

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 630*863

Д. В. ЕВТЮГИН, А. А. ШАТАЛОВ, М. Я. ЗАРУБИН



Евтюгин Дмитрий Викторович родился в 1963 г., окончил в 1985 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат химических наук, докторант кафедры химии древесины ЛТА. Имеет 38 печатных трудов в области химии новых окислительных методов делигнификации в водно-органических средах, реакционной способности лигнинов в процессах модификации и синтеза на их основе, ЯМР-спектроскопии лигнинов, общих вопросов химии древесины и целлюлозы.



Шаталов Анатолий Анатольевич родился в 1965 г., окончил в 1987 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат химических наук, ассистент кафедры химии древесины С.-Петербургской ЛТА. Имеет 5 печатных трудов в области реакционной способности и кинетики гидролиза полисахаридов, общих вопросов химии древесины и целлюлозы.



Зарубин Михаил Яковлевич родился в 1931 г., окончил в 1954 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии, проректор по учебной работе. Имеет свыше 210 печатных трудов в области реакционной способности компонентов древесного комплекса и их модельных соединений в процессах химической переработки древесины.

**ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ
В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА
В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ.
1. ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
ПОЛИСАХАРИДНОГО КОМПЛЕКСА В ХОДЕ
КИСЛОРОДНО-ОРГАНОСОЛЬВЕНТНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ**

Установлена взаимосвязь между топахимическими особенностями и закономерностями удаления гемицеллюлоз в процессе кислородной делигнификации в водно-органических средах. Показано, что высокие выходы кислородно-органоcольвентных волокнистых полуфабрикатов по сравнению с сульфатными обусловлены не столько лучшей сохранностью гемицеллюлоз, сколько различным характером деструкции целлюлозы в водно-органических и щелочной средах.

In the process of oxygen delignification in aqueous-organic mediums interrelation between topochemical features and regularities of hemicellulose separation has been established. It has been shown that oxygen-organosolvent fibre unfinished products yields compared with sulphate ones are due not so much to the best preservation of hemicelluloses as to the different destruction character cellulose in aqueous-organic and alkali mediums.

Несмотря на большое число исследований в области кислородной варки и отбелки в водно-органических средах, все они посвящены в основном закономерностям делигнификации лигноцеллюлозных материалов. До сих пор всесторонне не изучено поведение полисахаридного комплекса в вышеупомянутых условиях. Между тем, отсутствие такой информации затрудняет понимание получаемых результатов анализа различных свойств волокнистых полуфабрикатов и не позволяет целенаправленно наметить пути повышения их качественных характеристик.

Задача проведенного исследования — изучить особенности химического состава и строения кислородно-органо-сольвентной технической целлюлозы с целью оценки окислительно-гидролитической деструкции основных её компонентов в процессе делигнификации.

Эксперимент проводили с использованием осинового щепы, в качестве сред делигнификации брали наиболее хорошо зарекомендовавшие себя с точки зрения скорости и селективности удаления лигнина из древесины водно-органические растворы [6, 7, 9]: ацетон — вода (60:40 об. %); этанол — вода (60:40 об. %); уксусная кислота — вода (80:20 об. %). Благодаря одинаковым условиям обработок, можно провести сравнение реакционной способности компонентов полисахаридного комплекса по продолжительности варки и в зависимости от природы варочной среды.

Методическая часть

Для экспериментов применяли щепу стандартных размеров. Исходная древесина осины содержала целлюлозы (по Кюршнеру, без учета остаточных пентозанов), пентозанов, лигнина и эфирорастворимых соответственно 56,8; 21,4; 21,9; 1,5 %. Варки проводили в 2-литровом качающемся автоклаве с автоматической регулировкой температуры при начальном давлении кислорода 1,5 МПа. Условия варки: жидкостный модуль 10; температура 145 °С; продолжительность подъема до температуры варки 30 мин.

После варки и отделения от отработанного варочного раствора волокнистый полуфабрикат промывали теплым варочным раствором, водой и дефибрировали на лабораторном дефибрере «Sprout Waldrom» в два прохода при зазоре дисков 25 и 10 миллидюймов. Выход технической целлюлозы определяли по среднему значению двух параллельных варок, относительная ошибка не превышала 2 %.

Для сравнения использовали сваренную из того же сырья сульфатную целлюлозу. Условия варки: жидкостный модуль 4; расход эффективной щелочи 14 %; сульфидность 25 %; температура 170 °С (подъем 40 мин); продолжительность варки 100 мин.

Содержание остаточных гемицеллюлоз в технической целлюлозе определяли как пентозаны бромид-броматным полумикрометодом [4, с. 115]. Такой подход оправдан, так как свыше 80 % гемицеллюлоз осины представлены глюкуроноксиланом и арабином [3]. Содержание лигнина определяли по Комарову с 72 %-й серной кислотой [4, с. 162], целлюлозу — условно по разности между массой волокнистого полуфабриката и содержанием в нем лигнина, пентозанов, экстрактивных веществ. (Количество последних было примерно одинаковым во всех случаях и составляло 0,6...0,8 %.)

Углеводный состав технической целлюлозы анализировали после гидролиза с 72 %-й серной кислотой [2] и перевода в ТМС-производные [1] методом газожидкостной хроматографии. Использовали набивную колонку 3×3000 мм из нержавеющей стали с 5 %-м ПФМС-6 на хромосорбе АW 60...80 меш. Условия хроматографирования в изотермическом режиме: газ-носитель — гелий (скорость 30 мл/мин); температура термостата колонок 180 °С; температура испарителя 220 °С; температура детектора (ДИП) 230 °С; объем вводимых проб — 2 мкл; внутренний стандарт — инозит.

Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены результаты контрольной сульфатной варки и кислородно-органосольвентных варок осинового щепы в средах различной природы. Приведенные данные подтверждают ранее сделанные выводы [6, 7, 9, 10] о преобладании выхода кислородно-органосольвентной технической целлюлозы (ТЦ) по сравнению с сульфатной для листовых пород древесины. Причем, как явствует из экспериментальных данных, кислородно-ацетоновая ТЦ имеет большой выход при сопоставимом содержании остаточного лигнина, чем кислородно-этанольная и кислородно-уксуснокислотная.

Зависимости, дающие наглядное представление о деструкции основных компонентов древесного комплекса в ходе делигнификации в водно-органических средах, показаны на рис. 1. Анализ закономерностей удаления лигнина, выхода волокнистых полуфабрикатов и их отдельных углеводных компонентов от продолжительности варки указывает на то, что эти зависимости носят сложный характер. В течение первого часа варки на стадии подъема температуры и быстрой делигнификации наблюдается интенсивное удаление гемицеллюлоз. Именно за счет этого, в основном, происходит падение выхода волокнистых полуфабрикатов. Далее скорость делигнификации заметно снижается, особенно в водно-ацетоновой и водно-этанольной средах. Замедление делигнификации сопровождается усилением деструкции целлюлозы и переходом фрагментов деструкции в раствор. Из-за высокой скорости делигнификации в водно-уксуснокислотном растворе меньше чем через 2 ч удаляется свыше 94 % лигнина. К этому моменту динамика деструкции целлюлозы приобретает экспоненциальный характер (рис. 1).

Таблица 1

Вид и продолжительность варки*	Выход ТЦ, % абс. сухой древесины	Массовая доля в ТЦ, %	
		лигнина	пентозанов
Кислородно-ацетоновая:			
60 мин (КА1)	85,0	13,9	19,9
150 мин (КА2)	75,8	11,0	19,9
210 мин (КА3)	61,3	5,5	16,0
Кислородно-этанольная:			
60 мин (КЭ1)	75,8	15,2	21,9
150 мин (КЭ2)	69,2	12,9	22,0
210 мин (КЭ3)	58,5	6,5	17,0
Кислородно-уксуснокислотная:			
60 мин (КУ1)	62,2	7,2	11,5
100 мин (КУ2)	52,8	2,4	14,0
Сульфатная (СФА)	51,5	3,0	15,2

* Продолжительность варки включает в себя время выхода на конечный температурный режим.

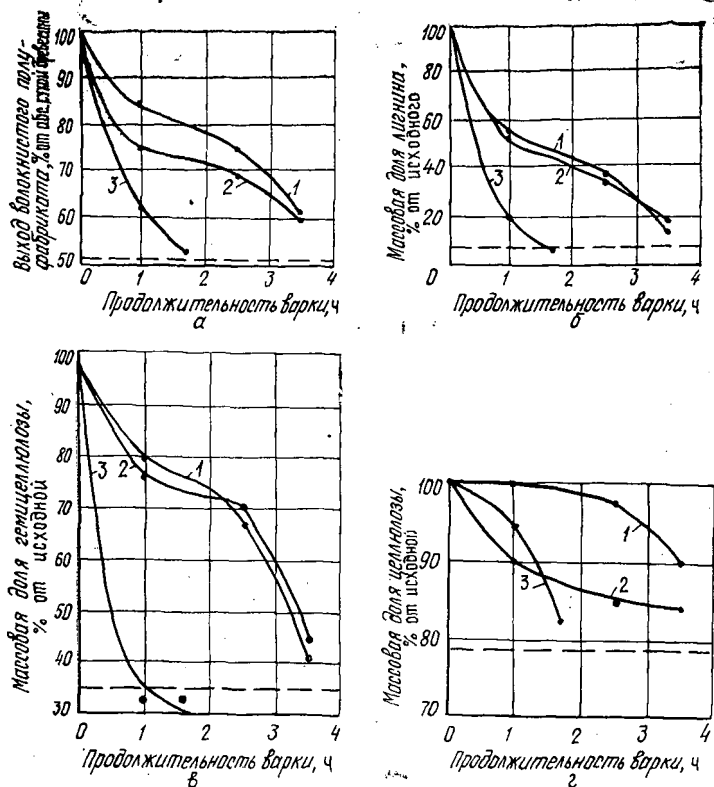


Рис. 1. Зависимость выхода волокнистого полуфабриката (а), доли лигнина (б), гемицеллюлозы (в) и целлюлозы (г) от продолжительности делигнификации в различных средах: 1 — ацетон — вода; 2 — этанол — вода; 3 — уксусная кислота — вода. (Пунктирной линией обозначен выход компонентов древесины для сульфатной варки)

После 2,5 ч делигнификации в водно-ацетоновой и водно-этанольной средах вновь наблюдается ускорение удаления лигнина, что сопровождается усилением деструкции гемицеллюлоз и целлюлозы.

Столь необычная кинетика окислительной делигнификации в средах вода — ацетон и вода — этанол объяснена топахимическими закономерностями удаления лигнина из различных слоев клеточной стенки, обусловленными морфогическим строением ксилемы осины и реакционным механизмом окислительно-гидролитической деструкции лигнина [8]. Был сделан вывод, что уже на ранних стадиях варки удаляется заметное количество лигнина сложной срединной пластины. Быстрое удаление лигнина подслоя S_2 вторичной клеточной стенки наблюдается после 50. %-й делигнификации.

Логично предположить, что профили кривых делигнификации и удаления гемицеллюлоз, представленные на рис. 1, отражают взаимосвязанные явления и обусловлены топахимическими факторами процесса. Вышесказанное подтверждают результаты химического анализа углеродного состава полученных волокнистых полуфабрикатов (табл. 2).

На рис. 2 показаны зависимости удаления основных составных частей полисахаридного комплекса древесины от продолжительности делигнификации в среде ацетон — вода. Наибольшей деструкции в течение первого часа варки подвержены арабинан и галактан, входящие в состав пектиновых веществ и расположенные преимущественно в слож-

Таблица 2

Материал	Углеводный состав ТЦ, %				
	Глюкоза	Килоза	Манноза	Галактоза	Арабиноза
Древесина	59,3	26,4	5,6	4,8	3,9
Техническая целлюлоза:					
СФА	75,4	16,8	2,6	4,4	0,8
КУ2	75,8	11,0	6,3	6,2	0,7
КЭ2	71,2	15,4	7,7	4,3	1,4
КА1	66,3	22,0	5,5	4,4	2,2
КА2	68,1	21,7	5,1	4,0	1,3
КА3	72,6	18,5	4,5	3,5	1,9

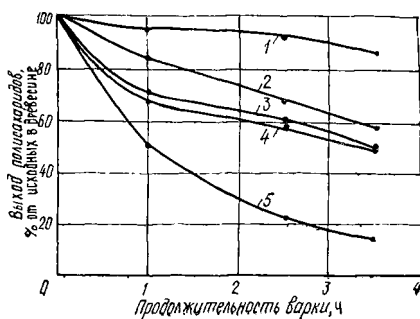


Рис. 2. Динамика изменения выхода полисахаридов в условиях кислородно-ацетоновой делигнификации: 1 — глюкоза; 2 — маннан; 3 — ксилан; 4 — галактан; 5 — арабиан

ной срединной пластине [5]. Глюкоманнан и глюкуроноксилан распределены по слоям клеточной стенки достаточно равномерно [5]. Рассчитанные как маннан и ксилан, исходя из данных углеводного состава (табл. 2), эти гемицеллюлозы также имеют наибольшую скорость распада в течение первого часа варки, после чего скорость их удаления из клеточной стенки существенно не меняется. Растворение деструктированной целлюлозы происходит наиболее сильно после удаления 80 % лигнина (см. рис. 1) и обусловлено, по-видимому, увеличением доступности проникновения варочных реагентов в ее аморфные области.

В случае делигнификации в водно-уксуснокислотной среде происходит достаточно равномерный провар по толщине клеточной стенки [8] и это находит свое отражение в плавной динамике удаления гемицеллюлоз (рис. 1).

Диаграммы на рис. 3 демонстрируют полисахаридный состав сульфатной и кислородно-органосольвентной ТЦ с близким содержанием остаточного лигнина и позволяют оценить их относительную реакционную способность в процессе деструкции. Все кислородно-органосольвентные способы делигнификации характеризуются неплохой сохранностью целлюлозы и гемицеллюлоз. Некоторое падение выхода ксилана в случае кислородно-уксуснокислотной варки объяснимо хорошей растворимостью фрагментов его частичной деструкции в варочном растворе. В ходе кислородно-уксуснокислотного и кислородно-этанольного процессов наблюдается наилучшее удержание глюкоманнана и галактана в составе волоконистых полуфабрикатов. Самое высокое удержание глюкуроноксилана отмечено в случае кислородно-ацетоновой варки. Очевидно, различная динамика удаления гемицеллюлоз связана с природой водно-органических сред и, в значительной степени, обусловлена суммарным влиянием специфической и неспецифической сольватации на окислительно-гидролитические превращения и растворимость деструктированных фрагментов полиоз.

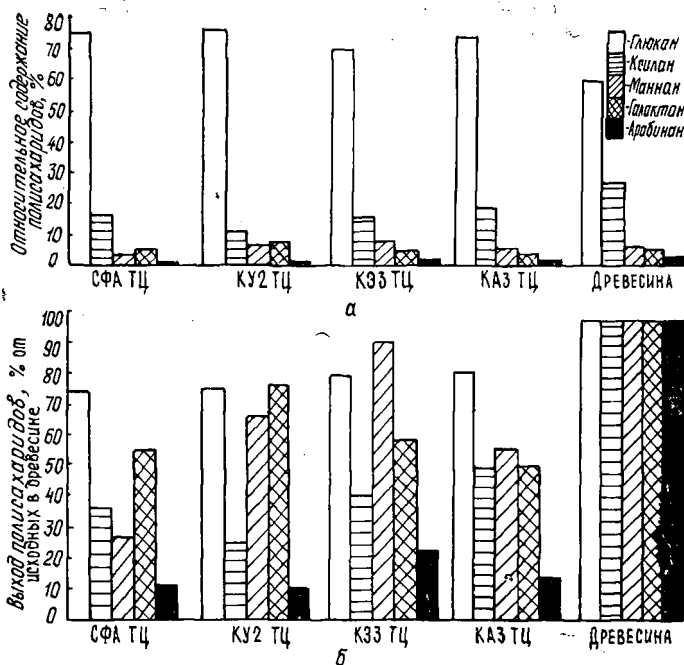


Рис. 3. Полисахаридный состав волокнистых полуфабрикатов: а — относительное содержание полисахаридов; б — выход полисахаридов.

Химический состав кислородно-органосольвентной ТЦ (кроме кислородно-уксуснокислотной) характеризуется понижением удельной доли целлюлозы и повышением доли нецеллюлозных полисахаридов (рис. 3). Наибольшая массовая доля гемицеллюлоз обнаружена в составе кислородно-этанольной ТЦ.

Анализируя полученные данные, можно сказать, что увеличение выхода волокнистых полуфабрикатов в кислородно-органосольвентных средах по сравнению с сульфатным способом достигается не только за счет сохранности гемицеллюлоз, но и за счет снижения перехода в варочный раствор фрагментов деструкции целлюлозы. Учитывая содержание последней в общем балансе полисахаридов ТЦ, необходимо отметить, что именно высокий выход целлюлозного компонента является решающим в увеличении выхода кислородно-органосольвентных волокнистых полуфабрикатов. Основной причиной сохранности целлюлозного компонента в условиях кислородной делигнификации в средах органический растворитель — вода по сравнению с сульфатной варкой, по-видимому, следует считать отсутствие ступенчатой деструкции концевых звеньев макромолекул целлюлозы (пилинг).

Таким образом, выполненное исследование позволяет оценить общие закономерности изменения химического состава полисахаридного комплекса в ходе кислородно-органосольвентной делигнификации в средах различной природы и предположить их связь с особенностями топохимии удаления лигнина из слоев клеточной стенки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Количественный химический анализ растительного сырья / В. И. Шарков, Н. И. Куйбина, Ю. П. Соловьева, Т. А. Павлова. — 2-е изд., испр. и доп. — М.: Лесн. пром-сть, 1976. — 72 с. [2]. Методы химии углеводов / Пер. с англ.; Под редакцией Н. К. Кочеткова. — М.: Мир, 1967. — С. 443. [3]. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы. — Л., М.: Изд-во АН СССР, 1962. — 711 с. [4]. Оболенская А. В.,