

УДК 547.474:543.8:676.164

Состав и применение растворимых продуктов каталитической окислительной делигнификации соломы пшеницы

Б. Н. КУЗНЕЦОВ^{1,2}, И. Г. СУДАКОВА¹, Н. В. ГАРЫНЦЕВА¹, Н. М. ИВАНЧЕНКО¹¹Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

E-mail: bnk@icct.ru

²Сибирский федеральный университет,
проспект Свободный, 79, Красноярск 660041(Россия)

(Поступила 30.03.11; после доработки 30.05.11)

Аннотация

Методами элементного и химического анализа, ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии изучен состав растворимых продуктов делигнификации соломы пшеницы в среде “уксусная кислота – пероксид водорода – вода – серноокислотный катализатор”. Установлено, что кубовый остаток, образующийся при регенерации отработанного щелока, содержит продукты деградации полисахаридов (4.7 отн. %), сложные эфиры (19.9 отн. %) и стерины (37.2 отн. %). В осаждаемом из щелока уксуснокислотном лигнине присутствует значительное количество кислородсодержащих функциональных групп. Экспериментально показана перспективность использования практически неостребованного сегодня биовозобновляемого ресурса – соломы пшеницы – в качестве химического сырья для получения сорбентов и связующих веществ в производстве древесных плит.

Ключевые слова: солома пшеницы, окислительная делигнификация, растворимые продукты, состав, применение, связующие, энтеросорбенты

ВВЕДЕНИЕ

Производство целлюлозы – одно из рациональных направлений утилизации сельскохозяйственных отходов (соломы и шелухи злаковых культур, стеблей хлопчатника и др.) [1]. При этом интерес к использованию однолетних растений для производства целлюлозы постоянно растет [2–4].

В России ежегодно накапливается свыше 200 млн т соломы пшеницы – крупнотоннажного целлюлозного отхода. Известно, что содержание целлюлозы в соломе злаковых культур сопоставимо с ее содержанием в древесине. Небеленая целлюлоза из соломы, получаемая щелочным методом варки, невысокого качества и применяется в основном для производства картона.

В настоящее время разрабатываются экологически безопасные методы окислительной

делигнификации растительного сырья, использующие такие “зеленые” делигнифицирующие агенты, как кислород, пероксид водорода, озон [5]. Разработанный авторами способ каталитической окислительной делигнификации соломы пшеницы и шелухи овса пероксидом водорода в водно-уксусной среде позволяет с высоким выходом получать целлюлозу с низким содержанием остаточного лигнина [6, 7]. Образующийся при этом низкомолекулярный уксусно-кислотный лигнин химически активен.

Цель настоящей работы – изучение состава растворимых продуктов окислительной делигнификации соломы пшеницы в среде “уксусная кислота – пероксид водорода – вода – серноокислотный катализатор” и возможности применения уксусно-кислотного лигнина для получения связующих веществ и сорбционных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья использовали солому пшеницы сорта “Новосибирская-15”, выращенной в Емельяновском р-не Красноярского края. Воздушно-сухую солому пшеницы измельчали и фракционировали на ситах. Для исследований использовали фракцию размером менее 1 мм. Состав соломы определяли по общепринятым методикам [8]. Используемая партия соломы пшеницы имеет следующий состав, мас. %: целлюлоза 39,2, лигнин 20,6, гемицеллюлоза 30,7, экстрактивные вещества 5,5, неорганические вещества 3,6.

Процесс делигнификации соломы проводили в реакторе из нержавеющей стали вместимостью 300 см³ при температуре 125 °С, гидромодуле 10, продолжительности процесса 135 мин и следующем составе реакционной среды, мас. %: уксусная кислота 25,8, пероксид водорода 4,2, сернокислотный катализатор 2,0. При этих условиях достигается высокий выход целлюлозного продукта с низким содержанием остаточного лигнина.

После делигнификации полученный целлюлозный продукт отделяли от щелока фильтрацией под вакуумом. Из фильтрата отгоняли уксусную кислоту, которую возвращали в процесс делигнификации. Из кубового остатка путем пятикратного разбавления водой выделяли уксусно-кислотный лигнин, который

отделяли от раствора фильтрованием и высушивали на воздухе.

Схема исследования состава растворимых продуктов делигнификации соломы пшеницы приведена на рис. 1.

Регистрацию ИК-спектров осуществляли на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (фирма Bruker, Германия) в области 400–4000 см⁻¹. Обработку спектральной информации проводили с использованием пакета программ OPUS, версия 5.0. Образцы для съемки ИК-спектров поглощения готовили в виде пресованных таблеток, содержащих 2 мг лигнина в матрице KBr.

Для определения состава растворимых веществ кубового остатка, образующегося при регенерации отработанного щелока процесса делигнификации соломы пшеницы, проводили исчерпывающую экстракцию спиртобензольной смесью (1 : 1) в аппарате Сокслета в течение 12–18 ч.

Компонентный состав полученного экстракта исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent Technologies 7890 А (США) с квадрупольным масс-спектрометром Agilent Technologies 5975 С в качестве детектора. Использовали кварцевую колонку HP-5 длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мм. Газ-носитель – гелий, скорость потока постоянная и составляет 1 мл/мин. Тем-

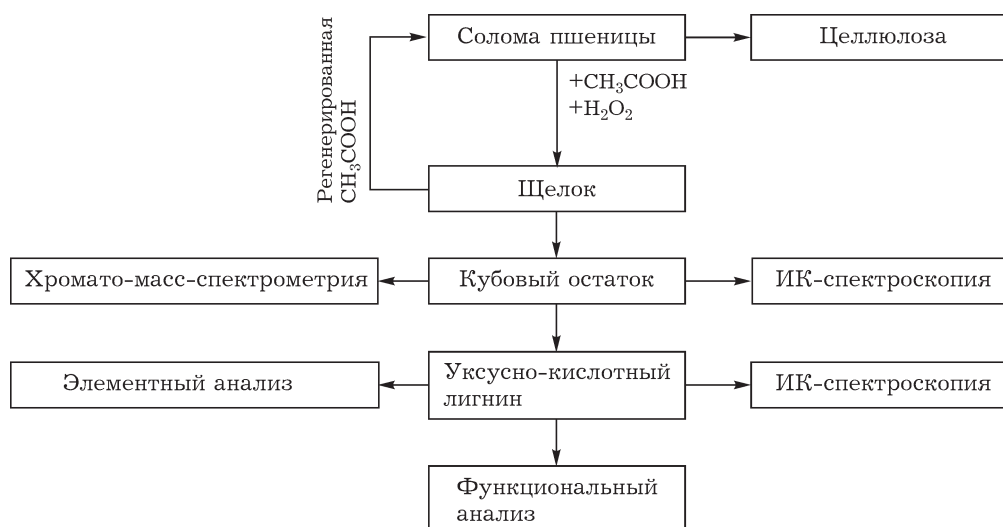


Рис. 1. Схема исследования состава растворимых продуктов окислительной делигнификации соломы пшеницы.

температура испарителя 280 °С. Программа подъема температуры колонки – 4 °С/мин до 270 °С с последующей выдержкой 25 мин. Температура интерфейса между газовым хроматографом и масс-селективным детектором составляла 280 °С, температура пламенно-ионизационного детектора 173 °С. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Объем вводимой в хроматограф пробы 1 мкл. Идентификацию определяемых соединений проводили на основе сравнительного анализа времен удерживания и полных их масс-спектров с соответствующими данными библиотеки масс-спектров Wiley 275, а также по электронным атласам масс-спектров.

Элементный анализ образцов лигнина проводили на анализаторе FlashEATM-1112 фирмы Termo Quest (Италия).

Содержание фенольных гидроксильных и карбоксильных групп в уксусно-кислотном лигнине соломы пшеницы определяли хемосорбционным методом, спиртовых гидроксильных групп – методом фталирования, карбонильных групп – методом оксимирования [9].

Древесные плитные материалы получали путем механического смешения уксусно-кислотного лигнина соломы пшеницы (влажность 13,2 мас. %) и древесного наполнителя (опилки сосны фракционного состава менее 2,5 мм с влажностью 1,2 мас. %), взятых в соотношении (10–50) : (50–90) при температуре 150 °С и последующего прессования при давлении 10 МПа и температуре 165 °С в течение 1 мин.

Полученные образцы древесных плитных материалов оценивали по изменению плотности, водопоглощения, набухания по толщине и прочности при статическом изгибе.

Для получения энтеросорбентов на основе уксусно-кислотного лигнина соломы пшеницы проводили его модифицирование щелочной обработкой [10]. Лигнин с влажностью 65–70 % обрабатывали 0,4 % раствором NaOH при непрерывном перемешивании в течение 15 мин при комнатной температуре. Модифицированный лигнин отмывали от водорастворимых веществ и щелочи до получения нейтральной реакции промывных вод. При тех же условиях проводили модифицирование уксусно-кислотного лигнина соломы пшеницы 0,4 % раствором NaHCO₃ и горячей водой.

Качество энтеросорбентов, полученных при модифицировании уксусно-кислотного лигнина, оценивали по способности поглощать вещества-маркеры, используемые для большинства медицинских сорбентов. Йод и метиленовый синий (МС) имитируют низкомолекулярные токсиканты. Желатин используется для оценки активности в сорбции патогенных веществ белковой природы.

Определение сорбционной активности по йоду проводили согласно ГОСТ 6217–74. Сорбционную активность по МС сорбентов из лигнина определяли колориметрическим методом по ГОСТ 4453–74. Сорбцию желатина определяли колориметрическим методом по цветной реакции с биуретовым реактивом [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение состава кубового остатка делигнификации

Отнесение полос поглощения в ИК-спектре кубового остатка делигнификации соломы пшеницы в среде “уксусная кислота – пероксид водорода – вода” проводили с учетом данных [12–14].

Для ИК-спектра кубового остатка (рис. 2) характерно наличие широкой полосы поглощения с максимумом при 3240 см⁻¹, что указывает на присутствие гидроксильных групп, вовлеченных в водородные связи. Поглощение в области 3000–2800 см⁻¹ и полоса с максимумом при 1370 см⁻¹ свидетельствуют о наличии групп CH₂ и CH₃.

Полоса поглощения с максимумом при 1506 см⁻¹ обусловлена скелетными колебани-

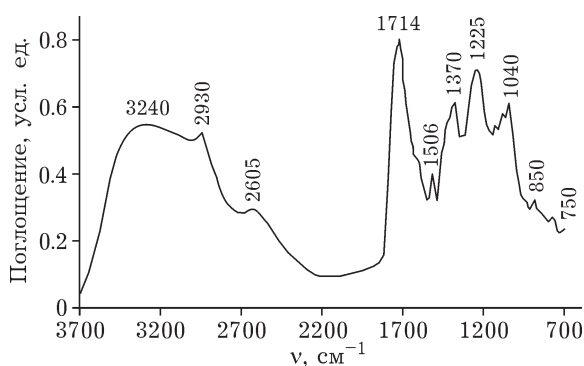


Рис. 2. ИК-спектр кубового остатка, образующегося после регенерации отработанного щелока процесса окислительной делигнификации соломы пшеницы.

ТАБЛИЦА 1

Содержание компонентов спиртобензольного экстракта кубового остатка делигнификации соломы пшеницы (по данным хромато-масс-спектрометрии)

Компоненты	Время удерживания, мин	Молекулярная масса	Относительное содержание, %
Уксусная кислота	6.53	60	11.04
Фурфурол	6.98	96	3.59
5-Метилфурфурол	9.97	110	1.06
Этиловый эфир бутандионовой кислоты	11.48	146	1.08
Бутиллевуленат	12.38	157	0.70
Этиловый эфир <i>n</i> -гидроксibenзойной кислоты	15.47	166	7.63
3(<i>n</i> -Метоксифенил)пропионовая кислота	15.67	180	1.96
<i>n</i> -(Гидроксифенил)пировиноградная кислота	12.67	180	4.42
Ацетосирингон	18.38	196	9.73
Этилванилат	23.48	196	0.75
Стигмастан-3,5-диен	33.19	396	21.72
5-Стигмастен-3- β -ол	47.78	414	15.52
Не идентифицировано			19.80

ями связей C=C бензольного кольца с гваяцильным характером замещения. Интенсивная полоса при 1714 (ν C=O) и полоса при 1225 см^{-1} (σ C-O) свидетельствуют о наличии в составе исследуемых образцов большого количества сложных эфиров карбоновых кислот. Валентные колебания связей C-O, характерные для первичных спиртовых гидроксильных групп, проявляются в виде полосы поглощения при 1040 см^{-1} .

Анализ данных спектральных исследований кубового остатка показывает, что растворимые продукты делигнификации соломы пшеницы имеют широкий набор кислородсодержащих функциональных групп. Известно [15], что для извлечения экстрактивных веществ гидролизного лигнина используется спиртобензольная смесь.

При экстракции кубового остатка делигнификации соломы пшеницы использовали спиртобензольную смесь с соотношением компонентов 1 : 1. Химический состав экстракта исследовали методом хромато-масс-спектрометрии. Идентификация органических соединений осуществлялась с вероятностью совпадения масс-спектров с базой данных свыше 80 %. Данные по содержанию компонентов спиртобензольного экстракта кубового остатка приведены в табл. 1.

Видно, что в спиртобензольной фракции кубового остатка делигнификации соломы пшеницы присутствуют продукты деградации полисахаридов (4.65 отн. %), сложные эфиры (19.89 отн. %), ароматические кислоты (6.38 отн. %), уксусная кислота (11.04 отн. %) и стерины (37.24 отн. %). Неидентифицированные соединения, представленные, по-видимому, продуктами окисления лигнина, составляют 19.80 отн. %.

Состав и свойства уксусно-кислотного лигнина

Уксусно-кислотный лигнин соломы пшеницы получен делигнификацией в условиях, обеспечивающих высокий выход целлюлозного продукта с низким содержанием остаточного лигнина [6]. Он представляет собой аморфный мелкодисперсный порошок светло-коричневого цвета с плотностью 1.23 г/см³ и с температурой размягчения 148 °С. Лигнин имеет следующий элементный состав, мас. %: С 61.83, Н 5.37, О 29.69.

Для ИК-спектра лигнина соломы пшеницы характерно наличие широкой полосы поглощения с максимумом при 3385 см^{-1} , что свидетельствует о наличии гидроксильных групп, связанных водородными связями. Полоса средней интенсивности при 1215 см^{-1} и слабая полоса при 1348 см^{-1} соответствуют

валентным колебаниям связи С–ОН фенольных групп [12, 13]. Поглощение в области 2940 см^{-1} соответствует колебаниям групп CH_2 и CH_3 , а при 1712 см^{-1} – связей С=О в карбоксильных и карбонильных группах [12, 13]. Колебания связей С=С ароматического кольца проявляются в виде интенсивных полос поглощения при 1605 и 1506 см^{-1} . На присутствие спиртовых гидроксидов в уксусно-кислотном лигнине соломы пшеницы указывают полосы поглощения при 1035 и 1120 см^{-1} , отвечающие деформационным колебаниям группы С–ОН в первичных и вторичных спиртах соответственно [14].

Наличие перечисленных полос поглощения в ИК-спектре свидетельствует о том, что в уксусно-кислотном лигнине соломы пшеницы содержится большое количество кислородсодержащих функциональных групп.

Методами химического анализа [8] количественно определено содержание кислородсодержащих функциональных групп в лигнине соломы пшеницы, мас. %: $-\text{COOH}$ 2.0, $-\text{OH}_{\text{фен}}$ 2.9, $-\text{OH}_{\text{перв}}$ 0.4, $-\text{OH}_{\text{втор}}$ 1.2, $-\text{C}=\text{O}$ 1.7. Эти данные подтверждают вывод о высоком содержании реакционноспособных групп в уксусно-кислотном лигнине.

Благодаря большому количеству кислородсодержащих групп, уксусно-кислотный лигнин может найти применение в качестве связующего при производстве древесных композитов и эффективного сорбционного материала.

Связующие свойства уксусно-кислотного лигнина

Изучено влияние содержания уксусно-кислотного лигнина и древесного наполнителя на физико-механические характеристики плитных материалов, полученных прессованием при температуре $165\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 10 МПа в течение 1 мин.

На рис. 3 представлены данные по влиянию содержания уксусно-кислотного лигнина соломы пшеницы на прочность и водостойкость получаемых древесных плитных материалов. Видно, что при массовой доле уксусно-кислотного лигнина 10–20 % предел прочности плитных материалов при статическом изгибе равен 9–14 МПа и меньше по сравнению с физико-механическими показателями древесных плит,

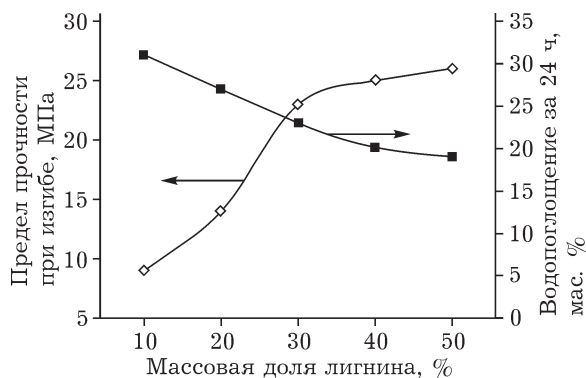


Рис. 3. Влияние содержания уксусно-кислотного лигнина на прочность и водопоглощение древесных плитных материалов.

выпускаемых в промышленности: 18–22 МПа при толщине плиты до 20 мм, водопоглощение – 20–14 % [16]. Максимальную плотность (781 кг/м^3) и прочность на изгиб (26 МПа) имеют плитные материалы с массовой долей лигнина в пресс-массе 50 %.

При увеличении содержания лигнина с 10 до 40 мас. % водопоглощение и набухание по толщине образцов плитных материалов уменьшаются с 31 до 20 % и с 22 до 17 % соответственно. Водостойкость полученных при этих условиях древесных плитных материалов меньше ее нормируемой величины [17].

Для повышения водостойкости древесных плитных материалов проведено модифицирование смеси древесного наполнителя и связующего 0.5 % водным раствором серной кислоты, расход которой составил 8 % от массы абсолютно сухой смеси уксусно-кислотного лигнина и сосновых опилок. Модифицирование проводили при температуре $85\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60 мин, после чего пресс-композицию подвергали прессованию. В результате модифицирующей обработки водостойкость образцов древесных плитных материалов увеличилась в два раза (водопоглощение составило 10 %).

Сорбционные свойства уксусно-кислотного лигнина соломы пшеницы

Для усиления сорбционной активности уксусно-кислотного лигнина из соломы пшеницы проводили его отмывку горячей водой и модифицирование щелочной обработкой.

ТАБЛИЦА 2

Выход и свойства сорбентов из уксусно-кислотного лигнина соломы пшеницы

Способ обработки	Выход сорбента, %	Сорбционная активность		
		по йоду, %	по МС, мг/г	по желатину, мг/г
0.4 % NaOH, 25 °С	47	35.7	79	142.8
0.4 % NaHCO ₃ , 25 °С	74	34.7	86	74.8
H ₂ O, 85 °С	83	34.2	89	73.6
Промышленный энтеросорбент “Полифепан”*	–	38.7	44	140.9

*Получен из гидролизного лигнина.

В табл. 2 приведены данные по влиянию способа обработки уксусно-кислотного лигнина соломы пшеницы на выход сорбента и его сорбционные свойства.

В качестве образца сравнения использовали энтеросорбент “Полифепан” (С.-Петербург).

Установлено, что сорбционная активность образцов сорбентов по йоду практически не зависит от условий обработки и сопоставима с активностью промышленного энтеросорбента “Полифепан”.

Сорбционная активность по МС зависит от условий обработки уксусно-кислотного лигнина. Максимальную величину сорбции по МС (89 мг/г) имеет образец лигнина, обработанный горячей водой. Пониженную сорбцию по МС образца лигнина, обработанного 0.4 % раствором NaOH, можно объяснить увеличением размера пор и уменьшением их количества в результате щелочной деградации лигнина соломы. Однако все сорбенты, полученные из уксусно-кислотного лигнина, имеют повышенную в 1.5–2 раза сорбционную активность по МС по сравнению с промышленным энтеросорбентом “Полифепан”.

Максимальную сорбцию по желатину имеет образец уксусно-кислотного лигнина, модифицированный 0.4 % раствором NaOH. Эта величина примерно в два раза больше по сравнению с образцами, обработанными 0.4 % раствором NaHCO₃ или горячей водой. Вероятно, в этом случае сорбционная способность определяется как пористой структурой сорбента, так и природой и концентрацией его поверхностных функциональных групп.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен состав растворимых продуктов окислительной делигнификации соломы пшеницы

в среде разбавленной уксусной кислоты в присутствии сернокислотного катализатора.

Установлено, что экстрактивные вещества кубового остатка, образующегося после отгонки уксусной кислоты из отработанного щелока делигнификации соломы пшеницы, представлены продуктами деградации полисахаридов, сложными эфирами и стеринами.

Выделенный из отработанного щелока процесса делигнификации соломы пшеницы уксусно-кислотный лигнин содержит значительное количество реакционноспособных функциональных групп: –COOH, –OH_{фен}, –OH_{перв}, –OH_{втор}, –C=O.

Предложено использовать уксусно-кислотный лигнин соломы пшеницы в качестве связующего с пониженной токсичностью для получения древесных плитных материалов с улучшенными прочностными характеристиками. Модифицирование лигнина соломы пшеницы и древесного наполнителя 0.5 % водным раствором серной кислоты при 85 °С и последующее горячее прессование повышают водостойкость получаемых древесных плитных материалов в два раза.

Показано, что модифицированный сорбент, полученный обработкой уксусно-кислотного лигнина соломы пшеницы 0.4 % раствором NaOH, имеет высокую сорбционную активность по отношению к принятым в фармакопее маркерам и может быть рекомендован для получения энтеросорбентов типа “Полифепан”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Pande H. // *Unasylva*. 1989. Vol. 49, No. 193. P. 44–56.
- 2 Bowyer J.L., Stockmann V.E. // *Forest Products J.* 2001. Vol. 51, No. 1. P. 10–17.

- 3 Галимова А. Р., Вураско А. В., Дриккер Б. Н., Земнухова Л. А., Федорищева Г. Ф. // *Химия раст. сырья*. 2007. № 3. С. 47–53.
- 4 Торгашов В. И., Герт Е. В., Зубец О. В., Капуцкий Ф. Н. // *Химия раст. сырья*. 2009. № 4. С. 45–54.
- 5 Кузнецов Б. Н., Тарабанько В. Е., Кузнецова С. А. // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49, № 4. С. 541–551.
- 6 Кузнецов Б. Н., Данилов В. Г., Судакова И. Г., Яценкова О. В., Гарынцева Н. И., Ибрагимова Е. Ф. // *Химия раст. сырья*. 2009. № 4. С. 39–44.
- 7 Кузнецов Б. Н., Данилов В. Г., Яценкова О. В., Ибрагимова Е. Ф., Иванченко Н. М. // *Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия*. 2009. № 2. С. 156–164.
- 8 Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы*. М.: Экология, 1991. 321 с.
- 9 Закис Г. Ф. *Функциональный анализ лигнинов и их производных*. Рига: Зинатне, 1987. 230 с.
- 10 Пат. 2094052 РФ, 1997.
- 11 Решетников В. И. // *Хим.-фарм. журн.* 2003. Т. 37, № 5. С. 28–32.
- 12 Беллами Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. М.: Изд-во иностр. лит., 1964. С. 590.
- 13 Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. М.: Мир, 1976. С. 542.
- 14 *Методы исследования древесины и ее производных*. / под ред. Н. Г. Базарновой. Барнаул: Изд-во АлтГУ, 2002. 160 с.
- 15 Грибков И. В., Крутов С. М., Пранович А. В., Зарубин М. Я // *Химия раст. сырья*. 2008. № 2. С. 15–24.
- 16 ГОСТ 10632–89. *Плиты древесностружечные. Технические условия*. М.: Изд-во стандартов, 1990. 8 с.
- 17 ГОСТ 11368–89. *Плиты древесные прессовочные. Технические условия*. М.: Изд-во стандартов, 1990. 20 с.