

УДК 630.86

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ХИМИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

К. Г. Боголицын

Архангельский государственный технический университет, Архангельск, Россия

Поступила в редакцию 23.01.2007 г.

С позиций физикохимии полимеров и термодинамической совместимости биополимеров лигноцеллюлозной матрицы рассмотрено поведение компонентов древесины при воздействии сверхкритическими средами. Проанализированы наиболее перспективные направления использования сверхкритических флюидных технологий при химической переработке древесного и недревесного растительного сырья.

Ключевые слова: сверхкритические флюиды, переработка растительного сырья, лигнин.

За длительный период эволюции в результате самоорганизации и естественного отбора природой создана чрезвычайно сложная многокомпонентная полимерная композиция — древесина, представляющая собой естественно возобновляемое природное сырье и источник ценнейших химических компонентов широкого спектра назначения.

Теоретические основы классических технологических процессов в химико-лесном комплексе начали создаваться еще в XIX веке, к настоящему моменту они достаточно глубоко проработаны. Однако анализ современной ситуации показывает, что используемые технологии исчерпали свои возможности и существует заметный разрыв между прикладными работами в области оптимизации и модификации существующих и разработкой принципиально новых технологий переработки растительного сырья.

Не случайно разработки в области технологий комплексной переработки возобновляемого растительного сырья включены в перечень приоритетных, «критических» технологий, отвечающих основным принципам «зеленой» химии [1].

Можно разделить проблемы, находящиеся в компетенции «зеленой» химии, на два направления [2]. Первое связано с переработкой, утилизацией, уничтожением экологически опасных побочных и отработанных продуктов химической и других отраслей промышленности таким образом, чтобы ликвидировать экологическую опасность или хотя бы снизить ее до приемлемого уровня. Другое направление, более перспективное, связано с разработкой новых промышленных процессов, которые бы позволяли обойтись вовсе без экологически опасных продуктов (в том числе побочных) или свести их использование и образование к минимуму.

Поэтому приоритеты в химии и химической технологии природных высокомолекулярных соединений растительного происхождения состоят в развитии фундаментальных исследований, представляющих реальную научную основу для создания современных экологически безопасных технологий комплексного и рационального использования природных лесных ресурсов [3].

Производство целлюлозы — сложный многостадийный технологический цикл. Основная задача, решаемая при его осуществлении, состоит в разделении древесной композиции на составляющие путем выделения лигнина в деструктурированном состоянии (делигнификация), а целлюлозы — в виде длинноволокнистого полуфабриката.

Понимание химических закономерностей протекающих процессов невозможно без строгой характеристики строения, свойств и химической природы как отдельных компонентов древесины, так и древесной матрицы в целом.

Древесина представляет собой композицию полисахаридов (целлюлоза и гемицеллюлоза) и ароматического полифункционального биополимера нерегулярного строения (лигнин). К. Фрейденберг сравнил [4] клеточную стенку древесины с железобетоном. Это образное описание легло в основу развитых далее представлений, согласно которым клеточную стенку следует рассматривать как композит, в котором целлюлозная арматура внедрена в лигноуглеводную матрицу [5].

Вопрос о структуре природного лигнина (протолигнин) имеет принципиальное значение и, с одной стороны, тесно связан с пониманием места и роли лигнина в структуре растительной ткани, а с другой — определяет подход к оценке характера его превращений в технологических процессах.

Образование макромолекул лигнина в растении, т.е. лигнификация, представляет собой систему сложных биологических, биохимических и химических процессов и протекает через стадию ферментативной дегидратационной полимеризации *p*-гидроксикоричных спиртов с появлением резонансостабилизированных феноксильных радикалов и их случайного сочетания (типа «endwise» полимеризация) с получением дилигнолов (димерных структур), олиголигнолов, а в конечном итоге — полилигнола (лигнина) — разветвленного полимера [6]. В процессе полимеризации, кроме реакций сочетания радикалов, протекают и ионные реакции с участием промежуточных хинонметидов. Многообразие связей, возникающих между отдельными структурными элементами при формировании лигнина, приводит к образованию полимера с нерегулярным строением, так называемой макромолекулы лигнина.

В настоящее время при обсуждении структуры протолигнина наиболее распространена *концепция твердого раствора*, согласно которой основные компоненты древесины — целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин — связаны водородными связями, а последние два компонента — и ковалентными [7, 9, 10]. Все это согласуется с подходом к процессам лигнификации и образования структуры древесной матрицы с позиций физической химии полимеров: древесина является трехкомпонентной системой природных полимеров (лигнин — гемицеллюлозы — целлюлоза), состояние которой описывается конкретными значениями термодинамических параметров, характеризующими степень ее устойчивости. Корректность данного вывода подтверждают установленные факты существования в древесине прочного лигноуглеводного комплекса, а также определенного нами впервые [8] наличия термодинамической совместимости: в системе лигнин-гемицеллюлоза при массовой доле лигнина в композиции $0 \div 11,2\%$ и $84,3 \div 100\%$; в системе гемицеллюлоза-целлюлоза при соотношении компонентов 1 : 1. Целлюлоза и лигнин являются термодинамически несовместимыми полимерами, и любая их смесь будет расслаиваться на составляющие полимеры.

Предложенная нами концепция термодинамической неравновесности лигноуглеводной матрицы позволяет рассматривать сверхкритические флюидные тех-

нологии (СКФТ) как перспективный способ переработки растительного сырья. Быстрое развитие данного направления связано с исключительной экономической эффективностью и экологической чистотой, соответствующей требованиям, сформулированным в концепции «зеленой химии».

Особенности физико-химических свойств веществ проявляются в области сверхкритических температур и давления. При приближении к критической точке изотермическая сжимаемость вещества стремится к бесконечности. Таким образом, его молярный объем или плотность изменяются очень заметно. Так как же следует представлять себе это специфическое сверхкритическое состояние вещества? Современные представления трактуют сверхкритическое состояние как наличие свободных молекул и многочисленных слабо связанных кластеров молекул [11, 12]. Расстояния между присутствующими в сверхкритической фазе частицами (молекулами и кластерами) значительно больше, чем в классической жидкости, но намного меньше, чем в обычных газах. Внутри кластеров молекулы располагаются хаотическим образом. Энергия взаимодействия молекул в кластерах очень невелика. В то же время скорости, с которыми отдельные молекулы входят в кластеры и покидают их, очень высоки. Отсюда вытекает исключительно низкая вязкость и одновременно высокая диффузионная способность сверхкритической среды (СКС). Можно сказать, что сверхкритические среды — это газы, сжатые до плотностей, приближающихся к плотностям жидкостей. Этим и объясняется тот факт, что СКС являются хорошими растворителями. Вещество, представляющее собой при нормальных условиях газ, в критической области характеризуется возрастающим химическим сродством к растворяемому веществу. Обе характеристики исключительно важны и лежат в основе практического использования вещества в сверхкритическом состоянии. Изменения давления и температуры в критической области могут быть использованы для регулирования сольватирующей способности веществ в этих условиях, что особенно важно при химической переработке биополимеров растительного происхождения.

В настоящее время как в России, так и за рубежом внедрены СКФТ получения экстрактов низших растений, преимущественно лекарственных, как малотоннажных, фармацевтических и косметических препаратов. Дальнейшее развитие исследований в этом направлении должно быть связано с революционными изменениями в технологиях переработки древесного сырья, являющегося перспективным источником получения громадного количества ценных продуктов в количествах от тысяч до миллионов тонн. Так, извлечение основных экстрактивных веществ древесины методом сверхкритической флюидной экстракции позволит получать высококачественные сорта канифоли, терпены, высшие жирные кислоты и низкомолекулярные фенольные соединения, являющиеся ценным химическим сырьем для многих отраслей промышленности. Кора деревьев, не нашедшая до сих пор применения и являющаяся крупнотоннажным отходом, порождающим экологические проблемы, содержит ценные полифенолы, кислоты, суберин и бетулин (в случае березы), извлечение которых обычными методами оказывается крайне затруднительным и экономически неэффективным. Древесная зелень характеризуется особым химическим составом, наличием как биологически активных соединений (витамин С, каротин, ферменты, гормоны и т. д.), так и комплекса питательных веществ (протеины, жиры, легкоперевариваемые углеводы). Ее переработка осуществляется и традиционными методами, однако сдерживается их низкой производительностью и экологической опасностью.

Другим важным аспектом разработки СКФТ применительно к переработке растительного сырья является потенциальная возможность их использования для углубленной делигнификации древесины.

В качестве прототипа сверхкритических технологий в химической переработке древесины можно рассматривать «взрывной» автогидролиз древесной биомассы (другие названия — паровой взрыв, паровой крекинг, флеш-автогидролиз). Сущность метода заключается в кратковременной (от нескольких секунд до нескольких минут) обработке древесных опилок или щепы нагретым водяным паром в интервале температур $180 \div 260$ °С и при соответствующих давлениях насыщенного пара $12 \div 34$ атм с последующим резким снижением давления до атмосферного. «Взрывной» автогидролиз был впервые осуществлен в 30-х годах XX века в США Мейсоном (процесс Мезонита) [13, 14]. В результате обработки имеют место не только механическое воздействие, но и химические превращения компонентов древесной матрицы. Так как полисахариды гемицеллюлоз древесины частично ацетилированы, то при повышенной температуре возможно протекание реакции деацетилирования с образованием уксусной кислоты, а при распаде сахаров генерируется муравьиная кислота. Органические кислоты выступают в качестве катализаторов гидролиза слабых связей в лигноуглеводном комплексе древесины.

В процессе подобной обработки происходит частичная деполимеризация лигнина древесины с образованием более низкомолекулярных соединений, имеющих в своем составе $6 \div 8$ фенилпропановых единиц [15]. Этот низкомолекулярный лигнин приобретает способность растворяться в растворах щелочей (концентрация $0,1 \div 2,0$ %), а также в смесях диоксан-вода (9 : 1) и этанол-вода (9 : 1). После водно-щелочной экстракции автогидролизованного материала твердый продукт состоит в основном из целлюлозы. Ее содержание определяется как природой исходной древесины, так и условиями проведения процесса. Высокочистую целлюлозу можно получать из автогидролизованного материала после водно-щелочной экстракции и незначительной отбелки растворами гипохлорита или перекиси водорода. Деструкция лигноуглеводного комплекса древесины должна приводить к образованию целого ряда органических продуктов. В составе водорастворимых продуктов идентифицированы моно- и олигосахариды, низкомолекулярный лигнин, метанол, фурфурол и органические кислоты. В условиях высокотемпературного автогидролиза (250 °С, 60 с) до 45 % лиственной и до 20 % хвойной древесины превращается в растворимые продукты.

Основным достоинством «взрывного» автогидролиза является то, что активированный твердый продукт можно легко разделить на отдельные компоненты и осуществить их безотходную переработку. Вместе с тем, при автогидролизе увеличивается кристалличность целлюлозы, снижается степень ее полимеризации. Это основной недостаток автогидролиза как способа получения волокнистых материалов для целлюлозно-бумажной промышленности.

Как следует из представленной нами концепции, природная биокомпозиционная структура клеточных оболочек древесины является термодинамически неравновесной системой. Ее полимерные компоненты находятся в вынужденно совместимом состоянии. В результате парового взрыва при расслоении компонентов внутренняя энергия системы понижается. Прямым подтверждением этого является осаждение на поверхности волокон после парового взрыва шарообразных кластеров лигнина [16].

Отмеченные выше процессы заметно активизируются в сверхкритических средах.

Исследованию поведения компонентов древесины в СКС посвящен ограниченный круг работ. Так, среди исследований, проведенных в 90-е годы XX века, необходимо отметить работы по изучению окисления ряда ароматических веществ (фенол, крезол, хлорфенол, пиридин) в сверхкритической воде (СКВ) [17—19]. Установлено, что процесс окисления в этих условиях малоселективен и часто сопровождается образованием токсичных промежуточных веществ (дибензофуран, дибензо-*p*-диоксин и др.). Для окисления ароматических соединений до CO₂ требуется значительный избыток кислорода.

Кроме воды, для проведения превращений полимерных соединений используют метанол, этанол, ацетон в сверхкритических условиях.

Метанол и этанол в сверхкритических условиях ($T = 250 \div 290$ °С) в качестве реакционной среды использовали [20] для изучения превращений органосольвентного лигнина и крафт-лигнина, а также модельных соединений структурного звена лигнина (фенол, анизол, фенетол, гваякол, фениловый эфир, 2,3-дигидробензофуран — ДГБФ, *транс*-стильбен) в присутствии каталитических количеств таких оснований, как КОН, NaOH, LiOH, Ca(OH)₂, Cs(OH)₂. Продукты превращения этих веществ определяли хроматографически (таблица 1).

Видно, что в условиях реакции разрываются фенил-эфирные связи, а С—С-связи в большинстве случаев неактивны. Однако разрыв С—С-связей происходит при реакции стильбена и ДГБФ. Этанол участвует в реакциях; наряду с алкилированием фенольного кольца идет образование высших спиртов, уксусной кислоты и других продуктов.

Считают [20], что образование кислот, отмеченное для модельных соединений, возможно и в случае лигнина, поэтому для его эффективной конверсии необходимо введение значительного избытка основания.

Японскими исследователями изучено поведение модельных соединений (гваякол, вератрон, 2,6-диметоксифенол, 1,2,3-триметоксibenзол; димеры с 5-5,

Таблица 1

Степень превращения и продукты реакции различных модельных соединений лигнина в СКС КОН/этанол при 290 °С [20]

Модельное соединение	Степень превращения, %	Основной и побочный продукты
Фенол	20	2-этилфенол, 4-этилфенол
Анизол	50	Фенол, 2-этилфенол, 4-этилфенол
Этилфениловый эфир (фенетол)	50	Фенол, 2-этилфенол, 4-этилфенол
Гваякол	90	Этилированные пирокатехины, пирокатехин
Фениловый эфир	10	Фенол, фенетол
Бензилфениловый эфир	30	Фенол, этоксиметилбензол, бензиловый спирт
2,3-дигидробензофуран (ДГБФ)	95	Фенол, 2-этилфенол, 4-этилфенол, ди- и триэтилфенолы, другие алкилированные фенолы
<i>Транс</i> -стильбен	30	Дибензил, <i>цис</i> -стильбен

β —1, β —O—4 и α —O—4 связями), препаратов лигнина и целлюлозной биомассы в среде сверхкритической воды [21—24] и метанола [25—30]. Установлено, что обработка целлюлозной биомассы сверхкритической водой ($T > 374^\circ\text{C}$, $P > 22,1$ МПа) приводит к получению продуктов гидролиза, таких как глюкоза, в дальнейшем быстро разлагающихся из-за высокой температуры.

Применение сверхкритического метанола ($T > 239^\circ\text{C}$, $P > 8,09$ МПа) позволяет проводить обработку растительного сырья в более умеренных условиях вследствие его более низкой критической температуры. Это, в свою очередь, сказывается как на механизме и кинетике превращения полимерных органических субстратов, так и на спектре химических соединений — продуктов реакции. Так, изучение поведения модельных соединений (добензиловый эфир, бензальдегид, бензилэтилэфир, бензилфенилэфир) и органосольвентного лигнина описано в работах [24, 29, 30]. В работе [25] в среде сверхкритического метанола (270°C , 27 МПа и 350°C , 43 МПа) исследовано поведение моно- и димерных модельных соединений лигнина с гидроксильными и метоксильными заместителями. Установлено, что ароматические кольца и 5-5(бифенил)-структуры устойчивы в сверхкритическом метаноле. Это же относится и к β —1-связям, причем β —1-структуры быстро превращаются в стильбеновые. С другой стороны, β - и α -эфирные связи в β —O—4 и α —O—4 модельных соединениях лигнина быстро расщепляются до образования мономерных соединений — преимущественно гваякола. Более реакционноспособными в данных превращениях являются фенольные структуры. Таким образом, обработка сверхкритическим метанолом эффективно деполимеризует лигнин в низкомолекулярные соединения, главным образом за счет расщепления β -эфирной структуры, которая является доминирующей структурной единицей в лигнине.

Что касается лигнинных полимеров, то авторы патента [31] утверждают, что крафт-лигнин экстрагируется из варочного раствора с помощью СК- CO_2 . Однако отсутствие информации относительно условий проведения экстракции и выхода лигнина затрудняет анализ полученных результатов.

Таким образом, основные направления превращения компонентов древесины в сверхкритических средах можно представить в виде схемы, показанной в таблице 2.

Нами использована технология сверхкритической флюидной экстракции CO_2 для извлечения экстрактивных веществ из еловой хвои [34] и компонентов морских водорослей [35].

Диоксид углерода в сверхкритических условиях является наиболее широко используемым растворителем, так как его низкая критическая температура делает его идеальным веществом для экстракции термически неустойчивых веществ. Кроме того, CO_2 нетоксичен, негорюч, доступен и недорог. СК- CO_2 используют для экстракции полифенолов, хлорофиллов, каротиноидов [36, 37].

Способ сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) CO_2 в присутствии модификатора (изопропилового спирта) применен нами для получения энтеросорбента — водорослевой клетчатки из бурых водорослей *Laminaria digitata*. Водорослевая клетчатка представляет собой сложный полимерный комплекс на основе целлюлозной матрицы [38], имеет низкосимметричную структуру I α (рис. 1, таблица 3) и несколько типов сорбционных центров: гидроксильные, карбоксильные и серосодержащие группы. Для проведения эксперимента ис-

Таблица 2

Основные направления превращений биополимеров в сверхкритических средах

№ п/п	Объект исследования	Условия СКФТ	Основной химический процесс	Продукты	Ссылка
1	Мономерные фенольные соединения	Сверхкритическая вода	Процесс малоселективен	Токсичные промежуточные соединения	17–19
		Сверхкритический метанол	Ароматические кольца устойчивы		20
		Сверхкритический этанол	Алкилирование фенольного кольца	Этилфенолы	20
2	Димерные модельные соединения лигнина с гидроксильными и метоксильными заместителями	Сверхкритический метанол и этанол	β -1 и 5- (би-фенил)-структуры устойчивы; расщепление эфирных связей в α -O-4 и β -O-4 модельных соединениях	Мономерные соединения (преимущественно гваякол), алкилированные фенолы, высшие спирты, уксусная кислота и др.	25, 27
3	Органосольвентный и крафт-лигнин	Сверхкритический метанол и этанол	Деполимеризация в результате расщепления эфирной связи	Низкомолекулярные ароматические соединения, органические кислоты	20
4	Лигносulfонаты	Сверхкритическая вода	Окисление с разрушением ароматических C-C-связей	Низкомолекулярные ароматические соединения, органические кислоты	32
5	Целлюлоза	Сверхкритическая вода	Гидролиз	Быстроразагающиеся продукты гидролиза	21–24
		Сверхкритический ацетон	Пиролиз	Экстракция 98 % целлюлозы с выходом глюкозана 38,8 %	33

пользована установка СКФЭ-400 (рис. 2), изготовленная Институтом аналитического приборостроения РАН (г. Санкт-Петербург). Установлено, что оптимальными параметрами для выделения водорослевой клетчатки методом СКФЭ являются давление 250 атм и температура 100 °С. Сопоставление сорбционных характеристик полученного препарата (ВКС) с микрокристаллической целлюлозой (МКЦ) и водорослевой клетчаткой (ВКТ), выделенной традиционным методом, свидетельствует, что препарат ВКС обладает более высокой сорбционной емкостью по сравнению с другими растительными сорбентами по отношению к тяжелым металлам, оказывающим мутагенное, эмбриотоксическое и

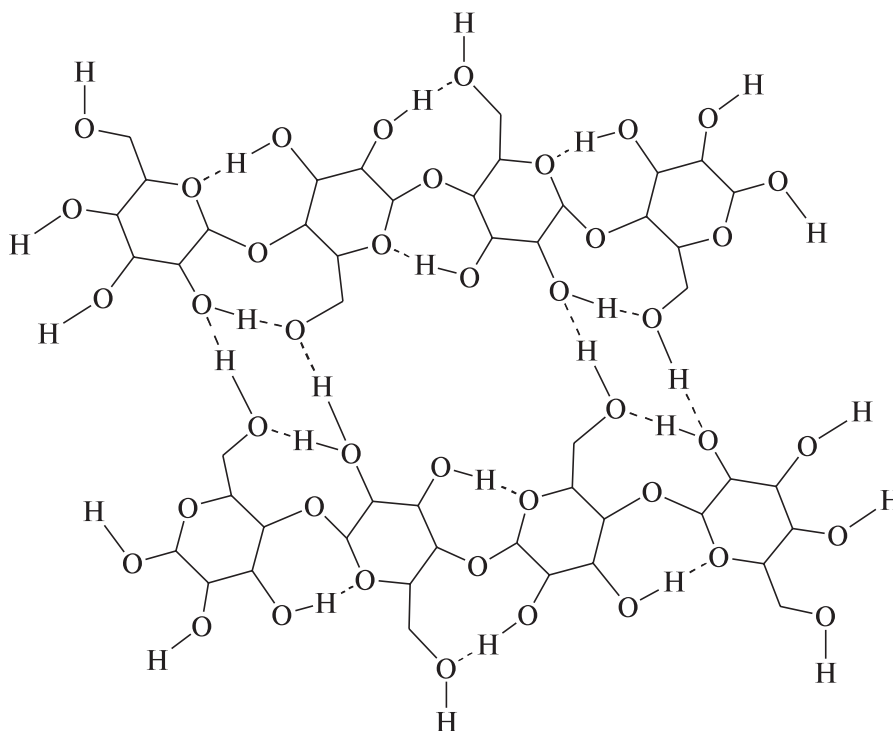


Рис. 1. Модель целлюлозы Iα: O – атомы кислорода; - - - - сетка водородных связей

канцерогенное действие на организм человека (таблица 4). Так, по отношению к ионам свинца сорбционная емкость ВКС на 23,3 % выше, чем ВКТ, и на 24,7 % выше, чем МКЦ.

Исследования биологической активности и иммуномодулирующих свойств водорослевой клетчатки проведены нами совместно с сотрудниками ИФПА УрО РАН (г. Архангельск). Показано, что полученный энтеросорбент обладает высо-

Таблица 3

Характеристики ближнего порядка водорослевой клетчатки: радиусы координационных сфер (r_{ij}), их дисперсий (σ_{ij}) и координационные числа (N_{ij})

Тип связи	Водорослевая клетчатка			Целлюлоза Iα		
	$r_{ij}, \text{Å}$	N_{ij}	$\sigma_{ij}, \text{Å}$	$r_{ij}, \text{Å}$	N_{ij}	$\sigma_{ij}, \text{Å}$
C—O	1,39	0,36	0,00	1,43	1,17	0,002
C—C	4,46	1,92	0,05	1,53	1,70	0,002
O—O	2,15	0,63	0,05	2,27	0,40	0,040
C—O	2,45	1,80	0,05	2,39	1,88	0,050
C—C	2,61	2,98	0,06	2,51	1,33	0,020
$\Delta(r_{ij}) = \pm 0,05 \cdot A$, $\Delta(N_{ij}) = \pm 0,1 \text{ ат.}$,			$\Delta(r_{ij}) = \pm 0,01 \cdot A$, $\Delta(N_{ij}) = \pm 0,05 \text{ ат.}$,			
$\Delta(\sigma_{ij}) = \pm 0,05 \cdot A$			$\Delta(\sigma_{ij}) = \pm 0,05 \cdot A$			

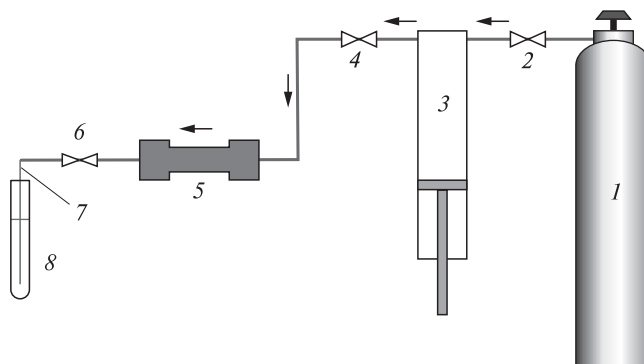


Рис. 2. Схема экстракционной установки:

1 — сжатый CO₂; 2 — игольчатый кран магистрали подачи углекислого газа в насос высокого давления; 3 — насос высокого давления; 4 — игольчатый кран магистрали подачи углекислого газа в экстракционную ячейку; 5 — экстракционная ячейка; 6 — игольчатый кран выпуска экстракта в приемник; 7 — рестриктор; 8 — приемник экстракта

кой сорбционной емкостью по отношению к патогенным микроорганизмам. Так, за 3 часа их количество снижается на 42,5 ÷ 88,7 % (таблица 5).

Как видно из представленных данных, водорослевая клетчатка наиболее эффективно адсорбирует живые кишечные палочки, патогенные гноеродные стафилококки и дрожжеподобные грибы, а также спорообразующие бациллы. Эффективность сорбции кишечных палочек и стафилококка МКЦ в значительной степени (соответственно в 4,4 ÷ 6,0 раз и в 2 раза) ниже. Эффективность сорбции зависит от размеров микроорганизмов: крупные микроорганизмы, бациллы и дрожжеподобные грибы (в 2 ÷ 10 раз крупнее кишечных палочек и кокков) водорослевой клетчаткой сорбируются более эффективно, в то время как для МКЦ наблюдается обратная зависимость. Признаки патогенности микроорганизмов, определяемые наличием или отсутствием экзотоксина гемолизина, на сорбционную способность сорбентов влияния не оказывают: гемолитические и негемолитические кишечные палочки адсорбируются практически одинаково.

Иммуномодулирующая способность водорослевой клетчатки оценивалась по способности сорбировать из сыворотки крови циркулирующие иммунные комплексы (ЦИК), высокое содержание которых в крови приводит к ослаблению фагоцитной защиты организма. Сравнение остаточной концентрации ЦИК в сы-

Таблица 4

Параметры уравнения Ленгмюра $G = G_{\infty} \cdot \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c}$ сорбции ионов тяжелых металлов биосорбентами (адсорбция из водных растворов при температуре T = 25 °C)

Сорбируемый ион	Водорослевая клетчатка		МКЦ	
	G_{∞} , ммоль/г	K	G_{∞} , ммоль/г	K
Ag ⁺	12,53 ± 0,59	0,32 ± 0,02	1,46 ± 0,10	0,31 ± 0,02
Cd ²⁺	8,83 ± 0,39	1,58 ± 0,07	8,23 ± 0,40	1,34 ± 0,07
Pb ²⁺	23,73 ± 0,97	0,86 ± 0,04	23,29 ± 0,99	0,59 ± 0,02
Cr ³⁺	54,45 ± 1,63	0,48 ± 0,01	44,74 ± 1,44	0,51 ± 0,02

Таблица 5

Концентрации (число живых микробных тел в 1 мл 0,85 % раствора NaCl) микроорганизмов после контакта с сорбентами при 37 °С

Сорбент	E. coli	E. coli-p	St. aureus	Bac. subtilis	C. tropicalis
Контроль	189,3 ± 15,2	193,6 ± 12,5	195,9 ± 17,8	188,9 ± 18,1	193,2 ± 11,4
МКЦ	142,8 ± 35,3	132,9 ± 31,6	113,1 ± 33,7	39,9 ± 16,2	105,2 ± 22,4
Водорослевая клетчатка (ВКС)	22,6 ± 2,8	29,8 ± 3,6	57,6 ± 12,9	115,3 ± 18,0	63,7 ± 19,5

воротке после сорбции (таблица 6) показывает, что наиболее эффективно сорбция проходит на водорослевой клетчатке.

Применение СКФЭ для извлечения экстрактивных веществ (ЭВ) из древесной зелени выявило, что при сравнимом выходе ЭВ по предлагаемому и традиционному методам обработка СК-СО₂ позволяет увеличить выход каротиноидов в 2,5 раза. Применение в СКФЭ в качестве модификатора диэтилового эфира позволяет селективно извлекать нейтральные вещества, а этилового спирта — смоляные и жирные кислоты (таблица 7). Таким образом, предлагается способ селективного извлечения отдельных фракций компонентов ЭВ, обладающий повышенной экологической безопасностью, экономической эффективностью и простотой аппаратного оформления.

Итак, проведенный нами анализ результатов исследований поведения компонентов древесины при обработке различными химическими веществами в

Таблица 6

Концентрации циркулирующих иммунных комплексов (ЦИК) в сыворотке крови людей до и после адсорбции

Период исследования	Контроль	Водорослевая клетчатка (ВКС)	МКЦ
До сорбции	2,67 ± 0,45	2,67 ± 0,45	2,67 ± 0,45
После сорбции	2,76 ± 0,32	1,39 ± 0,13	2,21 ± 0,23

Таблица 7

Выход экстрактивных веществ в зависимости от способа экстракции

Тип экстракции	Суммарный* выход экстрактивных веществ	Содержание экстрактивных веществ, отн. %					
		Хлоро-филлы	Каротиноиды	Нейтральные вещества	Связанные кислоты	Жирные кислоты	Смоляные кислоты
Традиционный (диэтиловый эфир)	13	16,4	5,4	17,1	16,6	25,0	19,5
СКФЭ СО ₂	9	10,5	13,2	20,3	7,9	24,5	23,6
СКФЭ СО ₂ + эфир	10	14,4	8,4	22,0	13,7	16,9	24,6
СКФЭ СО ₂ + спирт	12	12,7	5,4	15,2	9,4	24,9	32,5

* От массы навески зелени, высушенной до постоянного веса

СК состоянии показывает, что применение данного подхода в химии древесины находится на начальном этапе. Вместе с тем, даже немногие исследования, упомянутые нами, наглядно показывают корректность выдвинутой нами ранее гипотезы о термодинамическом состоянии древесной матрицы и, в соответствии с ней, перспективности использования сверх- и субкритических условий для ее разделения на компоненты. Тем самым создаются научные основы принципиально новых технологий химической переработки растительного сырья. Актуальность и перспективность выполнения фундаментальных исследований в этой области не вызывают сомнений. На наш взгляд, многообещающим является применение сверхкритических сред не только для получения высококачественных побочных продуктов, таких как скипидар, канифоль, талловое масло, биологически активные вещества и т.д., но и для процессов делигнификации и модификации целлюлозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anastas P.T.* Green Chemistry: Theory and Practice. New York: Oxford University Press, 1998. 30 p.
2. *Лунин В.В.* «Зеленая» химия в России. М.: Изд-во МГУ, 2004. С. 10.
3. *Боголицын К.Г.* Рос. хим. ж. 2004. Т. XLVIII. № 6. С. 105.
4. *Frendenberg K.* Science. 1965. Vol. 148. P. 595.
5. *Эриньи П.П.* Химия древесины. 1977. № 1. С. 8.
6. *Блансей А.* Фенольные соединения растительного происхождения. М.: Мир, 1977. 239 с.
7. *Боголицын К.Г., Резников В.М.* Химия сульфитных методов делигнификации древесины. М.: Экология, 1994. 288 с.
8. *Bogolitsyn K.* Thermodynamics of wood matrix state. Cellulose and cellulose derivatives: Physico-chemical aspects and industrial applications. Woodhead Pub. Ltd., 1995. P. 499.
9. *Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М., Скребец Т.Э., Косяков Д.С.* «Зеленая» химия в России. М.: Изд-во МГУ, 2004. С. 107.
10. *Боголицын К.Г.* Межд. конференция «Физикохимия лигнина». Архангельск, 2005. С. 11.
11. *Mc Hugh M.A., Krukonis V.Y.* Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice. 2nd ed Boston, Butterworth-Heinemann, 1994. 380 p.
12. *Леменовский Д.А., Баграшвили В.Н.* Соросовский образовательный журнал. 1999. № 10. С. 36.
13. Пат. США 1824221 (1931).
14. Пат. США 2080078 (1937).
15. *Гравитис Я.А.* Химия древесины. 1987. № 5. С. 3.
16. *Каллауэс У.Л., Гравитис Я.А.* Химия древесины. 1987. № 6. С. 98.
17. *Environ Li R., Thornton T.D., Savage P.E.* Environ Sci. Technol. 1992. Vol. 26. P. 2388.
18. *Gopalan S., Savage P.E.* J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 1246.
19. *Martino Ch., Savage P.E., Kasiborski J.* Ind. Eng. Chem. Res. 1995. Vol. 34. P. 1941.
20. *Miller J.E., Evans L., Littewolf A., Trudell D.E.* Fuel. 1999. Vol. 78. P. 1363.
21. *Saka S., Ueno T.* Cellulose. 1999. No. 6. P. 177.
22. *Saka S., Koniishi R.* Chemical conversion of biomass resources to useful chemicals and fuels by supercritical water treatment. Brigwater AV (ed) Progress in thermochemical biomass conversion. Blackwell, Oxford, 2003. P. 1338.
23. *Ehara K., Saka S., Kawato H. J.* Wood Sci. 2002. No. 48. P. 320.
24. *Yokoyama C., Nishi K., Nakajima A., Kiyono K. J.* Jpn Petroleum Inst. 1998. No. 41. P. 243.
25. *Minami E., Kawamoto H., Saka S. J.* Wood. Sci. 2003. Vol. 49. P. 158.
26. *Ishikawa Y., Saka S.* Cellulose. 2001. No. 8. P. 189.
27. *Saka S., Kusdiana D.* Fuel. 2001. No. 80. P. 225.
28. *Minami E., Saka S. J.* Wood Sci. 2002. No. 49. P. 73.
29. *Yokoyama C., Nishi K., Otake K., Takahashi S. J.* Jpn Petroleum Inst. 1994. No. 37. P. 34.

30. *Yokoyama C., Nishi K., Takahashi S. J.* Jpn Petroleum Inst. 1997. No. 40. P. 465.
 31. *Avedesian M.M.* Apparatus and method involving supercritical fluid extraction. U.S., 4, 714, 591 (dec. 22. 1987).
 32. *Drews M.J., Barr M., Williams M.* Ind. Eng. Chem. Res. 2000. Vol. 39. P. 4784.
 33. *Koll P., Metzger J.* Angew. Chem. Int. Ed. 1978. Vol. 17. P. 754.
 34. *Плечов М.Е., Боголицын К.Г.* III Межд. конф. «ЭОС — 2005». Воронеж, 2005. С. 244.
 35. *Плечова О.Г.* Автореф. диссертации канд. хим. наук. АГТУ. Архангельск, 2006. С. 20.
 36. *Francis A. W. J.* Phys.Chem. 1954. Vol. 58. P. 1099.
 37. *Sokolova M., Vaheer M., Koel M.* Chemical Reactivity and Material Processing in Supercritical Fluids. Proc. 8th Meeting on Supercritical Fluids. Bordeaux, France, 2002. Vol. 2. P. 885.
 38. *Боголицын К.Г., Авакова О.Г.* Лесной журнал. Архангельск: ИВУЗ, 2004. № 3. С. 95.
-
-

PROSPECTS IN APPLYING SUPERCRITICAL FLUID TECHNOLOGIES TO THE CHEMISTRY OF RAW PLANT MATERIALS

K.G. Bogolitsyn

Arkhangelsk State Engineering University, Arkhangelsk, Russia

Physical chemistry of polymers and thermodynamic compatibility of biopolymers theory are applied to the analysis of the behavior of the lignin-cellulose matrix of wood materials under the treatment in supercritical (SC) media. The most promising applications of SC fluid technologies in the area of chemical processing of wood and non-wood raw plant materials are discussed.

Key words: supercritical fluids, processing of plant raw materials, lignin.
