

УДК 547.992.3:542.943-92'7

БЕЛОГЛАЗОВА Александра Леонидовна, инженер научно-исследовательского управления Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Автор 10 научных публикаций

ПОПОВА Наталья Радиевна, кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры теоретической и прикладной химии института теоретической и прикладной химии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Автор 100 научных публикаций

БОГОЛИЦЫН Константин Григорьевич, доктор химических наук, профессор, проректор по научной работе Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, директор Института экологических проблем Севера Уральского отделения РАН (г. Архангельск). Автор 482 научных публикаций, в т. ч. 11 монографий и 10 учебных пособий

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЛИГНИННЫХ ВЕЩЕСТВ ПЕРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Создание экологически безопасных способов переработки растительного сырья сопровождается повышением интереса к экологически безопасным окислителям, в частности молекулярному кислороду, пероксиду водорода, перуксусной кислоте. Для интенсификации процесса применяют катализаторы. С целью установления основных закономерностей процесса каталитического окисления лигнинных веществ в кислой среде в данной работе исследовано влияние рН раствора, концентрации катализатора, температуры на процесс окисления диоксанлигнина или, технического сульфатного лигнина перуксусной кислотой с использованием в качестве катализатора марганецсодержащего ванадомолибдофосфата натрия. Установлено, что увеличение рН приводит к снижению содержания карбоксильных групп в высокомолекулярной фракции продуктов окисления лигнинов, что связано с уменьшением образования карбокатионных структур, а это, в свою очередь, сказывается на снижении скорости окисления. Снижение содержания карбоксильных групп в высокомолекулярной фракции продуктов окисления, наблюдаемое при увеличении температуры, обусловлено интенсификацией процессов декарбоксилирования. Увеличение концентрации катализатора по-разному влияет на содержание карбоксильных групп и выход высокомолекулярной фракции продуктов окисления диоксанлигнина и технического сульфатного лигнина. Показано, что технический лигнин более реакционноспособен в процессах каталитического окисления перуксусной кислотой, чем диоксанлигнин.

Ключевые слова: диоксанлигнин, технический сульфатный лигнин, каталитическое окисление, полиоксометаллат.

Использование промышленных способов делигнификации растительного сырья с целью получения технической целлюлозы приводит к значительному загрязнению воздушного и водного бассейнов. Ужесточение требований к качеству стоков и газовых выбросов предприятий целлюлозно-бумажной промышленности поставило вопрос о необходимости поиска альтернативных путей делигнификации, более безвредных для окружающей среды, чем технологии, использующие соединения серы и хлора [11]. Один из путей – это замена экологически опасных реагентов на более безопасные (кислород, пероксид водорода, пероксикислоты, озон).

Перуксусная кислота является одним из таких реагентов: окисляя лигнин, она переводит его в раствор и при этом практически не затрагивает полисахариды древесины.

С конца 70-х годов лабораторные исследования делигнификации древесины органическими пероксикислотами выполнялись В.М. Резниковым, М.А. Зильберглейтом и др. В 1984 году в Финляндии начались работы в той же области, они привели к созданию двух- и трехстадийных процессов, получивших название «Milox», строительству и запуску в 1991 году пилотной установки в г. Оулу на предприятии компании «Kemira» [6].

Одним из путей интенсификации окислительных способов переработки растительной биомассы и лигносодержащих материалов является использование катализаторов. В качестве гомогенных катализаторов в процессах делигнификации и отбелки целлюлозы, а также при получении продуктов широкого спектра потребительских свойств из лигносодержащего сырья используют комплексные соединения металлов переменной валентности, в частности полиоксометаллаты, благодаря их эффективности в условиях окисления экологически безопасными окислителями. Исследования по применению таких соединений в качестве селективных катализаторов процессов делигнификации были начаты в лабораториях университетов США Висконсин-Мэдисон и Эмори,

Авейро (Португалия), в Ленинградской лесотехнической академии еще в конце 80–90-х годов прошлого столетия. Их результаты показали, что полиоксометаллаты могут быть использованы как в качестве прямого окислителя лигнина при анаэробной делигнификации (соединения, которые в активном состоянии могут разрушать лигнин и соответствующие хромофоры, не оказывая существенного воздействия на целлюлозу), так и в качестве катализаторов кислородной делигнификации древесины и целлюлозного волокна [9].

Целью настоящего исследования является установление основных закономерностей процесса каталитического окисления лигнинных веществ перуксусной кислотой в кислой среде с использованием в качестве катализатора марганецсодержащего ванадомолибдофосфата натрия $\text{Na}_{11}[\text{PMo}_6\text{V}_5\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH})]$ (ГПА-5-Mn). Ранее нами была изучена кинетика каталитического окисления веществ, моделирующих характерное для хвойной древесины структурное звено лигнина гваяцильного ряда (феруловая кислота, ванилин, ванилиновый спирт), определены оптимальные условия проведения процесса [1, 2, 12]. Для проверки соблюдения при окислении лигнина закономерностей, установленных для модельных соединений, было рассмотрено влияние pH, концентрации катализатора, температуры на процесс окисления диоксанлигнина (ДЛ) и технического сульфатного лигнина (ТСЛ) в присутствии ГПА-5-Mn.

В качестве объектов исследования использовали диоксанлигнин (малоизмененный) и технический сульфатный лигнин. Диоксанлигнин выделен из древесины ели по методике Пеппера [7] путем обработки древесных опилок водно-диоксановым раствором (1:9), содержащим 0,2 моль/л соляной кислоты (гидромодуль 8) в токе азота при температуре 90 °С в течение четырех часов. Хвойный технический сульфатный лигнин получен из производственного черного щелока Соломбальского ЦБК методом дробного осаждения. Функциональный состав этих препаратов определяли по стандартным методикам [4] (см. таблицу).

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СОСТАВ ПРЕПАРАТОВ ЛИГНИНА, %

Препараты	Функциональные группы			
	карбоксильные компоненты	карбонильные компоненты	фенольные гидроксильные компоненты	метоксильные компоненты
Технический сульфатный лигнин	1,86±0,02	2,95±0,04	4,92±0,05	10,21±0,04
Диоксанлигнин ели	0,58±0,01	3,10±0,05	2,48±0,04	15,32±0,05

В качестве катализатора использован марганецсодержащий ванадомолибдофосфат натрия, синтезированный по методике, описанной в статье [10].

Каталитическое окисление лигнина осуществляли в реакционной ячейке, подсоединенной к обратному холодильнику, при постоянном перемешивании и термостатировании в термостате марки GFL 1083.

Навеску лигнина (0,2 г) помещали в мерную колбу объемом 200 мл, добавляли 2 мл диоксана для растворения лигнина, после чего добавляли воду, 0,1 н раствор HCl для создания соответствующего pH, раствор катализатора с перуксусной кислотой. Содержимое колбы доводилось до метки водой и переносилось в реакционную ячейку. Раствор катализатора с перуксусной кислотой готовился заранее путем смешивания определенных объемов растворов ГПА-5-Мп и CH₃COOH в соотношении 1:40.

Процесс осуществляли при следующих условиях: концентрация окисляемого вещества – 1 г/л, концентрация катализатора варьировалась в диапазоне 0,000÷0,129 ммоль/л, концентрация перуксусной кислоты – в диапазоне 0,000÷5,16 ммоль/л, pH – от 2 до 4, температура – от 30 до 90 °С, продолжительность – 1 ч.

С целью выделения высокомолекулярной фракции продуктов окисления лигнина (далее продукты окисления) в исследуемый раствор добавляли концентрированную HCl до сильно-кислой среды, выпавший осадок отделяли от раствора в центрифуге марки Rotofix 32A Hettich-Zentrifugen (4000 об/мин), промывали во-

дой до нейтральной реакции и высушивали под вакуумом. Контроль за процессом окисления осуществляли по выходу данной фракции и по изменению приращения в ней массовой доли карбоксильных групп (относительно содержания в исходном образце), т. к. данная функциональная группа является конечным звеном в цепи окислительных превращений [5].

Ранее нами было показано [1, 2, 12], что изменение pH в интервале от 2 до 4 оказывает существенное влияние на механизм и кинетику процессов каталитического окисления модельных соединений лигнина, что дало основание для выбора диапазона pH при изучении влияния данного фактора на процесс окисления лигнинных веществ.

Результаты исследований показали, что увеличение pH раствора в случае каталитического окисления диоксанлигнина (рис. 1а) и технического сульфатного лигнина (рис. 1б) перуксусной кислотой приводит к снижению приращения карбоксильных групп в продуктах окисления.

Наибольшее приращение карбоксильных групп наблюдается в присутствии катализатора (рис. 1, кривая 2) и в его отсутствие (рис. 1, кривая 1) при pH 2,0, что согласуется с определением оптимального значения pH при окислении модельных соединений лигнина перуксусной кислотой [12] и обусловлено активацией окисляемого вещества, вызванной образованием промежуточных карбокатионных структур за счет электрофильной атаки ионами водорода реакционных центров с высокой электронной плотностью. Карбокатионы характеризуют-

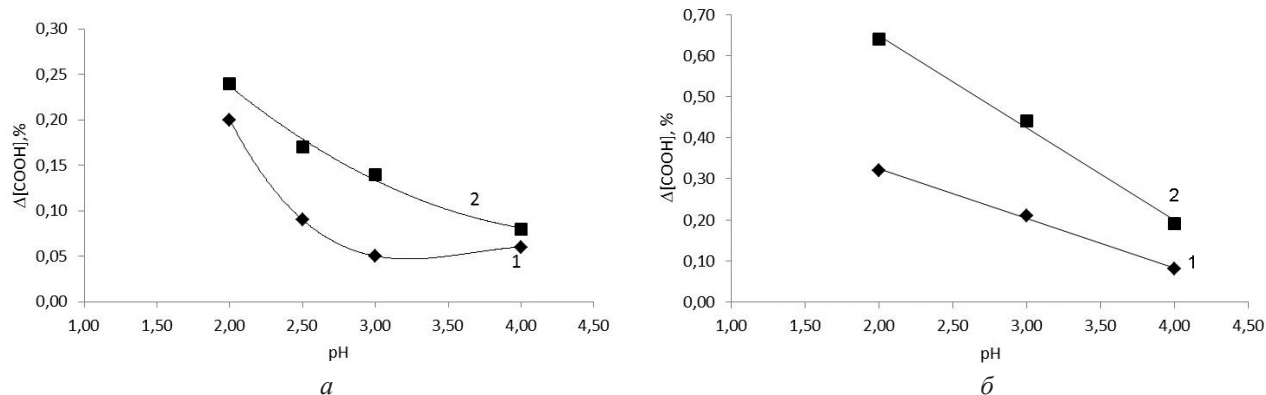


Рис. 1. Зависимость pH раствора и приращения карбоксильных групп

ся значительной реакционной способностью, имеют высокое сродство к любым нуклеофильным реагентам [4, 8]. В данных условиях в качестве такой нуклеофильной частицы может выступать $[\text{PMo}_6\text{V}_5\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH})]^{-11}$ -ион.

Из представленных экспериментальных данных видно, что с увеличением концентрации катализатора содержание карбоксильных групп в высокомолекулярной фракции продуктов окисления ТСЛ возрастает, что свидетельствует об интенсификации окислительных процессов ГПА-5-Mn (рис. 2, кривая 2).

В то же время увеличение концентрации ГПА-5-Mn почти не влияет на процесс приращения карбоксильных групп в продуктах окисления диоксанлигнина, что может быть обусловлено меньшей доступностью его реакционных центров к действию окислителей (рис. 2, кривая 1). Конформация макромолекул технического лигнина в растворе соответствует более рыхлому клубку, чем у малоизмененных препаратов лигнина, т. к. при воздействии варочного раствора на молекулу лигнина происходит разрушение водородных связей, что позволяет глобуле принимать форму свободнопротекающего макромолекулярного клубка; как следствие, увеличивается доступность реакционных центров к действию реагентов. Для нативного лигнина характерна более плотная упаковка, обусловленная наличием внутримолекулярных водородных связей, следовательно,

но, на поверхности глобулы находится меньшее количество функциональных групп. Кроме того, функциональный анализ показал, что ТСЛ содержит больше фенольных гидроксильных групп по сравнению с ДЛ (см. таблицу). Наличие фенольных гидроксильных групп, особенно в пароположении к пропановой цепочке, способствует перераспределению электронной плотности, что усиливает стабильность карбкатионных структур. В результате увеличивается реакционная способность технического лигнина в целом [4].

Увеличение концентрации катализатора по-разному влияет на выход высокомолекулярной

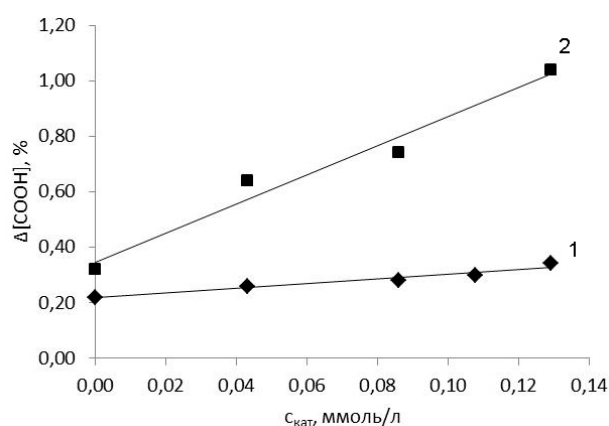


Рис. 2. Зависимость концентрации катализатора и содержания карбоксильных групп

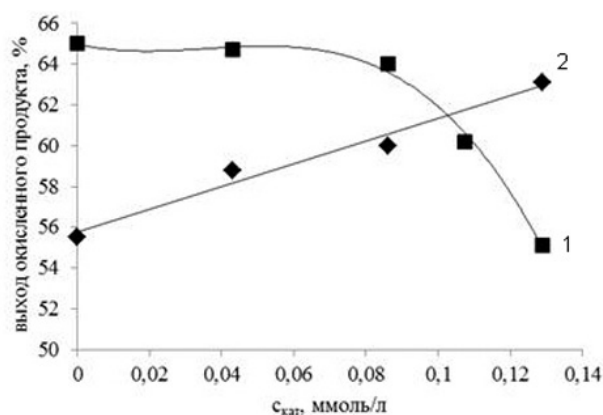


Рис. 3. Зависимость концентрации катализатора и выхода продуктов окисления диоксанлигнина

фракции продуктов окисления диоксанлигнина и технического сульфатного лигнина. Так, повышение концентрации катализатора до 0,086 ммоль/л не влияет на выход продуктов окисления диоксанлигнина, дальнейшее же ее увеличение приводит к резкому его уменьшению и, как следствие, к увеличению выхода низкомолекулярной фракции (рис. 3, кривая 1).

С другой стороны, увеличение выхода высокомолекулярной фракции окисленного ТСЛ с увеличением концентрации катализатора (рис. 3, кривая 2) указывает на протекание в этих условиях конденсационных процессов, связанных с образованием новых углерод-углеродных связей при участии карбкатионов [4].

Увеличение температуры приводит к снижению содержания карбоксильных групп в высокомолекулярной фракции продуктов каталитического (рис. 4, кривая 2) и некаталитического (рис. 4, кривая 1) окисления, что, возможно, связано с интенсификацией процессов декарбоксилирования.

Анализ данных по влиянию температуры на выход высокомолекулярной фракций продуктов окисления ДЛ показал, что повышение температуры приводит к уменьшению выхода в присутствии катализатора (рис. 5, кривая 2) и в его отсутствие (рис. 5, кривая 1). Это обусловлено увеличением доли низкомолекуляр-

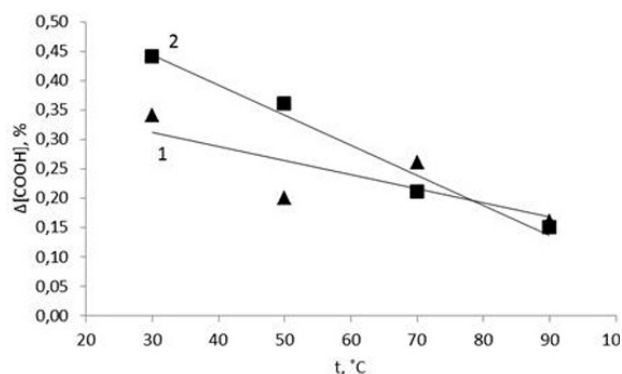


Рис. 4. Зависимость температуры и содержания карбоксильных групп

ных фракций. Данный факт свидетельствует о протекании деструкционных процессов в макромолекуле лигнина.

Таким образом, полученные результаты показывают, что марганецсодержащий ванадомолибдофосфат натрия проявляет катали-

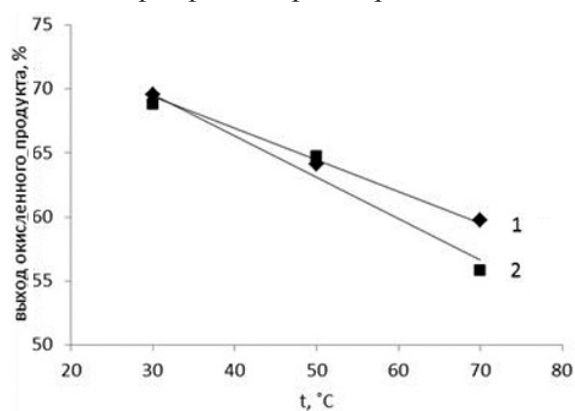


Рис. 5. Зависимость температуры и выхода продуктов окисления

тическую активность в процессах окисления лигнинных веществ перуксусной кислотой в кислой среде. Он более эффективен при окислении технических лигнинов, что связано с образованием в этих условиях более стабильных карбкатионных структур, обладающих большей реакционной способностью.

Список литературы

1. Белоглазова А.Л., Попова Н.Р., Боголицын К.Г. Влияние pH на процесс окисления феруловой кислоты пероксидом водорода в кислой среде в присутствии $\text{Na}_8[\text{PMo}_7\text{V}_5\text{O}_{40}]$ в качестве катализатора // Наука – северному региону: сб. науч. тр. Вып. 83. Архангельск, 2011. С. 87–88.
2. Белоглазова А.Л., Попова Н.Р., Боголицын К.Г. Окисление феруловой кислоты пероксидом водорода с использованием в качестве катализатора ванадомolibдофосфата натрия // Лесн. журн. 2011. № 6. С. 119–123.
3. Закис Г.Ф., Можейко Л.Н., Тельшиева Г.М. Методы определения функциональных групп лигнина. Рига, 1975. 176 с.
4. Зарубин М.Я., Крутов С.М. Основы органической химии лигнинов. СПб., 2010. 271 с.
5. Каталитическое окисление диоксанлигнина и технического сульфатного лигнина растворенным молекулярным кислородом / Т.В. Торцева, Н.Р. Попова, К.Г. Боголицын, А.Л. Малков // Лесн. журн. 2012. № 3. С. 115–121.
6. Пен Р.З., Бывшев А.В., Полютов А.А. Делигнификация растительного сырья пероксидом водорода: экологический аспект // Вестн. КрасГАУ. 2008. № 4. С. 278–279.
7. Пен Р.З. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикислотами / Р.З. Пен, Н.В. Каретникова // Химия растит. сырья. 2005. № 3. С. 61–73.
8. Поварницына Т.В. Каталитическое окисление лигнинных веществ молекулярным кислородом в кислой среде в присутствии полиоксометаллатов: дис. ... канд. хим. наук. Архангельск, 2011. 108 с.
9. Физическая химия лигнина / К.Г. Боголицын, В.В. Лунин, Д.С. Косяков и др. М., 2010. 492 с.
10. Oxidative Delignification in the Presence of Molybdovanadophosphate Heteropolyanions: Mechanism and Kinetic Studies / D.V. Evtuguin, C. Pascoal Neto, J. Rocha et al. // Applied Catalysis A: General. 1998. V. 167. P. 123–139.
11. Pepper J.M., Baylis P.E., Adler E. The Isolation and Properties of Lignins Obtained by the Acidolysis of Spruce and Aspen Woods in Dioxane-water Medium // Canad. J. Chem. 1959. № 8. P. 1241–1248.
12. The Role of the Nature of Oxidant in Catalytic Oxidation of Model Lignin Compounds Using Polyoxometalate / A.L. Beloglazova, N.R. Popova, K.G. Bogolitsyn, K.V. Verholomova // EWLP 2012: 12th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp: Proceedings. Hanasaari Cultural Centre, Espoo, Finland. August 27–30, 2012. P. 172–175.

References

1. Beloglazova A.L., Popova N.R., Bogolitsyn K.G. Vliyanie pH na protsess okisleniya ferulovoy kisloty peroksidom vodoroda v kisloy srede v prisutstvii $\text{Na}_8[\text{PMo}_7\text{V}_5\text{O}_{40}]$ v kachestve katalizatora [Effect of pH on the Oxidation of Ferulic Acid with Hydrogen Peroxide in an Acidic Medium in the Presence of $\text{Na}_8[\text{PMo}_7\text{V}_5\text{O}_{40}]$ as a Catalyst]. *Nauka – severnomu regionu: sb. nauch. trudov* [Science to the Northern Region: Collected Papers]. Iss. 83, Arkhangelsk, 2011, pp. 87–88.
2. Beloglazova A.L., Popova N.R., Bogolitsyn K.G. Okislenie ferulovoy kisloty peroksidom vodoroda s ispol'zovaniem v kachestve katalizatora vanadomolibdofosfata natriya [Oxidation of Ferulic Acid by Hydrogen Peroxide Using Sodium Vanadomolybdophosphate as a Catalyst]. *Lesnoy zhurnal*, 2011, no 6, pp. 119–123.
3. Zakis G.F., Mozheyko L.N., Telysheva G.M. *Metody opredeleniya funktsional'nykh grupp lignina* [Methods for Determining Functional Groups of Lignin]. Riga, 1975. 176 p.
4. Zarubin M.Ya., Krutov S.M. *Osnovy organicheskoy khimii ligninov* [Fundamentals of Organic Chemistry of Lignins]. St. Petersburg, 2010. 271 p.
5. Tortseva T.V., Popova N.R., Bogolitsyn K.G., Malkov A.L. Kataliticheskoe okislenie dioksanlignina i tekhnicheskogo sul'fatnogo lignina rastvorennym molekulyarnym kislorodom [Catalytic Oxidation of Dioksanlignin and Technical Sulfate Lignin by the Dissolved Molecular Oxygen]. *Lesnoy zhurnal*, 2012, no. 3, pp. 115–121.
6. Pen R.Z., Bivshev A.V., Polyutov A.A. Delignifikatsiya rastitel'nogo syr'ya peroksidom vodoroda: ekologicheskiy aspekt [Delignification of Plant Materials with Hydrogen Peroxide: Environmental Aspect]. *Vestnik KrasGAU*, 2008, no. 4, pp. 278–279.
7. Pen R.Z., Karetnikova N.V. Kataliziruemaya delignifikatsiya drevesiny peroksidom vodoroda i peroksikislotami [Catalyzed Delignification of Wood with Hydrogen Peroxide and Peroxy Acids]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2005, no. 3, pp. 61–73.
8. Povarnitsyna T.V. *Kataliticheskoe okislenie ligninnykh veshchestv molekulyarnym kislorodom v kisloy srede v prisutstvii polioksometallatov*: dis. ... kand. khim. nauk [Catalytic Oxidation of Lignin Compounds with Molecular Oxygen in an Acid Medium in the Presence of Polyoxometallates: Cand. Chem. Sci. Diss.]. Arkhangelsk, 2011. 108 p.

9. Bogolitsyn K.G., Lunin V.V., Kosyakov D.S., et al. *Fizicheskaya khimiya lignina* [Physical Chemistry of Lignin]. Moscow, 2010. 492 p.
10. Evtuguin D.V., Pascoal Neto C., Rocha J., et al. Oxidative Delignification in the Presence of Molybdovanadophosphate Heteropolyanions: Mechanism and Kinetic Studies. *Applied Catalysis A: General*, 1998, vol. 167, pp. 123–139.
11. Pepper J.M., Baylis P.E., Adler E. The Isolation and Properties of Lignins Obtained by the Acidolysis of Spruce and Aspen Woods in Dioxane-Water Medium. *Canad. J. Chem.*, 1959, no. 8, pp. 1241–1248.
12. Beloglazova A.L., Popova N.R., Bogolitsyn K.G., Verholomova K.V. The Role of the Nature of Oxidant in Catalytic Oxidation of Model Lignin Compounds Using Polyoxometalate. *EWLP 2012: 12th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp: Proceedings*. Hanasaari Cultural Centre. Espoo, Finland. August 27–30, 2012, pp. 172–175.

Beloglazova Aleksandra Leonidovna

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov (Arkhangelsk, Russia)

Popova Natalya Radievna

Institute of Theoretical and Applied Chemistry,

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov (Arkhangelsk, Russia)

Bogolitsyn Konstantin Grigoryevich

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov;

Institute of Ecological Problems of the North,

Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Arkhangelsk, Russia)

CATALYTIC OXIDATION OF LIGNIN COMPOUNDS WITH PERACETIC ACID

Environmentally friendly ways of plant material processing stimulate an interest for eco-friendly oxidizers, in particular for molecular oxygen, hydrogen peroxide and peracetic acid. Catalysts are used to intensify these processes. The paper aimed to identify key mechanisms of catalytic oxidation of lignin compounds in acid medium. The authors studied the influence of pH solution, catalyst concentration, and temperature on the oxidation of spruce dioxane lignin and technical lignin with peracetic acid catalyzed by Mn-assisted molybdovanadophosphate polyoxoanion. We have established that increased pH leads to a decrease in the content of carboxyl groups in the high-polymeric fraction of lignin oxidation products. It is connected with fewer carbocationic structures being formed, which, in its turn, reduces the oxidation rate. The decreased content of carboxyl groups in the high-polymeric fraction of the oxidation products is explained by intensified decarboxylation at raised temperature. Higher catalyst concentration produces different effects on the content of carboxyl groups and the yield of high-polymeric fraction of dioxane lignin oxidation products and that of technical lignin. Technical lignin proved to be more reactive in catalytic oxidation with peracetic acid than dioxane lignin.

Keywords: dioxane lignin, technical lignin, catalytic oxidation, polyoxometalate.

Контактная информация:

Белоглазова Александра Леонидовна

адрес: 163002, г. Архангельск, Наб. Северной Двины, д. 17;

e-mail: a.beloglazova@narfu.ru

Попова Наталья Радиевна

адрес: 163002, г. Архангельск, Наб. Северной Двины, д. 17;

e-mail: n.popova@narfu.ru

Боголицын Константин Григорьевич

адрес: 163002, г. Архангельск, Наб. Северной Двины, д. 17;

e-mail: k.bogolitsin@narfu.ru

Рецензент – *Хабаров Ю.Г.*, доктор химических наук, профессор кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства института теоретической и прикладной химии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова