

роксильные группы лигнина всех типов. При отсутствии в лигнине алифатических гидроксильных групп, в него вводится наименьшее количество фосфора, что означает прохождение реакции фосфорилирования в основном по алифатическим гидроксильным группам лигнина.

Лигнин имеет в своей структуре карбонильные группы различного характера. Общее содержание карбонильных групп в препаратах выделенных лигнинов составляет: 2.6% в диоксанлигнине и 2.4% в купроксамлигнине.

С целью подтверждения взаимодействия карбонильных групп лигнинов с хлоридом фосфора (III) получены препараты с полностью защищенными гидроксильными группами. Защита гидроксильных групп проводилась путём исчерпывающего метилирования лигнина диметилсульфатом [5].

На ИК - спектре метилированного купроксамлигнина наблюдается почти полное исчезновение полос в области 3000-3600 см^{-1} ответственной за валентные колебания гидроксильных групп. И наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения соответствующей колебаниям метоксильных групп.

Фосфорилирование метилированного препарата купроксамлигнина проводилось по методике.

В продукте фосфорилирования было определено содержание фосфора, которое составило 1.1%, что свидетельствует о протекании реакции по карбонильным группам.

На ИК - спектре фосфорилированного препарата купроксамлигнина с блокированными гидроксильными группами заметно уменьшилась интенсивность полос поглощения в области 1660 и 1715 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям карбонильной группы. Появилась полоса поглощения в области 1375 см^{-1} соответствующая колебанию $\text{P}=\text{O}$.

На основании проведённых исследований можно сделать вывод о том, что взаимодействие лигнинов с хлоридом фосфора (III) протекает по двум направлениям: этерификация гидроксильных групп и присоединение к карбонильным группам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гефтер Е.Л. Фосфорорганические мономеры и полимеры /Е.Л. Гефтер. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1960. – 288с.
2. Халмухамедова М.В. Фосфорилирование ацетофенона трихлоридом фосфора / М.В. Халмухамедова, Т.А. Агзамов, А.Б. Алотвидинов // ЖОРХ. – 1990. - №3. – 397-399.
3. Нифантьев Э.Е. Химия фосфорорганических соединений /Э.Е. Нифантьев. -М.: Изд-во МГУ, 1971. - 352с.
4. Форостян Ю.Н. Модификация лигнина фосфорилированием и аминированием //ХПС.-1977.-№4.-с.570-572.
5. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных /Г.Ф. Закис. -Рига: Зинатне, 1978.-250с..

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАБОТАННОЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

О.С. Беушева, Н.П. Мусько, М.М. Чемерис

Представлена математическая модель процесса взрывного автогидролиза древесины лиственницы, предварительно обработанной пероксидом водорода. Показано влияние параметров взрывного автогидролиза на поведение компонентов древесины лиственницы.

ВВЕДЕНИЕ

При выделении из древесины ее основных компонентов (целлюлозы, лигнина, легкогидролизуемых полисахаридов) главной проблемой является их селективное разделение. Для древесины невозможно использовать обычные методы разделения химиче-

ских веществ, так как необходимо нарушить структуру древесины. В качестве перспективного метода активации древесины рассматривается взрывной автогидролиз (ВАГ) [1]. Автогидролиз включает кратковременную обработку древесины водяным паром и последующий моментальный сброс давления – «выстрел» обработанной древесины из реак-

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАБОТАННОЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

тора. Взрывной автогидролиз позволяет в экологически маловредном производстве перевести легкогидролизуемые полисахариды в водорастворимое состояние и выделить их; лигнин и целлюлоза остаются в твердом остатке.

С момента появления технологии парового взрыва и по настоящее время в разных странах проводятся работы по исследованию влияния пропитки лигноцеллюлозного сырья растворами различных химических веществ перед взрывным автогидролизом для снижения температуры и времени выдержки в реакторе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе проводилось моделирование процесса ВАГ древесины лиственницы, предварительно пропитанной пероксидом водорода.

В качестве исследуемого материала использовали щепу древесины лиственницы с размером частиц 20×5×5 мм, предварительно обессмоленную этилацетатом и проэкстрагированную горячей водой (100⁰С), содержащую 46,6% целлюлозы, 27,1% лигнина и 22,9% легкогидролизуемых полисахаридов (ЛГП).

Таблица 1

Условия проведения эксперимента

| Натуральные факторы | Температура ВАГ, ⁰ С; (Z ₁) | Продолжительность обработки, мин; (Z ₂) | Концентрация пероксида водорода, %; (Z ₃) |
|---------------------|--|---|---|
| Основной уровень | 190 | 6 | 4,75 |
| Шаг варьирования | 10 | 4 | 2,75 |
| Верхний уровень | 200 | 10 | 7,50 |
| Нижний уровень | 180 | 2 | 2,00 |

Таблица 2

Матрица планирования полного факторного эксперимента 2³

| № | Z ₁ | Z ₂ | Z ₃ | X ₁ | X ₂ | X ₃ | Y ₁ | Y ₂ | Y ₃ | Y ₄ |
|----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 | 180 | 2 | 2,00 | - | - | - | 52,0 | 41,7 | 6,4 | 14,7 |
| 2 | 200 | 2 | 2,00 | + | - | - | 51,4 | 45,6 | 3,1 | 15,2 |
| 3 | 180 | 10 | 2,00 | - | + | - | 54,7 | 40,5 | 4,9 | 15,3 |
| 4 | 200 | 10 | 2,00 | + | + | - | 53,4 | 44,1 | 2,7 | 17,2 |
| 5 | 180 | 2 | 7,50 | - | - | + | 53,8 | 41,0 | 5,3 | 16,4 |
| 6 | 200 | 2 | 7,50 | + | - | + | 53,2 | 44,7 | 2,3 | 16,9 |
| 7 | 180 | 10 | 7,50 | - | + | + | 56,4 | 40,0 | 3,7 | 17,2 |
| 8 | 200 | 10 | 7,50 | + | + | + | 55,1 | 43,2 | 1,8 | 19,1 |
| 9 | 190 | 6 | 4,75 | 0 | 0 | 0 | 56,1 | 38,4 | 5,7 | 16,9 |
| 10 | 190 | 6 | 4,75 | 0 | 0 | 0 | 55,8 | 40,1 | 5,9 | 16,8 |

Где : Y₁- содержание целлюлозы, %; Y₂- содержание лигнина, %; Y₃- содержание ЛГП в твердом остатке, %; Y₄- содержание редуцирующих веществ в водном экстракте.

Таблица 3

Уравнения регрессии процесса ВАГ древесины лиственницы, предварительно пропитанной пероксидом водорода

| Отклик | Уравнение, описывающее процесс | Критерий Фишера по уравнению регрессии | Табличное значение критерия Фишера |
|----------------------|--|--|------------------------------------|
| Содержание целлюлозы | $Y_1=53,7+1,1X_2$ | 30,2 | 234,0 |
| Содержание лигнина | Адекватного уравнения вывести не удалось | | |
| Содержание ЛГП | $Y_3=3,7-1,3X_1$ | 38,7 | 234,0 |
| Содержание ПВ | $Y_4=16,5+0,6X_1+0,7X_2+0,9X_3+0,3X_1*X_2$ | 1,3 | 215,7 |

Взрывной автогидролиз проводили в специальном автоклаве. После ВАГ проводили экстракцию лигноуглеводной массы водой. При этом получали твердый остаток и водный экстракт. Твердый остаток анализировали на

содержание целлюлозы, лигнина и ЛГП. В водном экстракте определяли содержание редуцирующих веществ. Для анализа использовали общепринятые методики [2].

Таблица 4

Подтверждение результатов

| Отклик | Y | Y* | Y | Sb |
|--------|------|------|-----|-----|
| 1 | 52,0 | 52,6 | 0,6 | 0,2 |
| 2 | 41,7 | | | |
| 3 | 2,4 | 3,1 | 0,7 | 0,1 |

Для установления оптимальных условий удаления ЛГП из древесины лиственницы был применен метод полного трехфакторного двухуровневого эксперимента (ПФЭ 2³).

В качестве факторов воздействия на процесс разделения были выбраны: температура ВАГ, время выдержки в реакторе под давлением, концентрация пероксида водорода при предварительной обработке.

Натуральные значения факторов были кодированы в безразмерные величины и представлены в таблице 1. Выходными параметрами оптимизации служили содержание целлюлозы, лигнина, ЛГП в твердом остатке.

Задача оптимизации сводилась к определению значений параметров, обеспечивающих уменьшение ЛГП и незначительную деструкцию целлюлозы в твердом остатке ЛЦМ.

Матрица планирования полного трёхфакторного двухуровневого эксперимента и результаты её реализации представлены в таблице 2.

Натуральные значения Z заменены соответствующим безразмерным X (X(0) – основной уровень).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате математической обработки были получены уравнения регрессии, представленные в таблице 3. Применимость этих уравнений к описанию поверхности отклика подтверждена сравнением экспериментальных данных с расчётными значениями параметров оптимизации. Данные представлены в таблице 4.

Из уравнения описывающего содержание целлюлозы в древесине после взрывного автогидролиза видно преимущественное влияние продолжительности обработки в реакторе. Анализ коэффициентов уравнения регрессии показал, что при увеличении времени выдержки в реакторе содержание целлюлозы увеличивается. Адекватное уравне-

ние, описывающее содержание лигнина в заданных условиях процесса ВАГ вывести не удалось.

Уравнение регрессии, описывающее содержание ЛГП в твердом остатке после ВАГ показывает, что на их содержание оказывает влияние только температура в реакторе. Увеличение температуры процесса приводит к уменьшению содержания ЛГП, что хорошо согласуется с литературными данными по гидролизу лигноцеллюлозного материала.

Анализ коэффициентов уравнения регрессии, описывающего содержание редуцирующих веществ в водном экстракте показывает, что содержание зависит от всех заданных факторов воздействия на процесс. С увеличением температуры, времени выдержки в реакторе под давлением и концентрации пероксида их содержание увеличивается; причем концентрация пероксида влияет в большей степени.

Анализируя таблицу 3, можно сделать вывод, что в заданных условиях процесса ВАГ, наиболее оптимальными для перевода ЛГП в водорастворимое состояние являются условия, поставленные в опыте 8. О чем свидетельствует низкое содержание ЛГП в твердом остатке и высокое содержание РВ в водном экстракте, содержание целлюлозы в твердом остатке высокое.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получена математическая модель процесса ВАГ древесины лиственницы, пропитанной предварительно пероксидом водорода, позволяющая прогнозировать влияние параметров процесса ВАГ на поведение основных компонентов древесины лиственницы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гравитис Я.А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы // Химия древесины. – 1987. – N5 – С.3-21.
2. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. - М.: Экология, 1991. – С. 465.