

Т.В. Торцева, Н.Р. Попова, К.Г. Боголицын, А.В. Малков

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

Торцева Татьяна Васильевна родилась в 1985 г., окончила в 2006 г. Поморский государственный университет имени М.В. Ломоносова, старший преподаватель кафедры теоретической и прикладной химии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Имеет 12 печатных работ в области кинетики и катализа, химии древесины.

E-mail: tpovarnitsyna@yandex.ru



Попова Наталья Радиевна родилась в 1957 г., окончила в 1980 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры теоретической и прикладной химии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Имеет более 100 научных работ в области химии координационных соединений, кинетики и катализа, химии древесины.

E-mail: tph.agtu@mail.ru



Малков Алексей Валерьевич родился в 1977 г., окончил в 1999 г. Архангельский государственный технический университет, кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова. Имеет более 10 научных работ в области электрохимии и химии древесины.

E-mail: tph.agtu@mail.ru



КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДИОКСАНЛИГНИНА И ТЕХНИЧЕСКОГО СУЛЬФАТНОГО ЛИГНИНА РАСТВОРЕННЫМ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Исследовано влияние различных факторов на изменение функционального состава диоксанлигнина и технического сульфатного лигнина в процессе каталитического окисления в присутствии полиоксометаллатов.

Ключевые слова: лигнин, каталитическое окисление, кислород, полиоксометаллаты.

В последние десятилетия большинство научных исследований направлены на создание экологически безопасных способов комплексной переработки растительного сырья. Среди них приоритетными являются технологии направленного физического и химического воздействия на структуру и свойства биополимеров в целях получения разнообразных продуктов с заданными потребительскими свойствами [1]. К перспективным относятся процессы каталитического окисления лигносодержащих мате-риалов при делигнификации растительной биомассы и отбелке целлюлозного волокна в присутствии комплексных соединений металлов переменной валентности, в частности полиоксометаллатов.

Цель наших исследований – установление основных закономерностей процесса каталитического окисления лигнинных веществ растворенным кислородом в кислой среде с использованием в качестве катализаторов полиоксометаллатов. Ранее нами была изучена кинетика каталитического окисления феруловой кислоты и ванилинового спирта, моделирующих характерное для хвойной древесины структурное звено лигнина гваяцильного ряда; определены оптимальные условия проведения процесса [6]. Для проверки соблюдения закономерностей, установленных для модельных соединений, в данной работе исследовано влияние продолжительности проведения процесса, pH среды, концентрации катализатора и температуры на окисление диоксанлигнина и технического сульфатного лигнина в присутствии полиоксометаллатов; изучены полимолекулярные свойства продуктов окисления.

Методическая часть

В качестве объектов исследования использовали диоксанлигнин и технический сульфатный лигнин. Диоксанлигнин выделяли из древесины ели (ДЛЕ) 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 4 ч; хвойный технический сульфатный (ТСЛ) – из производственного черного щелока Соломбальского ЦБК

методом дробного осаждения. Функциональный состав полученных препаратов определяли по стандартным методикам [3] (табл. 1).

В качестве катализаторов использовали ванадомолибдофосфат натрия ($\text{Na}_8[\text{PMo}_7\text{V}_5\text{O}_{40}]$ – ГПА-5) и марганецсодержащий ванадомолибдофосфат натрия ($\text{Na}_{11}[\text{PMo}_6\text{V}_5\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{OH})]$ – ГПА-5-Mn), относящиеся к классу полиоксометаллов насыщенного ряда структуры Кеггина и синтезированные по методике [6]. Состав синтезированных катализаторов анализировали методами ИК-, УФ-спектроскопии и рентгенофлуорисцентного анализа.

Таблица 1

Функциональный состав, %, технического сульфатного лигнина и диоксанлигнина ели

| Группы | Метод определения | Технический сульфатный лигнин | Диоксанлигнин ели |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| Метоксильные | Цейзеля–Фибека–Шваппаха (модифицированный) | 10,21 | 15,32 |
| Сильнокислые карбоксильные | Хемосорбционный (с $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) | 1,98 | 0,29 |
| Карбонильные | Оксимирование | 2,95 | 2,48 |
| Фенольные | Дифференциальная спектроскопия | 4,92 | 3,10 |
| гидроксильные | Осаждение | 1,75 | – |

Каталитическое окисление лигнина проводили в течение 2 ч при непрерывной подаче молекулярного кислорода со скоростью $6,5 \text{ дм}^3/\text{ч}$ при следующих условиях: концентрация окисляемого вещества 1 г/л; концентрация катализатора от 0 до $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; pH 2...5; температура 30... 70 °С. Термостатирование растворов осуществляли в термостате марки LT 100 с точностью $\pm 0,1$ °С. Для выделения продуктов окисления лигнина в исследуемый раствор добавляли концентрированную HCl до сильнокислой среды, выпавший осадок отделяли от раствора на центрифуге MPW-340 (4 тыс. об/мин), промывали водой до нейтральной реакции и сушили под вакуумом.

Процесс окисления контролировали по изменению массовой доли карбоксильных групп, содержание которых наиболее полно отражает протекание окислительных процессов, так как данные функциональные группы являются конечным звеном в цепи окислительных превращений.

Экспериментальная часть

При установлении влияния продолжительности (τ) на процесс окисления лигнинных веществ определено, что полиоксометаллаты ГПА-5-Mn и ГПА-5 в значительной степени способствуют образованию карбоксильных групп в лигнине. Необходимо отметить при этом, что наибольшие изменения функционального состава продуктов окисления лигнинных веществ наблюдаются в первые два часа. В отсутствие катализатора изменение содержания карбоксильных групп [COOH] в продуктах окисления лигнинных веществ практически не наблюдается (рис. 1).

При этих условиях технический сульфатный лигнин в 3 раза интенсивнее окисляется молекулярным кислородом, чем диоксанлигнин, что обусловлено большей доступностью для окисления его реакционных центров. Форма макромолекул у технических лигнинов в растворе соответствует более рыхлому

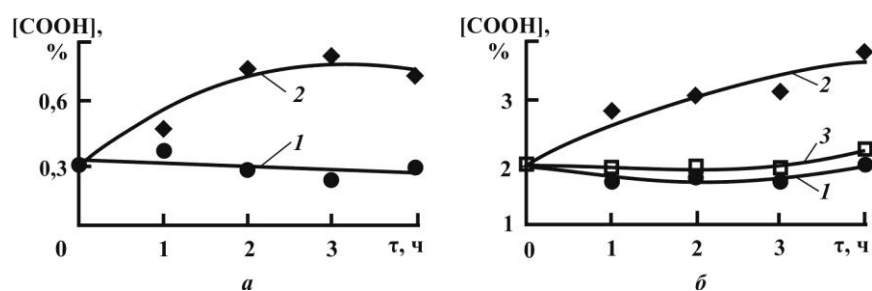


Рис. 1. Изменение содержания карбоксильных групп в диоксанлигнине (а) и техническом сульфатном лигнине (б) в зависимости от продолжительности каталитического окисления молекулярным кислородом без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2, 3): 2 – ГПА-5-Mn; 3 – ГПА-5

клубку, чем у малоизмененных препаратов лигнина. В нативном лигнине более плотная упаковка обусловлена внутримолекулярными водородными связями и меньшим количеством функциональных групп, находящихся на поверхности глобулы. В техническом лигнине в результате воздействия реагентов варочного раствора происходит гидролиз водородных связей, глобула представляет собой свободнопротекающий макромолекулярный клубок и, как следствие, реакционные центры доступны [4].

На примере каталитического окисления технического сульфатного лигнина видно (рис. 1, б), что использование в качестве катализатора марганецсодержащего полиоксометаллата ГПА-5-Мп позволяет более чем в 4 раза интенсифицировать процесс окисления по сравнению с полиоксометаллатом ГПА-5. Это согласуется с полученными нами ранее данными [2] по установлению влияния природы катализатора на кинетику каталитического окисления модельных соединений лигнина (ванилинового спирта и феруловой кислоты) и связано с тем, что введение в структуру гетерополианиона ионов марганца приводит к повышению окислительно-восстановительного потенциала и отражается на увеличении окислительной способности катализатора.

Ранее [2] нами было показано, что изменение рН в интервале от 2 до 5 оказывает существенное влияние на механизм и кинетику процессов каталитического окисления модельных соединений лигнина. Это послужило основанием для выбора диапазона рН при изучении влияния данного фактора на каталитическое окисление лигнинных веществ.

Результаты полученных исследований (рис. 2, а) показали, что наиболее интенсивное приращение содержания карбоксильных групп (относительно содержания их в исходном образце) наблюдается при рН 3. Это коррелирует с оптимальным значением рН, установленным при изучении каталитического окисления модельных соединений. Именно при этом условии наиболее оптимально реализуется процесс, включающий в себя активацию окисляемого вещества (1), взаимодействие катализатора с окисляемым веществом (2, 3) и его реокисление (4):

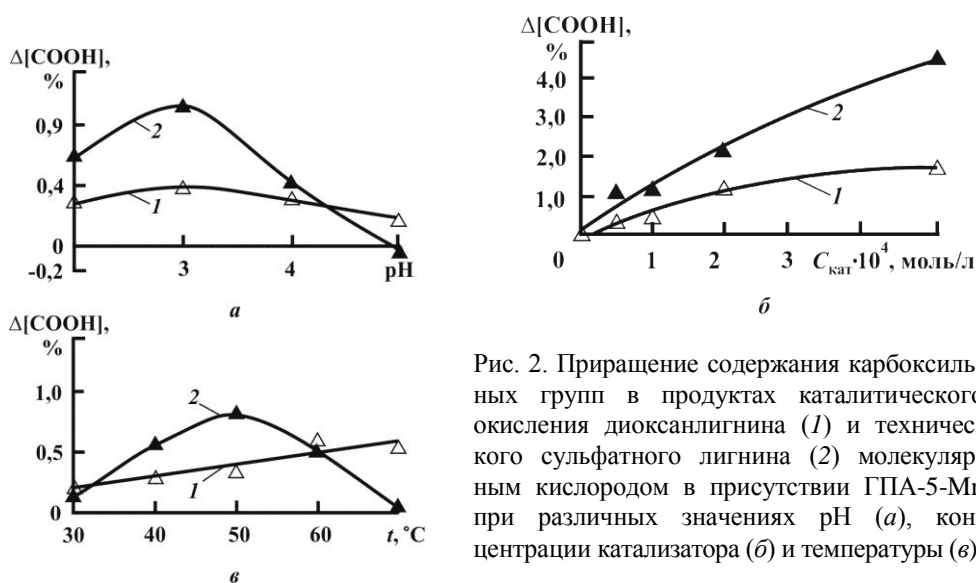
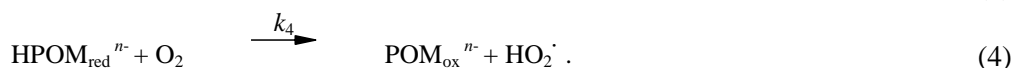
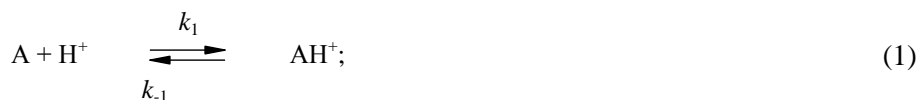


Рис. 2. Приращение содержания карбоксильных групп в продуктах каталитического окисления диоксанлигнина (1) и технического сульфатного лигнина (2) молекулярным кислородом в присутствии ГПА-5-Мп при различных значениях рН (а), концентрации катализатора (б) и температуры (в)

Из представленных экспериментальных данных (рис. 2, б) видно, что в процессе каталитического окисления, при увеличении концентрации катализатора, возрастание содержания

карбоксильных групп в продуктах окисления лигнина свидетельствует о значительной интенсификации окислительных процессов.

При изучении влияния температуры на процесс каталитического окисления лигнинных веществ установлено, что в случае каталитического окисления диоксанлигнина повышение температуры приводит к интенсификации образования карбоксильных групп (рис. 2, в). В случае каталитического окисления технического сульфатного лигнина наблюдается экстремальный характер зависимости приращения карбоксильных групп от температуры. Вероятно, это связано с интенсификацией процесса декарбоксилирования при температуре более 50 °С.

В целях установления изменения полимолекулярных свойств в продуктах каталитического окисления лигнинных веществ определены среднечисловая (M_n), среднемассовая (M_w), средняя (M_z) молекулярные массы и степень полидисперсности (СП) исходных и окисленных в течение 2 ч в присутствии катализатора ГПА-5-Mn образцов диоксанлигнина и технического сульфатного лигнина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии согласно методике, описанной в работе [5]. Установлено, что полимолекулярные свойства у окисленных образцов изменяются в сторону увеличения доли высокомолекулярных фракций полимера. Это происходит как за счет растворения низко- и среднемoleкулярных составляющих, так и за счет протекания конденсационных процессов (табл. 2).

Таблица 2

Молекулярно-массовые характеристики образцов диоксанлигнина и технического сульфатного лигнина

| Образец лигнина | M_n | M_w | M_z | СП (M_w/M_n) |
|------------------------------------------|-------|--------|--------|------------------|
| ДЛЕ: исходный | 3 500 | 6 900 | 12 000 | 1,97 |
| окисленный* в присутствии ГПА-5-Mn | 3 700 | 11 000 | 25 100 | 2,97 |
| ТСЛ: исходный | 1 900 | 5 900 | 13 900 | 3,11 |
| окисленный* в присутствии ГПА-5-Mn | 2 200 | 7 200 | 16 200 | 3,27 |

*Условия окисления: $C_{\text{лиг}} = 1$ г/л, $C_{\text{ГПА-5-Mn}} = 0,1$ ммоль/л, $T = 323$ К, pH 3, продолжительность 2 ч.

Предположения о протекании конденсационных процессов подтверждает и тот факт, что выход продуктов окисления лигнинных веществ в присутствии катализатора несколько выше (на 5...10 %), чем в его отсутствие (рис. 3).

Таким образом, на основании приведенных экспериментальных данных по определению влияния

продолжительности, pH среды, концентрации катализатора и температуры на процесс окисления молекулярным кислородом диоксанлигнина и технического сульфатного лигнина в присутствии полиоксо-металлатов установлено, что ванадомо-либдофосфат натрия и марганец-содержащий ванадомолибдофосфат натрия проявляют каталитическую активность в исследуемых диапазонах. Определены оптимальные условия проведения процесса.

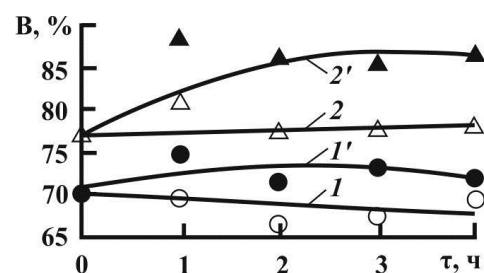


Рис. 3. Зависимость выхода (В) продукта окисления диоксанлигнина (1) и технического сульфатного лигнина (2) от продолжительности окисления молекулярным кислородом в присутствии катализатора (1', 2') и без него (1, 2) ($C_{\text{лиг}} = 1$ г/л, $C_{\text{ГПА-5-Mn}} = 0,1$ ммоль/л, $T = 323$ К, pH 3)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Боголицын К.Г.* Современные тенденции в химии и химической технологии растительного сырья // Рос. хим. журн. (Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. XLVIII, № 6. С. 105–123.
2. Каталитическое окисление феруловой кислоты с использованием в качестве катализаторов полиоксометаллатов / Т.В. Поварницына [и др.] // Журн. физ. химии. 2010. № 12. С. 2245–2249.
3. Методы определения функциональных групп лигнина / Г.Ф. Закис, Л.Н. Мо-жейко, Г.М. Тельшева. Рига: Зинатне, 1975. 176 с.
4. Окредметрия в химии древесины (теория и практика) / А.М. Айзенштадт [и др.]. Архангельск: Изд-во АГТУ, 2008. 277 с.
5. *Соколов О.М., Д.Г. Чухчин, Л.В. Майер* Высокоэффективная жидкостная хроматография лигнинов // Лесн. журн. 1998. № 2–3. С. 132–136. (Изв. высш. учеб. заведений).
6. Oxidative delignification in the presence of molybdovanadophosphate heteropolyanions: mechanism and kinetic studies / D.V. Evtuguin [et al.] // Applied Catalysis A: General. 1998. 167. P. 123–139.
7. *Pepper J.M., Baylis P.E., Adler E.* The isolation and properties of lignin's obtained by the acidolysis of spruce and aspen woods in dioxan-water medium // Canad. J. Chem. 39. 1959. N 8. P. 1241–1248.

Поступила 20.10.11

T.V. Tortseva, N.R. Popova, K.G. Bogolytsyn, A.V. Malkov

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

Catalytic Oxidation of Dioksanlignin and Technical Sulfate Lignin by the Dissolved Molecular Oxygen

Influence of various factors on change of functional composition of dioksanlignin and technical sulphate lignin in the course catalytic oxidation using polyoxometallate as a catalyst has been investigated.

Key words: lignine compounds, catalytic oxidation, polyoxometalates.
