

3 – С. 328-335.

9. Коренман, И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений / И.М. Коренман. – М.: Химия, 1970. – 334 с.

10. ГОСТ 13192 – 73. Вина, виноматериалы и коньяки. Метод определения сахаров. Введ. 1975-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1973. – 14 с.

11. Бурцева Е.А., Гора А.А., Будаева В.В. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы IV Всерос. конф., Барнаул, 21-23 апреля 2009 г.: в 2 кн. / под. ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2009. – Кн. 1. – С. 148–151.

12. Будаева В.В., Бурцева Е.А., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н. // Химия XXI век: новые технологии, новые продукты: материалы XII науч.-практ. конф., Кемерово, 21-24 апреля 2009 года. – Кемерово: КузГТУ, 2009 – С. 30-33.

13. Бурцева Е.А., Будаева В.В. // Технологии и оборудование химической, биологической и пищевой промышленности: материалы 2-й Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Бийск, 14-15 мая 2009 года. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2009. – С 129-135.

СВОЙСТВА МИСКАНТУСА ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ В РЕАКТОРЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ-2009

В.В. Будаева, Н.В. Бычин, Г.В. Сакович

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий
Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН)

В статье приведены результаты исследования свойств российского мискантуса в реакторе высокого давления-2009 (РВД-09). Установлено, что мискантус после обработки в РВД-09 и промывки щелочью представляет собой волокнистый продукт со свойствами, близкими к технической целлюлозе. Определена реакционная способность к ферментации образцов мискантуса после РВД-09 и различных приемов обработки в сравнении с исходным сырьем.

Ключевые слова: мискантус, реактор высокого давления, техническая целлюлоза, ферментный гидролиз, Целлолюкс-А.

ВВЕДЕНИЕ

Существует достаточное количество примеров исследования физико-химического превращения растительного сырья в жестких условиях: при высоких температурах и высоких давлениях. Одной из ярких в этой области работ, выполненных в Сибири, была экспериментальная работа по исследованию поведения основных компонентов древесины в условиях взрывного автогидролиза с обеспечением полного анализа твердых и жидких продуктов [1]. Авторами были установлены основные реакции: отщепление метоксильных, ацетильных и пропиловых групп с образованием метанола, уксусной кислоты, изопропанола; гидролитическое расщепление легкогидролизуемых углеводов древесины с образованием сахаров; дегидратация и термическое разложение сахаров с образованием летучих органических продуктов, в первую очередь фурфурола; деполимеризация исходного лигнина с образованием низкомолекулярных фрагментов; реакции конденсации

имеющихся продуктов с лигнином с образованием дополнительного количества так называемого «псевдолигнина». Логическим завершением проведенных исследований стало внедрение разработанного оборудования в промышленности для получения волокнистых плит.

Исследование воздействия высоких температур и давления на недревесное растительное сырье активно проводится за рубежом. При исследовании зависимости ферментативного гидролиза продукта предобработки горячей водой люцерны от способов предобработки обнаружены фракция гемицеллюлозы (87 %), фракция целлюлозы (24 %) и лигнин (6 %), сумма которых больше, чем в опыте без предобработки. Однако при этом не доказано, что такой вид обработки приводит к большему общему количеству ферментативных сахаров для ферментативного осахаривания или к большему количеству этанола после соответствующего сбраживания [2].

Авторами [3] описано применение субкритической воды в качестве «зеленого» растворителя для гидролиза рисовых отрубей и экстракции их масла с целью получения ценных материалов. Испытания, проведенные при температурах от 100 °С до 360 °С и времени удержания 5 мин в реакторе периодического действия, показали, что субкритическая вода является перспективной средой для растворения биомассы в воде.

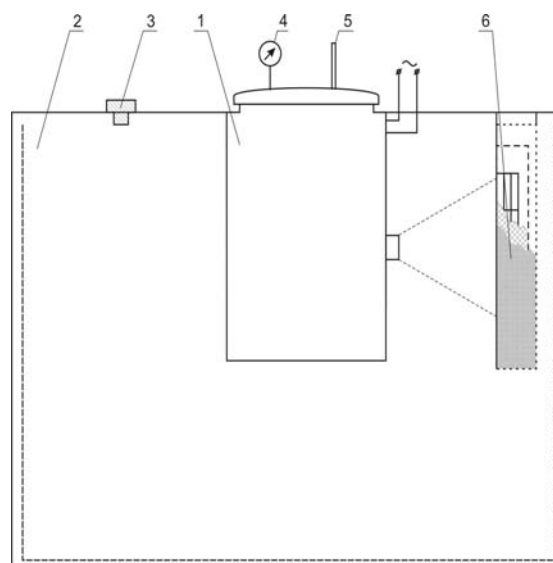
Эксперименты по обработке паровым взрывом образцов мискантуса на опытной установке «СТАКЕТЕСН» с использованием небольшого реактора (объемом до 10 л) проведены с целью исследования зависимости степени полимеризации и чистоты целлюлозы от условий парового взрыва (фактора «жесткости») [4]. Полученные образцы обработанного мискантуса дополнительно очистили определенным образом и использовали для изготовления стандартных листов бумаги ручного отлива (80 г м²). Эти листы бумаги проанализировали и исследовали, чтобы оценить потенциальную возможность использования целлюлозы мискантуса после обработки паровым взрывом для изготовления бумаги. В результате сделан вывод, что целлюлозный продукт имеет положительные физические, механические и оптические характеристики. Это означает, что бумага из мискантуса может быть пригодной как для печати, так и офисного использования, а также для обертки и упаковки пищевых продуктов.

В продолжение начатых ранее работ по исследованию условий переработки российского мискантуса [5, 6] проведено определение эффективности безреагентного предгидролиза этого вида сырья в условиях автоклавирования в течение 1 ч в диапазоне температур от 140 °С до 220 °С, без внесения катализаторов. Установлено, что в таких условиях эффективно осуществляется гидролиз гемицеллюлоз (увеличение суммы редуцирующих веществ с 5 г/л до 10 г/л), одновременно протекает и концентрирование лигнина в получаемой лигноцеллюлозе (с 24 % до 49 %) [7].

Целью данной работы является исследование свойств российского мискантуса [5], обработанного в реакторе высокого давления РВД-2009.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактор (рисунок 1) разработан в ИПХЭТ СО РАН.



Размеры ячеек уловки:
крупная - 30 мм * 5 мм;
средняя - 3 мм * 3 мм;
мелкая - 0,4 мм * 0,4 мм.

Рисунок 1. Реактор высокого давления с ловушкой (РВД-2009): 1 – РВД, 2 – емкость для приема реакционной смеси; 3 – заглушка-винт для спуска избыточного давления; 4 – прибор для измерения давления (с регистрацией); 5 – термометр (с регистрацией); 6 – экран с ловушкой

Навеску измельченного на кусочки 1,0-1,5 см мискантуса замачивали в воде за сутки для полного набухания сырья, затем помещали в РВД, дополнительно доливали воды до модуля 1:10, герметизировали. Нагревали до температуры 140 °С, при определенном давлении алюминиевая мембрана рвалась, и реакционная масса с силой выбрасывалась на ловушку из набора сит. Полученный продукт собирали с каждого сита отдельно и анализировали.

Полученные таким образом фракции обработанного в РВД мискантуса были исследованы методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе «JSM-840» фирмы «Jeol» с рентгеновским микроанализатором Link-860 серии II.

Каждая фракция была поделена по массе пополам, одна половина смешана с водой при модуле 10, другая с 2 %-ным раствором NaOH при модуле 10, затем суспензии перемешивались с одинаковой скоростью на перемешивающем устройстве (модель «6410М» фирмы «Экрос») при температуре 40 °С в течение 2 ч. После чего каждую суспензию отдельно отфильтровали, промыли водой, вторую (щелочную) – до нейтральной реакции промывной воды, высушили в сушильном

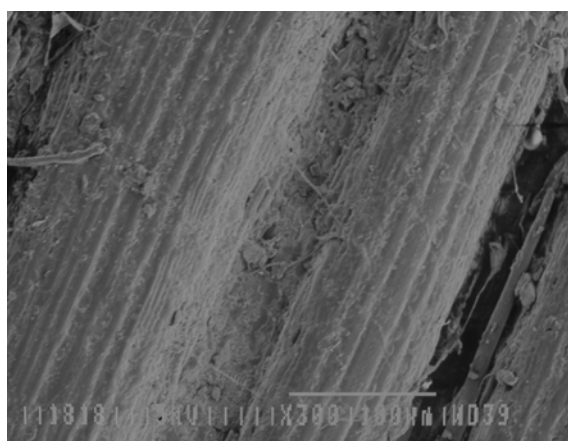
шкафу при температуре 100-105 °С в течение 1,5 ч. После взвешивания определили выход продукта после промывки (с учетом влажности полученного продукта и исходного сырья).

Массовую долю кислотонерастворимого лигнина в исходном и обработанном в РВД мискантусе определяли по стандартной методике [8].

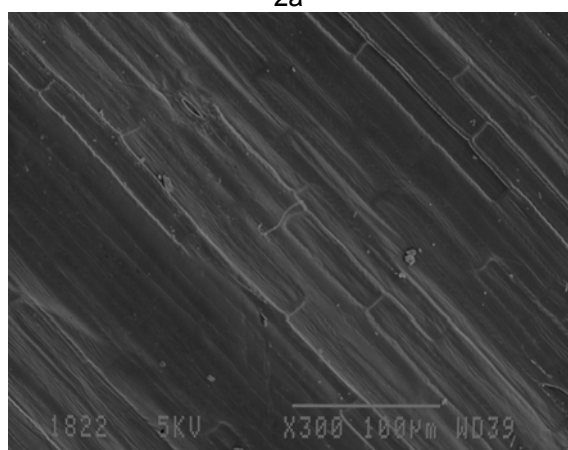
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные эксперименты по обработке мискантуса в РВД-2009 показали, что присутствует, к сожалению, только твердая фаза и распределение по ситам следующее: отсутствие материала на крупной сетке (ячейка 30 x 5 мм), 60-80 % на средней сетке (ячейка 3 x 3 мм), 20-40 % на мелкой сетке (ячейка 0,4 x 0,4 мм).

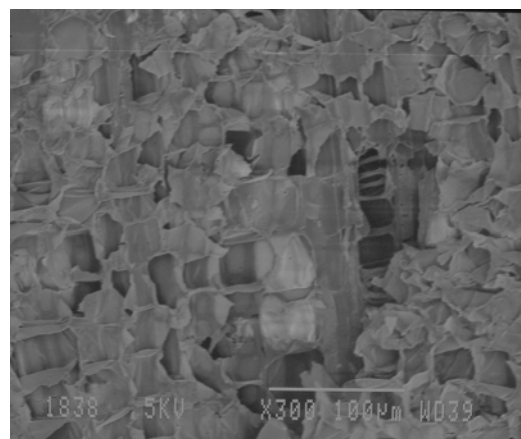
Фракции обработанного мискантуса были пронумерованы: собранная со средней сетки – № 2, собранная с мелкой сетки – № 3.



2а



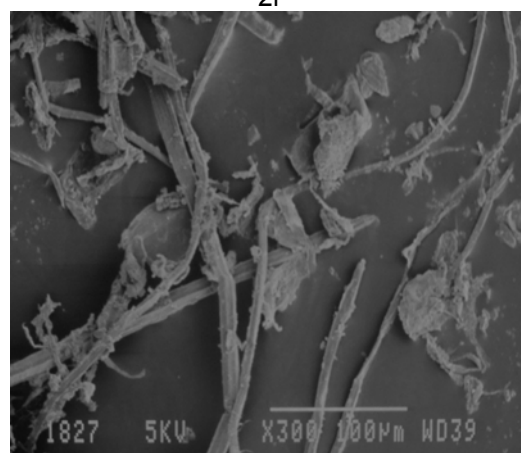
2б



2в



2г



2д

Рисунок 2. Фото РЭМ мискантуса: 2 а – соломина с внешней стороны; 2 б – соломина с внутренней стороны, 2 в – сердцевина соломины; 2 г – мискантус после РВД, фракция № 2; 2 д – мискантус после РВД, фракция № 3

По внешнему виду они различались значительно. Влажности мискантуса фракции № 2 и фракции № 3 82,7 % и 90,5 %, соответственно, что подтверждает различную способность фракций удерживать воду. Поэтому, в

первую очередь, фракции были исследованы методом РЭМ.

Результаты исследования методом РЭМ исходного мискантуса и полученных после РВД фракций приведены на рисунке 2.

При сравнении фотографий исходного мискантуса (2 а – соломины с внешней, 2 б – внутренней сторон, 2 в – сердцевины соломины – паренхимы при поперечном разрезе) с фотографиями 2 г – фракции № 2 (средняя сетка) и 2 д – фракции № 3 (мелкая сетка) установлено, что в обработанном в РВД сырье произошло разрушение целостности исходного материала с образованием двух различных по структуре компонентов: фибрилловых волокон и лигниновых частиц неправильной формы. Причем, в первом случае наблюдаются отдельные фибрилловые жгуты диаметром до 150 мкм и длиной до 10 мм, фибрилловые моноволокна диаметром 5-10 мкм. При более полном разрушении размеры волокон уменьшаются, частицы паренхимы разрушаются и сминаются до плотных образований размера 10-100 мкм. Частицы лигнина расположены как отдельно, так и на поверхности фибрилловых жгутов и моноволокон.

Таким образом, в результате обработки в РВД мискантуса наблюдаются следующие изменения:

- произошло продольное и поперечное разрушение внешней оболочки соломенного стержня на отдельные фибрилловые жгуты и фибрилловые моноволокна; определена длина волокон 0,2-2,0 мм;
- произошло частичное и полное отделение лигнина от фибрилловых волокон;
- произошло разрушение и смятие сердцевины соломы – паренхимы;
- характер изменений сырья двух фракций подобен, однако, количественные изменения различны. Образец фракции № 3 претерпел более существенные изменения.

Фракции № 2 и № 3, разделенные по массе пополам, промытые водой и раствором NaOH, получили нумерацию, представленную в таблице 1. Полученные образцы № 2.1, 2.2, 3.1, 3.2 во влажном состоянии (до сушки) были также исследованы методом РЭМ (фото не приведены в статье). Сравнение фотографий РЭМ образцов одной фракции, но промытых водой и раствором NaOH, подтверждает версию удаления «осколков» лигнина промывкой раствором щелочи с поверхности моноволокон целлюлозы и из всего материала в целом. Было также обнаружено при сравнении фото РЭМ различных фракций, что в образце № 3.2 присутствуют в основном

фибрилловые волокна, а бесформенные частицы лигнина практически отсутствуют. Кроме того, в волокна в этом образце намного тоньше, но не короче.

Выход образцов №№ 2.1, 2.2, 3.1, 3.2 и массовая доля кислотонерастворимого лигнина в них приведены в таблице 1.

Как следует из представленных в таблице 1 данных, выходы продуктов после промывки 2 %-ным раствором NaOH составляют 48,1 % и 67,8 % для фракций № 2 и № 3, соответственно, массовые доли лигнина имеют близкие значения 7,25 % и 6,79 %, что соответствует характеристикам технической целлюлозы.

Действительно, внешний вид этих продуктов имеет много общего с технической целлюлозой, полученной нами ранее из мискантуса химическими способами [5]. Образец № 3.2 тонковолокнистый, однородный по консистенции и окрашенный в бежевый цвет, по внешнему виду аналогичен плохо отбеленной целлюлозе из мискантуса.

Таблица 1

Результаты исследования полученных продуктов переработки мискантуса после РВД фракций 2 и 3, промытых водой и раствором NaOH

Образец, №	Выход*, %	Массовая доля лигнина*, %
Фракция № 2	2.1 (вода)	73,6
	2.2 (NaOH)	48,1
Фракция № 3	3.1 (вода)	96,9
	3.2 (NaOH)	67,8

* – абсолютно сухой продукт в пересчете на абсолютно сухое сырье

Следующий опыт с мискантусом после обработки в РВД заключался в смешении фракций № 2 и № 3, затем разделении на три равные по массе части. Первая часть была просто высушена (образец № 4), вторая промыта водой и высушена (образец № 5), третья – промыта 2 %-ным раствором NaOH, затем водой до нейтральной реакции и высушена (образец № 6). Промывка проведена на перемешивающем устройстве в одинаковых условиях (модуль, температура, скорость, время), как описано выше.

Приготовленные таким образом образцы №№ 4, 5 и 6, а также исходный мискантус использовались в качестве субстратов для ферментативного гидролиза с использованием отечественного ферментного комплекса «Целлолюкс-А» в условиях, описанных ранее авторами [9]. В состав «Целлолюкса-А» входят целлюлаза, β-глюконаза, ксиланаза, глюкоамилаза, данный ферментный комплекс

предназначен для гидролиза некрахмалистых веществ. О результатах ферментации делали выводы после определения концентрации моносахаров в пересчете на глюкозу в гидролизате после 72 ч ферментативного гидролиза.

Свойства продуктов после РВД и результаты их ферментации в сравнении с исходным мискантусом приведены в таблице 2.

Таблица 2

Свойства продуктов после РВД и результаты их ферментации в сравнении с исходным мискантусом

Образец, №	Выход*, %	Массовая доля лигнина*, %	Концентрация моносахаров в гидролизате**, г/л	Выход моносахаров**, %
Исходный мискантус	-	19,5	1,32	3,96
4. Просто высушен	100,0	18,5	6,31	18,93
5. Промыт водой и высушен	68,3	15,7	4,80	14,40
6. Промыт NaOH и высушен	49,9	9,7	3,73	11,19

Примечание: * – абсолютно сухой продукт в пересчете на абсолютно сухое сырье; ** – моносахара в пересчете на глюкозу, определенные спектрофотометрическим способом с использованием 3,5-динитросалициловой кислоты. [10]

Исходный мискантус и образец № 4, представляющий собой высушенный мискантус после обработки в РВД, имеющие близкие значения массовой доли лигнина, по результатам ферментации различаются почти в 6 раз (выходы моносахаров 3,96 % и 18,93 %). Образец продукта после РВД, промытый водой, имеет лигнин 15,7 %, это означает, что лигнин мискантуса в РВД претерпевает деструкцию и может быть частично (на 15 %) удален из лигноцеллюлозы при промывке водой. При этом способность к ферментации образца № 5 не повышается (выход моносахаров 14,40 %), вероятно, это связано с одновременной потерей легкогидролизуемых полисахаридов. Образец № 6, имеющий самый низкий лигнин 9,7 %, что соответствует потере лигнина 47,6 % при промывке раствором щелочи, характеризуется невысокой способностью к ферментации в сравнении с образцом № 4 (выход моносахаров в гидролизате всего 11,19 %).

Выход продукта № 6 составляет 49,9 % и имеет значение, близкое к нативному содержанию целлюлозы в мискантусе. Следует отметить, что при постановке способа определения реакционной способности к ферментации продуктов переработки мискантуса в качестве стандартов субстрата была исследована промышленная микрокристаллическая целлюлоза, выход моносахаров в гидролизате которой в аналогичных условиях со-

ставил не более 11,0 %. Таким образом, полученные результаты позволяют обозначить образец № 6 с максимальным содержанием целлюлозы.

Далее исследования свойств мискантуса после обработки в РВД будут продолжены на новой установке РВД-2010.

Работа выполнена в рамках проекта 5 программы 19 Президиума РАН «Химическое обогащение возобновляемого «концентрированного» целлюлозосодержащего сырья».

ВЫВОДЫ

Исследованы продукты обработки российского мискантуса в РВД методом растровой электронной микроскопии, стандартными физико-химическими и биотехнологическими методами.

Установлено, что мискантус после обработки в РВД и промывки раствором гидроксида натрия представляет собой волокнистый продукт со свойствами, близкими к технической целлюлозе.

Определена реакционная способность к ферментации образцов мискантуса после РВД и различных приемов обработки в сравнении с исходным сырьем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ефремов А.А., Кротова И.В. // Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – С. 19-39.
2. R. G. Koegel et al. // Research Summaries – 1997. – P. 25-27.
3. Omid Pourali et al. // Food Hydrocolloids. – 15 (2009). – P. 1-7.
4. Jones M. B., Walsh M. (eds.). Miscanthus for energy and fibre. James & James. London. – P 140-147.
5. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 328-335.
6. Шумный В.К. и др. // Информационный вестник ВОГиС. – 2010. – Т. 14, №1. – С. 122-126.
7. Митрофанов Р.Ю., Денисова М.Н. // Химия и технология растительных веществ: материалы VI Всеросс. конф., Санкт-Петербург, 14-18 июня 2010 г. – Санкт-Петербург: ООО Сборка, 2010. – С. 74-75.
8. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: Учебное пособие для вузов. – М.: Экология, 1991.– 320 с.
9. Бурцева Е.А., Будаева В.В. // Технологии и оборудование химической, биологической и пищевой промышленности: материалы 2-й Всеросс. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Бийск, 14-15 мая 2009 года. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-т, 2009. – С 129-135.
10. Коренман, И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений / И.М. Коренман. – М.: Химия, 1970. – 334 с.

СИНТЕЗ 1,7,7-ТРИМЕТИЛБИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТАН-2-ИЛ НИТРОКАРБАМАТА И ЕГО КАЛИЕВОЙ СОЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ БОРНЕОЛА С ДИНИТРОМОЧЕВИНОЙ

С.Г. Ильясов, М.В. Тильзо

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН)

Взаимодействием N,N'-динитромочевины с борнеолом были впервые синтезированы 1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил нитрокарбамат и его калиевая соль

Ключевые слова: N,N'-динитромочевина, борнеол, 1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил нитрокарбамат, калиевая соль 1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил нитрокарбамата, производные терпенового бициклического спирта, нитрокарбамоилборнеол.

ВВЕДЕНИЕ

Борнеол – терпеновый бициклический спирт, достаточно широко распространен в природе, как в виде изомеров, так и в виде их сложных эфиров. Находит применение в качестве исходного сырья в фармацевтической, парфюмерной промышленности и товаров бытовой химии.

Основные способы получения из растительного сырья: гидролиз борнилацетата, выделение из эфирных масел, гидратация пиненов, воздействие на камфен уксусной или муравьиной кислотой в присутствии кислотного катализатора с последующим омылением эфиров [1].

В настоящее время в мире ведутся работы по модификации борнеола, с целью получения новых веществ, обладающих биологической и физиологической активностью. В этом аспекте неизученным остается вопрос

получения нитроаминопроизводных борнеола. Для устранения этого пробела нами были синтезированы нитрокарбамоилборнеол (3), а также его калиевая соль (4).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтезы проводили в стеклянной колбе, снабженной подогревом, перемешивающим устройством и обратным холодильником. Проводили в различных растворителях, при различных температурах. За ходом реакции следили по смещению пика в УФ-спектре. После полного протекания реакции нитрокарбамоилборнеол выделяли в виде К-соли, которую промывали этанолом, а затем перекристаллизовывали из водно-этанольного раствора два раза.

Регистрацию ИК-спектров проводили на фурье-спектрометре «ФТ-801», с использо-