

УДК 661.728.36+668.74

Состав и превращения основных компонентов автогидролизованной древесины сосны, ели и осины

С. А. КУЗНЕЦОВА¹, Н. Б. АЛЕКСАНДРОВА², Б. Н. КУЗНЕЦОВ¹¹Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

E-mail: ksa@krsk.infotel.ru

²Красноярский государственный университет,
проспект Свободный, 79, Красноярск 660041 (Россия)

(Поступила 25.04.2001)

Аннотация

Установлено, что при кратковременной (1–5 мин) обработке древесины сосны, ели и осины водяным паром с последующим быстрым сбросом давления (так называемый взрывной автогидролиз) при температурах 187–240 °С наиболее интенсивно протекают реакции деструкции гемицеллюлоз (при 240 °С происходит их полный распад), лигнин частично деполимеризуется с образованием низкомолекулярных фрагментов, однако содержание целлюлозы в автогидролизованной древесине уменьшается незначительно. Наблюдается уменьшение выхода твердого целлюлозосодержащего продукта с повышением температуры процесса автогидролиза древесины при одновременном увеличении содержания в нем целлюлозы. После удаления из автогидролизованной при 240 °С древесины водорастворимых веществ и низкомолекулярного лигнина получен твердый продукт с выходом от 57 до 64 % (по массе), который содержит до 85 % целлюлозы.

Показана возможность получения левулиновой кислоты из содержащейся в твердом продукте целлюлозы с выходом до 25–26 % и ароматических оксигидридов (ванилина, сиреневого альдегида) из низкомолекулярного лигнина с выходом до 7.4 %.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционные промышленные процессы химической переработки древесного сырья не обеспечивают комплексного использования всех основных компонентов древесины. Для достижения этой цели представляется перспективным метод взрывного автогидролиза. Его сущность заключается в кратковременной обработке древесных опилок или щепы нагретым водяным паром и последующем сбросе давления до атмосферного. Продолжительность автогидролиза обычно составляет от нескольких секунд до нескольких минут.

Эффективность процесса взрывного автогидролиза зависит от двух основных факторов: гидролиза слабых связей в матрице древесной биомассы и механического разрыхле-

ния твердого сырья при резком падении давления [1–3]. При повышенной температуре процесса паровой активации протекают реакции деацетилирования полисахаридов гемицеллюлоз с образованием уксусной кислоты. Образуются также примеси муравьиной кислоты, очевидно, в результате термических превращений сахаров. В процессе обработки паром органические кислоты катализируют реакции гидролиза эфирных и прочих связей в лигнотуголевом комплексе древесины. В результате такой активации удается повысить степень извлечения основных компонентов древесной биомассы. Хотя количество муравьиной кислоты составляет доли процента, ее вклад в процесс гидролиза углеводов весьма высок, поскольку константа диссоциации муравьиной кислоты в воде на порядок выше,

чем константа диссоциации уксусной кислоты. Кинетика отщепления ацетильных групп характеризуется начальным быстрым и последующим медленным этапами [3, 4], что объясняется их различной доступностью для реагентов на разных участках цепи гемицеллюлоз.

В работе [5] методами оптической и электронной микроскопии установлено, что в результате парового взрыва происходит разделение несовместимых компонентов клеточных оболочек. После парового взрыва фибриллы на поверхности волокон древесной массы разделяются, появляются свободные микрофибриллы, происходят перераспределение и осаждение лигнина в виде шаровидных кластеров на поверхности клеток и между ослабленными внутриклеточными слоями. Ламеллярное строение клеточной стенки при этом сохраняется, увеличивается лишь ширина ламелл.

Достоинство метода взрывного автогидролиза заключается в том, что активированный древесный продукт можно легко разделить на отдельные условно чистые компоненты. Этот продукт представляет собой целлолигнин, содержащий в зависимости от глубины гидролиза большее или меньшее количество легкогидролизуемых полисахаридов и пропи- таный раствором сахаров [3, 6–8]. Лигнин взрывного автогидролиза имеет низкую молекулярную массу, растворим в щелочах и органических растворителях. Такой лигнин является реакционноспособным и заменяет дорогие фенолы в производстве фенолформальдегидных смол. Фирма "Forintec" заменяет таким лигнином до 80 % дорогостоящих фенолов, а фирма "Iotech" – до 70 % [9, 10]. В условиях взрывного автогидролиза происходят частичный гидролиз целлюлозы и умень-

шение степени ее полимеризации, что затрудняет использование такой целлюлозы для производства бумаги и целлюлозного волокна. Однако она может применяться для получения микрокристаллической целлюлозы и в качестве исходного субстрата для дальнейшего ферментативного гидролиза в спирты.

Вопросы превращения компонентов древесины различных пород в условиях взрывного автогидролиза, влияние параметров процесса на выход и состав продуктов исследованы недостаточно полно, хотя такие сведения весьма важны при разработке комплексных безотходных технологий переработки древесины, основанных на методе взрывного автогидролиза.

Цель работы – установление закономерностей превращения основных компонентов древесины сосны, ели и осины при варьировании параметров процесса взрывного автогидролиза и исследование способов превращения компонентов автогидролизованной древесины в ценные химические соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья использовали древесину сосны, ели и осины, состав которой приведен в табл. 1. В экспериментах по взрывному автогидролизу использовали древесину средней стволовой части в виде щепы с размерами не более 25 ´ 20 ´ 4 мм, усредненную методом квартования и высушенную до постоянной массы в сушильном шкафу при 105 °С.

Процесс взрывного автогидролиза древесины осуществляли на установке, описанной в работе [11], в интервале температуры 180–240 °С и давления насыщенного водяного пара

ТАБЛИЦА 1

Химический состав исследованных образцов древесины сосны, ели и осины, % от массы а.с.д.*

Древесина	Целлюлоза	Пентозаны с уроновыми кислотами	Лигнин	Водорастворимые вещества
Сосна	52.1	13.3	26.5	2.7
Ель	46.2	15.2	27.2	1.8
Осина	46.1	24.4	21.9	5.7

*Абсолютно сухая древесина.

1.2–3.4 МПа при продолжительности процесса 1–5 мин. В реактор объемом 0.80 л, предварительно нагретый до заданной температуры, загружается древесная щепа, высушенная до воздушно-сухого состояния при 105 °С. Реактор плотно закрывается и затем через вентили подается нагретый водяной пар из паронакопителя. Необходимое давление насыщенного водяного пара поддерживается в течение всего времени процесса. Затем происходит декомпрессия системы в результате быстрого сброса давления с “выстрелом” автогидролизованного материала из реактора через открытый шаровой кран в приемную емкость. Автогидролизированный материал количественно собирается и поэтапно анализируется на индивидуальные вещества и отдельные компоненты древесины. Общая схе-

ма анализа автогидролизованной древесины представлена на рис. 1.

Летучие соединения анализировали с помощью газожидкостного хроматографа “Хром-5” с пламенно-ионизационным детектором и колонкой SE-30 длиной 20 м. Для определения концентрации индивидуальных моносахаров осуществляли их превращение в ацетоальдонитрилы, которые анализировали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием стеклянной колонки (200 ´ 0.5 см) с Separon BD фракции 0.125–0.200 мм. Использовался пламенно-ионизационный детектор с программированной температурой 6 °С/мин и гелий в качестве газа-носителя.

Концентрацию растворенного в воде низкомолекулярного лигнина измеряли методом УФ-спектроскопии (спектрометр UV-30 Shi-

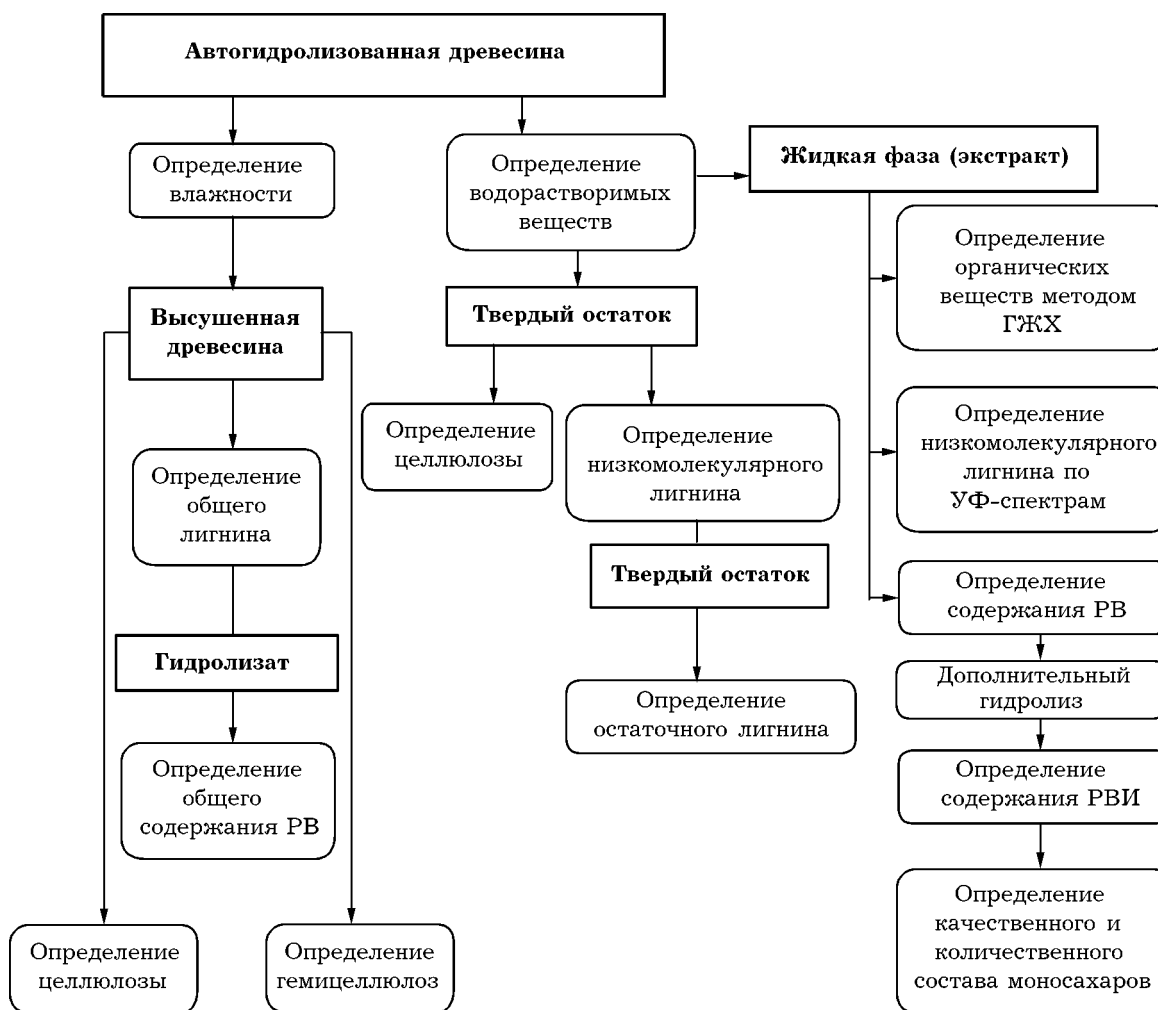


Рис. 1. Общая схема анализа автогидролизованной древесины: РВ – редуцирующие вещества; РВИ – редуцирующие вещества после инверсии.

madzu). Для расчетов использовали уравнение $C, \text{ г/л} = 0.0515D$, где D – оптическая плотность образца толщиной 1 см при 280 нм. Для анализа химического состава твердых лигноцеллюлозных продуктов использовали общепринятые в химии древесины методики [12, 13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав водорастворимых продуктов процесса взрывного автогидролиза древесины сосны и ели

Важным показателем деструкции лигноуглеводного комплекса древесной биомассы в условиях взрывного автогидролиза является количество образующихся водорастворимых веществ. Получены данные по количественному составу водорастворимых органических веществ, образующихся в условиях взрывного автогидролиза древесины сосны и ели при температуре 187, 220 и 240 °С и различной продолжительности обработки. При температуре автогидролиза 187 °С и малой продолжительности обработки (2 мин) степень деструкции лигноуглеводного комплекса древесины ели и сосны невелика, поскольку содержание образующихся водорастворимых веществ составляет всего 4.2 и 5.3 % соответственно. По мере увеличения продолжительности автогидролиза древесины содержание образующихся водорастворимых веществ достигает 11.5–12.6 %. Доля образующихся при автогидролизе древесины ели и сосны сахаров составляет не более 3.2 %, водорастворимого лигнина – 1.3–2.5 %, уксусной кислоты – не более 0.8 %. Метанол, изопропанол и фурфурол присутствуют в виде примесей.

Повышение температуры процесса автогидролиза до 220 °С способствует увеличению выхода водорастворимых органических веществ до 16.2 %. В составе последних возрастает содержание сахаров до 9.5 %, уксусной кислоты до 4.2 и фурфурола до 2.2 %. Максимальное количество водорастворимых веществ (до 18.8 %) образуется при температуре автогидролиза 240 °С и продолжительности процесса 1.5 мин, основными из них являются сахара и низкомолекулярный лиг-

нин. При этом содержание уксусной кислоты и фурфурола уменьшается по сравнению с температурой автогидролиза 220 °С, очевидно, вследствие их дальнейших химических превращений.

Полученные данные свидетельствуют о том, что состав водорастворимых органических продуктов процесса взрывного автогидролиза древесины сосны и ели определяется следующими химическими превращениями:

- отщеплением метоксильных, ацетильных и пропильных групп от фрагментов гемицеллюлоз и лигнина с образованием метанола, уксусной кислоты и изопропанола;

- гидролитическим расщеплением углеводов, прежде всего легкогидролизуемых, с образованием сахаров, например пентоз;

- деполимеризацией лигнина с образованием низкомолекулярных водорастворимых фрагментов;

- вторичными превращениями указанных продуктов, в частности реакциями превращения пентоз в фурфурол, а глюкозы в гидроксиметилфурфурол, левулиновую и муравьиную кислоты;

- конденсацией сахаров и фурфурола с фрагментами лигнина и прочими реакциями первичных реакционноспособных соединений, образующихся в процессе взрывного автогидролиза древесины.

Конкуренцией указанных реакций при варьировании температуры и продолжительности процесса взрывного автогидролиза древесины сосны и ели можно объяснить наблюдаемые закономерности изменения состава образующихся водорастворимых продуктов.

С целью получения дополнительных сведений о поведении гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина древесины сосны, ели и осины в условиях взрывного автогидролиза был исследован компонентный состав автогидролизованной древесины. Содержание гемицеллюлоз в автогидролизованной древесине уменьшается не только с ростом температуры, но и с увеличением продолжительности обработки исходной древесины при фиксированной температуре процесса (рис. 2). В исходной древесине сосны и ели содержание гемицеллюлоз составляет 13.5 и 15.3 % от массы абсолютно сухой древесины (а.с.д.) соответствен-

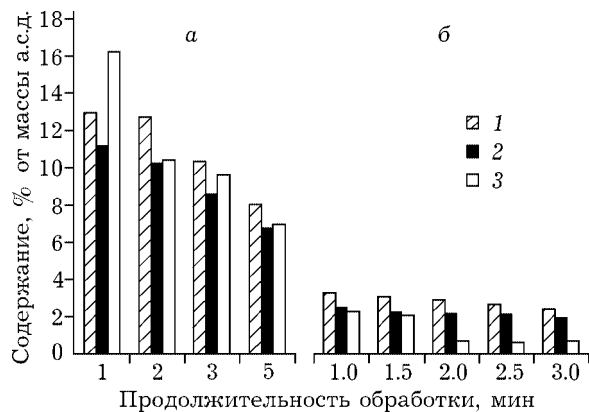


Рис. 2. Содержание гемицеллюлоз в твердых продуктах автогидролизованной древесины сосны (1), ели (2) и осины (3) при различных параметрах процесса. Температура, °C: 187 (а), 220 (б).

но, а уже после обработки в течение 5 мин при 187 °C примерно половина гемицеллюлоз подвергается деструкции. Повышение температуры процесса взрывного автогидролиза до 220 °C приводит к дальнейшему уменьшению содержания гемицеллюлоз в автогидролизованной древесине сосны и ели до 2–3 %.

Доля гемицеллюлоз в исходной древесине осины в два раза больше, чем в древесине сосны, и составляет 24.4 %. Однако после обработки при температуре 187 °C в течение 5 мин в автогидролизованной древесине осины

остается 7 % гемицеллюлоз. Повышение температуры процесса взрывного автогидролиза до 220 °C приводит к дальнейшему уменьшению содержания гемицеллюлоз в автогидролизованной древесине осины до 0.5 %. При температуре автогидролиза 240 °C гемицеллюлозы в автогидролизованной древесине сосны, ели и осины практически отсутствуют.

Процесс гидролитического расщепления полисахаридов древесины в условиях взрывного автогидролиза может затрагивать и целлюлозу. Однако целлюлоза как представитель трудногидролизующих полисахаридов должна в меньшей степени подвергаться гидролитическому расщеплению в присутствии органических кислот, чем гемицеллюлозы. Как следует из рис. 3, содержание целлюлозы в автогидролизованной древесине сосны, ели и осины в отличие от гемицеллюлоз слабо изменяется при варьировании температуры и продолжительности процесса обработки паром.

Лигнин в условиях взрывного автогидролиза может подвергаться частичной деполимеризации с образованием низкомолекулярных фрагментов. С повышением температуры и продолжительности процесса наряду с деполимеризацией может протекать процесс реполимеризации (обратной шивки) [3]. В этой

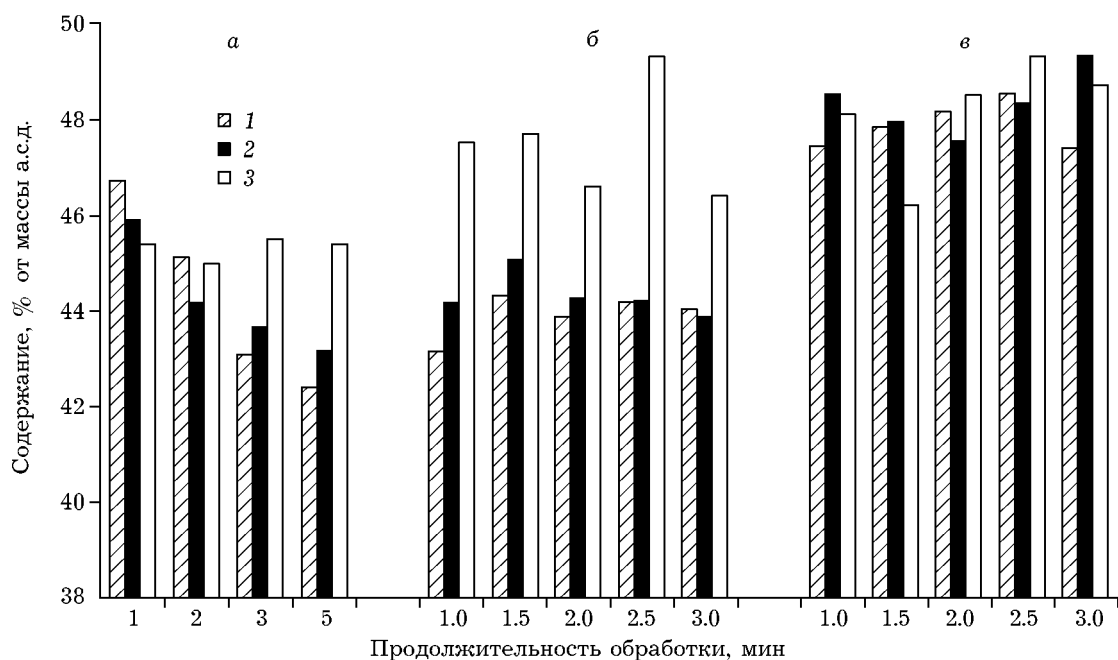


Рис. 3. Содержание целлюлозы в твердых продуктах автогидролизованной древесины сосны (1), ели (2) и осины (3) при различных параметрах процесса. Температура, °C: 187 (а), 220 (б), 240 (в).

связи следует ожидать, что содержание лигнина в автогидролизованной древесине будет зависеть от режимных параметров процесса взрывного автогидролиза. В работе [14] на основе изучения содержания функциональных групп лигнина автогидролизованной древесины березы (в частности, содержания ОН-групп) было высказано предположение, что реакции конденсации лигнина в процессе взрывного автогидролиза при повышенных температурах могут осуществляться посредством реакций элиминирования алифатических групп лигнина.

Установлено, что содержание лигнина в автогидролизованной древесине сосны и ели может заметно превышать его содержание в исходной древесине (соответственно 26.5 и 27.2 % от массы а.с.д. в исходной и 32–36 % от массы а.с.д. в автогидролизованной при 187 °С). Наблюдаемое увеличение содержания лигнина в автогидролизованной древесине по сравнению с исходной объясняется образованием так называемого псевдолигнина при химическом взаимодействии реакционноспособных продуктов деструкции гемицеллюлоз с лигнином и между собой с образованием веществ гуминового типа [14–16].

Однако наиболее существенно то, что в условиях взрывного автогидролиза определенная часть древесного лигнина подвергается деполимеризации с образованием низкомолекулярных фрагментов, способных по аналогии с нативным лигнином растворяться в органических растворителях и водных растворах щелочей [14, 17]. Образование низкомолекулярных соединений связано с гидролитическим расщеплением в присутствии кислотных катализаторов алкилалкильных и алкиларильных простых эфирных связей, особенно при α -углеродном атоме алифатической цепи фенилпропановых звеньев лигнина. Расщепление α -эфиров протекает уже при мягких условиях гидролитической обработки [18]. Расщепление в кислотной среде основных связей между структурными звеньями лигнина – β -эфирных связей – может протекать как с присоединением молекул воды, так и с предварительной дегидратацией.

С целью выявления наиболее эффективных экстрагентов для количественного извлечения низкомолекулярного лигнина из авто-

гидролизованной древесины хвойных пород был исследован процесс его экстракции следующими реагентами: этанол – вода, диоксан – вода, водными растворами Na_2CO_3 и NaOH различной концентрации. Установлено, что наиболее полно низкомолекулярный лигнин извлекается 0.1 М раствором NaOH и 0.25 М раствором Na_2CO_3 .

Количество низкомолекулярного лигнина, образующегося в процессе взрывного автогидролиза древесины сосны и ели, определяется как температурой процесса, так и продолжительностью обработки. При фиксированной температуре автогидролиза количество низкомолекулярного лигнина возрастает с увеличением продолжительности процесса. Так, в автогидролизованной при 187 °С древесине сосны содержание низкомолекулярного лигнина увеличивается с 11.4 до 19.7 % с ростом продолжительности обработки от 2 до 5 мин. При фиксированной температуре 240 °С содержание низкомолекулярного лигнина в активированной древесине сосны возрастает с 17.4 до 23.6 % с увеличением продолжительности обработки с 1 до 3 мин. Аналогичная зависимость наблюдается и в случае автогидролизованной древесины ели.

На рис. 4 представлены данные по содержанию низкомолекулярного лигнина в автогидролизованной древесине сосны, ели и осины при различных параметрах процесса. При повышении температуры процесса взрывного автогидролиза от 187 до 220 °С содержание низкомолекулярного лигнина в автогидролизованной древесине осины уменьшается с 23–27 до 14–21 %. Дальнейшее повышение температуры активации до 240 °С сопровождается увеличением содержания низкомолекулярного лигнина до 19–28 %. Аналогичная зависимость изменения содержания низкомолекулярного лигнина в автогидролизованной древесине от температуры наблюдается и в случае древесины сосны и ели.

В табл. 2 и 3 приведены результаты определения содержания общего и низкомолекулярного лигнина в древесине сосны и ели, автогидролизованной при различных параметрах процесса. Анализируя эти данные, необходимо отметить следующее. В случае автогидролизованной древесины сосны содержание лигнина мало изменяется при варьиро-

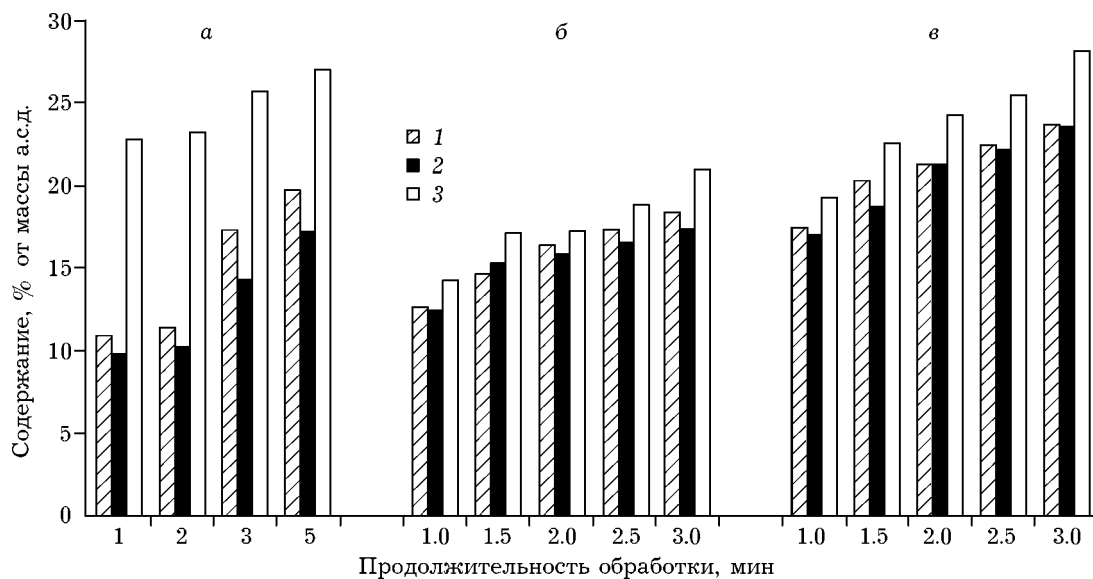


Рис. 4. Содержание низкомолекулярного лигнина в твердых продуктах автогидролизованной древесины сосны (1), ели (2) и осины (3) при различных параметрах процесса. Температура, °С: 187 (а), 220 (б), 240 (в).

вании параметров процесса, а зависимость общего содержания лигнина в автогидролизованной древесине ели от температуры и продолжительности активации носит более сложный характер. Как было показано ранее [19], общее содержание лигнина в автогид-

ролизованной древесине осины, как правило, увеличивается с ростом продолжительности активации и температуры. В силу более плотной сетки лигнина древесины хвойных пород [20, 21] при температуре автогидролиза древесины сосны и ели 187 °С лишь 33–56 %

ТАБЛИЦА 2

Содержание общего и низкомолекулярного (н/м) лигнина в автогидролизованной древесине сосны

Условия автогидролиза древесины		Общее содержание лигнина, % от массы а.с.д.	Доля н/м лигнина, экстрагированного 0.1 М NaOH, % от массы а.с.д.	Доля н/м лигнина в общем содержании лигнина, %
Температура, °С	Продолжительность, мин			
187	2.0	32.5	11.4	35.1
	3.0	36.6	17.3	47.0
	5.0	35.1	19.7	56.1
220	1.0	27.3	12.6	46.1
	1.5	29.2	14.6	50.0
	2.0	32.3	16.3	50.5
	2.5	32.0	17.3	54.1
	3.0	32.0	18.3	57.2
240	1.0	30.4	17.4	57.2
	1.5	32.1	20.2	62.3
	2.0	31.8	21.2	66.7
	2.5	32.2	22.4	69.6
	3.0	32.6	23.6	72.4

ТАБЛИЦА 3

Содержание общего и низкомолекулярного лигнина в автогидролизованной древесине ели

Условия автогидролиза древесины		Общее содержание лигнина, % от массы а.с.д.	Доля н/м лигнина, экстрагированного 0.1 М NaOH, % от массы а.с.д.	Доля н/м лигнина в общем содержании лигнина, %
Температура, °С	Продолжительность, мин			
187	2.0	30.6	10.2	33.3
	3.0	32.2	14.3	44.4
	5.0	31.6	17.2	54.4
220	1.0	28.6	12.4	43.6
	1.5	29.3	15.3	52.2
	2.0	32.2	15.8	49.0
	2.5	32.0	17.3	54.1
	3.0	32.6	17.3	53.1
240	1.0	29.9	16.9	56.5
	1.5	31.6	18.6	58.9
	2.0	31.8	21.2	66.7
	2.5	33.1	22.1	66.8
	3.0	32.2	23.5	73.0

лигнина деполимеризуется с образованием низкомолекулярных фрагментов. При повышении температуры процесса автогидролиза доля низкомолекулярного лигнина в зависимости от продолжительности обработки (2–5 мин) достигает 45–57 и 43–53 % при 220 °С, возрастая до 57–72 и 56–73 % от общего его содержания при 240 °С в автогидролизованной древесине сосны и ели соответственно. Реакции гидролитического расщепления гемицеллюлоз древесины в условиях взрывного автогидролиза и деполимеризации древесного лигнина приводят к тому, что твердый автогидролизированный продукт содержит после водно-щелочной экстракции значительное количество целлюлозы и лишь небольшое количество остаточного лигнина и гемицеллюлоз.

Выход твердого продукта из древесины сосны и ели снижается с повышением температуры процесса автогидролиза, а содержание в нем целлюлозы при этом увеличивается. Так, при температуре обработки 187 °С и ее продолжительности 3 мин выход твердого продукта из древесины сосны составляет

74.6 % при содержании в нем целлюлозы 57.7 %. С повышением температуры процесса автогидролиза древесины сосны до 240 °С выход твердого продукта снижается до 62.5 %, а содержание в нем целлюлозы возрастает до 75.8 %.

В случае автогидролизованной древесины осины зависимость выхода твердого продукта и содержания в нем целлюлозы от параметров процесса взрывного автогидролиза носит более сложный характер. С повышением температуры обработки древесины осины до 220 °С выход твердого продукта несколько увеличивается, а содержание в нем целлюлозы снижается вследствие возрастания доли остаточного лигнина в автогидролизованной древесине. При температуре обработки 240 °С выход твердого продукта составляет 57.3–64.6 %, а содержание целлюлозы в нем достигает 85 %.

После удаления из автогидролизованной древесины сосны, ели и осины водорастворимых веществ и низкомолекулярного лигнина можно получать твердый продукт с выходом 57–68 %, который содержит до 85 % целлю-

лозы. Такие целлюлозосодержащие продукты могут быть использованы как исходное сырье для получения целлюлозы или ценных химических веществ – глюкозы, леулиновой кислоты и других.

*Комплексная переработка
автогидролизованной древесины
в леулиновую кислоту
и ароматические альдегиды*

Известные к настоящему времени схемы комплексной переработки автогидролизованной древесины ограничиваются преимущественно получением волокнистых целлюлозных продуктов, растворов сахаров и низкомолекулярного лигнина [21]. Ниже приведены данные по исследованию процессов синтеза леулиновой кислоты и ароматических альдегидов из компонентов автогидролизованной древесины.

Леулиновая кислота является ценным химическим соединением и применяется в синтезе медицинских препаратов, полимеров и прочих органических веществ [22]. Она образуется путем гидролитического расщепления гексозных углеводов в присутствии минеральных кислот. Глюкоза в ее альдегидной форме подвергается последовательной дегидратации с образованием 5-оксиметилфурфузола. В водной среде под влиянием повышенной температуры 5-оксиметилфурфузол преобразуется в оксидикетоальдегид, при этом альдегидная группа, находящаяся в α -положении, отщепляется при гидролизе в виде муравьиной кислоты. Конечная стадия процесса – перегруппировка d -оксивалерианового альдегида $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5$ в леулиновую кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

Изучено влияние условий получения твердого целлюлозосодержащего продукта из автогидролизованной древесины сосны, ели и осины и условий превращения содержащейся в нем целлюлозы на выход леулиновой кислоты. Ее синтез осуществляли в присутствии 5 % H_2SO_4 в интервале температур 220–240 °C при гидромодуле 1 : 5 и 1 : 10 и продолжительности процесса 2.5–3 мин. Установлено, что выход леулиновой кислоты

определяется преимущественно содержанием целлюлозы в исходном твердом продукте, которое зависит от параметров процесса взрывного автогидролиза древесины. Максимальный выход леулиновой кислоты (25–26 % по массе) наблюдался при использовании твердого продукта, полученного при температуре автогидролиза 240 °C и содержащего максимальное количество целлюлозы. Варьирование параметров гидролиза твердого целлюлозного продукта слабо влияет на выход леулиновой кислоты. Был осуществлен подбор экстрагентов для выделения леулиновой кислоты из кислых водных гидролизатов. Наиболее эффективными из них являются бутанол-1, метилацетат и циклогексанол. Путем экстракционного извлечения бутанолом-1 и последующей двукратной вакуумной перегонки получена леулиновая кислота с чистотой 99.6 %.

Низкомолекулярный лигнин процесса автогидролиза древесины может быть использован как сырье для получения ценных химических веществ. Изучена возможность получения из низкомолекулярного лигнина ароматических альдегидов – ванилина и сиреневого альдегида, которые находят широкое применение в пищевой, фармацевтической и химической отраслях промышленности.

Окисление лигнина проводили молекулярным кислородом при температуре 160 °C и рабочем давлении 0.2 МПа в щелочной среде в присутствии 5 % $\text{Cu}(\text{OH})_2$ по методике, описанной в [23]. Содержание ванилина и сиреневого альдегида определяли методом ГЖХ. Суммарный выход ароматических оксиальдегидов (ванилина и сиреневого альдегида) из низкомолекулярного лигнина осины составил 7.4 % (по массе), что сопоставимо с выходом ванилина в промышленном некаталитическом процессе окисления щелочков на Сясьском ЦБК (3–5 %). При окислении низкомолекулярного лигнина сосны преимущественно образуется ванилин с выходом около 4 %.

Результаты выполненного исследования позволили предложить схему комплексной переработки автогидролизованной древесины в ценные органические продукты (рис. 5).

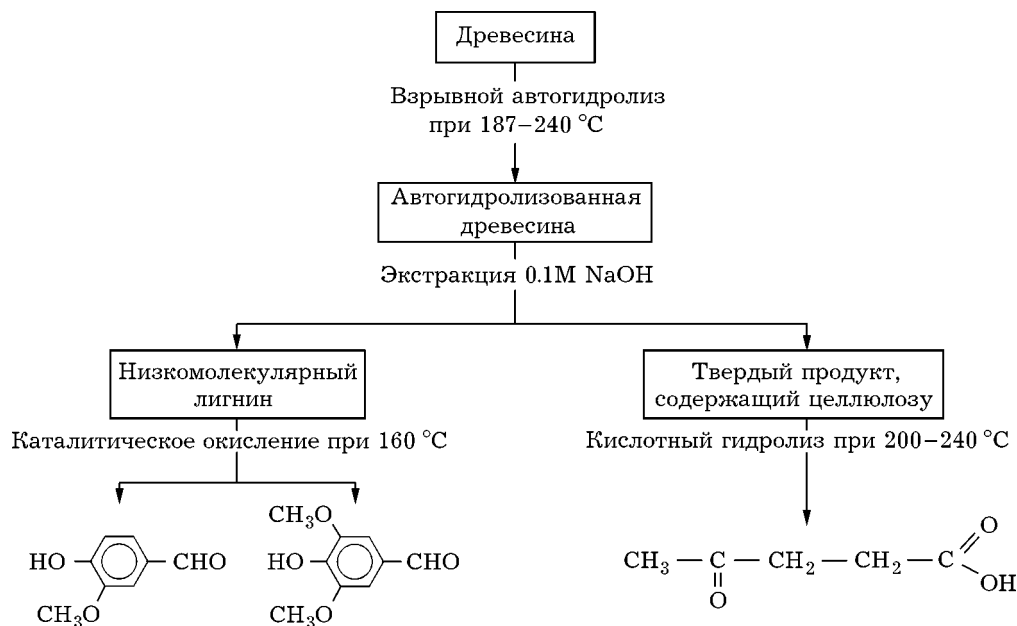


Рис. 5. Схема комплексной переработки автогидролизованной древесины в ценные химические продукты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены закономерности химических превращений основных компонентов древесины сосны и ели (гемицеллюлоз, целлюлоз и лигнина) при варьировании параметров процесса взрывного автогидролиза. Показано, что в интервале температуры процесса 187–240 °С наиболее интенсивно протекают реакции деструкции гемицеллюлоз (при 240 °С происходит их полный распад), определенная часть лигнина деполимеризуется с образованием низкомолекулярных фрагментов, содержание целлюлозы в автогидролизованном продукте уменьшается незначительно.

Изучено влияние температуры и продолжительности процесса взрывного автогидролиза на выход и состав твердого продукта, получаемого путем удаления низкомолекулярного лигнина из автогидролизованной древесины сосны и ели. Установлено, что общей тенденцией является снижение выхода твердого продукта с повышением температуры процесса автогидролиза при одновременном увеличении содержания в нем целлюлозы. Обнаружено, что деполимеризация лигнина хвойной древесины (сосна, ель) в условиях взрывного автогидролиза протекает в меньшей степени, чем лигнина древесины осины.

Изучен процесс экстракции низкомолекулярного лигнина из автогидролизованной древесины сосны и ели следующими реагентами: этанол – вода, диоксан – вода, водными растворами Na_2CO_3 и NaOH различной концентрации. Показано, что из указанных реагентов наиболее полно извлекают низкомолекулярный лигнин растворы 0.1 М NaOH и 0.25 М Na_2CO_3 .

Предложено использовать каталитическую реакцию гидролитического расщепления целлюлозы, содержащейся в твердом продукте автогидролиза древесины сосны и осины, для получения левулиновой кислоты с выходом 25–26 %.

Показана возможность окисления низкомолекулярного лигнина автогидролизованной древесины осины и сосны молекулярным кислородом при температуре 160 °С в щелочной среде в присутствии каталитических добавок гидроксида меди для получения ароматических альдегидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Н. R. Bungay, M. A. Garcia, B. E. Foody, *Biotechnol. Bioengng.*, 25 (1983) 121.
- 2 Н. Н. Brownell, E. K. Yu, J. N. Saddler, *Ibid.*, 28 (1986) 792.
- 3 Я. А. Гравитис, *Химия древесины*, 5 (1987) 3.

- 4 M. T. Maloney, T. W. Chapman, A. J. Baker, *Biotechnol. Bioengng.*, 27 (1985) 355.
- 5 У. П. Каллауус, Я. А. Гравитис, *Химия древесины*, 6 (1990) 66.
- 6 Д. А. Калейне, А. Г. Веверис, А. Г. Полманис и др., Там же, 4 (1991) 60.
- 7 Я. Я. Белицкс, П. П. Эриньш, А. Г. Полманис, Там же, 4 (1991) 65.
- 8 Д. А. Калейне, А. Г. Веверис, А. Г. Полманис и др., Там же, 3 (1990) 101.
- 9 K. Sudo, K. Shimizu, K. Sakurai, *Holzforschung*, 5 (1995) 281.
- 10 J. N. Lora, M. Wayman, *Canad. J. Chem.*, 58, 7 (1980) 669.
- 11 V. N. Kuznetsov, A. A. Efremov, V. A. Levdanski et al., *Bioresourse Technology*, 58 (1996) 181.
- 12 А. В. Оболенская, Э. П. Ельницкая, А. А. Леонович, Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы, Экология, Москва, 1991.
- 13 С. А. Кузнецова, Состав и превращения органических продуктов взрывного автогидролиза древесины сосны и ели: Дис. ... канд. хим. наук, Красноярск, 1997.
- 14 Н. Н. Brownell, J. N. Saddler, *Biotechnol. Bioengng*, 26 (1984) 55.
- 15 J. N. Saddler, H. N. Brownell, L. P. Clement, N. Levitin, *Ibid.*, 24 (1982) 1389.
- 16 P. Tekeley, M. R. Vignon, *J. Wood Chem. Technol.*, 7, 2 (1987) 215.
- 17 R. N. Marchessault, S. Coulombe, H. Morikawa, D. Robert, *Canad. J. Chem.*, 60, 18 (1982) 2372.
- 18 Ю. И. Холькин, Технология гидролизных производств, Лесн. пром-сть, Москва, 1989.
- 19 И. В. Кротова, А. А. Ефремов, С. А. Кузнецова, Б. Н. Кузнецов, *Химия растительного сырья*, 3 (1997) 10 (<http://www.den-asu.ru/chemword>).
- 20 А. Г. Веверис, П. П. Эриньш, Д. А. Калейне и др., *Химия древесины*, 3 (1990) 89.
- 21 П. П. Эриньш, И. Ф. Кулькевица, Там же, 6 (1990) 61.
- 22 Б. М. Левитин, Левулиновая кислота, ее свойства, получение и применение: Обзор, ОНТИТЭИмикробиопром, Москва, 1978.
- 23 В. Е. Тарабанько, Н. В. Коропачинская, А. В. Кудряшов, Б. Н. Кузнецов, *Изв. РАН. Сер. хим.*, 2 (1995) 375.