuric acid and elevated temperature, the DP of cellulose decreases from 1800-1900 in alder wood to 1200-1400 in LC. Comparing the LG yields from Kuerschner cellulose preparations prepared from the initial wood and LC, a considerably higher LG yield is obtained from the latter.

The thermolysis with the corresponding wood and LC samples, carried out in parallel, has shown that the acid-treated material - LC has considerably higher LG yields, which, taking into account the cellulose content in LC (45-55%), actually correspond to the LG yield from the corresponding Kuerschner cellulose preparation. The use of the condensate for obtaining furfural and acetic acid is technically feasible. The applicability of the LC washing waters is still under study, although they do not present any problems in the wastewater biological treatment facilities.

#### **Айгарс Паже, Байба Спинце, Марис Пуке, Янис Зандерсонс. Аналитический контроль процесса получения левоглюкозана**

Выход основного продукта термической деструкции целлюлозы - 1,6-ангидро- $\beta$ , D-глюкопиранозы или левоглюкозана (ЛГ) в быстром термолизе листовых пород увеличивается в несколько раз, если предварительно произвести гидролиз древесины в присутствии катализатора - серной кислоты при температуре 150-155°C, таким образом гидролизировав основную часть гемицеллюлоз. Лигноцеллюлоза (ЛЦ), полученная после промывки также является сырьем для получения ЛГ. В исследовании обращено внимание на химический состав промежуточных продуктов, образующихся в технологическом процессе подготовки ЛЦ, а также на степень полимеризации (СП) целлюлозы в древесине и в полученной ЛЦ. Обсуждается возможная корреляция между СП и выходом ЛГ. Определен компонентный состав, а также возможности применения очистки полученных промежуточных продуктов из конденсатов предварительного гидролиза и промывных вод ЛЦ.

Конденсат предварительного процесса гидролиза содержит значительное количество уксусной кислоты и фурфурола, а именно, 4,7% и 10% от абсолютно сухой древесной массы, соответственно. Полученную ЛЦ промывают водой до pH 2.0-2.2 или концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от абсолютно сухой ЛЦ около 0,1% от ее массы. В промывных водах растворяются 19-21% органических веществ от абсолютно сухой древесины, из которых 78-88% являются моносахаридами. После промывки выход ЛЦ составляет 52-55% в пересчете на абсолютно сухую древесину.

Во время предварительного гидролиза, в результате действия серной кислоты и повышенной температуры, СП целлюлозы уменьшается с 1800-1900 в ольхе до 1200-1400 в ЛЦ. При сравнении выхода ЛГ из целлюлозы Кишнера, изготовленной из исходной древесины и ЛЦ, значительно более высокий выход ЛГ наблюдается в случае ЛЦ.

Осуществляемые параллельно термолизы с соответствующей древесиной и образцами ЛГ показали, что материалы - ЛЦ, обработанные кислотой, дают значительно более высокий выход ЛГ, что, принимая во внимание содержание целлюлозы в ЛЦ (45-55%), фактически соответствует выходу ЛГ из соответствующей подготовленной целлюлозы Кишнера. Использование конденсата для получения фурфурола и уксусной кислоты является технически осуществимым. Применимость промывных вод ЛЦ находится в стадии исследования, хотя они не представляют каких-либо проблем для установок биологической очистки сточных вод.