

Пути глубокой переработки лигина по безотходной технологии

Термины и определения: Лигнин (от лат. lignum — дерево, древесина) представляет собой природный полимер, характеризующее одревесневшие стенки растительных клеток. Сложный трехмерный полимер, содержащееся в клетках сосудистых растений и некоторых водорослях. Почти так же распространен, как такой полисахарид, как целлюлоза. Одревесневшие клеточные оболочки обладают микроструктурой, которую можно сравнить со структурой железобетона: микрофибриллы целлюлозы выполняют функцию арматуры, а лигнин, обладающий высокой прочностью на сжатие работает как бетон. Лигнин расположен в клеточных стенках и межклеточном пространстве растений и скрепляет целлюлозные волокна. Вместе с гемицеллюлозами он определяет механическую прочность стволов и стеблей. Кроме того, лигнин обладает мембранными свойствами, снижает проницаемость клеточных стенок для воды и питательных веществ. С химической точки зрения лигнин является производным ароматических углеводородов. Древесина лиственных пород содержит 18-25 % лигнина, хвойных - 23-50 %, в соломе злаков 12 - 20 % от массы. В анализе древесины лигнин рассматривают как негидролизующую часть древесины. Лигнин в отличие от углеводов не является индивидуальным веществом, а представляет собой сополимер ароматических мономеров близкого строения. Мономерные звенья макромолекулы лигнина называют фенилпропановыми единицами (ФПЕ), поскольку эти структурные единицы являются производными фенилпропана. Хвойный лигнин состоит практически целиком из гваяцилпропановых структурных единиц. В состав лиственного лигнина кроме гваяцилпропановых единиц входят в большом количестве сирингилпропановые единицы. В состав некоторых лигнинов, главным образом травянистых растений, входят единицы, не содержащие метоксильных групп - гидроксифенилпропановые единицы. Общей структурной единицей всех видов лигнина является фенилпропан (C_9H_{10}), а различия связаны с разным содержанием функциональных групп. Его предшественником, как и ряда др. ароматических соединений в растениях, является шикимовая кислота. Пути биосинтеза лигнина окончательно не выяснены. Исходный продукт - D-глюкоза, непосредственные предшественники - транс-кониферилловый, транс-синаповый и транс-кумаровый спирты. Из этих спиртов лигнин образуется в результате дегидрогенизационной полимеризации через промежуточные ароксильные радикалы. Биосинтез осуществляется под действием еще недостаточно изученных ферментных систем. Лигнин - конечный продукт метаболизма. В древесине он химически связан с полисахаридами (гл. обр. с гемицеллюлозами), как предполагают, сложноэфирными, гликозидными и простыми бензилэфирными связями. Образование лигнина в биосинтезе осуществляется через следующие основные стадии: шикимовая кислота => фенилаланин => коричная кислота => феруловая кислота => кониферилловый спирт => лигнин. В соответствии с современными познаниями лигнин - сетчатый сополимер, получающийся в результате поликонденсации нескольких монолигнолов - коричных спиртов (паракумарового, кониферилового, синапового).

В растениях лигнин находится в виде комплексов с целлюлозой. Значительная часть протолигнина переходит в растворенное состояние после обработки древесины грибами бурой гнили, вызывающими ферментативный гидролиз полисахаридов.

Свойства лигнина

Лигнин - аморфное в-во от светло-кремового до темно-коричневого цвета (в зависимости от способа выделения), молекулярная масса растворимых лигнинов от 1 до 150 тыс., плотн. 1,25-1,45 г/см³. Лигнин окрашивается основными красителями и даёт цветные реакции, характерные для фенолов. Лигнин проявляет пластические свойства при повышенном давлении и температуре, особенно во влажном состоянии. Лигнины, выделенные различными способами, отличаются по составу и свойствам как от продукта в нативной форме (протолигнина), так и друг от друга. Протолигнин практически не растворим в органических растворителях. При использовании этанола извлекается лишь небольшая его часть: из хвойной древесины до 3%, из лиственной до 7% (лигнин Браунса). Растворимость возрастает в результате интенсивного диспергирования (напр., в вибрмельницах или под действием ультразвука) древесной муки, суспендированной в жидкости, не вызывающей набухания лигнина, например в толуоле. С экстракцией диоксаном при комнатной температуре из древесины хвойных пород извлекают до 50% лигнина (лигнин Бьёркмана, или лигнин молотой древесины). Последний близок по составу и свойствам к протолигнину. Более полному растворению способствует также добавка к растворителю (этанолу, диоксану, ДМСО, уксусной к-те, фенолу, толуолу и др.) каталитич. количеств кислот, например соляной, солей переходных металлов. При этом получают этанол-лигнин, диоксан-лигнин и т. п. С некоторыми растворителями (этанолом, фенолом) лигнин реагирует химически. При нагревании лигнин растворяется в гидротропных растворах (в водных р-рах натриевых солей ксилон- или цимолсульфокислоты), из которых лигнин выделяют разбавлением р-ра водой. В кислых водных р-рах лигнин реагирует с тиогликолевой к-той и растворяется в ней при послед. обработке щелочью. Лигнин - нерегулярный полимер. Его разветвленные макромолекулы построены из остатков замещенных фенолоспиртов: 3-метоксигидроксикоричного, или кониферилового, 3,5-диметокси-4-гидроксикоричного, или синапового (синапинового), и п-гидроксикоричного, или п-кумарового. Лигнин легко хлорируется в положения 5 и 6 ароматич. кольца; одновременно происходит деметилирование метоксильных групп, замещение атомом хлора боковой цепи, гидролиз простых эфирных связей между элементарными звеньями и окисление, приводящие к деструкции макромолекулы. Нитрование лигнина осуществляется так же легко, как и хлорирование, но в большей степени осложнено р-циями окисления. Мягкое избирательное окисление лигнина нитробензолом в щелочной среде служит для оценки его изменения при выделении или в др. процессах. При этом расщепляются связи между а- и в-углеродными атомами в звеньях макромолекулы, содержащих бензилспиртовую группу или связь С=C, в результате чего образуется смесь

гидроксиароматич. альдегидов (сиреневый, ванилин) и кислот. Так, выход ванилина и ванилиновой к-ты из малоизмененного лигнина Бьёркмана составляет 33,4%, из сернокислотного лигнина - всего 6,7%. Важное значение имеет также окисление лигнина (напр., действием озона, кислорода в щелочной среде, H_2O_2 , ClO_2 , гипохлоритов) с целью удаления его остатков при отбеливании целлюлозы. При нагревании лигнина с этанолом в присут. соляной кислоты образуются гидроксиароматические кетоны (кетоны Гибберта). При расщеплении лигнина натрием или калием в жидком NH_3 получают мономерные производные фенилпропана. При обработке лигнина минеральными кислотами и основаниями лигнин гидролизует. Так, при сульфатном способе получения целлюлозы (обработка древесины водным р-ром смеси $NaOH$ и Na_2S) под действием нуклеофилов (ионов OH^- и SH^-) происходит расщепление эфирных связей, приводящее к деструкции протолигнина и растворению образовавшихся продуктов в варочном сульфатном щелоке. При получении целлюлозы сульфитной варкой древесины (обработкой р-рами сульфитов NH_4 , Na , Ca или Mg , содержащими небольшое кол-во свободной SO_2) сульфогруппа присоединяется в α -положение боковой цепи. Одновременно происходит частичный гидролиз лигнина по эфирным связям. При этом одни звенья сульфируются легко (при любом рН), другие - только в сильноокислых средах. В нейтральных и щелочных средах сульфирование осуществляется через промежут. хинонметид с послед. присоединением к нему H_2SO_3 , в кислых средах - через бензилкарбокатион с послед. присоединением SO_3H -группы. В результате лигнин переходит в р-р в виде лигносульфонатов - солей т. н. лигносульфоновых кислот. Последние - сильные органические кислоты (степень диссоциации в водных р-рах 60%), выделяемые из лигносульфонатов диализом и далее с помощью ионообменных смол. Товарные лигносульфонаты получают упариванием обессахаренного сульфитного щелока и выпускают в виде жидких и твердых т. наз. концентратов сульфитно-спиртовой барды (мол. м. от 200 до 60 тыс.), содержащих 50-90% по массе сухого остатка. Строение лигносульфоновых к-т и их солей окончательно не установлено.

Получение лигнина

Принято различать протолигнин, - лигнин содержащийся внутри растения в его естественной форме, и технические его формы, полученные извлечением из растительной ткани при помощи различных физикохимических методов. Лигнин не изготавливают специально, он и его химически модифицированные формы являются отходами биохимического производства. В ходе физико-химической переработки растительной ткани молекулярная масса лигнина уменьшается в несколько раз, а его химическая активность возрастает. Из растительных тканей лигнин может быть выделен: растворением углеводов (полисахаридных) компонентов, например их гидролизом в присутствии минеральных кислот (сернокислотный и солянокислый лигнин); действием т. н. медноаммиачного р-ра, представляющего собой р-р гидроксида тетраамминмеди (II) в 25%-ном водном р-ре аммиака $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ (медно-аммиачный лигнин); окислением периодатом

(периодатный лигнин); растворением самого лигнина (нагреванием в присутствии щелочи). В ходе последних исследований Dr. Ratna Sharma-Shivappa установлено, что под действием озона можно ращеплять лигнин небольшим количеством озона почти без воды, что позволяет уменьшить количество стоков, извлечь его органическими регенерируемыми растворителями.

В гидролизной промышленности получают порошок т.н. гидролизный лигнин. В целлюлозном производстве образуются водорастворимые формы лигнина. Существуют две основные технологии варки целлюлозы, более распространенная сульфатная варка (щелочная) и менее употребляемая сульфитная (кислотная) варка. Лигнин получаемый в сульфатном производстве, т.н. сульфатный лигнин в большой степени утилизируется в энергетических установках целлюлозных заводов. В сульфитном производстве образуются растворы сульфитных лигнинов (лигносульфонатов), часть которых накапливается в лигнохранилищах, а часть уходит со сточными водами предприятия в реки и озера. До сих пор методы переработки такой биомассы сводились к ее варке в химически активных реагентах и разделению получающейся жидкости на фракции. Получалась богатая углеводородами субстанция и очень много жидких отходов. Сахара и, следовательно, биотопливо (этанол, бутанол) можно получать из углеводов – но, их значительная часть попадала вместе с жидкими отходами. Специфика лигнина как сырья – постоянное накопление его запасов, образование техногенных месторождений, так как он почти не подвергается биохимическому окислению.

Применение

Лигнин - ценное химическое сырьё, уже используемое во многих производствах и в медицине. Сульфатный лигнин ограниченно применяется в производстве полимерных материалов, фенолформальдегидных смол, и как компонент клеящих композиций в производстве ДСП, картона, фанеры и др. Гидролизный лигнин служит котельным топливом в лесохимических производствах, а также сырьем для получения гранулированного активного угля, пористого кирпича, удобрений, уксусной и шавелевой кислот, наполнителей. Сравнительно недавно лигнин был успешно использован в производстве полиуретановой пены. В 1998 году в Германии фирмой «Текнаро» был разработан процесс получения Арбоформа - материала, названного «жидкой древесиной». В 2000 г. под Карлсруэ был открыт завод по производству биопластика, сырьем для которого служит лигнин, волокна льна или конопли и некоторые добавки, также растительного происхождения. По своей внешней форме арбоформ в застывшем состоянии похож на пластик, но имеет свойства полированной древесины. Достоинством «жидкой древесины» является возможность её многократной переработки путём переплавки. Результаты анализа арбоформа после десяти циклов показали, что его параметры и свойства остались прежними. В Таблицах 1,2 приведены свойства арбоформа по данным фирмы TECNARO GmbH г. Wartburg castle .

Таблица 1.

Сравнительный анализ свойств Арбоформа

| | Полиэтилен (LD, HD, LLD) | Полипропилен (unreinft.) | Полистирол | ARBOFORM® | Полиамид 66 (unreinft.) | Древесина (бук, поперек) |
|---|----------------------------|----------------------------|---------------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Предел прочности, [N/mm ²] | 8 - 30 | 30 - 40 | 45 - 65 | 15 - 20 | 65 | 7 |
| Модуль упругости при растяжении, [N/mm ²] | 50 - 500 | 600 - 1700 | 1200 - 3300 | 1000 - 5000 | 2000 | 1500 |
| Предельное удлинение [%] | 100 - 900 | bis 800 | 3 - 4 | 0,3 - 0,7 | 200 | |
| Ударная вязкость [kJ/m ²] | о. Вр. | 20 | 13 - 20 | 2 - 5 | о. Вр. | |
| Теплостойкость по Вика, [°C] | 40 - 65 | 110 - 130 | 78 - 99 | 80 - 95 | 200 | |
| Коэф. линейного расширения, [1/K] | 170 - 200x10 ⁻⁶ | 100 - 200x10 ⁻⁶ | 70x10 ⁻⁶ | 18 - 50x10⁻⁶ | 80x10 ⁻⁶ | 45x10 ⁻⁶ |

Основные физические свойства материала приведены в табл. 2

Таблица 2

Основные свойства Арбоформа .

| Механические свойства | Стандарт | Ед.изм. | Значение* |
|----------------------------------|----------------|-------------------|-------------------|
| Предел прочности | DIN 53 455 | N/мм ² | 15...20 |
| Предельное удлинение | DIN 53 455 | % | 0,3...0,7 |
| Модуль упругости при растяжении | DIN 53 457 | N/мм ² | 1000...5000 |
| Модуль упругости при изгибе | EN ISO 178 | N/мм ² | 1000...5000 |
| Предел прочности при изгибе | En ISO 178 | N/мм ² | 10...50 |
| Ударная вязкость | En ISO 179 | KJ/м ² | 2...5 |
| Твердость | DIN 53 505 | Shore D | 50...80 |
| Твердость (испытание шариком) | DIN 53 456 | N/мм ² | 20...70 |
| Тепловые характеристики | | | |
| Коэфф. температурного расширения | DIN 53 752 | 1/°C | 1x10E-5...5x10E-5 |
| Теплостойкость по Вика | DIN 53 460 | °C | 80-95 |
| Теплостойкость по Мартенсу | DIN 53 462 | °C | 54 |
| Теплопроводность | DIN 52 612 | W/(m*K) | 0,384 |
| Hot-wire test | DIN EN 60669-I | --- | выше 650°C |

| Электрические свойства | | | |
|-----------------------------------|-------------|-------------------|-------------------|
| Электропроводность по поверхности | DIN 53 482 | G Ohm | 5 |
| Электропроводность в массе | DIN 53 482 | G Ohm | 3 |
| Другие свойства | | | |
| Усадка при литье | --- | % | 0,1...0,3 |
| Плотность (в изделиях) | --- | г/см ³ | 1,3...1,4 |
| Влажность | --- | % | 2...8 |
| Устойчивость к слюне и поту | DIN 53 160 | --- | удовлетворительно |
| Огнестойкость | DIN 4102-B2 | --- | удовлетворительно |

*зависит от состава конкретной композиции.

При наличии запасов лигнина возможно наладить выпуск композиционных материалов на его основе, аналогов Арбоформа, но с другим компонентным составом, отличающихся повышенной термостойкостью, огнестойкостью, удлинением на разрыв и прочностью на растяжение. Коренной недостаток Арбоформа можно устранить его сополиконденсацией с гидрофобными мономерами. Достаточно высокая химическая активность лигнина дает возможность получить из него различные мономеры для синтеза полимеров как поликонденсационного, так и полимеризационного типа. Технологический процесс производства композита состоит в экструзии лигнина совместно с сомономером, наполнителем и катализаторами при температурах от 100 до 180 градусов С, при этом формируется сополимер с молекулярной массой 300 тыс., формируется норпласт с привитым наполнителем.

Для производства полимерных композитов на основе лигнина с производительностью 1 т/ч используется технологическая линия, спецификация на которую представлена в Таблице 3.

Таблица 3.

Линия по производству композита из лигнина.

| № | Оборудование | Примечания |
|---|---|---------------------------|
| 1 | Экструдер двухшнековый | L/D =40, T=100-320 град.С |
| 2 | Бункер для лигнина, наполнителя, сомономера, катализатора | На 5 т каждый |
| 3 | Гранулятор | 1 т/ч |
| 4 | Линия фасовки | |

Стоимость линии от 500 тыс. до 1000 тыс. \$US (Китай, Швейцария).

Стоимость продукции от 1 \$US/кг.

В медицине гидролизный лигнин используется в качестве лекарственного средства, оказывающего энтеросорбирующее, дезинтоксикационное, противодиарейное, антиоксидантное, гиполлипидемическое и комплексообразующее действие. Связывает различные микроорганизмы, продукты их жизнедеятельности, токсины экзогенной и эндогенной природы, аллергены, ксенобиотики, тяжелые металлы, радиоактивные изотопы, аммиак, двухвалентные катионы и способствует их

выведению через ЖКТ. Компенсирует недостаток естественных пищевых волокон в пище человека, положительно влияя на микрофлору толстого кишечника и на неспецифический иммунитет. Лигнин выделяется в больших кол-вах (в СССР более 2 млн. т/год) как побочный продукт в основных лесохимических производствах - целлюлозном и гидролизном. Сульфатный лигнин - наполнитель для полимерных материалов, сырье в производстве фенолоформальдных смол, компонент клеящих композиций в производстве картона и фанеры. Лигносульфوناتы - сырье при получении понизителей вязкости глинистых р-ров, синтетических дубящих веществ, ванилина, пластификаторов в производстве цемента и кирпича, литейные крепители и т.п. Гидролизный лигнин служит котельным топливом в лесохимических производствах, а также сырьем для получения гранулированного активного угля, пористого кирпича, удобрений, наполнителей (напр., в производствах пластмасс), фенола и др. Имеются публикации о получения из лигнина различных химических соединений. Учитывая то обстоятельство, что лигнина много, наиболее занимательным применением лигнина явилось бы переработка его на бензин. Ароматические фрагменты лигнина перспективны для синтеза из него высокооктанового бензина. Так как уже установлено, что при ращеплении макромолекул лигнина образуются преимущественно водорастворимые ароматические соединения, превратить их в углеводороды можно гидрированием в присутствии никеля. Установлено, что такая реакция имеет место быть и процесс идет с высоким выходом.

Для производства толуола, ксилола и кумола из лигнина подходит технологическая линия, в которой происходит глубокая деструкция полимерного лигнина до мономера, а затем гидрирование до ароматических продуктов реакции. Для производства полимерных ароматической фракции C7-C9 на основе лигнина с производительностью 1 т/ч используется технологическая линия, спецификация на которую представлена в Таблице 4.

Таблица 4.

Линия по производству ароматической фракции C7-C9 из лигнина.

| № | Оборудование | Примечания |
|---|----------------------------|---|
| 1 | Автоклав | Объем=5 куб.м, T=100-320 град.С, P=50 Бар |
| 2 | Ректификационная установка | На 1 т/ч |
| 3 | Генератор водорода | 0,1 т/ч |
| 4 | Резервуарный парк | Для фракции C7-C9, лигнина |

Стоимость линии от 500 тыс. до 1000 тыс. \$US (Китай, Швейцария).

Стоимость продукции от 0,7 \$US/кг.

С ростом цен на нефть задача эта стала актуальной. В частности при окислении лигнина в присутствии хромовых катализаторов можно получать малеиновую и фумаровую кислоту.

Для производства органических кислот из лигнина подходит технологическая линия, в которой происходит глубокое окисление лигнина до суммы летучих и нелетучих кислот.

Для производства кислот на основе лигнина с производительностью 1 т/ч используется технологическая линия, спецификация на которую представлена в Таблице 5.

Таблица 5.

Линия по производству ароматической фракции С7-С9 из лигнина.

| № | Оборудование | Примечания |
|---|-----------------------------|---|
| 1 | Автоклав, реактор окисления | Объём=5 куб.м, Т=110-320 град.С, Р=50 Бар |
| 2 | Выпарной аппарат | На 1 т/ч |
| 3 | Кристаллизатор | 1 т/ч |
| 4 | Резервуарный парк | Для фракции С7-С9, лигнина |
| 5 | Компрессор воздушный | 1200 л/мин |

Стоимость линии от 400 тыс. до 1000 тыс. \$US (Китай, Швейцария).

Стоимость продукции от 1,5 \$US/кг.

Фактически лигнин является столь же интересным сырьём как нефть, но в отличие от последней является возобновляемым ресурсом. Учитывая необходимость сокращения выбросов углекислого газа наиболее перспективно применение лигнина для производства биоразлагаемых пластиков и полимерных материалов для рециклинга. Такие материалы могут найти широкое применение в строительстве. Модифицируя сульфатный лигнин длинными углеводородными цепочками можно получать биоразлагаемые высокоэффективные моющие средства. В природе гумус является продуктом ращепления лигнина. Близкие к гумусу продукты можно синтезировать из него для улучшения плодородия почвы. В агрохимии лигнин-сульфат применяют для внесения в песчаные почвы, для закрепления грунтов.

Значение лигнина

Ежегодно в мире получается около 70 млн. тонн технических лигнинов. В энциклопедиях пишут о том, что лигнин является ценным источником химического сырья. К сожалению, пока это сырье организационно, экономически и технически не слишком и не всегда доступно.

Например, разложение лигнина на более простые химические соединения (фенол, бензол и т.п.) при сравнимом качестве получаемых продуктов обходится дороже их синтеза из нефти или газа. По данным International Lgnin Institute в мире используется на промышленные, сельскохозяйственные и др. цели не более 2 % технических лигнинов. Остальное сжигается в энергетических установках или захоранивается в могильниках.

Трудность промышленной переработки лигнина обусловлена сложностью его природы, многовариантностью структурных звеньев и связей между ними, а также

нестойкостью этого природного полимера, необратимо меняющего свойства в результате химического или термического воздействия. Как было указано выше в отходах предприятий содержится не природный протолигнин, а в значительной степени измененные лигниносодержащие вещества или смеси веществ, обладающие большой химической и биологической активностью. Кроме того они загрязнены и др. веществами. Считается, что жить около "лигнохранилищ" не совсем полезно. В некоторых исследованиях отмечается мутагенная активность технических лигнинов. Они имеют неприятное свойство самовозгораться с выделением сернистых, азотистых и др. вредных соединений, а тушение их крайне затруднено в связи с большими их размерами и особенностями процесса горения.

Пожароопасные свойства

Пожароопасные свойства: Горючий порошок. Температура самовоспламенения: аэрогеля 300 °С, аэровзвеси 450 °С; нижний концентрационный предел распространения пламени 40 г/м³; максимальное давление взрыва 710 кПа; максимальная скорость нарастания давления 35 МПа/с; минимальная энергия зажигания 20 мДж; минимальное взрывоопасное содержание кислорода 17 % об.

Средства тушения: Распыленная вода, воздушно-механическая пена

При горении сернокислого лигнина выделяются сернистый ангидрид, окись азота и множество других вредных веществ.

Предпринимались попытки тушения горящего лигнина на полигоне закачиванием глинистого раствора в пробуренные скважины.

Лимнологическим институтом СО РАН разработана технология тушения горящего лигнина с использованием золошлаковых отходов ОАО «Иркутскэнерго», которая использовалась для тушения горящего лигнина на лигнохранилище Зиминского гидролизного завода, начиная с 2005 г. Для тушения опытного участка было использовано 10 000 тонн золошлаков из золоотвала Зиминского участка Н-ЗТЭЦ, всего на золоотвале складировано порядка 262 000 тонн.

Для тушения лигнина шламы (отходы ТЭЦ) распыляются на полигоне с помощью гидропульпы и проникают в поверхностный слой лигнина на глубину до 30 см. Благодаря минеральной составляющей они препятствуют возникновению возгораний. На месте безжизненных много лет дымящих полигонов уже нынешней весной можно высаживать траву.

Утилизация лигнина в природе

Гидроксильная группа, связанная с ароматическим ядром, придает молекуле лигнина свойства фенола. Ее активность повышается вследствие присутствия в той же молекуле группировки с ненасыщенной двойной связью. Кониферильный спирт обладает еще одним важным свойством: в его молекуле имеется несколько

активных центров привязки при полимеризации или сшивки с подобными же молекулами мономера. Вследствие этого в растущем совместно с тянущимся стеблем биополимере образуются всевозможные боковые сцепки, цементирующие всю структуру лигнина. Это и отличает его решающим образом от нитевидных волокон целлюлозы. Лигнину древесина обязана своей прочностью, и устойчивостью к ферментативному разложению. С лигнином управляют лишь некоторые грибы. Весь свой биохимический потенциал они направили на выработку именно таких ферментов, которые способны справиться и со сверхпрочным биополимером, одновременно обезопасив свои собственные клетки от токсического действия его фенольных групп.

Лигнин практически не усваивается при пищеварении у высших животных; в природе его переработкой заняты различные грибы, насекомые, земляные черви и бактерии. Главную роль в этом процессе играют грибы-базидиомицеты. К ним относятся многие грибы, живущие как на живых, так и на мёртвых деревьях, а так же грибы, разлагающие листовую опад. Среди лигнинолитических грибов есть съедобные (опенок, вешенка, шампиньон).

Деградация полимерного лигнина происходит под воздействием внеклеточных ферментов-оксидоредуктаз грибов. К данным ферментам в первую очередь относятся лигнинолитические пероксидазы: лигнин-пероксидаза и Mn-пероксидаза, а так же внеклеточная оксидаза – лакказа. Так же лигнинолитический комплекс грибов содержит вспомогательные ферменты, в первую очередь производящие перекись водорода для пероксидаз и активные ферменты кислорода. Сюда включают такие ферменты как пиранозооксидаза, глюкоксидаза, глиоксальоксидаза, алкгольарилоксидаза и целлобиозозодегидрогеназа. Разложение лигнина. Некоторые грибы могут разрушать лигнин даже в живых растениях. Разрушающие древесину базидиомицеты можно разделить на две группы. Возбудители бурой гнили превращают древесину в красновато-коричневую массу; они разрушают главным образом целлюлозные и гемицеллюлозные компоненты древесины и не действуют на фенолпропановые полимеры. Возбудители белой гнили разрушают древесину с образованием почти белой массы; они действуют в первую очередь на лигнин и почти не затрагивают целлюлозу. К грибам, разрушающим прежде всего лигнин, относятся *Polystictus versicolor* и некоторые другие (например, *Stereum hirsutum*). Есть также грибы, действующие одновременно на лигнин и целлюлозу; таковы *Pleurotus ostreatus*, *Ganoderma applanatum*, *Polyporus adustus*, *Armillaria mellea*. Разрушение древесины чистыми культурами грибов происходит так медленно, что эксперименты растягиваются на месяцы и даже годы. С помощью различных методов удалось выявить способность к разложению лигнина также у представителей некоторых других родов (*Pholiota*, *Clitocybe*, *Lenzites*, *Panus*, *Poria*, *Trametes* и др.). Можно предположить, что первичное воздействие при разрушении лигнина осуществляют экзоферменты. Поскольку грибы, разрушающие лигнин, обычно выделяют фенолоксидазы, считают, что именно эти ферменты ответственны за отщепление ароматических соединений. До сих пор, однако, не удалось доказать эту функцию фенолоксидаз при разрушении лигнина; в особенности это касается разрыва углерод-углеродных или эфирных связей.

Для получения накопительных культур и выделения микроорганизмов, разлагающих лигнин, лучше всего использовать очищенный лигнин из

растительных тканей. При этом следует избегать методов выделения, основанных на действии сильных кислот, щелочей или высоких температур. Лигнин, близкий к нативному, удается получить с помощью метода Бьоркмана (1954). Для этого еловую древесину сначала растирают с толуолом до образования суспензии, а затем отделяют от толуола, высушивают и из полученной древесной муки экстрагируют лигнин диоксаном; при этом в раствор переходит около половины всего содержащегося в древесине лигнина. Выделенный таким способом лигнин содержит (по весу) 63,5%С, 6,4% Н, 30,4% О и 14,8% метоксильных групп. Выделенный лигнин или его производные (феноллигнин или лигнинсульфонаты) могут служить единственным источником углерода не только для грибов, перечисленных выше, но и для многих аскомицетов и несовершенных грибов. Можно получать также накопительные культуры некоторых штаммов бактерий (*Flavobacterium*, *Agrobacterium* и *Pseudomonas*) на частично переваренных препаратах лигнина. В смешанных культурах разложение лигнина происходит быстрее и полнее, чем в чистых. Нет никакого сомнения в том, что лигнин могут разрушать не только грибы, но и бактерии. Однако разложение его происходит настолько медленно, что представляется совершенно ничтожным в сравнении с другими метаболическими процессами бактерий. Ведутся дальнейшие поиски микроорганизмов, способных разлагать лигнин или хотя бы так изменять его, чтобы другие организмы могли его затем окислять. Основным продуктом разложения лигнина в природе является гумус. Декомпозиция лигнина в естественных условиях происходит в присутствии других элементов растительной ткани - целлюлозы и гемицеллюлозы.

Виды лигнинов

Свойства гидролизного лигнина

Гидролизный лигнин представляет собой опилкоподобную массу с влажностью приблизительно 65-70%. По своему составу это комплекс веществ, в который входят собственно лигнин растительной клетки, часть полисахаридов, группа веществ лигногуминового комплекса, неотмытые после гидролиза моносахара минеральные и органические кислоты, зольные и другие вещества. Гидролизный лигнин - аморфное порошкообразное вещество с плотностью 1,25-1,45 г/см³ от светло-кремового до темно-коричневого цвета со специфическим запахом. Молекулярная масса 5000 - 10 000. Размеры частиц лигнина от нескольких миллиметров до микронов(и меньше). Содержание в гидролизном лигнине собственно лигнина колеблется в пределах 40-88 %, трудногидролизуемых полисахаридов от 13 до 45 % смолистых и веществ лигногуминового комплекса от 5 до 19 % и зольных элементов - от 0.5 до 10 %.

Состав золы лигнина: Al₂O₃ – 1%; SiO₂ – 93,4%; P₂O₅ – 1,5 %; CaO – 1,5%; Na₂O – 0,3%; K₂O – 0,3%; MgO – 0,3%; TiO₂ – 0,1%.

В сухом виде - хорошогорючее вещество, в распыленном виде может быть взроопасен. Содержание твердого углерода до 30 %. Теплотворная способность сухого лигнина 5500-6500 ккал/кг и близка к калорийности условного топлива

(7000 ккал/кг). Температура воспламенения лигнина 195°C, температура самовоспламенения 425° С и температура тления 185°C. Температура самовоспламенения: аэрогеля лигнина 300°C, аэровзвеси 450°C; нижний концентрационный предел распространения пламени 40 г/м³; максимальное давление взрыва 710 кПа; максимальная скорость нарастания давления 35 МПа/с; минимальная энергия зажигания 20 мДж; минимальное взрывоопасное содержание кислорода 17% .

Некоторые направления применения гидролизного лигнина:

- производство топливных брикетов, в т.ч. в смеси с опилками, угольной и торфяной пылью;
- производства топливного газа, в т.ч с выработкой электроэнергии в газопоршневых газогенераторах;
- котельное топливо;
- производство брикетированных восстановителей для металлов и кремния;
- производство углей, в т.ч. активированных;
- сорбенты для очистки городских и промышленных стоков, сорбенты для разлитых нефтепродуктов, сорбенты тяжелых металлов, технологические сорбенты;
- сорбенты медицинского и ветеринарного назначения ("Полифепан" и т.п.);
- порообразователь в производстве кирпича и др. керамических изделий (взамен опилок и древесной муки);
- сырье для выработки нитролигнина (понижителя вязкости глинистых растворов, применяемых при бурении скважин);
- наполнитель для пластмасс и композиционных материалов, связующее для композиционных материалов ("Арбоформ", лигноплиты и т.п.);
- приготовление органических и органо-минеральных удобрений, структурообразователей для естественных и искусственных почв,
- гербицид при возделывании некоторых культур (бобовых).
- сырье для производства фенола, уксусной и щавелевой кислот.
- добавка в асфальтобетоны (приготовление лигнино-битумных смесей и пр).

Содержание в лигнине собственно лигнина колеблется в пределах 40-88 %, трудногидролизуемых полисахаридов от 13 до 45 % смолистых и веществ лигногуминового комплекса от 5 до 19 % и зольных элементов - от 0.5 до 10 %. Зола гидролизного лигнина в основном наносная. Гидролизный лигнин характеризуется большим объемом пор, приближающимся к пористости древесного угля, высокой реакционной способностью по сравнению с традиционными углеродистыми восстановителями и в двое большим в сравнении с древесиной содержанием твердого углерода, достигающий 30 %, т.е. почти половины углерода древесного угля.

Гидролизный лигнин отличает способность переходить в вязкопластическое состояние при наложении давления порядка 100 МПа. Это обстоятельство предопределило одно из перспективных направлений использования гидролизного лигнина в виде связующего для брикетирования.

Установлено, что лигнобрикеты являются высококалорийным малодымным бытовым топливом, качественным восстановителем в черной и цветной металлургии; заменяющим кокс, полукокс и древесный уголь, а также могут служить для производства угля типа древесного и углеродистых сорбентов.

Исследовательские и опытно-промышленные работы ряда организаций показали, что брикетированный гидролизный лигнин может являться ценным сырьем для металлургической, энергетической и химической отраслей народного хозяйства страны, а также высокосортным коммунально-бытовым топливом.

К внедрению могут быть рекомендованы технологические разработки, позволяющие получать следующую брикетированную лигнопродукцию:

- лигнобрикеты для замены традиционных углеродистых металлургических восстановителей и кусковой шихты в производстве кристаллического кремния и ферросплавов;
- малодымные топливные лигнобрикеты;
- брикетированный лигнинный уголь взамен древесного в химической промышленности;
- углеродистые сорбенты из лигнобрикетов для очистки промстоков и сорбции тяжелых и благородных металлов;
- энергетические брикеты из смеси с отсевами углеобогащения.

Топливные брикеты представляют собой высококачественное топливо с теплотой сгорания до 5500 ккал/кг, и низким содержанием золы. При сжигании брикеты лигнина горят бесцветным пламенем, не выделяя коптящего дымового факела.

Плотность лигнина равна 1,25-1,4 г/см³. Коэффициент преломления равен 1,6. Гидролизный лигнин имеет теплотворную способность, которая для абсолютно сухого лигнина составляет 5500-6500 ккал/кг для продукта с 18-25% - ной влажностью 4400-4800 ккал/кг, для лигнина с 65%-ной влажностью 1500-1650 ккал/кг.

По физико-химической характеристике лигнин представляет собой трехфазную полидисперсную систему с размерами частиц от нескольких миллиметров до микронов и меньше.

Исследования лигнинов, полученных на различных заводах, показали, что состав их характеризуется в среднем следующим содержанием фракций: размером больше 250 мкм - 54-80%, меньше 250 мкм - 17-46%, меньше 1 мкм - 0,2-4,3%.

По структуре частица гидролизного лигнина не является плотным телом, а представляет собой развитую систему микро- и макропор; величина его внутренней поверхности определяется влажностью (для влажного лигнина она составляет 760-790 м²/г, а для сухого всего 6 м²/г).

Как показали многолетние исследования и промышленные испытания, проведенные целым рядом научно-исследовательских, учебных и промышленных предприятий, из гидролизного лигнина можно получать ценные виды промышленной продукции.

Для энергетики - из исходного гидролизного лигнина можно изготавливать брикетированное коммунально-бытовое и каминное топливо, а из смеси лигнина с отсевами углеобогащения - производить брикетированное энергетическое топливо.

Порошкообразный лигнин пригоден в качестве активной добавки в дорожные асфальтобетоны, а также для добавки к мазуту при его использовании в энергетике

и металлургии.

Гидролизный лигнин, используемый в качестве минерального порошка, позволяет:

1. Повысить качество асфальтобетонов (прочность на 25%, водостойкость на 12%, трещиностойкость (хрупкость) с -14°C до -25°C) за счет дополнительной модификации нефтяного битума;
2. Экономить дорожно-строительные материалы:
 - a. нефтяной битум на 15-20%;
 - b. известковый минеральный порошок на 100%;
3. Значительно улучшить экологическую обстановку в зоне складирования отходов;
4. Возвратить плодородные земли, занятые в настоящее время под отвалы.

Таким образом, проведенные исследования по применению ТГЛ в производстве асфальтобетонов показывают, что имеются возможности значительного расширения сырьевой базы материалов для строительства современных автодорог (федеральных, региональных и городских), при одновременном повышении качества их покрытия за счет модификации нефтяных битумов гидролизным лигнином и полной замены дорогостоящих минеральных порошков.

Процесс горения лигнина в технологических топках без прямой отдачи теплоты имеет существенные отличия по сравнению с топками паровых котлов. В них отсутствует лучевоспринимающая поверхность и поэтому во избежание шлакования золы требуется тщательно рассчитывать аэродинамические режимы процесса. Температура ядра факела из-за отсутствия прямой теплоотдачи оказывается более высокой и концентрируется в меньшем объеме, чем в топках паровых котлов.

Для сжигания лигнина наиболее целесообразно использовать факельную топку системы Шершнева, обеспечивающую достаточно высокую эффективность для топлив с высокой степенью дисперсности. Тщательно подготовленное пылевидное топливо по скорости по скорости выгорания и полноте сгорания приближается к жидкому топливу. Полное сгорание в факеле обеспечивается при меньшем коэффициенте избытка воздуха, а следовательно с более высокой температурой. При ведении топочного процесса с малым избытком воздуха обеспечиваются взрывобезопасные условия работы сушилки, что положительно отличает сушку с прямым использованием топочных газов от способа сушки нагретым воздухом. Исключающее взрыв содержание кислорода в процентах выражается зависимостью от влагосодержания в лигнине:

| | | | | | |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| Влагосодержание лигнина, кг/кг | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,5 |
| Содержание кислорода, % | 11,0 | 12,7 | 14,5 | 18,0 | 19,8 |

Для обеспечения взрывобезопасных условий в пневмогазовой сушилке необходимо обеспечивать сжигание в технологической топке лигнина с таким коэффициентом избытка воздуха, при котором содержание кислорода в продуктах сгорания не может быть выше 11%. Косвенным показателем взрывобезопасного режима является температура продуктов сгорания на входе в сушилку. Из этого следует, что для обеспечения взрывобезопасности процесса сушки лигнина топочный процесс должен осуществляться с коэффициентом избытка воздуха 2,5.

Лигносульфонаты

Лигносульфонаты - водорастворимые сульфопроизводные лигнина, образующиеся при сульфитном способе делигнификации древесины представляющие собой натриевые соли лигносульфоновых кислот с примесью редуцирующих и минеральных веществ.

Товарные лигносульфонаты получают упариванием обессахаренного сульфитного щелока и выпускают в виде жидких и твердых концентратов сульфитно-спиртовой барды (мол. масса от 200 до 60 тыс. и более), содержащих 50-90% сухого остатка. Лигносульфонаты имеют высокую поверхностную активность, что позволяет использовать их в качестве ПАВ в различных отраслях промышленности, например:

- в химической промышленности - в качестве стабилизатора, диспергатора, связующего в производстве брикетированных средств защиты растений;
- в нефтедобывающей промышленности - в виде реагента для регулирования свойств буровых растворов;
- в литейном производстве - в качестве связующего материала формовочных смесей, добавки к противопожарным краскам;
- в производстве бетонов и огнеупоров - в качестве пластификатора смесей;
- в строительстве для укрепления низкопрочных материалов и грунтов, а также для обеспыливания покрытий дорожных покрытий, в качестве эмульгатора в дорожных эмульсиях;
- в сельском и лесном хозяйстве для противоэрозионной обработки почв;
- в качестве сырья для производства ванилина.
- добавка для гранулирования пылящих материалов, антислеживатель

Сульфатный лигнин

Представляет собой раствор натриевых солей, характеризующихся высокой плотностью и химической стойкостью. Сульфатный лигнин в сухом виде представляет собой порошок коричневого цвета. Размер частиц лигнина, колеблется в широком интервале от 10 (и менее) мкм до 5 мм. Он состоит из отдельных пористых шарообразных частиц и их комплексов с удельно поверхностью до 20 м²/г.

Сульфатный лигнин имеет плотность 1300 кг/м³. Он растворим в водных растворах аммиака и гидроксидов щелочных металлов, а также в диоксане, этиленгликоле, пиридине, фурфуроле, диметилсульфоксиде

В сульфатном лигнине промышленной выработки в среднем содержится, %: золы - 1,0-2,5, кислоты в расчете на серную 0,1-0,3, водорастворимых веществ - 9, смолистых веществ — 0,3—0,4, лигнина Класона — около 85. Лигнин имеет достаточно постоянный функциональный состав. В сульфатном лигнине присутствует сера, массовое содержание которой составляет 2,0—2,5%, в том числе несвязанной — 0,4—0,9 %.

Термическая обработка сульфатного лигнина вызывает его разложение с образованием летучих веществ начиная с температуры 190 °С.

Сульфатный лигнин отнесен к практически нетоксичным продуктам, применяемый в виде влажной пасты не пылит и не пожароопасен.

Направления использования сульфатного лигнина:

- сырье для производства фенолоформальдегидных смол и пластиков;
- связующее для бумажных плит, картонов, древесностружечных и волокнистых плит ;
- добавка - модификатор каучуков и латексов;
- стабилизатор химических пен;
- пластификатор бетонов, керамических и огнеупорных изделий;
- сырье для производства активных осветляющих углей " типа коллаktivита". Сульфатный лигнин может применяться как усилитель синтетического каучука
- В качестве пластификатора в керамическом производстве и т. п. Лигносulфоновые кислоты используются как дешёвые крепители и связующие в литейном производстве,
- Добавки к шихте при производстве цемента и для др. целей.
- Гидролизный Лигнин применяют для получения лигнинового угля, активного угля (коллаktivита),
- При производстве пористого кирпича,
- Для выработки нитролигнина — понизителя вязкости глинистых растворов, применяемых при бурении скважин.

Лигнин гидролизный, медицинский:

В медицине Лигнин, или древесной ватой, называют применяемые для перевязок тончайшие гофрированные листы, которые получают из древесины хвойных деревьев путём механической и химической обработки.

Русское название

Лигнин гидролизный

Латинское название вещества Лигнин гидролизный

Lignin hydrolised

Фармакологическая группа вещества Лигнин гидролизный

Детоксицирующие средства, включая антидоты

Адсорбенты

Нозологическая классификация (МКБ-10)

A00.9 Холера неуточненная

A02 Другие сальмонеллезные инфекции

A02.9 Сальмонеллезная инфекция неуточненная

A05.9 Бактериальное пищевое отравление неуточненное

A09 Диарея и гастроэнтерит предположительно инфекционного происхождения (дизентерия, диарея бактериальная)

B19 Вирусный гепатит неуточненный

B37.9 Кандидоз неуточненный

E66 Ожирение

E66.9 Ожирение неуточненное
E78 Нарушения обмена липопротеинов и другие липидемии
I70 Атеросклероз
I70.9 Генерализованный и неуточненный атеросклероз
K05.2 Острый пародонтит
K05.3 Хронический пародонтит
K12.1 Другие формы стоматита
K30 Диспепсия
K52 Другие неинфекционные гастроэнтериты и колиты
K52.2 Аллергический и алиментарный гастроэнтерит и колит
K59.1 Функциональная диарея
K63.8.0* Дисбактериоз
K72 Печеночная недостаточность, не классифицированная в других рубриках (в том числе печеночная кома)
K72.9 Печеночная недостаточность неуточненная
K92.9 Болезнь органов пищеварения неуточненная
L50.9 Крапивница неуточненная
N19 Почечная недостаточность неуточненная
N72 Воспалительные болезни шейки матки
N73.9 Воспалительные болезни женских тазовых органов неуточненные
O26.8 Другие уточненные состояния, связанные с беременностью
R14 Метеоризм и родственные состояния
T50 Отравление диуретиками и другими неуточненными лекарственными средствами, медикаментами и биологическими веществами
T50.9 Другими и неуточненными лекарственными средствами, медикаментами и биологическими веществами
T51 Токсическое действие алкоголя
T56 Токсическое действие металлов
T57.8 Токсическое действие других уточненных неорганических веществ
T62 Токсическое действие других ядовитых веществ, содержащихся в съеденных пищевых продуктах
T65.9 Токсическое действие неуточненного вещества
T78.1 Другие проявления патологической реакции на пищу
T78.3 Ангионевротический отек
T78.4 Аллергия неуточненная
X49 Случайное отравление и воздействие другими и неуточненными химическими и ядовитыми веществами
Характеристика вещества Лигнин гидролизный
Энтеросорбент растительного происхождения. Темно-коричневый аморфный порошок без запаха и вкуса. Практически нерастворим в воде.

Фармакология

Фармакологическое действие - сорбирующее, дезинтоксикационное, антидиарейное, антиоксидантное, комплексообразующее, гиполлипидемическое. Адсорбирует в ЖКТ микроорганизмы, продукты их жизнедеятельности, экзогенные и эндогенные токсины, аллергены, ксенобиотики, тяжелые металлы,

радиоактивные изотопы, аммиак, двухвалентные катионы. Компенсирует недостаток естественных пищевых волокон в пище человека, положительно влияет на микрофлору толстого кишечника и на неспецифический иммунитет. Экскретируется через кишечник в неизменном виде.

Применение вещества Лигнин гидролизный

Острые отравления лекарственными препаратами, алкоголем, солями тяжелых металлов, алкалоидами и др.,

- дизентерия, дисбактериоз, диспепсия, метеоризм, диарея, пищевые токсикоинфекции, сальмонеллез,

- интоксикации различного происхождения, в т.ч. сопровождающие гнойные воспалительные заболевания,

- печеночная и почечная недостаточность,

- нарушения липидного обмена (атеросклероз, ожирение),

- пищевая и лекарственная аллергия.

Противопоказания

Гиперчувствительность, эрозивно-язвенные поражения слизистой оболочки ЖКТ, кровотечения в ЖКТ, анацидный гастрит.

Побочные действия вещества Лигнин гидролизный

Диспептические явления, запор, аллергические реакции.

Взаимодействие

Возможно снижение эффекта некоторых одновременно принимаемых внутрь лекарств.

Способ применения и дозы

Внутрь, в виде гранул, порошка, таблеток или пасты (перед едой) 3–4 раза в сутки. Перед употреблением препарат размешивают/растворяют в стакане воды в течение 2 мин, затем медленно выпивают. Дозу устанавливают индивидуально, средняя доза для взрослых — 5–7 г/сут, детям — 3–4 г/сут. Продолжительность лечения зависит от вида заболевания и его тяжести.

Особые указания

При тяжелых формах инфекционных заболеваний ЖКТ — в дополнение к антибактериальной терапии. Между приемом препарата и др. лекарственных средств необходим временной интервал. Длительное применение (более 20 дней) сочетают с введением витаминов группы В, К, D, Е и препаратов кальция.

Год последней корректировки

2003

Торговые названия препаратов с действующим веществом

| | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| Торговое название | Значение Индекса Вышковского® |
| Лигнин гидролизный окисленный | 0,0191 |
| Полифан | 0,0445 |
| Полифепан | 0,7466 |
| Фильтрум-СТИ | 0,3383 |
| Энтегнин | 0,1007 |

Водород и лигнин

В последнее время актуальным направлением исследования стал поиск эффективных методов конверсии биомассы для получения полезных экологически безопасных продуктов. Главной проблемой в разработке подобных методов является то, что основные компоненты растительной биомассы – целлюлоза и лигнин – являются чрезвычайно прочными полимерами, которые не так просто разрушить. Лигнин представляет собой сеть, состоящую из фенилпропановых или фенилизопропановых фрагментов, связанных между собой связями С-О. Для получения полезных в и промышленном синтетическом отношении строительных блоков (а не смеси короткоцепочечных углеводов) было бы заманчиво подобрать условия расщепления лигнина на фрагменты С₉ с сохранением целостности ароматических фрагментов.

Исследователи из США разработали никельсодержащий гомогенный катализатор, способный к разрушению лигнина – природного полимера, наряду с целлюлозой образующего стенки растительных клеток – на строительные блоки, которые могут использоваться в химической промышленности, например, для получения биотоплива.

Исследователи полагают, что новый никелевый катализатор эффективнее существующих гетерогенных катализаторов, хотя на настоящее время еще пока не может применяться в промышленных масштабах.

Разработанные ранее системы расщепления связей С-О в простых эфирах, содержащих ароматические фрагменты, представляли собой гетерогенные катализаторы, функционирующие только при высоких давлениях и температурах. То одной проблемой в работе таких систем является то, что для них процесс расщепления связи С-О конкурируют с гидрированием ароматических фрагментов, что, во-первых, приводит к образованию сложных трудноразделяемых смесей продуктов, а во-вторых – к перерасходу водорода.

Алексей Сергеев (Alexey Sergeev) и Джон Хартвиг (John Hartwig) из Университета Иллинойса разработали гомогенный катализатор на основе карбенового комплекса никеля, который селективно расщепляет связи С-О ароматических простых эфиров, не затрагивая связи С-О эфиров алифатических, и не ускоряя гидрирование ароматических фрагментов. Помимо высокой селективности новый катализатор привлекателен тем, что работает при меньшем давлении и температуре, чем гетерогенные системы.

Хартвиг отмечает, что исследователи были приятно удивлены, что катализатор с достаточно простым строением способен активировать комплекс достаточно сложных химических реакций неактивированных арильных и бензильных эфиров с

высокой селективностью. Высокая селективность катализатора позволяет получать из лигоцеллюлозной биомассы арены C₉, которые в дальнейшем могут использоваться как для получения веществ для тонкого химического синтеза, так и для моторных топлив.

Тем не менее, для практического использования нового катализатора в условиях промышленного производства необходимо в несколько десятков раз понизить его загрузку в реакционную систему. Также желательно увеличить гидролитическую стойкость нового катализатора, так как обычно биомасса отличается высоким содержанием воды.

Источник: Science, 2011, 332, 439; DOI: 10.1126/science.1200437

Лигнин и Таннины

Необходимо остановиться на двух соединениях, связанных друг с другом,— лигнине и таннине, которые характеризуются широким распространением и, следовательно, имеют немаловажное геохимическое значение.

В основе того и другого лежат ароматические структуры. Ароматические соединения обычно не синтезируются животными, но широко распространены в тканях растений. В большинстве фотосинтезирующих организмов циклические ароматические структуры образуются из моносахаридов, в то время как у гетеротрофных бактерий и грибов, по-видимому, основным является синтез из C-единиц. Впрочем, и в том, и в другом случае синтез может идти обоими путями. Названия лигнин и таннин собирательные и не отвечают веществу с четко определенной структурой.

Лигнин формирует трехмерную решетку, расположенную между мицеллами целлюлозы в опорных тканях растений. По существу, лигнин представляет собой высокомолекулярный полифенол, составленный цепочками, которые образовались из производных фенилпропана. В процессе эволюции растений лигнин появился впервые во мхах. По-видимому, существует несколько типов лигнина, что является отражением филогенетической дифференциации. Лигнин синтезируется в растениях при дегидратации и конденсации ароматических спиртов: кониферилового, синапилового и кумарилового.

Таннины в количественном отношении играют значительно меньшую роль по сравнению с лигнином, однако распространены очень широко. Свое название они получили от их способности дубить кожи (tan — дубить). По составу и поведению они занимают промежуточное положение между лигнином и целлюлозой. Для ароматических структур таннинов характерны карбоксильные и фенольные группы. Химический состав таннинов отличается значительной изменчивостью. Но все они — сложно построенные соединения, производные от галловой и эллаговой кислот. Согласно Френсису, таннины свойственны главным образом высшим растениям, но известны также и в составе грибов и водорослей. У высших растений их концентрации особенно велики в коре (свыше 17%) и листьях (свыше 6,5%).

Литература

ScienceDirect — Current Biology : Discovery of Lignin in Seaweed Reveals Convergent Evolution of Cell-Wall Architecture«Лигнин», cultinfo.ru

Лигнин гидролизный; Полифан; Полифепан; Полифепана гранулы; Фильтрум-СТИ; Энтегнин; Энтегнин-Н. (рус.). АМТ - справочник медикаментов. Проверено 1 февраля 2010.

А. Я. Корольченко, Д. А. Корольченко. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник: в 2-х ч. — М.: Асе. «Пожнаука», 2004. Ч. 2. с.28

Пожар в Красноярском крае затянется на десятки лет : Новости.0-1.ru

Для тушения лигнина в Иркутской области будет применяться новая технология| ликвидация техногенных катастроф.-Иркутскэнерго, Вестник Иркутского научного центра СО РАН. Выпуск 31

Лигнин — Химическая Энциклопедия

Green plastic produced from biojoule material BioJoule Technologies Press Release, 12 July 2007.

Арбоформ — жидкая древесина

Жидкая древесина вместо пластика

Поиск по базе данных ЛС, опции поиска: МНН — Лигнин гидролизный, флаги — «Искать ТКФС». Обращение лекарственных средств. ФГУ «Научный центр экспертизы средств медицинского применения» Росздравнадзора РФ (26.11.2009). — Типовая клинико-фармакологическая статья является подзаконным актом и не охраняется авторским правом согласно части четвёртой Гражданского кодекса Российской Федерации №230-ФЗ от 18 декабря 2006 года. Проверено 28 февраля 2010.

Богомолов Б. Д., Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений, М., 1973; Лигнины, под ред. К. В. Сарканена и К. Х. Людвиг, пер. с англ., М., 1975; Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголев В. П., Химия древесины и целлюлозы, М., 1978. А. Н. Кислицын.

Химия лигнина, Ф.Э. Браунс, Д.А. Браунс, М. Лесная промышленность, 1964

Химия древесины и целлюлозы В.М.Никитин, А.В.Оболенская, В.П. Щеголев М. Лесная промышленность, 1978

Переработка сульфатного и сульфитного щелоков, под ред. П.Д. Богомолова и С.А. Сапотницкого, М. Лесная промышленность, 1989

Конструкционные материалы из лигнинных веществ, В.А. Арбузов, М. Экология, 1991

Кретович В. Лигнин, Основы биохимии растений, 5 изд., М., 1971;

Фрей-Висслинг А., Мюлеталер К., Ультраструктура растительной клетки, пер. с англ., М., 1968;

Биохимия фенольных соединений, под ред. Дж. Харборна, пер. с англ., М., 1968.

Никитин Н. И., Химия древесины и целлюлозы, М. — Лигнин, 1962; Браунс Ф.-Э., Браунс Д.-А., Химия лигнина, пер. с англ., М., 1964; Химия древесины, под ред. Б. Лигнин Браунинга, пер. с англ., М., 1967.

Sergeev Alexey G., Hartwig John F. Selective, nickel-catalyzed hydrogenolysis of aryl ethers // Science. April 22, 2011. Pp. 439–443.