

ПОЛУЧЕНИЕ ВАНИЛИНА ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ

В статье изучена возможность получения ванилина из различных растительных отходов сельскохозяйственного производства. Рассмотрены методы выделения лигнина из растительного сырья и методики выделения ванилина из лигнина. Исследована зависимость времени щелочно-окислительной варки растительных отходов на выход ароматических альдегидов. Установлено оптимальное значение pH окислительной варки растительных отходов, при котором обеспечивается получение окисленных продуктов с наибольшими выходами.

Ключевые слова: ванилин, лигнин, растительные отходы.

RECEIPT OF VANILIN FROM VEGETABLE WASTES

Abstract

In the article possibility of receipt of vanilin from different vegetable wastes of agricultural production is studied. The methods of selection of lignin from a digister and methodology of selection of vanilin from a lignin are considered. Dependence of time of the alkaline-oxidizing cooking of vegetable wastes on the exit of aromatic aldehydes is investigated. The optimal value of pH of the oxidizing cooking of vegetable wastes is set, at that the receipt of the oxidized products is provided with most exits.

Keywords: vanilin, lignin, vegetable wastes.

Постановка проблемы

Одним из методов повышения эффективности производства химической промышленности является рациональное использование сырья, создание малоотходного и безотходного производства, повторное использование промышленных и сельскохозяйственных отходов.

Сельское хозяйство, производя ежегодно в большом количестве зерновые, технические и другие культуры, располагает огромными ресурсами побочных продуктов в виде отходов: солома злаковых культур (пшеничная, ржаная, рисовая), стебли кукурузы, технические культуры (хлопчатник, подсолнечник, клещевина, рапс, хмель, табак, картофель), виноградная лоза, льнопеньковые и хлопковые отходы (закостренное короткое волокно, льняная и конопляная костра). В них содержится богатый набор ценных компонентов: от 35 до 85% целлюлозы, от 1 до 22% лигнина, от 18 до 27% пентозанов.

Учитывая вышесказанное, а также то, что основная масса этих отходов практически не находит применения и выбрасывается, загрязняя окружающую среду, очень актуальным становится создание оптимальной технологии переработки отходов с использованием ценных компонентов в полезные для народного хозяйства продукты, а именно окисление лигнина до ванилина.

Анализ последних исследований и публикаций

Ванилин – синтетический аналог природной ванили. Как свидетельствуют литературные данные [1-3], ваниль до сегодняшнего дня является одной из самых дорогих вкусовых приправ на мировом рынке. Ванилин содержится в плодах ванили в форме глюкозида в незначительных количествах (1-3%). Сложность выращивания ванили заключается в том, что растение требует искусственного опыления, так как только половина цветов ванили дает плоды. Сложность и длительность технологического процесса обработки ванили, сложность выращивания ее как культуры, дороговизна этой вкусовой приправы привели к разработке промышленного синтеза ее искусственного заменителя – ванилина. Однако, как любой заменитель, ванилин не повторяет полностью всю гамму тонкого аромата настоящей ванили, из-за содержания в эфирном масле ванили минорных составляющих запаха.

Ванилин содержится в небольших количествах и в других природных источниках: тростниковом сахаре, перуанском бальзаме, росном ладане, картофельной шелухе, спирте-сырце и др.

Мировой спрос на ванилин значительно превышает его реальное количество, вырабатываемое из стручков ванили. По статистическим данным, к примеру, потребность в ванилине в 2001 году составляла 12 000 тонн, а произведено его из натурального сырья лишь 1 800 тонн. Соответственно весь недостающий ванилин был создан искусственно, то есть синтезирован химически. Производство

синтетического ванилина является многостадийным довольно сложным процессом тонкого органического синтеза.

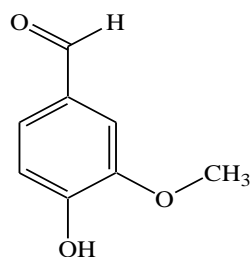
Постановка цели исследования

Целью данного исследования являлся выбор оптимальной технологии получения ванилина окислением лигнина, содержащегося в отходах сельскохозяйственного производства.

Изложение основного материала исследования

Ванилин – бесцветные игольчатые кристаллы с запахом ванили. Формула ванилина $C_8H_8O_3$. Он содержит альдегидную, эфирную и фенольную функциональные группы [1].

Структурная формула синтетического ванилина стала известна в 1894 году:



Ванилин - 3-метокси-4-окси бензальдегид ($T_{пл}$ 82-83°C) - не единственное душистое вещество, обладающее запахом, подобным аромату природной ванили. Кроме него запах ванили с незначительным цветочным оттенком имеет ванилаль – 3-этокси-4-окси бензальдегид, который существует в четырех кристаллических модификациях с $T_{пл}$ 76 °С, 74 °С, 65 °С и 60°C. Установлено, что интенсивность запаха ванилала в 3-4 раза больше, чем ванилина и он устойчив в отдушках для мыла. А ванитроп – 3-окси-4-этоксипропенилбензол имеет $T_{пл}$ 85-86 °С, он по интенсивности запаха в 15-25 раз превосходит ванилин.

Если говорить о сфере применения ванилина в различных отраслях промышленности, то она очень широка. Аромат ванили считается самым популярным и широко применяемым ароматом в производстве напитков и продуктов питания. Современная пищевая промышленность активно применяет ванилин для ароматизации продуктов, усиления интенсивности других ароматов, а также для того, чтобы смягчить или замаскировать нежелательный привкус. Также ванилин используется в парфюмерии и для подавления неприятного запаха и вкуса медицинских препаратов, моющих средств. Его также применяют как химический полупродукт в производстве фармпрепаратов и других химических соединений. Наличие чрезвычайно реакционноспособных функциональных групп в ванилине обеспечивает возможность получения обширного ряда производных, обладающих биологически-активными свойствами: антисептическими, бактерицидными, фунгицидными, антиоксидантными. В 1970 г. более половины произведённого ванилина использовалось в производстве различных химических препаратов. Кроме этого ванилин может быть использован как краситель общего назначения в тонкослойной хроматографии, с целью визуализации компонентов реакционной смеси и др.

Сегодня на рынках можно встретить и приобрести три популярных вида этого продукта:

– ванилин кристаллический характеризуется классическим ванильным ароматом и устойчивостью при высокотемпературной обработке. Даже при температуре до 250 °С кристаллический ванилин может не терять своего аромата на протяжении 25 минут. Такая форма продукта особенно популярна в хлебопечении, изготовлении прочих мучных кондитерских изделий и в производстве мороженого.

– ванилин порошкообразный представляет собой смесь ароматизированного ванилина и добавок на основе лактозы, декстрозы и мальтодекстрина, используемые для усиления аромата. По сравнению с предыдущей формой, такой ванилин имеет более мелкую структуру. Он идеально подходит для изготовления шоколада, так как его кристаллы, превращенные в порошок, наделяют готовый продукт более интенсивным ароматом. Запах этого ванилина можно почувствовать уже при комнатной температуре. Его значительно легче растворить в воде. Порошкообразный ванилин хорошо сочетается с другими ароматическими добавками, что позволяет значительно расширить спектр используемых ароматизаторов.

– ванильный ароматизатор в жидком виде. Получают такой продукт путем растворения кристаллического ванилина в пропиленгликоле или этиловом спирте. Ванилин в такой форме используется для приготовления кондитерских изделий, молочных продуктов и различных напитков.

Синтетический ванилин является эффективным заменителем натурального, поскольку несмотря на многостадийность, его производство в сотни раз больше и дешевле. Изначально сырьем для получения ванилина был эвгенол (извлекаемый из масла гвоздики) в 1874-1875 гг. Метод сохранял свое значение до настоящего времени в Голландии, США и Японии. Наилучшим вариантом синтеза ванилина

из эвгенола в настоящее время принято считать изомеризацию эвгенола в изоэвгенол и последующее его окисление в ванилин под действием нитробензола.

Природное сырье сафрол, выделяемое из сассафрасового масла или масла камфорного лавра, также использовалось в Японии для получения ванилина в результате окисления продуктов гидролиза нитробензолом в щелочной среде.

Известно несколько вариантов синтеза ванилина из гваякола. Один из них состоит в конденсации гваяколята натрия с натриевой солью глиоксиловой кислоты и дальнейшее окислительное расщепление натриевой соли 3-метокси-4-оксифенилгликолевой кислоты под действием $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Выход ванилина достигает 80%, считая на вошедший в реакцию гваякол. Вторым вариантом синтеза ванилина из гваякола заключается в конденсации гваякола с хлоралем или хлоральгидратом с последующим окислительным расщеплением продукта конденсации. Разновидность способа синтеза ванилина из гваякола состоит во взаимодействии гваякола, формальдегида и м-фенилгидроксиламиносульфоуксусной кислоты. Разработанный в США нитробензолный метод производства ванилина использует в качестве исходного сырья фенол, который последовательно превращают в о-нитрофенол, о-анизидин и далее в гваякол.

Значительно позже других разработан метод получения ванилина из лигнинсодержащих материалов. Синтетический ванилин стал более доступен в 1930-х гг., когда производство из гвоздичного масла было вытеснено производством ванилина из лигнинсодержащих отходов, образующихся при производстве бумаги. В 1987 г. лишь одна бумажная фабрика в Онтарио насыщала 60 % мирового рынка синтетического ванилина [5].

В основе этого метода лежит реакция окисления выделенного из растительного материала лигнина, чаще всего лигносульфонатов. При окислении лигнина развиваются не только процессы деструкции лигнина до низкомолекулярных ароматических и неароматических соединений, но и процессы радикальной сшивки фрагментов лигнина в более крупные агрегаты, т.е. в результате окисления лигнина образуется довольно сложная смесь, состоящая из альдегидов, одно- и многоосновных кислот, смол и др. веществ.

Проблема селективного окисления лигнина до ароматических альдегидов еще далека от решения и имеет множественные варианты реализации, определяемые субъективными факторами осуществления окислительного процесса. Промышленную реализацию нашел способ окисления лигнина в щелочной среде. Аналогичные способы имеют место в процессах переработки древесины (кислородно-щелочной, кислородно-содовой варки целлюлозы, кислородно-щелочной отбелки целлюлозы и др.) в целлюлозно-бумажной промышленности. Однако эти процессы ставят основной целью максимальный выход целлюлозы, т.е. максимальную делигнификацию древесины. Вопросы селективного окисления лигнина до ванилина в этих процессах вообще не рассматривались, поскольку лигнин максимально окислен. С нашей точки зрения, проблема селективного окисления лигнина до альдегидов и максимального получения целлюлозы может быть успешно решена подбором соответствующих катализаторов окисления, более мягких окислителей и условий проведения процесса. На выход ванилина влияет также происхождение лигнина. Так, экономически целесообразно производство ванилина только из лигносульфонатов древесины хвойных пород, так как в случае древесины лиственных пород и травянистых растений образуется значительное количество других ароматических оксиальдегидов, которые довольно трудно разделить.

Производство синтетического ванилина является многостадийным сложным процессом тонкого органического синтеза. Весь процесс получения ванилина состоит из таких основных стадий:

- выделение лигнина из растительного материала;
- окисление лигнина до ванилина;
- выделение ванилина экстракцией;
- очистка перекристаллизацией.

Лигнин – сложный (сетчатый) ароматический природный полимер, входящий в состав наземных растений, продукт биосинтеза. После целлюлозы, лигнин самый распространенный полимер на земле, играющий важную роль в природном круговороте углерода. Лигнин расположен в клеточных стенках и межклеточном пространстве растений и скрепляет целлюлозные волокна. Вместе с гемицеллюлозами он определяет механическую прочность стволов и стеблей. Лигнин обеспечивает герметичность клеточных стенок (для воды и питательных веществ) и благодаря содержащимся в нем красителям определяет цвет одревесневевшей ткани.

Лигнин прочно физически и химически инкорпорирован в структуре растительной ткани, и эффективное выделение его оттуда промышленными методами представляет весьма сложную инженерную задачу. Все методы выделения лигнина можно подразделить на две группы: методы, основанные на удалении полисахаридов, с получением лигнина в виде нерастворимого остатка; методы, основанные на переводе лигнина в раствор с последующим осаждением (получение препаратов растворимых лигнинов). Нерастворимые препараты лигнина, имеющие подобно природному лигнину

сетчатую структуру, более или менее сохраняют морфологическое строение клеточной стенки, но, естественно, более рыхлое. Растворимые лигнины после осаждения, очистки и сушки имеют вид порошков.

Анализ литературных данных [4-9] показывает, что одним из наиболее эффективных методов производства ванилина является щелочное окисление нативного лигнина.

Считаем целесообразным, используя растительные отходы в качестве сырья, совмещение первых двух стадий процесса. Полисахаридный компонент растений после щелочного окисления можно использовать в качестве наполнителя пластических масс, а процесс окисления нативного лигнина проводить в условиях селективного получения ванилина. Это позволит, во-первых, использовать дешевое сырье, во-вторых, сократить технологический процесс, совмещая две стадии процесса, в-третьих, использовать полисахаридную часть растения после окислительной обработки и тем самым улучшить экологию.

Ароматические оксиальдегиды получают при окислении лигнина нитробензолом в щелочной среде, оксидами металлов в щелочной среде, кислородом или воздухом в щелочной среде (в некоторых случаях в присутствии катализаторов различной природы – гетерогенных или гомогенных), кислородом и озоном в среде органических растворителей и/или в тонком слое на воздухе и другими методами.

В работе получали ванилин, используя различные растительные материалы. Химический состав некоторых видов отходов переработки сельскохозяйственных культур Южного региона Украины представлен в табл. 1.

Таблица 1

**Химический состав растительных тканей
(% от абсолютного сухого вещества)**

Материал	Влага	Зола	Сырой протеин	Смола и воск	Пентозаны	Целлюлоза	Лигнин
1	2	3	4	5	6	7	8
Солома ячменная	12,0	5,56	3,20	1,40	21,45	32,92	23
<i>Солома гречневая</i>	12,0	5,40	5,57	7,57	9,28	24,16	21,7
Стебли топинамбура	12,0	3,63	0,58	2,02	18,68	26,01	18,5
Стебли крапивы	12,0	4,14	2,61	10,12	15,34	43,14	17,10
<i>Костра конопли</i>	4,59	1,60	1,70	9,96	27,87	37,00	18,80
<i>Подсолнечная шелуха</i>	3,14	10,33	6,66	-	23,79	31,70	20,07
Хлопковая шелуха	0,98	2,13	9,33	-	24,02	36,04	32,17
Льняная костра	12,0	1,11	0,00	0,84	15,80	34,18	15,8
Просяная шелуха	3,14	10,33	6,66	-	23,79	31,70	20,1
Солома пшеничная	3,89	5,51	6,17	1,49	18,98	34,82	22
<i>Сосновые шишки</i>	3,02	4,2	7	10	16	35	30
Очесы хлопкопрядильного производства	3,01	4	5	5	18	35	15
Кукурузная кочерыжка	12	1,8	2,11	1,37	31,5	37,6	17,0
<i>Кора сосны</i>	21,82	2,19	-	9,2	12,24	19,36	43,6

Примечание: Выделенные курсивом растительные материалы использовались в работе в качестве сырья при получении ванилина.

Для окисления лигнина проводили щелочно-окислительную варку с различными окислителями (нитробензол, лудигол, пероксид водорода) с целью получения лигнина и целлюлозы или продуктов деструкции согласно следующей методике.

Измельченный растительный материал (34 г) помещаем в коническую колбу и обрабатываем смесью этилового спирта и бензола в соотношении 1:1 в течение суток при комнатной температуре для

удаления жирно-восковых веществ. После удаления экстрагента, промывки чистым растворителем и сушки растительного материала его помещают в автоклав из нержавеющей стали (при проведении процесса высокотемпературным методом) или коническую колбочку. К навеске добавляют требуемое (до pH 10,5-11,5) количество 2 н раствора едкого натра NaOH и определенный окислитель: лудигол, нитробензол, пероксид водорода и/или катализатор. Автоклав нагреваем 2-3 часа при 165-170°C, а колбочку на песчаной бане нагреваем 2-12 часов. После чего раствор фильтруем, осадок на фильтре промываем горячим раствором щелочи. Фильтрат вместе с промывными водами нейтрализуем серной кислотой 25-35% до pH 4,5. После чего отбираем пробу и экспресс-методом определяем ванилин. Выделение и очистку продуктов реакции проводили по методике, описанной в литературе. Идентификация полученных продуктов проведена по ИК-спектрам, Тпл., элементным анализом.

В табл. 2 представлены результаты влияния типа окислителя на выход ванилина. При выборе окислителя проводили щелочно-окислительную варку с различными окислителями с целью получения продуктов окисленного лигнина и в случае всех растительных отходов более эффективным окислителем является пероксид водорода и лудигол. Поэтому эти окислители можно рекомендовать для использования в промышленных условиях.

Таблица 2

Выход ванилина в процессах окисления лигнинов различной природы

Растительный материал	Окислитель, катализатор	Выход, % на лигнин
Солома гречневая	Пероксид водорода	2,5
Солома гречневая	Нитробензол	2,7
Подсолнечная шелуха	Нитробензол	3,0
Сосновые шишки	м-нитробензолсульфокислый натрий	4,5
Кора сосны	м -нитробензолсульфокислый натрий	5,2
Подсолнечная шелуха	м -нитробензолсульфокислый натрий	3,4

В табл. 3 представлен выход ванилина в процессах окисления лигнина коры сосны лудиголом.

Таблица 3

Выход ванилина в процессах окисления лигнина коры сосны лудиголом

Время обработки, час	Окислитель, катализатор	Выход, % на лигнин
0,5	м -нитробензолсульфокислый натрий	1,2
1,0	м -нитробензолсульфокислый натрий	3,8
2,0	м -нитробензолсульфокислый натрий	5,0
2,5	м -нитробензолсульфокислый натрий	5,2
3,0	м -нитробензолсульфокислый натрий	5,1

Выводы

1. Показана целесообразность совмещения выделения лигнина и окислительной обработки отходов.
2. Выход ванилина при окислении лигнина определяется видовым составом растительного материала, природой окислителя, катализатором, температурой и временем обработки. В качестве окислителя следует использовать пероксид водорода или лудигол, катализаторы – антрахинон и ферменты. Среда довольно щелочная (pH 10,5-11,5) при окислении лудиголом и слабощелочная при ферментативном окислении.
3. Температура обычной щелочно-окислительной варки растительного материала 100-160°C, Ферментативное окисление требует значительно ниже температуру обработки 40-60°C.
4. Представлено влияние времени щелочно-окислительной варки на выход ароматических альдегидов. Установлено, что время варки можно сократить до 2-2,5 часов, что позволяет получить окисленные продукты с большими выходами.

Список использованной литературы

1. Войткевич С. А. Современные производственные методы получения ванилина и его аналогов / С. А. Войткевич, Е. Д. Ласкина // Журнал ВХО им Д. И. Менделеева. – 1960. – Том 5. – № 4. – С. 386–393.
2. Камалдина О.Д. Получение ванилина из лигносульфонатов / О.Д. Камалдина, Я.А. Массов. – М.: ЦБТИ ЦИНИС, 1959. – 38 с.
3. Брюсова Л.Я. Химия и технология синтетических душистых веществ / Л.Я. Брюсова. – М.: Пищепромиздат, 1947. – 273 с.
4. Евстигнеев Э.И. Щелочная делигнификация древесины и функционализация лигнина / Э.И. Евстигнеев, Е.Д. Майорова, А.Ю. Платонов // Химия древесины. – 1990. – № 6. – С 41-46.
5. Славянский А.К. Химическая технология древесины / А.К. Славянский, В.И. Шарков, А.А. Ливеровский. – М.: ГЛБИ, 1962. – 577 с.
6. Азаров В.И. Химия древесины и синтетических полимеров / В.И. Азаров, А. В. Буров, А.В. Оболенская. – СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
7. Шорыгина Н.Н. Реакционная способность лигнина / Н.Н. Шорыгина, В.М. Резников, В.В. Елкин. – М., Наука, 1976. – 368 с.
8. Браунс Ф.Э. Химия лигнина / Ф.Э. Браунс, Д.А. Браунс. – М. Лесная промышленность, 1964. – 542 с.
9. Бабицкая В.Г. Ферментативная деструкция лигнина, содержащегося в растительных субстратах, мицелиальными грибами / В.Г. Бабицкая // Прикладная биохимия и микробиология. – 1994. – Т.30. – № 6. – С.827-835.