

## TỔNG HỢP CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT LIGNOSUNFONAT TỪ LIGNIN THU HỒI BẰNG TÁC NHÂN AXIT SUNFURIC

Phan Huy Hoàng<sup>1\*</sup>, Nguyễn Trung Thành<sup>1</sup>, Doãn Thái Hòa<sup>1</sup>, Bùi Diệu Thúy<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

<sup>2</sup>Công ty Cổ phần giấy Diana

Đề tài Tòa soạn 15-5-2013

### Abstract

Lignosulfonate is a surfactant which has many industrial applications such as a surfactant in various fields, for example, in Pharmaceuticals and Pesticide Technology, Petroleum Industry, Printing Industry, Construction, Agriculture.... This compound is commonly known as a by-product of the pulp digestion process by sulfite method. Lignosulfonate can be also synthesized from recovered lignin, that is separated from the black liquor of pulping mill by alkaline method. Separation of lignin from black liquor brings many environmental benefits but have not yet obtained high efficient economy. Thus, the creation of commercial derivatives from lignin attracts many attentions. In this work, lignosulfonate was successfully synthesized using sulfuric acid agent at low temperature, short reaction time. The obtained lignosulfonate was characterized using IR and UV-VIS techniques to confirm the structure and the surface tension of solution of lignosulfonate was determined according to the ASTM D 971-91.

**Keywords:** Lignosulfonate, Lignin, sulfuric acid, black liquor, surfactant

### 1. MỞ ĐẦU

Lignin có thể được thu hồi từ dịch đen của các nhà máy sản xuất bột giấy, quá trình này rất có lợi về môi trường nhưng chưa mang lại hiệu quả kinh tế vì giá trị sử dụng của lignin còn thấp. Trong khi đó, các dẫn xuất của lignin lại có rất nhiều ứng dụng trong nhiều lĩnh vực [3, 4, 8]. Một trong các dẫn xuất đó là lignosunfonat, một chất hoạt động bề mặt thường được biết đến như là một sản phẩm phụ của quá trình sản xuất bột giấy theo phương pháp sunphit. Lignosunfonat được ứng dụng trong sản xuất xi măng, sản xuất phân bón, phụ gia trong dung dịch khoan dầu khí, trong công nghệ sản xuất cao su; chất phân tán trong các ngành dược phẩm và dệt may [4-7, 9, 10]....

Trên thế giới cũng đã có rất nhiều công trình nghiên cứu [11] tổng hợp lignosunfonat từ lignin thu hồi của quá trình sản xuất bột giấy hay từ lignin thu được sau khi tách hết các thành phần khác trong gỗ.

Ở nước ta, hàng năm các nhà máy sản xuất bột giấy (bao gồm rất nhiều các cơ sở sản xuất tư nhân nhỏ) thải ra một lượng rất lớn dịch đen chứa hàm lượng lignin cao. Tuy nhiên, hiện nay dịch đen chủ yếu được sử dụng làm phụ gia tăng độ linh động cho xi măng sau khi được cô đặc đến nồng độ khoảng 20-30%. Do đó có thể thấy đây là nguồn nguyên

liệu sẵn có để tổng hợp thành dẫn xuất lignosunfonat có giá trị thương mại cao hơn.

Trong nghiên cứu này, đã tiến hành nghiên cứu để thiết lập một qui trình công nghệ tổng hợp lignosunfonat từ lignin thu hồi được từ dịch đen của nhà máy sản xuất bột giấy sử dụng tác nhân sunfô hóa là axit sunfuric.

### 2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

#### 2.1. Vật liệu nghiên cứu

Lignin được tách từ dịch đen của Công ty Cổ phần giấy Việt Trì với điều kiện công nghệ như sau:

- Hàm lượng chất khô trong dịch đen: 20-25 %.
- Dung dịch axit sunfuric nồng độ 30 %.
- pH kết tủa: 4.
- Nhiệt độ kết tủa: nhiệt độ thường khi có sử dụng chất trợ kết tủa và nhiệt độ 80-90 °C khi không sử dụng chất trợ kết tủa.
- Lượng chất trợ kết tủa: 1 % so với hàm lượng chất khô có trong dịch đen.

Các hóa chất sử dụng là các hóa chất tinh khiết dùng cho phân tích (PA) do Trung Quốc, Việt Nam và Tây Âu sản xuất.

Nghiên cứu sử dụng các thiết bị thí nghiệm trong phòng thí nghiệm.

## 2.2. Phương pháp nghiên cứu

Thực hiện phản ứng sunfo hóa lignin bằng axit sunfuric ở các điều kiện khác nhau để thu được lignosunfonat. Khảo sát và tìm ra các thông số tối ưu cho quá trình tổng hợp lignosunfonat bằng cách thay đổi các yếu tố như nồng độ tác nhân axit  $H_2SO_4$ , độ khô của lignin, thời gian phản ứng và tỷ lệ khối lượng tác nhân  $H_2SO_4$ /lignin.

Sau giai đoạn sunfo hóa, sản phẩm thu được được xác định cấu trúc bằng phổ IR, phổ UV-VIS, xác định sức căng bề mặt theo tiêu chuẩn ASTM D 971-91.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Ảnh hưởng của nồng độ axit

Tốc độ và mức độ sunfo hoá phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố như nồng độ tác nhân, mức dùng tác nhân, thời gian phản ứng... Tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ tác nhân axit  $H_2SO_4$  tới quá trình sunfo hoá bằng cách thay đổi nồng độ tác nhân đồng thời cố định các điều kiện phản ứng sau:

- Tỷ lệ tác nhân/lignin (g/g): 1,
- Độ khô của lignin: 50 %,
- Thời gian phản ứng: 25 phút,
- Nồng độ axit  $H_2SO_4$ : thay đổi từ 70-98 %,

Kết quả quá trình thí nghiệm được tổng hợp trong bảng 1.

Bảng 1: Ảnh hưởng của nồng độ tác nhân  $H_2SO_4$  đến quá trình sunfo hóa

STT	Nồng độ $H_2SO_4$ %	Lignin hòa tan %
1	70	17,1
2	80	30,3
3	90	45,2
4	95	58,4
5	98	69,5

Từ các kết quả thí nghiệm thu được nhận thấy, nồng độ của tác nhân axit  $H_2SO_4$  tăng thì lượng lignin hòa tan (%) tăng, điều này dễ hiểu vì trong các phản ứng hóa học khi nồng độ tác nhân tăng thì tốc độ phản ứng tăng, và nếu các phản ứng đều tiến hành trong một khoảng thời gian như nhau thì phản ứng có tốc độ lớn hơn sẽ hòa tan một lượng chất phản ứng nhiều hơn.

Vì thế mà khi tiến hành ở nồng độ  $H_2SO_4$  là 98 % thì lượng lignin hòa tan là lớn nhất, có nghĩa là lượng sản phẩm lignosunfonat tạo thành là nhiều nhất. Hay nói cách khác, ở nồng độ  $H_2SO_4$  là 98 % thì quá trình sunfo hóa là tốt nhất.

Do đó trong các thí nghiệm tiếp theo đều tiến hành quá trình sunpho hóa lignin bằng tác nhân  $H_2SO_4$  ở nồng độ 98 %.

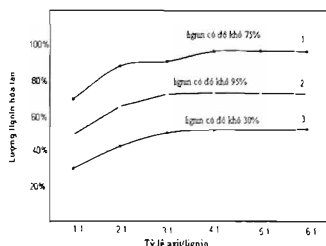
### 3.2. Ảnh hưởng của lượng axit sử dụng

Trong quá trình sunpho hóa, nhóm  $-HSO_3$  tham gia liên kết với phân tử lignin ở các vị trí thế rất khác nhau, số lượng nhóm thế khác nhau tùy thuộc vào điều kiện phản ứng. Hơn nữa lignin sau kết tủa có khối lượng phân tử từ thấp đến cao, cấu trúc cũng khá phức tạp, vì vậy chúng tôi đã khảo sát xem lượng axit sử dụng theo tỷ lệ nào so với lượng lignin là hiệu quả nhất, cho hiệu suất cao nhất.

Thí nghiệm tiến hành với các điều kiện cụ thể như sau:

- Thời gian phản ứng: 25 phút,
- Nồng độ axit  $H_2SO_4$ : 98%,
- Lignin ở 3 độ khô khác nhau 30%, 75%, 95%,
- Tỷ lệ khối lượng  $H_2SO_4$ /lignin (g/g): thay đổi từ 1-6.

Tiến hành lọc rửa sạch axit vô cơ và hòa tan kết tủa thu được trong dung dịch muối  $Na_2SO_4$ , lọc lại phần kết tủa không tan. Cân sấy để xác định hiệu suất. Kết quả thực nghiệm được thể hiện trong hình 1.



Hình 1: Ảnh hưởng của tỷ lệ các chất tham gia phản ứng lên quá trình sunfo hóa bằng tác nhân  $H_2SO_4$

Từ kết quả ở đồ thị thấy rằng đối với cả ba loại lignin có độ khô khác nhau khi tỷ lệ khối lượng axit/lignin tăng từ 1+4 thì lượng lignin hoà tan tăng, và ở tỷ lệ bằng 4 thì lượng lignin hoà tan là cao nhất. Sau đó, khi tăng tỷ lệ giữa tác nhân/lignin thì lượng lignin hoà tan cũng không tăng nữa hoặc có tăng nhưng không đáng kể. Bên cạnh đó do khả năng oxy hóa rất mạnh của axit  $H_2SO_4$  nên khi dùng lượng tác nhân  $H_2SO_4$  quá nhiều sẽ có một số ảnh hưởng không tốt tới quá trình. Một số mạch phân tử của lignin sẽ bị cắt nhỏ theo phản ứng oxy hoá làm mất mát trong quá trình lọc rửa sản phẩm, trong khi phân

ứng thể thu nhận nhóm  $-HSO_3$  không xảy ra như mong muốn. Do vậy cần phải sử dụng lượng axit hợp lý để tăng hiệu suất, giảm tiêu tốn hóa chất sử dụng, tăng hiệu quả kinh tế.

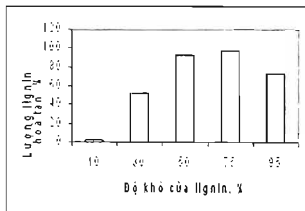
Do đó tỷ lệ khối lượng tác nhân axit/lignin bằng 4 là thích hợp nhất. Một số nghiên cứu của các nhà khoa học Mỹ [10] cũng đã công nhận tỷ lệ như trên là hợp lý.

### 3.3. Ảnh hưởng của độ khô của lignin

Lignin sau khi kết tủa, tách ra khỏi dịch đen được lọc và rửa sạch axit sẽ có dạng rắn. Tuy nhiên do bản chất là một hợp chất cao phân tử nên kết tủa lignin thu được tồn tại ở dạng huyền phù, khó tách sạch nước bằng phương pháp lọc. Để thu được lignin có độ ẩm thấp cần phải làm khô ngoài không khí hoặc sấy khô ở nhiệt độ thích hợp. Yếu tố này (độ khô của lignin) cũng có ảnh hưởng đến hiệu suất quá trình sunpho hoá hoá tan lignin.

Vì vậy đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của độ khô lignin đến quá trình sunpho hóa. Quá trình thí nghiệm tiến hành với các điều kiện sau:

- Thời gian phản ứng: 25 phút,
- Nồng độ axit  $H_2SO_4$ : 98 %,
- Tỷ lệ khối lượng  $H_2SO_4$ /lignin (g/g): 4:1,
- Độ khô của lignin: 10÷95 %.



Hình 2: Ảnh hưởng của độ khô lignin lên quá trình sunpho hóa bằng tác nhân  $H_2SO_4$

Sau đó tiến hành lọc rửa bằng nước lạnh ở nhiệt độ thấp để thu hồi kết tủa. Kết tủa này có thể lẫn cả phần lignin chưa phản ứng nên để xác định hiệu suất (lượng lignin đã hoà tan) chúng tôi cho hoà tan kết tủa này vào muối  $Na_2SO_4$ . Kết tủa lignin không tan được lọc tách ra, rửa, sấy rồi cân xác định khối lượng. Kết quả thực nghiệm được thể hiện trong hình 2. Từ đó thí ta thấy, độ khô lignin tăng từ 10–75 % thì hiệu suất phản ứng tăng lên từ 2,56–96,73 %, nhưng sau đó khi tăng lên đến 95 % thì hiệu suất phản ứng lại giảm xuống. Ban đầu, khi độ khô lignin tăng thì hiệu suất phản ứng tăng lên, điều này đúng

### Tổng hợp chất hoạt động bề mặt..

theo lý thuyết phản ứng hóa học. Tuy nhiên, do axit  $H_2SO_4$  98 % là axit đậm đặc có tính háo nước rất mạnh nên khi gặp bột lignin có độ khô cao dễ xảy ra hiện tượng vón cục lignin làm giảm bề mặt tiếp xúc và còn có thể gây cháy hay than hoá lignin, hiệu suất phản ứng sunpho hoá giảm. Đó chính là nguyên nhân tại sao mà khi độ khô của lignin tăng đến 95 % thì hiệu suất phản ứng lại giảm.

Với lignin ở dạng huyền phù lượng nước còn lại quá lớn làm giảm nồng độ axit, giảm khả năng oxy hóa nên hiệu suất phản ứng rất thấp. Vì vậy hiệu suất phản ứng đạt khá cao khi lignin có độ khô trong khoảng 60–80 %, cao nhất khi độ khô khoảng 75 %.

### 3.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Theo tài liệu nghiên cứu của một số nhà khoa học trên thế giới [7, 10], khi sử dụng tác nhân  $H_2SO_4$  là tác nhân sunpho hóa thì quá trình xảy ra trong một thời gian ngắn, không nên tiến hành trong một thời gian dài vì hiệu suất sản phẩm của quá trình sẽ giảm. Đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của yếu tố thời gian phản ứng tới quá trình sunpho hoá, điều kiện cụ thể như sau:

- Nồng độ axit  $H_2SO_4$ : 98 %,
- Tỷ lệ khối lượng  $H_2SO_4$ /lignin: 4:1,
- Độ khô của lignin: 75 %,
- Thời gian phản ứng: Thay đổi từ 10–60 phút.

Bảng 2: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến quá trình sunpho hóa

Thời gian, phút	Hiệu suất phản ứng, %
10	90,16
15	95,20
20	95,89
25	96,30
30	96,74
35	96,54
60	95,45

Kết quả quá trình được tổng hợp trong bảng 2. Ta thấy, thời gian phản ứng càng tăng thì hiệu suất càng tăng, điều này tuân theo lý thuyết nhiệt động học phản ứng. Khi thời gian tăng từ 10–30 phút thì lượng lignin hoà tan tăng, nhưng sau khoảng thời gian 30 phút nếu tiếp tục tăng thì thời gian phản ứng thì hiệu suất phản ứng tăng lên không đáng kể và thậm chí còn giảm xuống. Hiệu suất phản ứng tối nhất sau khoảng 30 phút tiến hành quá trình phản ứng, do vậy thời gian thích hợp nhất cho quá trình sunpho hoá bằng tác nhân  $H_2SO_4$  98 % là 30 phút.

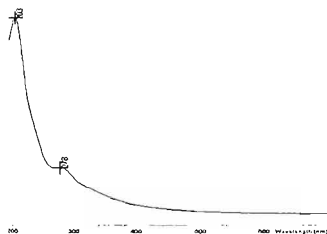
3.5. Kết quả quá trình sunfo hóa bằng  $H_2SO_4$ 

Từ thực nghiệm đã tìm ra được các điều kiện tổng hợp lignosunphonat bằng  $H_2SO_4$  như sau:

- Nồng độ tác nhân  $H_2SO_4$ : 98 %,
- Độ khô lignin: 75 %,
- Tỷ lệ khối lượng axit/lignin: 4:1.
- Thời gian phản ứng: 30 phút.

Bảng 3: Tính chất của lignosunphonat tổng hợp được theo phương pháp sunfo hóa bằng tác nhân axit  $H_2SO_4$

Tính chất	Sức căng bề mặt, mN/m	Phổ IR (bước sóng $cm^{-1}$ )	Phổ UV-VIS (bước sóng nm)
Lignosulfonat	52,0	1420-1330 1200-1145	203 278



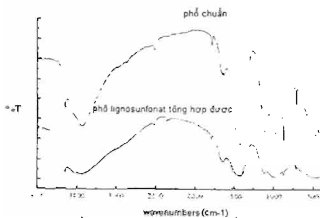
Hình 3: Phổ UV-VIS của lignosunphonat tổng hợp bằng tác nhân  $H_2SO_4$

Lignosunphonat thu được được tiến hành đo sức căng bề mặt, xác định phổ hồng ngoại và phổ UV-VIS của dung dịch.

Sức căng bề mặt của dung dịch lignosunphonat 0,5 % là khá thấp 52 mN/m, thấp hơn nhiều so với sức căng bề mặt của nước.

Phổ UV-VIS cũng cho thấy có hai pic 203, 278 đặc trưng cho hợp chất lignosunphonat [10, 11] (hình 3).

Phổ hồng ngoại của lignosunphonat nam cho thấy có hai pic ở bước sóng  $1420-1330\text{ cm}^{-1}$  và  $1200-1145\text{ cm}^{-1}$  của nhóm  $-HSO_3$  [1, 10], chứng tỏ rằng sau quá trình tổng hợp nhóm  $-HSO_3$  đã được đính vào các mắt xích của phân tử lignin, hay nói cách khác đã tổng hợp thành công lignosunphonat từ lignin thu hồi bằng phương pháp sử dụng tác nhân sunpho hóa  $H_2SO_4$  (hình 4).



Hình 4: Phổ IR của lignosunphonat tổng hợp được và phổ lignosunphonat chuẩn

## 4. KẾT LUẬN

Đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp lignosunphonat như: nồng độ của tác nhân axit  $H_2SO_4$ , tỷ lệ khối lượng tác nhân  $H_2SO_4$ /lignin, độ khô của lignin, thời gian phản ứng. Điều kiện thích hợp cho quá trình tổng hợp lignosunphonat:

- Độ khô lignin: 75%,
- Tỷ lệ axit/ lignin KT: 4/1.
- Thời gian phản ứng: 30 phút,
- Nồng độ tác nhân: 98 %.

Đã sử dụng các phương pháp phân tích hóa lý như IR, UV-VIS để xác định sản phẩm lignosunphonat tạo thành, và xác định sức căng bề mặt theo tiêu chuẩn SATM D 971-91. Kết quả thu được sản phẩm tạo thành đúng là lignosunphonat, dung dịch lignosunphonat có sức căng bề mặt bé hơn của nước.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Hữu Đình, Trần Thị Đà. *Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử*, Nxb Giáo dục, Hà Nội (1999).
2. Hồ Sỹ Trang. *Cơ sở hoá học gỗ và Xenluloza*, tập 2, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2004)
3. Nguyễn Phan Vũ. *Công nghệ kết tủa lignin từ dịch đen kiềm*, Tạp chí Công nghiệp Giấy, số 1, 18 (2001)
4. Phạm Bảo Châu (lược dịch). *Chất kết dính polyme chất lượng cao cho vật liệu chu lĩa*, Ceramic Industry, số 11 (1998).
5. Đào Văn Hoàng. *Những xu hướng mới trong kỹ thuật gia công các chất bảo vệ thực vật*, Tạp chí Công nghiệp hoá chất, số 2, 15-16 (2003).
6. Lignosulfonate: *Improved Fertilizer Applications*, Lignin Institute, 2(2) (1993).
7. W. Hollis, John, Layman, Linda M. *Stable Lignosulfonate Emulsion*, United States Patent No 4666522 (1987).
8. Environmental Management in the Pulp and Paper

- Industry, *Technical Report No 34*, United Nation Environment Programme Industry and Environment.
9. Juice B. Nelson, Robert A. Northey. *Gaseous Emissions from Lignosulfonates in Dust Abatement Applications*, Journal of Environmental Management, No 6 (2004).
  10. Peter Dilling. *Sulfonation of Lignins*, US Patent No 5049661 (1991)
  11. Ф. Э. Браунс, Д. А. Браунс. *Химия лигнина*, Лесная промышленность, М (1964).

**Liên hệ: Phan Huy Hoàng**

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội  
Số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam  
Email: hoang.phanhuy@hust.edu.vn  
Phone: 0438684955 hoặc 0982282686.