

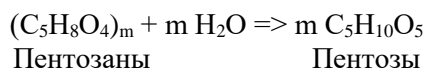
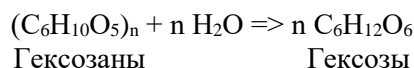
## Оглавление

Термогидролиз древесины. Общие понятия.....	1
Термическое разложение древесины.....	1

### Термогидролиз древесины. Общие понятия

Под термогидролизом растительной ткани понимают процесс взаимодействия полисахаридов древесины с водой с образованием простых сахаров при повышенной температуре (обычно в присутствии кислых катализаторов). В качестве катализаторов при термогидролизе применяются минеральные кислоты (серная, соляная и др.) или же термогидролиз происходит с участием органических кислот – продуктов термогидролиза. С момента открытия в 1819 году превращения целлюлозы в глюкозу действием концентрированной серной кислоты, параллельно развивались два направления: гидролиз разбавленными кислотами при высоких температурах и гидролиз концентрированными кислотами при нормальных температурах. Оба эти направления имеют промышленные решения.

Термогидролиз полисахаридов может быть выражен следующими реакциями:



Разница в скорости гидролиза дает основание разделить полисахариды на легко и трудно гидролизуемые. К первой группе относятся большая часть гемицеллюлоз, крахмал, камеди, ко второй - целлюлоза и некоторая часть гемицеллюлоз.

В промышленности наиболее широко применяется способ гидролиза разбавленной до 0,5...0,6% концентрации серной кислотой. При температуре 140...160°C происходит гидролиз гемицеллюлоз, при температуре 180...190°C начинается гидролиз целлюлозы. В результате гидролиза образуется гидролизат – кислый водный раствор простых сахаров. В конце процесса в виде нерастворимого остатка остается лигнин.

### Термическое разложение древесины

При действии на древесину высокой температуры в зависимости от конкретных условий происходят различные процессы:

- сухая перегонка или пиролиз древесины при нагревании без доступа воздуха;
- сжигание древесины, когда воздух подается в избыточном количестве.
- термогидролиз древесины в условиях ограниченного доступа воздуха в атмосфере водяного пара.

**Термогидролиз древесины.** Термомодификация древесины базируется на изотермическом термогидролизе полимерных компонентов, входящих в состав оболочки растительных клеток, – гемицеллюлоз с урановыми кислотами, целлюлозы, лигнина и экстрактивных веществ и заключается в дезацетилировании гемицеллюлоз с образованием уксусной кислоты и их гидролизе до моно- и дисахаридов, в частичной деполимеризации лигнина и разрушении лигноуглеводных связей. Целлюлоза частично деструктурируется, что сопровождается уменьшением ее степени полимеризации и некоторым возрастанием индекса кристалличности.

При этом в водорастворимую фракцию переходят углеводы, основную массу которых составляют продукты термогидролиза гемицеллюлоз. В водный экстракт переходит более 90% гемицеллюлоз, часть целлюлозы (до 1/3) и низкомолекулярных фенолов (несколько процентов).

 Торговый дом завода	Библиотека BIKOS. Химия процессов	Лист	Листов
		1	4

Таблица 1

## Продукты термогидролиза древесины в среде водяного пара

Продукты термогидролиза	Температура термогидролиза, °С			
	150	200	250	300
Твердый остаток	100	93,4	80,9	42,6
Жидкие продукты	-	5,5	16,7	49,2
Газы термолиза	-	1,1	2,4	8,2

Данные по количественному выходу водорастворимых нелетучих веществ, образующихся при термогидролизе древесины в условиях различной продолжительности обработки и при различных температурах, отражают поведение гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина в условиях термогидролиза и зависят от применяемых параметров процесса. При температуре термогидролиза 200°С выход водорастворимых веществ составляет до 9,1% от веса а.с.с.

Увеличение температуры термогидролиза до 220°С при одинаковой продолжительности времени позволяет увеличить выход водорастворимых веществ в продуктах термогидролиза до 10,6% от веса а.с.с. Еще более высокий выход водорастворимых веществ – 19,7% получается при увеличении времени термогидролиза. Аналогичным образом изменяется и содержание сахаров в водорастворимой фракции, определяемое в виде концентрации редуцирующих веществ (РВ) в пересчете на глюкозу в сторону увеличения содержания РВ от 4,4 до 8,14% от веса а.с.с.

В процессе термогидролиза древесины происходит дезацетилирование гемицеллюлоз с образованием уксусной кислоты, которая и выступает в роли катализатора термогидролиза.

Скорость и глубина реакции термогидролиза полисахаридов зависит от концентрации ионов гидроксония ( $H_3O^+$ ) в реакционной среде. Чем выше концентрация последних, а, следовательно, чем выше концентрация кислоты и чем ниже ее показатель константы кислотности ( $pK_a$ ), тем выше будет скорость и глубина термогидролиза полисахаридов древесины (гемицеллюлоз).

Следовательно, использование катализаторов позволяет интенсифицировать термогидролиз лигнифицированного материала.

Таким образом, увеличение температуры и продолжительности термогидролиза приводит к увеличению выхода нелетучих водорастворимых продуктов термогидролиза исследуемых образцов за счет как деструкции гемицеллюлоз, так и значительной деструкции целлюлозы и лигнина. Одновременно происходит и уменьшение выхода твердого лигноцеллюлозного остатка.

В твердом лигноцеллюлозном остатке после термогидролиза содержание холоцеллюлозы,  $\alpha$ -целлюлозы, остаточных гемицеллюлоз закономерно уменьшается по мере увеличения продолжительности обработки и температуры процесса.


Одновременно с этим количество лигнина растет как с увеличением продолжительности термогидролиза, так и с повышением температуры. Максимальное количество лигнина (65,3%) значительно превышает содержание лигнина в исходной древесине (28,9%).

Это обстоятельство можно объяснить образованием так называемого псевдолигнина в процессе гидротермической обработки древесины. В жестких условиях термогидролиза псевдолигнин образуется в количествах, сравнимых с содержанием лигнина в исходной древесине.

При термогидролизе древесины в среде водяного пара в выбранном температурно-временном интервале (150-250°С в течение 2-10 часов) в основном протекает термоокислительная деструкция преимущественно в аморфных областях полимеров древесины по механизму меж- и внутримолекулярной дегидратации (табл. 3 и 4). При этом следует отметить, что практически отсутствуют различия в продуктах термогидролиза древесины различных пород древесины.

Таблица 2

Жидкие продукты термогидролиза древесины в среде водяного пара  
(масс. % от а.с.с.)

Продукты термогидролиза	Температура термогидролиза, °С			Лист	Листов
	150	200	250		
 <b>BiKoS</b> Торговый дом завода	<b>Библиотека BIKOS. Химия процессов</b>			2	4

Метанол	0,27	0,40	0,50
Изопропанол	-	0,37	0,30
Фурфурол	1,43	2,80	0,83
Уксусная кислота	2,90	3,27	3,30
Моносахара	7,63	7,33	0,93
Олигосахара	18,5	12,47	0,97
Левулиновая кислота (ацетилпропионовая, γ-кетовалериановая)	0,23	2,20	6,93

Таблица 3

Жидкие продукты термогидролиза целлюлозы древесины в среде водяного пара  
(масс. % от а.с.ц.)

Продукты термогидролиза	Температура термогидролиза, °С		
	150	200	250
Фурфурол	-	2,50	2,10
Левоглюкозенон	-	0,30	-
Гидроксиметил- фурфурол	-	0,30	2,10
Левулиновая кислота	-	-	0,60
РВ	0,60	9,7	-
В т.ч. РВИ	0,40	8,7	-

При температурах ниже 200°С преобладают реакции гидролитического расщепления гемицеллюлоз и частично целлюлозы с образованием сахаров.

Повышение температуры до 240°С приводит к увеличению выхода левоглюкозенона и гидроксиметилфурфула.

При температуре свыше 250°С интенсифицируются реакции вторичных превращений органических веществ с образованием гуминовых соединений.

Таким образом, становятся понятными процессы, протекающие при термогидролизе древесины и приводящие к получению нового потребительского продукта, – термомодифицированной древесины.

При достаточно кратковременном термическом воздействии при температуре от 150 до 250°С в течение 2-10 часов происходит частичное разрушение водородных связей в неупорядоченных областях органических полимеров древесины с последующей перестройкой системы водородных связей между гидроксильными группами аморфных областей полимеров. Охлаждение древесины до комнатной температуры приводит к закреплению вновь образованных связей, в результате чего древесина приобретает новые свойства, вполне объяснимые и связанные с необратимыми процессами полимеризации новых полимеров. Так, повышенная биологическая стойкость термомодифицированной при температуре свыше 200°С древесины обуславливается резким снижением возможности образования моно- и олигосахаров из гемицеллюлоз и целлюлозы, служащих питательной средой для грибов. Увеличенная гидрофобность древесины – образованием закрыто-пористой клеточной структуры древесины с низкой способностью связывать воду. И т.д.

Фактически, термогидролиз древесины в температурном диапазоне от 150 до 250°С приводит к лигнификации древесины, только не биохимической, происходящей при созревании древесины, а физико-химической, происходящей в срубленной древесине. При этом лигнин и псевдолигнин придают клеточным оболочкам прочность, твердость, увеличивают гидрофобность, уменьшая способность впитывать воду и разбухать.

**ЛИСТ**  
**ознакомления с документом системы менеджмента качества**

Обозначение документа		Номер изменения	
Наименование документа	Химия		
Подразделение	Для общего пользования		
Проводил обучение Ф.И.О.			
Дата			

**С документом ознакомлены:**

Наименование должности	Подпись	Расшифровка подписи