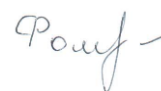


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Иркутский национальный исследовательский технический университет»

На правах рукописи



Фомина Елена Сергеевна

**ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ
В СРЕДЕ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ЭТАНОЛА**

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева;
химия древесины

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., профессор

Евстафьев С.Н.

Иркутск – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
ГЛАВА 1. Литературный обзор.....	7
1.1 Характеристика методов предподготовки лигноцеллюлозного сырья.....	7
1.2 Алкоголиз в химии растительного сырья	11
1.2.1 Мягкий алкоголиз	12
1.2.2 Суб- и сверхкритический алкоголиз	13
1.3 Химические превращения компонентов лигноцеллюлозного сырья в условиях этанолиза	23
1.3.1 Химические превращения полисахаридов.....	23
1.3.2 Фрагментация лигнина.....	26
ГЛАВА 2. Объекты и методы исследования.....	33
2.1 Подготовка исходных материалов.....	33
2.2 Мягкий этанолиз соломы пшеницы	33
2.3 Суб- и сверхкритический этанолиз соломы пшеницы	34
2.3.1 Этаноллиз соломы пшеницы на экстракционной установке полунепрерывного типа.....	34
2.3.2 Этаноллиз соломы пшеницы на экстракционной установке периодического типа.....	36
2.4 Схема фракционирования экстрактов этанолиза соломы	38
2.5 Методы исследования состава соломы и продуктов этанолиза...	40
2.6 Ферментативный гидролиз соломы и твердых продуктов ее этанолиза	44
ГЛАВА 3. Обсуждение результатов.....	45
3.1 Динамика выхода продуктов этанолиза соломы пшеницы	45
3.2 Фракционный состав этанольных экстрактов этанолиза соломы пшеницы	54

3.2.1	Состав продуктов превращения полисахаридов соломы в условиях этанолиза	55
3.2.2	Состав продуктов превращения лигнина соломы в условиях этанолиза	61
3.2.2.1	Состав гексанового экстракта	63
3.2.2.2	Состав этаноллигнина.....	71
3.2.2.3	Состав этилацетатного экстракта.....	81
3.3	Сверхкритический этаноллиз соломы пшеницы с использованием кислотного катализатора	84
3.4	Сверхкритический этаноллиз соломы пшеницы с использованием метилирующего реагента	95
3.4.1	Фракционный состав этанольных экстрактов этанолиза соломы пшеницы в присутствии диметилкарбоната.....	100
3.4.2	Схема химических превращений полисахаридов соломы в условиях сверхкритической экстракции.....	101
3.4.3	Состав низкомолекулярных продуктов сверхкритической экстракции соломы смесью этанола и диметилкарбоната.....	105
3.4.4	Схема химических превращений лигнина соломы в условиях сверхкритической экстракции.....	107
3.5	Влияние условий процесса этанолиза на выход продуктов ферментативного гидролиза полисахаридов соломы	118
	Выводы.....	122
	Библиографический список	124

Введение

Создание и развитие органосольвентных способов обработки лигноцеллюлозного сырья с целью подготовки его для ферментативного гидролиза является одним из приоритетных направлений химии и химической технологии, поскольку наряду с возможностью получения высокого выхода целлюлозы, доступной для ферментативного гидролиза, и широкой гаммы продуктов фрагментации лигнина они позволяют решать экологические проблемы отрасли. Одним из наиболее перспективных органосольвентных способов является этанолиз. На сегодняшний день он привлекает исследователей, прежде всего, как эффективный метод выделения и изучения строения нативного лигнина. Возможности его использования для комплексной переработки биомассы отходов сельскохозяйственных растений, в том числе соломы злаковых культур, еще недостаточно изучены.

Изучению процесса этанолиза лигноцеллюлозного сырья уделяется большое внимание во многих странах. Большая часть приведенных в литературе исследований механизма этанолиза лигноцеллюлозного сырья выполнена на модельных соединениях и древесине в мягких условиях процесса. Изучению суб- и сверхкритического этанолиза посвящено значительно меньше работ. Работы выполнены в основном с образцами разнообразной древесины и в меньшей степени – с недревесным сырьем. Использованы реакторы различной конструкции, чаще всего периодического действия без контроля давления обработки, температурные условия охватывают, как правило, узкий диапазон. Все это существенно затрудняет сравнительный анализ полученных результатов. Предложенные механизмы превращения компонентов биомассы лигноцеллюлозы в условиях этанолиза независимо от температурного диапазона предполагают наличие кислой среды и поэтому требуют дополнительного экспериментального подтверждения. Практически не рассматривается возможность протекания радикальных превращений полисахаридов и лигнина в условиях сверхкритического этанолиза.

На сегодняшний день нет достаточных сведений о направлениях химических превращений компонентов лигноцеллюлозы в суб- и сверхкритических условиях этанолиза, о составе продуктов, получаемых при изменении условий

процесса, о принципах подбора растворителей и их сочетаний для повышения эффективности процесса.

Тем не менее, на основании имеющихся данных можно утверждать, что процесс этанолиза имеет перспективы коммерческого использования для переработки лигноцеллюлозного сырья, в том числе и отходов сельскохозяйственных растений. Поэтому исследование химических превращений компонентов соломы в среде суб- и сверхкритического этанола представляется весьма актуальной задачей.

Объект исследования. Солома пшеницы и продукты этанолиза биомассы соломы.

Предмет исследования. Химические превращения компонентов соломы в среде суб- и сверхкритического этанола

Целью работы является изучение химических превращений полисахаридов и лигнина соломы пшеницы в условиях суб- и сверхкритического этанолиза.

В соответствии с поставленной целью были определены задачи:

- изучение выхода и состава продуктов превращения полисахаридов и лигнина соломы пшеницы в варьируемых условиях процесса этанолиза;
- исследование влияния воды и метилирующего реагента на выход и состав продуктов сверхкритического этанолиза соломы;
- оценка механизмов основных процессов фрагментации полисахаридов и лигнина соломы при сверхкритической экстракции этанолом и диметилкарбонатом;
- исследование влияния условий процесса этанолиза соломы на выход продуктов последующего ферментативного гидролиза ее полисахаридов.

Научная новизна. Получены новые данные о химизме превращения основных компонентов соломы пшеницы в условиях этанолиза, заключающиеся в том, что: в субкритических условиях основными процессами преобразования биомассы соломы являются нарушение межмолекулярного взаимодействия компонентов и кислотный гидролиз легкогидролизуемых макромолекул полисахаридов и лигнина; в сверхкритических условиях в интервале температур 250-285 °С преобла-

дают процессы делигнификации; в интервале 285-355 °С интенсивны процессы гидролиза целлюлозы, конденсации и коксования продуктов этанолиза.

Установлено, что в условиях сверхкритического этанолиза присутствие воды в этаноле снижает растворяющую способность водно-этанольной смеси по отношению к продуктам фрагментации лигнина, способствует процессам их конденсации и снижению степени делигнификации соломы.

Впервые экспериментально показано влияние диметилкарбоната на глубину превращения биомассы соломы пшеницы при сверхкритическом этанолизе. Благодаря эффективному алкилированию компонентов соломы и продуктов их фрагментации около 95 % ее биомассы превращается в жидкие продукты и газы. Предложены схемы химических превращений полисахаридов и лигнина соломы в условиях сверхкритической экстракции этанолом и диметилкарбонатом.

Установлено повышение в 5,3 раза выхода продуктов ферментативного гидролиза полисахаридов соломы пшеницы после ее обработки в субкритических условиях этанолиза.

Практическая значимость. Определены режимы суб- и сверхкритического этанолиза пшеничной соломы, обеспечивающие высокий выход водорастворимых углеводов и продуктов фрагментации лигнина, необходимых для биотехнологической и химической отраслей промышленности.

Установлено повышение выхода продуктов этанолиза и образование метилгликозидов при использовании диметилкарбоната.

Полученные в работе результаты могут быть использованы при разработке технологий переработки лигноцеллюлозного сырья для получения ценных продуктов, таких как водорастворимые углеводы, фенолы, метилгликозиды, карбоновые кислоты и др.

Диссертация соответствует специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины. Область исследований: п.1 Химия и физико-химия основных компонентов биомассы дерева и некоторых видов растительного сырья (однолетние растения, водоросли, торф, отходы сельскохозяйственного производства и др.).

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Характеристика методов предподготовки лигноцеллюлозного сырья

Основные компоненты лигноцеллюлозного сырья целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин за счет межмолекулярного взаимодействия и ковалентных связей образуют прочный лигноцеллюлозный комплекс, устойчивый к действию ферментов. Это создает проблемы при выделении компонентов с целью исследования их состава и строения, а также использования в химической и биохимической промышленности [1].

В частности, реакционная способность лигноцеллюлозного сырья при ферментативном гидролизе, как правило, незначительная [2], что объясняется протеканием гидролиза в гетерогенной среде, на поверхности субстрата, имеющего упорядоченную структуру. Кроме того, доступ ферментов к гликозидным связям целлюлозы затруднен лигнином и гемицеллюлозой, покрывающими ее микрофибриллы. Как следствие производство биотоплива из лигноцеллюлозного сырья является не эффективным, как по стоимости, так и по производительности. Поэтому на современном этапе они являются неконкурентноспособными. Все это в комплексе обусловило необходимость разработки методов предподготовки лигноцеллюлозы, обеспечивающих разрушение морфологической структуры лигноцеллюлозы. Это позволит преобразовать её в состояние, более подходящее для ферментативного гидролиза (рисунок 1.1).

Наибольшего внимания среди известных методов предподготовки лигноцеллюлозного сырья заслуживают механические, физические, химические и биологические методы. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что реакционную способность лигноцеллюлозы действительно можно изменить при разнообразном воздействии. Многие методы обеспечивают лишь незначительные изменения растительной биомассы, а некоторые из них вызывают существенные структурные преобразования. В идеальной ситуации предварительная обработка должна обеспечить высокий выход сбраживаемых сахаров, ограниченное форми-

рование продуктов разложения, ингибирующих ферментолит и ферментацию, и при этом оставаться экономически выгодной.

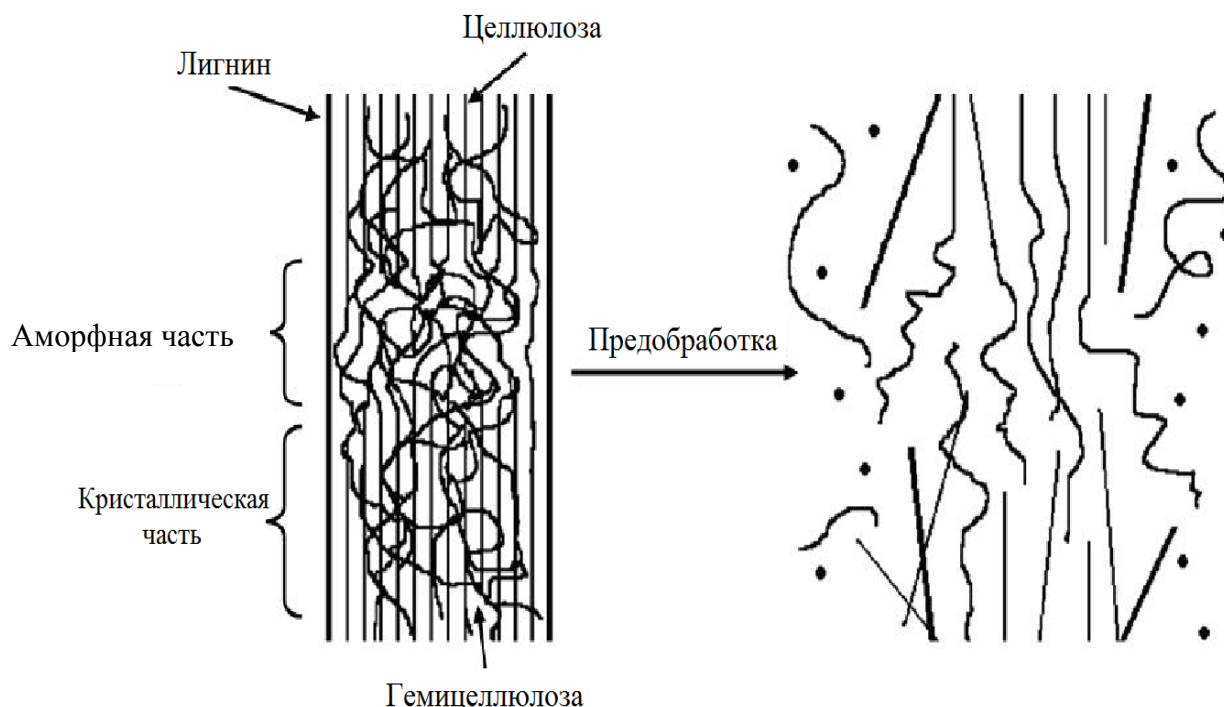


Рисунок 1.1 – Результат предварительной обработки лигноцеллюлозы [3]

При механическом воздействии на лигноцеллюлозу с использованием различных видов мельниц происходит нарушение кристаллической структуры целлюлозы [4], увеличение площади поверхности контакта с ферментами [5] и, как следствие, повышение эффективности ферментативного гидролиза [6, 7]. Механическая обработка не эффективна для мягкой древесины [8]. Так, при измельчении древесины красной ольхи в шаровой мельнице в течение 120 мин получена степень ферментативного гидролиза целлюлозы около 20 %, в то время как для обработанной в тех же условиях древесины осины – 80 %. Этот факт, безусловно, ограничивает использование механических методов обработки. Продолжительность, энергетические затраты и их неспособность удалять лигнин из биомассы вводят дополнительные ограничения.

Физические методы включают обработку лигноцеллюлозы ультразвуком [9–11], электронами и γ -лучами [12–14], ультрафиолетовым светом [15] нагревание или охлаждение в различных средах при повышенном или пониженном давлении и т.д. [12, 16]. В результате воздействия происходит деполимеризация ос-

новых компонентов лигноцеллюлозы, а также уменьшение степени полимеризации и индекса кристалличности целлюлозы. В целом, по эффективности последующего ферментолиза физические методы в 2-3 раза уступают механическим.

Для биологической обработки лигноцеллюлозного сырья исследованы грибы белой, коричневой и мягкой гнили, разрушающие полисахариды и лигнин [17]. На основе накопленного экспериментального материала сделан вывод о том, что между процессами биологического разложения мягких и твердых пород древесины не существует большого различия [12, 17]. Несмотря на то, что биологические методы мало изучены, можно отметить основной их недостаток – продолжительность обработки, достигающая нескольких недель. По эффективности биологические методы не уступают методам механического воздействия.

Известные химические методы можно разделить на методы, удаляющие из растительной биомассы сахара, и методы, удаляющие лигнин. Процессы делигнификации наиболее выражены при использовании органосольвентных методов [18–20] и щелочной обработки, в том числе и аммиаком [21], а удаление сахаров – при кислотном гидролизе, автогидролизе, паровом взрыве и др. [22–24].

Основными целями кислотного гидролиза являются – перевод гемицеллюлоз в растворимую фракцию, а целлюлозу сделать более доступной для ферментов путем аморфизации ее структуры и очистки от лигнина и гемицеллюлоз. Кислотный гидролиз осуществляют либо при относительно низких температурах концентрированными кислотами (72 % H_2SO_4 , 41 % HCl или 100 % CF_3COOH) [25], либо при высокой температуре (120–200 °C) разбавленными растворами кислот [26–28].

К преимуществам кислотного гидролиза можно отнести простоту и относительно низкие затраты на обработку различной лигноцеллюлозы, обеспечивающей эффективность последующего ферментолиза целлюлозы, а к недостаткам – вторичные превращения в условиях обработки полученных сахаров с образованием фурфурола и гидроксиметилфурфурола до 2 % на а.с.м. [29, 30], а также коррозию оборудования и необходимость утилизации отходов.

Основными процессами, протекающими при автогидролизе и паровом взрыве, являются: интенсификация процессов гидролиза полисахаридов за счет образующейся уксусной кислоты и кислотного-каталитических свойств воды, проявляющихся при высоком давлении и температуре, а также частичная фрагментация гемицеллюлоз и лигнина [31, 32]. В перспективе на эти методы возлагаются определенные надежды в плане их практического использования. К недостаткам методов можно отнести то, что некоторые продукты деградации сахаров и фенольные соединения, образующиеся в значительных количествах из лигнина, могут быть токсичными для некоторых бактерий и влиять на ферментативные процессы [33].

Любое растительное сырье на одну треть состоит из лигнина, связывающего волокна целлюлозы. Поскольку он имеет фенольную природу и не способен сбрасываться с образованием спиртов, а продукты его разложения отрицательно влияют на процессы ферментации, в разрабатываемые технологии переработки лигноцеллюлозы с получением биотоплив целесообразно включать стадию делигнификации.

В процессе химической обработки происходит либо модификация структуры лигнина, либо его фрагментация с получением растворимых продуктов, повышается кристалличность целлюлозы, что обеспечивает ее устойчивость к гидролизу в условиях процесса. Гемицеллюлозы в этих условиях легко гидролизуются по гликозидным связям с выделением моно- и олигосахаридов. Гидролиз сложноэфирных связей гемицеллюлоз обеспечивает получение уксусной кислоты, которая вносит свой вклад в создание кислой среды этанолиза. Направление и глубина этих превращений определяются как условиями обработки (природы растворителя, продолжительности, температуры, давления, наличия катализатора), так и природой биомассы.

В настоящее время основными способами делигнификации при получении технической целлюлозы являются сульфитный и сульфатный методы [16], они же в целлюлозно-бумажной промышленности являются главными источниками за-

грязнения окружающей среды токсичными серо- и хлорсодержащими веществами.

Наряду с этими способами применяют другие методы делигнификации: натронные, нейтрально-сульфитные, органосольвентные, окислительные, щелочные и др. [34–42]. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки, прежде всего, по экологическим и экономическим показателям.

Органосольвентные методы – одно из наиболее перспективных направлений для предобработки лигноцеллюлозного сырья. Их практическое использование наряду с получением ценных продуктов для химической и биохимической отраслей промышленности позволит решить накопившиеся экологические проблемы производств, связанных с переработкой древесины. Методы позволяют разделить лигноцеллюлозный комплекс растительной биомассы на составные компоненты: гемицеллюлозы, целлюлозу и лигнин. Различные кислоты и щелочи могут быть использованы в качестве катализатора. Положительными моментами при практическом использовании органосольвентных методов являются возможность выделения из лигноцеллюлозного сырья малоизмененных лигнинов и удаление растворителей дистилляцией [43]. Выделенный лигнин может быть использован в качестве сырья в химической промышленности.

В органосольвентных методах в качестве растворителей используются органические соединения или их смеси с водой, в том числе алифатические спирты C_1 - C_9 , бензиловый спирт, фенол, этиленгликоль, ацетон, муравьиная и уксусная кислота, ионные жидкости и др. [44]. Температурные условия обработки зависят от используемого растворителя, наличия катализатора и типа обрабатываемой биомассы.

1.2 Алкоголиз в химии растительного сырья

Экстракция спиртами (алкоголиз) широко используется для выделения из растительного сырья экстрактивных веществ, а также лигнина в виде алкогольлигнинов с последующим использованием их в качестве объектов для иссле-

дования состава и строения природного лигнина [45]. Чаще всего используют этанол, так как он менее токсичен в сравнении с метанолом. Используется он либо в чистом виде, либо в виде водно-этанольной смеси. Согласно литературным источникам, за рубежом алкоголиз рассматривают и как перспективный метод предобработки лигноцеллюлозы вследствие его относительно высокой эффективности удаления лигнина и экологической безопасности.

Как правило, под алкоголизом понимают экстракцию лигнина из растительного сырья спиртом, сопровождающуюся химическим взаимодействием растворителя и продуктов экстракции. Предполагается, что при алкоголизе происходит гидролиз гликозидных связей полисахаридов и сложноэфирных связей между лигнином и углеводами с последующей заменой последних на спирт с образованием растворимых в условиях процесса алкогольлигнинов [46]. Интенсивность этих процессов существенно зависит от температуры обработки.

Наиболее изученным на сегодняшний день является мягкий алкоголиз древесины. Влияние температуры, давления, природы биоматериала, суб- и сверхкритического состояния спиртов на эффективность процесса этанолиза лигноцеллюлозного сырья рассмотрены недостаточно полно.

1.2.1 Мягкий алкоголиз

Классический вариант мягкого алкоголиза представляет собой обработку образца лигноцеллюлозного сырья в аппарате Сокслета или при температуре кипения спирта с обратным холодильником. Часто кипячение проводят в присутствии 0,1–3,0 % минеральной кислоты в качестве катализатора. Выходы экстрактов при этом зависят от природы и степени измельчения сырья, продолжительности обработки и используемого растворителя [47]. В составе экстрактов, как правило, присутствуют карбоновые кислоты и их эфиры, углеводороды и карбонильные соединения. Ароматические и гетероциклические соединения, которые можно рассматривать в качестве продуктов деполимеризации компонентов лигноцеллюлозы в условиях обработки, соответственно, присутствуют в незначительных

количествах. В условиях обработки извлекается лишь небольшая часть лигнина: из хвойной древесины – до 3 %, из лиственной – до 7 % [48].

1.2.2 Суб- и сверхкритический алкоголиз

Суб- и сверхкритический алкоголиз имеет ряд преимуществ перед альтернативными методами термохимического преобразования биомассы растительного сырья и выделения экстрактивных веществ. Это незначительная продолжительность обработки, регенерация растворителей, возможность варьирования условий обработки для получения растворимых продуктов заданного состава и др.

Применение суб- и сверхкритических условий для обработки лигноцеллюлозного сырья с последующим ферментализмом стали рассматривать сравнительно недавно. Тем не менее на сегодняшний день выполнен большой объем исследований с использованием в качестве растворителей спиртов, эфиров, воды, кетонов, органических кислот и фенолов. Суб- и сверхкритический алкоголиз был применен ко всем основным типам лигноцеллюлозы: лиственной [49] и хвойной [50] древесине, соломе злаковых культур [51].

Спирты в сверхкритических условиях представляют интерес для обработки лигноцеллюлозного сырья вследствие своих уникальных свойств, а именно: повышенной растворяющей способности, низкой вязкости, высоких скоростей диффузии в поровое пространство древесины и др. При их использовании важное значение имеют температурные условия процесса, т. к. основные компоненты лигноцеллюлозы и продукты их гидролиза характеризуются низкой термостойкостью.

Согласно данным таблицы 1.1, с увеличением молекулярной массы спиртов наблюдается повышение значений их критической температуры и снижение критического давления. При выборе спиртов в качестве растворителей для процесса алкоголиза необходимо учитывать то, что использование высоких температур при обработке лигноцеллюлозного сырья приводит к существенному образованию газов и соединений – ингибиторов процесса ферментативного гидролиза [52]. По-

этому чаще всего процесс алкоголиза проводят с низкомолекулярными спиртами. Дополнительным преимуществом этих спиртов являются относительно низкие значения диэлектрической проницаемости, что обеспечивает способность растворять относительно высокомолекулярные фрагменты полисахаридов и лигнина.

Таблица 1.1 – Параметры критического состояния некоторых спиртов [53]

Растворитель	Температура, °C	Давление, МПа
Метанол	239	8,09
Этанол	243	6,14
Пропанол-1	264	5,06
Бутанол-1	287	4,90
Бутанол-2	263	4,19
Октанол-1	383	2,86
Деканол-1	414	2,22

В результате многочисленных исследований установлено, что эффективность процесса суб- и сверхкритического алкоголиза растительного сырья зависит, прежде всего, от природы спирта, условий процесса, состава обрабатываемой лигноцеллюлозы и используемого катализатора.

Влияние природы спирта. В работе [53] выполнено сравнительное исследование растворяющей способности спиртов в условиях суб- и сверхкритического алкоголиза с образцами измельченной древесины бука (Япония) в реакторе объемом 5 см³ при 270 и 350 °C. В качестве растворителей использованы первичные одноатомные предельные спирты состава C₁-C₄, C₈ и C₁₀. Давление в реакторе не регулировали. Оно зависело от температуры и используемого спирта. При 270 °C при переходе от метанола к деканолу давление снижалось с 27 до 4 МПа, а при 350 °C – с 43 до 6 МПа. В соответствии с этим, при использовании спиртов C₁-C₄ при 350 °C обработка была выполнена в сверхкритических условиях, а для остальных спиртов – в субкритических.

Авторы установили, что в субкритических условиях (270 °C) – независимо от используемого спирта – в течение 30 мин растворяется не более половины древесины бука. При этом наибольшие скорости превращения биомассы наблюдались в спиртах C₁-C₄ в первые 10 мин обработки. При увеличении продолжительности степень конверсии бука в этих спиртах практически не изменялась, а для

октанола и деканола возрастала. При 350 °С (30 мин) для всех спиртов степень конверсии была близка к 90 %. Высокие скорости превращения биомассы наблюдались при использовании октанола. При его использовании степень конверсии биомассы бука около 90 % была получена в течение 3 мин, в то время как для пропанола – за 20 мин, а для метанола – за 30 мин.

Исходя из результатов изучения молекулярно-массового распределения продуктов алкоголиза, был сделан вывод, что в отличие от спиртов C_1 - C_3 бутанол и октанол в условиях эксперимента способны растворять высокомолекулярные продукты деструкции компонентов лигноцеллюлозы. Гемицеллюлозы в условиях эксперимента растворяются во всех спиртах. Основными низкомолекулярными продуктами превращения лигнина являются конифериловый и синапиловый спирты и их алкилированные γ -эфиры, что свидетельствует об относительно мягких условиях обработки и не согласуется с достаточно жесткими температурными условиями эксперимента. Целлюлоза устойчива к гидролизу в условиях эксперимента. Наблюдается незначительная степень гидролиза ее при 270 °С – в октанол и деканол, а при 350 °С – во всех спиртах. Авторы предположили, что гидролиз полисахаридов в условиях процесса сопровождается алкилированием полученных продуктов с образованием алкилированных α - и β -D-гликозидов, последующие превращения которых приводят к образованию левоглюкозана, фурфурола и 5-гидроксиметилфурфурола, а фрагментация лигнина протекает с разрывом эфирных связей.

Высокая растворяющая способность сверхкритического метанола подтверждена при обработке микрокристаллической целлюлозы [54], которая практически полностью растворилась в нем при 350 °С (43 МПа) в течение 7 мин. Основными продуктами деполимеризации целлюлозы были метилированные целлотриоза и целлобиоза, метил α - и β -D-глюкозиды, левоглюкозан и 5-гидроксиметилфурурол.

Несмотря на высокую растворяющую способность, спирты в суб- и сверхкритических условиях алкоголиза не способны извлечь все продукты превращения основных компонентов лигноцеллюлозы. Более эффективными являются

смешанные растворители. В работе [55] установлено, что этанол и бутанол в смеси с водой в соотношении 1:1 экстрагируют большие количества лигнина из березовой и осиновой древесины при 170–180 °С. Повышение выхода растворимых продуктов при использовании спиртов в смеси с водой в процессе делигнификации древесины отмечено также в работе [4].

Из литературных данных [56] известно, что вода при температурах выше 200 °С, проявляя кислотные свойства, способствует гидролизу полисахаридов, а присутствие спирта ускоряет процесс делигнификации. Поэтому эффективность разделения лигноцеллюлозного комплекса в водно-этанольной смеси может быть обусловлена одновременным удалением лигнина и гемицеллюлоз. Водно-этанольная смесь легко проникает в структуру древесины [57], что приводит к фактически однородной ее делигнификации. Также установлено, что при высокой концентрации спирта в жидкую фракцию переходят преимущественно продукты фрагментации лигнина, а основная часть целлюлозы и нерастворимые в водно-спиртовой смеси гемицеллюлозы остаются в твердом остатке.

Об оптимальной концентрации этанола для выделения лигнина литературные сведения противоречивы. В работе [58] выявлено, что фрагментация лигнина древесины при 195 °С наиболее интенсивна при использовании этанола с концентрацией от 50 до 70 % об. При обработке древесины березы различными органическими растворителями, в том числе спиртами C_1 - C_3 , в сверхкритических условиях [59] в интервале температур 250–280 °С и давлении около 10 МПа спирты показали высокую делигнифицирующую способность. Полисахариды при этом тоже подвергались деструкции. Максимальные значения степени делигнификации древесины и степени гидролиза полисахаридов получены для этанола с концентрацией от 25 до 50 % об.

Высокая степень делигнификации мягкой древесины (более 90 %) получена в субкритических условиях при 150 °С при использовании 40 %-го этанола, насыщенного кислородом [60]. Показано, что аналогичные результаты можно получить при использовании метанола и пропанола [61]. Выявлено, что при алкоголизе в присутствии молекулярного кислорода происходит окисление основных

компонентов древесины. Установлено, что при этом фрагментация окисленного лигнина происходит с большей скоростью, чем полисахаридов.

Эффективность процесса делигнификации может быть повышена при использовании водных растворов многоатомных спиртов [62]. При использовании 60 %-го раствора этиленгликоля при 180 °С (90 мин) из биомассы древесины были получены большая степень делигнификации и больший выход сахаров, в сравнении с использованием в аналогичных условиях 60 %-го этанола. Недостатком использования этиленгликоля является сложность выделения продуктов экстракции.

Влияние условий процесса. Суммарный выход продуктов превращения компонентов биомассы лигноцеллюлозного сырья при алкоголизе определяется, прежде всего, температурой процесса. При обработке древесины сосны в метаноле [63] в субкритических условиях (235 °С) выход жидких продуктов составил 45 %, при более высоких температурах в сверхкритических условиях при 367 °С выход увеличился до 85 %, а при 500 °С – до 98 %. Более жесткие условия сверхкритического алкоголиза способствуют увеличению выхода из обрабатываемой биомассы газообразных продуктов с преобладающим содержанием диоксида углерода.

Высокая степень конверсии биомассы древесины в сверхкритическом метаноле была получена в работе [64]. В результате изучения обработки различной древесины и основных ее компонентов в сверхкритическом метаноле [65] установили, что при температуре 350 °С и давлении 43 МПа более 90 % любой древесины можно перевести в жидкие продукты и газы. Основными недостатками обработки являются значительное газообразование и продолжительность.

Согласно литературным данным, наряду с мягким этанолизом, значительная часть работ выполнена с древесиной при температурах до 200 °С и давлениях не более 4-5 МПа, т.е. в субкритических условиях этанолиза. Установлено, что повышение температуры и давления этанолиза способствует увеличению выхода спирторастворимых продуктов не только за счет повышения скорости гидролиза высокомолекулярных компонентов древесины, но и за счет обеспечения их до-

ступности в результате нарушения межмолекулярного взаимодействия компонентов.

Исследование влияния условий сверхкритического этанолиза на конверсию биомассы сосны выполнено в работе [66]. Эксперимент проведен в инертной среде, в интервале температур 280-400 °С, продолжительности обработки до 240 мин, при отношении биомассы к растворителю от 0,06 до 0,25 г/г. Выявлено, что температура и продолжительность процесса оказывают большее влияние на выход жидких продуктов, нежели давление и отношение биомассы к растворителю. При 400 °С, продолжительности 120 мин и отношении 0,06 г/г без использования катализаторов и внешнего источника водорода степень конверсии биомассы сосны составила 98,1 %, выход жидких продуктов – около 65,8 %, а выход газов – более 30 % а.с.м. В сравнении с исходной древесиной полученные жидкие продукты характеризовались большей насыщенностью водородом и меньшим содержанием кислорода.

Влияние состава лигноцеллюлозного сырья. Выход спирторастворимых продуктов и газов в условиях алкоголиза зависит и от состава обрабатываемого лигноцеллюлозного сырья. При исследовании особенностей превращения древесины бука и кедра, как представителей твердой и мягкой древесины, соответственно, в условиях сверхкритического метанолиза установлено, что при 270 °С (27 МПа) большой выход спирторастворимых продуктов и газов получен из древесины бука [65]. При 350 °С (43 МПа) различий в степени конверсии не наблюдалось. Свыше 90 % биомассы исследуемых образцов в течение 30 мин обработки превратились в газы и спирторастворимые продукты.

Каталитический алкоголиз. Эффективность удаления лигнина в условиях суб- и сверхкритического алкоголиза повышается при использовании катализаторов (минеральных и органических кислот, щелочей, минеральных солей). Фрагментация лигнина, сопровождающаяся гидролизом эфирных связей, с высокой эффективностью протекает в кислой среде. Этим и объясняется то, почему значительная часть исследований делигнификации лигноцеллюлозного сырья в условиях мяг-

кого алкоголиза выполнена с использованием кислотных катализаторов, в качестве которых использовали минеральные и органические кислоты.

В работе [67] фракционирование соломы пшеницы на обогащенный целлюлозой твердый остаток, спирторастворимые продукты гидролиза гемицеллюлоз и фрагментации лигнина выполнено посредством двухстадийного процесса с использованием кислотного катализатора. На первой стадии проводили кислотный гидролиз соломы разбавленным (0,5-2,5н) раствором H_2SO_4 при температуре 100 °С в течение 10-60 мин. На второй стадии удаление лигнина осуществляли 2 н H_2SO_4 в водном этаноле (62,5-87,5 % об.) при температуре 81 °С в течение 90 мин. В результате на первой ступени обеспечили гидролиз около половины исходных гемицеллюлоз с образованием водорастворимых моно- и олигосахаридов, а на второй ступени – удаление до 70 % исходного лигнина с незначительной потерей целлюлозы (менее 2 %).

При исследовании влияния дозы катализатора и концентрации этанола на степень конверсии древесины гибридного тополя [49] высокие выходы спирторастворимых продуктов получены при использовании 60 %-го этанола и 1,25 %-го раствора серной кислоты в качестве катализатора. При 180 °С в течение 60 мин обработки получен твердый продукт, обогащенный целлюлозой, а также этаноллигнин, в составе которого выделено около 74 % лигнина исходной древесины. В составе твердого продукта было выделено около 88 % целлюлозы и около 30 % гемицеллюлоз тополя.

Повышение степени конверсии древесины тополя в среде 70 %-го раствора метанола при температурах 130-210 °С получено при использовании 0,05 М раствора H_2SO_4 в качестве катализатора [68]. Показано, что повышению степени деглигнификации древесины тополя способствует также проведение метанолиза в динамических условиях, поскольку постоянное удаление из реакционной среды метанолрастворимых продуктов снижает вероятность их осаждения на целлюлозе при охлаждении.

К недостаткам этанолиза в присутствии кислот можно отнести их катализирующее влияние на процесс дегидратации этанола. В работе [69] выявлено, что

при температурах более 320 °С этанол и пропанол-1 практически полностью превращался в этилен и пропилен соответственно.

Для снижения потерь этанола в результате дегидратации была предложена двухстадийная схема обработки [70]. На первой стадии обработку древесины проводили при 25 °С 0,1 %-м раствором H_2SO_4 в течение 4 часов. В результате исследования состава полученных продуктов установили, что на первой стадии было гидролизовано около половины гемицеллюлоз древесины без заметной деградации лигнина и целлюлозы. На второй стадии твердый остаток первой ступени обрабатывали 50 %-м этанолом в течение двух часов при 200 °С. В результате в этанолрастворимые продукты было переведено более 90 % лигнина исходной древесины и большая часть оставшихся после первой ступени гемицеллюлоз. Степень гидролиза целлюлозы в этих условиях обработки была незначительной.

Jimenez и сотрудники [71] исследовали процесс делигнификации соломы пшеницы водно-метанольной смесью. Было установлено, что при высоких температурах фрагментация лигнина эффективно протекает без использования катализаторов. Авторы предположили, что катализатором являются органические кислоты (уксусная, муравьиная и др.), образующиеся из биомассы соломы при обработке. При этом совершенно проигнорировали кислотные свойства воды, которые в используемых условиях эксперимента играют существенную роль.

При этанолизе степень делигнификации сырья повышается и при использовании щелочных катализаторов [72]. Как правило, обработку проводят в интервале 150-170 °С. При этом термическая деградация полисахаридов и продуктов их гидролиза в сравнении с обработкой в кислой среде происходит менее интенсивно. Добавление гидроксида натрия к этанолу повышает его делигнифицирующую способность и селективность. В свою очередь, этанол, снижая поверхностное натяжение смеси, способствует процессам массопереноса, что заметно сокращает время обработки.

Деполимеризация алкогольлигнинов и модельных соединений, содержащих в своем составе структурные фрагменты лигнина, при сверхкритическом этанолизе в присутствии щелочных катализаторов исследована в работе [73]. В качестве

катализаторов использованы KOH, NaOH, Ca(OH)₂, LiOH и Na₂CO₃. Наибольшая эффективность деполимеризации образцов получена при использовании гидроксидов натрия и калия. С гидроксидом калия получены наибольшие скорости деполимеризации. При исследовании состава полученных продуктов установили, что доминирующими направлениями деполимеризации алкогольлигнинов являются сольволиз простых эфирных связей и алкилирование фенольных колец.

При обработке образцов стеблей подсолнечника при 290 °C в автоклаве с катализатором NaOH в количестве 10 % масс. выход жидких продуктов при метанолизе увеличился с 40,0 до 58,5 %, а при этанолизе – с 45,6 до 54,2 % [54].

Эффективность этанолиза может быть повышена путем последовательной кислотной и щелочной обработки биомассы сырья [19, 20]. Так, выжимки сахарного тростника до этанолиза были обработаны при 130 °C в течение 40 мин 0,2 М раствором серной кислоты (гидромодуль 1:5). При этом было гидролизировано более половины гемицеллюлоз и практически полностью присутствующие белки. Дополнительно были доизвлечены экстрактивные вещества и минеральные компоненты. Установлено, что целлюлоза и лигнин не деполимеризовались в этих условиях. Поэтому полученный твердый продукт с выходом 72,5 % а.с.м. характеризовался повышенным содержанием этих компонентов. После промывки от кислоты он был обработан этанолом с использованием в качестве катализатора NaOH в количестве 3 % а.с.м. тростника. Установлено, что благодаря предварительному кислотному гидролизу, выход жидких продуктов щелочного этанолиза из выжимок сахарного тростника удалось увеличить на 15 %. Другим положительным моментом использованной схемы являются слабо выраженные вторичные превращения сахаров. Фурфурол и 5-гидроксиметилфурфурол были обнаружены в составе продуктов этанолиза в следовых количествах.

В работе [73] выполнено исследование влияния катализаторов на степень делигнификации и степень гидролиза полисахаридов тополя. Эксперимент выполнен при 160 °C, продолжительность 30 мин, растворители: этанол и бутанол с концентрацией 25, 50 и 75 %, гидромодуль 1:10. В этих условиях различия в превращениях биомассы тополя при использовании данных растворителей были не-

значительны: степень гидролиза гемицеллюлоз была в пределах 10-20 %, степень гидролиза целлюлозы – менее 10 %, а степень делигнификации – около 20 %. В присутствии катализаторов (H_2SO_4 и NaOH) в концентрациях от 0,001 до 1,0 н эффективность процесса существенно повышается. Удалось удалить более 90 % гемицеллюлоз и лигнина, но и потери целлюлозы оказались ощутимыми – более 40 %. При использовании NaOH процесс протекал с большей интенсивностью.

В условиях этанолиза процессы делигнификации всегда сопровождаются снижением содержания полисахаридов в биомассе древесины. Это может свидетельствовать о наличии химических связей между структурными фрагментами макромолекул лигнина и полисахаридов. Изменением условий обработки (температура, давление, продолжительность) не удалось добиться их полного разделения. Проведение этанолиза с использованием в качестве катализаторов карбоната натрия или аммиака позволило получить высокую степень делигнификации без заметной деструкции целлюлозы [74]. Хорошие результаты были получены при использовании сульфита натрия в аммиаке, сульфида аммония, хлоридов железа (III), аммония, цинка, алюминия и др. [75]. Установлено, что эти соединения способствуют деполимеризации лигнина и препятствуют превращениям полисахаридов. Также способствуют делигнификации древесины.

Ферментативный гидролиз. Полисахариды лигноцеллюлозного сырья после обработки в условиях алкоголиза характеризуются повышенной реакционной способностью к ферментативному гидролизу [76]. Скорость и глубина их ферментализации зависит от многих факторов и, прежде всего, от температуры процесса и природы исходного лигноцеллюлозного сырья. Так, целлюлоза тополя, после его обработки 60 %-м этанолом при 180 °C в присутствии кислотного катализатора на 93 % была гидролизована ферментами до глюкозы [49]. Предварительная кислотная обработка выжимок сахарного тростника с последующей обработкой при 195 °C (60 мин) 30 %-м этанолом в присутствии щелочного катализатора показала высокую эффективность при предподготовке биомассы выжимок для ферментативного гидролиза [77]. Выход сахаров из 100 г обработанных выжимок сахарного тростника составил 29,1 г.

1.3 Химические превращения компонентов лигноцеллюлозного сырья в условиях этанолиза

1.3.1 Химические превращения полисахаридов

Суммарное содержание полисахаридов в соломе злаковых культур сравнимо с показателями древесины лиственных пород, но при этом в соломе отмечается большее содержание гемицеллюлоз [78]. Солома пшеницы и ржи характеризуется относительно высоким содержанием целлюлозы [79].

Согласно современным представлениям, в условиях процесса алкоголиза основным процессом превращения полисахаридов является их гидролиз по гликозидным связям с образованием моно- и олигосахаридов [80]. По месту разрыва гликозидных связей присоединяются молекулы спирта с образованием гликозида. В присутствии кислотных катализаторов интенсивность процесса гидролиза существенно повышается [81].

Интенсивность процессов превращения целлюлозы и гемицеллюлоз в условиях процессов алкоголиза существенно различается, что обусловлено отличиями в их составе и строении. На начальных стадиях гидролиза решающее значение имеет доступность полисахаридов, зависящая от надмолекулярной структуры лигноцеллюлозы. На внутримолекулярном уровне скорость гидролиза полисахаридов определяют гликозидные связи. По своей природе они являются ацетальными связями, способными гидролизироваться в кислой, щелочной и окислительной среде [82]. Установлено [83], что на реакционную способность гликозидных связей в условиях гидролиза оказывают влияние конформационные, стерические и индуктивные эффекты, а также размер цикла. С учетом всех этих факторов для одного и того же моносахарида фуранозиды гидролизуются значительно быстрее, чем пиранозиды. Наиболее реакционноспособны в условиях гидролиза рамнозидные связи. Галактозидные и ксилозидные связи гидролизуются примерно в 4–5 раз быстрее глюкозидных, а маннозидные в 2–3 раза. Это объясняет высокую

устойчивость целлюлозы к гидролизу, в сравнении с другими полисахаридами растительного происхождения, в том числе и с гемицеллюлозами.

Для нативных целлюлоз справедлива модель аморфно-кристаллического строения с преобладающим содержанием кристаллической формы [84]. Своеобразная ориентация структурных звеньев в макромолекулах целлюлозы способствует образованию прочных межмолекулярных водородных связей между гидроксильными группами смежных молекул. Это обеспечивает высокую плотность упаковки макромолекул целлюлозы и формирует ее кристаллическую структуру, обнаруженную методом рентгеновской дифракции. Целлюлоза не растворяется в воде даже при кипячении, нерастворима во многих кислотах и щелочах. Она растворяется лишь в аммиачных растворах солей меди.

Ряд исследователей рассматривают степень кристалличности и степень полимеризации целлюлозы в качестве важных показателей ее реакционной способности в условиях гидролиза [36, 85]. В работе [86] было обнаружено, что при обработке лигноцеллюлозы в присутствии органического растворителя, в том числе и спиртов, происходит набухание и снижение кристалличности целлюлозы.

Сильная разветвленность макромолекул большинства гемицеллюлоз препятствует их межмолекулярной ассоциации, поэтому, в отличие от целлюлозы, макромолекулы гемицеллюлоз изолированы друг от друга. Кроме того, они содержат более реакционноспособные в условиях гидролиза гликозидные связи. Все это в комплексе обеспечивает относительно высокие скорости гидролиза гемицеллюлоз. В отличие от целлюлозы гемицеллюлозы растворимы в щелочах, но нерастворимы ни в органических растворителях, ни в воде.

При повышенной температуре в кислой среде гемицеллюлозы гидролизуются с образованием пентоз, гексоз, сахарных кислот, алифатических кислот (уксусная, муравьиная и левулиновая (4-оксопентановая)) и альдегидов фурана (5-гидроксиметилфурфурола и фурфурола). Муравьиная и левулиновая кислоты являются продуктами термического разложения гексоз, через стадию образования оксиметилфурфурола. Арабиноза и ксилоза в этих условиях превращаются в фурфурол, из которого образуется муравьиная кислота. Сельскохозяйственные отхо-

ды, характеризующиеся высоким содержанием ацетилизованного ксилана, дают значительные выходы кислот, которые, как фурфурол и оксиметилфурфурол, являются токсикантами ферментации [87, 88].

Предполагаемый механизм гидролиза полисахаридов представлен на рисунке 1.2. На начальной стадии протон кислоты взаимодействует с гликозидным гидроксилом (I) с образованием сопряженной кислоты (II). Затем происходит медленное расщепление связи C–O с образованием промежуточного циклического карбкатиона (III). Протонирование может проходить и по кислороду пиранозного цикла (IV), что приводит к раскрытию последнего и образованию нециклического карбкатиона (V). На последней стадии карбкатионы (III) и (V) взаимодействуют с молекулой воды с образованием конечного продукта и регенерацией катиона водорода [89].

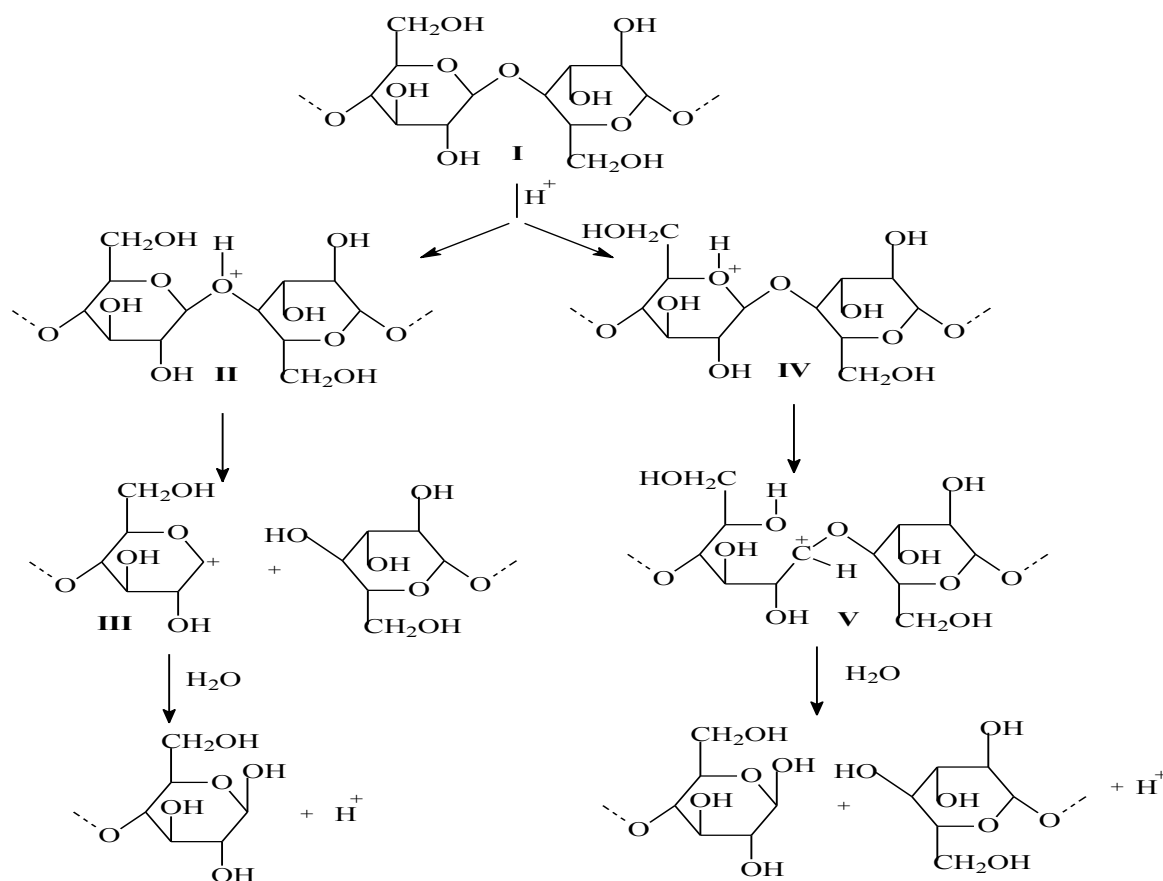


Рисунок 1.2 – Механизм кислотного гидролиза гликозидных связей [48]

Предполагают [90], что при этанолизе этанол может участвовать в процессе гидролиза полисахаридов с образованием этилгликозидов, при этом скорость реакции гидролиза заметно возрастает.

1.3.2 Фрагментация лигнина

Природный лигнин является гетерогенным разветвленным полимером с поперечными сшивками, в котором фенилпропановые единицы связаны углерод-углеродными и углерод-кислородными связями в неупорядоченную трехмерную сетку [91]. Вследствие сетчатой структуры лигнин не растворяется без разрушения химических связей. Он является гидрофобным и очень стойким к химической и биологической деструкции полимером. В отличие от целлюлозы, структура которой одинакова для всех растений, идентичных лигнинов в природе не существует.

На сегодняшний день концепция сетчатого строения лигнинов в связи с накоплением новых данных о структуре макромолекул лигнина постепенно теряет своих сторонников. В частности, в работе [92] утверждается, что макромолекула лигнина из соломы злаковых культур имеет линейную структуру, построенную в основном из монолигнолов сиригильного типа. С другой стороны, по данным [93], лигнины хвойной древесины характеризуются как хаотически разветвленные биополимеры, лигнины лиственной древесины [94] – как звездообразные биополимеры. В связи с чем выдвинута новая гипотеза [95] – о существовании различных универсальных классов лигнинов в соответствии с биологической систематикой. В этой гипотезе, в отличие от общепринятых представлений, постулируется многообразие топологических структур.

По количеству лигнина Комарова солома злаковых культур сравнима с древесными растениями лиственных пород. Содержание карбоксильных групп в макромолекулах лигнина соломы колеблется в интервале 2,23-4,34 %, метоксильных групп – в интервале значений от 0,95 до 1,09 %, что близко к их содержанию в хвойных лигнинах, макромолекулы которых построены из гваяцилпропановых (G-тип) структурных единиц [96]. Однако установлено, что лигнины соломы являются композиционно неоднородными и помимо гваяцильных структур содержат сиригильные (S-тип) и *n*-оксифенилпропановые (H-тип) мономерные единицы. Высоким содержанием последних и объясняется относительно низкое содер-

жание метоксильных групп. Усредненное соотношение единиц типа G:S:H составляет для лигнинов злаковых 100:80:60 [97].

Предполагают, что в биомассе растений макромолекулы лигнина могут быть химически связаны с полисахаридами водородными, сложноэфирными, ацетальными и простыми эфирными связями, образуя блоксополимеры [98]. Ацетальные связи могут быть образованы с участием карбонильных групп лигнина и гидроксильных групп полисахаридов. Такое состояние нативного лигнина не позволяет выделить его из древесины в неизмененном виде, поэтому исследованиям подвергаются образцы лигнина, выделенного из древесины тем или иным известным способом [99]. Лигнин чувствителен даже к сравнительно мягким обработкам, поэтому при технологическом извлечении из древесины происходит значительная модификация его структуры.

Наиболее изученными с точки зрения строения и свойств к настоящему времени являются лигнины древесины хвойных и, в меньшей степени, лиственных пород. Лигнины травянистых растений исследованы крайне недостаточно. Предполагают, что лигнины соломы по строению ближе к лигнинам лиственной древесины, но с меньшей степенью полимеризации [80]. Возможно, также они менее прочно связаны с углеводами и поэтому легче поддаются действию делигнифицирующих компонентов [100].

В результате многочисленных исследований строения лигнинов разнообразными методами выявлено, что в их структуре присутствует более десяти типов связи, в том числе β -O-4, β -5, 5-5, β -1, β - β , α - β , 4-O-5 и α -O-4-связи [45, 101–106] (рисунок 1.3). Среди связей лигнина наибольшая доля приходится на β -O-4-связь (до 40 %) [82]. В целом, около 70 % связей между мономерными звеньями лигнина являются эфирными. Остальная часть представлена разнообразными C–C-связями [107], среди которых в большинстве случаев преобладает β -5-связь. В составе хвойного лигнина в сравнимых количествах присутствуют 5-5 и β -1-связи.

С точки зрения процессов делигнификации наибольший интерес представляют эфирные связи, и, прежде всего, алкиларильные связи (α -O-4 и β -O-4). Про-

стые эфирные связи между бензольными кольцами характеризуются достаточно высокой устойчивостью. Расщепление алкиларильных эфирных связей в зависи-

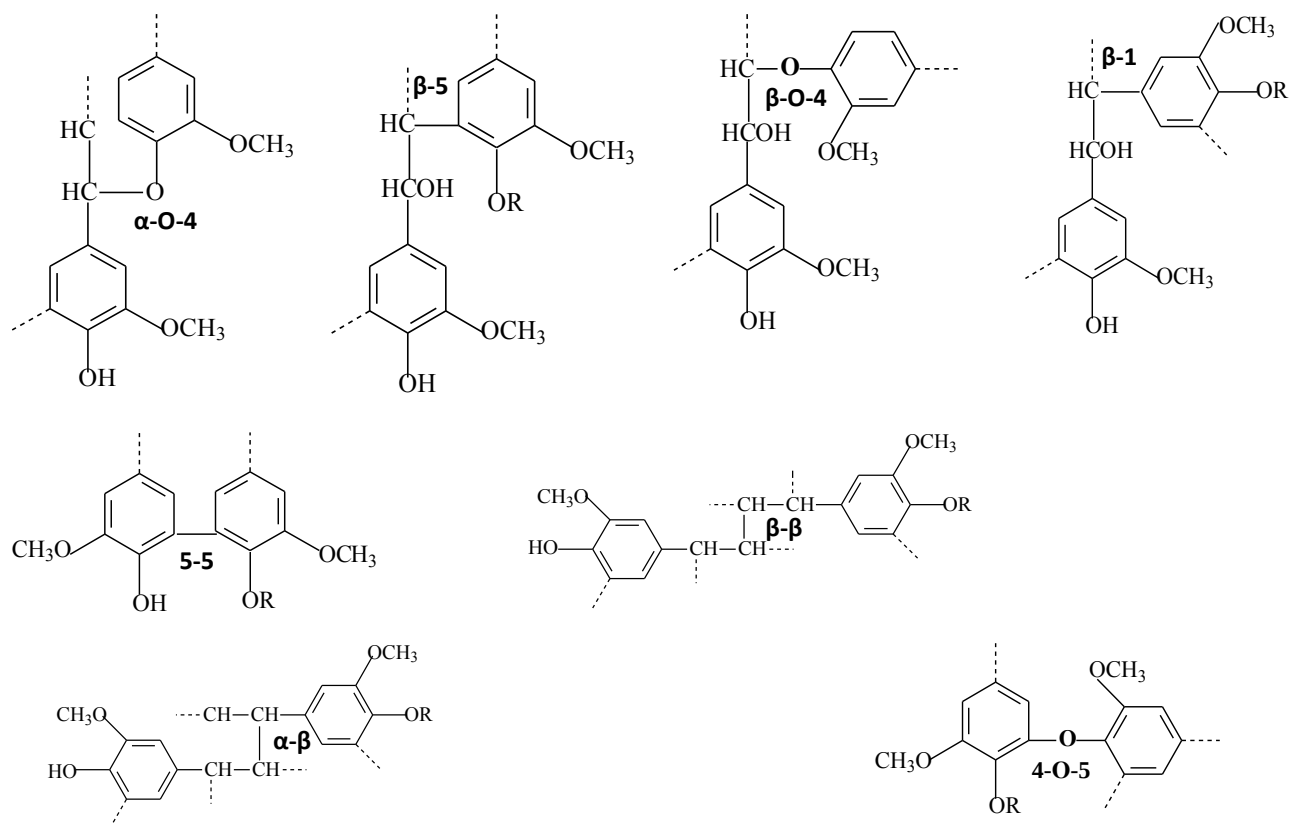


Рисунок 1.3 – Основные типы связей в структуре лигнина

мости от pH-среды протекает по различным механизмам. В кислой среде их гидролиз сопровождается образованием гидроксильной группы, затем карбонильной или карбоксильной группы с последующим отщеплением C_2 - или C_3 -фрагментов [108]. Гидролиз протекает как в воде, так и в среде органического растворителя, например, этанола при этанолизе. Роль катализатора выполняет уксусная кислота, образующаяся в условиях процесса из лигноцеллюлозы.

Гидролиз α -O-4-связи приведен на рисунке 1.4. Он включает протонирование кислорода эфирной связи, отщепление ароматического фрагмента с образованием карбкатиона в α -положении пропановой цепи, стабилизированного системой сопряжения бензольного кольца. Карбкатион взаимодействует с водой с последующим отщеплением катиона водорода и образованием OH-группы в α -положении.

Связи β -О-4 расщепляются значительно труднее α -О-4-связей, так как при протонировании кислорода связи невозможно образование стабильного β -карбкатиона. Гидролиз β -О-4-связи протекает легче при наличии в α -положении ОН-группы.

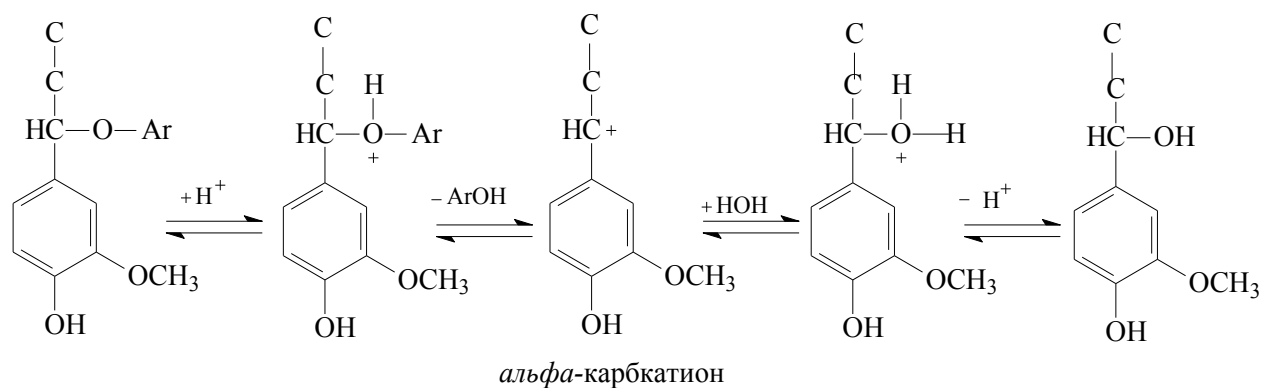


Рисунок 1.4 – Гидролиз α -О-4-связей лигнина в кислой среде [108]

Предполагаемый механизм деструкции лигнина в условиях алкоголиза в кислой среде в общих чертах приведен на рисунке 1.5.

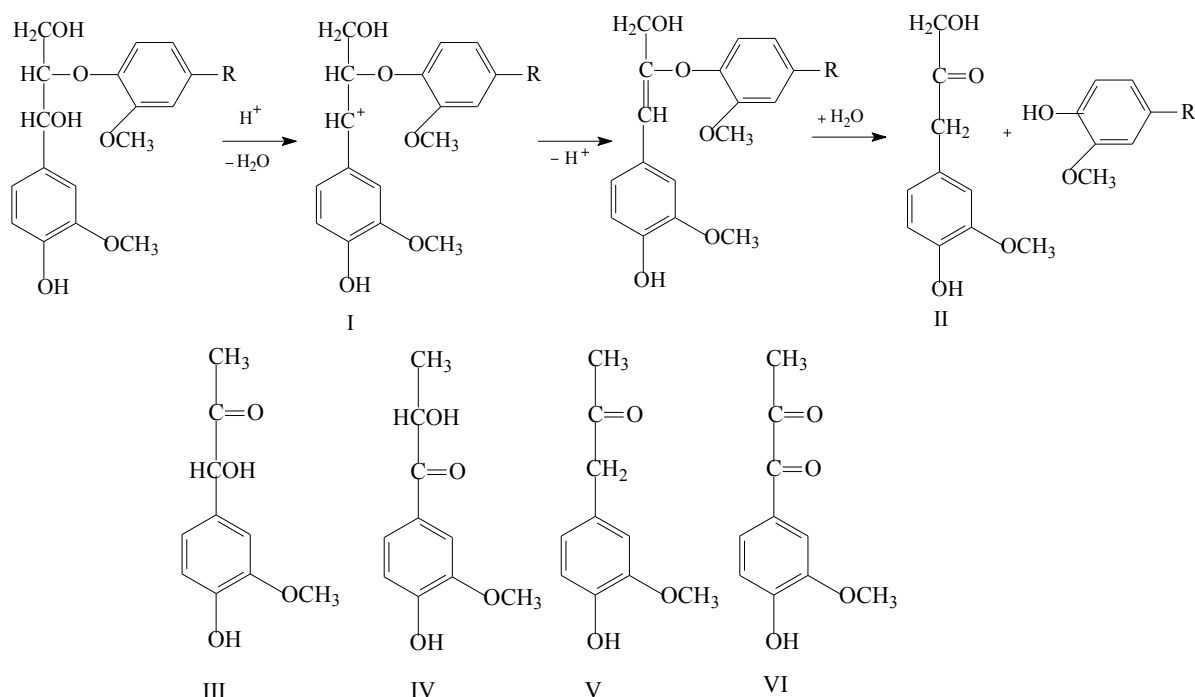


Рисунок 1.5 – Гидролиз β -О-4-связей лигнина в кислой среде [109]

Согласно предложенному механизму, преобладающей реакцией алкоголиза является расщепление β -О-4-связей, которому предшествует образование бензил-карбкатиона (I). Продукт этого расщепления ω -гидроксигваяцилкетон (II) через keto-енольные преобразования далее превращается в кетоны Гибберта (III-VI),

которые обнаружены в продуктах алкоголиза разнообразного лигноцеллюлозного сырья. Наряду с ними параллельно образуются продукты конверсии и конденсации низкомолекулярных продуктов деградации лигнина, протекают реакции алкилирования фенольных колец, образования высших спиртов и уксусной кислоты [110]. В составе выделенных ароматических соединений, как правило, наряду с гваяцильными присутствуют сингильные и *n*-гидрооксифенильные соединения [45].

Об интенсивной деструкции лигнина в условиях алкоголиза было подтверждено в работе [65] при изучении поведения соединений, моделирующих структуру лигнина, в условиях экстракции метанолом (350 °С, 43 МПа, 30 мин). В качестве модельных соединений использованы моноароматические (гваякол, вератрол, 2,6-диметоксифенол и 1,2,3-триметоксибензол) и диароматические соединения, содержащие в своем составе β -О-4-, α -О-4-, 5-5-, β -1-связи. Установлено, что ароматические кольца и структуры типа 5-5-дифенила устойчивы в сверхкритическом метаноле, β -1-связь также не расщепляется, но структурный фрагмент, содержащий ее, быстро преобразуется в стильбен. Алкиларильные эфирные связи (β -О-4 и α -О-4) легко расщепились с образованием низкомолекулярных соединений. Эти результаты подтверждают, что деполимеризации лигнина способствует, главным образом, разрыв простых эфирных связей, тогда как углерод-углеродные связи не расщепляются даже в присутствии кислот.

В состав продуктов мягкого кислотного гидролиза переходят низкомолекулярные фрагменты лигнина, качественный и количественный состав которых достаточно подробно изучен. Среди них, как правило, присутствуют ванилин, конифериловый, сиреневый и синаповый альдегиды, гваяцилацетон, 5-гидроксиметилфурфурол, *n*-гидроксibenзойная, ванилиновая и сиреневая кислоты. С повышением температуры и степени кислотности наряду с увеличением скорости гидролиза усиливаются реакции конденсации лигнина, препятствующие переходу его в растворимое состояние. В определенных условиях они становятся преобладающими. В конденсации принимают участие не только продукты фрагментации лигнина, но и низкомолекулярные продукты деполимеризации полисахаридов [111]. Кис-

лотный гидролиз лигнина может протекать как в водной, так и в водно-органической средах, причем скорость гидролиза с увеличением полярности растворителя повышается [108].

Гидролиз β -O-4-связи в щелочной среде возможен только при достаточно высокой температуре [112]. Связи α -O-4 гидролизуются через образование промежуточного хинонметида с последующим присоединением к нему аниона гидроксид-иона (рисунок 1.6).

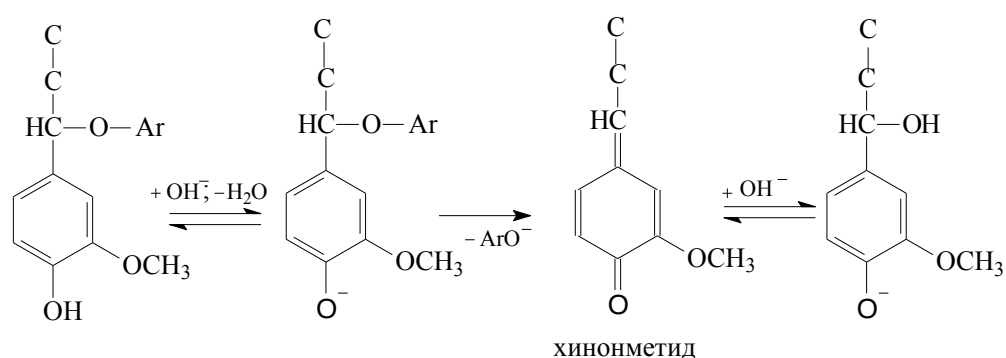


Рисунок 1.6 – Гидролиз α -O-4-связей лигнина в щелочной среде [112]

В щелочной среде фрагментации боковой цепи не происходит, идет деполимеризация лигнина с образованием низкомолекулярных ароматических фрагментов. Гидролиз эфирной связи может быть ускорен в присутствии гидросульфита.

Высокой реакционной способностью обладают и присутствующие в лигнине гидроксильные группы, как фенольные, так и спиртовые [48]. Другими менее значимыми реакционными центрами макромолекулы лигнина являются ненасыщенные группы, такие как концевые группы кониферилового спирта ($\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$), алифатические гидроксильные, сложноэфирные, карбонильные, в том числе в составе структур типа коричневого альдегида ($\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$), и метоксильные группы. В целом, среди функциональных групп как хвойного, так и лиственного лигнина существенно преобладают метоксильные и алифатические гидроксильные группы. Большое количество функциональных групп обеспечивает внутримолекулярную сшивку макромолекулы лигнина водородными связями, в образовании которых участвует водород OH-группы и кислород любой другой группы, в том числе и метоксильной. Одно фе-

нилпропановое звено образует в среднем 2,5-3 водородные связи с соседними звеньями [113].

На основании проведенного анализа можно утверждать, что этанолиз является многообещающим процессом переработки биомассы лигноцеллюлозного сырья с получением ценных продуктов фрагментации лигнина и полисахаридов, необходимых для химической и биохимической отраслей промышленности.

Преобладающая часть приведенных в литературе сведений посвящена этанолизу разнообразной древесины преимущественно в мягких условиях. Исследованию превращений компонентов сельскохозяйственных отходов, в том числе соломы злаковых культур, посвящено значительно меньше работ. В работах использованы реакторы различной конструкции, преимущественно периодического действия без контроля давления обработки, которое чаще всего определяли расчетным путем с учетом загрузки реактора и температуры процесса. Все это существенно затрудняет сравнительный анализ полученных результатов.

Предложенные механизмы превращения компонентов биомассы лигноцеллюлозы в условиях этанолиза предполагают, как правило, наличие кислой среды, что требует дополнительного экспериментального подтверждения. Практически не рассматривается возможность протекания радикальных превращений полисахаридов и лигнина в условиях сверхкритического этанолиза. Таким образом, дополнительные исследования по применению суб- и сверхкритического этанолиза для обработки лигноцеллюлозного сырья, в частности соломы пшеницы, с учетом всех факторов эксперимента являются необходимыми и актуальными.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Подготовка исходных материалов

В работе использовали солому пшеницы, собранную по окончании вегетационного периода на полях Иркутского района. Солому промывали водой при комнатной температуре и высушивали до воздушно-сухого состояния. Высушенное сырье измельчали до крупности 1-5 мм и хранили в герметично закрытых пластмассовых контейнерах в холодильнике. Перед экспериментом образец соломы сушили в сушильном шкафу при 105 °С до постоянной массы.

В качестве растворителей использовали этанол, бидистиллят воды, диметилкарбонат и их смеси. Критические параметры использованных растворителей приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Критические параметры растворителей [114, 115]

Растворитель	Температура, °С	Давление, МПа
Этанол, в % об:		
20	342	20
40	325	19
60	299	17
80	262	11
96	243	6,4
Диметилкарбонат	280	4,3
Вода	374,1	22,1
Примечание – Критические параметры диметилкарбоната определены расчетным путем с использованием метода групповых вкладов Лидерсена [116]		

2.2 Мягкий этанолиз соломы пшеницы

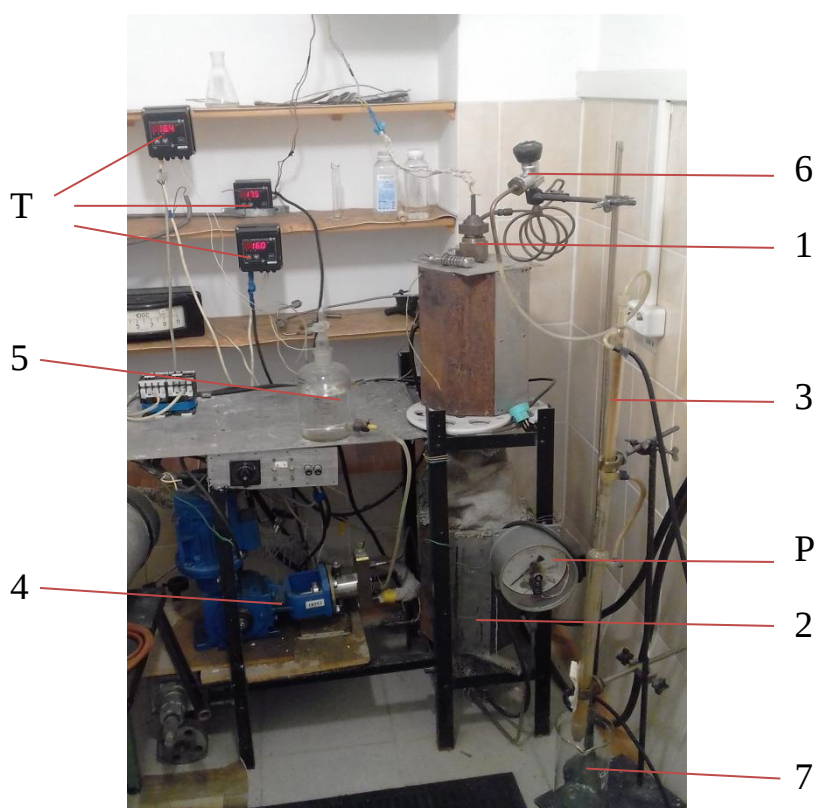
Мягкий этанолиз соломы проводили в аппарате Сокслета 96 %-м этанолом в течение 7 ч, гидромодуль 1:30. После отгона растворителя под вакуумом получали этанольный экстракт. Обессмоленную солому сушили до постоянной массы в сушильном шкафу при 105 °С.

2.3 Суб- и сверхкритический этанолиз соломы пшеницы

Экстракцию соломы в суб- и сверхкритических условиях проводили на лабораторных экстракционных установках полунепрерывного и периодического типа.

2.3.1 Этанализ соломы пшеницы на экстракционной установке полунепрерывного типа

Этанализ на установке полунепрерывного типа (рисунок 2.1) выполнен в интервале температур 130-355 °С, давлении 10, 20 и 30 МПа и продолжительности от 10 до 60 мин. В качестве растворителя использовали этанол с концентрацией 20, 40, 60, 80 и 96 % об.

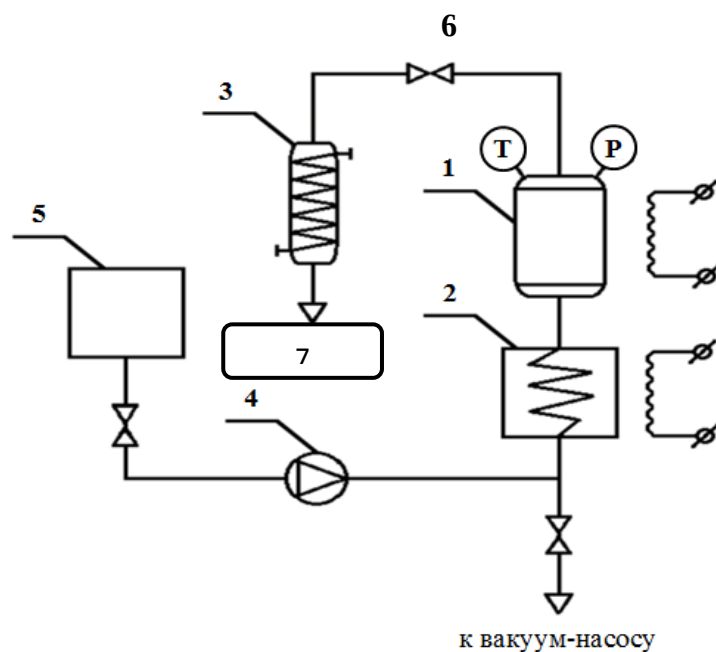


1 – экстрактор; 2 – подогреватель; 3 – холодильник; 4 – насос высокого давления; 5 – ёмкость; 6 – вентиль; 7 – приемник; Т – измеритель-регулятор температуры; Р – манометр

Рисунок 2.1 – Лабораторная экстракционная установка полунепрерывного типа

Принципиальная схема установки приведена на рисунке 2.2. Перед экспериментом предварительно высушенный образец соломы массой 2,0-2,5 г загружали в металлический сетчатый контейнер. Плотность навески – 0,10-0,15 г/см³. Контейнер с образцом помещали в предварительно нагретый до рабочей температуры экстрактор объемом 100 см³ (1), герметизировали экстрактор и вакуумировали установку. Этанол в экстрактор подавали из емкости (5) через подогреватель (2) насосом высокого давления (4) со скоростью 1,2 дм³/ч до создания рабочего давления и фиксировали время начала эксперимента.

Продолжительность создания необходимого давления в экстракторе составляла 10-15 мин. Периодически через 5-7 мин экстракции настаиванием с помощью вентиля (6) сбрасывали давление на 1-3 МПа с последующим подъемом его до рабочего значения (2-3 мин). Тем самым обеспечивали сокращение времени нахождения экстрагированных веществ в зоне высоких температур, ввод свежей порции растворителя, повышение его удельного расхода и, возможно, декомпрессионное разрушение клеточной структуры соломы.



1 – экстрактор; 2 – подогреватель; 3 – холодильник; 4 – насос высокого давления; 5 – ёмкость; 6 – вентиль; 7 – приемник; T – измеритель-регулятор температуры; P – манометр

Рисунок 2.2 – Схема лабораторной экстракционной установки полунепрерывного типа

Жидкие продукты этанолиза после холодильника водяного охлаждения (3) собирали в приемник (7). После завершения эксперимента контейнер с нерастворившейся частью соломы (твердый продукт) извлекали из экстрактора, высушивали до постоянной массы при 105 °С и взвешивали. Из жидких продуктов после отгона растворителя на роторном испарителе получали этанольный экстракт.

2.3.2 Этаноллиз соломы пшеницы на экстракционной установке периодического типа

Этаноллиз соломы на установке периодического типа (рисунок 2.3) выполнен в сверхкритических для этанола и диметилкарбоната условиях при 285 °С в течение 10 мин. В качестве растворителя использовали этанол, диметилкарбонат и их смеси с концентрацией диметилкарбоната 20, 40, 60 и 80 % об.



1 – керамическая печь, 2 – автоклав, 3 – термопара

Рисунок 2.3 – Лабораторная экстракционная установка периодического типа

Экстракцию проводили в автоклаве объемом 8 см³, изготовленном из нержавеющей стали. Солому массой 0,20-0,25 г загружали в металлический сетчатый контейнер, который помещали в автоклав. Затем в автоклав приливали 7 см³ растворителя, герметично закрывали, встряхивали и помещали в предварительно нагретую керамическую печь. Скорость нагрева автоклава до 285 °С составляла 15 град/мин. Продолжительность эксперимента 10 мин, скорость охлаждения автоклава 50 град/мин.

Контейнер с нерастворенной частью соломы (твердым продуктом) вынимали из автоклава, промывали этанолом и сушили до постоянной массы при 105 °С. Жидкий продукт экстракции выливали из автоклава и смешивали с этанольным раствором, полученным при промывке твердого продукта. После удаления растворителя на роторном испарителе получали экстракт, который взвешивали.

Выход газов (в г) при этанолизе соломы на установках полунепрерывного и периодического типа вычисляли по формуле:

$$M_{\Gamma} = M_c - M_T - M_{\text{э}},$$

где M_c – масса образца соломы, в г; M_T – масса твердого продукта, в г; $M_{\text{э}}$ – масса экстракта, в г; M_{Γ} – масса газов, в г.

Выход экстракта, твердого продукта и газов этанолиза рассчитывали в % а.с.м.

Интенсивность фрагментации компонентов соломы контролировали по степени гидролиза целлюлозы, степени гидролиза пентозанов и степени делигнификации соломы.

Степень гидролиза целлюлозы определяли, как отношение массы целлюлозы, удаленной при обработке, к массе целлюлозы в исходной навеске соломы, выраженное в процентах.

Степень гидролиза пентозанов определяли, как отношение массы пентозанов, удаленных при обработке, к массе пентозанов в исходной навеске соломы, выраженное в процентах.

Степень делигнификации определяли, как отношение массы лигнина, удаленного при обработке, к массе лигнина в исходной навеске соломы, выраженное в процентах.

2.4 Схема фракционирования экстрактов этанолиза соломы

Фракционирование этанольных экстрактов процесса этанолиза соломы пшеницы осуществляли по схеме, представленной на рисунке 2.4.

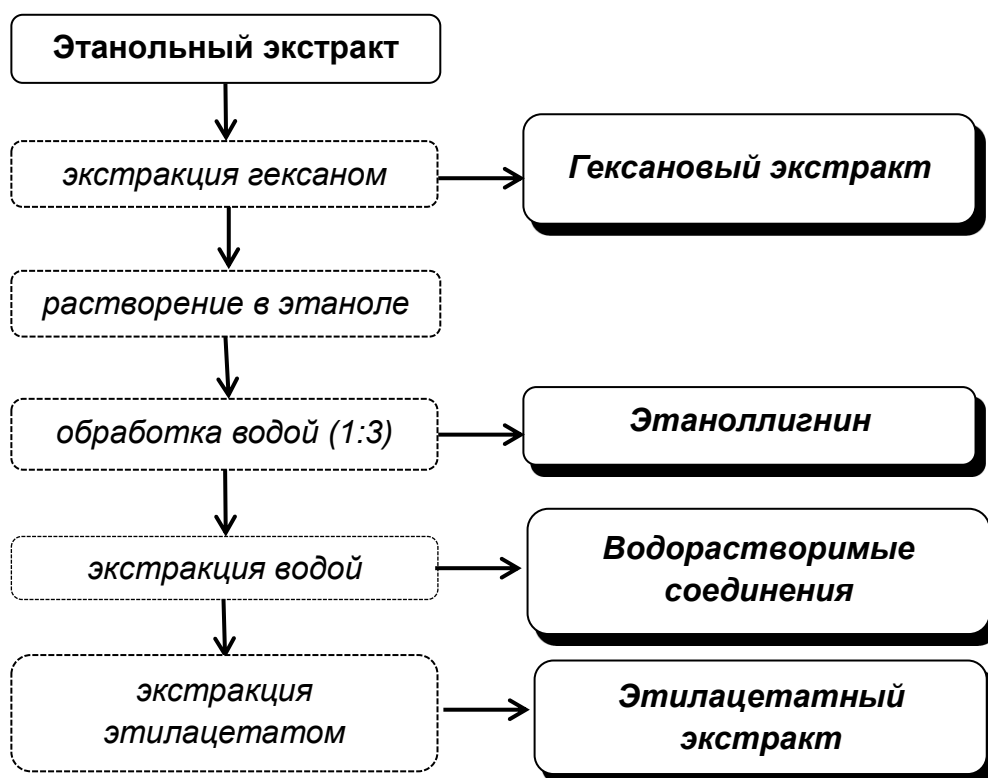


Рисунок 2.4 – Схема фракционирования этанольного экстракта

Экстракт обрабатывали гексаном при температуре кипения растворителя на водяной бане в течение 3 ч с получением гексанового экстракта. Нерастворимый в гексане остаток растворяли в этаноле и смешивали с трехкратным объемом дистиллированной воды. Тщательно перемешивали и оставляли при комнатной температуре на 12 ч для осаждения фракции этаноллигнина. Отстоявшийся водно-этанольный раствор центрифугировали со скоростью 15 000 об/мин в течение 10 мин. Осажденный этаноллигнин высушивали на лиофильной сушке до посто-

янной массы и взвешивали. Водно-спиртовую смесь (фильтрат) отгоняли на роторном испарителе. Из полученного водно-этанольного экстракта извлекали водорастворимые соединения трехкратной обработкой водой при 95-98 °С, гидро-модуль 1:10, продолжительность каждой обработки 1 час. Не растворившуюся в воде часть водно-этанольного экстракта экстрагировали этилацетатом при температуре кипения растворителя с выделением этилацетатного экстракта.

Все продукты, выделенные при фракционировании экстракта, сушили на лиофильной сушке VaCo 2 при минус 40 °С в течение 12 ч и взвешивали.

Фракционирование гексанового экстракта мягкого этанолиза выполнено по схеме, приведенной на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Схема фракционирования гексанового экстракта мягкого этанолиза

Для извлечения фракции свободных карбоновых кислот и фенолов эфирный раствор гексанового экстракта обрабатывали 2 %-м раствором NaOH. После нейтрализации полученной фракции 4 %-м раствором HCl карбоновые кислоты и фенолы извлекали диэтиловым эфиром, метилировали диазометаном и исследовали их состав методом ГХ-МС. Из фракции нейтральных веществ отгоняли эфир и полученный экстракт растворяли в этаноле. Из охлажденного этанольного рас-

творя нейтральных веществ, выдержанного в течение 12 ч при температуре 4-6 °С, фильтрованием выделяли воск. Состав нейтрального гексанового экстракта после удаления растворителя в вакууме исследовали методом ГХ-МС. Гидролиз воска проводили 0,5 н спиртовым раствором КОН при 98 °С в течение 2 ч. После отделения неомыляемых веществ и нейтрализации водного раствора солей кислот 10 %-м раствором H_2SO_4 , экстракцией диэтиловым эфиром извлекали карбоновые кислоты и спирты.

Статистическую обработку данных проводили по результатам 2-3 измерений. При доверительной вероятности 0,95 относительная погрешность определения выхода продуктов этанолиза и фракций этанольного экстракта не превышает 10 %.

2.5 Методы исследования химического состава соломы и продуктов этанолиза

Общая схема эксперимента и методов анализа полученных продуктов представлена на рисунке 2.6.

В исходной соломе и твердых продуктах этанолиза определяли содержание основных компонентов по стандартным методикам [47]: целлюлозы азотно-спиртовым методом (метод Кюршнера), пентозанов бромид-бромадным полумикрометодом, лигнина по ГОСТ 11960-79, долю легко- и трудногидролизуемых полисахаридов [115].

ИК-спектры регистрировали на инфракрасном спектрофотометре «IRAffinity-1» с преобразованием Фурье фирмы «SHIMADZU» со следующими параметрами сканирования: режим измерения – пропускание (%T); функция аподизации – Гаппа-Генцеля; число сканирований – 50; разрешение – $8,0\text{ см}^{-1}$, интервал сканирования – $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$. Образцы для спектральных исследований готовили в виде спрессованных таблеток, состоящих из смеси сухого измельченного исследуемого образца и порошка KBr в отношении 1-2 мг/ 200 мг.

Для определения интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах фракций



ГЭ – гексановый экстракт; ЭЛ – этаноллигнин; ВР – водорастворимые соединения;

ЭАЭ – этилацетатный экстракт

Рисунок 2.6 – Структурно-методологическая схема исследования

этаноллигнина проводили базовую линию в виде прямой в точке наименьшего поглощения при частоте 1880 см^{-1} . Значения интенсивностей измеряли в максимуме полос поглощения при частотах 1605 , 1270 , 1125 см^{-1} , характерных для ароматических колец *n*-кумарового, гваяцильного и сиригильного типа соответственно [117, 118].

Спектры ЯМР ^1H фракций этаноллигнина регистрировали на импульсном спектрометре BrukerDPX 250 при 303 K в 5 мм ампулах, с использованием широкополосного датчика BBO5mmZ3074/58. Образцы предварительно ацетилювали смесью уксусный ангидрид: пиридин (1:1 по объему) при комнатной температуре 72 ч. Значения химических сдвигов в спектрах ЯМР ^1H пересчитаны относительно тетраметилсилана (ТМС). Концентрация раствора для записи спектров ЯМР ^1H составляла 5 %. В качестве растворителя использовали CDCl_3 . Ниже приведены параметры импульсных последовательностей, использованных для получения 1 М и 2 М ЯМР ^1H - спектров. ЯМР ^1H - спектр: частота спектрометра (SF) = $250,13\text{ МГц}$, ширина спектра (SW) = 20 м.д. , длительность 90° импульса (P1) = $7,1\text{ мкс}$, время считывания (AQ) = $3,3\text{ с}$, релаксационная задержка (D1) = $2,0\text{ с}$, число прохождений (NS) = 32, размер спектра (TD) = 32 К.

Для записи спектров ЯМР ^{13}C использовалась импульсная последовательность, в которой для облучения протонов применялась составная импульсная последовательность Waltz16 во время накопления. Частота спектрометра (SF) = $62,9\text{ МГц}$, (SW) = 200 м.д. , P1 = $4,9\text{ мкс}$, (AQ) = $1,2\text{ с}$, (D1) = 5 с , (NS) = 500-1000, (TD) = 32 К. Широкополосная развязка Waltz16: мощность PL = 16 dB , длительность импульса PCPD = 90 мкс . Относительная погрешность определения содержания функциональных групп при доверительной вероятности 0,95 находится в пределах 3-5 %.

Элементный анализ выполняли на анализаторе «Vario MICRO CUBE» немецкой компании «Elementar».

Кислотный гидролиз фракций водорастворимых соединений и этаноллигнина осуществляли 2 М раствором трифторуксусной кислоты [119]. Хроматографический анализ состава моносахаридов проводили после силилирования смесью

триметилхлорсилана и гексаметилдисилазана в среде абсолютного пиридина [120].

Содержание метоксильных групп определяли по методу Цейзеля, описанному в [121]. Для построения калибровочного графика был использован ванилин.

Гидролиз фракций этилацетатного экстракта проводили в течение 1 ч спиртовым 10 %-м раствором КОН, гидромодуль 1:5. После нейтрализации присутствующие в гидролизате карбоновые кислоты извлекали диэтиловым эфиром, метилировали диазометаном и исследовали методом ГХ–МС.

Химический состав фракций этанольного экстракта анализировали на хроматографе 7820 А с селективным масс-спектрометрическим детектором HP 5975 фирмы «AgilentTechnologies» с использованием кварцевой колонки 30000×0,25 мм со стационарной фазой (95 % диметил - 5 % дифенилполисилоксан).

Условия анализа состава гексановых экстрактов и метиловых эфиров жирных кислот: 3 мин изотермы при 50 °С, подъем температуры до 250 °С со скоростью 6 °С/мин, выдержка в течение 40 мин при температуре 250 °С.

Условия анализа состава ацетилированных смесью уксусный ангидрид-пиридин (1:2) спиртов: 3 мин изотермы при 150 °С, подъем температуры до 250 °С со скоростью 6 °С/мин, выдержка в течение 30 мин при 250 °С.

Условия анализа состава гидролизата этилацетатного экстракта: 6 мин изотермы при 50 °С с последующим подъемом температуры до 200 °С со скоростью 10 °С/мин.

Идентификацию соединений осуществляли с использованием библиотеки масс-спектров «NIST 11». Относительное содержание идентифицированных соединений вычисляли по площадям пиков без корректирующих коэффициентов чувствительности.

Условия анализа количественного состава моносахаридов методом внутреннего стандарта: 3 мин изотермы при 125 °С, подъем температуры до 250 °С со скоростью 6 °С/мин, выдержка в течение 10 мин при 250 °С. В качестве внутреннего стандарта использовали ксилит.

Статистическую обработку результатов хроматографического исследования выполняли с помощью программного обеспечения хроматографа по результатам 2-3 измерений с доверительной вероятностью 0,95. Относительная погрешность измерений содержания компонентов, определенная на аттестованных смесях методом ГХ-МС, не превышает 5 %.

2.6 Ферментативный гидролиз исходной соломы и твердых продуктов этанолиза соломы

Подготовка образцов включала сушку при 65-70 °С, измельчение и просеивание с отбором фракций менее 0,3 мм. Для ферментативного гидролиза использован ферментный препарат «Целлолюкс-А» с целлюлазной активностью 2000 ед/г (ООО ПО «Сиббиофарм», Россия, Бердск). Гидролиз проводили в течение 4 и 48 ч при температуре 50 °С, при pH = 4,7-4,9 (ацетатный буфер) и интенсивном перемешивании со скоростью 100 об/мин. Концентрация ферментного препарата в реакционной среде составляла 2,5 мг/см³, отношение массы субстрата к массе раствора 1:50. По окончании гидролиза субстрат отделяли от гидролизата фильтрованием. Степень гидролиза целлюлозы оценивали по изменению концентрации редуцирующих веществ в гидролизатах, которую определяли методом Дюбуа [122]. Интенсивность поглощения регистрировали на спектрофотометре «Agilent 8453» при длине волны 490 нм. Концентрацию редуцирующих веществ определяли по калибровочному графику. В качестве стандарта для построения графика применяли раствор глюкозы с известной концентрацией.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Использованные в работе образцы соломы пшеницы крупностью 1-5 мм имели следующий компонентный состав: целлюлоза – 41,9; пентозаны – 18,9 и лигнин – 23,5 % на абсолютно сухую массу (а.с.м.). Влажность образцов составляла 6,9 %, зольность – 3,9 %. На долю легкогидролизуемых полисахаридов приходилось 19,9 %, трудногидролизуемых – 34,4 %. Элементный состав образцов соломы: С – 44,96; Н – 6,05; O_d – 43,46 %.

3.1 Динамика выхода продуктов этанолиза соломы пшеницы

Согласно полученным данным, использование при этанолизе повышенных температуры и давления существенно увеличивает скорость процесса и выход экстрагируемых веществ. Так, в условиях мягкого этанолиза (Сокслет, 7 ч) выход этанольного экстракта составил 4,4 % а.с.м. Близкий выход экстракта был получен в субкритических условиях при 130 °С и давлении 30 МПа за 15-20 мин. Повышение температуры экстракции до 230 °С при 30 МПа и продолжительности обработки 30 мин способствует увеличению выхода экстрактивных веществ до 32,8 % а.с.м. (рисунок 3.1) при незначительном газообразовании, составившем менее 5 % а.с.м [123].

При использовании меньшей продолжительности (10 мин) выход экстракта в интервале температур 130-170 °С изменяется незначительно. При дальнейшем повышении температуры до 230 °С наблюдается рост выхода экстракта лишь до 18,6 % а.с.м.

Давление также способствует повышению эффективности процесса. При 230 °С (30 мин) выход этанольного экстракта при давлении 10, 20 и 30 МПа составил 22,1, 26,9 и 32,8 % соответственно. Поскольку давление независимо от температуры процесса способствует увеличению выхода экстракта, большая часть эксперимента, описанного в работе, выполнена под давлением паров этанола 30 МПа.

На основании сравнительного анализа компонентного состава твердых продуктов субкритического этанолиза (таблица 3.1) можно предположить, что увеличение выхода экстракта при повышении температуры может быть вызвано как нарушением межмолекулярного взаимодействия и переходом в растворимое состояние относительно высокомолекулярных компонентов экстрактивных веществ соломы, так и деструктивными процессами основных компонентов, прежде всего, гидролитическим расщеплением полисахаридов.

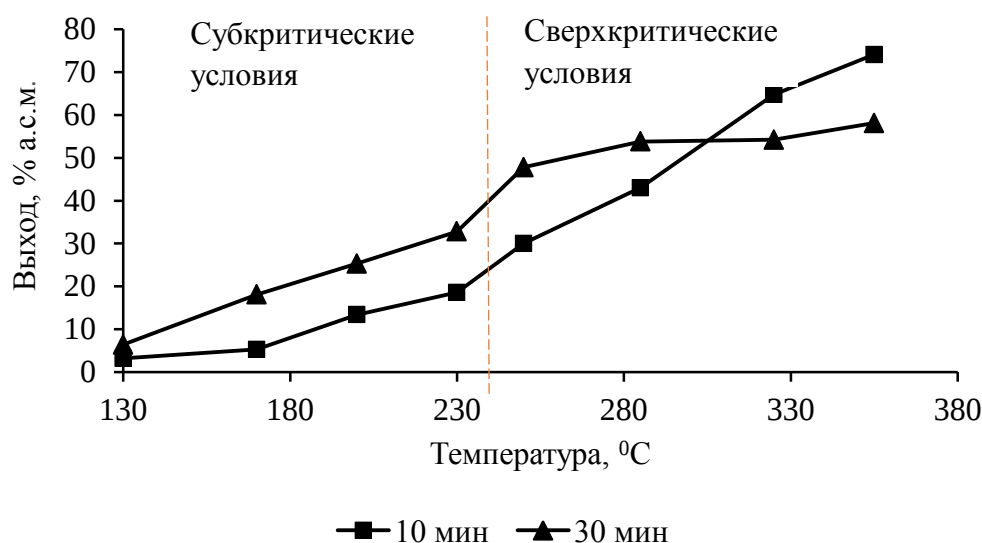


Рисунок 3.1 – Зависимость выхода этанольного экстракта от температуры этанолиза соломы (30 МПа)

Процессам гидролитического расщепления углеводов могут способствовать как присутствующие в биомассе соломы, так и образующиеся при ее деструкции карбоновые кислоты.

Таблица 3.1 – Компонентный состав твердых продуктов субкритического этанолиза соломы (30 МПа; 30 мин)

Температура, °C	Выход твердого продукта, % а.с.м.	Компонентный состав, % масс.		
		Целлюлоза	Лигнин	Пентозаны
130	91,6	38,9	23,4	11,7
170	78,7	42,8	25,1	10,6
200	70,4	46,1	19,0	7,6
230	62,4	49,6	19,8	6,8

Из основных компонентов соломы в условиях процесса наиболее подвержены изменениям пентозаны (рисунок 3.2). При 170 °C их содержание в твердом

продукте уменьшилось в два раза по сравнению с содержанием в исходной соломе. В твердом продукте, полученном при 230 °С, содержание пентоз не превышает 25 % от содержания в соломе (таблица 3.2).

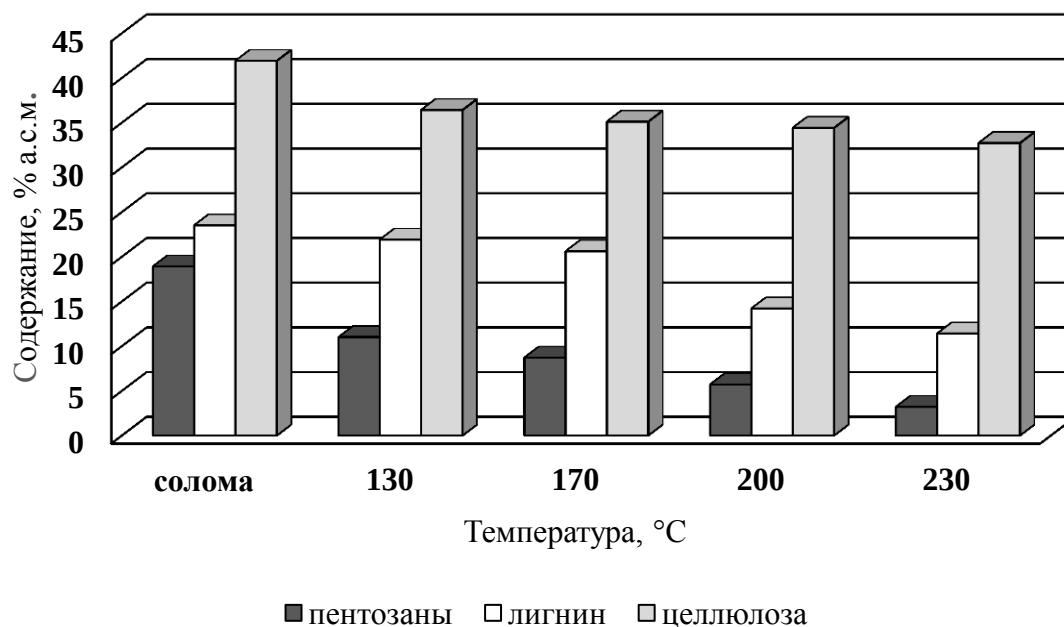


Рисунок 3.2 – Динамика изменения компонентного состава твердых продуктов субкритического этанолиза соломы в зависимости от температуры (30 МПа; 30 мин)

Целлюлоза, как представитель трудногидролизуемых полисахаридов, в меньшей степени подвержена гидролитическому расщеплению в субкритических условиях процесса. Максимальная степень гидролиза ее получена при 230 °С и не превышает 21 %. При этом наиболее интенсивно гидролиз целлюлозы протекает при температурах до 170 °С. Как результат, более 15 % целлюлозы исходной соломы перешло в растворимое состояние. Вероятно, в этих условиях процесс гидролиза протекает по аморфным участкам целлюлозы. При дальнейшем повышении температуры процесса до 230 °С степень гидролиза целлюлозы соломы увеличилась лишь на 4 % (таблица 3.2).

Содержание целлюлозы в твердых продуктах этанолиза с повышением температуры, несмотря на ее гидролиз, увеличивается, что объясняется, прежде всего, уменьшением доли легкогидролизуемых полисахаридов (см. таблица 3.1).

Согласно литературным данным, этанол является эффективным экстрагентом не только жировосковых компонентов растительного сырья, но и лигнина. Степень делигнификации соломы с повышением температуры процесса в исследуемом интервале температур увеличивается до 43,4 % (таблица 3.2), причем наи-

Таблица 3.2 – Показатели превращения компонентов соломы при субкритическом этанолизе (30 МПа; 30 мин)

Температура, °С	Степень гидролиза, %		Степень делигнификации, %	Ц/Л
	целлюлозы	пентозанов		
130	13,1	42,1	6,8	1,66
170	16,3	54,1	12,5	1,71
200	17,8	70,0	39,6	2,42
230	20,5	75,8	43,4	2,51
Примечание – Ц/Л–отношение содержания целлюлозы и лигнина в твердых продуктах				

более интенсивно при температурах более 170 °С. При этом доля лигнина в твердых остатках уменьшается незначительно, а величина соотношения содержания целлюлозы и лигнина (Ц/Л) повышается с 1,78 для исходной соломы до 2,51 для твердого продукта этанолиза, полученного при 230 °С.

Таблица 3.3 – Элементный состав твердых продуктов субкритического этанолиза соломы (30 МПа; 30 мин)

Температура, °С	Элементный состав, %				(H/C) _{ат}	(O/C) _{ат}
	С	Н	О	N		
130	44,32	5,91	42,99	0,38	1,60	0,73
170	44,31	5,97	44,45	0,40	1,62	0,76
200	44,84	6,16	44,24	0,35	1,65	0,74
230	43,95	5,99	44,90	0,41	1,64	0,75

Согласно данным элементного анализа (таблица 3.3) в исследуемом интервале температур субкритического этанолиза протекание процессов превращения компонентов соломы практически не сказывается на степени насыщенности водородом и степени окисления компонентов твердых продуктов.

Переход в сверхкритическую область сопровождается увеличением скорости и глубины протекания процесса этанолиза. Независимо от продолжительности

при 250 °С (30 МПа) выход экстракта из соломы практически в 1,5 раза выше выхода экстракта, полученного при 230 °С (30 МПа), а при 355 °С (30 МПа; 10 мин) составил 74,1 % а.с.м. (рисунок 3.1).

Установлено, что увеличение продолжительности сверхкритического этанолиза также способствует повышению выхода этанольного экстракта из пшеницы. Так, при 285 °С (30 МПа) в течение 10 мин из биомассы соломы было извлечено 43,0 % экстракта, за 30 мин – 53,8 %, а при продолжительности процесса 60 мин – 70,2 % а.с.м.

При температурах выше 285 °С динамика выхода экстракта при продолжительности 10 и 30 мин несколько различается. При продолжительности этанолиза 30 мин наблюдаемый рост выхода экстракта при повышении температуры до 285 °С, затем замедляется, и в интервале 285–355 °С не превышает 5 %. Такая динамика выхода экстракта обусловлена, вероятно, термической деструкцией входящих в его состав соединений с образованием газообразных продуктов. Выход последних при 355 °С составил около 30 % а.с.м. При продолжительности этанолиза 10 мин снижение выхода экстракта не наблюдается, а выход газообразных продуктов не превышает 15 % а.с.м.

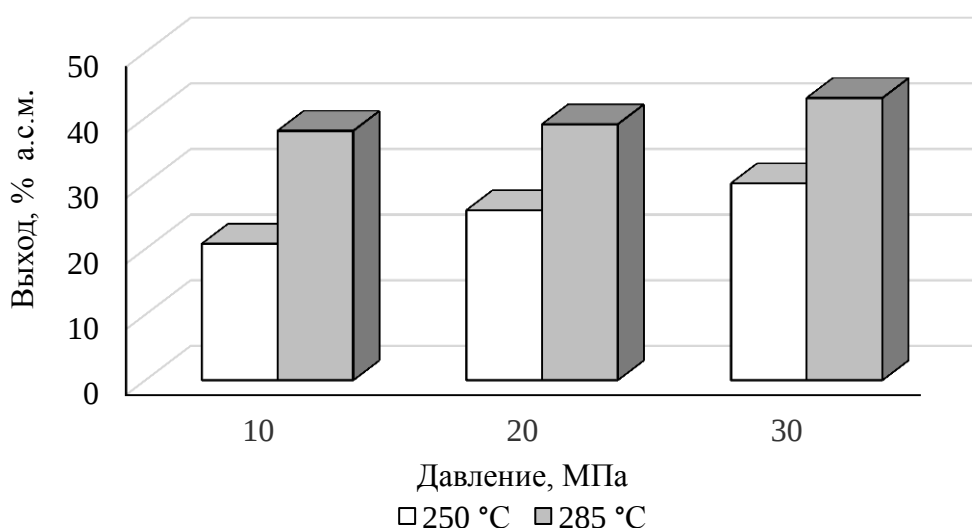


Рисунок 3.3 – Зависимость выхода этанольного экстракта от давления при продолжительности сверхкритического этанолиза 10 мин

Выход этанольного экстракта с повышением давления паров этанола увеличивается, но при этом прирост выхода экстракта определяется температурой процесса (рисунок 3.3). Если при 250 °С при повышении давления с 10 до 30 МПа прирост выхода экстракта составил 9,2 %, то при 285 °С – не более 5 %. Эти данные согласуются с результатами, полученными при этанолизе в субкритических условиях.

В составе твердых продуктов этанолиза, полученных в сверхкритических условиях, пентозаны не обнаружены, а содержание целлюлозы и лигнина с увеличением температуры повышается (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Компонентный состав твердых продуктов сверхкритического этанолиза соломы

Условия: Т / Р / I	Компонентный состав, % масс		Ц/Л	Степень гидролиза целлюлозы, %	Степень делигнификации %
	Целлюлоза	Лигнин			
230/30/10	41,0	20,8	2,0	19,1	26,9
250/30/10	41,2	18,1	2,3	22,4	39,2
285/30/10	55,7	20,6	2,7	24,2	50,0
325/30/10	59,9	35,9	1,7	49,7	46,3
355/30/10	65,5	56,2	1,2	59,5	38,0
285/10/10	53,1	24,8	2,1	21,9	34,8
285/20/10	47,8	23,2	2,1	24,6	39,8
285/30/30	55,3	18,0	3,1	25,9	57,1
285/30/60	68,1	23,1	2,9	51,1	70,4
Примечания Т / Р / I – Т-температура, °С / Р-давление, МПа / I-продолжительность, мин; Ц/Л – отношение содержания целлюлозы и лигнина в твердых продуктах; 230/30/10 – субкритические условия					

Фрагментация макромолекул целлюлозы и лигнина в исследуемом интервале температур протекает неравномерно. При повышении температуры этанолиза до 285 °С преобладающими являются процессы делигнификации. При этой температуре получена максимальная степень делигнификации, причем при переходе в сверхкритическую область в интервале 230–285 °С она увеличилась практически в два раза, в то время как степень гидролиза целлюлозы лишь на 5 %. В результате

для твердого продукта, полученного при 285 °С, характерна наибольшая величина отношения Ц/Л.

Отмеченные изменения компонентного состава соломы нашли отражение в ИК-спектрах твердых продуктов этанолиза. При сравнительном анализе ИК-спектров исходной соломы и твердого продукта этанолиза, полученного при 285 °С (30 МПа; 10 мин) с выходом 47,2 % а.с.м., выявлено снижение интенсивности полос поглощения ароматических структурных фрагментов лигнина при 1605, 1328 и 1270 см^{-1} (рисунок 3.4).

В ИК-спектре твердого продукта полоса поглощения при 1732 см^{-1} слабо выражена в сравнении с ИК-спектром исходной соломы, что свидетельствует о гидролизе сложноэфирных связей при этанолизе и извлечении карбонильных соединений. Обычно это связывают с удалением гемицеллюлоз [124].

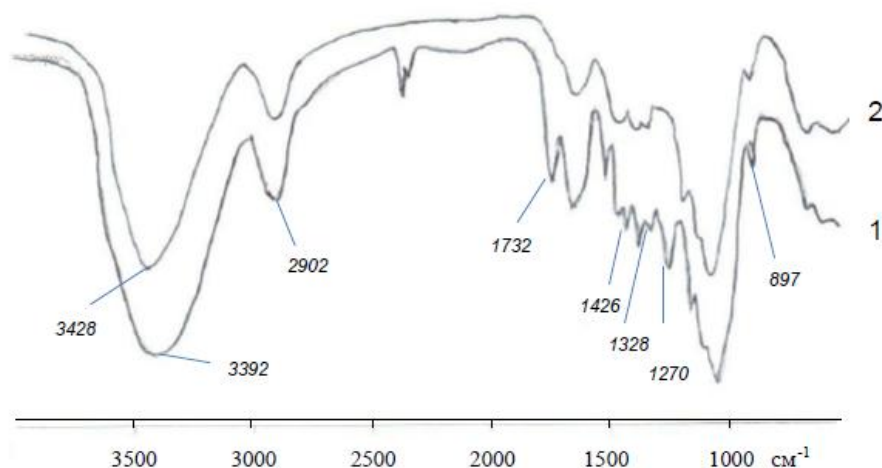


Рисунок 3.4 – ИК-спектры исходной соломы (1) и твердого продукта (2), полученного при 285 °С (30 МПа; 10 мин)

Одновременное снижение интенсивности полосы «кристалличности» при 1426 см^{-1} и повышение интенсивности полосы «аморфности» при 897 см^{-1} свидетельствует о разрыхлении структуры целлюлозы при сверхкритическом этанолизе. Значение отношения оптической плотности полос поглощения при 1426 см^{-1} и 897 см^{-1} снижается с 2,1 для исходной соломы до 1,3 для твердого продукта, полученного при 285 °С. Наряду с этим на нарушение прочности межмолекулярных водородных связей между макромолекулами целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина указывает снижение отношения оптической плотности полос поглощения при

3392 и 2902 см^{-1} с 2,6 для исходной соломы до 1,8 для твердого продукта. Из анализа полученных данных следует, что в твердом продукте этанолиза внутримолекулярные водородные связи выражены более сильно, так как положение максимума поглощения водородных связей смещено в область более высоких частот, с 3392 см^{-1} – для исходной соломы, до 3428 см^{-1} – для твердого продукта [125].

Как следствие гидролиз целлюлозы наиболее интенсивно протекает при температурах этанолиза выше 285 $^{\circ}\text{C}$ (рисунок 3.5а). При 355 $^{\circ}\text{C}$ (30 МПа; 10 мин)

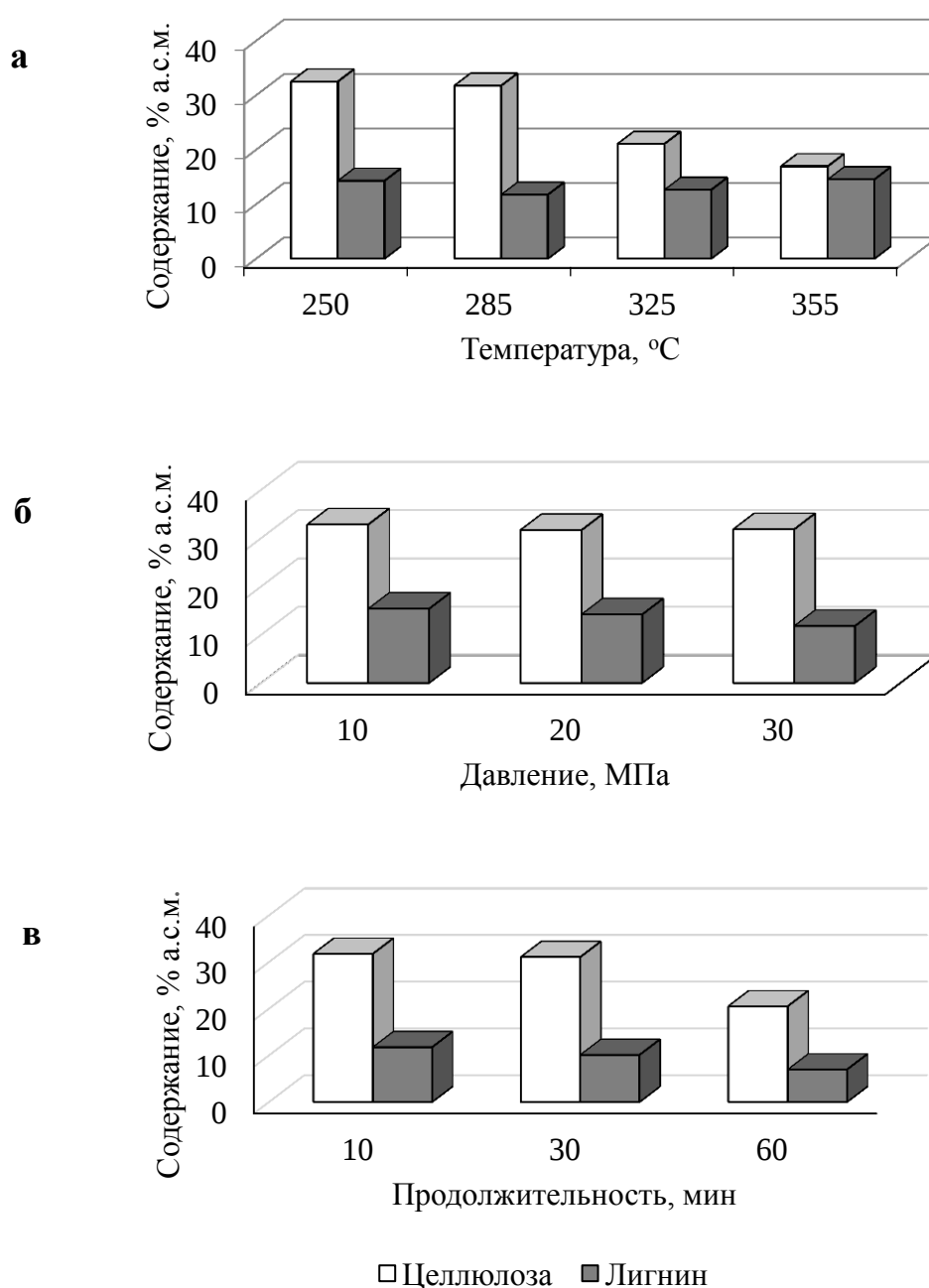


Рисунок 3.5 – Зависимость компонентного состава твердых продуктов сверхкритического этанолиза соломы от: а – температуры (30 МПа; 10 мин); б – давления (285 $^{\circ}\text{C}$; 10 мин); в – продолжительности (285 $^{\circ}\text{C}$; 30 МПа)

более 50 % целлюлозы исходной соломы превращается в газообразные и этанолрастворимые продукты. Наблюдаемое снижение степени делигнификации в этом интервале температур может быть вызвано процессами конденсации и коксования продуктов этанолиза с образованием лигниноподобных соединений. В результате наблюдается снижение величины отношения Ц/Л (таблица 3.4).

Давление в интервале 10-20 МПа практически не оказывает влияния на процессы фрагментации целлюлозы и лигнина (рисунок 3.5 б). Повышение давления свыше 20 МПа способствует, прежде всего, процессам делигнификации, в то время как повышение продолжительности процесса этанолиза увеличивает как степень гидролиза целлюлозы, так и степень делигнификации соломы (рисунок 3.5в). При 285 °С (30 МПа) и продолжительности 60 мин получены максимальные значения степени гидролиза целлюлозы (51,1 %) и степени делигнификации соломы (70,4 %). Тем не менее судя по величине отношения Ц/Л для твердых продуктов, полученных при продолжительности 30 и 60 мин, процессы делигнификации в этих условиях являются доминирующими.

В результате проведенного исследования показано, что процесс этанолиза соломы пшеницы в исследуемых условиях сопровождается термическими превращениями ее биомассы с образованием газообразных, жидких и твердых продуктов, выход и состав которых зависит от условий процесса: температуры, давления и продолжительности [126]. В субкритических условиях этанолиза газообразование незначительно и не превышает 5 % а.с.м. Основным процессом является гидролиз полисахаридов, прежде всего, пентозанов. Гидролиз целлюлозы менее выражен и протекает, вероятно, по аморфным участкам макромолекул целлюлозы. Процесс делигнификации наиболее интенсивен при температурах более 170 °С, при этом более 40 % исходного лигнина переходит в состав газов и этанольных экстрактов.

Переход в сверхкритическую область процесса этанолиза сопровождается увеличением скорости и глубины деструкции компонентов соломы пшеницы. Повышение температуры и продолжительности обработки соломы наряду с увеличением выхода этанольногоэкстракта способствуют вторичным превращениям

продуктов фрагментации лигнина и полисахаридов с увеличением выхода газообразных продуктов.

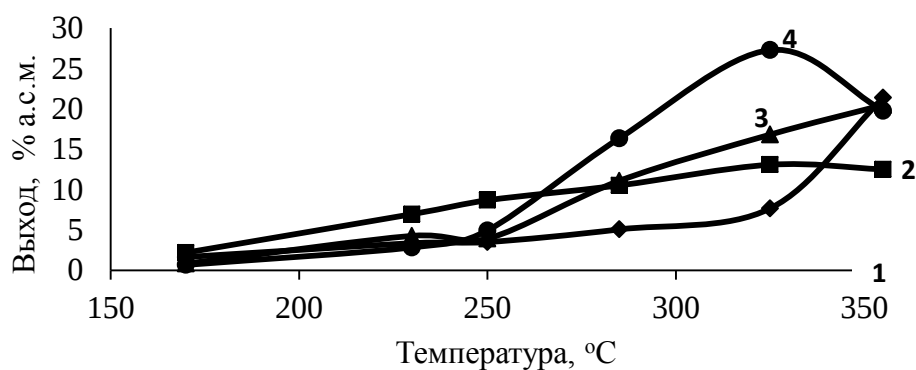
Установлено, что гидролиз пентозанов наиболее интенсивно протекает в субкритических условиях процесса, а целлюлозы – в сверхкритических, при температурах выше 285 °С. Наблюдаемое снижение степени делигнификации в этих условиях может быть вызвано процессами конденсации продуктов этанолиза с образованием лигниноподобных соединений и коксования.

3.2 Фракционный состав этанольных экстрактов этанолиза соломы пшеницы

Этанольные экстракты, полученные в условиях мягкого, суб- и сверхкритического этанолиза, фракционировали по схеме, приведенной на рисунке 2.4.

Содержание фракций в этанольном экстракте мягкого этанолиза было следующим: гексановый экстракт – 34,1; этаноллигнин – 11,4; водорастворимые соединения – 9,1; этилацетатный экстракт – 45,4 % масс. В пересчете на исходную солому их выход составил: гексановый экстракт – 1,5; этаноллигнин – 0,5; водорастворимые соединения – 0,4; этилацетатный экстракт – 2,0 % а.с.м.

Согласно рисунку 3.6, в условиях суб- и сверхкритического этанолиза выход фракций и их доля в составе этанольного экстракта зависят от температуры процесса этанолиза.



1- гексановый экстракт; 2- водорастворимые соединения;
3- этилацетатный экстракт; 4- этаноллигнин

Рисунок 3.6 – Зависимость выхода фракций этанольного экстракта от температуры этанолиза (30 МПа; 10 мин)

При исследовании химического состава выделенных фракций установлено, что продукты фрагментации лигнина сконцентрированы преимущественно в составе гексанового экстракта и этанолигнина, а низкомолекулярные продукты гидролиза полисахаридов – в составе фракции водорастворимых соединений. Состав этилацетатного экстракта представлен смесью соединений, включающей относительно высокомолекулярные экстрактивные вещества соломы и продукты фрагментации лигнина и полисахаридов.

3.2.1 Состав продуктов превращения полисахаридов соломы в условиях этанолиза

Содержание водорастворимых соединений в экстракте мягкого этанолиза не превышает 10 %. Согласно данным ГХ-МС, фракция характеризуется незначительным содержанием моносахаридов (таблица 3.5). В их составе обнаружены арабиноза, галактоза, фруктоза и глюкоза, с преобладающим содержанием последней. Большая часть углеводов представлена олигосахаридами и пектиновыми веществами. После гидролиза фракции трифторуксусной кислотой содержание моносахаридов возросло до 56,1 %. В их составе появились ксилоза и манноза, в следовых количествах в составе гидролизата обнаружены продукты гидролиза пектиновых веществ: рамноза, глюкуроновая и галактуроновая кислоты [127].

Таблица 3.5 – Состав моносахаридов фракции водорастворимых соединений мягкого этанолиза и ее гидролизата

Фракция	Моносахариды, % масс						
	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	Fru	Сумма
Исходная	0,2	-	-	0,1	5,3	0,4	6,0
Гидролизат	11,0	16,8	0,2	2,6	24,6	0,9	56,1

По данным ГХ-МС, кроме моносахаридов в гидролизате фракции присутствуют одноосновные, двухосновные (C₄-C₉) карбоновые кислоты и гидроксикислоты. Одноосновные карбоновые кислоты фракции представлены пальмитиновой и стеариновой кислотами. Среди двухосновных кислот преобладают яблочная и янтарная. Из гидроксикислот, наряду с глицериновой кислотой, в следовых коли-

чествах обнаружены 2,4-дигидроксимасляная, 2,3,4-тригидроксимасляная и 2-гидроксиглутаровая кислоты.

Согласно данным рисунка 3.6, в условиях субкритического этанолиза в интервале температур 130-170 °С формирование растворимых продуктов происходит, прежде всего, за счет деградации углеводов, основную массу которых составляют продукты гидролиза гемицеллюлоз (рисунок 3.7). При продолжительности этанолиза 10 мин в этих температурных условиях в этанольный экстракт в виде продуктов деградации переходит около 18 % полисахаридов соломы, а при увеличении продолжительности обработки до 30 мин – до 55 % пентозанов и 16,3 % целлюлозы соломы. Около половины продуктов превращения полисахаридов выделено в составе фракции водорастворимых соединений. Ее доля в экстракте с повышением температуры процесса до 230 °С (10 мин) возрастает до 21,0 %. В пересчете на исходную солому выход фракции водорастворимых соединений при 230 °С в сравнении с мягким этанолизом увеличился практически в 20 раз и составил 8,0 % а.с.м.

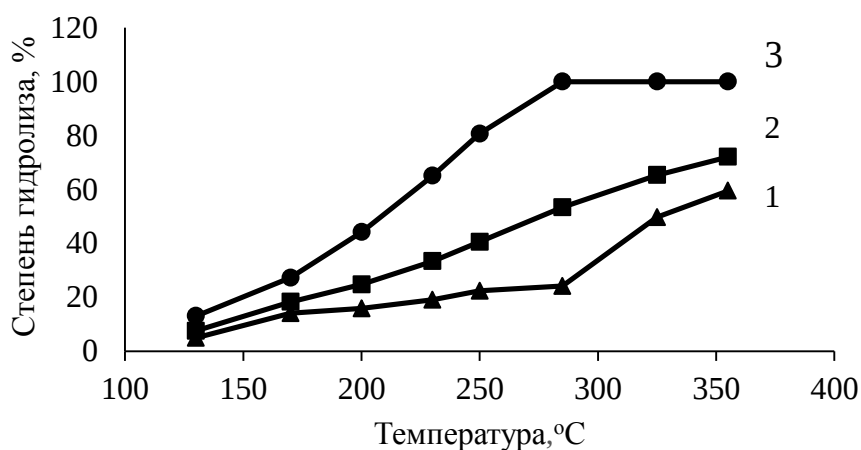


Рисунок 3.7 – Зависимость степени гидролиза целлюлозы (1), полисахаридов (2) и пентозанов (3) соломы от температуры этанолиза (30 МПа; 10 мин)

Содержание моносахаридов во фракции водорастворимых соединений, полученной при 130 °С (30 МПа; 30 мин), близко их содержанию во фракции водорастворимых соединений мягкого этанолиза. С повышением температуры до 230 °С их количество возрастает незначительно, в то время как доля водорастворимых олигосахаридов повышается с 55 до 80 % на фракцию. Кислотный гидролиз олигосахаридов дает существенное повышение содержания моносахаридов

(таблица 3.6). В субкритических условиях этанолиза максимальный выход водорастворимых углеводов получен при 230 °С (30 мин) и составил 84,6 % на фракцию или 6,8 % а.с.м.

Таблица 3.6 – Состав моносахаридов гидролизатов водорастворимых соединений

Условия этанолиза: Т / Р / I	Моносахариды, % масс.							П/Г
	Ara	Xyl	Glc	Gal	Man	Rha	Сумма	
130/30/30	12,68	19,30	28,12	3,03	0,28	-	63,41	1,02
170/30/30	15,77	19,13	20,43	5,48	0,49	0,05	61,35	1,32
200/30/30	15,23	24,12	22,48	6,22	0,35	0,08	68,48	1,35
230/30/30	19,78	25,21	30,91	5,39	0,30	0,14	84,73	1,23
170/30/10	13,71	21,63	20,41	4,12	0,24	-	60,11	1,11
230/30/10	11,10	29,3	25,58	6,91	0,20	0,12	73,21	1,23
285/30/10	3,52	20,24	27,28	6,34	0,26	0,81	58,45	0,68
355/30/10	1,81	11,41	16,14	4,21	0,18	0,23	33,98	0,64

Примечания:

Т / Р / I – Т-температура, °С / Р-давление, МПа / I-продолжительность, мин;

П/Г – отношение суммарного содержания пентоз П и суммарного содержания гексоз Г.

Независимо от температуры процесса основными компонентами в гидролизатах являются арабиноза, ксилоза, глюкоза, галактоза и манноза. В следовых количествах присутствуют рамноза, глюкуроновая и галактурановая кислоты. Типичная хроматограмма гидролизата фракции водорастворимых соединений представлена на рисунке 3.8.

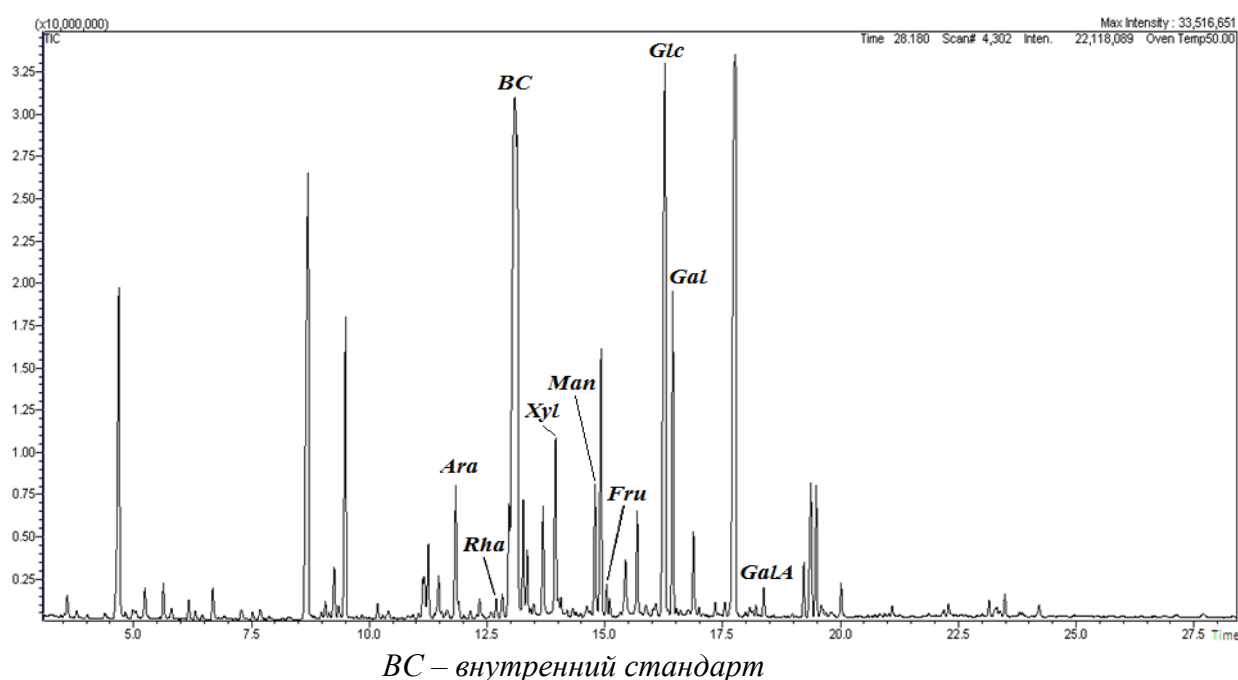


Рисунок 3.8 – Хроматограмма силилированного образца гидролизата фракции водорастворимых соединений (230 °С; 30 МПа; 10 мин)

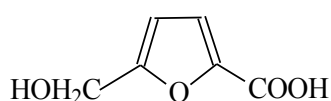
Водорастворимые продукты, полученные при 130 °С, характеризуются близким содержанием пентоз и гексоз. С повышением температуры процесса до 200 °С доля пентоз становится преобладающей, прежде всего за счет увеличения содержания ксилозы. Преобладающее содержание пентоз в составе гидролизатов фракций водорастворимых соединений, полученных в субкритических условиях, свидетельствует о том, что наблюдаемое увеличение выхода моно- и олигосахаридов обусловлено, прежде всего, гидролизом гликозидных связей в молекулах гемицеллюлоз. В качестве катализатора данных превращений, по крайней мере, при температурах этанолиза до 200 °С может выступать уксусная кислота, образующаяся в результате отщепления ацетильных групп от макромолекул полисахаридов, а также кислоты, идентифицированные в составе фракций водорастворимых соединений и гексанового экстракта.

В сверхкритических условиях этанолиза выход фракции водорастворимых соединений повышается до 13,7 % а.с.м. при 325 °С (30 МПа; 10 мин) при уменьшении ее доли в составе этанольных экстрактов. При 355 °С на долю фракции приходится около 20 % экстракта, в то время как в субкритических условиях она была доминирующей. Наблюдаемое повышение выхода водорастворимых соединений до 285 °С обусловлено, прежде всего, гидролизом пентозанов. Целлюлоза более устойчива в этих условиях, ее степень гидролиза в интервале 170-285 °С увеличивается лишь на 10 %. Интенсивный гидролиз целлюлозы наблюдается при температурах этанолиза выше 285 °С. Как следствие в составе моносахаридов гидролизатов фракций ВР, полученных в этих условиях, преобладает по содержанию глюкоза. На долю пентоз приходится не более 40 % от суммы моносахаридов (таблица 3.6), в то время как в гидролизатах фракций, выделенных в субкритических условиях этанолиза соломы, их доля составляет около 60 %.

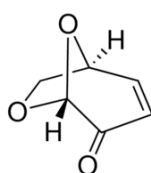
Несмотря на то, что степень гидролиза полисахаридов соломы в сверхкритических условиях процесса повышается, достигая при 355 °С 72,1 %, суммарное содержание углеводов во фракции водорастворимых соединений при этом снижается (таблица 3.6), вероятно, в результате вторичных превращений моносахаридов. В частности, в этих условиях процесса возможны реакции дегидратации уг-

леводов с образованием, в том числе, красящих веществ в составе этанольного экстракта, что вызывает наблюдаемое потемнение окраски его раствора с повышением температуры процесса. В этих температурных условиях при дегидратации глюкозы могут образоваться 5-гидроксиметилфурфурол, а из пентоз – фурфурол [128]. При анализе состава этанольных экстрактов методом ГХ-МС эти соединения не обнаружены, но присутствует продукт окисления 5-гидроксиметилфурфуrolа – 5-гидроксиметилпироксизевая кислота (1).

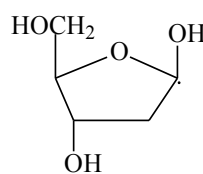
Из продуктов вторичных превращений моносахаридов во фракции водорастворимых соединений, полученной при 285 °С, обнаружены также левоглюкозан (2), 2-дезоксирибоза (3), 3,4-дигидрокси-2-тетрагидрофуранон (4):



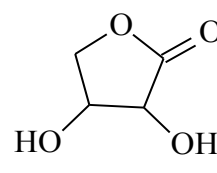
1



2



3



4

Наряду с моносахаридами в гидролизатах фракции присутствуют одно- и двухосновные карбоновые кислоты, аминокислоты, многоатомные спирты, гидроксикислоты и оксокислоты (таблица 3.7) [129]. Их суммарное содержание во фракции в интервале температур 170-355 °С повышается с 40 до 65 % масс. Независимо от условий этанолиза, в их составе преобладают карбоновые кислоты и многоатомные спирты, среди которых доминирует глицерин.

Таблица 3.7 – Групповой состав фракций водорастворимых соединений (30 МПа; 10 мин)

Групповые компоненты	Содержание, % отн.			
	170 °С	230 °С	285 °С	355 °С
Моносахариды	30,8	34,3	29,4	18,9
Аминокислоты	12,5	3,6	1,9	1,3
Карбоновые кислоты:	17,9	18,8	20,4	25,8
одноосновные	9,1	9,8	10,0	18,2
двухосновные	8,8	9,0	10,3	7,6
Гидроксикислоты	2,0	3,1	2,2	3,9
Спирты	18,4	19,9	23,0	21,8
Сложные эфиры	0,6	1,5	2,8	2,8

Аминокислоты относятся к экстрактивным веществам соломы и могут образоваться в условиях этанолиза при деполимеризации белков и пептидов соломы. Доля аминокислот, представленных лицином, валином, глютамином, серином и пролином, наиболее заметна при температуре 170 °С. При повышении температуры она резко снижается.

Карбоновые кислоты и гидроксикислоты могут быть продуктами разложения углеводов и аминокислот соломы [130]. С повышением температуры процесса отмечено повышение содержания во фракции водорастворимых соединений одноосновных карбоновых кислот. Основными представителями двухосновных карбоновых кислот являются янтарная, метилянтарная, фумаровая и малеиновая кислоты, а среди гидроксикислот – глицериновая, яблочная и 4-гидроксипентановая. Из оксокислот идентифицирована только левулиновая кислота. В составе фракций и их гидролизатов этилгликозиды не обнаружены.

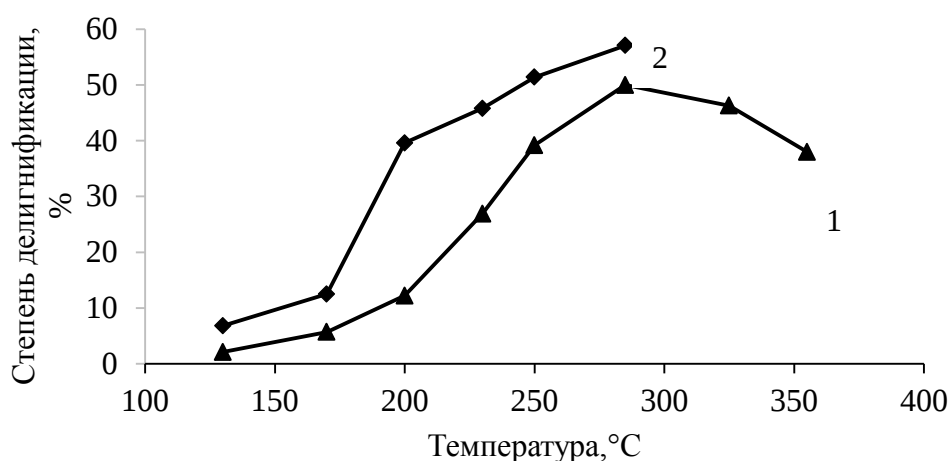
Установлено, что при температуре обработки 285 °С (10 мин) с увеличением давления от 20 до 30 МПа в составе фракций водорастворимых соединений повышается доля спиртов и двухосновных карбоновых кислот и существенно уменьшается доля одноосновных карбоновых кислот и гидроксикислот.

Таким образом, в результате исследования группового состава фракций водорастворимых соединений установлено, что основными компонентами фракций в температурном интервале 170-285 °С (30 МПа; 10 мин) являются моно- и олигосахариды, содержание которых составляет от 60 до 85 % масс. В субкритических условиях процесса в составе гидролизатов фракции преобладают пентозы.

При переходе в сверхкритическую область интенсивность гидролиза полисахаридов повышается. При температурах процесса более 285 °С основным поставщиком моно- и олигосахаридов является целлюлоза. В этих условиях содержание углеводов во фракции снижается при одновременном повышении в составе их гидролизатов доли глюкозы. Кроме того, во фракциях обнаружено присутствие аминокислот, карбоновых кислот, гидроксикислот и спиртов, а также продуктов вторичных превращений моносахаридов.

3.2.2 Состав продуктов превращения лигнина соломы в условиях этанолиза

Наряду с процессами гидролиза полисахаридов при этанолизе соломы в исследуемом интервале температур протекают процессы фрагментации лигнина. Интенсивность этих процессов определяется условиями процесса и, прежде всего, температурой и продолжительностью обработки (рисунок 3.9).



1 – 10 мин; 2 – 30 мин

Рисунок 3.9 – Зависимость степени делигнификации соломы пшеницы от температуры этанолиза (30 МПа)

В условиях мягкого и субкритического этанолиза до 170 °C (10 мин) степень делигнификации соломы не превышает 7 %. При температурах выше 170 °C интенсивность процессов фрагментации лигнина возрастает, достигая максимума 50,0 % при 285 °C. При повышении продолжительности процесса до 30 мин степень делигнификации соломы пшеницы при 285 °C увеличилась до 57,1 %, а при продолжительности 60 мин составила 70,4 %.

В субкритических условиях процесса в течение 10 мин из биомассы соломы было извлечено около 30 % лигнина. При этом большая часть его была выделена в составе фракции этаноллигнина, включающей наиболее высокомолекулярные этанолрастворимые продукты фрагментации лигнина. Для дальнейшего увеличения степени делигнификации соломы, вероятно, необходимо ужесточение условий обработки. Повышение температуры и давления процесса должно обеспечить

доступность компонентов соломы и увеличение ее степени делигнификации. Действительно, в сверхкритических условиях до температуры 285 °С процессы фрагментации лигнина характеризуются высокой интенсивностью и сопровождаются выделением значительных количеств этаноллигнина [131]. Выход гексанового экстракта также увеличивается, но менее интенсивно. Резкое повышение его выхода наблюдается при 355 °С при одновременном снижении выхода этаноллигнина.

Наблюдаемое снижение степени делигнификации при температурах выше 285 °С (10 мин) обусловлено, вероятно, процессами поликонденсации продуктов фрагментации полисахаридов и лигнина с образованием псевдолигнинов. В этих условиях при использовании продолжительности обработки 30 и 60 мин степень делигнификации определить не удалось из-за визуально наблюдаемого закоксовывания твердого продукта этанолиза.

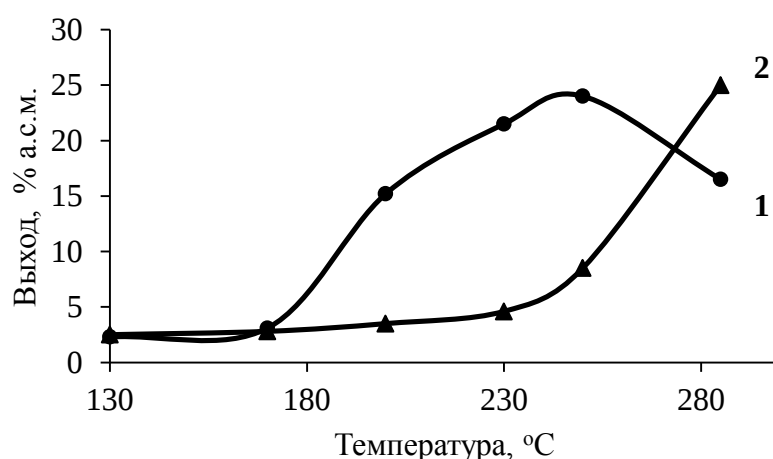


Рисунок 3.10 – Зависимость выхода этаноллигнина (1) и гексанового экстракта (2) от температуры этанолиза (30 МПа; 30 мин)

Наряду с температурой существенное влияние на интенсивность процесса делигнификации соломы оказывает продолжительность обработки (см. рисунки 3.6 и 3.10). При этанолизе соломы в течение 30 мин заметное увеличение выхода этаноллигнина наблюдается уже при температурах выше 170 °С. Как следствие в субкритических условиях из биомассы соломы выделяется около 48 % исходного лигнина. Смещается в низкотемпературную область (250 °С) и максимальный выход этаноллигнина.

3.2.2.1 Состав гексанового экстракта

В составе этанольных экстрактов мягкого и субкритического этанолиза, выполненного в интервале температур 130-170 °С (10 мин), на долю гексанорастворимых соединений приходится около 35 %. С повышением температуры до 325 °С при равномерном увеличении выхода гексанового экстракта до 7,7 % а.с.м. его доля в составе этанольного экстракта снижается до 12 %. В интервале температур 325-355 °С выход гексанового экстракта возрастает практически в 2,5 раза (рисунок 3.6), при этом его доля повышается до 28 %.

По данным ГХ-МС, более половины гексанового экстракта мягкого этанолиза представлено карбоновыми кислотами и их метиловыми и этиловыми эфирами (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Групповой состав гексановых экстрактов этанолиза соломы

Групповые компоненты	Содержание, % отн.				
	Мягкий этанолиз	200/30/10*	250/30/10	285/30/10	355/30/10
Алканы	17,2	16,2	8,6	5,2	1,7
Ацетали	0,1	4,5	2,0	1,1	0,8
Ароматические соединения	3,9	21,4	26,3	39,1	44,5
Гетероциклические соединения	0,5	3,0	10,6	6,4	4,2
Кетоны	14,7	6,7	3,4	2,1	-
Карбоновые кислоты	41,8	19,1	13,1	14,6	18,0
Сложные эфиры	17,7	23,6	27,2	30,3	33,3
Прочие**	4,1	5,5	8,8	1,2	-
Примечания					
* Условия этанолиза: 200°С;30МПа;10мин;					
** Спирты, альдегиды, стерины и терпены					

Выход свободных карбоновых кислот и фенолов, выделенных из гексанового экстракта мягкого этанолиза водным раствором щелочи, составил 16,3 % на экстракт или 0,25 % а.с.м. Идентифицировано 16 одноосновных кислот состава C₆-C₂₂ с преобладающим содержанием насыщенных гомологов. Доля ненасыщенных кислот, представленных линолевой, олеиновой и пальмитолеиновой кислотами, составляет 36,7 %. Из ароматических кислот идентифицированы бензойная, ванилиновая и сиреневая. Основными компонентами фракции свободных жирных

кислот являются пальмитиновая, линолевая, олеиновая и стеариновая кислоты с общим содержанием 71,9 % на сумму кислот.

С повышением температуры процесса содержание свободных карбоновых кислот в экстракте снижается, вероятно, в результате их алкилирования этанолом. Как следствие повышается доля этиловых эфиров. Во фракции гексанового экстракта, полученной при 250 °С (30 МПа; 10 мин), идентифицированы одноосновные предельные (C_9 – C_{28}) и непредельные (C_{16} , C_{18}) кислоты, двухосновные кислоты (C_4 – C_9), этиловые эфиры кислот: одноосновных насыщенных C_{14} – C_{26} , ненасыщенных ($C_{18:1}$, $C_{18:2}$, $C_{18:3}$) и ароматических (феруловая), двухосновных (янтарная, метилянтарная) и гидроксикислот (яблочная, γ -оксивалериановая). При 355 °С гидроксикислоты и их этиловые эфиры в составе экстракта отсутствуют.

Содержание воска в гексанового экстракта мягкого этанолиза составило 35,2 % на экстракт или 0,8 % а.с.м. [132]. Кислотная составляющая с выходом 31,7 % от массы воска отличается по составу от свободных карбоновых кислот (таблица 3.9). Прежде всего, это связано с присутствием высокомолекулярных кислот C_{23} – C_{28} , на долю которых приходится более 25 %. Содержание ненасыщенных кислот, среди которых доминирует олеиновая кислота, ниже, чем в составе свободных кислот и составляет 23,9 %. Ароматические кислоты не обнаружены. Фракция спиртов, выделенная из воска при гидролизе, содержит, в основном, первичные одноатомные спирты C_{10} – C_{26} . В составе этанольных экстрактов, выделенных из соломы в суб- и сверхкритических условиях, воск не обнаружен.

Сложные эфиры гексанового экстракта мягкого этанолиза представлены этиловыми эфирами карбоновых кислот C_{12} – C_{22} (таблица 3.9). Кислотная составляющая эфиров практически не отличается по составу от фракции свободных карбоновых кислот. Среди эфиров насыщенных кислот преобладает по содержанию пальмитиновая кислота, из ненасыщенных эфиров присутствуют только этилолеат и этилпальмитоолеат. Идентифицированы диэтиловые эфиры бутандиовой и гидроксibuтандиовой кислот. В условиях суб- и сверхкритического этанолиза доля этиловых эфиров карбоновых кислот в составе экстракта повышается.

Двухосновные кислоты, идентифицированные в гексановых экстрактах, полученных при этанолизе соломы в интервале 200-285 °С, могли образоваться в результате вторичных превращений продуктов гидролиза полисахаридов [46]. В то же время их этиловые эфиры могут быть получены путем переэтерификации компонентов воска соломы. Присутствующая в экстракте феруловая кислота в виде этилового эфира может быть продуктом фрагментации лигнина соломы. В составе гидролизата воска она не обнаружена.

Таблица 3.9 – Состав кислот, выделенных из соломы пшеницы в условиях мягкого этанолиза

Кислоты	Содержание, % отн.		
	Свободные кислоты*	Кислоты воска*	Кислоты этиловых эфиров**
Капроновая	0,3	—	—
Каприловая	0,5	—	—
Пеларгоновая	1,2	—	—
Каприновая	0,6	0,7	—
Лауриновая	1,1	1,3	1,1
Тридекановая	0,3	—	—
Миристиновая	4,0	1,0	3,8
Пентадекановая	5,3	0,7	1,7
Пальмитиновая	28,8	12,8	28,4
Пальмитолеиновая	3,6	2,8	5,7
Гептадекановая	1,7	—	5,0
Стеариновая	10,0	5,6	11,0
Олеиновая	11,7	14,0	16,6
Линолевая	21,4	7,1	—
Эйкозановая	2,5	6,2	11,3
Унказановая	—	4,6	—
Доказановая	2,9	15,5	15,4
Трикозановая	—	8,4	—
Тетракозановая	—	8,5	—
Пентакозановая	—	—	—
Гексакозановая	—	6,3	—
Октакозановая	—	3,4	—
Примечания			
* Содержание от суммы кислот;			
** Содержание от суммы этиловых эфиров			

Высокие температуры и кислая среда, обеспеченная полученными из биомассы соломы карбоновыми кислотами, способствуют при этанолизе дегидратации продуктов гидролиза полисахаридов. Образующиеся при этом продукты представлены, в основном, лактонами гидроксикислот, производными фурана и

тетрагидрофурана. Во фракции гексанового экстракта мягкого этанолиза их содержание не превышает 1 %. При 250 °С их доля возрастает до 10,6 % отн. В составе продуктов вторичных превращений моносахаридов присутствуют винилфуран, 3-тетрагидрофуранол, 2,5-диэтокситетрагидрофуран, 5-оксотетрагидрофуран-2-карбоновая кислота, 5-оксопироксизовая кислота и их этиловые эфиры. В составе гетероциклических соединений сверхкритического этанолиза доминируют 2,5-диэтокситетрагидрофуран и 5-оксотетрагидрофуран-2-карбоновая кислота. Фурфурол и 5-оксиметилфурфурол в составе гексановых экстрактов не обнаружены, но присутствуют продукты их последующих превращений – леволиновая, 4-гидроксипентановая и 5-гидроксиметилпироксизовая кислоты, выделенные в составе фракций водорастворимых соединений.

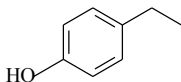
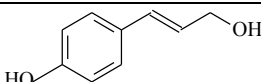
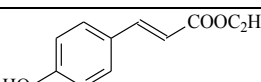
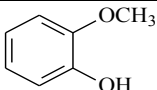
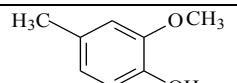
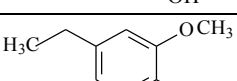
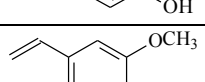
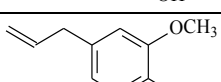
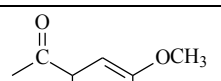
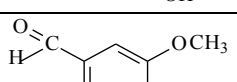
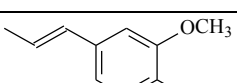
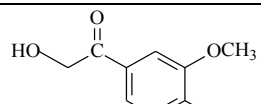
В составе гексанового экстракта мягкого этанолиза идентифицированы алканы состава C_{14} - C_{32} , среди которых выявлено преобладание высокомолекулярных гомологов C_{29} - C_{32} (65,9 % от суммы алканов). С повышением температуры этанолиза их содержание в экстракте снижается до 1,7 % при 355 °С. В незначительных количествах в экстракте присутствуют диэтилацетали альдегидов C_2 - C_4 и кетоны состава C_6 - C_{18} .

Методом ГХ-МС в составе гексановых экстрактов идентифицировано 34 ароматических соединения Н-, G-, S- и вератрового типа (таблица 3.10). Их количественное содержание во фракциях может свидетельствовать об интенсивности протекания процессов фрагментации лигнина соломы, а изменение их качественного состава – о направленности фрагментации.

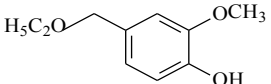
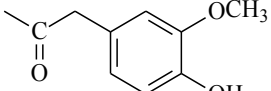
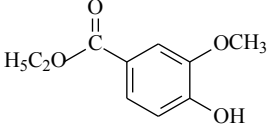
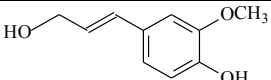
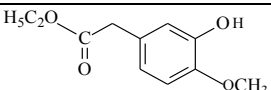
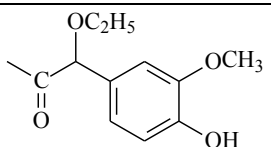
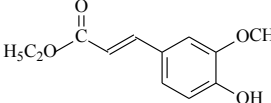
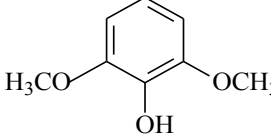
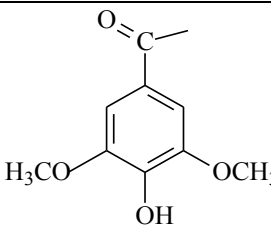
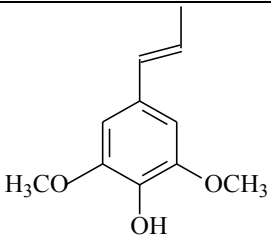
В составе экстрактивных веществ, извлеченных в условиях мягкого этанолиза, идентифицированы ароматические соединения с суммарным содержанием 3,9 % отн.: конифериловый и *n*-кумаровый спирты, 4-винилгваякол, ванилин, 2,6-диметоксифенол, сиреневый альдегид, 4-метоксибензальдегид и вератровый альдегид (таблица 3.10). На долю кониферилового спирта приходится более 70 % от суммы идентифицированных соединений. Присутствие среди идентифицированных соединений кониферилового и *n*-кумарового спиртов, а также отсутствие синапового спирта, являющихся основными мономерами всех лигнинов [113],

может быть причиной преобладающего содержания в составе лигнина соломы гваяцильных и *n*-гидроксифенильных структурных единиц.

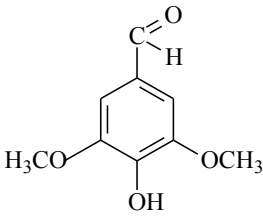
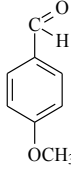
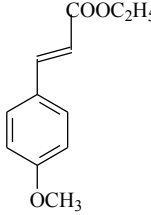
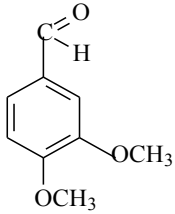
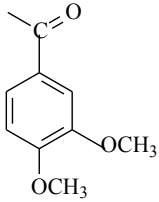
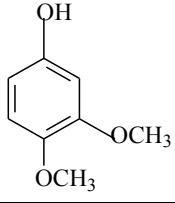
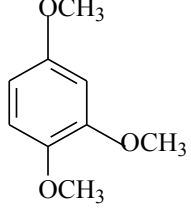
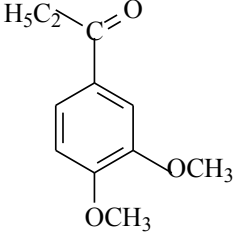
Таблица 3.10 – Состав низкомолекулярных продуктов фрагментации лигнина соломы при этанолизе (30 МПа; 10 мин)

Соединение	Структура	Содержание, % отн.			
		Мягкий этанолиз	200 °С	285 °С	355 °С
1	2	3	4	5	6
Соединения Н-типа*					
4-этилфенол		–	0,10	0,30	0,52
<i>n</i> -Кумаровый спирт		0,21	–	–	–
Этил-3-(4-гидроксифенил) пропеноат		–	1,48	1,74	0,61
Соединения G –типа*					
Гваякол		–	–	0,28	0,51
п-Креозол		–	–	0,20	0,47
4-этилгваякол		–	–	1,85	1,92
4-винилгваякол		0,12	0,87	3,84	4,21
Эвгенол		–	–	1,07	1,15
Ацетогваякол		–	–	1,00	1,90
Ванилин		0,34	9,38	4,51	5,51
Изоэвгенол		–	–	1,47	1,12
Гидроксиметилгваяцилкетон		–	0,74	1,10	0,90

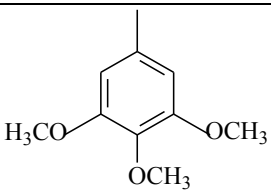
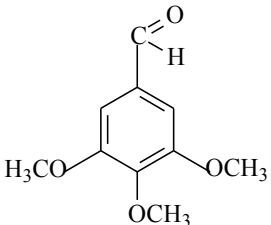
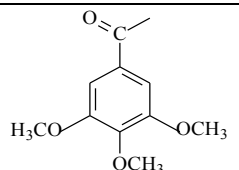
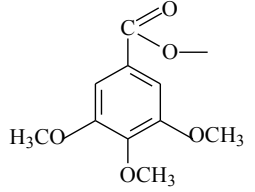
Продолжение таблицы 3.10

1	2	3	4	5	6
4-этоксиметилгваякол		—	—	0,80	—
Гваяцилацетон		—	—	1,10	1,50
Этилванилоат		—	5,19	2,06	2,54
Кониферилловый спирт		2,58	—	—	—
Этилгомованилоат		—	—	0,75	1,10
1-этокси-1-гваяцилацетон		—	—	0,92	0,40
Этил-3-гваяцилпропеноат		—	—	2,80	—
Соединения S-типа*					
2,6-диметоксифенол		0,17	0,67	2,52	3,11
4-гидрокси-3,5-диметокси-ацетофенон		—	—	5,69	5,18
2,6-диметокси-4-(1-пропенил) фенол		—	—	0,85	—

Продолжение таблицы 3.10

1	2	3	4	5	6
Сиреневый альдегид		0,27	2,34	1,42	1,84
Соединения вератрового типа					
4-метоксибензальдегид		0,12	0,14	0,10	0,23
Этил-3-(4-метоксифенил)пропеноат		—	—	0,18	0,44
3,4-диметоксибензальдегид		0,08	0,1	0,15	1,23
3,4-диметоксиацетофенон		—	0,17	0,34	2,14
3,4-диметоксифенол		—	—	0,18	0,61
1,3,4-триметоксибензол		—	—	0,13	0,84
Этил-3,4-диметоксифенилкетон		—	—	0,54	0,21

Продолжение таблицы 3.10

1	2	3	4	5	6
3,4,5-триметокситолуол		—	—	0,28	1,02
3,4,5-триметоксибензальдегид		—	—	0,34	1,54
3,4,5-триметоксиацетофенон		—	0,22	0,38	0,70
Метил-3,4,5-триметоксифенилацетат		—	—	0,21	1,05
Соотношение G:S:H		9:2:1	11:3:1	13:6:1	21:9:1
Примечание – H-гидроксифенильные; G-гваяцильные; S-сирингильные					

Присутствующие в незначительных количествах в экстракте мягкого этанолиза соломы ванилин, 4-винилгваякол, сиреневый альдегид и 2,6-диметоксифенол обычно называют начальными продуктами термического фракционирования лигнина [133]. Согласно полученным данным, с повышением температуры процесса их выход существенно возрастает (таблица 3.10).

При повышении температуры до 200 °С содержание продуктов фрагментации лигнина в составе гексанового экстракта возрастает до 21,4 % отн, в том числе и за счет образования новых ароматических соединений, таких как гидроксиметилгваяцилкетон, 4-этилфенол, 3,4-диметоксиацетофенон, 3,4,5-триметоксиацетофенон, этиловые эфиры ванилиновой и 3-(4-гидроксифенил)пропеновой кислот. Среди идентифицированных соединений преобладают по содержанию ванилин и этиловый эфир ванилиновой кислоты [134].

При 285 °С (10 мин) степень делигнификации соломы составила 50 %. Наблюдается увеличение выхода этаноллигнина и содержания низкомолекулярных продуктов фрагментации лигнина в гексановом экстракте до 39 % отн. В их составе идентифицированы гваякол, эвгенол, креозол, ванилин, 4-этилгваякол и этиловые эфиры ароматических кислот. Из кетонов Гибберта, образование которых предполагает разрыв α -О-4 и β -О-4 эфирных связей в макромолекуле лигнина [113], присутствуют гваяцилацетон, 1-этоксигваяцилацетон, гидроксиметилгваяцилкетон и 4-гидрокси-3,5-диметоксиацетофенон с суммарным выходом 35 % от суммы идентифицированных ароматических соединений.

При 355 °С доля ароматических соединений в гексановом экстракте существенно увеличивается. В их составе понижается доля соединений с углеродным скелетом C_6-C_3 , повышается доля относительно низкомолекулярных продуктов фрагментации лигнина и вератровых соединений. Если доля вератровых соединений в гексановых экстрактах, полученных при этанолизе соломы в интервале 130-200 °С, не превышает 5 % от суммы идентифицированных ароматических соединений, то при 355 °С она увеличилась до 22,5 %. В этих условиях идентифицировано 11 соединений вератрового типа, среди которых доминируют метилпроизводные гваяцильного типа.

Согласно полученным данным, гексанорастворимые ароматические соединения этанольных экстрактов, полученных в условиях мягкого, суб- и сверхкритического этанолиза соломы пшеницы, представлены *n*-гидроксифенильными, гваяцильными и сиригильными соединениями, среди которых независимо от условий процесса наблюдается преобладающее содержание соединений, образовавшихся из гваяцильных единиц лигнина (таблица 3.10).

3.2.2.2 Состав этаноллигнина

Этаноллигнин представляет собой порошок, цвет которого в зависимости от условий процесса изменяется от светло-коричневого – для мягкого этанолиза до темно-коричневого – для сверхкритического.

Согласно полученным данным, выход и химический состав этаноллигнина определяется температурой и продолжительностью процесса этанолиза биомассы соломы. В условиях мягкого этанолиза выход его составил 0,5 % а.с.м. В субкритических условиях при продолжительности обработки 10 мин выход этаноллигнина уступает выходу фракции водорастворимых соединений, близок выходу гексанового экстракта и не превышает 5 % а.с.м. (см. рисунок 3.6). При повышении продолжительности обработки соломы до 30 мин выход этаноллигнина увеличился до 21 % а.с.м. (см. рисунок 3.10) В сверхкритических условиях этанолиза его выход является преобладающим среди фракций этанольного экстракта и проходит через максимум при 325 °С (10 мин). При продолжительности этанолиза 30 мин максимальный выход получен при 250 °С.

Установлено, что при 170 °С, независимо от продолжительности этанолиза, выход этаноллигнина незначительно, но превышает количество лигнина, выделенного из биомассы соломы. Анализ состава гидролизата, полученного обработкой этаноллигнина трифторуксусной кислотой, выявил присутствие в его составе моносахаридов: арабинозы, ксилозы, маннозы, галактозы и глюкозы (таблица 3.11). Преобладающее содержание пентоз и, прежде всего, ксилозы предполагает наличие в его составе сложноэфирных связей между структурными фрагментами лигнина и ксилана, присутствующего в значительных количествах в биомассе соломы (рисунок 3.11).

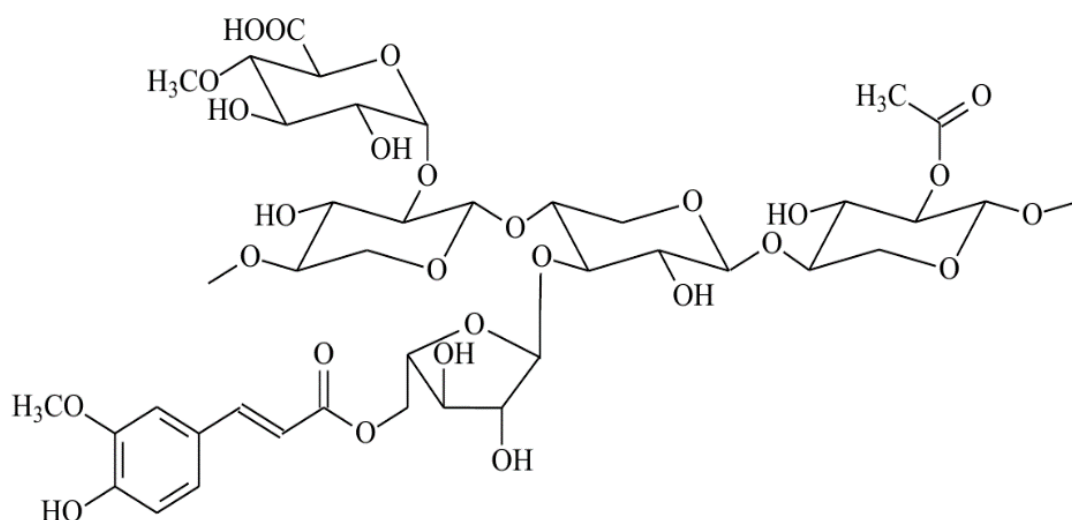


Рисунок 3.11 – Предполагаемый структурный фрагмент биомассы соломы [135]

Полученные результаты подтвердили наличие в составе лигнина соломы гидролизуемых связей, образованных с участием углеводов и согласуются с данными, приведенными в работе [136]. Наряду со сложноэфирными связями лигнин и углеводы могут быть связаны простыми эфирными и ацетальными связями, образованными карбонильными группами лигнина и гидроксильными группами углеводов [45]. Ацетальные и полуацетальные связи легко расщепляются в кислой среде.

При повышении температуры этанолиза доля углеводов в этаноллигнине и содержание в их составе пентоз снижается. В гидролизате этаноллигнина, полученного при 285 °С (30 мин) моносахариды не обнаружены.

Таблица 3.11 – Состав моносахаридов гидролизатов этаноллигнина

Условия этанолиза: Т / Р / I	Содержание, % масс					
	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	Сумма
Мягкий	0,6	-	0,11	0,5	29,2	30,41
170/30/30	3,1	12,8	0,04	0,7	7,1	23,74
250/30/30	0,2	1,7	0,01	0,04	4,1	6,05
Примечание – Т / Р / I – Т-температура, °С / Р-давление, МПа / I-продолжительность, мин;						

При использовании продолжительности этанолиза 30 мин в интервале температур 230-250 °С выход этаноллигнина практически в два раза превышает количество лигнина, выделенного из биомассы соломы в этих условиях. Это может быть подтверждением наличия химических связей между структурными фрагментами лигнина и полисахаридов, устойчивых в условиях процесса суб- и сверхкритического этанолиза, а также протекания в этих условиях процессов конденсации продуктов фрагментации лигнина и полисахаридов соломы. Элементный состав этаноллигнина (таблица 3.12) свидетельствует о высоком содержании кислорода в исследуемых образцах, что указывает на достаточно большое количество кислородсодержащих функциональных групп. Исходя из данных элементного анализа и количественного содержания метоксильных групп, рассчитаны полуэмпирические брутто-формулы мономерного звена исследуемых образцов. Согласно полученным данным, количество метоксильных групп колеблется в интервале значений от 0,71ед/С₉ до 1,10 ед/С₉ и сравнимо с содержанием СН₃О-групп в диоксан-

лигнинах соломы пшеницы [92]. Снижение содержания метоксильных групп в этанолигнине, наблюдаемое при повышении температуры процесса этанолиза, может быть следствием протекания реакций деметоксилирования. В составе исследуемых образцов этанолигнина этоксильные группы методом Цейзеля не обнаружены.

Полученные значения количества метоксильных групп характерны для лигнинов, макромолекулы которых построены из гваяцилпропановых структурных единиц [96]. Однако по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии исследуемые образцы этанолигнина являются неоднородными по составу и помимо гваяцильных структур содержат сингильные и *n*-гидроксифенилпропановые мономерные единицы [137]. Возможно, высоким содержанием последних и объясняется относительно низкое содержание метоксильных групп в этанолигнинах соломы пшеницы.

Таблица 3.12 – Химическая характеристика этанолигнина

Условия этанолиза: Т / Р / I	Элементный состав, %			OCH ₃ %	(H/C) _{ат}	(O/C) _{ат}	C ₉ -формула
	С	Н	O _d				
Мягкий	63,50	8,71	27,69	20,0	1,65	0,31	C ₉ H _{14,9} O _{2,9} (OCH ₃) _{1,10}
200/30/10	61,57	8,18	30,25	17,4	1,59	0,35	C ₉ H _{14,3} O _{3,3} (OCH ₃) _{0,98}
250/30/10	61,73	6,85	31,42	15,7	1,33	0,38	C ₉ H _{12,0} O _{3,4} (OCH ₃) _{0,88}
285/30/10	68,09	6,46	25,45	13,8	1,14	0,27	C ₉ H _{10,2} O _{2,5} (OCH ₃) _{0,71}
Примечание – Т / Р / I – Т-температура, °С / Р-давление, МПа / I-продолжительность, мин							

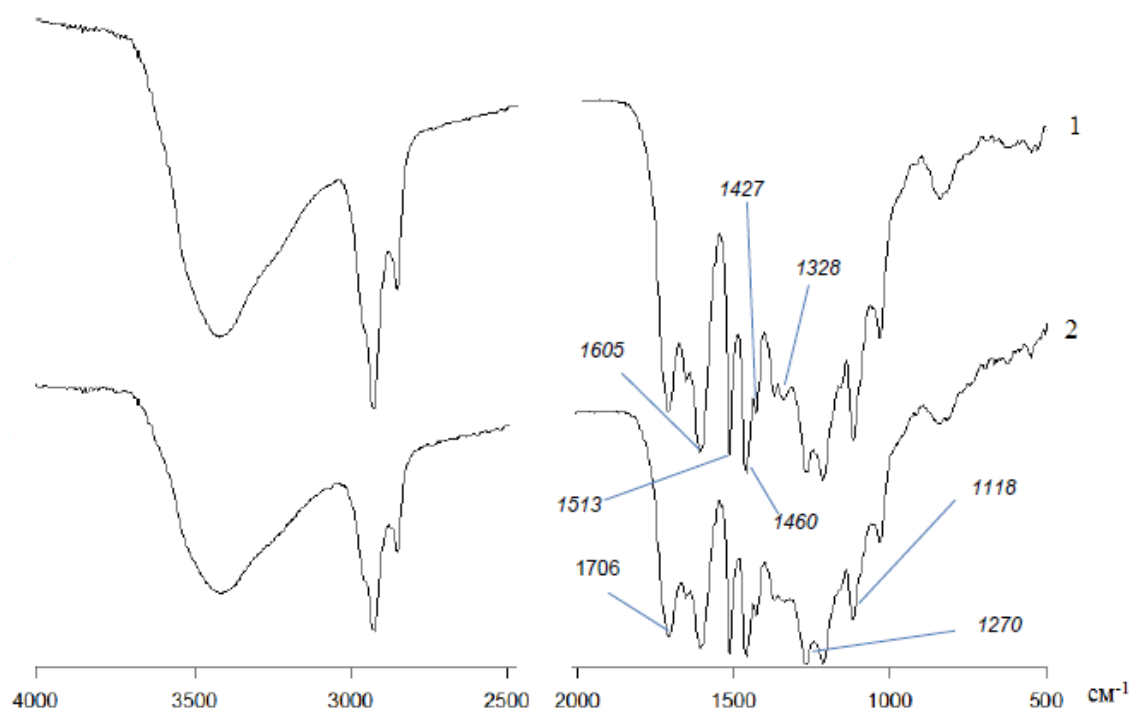
ИК-спектры образцов этанолигнина, выделенных из биомассы соломы при температурах этанолиза выше 200 °С, содержат одинаковый набор полос поглощения. Отличия проявляются лишь в интенсивности отдельных полос поглощения.

ИК-спектры образцов этанолигнина, полученных в условиях субкритического и сверхкритического этанолиза соломы пшеницы, приведены на рисунке 3.12.

В соответствии с литературными данными [138], спектры содержат полосы, характерные для соединений лигнина. Ряд полос поглощения свидетельствует о полифункциональности этанолигнина. Присутствуют ОН–группы, в том числе и

фенольные, вовлеченные в образование водородных связей, о чем свидетельствует интенсивная широкая полоса поглощения с максимумом при 3400 см^{-1} . На наличие фенольных групп указывают также полосы поглощения в области $1376\text{--}1325\text{ см}^{-1}$.

Интенсивная полоса поглощения при 1706 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ в неконъюгированных кетонах, карбонилах и сложноэфирных группах. В ИК-спектре исходной соломы эта полоса поглощения практически не проявляется. Ее появление в ИК-спектре может быть следствием гидролиза ацетальных и полуацетальных связей между лигнином и углеводами соломы с образованием карбонильных групп. Полосы поглощения в области $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ обусловлены деформационными колебаниями связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{O}$.



Условия этанолиза: 1 – $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; 30 МПа; 10 мин, 2 – $285\text{ }^{\circ}\text{C}$; 30 МПа; 10 мин

Рисунок 3.12 – ИК-спектры образцов этаноллигнина, полученных в условиях субкритического (1) и сверхкритического (2) этанолиза соломы пшеницы

Полосы поглощения при 2925 и 2851 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ связей метильных и метиленовых групп, при 1460 и 1427 см^{-1} – асимметричным плоскостным деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ -связей в метоксильных группах [139].

Согласно полученным ИК-спектрам, в составе этаноллигнина присутствуют все три типа мооядерных арилпропановых структур: гидроксифенил-, гваяцил- и сиригилпропановых [140]. Наличие ароматических структур *n*-кумарового типа проявляется широкой полосой поглощения с максимумом при 1605 см^{-1} . Полосы поглощения при 1513 , 1270 и 1133 см^{-1} указывают на наличие ароматических фрагментов G –типа, а при 1328 и 1118 см^{-1} – фрагментов S-типа. Сопоставление интенсивностей полос поглощения, определенных методом базовых линий, 1605 см^{-1} (H-тип), 1270 см^{-1} (G-тип) и 1328 см^{-1} (S-тип) равное 1,2:1,3:1 свидетельствует о преимущественном присутствии в исследуемых образцах этаноллигнина соломы пшеницы гваяцильных и *n*-гидроксифенильных структурных фрагментов.

Установлено, что при температурах выше $285\text{ }^{\circ}\text{C}$ в составе этаноллигнина наблюдается преобладающее содержание ароматических структур H-типа, что может быть обусловлено протеканием реакций деметоксилирования. Уменьшение доли метоксильных групп во фракциях проявляется на ИК-спектрах снижением интенсивности полос поглощения при 1460 и 1427 см^{-1} .

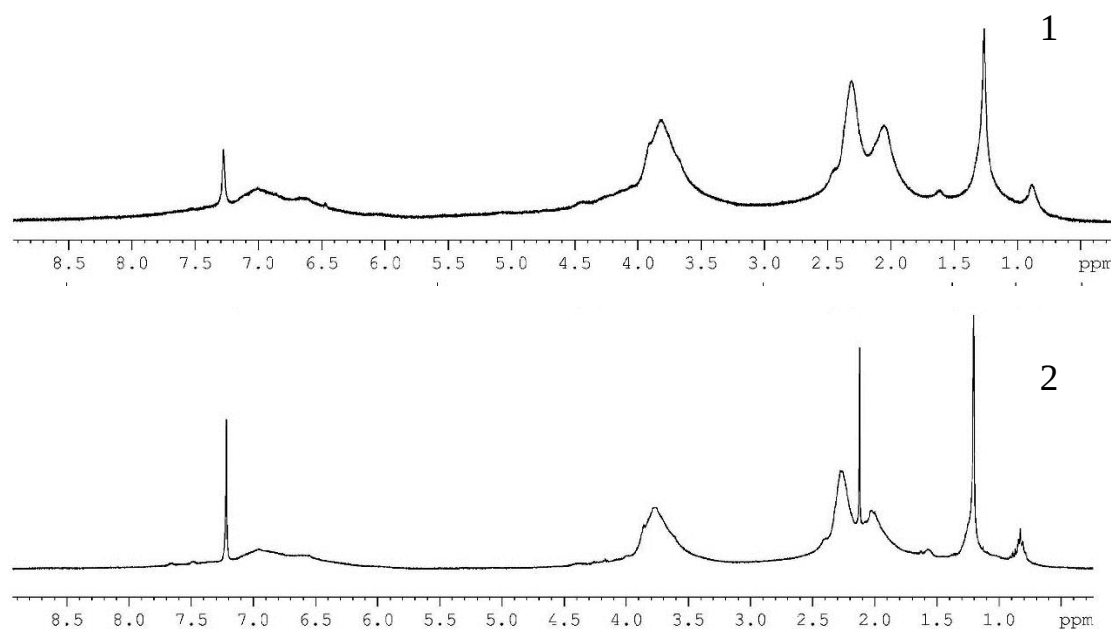
Результаты исследования этаноллигнина методами ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии подтверждают заметное содержание в составе его макромолекул гваяцильных и *n*-кумаровых структурных фрагментов.

В работе методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C исследован качественный и количественный состав образцов этаноллигнина, полученных из соломы пшеницы в условиях субкритического и сверхкритического этанолиза. Ввиду низкой растворимости в D_2O образцы были проацетилированы, что позволило выполнить запись спектров ЯМР в растворе CDCl_3 .

Спектры ЯМР ^1H представлены на рисунке 3.13. Общий вид спектров позволяет судить о неоднородности структурного строения и значительной степени полимеризации образцов. Оценки значений химических сдвигов (ХС) ядер ^1H сильно затруднены, так как из-за многообразия видов связей между фенилпропановыми единицами сигналы в спектрах сильно уширены. Это приводит к их перекрыванию и снижению информативности спектра. Тем не менее в спектре можно выделить ряд диапазонов, отвечающих различным функциональным группам.

Сигналы протонов ароматических колец проинтегрированы в диапазоне 9,0-5,5 м.д. Интенсивные сигналы протонов в диапазоне 7,25-6,35 м.д. подтверждают заметное содержание в составе образцов гваяцильных фрагментов [141].

Спектральный диапазон 5,5-3,0 м.д. характерен для сигналов метоксильных групп при ароматическом кольце. Для ацетильных групп при ароматических фрагментах резонансы наблюдаются в области 2,5-2,2 м.д., при алифатических фрагментах – в области 2,2-1,6 м.д. Узкие сигналы с ХС 1,6-1,0 м.д. относятся к CH_2 -группам углеводородных фрагментов, не связанных с атомом кислорода, концевые метильные группы представлены в диапазоне 1,0-0,5 м.д.



Условия этанолиза: 1 – 200 °C; 30 МПа; 10 мин, 2 – 285 °C; 30 МПа; 10 мин

Рисунок 3.13 – Спектры ЯМР ^1H образцов этаноллигнина, полученных в условиях субкритического (1) и сверхкритического (2) этанолиза соломы пшеницы

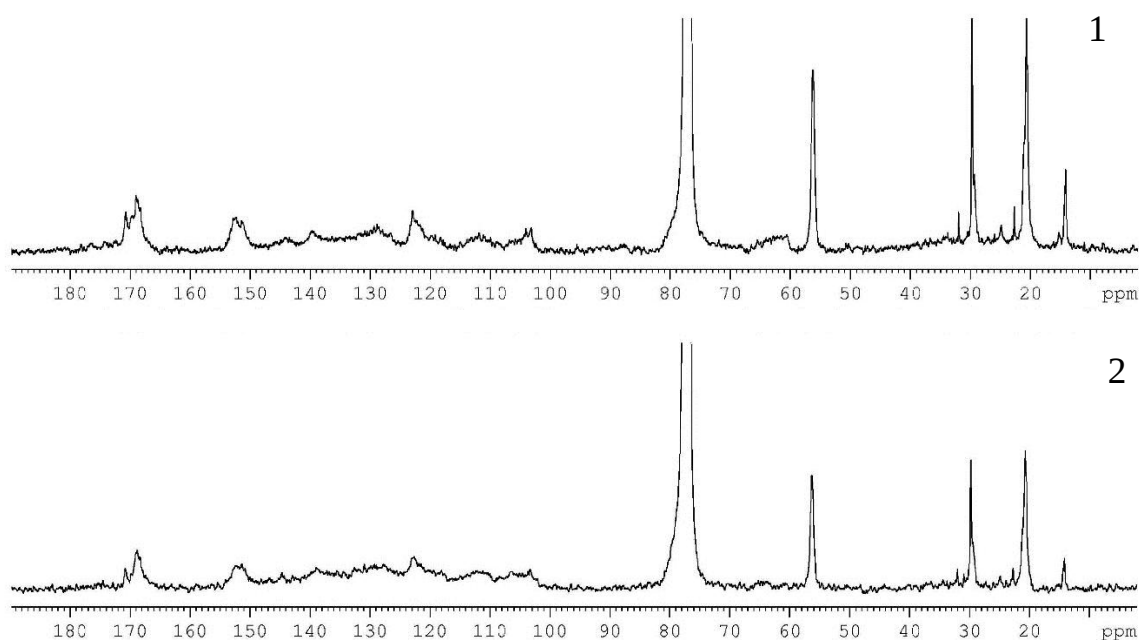
Согласно данным таблицы 3.13, образец этаноллигнина, полученный в субкритических условиях процесса этанолиза, характеризуется большим содержанием ароматических атомов водорода и метоксильных групп. Снижение их содержания с повышением температуры процесса может быть результатом конденсации ароматических структурных фрагментов и реакций деметоксилирования. Наряду с этим наблюдается снижение количества ацетилируемых функциональных групп и содержания алифатических фрагментов в макромолекулах этаноллигнина в результате деалкилирования алкилароматических структур.

Спектроскопия ЯМР ^{13}C более значима в изучении строения лигнинов, так как уширение сигналов менее сказывается на информативности спектров вследствие широкого диапазона ХС ^{13}C . Основной причиной искажений истинных количественных соотношений между интенсивностями сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C являются насыщение сигнала и ядерный эффект Оверхаузера (ЯЭО). Для исключения насыщения сигнала при съемке спектров использованы длительные релаксационные задержки между импульсами (8 сек) и 30-градусный считывающий импульс.

Таблица 3.13 – Содержание атомов водорода в структурных группах этанолигнина из ЯМР ^1H -спектров

Химический сдвиг, м.д.	Структурная группа	Содержание, % от $\text{H}_{\text{эл}}$	
		образец 1	образец 2
9,0-5,5	$\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$	1,44	1,09
5,5-3,0	OCH_3	2,04	1,46
2,5-2,2	$(\text{C}_{\text{ар}})-\text{COCH}_3$	2,03	1,76
2,2-1,6	$(\text{C}_{\text{ал}})-\text{COCH}_3$	1,20	1,04
1,6-1,0	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1,13	0,84
1,0-0,5	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0,34	0,27
Примечание – Условия этанолиза: образец 1 – 200 °С; 30 МПа; 10 мин, образец 2 – 280 °С; 30 МПа; 10 мин			

Это приводит к достаточно существенному времени записи спектра одного образца (порядка 48 часов). Для минимизации ЯЭО использовалась стандартная импульсная последовательность с отключением широкополосной развязки от протонов во время релаксационной задержки. Указанные условия позволяют достаточно корректно сравнивать относительные интегральные интенсивности сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C исследованных образцов. Даже в случае использования релаксационных добавок суммарная относительная погрешность определения концентрации различных функциональных групп находится в пределах 6-12 %, поэтому в нашем случае, ввиду низкого отношения сигнал/шум, некоторые моменты можно оценить только на качественном уровне. Спектры ЯМР ^{13}C образцов этанолигнина представлены на рисунке 3.14.



Условия этанолиза: 1 – 200 °C; 30 МПа; 10 мин, 2 – 285 °C; 30 МПа; 10 мин

Рисунок 3.14 – Спектры ЯМР ^{13}C образцов этаноллигнина, полученных в условиях субкритического (1) и сверхкритического (2) этанолиза соломы пшеницы (100 МГц, CDCl_3)

Характеристические области сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C [141] и количество основных функциональных групп и фрагментов в расчете на одно бензольное кольцо (C_6) в образцах приведено в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Количество основных функциональных групп и фрагментов в образцах этаноллигнина

Фрагмент	Количество, ат. C/C ₆		Диапазон ХС, м.д.
	Образец 1	Образец 2	
C(O)O-	0,67	0,46	175-164, C(O)O-в сложноэфирных связях
C _{ар} O	0,04	0,06	164-156, C-4 Н, Н'
C _{ар} O	0,40	0,42	156-150, C-3/C-5 S
C _{ар} O	0,49	0,62	150-140, C-3/C-4 G, G'; C-3/C-5 S
C _{ар} O	0,35	0,74	138-134, C-4 S, S'
C _{ар} C	0,55	1,08	119-95
CH _{ар}	0,62	0,96	132-125, C-2, C-6 Н
CH _{ар}	0,30	0,52	125-117, C-6 G, G'
CH _{ар}	0,15	0,28	117-114, C-5 G, G' C-3/C-5 Н, Н'
CH _{ар}	0,14	0,21	114-108, C-2 G
CH _{ар}	0,24	0,49	108-102, C-2/C-6, S
C _β -O	0,26	0,08	74-64, C _β -O-C _{ар} , C _β -ОН
CH ₃ O	0,63	0,51	56-54, Ar-OCH ₃
C _{алк}	3,23	1,61	10-45, CH, CH ₂ алиф.
Примечание – Условия этанолиза: образец 1 – 200 °C; 30 МПа; 10 мин, образец 2 – 285 °C; 30 МПа; 10 мин			

Согласно полученным данным, с повышением температуры этанолиза в интервале 200-285 °С протекают процессы гидролиза сложных эфиров и процессы деалкилирования алкилароматических структур лигнина. В результате деалкилирования в этаноллигнине практически в 2 раза снижается содержание алифатических атомов углерода.

Среднее количество метоксильных групп в пересчете на одно бензольное кольцо имеет значение меньше единицы, что свидетельствует об относительно высоком содержании в макромолекулах этаноллигнина гваяцильных и *n*-гидроксифенильных структурных фрагментов. Снижение их содержания с повышением температуры этанолиза согласуется с данными функционального анализа и указывает на протекание процессов деметоксилирования.

Сигналы в области 160-100 м.д. обусловлены наличием ароматических структурных единиц. Наблюдаются характеристичные сигналы с ХС в области 152-150 м.д., которые обусловлены третьим (C₃) и пятым (C₅) атомами углерода, связанными с метоксильными группами. Незамещенные атомы углерода C₂ и C₆ в сиригильных единицах вызывают появление сигналов с ХС 108-102 м.д. Сигналы в области 125-117 м.д. указывают на наличие гваяцильных единиц (C₆). К сигналам, характерным для *n*-кумаровых единиц, относятся пики с величиной ХС 132-125 м.д. (C₂, C₆), а также сигналы с величиной ХС 164-156 м.д, связанные с атомами C₄ и C_β в эфирах *n*-кумаровых структур.

Установлено, что с повышением температуры этанолиза в образцах наблюдается увеличение степени ароматичности, которую можно определить, как отношение числа ароматических атомов углерода (интеграл диапазона 160-100 м.д. нормировался на C₆) к числу алифатических атомов углерода. При этом сигналы ацетильных групп и метоксигрупп в расчет не принимали. Теоретически для фенилпропановой единицы это отношение должно составлять 2. Для образца, полученного при 200 °С, величина отношения составила 1,6, а для образца, полученного при 280 °С, повысилась до 3,3.

Согласно существующим представлениям, основная сшивка фенилпропановых единиц лигнина происходит эфирными связями $\text{C}\alpha\text{--O--H(Car)}$ и

Сβ–О–Н(Сар), резонирующими в областях 90-80 м.д. и 74-64 м.д. соответственно. В случае исследуемых образцов сигналы обнаруживаются только в области 74-64 м.д. При этом в образце этаноллигнина, полученном при 285 °С, наблюдается снижение интенсивности сигнала.

Таким образом, в результате выполненной работы выявлено, что этаноллигнины, полученные в мягких и субкритических условиях, представляют собой лигноуглеводный комплекс с содержанием углеводов до 30 %. С повышением температуры доля углеводных фрагментов снижается.

Результаты анализа ЯМР-спектров по химическим сдвигам резонансных сигналов свидетельствуют о том, что макромолекулы этаноллигнина соломы пшеницы построены из структурных единиц всех трех основных типов: гваяцильного, сиригильного и *n*-кумарового. Наблюдается некоторое преобладание содержания структурных единиц G- и H-типа. Причем содержание *n*-кумаровых структур с повышением температуры этанолиза повышается. Наряду с этим при повышении температуры этанолиза протекают процессы гидролиза сложноэфирных связей, деалкилирования, деметоксилирования и конденсации ароматических структур.

3.2.2.3 Состав этилацетатного экстракта

Около половины этанольного экстракта мягкого этанолиза растворяется в этилацетате при его температуре кипения. В условиях субкритического этанолиза выход фракции этилацетатного экстракта выше, сравним с выходом гексанового экстракта и этаноллигнина и не превышает 5 % а.с.м. При переходе в сверхкритическую область этанолиза он возрастает до 20,5 % а.с.м. При этом доля его в этанольном экстракте снижается до 27,5 % [142].

В результате анализа ИК-спектра фракции, полученной в субкритических условиях (рисунок 3.15), сделано предположение, что ее состав представлен смесью высокомолекулярных кислородсодержащих соединений, не растворимых в гексане и воде, но растворимых в водно-спиртовой смеси.

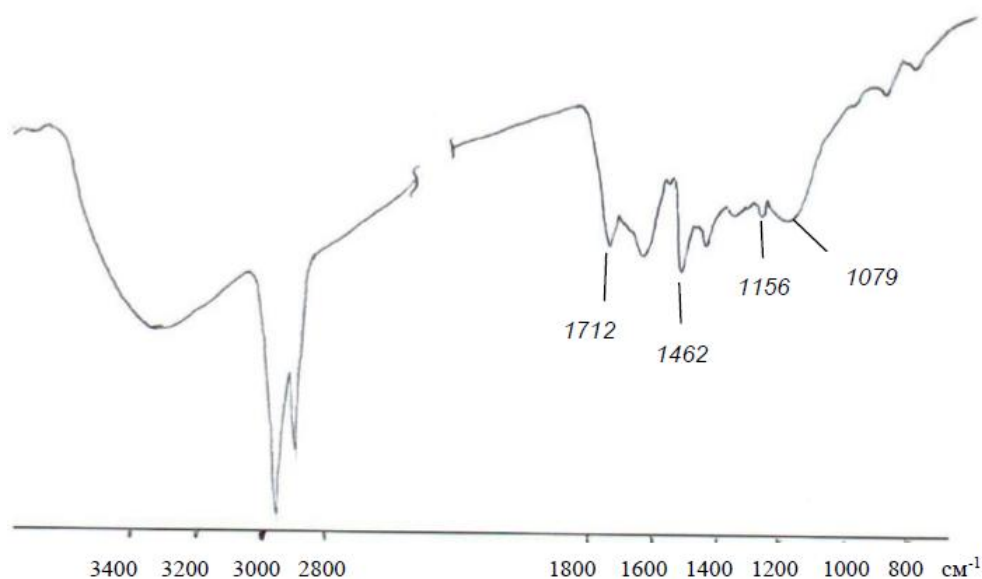


Рисунок 3.15 – ИК-спектр фракции этилацетатного экстракта, полученной при этанолизе соломы пшеницы (200 °С; 30 МПа; 10 мин)

На присутствие ОН-групп указывает широкая, интенсивная полоса поглощения валентных колебаний с максимумом при 3350 см^{-1} и полосы поглощения деформационных плоскостных колебаний ОН-групп при 1462 и 1156 см^{-1} .

Полоса поглощения при 1712 см^{-1} характерна для валентных колебаний карбонильной группы в сложных эфирах, карбоновых кислотах и лактонах. О присутствии во фракциях ароматических соединений свидетельствует полоса поглощения скелетных колебаний бензольного кольца при 1516 см^{-1} . Широкая полоса поглощения с максимумом при 1079 см^{-1} включает валентные колебания С–О-связей и С–О–С-связей.

Гидролизаты этилацетатных экстрактов характеризуются высоким содержанием карбоновых кислот и ароматических соединений (таблица 3.15). Карбоновые кислоты представлены предельными и непредельными одноосновными и двухосновными кислотами. Их суммарное содержание с повышением температуры этанолиза снижается.

Идентифицировано 18 предельных одноосновных карбоновых кислот $\text{C}_6\text{--C}_{24}$ с преобладающим содержанием высокомолекулярных гомологов $\text{C}_{14}\text{--C}_{24}$ и двухосновные кислоты состава $\text{C}_3\text{--C}_{11}$. Непредельные кислоты представлены пальмитоолеиновой, олеиновой и линолевой кислотами. Их доля в гидролизате не превы-

шает 19 %. Около 50 % их содержания приходится на линолевую кислоту.

Таблица 3.15 – Групповой состав гидролизатов этилацетатных экстрактов

Компоненты	Содержание, % отн		
	Мягкий	200/30/10	285/30/10
Карбоновые кислоты:	69,4	62,9	52,0
одноосновные:	66,1	54,9	45,8
предельные	46,9	41,6	32,1
непредельные	19,2	13,3	13,7
двухосновные	3,3	8,0	6,2
Гидроксикислоты	0,8	0,5	0,6
Этиловые эфиры кислот	3,1	1,2	2,4
Ароматические соединения	23,7	30,9	38,8
Спирты	3,0	4,1	5,6
Гетероциклические соединения	-	0,4	0,6
Примечание – Условия этанолиза: 200/30/10 – 200 °С; 30 МПа; 10 мин 285/30/10 – 285 °С; 30 МПа; 10 мин			

В условиях щелочного гидролиза сохранились этиловые эфиры двухосновных кислот состава C_3 - C_5 и предельных одноосновных кислот C_{14} - C_{20} с суммарным содержанием от 1 до 3 % на фракцию.

Состав ароматических соединений, присутствующих в щелочном гидролизате этилацетатных экстрактов, менее представлен в сравнении с соединениями гексановых экстрактов. В составе гидролизата мягкого этанолиза идентифицированы бензойная кислота, ванилин, метилванилин, 4-гидрокси-3,5-диметоксиацетофенон, 3,4,5-триметоксиацетофенон, ванилиновая, кумаровая и феруловая кислоты. С повышением температуры этанолиза до 285 °С наряду с увеличением выхода изменяется качественный состав ароматических соединений в гидролизатах. В их составе появляются *n*-толуиловая, 4-метоксибензойная, 4-гидроксибензойная, гваяцилукусная, метилванилиновая, 3,4-диметокси коричная и 3,4,5-триметоксибензойная кислоты, гваяцилацетон, 3,4-диметоксиацетофенон, 3,4,5-триметоксибензальдегид.

Присутствие в составе гидролизатов одноатомных спиртов C_6 - C_{14} , алифатических и ароматических кислот предполагает высокое содержание сложных эфиров в экстрактах.

3.3 Сверхкритический этанализ соломы пшеницы с использованием кислотного катализатора

Согласно полученным данным, в условиях эксперимента при 285 °С (30 МПа; 10 мин) около 50 % лигнина исходной соломы остается в твердых продуктах этанализа. При увеличении продолжительности до 60 мин содержание исходного лигнина в твердых продуктах снижается до 30 %. Вероятно, оставшаяся в твердом продукте часть лигнина является высокомолекулярной и вследствие этого характеризуется низкой растворимостью в сверхкритическом этаноле, а связи, присутствующие в ней, устойчивы в условиях этанализа [143, 144].

При анализе ИК-спектров твердых продуктов сверхкритического этанализа соломы пшеницы (см. рисунок 3.4) отмечено снижение содержания в их составе сложноэфирных связей, в то время как простые эфирные связи в условиях процесса сохраняются.

Из литературных данных известно, что деструкция простых эфирных связей и, как следствие, эффективность удаления лигнина повышается при использовании в условиях этанализа минеральных кислот в качестве катализаторов [68, 145]. Однако при этом процесс становится более дорогим и менее экологичным.

Известно [31], что в определенных условиях вода способна проявлять свойства кислотных катализаторов. Объясняется это тем, что при увеличении температуры и давления ионное произведение воды возрастает, а это свидетельствует о повышении в реакционной среде концентрации катионов водорода. Высокие значения ионного произведения воды имеет в интервале 200-300 °С с максимумом при 250 °С, то есть в температурных условиях сверхкритического этанализа.

В работе [146] показано, что при температурах более 250 °С в условиях субкритического автогидролиза наряду с гидролизом полисахаридов соломы интенсивно протекают процессы деполимеризации лигнина с образованием низкомолекулярных продуктов.

С учетом выше изложенного можно предположить, что совместное использование этанола и воды наряду с повышением выхода жидких продуктов этаноли-

за позволит увеличить степень делигнификации соломы за счет гидролиза эфирных связей лигноуглеводного комплекса.

С этой целью в работе была изучена зависимость выхода продуктов этанолиза соломы при 285 °С (30 МПа; 10 мин) от содержания воды в этаноле. Использовали водно-этанольные смеси с содержанием воды 20, 40, 60 и 80 % об. [147]. Эксперимент был выполнен на экстракционной установке полунепрерывного типа.

Температура и давление эксперимента согласно [114], обеспечили проведение этанолиза с добавкой воды 20 % в сверхкритических условиях, а при большем содержании воды – в субкритических условиях.

Согласно полученным данным, повышение содержания воды в этаноле до 80 % об. способствует увеличению выхода этанольного экстракта с 43 до 52 % а.с.м. и незначительному увеличению выхода газа с 10 до 13 % а.с.м. (рисунок 3.16). Наиболее выражено это при содержании воды более 40 % об. И обусловлено, прежде всего, гидролизом полисахаридов. Пентозаны в исследуемых условиях гидролизуются практически полностью. В следовых количествах они обнаружены только в твердых остатках соломы после экстракции этанолом с содержанием воды 20 % об.

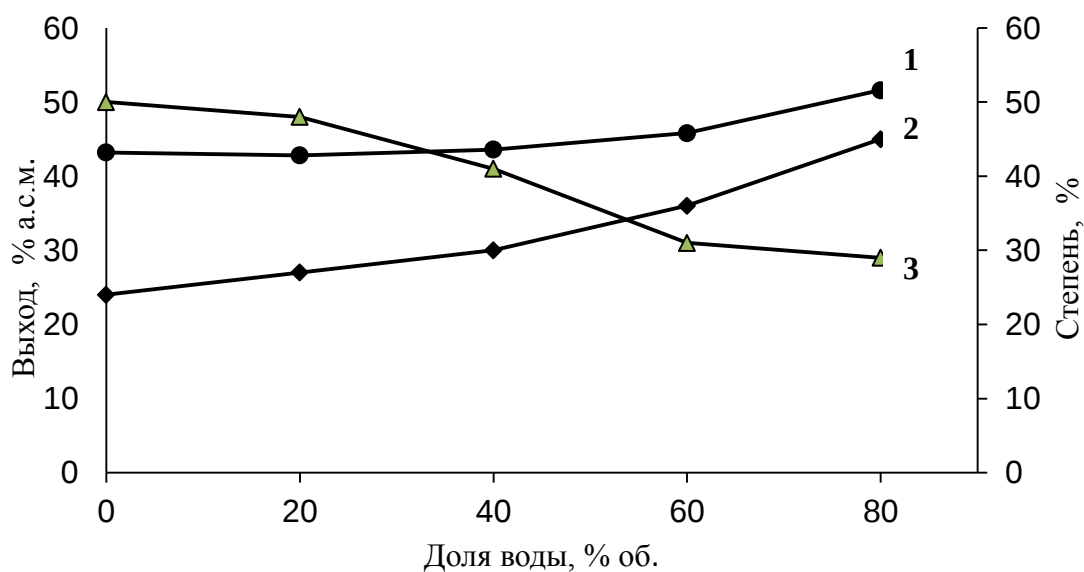
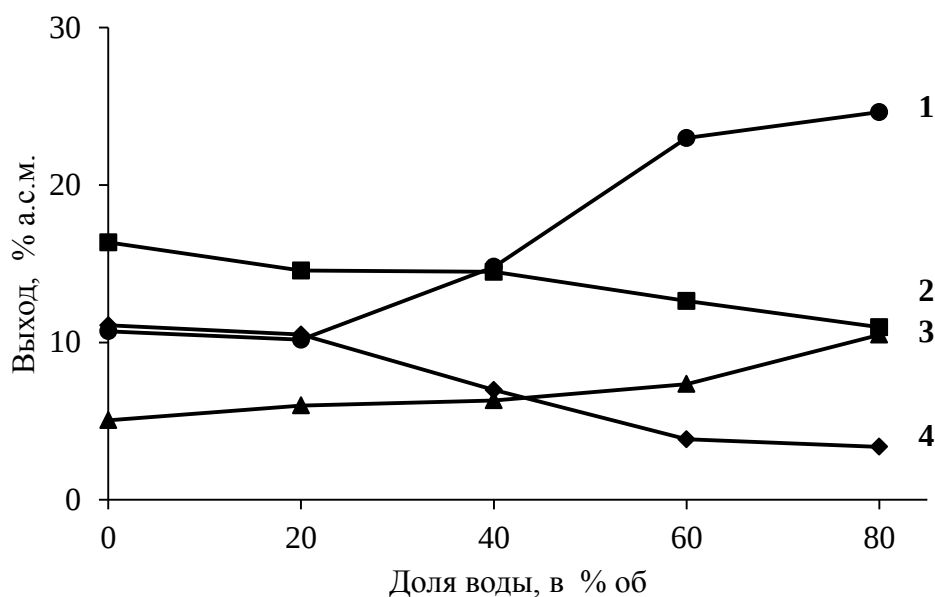


Рисунок 3.16 – Зависимость выхода этанольного экстракта (1), степени гидролиза целлюлозы (2) и степени делигнификации соломы (3) от содержания воды в этаноле

Целлюлоза в этих условиях более устойчива, тем не менее степень гидролиза ее при повышении доли воды в этаноле до 80 % об. увеличивается на 25 %. Повышенная реакционная способность полисахаридов может быть следствием проявления кислотных свойств воды в условиях процесса.

Согласно рисунку 3.17, выход фракции водорастворимых соединений, в составе которой выделены продукты гидролиза полисахаридов, с повышением содержания воды в этаноле возрастает.

Качественный состав моносахаридов в гидролизатах фракции водорастворимых соединений не зависит от количества воды в этаноле (таблица 3.16). В составе моносахаридов идентифицированы арабиноза, ксилоза, глюкоза, галактоза и манноза при существенном преобладании глюкозы. В следовых количествах присутствуют глюкуроновая и галактуриновая кислоты. Максимальное содержание моносахаридов наблюдается во фракции, полученной при использовании этанола. С повышением содержания воды в растворителе доля сахаров во фракции снижается, прежде всего, за счет вторичных превращений пентоз.



1 — водорастворимые соединения; 2 — этаноллигнин;
3 — гексановый экстракт; 4 — этилацетатный экстракт

Рисунок 3.17 — Зависимость выхода фракций этанольного экстракта от содержания воды в этаноле (285 °С; 30 МПа; 10 мин)

Из продуктов вторичных превращений моносахаридов во фракции водорастворимых соединений обнаружены левоглюкозан, 2-дезоксирибоза, глицериновая, левулиновая и 2-гидроксипутановая кислоты.

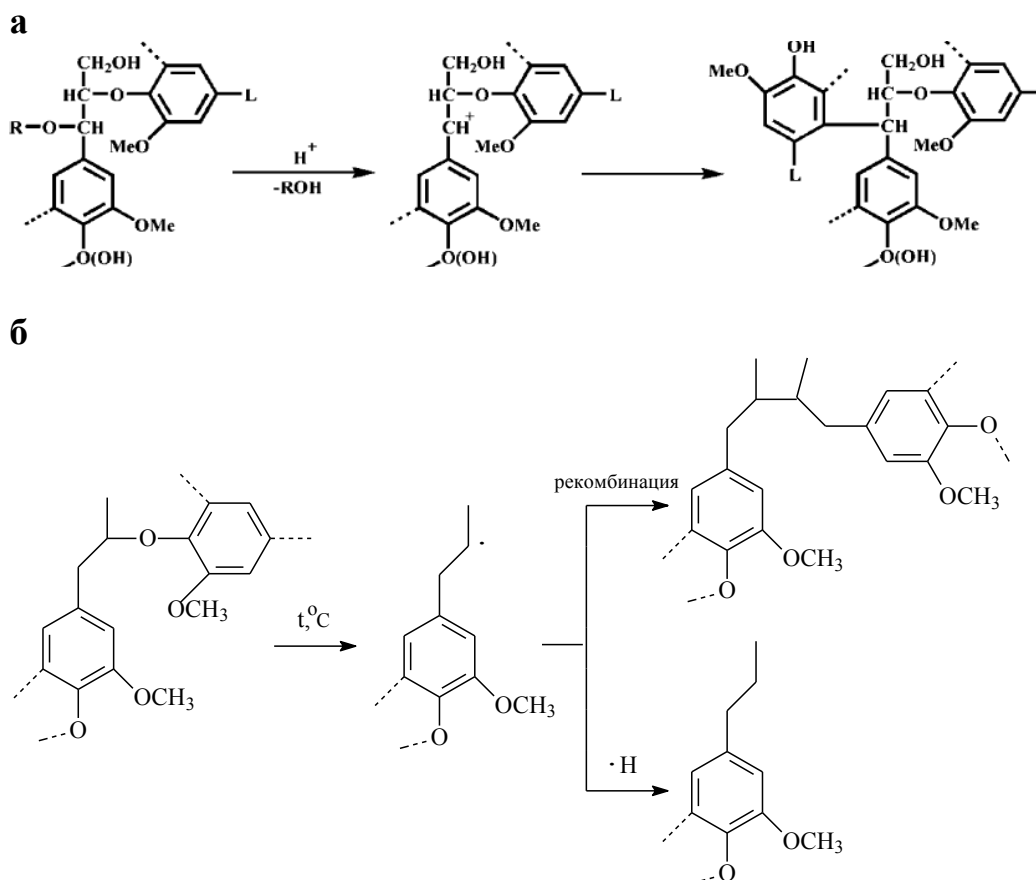
Таблица 3.16 – Состав моносахаридов гидролизатов фракции водорастворимых соединений

Доля воды в этаноле, % об.	Моносахариды, в % масс.					
	Ara	Xyl	Glc	Gal	Man	Сумма
0	3,52	20,24	27,28	6,34	0,26	57,64
20	3,42	21,15	21,96	6,42	0,20	53,15
40	2,12	19,87	22,71	5,98	0,15	50,83
60	1,94	14,27	21,19	6,13	0,18	43,71
80	1,18	15,41	20,04	7,12	0,23	43,98

При этанолизе с добавкой в растворитель воды предполагаемого повышения степени делигнификации не происходит. Наблюдается обратная картина. Снижение степени делигнификации соломы пшеницы можно объяснить, вероятно, с одной стороны низкой растворимостью в водно-спиртовой смеси высокомолекулярных компонентов лигнина, с другой стороны – преобладанием процессов конденсации продуктов фрагментации лигнина над процессами гидролиза эфирных связей. Аналогичные результаты были получены при проведении этанолиза лигнина в присутствии минеральных кислот [135]. При анализе состава продуктов было установлено, что наряду с гидролизом эфирных связей происходит образование новых углерод-углеродных связей в результате реакций конденсации, что привело к увеличению молекулярной массы продуктов фрагментации лигнина. Предполагаемый механизм реакций конденсации лигнина в кислой среде представлен на рисунке 3.18а.

Однако, это не объясняет причину повышения интенсивности процессов конденсации продуктов фрагментации лигнина, наблюдаемом при снижении содержания этанола в растворителе. Известно [108], что при нагревании лигноцеллюлозы в интервале температур 275-290 °С интенсивно протекают реакции гомолитического разрыва эфирных и углерод-углеродных связей лигнина. Рекомбина-

ция образовавшихся при этом свободных радикалов (рисунок 3.18б) так же может увеличить молекулярную массу продуктов фрагментации лигнина.



а – при ионном разрыве связей в кислой среде [148];

б – при радикальном разрыве связей

Рисунок 3.18 – Предполагаемый механизм конденсации продуктов фрагментации лигнина

Согласно [149], этанол в сверхкритических условиях способен распадаться с образованием радикалов водорода и гидроксила, которые могут частично обеспечить стабилизацию свободных радикалов, образующихся при деполимеризации лигнина (рисунок 3.18б). Это ингибирует их конденсацию и образование высокомолекулярных соединений. Вероятно, уменьшение содержания этанола в растворителе снижает эффективность стабилизации радикалов, способствует процессам их конденсации и снижению степени делигнификации, наблюдаемому в условиях эксперимента.

Подтверждением низкой растворимости в водно-спиртовой смеси высокомолекулярных компонентов лигнина является выход этаноллигнина. При содер-

жании воды в этаноле более 40 % об. его выход резко снижается. Существенное снижение выхода этилацетатного экстракта связано, вероятно, с гидролизом высокомолекулярных сложных эфиров в условиях эксперимента. Как следствие в этих условиях наблюдается увеличение выхода гексанового экстракта, характеризующегося относительно высоким содержанием ароматических соединений (таблица 3.17).

Таблица 3.17 – Групповой состав гексановых экстрактов этанолиза соломы водно-спиртовой смесью, % отн.

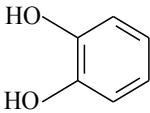
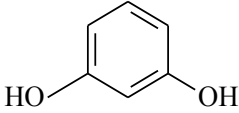
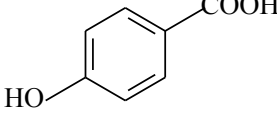
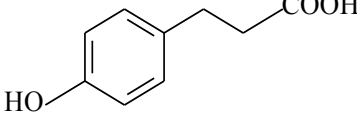
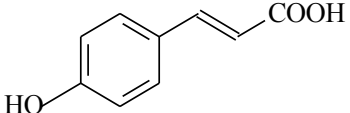
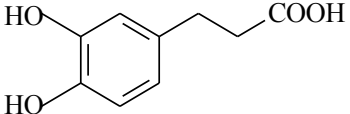
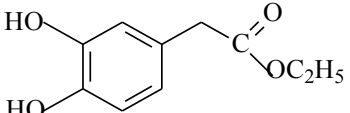
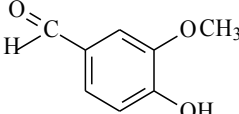
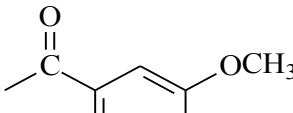
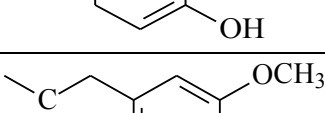
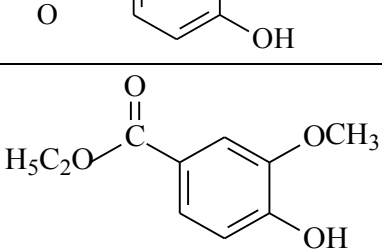
Групповые компоненты	Доля воды, % об.				
	0	20	40	60	80
Алканы	5,2	12,3	12,2	8,2	10,5
Ароматические соединения	39,1	37,2	38,7	44,3	47,4
Гетероциклические соединения	6,4	7,2	9,2	10,3	8,4
Кетоны	2,1	4,6	2,8	1,6	3,3
Карбоновые кислоты	14,6	18,3	24,7	23,3	17,4
Сложные эфиры	30,3	19,2	12,1	11,9	12,1
Прочие*	2,3	1,2	0,3	0,4	0,9
Примечание – Спирты, альдегиды, ацетали					

При увеличении содержания воды в этаноле в составе гексановых экстрактов наблюдается повышение доли ароматических соединений, снижение содержания сложных эфиров и, как следствие, увеличение доли свободных карбоновых кислот. Это способствует увеличению кислотности среды и, как следствие, эффективности гидролиза полисахаридов.

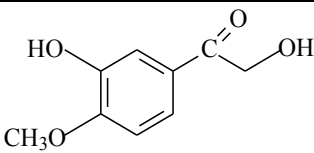
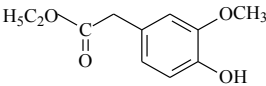
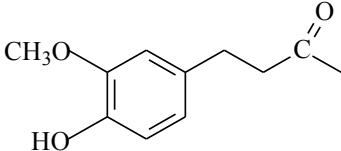
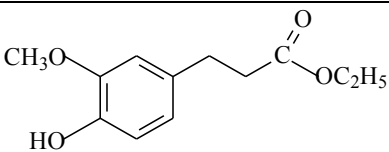
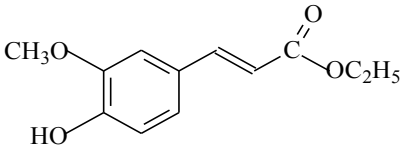
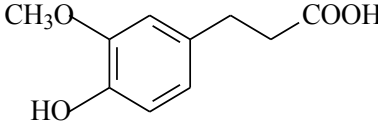
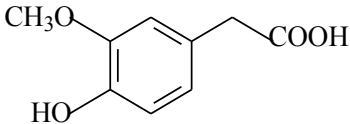
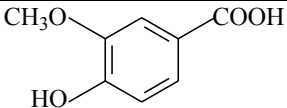
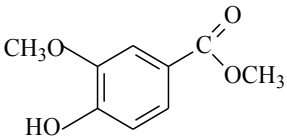
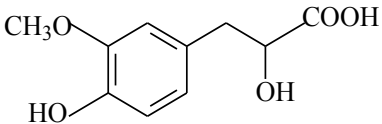
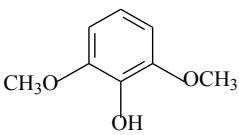
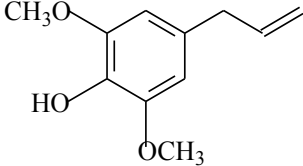
Наибольшее содержание ароматических соединений в экстракте получено при этанолизе соломы водно-спиртовой смесью с долей воды 80 % об. В их составе идентифицировано 29 соединений, среди которых преобладают соединения гваяцильного типа (таблица 3.18).

Отличительной особенностью состава идентифицированных ароматических соединений является присутствие свободных карбоновых кислот. На их долю приходится более 25 % от суммы идентифицированных ароматических соедине-

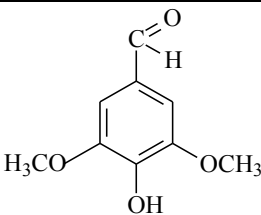
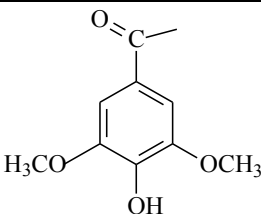
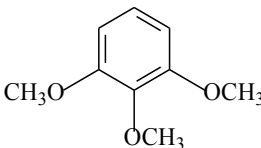
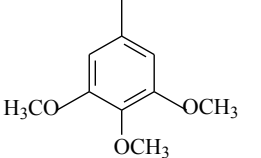
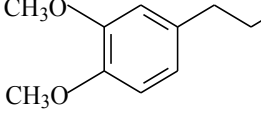
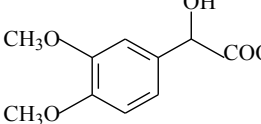
Таблица 3.18 – Состав продуктов фрагментации лигнина соломы при этанолизе водно-спиртовой смесью с содержанием воды 80 % об. (285 °С; 30 МПа; 10 мин)

Соединение	Структура	Содержание, % отн
1	2	3
Соединения Н-типа*		
Пирокатехин		0,07
Резорцин		0,05
4-гидроксibenзойная кислота		0,52
3-(4-гидроксифенил)пропановая кислота		1,43
3-(4-гидроксифенил)пропеновая кислота		0,89
3-(3,4-дигидроксифенил)пропановая кислота		1,05
Этил-3-(3,4-дигидроксифенил)ацетат		0,89
Соединения G-типа*		
Ванилин		3,54
Ацетогваякол		0,96
Гваяцилацетон		2,08
Этилванилоат		1,85

Продолжение таблицы 3.18

1	2	3
1-гваяцил-2-гидроксиэтанон		0,73
Этилгомованилоат		2,81
4-гваяцил-2-бутанон		1,17
Этил-3-гваяцилпропаноат		2,81
Этил-3-гваяцилпропеноат		2,61
3-гваяцилпропановая кислота		1,71
2-гваяцилукусная кислота		2,27
4-гидрокси-3-метоксибензойная кислота		3,41
Метил-4-гидрокси-3-метоксибензоат		1,25
2-гидрокси-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропановая кислота		0,69
Соединения S-типа*		
2,6-диметоксифенол		3,59
2,6-диметокси-4-(2-пропенил)фенол		1,93

Продолжение таблицы 3.18

1	2	3
Сиреневый альдегид		2,43
4-гидрокси-3,5-диметоксиацетофенон		2,35
Соединения вератрового типа		
1,2,3-триметоксибензол		2,05
3,4,5-триметокситолуол		0,88
1-(3,4-диметоксифенил)пропан		1,10
2-гидрокси-2-(3,4-диметоксифенил)уксусная кислота		0,28
Соотношение G:S:H		5,7:2,1:1
Примечание – Н – гидроксифенильные; G – гваяцильные; S – сирингильные		

ний. В составе гексанового экстракта этанолиза они отсутствовали, а присутствовали этиловые эфиры некоторых из идентифицированных кислот. Возможно, это можно объяснить незначительным содержанием этанола в использованном растворителе. Поэтому процессы этерификации и переэтерификации протекали не интенсивно. Либо образующиеся при этанолизе этиловые эфиры кислот гидролизировались в условиях эксперимента. Кроме того, нельзя исключать процессы окисления продуктов фрагментации лигнина, протекающие при обработке соломы водно-спиртовой смесью.

О накоплении лигнина в твердых продуктах этанолиза свидетельствуют результаты исследования их компонентного состава (рисунок 3.19). Доля лигнина в твердом продукте при повышении содержания воды в этаноле с 40 до 80 % увеличилась более чем на 20 %. При этом доля целлюлозы уменьшилась незначительно – лишь на 3 %.

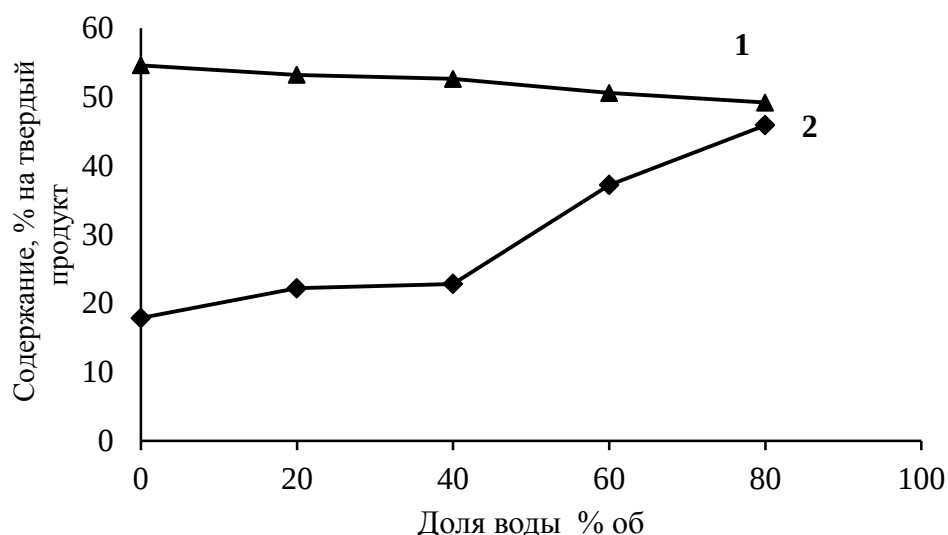
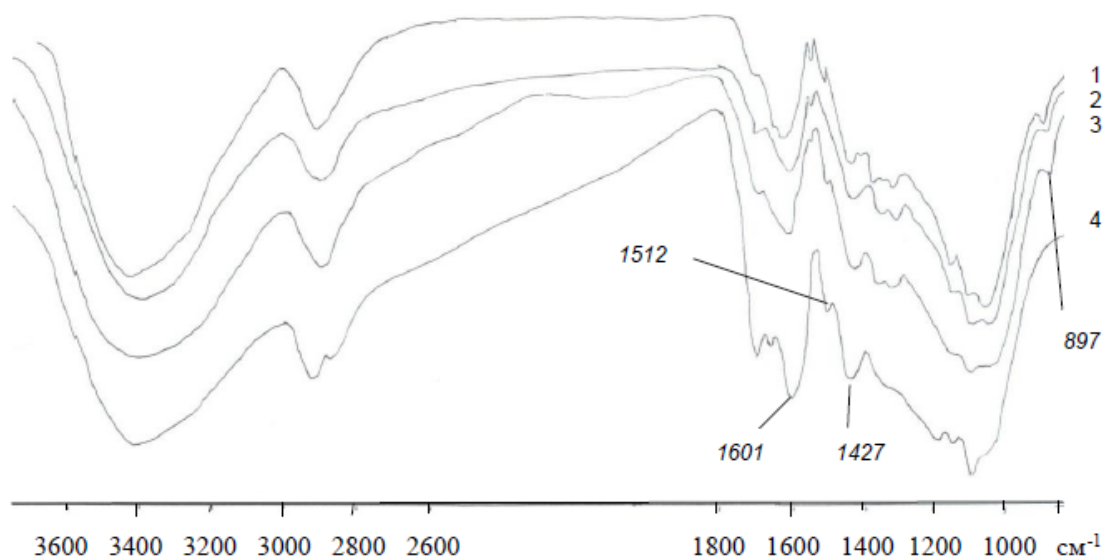


Рисунок 3.19. – Зависимость содержания целлюлозы (1) и лигнина (2) в твердых продуктах этанолиза от содержания воды в этаноле

При анализе ИК-спектров твердых продуктов этанолиза с увеличением доли воды в растворителе отмечено повышение интенсивности полос поглощения, характеризующих скелетные колебания ароматического кольца при 1601, 1512, 1427, 1206, 1160 и 796 см^{-1} (рисунок 3.20).

Целлюлоза твердых продуктов характеризуется ослабленной сеткой водородных связей, на что указывает снижение соотношения интенсивностей полос поглощения при 3412 и 2902 см^{-1} с 2,6 для исходной соломы до 1,4 для твердого продукта, полученного при использовании 80 % содержания воды в водно-этанольной смеси. Этот факт позволяет предположить повышенную реакционную способность целлюлозы твердых продуктов в условиях ферментативного гидролиза. В то же время снижение интенсивности полосы «кристалличности» (1427 см^{-1}) при одновременном повышении интенсивности полосы «аморфности» (897 см^{-1}) наблюдается лишь в ИК-спектрах твердых продуктов, полученных в этаноле с со-

держанием воды до 40 %. При использовании этанола с большим содержанием воды полоса при 897 см^{-1} отсутствует в ИК-спектрах. Это может быть следствием гидролиза целлюлозы в условиях этанолиза по аморфным участкам.



1-96 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 2-20 % об. H_2O ; 3-40 % об. H_2O ; 4-80 % об. H_2O

Рисунок 3.20 – ИК-спектры твердых продуктов этанолиза, полученных при использовании добавки воды в этанол

Согласно данным элементного анализа (таблица 3.19), в составе твердых остатков соломы с повышением содержания воды в растворителе происходит снижение значений степени насыщения водородом и степени окисления структурных фрагментов. Это может быть обусловлено уменьшением в составе твердых продуктов содержания полисахаридов и повышением доли лигнина, что согласуется с результатами исследования компонентного состава твердых продуктов (рисунок 3.19).

Таблица 3.19 – Характеристика состава твердых продуктов экстракции соломы водно-спиртовой смесью ($285\text{ }^{\circ}\text{C}$; 30 МПа; 10 мин)

Содержание воды, % об.	Элементный состав, в %				$(\text{H/C})_{\text{ат}}$	$(\text{O/C})_{\text{ат}}$
	С	Н	О	Н		
20	43,99	4,89	37,08	0,41	1,33	0,63
40	45,37	4,92	35,74	0,39	1,30	0,59
60	44,68	5,11	38,44	0,28	1,37	0,65
80	52,31	4,90	31,19	0,56	1,12	0,45

Полученные результаты свидетельствуют о том, что вода в условиях эксперимента проявляет свойства кислотного катализатора и сорастворителя, изменяющего параметр растворимости водно-спиртовой смеси по отношению к продуктам деполимеризации компонентов соломы.

Повышение содержания воды в этаноле способствует увеличению выхода этанольного экстракта, прежде всего, за счет гидролиза целлюлозы. По сравнению с этанолизом 96 %-м этанолом добавка воды увеличивает степень гидролиза целлюлозы на 25 %, но при этом снижает долю углеводов во фракции за счет интенсификации вторичных превращений моносахаридов. Она способствует гидролизу сложноэфирных связей, тем самым снижает содержание сложных эфиров в составе этилацетатного и гексанового экстрактов при одновременном увеличении выхода свободных карбоновых кислот и ароматических соединений.

Присутствие воды снижает растворяющую способность водно-этанольной смеси и эффективность стабилизации свободных радикалов, образующихся при деполимеризации лигнина, способствует процессам конденсации и снижению степени делигнификации соломы. Как следствие полученный этанольный экстракт характеризуется незначительным содержанием фракции этаноллигнина, а твердый продукт – повышенным содержанием лигнина.

3.4 Сверхкритический этаноллиз соломы пшеницы с использованием метилирующего реагента

Согласно [150], существенную роль в образовании лигноуглеводного комплекса соломы пшеницы играют межмолекулярные связи. При обработке соломы в среде хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия в относительно мягких условиях при 100 °С в течение 1 ч в растворимое состояние переходит около 40 % ее биомассы, что может быть следствием, прежде всего, нарушения прочности сетки водородных связей лигноуглеводного комплекса соломы.

При сверхкритическом этанолизе возможно алкилирование ОН-групп полисахаридов и лигнина, участвующих в образовании водородных связей, с получе-

нием этоксигрупп [53]. Снижение содержания ОН-групп должно приводить к нарушению межмолекулярного взаимодействия компонентов лигноцеллюлозы и как следствие к увеличению выхода этанолрастворимых продуктов. Но спирты, в том числе и этанол, являются не самыми лучшими алкилирующими реагентами. Высокой алкилирующей способностью обладает, в частности, диметилкарбонат, характеризующийся к тому же высокой растворяющей способностью [151].

В работе была изучена зависимость выхода продуктов этанолиза соломы от количества диметилкарбоната в этаноле. Эксперимент был выполнен в автоклаве периодического типа в сверхкритических для этанола и диметилкарбоната условиях при 285 °С и продолжительности 10 мин с использованием добавки диметилкарбоната 20, 40, 60 и 80 % об. По результатам эксперимента осуществлена оценка механизма образования низкомолекулярных продуктов в условиях процесса.

Согласно полученным данным (рисунок 3.21), при использовании этанола в качестве растворителя в условиях эксперимента выход экстракта составил 42,5 % при относительно низком газообразовании [152]. При добавлении в этанол до 40 % об. диметилкарбоната выход экстракта практически не изменился, что позволяет говорить, с одной стороны – о близкой растворяющей способности компонентов растворителя, с другой стороны – о том, что при использовании смеси такого состава не наблюдается интенсификации процесса алкилирования.

При более высоких концентрациях диметилкарбоната выход экстракта и газообразных продуктов возрастает, достигая максимума при его содержании 60 % об. В этих условиях их суммарный выход составил около 95 % а.с.м. При последующем повышении содержания диметилкарбоната в растворителе выход экстракта уменьшается, а выход газов остается на прежнем уровне. Тем не менее, выход экстракта при сверхкритической экстракции диметилкарбонатом на 15 % выше, чем при использовании сверхкритического этанола, что может быть следствием более выраженных его алкилирующих свойств.

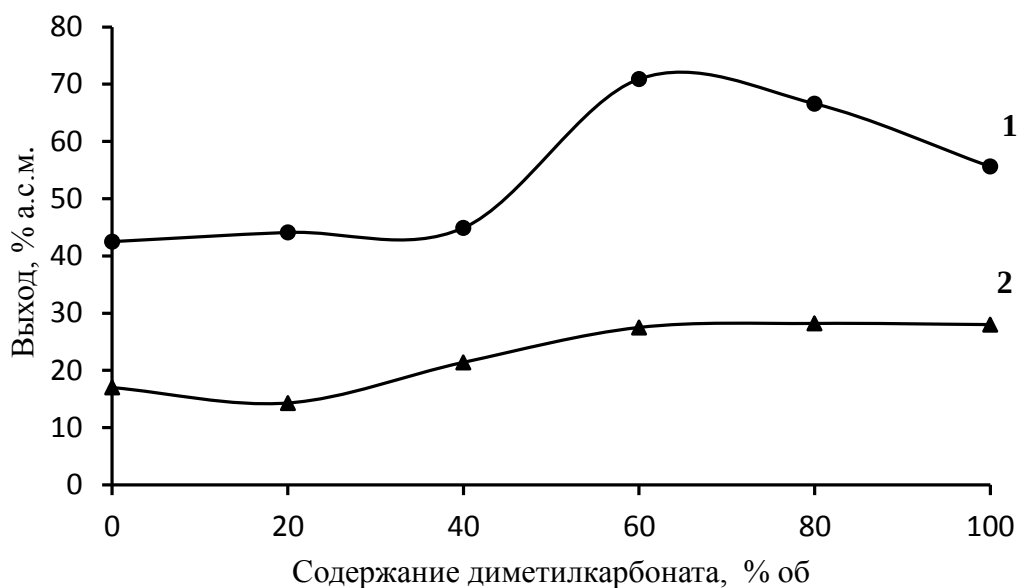
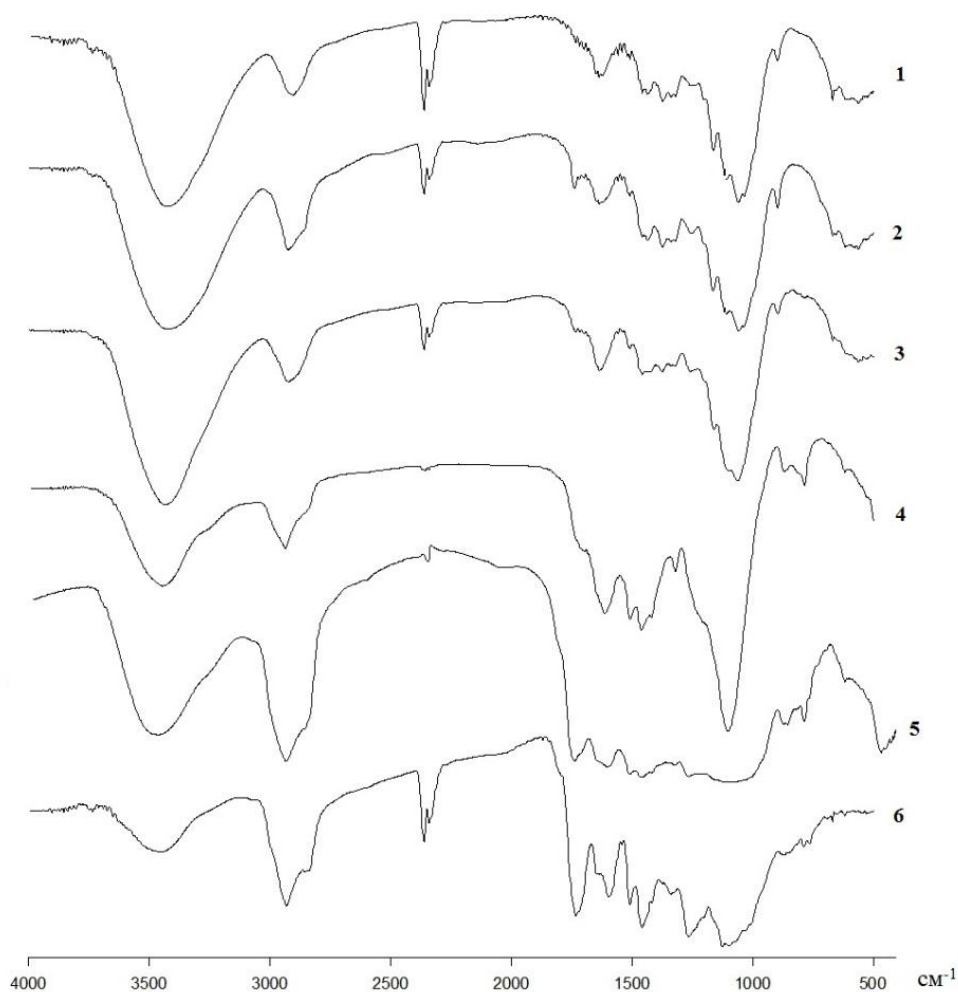


Рисунок 3.21 – Зависимость выхода экстракта (1) и газов (2) сверхкритической экстракции соломы пшеницы от содержания диметилкарбоната в этаноле

Процессы алкилирования, протекающие при сверхкритической экстракции с участием диметилкарбоната, находят свои отражения в ИК-спектрах нерастворимой в условиях эксперимента части биомассы соломы (рисунок 3.22). Это проявляется в изменении интенсивности и сдвига максимума некоторых полос поглощения.

К наиболее заметным отличиям относится уменьшение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп, участвующих в образовании меж- и внутримолекулярных водородных связей, а так же смещение максимума поглощения этой полосы в сторону энергетически более слабой водородной связи при увеличении доли диметилкарбоната. В ИК-спектре нерастворимой части соломы, полученной при ее обработке с использованием 80 % добавки диметилкарбоната, максимум поглощения О–Н-связей лежит при 3454 см^{-1} , то есть сместился примерно на 70 см^{-1} по отношению к аналогичному колебанию в исходной соломе (3392 см^{-1}). Это указывает на нарушение прочности сетки водородных связей в биомассе соломы и повышению в их составе доли внутримолекулярных связей [125], что может быть причиной повышения выхода экстракта. В ИК-спектре нерастворимой части соломы после экстракции этанолом уменьшение

интенсивности полосы поглощения в области $3700-3100\text{ см}^{-1}$ и смещение ее максимума выражено слабо, что подтверждает относительно слабые алкилирующие свойства этанола в условиях процесса.



1-96 % C_2H_5OH ; 2-20 % об. ДМК; 3-40 % об. ДМК; 4-60 % об. ДМК; 5-80 % об. ДМК; 6-ДМК

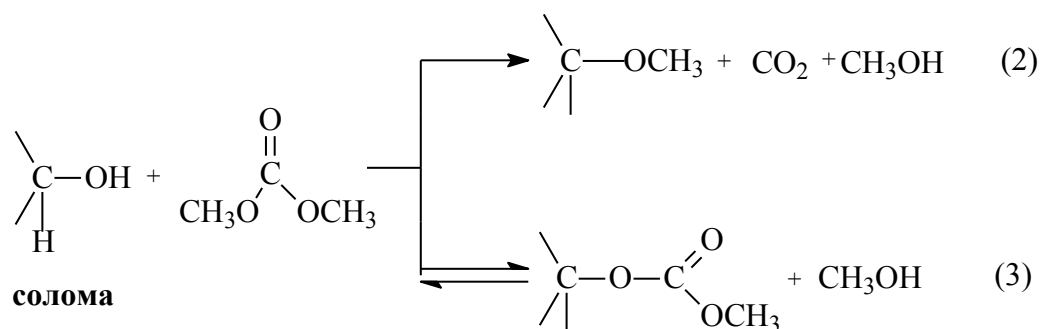
Рисунок 3.22 – ИК-спектры твердых продуктов сверхкритической экстракции соломы этанолом, диметилкарбонатом (ДМК) и их смесью

Нарушение прочности сетки водородных связей обусловлено метилированием, протекающим в условиях процесса, и зависит от количества метильных групп, встроенных в биомассу соломы. В ИК-спектрах нерастворимой части соломы с увеличением доли диметилкарбоната существенно повышается интенсивность полос поглощения метоксильных групп для валентных колебаний в области $3000-2700\text{ см}^{-1}$ и для деформационных колебаний при 1460 и 1320 см^{-1} . Наблюдается также изменение контура полосы поглощения в области $3000-2700\text{ см}^{-1}$ с заметным расщеплением ее в полосах поглощения при 2930 см^{-1} и 2840 см^{-1} .

Содержание диметилкарбоната, % об.	Элементный состав, %			(H/C) _{ат}	(O/C) _{ат}	- OCH ₃ %
	C	H	O _d			
0	43,96	6,13	49,69	1,67	0,85	2,2
20	44,45	6,23	49,26	1,68	0,83	2,6
40	44,43	6,05	49,41	1,63	0,83	4,1
60	46,96	6,53	46,48	1,67	0,75	11,7
80	46,12	6,65	47,23	1,73	0,77	11,4
100	43,75	6,38	49,87	1,75	0,85	10,9

Процессы метилирования приводят к увеличению в биомассе соломы количества простых эфирных связей, что в ИК-спектрах проявляется уширением и повышением интенсивности полосы поглощения в области $1250-900\text{ см}^{-1}$, включающей поглощение С-О-С-связей. По данным функционального анализа (таблица 3.20) содержание CH_3O -групп в нерастворенной части соломы с увеличением доли диметилкарбоната в растворителе повышается с 2,2 % после экстракции сверхкритическим этанолом до 11,7 % после экстракции сверхкритическим смесью, содержащей 60 % об. диметилкарбоната.

Наблюдаемое уменьшение интенсивности поглощения при 1732 см^{-1} , соответствующего валентному колебанию карбонильных групп, при повышении доли диметилкарбоната в этаноле до 60 % может быть связано с удалением этих структурных фрагментов в составе экстракта. Существенное повышение интенсивности этой полосы поглощения при использовании большей доли можно объяснить, вероятно, химическим взаимодействием его с компонентами биомассы соломы по следующей схеме:



Диметилкарбонат является как метилирующим (2), так и метилкарбоксилирующим (3) реагентом [153]. Состав получаемых продуктов зависит, прежде всего, от температуры процесса. Более высокая температура благоприятствует процессу метилирования. Но, поскольку реакция (3) равновесна, а реакция (2) – нет, то при прочих равных условиях повышение концентрации одного из реагирующих веществ, для нашего случая – диметилкарбоната, будет способствовать протеканию реакции метилкарбоксилирования. Что мы и наблюдаем при использовании этанола, содержащего более 60 % об. диметилкарбоната.

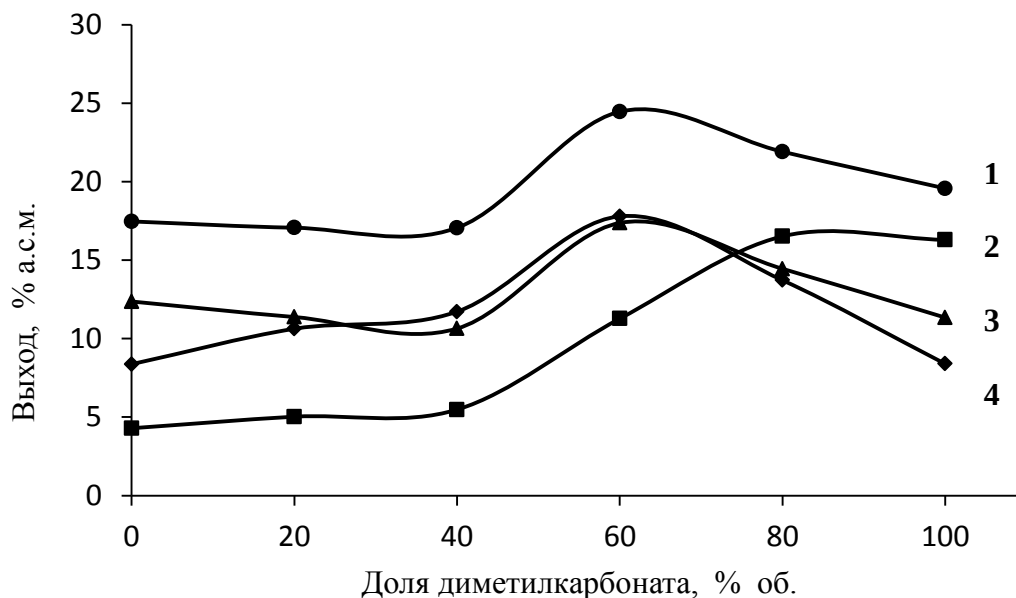
Согласно данным элементного анализа (таблица 3.20), в составе твердых остатков соломы с повышением содержания диметилкарбоната в растворителе до 40 % наблюдается снижение значений степени насыщения водородом и степени окисления структурных фрагментов. Это может быть обусловлено уменьшением в их составе содержания полисахаридов и увеличением доли лигнина. Содержание метоксильных групп повышается незначительно. При последующем увеличении его доли содержание CH_3O -групп в твердых остатках возрастает практически в три раза. Как следствие повышается степень насыщенности твердого остатка водородом.

3.4.1 Фракционный состав этанольных экстрактов этанолиза соломы пшеницы в присутствии диметилкарбоната

Выход и фракционный состав этанольных экстрактов при использовании добавки диметилкарбоната до 40 % об. практически не изменяются (рисунок 3.23.). Наблюдается незначительное увеличение выхода фракций водорастворимых соединений и гексанового экстракта, при уменьшении выхода фракций этаноллигнина и этилацетатного экстракта.

При увеличении содержания диметилкарбоната в растворителе до 60 % происходит повышение выхода этанольного экстракта и всех его фракций. Наиболее выражено это для гексанового экстракта. Если его доля при 40 % добавке составляла около 12 %, то при 60 % добавке выросла до 16 %. При этом долевое

содержание фракций водорастворимых соединений и этаноллигнина в этанольном экстракте практически не изменилось, а содержание этилацетатного экстракта снизилось с 38 до 35 %. Учитывая то, что этилацетат извлекает из этанольного экстракта в основном высокомолекулярные сложные эфиры, можно предположить, что в условиях эксперимента интенсивно протекают реакции переэтерификации.



*1 – этилацетатный экстракт; 2 – гексановый экстракт;
3 – этаноллигнин; 4 – водорастворимые соединения*

Рисунок 3.23 – Зависимость выхода фракций этанольного экстракта от доли диметилкарбоната в этаноле (285 °С; 10 мин)

При последующем увеличении содержания диметилкарбоната в растворителе происходит повышение только доли гексанового экстракта, а выход всех других фракций, как и суммарный выход этанольного экстракта снижаются.

3.4.2 Схема химических превращений полисахаридов соломы в условиях сверхкритической экстракции

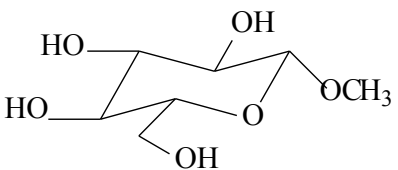
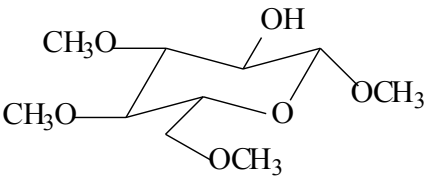
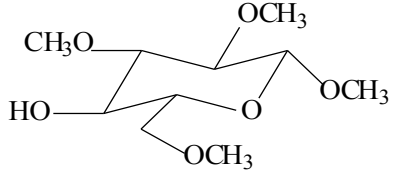
В условиях эксперимента выход фракции водорастворимых соединений, включающей в основном продукты превращений полисахаридов соломы, с увеличением доли диметилкарбоната в этаноле до 60 % об. повышается до 17,4 % а.с.м., а затем снижается до 8,4 % а.с.м. Выходы фракций водорастворимых соединений

при сверхкритической экстракции этанолом и диметилкарбонатом имеют близкие значения, но существенно различаются по качественному составу [154].

В составе гидролизата фракции водорастворимых соединений, полученной из соломы при сверхкритической экстракции диметилкарбонатом (280 °С; 10 мин), свободные моносахариды и этилгликозиды не обнаружены. Идентифицировано десять метилпроизводных моносахаридов различной степени алкилирования, среди которых более 70 % приходится на метилпроизводные глюкозы (таблица 3.21).

Более 65 % идентифицированных метилпроизводных моносахаридов являются гликозидами, т.е. они образовались в процессе обработки соломы, а не при кислотном гидролизе фракции водорастворимых соединений трифторуксусной кислотой. Доминирует по содержанию метил-β-D-глюкопиранозид, на его долю приходится более 30 % от суммы идентифицированных соединений. Остальные соединения являются три- и тетраметилпроизводными глюкозы, ксилозы и маннозы. Присутствует также продукт ацетилирования ксилозы – метил-2,4-ди-O-ацетил-3-O-метил-α-D-ксилопиранозид.

Таблица 3.21 – Состав метилпроизводных моносахаридов гидролизата фракции водорастворимых соединений, полученной при сверхкритической экстракции соломы диметилкарбонатом (285 °С; 10 мин)

Название	Структура	% на сумму моносахаридов
1	2	3
Метил- β -D-глюкопиранозид		30,68
Метил-3,4,6-три-O-метил- β -D-глюкопиранозид		3,41
Метил-1,2,3,6-тетра-O-метил- β -D-глюкопиранозид		14,34

Продолжение таблицы 3.21

1	2	3
2,3,4,5-тетра-О-метил-D-глюкоза		7,08
3,4,6-три-О-метил- β -D-глюкоза		17,74
Метил-2,3,4-три-О-метил-β-D-маннопиранозид		9,70
Метил-β-D-маннофуранозид		11,89
Метил-2,3,4,6-тетра-О-метил-β-D-маннопиранозид		1,40
Метил-2,4-ди-О-ацетил-3-О-метил-α-D-ксилопиранозид		3,41
2,3,4-три-О-метил-α-D-ксилопираноза		0,35

Известно, что при температурах более 200 °С при пиролизе древесины в полисахаридах происходит гомолитический разрыв гликозидных связей с образованием свободных радикалов [48]. Появление свободных радикалов в реакционной среде вызывает цепную реакцию. С высокой интенсивностью эти процессы протекают в интервале 275-290 °С и сопровождаются интенсивным разложению углеводов. Поскольку сверхкритическая экстракция этанолом и диметилкарбонатом проводится в этом температурном интервале можно предположить возможность радикального разрыва гликозидных связей в условиях процесса. Наряду с темпе-

ратурой инициаторами радикальных превращений полисахаридов могут быть метильный и метоксильный радикалы, образующиеся из диметилкарбоната [155].

Учитывая температурные условия экстракции и состав идентифицированных метилпроизводных моносахаридов предложена схема химических превращений целлюлозы в условиях процесса, предполагающая радикальный разрыв гликозидных связей (рисунок 3.24).

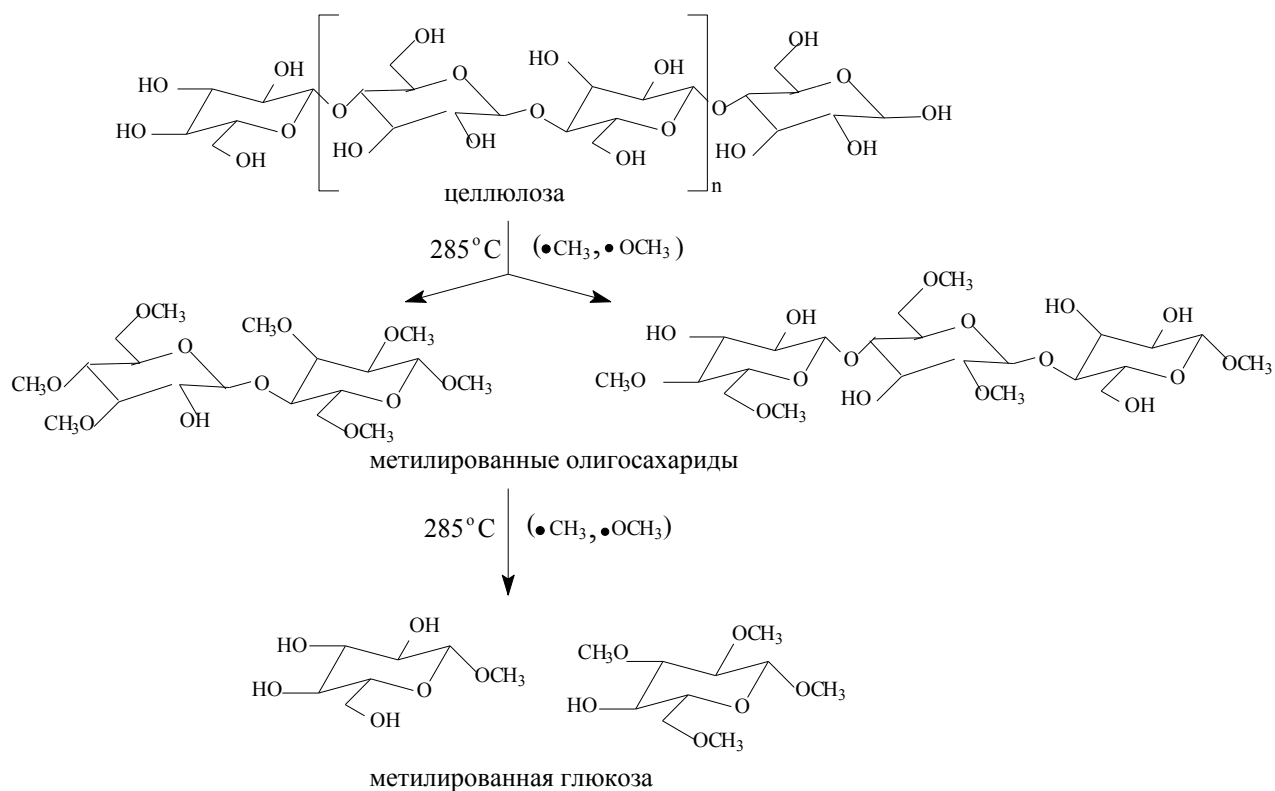


Рисунок 3.24 – Схема химических превращений целлюлозы соломы в условиях сверхкритической экстракции диметилкарбонатом

Радикальный разрыв гликозидных связей сопровождается образованием радикалов с различной молекулярной массой. При рекомбинации их с радикалами диметилкарбоната образуются продукты метилирования фрагментов целлюлозы, в том числе метил- β -D-глюкопиранозид. Наряду с этим при взаимодействии с диметилкарбонатом осуществляется алкилирование ОН-групп целлюлозы. Аналогичные превращения происходят, вероятно, и с макромолекулами гемицеллюлоз.

При сверхкритическом этанолизе инициаторами радикального распада гликозидных связей полисахаридов, наряду с температурой, могут быть радикалы водорода и гидроксила, образующиеся в условиях эксперимента из этанола

[149, 156]. Превращения целлюлозы в этих условиях протекают с образованием олигосахаридов и глюкозы (рисунок 3.25). Этилгликозиды и моносахариды с этоксигруппами не обнаружены.

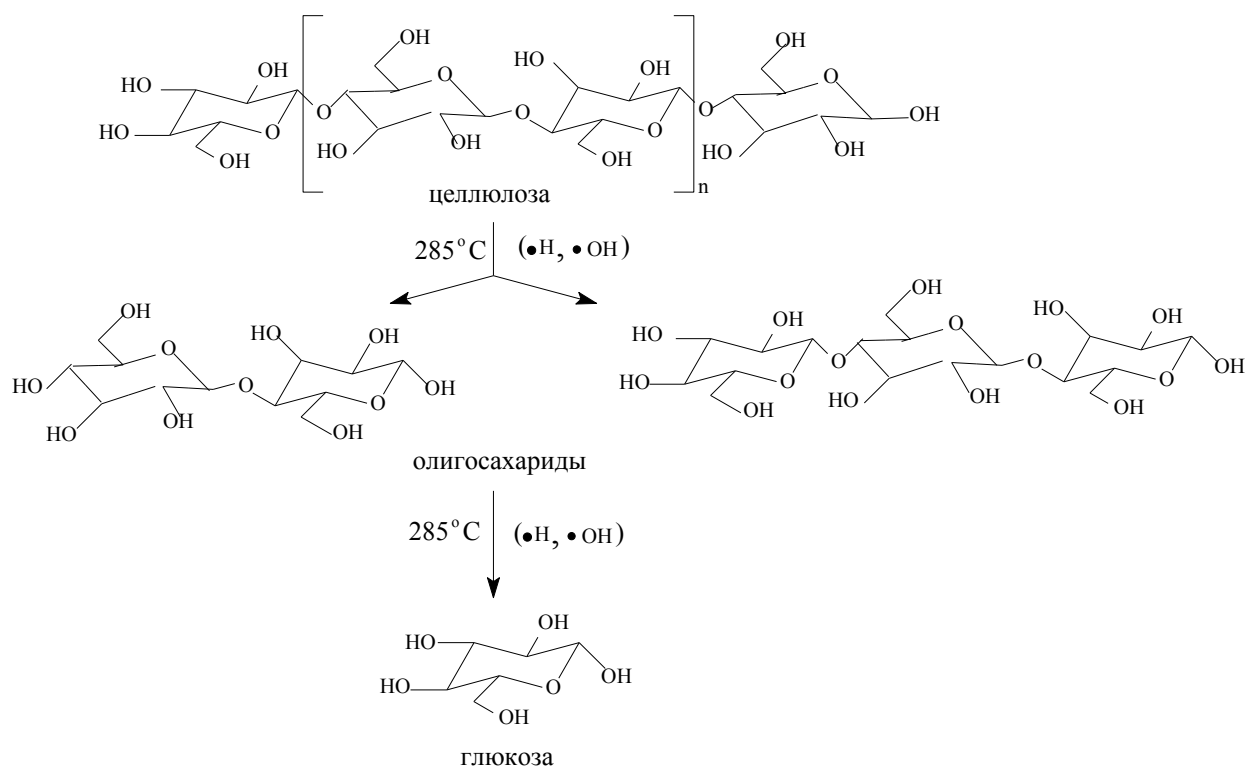


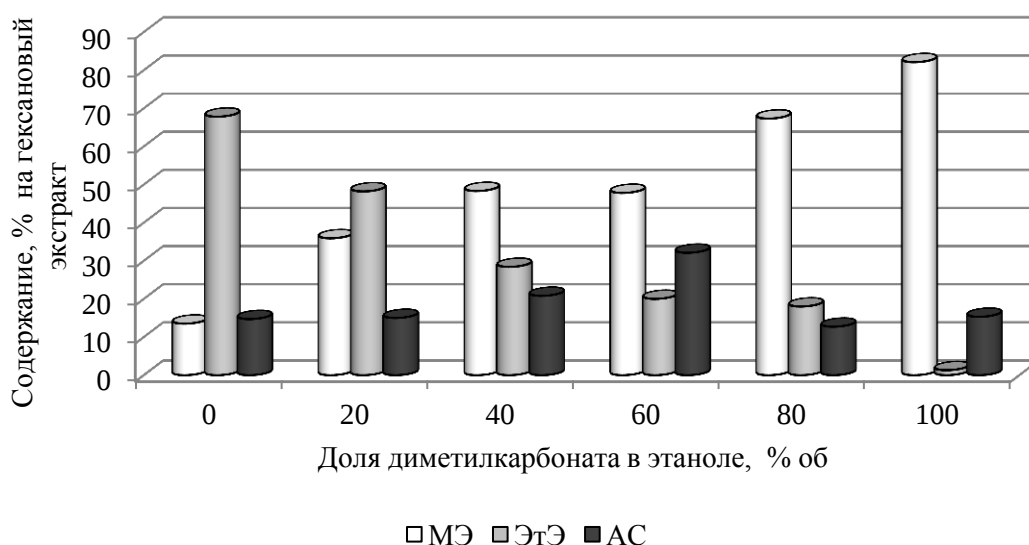
Рисунок 3.25 – Схема химических превращений целлюлозы соломы в условиях сверхкритического этанолиза

3.4.3 Состав низкомолекулярных продуктов сверхкритической экстракции соломы смесью этанола и диметилкарбоната

Согласно полученным данным, значительная часть низкомолекулярных экстрактивных веществ соломы и продуктов превращения ее компонентов, прежде всего лигнина, сконцентрирована в составе фракции гексанового экстракта. Выход этой фракции с увеличением доли диметилкарбоната в этаноле повышается.

Выход гексанового экстракта, полученного при экстракции диметилкарбонатом практически в четыре раза превышает содержание гексанорастворимых соединений в этанольном экстракте и составляет 16,3 % против 4,3 % а.с.м.

Методом ГХ-МС в составе гексановых экстрактов идентифицировано более 100 соединений, представленных, в основном, сложными эфирами одноосновных и двухосновных карбоновых кислот и ароматическими соединениями (рисунок 3.26). Незначительное количество свободных карбоновых кислот, представленных линолевой и олеиновой кислотами, было обнаружено только в экстракте этанолиза (около 2 % отн.), в минорных количествах присутствуют алифатические альдегиды, кетоны и алканы.



МЭ-метилловые эфиры; ЭтЭ-этиловые эфиры; АС –ароматические соединения
Рисунок 3.26 – Зависимость группового состава гексанового экстракта от содержания диметилкарбоната в этаноле (285 °С; 10 мин)

В составе экстракта этанолиза доминируют этиловые эфиры одноосновных и двухосновных карбоновых кислот, с содержанием около 70 % от суммы идентифицированных соединений. Присутствие этиловых эфиров предполагает протекание в условиях процесса этанолиза реакций этерификации свободных жирных кислот и, возможно, переэтерификации компонентов воска и триглицеридов, присутствующих в биомассе соломы [157]. Вероятно, переэтерификация происходит частично и часть метиловых эфиров одноосновных карбоновых кислот C_{16} - C_{22} сохранилась. В их составе около 75 % приходится на метиллинолеат и метилолеат.

Этиловые эфиры сверхкритического этанолиза представлены эфирами двухосновных (C_4 , C_5 , C_8 , C_{12}) и одноосновных (C_8 - C_{22}) кислот. В составе последних преобладают этиллинолеат и этилолеат с суммарным содержанием более

70 % отн. Присутствующие в гексановом экстракте этанолиза этиловые эфиры 5-оксопироглизово-й, 2,4-диоксигаллерьяновой и двухосновных кислот могли образоваться при деградации продуктов фрагментации полисахаридов соломы в условиях процесса.

Процессы этерификации и переэтерификации в условиях экстракции диметилкарбонатом протекают с большей интенсивностью. Как следствие большой выход гексанового экстракта, отсутствие в его составе карбоновых кислот и преобладающее содержание метиловых эфиров, составляющее более 80 % от суммы идентифицированных соединений. При этом содержание этиловых эфиров кислот, представленных этилпальмитатом, этиллинолеатом и этилолеатом, составляет около 1 % отн. Отсутствие свободных карбоновых кислот в составе продуктов экстракции снижает вероятность протекания в условиях процесса кислотного гидролиза эфирных связей.

В составе метиловых эфиров идентифицированы эфиры двухосновных кислот (C_8 , C_9) и 14 эфиров одноосновных кислот состава C_7 - C_{22} , среди которых около 65 % приходится на метиловые эфиры ненасыщенных кислот, представленных пальмитоолеиновой, линолевой и олеиновой кислотами.

3.4.4 Схема химических превращений лигнина соломы в условиях сверхкритической экстракции

Содержание ароматических соединений в исследуемых гексановых экстрактах примерно одинаковое и не превышает 15 % на экстракт. Учитывая большой выход гексанового экстракта, полученного при экстракции диметилкарбонатом, можно предположить, что процессы фрагментации лигнина в этих условиях протекают более интенсивно.

В составе исследуемых гексановых экстрактах методом ГХ-МС идентифицировано 38 ароматических соединений, являющихся низкомолекулярными продуктами фрагментации лигнина (таблица 3.22). В их составе присутствует 13 соединений состава C_6 - C_3 , т.е. с углеродным скелетом, соответствующим общепризнанной фенилпропановой единице лигнина.

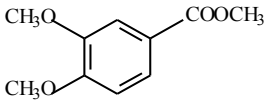
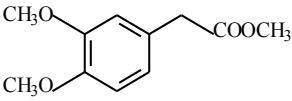
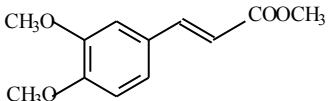
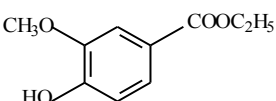
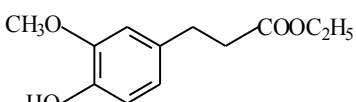
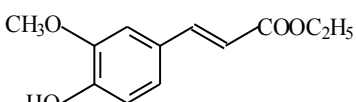
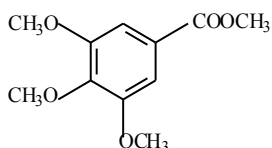
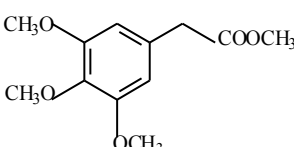
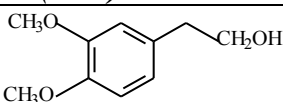
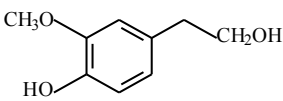
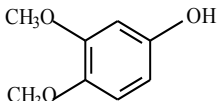
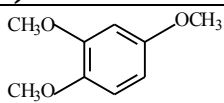
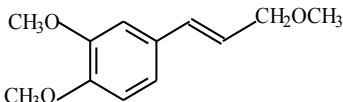
Таблица 3.22 – Состав ароматических соединений гексановых экстрактов

Тип	Название	Структура	Содержание, % отн.	
			ГЭ-Эт	ГЭ-ДМК
1	2	3	4	5
<i>Алкилароматические соединения (-R)</i>				
H(V)	4-метоксифенилпропан		—	0,08
G	4-этилгваякол		0,04	—
G	Изоэвгенол		0,32	0,03
G	1-гваяцилпропан		0,65	—
G	Эвгенол		1,47	—
G(V)	1-(3,4-диметоксифенил)пропен		—	0,15
G(V)	3,4-диметоксифенилэтен		—	0,21
S(V)	3,4,5-триметоксифенилметан		1,72	—
S	2,6-диметокси-4-(2-пропенил)фенол		0,75	—
S(V)	1-(3,4,5-триметоксифенил)пропен		—	0,60
<i>Кетоны (-CO-)</i>				
G	Ацетогваякол		0,08	—

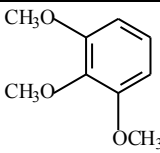
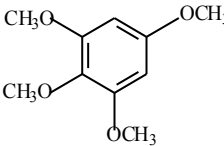
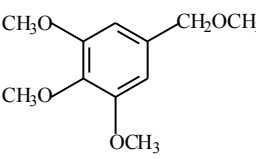
Продолжение таблицы 3.22

1	2	3	4	5
G	Гваяцилпропанон-2		0,29	—
G(V)	Этил-3,4-диметоксифенилкетон		0,67	—
S	Метил-4-гидрокси-3,5-диметокси-фенилкетон		0,91	—
Альдегиды (-CHO)				
G	Ванилин		0,65	—
G(V)	Вератровый альдегид		0,13	0,83
S(V)	3,4,5-триметоксибензальдегид		—	0,15
S	Сиреневый альдегид		0,61	—
G(V)	3-(3,4-диметоксифенил)пропеналь		—	0,15
Сложные эфиры (-COOR)				
H(V)	Метил-3-(4-метоксифенил)пропеноат		—	2,38
H(V)	Этил-3-(4-метоксифенил)пропеноат		0,27	—
G	Метил-4-гидрокси-3-метоксибен-зоат		0,43	—

Продолжение таблицы 3.22

1	2	3	4	5
G(V)	Метил-3,4-диметоксибензоат		—	1,09
G(V)	Метил-(3,4-диметоксифенил)ацетат		—	0,30
G(V)	Метил-3-(3,4-диметоксифенил)пропеноат		—	3,86
G	Этил-4-гидрокси-3-метоксибензоат		0,21	—
G	Этил-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропаноат		0,99	—
G	Этил-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропеноат		2,32	—
S(V)	Метил-3,4,5-триметоксибензоат		—	4,32
S(V)	Метил-3,4,5-триметоксифенилацетат		0,84	—
Спирты и фенолы (-ОН)				
G(V)	2-(3,4-диметоксифенил)этанол		—	0,21
G	2-гваяцилэтанол		0,29	—
G(V)	3,4-диметоксифенол		0,76	0,80
Простые эфиры (-OR)				
G(V)	1,3,4-триметоксибензол		0,31	0,67
G(V)	1,2-диметокси-4-(3-метокси-1-пропенил)бензол		—	0,48

Продолжение таблицы 3.22

1	2	3	4	5
S(V)	1,2,3-триметоксибензол		—	0,03
V	1,2,3,4-тетраметоксибензол		—	0,19
S(V)	3,4,5-триметоксифенилметоксиметан		—	0,22
Примечания: Н-гидроксифенильные; G-гваяцильные; S-сирингильные; V – вератровые. ГЭ-Эт – гексановый экстракт сверхкритического этанолиза. ГЭ-ДМК – гексановый экстракт сверхкритической экстракции диметилкарбонатом.				

Независимо от используемого растворителя среди ароматических соединений в преобладающих количествах присутствуют гваяцильные соединения (рисунок 3.27).

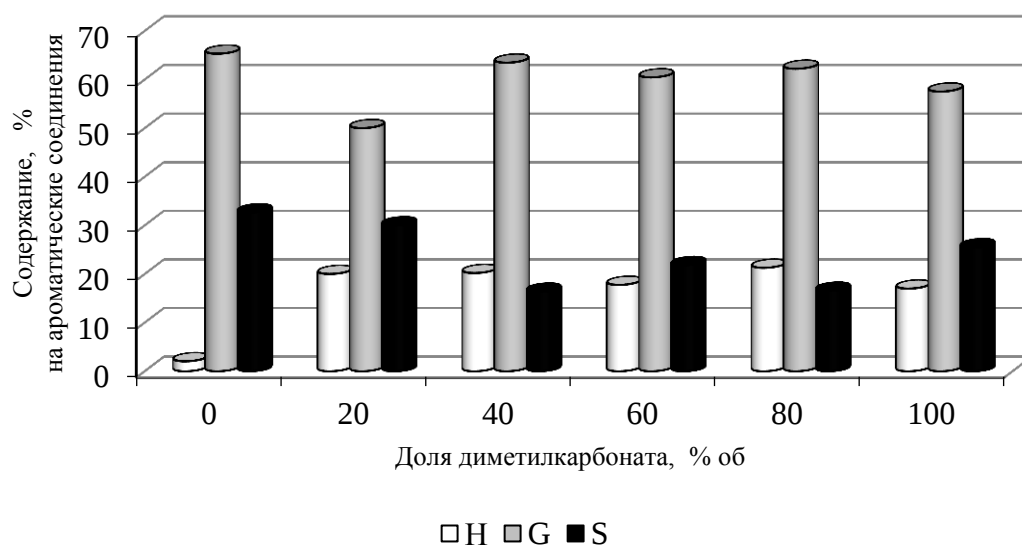
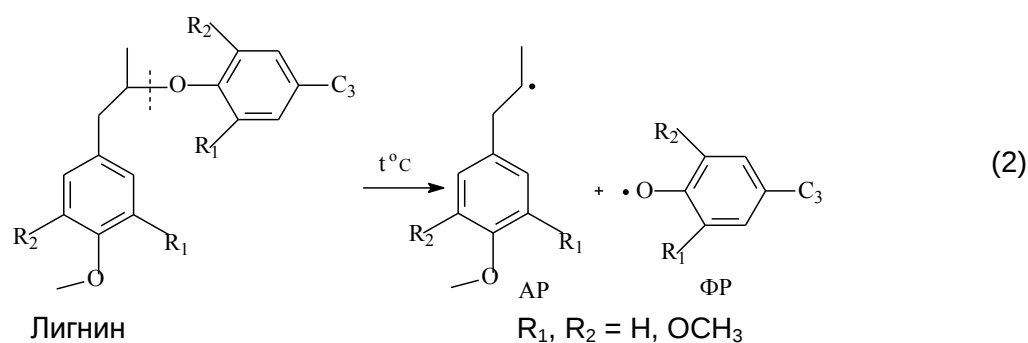


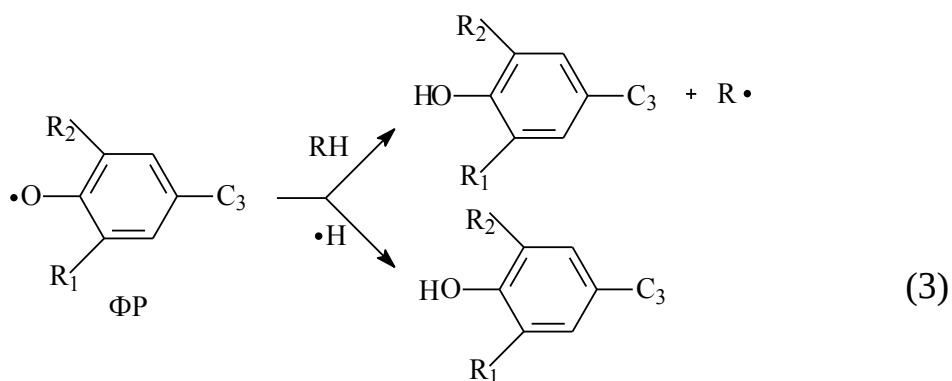
Рисунок 3.27 – Относительное содержание гидроксифенильных (Н), гваяцильных (G) и сирингильных (S) ароматических соединений в гексановых экстрактах

Согласно [108] при термообработке древесины гомолитический разрыв эфирных и С-С-связей в лигнинах интенсивно протекают в температурном интер-

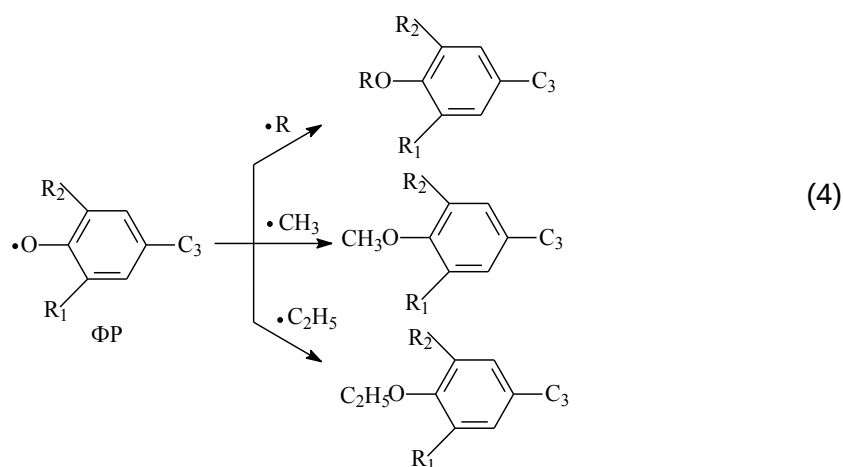
вале 250-300 °С, т.е. применительно к этанолизу – в сверхкритических условиях. На основе результатов сравнительного анализа состава низкомолекулярных продуктов фрагментации лигнина, полученных в условиях сверхкритического экстракции соломы пшеницы этанолом и диметилкарбонатом, предложена модель его химических превращений. Образование низкомолекулярных продуктов фрагментации лигнина в условиях сверхкритической экстракции начинается, вероятно, с радикального разрыва ковалентных связей [135]. В лигнине наименее прочными являются простые эфирные связи, прежде всего β -О-4-алкиларильные, на долю которых приходится 30-40 % [113]. Гомолитический разрыв эфирных связей сопровождается образованием алкильных (АР) и феноксильных (ФР) радикалов (2).



При последующих превращениях АР и ФР формируется состав ароматических соединений Н-, G-, S- и вератрового типа. Присутствие в реакционной среде растворителей смягчает условия процесса и ингибирует превращения полученных радикалов. Образование ОН-группы в *п*-положении возможно при взаимодействии ФР с нейтральной молекулой RH (3) или с радикалом водорода, образующимся в условиях эксперимента из этанола.

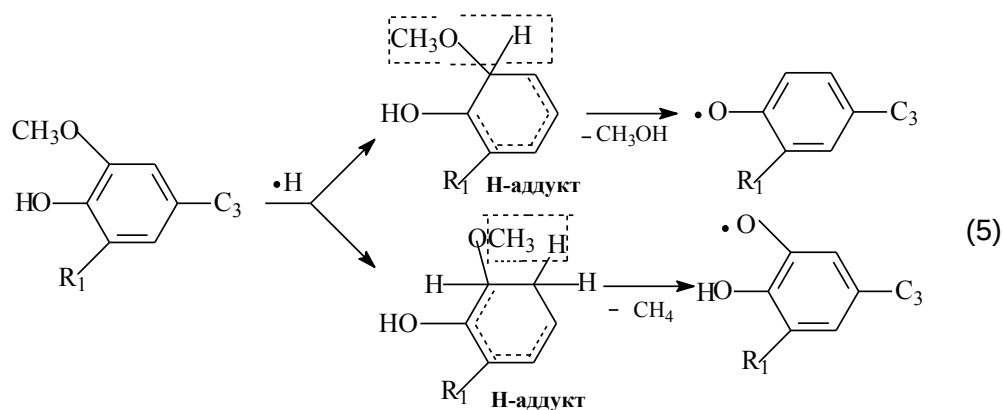


Возможны реакции рекомбинации ФР с присутствующими в реакционной среде радикалами с образованием новых эфирных связей, в том числе метокси- и этоксигрупп (4).



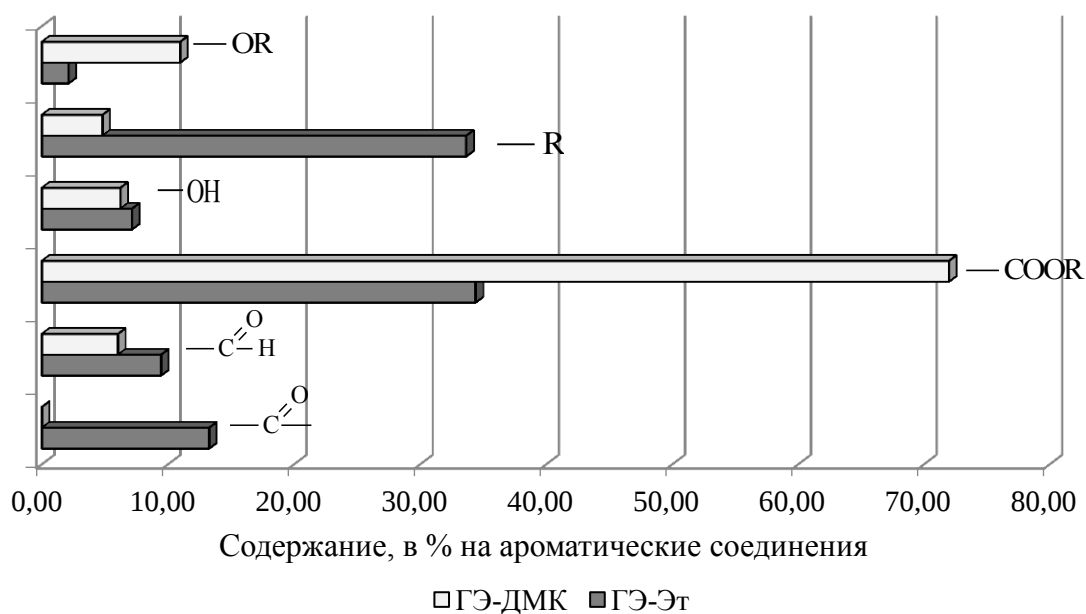
Предложенные схемы 3 и 4 согласуются с данными, полученными при исследовании химического состава гексановых экстрактов. По данным ГХ-МС, отличительной особенностью ароматических соединений гексанового экстракта, полученного при экстракции диметилкарбонатом, является преобладающее содержание вератровых соединений (см. таблицу 3.22). На их долю приходится 99,5 %, в то время как в составе гексанового экстракта этанолиза лишь 2,5 % от суммы идентифицированных ароматических соединений. Это факт позволяет предположить протекание в условиях экстракции в среде диметилкарбоната реакций рекомбинации ФР с метильным радикалом, а в условиях сверхкритического этанолиза – преимущественно с радикалом водорода с образованием ОН-групп. При этом алкилирования фенольных ОН-групп не происходит, так как в составе идентифицированных ароматических соединений гексанового экстракта этанолиза не обнаружены C_2H_5O -группы, связанные с бензольным кольцом.

В условиях сверхкритического этанолиза важными интермедиатами, определяющими фрагментацию лигнина, могут быть Н-аддукты, образование которых возможно в результате присоединения радикалов водорода к ароматическим структурным фрагментам. Для них характерны процессы элиминирования CH_3O -групп с образованием новых ФР и низкомолекулярных соединений, например, метана (5).



Образовавшиеся феноксильные радикалы в дальнейшем участвуют в формировании состава продуктов сверхкритической экстракции.

В составе ароматических соединений гексанового экстракта этанолиза установлено относительно высокое содержание алкилароматических соединений, сложных эфиров и кетонов (рисунок 3.28). При экстракции диметилкарбонатом кетоны не образуются, в основном присутствуют сложные эфиры.



ГЭ-ДМК – гексановый экстракт экстракции диметилкарбонатом;

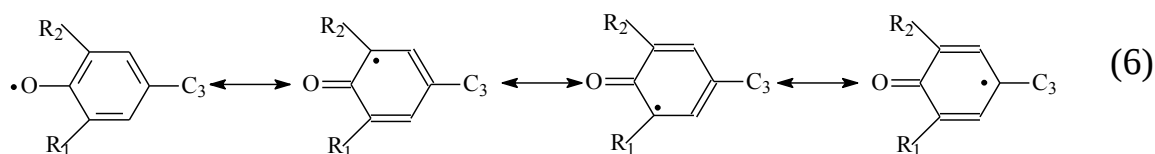
ГЭ-Эт – гексановый экстракт сверхкритического этанолиза

Рисунок 3.28 – Относительное содержание ароматических соединений, различающихся природой функциональных групп в боковом радикале (см. таблицу 3.22)

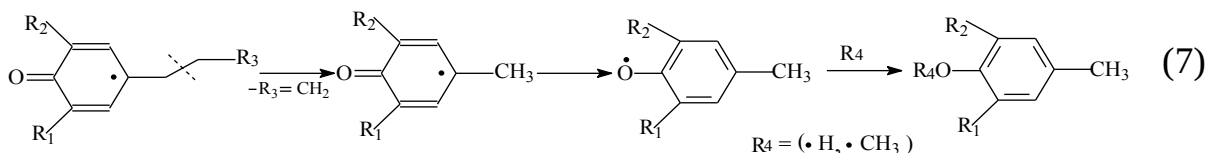
Образование алкилароматических углеводородов (таблица 3.22) возможно из ФР и АР, полученных при радикальном распаде β–О–4-эфирных связей

(схема 2) и деметоксилировании (схема 5). При этом протекают реакции дегидратации, сопровождающиеся появлением двойных связей в углеводородном радикале. При этанолизе, благодаря наличию в реакционной среде радикалов водорода, возможно гидрирование и, как следствие в составе алкилароматических соединений доминируют насыщенные радикалы, в то время как при использовании диметилкарбоната все идентифицированные алкилароматические соединения содержат двойную связь в боковом радикале.

При термических превращениях ФР возможен радикальный разрыв С–С-связей в боковом радикале с образованием ароматических соединений с укороченной боковой цепочкой. Для ФР характерна резонансная стабилизация с участием четырех возможных радикальных структур [158], три из которых – структуры хиноидного типа с различными местами локализации неспаренного электрона (схема 6):

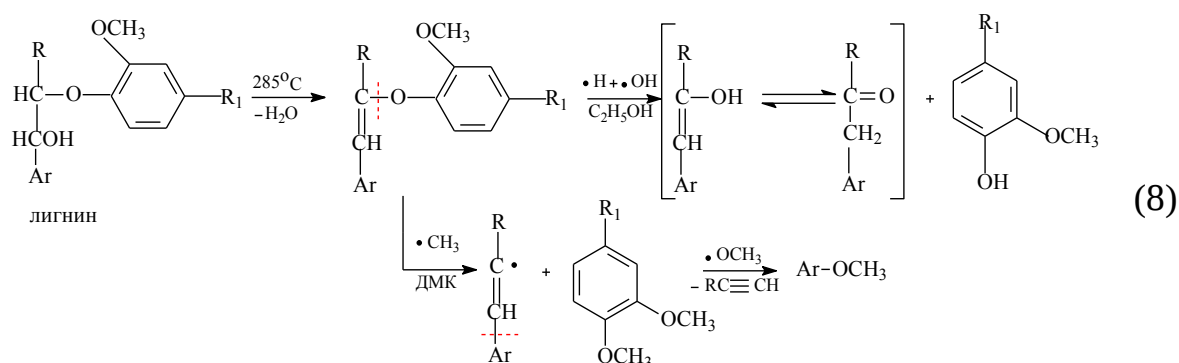


Обычно термический распад радикалов происходит за счет разрыва связей, расположенных в β -положении относительно радикального центра. Поэтому основные термические превращения ФР, сопровождающиеся укорачиванием боковой цепи, могут быть представлены схемой 7:



Согласно данным ГХ-МС, образование кетонов наблюдается только при сверхкритическом этанолизе соломы. Возможной причиной может быть присутствие в реакционной среде радикалов водорода и гидроксила [157]. С учетом этого образование кетонов можно представить схемой 8, включающей дегидратацию, радикальный разрыв алкиларильной эфирной связи, взаимодействие полученных

радикалов AP и ФР с радикалами гидроксила и водорода, соответственно, и кето-енольную перегруппировку. Наряду с кетонами при этом выделяются фенолы.



При сверхкритической экстракции диметилкарбонатом енольная форма не образуется. В алкильном радикале, полученном при деструкции эфирной связи, возможен разрыв С–С-алкиларильной связи в β -положении относительно радикального центра. Полученный при этом арильный радикал $\bullet\text{Ar}$ при рекомбинации с метоксильным радикалом образует ArOCH_3 . В свою очередь ФР рекомбинирует с метильным радикалом, поставляемым диметилкарбонатом, с получением вератрового соединения. Вероятно, так можно объяснить высокую эффективность алкилирования фенольных гидроксильных групп в среде сверхкритического диметилкарбоната, а также значительный выход при этом вератровых соединений и отсутствие кетонов.

В результате выполненного исследования установлено, что при сверхкритической экстракции диметилкарбонатом спиртовые гидроксильные группы алкилируются не менее эффективно. Предполагают, что вторичные спиртовые группы в β -положении в природном лигнине отсутствуют, но могут быть первичные, находящиеся в γ -положении [113]. В подтверждение этого в составе гексанового экстракта, полученного при экстракции диметилкарбонатом, обнаружен продукт метилирования первичного спирта – 1,2-диметокси-4-(3-метокси-1-пропенил)бензол. Со свободной спиртовой ОН-группой в составе гексанового экстракта этанолиза идентифицирован только 2-гваяцилэтанол, а в составе гексанового экстракта экстракции диметилкарбонатом – его метилпроизводное – 2-(3,4-диметоксифенил)этанол.

Альдегидные группы если и присутствуют в природных лигнинах, то находятся в γ -положении пропановых цепей [114.]. В составе гексанового экстракта, полученного при экстракции диметилкарбонатом, обнаружено лишь одно соединение с таким положением альдегидной группы – 3-(3,4-диметоксифенил)пропеналь. Остальные идентифицированные альдегиды являются ароматическими и образовались, вероятно, в результате термических превращений низкомолекулярных структурных фрагментов лигнина. В составе гексанового экстракта этанолиза обнаружены, в основном, ванилин и сиреневый альдегид, а в составе гексанового экстракта экстракции диметилкарбонатом – их метилпроизводные.

В ряде работ [159, 160] установлено, что в лигнине содержится приблизительно пять COOH-групп на 100 фенилпропановых единиц. Относительно высокое содержание карбоксильных групп отмечено в технических и окисленных лигнинах [161]. В составе идентифицированных ароматических соединений гексановых экстрактов свободные карбоновые кислоты не обнаружены. Присутствуют эфиры ароматических (ванилиновой, вератровой, сиреневой) и жирноароматических кислот, содержащих в боковом радикале 2 и 3 атома углерода. В составе ароматических соединений гексанового экстракта экстракции диметилкарбонатом присутствуют метиловые эфиры, а в составе гексанового экстракта этанолиза, в основном, этиловые.

В заметных количествах присутствуют эфиры, образованные с участием жирноароматических кислот, в которых карбоксильная группа находится в γ -положении пропанового или пропенового заместителя. Не исключено, что они образовались в результате этерификации карбоксильных групп или переэтерификации сложноэфирных групп, присутствующих в составе лигнина.

В результате выполненной работы установлено, что больший выход экстракта при сверхкритической экстракции соломы пшеницы диметилкарбонатом в сравнении со сверхкритическим этанолизом обусловлен более выраженной его алкилирующей способностью. Показано, что при экстракции диметилкарбонатом фрагментация лигнина сопровождается преимущественным образованием вератровых соединений. В условиях сверхкритической экстракции фрагментация лиг-

нина включает процессы радикального разрыва алкиларильных эфирных связей, С–С-связей в боковом радикале, реакции дегидратации, этерификации и перэтерификации, а при сверхкритическом этанолизе дополнительно реакции гидрирования и кето-енольные перегруппировки с образованием кетонов.

3.5 Влияние условий процесса этанолиза на выход продуктов ферментативного гидролиза полисахаридов соломы

Ферментативный гидролиз исходной соломы и твердых продуктов этанолиза выполнен с использованием препарата «Целлолюкс А» в течение 4 и 48 ч в среде ацетатного буфера (рН 4,7-4,9) [162].

Выход редуцирующих веществ при ферментативном гидролизе полисахаридов исходной соломы в течение 4 ч составил 2,9 % а.с.м., в течение 48 ч – 6,3 % а.с.м. При ферментативном гидролизе твердого продукта мягкого этанолиза в результате удаления воска и смол, выход водорастворимых углеводов увеличился в 2,5-3 раза и при продолжительности 4 и 48 ч составил 9,4 и 16,5 % а.с.м. соответственно.

Содержание целлюлозы в твердых продуктах этанолиза соломы, несмотря на ее гидролиз, в интервале температур 130-355 °С повышается (таблицы 3.1 и 3.4), а содержание гемицеллюлоз и лигнина (до 285 °С) снижается. Твердые продукты, выделенные при температурах более 230 °С, практически не содержат гемицеллюлозу и характеризуются относительно низким содержанием лигнина. Поэтому целлюлоза в твердых продуктах этанолиза соломы, полученных при температурах до 285 °С, может иметь повышенную реакционную способность в условиях ферментализа.

Установлено, что степень ферментализа полисахаридов твердых продуктов этанолиза соломы при повышении температуры процесса в интервале 170-250 °С (30 МПа, 10 мин) увеличивается (рисунок 3.29). Максимальная степень ферментативного гидролиза, превышающая в 5,9 раз степень ферментализа полисахаридов исходной соломы, получена для образца, обработанного при 250 °С (48 ч). При

этом полисахариды твердого продукта были практически полностью гидролизованы, а выход продуктов гидролиза составил 28,1 % а.с.м. (рисунок 3.30). Наибольший их выход (33,4 % а.с.м.) получен при ферментативном гидролизе полисахаридов твердого продукта, выделенного из соломы при 200 °С (30 МПа, 10 мин).

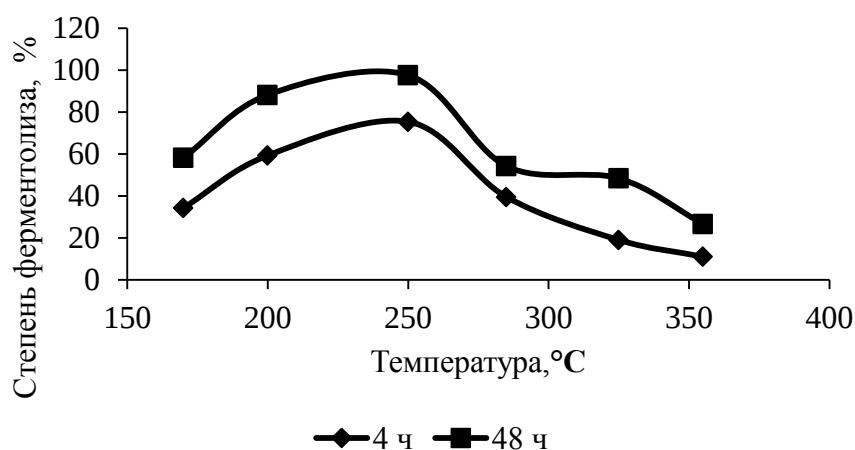


Рисунок 3.29 – Зависимость степени ферментативного гидролиза полисахаридов твердых продуктов этанолиза соломы пшеницы

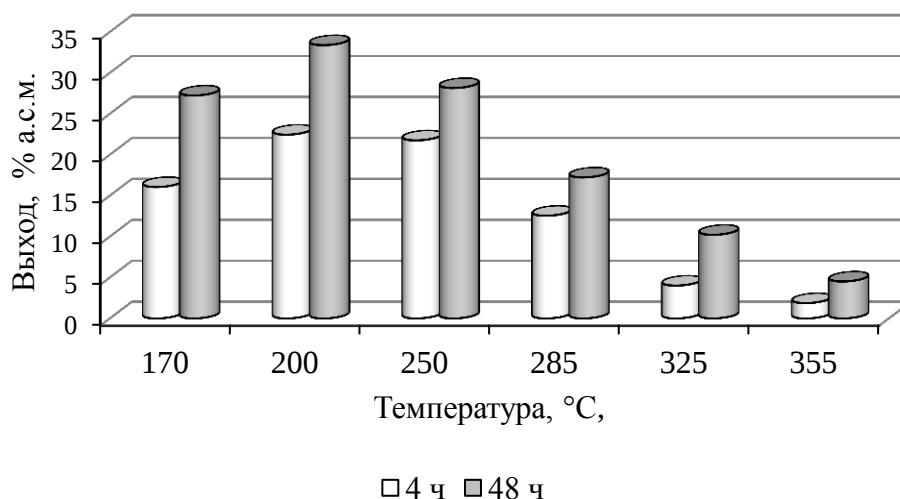


Рисунок 3.30 – Зависимость выхода продуктов ферментализа твердых продуктов от температуры этанолиза (30 МПа; 10 мин)

Снижение степени ферментативного гидролиза образцов твердого продукта, полученных при температурах выше 250 °С, можно объяснить, вероятно, тем, что при этанолизе гидролиз протекал преимущественно по аморфным участкам целлюлозы. Как следствие происходит повышение степени кристалличности целлю-

лозы твердого продукта и снижение ее реакционной способности. При температурах более 285 °С в твердых продуктах соломы наблюдается повышенное содержание лигнина, что также негативно влияет на ферментолиз целлюлозы.

Согласно полученным результатам, в условиях суб- и сверхкритического этанолиза часть полисахаридов соломы в виде моно- и олигосахаридов переходит в состав этанольного экстракта. В субкритических условиях при продолжительности обработки 10 мин в состав экстракта было переведено более 33 % полисахаридов соломы, в составе которых 65 % пентозанов, и около 19 % целлюлозы. При увеличении продолжительности обработки до 30 мин гидролизовалось более 75 % пентозанов и около 20 % целлюлозы. Максимальный выход моно- и олигосахаридов в субкритических условиях получен при 230 °С (30 мин) и составил 84,8 % на фракцию или 6,8 % а.с.м.

В сверхкритических условиях в интервале температур 250-355 °С при продолжительности обработки 10 мин в состав этанольного экстракта и газов переведено более 72 % полисахаридов соломы, в составе которых продукты гидролиза и их вторичных превращений – 100 % пентозанов и около 60 % целлюлозы. Большая часть продуктов фрагментации полисахаридов сконцентрирована во фракции водорастворимых соединений. Процесс ферментолиза полученных фракций водорастворимых соединений может быть проведен в гомогенной среде с достаточно высокой скоростью. Выход продуктов ферментолиза в интервале температур 250-355 °С проходит через максимум (6,1 % а.с.м.) при 285 °С (рисунок 3.31).

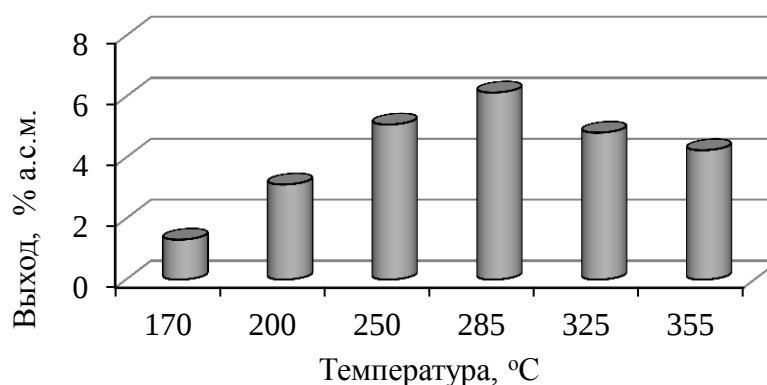


Рисунок 3.31 – Зависимость выхода водорастворимых углеводов при этанолизе соломы от температуры (30 МПа; 10 мин)

Наибольший суммарный выход моно- и олигосахаридов, полученный из полисахаридов соломы при этанолизе и ферментативном гидролизе твердых продуктов, превышающий в 5,7 раза выход продуктов ферментализа полисахаридов исходной соломы и составляющий 60 % от теоретически возможного, был получен при этанолизе соломы при 200 °С (рисунок 3.32).

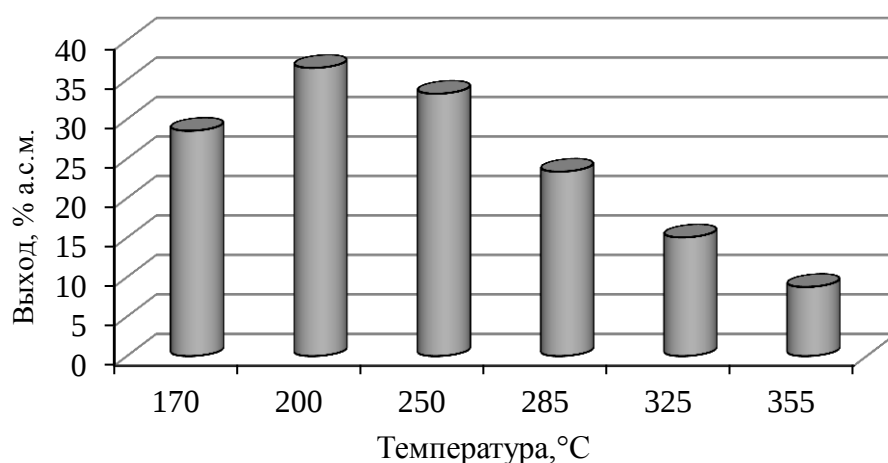


Рисунок 3.32 – Зависимость суммарного выхода водорастворимых углеводов этанолиза соломы и ферментативного гидролиза твердых продуктов от температуры (30 МПа; 10 мин)

В целом, можно отметить, что обработка соломы пшеницы этанолом в субкритическом состоянии в интервале температур 200-250 °С положительно влияет на активацию целлюлозы соломы для ферментативного осахаривания. Суммарный выход водорастворимых углеводов при этанолизе в указанном интервале температур и последующем ферментализе твердых продуктов в 5-6 раз превышает соответствующий показатель для исходной соломы.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что основными направлениями химических превращений компонентов биомассы соломы пшеницы в условиях этанолиза являются:

– в субкритических условиях – нарушение межмолекулярных связей компонентов и деполимеризации легкогидролизуемых макромолекул полисахаридов и лигнина;

– в сверхкритических условиях – в интервале температур 250-285 °С преобладают процессы делигнификации, в интервале 285-355 °С интенсивны процессы гидролиза целлюлозы, конденсации и коксования продуктов этанолиза.

2. Установлено, что в условиях сверхкритического этанолиза повышение содержания воды в этаноле с 20 до 80 % об. способствует: увеличению степени гидролиза целлюлозы соломы в 1,7 раза; снижению растворяющей способности водно-этанольной смеси; интенсификации процессов конденсации продуктов фрагментации лигнина; снижению степени делигнификации соломы в 1,5 раза.

3. Впервые экспериментально показано влияние метилирующего реагента на глубину превращения биомассы соломы пшеницы при сверхкритическом этанолизе. При использовании 60 %-й добавки диметилкарбоната в этанол при 285 °С в течение 10 мин около 95 % биомассы соломы превращается в газы и растворимые продукты с высоким содержанием ароматических соединений. Установлено, что повышение растворимости обусловлено процессами метилирования компонентов и продуктов их фрагментации, сопровождающееся нарушением прочности сетки водородных связей в биомассе соломы.

4. Доказано, что основными продуктами деполимеризации полисахаридов в среде сверхкритического диметилкарбоната являются метилпроизводные моносахаридов различной степени алкилирования, среди которых более 65 % являются метилгликозидами, а в составе продуктов фрагментации лигнина доминируют метилпроизводные ароматических соединений гваяцильного типа. Предложены схемы химических превращений полисахаридов и лигнина соломы в условиях

сверхкритического этанолиза и сверхкритической экстракции диметилкарбонатом.

5. Установлено, что в условиях процесса сверхкритического этанолиза образуются алкилированные фенолы, ароматические спирты, альдегиды, кетоны, простые и сложные эфиры, изменения состава которых в интервале температур 250–355 °С предполагают фрагментацию лигнина, включая процессы разрыва алкиларильных эфирных связей, деалкилирования, дегидратации, деметоксилирования, этерификации, переэтерификации и др.

6. Установлено, что обработка биомассы соломы этанолом в интервале температур 200–250 °С (30 МПа, 10 мин) за счет удаления пентозанов и частично лигнина способствует повышению степени ферментативного гидролиза полисахаридов в 5,9 раз, а выхода продуктов ферментолиза – в 5,3 раза.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Himmel, M.E. Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for bio-fuels production [Текст] / M.E. Himmel, S.-Y. Ding, D.K. Johnson, W.S. Adney, M.R. Nimlos, J.W. Brady, T.D. Foust // Science. – 2007. – V. 315. – P. 804–807.
2. Клесов, А.А. Ферментативный гидролиз целлюлозы. Влияние физико-химических факторов субстрата на эффективность ферментативного гидролиза [Текст] / А.А. Клесов, А.П. Синицин // Биоорганическая химия. – 1981. – Т.7, № 12. – С. 1801–1812.
3. Mosier, N. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass [Текст] / N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y.Y. Lee, M. Holtzapple, M. Ladisch // Bioresource Technology. – 2005. – V. 96, № 6. – P. 673–686.
4. Ghakpuray, M.M. Structural modification of lignocellulosics by pretreatments to enhance enzymatic hydrolysis [Текст] / M.M. Ghakpuray, Y.H. Lee, L.T Fan // Biotechnology Bioengineering. – 1983. – V. 25. – P. 157–172.
5. Zeng, M. Microscopic examination of changes of plant cell structure in corn stover due to hot water pretreatment and enzymatic hydrolysis [Текст] / M. S. Zeng, N.S. Mosier, C.P. Huang etc. // Biotechnol. Bioeng. – 2007. – №7. – С. 265–278.
6. Shields, S. Ethanol production from lignocellulosic biomass of energy cane [Текст] / S. Shields, R. Boopathy // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2011. – V. 65. – P. 142–146.
7. Sudhagar, M. Grinding performance and physical properties of wheat and barley straws, corn stover and switchgrass [Текст] / M. Sudhagar, L.G. Tabil, S. Sokhansanj // Biomass and Bioenergy. – 2004. – №27. – С. 339–352.
8. Mooney, C.A. The effect of fiber characteristics on hydrolysis and cellulase accessibility to softwood substrates [Текст] / C.A. Mooney, S.D. Mansfield, R.P. Beatson, J.N. Saddler // Enzyme Microb. Tech. – 1999. – №5. – С. 644–650.

9. Sun, R.C. Characterization of hemicelluloses obtained by classical and ultrasonically assisted extractions from wheat straw [Текст] / R.C. Sun, R.C. Tomkinson // Carbohydr. Polym. – 2001. – V.50, № 3. – P. 263–271.
10. Imai, M. High-performance hydrolysis of cellulose using mixed cellulase species and ultrasonication pretreatment [Текст] / M. Imai, K. Ikari, I. Suzuki // Biochemical Engineering Journal. – 2004. – V. 17, № 2. – P. 79–83.
11. Yachmenev, V. Acceleration of the enzymatic hydrolysis of corn stover and sugar cane bagasse celluloses by low intensity uniform ultrasound [Текст] / V. Yachmenev, B. Condon, T. Klasson, A. Lambert // J. Biobased Mater. Bioenergy. – 2009. № 3. – P. 25–31.
12. Millett, M. Pretreatments to Enhance Chemical, Enzymatic, and Microbiological Attack of Cellulosic Materials Biotechnol [Текст] / M. Millett, A. Baker // Bioeng.Symp. – 1975. – № 5. – P. 193–219.
13. E.J. Lawton, W.D. Bellamy, R.E. Hungate // Science. – 1951. – P. 113–380.
14. G.I. Pritchard, W.J. Pigden, D.J. Minson // Can. J. Animal Sci. – 1962. – P. 42–215,
15. Schwartz, A.M. Nitrite-photodegradation process for polysaccharides [Текст] / C.A. Rader // U. S. Pat. No. – 1967. – V. 14, №3. – P. 352–773.
16. Синицин, А.П. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов [Текст] / А.П. Синицин, А.В. Гусаков, В.М. Черноглазов. – М.: 1995. – 224 с.
17. Kuhar, S. Pretreatment of lignocellulosic material with fungi capable of higher lignin degradation and lower carbohydrate degradation improves substrate acid hydrolysis and eventual conversion to ethanol [Текст] / S. Kuhar, L.M. Nair, R.C. Kuhad // Can. J. Microbiol. – 2008. – V. 54. – P. 305–313.
18. Brosse, N. Pretreatment of Miscanthus x giganteus using the ethanol organosolv process for ethanol production [Текст] / N. Brosse, P. Sannigrahi, A. Ragauskas // Ind. Eng. Chem. Res. – 2009. – V.48. – P. 8328–8334.
19. Mesa, L. An approach to optimization of enzymatic hydrolysis from sugarcane bagasse based on organosolv pretreatment [Текст] / L. Mesa, E. González, C. Cara, E.

Ruiz, E. Castro, S.I. Mussatto // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 2010. – V. 85. – P. 1092–1098.

20. Papatheophanus, M.G. Alkaline pulping of prehydrolysed wheat straw in aqueous-organic solvent systems at low temperatures [Текст] / M.G. Papatheophanus, D.P. Koullas, E.G. Koukios // Cell Chem. Technol. – 1995. – V.29. – P. 29–40.

21. Kassim, E.A. Enzymatic and chemical hydrolysis of certain cellulosic materials [Текст] / E.A. Kassim, A.S El-Shahed // Agr. Wastes. – 1986. – V.7. – P. 229–233.

22. Gámez, S. Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid [Текст] / S. Gámez, J.J. González-Cabriales, J.A. Ramírez, G. Garrote, M. Vázquez // J. Food Eng. – 2006. – V.74. – P. 78–88.

23. Viola, E. Ethanol from eel grass via steam explosion and enzymatic hydrolysis [Текст] / E. Viola, M. Cardinale, R. Santarcangelo, A. Villone, F. Zimbardi // Biomass Bioenergy. – 2008. – V. 32. – P. 613–618.

24. Martín, C. Wet oxidation as a pretreatment method for enhancing the enzymatic convertibility of sugarcane bagasse [Текст] / C. Martín, H.B. Klinker, A.B. Thomsen // Enzyme Microb. Technol. – 2007. – V.40. – P. 426–432.

25. Sun, Y. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production [Текст]: A review/ Y. Sun, J. Cheng // Bioresource Technology. – 2002. – V. 83, № 1. – P. 1–11.

26. Kootstra, A.M.J., et al., Comparison of dilute mineral and organic acid pretreatment for enzymatic hydrolysis of wheat straw [Текст] // Biochemical Engineering Journal. – 2009. – V. 46, № 2. – P. 126–131.

27. Chen, Y., et al., Potential of agricultural residues and hay for bioethanol production [Текст] // Applied Biochemistry and Biotechnology. – 2007. – V. 142, № 3. – P. 276–290.

28. Cara, C. Conversion of olive tree biomass into fermentable sugars by dilute acid pretreatment and enzymatic saccharification [Текст] / C. Cara, E. Ruiz, J.M. Oliva, F. Söez, E. Castro // Bioresour. Technol. – 2008. – V. 99. – P. 1869–1876.

29. Vargas Betancur, G.J. Sugar cane bagasse as feedstock for second generation ethanol production. Part I: Diluted acid pretreatment optimization [Текст] / G.J. Vargas Betancur, N. Pereira // *Jr Electronic Journal of Biotechnology*. – 2010. – V. 13, № 3. – P. 1–9.
30. Cheng, K.K. et al., Sugarcane bagasse hemicellulose hydrolysate for ethanol production by acid recovery process [Текст] / K.K. Cheng // *Biochemical Engineering Journal*. – 2008. – V.38, № 1. – P. 105–109.
31. Akiya, N. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water [Текст] / N. Akiya, P. E. Savage // *Chemical Reviews*. – 2002. – 102. – P. 2725-2750.
32. Larsen, J. The IBUS process-lignocellulosic bioethanol close to a commercial reality [Текст] / J. Larsen, M. Østergaard Petersen, L. Thirup, H. Wen Li., F. Krogh Iversen // *Chemical Engineering & Technology*. – 2008. – V. 31, № 5. – P. 765–772.
33. Jorgensen, H. Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: Challenges and opportunities [Текст] / H. Jorgensen, J.B. Kristensen, and C. Felby // *Biofuels BioprodBioref*. – 2007. – V.1, № 2. – P.119–134
34. Пен, Р.З. Кинетика делигнификации древесины [Текст] / Р.З. Пен, В.Р. Пен – Красноярск: СибГТУ, 1998. – 200 с.
35. Лендшел, П. Химия и технология целлюлозного производства [Текст] / Ш. Морван // Пер. с нем. Ф.Б. Дубровинской под ред. А.Ф. Тищенко. – М.: Лесн. промышленность. – 1978. – 544 с.
36. Chang, V.S. Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity [Текст] / V.S. Chang, M.T. Holtzapple // *Applied Biochemistry and Biotechnology – Part A Enzyme Engineering and Biotechnology*. – 2000. – V. 84–86. – P. 5–37.
37. Taherzadeh, M.J. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production [Текст]: a review / M.J. Taherzadeh, K. Karimi // *Int. J. Mol. Sci*. 2008. – V. 9. – P. 1621–1651.
38. Kumar, R. Effects of cellulase and xylanase enzymes on the deconstruction of solids from pretreatment of poplar by leading technologies [Текст] / R. Kumar, C.E. Wyman // *Biotechnol. Prog.* – 2009a. – V. 25. – P. 302–314.

39. Шильникова, Л.Л. Об извлечении левулиновой кислоты из водных растворов [Текст] / Л.Л. Шильникова, В.И. Шарков // Сб. тр. ВНИИГС. – 1965. – Т. 14. – С. 147–151.
40. Ahring, B.K. Production of ethanol from wet oxidised wheat straw by *Thermoanaerobacter mathranii* [Текст] / B.K. Ahring, et al., // Bioresource Technology. – 1999. – V. 68, №1. – P. 3–9.
41. Schmidt, A.S. Comparison of wet oxidation and steaming for solubilization of the hemicellulose fraction in wheat straw and birchwood [Текст] / A.S. Schmidt, J. Puls, A.B. Bjerre // Biomass for Energy and the Environment, Vol. 3, Proc. 9th European Bioenergy Conf. – 1996. – V. 3. – P. 1510–1515.
42. Schmidt, A.S. Optimization of wet oxidation pretreatment of wheat straw [Текст] / A.S. Schmidt, A.B. Thomsen // Bioresource Technology. – 1998. – V. 64, №2. – P. 139–151.
43. Bai, Y.Y. Structural Variation of Bamboo Lignin before and after Ethanol Organosolv [Текст] / Y.Y. Bai, L.P. Xiao, Z.J. Shi, R.C. Sun // Pretreatment Int J Mol Sci. – Nov 2013. – V.14, №11. – P.21394–21413.
44. Jiménez, L. Influence of ethanol pulping of wheat straw on the resulting paper sheets [Текст] / L. Jiménez, I. Pérez, J.C. García, A. Rodríguez, J.L. Ferrer // Process Biochem. – 2002. – V.37. – P. 665–672.
45. Грушников, О.П. Достижения и проблемы химия лигнина [Текст] / О.П. Грушников, В.В. Елкин. – М.: – 1973. – 296 с
46. Браунс, Ф.Э. Химия лигнина [Текст]: перевод с английского под ред. Чудакова М.И./ Ф.Э. Браунс, Д.А. Браунс. – М.: Лесная пром-сть – 1964. – 864 с.
47. Оболенская, А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы [Текст] / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович – М.: – 1991. – 320 с.
48. Древесина (химия, ультраструктура, реакция) [Текст]: Пер. с англ. /Фенгел Д., Венер Г. // Под ред. А.А. Леоновича. – М.: Лесная пром-сть. – 1968. – 512 с.

49. Pan, X. Bioconversion of hybrid poplar to ethanol and co-products using an organosolv fractionation process: optimization of process yields [Текст] / X. Pan, N. Gilkes, J. F. Kadla, K. Pye, S. Saka, D. Gregg // *Biotechnol. Bioeng.* – 2006. – V.94. – P.851–861.
50. Pan, X. Biorefining of softwoods using ethanol organosolv pulping; preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuel-grade ethanol and co-products [Текст] / X. Pan, C. Arato, N. Gilkes, D. Gregg, M. Warren, K. Pye // *Biotechnol. Bioeng.* – 2005. – V.90. – P.473–481.
51. Huijgen, W. Catalytic organosolv fractionation of willow wood and wheat straw as pretreatment for enzymatic cellulose hydrolysis [Текст] / W. Huijgen, J. J. A. T. Smit, J. H. Reith, H. Uil // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2011. – V.86, №11. – P. 1428–1438.
52. Ehara, K. Decomposition behavior of cellulose in supercritical water, subcritical water, and their combined treatments [Текст] / K. Ehara, S. Saka // *J. Wood Sci.* – 2005. – V.51. – P. 148–153
53. Yamazaki, J. Liquefaction of beech wood in various supercritical alcohols [Текст] / J. Yamazaki, F. Minami, S. Saka // *J. Wood Sci.* – 2006. – V.52. – P.527–532
54. Ishikawa, Y. Chemical conversion of cellulose as treated in supercritical methanol [Текст] / Y. Ishikawa, S. Saka // *Cellulose.* – 2001. – V.8, № 3. – P. 189–195
55. Яновский, В.В. / В.В. Яновский, С.С. Малевская, Е.И. Евтропьева, Б.М. Аврунина // *Журнал прикладной химии.* – 1954. – Т. 27. – С. 334
56. Pourali, O. Subcritical water treatment of rice bran to produce valuable materials. Review [Текст] / O. Pourali, F. S. Asghari, H. Yoshida // *Food Chemistry.* – 2009. – V.115. – P. 1–7.
57. Kleinert, T.N. Ethanol–water delignification of sizable pieces of wood, disintegration into stringlike fiber bundles [Текст] / T.N. Kleinert // *Holzforschung.* – 1975. – V.29, №3. – P. 107–109.
58. Goyal, G.C. Autocatalyzed Organosolv pulping of north American hardwoods: effect of pulping conditions on the pulp properties and characteristics of the sol-

uble and residual lignin [Текст] / G.C. Goyal, J.H. Lora, E.K. Pye // Tappi J. – 1992. – V.75, №2. – P. 110–116.

59. Koll, P. Thermischer Abbau von Birkenholz mit superkritischen Gasen (organischen Lösungsmitteln) in einer Hochdruck-, Hochtemperatur-Strömungsapparatur: Die Verflüssigung von Holz und weitere Hinweise auf eine alternative Zellstoffgewinnungstechnologie [Текст] / P. Koll, B. Bronstrup, J. Metzger // Holzforschung. – 1979. – V.33, №4. – P.112–116.

60. Deineko, I.P. Products of wood destruction by oxygen-alcoholic pulping [Текст] / I.P. Deineko, O.V. Makarova // 6th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Proc., Melbourne, Australia. – 1991. – V.2. – P. 125–127.

61. Deineko, I. The chemical conversion of lignin during oxygen-organosolv delignification [Текст] / I. Deineko // The 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Proc., Helsinki, Finland. – 1995. – V. 2. – P. 225–229.

62. González, M. Organosolv Pulping Processes Simulations [Текст] / M. González, Á. Tejado, C. Peña, R. Llanoponte, J. Labidi // Donostia-San Sebastián, Gipuzkoa, Spain (www.nt.ntnu.no/users/.../98%20Gonzalez.pdf)

63. Soria, J.A. Supercritical methanol for conversion of ponderosa pine into chemicals and fuels [Текст] / J.A. Soria, A.G. McDonald, S.R. Shook, B. He // In the proceedings of the 13th Intl Symp.on Wood, Fibre and Pulping Chemistry, Auckland, NewZealand, May 16–19. – 2005. – V. 3. – P. 369–374

64. Poirier, M. G. Supercritical gas extraction of wood with methanol in a tubular reactor [Текст] / M. Poirier, G. A. Ahmed, J. L. Grandmaison, C.F. Kaliaguine // Ind Eng Chem Res. – 1987. – V.26. – P. 1738–1743

65. Minami, E. Comparison of decomposition behaviors of hard wood and soft wood in supercritical methanol [Текст] / E. Minami, S. Saka // J Wood Sci. – 2003. – V.49. – P.73–78

66. Branda, S. Supercritical ethanol as an enhanced medium for lignocellulosic biomass liquefaction: Influence of physical process parameters [Текст] / S. Branda, R. F. Susantia, S.K. Kima, H. Leea, J. Kimd, B. Sangf // Energy. – V.59. – P. 173–182

67. Papatheofanous, M.G. Two-stage acid catalyzed fractionation of lignocellulosic biomass in aqueous ethanol systems at low temperatures [Текст] / M.G. Papatheofanous, E. Billa, D.P. Koullas // *Bioresource Technol.* – 1995. – V.4. – P. 305–310.
68. Tirtowidjojo, S. Kinetics of organosolv delignification in batch- and flow-through reactors [Текст] / S. Tirtowidjojo, K.V. Sarkanen, F. Pla, J.L. McCarthy// *Holzforschung.* – 1988. – V.42, №3. – P.177–183.
69. Antal, M.J. Four-carbon model compounds for the reactions of sugars in water at high temperature [Текст] / M.J. Antal, WSL. Mok, G.N. Richards // *Carbohydr Res.* – 1990. – V. 199. – P. 111–115.
70. Patel, D.P. The effect of presoaking and prehydrolysis in the organosolv delignification of bagasse [Текст] / D.P. Patel, A.K. Varshney // *Indian J. Tech.* – 1989. – V.27, №6. – P. 285–288.
71. Jimenez, L. Organosolv pulping of wheat straw by use of methanol-water mixtures [Текст] / L. Jimenez, F. Maestre, M.J. Torre, I. Perez // *Tappi J.* – 1997. – V.80, № 12. – P. 148–154.
72. Kleinert, T.N. Der alcohol-organosolv-aufschluss des holzes [Текст] / T.N. Kleinert /*Das Osterreichische Papier.* – 1974. – V.11. – P.14–19.
73. Miller, J.E. Batch microreactor studies of lignin and lignin model compound depolymerization by bases in alcohol solvents [Текст] / J.E. Miller, L. Evans, A. Littlewolf, D.E. Trudell // *Fuel.* – 1999. – V.78. – P.1363–1366
74. Ivanow, T. Delignification via solvolysis: role of solvent and of different additives [Текст] / T. Ivanow, A. Robert // *4th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Proc.* – Paris, France. – 1987. – V.2. – P. 189–192.
75. Paszner, L. Topochemistry of softwood delignification by alkali earth metal catalyzed organosolv pulping [Текст] / L. Paszner, N.C. Behera // *Holzforschung.* – 1989. – V.43, №3. – P. 159–168.
76. Евстафьев, С.Н. Использование процесса алкоголиза для фракционирования лигноцеллюлозы и активации ее ферментативного гидролиза: обзор [Текст] / С.Н. Евстафьев, Е.С. Фомина, Б. Бямбагар // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология.* – 2014. – № 3(8). – С. 19–31.

77. Mesa, L. The effect of organosolv pretreatment variables on enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse [Текст] / L. Mesa, E. González, C. Cara, E. Ruiz, E. Castro, S.I. Mussatto // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – V.168. – P. 1157–1162.
78. Doherty, W. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers [Текст] / W. Doherty, P. Mousavioun, C. Fellows // *Industrial Crops and Products*. – 2011. V. 33, №2. – P. 259–276.
79. Wyman, C.E. Alternative fuels from biomass and their impact on carbon dioxide accumulation [Текст] / C.E. Wyman // *Appl. Biochem. Biotechnol.* – 1994. – V.45/46. – P. 897–915.
80. Непенин, Н.Н. Технология целлюлозы. Производство сульфатной целлюлозы [Текст] / Н.Н. Непенин, Ю.Н. Непенин – М.: Экология, 1994. – 592с.
81. Galbe, M. Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production [Текст] / M. Galbe, G. Zacchi // *Adv Biochem Eng Biotechnol.* – 2007. V. 108. – P. 41–65.
82. Lai, Y.Z. Chemical Degradation. In: *Wood and Cellulosic Chemistry* (2nd ed). [Текст] / Eds. Hon, D., Shiraishi, N. Marcel Dekker, Inc, New York. – 2001. – P. 443–512.
83. Lin, Y. Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects [Текст] / Y. Lin, S. Tanaka // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2006. – V.69. – P. 627–642.
84. Алешина, Л.А. Современные представления о строении целлюлоз (обзор) [Текст] / Л.А. Алешина, С.В. Глазкова, Л.А. Луговская, М.В. Подойникова, Е.В. Силина // *Химия растительного сырья*. – 2001. – №1. – С. 5–36.
85. Mansfield, S.D. Substrate and enzyme characteristics that limit cellulose hydrolysis [Текст] / S.D. Mansfield, C. Mooney, J.N. Saddler // *Biotechnol. Prog.* 1999. – V. 15. – P. 804–816.
86. Xuebing, Zhao. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis [Текст] / Zhao. Xuebing, Cheng Keke, Liu Dehua // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2009. – V. 82, № 5. – P. 815–827.

87. Larsson, S. The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood [Текст] / S. Larsson, E. Palmqvist, B. Hahn-Hägerdal, C. Tengborg, K. Stenberg, G. Zacchi, N.O. Nilvebrant // *Enzyme Microb Tech.* – 1999. – V.24. – P.151–159.
88. Sárvári H. Critical conditions for improved fermentability during overliming of acid hydrolysates from spruce [Текст] / H. Sárvári, A. Sjöde, B. Alriksson, L.J. Jönsson, N.O. Nilvebrant // *Appl Biochem Biotechnol.* – 2005. – P. 121–124.
89. Timell, T.E. *Can.J. Chem.* – V.42. – P. 1456–1472.
90. Scharkov, V.I. *Celul. Hirtie.* – 1961, №10. – P. 297–303.
91. Calvo-Flores, F.G. Lignin as renewable raw material [Текст] / F.G. Calvo-Flores, J.A. Dobado // *ChemSusChem.* – 2010. – V.3. – P.1227–1235.
92. Кочева Л.С. Структурная организация и свойства лигнина и целлюлозы травянистых растений семейства злаковых [Текст]: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 05.21.03 / Кочева Людмила Сергеевна – Архангельск, 2008. – 43 с.
93. Афанасьев Н.И. Структура макромолекул в растворах, на границах раздела фаз и поверхностно-активные свойства лигносульфонатов [Текст]: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 05.21.03 / Афанасьев Николай Иванович – СПб., 1996. – 41 с.
94. Карманов, А.П. Топологическая структура лигнина березы [Текст] / А.П. Карманов // *Высокомол. соедин.* – 2002. – Т. 44(А), №2. – С. 233–238.
95. Карманов, А.П. Концепция топологической структуры лигнина [Текст] / А.П. Карманов, В.Ю. Беляев, Т.А. Марченко, Л.С. Кочева, Ю.Б. Монаков // *Физикохимия лигнина: матер. I I межд. конф.* – Архангельск, 2007. – 7–11 с.
96. Меркулова, М.Ф. Исследование химического состава и строения лигнинов травянистых растений [Текст] / М.Ф. Меркулова, Л.И. Данилова, Е.У. Ипатова, Л.С. Кочева, А.П. Карманов // *II Всероссийская конференция Химия и технология растительных веществ.* – Казань, 2002 г. – С. 161.
97. Карманов, А. П. Целлюлоза и лигнин - свойства и применение [Текст] / А. П. Карманов, Л.С. Кочева. – Сыктывкар: КомиНЦУрОРАН, 2006. – 248 с.

98. Chen, R. Self-condensation of oxidized lignosulfonate. II. Condensation behaviors [Текст] / R. Chen, G. Wu // J. Appl. Polym. Sci. – 1991. – V.42. – P. 2073–2079.
99. Роговин, З.А. Химия целлюлозы и ее спутников [Текст] / З.А. Роговин – М.: Наука, 1953. – 670 с.
100. Непенин, Н.Н. Технология целлюлозы [Текст] / Н.Н. Непенин, Ю.Н. Непенин. – М.: Гослесбумиздат. – 1963. – 936 с.
101. Chen, C.L. Lignins: occurrence in woody tissues, isolation, reactions, and structure [Текст] / C.L. Chen // Int. Fiber Sci. Technol. 1991. – V. 11. – P. 183.
102. Ede, R.M. Homo- and hetero-nuclear 2D NMR techniques: unambiguous structural probes for non-cyclic benzyl aryl ethers in soluble lignin samples [Текст] / R.M. Ede, I. Kilpeläinen // Res. Chem. Intermed. – 1995. – V. 21. – P. 313.
103. Kukkola, E.M. The dibenzodioxocin lignin substructure is abundant in the inner part of the secondary wall in Norway spruce and silver birch xylem [Текст] / E.M. Kukkola, S. Koutaniemi, E. Poellänen, M. Gustafsson, P. Karhunen, T.K. Lundell, P. Saranpää, I. Kilpeläinen, T.H. Teeri, K.V Fagerstedt // Planta. – 2004. – V. 218. – P. 497.
104. Flaig, W. Effects of microorganisms in the transformation of lignin to humic substances [Текст] / W. Flaig // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1964. – V. 28. – P. 1523–1535.
105. Резников, В.М. Реакционная способность лигнина и его превращение в процессах делигнификации древесины [Текст] / В.М. Резников // Химия древесины. – 1977. – № 3. – С 3–23.
106. Репникова, Е.А. Исследование структуры лигнинов [Текст] / Е.А. Репникова, Л.А. Алешина, С.В. Глазкова, А.Д. Фофанов // Химия растительного сырья. – 2004, № 1. – С. 5–9.
107. Paulien, Harmsen. Pretreatment of lignocellulose for biotechnological production of lactic acid; Research review [Текст] / Harmsen. Paulien, Steef Lips, Rob Bakker // Rapport 1384, public version. – 2013.

108. Азаров, В.И. Химия древесины и синтетических полимеров [Текст] / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская. – СПб.: 1999. – 628 с.
109. Ghose, T.K. Catalytic solvent delignification of agricultural residues: Organic catalysts [Текст] / T.K. Ghose, P.V. Pannir Selvam, P. Ghosh // *Biotechnology and Bioengineering*. – 1983. – V.25, №11. – P. 2577–2590.
110. Боголицин, К.Г. Перспективы применения сверхкритических флюидных технологий в химии растительного сырья [Текст] / К.Г. Боголицин // *Сверхкритические флюиды: Теория и Практика*. – 2007. – Т.2, №1. – С. 16–27.
111. Холькин, Ю.И. Технология гидролизных производств [Текст] / Ю.И. Холькин. – М.: Лесн. Пром-сть. – 1989. – 496 с.
112. Lin, S.Y. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth edition [Текст] / S.Y. Lin, I.S. Lin // Wiley–VCH: Weinheim, Germany. – 2002.
113. Шорыгина, Н.Н. Реакционная способность лигнина [Текст] / Н.Н. Шорыгина, В.М. Резников, В.В. Елкин – М.: Наука, – 1976. – 368 с.
114. Газизов, Р.А. Практикум по основам сверхкритических флюидных технологий [Текст] / Р.А. Газизов, Д.Г. Амирханов, Ф.М. Гумеров и др // ООО «Инновационно-издательский дом «Бутлеровское наследие». – Казань, 2010. – 452 с.
115. Чупрова, Н.А. Химия древесины. Химия древесины и синтетических полимеров: лабораторный практикум для студентов всех форм обучения специальности 240406.65 «Технология химической переработки древесины» направления 240406.62 «Химическая технология и биотехнология» [Текст] / Н.А. Чупрова, Е.В. Исаева. – Красноярск: СибГГУ, 2008. – 64 с.
116. Гумеров, Ф.М. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров [Текст] / Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова // – Казань: ФЭН, 2007. – 336 с
117. Methods in lignin chemistry [Текст] / Eds: Dr. S.Y. Lin, Pr. Emeritus Dr. C.W. Dence. Springer-Verlag, 1992. – P. 578

118. Faix, O. Investigation of Lignin Polymer Models (DHP's) by FTIR Spectroscopy [Текст] / O. Faix // *Holzforschung. International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*. – 1986. – V.40, № 5. – P. 273–280.

119. Иванова, Н.В. Изучение влияния факторов на выход и некоторые характеристики пектиновых веществ коры лиственницы [Текст] / Н.В. Иванова, О.В. Попова, В.А. Бабкин // *Химия растительного сырья*. – 2003. – № 4. – С. 43–46.

120. Оводов, Ю.С. Газожидкостная хроматография углеводов. Обзор [Текст] / Ю.С. Оводов. – Владивосток: Изд-во АН СССР, 1970. – 70 с.

121. Закис, Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных [Текст] / Г.Ф. Закис. – Рига: Знание, 1987. – 230 с.

122. DuBois, M. Colorimetric method determination of sugars and related substances [Текст] / M. Dubois, K.A. Gilles, J.K. Hamilton, P.A. Robers, F. Smith // *Analyt. Chem.* – 1956. – V. 28. – P. 350–356.

123. Evstafiev, S.N. Wheat straw ethanolysis under subcritical and supercritical conditions [Текст] / S.N. Evstafiev, E.S. Fomina, E.A. Privalova // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. – 2012. – Vol. 38. – No. 7. – P. 713–716.

124. Weerachanchai, P. Improvement of biomass properties by pretreatment with ionic liquids for bioconversion process [Текст] / P. S. Weerachanchai, S.J. Leong, M.W. Chang, C.B. Ching, J. M. Lee // *Bioresource Technology*. – 2012. – V. 111. – P. 453–459.

125. Иванова, Н. В. Математическая обработка ИК спектра целлюлозы [Текст] / Н. В. Иванова [и др.] // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 1989. – Т. 51, №2. – С. 301–306.

126. Евстафьев, С.Н. Химизм процесса этанолиза соломы пшеницы в суб- и сверхкритических условиях [Текст] / С.Н. Евстафьев, Е.А. Привалова, Е.С. Фомина // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2012. – № 1(2). – С. 61–68.

127. Фомина, Е.С. Состав водорастворимых продуктов этанолиза соломы пшеницы [Текст] / Е.С. Фомина, А.Д. Волкова, С.Н. Евстафьев // *Проблемы пере-*

работки углеводородного, растительного и минерального сырья: материалы Всерос.науч.-практ. конф. – Иркутск, 2012. – С. 179–180.

128. Pourali, O. Production of Valuable Materials from Rice Bran Biomass Using Subcritical Water [Текст] / O. Pourali // Doctoral Thesis at Osaka Prefecture University, 2010. – 526 p.

129. Привалова, Е.А. Суб- и сверхкритический этанолиз для интенсификации ферментализации целлюлозы пшеничной соломы [Текст] / Е.А. Привалова, Е.С. Фомина, С.Н. Евстафьев // Биотехнология в интересах экологии и экономики Сибири и Дальнего Востока: материалы Всерос. науч.-практ. конф. – Улан-Удэ, 2012. – С. 58–61

130. Pourali, O. Production of phenolic compounds from rice bran biomass under subcritical water conditions [Текст] / O. Pourali, F.S. Asghari, H. Yoshida // Chemical Engineering Journal. – 2010. – V. 160, № 1. – P. 259–266.

131. Фомина, Е.С. Фрагментация лигнина соломы пшеницы в условиях сверхкритического этанолиза [Текст] / Е.С. Фомина, С.Н. Евстафьев // Химия и технология растительных веществ: материалы Всерос. конф. с междунар. участием. – Калининград, 2013. – С. 223–225.

132. Фомина, Е.С. Экстрактивные вещества соломы пшеницы [Текст] / Е.С. Фомина, В.В. Смирнов, С.Н. Евстафьев // Биотехнологии растительного сырья, качество и безопасность продуктов питания: материалы Всерос.науч.-практ.конф. – Иркутск, 2010. – С. 44–49.

133. Fengel, D. Drevesina (khimiya, ultrastruktura, reaktsii) (Wood: Chemistry, Utrastructure, Reactions) [Текст] / D. Fengel, G. Vegener. – Moscow. – 1988. –512 p.

134. Евстафьев, С.Н. Исследование состава низкомолекулярных продуктов этанолиза соломы пшеницы [Текст] / С.Н. Евстафьев, Е.С. Фомина, Е.А. Привалова // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 12. – С. 609–614.

135. Гелес, И.С. Древесная биомасса и основы экологически приемлемых технологий ее химико–механической переработки: монография [Текст] // И.С. Гелес – Петрозаводск: Карел. науч. центр РАН. – 2001. – 381 с.

136. Wang, K. Structural Transformation of *Miscanthus × giganteus* Lignin Fractionated under Mild Formosolv, Basic Organosolv, and Cellulolytic Enzyme Conditions [Текст] / K. Wang, S. Bauer and R.C. Sun // J. Agric. Food Chem. – 2012. – V. 60. – P. 144–152.

137. Фомина, Е.С. Состав высокомолекулярных продуктов фрагментации лигнина соломы пшеницы в среде этанола [Текст] / Е.С. Фомина, С.Н. Евстафьев // Актуальные проблемы химии и биотехнологии: материалы I Всерос. науч.-практ. конф. – Иркутск: ИРНИТУ, 2016. – С. 56–58.

138. Базарнова, Н.Г. Методы исследования древесины и ее производных [Текст]: учебн. пособие / Н.Г. Базарнова, Е.В. Карпова, И.Б. Катраков, В.И. Маркин, И.В. Микушина, Ю.А. Ольхов, С.В. Худенко. – Барнаул: Изд-во Алт. гос. Ун-та. – 2002. – 160 с.

139. Карманов, А.П. Применение ИК-Фурье-спектроскопии для исследования лигнинов травянистых растений [Текст] / А.П. Карманов, О.Ю. Деркачева // Химия растительного сырья. – 2012. – № 1. – С. 61–70.

140. Хергер, Г.Л. ИК-спектры лигнина [Текст] / Под ред. К.В. Сарканена и К. Х. Людвига. – М., 1975. – 632 с.

141. Калабин, Г.А. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки [Текст] / Г.А. Калабин, Л.В. Каницкая, Д.Ф. Кушнарев – М.: Химия, – 2000. – 408 с.

142. Фомина, Е.С. Состав растворимых в этилацетате продуктов этанолиза соломы пшеницы [Текст] / Е.С. Фомина, С.В. Филиппов, С.Н. Евстафьев // Проблемы переработки углеводородного, растительного и минерального сырья: материалы Всерос. науч.-практ. конф. – Иркутск, 2012. – С. 181–183.

143. Сарканен, К.В. Лигнины [Текст] / К.В. Сарканен, К.Х. Людвиг // Лесная промышленность. – М., 1975. – 94 с.

144. Kosikova, B. Investigation of lignin-saccharidic complex by electron microscopy [Текст] / B. Kosikova, L. Zakutna, D. Joniak // Holzforschung. – 1978 (32). – 15–18 с.

145. Yueyuan, Y. Novel Method for Production of Phenolics by Combining Lignin Extraction with Lignin Depolymerization in Aqueous Ethanol [Текст] / Y. Yueyuan, Ye. Yu Zhang, Juan Fan, and Jie Chang // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2012. – V.51. – P. 103–110.

146. Evstaf`ev, S.N. Transformation of wheat straw polysaccharide under dynamic conditions of subcritical autohydrolysis [Текст] / S.N. Evstafev, E.V. Chechikova // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. – 2016. – V. 42, № 7. – P. 700–706.

147. Фомина, Е.С. Обработка соломы пшеницы водно-спиртовой смесью [Текст] / Е.С. Фомина, С.Н. Евстафьев // *Актуальные проблемы химии, биотехнологии и сферы услуг: материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием.* – Иркутск: ИРНИТУ, 2017. – С. 125–129.

148. Li, J. Lignin depolymerization repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion [Текст] / J. Li, G. Henriksson, G. Gellerstedt // *Bioresour. Technol.* – 2007. – V. 98. – P. 3061–3068.

149. Tao, H. X. Liquefaction of cornstalk cellulose in sub/super-critical ethanol [Текст] / H. X. Tao, X. A. Xie, C. Y. Zheng, X. Q. Zhan // *Journal of Northwest University A.&F. (Natural Science Edition)*. – 2014. – P. 196–204.

150. Евстафьев, С.Н. Влияние условий обработки на выход и состав продуктов фракционирования соломы пшеницы в среде хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия [Текст] / С.Н. Евстафьев, К.К. Хоанг // *Химия растительного сырья.* – 2016, № 4. – С. 27–34.

151. Арико, Ф. Диметилкарбонат – современный «зеленый» реагент и растворитель [Текст] / Ф. Арико, П. Тундо // *Успехи химии.* – 2010. – Т. 79, № 6. – С.532–543.

152. Фомина, Е.С. Сверхкритическая экстракция соломы пшеницы смесью этанол-диметилкарбонат [Текст] / Е.С. Фомина, С.С. Шашкина, А.В. Аюшеева, К.К. Хоанг, С.Н. Евстафьев // *Актуальные проблемы химии, биотехнологии и сферы услуг: материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием.* – 2018. – Иркутск: ИРНИТУ. – С. 60–67.

153. Tundo, P. Selective mono-C-methylations of arylacetonitriles and arylacetates with dimethyl carbonate: a mechanistic investigation [Текст] / P. Tundo, M. Selva, A. Perosa, Memoli // J. Org. Chem. – 2002. – V. 67. – P. 1071–1077 DOI: 10.1021/jo0057699

154. Фомина, Е.С. Сравнительный анализ состава низкомолекулярных продуктов сверхкритической экстракции соломы пшеницы этанолом и диметилкарбонатом [Текст] / Е.С. Фомина, С.Н. Евстафьев // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2018. – Т. 8. – № 2. С. 9–18. DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-2-9-18.

155. Thynne J.C.J. The methyl-radical-sensitized decomposition of gaseous dimethyl carbonate [Текст] / J.C.J. Thynne, P. Gray // Transactions of the Faraday Society. – 1962. – V. 58. – P. 2403–2409.

156. Li, W. The distribution of bio-oil components with the effects of sub / supercritical ethanol and free radicals during cellulose liquefaction [Текст] / W. Li, X. Xie, C. Z. Tang, Y. Li, L. Li, Y. L. Wang, D. Fan, X. Wei // BioResources. – 2016. – V. 11, №4. – P. 9771–9788.

157. Фомина, Е. С. Состав жирных кислот соломы пшеницы и овса [Текст] / Е. С. Фомина, В. В. Смирнов, С. Н. Евстафьев // Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических процессов: материалы Регион. науч.- практ. конф. – Иркутск, 2010. – С. 97–99.

158. Метревели, А.К. Ароматические продукты радиационно-термической деструкции лигнина и хитина [Текст] / А.К. Метревели, П.К. Метревели, И.Е. Макаров, А.В. Пономарев // Химия высоких энергий. – 2013. – Т. 47, № 2. – С. 89–94.

159. Ekman, K.H. On the origin of the infra-red bands in the 1720 cm^{-1} region in lignins [Текст] / K.H. Ekman, J.J. Lindberg // Papperi ja puu. – 1960. – V. 42. – P. 21–22.

160. Marton, J. Reactions of lignin with methanol hydrochloric acid. A discussion of some structural questions [Текст] / J. Marton, E. Adler, J. Marton, E. Adler // Tappi J. – 1963. V. 46. – P. 92–96.

161. Gellerstedt, G. Hydrophilic group sinlignina fteroxygen bleaching [Текст] / G. Gellerstedt, E. Lindfors // Tappi J. – 1987. – V. 70, № 6. – P. 119–122.

162. Привалова, Е.А. Низкотемпературная химическая активация ферментолита соломы [Текст] / Е.А. Привалова, Е.С. Фомина, С.Н. Евстафьев // Биотехнологии растительного сырья, качество и безопасность продуктов питания. материалы Всерос.науч.-практ. конф. – Иркутск, 2010. – С. 74–78.