

УДК 634.0.861.16

М. А. Зильберглейт, Т. В. Корнейчик, В. М. Резников

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

10. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ УКСУСНОКИСЛЫХ ЛИГНИНОВ

Для полноты характеристики уксуснокислых лигнинов (УКЛ), понимания путей их превращений в процессе варки, выявления возможностей использования в качестве химического сырья необходимы систематические сведения об их групповом, элементном и функциональном составе.

Как показывают данные, приведенные в табл. 1, содержание лигнина Класона в препаратах УКЛ лиственных пород древесины в целом ниже, чем в хвойных, вследствие присутствия в них кислоторастворимого лигнина. Исследуемые лигнины содержат крайне незначительные количества легкогидролизуемых углеводов (от 0,6 до 1,2%), причем доля уроновых кислот в них составляет 63...79% для УКЛ хвойных и 53...59% для УКЛ лиственных, пентоз 13...20 и 36...45%, гексоз 6...24 и 0,5...6,5% соответственно. Принято считать, что в малоизмененных препаратах ЛМР, ДЛА соотношение гексоз и пентоз соответствует составу гемицеллюлозной части древесины [1]. Однако ранее было показано, что в препаратах лигнина, выделенных при различных варках древесины, это соотношение меняется [2]. Очевидно, в ходе уксуснокислой варки гидролитическая устойчивость углеводов падает в ряду гексозы ≤ пентозы ≤ уроновые кислоты.

Содержание лигнина Класона в препаратах УКЛ составляет 80...97%, что близко к его содержанию в щелочном и диоксанлигнинах

Таблица 1

СОДЕРЖАНИЕ ЛИГНИНА КЛАСОНА И УГЛЕВОДОВ
В ПРЕПАРАТАХ ЛИГНИНА ДРЕВЕСИНЫ РАЗЛИЧНЫХ ПОРОД

Препарат лигнина*	Общее содержание легкогидролизуемых углеводов, %	Состав углеводной части, %			Лигнин Класона, %
		Гексозы	Пентозы	Уроновые кислоты	
ЛЕ-60	1,18	10,1	19,5	70,4	93,18
ЛЕ-75	0,79	6,3	15,2	78,5	94,00
ЛЕ-90	0,85	17,6	17,6	64,8	90,54
ЛС-60	1,22	8,3	14,7	77,0	90,43
ЛС-75	0,91	6,6	14,3	79,1	92,60
ЛС-90	1,41	24,0	12,7	63,3	90,28
ЛБ-60	0,60	1,2	45,5	53,3	85,40
ЛБ-75	1,21	0,5	42,5	57,10	92,40
ЛБ-90	1,20	0,5	43,3	56,20	80,30
ЛО-60	0,68	5,8	35,4	58,80	87,30
ЛО-75	0,87	0,7	43,0	56,30	97,20
ЛО-90	0,93	6,5	36,5	58,00	87,20

* ЛЕ — лигнин еловой древесины, ЛС — сосновой, ЛБ — березовой, ЛО — осино-вой. Цифра в условном обозначении препарата указывает концентрацию варочного реагента в процентах.

ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛИГНИНОВ

Препарат лигнина	Элементный состав, %			Молекуляр- ная масса C ₀ *	Степень ароматич- ности**	Теплота сгорания, ккал/кг
	С	Н	О			
ЛЕ-60	66,34	5,87	27,79	175,70	0,57	6412
ЛЕ-75	67,41	6,18	26,40	171,97	0,57	6629
ЛЕ-90	65,62	5,81	28,57	178,30	0,56	6315
ЛС-60	67,57	6,59	25,84	170,32	0,56	6778
ЛС-75	68,88	6,50	24,62	168,08	0,58	6889
ЛС-90	67,11	6,46	26,43	173,86	0,56	6687
ЛБ-60	63,00	6,38	30,62	199,08	0,51	6221
ЛБ-75	65,24	6,08	28,68	178,15	0,55	6354
ЛБ-90	62,54	6,20	31,26	199,55	0,51	6113
ЛО-60	64,40	6,06	29,54	193,67	0,54	6266
ЛО-75	69,57	6,48	23,95	177,06	0,58	6956
ЛО-90	64,52	6,41	29,07	191,69	0,53	6393

* Условное элементарное звено.

** Определена по Ван-Кревелену.

(ШЛ, ДЛ). В лигнинах, выделенных 75%-ной уксусной кислотой, содержится максимальное количество лигнина Класона.

Из табл. 2 и 3 видно, что содержание углерода в препаратах УКЛ такое же, как в щелочном сульфатном лигнине [3], и несколько выше, чем в диоксанлигнинах [1]. Степень ароматичности уксуснокислых лигнинов, вычисленная по формуле Ван-Кревелена [4], колеблется от 0,56 до 0,58 для хвойных и от 0,51 до 0,55 для лиственных препаратов. Это значение приблизительно на 10% выше, чем для соответствующих ЛМР. Таким образом, в терминах, введенных Ван-Кревеленом, выделенные лигнины обладают более плотной молекулярной упаковкой. Теплота сгорания препаратов УКЛ, ориентировочно оцененная по формуле Менделеева [5], составляет 6100...6900 ккал/кг. Примерно такой же показатель имеет и сульфатный лигнин [6].

Как следует из результатов анализа функциональных групп, уксуснокислые лигнины сосны и ели представляют собой частично деметоксилированные препараты, содержащие 9...11% метоксилов. Лигнины березы и осины содержат 19...20% метоксилов. Вероятно, потеря около 25% метоксилов в лигнинах хвойных происходит вследствие термоллиза метильных групп. Образующиеся фенольные гидроксилы окисляются до хинонов, о чем косвенно свидетельствует увеличение числа общих карбониллов у хвойных лигнинов по сравнению с лиственными.

Анализ прочих функциональных групп показывает, что содержание фенольных гидроксиллов (4,77...6,80%) в исследуемых препаратах в

Таблица 3

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СОСТАВ ПРЕПАРАТОВ УКЛ, %

Препарат лигнина	ОН _{ал} лф	ОН _{фен}	ОСН ₃	СО	СООН	СН ₃ СО
ЛЕ-60	3,38	5,40	11,27	8,30	3,50	1,55
ЛЕ-75	2,00	4,95	10,65	7,79	3,60	1,86
ЛЕ-90	2,15	4,92	11,72	...	4,20	3,48
ЛС-60	3,36	5,19	9,57	8,63	5,14	0,80
ЛС-75	2,02	5,03	10,64	7,11	6,10	1,05
ЛС-90	2,00	5,14	11,54	7,83	4,82	1,46
ЛБ-60	3,16	5,18	20,60	4,23	5,70	0,86
ЛБ-75	3,18	...	19,97	6,05	6,00	1,12
ЛБ-90	2,63	6,22	19,82	5,33	4,13	1,66
ЛО-60	3,75	6,80	20,28	4,40	3,71	1,65
ЛО-75	2,37	6,80	19,95	6,17	3,98	2,26
ЛО-90	1,98	6,10	19,18	4,55	4,15	3,46

2,0...2,5 раза выше, чем в аналогичных лигнинах Бьёркмана, и несомненно выше, чем в диоксанлигнинах.

Одновременно с ростом количества фенольных гидроксильных групп увеличивается и количество карбонильных групп в лигнине (4,23...6,17% для лиственных и 5,33...8,63% для хвойных УКЛ). Полученные зависимости хорошо укладываются в схему кислотной деструкции лигнина, предложенную Адлером [1], согласно которой гидролиз α -эфирной связи лигнина сопровождается накоплением фенольных и карбонильных групп. В то же время количество алифатических гидроксильных групп (1,15...3,75%) значительно ниже их содержания в препаратах ЛМР (8...10%). Таким образом, процесс выделения УКЛ сопровождается, с одной стороны, накоплением фенольных гидроксильных и карбонильных групп в результате разрыва эфирных связей лигнина, а с другой — связыванием алифатических гидроксильных групп вследствие реакций конденсации.

Содержание фенольных гидроксильных и карбонильных групп в препаратах УКЛ незначительно отличается от их содержания в сульфатных лигнинах. Ввиду того что в нативных лигнинах содержание карбоксильных групп невелико (1,0...1,5%), можно предположить, что процесс выделения УКЛ сопровождается его окислением.

Как показывают полученные данные (см. табл. 3), количество ацетильных групп в препаратах УКЛ незначительно (0,86...3,48%). В работе [7] описан процесс выделения УКЛ, в которых содержание ацетильных групп составляло около 11%. Данные эти весьма сомнительны, так как известно, что водные растворы уксусной кислоты не являются сильными ацетилирующими агентами. Вместе с тем существующая корреляция (см. табл. 3) между количеством ацетильных групп в препаратах УКЛ и концентрацией кислоты подтверждает возможность протекания реакций ацилирования.

Таким образом, делигнификация древесины в растворах уксусной кислоты при повышенных температурах сопровождается расщеплением алкиларильных эфирных связей, конденсацией, отщеплением метоксилов, частичным ацелированием. Вследствие перечисленных причин УКЛ представляют собой лигнины, сильно измененные по сравнению с нативными.

Анализ карбонильных групп проведен по методу [8, с. 124], карбоксильных групп — по методу [8, с. 67], фенольных групп — по [8, с. 63], общих гидроксильных групп по [8, с. 54], алифатических гидроксильных групп — по [8, с. 55], метоксильных групп — по [8, с. 16]. Лигнин Класона в препаратах УКЛ определяли в модификации Комарова, углеводы — по [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грушников О. П., Елкин В. Л. Достижения и проблемы химии лигнина. — М., 1973. — 296 с.
2. Зильбергейт М. А. Исследование процесса окислительной делигнификации древесины водными растворами органических надкислот: Дис. ... канд. хим. наук. — Минск, 1982. — 145 с.
3. Лигнины / Под ред. К. В. Сарканена и К. Х. Людвиг; Пер. с англ. — М., 1975. — 623 с.
4. Скриган А. И. Процессы превращения древесины и ее химическая переработка. — Минск, 1981. — 208 с.
5. Эмирджанов Р. Т. Основы технологических расчетов в нефтепереработке. — М.; Л., 1965. — 544 с.
6. Непенин Ю. Н. Технология целлюлозы. Т. 2. — М., 1963. — 936 с.
7. Химия древесины / Под ред. Э. Уайза и Э. С. Джана; Пер. с англ. — М.; Л., 1959. — 608 с.
8. Закис Г. Ф., Можейко Л. Н., Телышева Г. М. Методы определения функциональных групп лигнина. — Рига, 1975. — 174 с.
9. Корнейчик Т. В., Боровская Л. А., Зильбергейт М. А. Определение гексоз, пентоз и уроновых кислот в целлюлозных полуфабрикатах. 1. Определение гексоз, пентоз и уроновых кислот с *o*-толуидиновым реагентом // Химия древесины. — 1986. — № 5. — С. 42—45.

Поступило в редакцию 26.10.87