

УДК 66.095.26+661.632.12

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ЛИГНИНОВ С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ
В ВОДНО-ОРГАНОСОЛЬВЕНТНОЙ СРЕДЕ**

© Ю.Г. Хабаров, д-р хим. наук, проф.

Д.Е. Лахманов, асп.

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, наб.
Северной Двины, 17, г. Архангельск, Россия, 163002; e-mail: khabarov.yu@mail.ru

Цель исследования – изучение деполимеризирующего действия азотной кислоты на гидролизный лигнин в водно-органо-сольвентной среде. Было изучено влияние состава растворителя на деполимеризацию конденсированных лигнинов с помощью азотной кислоты. Реакцию гидролизного лигнина с азотной кислотой проводили в установке с обратным холодильником в термостатируемых условиях. Для этого в колбу помещали 1 г лигнина и заданный объем реагента. Реагент готовили путем смешения азотной кислоты концентрацией 65 % с растворителем в соотношении 1:4 по объему. По завершении реакции нерастворившуюся часть отделяли от раствора вакуум-фильтрованием. Осадок промывали водой до нейтральной среды, сушили до постоянной массы в вакуум-эксикаторе. Эффективность деполимеризации оценивали по степени растворения лигнина. Наиболее эффективно деполимеризация проходит в водно-диоксановой среде. Впервые установлено, что полная деполимеризация конденсированных лигнинов проходит за 15...20 мин, если реакцию гидролизного лигнина с азотной кислотой проводить в водном растворе диоксана, содержащем воды не более 25 % (объемных). Начальная скорость растворения технического гидролизного лигнина с ростом температуры реакции изменяется ступенчато. Изучение кинетики реакции показало, что начальная скорость реакции в интервале температур от 50 до 75 °С линейно возрастает с ростом температуры. При более высоких температурах влияние ее на скорость процесса значительнее. После 75 °С температурный коэффициент реакции в несколько раз больше. Электронные спектры щелочных растворов деполимеризованных продуктов значительно отличаются от спектров лигнинов. Для корректного описания спектров требуется 4-5 гауссиан. Средняя погрешность аппроксимации не более 2,5 %.

Ключевые слова: конденсированные лигнины, азотная кислота, деполимеризация, диоксан, этанол.

Гидролизный лигнин (ГЛ), образующийся в ходе кислотного гидролиза древесины в качестве побочного продукта, наиболее изменен по сравнению с природными лигнинами [7]. Его макромолекулы содержат конденсированные нафталиновые, антраценовые, фенантреновые, бензофурановые структуры.

Модификация лигнинов позволяет направлено изменять свойства, расширять области практического использования. С помощью деполимеризации [16] можно получать низкомолекулярные продукты: ароматические альдегиды (ванилин, сиреневый альдегид) [9], карбоновые

кислоты, фенолы [12–15], хинонполикарбоновые кислоты [6, 7], углеводороды различной природы [10].

Важным направлением модификации лигнинов является получение азотсодержащих производных с помощью аммиака, аминов, азотной и азотистой кислот, гидразина и его производных, гидроксилamina, изоцианатов, мочевины. Крупнотоннажными и коммерчески выгодными реагентами являются азотная кислота, аммиак, мочевина [5].

Для деполимеризации лигнина может быть использована азотная кислота, под действием которой образуются производные лигнина с азотсодержащими группами, уменьшается его молекулярная масса и увеличивается растворимость. К настоящему времени известно большое количество методов обработки лигнинов азотной кислотой. Результаты исследований процессов, происходящих при взаимодействии лигнинов с азотной кислотой в различных условиях, обобщены в монографии [8].

В течение некоторого периода проводились исследования по разработке азотнокислой варки целлюлозы, результаты которых были даже опробованы в промышленных условиях. Из-за экологических проблем широкого применения этот способ варки целлюлозы не нашел. Однако интерес к этому виду варочного процесса не потерял и в настоящее время [1]. Кроме того, обработка древесины азотной кислотой может быть использована для получения азотсодержащих препаратов, стимулирующих рост растений [3].

Один из известных способов деполимеризации ГЛ – обработка его водным раствором азотной кислоты [4]. Для этого ГЛ выдерживают в растворе 5...10 %-й азотной кислоты в течение 4 ч при температуре (83 ± 2) °С. Полученный продукт промывают до нейтральной реакции среды и высушивают. Значительная часть ГЛ остается нерастворенной даже после 4 ч обработки.

Целью исследования было изучить деполимеризующее действие азотной кислоты на ГЛ в водно-органосольвентной среде.

Методическая часть

При выполнении экспериментов были использованы: азотная кислота (х.ч., 65 %); этанол (ректификат, 96 %); серная кислота (ч., 94 %); диоксан (х.ч.).

В качестве ГЛ был использован технический гидролизный лигнин Кировского биохимического завода, который предварительно был освобожден от водо- и эфирорастворимых веществ и фракционирован. В эксперименте использовали фракцию размером 0,2...1,0 мм. Содержание лигнина Класона в ГЛ составляет 77,8 %. Элементный состав: С (65,9 %), Н (5,9 %), N (0,2 %), O (28,0 %).

Методика определения количественного определения полисахаридов в техническом ГЛ. Определение углеводов (по величине РВ) было проведено в фильтрах после обработки технического ГЛ по методу Класона [2].

Методика проведения реакции с азотной кислотой. Реакцию проводили в установке с обратным холодильником на водяной бане в течение заданного времени. В колбу помещали 2,5 г лигнина и заданный объем реагента. Реагент готовили путем смешения азотной кислоты концентрацией 65 % с растворителем в соотношении 1:4 по объему. По завершении реакции нерастворившуюся часть отделяли от раствора вакуум-фильтрованием, осадок промывали водой до нейтральной реакции среды и сушили до постоянной массы в вакуум-эксикаторе. Каждый эксперимент проведен дважды. Отклонение от среднего результата не превышало 3 %.

Методика изучения кинетики реакции гидролизного лигнина с азотной кислотой. Реакцию проводили в установке с обратным холодильником в термостате в течение заданного времени. Для этого в колбу помещали 1 г лигнина и заданный объем реагента. Реагент готовили путем смешения азотной кислоты концентрацией 65 % с растворителем в соотношении 1:4 по объему. По завершении реакции нерастворившуюся часть отделяли от раствора вакуум-фильтрованием, осадок промывали водой до нейтральной среды и сушили до постоянной массы в вакуум-эксикаторе. Эффективность деполимеризации оценивали по степени растворения лигнина, выраженной в процентах.

Обсуждение результатов

Одним из конденсированных лигнинов является лигнин Класона. В предварительных экспериментах с еловым и березовым лигнинами Класона лабораторного приготовления было установлено, что в водно-диоксановой среде оба препарата полностью растворились в течение 10...15 мин [11]. Добиться полной деполимеризации этих лигнинов в водной и водно-спиртовой средах не удалось.

По-видимому, это может быть объяснено сольватационными эффектами, которые, как известно, могут оказывать решающее влияние на протекание химической реакции. При смене растворителя скорость реакции может измениться в 10^9 раз. Сильными сольватирующими свойствами обладает диоксан, который является апротонным органическим растворителем.

По сравнению с лигнинами Класона технические ГЛ имеют более сложное строение и состав. В них всегда присутствуют полисахариды, собственно лигнинные вещества имеют значительно более сложное строение, поэтому в водной и водно-спиртовой средах они полностью не деполимеризуются азотной кислотой даже за длительное время.

Предположение о том, что диоксан положительно влияет на деполимеризацию гидролизного лигнина, подтвердилось. Полная деполимеризация ГЛ азотной кислотой в водно-диоксановой среде происходит буквально за 20...30 мин (табл. 1).

Таблица 1

Влияние условий реакции на растворение ГЛ

Растворитель	Продолжительность реакции, мин	Процент растворившегося лигнина
Этанол	30	21,2
	60	33,8
	120	53,9
Вода	30	28,2
	60	35,7
	120	46,4
Диоксан	30	63,7
	60	67,3
	120	70,5

Из табл. 1 видно, что деполимеризующее действие азотной кислоты в водной и водно-спиртовой средах примерно одинаково. Однако с увеличением продолжительности реакции процент растворившегося в водно-спиртовой среде ГЛ возрастает по сравнению с реакцией в водной среде. Скорость реакции ГЛ с азотной кислотой в водно-спиртовой среде практически не зависит от продолжительности реакции; в водной среде наблюдается тенденция постоянного снижения скорости: даже за 2 ч растворяется только половина ГЛ. Таким образом, полной деполимеризации ГЛ азотной кислотой при проведении реакции в водной или водно-спиртовой средах, к сожалению, достичь не удалось.

Наглядное представление о влиянии диоксана на реакцию ГЛ с азотной кислотой дает рис. 1. На нем в графическом виде представлены результаты опытов, в которых ГЛ обрабатывали азотной кислотой при 80 °С в течение 30 мин. Объем растворителя 20 мл. Растворитель готовили путем смешения заданных объемов воды, этанола и диоксана. Эффективность деполимеризующего действия оценивали по степени растворения ГЛ (по проценту нерастворившегося ГЛ).

Зависимость степени растворения ГЛ от состава растворителя является сложной. Полное растворение лигнинных соединений ГЛ происходит в том случае, если в качестве растворителя используется диоксан

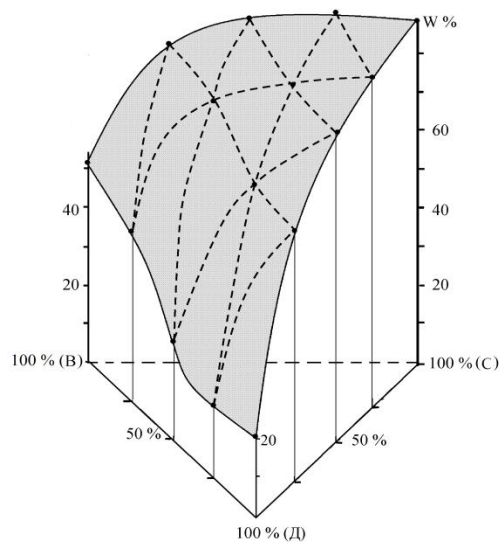
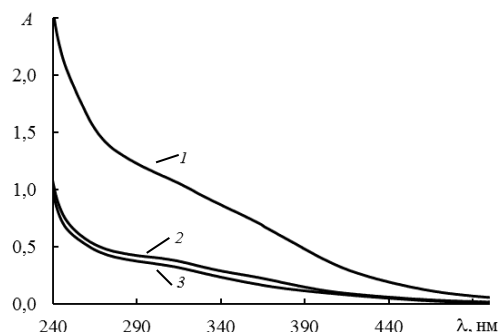


Рис. 1. Зависимость степени растворения гидролизного лигнина от состава растворителя (В – вода, Д – диоксан, С – этанол, W – процент нерастворившегося ГЛ)

Рис. 2. Электронные спектры щелочных растворов продуктов деполимеризации ГЛ после реакции с азотной кислотой в водно-диоксановой (1), водно-спиртовой (2) и водной (3) среде (A – оптическая плотность растворов, λ – длина волны)



или смесь диоксан–вода, содержание воды в которой не превышает 25 % (по объему).

Электронные спектры щелочных растворов деполимеризованных продуктов реакции ГЛ с азотной кислотой в различных растворителях значительно отличаются от электронных спектров других видов лигнинов, что свидетельствует о существенном изменении строения деполимеризованного ГЛ (рис. 2). Кроме того эти спектры были смоделированы кривыми Гаусса, результаты аппроксимации сведены в табл. 2.

Таблица 2

Аппроксимация электронных спектров кривыми Гаусса

Растворитель	Характеристики полосы поглощения	Полоса поглощения					Средняя погрешность аппроксимации, %
		1	2	3	4	5	
Этанол	Положение, см ⁻¹	26000	28000	32500	38500	45000	1,1
	Полуширина, см ⁻¹	5500	4000	6200	5500	5500	
	Интенсивность	0,10	0,05	0,35	0,41	1,60	
Вода	Положение, см ⁻¹	26000	–	32500	39000	43500	2,5
	Полуширина, см ⁻¹	6000	–	6200	5500	3500	
	Интенсивность	0,09	–	0,31	0,46	1,20	
Диоксан	Положение, см ⁻¹	26000	28000	32500	38500	45000	1,9
	Полуширина, см ⁻¹	5500	4000	6200	5800	6100	
	Интенсивность	0,35	0,14	0,96	1,15	3,50	

Из данных табл. 2 видно, что для корректного описания электронных спектров в области 250...500 нм требуется от 4 до 5 гауссиан (индивидуальных полос поглощения). Средняя погрешность аппроксимации не превышает 2,5 %. Различие в наборе полос поглощения указывает на различия в электронном строении продуктов деполимеризации в зависимости от типа растворителя.

Существенное значение на эффективность деполимеризации ГЛ оказывает температура. Для того чтобы оценить влияние этого фактора были про-

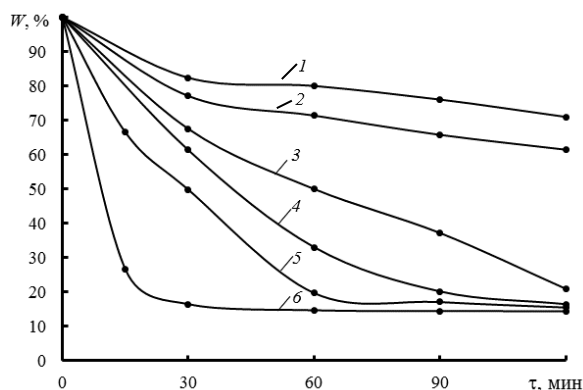


Рис. 3. Зависимость выхода нерастворившейся части технического ГЛ от продолжительности реакции τ при температуре 50 (1), 60 (2), 70 (3), 75 (4), 81 (5), 91 (6) °C (W – процент нерастворившегося лигнина)

ведены эксперименты в изотермических условиях. Температуру реакции изменяли от 50 до 91 °C. Продолжительность реакции – до 2 ч.

Результаты кинетических экспериментов представлены на рис. 3, из которого видно, что наиболее интенсивно деполимеризация происходит при температуре кипения реакционной смеси 91 °C. Весь процесс деполимеризации заканчивается за 15...20 мин. Далее процент нерастворившейся части не изменяется и составляет примерно 15...20, что соответствует количеству остаточных полисахаридов в образце технического ГЛ. При меньших температурах характер кинетических кривых различен. Полная деполимеризация ГЛ в интервале температур 70...81 °C происходит в течение 60...120 мин. При температурах 50...60 °C в раствор переходит не более 30 % ГЛ.

Кинетические кривые были аппроксимированы с помощью кубических сплайнов и продифференцированы. Влияние температуры на начальную скорость деполимеризации от температуры приведено на рис. 4.

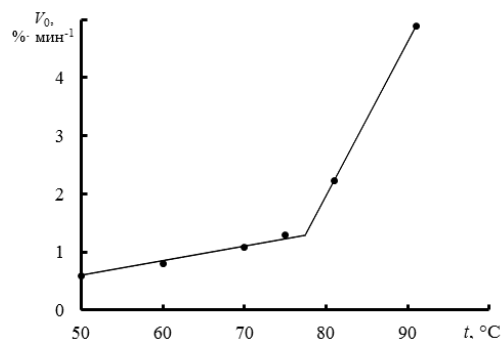


Рис. 4. Зависимость начальной скорости V_0 растворения технического ГЛ от температуры реакции t

Как видно из графика на рис. 4, зависимость является сложной. Ее можно представить в виде двух линейных участков (тонкие линии): на первом участке скорость реакции линейно возрастает в интервале температур 50... 75 °С, после 75 °С (второй участок) температурный коэффициент реакции в несколько раз больше.

Таким образом, установлено, что азотная кислота быстро (за 10... 30 мин) и полностью деполимеризует конденсированные лигнины при использовании в качестве растворителя смеси воды и диоксана, содержащей до 25 % (объемных) воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будаева В.В., Гисматулина Ю.А., Золотухин В.Н., Роговой М.С., Мельников А.В. Физико-химические свойства целлюлозы из соломы льна-межеумка // Ползуновский вестник. 2013. № 3. С. 163–173.
2. Вешняков В.А., Хабаров Ю.Г., Камакина Н.Д. Сравнение методов определения редуцирующих веществ: метод Бертрана, эбулиостатический и фотометрический методы // Химия растительного сырья. 2008. № 4. С. 47–50.
3. Ефанов М.В., Галочкин А.И. Нитрование древесины осины при механо-химической обработке // Лесн. журн. 2003. № 2-3. С. 112–116. (Изв. высш. учеб. заведений).
4. Кебич М.С., Зильбергейт М.А., Горбатенко И.В., Кандыбович И.И., Виноградова Л.М., Федорова О.И. Конверсия технического лигнина растворами азотной кислоты // Материалы, технологии, инструменты. 1999. № 3. С. 87–89.
5. Резников В.М. Реакционная способность лигнина и его превращения в процессах делигнификации древесины // Химия древесины. 1977. № 3. С. 3–23.
6. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. 3-е изд., испр. и доп. М.: Лесн. пром-сть, 1983. 200 с.
7. Шишаков Е.П., Капитула И.В., Носников В.В., Юзефович А.В. Хиннополикарбоновые кислоты – эффективные стимуляторы роста древесных растений // Леса Беларуси и их рациональное использование: тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 29 – 30 ноября. 2000 г. Минск: Белорус. гос. технол. ун-т, 2000. С. 119–122.
8. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.М. Реакционная способность лигнина. М.: Наука, 1976. 368 с.
9. Bjorsvik H.-R., Minisci F. Fine Chemicals from Lignosulfonates. 1. Synthesis of Vanillin by Oxidation of Lignosulfonates // Organic Process Reserch & Development. 1999. Vol. 3, N 5. P. 330–340.
10. He J., Zhao C., Lercher J.A. Ni-Catalyzed Cleavage of Aryl Ethers in the Aqueous Phase // JACS. 2012. Vol. 134. P. 20768–20775.
11. Khabarov Yu.G., Lakhmanov D.E. Depolymerization of condensed lignins under the influence of nitric acid // 13th European workshop on lignocellulosics and pulp/ Proceedings, 24–27 June 2014. Seville, Spain. P. 459–462.
12. Kleinert M., Barth T. Phenols from Lignin // Chem. Eng. Technol. 2008. Vol. 31, N 5. P. 736–745.

13. *Nenkova S., Vasileva T., Stanulov K.* Production of phenol compounds by alkaline treatment of technical hydrolysis lignin and wood biomass // *Chemistry of Natural Compounds*. 2008. Vol. 44, N 2. P. 182–185.

14. *Okuda K., Umetsu M., Takami S., Adschiri T.* Disassembly of lignin and chemical recovery – rapid depolymerization of lignin without char formation in water-phenol mixtures // *Fuel Processing Technology*. 2004. Vol. 85. P. 803–813.

15. *Villar J.C., Caperos A., Garcia-Ochoa F.* Oxidation of hardwood kraft-lignin to phenolic derivatives with oxygen as oxidant // *Wood Science and Technology*. 2001. Vol. 35. P. 245–255.

16. *Zakzeski J., Bruijninx P.C.A., Jongerius A.L., Weckhuysen B.M.* The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals // *Chem. Rev.* 2010. Vol. 110. P. 3552–3599.

Поступила 12.11.14

UDC 66.095.26+661.632.12

Studying of the Interaction of Condensed Lignin with Nitric Acid in the Water-Organosolv Environment

Yu.G. Khabarov, Doctor of Chemistry, Professor

D.E. Lakhmanov, Postgraduate Student

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russia; e-mail: khabarov.yu@mail.ru

The purpose of research is studying the depolymerizing effect of nitric acid on a hydrolytic lignin in the water-organosolv environment. The influence of solvent composition on the depolymerization of the condensed lignins with nitric acid was studied. Reaction of a hydrolytic lignin with nitric acid was carried out in the installation with the backflow condenser in thermostatically controlled conditions within a specified time span. For this purpose 1 g of lignin and a specified volume of reagent were added into the flask. The reagent was prepared by mixing nitric acid concentration of 65 % with the solvent in a ratio of 1: 4 by volume. When the reaction had been completed the undissolved part was separated from the solution by vacuum filtration. The precipitate was washed with water until the neutral pH, and then was dried to constant weight in a vacuum desiccator. Effectiveness of depolymerization was assessed by the dissolution of lignin, expressed in percentage. It was found, that the most effective depolymerization took place in water-dioxane media. It was established, that a complete depolymerization of condensed lignins proceeded for 15 ... 20 minutes if the reaction of hydrolytic lignin with nitric acid was carried out in aqueous dioxane solution containing not more than of 25 % (by volume) of water. The initial dissolution rate of hydrolytic technical lignin changes with increasing temperature of the reaction by degrees. The studies of the reaction kinetics indicated that the initial rate of reaction in the temperature range from 50 to 75 °C increased linearly with increasing temperature. At higher temperatures, its influence on the process rate is significantly greater. At more than 75 °C the reaction temperature coefficient is several times larger. Electronic spectra of alkaline solutions of depolymerized products are significantly different from the spectra of lignins. The correct description of spectra requires 4 – 5 Gaussian. The average approximation error is not more than 2.5 %.

Keywords: condensed lignins, nitric acid, depolymerization, dioxane, ethanol.

REFERENCES

1. Budaeva V.V., Gismatulina Yu.A., Zolotukhin V.N., Rogovoy M.S., Mel'nikov A.V. Fiziko-khimicheskie svoystva tsellyulozy iz solomy l'na-mezheumka [Physico-Chemical Properties of Cellulose from Flax Straw Flaxes]. *Polzunovskiy vestnik*, 2013, no. 3, pp. 163–173.
2. Veshnyakov V.A., Khabarov Yu.G., Kamakina N.D. *Sravnenie metodov opredeleniya redutsiruyushchikh veshchestv: metod Bertrana, ebulliostaticheskiy i fotometricheskiy metody* [Comparison of Methods for the Determination of Reducing Substances: the Method of Bertrand, Ebulliosstatic and Photometric Methods]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2008, no. 4, pp. 47–50.
3. Efanov M.V., Galochkin A.I. *Nitrovanie drevesiny osiny pri mekhanokhimicheskoy obrabotke* [Nitration of Aspen Wood at Mechanochemical Treatment]. *Lesnoy zhurnal*, 2003, no. 2–3, pp. 112–116.
4. Kebich M.S., Zil'bergleyt M.A., Gorbatenko I.V., Kandybovich I.I., Vinogradova L.M., Fedorova O.I. Konversiya tekhnicheskogo lignina rastvorami azotnoy kisloty [Conversion of Technical Lignin Solutions by Nitric Acid]. *Materialy, tekhnologii, instrumenty*, 1999, no. 3, pp. 87–89.
5. Reznikov V.M. Reaktsionnaya sposobnost' lignina i ego prevrashcheniya v protsessakh delignifikatsii drevesiny [Reactivity of Lignin and its Transformation in the Process of Delignification]. *Khimiya drevesiny*, 1977, no. 3, pp. 3–23.
6. Chudakov M.I. *Promyshlennoe ispol'zovanie lignina* [Industrial Use of Lignin]. Moscow, 1983. 200 p.
7. Shishakov E.P., Kapitula I.V., Nosnikov V.V., Yuzefovich A.V. Khinonpolikarboonye kisloty – effektivnye stimulyatory rosta drevesnykh rasteniy [Quinone Polycarboxylic Acids - Effective Growth Stimulators of Woody Plants]. *Lesnaya Belarus i ikh ratsional'noe ispol'zovanie: Tez. dokl. Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf., Minsk, 29 – 30 noyabrya. 2000 g.* [The Forests of Belarus and Their Rational Use: Outline Reports of the Intern. Scientific and Engineering. Conf., Minsk, November 29 – 30, 2000]. Belarus, Minsk, 2000, pp. 119–122.
8. Shorygina N.N., Reznikov V.M., Elkin V.M. *Reaktsionnaya sposobnost' lignina* [Reactivity of Lignin]. Moscow, 1976. 368 p.
9. Bjorsvik H.-R., Minisci F. Fine Chemicals from Lignosulfonates. 1. Synthesis of Vanillin by Oxidation of Lignosulfonates. *Organic Process Reserch & Development*, 1999, vol. 3, no. 5, pp. 330–340.
10. He J., Zhao C., Lercher J.A. Ni-Catalyzed Cleavage of Aryl Ethers in the Aqueous Phase. *JACS*, 2012, vol. 134, pp. 20768–20775.
11. Khabarov Yu.G., Lakhmanov D.E. Depolymerization of Condensed Lignins under the Influence of Nitric Acid. *13th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, 24-27 June 2014: Outline Rep.* Spain, Seville, pp. 459–462.
12. Kleinert M., Barth T. Phenols from Lignin. *Chem. Eng. Technol.*, 2008, vol. 31, no. 5, pp. 736–745.
13. Nenkova S., Vasilyeva T., Stanulov K. Production of Phenol Compounds by Alkaline Treatment of Technical Hydrolysis Lignin and Wood Biomass. *Chemistry of Natural Compounds*, 2008, vol. 44, no. 2, pp. 182–185.

14. Okuda K., Umetsu M., Takami S., Adschiri T. Disassembly of Lignin and Chemical Recovery-Rapid Depolymerization of Lignin without Char Formation in Water-Phenol Mixtures. *Fuel processing technology*, 2004, vol. 85, pp. 803–813.

15. Villar J.C., Caperos A., Garcia-Ochoa F. Oxidation of Hardwood Kraft-Lignin to Phenolic Derivatives with Oxygen as Oxidant. *Wood Science and Technology*, 2001, vol. 35, pp. 245–255.

16. Zakzeski J., Bruijninx P.C.A., Jongerius A.L., Weckhuysen B.M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chem. Rev.*, 2010, vol. 110, pp. 3552–3599.

Received on November 12, 2014
