

На правах рукописи



Хоанг Куанг Кьонг

**ПРЕВРАЩЕНИЯ БИОМАССЫ СОЛОМЫ ПШЕНИЦЫ
ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ В СРЕДЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ
НА ОСНОВЕ 3-МЕТИЛИМИДАЗОЛА**

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Красноярск – 2018

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

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Евстафьев Сергей Николаевич,

Официальные оппоненты:

Гоготов Алексей Федорович, доктор химических наук, профессор, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, ведущий инженер;

Чендылова Лариса Валерьевна, кандидат технических наук, доцент, Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева, г. Красноярск, доцент

Ведущая организация: Алтайский государственный университет, г. Барнаул

Защита состоится «_____» _____ года в _____ ч 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. Существующие методы выделения полисахаридов и лигнина из лигноцеллюлозного сырья для использования в качестве объектов научных исследований, а также сырья для химической и биохимической промышленности с экологической и экономической точек зрения несовершенны. Решение данной актуальной на сегодняшний день проблемы возможно с применением в качестве растворителя ионных жидкостей (ИЖ), для которых характерны низкие температуры плавления, высокая химическая и термическая стабильность, негорючесть и низкое давление паров. Это даст возможность проводить с достаточно высокой эффективностью обработку лигноцеллюлозного сырья при атмосферном давлении и относительно низкой температуре.

Научные основы процесса обработки лигноцеллюлозного сырья в среде разнообразных ИЖ интенсивно разрабатывают во многих странах. Однако, большинство результатов, показывающих эффективность некоторых типов ИЖ, были получены для чистой целлюлозы, и их использование для более сложной комбинации компонентов лигноцеллюлозного сырья нуждается в дополнительных исследованиях.

Таким образом, систематическое исследование химических превращений компонентов соломы при термообработке в среде ИЖ, в частности, в хлориде 1-бутил-3-метилимидазолия ([BMIM][Cl]), а также состава и свойств фракций, выделенных при вариации режимов ее осуществления, является актуальной задачей.

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

Степень разработанности. Большая часть известных в литературе исследований по обработке лигноцеллюлозного сырья в среде ИЖ выполнена за рубежом с образцами тростника, щепы древесины и кенафа. На сегодняшний день следует признать, что механизм растворения биомассы лигноцеллюлозного сырья в ИЖ слабо изучен. Предположение, что растворение обусловлено нарушением обширных внутри- и межмолекулярных водородных связей между молекулярными цепями основных компонентов лигноцеллюлозы и существенно зависит от строения ИЖ и условий обработки требует дополнительного экспериментального подтверждения.

До сих пор сведения о составе и свойствах продуктов термообработки биомассы злаковых культур в среде ИЖ весьма ограничены. Несмотря на наличие публикаций в зарубежной литературе, посвященных регенерации ИЖ, наблюдается явный дефицит методов ее очистки для повторного использования в промышленном масштабе.

Тем не менее, на основании имеющихся данных можно утверждать, что использование обработки лигноцеллюлозного сырья в среде ИЖ имеет пер-

спективы научного и промышленного использования. Для реализации этого, необходимы дополнительные исследования, как химизма процесса, так и состава, и свойств образующихся продуктов.

Предмет исследования. Солома пшеницы и продукты фракционирования термообработанной биомассы соломы.

Объект исследования. Химические превращения компонентов биомассы соломы при термообработке в среде [BMIM][Cl].

Целью работы является изучение химических превращений компонентов биомассы соломы при термообработке в среде [BMIM][Cl] и их влияния на реакционную способность полисахаридов соломы при кислотном и ферментативном гидролизе.

В соответствии с поставленной целью были определены задачи:

- изучить основные направления превращений компонентов соломы в условиях процесса термообработки в среде [BMIM][Cl];

- исследовать химический состав продуктов термообработки биомассы соломы;

- изучить влияние условий процесса термообработки (температуры, продолжительности, мощности ультразвука) в среде [BMIM][Cl] на выход и состав продуктов биомассы соломы пшеницы, а также на реакционную способность полисахаридов соломы при кислотном и ферментативном гидролизе;

- оценить эффективность выделения низкомолекулярных продуктов термообработки соломы и регенерации [BMIM][Cl] методами адсорбции и экстракции.

Научная новизна. Получены новые данные о химизме превращения основных компонентов соломы пшеницы при термообработке в среде [BMIM][Cl]: заключающиеся в том, что в интервале температур от 80 до 150 °C протекают процессы аморфизации целлюлозы, вызванные нарушением внутри- и межмолекулярных водородных связей при взаимодействии с ИЖ; а при температурах обработки свыше 120 °C начинается дегидратация углеводов с образованием красящих веществ и деполимеризация лигнина, включающая гидролиз эфирных связей и реакции деметоксилирования. При воздействии ультразвука интенсивность этих процессов возрастает.

Установлено повышение реакционной способности полисахаридов соломы пшеницы в условиях кислотного и ферментативного гидролиза после ее термообработки в среде [BMIM][Cl] в 1,5 и 5,3 раза соответственно.

Впервые для извлечения низкомолекулярных продуктов термообработки биомассы соломы из ИЖ использованы методы сверхкритической CO₂-экстракции и адсорбции на активированном угле. Установлена высокая эффективность предложенных методов для выделения продуктов и регенерации ИЖ.

Практическая значимость. Предложена схема фракционирования продуктов термообработки биомассы соломы в среде ИЖ, позволяющая выделять фракцию ТЦ с содержанием целлюлозы до 75%, фракцию ГЦ с содержанием гемицеллюлоз до 81% и фракцию лигнина с высоким содержанием ароматических фрагментов. Полученные продукты могут быть использо-

ваны в качестве объектов научного исследования, а также сырья для химических и биохимических процессов.

Определены условия процессов сверхкритической CO₂-экстракции и адсорбции, обеспечивающие практически полное удаление примесей из [BMIM][Cl] без потери эффективности при его повторном использовании.

Методология и методы исследования. Для исследования химического состава жидких и твердых продуктов обработки соломы использованы методы ИК-спектроскопии, ЯМР ¹H и ¹³C-спектроскопии, элементного и функционального анализа, ГХ-МС, а также стандартные аттестованные методы аналитической химии.

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

Положения, выносимые на защиту:

1. Доказано, что повышение температуры в интервале 80-150 °С и в меньшей степени продолжительности термообработки способствует разрушению лигноуглеводного комплекса соломы пшеницы, растворению ее основных компонентов в [BMIM][Cl] и очистке технической целлюлозы от примесей гемицеллюлозы и лигнина. Дополнительное ультразвуковое воздействие обеспечивает повышение эффективности процесса при одновременном снижении его температуры и продолжительности.

2. Установлено, что основными направлениями химических превращений компонентов биомассы соломы пшеницы при термообработке в среде [BMIM][Cl] являются: нарушение внутри- и межмолекулярного взаимодействия макромолекул компонентов соломы, аморфизация целлюлозы, дегидратация углеводов, деполимеризация лигнина, включающая гидролиз эфирных связей и реакции деметоксилирования, и термическое разложение продуктов фракционирования.

3. Определено, что термообработка в среде [BMIM][Cl] повышает реакционную способность полисахаридов соломы в условиях кислотного и ферментативного гидролиза.

4. Установлено, что сверхкритическая CO₂-экстракция и адсорбция на активированном угле позволяет практически полностью регенерировать [BMIM][Cl] без потери эффективности при повторном его использовании.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов и сделанных на их основе выводов обеспечена значительным объемом проведенной экспериментальной работы, применением современных методов химического анализа, базируется на анализе литературных сведений по использованию ионных жидкостей для обработки целлюлозы и лигноцеллюлозного сырья и подтверждается публикациями основных результатов работы в рецензируемых печатных изданиях.

Основные результаты работы доложены на всероссийских научно-практических конференциях: «Актуальные проблемы химии и биотехноло-

гии» (Иркутск, 2015-2016), «Актуальные проблемы химии, биотехнологии и сферы услуг» (Иркутск, 2017), «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2017), «Химия и технология растительных веществ» (Москва, 2015), «Биотехнология в интересах экологии и экономики Сибири и Дальнего Востока» (Улан-Удэ, 2016).

Публикации: По материалам диссертации опубликовано 10 научных работ, из них 4 статьи в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов ВАК РФ, в том числе 1 статья в издании, входящем в базу данных Scopus.

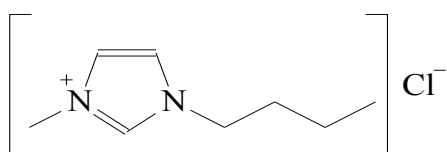
Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы. Содержание работы изложено на 120 страницах печатного текста, включает 44 рисунка, 20 таблиц и 176 литературных источников отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе приведен анализ имеющейся информации об особенностях компонентного состава соломы пшеницы, существующих методах подготовки лигноцеллюлозного сырья для ферментативного гидролиза. Отдельный раздел посвящен характеристике свойств ИЖ и их применению.

Во второй главе дано описание методик исследования. В работе использовали обессмоленную солому пшеницы сорта «Ирень» крупностью менее 0,5 мм, в качестве растворителя – [BMIM][Cl] с концентрацией $\geq 95\%$, приобретенный у фирмы Sigma Aldrich. Температура плавления $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура вспышки $192\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Выбор ИЖ сделан на основании анализа литературных данных, согласно которым высокой растворяющей способностью обладают ИЖ

на основе 3-метилимидазола, содержащие алкильный боковой заместитель в катионе до C_4 . При этом в качестве аниона желателен сильный акцептор водорода, такой как $[\text{Cl}^-]$.

Компонентный состав образцов соломы: целлюлоза – 42,9; гемицеллюлоза – 30,1; лигнин – 25,7 % на абсолютно сухую массу соломы (а.с.м.). Зольность образцов 1,6 %. Перед экспериментом [BMIM][Cl] и обессмоленную солому сушили в вакууме при $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч.

Термообработку соломы в ИЖ проводили в термостатированной ячейке емкостью 50 см^3 при непрерывном перемешивании смеси в интервале температур $100\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и продолжительности от 0,25 до 7 ч. Ультразвуковую обработку выполняли в интервале температур $80\text{--}140\text{ }^{\circ}\text{C}$ и продолжительности от 5 до 15 мин с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т при

рабочей частоте 44 кГц и мощности 10, 30 и 50 Вт. Массовое отношение биомассы соломы к ИЖ составляло 1:20.

Продукты термообработки биомассы соломы в среде ИЖ фракционировали по разработанной автором схеме (рисунок 1). В полученную при термообработке смесь продуктов и ИЖ добавляли 40 см³ 0,1 Н NaOH для осаждения растворенной в ИЖ целлюлозы. Твердую часть, включающую осажденную целлюлозу и не растворившуюся в ИЖ биомассу соломы, отделяли от надосадочной жидкости (Фильтрат 1) центрифугированием, промывали дистиллированной водой до pH = 6-7, а затем обрабатывали 3 %-м раствором NaOH в соотношении 1:35 г/см³ при 50 °С в течение 45 мин для удаления осажденных с целлюлозой примесей гемицеллюлозы и лигнина. Полученную фракцию технической целлюлозы (фракцию ТЦ) отделяли от щелочного раствора центрифугированием и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции.

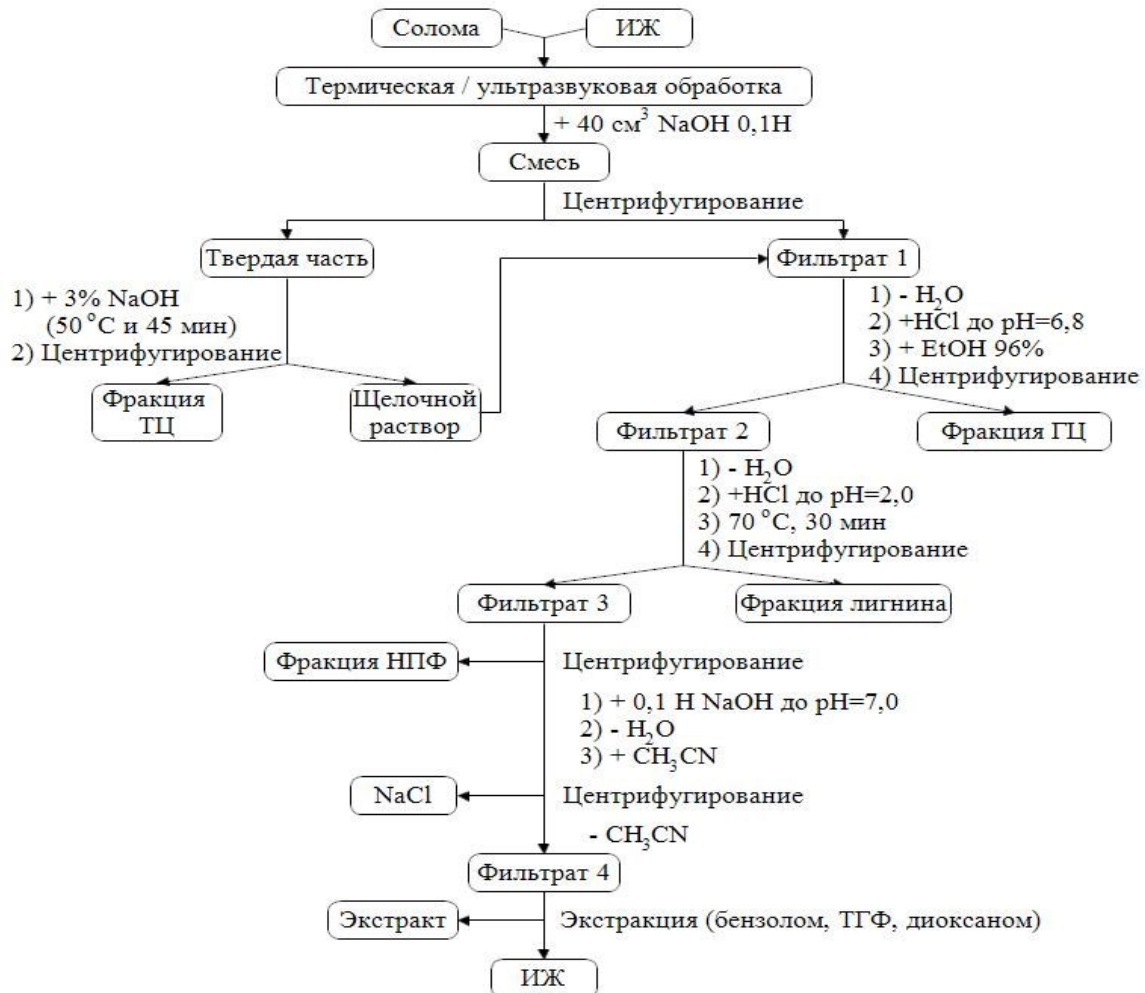


Рисунок 1 – Схема фракционирования продуктов термообработки биомассы соломы в среде [BMIM][Cl]

Щелочной раствор и промывные воды объединяли с Фильтратом 1. После удаления из Фильтрата 1 воды до 30 см³ и снижения pH до 6,8 раствором 1 М HCl тремя объемами этанола (90 см³) осаждали фракцию гемицеллюлозы (фракцию ГЦ), которую отделяли от Фильтрата 2 центрифугированием. После удаления спирта вакуумной дистилляцией, снижали pH Фильтрата 2 до

2,0 раствором 0,1 М HCl и выдерживали при 70 °С в течение 30 мин для осаждения фракции лигнина.

Фильтрат 3 после выделения фракции лигнина центрифугированием выдерживали при комнатной температуре в течение 3-х сут для осаждения фракции нерастворимых продуктов фракционирования (фракции НПФ). Фракцию выделяли центрифугированием, а надосадочную жидкость нейтрализовали раствором 0,1 М NaOH и после удаления воды на роторном испарителе смешивали с ацетонитрилом в соотношении 1:26 г/см³ для осаждения хлорида натрия. Полученный осадок отделяли центрифугированием, ацетонитрил отгоняли на роторном испарителе и получали Фильтрат 4.

Экстракцию низкомолекулярных продуктов фракционирования из Фильтрата 4 проводили бензолом, тетрагидрофураном (ТГФ) и диоксаном на установке непрерывной жидкостной экстракции, а сверхкритическим диоксидом углерода – на лабораторной установке R-401 производства компании «Reaction Engineering» в интервале температур 40-120 °С, при давлении 10-30 МПа, в течение 1 и 5 ч. Все выделенные по схеме фракции сушили на лиофильной сушилке VaCo 2 при минус 40 °С в течение 12 ч.

Компонентный состав соломы и фракций ТЦ определяли по общепринятым стандартным методикам.

Для ферментативного гидролиза использовали ферментный препарат «Целлолюкс-А» с целлюлазной активностью 2000 ед/г. Кислотный гидролиз полисахаридов выполнен раствором 2 М трифторуксусной кислоты. Выход редуцирующих сахаров определяли фенол-сернокислотным методом.

Состав гидролизатов полисахаридов, продуктов окисления лигнина и 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» в режиме пропускания в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹, спектры ЯМР ¹H и ¹³C – на спектрометре Bruker DPX 250.

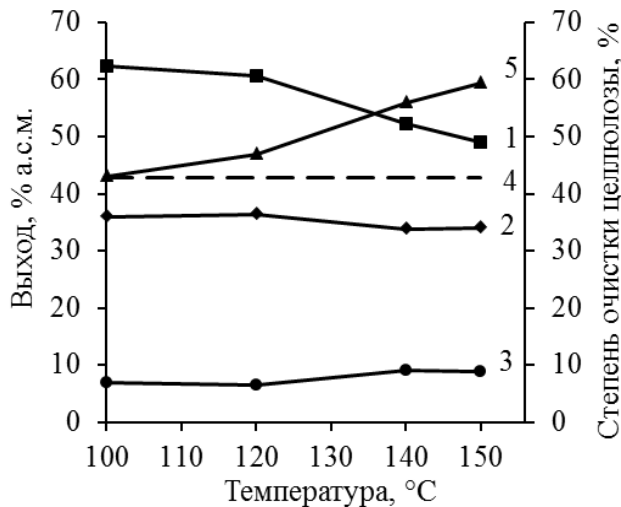
Для оценки эффективности обработки использовали показатель степень очистки целлюлозы (СОЦ), который определяли, как отношение суммарной массы гемицеллюлоз и лигнина, растворенных в ИЖ при термообработке, к суммарной массе гемицеллюлоз и лигнина в исходной навеске соломы, выраженное в процентах.

В третьей главе приведены основные результаты исследования и их обсуждение.

Влияние условий процесса термообработки на выход и состав продуктов фракционирования

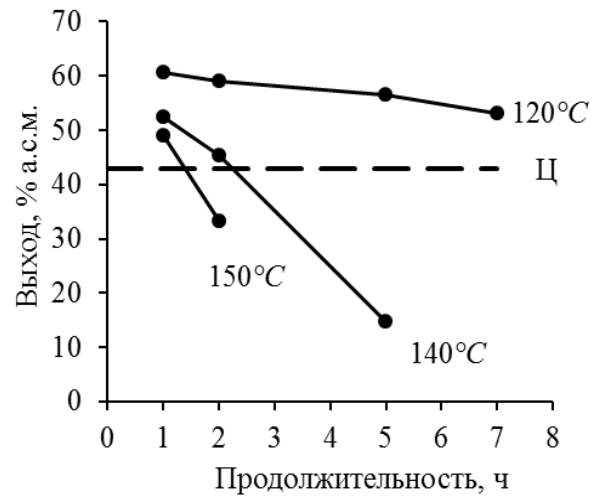
Как показали результаты проведенных исследований, растворимость соломы в [BMIM][Cl] определяется температурой и продолжительностью термообработки. В интервале температур 100-120 °С и продолжительности 1 ч образец соломы растворяется частично. Полученная смесь желтого цвета содержит визуально наблюдаемые частицы соломы. В результате термообработ-

ки при 100 °С в ИЖ растворилось около 38 % биомассы соломы (рисунок 2). При этом в раствор перешло 43 % гемицеллюлоз и лигнина от общего их содержания в обессмоленной соломе.



1 – фракция ТЦ, 2 – осажденная целлюлоза, 3 – неосажденная целлюлоза, 4 – содержание целлюлозы в исходной соломе, 5 – СОЦ.

Рисунок 2 – Зависимость выхода фракции ТЦ и степени очистки целлюлозы от температуры обработки (1 ч)



Ц – содержание целлюлозы в исходной соломе

Рисунок 3 – Зависимость выхода фракции ТЦ от продолжительности термообработки

Содержание целлюлозы в составе фракции ТЦ составило более 80 % от содержания ее в исходной соломе, часть которой не растворилась в ИЖ при обработке, а другая часть растворилась и затем была осаждена щелочью. Их суммарное содержание (осажденная целлюлоза) с повышением температуры обработки снижается, а количество неосажденной целлюлозы, которая вероятно при фракционировании выделяется в составе фракций ГЦ и лигнина, повышается.

Заметное повышение СОЦ и уменьшение выхода фракции ТЦ наблюдается при температурах выше 120 °С. При этом были получены гомогенные растворы, окраска которых изменялась от светло-коричневого до темно-коричневого цвета как следствие термических превращений продуктов фракционирования. При 150 °С СОЦ составила 59,3 %, а выход фракции – 49,0 %, что выше содержания целлюлозы в исходной соломе примерно на 6 %.

Термообработка соломы в среде [BMIM][Cl] продолжительностью менее 1 ч показала низкую эффективность. При температуре 100 °С и продолжительности обработки 15 мин выход фракции ТЦ составил 71,4 % а.с.м., а СОЦ – менее 30 %. Увеличение продолжительности обработки способствует снижению выхода фракции ТЦ и как следствие – повышению СОЦ (см. рисунок 3). Выход фракции, близкий к содержанию целлюлозы в соломе, получен при обработке в течение 2 ч при 140 °С. Увеличение продолжительности до 5 ч или температуры до 150 °С сопровождается разложением компонентов соломы, в том числе и целлюлозы с образованием низкомолекулярных трудно удаляемых из ИЖ соединений и газов.

Установлено, что в условиях эксперимента из биомассы соломы легче удаляются гемицеллюлозы, входящие в состав лигногемицеллюлозной матрицы, окружающей целлюлозные микрофибриллы, и, вероятно, вследствие этого более доступные для молекул ИЖ, нежели целлюлоза (рисунок 4).

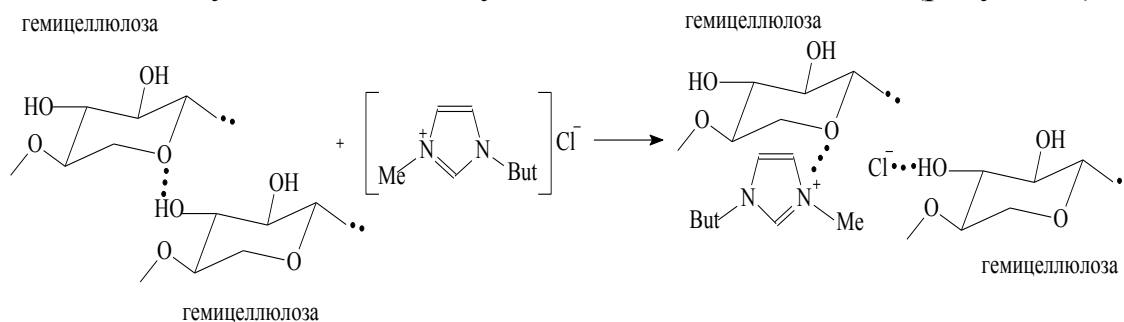
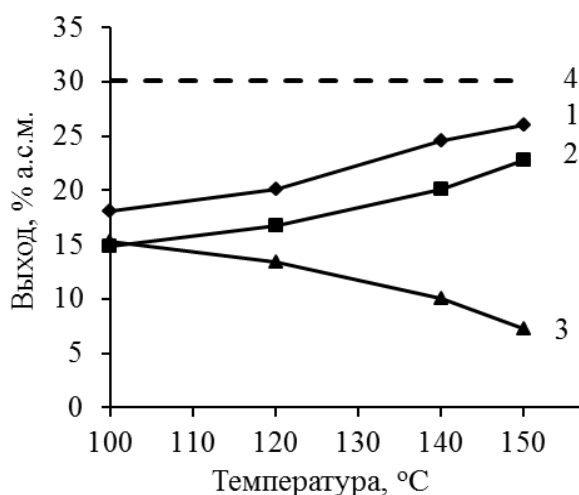
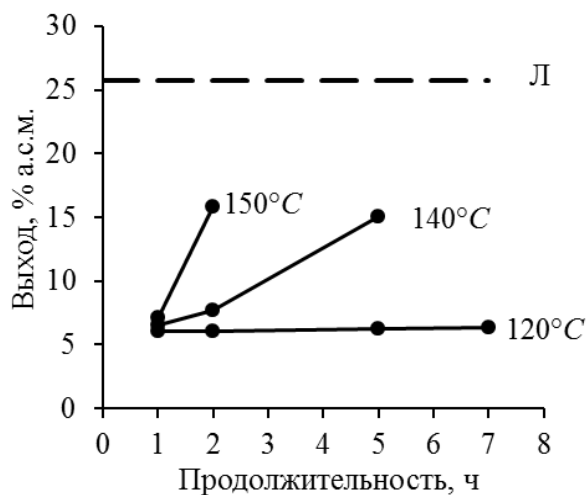


Рисунок 4 – Схема возможного взаимодействия [BMIM][Cl] с полисахаридами соломы

При 100 °С (1 ч) в ИЖ растворилось около 50 % гемицеллюлоз исходной соломы (рисунок 5). При повышении температуры до 150 °С в раствор перешло 76 %, а при увеличении продолжительности обработки до 2 ч – практически 90 % гемицеллюлозы исходной соломы.



1 – фракция ГЦ, 2 – растворимая в ИЖ часть гемицеллюлозы, 3 – нерастворимая в ИЖ часть гемицеллюлозы, 4 – содержание гемицеллюлозы в соломе
Рисунок 5 – Зависимость выхода фракции ГЦ от температуры обработки (1 ч)



Л – содержание лигнина в соломе

Рисунок 6 – Зависимость выхода фракции лигнина от температуры и продолжительности обработки

Выход фракции ГЦ при продолжительности обработки 1 ч с повышением температуры до 150 °С возрастает, но остается ниже содержания гемицеллюлозы в соломе. В состав фракции входят растворимая в условиях эксперимента часть гемицеллюлозы, а также в виде примеси часть лигнина и целлюлозы. Нерастворимая часть гемицеллюлозы была выделена в составе фракции ТЦ. Увеличению выхода фракции способствует и повышение продолжительности обработки, но с меньшей эффективностью.

Эффективность выделения лигнина менее выражена, чем гемицеллюлозы. Около 50 % его выделяется после термообработки соломы при 100 °С (1 ч), при повышении температуры до 150 °С степень делигнификации соломы

увеличилась лишь до 67 %.

Максимальный выход фракции лигнина (15,8 % а.с.м.) был получен при 150 °С за 2 ч обработки, но был значительно ниже содержания лигнина в исходной соломе (см. рисунок 6). Степень делигнификации соломы в этих условиях составила 75 %. Таким образом, в условиях эксперимента около 25 % исходного лигнина соломы не удалось растворить в ИЖ и было выделено в составе фракции ГЦ. Из растворимой части при фракционировании в состав фракции лигнина перешло не более 60 % лигнина соломы, а остальная часть выделена в составе фракции ГЦ и частично осталась в ИЖ.

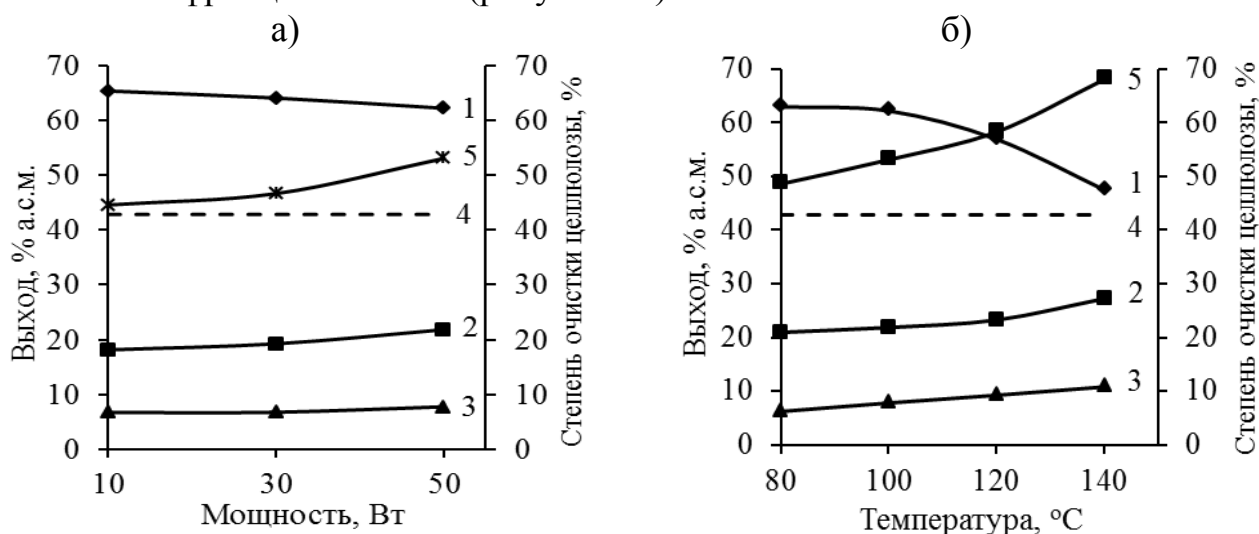
Полученные данные свидетельствуют о возможности использования процесса термообработки в среде [BMIM][Cl] для фракционирования биомассы соломы пшеницы при атмосферном давлении.

Установлено, что эффективность процесса возрастает при повышении температуры и продолжительности обработки, что не исключает потери биомассы соломы в результате термодеструкции продуктов фракционирования.

Влияние условий процесса ультразвуковой термообработки на выход продуктов фракционирования

Установлено, что использование ультразвука при термообработке соломы в среде [BMIM][Cl] способствует снижению температуры и продолжительности процесса при одновременном увеличении СОЦ. Так, при обработке соломы при 100 °С в течение 15 мин ультразвуком мощностью 10 Вт достигнута СОЦ равная 44,6 %, что больше, чем при обработке при этой же температуре без ультразвука в течение 60 мин (43,1 %). При повышении мощности до 50 Вт СОЦ увеличивается до 53,1 %. При обработке соломы без ультразвука близкая СОЦ получена при 120 °С в течение 7 ч.

Повышение мощности ультразвука в большей степени способствует удалению примесей из биомассы соломы в составе фракции ГЦ и в меньшей – в составе фракции лигнина (рисунок 7а).



1 – фракция ТЦ; 2 – фракция ГЦ; 3 – фракция лигнина;
4 – содержание целлюлозы в исходной соломе; 5 – СОЦ

Рисунок 7 – Зависимость выхода фракций и степени очистки целлюлозы от мощности ультразвука при 100 °С (15 мин) (а) и температуры обработки (15 мин, 50 Вт) (б)

Максимальная СОЦ (68,1 %) была получена при облучении ультразвуком мощностью 50 Вт при 140 °С в течение 15 мин. В этих условиях из соломы извлекается более 90 % гемицеллюлозы и около 42 % лигнина.

Более выраженное влияние на СОЦ в условиях ультразвуковой термообработки оказывает температура (см. рисунок 7б). Отмечено, что увеличение СОЦ в диапазоне температуры 80-120 °С в равной степени зависит от удаления гемицеллюлозы и лигнина, а при 140 °С вызвано, прежде всего, удалением гемицеллюлозы. Независимо от температуры обработки получен более высокий выход фракций ГЦ и лигнина, по сравнению с обработкой без ультразвука, что может быть следствием интенсификации массопереноса.

Основные направления превращений полисахаридов и лигнина соломы в условиях процесса термообработки в среде [BMIM][Cl]

Фракция ТЦ. Согласно полученным данным (см. рисунок 2) повышение температуры обработки способствует разрушению лигноуглеводного комплекса соломы и, как следствие, сопровождается снижением выхода фракции ТЦ и возрастанием степени очистки ее от примесей гемицеллюлозы и лигнина. В результате при термообработке в интервале 100-150 °С из биомассы соломы удалось выделить фракции ТЦ, обогащенные на 70-75 % целлюлозой (таблица 1).

Таблица 1 – Компонентный состав фракции ТЦ

Условия, °С/ч	Компонентный состав, % масс			Степень делигнификации, %
	Целлюлоза	Гемицеллюлоза	Лигнин	
100/1	57,71	24,51	18,52	55,21
120/1	60,14	22,09	18,53	56,42
140/1	64,69	19,12	17,60	64,23
150/1	69,38	14,85	17,24	67,12
140/2	74,56	7,56	17,54	69,13

С повышением температуры и продолжительности содержание примесей во фракции снижается. В большей степени это относится к гемицеллюлозе. Ее содержание после обработки при 140 °С (2 ч) снизилось на 90 %, в то время как содержание лигнина – на 69 %. Изменение компонентного состава фракции нашло свое отражение в ИК-спектрах. Удаление лигнина привело к понижению интенсивности поглощения при 1595, 1495 и 1515 см⁻¹, характеризующих скелетные колебания ароматических структурных фрагментов. Снижение интенсивности полосы поглощения при 1724 см⁻¹ свидетельствует об удалении карбонильных групп, характерных для гемицеллюлоз.

Наряду с этим, уменьшение значения отношения относительной интегральной интенсивности полос поглощения A_{3400}/A_{2900} с повышением температуры и продолжительности обработки свидетельствует о нарушении прочности сетки водородных связей лигноуглеводного комплекса фракции. Установлено, что использование ультразвука способствует ускорению процесса очистки фракции от примесей и нарушению межмолекулярного взаимодействия.

При обработке соломы трифторуксусной кислотой гидролизуются около 46 % полисахаридов, представленных в основном легкогидролизуемыми гемицеллюлозами (таблица 2).

Таблица 2 – Состав моносахаридов гидролизатов соломы и фракций полисахаридов

Условия, °С/ч	Состав, % масс.				
	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc
Исходная солома					
	3,10	22,20	0,01	1,15	7,20
Фракция ТЦ					
100/1	4,60	26,80	0,03	0,55	13,00
120/1	6,00	24,60	0,03	1,05	18,00
140/1	4,80	24,30	0,20	1,52	19,80
150/1	5,70	23,03	0,01	1,55	25,20
140/2	6,70	25,60	0,35	2,43	28,80
Фракция ГЦ					
100/1	6,01	66,00	0,11	1,60	4,60
120/1	5,92	64,21	0,15	1,28	6,01
140/1	6,70	56,50	0,12	2,29	7,70
150/1	7,20	53,80	0,24	2,81	11,70
140/2	6,52	66,30	0,23	2,61	5,50

После термообработки доля полисахаридов, гидролизующихся кислотой, повышается до 78 % при 140 °С (2 ч). Качественный состав моносахаридов не меняется, но существенно возрастает доля глюкозы, что является следствием повышения содержания целлюлозы во фракции.

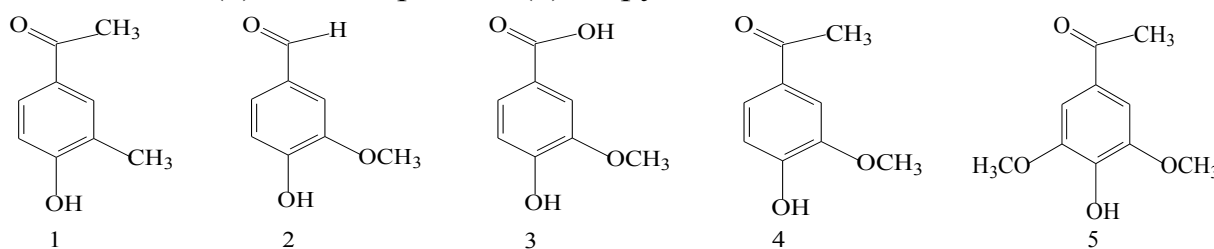
Фракция ГЦ. В условиях эксперимента вследствие большей доступности для молекул ИЖ выделение гемицеллюлоз протекает относительно легко. Тем не менее, выход фракции ГЦ даже в жестких условиях обработки был ниже содержания гемицеллюлозы в исходной соломе. С повышением температуры доля растворенной гемицеллюлозы возрастает, но ее содержание остается ниже выхода фракции ГЦ (см. рисунок 5). Следовательно, выделенные фракции ГЦ содержат примеси, доля которых с повышением температуры до 150 °С если и уменьшается, то незначительно. Возможно, примесью является лигнин, связанный с макромолекулами гемицеллюлоз ковалентными связями, устойчивыми в условиях эксперимента.

Характер ИК-спектров и результаты анализа состава гидролизатов методом ГХ-МС свидетельствуют о преобладающем содержании гемицеллюлоз во фракции. По данным кислотного гидролиза доля гидролизующихся полисахаридов во фракции выше, чем во фракции ТЦ и в зависимости от условий обработки изменяется от 73 до 81 %. Доминирующим компонентом является ксилоза, что предполагает высокое содержание ксилана в составе фракций. Максимальный выход сахаров при гидролизе фракции ГЦ получен после обработки соломы в среде [BMIM][Cl] при 140 °С в течение 2 ч и составил 81,2 % на фракцию или 22,4 % а.с.м.

Фракция лигнина. Динамика выделения лигнина при фракционировании

нии в исследуемом интервале температур свидетельствует о существенной неоднородности макромолекул лигнина соломы по свойствам. Более половины лигнина растворяется в ИЖ в мягких условиях термообработки при 100 °С (1 ч), вероятно, в результате нарушения межмолекулярных связей и лишь 40 % из этого количества выделяется в составе фракции лигнина. Последующие процессы делигнификации при повышении температуры не исключают возможность деструкции ковалентных связей. Тем не менее, в условиях эксперимента не удалось растворить в ИЖ 25 % лигнина соломы. Преобладающая часть растворенного лигнина (около 60 %) выделена в составе фракции лигнина и 10-13 % - фракции НПФ. Согласно данным ИК-спектроскопии, выделенные фракции имеют преимущественно ароматическую природу.

Ароматическая природа фракций лигнина подтверждена окислением нитробензолом в щелочной среде. По данным ГХ-МС в составе продуктов окисления присутствуют представители фенолов H-, G- и S-типа: 4-гидрокси-3-метилацетофенон (1), ванилин (2), ванилиновая кислота (3), ацетованилон (4), ацетосирингон (5) и другие.



В отличие от полисахаридов компоненты фракции лигнина менее насыщены водородом и кислородом. Уменьшение значений $(H/C)_{ат}$ и $(O/C)_{ат}$ при повышении температуры и/или продолжительности обработки является следствием накопления во фракции ароматических структурных фрагментов и снижения содержания полисахаридов.

По данным функционального анализа наиболее представительными во фракциях лигнина являются метоксильные группы с содержанием от 11,8 до 13,9 % или от 0,71 до 0,93 ед/ C_9 , что свидетельствует о преобладании в полученных образцах *n*-гидроксифенильных структурных фрагментов, что подтверждено также при анализе ИК-спектров фракций. Снижение количества CH_3O -групп во фракции с повышением температуры может быть следствием протекания реакций деметоксилирования.

Содержание фенольных OH -групп во фракциях находится в пределах, определенных для органосольвентных лигнинов, выделенных из соломы пшеницы и при повышении температуры в интервале 100-150 °С увеличивается с 4,7 до 5,4 %, что свидетельствует о гидролизе эфирных связей. Более выражено увеличение содержания карбоксильных групп – с 0,47 до 3,44 % на фракцию. Снижение доли эфирных связей во фракции лигнина подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Низкомолекулярные продукты фракционирования. При фракционировании часть биомассы соломы остается в ИЖ и выделяется в виде газа. До-

ля этих продуктов в интервале 100-150 °С при продолжительности термообработки 1 ч изменяется от 11,9 до 16,5 %, а при продолжительности 5 ч (140 °С) составила около 39 % а.с.м. При ультразвуковой обработке при 140 °С (50 Вт, 15 мин) их выход достигает 14,5 % а.с.м.

Часть растворенных в ИЖ соединений осаждается при комнатной температуре (фракция НПФ). Максимальный выход фракции после термообработки соломы получен при 140 °С (2 ч) и составил 2,4 % а.с.м. По данным ИК-спектроскопии в ее составе присутствуют преимущественно ароматические соединения.

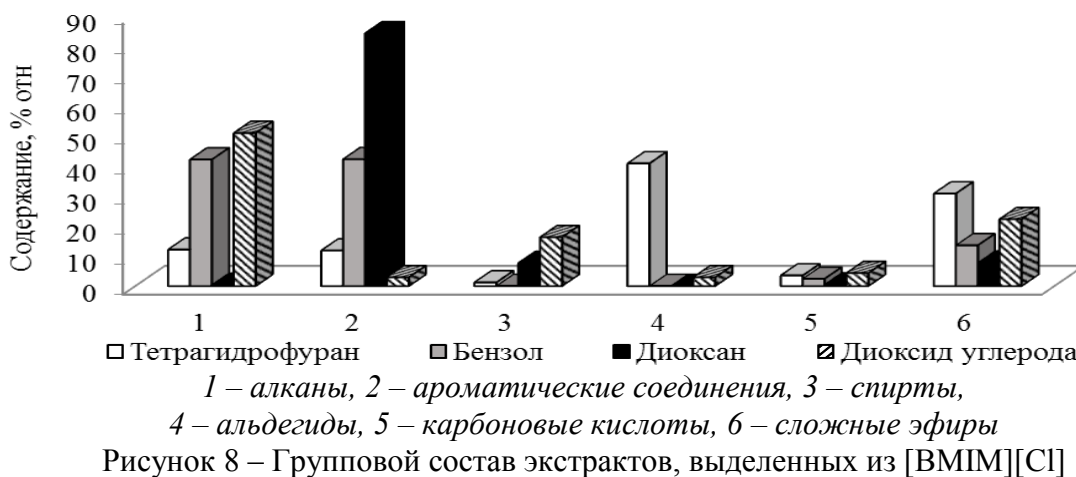
После отделения фракции НПФ методом ЯМР ¹Н-спектроскопии в ИЖ обнаружено присутствие спиртов, фенолов, алканов и ароматических соединений (таблица 3). Установлено, что на долю водорода этих соединений приходится около 9,0 % от общего содержания водорода в ИЖ.

Таблица 3 – Относительное содержание атомов водорода в образцах [BMIM][Cl] по данным ЯМР ¹Н-спектроскопии

Сигнал, м.д.	Структурная группа	Исходная	До очистки	После очистки				
				Диоксан	Бензол	ТГФ	СО ₂ *	Уголь
0,87(3)	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	0,201	0,187	0,194	0,191	0,193	0,205	0,200
1,31(6)	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	0,134	0,126	0,130	0,127	0,130	0,133	0,133
1,84(5)	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	0,133	0,128	0,128	0,126	0,166	0,135	0,133
3,87(1)	-N ₃ -CH ₃	0,201	0,183	0,196	0,192	0,189	0,205	0,200
4,19(3)	-N ₁ -CH ₂ -	0,134	0,130	0,131	0,128	0,134	0,134	0,136
7,42(2)	H(4,5)-C=	0,132	0,104	0,127	0,134	0,109	0,127	0,133
8,71(1)	H(2)-C=	0,065	0,053	0,062	0,062	0,056	0,061	0,066
2,69(1)	Ar-CH ₃	-	0,023	0,026	0,028	0,023	-	-
2,83(1)	-C≡C-H	-	0,027	0,002	0,004	-	-	-
2,99(1)	Alk-OH	-	0,030	0,002	0,004	-	-	-
7,91(1)	Ar-OH; (CONH ₂)	-	0,007	-	-	-	-	-
8,23(1)	Ar-H	-	0,003	0,002	0,004	-	-	-

*условия СО₂-экстракции: 120 °С, 30 МПа, 5 ч

Методом жидкостной экстракции с использованием бензола, ТГФ и диоксана выделено из ИЖ не более 6,0 % а.с.м. веществ, при этом доля водорода растворенных в ИЖ соединений была снижена до 4,0, 3,2 и 2,2 % от общего содержания водорода соответственно. По данным ЯМР ¹Н- и ИК-спектроскопии методом сверхкритической СО₂-экстракции при 120 °С (30 МПа, 5 ч) растворенные в ИЖ соединения были удалены полностью с выходом 14,2 % а.с.м. Методом ГХ-МС установлено, что бензол извлекает из ИЖ преимущественно алканы и ароматические соединения, диоксан – ароматические соединения, в составе которых в заметных количествах обнаружены ванилин и ацетосирингон, а ТГФ – альдегиды, сложные эфиры и карбоновые кислоты (рисунок 8). Из минорных компонентов в экстракте при очистке бензолом присутствуют спирты и альдегиды, диоксаном – алканы, альдегиды и карбоновые кислоты, ТГФ – спирты. Значительное содержание алканов в



CO₂-экстракте можно объяснить их высоким сродством к диоксиду углерода.

В целом преобладающая часть соединений, извлеченных из ИЖ при экстракции, является экстрактивными веществами соломы, которые не удалось удалить этанолом при подготовке образцов обессмоленной соломы.

Влияние условий термообработки на эффективность ферментативного гидролиза полисахаридов соломы

Выход редуцирующих веществ после ферментативного гидролиза исходной соломы ферментным комплексом «Целлолюкс-А» в течение 4 ч составил 6,3, в течение 48 ч – 11,5 % а.с.м., что в три раза ниже выхода сахаров после кислотного гидролиза соломы трифторуксусной кислотой.

Повышение температуры и продолжительности термообработки, сопровождающееся аморфизацией целлюлозы, а также удалением лигнина и гемицеллюлозы из фракции ТЦ, способствует увеличению ее реакционной способности в условиях ферментативного гидролиза независимо от его продолжительности. Выход сахаров из фракции ГЦ, выделенной после термообработки при 100 °С (1 ч), превышает выход сахаров ферментного гидролиза исходной соломы в 3 раза, а после термообработки при 140 °С (2 ч) – в 3,5 раза (таблица 4).

Таблица 4 – Выход сахаров ферментативного гидролиза фракций полисахаридов (48 ч)

Условия, °С/ч	Фракция		Суммарный выход, % а.с.м.
	ТЦ, % а.с.м.	ГЦ, % а.с.м.	
100/1	32,74	12,75	45,49
120/1	34,00	16,82	50,81
140/1	31,88	20,58	52,46
150/1	35,40	22,01	57,40
140/2	37,58	23,18	60,76

Выход сахаров из фракций ГЦ независимо от температуры и продолжительности обработки выше, чем у выделенных в этих же условиях фракций ТЦ. Доля полисахаридов, способных к ферментативному гидролизу, во фракции с повышением температуры изменяется в пределах от 70 до 85 %, что выше, чем во фракциях ТЦ, выделенных в аналогичных условиях (53-72 %).

Максимальный суммарный выход сахаров (60,76 % а.с.м.) был получен при ферментализе фракций полисахаридов, выделенных после термообработки соломы при 140 °С (2 ч), что составило 83 % от теоретически возможного.

Дополнительная очистка и разрыхление структуры полисахаридов при использовании ультразвука повысили долю гидролизуемых полисахаридов во фракции ГЦ до 90 %, а во фракциях ТЦ, выделенных после обработки при температурах выше 120 °С, снизила до 56 %. Как следствие, максимальный выход сахаров из фракции ГЦ был получен при 140 °С (50 Вт, 15 мин), а из фракции ТЦ – при 100 °С (50 Вт, 15 мин). Наибольшей суммарный выход сахаров (58,7 % а.с.м.) был получен из фракций полисахаридов, выделенных после обработки соломы ультразвуком мощностью 50 Вт при 100 °С в течение 15 мин.

Регенерация [BMIM][Cl] для повторного использования. Наряду со сверхкритической CO₂-экстракцией высокая эффективность очистки [BMIM][Cl] была получена методом адсорбции на активированном угле. Согласно полученным данным, ИЖ после термообработки соломы при 140 °С (2 ч), очищенная адсорбцией, содержит только следовые количества примесей. К недостаткам метода можно отнести продолжительность и существенные потери ИЖ, составившие около 13 %.

Для оценки эффективности [BMIM][Cl], очищенного различными методами, провели термообработку соломы пшеницы при 100 °С в течение 1 ч с последующим фракционированием. Для эксперимента использовали три образца очищенной ИЖ (таблица 5).

Таблица 5 – Выход фракций

Образец ИЖ	Выход фракций, % а.с.м.		
	технической целлюлозы	гемицеллюлозы	лигнина
Исходная	62,25	18,13	5,91
Очищенная:			
экстракцией ТГФ	63,53	17,86	5,23
активированным углем	62,63	18,53	5,62
сверхкритическим CO ₂	63,05	17,93	5,44

Согласно данным таблицы, очищенный методами экстракции и адсорбции [BMIM][Cl] может быть использован без потери эффективности для фракционирования биомассы соломы. Установлено, что использование регенерированного [BMIM][Cl] не оказывает влияния на выход сахаров ферментативного гидролиза фракций полисахаридов.

Выводы

1. Установлено, что основными направлениями химических превращений компонентов биомассы соломы пшеницы при термообработке в среде хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия в интервале температур 80-150 °С являются: нарушение внутри- и межмолекулярного взаимодействия макромолекул компонентов соломы, аморфизация целлюлозы, деполимеризация лиг-

нина, дегидратация углеводов и термическое разложение продуктов фракционирования.

2. Установлено, что повышение продолжительности и температуры термообработки способствуют растворению компонентов биомассы соломы в хлориде 1-бутил-3-метилимидазолия, ослаблению прочности сетки водородных связей в макромолекулах целлюлозы и повышению в составе фракций полисахаридов доли гидролизуемых углеводов. При воздействии ультразвука интенсивность этих процессов возрастает.

3. Показано, что в условиях термообработки легко удаляются гемицеллюлозы, а процессы делигнификации протекают с высокой эффективностью только на начальной стадии и при температурах более 120 °С. В результате обработки из биомассы соломы удалось выделить более 90 % гемицеллюлоз и около 75 % лигнина от их содержания в соломе соответственно.

4. Установлено, что гемицеллюлозы соломы характеризуются высоким содержанием ксилана, а лигнин – преобладающим содержанием *n*-гидроксифенильных структурных фрагментов. С повышением температуры обработки в макромолекулах лигнина протекают процессы деметоксилирования и гидролиза эфирных связей.

5. Выявлено, что термообработка соломы в среде хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия повышает реакционную способность полисахаридов соломы при кислотном и ферментативном гидролизе. Наибольший суммарный выход сахаров ферментативного гидролиза полисахаридов соломы, превышающий в 5,3 раза выход сахаров из необработанной соломы и составляющий 83 % от теоретически возможного, был получен при термообработке при 140 °С (2 ч). При ультразвуковой термообработке максимальный выход сахаров, превышающий в пять раз выход сахаров из необработанной соломы, был получен при ферментализации полисахаридов соломы, обработанной при 100 °С (0,25 ч) ультразвуком мощностью 50 Вт.

6. Установлено, что экстракция органическими растворителями низкомолекулярных продуктов термообработки соломы позволяет сократить их содержание в хлориде 1-бутил-3-метилимидазолия лишь на 40-45%, а сверхкритическая CO₂-экстракция и адсорбция на активированном угле – практически полностью регенерировать хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия без потери эффективности при повторном его использовании.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Евстафьев, С.Н. Состав продуктов фракционирования биомассы соломы пшеницы в среде ионной жидкости / С.Н. Евстафьев, К.К. Хоанг // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2015. – № 3. – С. 21-27, автора – 0,13 пл.

2. Евстафьев, С.Н. Влияние условий обработки на выход и состав продуктов фракционирования соломы пшеницы в среде хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия / С.Н. Евстафьев, К.К. Хоанг // Химия растительного сырья. – 2016. – № 4. – С. 27-34, автора – 0,18 пл.

3. Хоанг, К.К. Оптимизация процесса обработки ультразвуком соломы пшеницы в среде хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия / К.К. Хоанг, С.Н. Евстафьев // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2017. – № 2. – С. 105-113, автора – 0,34 пл.

4. Евстафьев, С.Н. Очистка хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия после растворения соломы пшеницы / С.Н. Евстафьев, К.К. Хоанг // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2018. – Т. 61. – Вып. 3. – С. 83-87, автора 0,13 пл.

Публикации в прочих изданиях:

5. Хоанг, К.К. Исследование состава лигнина соломы пшеницы, выделенного при обработке в среде ионной жидкости, методом ИК-спектроскопии / К.К. Хоанг, Е.А. Казанцева, С.Н. Евстафьев // Актуальные проблемы химии и биотехнологии: материалы I Всерос. науч.-практ. конф. – Иркутск: ИРНИТУ, 2015. – С. 151-155, автора – 0,12 пл.

6. Хоанг, К.К. Фракционирование биомассы соломы пшеницы в среде 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида / К.К. Хоанг, С.Н. Евстафьев // Химия и технология растительных веществ: тез. IX Всерос. науч. конф. с междунар. участием и школой молодых ученых. – Сыктывкар, – Москва: Коми НЦ УрО РАН, 2015. – С. 186, автора – 0,02 пл.

7. Хоанг, К.К. Регенерация ионной жидкости методом экстракции тетрагидрофураном / К.К. Хоанг, С.Н. Евстафьев // Актуальные проблемы химии и биотехнологии: материалы II Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. – Иркутск: ИРНИТУ, 2016. – С. 38-40, автора – 0,09 пл.

8. Хоанг, К.К. Влияние условия обработки в ионной жидкости на выход и степень ферментализации целлюлозы соломы пшеницы / К.К. Хоанг, С.Н. Евстафьев, В.К. Гайда // Биотехнология в интересах экологии и экономики Сибири и Дальнего Востока: материалы VII Всерос. конф. с междунар. участием. – Улан-удэ: ВСГУТУ, 2016. – С. 117-121, автора – 0,15 пл.

9. Хоанг, К.К. Состав фракций гемицеллюлозы, выделенных при обработке ультразвуком соломы пшеницы в среде хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия / К.К. Хоанг, С.Н. Евстафьев // Актуальные проблемы химии, биотехнологии и сферы услуг: материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. – Иркутск: ИРНИТУ, 2017. – С. 129-133, автора – 0,1 пл.

10. Хоанг, К.К. Состав фракций лигнина, выделенных при обработке ультразвуком соломы пшеницы в среде хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия / К.К. Хоанг, С.Н. Евстафьев // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VII Всерос. конф. с междунар. участием. – Барнаул: АлтГУ, 2017. – С. 47-49, автора – 0,09 пл.