

На правах рукописи

Фомин

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Красноярск – 2019

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» на кафедре химии и пищевой технологии им. проф. В.В. Тутуриной», г. Иркутск

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Евстафьев Сергей Николаевич

Официальные оппоненты:

Коньшин Вадим Владимирович, доктор химических наук, доцент, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул, кафедра химической технологии, заведующий кафедрой

Каретникова Наталья Викторовна, кандидат химических наук, доцент, Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, г. Красноярск, кафедра машин и аппаратов промышленных технологий, доцент

Ведущая организация: ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского» СО РАН, г. Иркутск

Защита состоится « 21 » июня 2019 г. в « 10:00 » часов на заседании диссертационного совета Д 212.249.07 при Сибирском государственном университете науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева по адресу: 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82, аудитория Ц-110 (зал заседания).

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82, Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, учёному секретарю диссертационного совета.

E-mail: dissovetsibgtu01@mail.ru

В отзыве указывается фамилия, имя отчество, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации и должность лица, представившего отзыв (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Сибирского государственного университета науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, www.sibsau.ru

Автореферат разослан « _____ » _____ г.

Учёный секретарь



Исаева Елена Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Создание и развитие способов подготовки лигноцеллюлозного сырья для биохимической переработки является одним из приоритетных направлений химии и химической технологии. К наиболее перспективным способам можно отнести суб- и сверхкритический этанолиз, позволяющий наряду с получением высокого выхода целлюлозы, доступной для ферментативного гидролиза, и широкой гаммы продуктов фрагментации лигнина решать экологические проблемы отрасли.

Изучению процесса этанолиза лигноцеллюлозного сырья уделяется большое внимание во многих странах. Однако на сегодняшний день в литературе 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. Эти сведения необходимы для разработки и развития научных основ экологически чистой технологии комплексной переработки биомассы соломы с получением химических продуктов, востребованных в химической и биотехнологической отраслях промышленности. Поэтому исследование химических превращений компонентов соломы в среде суб- и сверхкритического этанола представляется весьма актуальной задачей.

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.).

Степень разработанности. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что этанолиз в мягких суб- и сверхкритических условиях использовался для обработки разнообразного лигноцеллюлозного сырья.

Большая часть приведенных в литературе исследований этанолиза выполнена на модельных соединениях и древесине в мягких условиях процесса. Изучению суб- и сверхкритического этанолиза посвящено значительно меньше работ. В основном они выполнены с образцами разнообразной древесины и в меньшей степени – с недревесным сырьем. Используются 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 требуют дополнительного экспериментального подтверждения. Практически не рассматривается возможность протекания радикальных превращений полисахаридов и лигнина в условиях сверхкритического этанолиза.

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.

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: 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 преобладают 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, метилгликозиды, фенолы и др.

Методология и методы исследования. Исследование включает поэтапное изучение динамики выхода продуктов этанолиза в зависимости от параметров процесса и их состава комплексом методов физико-химического, элементного и функционального анализа. Статистическую обработку данных проводили по результатам 2–3 измерений. При доверительной вероятности 0,95 относительная погрешность определения выхода продуктов этанолиза не превышает 10 %, содержания функциональных групп методом ЯМР ^{13}C спектроскопии находится в пределах 3–5 %, содержания компонентов методом ГХ-МС не превышает 5 %.

Личный вклад автора состоит в подготовке и проведении большинства экспериментов, интерпретации экспериментальных и расчетных данных, анализе и оформлении результатов в виде публикаций и докладов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Основными направлениями химических превращений компонентов биомассы соломы пшеницы при этанолизе являются: в субкритических условиях – нарушение межмолекулярных связей компонентов и деполимеризация легкогидролизуемых макромолекул полисахаридов и лигнина; в сверхкритических условиях – в интервале 250–285 °С преобладают процессы делигнификации, в интервале 285–355 °С интенсивны процессы гидролиза целлюлозы, конденсации и коксования продуктов этанолиза.
2. В условиях сверхкритического этанолиза присутствие воды в этаноле повышает степень гидролиза полисахаридов, снижает растворяющую способность водно-этанольной смеси по отношению к продуктам фрагментации лигнина, способствует процессам их конденсации и снижению степени делигнификации соломы.
3. Повышение растворимости биомассы соломы при сверхкритическом этанолизе с использованием диметилкарбоната обусловлено процессами метилирования ее компонентов и продуктов их фрагментации, сопровождающееся нарушением прочности сетки водородных связей.
4. Обработка биомассы соломы этанолом в субкритических условиях процесса способствует повышению степени ферментативного гидролиза ее полисахаридов.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов и сделанных на их основе выводов обеспечена использованием комплекса современных методов химического анализа и интерпретацией полученных результатов с учетом развитых к настоящему времени представлений об этанолизе лигноцеллюлозного сырья.

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских научно-практических конференциях: «Биотехнология растительного сырья, качество и безопасность продуктов питания» (Иркутск, 2010), «Биотехнология в интересах экологии и экономики Сибири и Дальнего Востока» (Улан-Удэ, 2012), «Проблемы переработки углеводородного, растительного и минерального сырья» (Иркутск, 2012), «Химия и технология расти-

тельных веществ» (Калининград, 2013), «Актуальные проблемы химии и биотехнологии» (Иркутск, 2016), «Актуальные проблемы химии, биотехнологии и сферы услуг» (Иркутск, 2017).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 15 научных работ, из них 4 статьи в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ, в том числе 1 статья в издании, входящем в базу данных Scopus, и 1 статья WoS (ESCI).

Структура и объем работы. Диссертация включает введение, 3 главы (литературный обзор, методическую часть, экспериментальную часть), выводы и список литературы. Содержание работы изложено на 141 странице, включая 44 рисунка и 24 таблицы, библиография содержит 162 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе приведен анализ информации о методах подготовки лигноцеллюлозного сырья для ферментативного гидролиза. Отдельный раздел посвящен применению для этой цели мягкого суб- и сверхкритического этанолиза, особенностям состава основных компонентов лигноцеллюлозного сырья и предполагаемым направлениям их химических превращений в условиях этанолиза.

Во второй главе охарактеризованы объекты и методы исследования. Компонентный состав соломы пшеницы: целлюлоза – 41,9; пентозаны – 18,9; лигнин – 23,5 % на абсолютно сухую массу (а.с.м.). Зольность – 3,9 %, крупность 1–5 мм. Компонентный состав соломы и твердых продуктов этанолиза определяли по общепринятым стандартным методикам. В качестве растворителей применяли этанол, бидистиллят воды, диметилкарбонат и их смеси.

Мягкий этанолиз проводили в аппарате Сокслета в течение 7 ч, суб- и сверхкритический этанолиз – в интервале температур 130–355 °С, при давлении 10, 20 и 30 МПа и продолжительности 10, 30, 60 мин на лабораторной установке

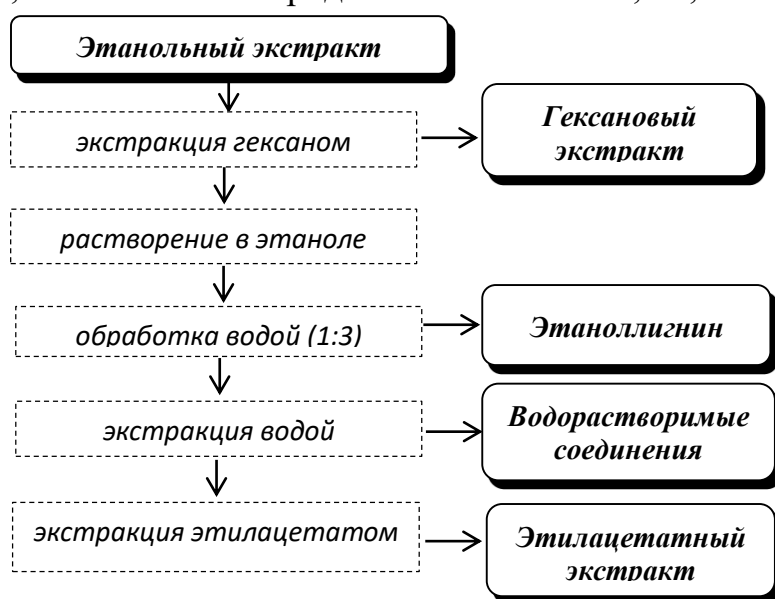


Рисунок 1 – Схема фракционирования этанольного экстракта

полунепрерывного типа, сверхкритический этанолиз с добавкой диметилкарбоната – в автоклаве периодического типа при 285 °С и продолжительности 10 мин.

Фракционирование этанольных экстрактов осуществляли по схеме, представленной на рисунке 1. Глубину протекания процесса этанолиза контролировали по выходу этанольного экстракта, степени делигнификации, степени гидролиза целлюлозы и степени гидро-

лиза пентозанов исходной соломы.

Состав фракций этанольных экстрактов анализировали на хроматографе 7820 А с селективным масс-спектрометрическим детектором HP 5975 фирмы «Agilent Technologies». Элементный состав определяли на приборе Vario micro Cube Elementar, ИК-спектры регистрировали на спектрометре «IRAffinity-1» с преобразованием Фурье фирмы «SHIMADZU», спектры ЯМР ^1H и ^{13}C – на спектрометре Bruker DPX 250. Для ферментативного гидролиза использовали «Целлюлокс-А» с целлюлазной активностью 2000 ед/г. Выход редуцирующих веществ определяли фенол-сернокислотным методом. Кислотный гидролиз фракций водорастворимых соединений и этаноллигнина выполнен раствором 2 М трифторуксусной кислоты, гидролиз фракций этилацетатного экстракта – 10 %-ным спиртовым раствором КОН (гидромодуль 1:5, 1 ч). Содержание метоксильных групп определяли по методу Цейделя.

В третьей главе приведено обсуждение результатов исследования.

Основные направления превращения компонентов соломы в условиях процесса этанолиза

В условиях мягкого этанолиза из соломы выделены экстрактивные вещества (4,4 % а.с.м.), включающие воск, одноосновные карбоновые кислоты $\text{C}_6\text{--C}_{22}$, этиловые эфиры карбоновых кислот $\text{C}_{12}\text{--C}_{22}$, алканы $\text{C}_{14}\text{--C}_{32}$, моно- и олигосахариды. В незначительных количествах извлечены гетероциклические соединения, кетоны, спирты и фенолы. Относительно высокий выход карбоновых кислот и воска, отсутствие этилгликозидов свидетельствует о низкой интенсивности реакций этерификации и переэтерификации с участием этанола в этих условиях.

В суб- и сверхкритических условиях направления и интенсивность превращения компонентов соломы определяются прежде всего температурой и продолжительностью процесса этанолиза (рисунок 2). Установлено, что растворимость биомассы соломы в субкритических условиях вызвана как нарушением межмолекулярного взаимодействия ее компонентов, так и гидролизом легкогидролизуемых полисахаридов – пентозанов и аморфной целлюлозы (рисунок 3).

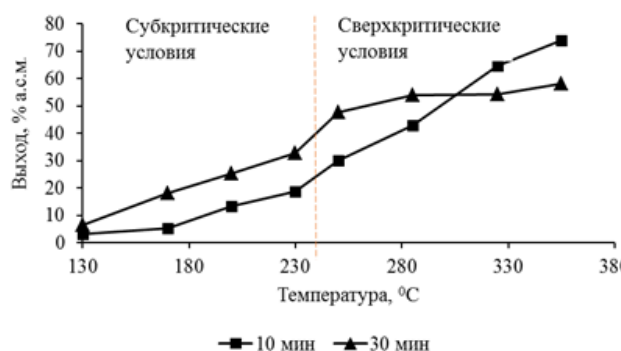


Рисунок 2 – Зависимость выхода этанольного экстракта от температуры этанолиза соломы (30 МПа)

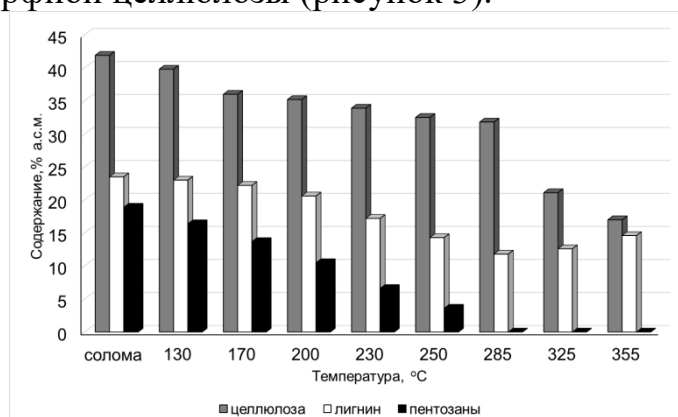


Рисунок 3 – Динамика изменения компонентного состава твердых продуктов этанолиза (30 МПа; 10 мин)

При 230 °C (30 мин) степень гидролиза пентозанов составила 75,8 %, а целлюлозы – 20,5 %. Процессы делигнификации наиболее интенсивны при темпера-

турах более 170 °С. При 230 °С (30 МПа; 30 мин) из соломы удалено 43,4 % лигнина.

Переход в сверхкритическую область сопровождается увеличением скорости и глубины протекания процесса этанолиза. Независимо от продолжительности при 250 °С (30 МПа) выход этанольного экстракта из соломы в 1,5 раза выше выхода, полученного при 230 °С, а при 355 °С (30 МПа; 10 мин) он составил 74,1 % а.с.м.

В интервале температур 250–285 °С процессы делигнификации являются преобладающими. При 285 °С (10 мин) получена максимальная степень делигнификации (50 %), почти в два раза превышающая степень делигнификации соломы при 230 °С. Несмотря на то, что степень гидролиза целлюлозы увеличилась лишь на 5 %, методом ИК-спектроскопии выявлено разрыхление ее структуры. Как следствие гидролиз целлюлозы наиболее интенсивно протекает при температурах этанолиза выше 285 °С. При 355 °С (30 МПа; 10 мин) более 50 % целлюлозы исходной соломы превращается в газообразные и этанолрастворимые продукты. Наблюдаемое снижение степени делигнификации в этом интервале температур может быть вызвано процессами конденсации продуктов этанолиза с образованием лигниноподобных соединений.

Фрагментация полисахаридов соломы в условиях этанолиза

При фракционировании этанольных экстрактов низкомолекулярные продукты гидролиза полисахаридов выделены преимущественно в составе фракции водорастворимых соединений. Выход ее в интервале 170–325 °С повышается с 2,2 до 13,1 % а.с.м. В условиях субкритического этанолиза он является доминирующим над выходами других фракций.

При 230 °С в течение 10 мин в состав этанольного экстракта было переведено более 33 %, а за 30 мин – 37,2 % полисахаридов соломы. Основными компонентами гидролизатов фракций водорастворимых соединений являются моносахариды: ксилоза, арабиноза, глюкоза, галактоза, манноза и рамноза (таблица 1). В следовых количествах присутствуют глюкуроновая и галактурионовая кислоты.

Таблица 1 – Состав моносахаридов гидролизатов фракции 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, %, к суммарному содержанию гексоз Г, %.

Преобладающее содержание пентоз в гидролизатах фракций, выделенных до 230 °С, подтверждает предположение о том, что в субкритических условиях гидролиз пентозанов является доминирующим.

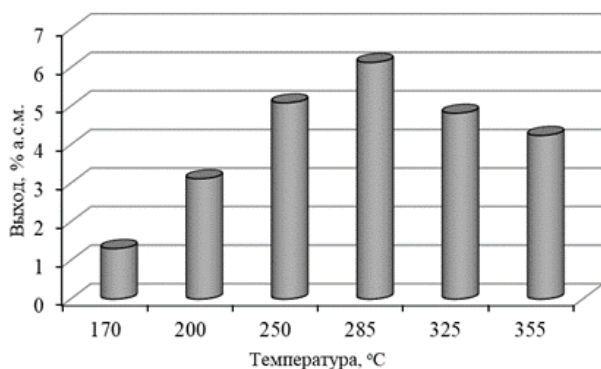


Рисунок 4 – Зависимость выхода водорастворимых углеводов от температуры этанолиза (30 МПа; 10 мин)

Последующее снижение их выхода обусловлено вторичными превращениями. Большая часть продуктов дегидратации моносахаридов представлена кислородсодержащими гетероциклическими соединениями и их производными: винилфураном, 3-тетрагидрофуранолом, 2,5-диэтокситетрагидрофураном, 5-оксотетрагидрофуран-2-карбоновой, 5-оксопироглициновой и 5-гидроксипироглициновой кислотами и их этиловыми эфирами. Фурфурол и 5-гидроксиметилфурфурол не обнаружены, но выявлены продукты их последующих превращений – левоулиновая и γ -гидроксипироглициновая кислоты. Идентифицированы также левоглюкозан, 2-дезоксирибоза и 3,4-дигидрокси-2-тетрагидрофуранон.

Отсутствие этилгликозидов в составе водорастворимых соединений свидетельствует о том, что гидролиз гликозидных связей полисахаридов протекает без алкилирования образующихся фрагментов этанолом.

Фрагментация лигнина соломы в условиях этанолиза

При фракционировании этанольных экстрактов высокомолекулярные продукты фрагментации лигнина были выделены преимущественно в составе этаноллигнина, а низкомолекулярные – в гексановом и частично в этилацетатном экстрактах.

Этаноллигнин представляет собой порошок светло-коричневого цвета для мягкого этанолиза и темно-коричневого – для сверхкритического. В условиях мягкого этанолиза его выход составил 0,5 % а.с.м., в субкритических условиях – около 5 % а.с.м. (230 °С; 10 мин), а в сверхкритических условиях является преобладающим среди фракций этанольного экстракта и проходит через максимум (27,3 % а.с.м.) при 325 °С (10 мин).

В составе этаноллигнинов, выделенных из соломы пшеницы в интервале температур 130–250 °С, установлено наличие гидролизующихся связей между структурными фрагментами лигнина и ксилана. При повышении температуры этанолиза в интервале 170–250 °С доля углеводов снижается с 24 до 6 %. В этаноллигнине, полученном при 285 °С, они не обнаружены.

В сверхкритических условиях повышается интенсивность гидролиза целлюлозы, что сопровождается увеличением содержания глюкозы в гидролизатах фракции. При 355 °С (10 мин) в состав этанольного экстракта и газов переведено более 72 % полисахаридов соломы, в том числе около 60 % целлюлозы. Максимальное содержание углеводов во фракции водорастворимых соединений, составляющее 6 % а.с.м., получено при 285 °С (рисунок 4).

По данным функционального анализа, ИК- и ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии этанолигнины являются неоднородными по составу и содержат *n*-гидрокси-фенилпропановые (Н), гваяцильные (G) и сиригильные (S) мономерные единицы. Среднее количество CH_3 -групп в пересчете на одно бензольное кольцо имеет значение меньше единицы, что указывает на относительно высокое содержание в макромолекулах ароматических фрагментов G- и H-типа (таблица 2). По данным ИК-спектроскопии соотношение фрагментов H:G:S, равное 1,2:1,3:1, также свидетельствует о преобладании гваяцильных и *n*-кумаровых структур.

Таблица 2 – Количество функциональных групп и фрагментов в этанолигнинах

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: для образца 1 – 200 °С; 30 МПа; 10 мин; для образца 2 – 285 °С; 30 МПа; 10 мин			

Сшивки фенилпропановых единиц в макромолекулах этанолигнина осуществляется в основном эфирными связями C_β-O-C_{ар}. Сигналы, характерные для связи C_α-O-C_{ар}, в ЯМР-спектрах отсутствуют, возможно, вследствие их деструкции при этанолизе соломы. Не обнаружены в этанолигнинах и C₂H₅O-группы ни методом ЯМР ^{13}C -спектроскопии, ни методом Цейзеля.

Согласно данным таблицы 2, при повышении температуры этанолиза в биомассе соломы протекают реакции гидролиза сложных и простых эфиров, дегидроксилирования, деалкилирования и конденсации ароматических структур.

Выход гексановых экстрактов с повышением температуры этанолиза возрастает до 21 % а.с.м. при 355 °С. Причем в интервале температур 325–355 °С он увеличился практически в 2,5 раза. Экстракты характеризуются повышенным содержанием ароматических соединений, состав которых свидетельствует о направленности фрагментации лигнина в отдельных температурных интервалах.

В составе гексанового экстракта мягкого этанолиза идентифицированы конифериловый и *n*-кумаровый спирты, 4-винилгваякол, ванилин, 2,6-диметоксифенол, сиреневый альдегид, 4-метоксибензальдегид и вератровый альдегид с суммарным содержанием 3,9 % от суммы идентифицированных соединений. Доми-

нирует конифериловый спирт (72 % отн), который, как и *n*-кумаровый спирт, является одним из основных мономеров лигнина.

В субкритических условиях этанолиза доля ароматических соединений в составе гексановых экстрактов возрастает, 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. В составе ароматических соединений наибольшее содержание характерно для ванилина и этилванилоата. Присутствие кетонов свидетельствует о протекании в субкритических условиях гидролиза алкилариловых эфирных связей лигнина, а этиловых эфиров – о реакциях этерификации и, вероятно, переэтерификации с разрывом сложноэфирных связей между лигнином и углеводами.

При 285 °С (10 мин) получена степень делигнификации соломы 50,0 %. Наблюдается увеличение выхода этаноллигнина и содержания продуктов фрагментации лигнина в составе гексанового экстракта до 39 % отн. В этих условиях повышается интенсивность реакций этерификации (переэтерификации) и деалкилирования алкилароматических структур лигнина. Как следствие в составе ароматических соединений доминируют этиловые эфиры кислот и низкомолекулярные продукты фрагментации лигнина, такие как гваякол, эвгенол, креозол и др. Из фенилпропаноидных кетонов (кетонов Гибберта) дополнительно получены 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 заметно понижается доля соединений с углеродным скелетом C₆-C₃ и повышается доля относительно низкомолекулярных продуктов фрагментации лигнина и вератровых соединений.

Низкомолекулярные продукты фрагментации лигнина соломы были обнаружены и в составе щелочного гидролизата этилацетатного экстракта, выход которого при повышении температуры этанолиза в исследуемом интервале изменялся от 2 до 20,5 % а.с.м. По составу этилацетатные экстракты представлены смесью высокомолекулярных кислородсодержащих соединений, включающей сложные эфиры, спирты и фенолы. Основными компонентами щелочных гидролизатов экстрактов являются одноосновные (C₆-C₂₄) и двухосновные (C₃-C₁₁) карбоновые кислоты и ароматические соединения.

Ароматические соединения щелочных гидролизатов этилацетатных экстрактов по качественному составу менее представительны в сравнение с соединениями гексановых экстрактов. В составе гидролизата мягкого этанолиза идентифицированы ванилин, метилванилин, 4-гидрокси-3,5-диметоксиацетофенон, 3,4,5-триметоксиацетофенон, бензойная, ванилиновая, кумаровая и феруловая кислоты. Ванилиновая и феруловая кислоты в гексановых экстрактах в свободном виде не обнаружены, присутствуют их этиловые эфиры. С повышением температуры этанолиза до 285 °С наряду с увеличением выхода изменяется качественный состав ароматических соединений в гидролизатах. Появляются *n*-толуиловая, 4-метокси-

бензойная, 4-гидроксибензойная, гваяцилукусная, метилванилиновая, 3,4-диметоксикоричная и 3,4,5-триметоксибензойная кислоты, гваяцилацетон, 3,4-диметоксиацетофенон, 3,4,5-триметоксибензальдегид.

Влияние воды на превращения компонентов соломы в процессе сверхкритического этанолиза

В условиях эксперимента (285 °С; 30 МПа; 10 мин) вода является соразвителем продуктов деполимеризации биомассы соломы и кислотным катализатором, поскольку в этих условиях имеет близкое к максимально возможному значение ионного произведения. Установлено, что присутствие воды в этаноле способствует увеличению выхода этанольного экстракта с 43 до 52 % а.с.м. Наиболее выражено это при содержании воды более 40 % об, и обусловлено прежде всего гидролизом полисахаридов. Пентозаны в исследуемых условиях гидролизуются практически полностью, степень гидролиза целлюлозы увеличивается на 25 % (рисунок 5). Выход фракции водорастворимых соединений повышается (рисунок 6), но содержание в ней моно- и олигосахаридов снижается с 57,6 до 44,0 %, вероятно, в результате интенсификации их вторичных превращений.

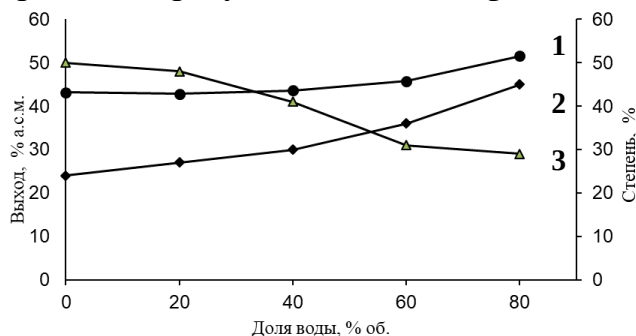
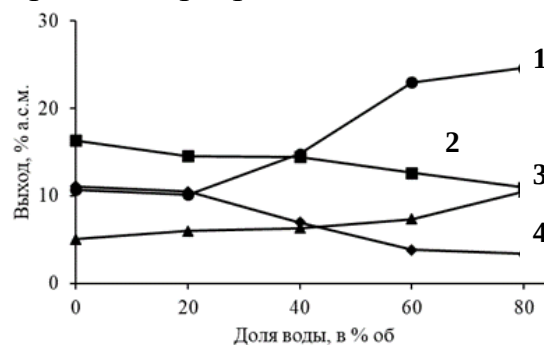


Рисунок 5 – Зависимость выхода этанольного экстракта (1), степени гидролиза целлюлозы (2) и степени делигнификации соломы (3) от содержания воды в этаноле (285 °С; 30 МПа; 10 мин)



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

Рисунок 6 – Зависимость выхода фракций этанольного экстракта от содержания воды в этаноле (285 °С; 30 МПа; 10 мин)

Присутствие воды в этаноле способствует гидролизу сложноэфирных связей в биомассе соломы. В результате существенно снижается выход этилацетатного экстракта и содержание в нем сложных эфиров. Образующиеся при этом низкомолекулярные продукты повышают выход гексанового экстракта, в составе которого снижается доля этиловых эфиров карбоновых кислот, увеличиваются доли карбоновых кислот и ароматических соединений. Отличительной особенностью состава последних является присутствие свободных ароматических кислот, включающих 4-гидроксибензойную, 3-(4-гидроксифенил)пропановую, 3-(4-гидроксифенил)пропенную, 3-гваяцилпропановую, 2-гваяцилукусную, 4-гидрокси-3-метоксибензойную кислоты. На их долю приходится более 25 % от суммы идентифицированных ароматических соединений. В составе гексанового экстракта этанолиза (96 % этанол) они отсутствуют, а присутствуют этиловые эфиры некоторых из идентифицированных кислот. Образование свободных карбоновых кис-

лот способствует увеличению кислотности среды и, как следствие, эффективности гидролиза полисахаридов.

Повышение доли воды в водно-этанольной смеси снижает ее растворяющую способность по отношению к продуктам фрагментации лигнина, способствует процессам их конденсации и снижению степени делигнификации. Как следствие, полученный этанольный экстракт характеризуется незначительным содержанием этаноллигнина, а твердый продукт – повышенным содержанием лигнина.

Влияние метилирующего реагента на превращения компонентов соломы в процессе сверхкритического этанолиза

В качестве метилирующего реагента использован диметилкарбонат, имеющий близкие с этанолом критические параметры и характеризующийся высокой алкилирующей и растворяющей способностью.

Согласно полученным данным, выход этанольного экстракта и его фракционный состав при использовании добавки диметилкарбоната до 40 % об. практически не меняются, свидетельствуя о низкой интенсивности процесса алкилирования и близкой растворяющей способности используемых растворителей (рисунок 7). При более высоких концентрациях диметилкарбоната выход экстракта и газов возрастает, достигая максимума при его содержании 60 % об. В этих условиях их суммарный выход составил около 95 % а.с.м. Наблюдается повышение выхода всех фракций экстракта, но наиболее выражено это для гексанового экстракта, характеризующегося высоким содержанием ароматических соединений.

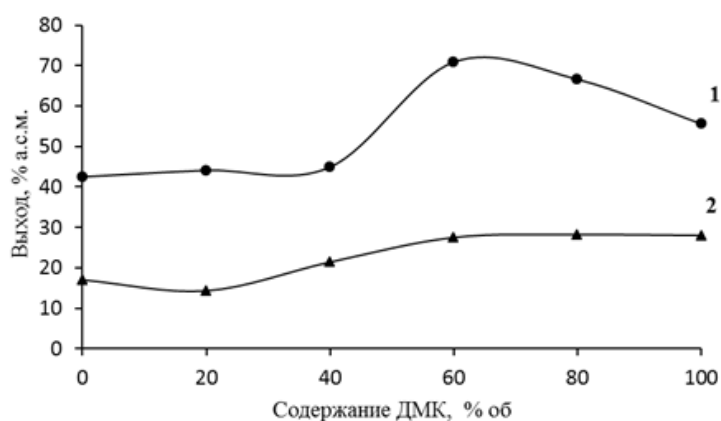


Рисунок 7 – Зависимость выхода экстракта (1) и газов (2) сверхкритической экстракции соломы пшеницы от содержания диметилкарбоната в этаноле

При последующем увеличении доли диметилкарбоната, несмотря на повышение интенсивности реакций алкилирования биомассы соломы и продуктов ее деструкции, выход экстракта уменьшается. Тем не менее, при сверхкритической экстракции диметилкарбонатом он получен на 15 % выше, чем при использовании сверхкритического этанола.

Установлено, что повышение растворимости биомассы соломы обусловлено процессами метилирования. Это нашло от-

ражение в ИК-спектрах твердых продуктов и результатах функционального анализа. Содержание метоксильных групп в твердом продукте этанолиза составило 2,2 %. При использовании 40 %-й добавки диметилкарбоната оно увеличилось до 4,1 %, а при 60 %-й добавке – до 11,7 %.

Схема химических превращений полисахаридов соломы в условиях сверхкритической экстракции

В составе гидролизата фракции водорастворимых соединений, полученной из соломы при сверхкритической экстракции диметилкарбонатом, свободные моносахариды не обнаружены. Идентифицировано десять метилпроизводных моносахаридов различной степени алкилирования, среди которых более 70 % приходится на метилпроизводные глюкозы. Более 65 % идентифицированных соединений являются гликозидами, образовавшимися в процессе обработки соломы. 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.

Известно, что при температурах более 200 °C при термообработке древесины в полисахаридах происходит гомолитический разрыв гликозидных связей с образованием свободных радикалов. Учитывая это, а также состав идентифицированных метилпроизводных моносахаридов и отсутствие свободных карбоновых кислот в составе экстракта предложена схема химических превращений целлюлозы в условиях процесса, предполагающая радикальный разрыв гликозидных связей (рисунок 9). Наряду с температурой процесса инициаторами радикальных превращений полисахаридов могут быть метильный и метоксильный радикалы, образующиеся согласно литературным данным из диметилкарбоната.

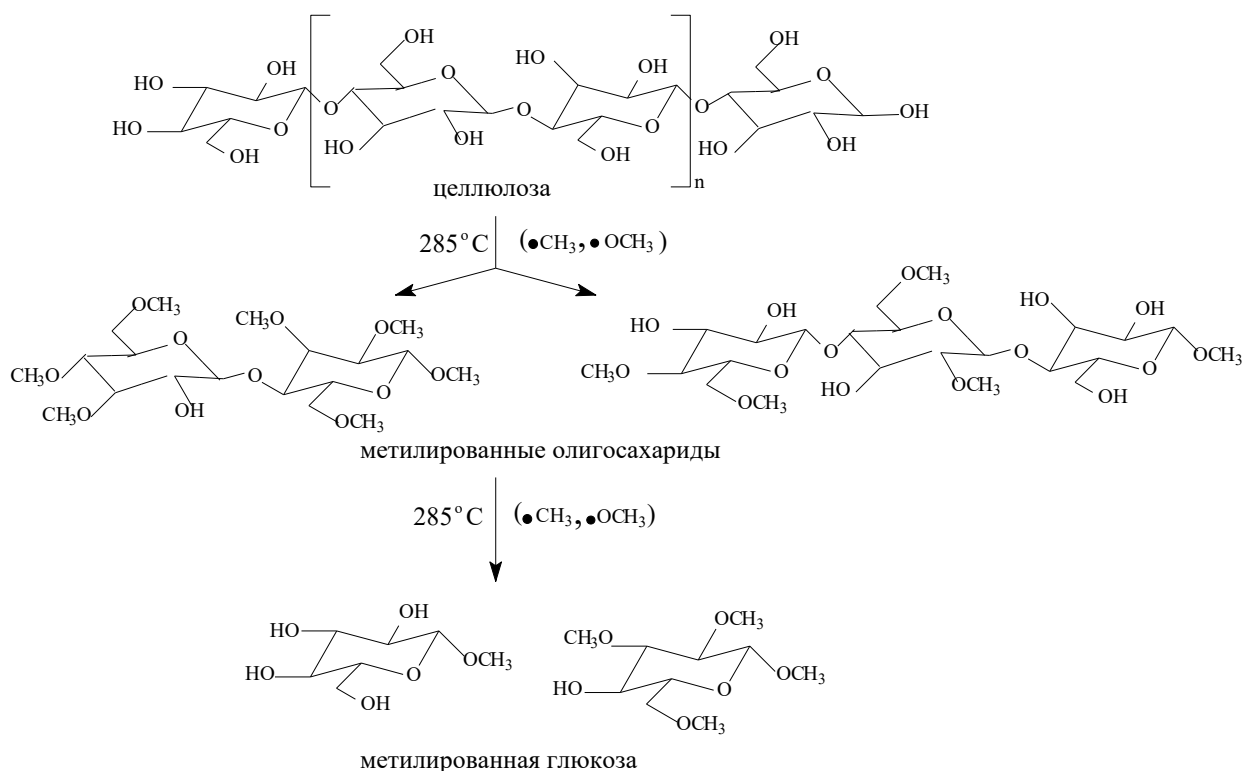


Рисунок 9 – Схема химических превращений целлюлозы соломы в условиях сверхкритической экстракции диметилкарбонатом

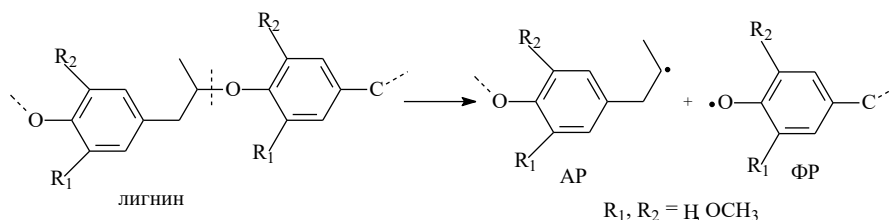
При сверхкритическом этанолизе соломы фрагментация целлюлозы происходит, вероятно, аналогичным образом, но с участием радикалов водорода и гидроксила, образующихся в условиях эксперимента из этанола.

Схема химических превращений лигнина соломы в условиях сверхкритической экстракции

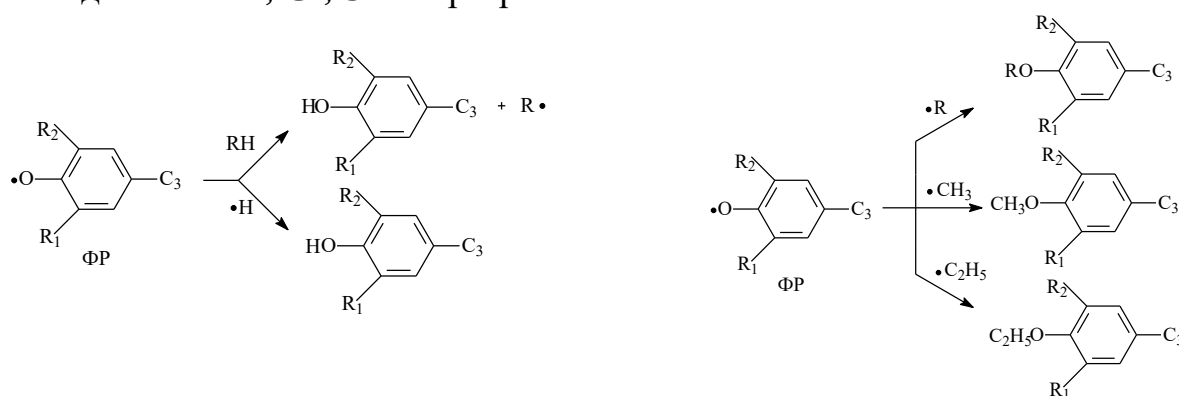
Согласно литературным данным при термообработке древесины гомолитический разрыв эфирных и С-С-связей в лигнинах интенсивно протекают в температурном интервале 250-300 °С, т.е. применительно к этанолизу – в сверхкритических условиях.

Схема предложена на основе результатов сравнительного анализа состава низкомолекулярных продуктов фрагментации лигнина, полученных в условиях сверхкритической экстракции соломы этанолом и диметилкарбонатом. В их составе идентифицировано 38 ароматических компонентов, представленных алкилароматическими соединениями, кетонами, альдегидами, сложными и простыми эфирами, спиртами и фенолами. Независимо от используемого растворителя в преобладающих количествах присутствуют гваяцильные соединения.

Фрагментации лигнина в условиях сверхкритической экстракции начинается, вероятно, с радикального разрыва эфирных связей, в том числе β -О-4-связей, с образованием алкильных (АР) и феноксильных (ФР) радикалов:



При сверхкритическом этанолизе образование феноксильных радикалов возможно также через Н-аддукты, полученные при присоединении радикалов $\bullet$ Н к бензольному кольцу. Присутствие в реакционной среде растворителей смягчает условия процесса и ингибирует превращения полученных радикалов. При последующих превращениях феноксильных радикалов формируется состав ароматических соединений Н-, G-, S- и вератрового типа:



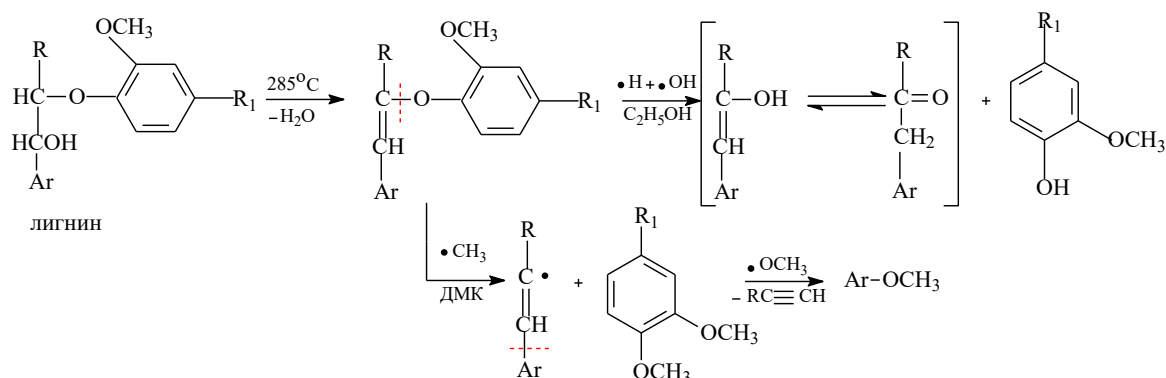
В среде сверхкритического диметилкарбоната протекают реакции рекомбинации феноксильных радикалов с $\bullet$ CH₃, а в условиях сверхкритического этанолиза – преимущественно с $\bullet$ H. В результате в составе ароматических соединений гексанового экстракта сверхкритической экстракции диметилкарбонатом преобладают вератровые соединения (99,5 %), в то время как в составе гексанового экстракта этанолиза их содержание составляет около 2,5 % от суммы идентифициро-

ванных ароматических соединений. При этанолизе алкилирование фенольных ОН-групп не происходит, так как в составе идентифицированных соединений гексанового экстракта этанолиза C_2H_5O -группы, связанные с бензольным кольцом, не обнаружены.

Образование алкилароматических углеводов возможно из феноксильных и алкильных радикалов. При этом протекают реакции дегидратации с появлением двойных связей в боковом радикале и реакции радикального разрыва $C-C$ -связей с укорачиванием бокового заместителя. При этанолизе благодаря наличию в реакционной среде $\bullet H$ в составе алкилароматических соединений доминируют насыщенные заместители, а при сверхкритической экстракции диметилкарбонатом все идентифицированные соединения содержат двойную связь.

Предполагается, что альдегидные группы в природных лигнинах находятся в γ -положении пропановых цепей. В составе гексанового экстракта, полученного при сверхкритической экстракции диметилкарбонатом, обнаружено лишь одно соединение с таким положением альдегидной группы – 3-(3,4-диметоксифенил)-пропеналь. Остальные являются ароматическими альдегидами, образовавшимися в результате вторичных термических превращений продуктов фрагментации лигнина. В составе гексанового экстракта этанолиза присутствуют в основном ванилин и сиреневый альдегид, а в составе продуктов экстракции диметилкарбонатом – их вератровые формы.

Установлено, что образование кетонов наблюдается только при сверхкритическом этанолизе соломы. Возможной причиной может быть присутствие в реакционной среде радикалов водорода и гидроксила:



В составе гексановых экстрактов ароматические 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, полученных при сверхкритической экстракции диметилкарбонатом, присутствуют метиловые эфиры, а при сверхкритическом этанолизе – в основном этиловые.

Влияние условий процесса этанолиза на выход продуктов ферментативного гидролиза полисахаридов соломы

Полисахариды соломы пшеницы характеризуются низкой реакционной способностью при ферментализе. Выход продуктов гидролиза при обработке соломы препаратом «Целлюлюкс А» в течение 4 ч составил 2,9 % а.с.м., в течение 48 ч –

6,3 % а.с.м. При ферментализе твердого продукта мягкого этанолиза после удаления экстрактивных веществ их выход увеличился в 2,5–3 раза.

Установлено, что степень ферментализа полисахаридов твердых продуктов этанолиза соломы, полученных при повышении температуры процесса в интервале 170–250 °С (30 МПа; 10 мин), увеличивается. Максимальная степень ферментализа, превышающая в 5,9 раз степень ферментализа полисахаридов исходной соломы, получена для образца, обработанного при 250 °С. В течение 48 ч полисахариды твердого продукта были практически полностью гидролизваны, а выход продуктов гидролиза составил 28,1 % а.с.м. Наибольший их выход (33,4 % а.с.м.) получен при ферментализе полисахаридов твердого продукта, выделенного из соломы при 200 °С (30 МПа; 10 мин). В этих же условиях получен наибольший суммарный выход водорастворимых углеводов, включающий углеводы этанолиза соломы и ферментализа твердого продукта. Он в 5,7 раз превысил выход продуктов ферментализа полисахаридов исходной соломы и составил 60 % от теоретически возможного выхода.

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 %-ной 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 ферментализации – в 5,3 раза.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Евстафьев, С.Н. Исследование состава низкомолекулярных продуктов этанолиза соломы пшеницы / С.Н. Евстафьев, Е.С. Фомина, Е.А. Привалова // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 12. – С. 609–614, автора – 0,21 п.л.

2. Евстафьев, С.Н. Этаноллиз пшеничной соломы в условиях до- и сверхкритической экстракции / С.Н. Евстафьев, Е.С. Фомина, Е.А. Привалова // Химия растительного сырья. – 2011. – № 4. – С. 15–18, автора – 0,19 п.л.

3. Евстафьев, С.Н. Использование процесса алкоголиза для фракционирования лигноцеллюлозы и активации ее ферментативного гидролиза: обзор / С.Н. Евстафьев, Е.С. Фомина, Б. Бямбагар // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2014. – № 3 (8). – С. 19–31, автора – 0,42 п.л.

4. Фомина, Е.С. Сравнительный анализ состава низкомолекулярных продуктов сверхкритической экстракции соломы пшеницы этанолом и диметилкарбонатом / 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, автора – 0,31 п.л.

Публикации в прочих изданиях:

5. Евстафьев, С.Н. Химизм процесса этанолиза соломы пшеницы в суб- и сверхкритических условиях / С.Н. Евстафьев, Е.А. Привалова, Е.С. Фомина // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2012. – № 1(2). – С. 61–68, автора – 0,25 п.л.

6. Фомина, Е.С. Состав жирных кислот соломы пшеницы и овса /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: Изд-во ИРНИТУ, 2010. – С. 97–99, автора – 0,07 п.л.

7. Привалова, Е.А. Низкотемпературная химическая активация ферментализации соломы / Е.А. Привалова, Е.С. Фомина, С.Н. Евстафьев // Биотехнологии растительного сырья, качество и безопасность продуктов питания: материалы Все-

рос.науч.-практ. конф. – Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2010. – С. 74–78, автора – 0,09 п.л.

8. Фомина, Е.С. Экстрактивные вещества соломы пшеницы / Е.С. Фомина, В.В. Смирнов, С.Н. Евстафьев // Биотехнологии растительного сырья, качество и безопасность продуктов питания: материалы Всерос.науч.-практ.конф. – Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2010. – С. 44–49, автора – 0,12 п.л.

9. Привалова, Е.А. Суб- и сверхкритический этанолиз для интенсификации ферментолиза целлюлозы пшеничной соломы / 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: Изд-во ВСГУТУ, 2012. – С. 58–61, автора – 0,08 п.л.

10. Фомина, Е.С. Состав растворимых в этилацетате продуктов этанолиза соломы пшеницы / Е.С. Фомина, С.В. Филиппов, С.Н. Евстафьев // Проблемы переработки углеводородного, растительного и минерального сырья: материалы Всерос. науч.-практ. конф. – Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2012. – С. 181–183, автора – 0,09 п.л.

11. Фомина, Е.С. Состав водорастворимых продуктов этанолиза соломы пшеницы / Е.С. Фомина, А.Д. Волкова, С.Н. Евстафьев // Проблемы переработки углеводородного, растительного и минерального сырья: материалы Всерос. науч.-практ. конф. – Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2012. – С. 179–180, автора – 0,05 п.л.

12. Фомина, Е.С. Фрагментация лигнина соломы пшеницы в условиях сверхкритического этанолиза / Е.С. Фомина, С.Н. Евстафьев // Химия и технология растительных веществ: материалы Всерос. конф. с междунар. участием. – Калининград: Изд-во Коми НЦ УрО РАН, БФУ им И. Канта, 2013. – С. 223–225, автора – 0,09 п.л.

13. Фомина, Е.С. Состав высокомолекулярных продуктов фрагментации лигнина соломы пшеницы в среде этанола / Е.С. Фомина, С.Н. Евстафьев // Актуальные проблемы химии и биотехнологии: материалы I Всерос. науч.-практ. конф. – Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2016. – С. 56–58, автора – 0,09 п.л.

14. Фомина, Е.С. Обработка соломы пшеницы водно-спиртовой смесью / Е.С. Фомина, С.Н. Евстафьев // Актуальные проблемы химии, биотехнологии и сферы услуг: материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. – Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2017. – С. 125–129, автора – 0,18 п.л.

15. Сверхкритическая экстракция соломы пшеницы смесью этанол–диметилкарбонат / 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. – Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2018. – С. 60–67, автора – 0,15 п.л.