

630*8

3-59

АКАДЕМИЯ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ
ХИМИИ ДРЕВЕСИНЫ

На правах рукописи

ЗИЛЬБЕРГЛЕЙТ МАРК АРОНОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ВОДНЫМИ
РАСТВОРАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ НАДКИСЛОТ

05. 21. 03 – Химия и технология древесины,
целлюлозы и бумаги

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Рига 1982

Работа выполнена в Белорусском ордена Трудового Красного
Знамени технологическом институте им. С. М. Кирова

- Научный руководитель - доктор химических наук,
профессор РЕЗНИКОВ В. М.
- Официальные оппоненты - доктор технических наук,
профессор БУТКО Ю. Г.
доктор химических наук,
профессор ЗАРУБИН М. Я.
- Ведущая организация - Архангельский лесотехни-
ческий институт им. В. В.
Кубышева

Защита состоится 28 мая 1982 г. в 10 ч.
на заседании Специализированного Совета по присуждению ученой
степени кандидата химических наук в Институте химии древеси-
ны Академии наук Латвийской ССР, г. Рига, 226006, ул.
Академияс, 27, конференц-зал.

Автореферат разослан 21 апреля 1982 г.
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
института.

Ученый секретарь Специализированного
Совета, кандидат технических наук

U. J. Liepeteris

У. Я. ЛИЕЛПЕТЕРИС

Актуальность темы. В последние десятилетия проблемы экологии приобрели чрезвычайное значение и ставят перед целлюлозно-бумажной промышленностью столь сложные задачи по очистке промышленных выбросов, что реализация последних в полном объеме резко ухудшает экономические показатели современных способов производства целлюлозы и заставляет искать принципиально новые методы, отвечающие требованиям охраны окружающей среды.

Среди этих методов привлекли всеобщее внимание окислительные способы делигнификации древесины. Среди них весьма перспективным с технологической точки зрения представляется делигнификация древесины органическими надкислотами. Этот способ по сравнению с другими окислительными методами обладает существенными преимуществами. Он может быть осуществлен при низких температурах (менее 100°C) и атмосферном давлении; возможна реализация замкнутого цикла растворителя; в значительной степени сокращается расход воды; исключаются токсичные промышленные выбросы в атмосферу и водоемы; обеспечивается наиболее полное использование древесного сырья, причем может быть получен целевой продукт, не требующий дополнительной отбелки.

Вместе с тем систематических исследований делигнификации древесины органическими надкислотами не проводилось. Вследствие чего возможность технологического решения для этого способа никем не рассматривалась.

Цель работы. Исследовать основные закономерности делигнификации древесины водными растворами органических надкислот с целью получения целлюлозы.

Научная новизна. Впервые на диаграмме состав-свойство изучены равновесные состояния реакции ацилирования перекиси водорода карбоновыми (уксусной и муравьиной) кислотами.

Изучено влияние равновесных концентраций перекиси водорода, надуксусной и надмуравьиной кислот (НУК и НМК), температуры и времени реакции, концентрации катализатора на ход реакции делигнификации древесины.

Установлены кинетические закономерности окисления природного лигнина водным раствором надуксусной кислоты.

Разработана методика разделения оксидата и исследования его групповой состав.

Делигнификацией древесины водными растворами органических надкислот, образующихся при взаимодействии карбоновых кислот с

63259

~30%-ной перекисью водорода, получена целлюлоза с выходом 50-70%, обладающая удовлетворительными физико-механическими характеристиками.

Разработаны две новые методики определения кислоторастворимого окисленного лигнина в целлюлозных полуфабрикатах.

Впервые в химии древесины использован метод распознавания образцов для идентификации компонентов растительной ткани и продуктов ее деструкции по ИК-спектрам.

Практическая ценность работы. Настоящая работа является вкладом в теорию и практику процесса делигнификации древесины водными органическими надкислотами. Полученные результаты могут быть использованы при разработке нового технологического процесса окислительной делигнификации древесины.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на Республиканской межвузовской конференции молодых ученых-химиков (г. Минск, 1979), Всесоюзном научно-техническом совещании "Перспективы использования лигнина в народном хозяйстве" (Братск, 1980), Третьей Всесоюзной школе-семинаре "Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий" (Новосибирск, 1980), Всесоюзной-научно-технической конференции "Совершенствование технологии переработки лиственной древесины на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности" (пос. Коряжма Архангельской обл., 1979), 44-46 научно-технических конференциях Белорусского технологического института им. С.М. Кирова (1979-1981).

Публикации. По материалам диссертации имеется 11 публикаций, из них 2 авторских свидетельства.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и библиографии, содержащей 161 название. Объем работы - 145 страниц, таблиц - 20, иллюстраций - 23.

В первой главе диссертации проанализированы литературные данные по способам получения органических надкислот, возможным механизмам реакции делигнификации древесины надкислотами и по реакциям надкислот с древесиной.

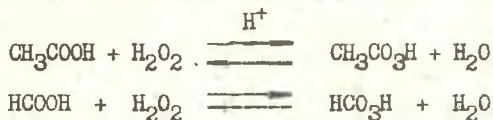
Экспериментальная часть работы включает пять глав, содержание которых изложено ниже.

1. Изучение равновесия в системах $\text{RCOOH-H}_2\text{O}_2\text{-RCO}_3\text{H-H}_2\text{O}$

Способ удаления из древесины лигнина обработкой его надуксус-

ной кислотой (НУК) был предложен Поляком в конце 40-х годов. Однако до сих пор он применяется лишь в лабораторной практике с целью получения холоцеллюлозы. При этом для получения НУК используются дорогостоящий искусственный ангидрид и ~30%-ная перекись водорода. В то же время известен способ получения органической надкислоты (НК) ацилированием перекиси водорода карбоновыми кислотами. Получение этим методом реагента, пригодного для делигнификации древесины, позволило бы регенерировать органическую кислоту и вновь ее возвращать в цикл.

Для решения этой задачи было исследовано равновесие в системах:



С этой целью были построены диаграммы состав-свойство. При построении диаграмм применен симплексный метод планирования с предварительной трансформацией исследуемой подобласти, ограниченной в координатах: $0,9 > X_1 > 0,1$; $0,9 > X_2 > 0,1$; $X_3 \leq 0,5$, где X_1, X_2, X_3 - исходное содержание 30%-ной перекиси водорода, искусственной кислоты или 80%-ной муравьиной кислоты и воды соответственно.

НУК была получена путем смешения 30%-ной перекиси водорода, ледяной уксусной кислоты и воды в присутствии 0,5% об. серной кислоты, а надмуравьиная кислота (НМК) - путем смешения 30%-ной перекиси водорода, 80%-ной муравьиной кислоты и воды, без катализатора. Равновесное содержание перекиси водорода определяли перманганатометрически, а надкислоты - иодометрически. Время достижения равновесия при образовании НУК составило 48 час, а НМК - 0,5 час.

В табл. I и на рис. I и 2 приведены условия проведения и результаты эксперимента изучаемых реакций по получению НК.

Как видно из диаграмм, максимально возможные концентрации НУК и НМК составляют ~12,5 и ~4,5% мас. соответственно. Известно, что для успешной делигнификации древесины концентрация НУК должна составлять 10% мас. В то же время нами установлено, что растворы, содержащие ~4% мас. НМК, аналогичны по действию 10%-ной НУК. Таким образом, НУК и НМК, полученные непосредственным ацилированием перекиси водорода соответствующими кислотами, пригодны для делигнификации древесины.

Из диаграмм также следует, что при любом содержании воды максимальная концентрация НК может быть достигнута, если брать карбоновую кислоту и 30% перекись водорода в объемном соотношении при-

. Таблица I
Матрица планирования и результаты опытов симплекс-
решетчатого планирования

Номер опыта	План в псевдо- координатах			План в исходных компонентах			Содержание, % мас.			
	1	2	3	1	2	3	НУК	ПВ	НМК	ПВ
1	1	0	0	0,9	0,1	0	3,32	26,70	0,70	27,14
2	0	1	0	0,1	0,9	0	6,16	0,40	2,13	1,48
3	0	0	1	0,25	0,25	0,5	2,02	7,30	0,90	7,55
4	0,5	0,5	0	0,5	0,5	0	12,50	9,86	4,66	11,83
5	0,5	0	0,5	0,575	0,175	0,25	3,84	16,60	1,38	17,00
6	0	0,5	0,5	0,175	0,575	0,25	5,45	3,29	2,01	3,99
7	0,333	0,333	0,333	0,42	0,42	0,16	9,00	9,45	3,10	11,00
8	0,05	0,75	0,2	0,17	0,73	0,1	7,80	1,80	-	-
9	0,1	0,7	0,2	0,21	0,69	0,1	-	-	3,01	4,52

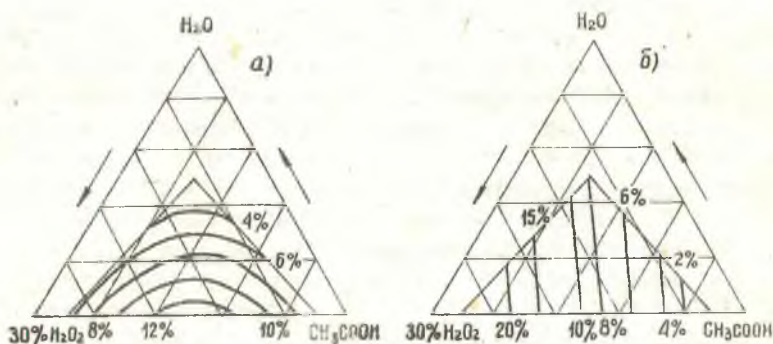


Рис. I. Диаграмма состав-свойство для контроля за
равновесной концентрацией:

а - НУК; б - перекиси водорода.

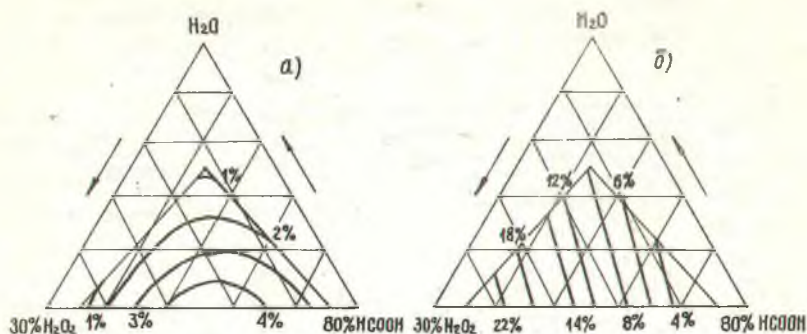


Рис.2. Диаграмма состав-свойство для контроля за равновесной концентрацией:

а - НМК; б - перекиси водорода.

мерно 1:1. Из полученных данных также очевидно, что увеличение в исследуемой смеси первоначальной доли воды ведет к уменьшению равновесной концентрации надкислоты. Кроме того установлено, что максимальная концентрация надкислоты при заданном содержании перекиси водорода может быть достигнута при максимально возможной доле уксусной кислоты в смеси.

С помощью этих диаграмм были получены окислительные смеси с заданным содержанием надкислоты и перекиси водорода, что позволило исключить разбавление, которое вызывает смещение равновесия.

2. Изучение основных закономерностей окислительной делигнификации древесины надуксусной и надмуравьиной кислотами

В 1968 г. В.М.Никитиным и В.М.Скачковым была показана возможность делигнификации осины перекисью водорода. Поэтому для выяснения степени воздействия перекиси водорода, которая находится в равновесии с надкислотой, на ход процесса делигнификации была изучена варка еловых опилок окислительными смесями, содержащими разное количество перекиси водорода при постоянной концентрации надкислоты. В табл.2 представлены условия и результаты эксперимента по окислению еловых опилок НУК и НМК на начальной стадии делигнификации.

Таблица 2

Влияние равновесной концентрации перекиси водорода
на окислительную деструкцию древесины системой
 $\text{RCOOH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{RCO}_3\text{H}-\text{H}_2\text{O}$

Концентрация, % мас.		Темпе- ратура, °C	Время, мин	Выход остат- ка, % мас.	Остаточный лигнин, % мас.		Всего
НК	перекись водорода				Кла- сона	Кислоторас- творимый	
R = CH ₃							
10	16	75	25	87,7	14,0	3,4	17,4
10	8	75	25	89,0	16,4	1,2	17,6
10	3	75	25	89,8	17,5	0,7	18,2
6	18	100	15	66,5	4,2	4,5	8,7
6	7	100	15	70,6	9,8	2,8	12,6
6	4	100	15	71,2	10,7	2,2	12,9
4	18	80	45	85,5	14,8	3,2	18,0
4	9	80	45	89,0	17,2	2,4	19,6
4	5	80	45	89,7	18,2	2,0	20,2
R = H							
4	16	60	20	83,0	15,7	3,2	18,9
4	10	60	20	85,8	15,8	2,8	18,6
3	18	70	20	80,9	11,0	3,7	14,7
3	10	70	20	82,5	13,2	2,8	16,0
2	16	80	20	76,9	14,3	3,1	17,4
2	12	80	20	78,9	15,9	2,2	18,1
2	4	80	20	79,9	16,8	2,2	19,0

Из полученных данных следует, что выход остатка и содержание остаточного лигнина в нем изменяется незначительно по крайней мере до температуры 100°C и концентрации перекиси водорода 18% мас. Существует связь между содержанием кислоторастворимого лигнина и концентрацией перекиси водорода. Этот факт, по-видимому, свидетельствует о том, что перекись водорода в пределах изученных условий является слабым делигнифицирующим агентом. Вместе с тем следует отметить, что перекись водорода окисляет углеводы и, следовательно, увеличение ее концентрации приводит к снижению селективности процесса.

Методом планирования эксперимента изучено влияние концентрации надкислоты (X_1), времени (X_2) и температуры (X_3) реакции на

ход делигнификации. Был реализован план эксперимента типа 2³, условия проведения которого представлены в табл. 3.

Таблица 3
Матрица планирования исходных данных

Параметры процесса	Нижний уровень (-I)	Основной уровень	Верхний уровень (+I)
Концентрация НУК, % мас. (X ₁)	12	8	4
Концентрация НМК, % мас. (X ₁)	4	2,5	1
Время, мин (X ₂)	60	40	20
Температура, °С (X ₃)	80	60	40

В качестве функции отклика были приняты:

Сд - степень делигнификации

$$Сд = (100 - \frac{\beta \cdot c}{a})$$

Сл - степень селективности

$$Сл = \frac{\beta}{a} \cdot 100$$

где a - исходное содержание лигнина в древесине, %;

β - выход древесного остатка, %;

c - содержание лигнина в древесном остатке, %;

d - выход древесного остатка, который соответствовал бы идеальной делигнификации, %.

Полученные уравнения регрессии после соответствующей статистической обработки имеют следующий вид:

НУК $Сд = 34,0 + 12,0X_1 + 6,0X_2 + 23,3X_3 + 9,2X_1X_2 + 4,1X_2X_3 - 1,6X_1X_2X_3$

$$Сл = 92,4 - 4,2X_1 - 2,3X_2 - 5,2X_3 - 2,6X_1X_2 - 0,6X_2X_3 + 0,8X_1X_2X_3$$

НМК $Сд = 30,1 + 10,5X_1 + 12,3X_2 + 14,1X_3 + 5,3X_1X_2 + 9,0X_2X_3 + 4,5X_1X_3 +$

$$+ 2,5X_1X_2X_3$$

$$Сл = 93,7 - 2,5X_1 - 2,0X_2 - 6,0X_3 - 2,4X_1X_2 - 1,9X_2X_3$$

Полученные зависимости позволяют прийти к следующим выводам:

1) увеличение концентрации НК, времени и температуры приводят, с одной стороны, к увеличению степени делигнификации, а с другой - к падению селективности процесса;

2) скорость делигнификации НМК выше, чем НУК;

3) увеличение температуры приводит к большему ускорению окисления лигнина НУК по сравнению с НМК;

4) зависимость селективности процесса от изучаемых факторов как для НУК, так и для НМК близка.

Повышенную активность НМК можно объяснить тем, что НМК является более сильным электрофилом, а также тем, что НМК образует в процессе окисления более устойчивый ацильный анион, чем НУК.

Тот факт, что зависимость степени делигнификации от температуры для реакции делигнификации НУК выше по сравнению с НМК, согласуется с различной устойчивостью этих надкислот.

Близкие количественные закономерности, связывающие селективность окисления от изучаемых параметров, свидетельствуют в пользу того, что реакции надкислот с углеводами протекают не по электрофильному механизму.

С целью изучения влияния концентрации катализатора - серной кислоты на ход делигнификации были проведены варки еловых опилок с 8%-ной НУК и концентрацией H_2SO_4 , изменяющейся от 0 до 1,6% об. Установлено, что увеличение концентрации серной кислоты ведет к уменьшению расхода активного кислорода, росту степени делигнификации, а также уменьшению выхода древесного остатка и падению селективности процесса. Снижение выхода и падение селективности объясняется гидролизующим действием серной кислоты. Уменьшение расхода активного кислорода связано, по-видимому, с повышением устойчивости перекисных соединений в кислой среде.

В табл. 4 представлены значения энергии активации, измеренные в интервале температур 40-60 и 60-80°C для различных концентраций надкислот.

Таблица 4
Энергия активации процесса делигнификации древесины НУК и НМК

Концентрация НК, % мас	Энергия активации, Кдж/моль	
	40-60°C	60-80°C
Вадуксусная кислота		
4	125,0	28,0
8	48,1	21,7
12	22,6	14,6
Надмуравьиная кислота		
1	108,7	27,2
2,5	55,6	23,0
4	44,7	20,5

Из опытных данных следует, что малым значениям концентраций надкислот и низким температурам соответствуют значения энергии активации, характерные для процесса, у которого лимитирующей стадией является химическая реакция. При увеличении температуры и концентрации надкислоты процесс переходит в область со значениями энергии активации, отвечающими диффузионной кинетике процесса.

Константа скорости химической реакции является одной из важнейших величин, характеризующих динамику процесса растворения лигнина. Она была определена при делигнификации еловых опилок 10%-ной НУК в условиях, исключающих диффузионное торможение реакции. Порядок реакции по лигнину был определен как первый. Константа скорости делигнификации при температуре 60°C равна $k = 0,22 \text{ ч}^{-1}$. Если сравнить эту величину со значениями констант для сульфитной варки при 50 и 100°C, которые равны соответственно 0,00153 и 0,0959 ч^{-1} , то очевидно, что НУК является особо эффективным делигнифицирующим агентом.

Кинетика окисления природного лигнина была изучена исходя из возможности наличия в древесине "кинетически неоднородного" лигнина. Аппарат исследования базировался на методе последовательного дискриминационного анализа. Рассматривались две возможные гипотезы о состоянии природного лигнина: "один лигнин" (Л-1) и "два лигнина" (Л-2). В табл.5 приведены конечные результаты этого кинетического эксперимента.

Таблица 5
Результаты оценки кинетических параметров при дискриминации моделей Л-1 и Л-2.

Гипотезы				Вероятность гипотезы	
Л-1	Л-2			Л-1	Л-2
$k \text{ ч}^{-1}$	α^*	$k_1, \text{ч}^{-1}$	$k_2, \text{ч}^{-1}$		
0,22	0,74	0,15	0,53	0,04	0,96

α^* - доля фракции с константой скорости k_1 .

Как следует из полученных данных, гипотеза Л-2 обладает наибольшей вероятностью и окисление природного лигнина НУК следует рассматривать как окисление двух "фракций" лигнина, находящихся в соотношении 3:1. При этом реакционная способность первой фракции примерно в 3,5 раза ниже, чем второй. Ввиду того, что содержание более реакционноспособного лигнина, равное 25%, соответствует его

доле в срединной пластинке, расчет показывает, что дефибриляция еловой древесины при окислительной варке должна происходить при содержании остаточного лигнина около 9%. Этот результат согласуется с литературными данными.

3. Изучение состава продуктов деструкции древесины ели при ее делигнификации надуксусной кислотой

Имеющиеся в литературе сведения о составе продуктов деструкции древесины при ее делигнификации НУК немногочисленны и относятся к процессу, протекающему в режиме получения холоцеллюлозы. В настоящей работе реализуется другой процесс, где в качестве реагента используется окислительная равновесная смесь состава $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ и катализатор – серная кислота. Причем, в этом случае НУК взаимодействует с компонентами древесины в момент образования. Состав веществ, содержащихся в оксидате подобного процесса, никем не изучался и поэтому нами выполнено исследование их группового состава.

На рис.3 приведена схема разделения продуктов деструкции древесины, перешедших в раствор. В табл.6 представлен материальный баланс процесса превращения древесины в продукты реакции.

Таблица 6

Материальный баланс продуктов окислительной варки еловой древесины в % от а.с.д.

Статьи, в %	Время варки, мин	
	30	60
Взято:		
1. Древесина, а.с.	100,0	100,0
Получено:		
1. Целлюлозный полуфабрикат	79,0	69,2
2. Сухой остаток в оксидате	20,1	26,8
Всего	99,1*	96,0
Потери и летучие вещества	0,9	4,0
Итого	100,0	100,0
Состав оксидата		
1. ЛУК окисленный	5,5	10,4
2. Лигнин окисленный	2,4	1,5
3. Водорастворимые продукты	8,2	11,0
4. Эфирный экстракт	0,6	0,7



Органический слой

Органический слой

Нейтральные вещества

	1	2	3
5. Этилацетатный экстракт		1,0	1,3
6. Изобутанольный экстракт		0,7	0,9
Всего выделено		18,4	25,8
Потери при выделении и летучие вещества		2,6	5,0

Как следует из табл. 6, в материальном балансе удалось учесть 92-96% вещества от сухого остатка. Препараты, обозначенные как ЛУК-окисл. и Лигнин-окисл., являются высокомолекулярными соединениями и на их долю приходится 40-50% сухого остатка.

В табл. 7 представлены результаты по распределению кислот, фенолов и нейтральных веществ в эфирном, этилацетатном и изобутанольном экстрактах. Из полученных данных следует, что доля веществ кислого характера (кислот и фенолов) составляет более 80% от веса экстрактов. Омечено также увеличение доли нейтральных веществ в изобутанольном экстракте в конце варки. Можно полагать, что это связано с деструкцией углеводной части древесины.

Таблица 7

Групповой состав экстрактов, выделенных из оксидата при окислительной делигнификации древесины ели НУК, в зависимости от времени варки, %

Групповой состав	Эфирный экстракт		Этилацетатный экстракт		Изобутанольный экстракт	
	30 мин	60 мин	30 мин	60 мин	30 мин	60 мин
Нейтральные вещества	14,8	16,8	7,4	11,1	3,3	21,1
Кислоты	75,9	71,8	77,2	78,7	80,9	62,7
Фенолы	9,3	11,4	15,4	10,2	15,8	16,2

Идентификация продукта, обозначенного как "ЛУК-окисл."

Препарат растворим в воде, а в водных растворах щелочей имеет интенсивно желтую окраску, которая при подкислении уменьшается до бледно-желтой; не растворим в бензоле, диоксане, ацетоне, спирте. УФ-спектр продукта имеет характер, близкий к лигниному, однако в нем есть и ряд особенностей: лигниновая полоса проявляется только в виде плеча при 280 нм, отсутствует минимум поглощения при

260 нм, а полоса 300–350 нм не обнаруживается.

Гель-роматография препарата на колонке с сефадексом G-10 показала, что в интервале температур 20–60°C существует синхронность распределения лигнина и углеводов. Сравнительная гель-хроматография препарата и ЛУ-комплекса, выделенного из целлюлозного полуфабриката экстракцией ДМСО показали, что изучаемый препарат имеет меньшую молекулярную массу. Изучаемый объект содержит 55–65% углеводов, 2–4% лигнина Класона и 30–40% кислоторастворимого лигнина. С увеличением времени варки доля углеводов в комплексе несколько возрастает. Если сравнить распределение гексоз, пентоз и уроновых кислот в препарате, равное 1,8:1:1,1–1,2:1:1, с распределением этих компонентов в исходной древесине – 2,6:1:0,9, то очевидно, что он обогащен пентозанами и уроновыми кислотами и обеднен гексозанами.

По совокупности приведенных выше данных исследуемый препарат был идентифицирован как ЛУК-окисл., что было подтверждено обработкой ИК-спектров методами распознавания образов (см. раздел 5).

Идентификация продукта, обозначенного как "Лигнин скисл."

Препарат растворим в водных растворах уксусной кислоты и не растворим в воде и уксусной кислоте в отдельности. Содержание углерода в препарате составляет 42,7–43,5%, водорода – 3,9–4,4%. Содержание сильно кислых групп – 5,82–6,56%, групп OH, определяемых с $\text{Ba}(\text{OH})_2$, – 8,89–9,14%, OH фенольных – 1,9–2,1%, карбонильных групп – 9,12–11,50%. УФ-спектр препарата так же, как и УФ-спектр ЛУК-окисл., отличается от спектра неизмененного лигнина тем, что полоса в области 280 нм вырождается в плато, а также тем, что в области 300–350 нм отсутствует полоса поглощения, характерная для ненасыщенных боковых цепей, сопряженных с ароматическим кольцом. В ИК-спектрах присутствуют слабо выраженные полосы поглощений в области 1600, 1515 и 1415 см^{-1} , характерные для ароматических колец лигнина. Наличие ярко выраженной полосы поглощения 1720–1750 см^{-1} свидетельствует о том, что в лигнине присутствует значительное число карбонильных и карбоксильных групп. Коэффициент удельного поглощения препарата при $\lambda = 280$ нм равен 9–10 $\text{г см}^{-1} \text{л}^{-1}$. Степень ароматизации лигнина, рассчитанная по формуле Ван-Кревелена, равна ~ 0,2, тогда как для неизмененного лигнина эта величина составляет 0,5–0,6.

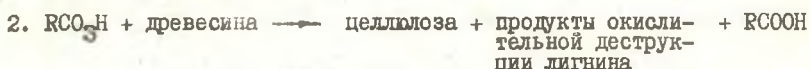
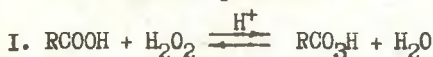
Таким образом, исследуемый препарат был идентифицирован как Лигнин-окисл.

4. Получение целлюлозы окислительной делигнификацией древесины водными растворами органических надкислот. Оптимизация процесса.

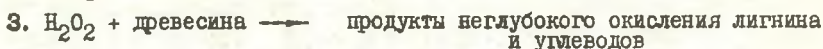
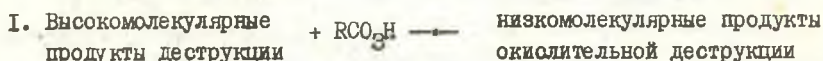
Разработанный в настоящем исследовании способ делигнификации древесины органическими надкислотами отличается тем, что образование надкислоты и делигнификация древесины протекают в едином процессе. Эта цель достигается тем, что процесс делигнификации проводится в варочной жидкости, состоящей из органической кислоты, пергидроля и каталитических количеств сильной минеральной кислоты. В случае применения муравьиной и других достаточно сильных органических кислот, таких, как монохлоруксусная, трихлоруксусная, присутствие катализатора необязательно.

Подобный процесс описывается следующей схемой:

I. Основные реакции



II. Побочные реакции



Образующаяся надкислота вступает в реакцию с лигнином, а продукт ее восстановления - карбоновая кислота вновь реагирует с перекисью водорода. Таким образом, достигается полное использование перекиси водорода. После того, как ресурсы перекиси водорода исчерпаны, органическую кислоту регенерируют ректификацией, что обеспечивает ее замкнутый цикл.

Окисление проводится при температуре 60-100°C, атмосферном давлении, расход 30%-ной перекиси водорода составляет 2,5-4 по отношению к сырью. Целлюлоза, полученная по предлагаемому режиму, характеризуется следующими свойствами: разрывная длина 8,8-11,0 км, сопротивление продавливанию 380-440 кПа, сопротивление излому 500-1500 дв.пер, выход 55-70%, степень белизны 70-90%.

Изучение поведения критерия оптимальности делигнификации, который определяется как СДхСл и, следовательно, обеспечивает поиск условий, при которых удается достичь максимума удаления лигнина при минимуме потерь углеводов, показывает, что увеличение температуры и концентрации надкислоты приводит к его монотонному росту. Однако увеличение концентрации НК эквивалентно увеличению расхода перекиси водорода, что экономически нецелесообразно.

Поэтому нами был разработан ступенчатый процесс, позволяющий снизить расход перекиси водорода до 0,5–1,5 по отношению к единице сырья. Процесс ведется в две ступени. Первая – частичная делигнификация древесины 90%-ной уксусной кислотой с катализатором или 80%-ной муравьиной кислотой без катализатора при $t = 90-100^{\circ}\text{C}$. Время, которое должно быть затрачено на первую ступень, определяется расходом перекиси водорода на второй ступени и составляет 0,5–2,5 ч. На второй ступени в реакционную смесь добавляется заданное количество пергидроля и делигнификация при $70-95^{\circ}\text{C}$ продолжается еще 0,5–1,5 ч.

В связи с необходимостью использования в ЦП листовных пород древесины мы предприняли поиск условий, обеспечивающих совместную переработку листовных и хвойных пород.

На опытной установке, обеспечивающей регенерацию уксусной кислоты, была проведена оптимизация этого процесса. Критерием оптимальности служила безразмерная величина – желательность D , которая является комбинацией преобразованных в безразмерные критерии показателей качества продукта и процесса, такие, как разрывная длина, белизна, сопротивление излому, сопротивление продавливанию, выход полуфабриката, расход перекиси водорода, время варки:

$$D = \prod_{k=1}^n d_k^{a_k}$$

$$d_k = e^{-(a_0 + a_1 y_k + \dots + a_n y_k^n)}$$

где d_k – безразмерный индивидуальный показатель желательности;
 y_k – текущее значение индивидуального показателя качества;
 a_0, a_1, \dots, a_n – коэффициенты регрессии.

Оптимизация осуществлялась с помощью аппарата стратегии игр: технолог–природа. Обычно в промышленных условиях доля листовной древесины не превышает 20%, однако острый дефицит хвойных пород древесины в Европейской части СССР требует увеличения доли листовных пород в перерабатываемом сырье. Поэтому доля листовной по-

роды в сырье изменялась от 0 до 40%. В результате проведенного эксперимента в качестве оптимальной стратегии были признаны условия, для которых расход перекиси водорода составил 1:1 по отношению к сырью, а общее время варки составило 2 ч 45 мин. Реализация данного режима делигнификации позволяет получать при изменении доли лиственной древесины в сырье от 0 до 40% полуфабрикат с выходом ~46-47%, разрывной длиной 7800-9000 м, белизной 84-88%, сопротивлением изгибу 1050-2150 дв.пер., сопротивлением продавливанию 620-790 кПа.

Обсуждены шаги по дальнейшему снижению расхода перекиси водорода. Среди них - делигнификация древесной массы.

5. Разработка и описание новых экспериментальных методов исследования

Анализ остаточного лигнина в целлюлозных полуфабрикатах следует считать несовершенным без определения кислоторастворимого лигнина (КРЛ), появление значительных количеств которого следует ожидать при делигнификации древесины надкислотами. При этом следует учитывать изменение строения лигнина в ходе окислительной делигнификации. Поэтому общепринятые методы определения КРЛ в данном случае не пригодны.

Нами разработаны две методики определения КРЛ в целлюлозных полуфабрикатах. Кислоторастворимый лигнин определяется в кислом фильтрате, получаемом при определении лигнина Класона.

Первая методика базируется на использовании функциональной зависимости между содержанием лигнина Класона в окисленных древесных остатках и коэффициентом удельной экстинкции КРЛ при 280 нм. Поглощение продуктов деструкции полисахаридов - фурфурола и оксиметилфурфурола, учитывается после определения спектрофотометрической характеристики модельной смеси углеводов при обработке последней по режиму, отвечающему определению лигнина Класона. Модельная смесь состоит из 86,5% глюкозы, 7,5% ксилозы и 6,0% D-глюкуроновой кислоты.

В основе второй методики лежит экспериментальный факт, в котором было установлено, что УФ-спектр лигнинов, выделенных из целлюлозных полуфабрикатов, содержащих менее 4% лигнина Класона, в интервале длин волн 260-280 нм имеет характер, близкий к линейному. Этот факт позволил воспользоваться методом обращения кривизны дифференциального спектра поглощения фильтрата от лигнина Класона для анализа КРЛ в таких целлюлозах.

Приведены данные по воспроизводимости результатов, обсуждены достоинства и недостатки разработанных методик определения КРЛ.

Для уточнения классификации одного из продуктов деструкции древесины НУК, идентифицированного как ЛУК-окисл., был разработан и применен метод распознавания образов компонентов растительной ткани по их ИК-спектрам.

ИК-спектры в области $1852-719 \text{ см}^{-1}$ преобразовывались по специальному правилу. В результате ИК-спектр можно было представить в виде пятидесятимерного вектора. Для распознавания таких спектров-векторов были использованы процедуры иерархического кластер-анализа, факторного анализа, корреляционных плеяд и кратчайшего незамкнутого пути. В качестве меры близости векторов-спектров использовались расстояние по Хэммингу, коэффициенты сходства, коэффициент корреляции.

Изучаемая выборка состояла из 14 объектов (полисахариды, ЛУ-комплексы, лигнины). В нее был также включен препарат, выделенный из оксида осаждением ацетоном и который был на основании химических методов анализа идентифицирован как ЛУК-окисл.

С помощью методов распознавания образов было подтверждено отнесение этого препарата к ЛУ-комплексам.

В ы в о д ы

1. Изучены закономерности образования водных растворов надуксусной и надмуравьиной кислот и представлены в виде диаграмм состав-свойство. Последние позволяют получать НУК и НМК заданной концентрации при одновременном контроле равновесной концентрации перекиси водорода. Установлено, что максимальная концентрация НУК и НМК равны соответственно 12,5 и 4,5%, если получать их ацилированием 30%-ной перекиси водорода уксусной или 80%-ной муравьиной кислотами.

2. Изучена зависимость процесса делигнификации древесины НУК и НМК от следующих параметров варки: концентрации перекиси водорода, концентрации НК, температуры, времени реакции, концентрации катализатора H_2SO_4 . Показано, что увеличение концентрации перекиси водорода, надкислоты и H_2SO_4 , температуры и времени реакции приводят, с одной стороны, к падению селективности процесса окисления, а с другой - к увеличению степени делигнификации. Установлено, что свободная перекись водорода, которая присутствует в окислительной смеси, является слабым делигнифицирующим агентом.

3. Исследована кинетика процесса делигнификации еловых опилок и определены при различных концентрациях НУК и НМК значения энергии активации процесса для интервалов температур 40–60 и 60–80°C. Показано, что при температурах 40–60°C и низких концентрациях надкислот лимитирующей стадией процесса является химическая реакция. При увеличении температуры и концентрации окислителя процесс переходит в диффузионную область. Описана реакция окисления елового протолигнина, исходя из предположения о его кинетической неоднородности. Методом дискриминации гипотез показана высокая вероятность этого предположения. Оценены ее кинетические параметры, которые позволили представить процесс окисления протолигнина или НУК как окисление "двух лигнинов", содержащихся в древесине в соотношении 1:3, причем реакционная способность первого лигнина в 3,5 раза выше, чем второго.

4. Разработана методика разделения оксидата. Установлено, что в оксидаате содержится до 20% сухих веществ. Изучен групповой состав продуктов деструкции древесины. Выделены из оксидата окисленный лигноуглеводный комплекс и окисленный лигнин, которые идентифицированы с помощью химических и физико-химических методов исследования. Достоверность классификации одного из препаратов (лигноуглеводного комплекса) подтверждена статистической обработкой ИК-спектров методами распознавания образов.

5. Показана возможность получения высококачественной целлюлозы делигнификацией древесины окислительной равновесной системой $\text{RCOOH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{RCO}_3\text{H}-\text{H}_2\text{O}$. Предложены два способа получения целлюлозы и найдены оптимальные условия варок.

6. Разработаны две новые методики определения кислоторастворимого лигнина в древесных остатках.

Основное содержание диссертации изложено в
следующих работах:

1. Зильберглейт М.А. Изучение реакции получения надкусуной кислоты на диаграмме состав-свойство. – Изв. АН ВССР. Сер. хим., 1979, № 5, с.125–128.

2. Зильберглейт М.А. Использование диаграммы состав-свойство для изучения реакции получения надмуравьиной кислоты. – В кн.: Химия и химическая технология, 1980, Минск, вып.15, с.108–112.

3. Зильберглейт М.А. Применение методов распознавания образов в ИК-спектроскопии компонентов растительной ткани. – В кн.: Тезисы

докладов Республиканской конференции молодых ученых-химиков, 1979, Минск, с.56.

4. Зильберглейт М.А., Резников В.М. Применение методов распознавания образов в ИК-спектроскопии компонентов растительной ткани. - Химия древесины, 1979, № 6, с.99-102.

5. Зильберглейт М.А., Резников В.М. Исследование реакционной способности природного лигнина ели при окислительных варках органическими надкислотами. - В кн.: Перспективы использования лигнина в народном хозяйстве, 1980, Братск, с.31-32.

6. Зильберглейт М.А., Резников В.М., Черная Н.В. Определение кислоторастворимого лигнина в целлюлозных полуфабрикатах, полученных после окислительных варок древесины с надуксусной кислотой. - Химия древесины, 1981, № 2, с.40-45.

7. Применение факторного анализа для классификации компонентов растительной ткани по их ИК-спектрам / Зильберглейт М.А., Резников В.М. Бел.технол.ин-т. Минск, 1980. 4 ч., библиогр. 2 назв. (Рукопись деп. в Отделении НИИТЭХИМ, Черкассы, 1980, № 608 XII - Д80).

8. Изучение основных закономерностей делигнификации древесины водными растворами органических надкислот / Зильберглейт М.А., Резников В.М. Бел.технол.ин-т. Минск, 1981. 15 с., I ил., библиогр. 7 назв. (Рукопись деп. в Отделении НИИТЭХИМ, Черкассы, 1981, № 503 XII - Д81).

9. Изучение продуктов окисления древесины ели надуксусной кислотой / Зильберглейт М.А., Резников В.М. Бел.технол.ин-т. Минск, 1981, 15 с., 7 ил., библиогр. 15 назв. (Рукопись деп. в Отделении НИИТЭХИМ, Черкассы, 1981, № 490 XII - Д81).

10. А.с. 761647 (СССР). Способ получения целлюлозного полуфабриката / Бел.технол.ин-т им.С.М.Кирова; Авт.изобрет. В.М.Резников, М.А.Зильберглейт. - Заявл. 30.01.78. № 2573365/29-12; Опубл. в Б.И., 1980, № 33.

11. А.с. 821614 (СССР). Способ получения целлюлозного полуфабриката / Бел.технол.ин-т им.С.М.Кирова; Авт.изобрет. М.А.Зильберглейт, В.М.Резников, З.К.Кжнович. - Заявл. 19.06.79. № 2782131/29-12; Опубл. в Б.И., 1981, № 14.

Зильберглейт

Марк Аронович Зильберглейт

Исследование процесса окислительной делигнификации
древесины водными растворами органических надкислот

Подписано в печать 12.04.82. АТ № 11343 Формат 60x84 1/16.

Печать офсетная. Усл.печ.л. 1,2. Уч.-изд.л. 1,3. Тираж 100 экз.

Заказ № 235 Бесплатно.

Отпечатано на ротационной машине Белорусского ордена Трудового
Красного Знамени технологического института им. С.М.Кирова.

220630, Минск, Свердлова, 13.