

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Нгуен Ван Зуи

**Процессы получения гибридных аэрогелей из компонентов
кокосового волокна**

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2025

Работа выполнена на кафедре химического и фармацевтического инжиниринга федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на кафедре химического и фармацевтического инжиниринга.

Научный руководитель : **Меньшутина Наталья Васильевна**,
доктор технических наук, заведующий кафедрой
химического и фармацевтического инжиниринга
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: **Дворецкий Дмитрий Станиславович**
доктор технических наук, профессор Заведующий
кафедрой "Технологии и оборудование пищевых и
химических производств" ФГБОУ ВО «Тамбовский
государственный технический университет»

Хабриев Ильнар Шамилевич
кандидат технических наук, старший научный
сотрудник кафедры «Теоретических основ
теплотехники» ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»

Ведущая организация ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)".

Защита состоится **«19» июня 2025 г.** в 10:00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.09. федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, ауд. 443, конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат диссертации разослан «___» мая 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета РХТУ.2.6.09
Кандидат химических наук, доцент



В.А. Василенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В Российской Федерации и в Социалистической Республике Вьетнам активно развиваются передовые технологии переработки растительного сырья для развития фармацевтической, пищевой и биотехнологической отраслей промышленности. В частности, в национальных задачах Вьетнама в области науки и технологий и в направлениях сотрудничества Вьетнама и Российской Федерации до 2030 года с перспективой на 2045 год сформулирована актуальность разработки передовых технологий применения возобновляемого сырья из биомассы и использование его для производства современных материалов с высокой практической ценностью.

Экстракция растительных компонентов, в основном, осуществляется физическими, химическими и комбинированными методами. После экстракции ценные растительные компоненты могут быть использованы для получения гибридных материалов с уникальными свойствами. В области фармацевтики и косметологии все большее внимание уделяется исследованиям и разработкам материалов, содержащих вещества, экстрагированные из растений. Аэрогели, обладающие уникальными свойствами, находят все более широкое применение во многих областях. Таким образом, извлечение ценных компонентов из растений и их использование для создания гибридных аэрогелей открывает новые возможности.

Данная работа посвящена экспериментальным и теоретическим исследованиям процесса экстракции целлюлозы, наноцеллюлозы, гемицеллюлозы, лигнина из кокосового волокна и последующему получению гибридных аэрогелей и косметических средств на их основе.

Степень разработанности темы. Процессам получения гибридных аэрогелей из растительного сырья посвящен ряд работ российских и зарубежных исследователей. Работы И.В. Смирновой (Гамбургский технический университет), П.А. Гурикова (Гамбургский технический университет, Германия), Стивена Штайнера (Aerogel Technologies (США)), Гарсия-Гонсалеса (Университет Сантьяго-де-Компостела), Кен Эрки (Университет Коч, Турция) посвящены исследованиям процессов получения аэрогелей. Однако, в литературе практически нет работ, связанных с получением гибридных аэрогелей на основе лигнина и наноцеллюлозы с масштабированием процесса.

Цель работы. Развитие методов экстракции целлюлозы, наноцеллюлозы, гемицеллюлозы, лигнина из кокосового волокна с последующим получением гибридных аэрогелей и химических солнцезащитных фильтров.

Задачи работы. Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие научно-технические задачи, стратегия решения которых представлена на рисунке 1:

1. Исследование различных методов экстракции ценных компонентов из кокосового волокна, а именно: экстракция лигнина химическими методами; экстракция гемицеллюлозы из кокосового волокна гидротермальным методом; экстракция целлюлозы и лигнина гидротермальным методом в сочетании с этанолом и CO_2 .

Получение наноцеллюлозы. Проведение комплексных аналитических исследований, полученных образцов целлюлозы, наноцеллюлозы, гемицеллюлозы, лигнина.

2. Интенсификация процесса экстракции целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина из кокосового волокна с использованием: ультразвукового воздействия, введения сверхкритического CO₂, совмещения интенсивного перемешивания, воздействия высокого давления и температуры.
3. Исследование процессов получения гибридных аэрогелей на основе: а) диоксида кремния и лигносульфоната; б) хитозана и лигнина; в) альгината и лигнина; г) диоксида кремния и лигнина; д) диоксида кремния и наноцеллюлозы.
4. Разработка химических солнцезащитных фильтров с лигнином. Установление зависимости поглощения ультрафиолетового излучения солнцезащитных фильтров от концентрации лигнина.
5. Математическое моделирование и масштабирование процесса гидротермальной экстракции для переработки кокосового волокна.

Научная новизна. Исследованы процессы экстракции ценных компонентов из кокосового волокна: целлюлозы, наноцеллюлозы, гемицеллюлозы, лигнина. Установлены параметры проведения процессов экстракции такие как: температура, время, pH, концентрации растворителей.

Исследованы возможности интенсификации процесса экстракции целлюлозы, наноцеллюлозы, гемицеллюлозы, лигнина из кокосового волокна с использованием: ультразвукового воздействия, введения сверхкритического (СК) CO₂, совмещения интенсивного перемешивания, воздействия высокого давления и температуры.

Разработан новый способ разделения кокосового волокна, сочетающий гидротермальное воздействие и экологически чистые растворители (вода, этанол, сверхкритический CO₂). Способ обеспечивает экстракцию до 65% лигнина (для сравнения, выход, полученный с использованием химических методов, не превысил 34%), до 80% гемицеллюлозы, до 90% целлюлозы.

Установлены временные зависимости поглощения ультрафиолетового излучения от концентрации лигнина в косметических средствах.

Установлены экспериментальные закономерности структуры и характеристик гибридных аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната; хитозана и лигнина; альгината и лигнина; диоксида кремния и лигнина; диоксида кремния и наноцеллюлозы от концентраций компонентов кокосового волокна.

Разработана аппаратно-технологическая схема процесса гидротермальной экстракции для переработки кокосового волокна.

Разработана математическая модель процесса гидротермальной экстракции для переработки кокосового волокна.

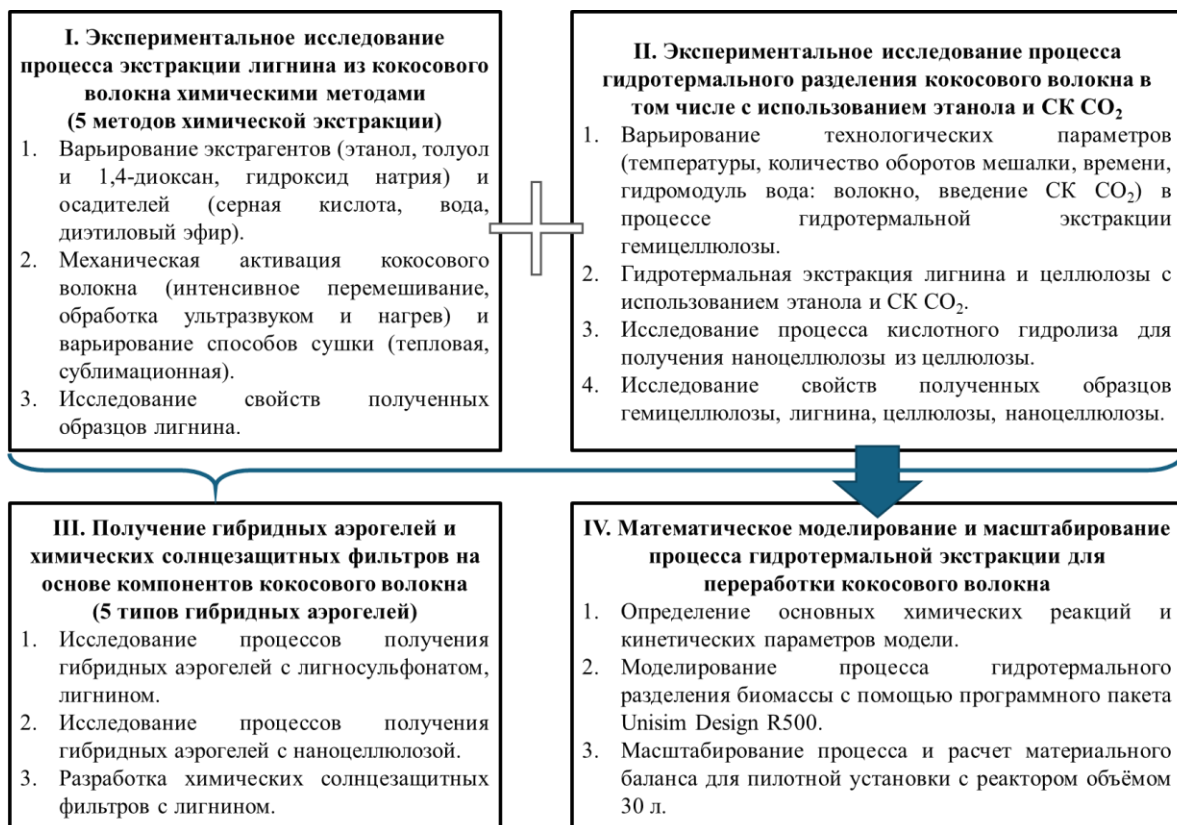


Рисунок 1 – Стратегия решения поставленных задач

Теоретическая и практическая значимость работы.

Проведен комплекс экспериментальных исследований по экстракции ценных компонентов из кокосового волокна: целлюлозы, наноцеллюлозы, гемицеллюлозы, лигнина.

Разработаны методики извлечения гемицеллюлозы, лигнина, целлюлозы из кокосового волокна с использованием гидротермального метода в аппарате высокого давления с перемешиванием.

Предложены методы интенсификации химико-технологических процессов экстракции целлюлозы, наноцеллюлозы, гемицеллюлозы, лигнина из кокосового волокна с использованием: ультразвукового воздействия, введения сверхкритического CO₂, совмещения интенсивного перемешивания, воздействия высокого давления и температуры.

Экспериментально доказана эффективность применения лигнина в качестве химического солнцезащитного фильтра. Эффект сохранялся в течение 120 минут.

Получены гибридные аэрогели на основе диоксида кремния и лигносульфоната; хитозана и лигнина; альгината и лигнина; диоксида кремния и лигнина; диоксида кремния и наноцеллюлозы. Гибридные аэрогели уникальны и обладают высокими значениями удельной площади поверхности, объема пор, низкой плотностью.

Разработана аппаратно-технологическая схема процесса гидротермальной экстракции для переработки кокосового волокна.

В программном пакете Unisim Design R500 проведены расчеты процесса гидротермальной экстракции целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина из кокосового волокна.

Методология и методы исследования. В рамках проведения исследования использовались следующие методы: азотная порометрия для определения величин площади удельной поверхности, объема и диаметра пор; сканирующая электронная микроскопия для исследования микроструктуры гибридных аэрогелей; гелиевая пикнометрия для определения истинной плотности; ИК-Фурье спектроскопия для исследования химической структуры компонентов кокосового волокна и гибридных аэрогелей на их основе; термогравиметрия (ТГ) и дифференциальная термогравиметрия (ДТГ) для оценки влияния температуры на стабильность компонентов кокосового волокна; спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для установления химической структуры; методы математического моделирования. Аналитические исследования выполнены на оборудовании кафедры химического и фармацевтического инжиниринга и Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Степень достоверности результатов подтверждается значительным объемом аналитических данных, полученных с помощью современного оборудования и признанных методик исследования свойств материалов. Расчетные данные, полученные в программном пакете Unisim Design R500, согласуются с результатами экспериментов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были доложены на XVIII, XIX Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2022 г, 2023 г.); XIX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные и композиционные материалы» (Нальчик, 2023 г.); на международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии - 2023» (г. Минск, 2023 г.); на XIII Всероссийской школе-конференции молодых учёных имени В.В. Лунина «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» (г. Архангельск, 2022 г.); на XII Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (г. Тверь, 2023 г.).

Личный вклад автора. Автор самостоятельно провел комплекс экспериментальных исследований процессов экстракции ценных компонентов из кокосового волокна: целлюлозы, наноцеллюлозы, гемицеллюлозы, лигнина. Автор является разработчиком аппаратно-технологической схемы процесса гидротермальной экстракции для переработки кокосового волокна. Автор проводил систематизацию, интерпретацию и оценку полученных результатов, формировал выводы, готовил материалы для публикаций и представления результатов исследований на российских и международных научных мероприятиях.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментальных исследований экстракции ценных компонентов: целлюлозы, наноцеллюлозы, гемицеллюлозы, лигнина из кокосового волокна. Параметры проведения процесса экстракции: температура, время процесса, pH и концентрации растворителей, обеспечивающие высокую степень извлечения.

2. Подходы к интенсификации процесса экстракции целлюлозы, наноцеллюлозы, гемицеллюлозы, лигнина с использованием ультразвукового воздействия, введения сверхкритического CO_2 , совмещения интенсивного перемешивания, воздействия высокого давления и температуры.

3. Результаты экспериментальных исследований влияния лигнина на поглощение ультрафиолетового излучения. Химические солнцезащитные фильтры с лигнином, обеспечивающего высокий уровень защиты от ультрафиолетового излучения.

4. Результаты экспериментальных исследований получения гибридных аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната; хитозана и лигнина; альгината и лигнина; диоксида кремния и лигнина; диоксида кремния и наноцеллюлозы.

5. Аппаратурно-технологическая схема процесса гидротермальной экстракции для переработки кокосового волокна.

6. Результаты математического моделирования процесса гидротермальной экстракции целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина из кокосового волокна.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 9 печатных работ, из них 2 статьи в журналах индексируемых в международных базах данных Web of Science, Scopus. Подана заявка на Ноу-Хау «Технология экстракции ценных компонентов (гемицеллюлозы, лигнина, целлюлозы) из растительного сырья (кокосовое волокно) с использованием гидротермального метода в присутствии этанола и сверхкритического CO_2 ».

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы из 192 наименований. Общий объем составляет 178 страниц печатного текста, включая 22 таблицы и 98 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражены и обоснованы актуальность, научная новизна, практическая значимость, цель работы. Приведены основные задачи исследований, решение которых необходимо для достижения поставленной цели.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы. Обзор состава и химической структуры биомассы в целом и кокосового волокна в частности. Рассмотрены текущие потенциальные области применения ценных компонентов, получаемых из биомассы. Рассмотрены методы извлечения целлюлозы, наноцеллюлозы, гемицеллюлозы и лигнина из биомассы. Рассмотрены процессы получения гибридных аэрогелей на основе продуктов разделения биомассы. Представлен обзор характеристик и свойств различных аэрогелей и перспективных областей их применения. Представлен обзор моделей и пакетов программ для моделирования технологии сверхкритической экстракции на микро- и макроуровнях. На основании литературного обзора были сформулированы задачи диссертационной работы и предложена стратегия их решения.

Во второй главе представлены результаты экспериментальных исследований процесса экстракции компонентов кокосового волокна химическими и гидротермальными методами. В соответствии с аналитическими исследованиями и литературными данными

исходный состав кокосового волокна: целлюлоза (43%), гемицеллюлоза (16%), лигнин (35%), танин (2,1%), зола и вода (2,9%). Далее выходы компонентов представлены относительно их исходного содержания, принятого за 100%. Методы химической экстракции (рисунок 2) предполагают использование органических растворителей в сочетании с различными экспериментальными условиями, такими как: введение щелочных катализаторов, перемешивание или ультразвук. Методы химической экстракции лигнина включают следующие этапы: экстракция, осаждение, сушка. Варьировались условия каждого этапа. Изученные методы разделения обеспечивают разную эффективность экстракции лигнина: метод 1 обеспечивает самую высокую эффективность, а методы 3 и 4 самую низкую (рисунок 3). Наличие щелочного катализатора значительно повышает эффективность экстракции лигнина. Это связано с тем, что щелочная среда способствует гидролизу кокосового волокна, эффективно разрушая связи между лигнином, гемицеллюлозой и целлюлозой. Ультразвуковое воздействие (метод 2) повышает эффективность экстракции по сравнению с обычным перемешиванием (метод 3). Предположительно, ультразвуковые кавитации вызывают нагревание и создают области локального увеличения давления внутри кокосового волокна, что приводит к набуханию и более глубокому проникновению растворителя в структуру.

На рисунке 4 представлены ИК-Фурье спектры образцов лигнина М1-М5, полученные соответствующими методами экстракции. Анализ ИК-спектров подтверждает, что полученные образцы лигнина имеют схожую структуру и не демонстрируют существенных различий в химическом строении.

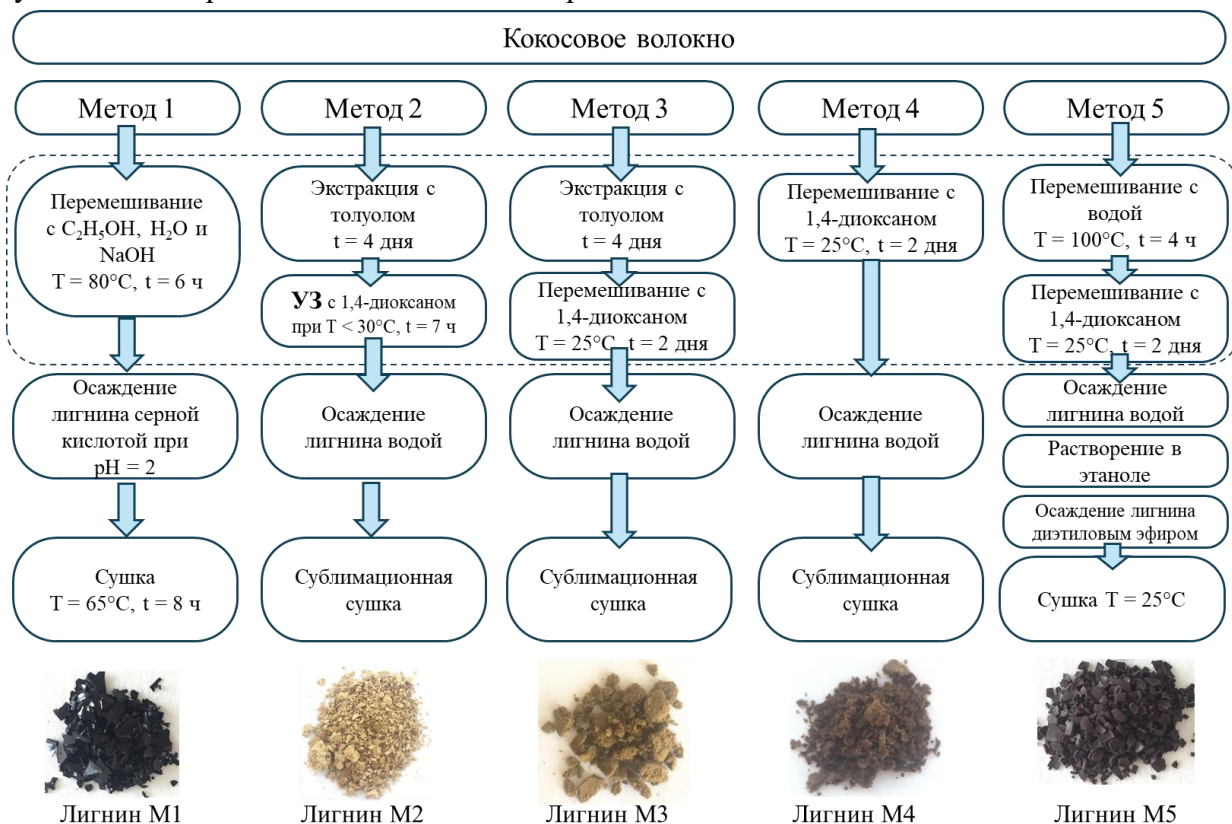


Рисунок 2 – Схема химических методов, используемых для экстракции компонентов кокосового волокна

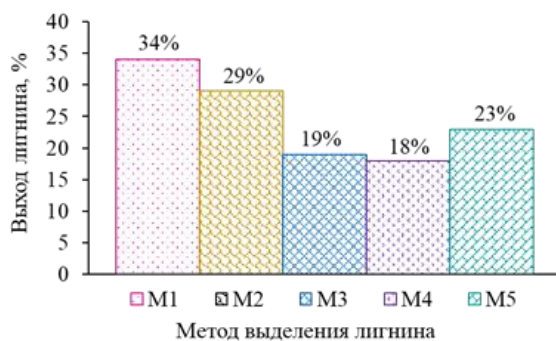


Рисунок 3 – Эффективность экстракции лигнина из коксового волокна различными методами

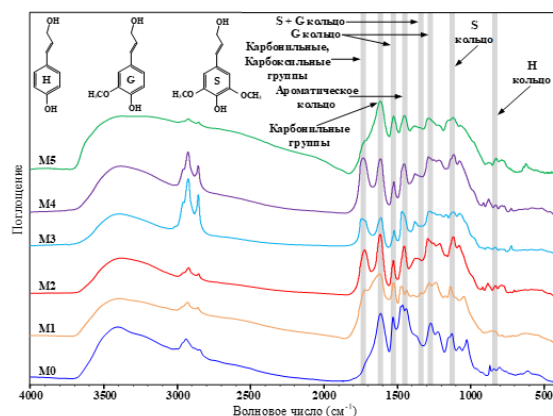


Рисунок 4 – ИК-Фурье спектры лигнина: M1-M5 -образцы лигнина, полученные соответствующими методами экстракции; M0 – коммерческий лигнин от компании Sigma-Aldrich (CAS No.8068-05-1)

Эффективность экстракции химическим методом достигает 34% (метод 1), при этом используются реактивы 2ого класса опасности. Поэтому был разработан новый процесс экстракции компонентов коксового волокна гидротермальным методом с использованием этанола и сверхкритического CO₂, схема представлена на рисунке 5. Данный процесс проводился на установке, разработанной на кафедре ХФИ. Внешний вид и схема установки представлены на рисунках 6 и 7, соответственно. Жидкий CO₂ поступает из сосуда (1), охлаждается в конденсаторе (4) до 5°C. Давление нагнетается при помощи насоса. СК CO₂ поступает в реактор (объем 300 мл) (10) после нагревания выше критической температуры в термостате (8). Скорость перемешивания внутри реактора варьируется регулятором скорости (13). После завершения процесса реактор охлаждается до 30°C, а давление постепенно снижается до 1 бар с помощью клапана (12).

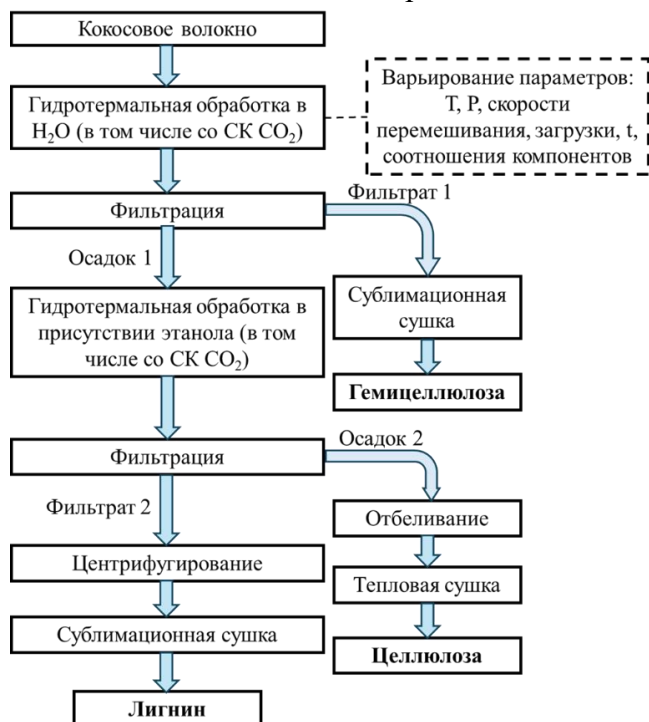


Рисунок 5 – Схема процесса разделения коксового волокна гидротермальным методом в том числе с использованием этанола и сверхкритического CO₂

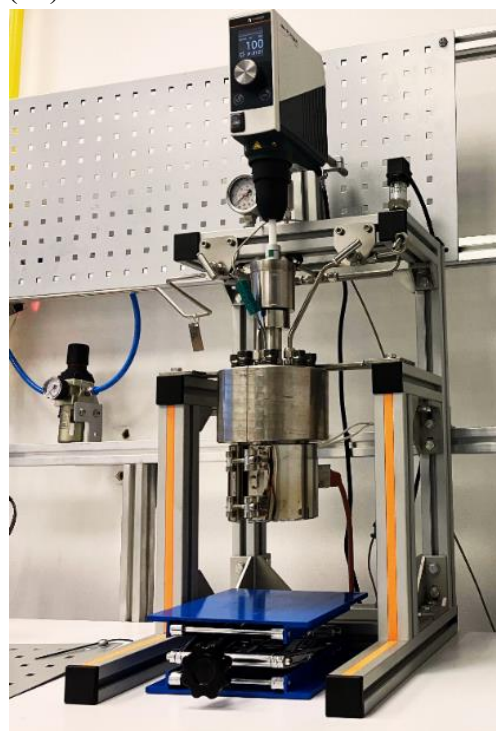


Рисунок 6. Внешний вид установки для проведения гидротермальной обработки

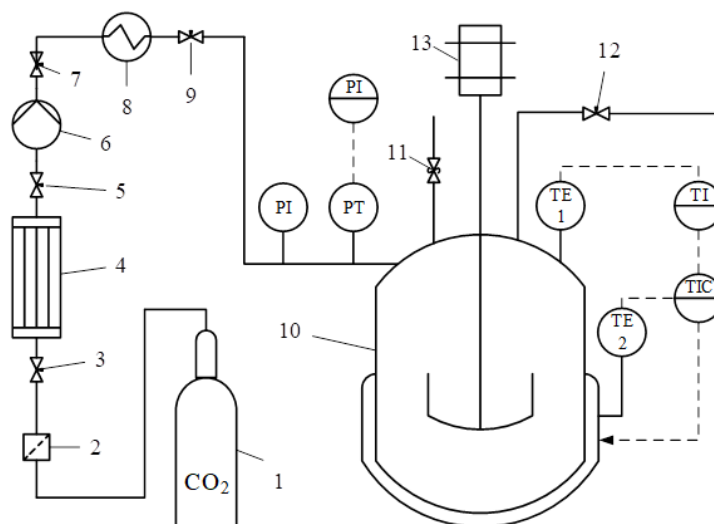


Рисунок 7. Принципиальная схема установки для проведения гидротермальной обработки: 1 – сосуд с жидким CO_2 (60 бар); 2 – микронные фильтры; 3, 5, 7, 9, 12 – игольчатые вентили; 4 – конденсатор; 6 – поршневой насос с пневмоприводом; 8 – термостат; 10 – реактор высокого давления объёмом 300 мл; 11 – предохранительный клапан; 13 – регулятор скорости мешалки; PI – манометры; TIC – регуляторы температуры; TE – термопары; TI – датчики температуры

Основными компонентами биомассы являются: гемицеллюлоза, целлюлоза и лигнин. Гемицеллюлозу получали из фильтрата 1 после гидротермальной обработки в H_2O (в том числе со СК CO_2). Осадок 1 подвергался вторичной гидротермальной обработке в присутствии этанола (в том числе со СК CO_2). Лигнин получали из фильтрата 2, целлюлозу – из осадка 2.

Процесс экстракции гемицеллюлозы гидротермальным методом в том числе со сверхкритическим CO_2 представлен на рисунке 8. На рисунках 9-13 представлены зависимости выхода гемицеллюлозы при варьировании технологические параметры процесса. При проведении экстракции гемицеллюлозы гидротермальным методом были установлены технологические параметры процесса, обеспечивающие увеличение выхода гемицеллюлозы. Максимальный выход гемицеллюлозы был получен при скорости перемешивания в реакторе 200 об/мин (рисунок 9). Дальнейшее увеличение скорости перемешивания слабо влияет на выход.

Определено, что основная масса гемицеллюлозы экстрагируется в течение 15 минут (рисунок 10). Уменьшение размера исходного кокосового волокна приводит к увеличению выхода гемицеллюлозы (рисунок 11). На рисунке 12 показано влияние температуры на выход гемицеллюлозы и проведено сравнение процесса экстракции без и в присутствии СК CO_2 . Максимальный выход гемицеллюлозы составил: без СК CO_2 68%, в присутствии СК CO_2 80%. Увеличение температуры до 130 °C приводит к увеличению выхода, дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению эффективности извлечения гемицеллюлозы. При температуре выше 130 °C гемицеллюлоза гидролизуеться с образованием ксилозы, фурфурола и муравьиной кислоты, что снижает эффективность извлечения гемицеллюлозы. На рисунках 13 и 14 представлены результаты ТГ и ДТГ и ^1H ЯМР-спектр образцов гемицеллюлозы. Увеличение соотношения вода: волокно вплоть

до 20:1 обеспечивает увеличение выхода, дальнейшее увеличение пропорции слабо влияет на выход.

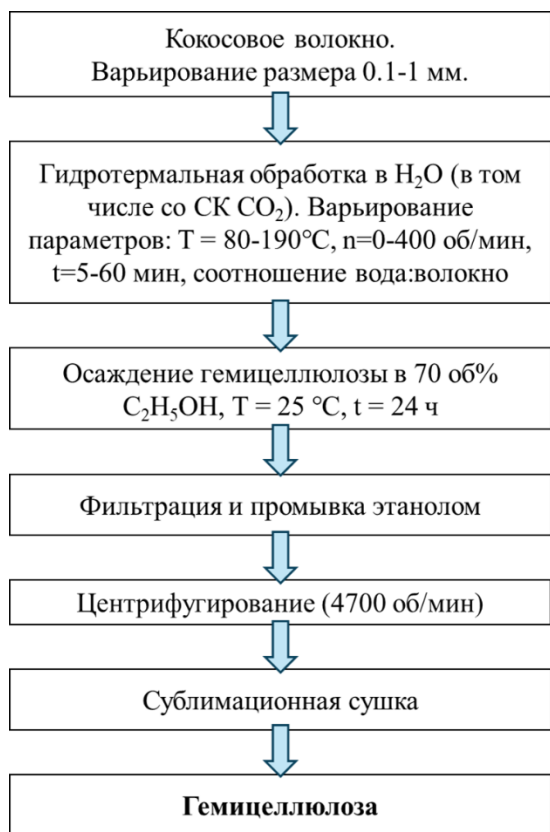


Рисунок 8 – Схема процесса экстракции гемицеллюлозы гидротермальным методом в том числе со СК CO₂

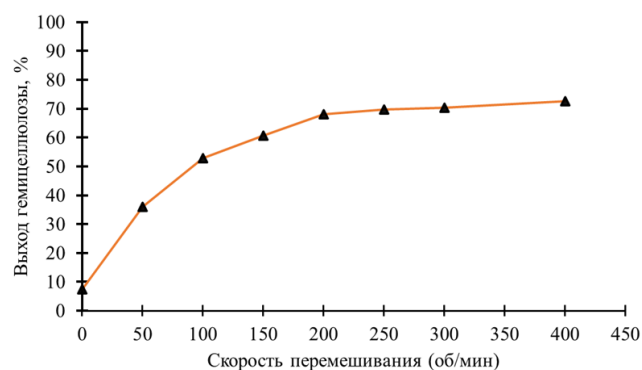


Рисунок 9 – Зависимость выхода гемицеллюлозы от скорости перемешивания (T = 130 °C; P=3 бар; t=15 мин; размер исходного кокосового волокна 0,1 мм; соотношение вода: волокно 20:1)

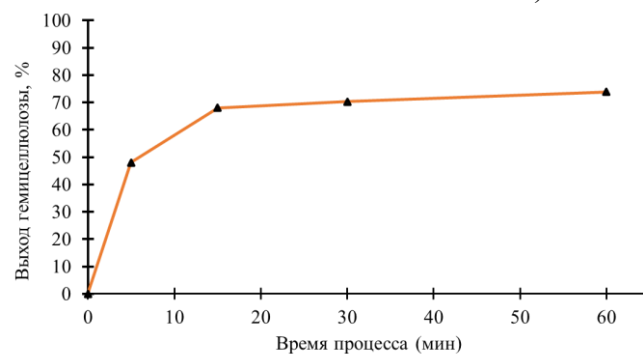


Рисунок 10 – Зависимость выхода гемицеллюлозы от времени процесса (T = 130 °C; P=3 бар; 200 об/мин; размер исходного кокосового волокна 0,1 мм; соотношение вода: волокно 20:1)

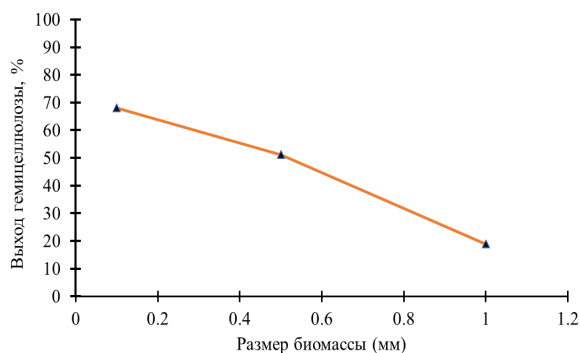


Рисунок 11 – Зависимость выхода гемицеллюлозы от размера частиц кокосового волокна (T = 130 °C; P=120 бар; 200 об/мин; t=15 мин; соотношение вода: волокно 20:1)

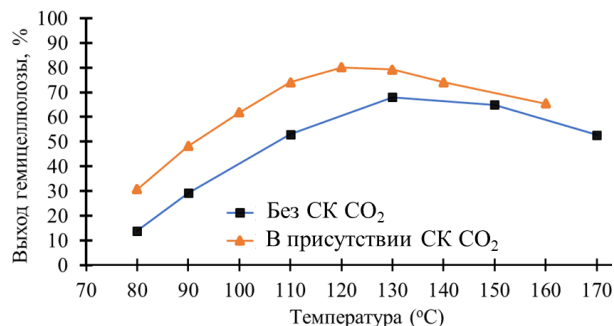


Рисунок 12 – Зависимость выхода гемицеллюлозы от температуры (P=120 бар; 200 об/мин; t=15 мин; размер исходного кокосового волокна 0,1 мм; соотношение вода: волокно 20:1)

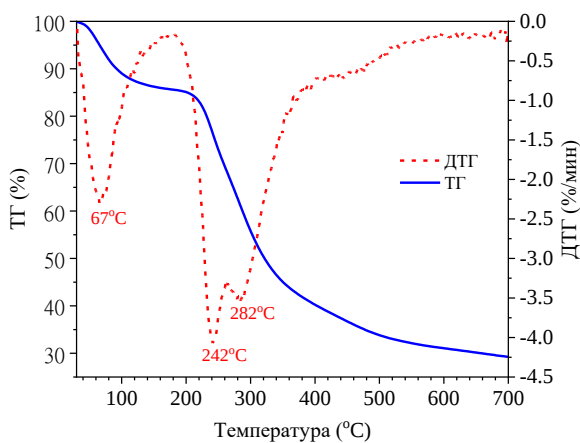


Рисунок 13 – ТГ и ДТГ-кривые
гемицеллюлозы

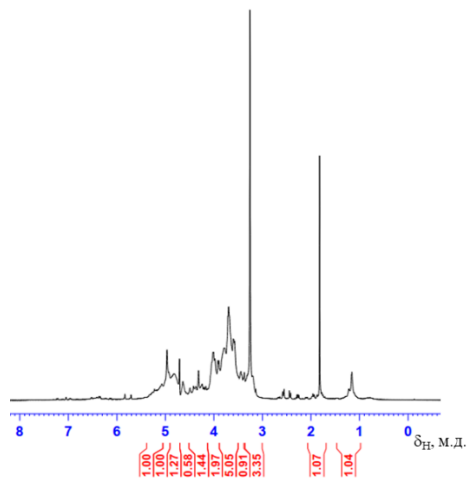


Рисунок 14 – ^1H ЯМР спектры
гемицеллюлозы

Процесс экстракции лигнина гидротермальным методом в присутствии C_2H_5OH и СК CO_2 представлен на рисунке 15. Зависимость выхода лигнина от температуры показана на рисунке 16. Максимальный выход был получен при температуре экстракции 110 °С. Дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению выхода, что связано с частичным разложением лигнина.

Проведено сравнение выхода лигнина при экстракции гидротермальным методом с использованием этанола в присутствии СК CO₂ и без него (рисунок 17). Наличие СК CO₂ повышает эффективность экстракции лигнина. Предположительно, СК CO₂ интенсифицирует процесс диффузии растворителя в структуру кокосового волокна.

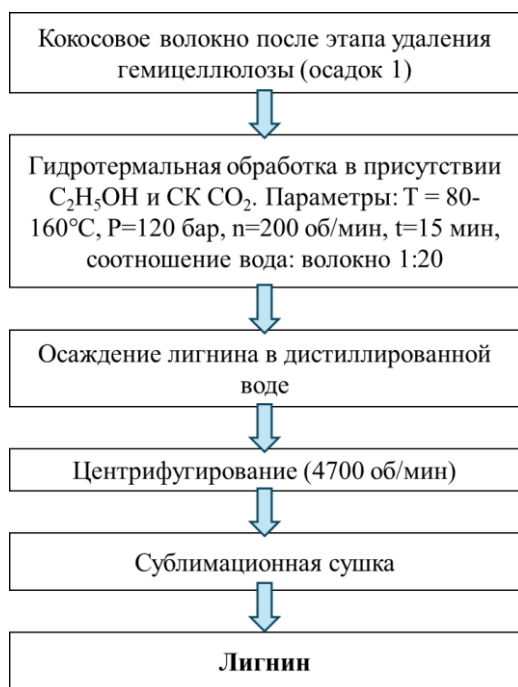


Рисунок 15 – Схема процесса экстракции лигнина гидротермальным методом в присутствии C_2H_5OH и СК CO_2

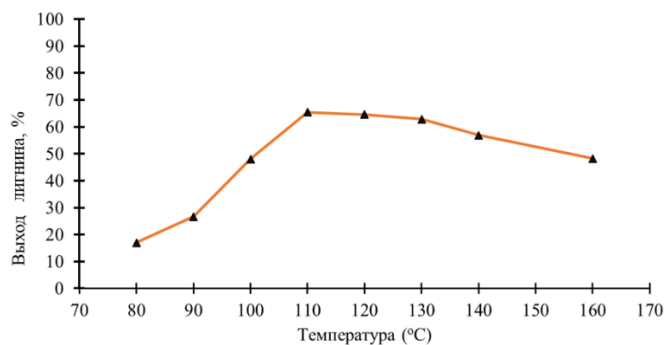


Рисунок 16 – Зависимость выхода лигнина от температуры (P=120 бар; 200 об/мин; t=15 мин; размер исходного кокосового волокна 0,1 мм; соотношение вода: волокно 20:1; в присутствии СК CO₂)

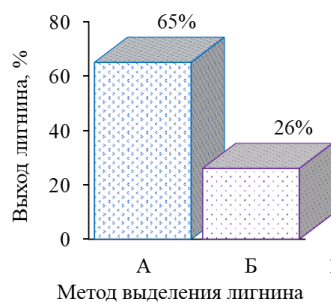


Рисунок 17 –
Эффективность
экстракции лигнина в
присутствии (А) и без (Б)
СК CO₂

Максимальный выход лигнина (65%) был получен при проведении процесса экстракции лигнина гидротермальным методом в присутствии C_2H_5OH и СК CO_2 и параметрах: $T = 110^\circ C$, $P = 120$ бар, $t = 15$ мин.

После гидротермальной обработки в C_2H_5OH формировался осадок 2, из которого экстрагировали целлюлозу. На рисунке 18 представлена схема отбеливания (очистки) целлюлозы. Процесс отбеливания включает последовательное воздействие растворами $NaClO_2$ и HCl , $NaOH$ и H_2O_2 . После отбеливания выход целлюлозы составляет 90%. Внешний вид полученной целлюлозы представлен на рисунке 19. ИК-Фурье спектры целлюлозы после экстракции и сравнение с коммерческим образцом показаны на рисунке 20. Анализ ИК-спектров подтверждает, что исследованные образцы целлюлозы обладают аналогичной структурой и не демонстрируют существенных различий в химическом строении.

Для получения наноцеллюлозы (НЦ) экстрагированная целлюлоза подвергалась кислотному гидролизу. С использованием лазерной дифракции установлено, что частицы НЦ преимущественно имеют размер от 30 до 50 нм (рисунок 21).

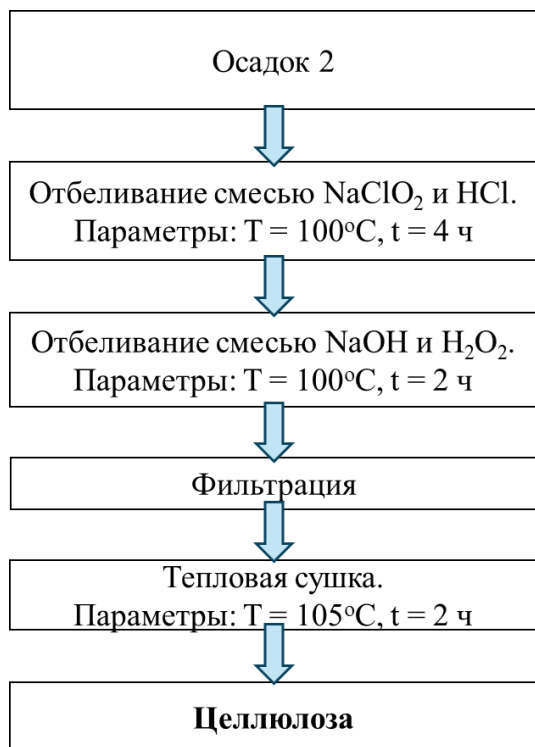


Рисунок 18 – Схема процесса экстракции и отбеливания целлюлозы

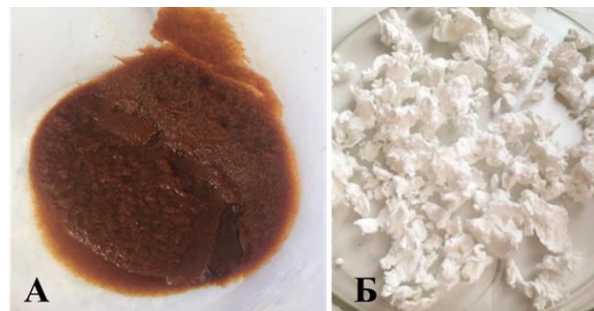


Рисунок 19 – Внешний вид образцов целлюлозы до (А) и после (Б) отбеливания

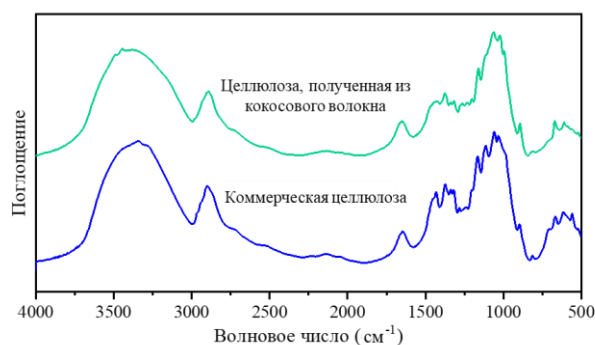


Рисунок 20 – ИК- Фурье спектр целлюлозы, экстрагированной из кокосового волокна и коммерческой целлюлозы

Показана эффективность двух принципиально разных методов разделения кокосового волокна: химический метод и гидротермальный метод. С использованием химического

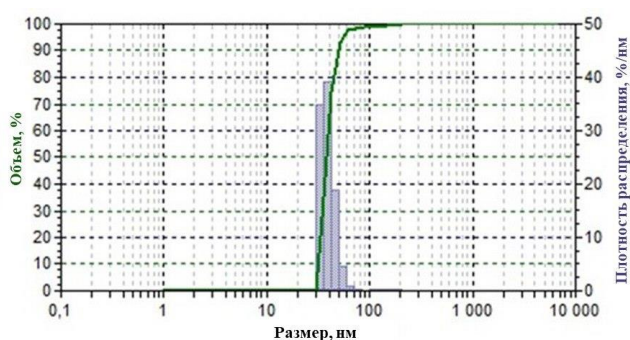


Рисунок 21 – Распределение частиц наноцеллюлозы по размерам

метода получены образцы лигнина. Показано, что УЗ воздействие позволяет интенсифицировать процесс экстракции лигнина. С использованием гидротермального метода получены образцы: гемицеллюлозы, лигнина, целлюлозы.

Введение сверхкритического CO_2 , совмещение интенсивного перемешивания, высокого давления и температуры

позволяет интенсифицировать процесс и увеличить выходы гемицеллюлозы и лигнина. Соответствие полученных образцов гемицеллюлозы, лигнина, целлюлозы, наноцеллюлозы коммерческим доказано с использованием следующих аналитических методов: ТГА, ЯМР спектроскопии, ИК- Фурье спектроскопии, УФ-видимой спектроскопии.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований процессов получения гибридных аэрогелей с добавлением лигносульфоната, лигнина, наноцеллюлозы. Образцы лигнина и наноцеллюлозы получены с использованием методов, описанных ранее. Методы получения гибридных аэрогелей включали следующие этапы: приготовление исходного золя или раствора, гелеобразование, подготовка к сушке и сверхкритическая сушка. Во всех методах образцы лигносульфоната, лигнина, наноцеллюлозы вводились на стадии приготовления исходного раствора. Получены следующие гибридные аэрогели: аэрогель на основе диоксида кремния и лигносульфоната (1), аэрогель на основе хитозана и лигнина (2), аэрогель на основе альгината и лигнина (3), аэрогель на основе диоксида кремния и лигнина (4), аэрогель на основе диоксида кремния и наноцеллюлозы (5).

Гибридный аэрогель SiO_2 -лигносульфонат и метод получения 1. Лигносульфонат растворялся в дистиллированной воде (концентрация 5 масс%). Жидкое стекло растворялось в дистиллированной воде в концентрации 20 масс%. Образцы гидрогеля готовились смешиванием раствора лигносульфоната с раствором жидкого стекла. Затем pH смеси доводился до 7,5 добавлением по каплям концентрированной серной кислоты при перемешивании. Формирование геля наблюдалось через 24 ч при комнатной температуре. Растворитель в порах геля заменялся на изопропиловый спирт. После этого проводился процесс сверхкритической сушки гелей. Параметры процесса: $P=120$ бар, $T=40^\circ\text{C}$, $t=8$ ч. Концентрация лигносульфоната в гибридных аэрогелях составила: 0,5; 1,5; 2,5; 5 масс%. В таблице 1 представлены характеристики гибридных аэрогелей ($S_{\text{БЭТ}}$ – удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$; $V_{\text{м}}$ – объем мезопор, $\text{см}^3/\text{г}$; $V_{\text{пор}}$ – общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$).

Таблица 1 – Характеристики гибридных аэрогелей SiO_2 -лигносульфонат

Концентрация лигносульфоната, масс%	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{м}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
0,5	206	0,27	7,20
1,5	375	0,66	7,82
2,5	396	0,80	14,96
5	483	2,19	17,79

выдерживались в растворе щелочи в течение 48 ч. Затем pH среды доводился до нейтрального путем многократного промывания в дистиллированной воде. Далее растворитель менялся на изопропиловый спирт по схеме: 30, 50, 70, 90, 100, 100 масс%. Время между каждым шагом составляло 24 часа. Заключительный этап – сверхкритическая сушка. Параметры процесса аналогичны методике 1. Массовая концентрация лигнина в гибридных аэрогелях составила: 0; 6,25; 9,375 масс%. Характеристики и внешний вид гибридного аэрогеля хитозан-лигнин представлены в таблице 2 и на рисунке 22, соответственно.

Таблица 2 – Характеристики гибридных аэрогелей хитозан-лигнин

Концентрация лигнина, масс%	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{м}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
0	440	2,2	17,2
6,25	272	1,7	10,4
9,375	217	0,8	9,4

Гибридный аэрогель альгинат-лигнин и метод получения 3. Метод получения гибридного аэрогеля 3. Альгинат натрия (1 масс%) растворялся в воде. Лигнин (M1) в заданном количестве растворялся в 4 масс% растворе NaOH. Раствор альгината прокапывался в раствор CaCl_2 с получением частиц. Частицы выдерживались в растворе CaCl_2 в течение 48 часов. Затем pH среды доводился до нейтрального путем многократного промывания в дистиллированной воде. Далее растворитель менялся на изопропиловый спирт по схеме: 30, 50, 70, 90, 100, 100 масс%. Время между каждым шагом составляло 24 часа. Заключительный этап – сверхкритическая сушка. Параметры

Таблица 3 – Характеристики гибридных аэрогелей альгинат-лигнин

Концентрация лигнина, масс%	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{м}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
0	631	5,87	23,16
5	607	6,57	20,13
9	593	8,11	19,42

основе альгината и лигнина представлены в таблице 3.

Гибридный аэрогель SiO_2 -лигнин и метод получения 4. Лигнин (0,2 масс%) растворялся в этаноле. Затем раствор лигнина в этаноле смешивался с тетраэтоксисиланом (ТЭОС) и 0,01M HCl. Смесь перемешивалась до получения прозрачного раствора (около 15 минут). Для проведения стадии гелеобразования к смеси добавлялся раствор 0,5M $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Гибридный аэрогель хитозан-лигнин

и метод получения 2. Хитозан (1,5 масс%) растворялся в растворе уксусной кислоты (0,1 M). Лигнин в заданном количестве растворялся в 4 масс% растворе NaOH. Раствор хитозана прокапывался в раствор NaOH с получением частиц. Частицы



Рисунок 22 – Внешний вид гибридного аэрогеля хитозан-лигнина (6,25 масс%)

сверхкритическая сушка. Параметры процесса аналогичны методике 1. Массовая концентрация лигнина в гибридных аэрогелях составила: 0; 5; 9 масс%. Характеристики гибридного аэрогеля на

и перемешивался в течение 10 минут. Гелеобразование происходило в течение 24 ч. Итоговое молярное соотношение между компонентами ТЭОС: C_2H_5OH :HCl: $NH_3 \cdot H_2O$ составляло 1:7:3.6:2.7. После этапа гелеобразования осуществлялась замена растворителя в порах геля на изопропиловый спирт. Заключительным этапом являлась сверхкритическая сушка. Параметры процесса аналогичны методике 1. Массовая концентрация лигнина в гибридных аэрогелях составила: 0; 0,2 масс%. Характеристики гибридных аэрогелей SiO_2 -лигнин представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Характеристики гибридных аэрогелей SiO_2 -лигнин

Концентрация лигнина, масс%	$S_{БЭТ}$, м ² /г	V_m , см ³ /г	$V_{пор}$, см ³ /г
0	941	4,7	12,2
0,2	1214	4,8	5,2

полученной суспензии отбирались и смешивались с раствором 0.01М HCl. Далее готовился раствор этанола и ТЭОС. Суспензия наноцеллюлозы с HCl смешивалась с раствором этанола и ТЭОС и перемешивалась в течение 30 минут. Молярное соотношение компонентов ТЭОС:этанол:HCl: NH_3 составил 1:7:3.6:2.7. Концентрация наноцеллюлозы варьировалась. Были получены образцы с массовым соотношением НЦ:ТЭОС 1:200, 1:100, 1:50, 1:33, 1:20. Для проведения стадии гелеобразования к полученной смеси добавлялся раствор 0.5М NH_4OH . Смесь перемешивалась в течение 2 минут. Гелеобразование происходило в течение 24 ч. На следующем шаге осуществлялась замена растворителя в порах геля на изопропиловый спирт. Заключительным этапом являлась сверхкритическая сушка. Параметры процесса аналогичны методике 1. Массовая концентрация лигнина в гибридных аэрогелях составила: 0; 0,5; 1; 2; 3; 5 масс%. Характеристики гибридных аэрогелей SiO_2 -лигнин представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Характеристики гибридных аэрогелей SiO_2 -наноцеллюлоза

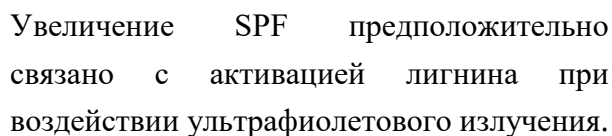
Концентрация наноцеллюлозы, масс%	$S_{БЭТ}$, м ² /г	V_m , см ³ /г	$V_{пор}$, см ³ /г
0	941	4,7	12,2
0,5	1141	5,2	12,6
1	1152	5,8	9,9
2	979	5,3	12,5
3	1021	5,7	13,4
5	823	4,5	13,1

полученных гибридных аэрогелей, лежат в следующих диапазонах: $S_{БЭТ}$ от 206 до 1214 м²/г; V_m от 0,27 до 8,11 см³/г; $V_{пор}$ от 7,2 до 23,16 см³/г. Полученные материалы перспективны для высокоэффективных сорбентов и сенсоров, теплоизоляции.

Гибридный аэрогель SiO_2 -наноцеллюлоза и метод получения 5.

Наноцеллюлоза диспергировалась в воде в заданном количестве, после чего 5 мл полученной суспензии отбирались и смешивались с раствором 0.01М HCl. Далее готовился раствор этанола и ТЭОС. Суспензия наноцеллюлозы с HCl смешивалась с раствором этанола и ТЭОС и перемешивалась в течение 30 минут. Молярное соотношение компонентов ТЭОС:этанол:HCl: NH_3 составил 1:7:3.6:2.7. Концентрация наноцеллюлозы варьировалась. Были получены образцы с массовым соотношением НЦ:ТЭОС 1:200, 1:100, 1:50, 1:33, 1:20. Для проведения стадии гелеобразования к полученной смеси добавлялся раствор 0.5М NH_4OH . Смесь перемешивалась в течение 2 минут. Гелеобразование происходило в течение 24 ч. На следующем шаге осуществлялась замена растворителя в порах геля на изопропиловый спирт. Заключительным этапом являлась сверхкритическая сушка. Параметры процесса аналогичны методике 1. Массовая концентрация лигнина в гибридных аэрогелях составила: 0; 0,5; 1; 2; 3; 5 масс%. Характеристики гибридных аэрогелей SiO_2 -лигнин представлены в таблице 5.

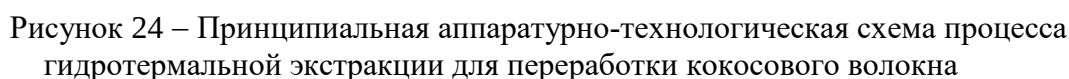
В ряде случаев гибридные аэрогели продемонстрировали значительные улучшения структурных свойств (увеличение удельной площади поверхности, объема пор, уменьшение усадки). ИК-Фурье-спектроскопия подтвердила успешную интеграцию лигнина и наноцеллюлозы в структуры аэрогелей. Характеристиками,



Результаты показали, что наибольшие значения фактора защиты от солнца были получены для образцов крема с добавлением лигнина М2. При концентрации лигнина М2 4% и времени воздействия УФ излучения 70 мин показатель SPF составил 90.

Четвертая глава посвящена математическому моделированию процесса

гидротермальной экстракции ценных компонентов кокосового волокна для осуществления масштабного перехода. Математическое моделирование проводилось в пакете Unisim Design. Предложенная модель включает: математический и тепловой баланс на всех стадиях процесса (встроенные блоки Unisim Design); 19 уравнений химических реакций, отражающих кинетику гидролиза кокосового волокна; уравнение состояния Пенга-Робинсона-Стрыжека-Веры (PRSV). Принципиальная аппаратурно-технологическая схема приведена на рисунке 24.



Процесс состоит из двух последовательных этапов: первый включает реакции гидролиза гемицеллюлозы; второй – гидролиз лигнина и целлюлозы. На первом этапе кокосовое волокно, вода и сверхкритический CO_2 подаются в реактор-1. Жидкий CO_2 поступает из сосуда и охлаждается в теплообменнике-1 до 5°C . Далее давление нагнетается насосом-1. В теплообменнике-2 CO_2 нагревается до заданной температуры и поступает в реактор-1. В реакторе-1 поддерживается заданная температура (120°C). После завершения процесса поток из реактор-1 охлаждается в теплообменнике-3 и поступает на сепаратор, где происходит понижение давления, и разделение потока на газ, фильтрат-1 и осадок-1. На втором этапе осадок-1, 95%-ный этанол и сверхкритический CO_2 подаются в реактор-2. В реакторе-2 поддерживается заданная температура (110°C). После завершения процесса поток из реактор-2 охлаждается в теплообменнике-6 и поступает на сепаратор, где происходит понижение давления, и разделение потока на газ, фильтрат-2 и осадок-2.

По результатам вычислительного эксперимента была проведена оценка степени извлечения компонентов кокосового волокна. Для реактора объемом 300 мл было проведено сравнение результатов вычислительного и физического эксперимента. Относительная ошибка между физическим и вычислительным экспериментом составила менее 5%. Полученная математическая модель позволяет рассчитывать процесс гидротермальной экстракции ценных компонентов кокосового волокна с возможностью масштабирования. В качестве примера проведен расчет процесса для реактора объемом 30л. Материальный баланс для пилотной установки с реактором объемом 30л приведен в таблице 7.

Таблица 7 – Материальный баланс для пилотной установки гидротермальной экстракции

Этап 1			
Вход		Выход	
Кокосовое волокно, кг	0,50	Фильтрат-1, кг	9,38
Вода, кг	10,00	Осадок-1, кг	0,92
CO_2 , кг	4,40	Газообразный поток, кг	4,60
Σ	14,90	Σ	14,90
Этап 2			
Вход		Выход	
Осадок-1, кг	0,92	Фильтрат-2, кг	7,59
Этанол 95 масс%, кг	8,00	Осадок-2, кг	0,61
CO_2 , кг	4,66	Газообразный поток, кг	5,38
Σ	13,58	Σ	13,58

На 1ом этапе фильтрат-1 обогащен гемицеллюлозой, осадок-1 обогащен целлюлозой и лигнином. На 2ом этапе фильтрат-2 обогащен лигнином, а осадок-2 целлюлозой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведены экспериментальные исследования процесса экстракции лигнина из кокосового волокна с использованием химических методов. Разработано 5 методов экстракции (М1-М5), включающие варьирование: экстрагентов (этанол, толуол и 1,4-диоксан, гидроксид натрия), физических воздействий (нагрев), механических методов активации сырья (интенсивное перемешивание, обработка ультразвуком), осадителей (серная кислота, вода, диэтиловый эфир), способов сушки (тепловая, сублимационная). Наибольший выход был получен с использованием этанола и гидроксида натрия и составил 34%. Экстрагированный лигнин был охарактеризован с помощью ИК-спектроскопии, УФ-видимой спектроскопии, ^1H ЯМР-спектроскопии и термогравиметрического метода анализа.

2. Разработан гидротермальный метод разделения кокосового волокна в том числе с использованием этанола и сверхкритического CO_2 . Продемонстрирована эффективность разделения компонентов кокосового волокна: гемицеллюлозы, лигнина и целлюлозы, с использованием разработанного метода. Показано влияние технологических параметров (температуры, количество оборотов мешалки, времени, соотношения вода: волокно, введение СК CO_2) на выход компонентов. Наибольший выход гемицеллюлозы составил 80% и был получен при введении СК CO_2 , давлении 120 бар, количества оборотов мешалки 200 об/мин; времени процесса 15 мин; размера исходного кокосового волокна 0,1 мм, соотношения вода: волокно 20:1. Максимальный выход лигнина составил 65% и был получен при проведении процесса в присутствии $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и СК CO_2 и параметрах: $T=110^\circ\text{C}$, $P = 120$ бар, $t=15$ мин. Выход целлюлозы составил 90% и был получен при последовательном воздействии растворами NaClO_2 и HCl , NaOH и H_2O_2 . Метод является экологически безопасным, высокоэффективным и обладает большим потенциалом для промышленного применения. Структура экстрагированных компонентов была проанализирована, и проведено сравнение с коммерческими образцами для оценки их чистоты. Результаты подтверждают, что компоненты биомассы (гемицеллюлоза, лигнин и целлюлоза), полученные в ходе исследования, имеют схожую структуру с коммерческими и описанными в научной литературе образцами.

3. Проведены экспериментальные исследования процесса кислотного гидролиза целлюлозы для получения наноцеллюлозы. С использованием лазерной дифракции установлено, что частицы НКЦ преимущественно имеют размер от 30 до 50 нм. С использованием ИК-Фурье-спектроскопии установлено, что полученная НКЦ имеет пики поглощения, характерные для коммерческих образцов целлюлозы.

4. Разработаны методы получения гибридных аэрогелей с добавлением лигносульфоната, лигнина, наноцеллюлозы. Получены следующие гибридные аэрогели: аэрогель на основе диоксида кремния и лигносульфоната (метод 1), аэрогель на основе хитозана и лигнина (метод 2), аэрогель на основе альгината и лигнина (метод 3), аэрогель на основе диоксида кремния и лигнина (метод 4), аэрогель на основе диоксида кремния и наноцеллюлозы (метод 5). В ряде случаев гибридные аэрогели продемонстрировали

значительные улучшения структурных свойств (увеличение удельной площади поверхности, объема пор, уменьшение усадки). ИК-Фурье-спектроскопия подтвердила успешную интеграцию лигнина и наноцеллюлозы в структуры аэрогелей.

5. Разработаны химические солнцезащитные фильтры с лигнином. Установлено, что лучшими показателями SPF обладают образцы, полученные с использованием лигнина М2. Увеличение концентрации лигнина в образцах позволяет увеличить значение SPF. Кроме того, установлено, что фактор защиты от солнца увеличивается при воздействии ультрафиолетового излучения. При концентрации лигнина М2 4% в начальный момент показатель SPF составил 36.1. После УФ воздействия в течение 70 мин показатель SPF составил 90.

6. Разработана математическая модель процесса гидротермальной экстракции ценных компонентов кокосового волокна в пакете программ Unisim Design R500. Предложена кинетическая модель многоступенчатой реакции гидролиза кокосового волокна. Разработана принципиальная аппаратурно-технологическая схема процесса. Относительная ошибка между физическими и вычислительными экспериментами составила не более 5%.

7. Проведено масштабирование процесса гидротермальной экстракции для переработки кокосового волокна и осуществлен расчет материального баланса для пилотной установки с реактором объёмом 30 л.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Зуи Н.В., П.Ю. Цыганков, Н.В. Меньшутина. Гибридные аэрогели на основе лигнина, полученного из растительного сырья / Нгуен В.З., П.Ю. Цыганков, Н.В. Меньшутина // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66, № 4. – С. 75-83. (Web of Science, Scopus)
2. Nguyen V.D. Facile Lignin Extraction and Application as Natural UV Blockers in Cosmetic Formulations / N.V. Duy, P.Y. Tsygankov, N.V. Menshutina // ChemEngineering. – 2024. – Vol. 8, No. 4 – P. 69. (Web of Science, Scopus)
3. Nguyen V.D. Synthesis and properties of hybrid aerogel materials based on lignosulfonate and silica using supercritical drying / N.V. Duy, P.Y. Tsygankov, L.S. The // Journal of Science and Technique. – 2023. – Vol. 1, No. 01. – Pp. 19-29. (Google Scholar)
4. Нгуен В.З., Цыганков П. Ю. Получение аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната / В.З. Нгуен, П.Ю. Цыганков // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36, № 11 (260). – С. 84-87.
5. Нгуен В.З., Цыганков П. Ю. Извлечение лигнина из растительного сырья / В.З. Нгуен, П.Ю. Цыганков // Успехи в химии и химической технологии. 2023. – Т. 37, № 11 (273). – С. 92-94.
6. Нгуен В.З. Получение аэрогелей на основе диоксида кремния и лигнина / Нгуен В.З., П.Ю. Цыганков, Н.В. Меньшутина // Инновационные материалы и технологии: Сборник заочных докладов Международной научно-технической конференции молодых

ученых, Минск, 21 – 23 марта 2023 года. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2023. – С. 125-128.

7. Нгуен В.З. Получение гибридных аэрогелей на основе лигнина и хитозана с использованием сверхкритической сушки / Нгуен В.З., П.Ю. Цыганков, Н.В. Меньшутина // XII Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации»: тезисы докладов. – Тверь: ЗАО «ШАГ», 2023. – С. 258-259.

8. Нгуен В.З. Получение гибридного аэрогеля на основе диоксида кремния и наноцеллюлозы / Нгуен В.З., П.Ю. Цыганков, Н.В. Меньшутина // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XIX Международной научно-практической конференции, Нальчик, 03 – 08 июля 2023 года. – Нальчик: Принт Центр, 2023. – С. 173.

9. Нгуен В.З. Получение аэрогелей на основе диоксида кремния и лигносульфоната с использованием сверхкритической сушки / Нгуен В.З., П.Ю. Цыганков // Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: Материалы XIII Всероссийской школы-конференции молодых учёных имени В.В. Лунина, Архангельск, 27 – 30 июня 2022 года. – Архангельск: Издательский центр САФУ, 2022. – С. 166-170.