

УДК 676.166.3

ДЕЛИГНИФИКАЦИЯ ПШЕНИЧНОЙ СОЛОМЫ ПЕРОКСОСОЕДИНЕНИЯМИ

Пен Р.З., Каретникова Н.В., Вшивкова И.А., Пен В.Р.

ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет Министерства образования и науки России», Красноярск, e-mail: sibstu@sibstu.kts.ru

Кинетика делигнификации пшеничной соломы в системе «H₂O₂-H₂O-AcOH-AcOOH-катализатор» рассмотрена с позиций общей теории гомогенного катализа. В качестве катализатора использован вольфрамат натрия. Определены константы скоростей делигнификации и кислотной конденсации лигнина в диапазоне температур 313...363 К и эффективные энергии активации этих процессов соответственно 76,8 и 102,1 кДж/моль. Эти значения близки к определенным ранее при варке хвойной древесины (соответственно 68,1 и 92,4 кДж/моль). Изучен углеводный состав и динамика растворения полисахаридов пшеничной соломы. В исходном сырье идентифицированы глюкопираноза (целлюлоза), ксилоглюкан и арабиноксилан. В гидролизате соломы обнаружена манноза, но отсутствует галактоза. Основные компоненты, переходящие в раствор в первом периоде пероксидной варки пшеничной соломы, – лигнин и арабиноксилан. Дальнейшее снижение выхода при продолжении варки происходит за счет растворения продуктов окислительной и гидролитической деструкции каждого из полисахаридов твердого остатка.

Ключевые слова: солома пшеницы, кинетика делигнификации, пероксидная делигнификация, целлюлоза из соломы, катализаторы делигнификации, полисахариды пшеничной соломы

THE DELIGNIFICATION OF WHEAT STRAW BY PEROXOCOMBINATION

Pen R.Z., Karetnikova N.V., Vshivkova I.A., Pen V.R.

Siberian State Technological University, Krasnoyarsk, e-mail: sibstu@sibstu.kts.ru

The kinetics delignification of wheat straw in a system «H₂O₂-H₂O-AcOH-AcOOH-catalyst» is considered from position of the common theory of homogeneous catalysis. As the catalyst of sodium tungstate is used. The constants of velocities of delignification and acidic condensation of lignin at the temperature range 313...363 K and the effective activation energy of these processes (respectively 76,8 and 102,1 kJ/mol) are defined. These values are close to certain previously at cooking of coniferous wood (respectively 68,1 and 92,4 kJ/mol). Carbohydrate composition and dynamics dissolution of the wheat straw's polysaccharides is investigated. Glucopiranosе (cellulose), xyloglukan and arabinoxylan are identified in source raw materials. In the hydrolyzate of straw's mannose discovered, but galactose is not discovered. The basic components, passing in the solution in the first period the peroxide pulping of wheat straw, are lignin and arabinoxylan. The further reducing of output if you continue cooking comes from the dissolution products of oxidative and hydrolytic degradation of the solid residue's polysaccharides.

Keywords: wheat straw, kinetics delignification, peroxide delignification, cellulose from straw, delignification catalyst, polysaccharides of wheat straw

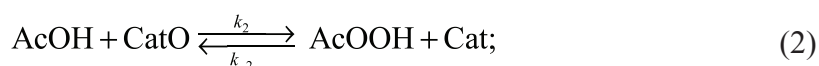
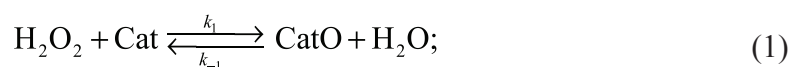
Однолетние растения привлекают всё большее внимание как сырьё для химической переработки, в том числе для производства технической целлюлозы. Это связано с быстрой возобновляемостью, совершенствованием методов заготовки, хранения и транспортировки соломы, а также с разработкой новых ресурсосберегающих и более экологически приемлемых способов переработки.

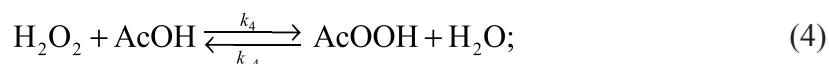
Ранее предложен формальный механизм и кинетика делигнификации хвойной и лиственной древесины в системе H₂O₂-H₂O-AcOH-AcOOH-Cat [2, 7, 8]. Согласно патенту [6], в качестве катализатора (Cat) применяют композиции, включающие соединения переходных металлов (молибдаты, вольфраматы), а также серную кислоту. В предлагаемой статье приведены результа-

ты изучения процесса пероксидной делигнификации пшеничной соломы с использованием названного формализма.

Катализный процесс в присутствии органических кислот сопровождается ацилированием пероксида водорода с образованием перкислот. Ниже рассмотрена кинетика основных реакций с участием уксусной кислоты и вольфрамата натрия. Поведение иных систем, в которых используются другие органические кислоты (муравьиная, щавелевая) или другие катализаторы (молибдаты, хроматы), в принципе аналогично, оно отличается от рассматриваемого формализма деталями поведения компонентов и величинами кинетических и термодинамических параметров.

Общая схема основных реакций (без стехиометрических коэффициентов):





Здесь знак CatO использован для обозначения пероксокомплекса, который образуется при взаимодействии пероксида водорода с катализатором по схеме (1).

Пероксокомплекс окисляет уксусную кислоту по реакции (2) с образованием перуксусной кислоты и регенерацией катализатора. Параллельно с этим пероксокомплекс разлагается по реакции (3) с выделением молекулярного кислорода, при этом также регенерируется катализатор. Образование перуксусной кислоты возможно и путем прямого ацилирования пероксида водорода уксусной кислотой без участия катализатора, по реакции (4), но со значительно меньшей скоростью. Следует допустить также возможность относительно медленного разложения пероксида водорода по реакции (5) без участия катализатора.

Процесс делигнификации включает две реакции: окисление лигнина L с образованием растворимого лигнина L_p и регенерацией кислоты по схеме (6); инактивацию (кислотную конденсацию) лигнина с образованием нерастворимого (конденсированного) лигнина I_k по схеме (7).

При окислительно-органо-растворительных варках происходит значительная деструкция полисахаридов. Это связано с существенным вкладом в общий процесс деструкции полисахаридов кислотно-катализируемого расщепления гликозидных связей, которое доминирует над окислительной деструкцией. Скорость гидролитического расщепления цепей клетчатки примерно в два раза превышает скорость их окислительной деструкции, причем заметная деполимеризация клетчатки имеет место уже на ранних стадиях варки [9]. Она существенно зависит от природы растворителя и соотношения «растворитель-вода».

Материалы и методы исследования

Эксперименты, целью которых было определение параметров кинетических уравнений, включали изотермическую обработку стеблей пшеницы *Triticum sp.*, заготовленной по окончании вегетационного периода, со свежеприготовленной смесью уксусной кислоты, пероксида водорода и воды в отношении соответственно 54:15:31 (по массе) при жидкостном

модуле 6 в присутствии каталитических количеств вольфрамата натрия. В ходе экспериментов варьировали температуру T в диапазоне от 313 до 363 К (от 40 до 90 °С) с шагом 10 К и продолжительность от 15 до 480 мин. По истечении заданной продолжительности варки твердый остаток промывали водой, высушивали и анализировали на содержание остаточного лигнина сернокислотным методом, а в жидкости определяли концентрации пероксида водорода и перуксусной кислоты.

Систему дифференциальных уравнений скоростей реакций, соответствующую схемам (1)...(7) [7], решали численным методом (система MATLAB, функция ode45) [3]. При этом использовали значения констант скоростей реакций (1)...(5), определенные ранее [7]. Константы k_6 и k_7 изменяли таким образом, чтобы минимизировать сумму квадратов невязок между расчетными и экспериментально наблюдаемыми концентрациями трех компонентов реакций – L_p , H_2O_2 и AcOOH .

В экспериментах, целью которых было установление динамики растворения полисахаридов при делигнификации, использовали исходную солому и образцы целлюлозы, отобранные в разные периоды варки при температуре 70 °С. Анализируемый материал гидролизировали серной кислотой, образовавшиеся сахара разделяли тонкослойной хроматографией, их количество определяли фотометрически.

Результаты исследования и их обсуждение

Отметим наиболее интересные особенности динамики процесса.

Кривые, отражающие динамику изменения концентрации перуксусной кислоты, экстремальны. Это обусловлено обратимостью реакций образования перуксусной кислоты по схемам (2) и (4) и одновременным протеканием необратимых процессов разложения пероксида водорода и пероксокомплексов с выделением молекулярного кислорода по реакциям (3) и (5).

Кривые динамики растворения лигнина имеют S-образную форму. Такой вид кривых характерен для динамики накопления конечного продукта при последовательных реакциях. В данном случае цепочка последовательных реакций включает превращение уксусной кислоты в перуксусную кислоту и окисление лигнина перуксусной кислотой.

При варке соломы явление инактивации лигнина выражено слабо. Отсутствие кон-

денсационных явлений отмечалось нами ранее [2, 8] при пероксидной делигнификации осиновой древесины, тогда как делигнификация сосновой древесины в тех же условиях сопровождалась весьма значительной инактивацией [7]. Эти особенности обусловлены тем, что хвойные лигнины имеют структуру G-типа, поэтому возможно протекание алкил-фенольных конденсационных процессов по пятому положению ароматического ядра фенилпропановых звеньев макромолекулы. Для листовых лигнинов характерна GS-структура, сиригильные фрагменты которой не участвуют в конденсационных процессах по этому механизму, так как содержат метоксильные группы в третьем и пятом положениях ароматического ядра. Макромолекулы лигнина стеблей злаковых растений имеют GSH-структуру [4, 5]. По данным Л. Кочевой [4], в лигнинах пшеницы, ржи, овса и ячменя усредненное соотношение мономерных звеньев гваяцильного, сиригильного и п-кумарового типов составляет соответственно 100:80:60, при этом среднее число метоксильных групп, приходящихся на одно звено, близко к хвойным G-лигнинам, чем, по-видимому, и объясняется обсуждаемая особенность поведения этих групп растений при варке.

Зависимости $\ln k_6$ и $\ln k_7$ от T^{-1} линейны. Эффективные энергии активации E приведены в таблице. Их величины близки к определенным ранее [2, 7] значениям для хвойной древесины соответственно 68,1 и 92,4 кДж·моль⁻¹.

Эффективные энергии активации процессов делигнификации и конденсации лигнина

Процесс	Индекс реакции	E, кДж·моль ⁻¹	r*
Растворение лигнина	6	76,8	0,987
Конденсация лигнина	7	102,1	0,995

Примечание. * коэффициент линейной корреляции между T^{-1} и $\ln k$.

Обращает на себя внимание более высокое значение энергии активации для реакции конденсации лигнина в сравнении с энергией активации процесса делигнификации. Следствием этого является более заметная инактивация лигнина при высоких температурах.

Строение индивидуальных полисахаридов нами не устанавливалось, поэтому использованные далее названия «глюканы»,

«маннаны» и др. относятся не к основной цепи в макромолекуле полисахарида (как это принято в химии древесины), а ко всем фрагментам макромолекул, из которых при гидролизе образуются соответствующие моносахариды – глюкоза, манноза и др.

Глюканы в пшеничной соломе представлены в основном целлюлозой, а также, возможно, ксилглюканом, поскольку среди продуктов гидролиза легкогидролизуемых полисахаридов глюкоза не обнаружена, а в гидролизате трудногидролизуемых найдено, кроме глюкозы, сравнительно небольшое количество ксилозы.

В гидролизате легкогидролизуемых полисахаридов отсутствует глюкоза, но в значительном количестве присутствует арабиноза и ксилоза. Естественно предположить, что источником арабинозы и части ксилозы является арабиноксилан. Это предположение согласуется с опубликованными данными о составе соломы злаков [1].

Второй по содержанию в пшеничной соломе группой полисахаридов являются легкогидролизуемые ксиланы. Согласно опубликованным данным [1] и результатам наших анализов, наиболее вероятным соединением в этой группе следует считать арабиноксилан, содержащийся также в некоторых других злаках.

Относительно того, в какой форме присутствуют в пшеничной соломе маннаны, трудно сделать уверенное заключение на основании полученной информации. В составе древесных полисахаридов имеются глюкоманнан и галактоглюкоманнан. Последний из них в соломе отсутствует, так как в гидролизатах не обнаружено галактозы. Древесный глюкоманнан относится к трудногидролизуемым полисахаридам, тогда как при гидролизе соломы все маннаны оказались в группе легкогидролизуемых, а все глюканы – в группе трудногидролизуемых полисахаридов.

Все обнаруженные полисахариды в большей или меньшей степени подвергаются гидролитической деструкции и окислительным превращениям в ходе варки, что приводит к снижению выхода технической целлюлозы уже после того, как удалено основное количество лигнина. Наиболее быстро претерпевают изменения арабинаны. Количество глюканов и ксиланов, основных компонентов твердого остатка, почти равномерно уменьшается в ходе всей варки.

Выводы

1. Макрокинетика делигнификации пшеничной соломы в реакционной смеси «H₂O₂–H₂O–AcOH–AcOOH–катализатор» удовлетворительно описывается схемой ос-

новых стадий процесса с позиций общей теории гомогенного катализа.

2. Продолжение варочного процесса после достижения необходимой степени делигнификации приводит к нежелательному снижению выхода технической целлюлозы из-за продолжающейся деградации полисахаридов.

Список литературы

1. Азаров В.И. Химия древесины и синтетических полимеров / В.И. Азаров, А.В. Бузов, А.В. Оболенская. – 2-е изд. – СПб.: Лань, 2010. – 624 с.

2. Каретникова Н.В. Кинетика окислительной делигнификации хвойной и лиственной древесины в системе «пероксид водорода – уксусная кислота – перуксусная кислота – катализатор»: дис. ... канд. хим. наук. – Красноярск, 1999. – 154 с.

3. Кетков Ю.Л. MATLAB 6.x: программирование численных методов / Ю.Л. Кетков, А.Ю. Кетков, М.М. Шульдц. – СПб.: БХВ-Петербург, 2004. – 672 с.

4. Кочева Л.С. Структурная организация и свойства лигнина и целлюлозы травянистых растений семейства злаковых: дис. ... д-ра хим. наук. – Сыктывкар, 2008. – 381 с.

5. Миронов М. В. Гидродинамические свойства и структура макромолекул лигнинов овса *Avena sativa* и капусты *Brassica oleracea*: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Архангельск, 2011. – 17 с.

6. Способ получения волокнистого полуфабриката для изготовления бумаги: патент РФ № 2042004 / Суворова С.И., Пен Р.З., Мельников Е.Б., Леонова М.О., Бывшев А.В., Беляев Е.Ю. – 1995. Бюл. № 23.

7. Кинетика делигнификации хвойной древесины перуксусной кислотой / Р.З. Пен, В.Р. Пен, М.О. Леонова, И.Л. Шапиро, Н.В. Каретникова // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72. – Вып. 9. – С. 1541–1545.

8. Кинетика делигнификации лиственной древесины перуксусной кислотой / Р.З. Пен, В.Р. Пен, Н.В. Каретникова, И.Л. Шапиро // Вестник СибГТУ. – 1999. – № 1. – С. 76–83.

9. Evtugin D.V. Oxygen delignification in Aqueous Organic Solvents Media / D.V. Evtugin, I.P. Deineko, P. Neto // Cellulose Chem. and Technol. – 1999. – Vol. 33. – P. 103–123.

References

1. Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaya A.V. Khimiya drevesiny i sinteticheskikh polimerov [The Chemistry of Wood and synthetic Polymers]. Saint-Petersburg, Lan, 2010. 624 p.

2. Karetnikova N.V. Kinetika oksislitel'noy delignifikatsii khvoynoy i listvennoy drevesiny v sisteme «peroksid vodoroda – uksusnaya kislota – peruksusnaya kislota – katalizator» [The Kinetics of oxidation delignification of coniferous and porous wood in a Sistem «H₂O₂–H₂O–AcOH–AcOOH-catalyst»]. Dis., Krasnoyarsk, 1999. 154 p.

3. Ketkov Yu.L., Ketkov A.Yu., Shults M.M. MATLAB 6.x: programmirovaniye chislennykh metodov [MATLAB 6.x: the Programming of numerical Methods]. Saint-Petersburg, BHV- Petersburg, 2004. 672 p.

4. Kocheva L.C. Strukturnaya organizatsiya i svoystva lignina i tsellulozy travyanistykh rasteniy semeystva zlakovykh [The structural Organization and Property of Lignin and Cellulose of herbaceous Plant]. Dis., Syktyvkar, 2008. 381 p.

5. Mironov M.V. Gidrodinamicheskie svoystva i struktura makromolekul ligninov ovsy *Avena sativa* i kapusty *Brassica oleracea* [Hydrodynamic Properties and Structure of Lignin's Macromolecule of the Oats *Avena sativa* and Cabbage *Brassica oleracea*]. Autoref. Dis., Arkhangelsk, 2011. 17 p.

6. Suvorova S.I., Pen R.Z., Melnikov E.B., Leonova V.O., Byvshev A.V., Belyaev E.Yu. Sposob polucheniya voloknistogo polufabrikata dlya izgotovleniya bumagi [The Method of Production of the Pulp for the Paper Industry]. Patent RF No. 2042004, 1995.

7. Pen R.Z., Pen V.R., Leonova M.O., Shapiro I.L., Karetnikova N.V. Zhurnal prikladnoy khimii – Journal of Applied Chem., 1999, v.72, no. 9, pp. 1541–1545.

8. Pen R.Z., Pen V.R., Karetnikova N.V., Shapiro I.L. Vestnik SibGTU – Bulletin of Siberian State Technological University, 1999, no. 1, pp. 76–83.

9. Evtugin D. V., Deineko I. P., Neto P. Cellulose Chem. and Technol., 1999, vol. 33, pp. 103–123.

Рецензенты:

Алашкевич Ю.Д., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой машин и аппаратов промышленных технологий, ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет» Министерства образования и науки РФ; г. Красноярск;

Рязанова Т.В., д.т.н., профессор, заведующая кафедрой химической технологии древесины и биотехнологии, ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет» Министерства образования и науки РФ, г. Красноярск.

Работа поступила в редакцию 07.05.2013.