

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК – ОБОСОБЛЕННОЕ
ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРАСНОЯРСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

На правах рукописи



Вигуль Дмитрий Олегович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ОКИСЛЕНИЯ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ
АГРОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА В АРОМАТИЧЕСКИЕ
АЛЬДЕГИДЫ**

1.4.4 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., профессор
Тарабанько Валерий Евгеньевич

Красноярск – 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1. Строение лигнинов	9
1.2. Окисление лигнинов	13
1.2.1. Окисление лигнинов нитробензолом.....	14
1.2.2 Каталитическое окисление лигнинов кислородом.....	17
1.3. Влияние температуры на выход ароматических альдегидов в процессе каталитического окисления кислородом.....	22
1.4. Кинетические закономерности окисления лигнинов	24
1.5. Механизм окисления лигнинов	27
1.6. Расход основных реагентов процесса каталитического окисления.....	31
1.7. Влияние интенсивности массопереноса реагентов на скорость и селективность процесса каталитического окисления кислородом.....	33
1.8 Заключение по литературному обзору	37
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	40
2.1. Используемое сырье и реактивы	40
2.2. Методы предварительного гидролиза субстратов.....	41
2.3. Методика каталитического окисления кислородом.....	42
2.4. Методика каталитического окисления древесины сосны в три последовательные стадии.....	43
2.5. Методы анализа продуктов каталитического окисления и реакционной массы	44
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	47
3.1. Кислотный предгидролиз и каталитическое окисление древесины сосны	47

3.1.1. Влияние условий процесса предгидролиза на удаление гемицеллюлоз	48
3.1.2. Влияние условий предгидролиза на выход ванилина и расход NaOH в процессе окисления	49
3.1.3. Влияние предгидролиза на выход целлюлозы и лигнина в процессе окисления лигноцеллюлозы.....	53
3.1.4. Стехиометрия процессов предгидролиза и окисления	54
3.1.5. Причины снижения расхода NaOH в результате предгидролиза	55
3.2. Неоднородность лигнина в процессе образования ванилина.....	59
3.3. Дифференциация лигнина в результате кислотно-каталитического гидролиза.....	62
3.4. Влияние интенсивности массопереноса на процесс каталитического окисления костры льна кислородом в ароматические альдегиды и целлюлозу	66
3.4.1. Окисление исходной костры льна.....	66
3.4.2. Окисление предгидролизованной костры льна	68
3.4.3. Влияние объема реакционной массы в реакторе на скорость поглощения кислорода	71
3.4.4. Влияние скорости перемешивания на скорость поглощения кислорода	74
3.4.5. Влияние скорости вращения мешалки на динамику накопления ванилина.....	79
3.4.6. Влияние загрузки щелочи и скорости перемешивания на выход ванилина и потребление кислорода в процессе окисления костры льна	82
3.4.7. Влияние интенсивности массопереноса на фазовый состав катализатора в процессе каталитического окисления.....	84

3.5. Сравнение результатов окисления различных лигнинсодержащих субстратов	88
3.5.1. Каталитическое окисление коры кедра	88
3.5.2. Каталитическое окисление лигнинов травянистых субстратов.....	92
ВЫВОДЫ	95
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	97

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Лигноцеллюлозная биомасса состоит из трех основных полимерных компонентов: лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз. Возможности переработки возобновляемого растительного сырья сегодня активно исследуются и ориентированы на замещение нефтяных и других ископаемых ресурсов. Интенсивное развитие исследований по переработке растительной биомассы в жидкие топлива обусловлено огромными масштабами и важностью проблемы, и на ее фоне менее заметны, но несомненно актуальны задачи переработки отходов сельского и лесного хозяйства в малотоннажные химические продукты с высокой добавленной стоимостью. В первую очередь здесь следует отметить ароматические альдегиды, получаемые окислением лигнинов различных растений, ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид) и сиреневый альдегид (4-гидрокси-3,5-диметоксибензальдегид).

Процессы получения ванилина и сиреневого альдегида из технических и нативных лигнинов исследуются весьма активно, но процессы комплексной переработки лигноцеллюлозного сырья с одновременным получением продуктов переработки и лигнина, и углеводов развиты недостаточно.

Технические лигнины конденсированы, дают сравнительно низкие выходы альдегидов при окислении и по этим причинам по сравнению с нативными они менее пригодны для получения ванилина и сиреневого альдегида. Это сопоставление указывает на перспективность применения концепции “Lignin first” с использованием процессов окисления лигнина в качестве первой стадии переработки лигноцеллюлозных материалов [1,2]. Современное состояние окружающей среды также требует разработки и внедрения экологически безопасных и малоотходных технологий комплексной переработки всех основных компонентов растительной биомассы в ценные химические продукты.

Цель работы заключается в установлении физико-химических закономерностей процессов окисления лигнинсодержащего сырья в ароматические альдегиды и другие ценные продукты.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Изучить кинетическую неоднородность нативного лигнина сосны в процессе каталитического окисления древесины в ванилин и целлюлозу, а также влияние кислотного предгидролиза лигноцеллюлозного сырья на неоднородность лигнина и эффективность процесса получения ароматических альдегидов.

2. Поиск возможностей снижения расхода щелочи в процессах окисления нативных лигнинов в ванилин.

3. Исследовать влияние интенсивности массопереноса на кинетику процессов окисления лигноцеллюлозного сырья в ароматические альдегиды и целлюлозу.

4. Изучить особенности переработки сельскохозяйственных и лесопромышленных отходов с высоким содержанием лигнина в ароматические альдегиды и целлюлозу.

Научная новизна. Доказана кинетическая неоднородность нативного лигнина сосновой древесины в процессе каталитического окисления в ванилин и целлюлозу. Установлено, что мягкий кислотный предгидролиз древесины приводит к дополнительной дифференциации лигнина на кинетически более и менее активные в процессе окисления формы.

Сформулированы причины низких выходов ванилина (по сравнению с лигнином сосновой древесины) из нативных лигнинов травянистых растений (конденсация неметоксилированных фенолпропановых структурных единиц) и коры кедра (ингибирование флавоноидами и таннинами).

Впервые показано, что диффузионная кинетика окисления лигнинсодержащего сырья в ванилин и целлюлозу количественно описывается

моделью, связывающей скорость окисления с плотностью мощности перемешивания.

Практическая значимость. Разработанные методы снижения расхода щелочи в процессах получения ванилина из лигнина могут быть использованы для утилизации отходов растительного сырья.

Проведенное исследование позволяет сделать выбор в пользу костры льна в качестве сырья для получения ванилина среди изученных видов сельскохозяйственных отходов.

Установленные закономерности влияния массопереноса на окисление костры льна могут быть использованы для снижения энергозатрат в технологических процессах получения ванилина из лигнина.

Положения, выносимые на защиту:

1. Кинетическая и структурная неоднородность нативных лигнинов в процессах их каталитического окисления в ванилин и целлюлозу.
2. Костра льна и сосновые опилки являются наиболее подходящими для получения ванилина источниками нативного лигнина среди изученных растительных отходов.
3. Закономерности влияния интенсивности массопереноса на кинетику процессов окисления нативных лигнинов в ароматические альдегиды и целлюлозу.

Степень достоверности результатов. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, обоснованы экспериментальными данными, полученными в работе с применением современных физико-химических методов (газо-жидкостной хроматографии, рентгеновской дифракции, элементного анализа, электронной микроскопии), не противоречат известным положениям физической химии и базируются на воспроизводимых результатах и тщательном анализе литературных данных.

Апробация работы. Основные результаты работы представлялись на следующих конференциях: VI Всероссийская конференция с международным

участием «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2019); VI Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2020); VIII Всероссийская конференция с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2020); III Международный биотехнологический симпозиум «Био-Азия. Алтай 2021» (Барнаул, 2021); VIII Международная научно-техническая конференция «АИСТ-2021». Альтернативные источники сырья и топлива. (Минск, 2021);

Работа выполнена в соответствии с планами НИР ИХХТ СО РАН:

- проект ГЗ АААА-А17-117021310218-7 «Комплексная переработка возобновляемого органического сырья, включая древесные отходы, с получением химических веществ, биотоплив и функциональных материалов, востребованных для космических приложений, а также в медицине, пищевой и химической промышленности, сельском хозяйстве, энергетике и охране окружающей среды»;

- грант РФФИ № 20-63-47109.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в получении результатов, в разработке планов и задач исследований, в проведении экспериментальной работы, в обработке полученных результатов и в подготовке публикаций.

Публикации. По результатам исследования опубликовано 18 научных работ, в том числе 4 статьи.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 110 страницах, включает 30 рисунков, 20 таблиц, список литературы из 132 наименований.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Строение лигнинов

Лигнин является одним из основных компонентов биомассы, который формирует механические прочностные свойства растений и выполняет защитные функции — обеспечивает устойчивость к воздействиям окружающей среды. В растительных клетках лигнин служит связующим веществом для углеводных волокон, благодаря чему формируется структурная целостность растений. Этот уникальный ароматический биополимер входит в состав почти всех наземных растений и по распространенности среди природных высокомолекулярных соединений уступает только полисахаридам. Основным источником лигнина в мире является древесина, где его содержание достигает 30 мас. %.

Структура лигнина представляет собой сложную, нерегулярную, разветвленную пространственную сетку, составленную из фенолпропановых структурных единиц (ФПЕ). Такие ФПЕ сшиты между собой различными связями. Основные структурные фрагменты лигнина — это гваяцильные (**G**, 4-гидрокси-3-метоксифенолпропан), сиригильные (**S**, 4-гидрокси-3,5-диметокси-фенолпропан) и гидроксифенольные (**H**, *n*-гидроксифенолпропан) звенья, которые являются производными кониферилового, синапового и кумарового спиртов соответственно (рисунок 1).

Биосинтез лигнина является частью фенолпропаноидного пути метаболизма и состоит из трех стадий: синтез монолигнолов в цитозоле, их транспортировка через плазматическую мембрану и окислительную полимеризацию монолигнолов с образованием макромолекул в клеточной стенке [3].

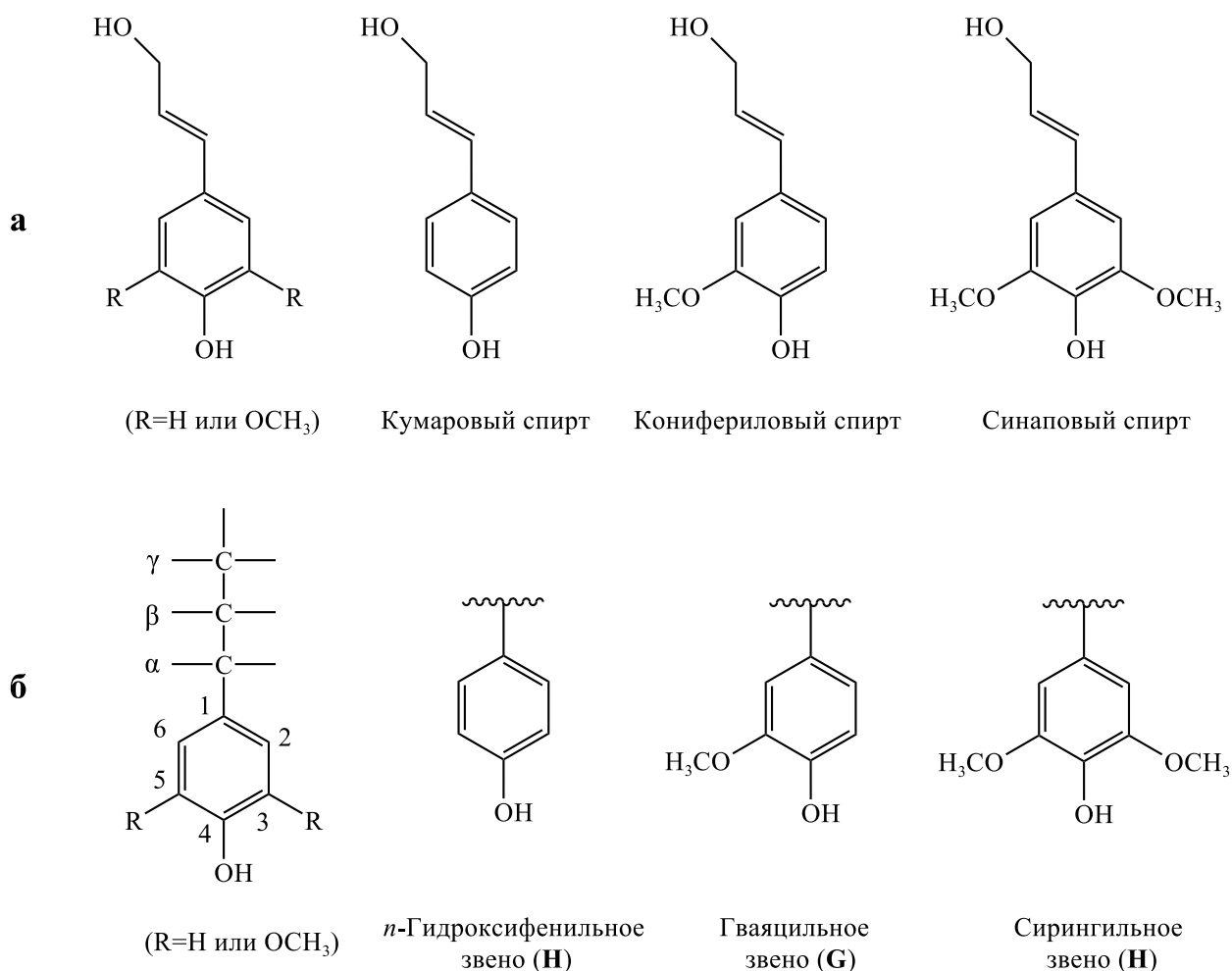


Рисунок 1. Структуры монолигнолов (а) и ФПЕ лигнина (б).

В зависимости от вида растения, действие ферментов в ходе биосинтеза приводит к образованию разных типов монолигнолов — вышеупомянутых спиртов, из которых далее формируются соответствующие ФПЕ. Лигнин древесины хвойных пород имеет простую структуру, состоящую в основном из структурных единиц гваяцилпропана ($R_1=H$, $R_2=OMe$). Лигнин лиственных пород содержит и гваяцилпропановые, и сирингилпропановые звенья ($R_1= R_2= OMe$). Кроме G и S фрагментов, лигнин травянистых растений также включает *p*-гидроксифенолпропановые звенья ($R_1=R_2=H$) (рисунок 1). Древесина хвойных пород содержит 28 – 30% лигнина, в лиственных породах — 18 – 24% лигнина [4,5]. Травянистые растения относительно не богаты лигнином, но некоторые виды агропромышленных культур имеют высокое его содержание, вплоть до 27% — на уровне хвойных пород древесины [6,7,8].

Основными функциональными группами лигнина являются метоксильные заместители в бензольном кольце, спиртовые и фенольные гидроксилы, карбонильные (как альдегидные, так и кетоновые) и карбоксильные группы. Содержание метоксильных групп составляет 15 – 16 мас. % в лигнинах хвойных пород и 17 – 21% в лигнинах лиственных пород. Элементный состав лигнина: 61 – 64 мас. % углерода, 5 – 6% водорода, остальное — кислород [5]. Среди многочисленных типов связей между ФПЕ, выделяют связь β -O-4 (рисунок 2 (а)) как тип, который может быть доминирующим в нативных лигнинах. Кроме того, в нативных лигнинах содержатся связи 5-5 (б), 5-O-4 (в) и 5- β (г), они же образуются при варке древесины, переработке и выделении лигнинов гваяцильной структуры. Эти три типа связи являются результатом реакций конденсации с участием 5-го положения бензольного кольца [4,5].

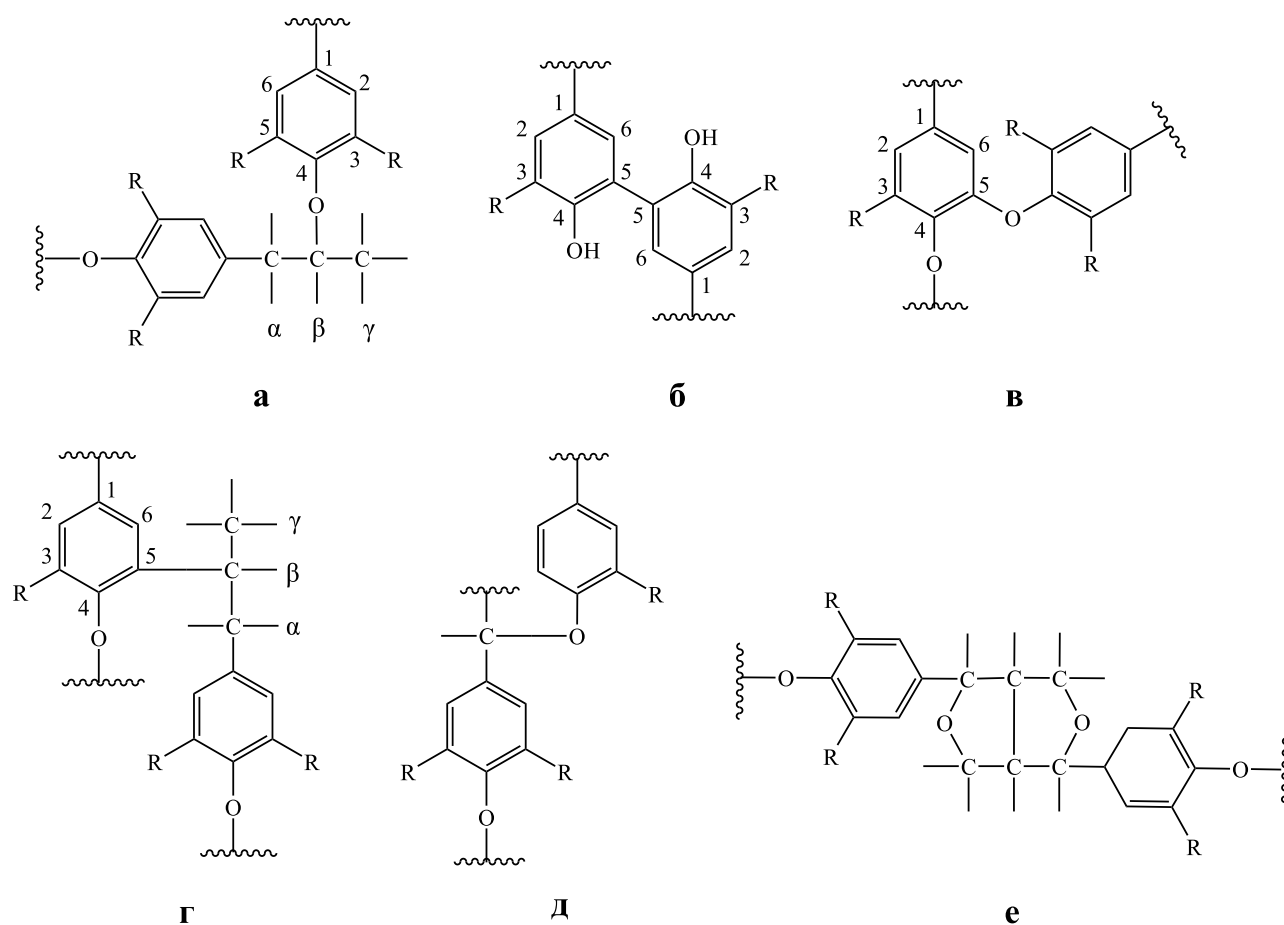


Рисунок 2. Основные типы связей между ФПЕ.

Лигнины лиственных пород имеют большое количество сингильных ФПЕ, которые уже имеют замещенное ароматическое пятое положение и не конденсируются с участием этого положения, как это возможно для гваяцильных ФПЕ. Однако, сингильные ФПЕ могут подвергаться конденсации, например, с образованием сингарезинольных структур (рисунок 2 (е)) [5].

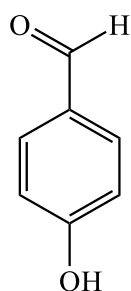
Структурные единицы со свободными (не эфирными) фенольными функциональными группами обладают высокой реакционной способностью, особенно в условиях окисления в щелочной среде. Углеводные компоненты древесины, особенно целлюлоза, в этих условиях значительно более устойчивы. Окисление лигнинов в щелочных средах приводит в первую очередь к разрушению пропановых цепей, при этом фенольные кольца сохраняют свою ароматическую структуру. Окисление лигнинов в кислых водных растворах приводит прежде всего к продуктам разрушения бензольного кольца [4].

При окислительной или восстановительной деструкции лигнина образуются различные ароматические и фенольные соединения. В частности, в результате окислительной деструкции лигнинов получают ароматические альдегиды — ванилин (ВА), сиреневый альдегид (СА) и *n*-гидроксибензальдегид (ПОБА) (рисунок 3) — ценные компоненты для пищевой, фармацевтической и парфюмерной промышленности. Наиболее широкое применение имеет ванилин. На его основе производится множество отдушек и ароматизаторов для косметики и бытовой химии. Еще более крупным потребителем является пищевая отрасль — вкусовые добавки на основе ванилина очень распространены в кондитерских изделиях и мороженом. В фармацевтике ванилин используют для получения различных субстанций, охватывающих множество областей применения: папаверин (спазмолитическое действие), фтивазид (противотуберкулезный препарат), и L-ДОФА и L-ДОПА (противопаркинсонические препараты), цикловалон (пищеварительное и

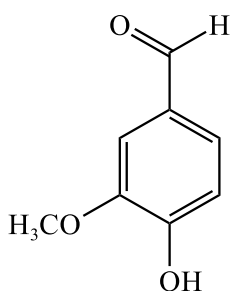
желчегонное средство) и этамиван (аналептик и стимулятор центральной нервной системы) [9,10].

Сиреневый альдегид можно использовать для синтеза 3,4,5-триметоксибензальдегида и далее – триметоприма, компонент бактрима, бисептола и других фармацевтических препаратов. Также, сиреневый альдегид может служить сырьем для получения экологически чистых катализаторов процессов щелочной делигнификации — замещенных антрохинонов [11].

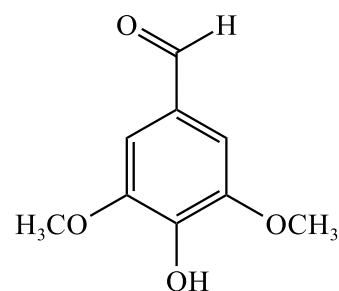
p-Гидроксибензальдегид находит применение в производстве полимеров и стоматологических материалов, которые могут образовывать прочные и долговечные связи с дентином. Он используется при получении бензопиранов и имеет широкое применение в парфюмерной, косметической и фармацевтической промышленности и других областях химической технологии [12].



p-Гидроксибензальдегид



Ванилин



Сиреневый альдегид

Рисунок 3. Ароматические альдегиды, образующиеся в результате окисления лигнинсодержащего сырья.

1.2. Окисление лигнинов

Абсолютное большинство работ по окислению лигнинов в ароматические альдегиды посвящено переработке технических лигнинов, сульфатных, лигносульфонатов, лигнинов взрывного автогидролиза и др. [13-17]. Исследования по окислению нативных лигнинов, т.е. исходной биомассы, проводятся в значительно меньших масштабах [13]. Такое соотношение

обусловлено, вероятно, относительной дешевизной технических лигнинов и возможностями решения порождаемых ими экологических проблем.

С другой стороны, нативные лигнины имеют отмеченное выше очевидное преимущество высоких выходов ванилина и сиреневого альдегида в расчете на лигнин по сравнению с техническими лигнинами. Однако, в расчете на сырье (древесину) выходы альдегидов составляют 4 – 8 мас. %, а эти величины близки к результатам окисления сульфатных лигнинов и ниже данных по каталитическому окислению сброженных сульфитных щелоков (последрождевая барда, лигносульфонаты). Такое очевидное сопоставление и противоречие показывает, что нативные лигнины древесины можно использовать для получения ванилина и сиреневого альдегида только при условии квалифицированной переработки углеводных компонентов древесины.

1.2.1. Окисление лигнинов нитробензолом

Нитробензольное окисление (НБО) лигнинов — давно известный высокоселективный процесс; его качественные и количественные результаты были использованы для расшифровки структуры лигнинов [4,5,18-20]. Использование нитробензола для окисления изоэвгенола в ванилин было запатентовано в 1927 году [21]. Метод НБО лигнинов активно разрабатывался в работах Гибберта, Леопольда и других авторов [16-30]. Новые исследования этого процесса ведутся до сих пор [23,24].

Процесс протекает в щелочной среде при температуре 130-180°C и длится 2 – 4 часа [19]. Лигнин окисляется до ароматических альдегидов в качестве основных продуктов, вместе с соответствующими им карбоновыми кислотами и небольшой частью ацетопроизводных — ацетованиллона (4-гидрокси-3-метоксиацетофенона и ацетосирингона (4-гидрокси-3,5-диметоксиацетофенон). Выходы продуктов, в результате НБО, характеризуют количества (и их соотношения) незамещенных гваяцильных и сирингильных звеньев в макромолекулах исходного лигнина.

Таблица 1. Нитробензольное окисление лигнинов различной природы в ванилин и сиреневый альдегид.

Окисляемый субстрат	Выходы продуктов, мас. % на лигнин			Литература
	В	СА	ПОБА	
Древесина пихты <i>Abies Alba</i>	24,3	-	-	[25]
Древесина норвежской ели <i>Picea abies</i>	27,5	0,06	-	[18, 19]
Древесина ели белой <i>Picea glauca voss</i>	20,1	-	-	[26, 34]
Древесина осины <i>Populus tremuloides Michk</i>	12,9	30,7	-	[26, 27]
Древесина березы <i>Betula verrucosa</i>	12	35	-	[25]
Древесина клена <i>Acer platanoides</i>	13	37	-	[28]
Этанол-лигнин**	6,7	17,0	-	[28]
Сульфатный лигнин хвойных пород	13,1	0,6	-	[28]
Сульфатный лигнин лиственных пород	5,3	7,9	-	[28]
Сульфитный лигнин хвойных пород	16,5	следы	-	[28]
Сульфитный лигнин лиственных пород	6,1	10,1	-	[28]
«Карамель» процесса предгидролиза	8,00***	-	-	[32]
Лигнин бурых гнилей ели	13,9	-	-	[30]
Лигнин Класона	1,5	-	-	[35]
Костра льна (19,5% лигнина)	15 – 20	10 – 11	5 – 7	[36]
Костра льна (27% лигнина)	20	6,5	0,4	[37]
Пшеничная солома	15,6	14,8	1,87	[38]
Пшеничная солома	13,7	12,3	4,5	[39]

* Получено в присутствии добавок О-фенантролина.

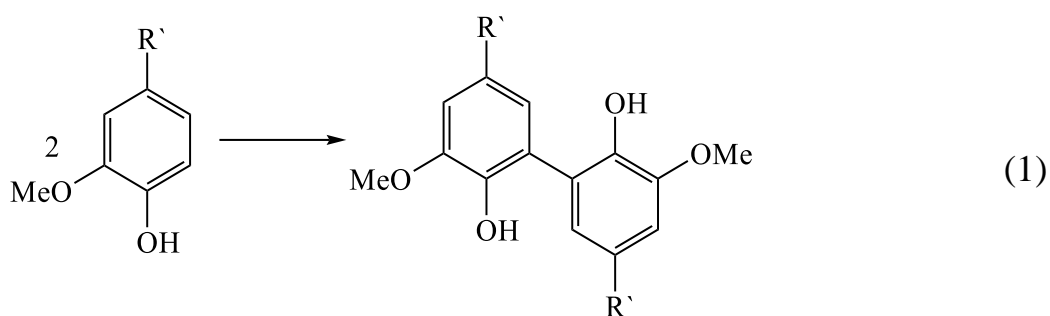
** Получен обработкой древесины 0,012 М HCl в 50% водном этаноле.

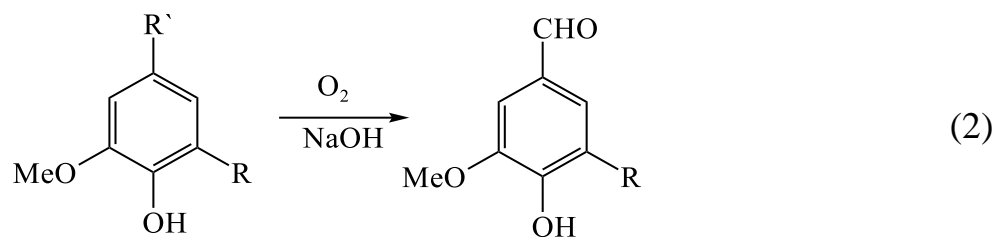
*** Дан выход в расчете на окисляемый субстрат.

Выход альдегидов зависит от содержащего лигнин субстрата, условий выделения лигнина или предварительной обработки сырья, а также условий его окисления. Самые высокие выходы ароматических альдегидов достигаются при окислении нитробензолом нативных лигнинов лиственных пород (до 40 – 50 мас. %). Использование каталитических систем нитробензол-фенантролин и нитробензол-антрахинон приводит к увеличению выхода продуктов — до 63 – 64 мас. % [27,40]. Выход ванилина из лигнинов хвойных пород не превышает 25 – 30 мас. %. При переходе от нативного лигнина хвойных пород к ферментативному лигнину выхода ванилина немного снижается (с 27 до 23 – 24 мас. %) [27] или остается на прежнем уровне [30]. Окисление ферментативного лигнина древесины осины менее эффективно по сравнению с его нативной формой (снижение с 44 до 34 мас. %). При окислении выделенных технических лигнинов получают 5 – 16 мас. % ароматических альдегидов. Выход ароматических альдегидов падает в ряду технических лигнинов [13]:

сульфитный > сульфатный > натронно-антрахиноновый > натронный > гидролизный.

Эта закономерность объясняется конкуренцией между реакциями конденсации (1) и деструкции (2), определяющей выходы альдегидов при окислении древесины лиственных и хвойных пород, а также низкие выходы альдегидов из технических лигнинов [41 – 43].





На степень конденсации лигнина, в ряду технических лигнинов, упомянутых выше, значительное влияние оказывают жесткие условия обработки сырья в сильных щелочных или кислых средах в сочетании с высокой температурой. По этой причине, выход ванилина в этом ряду снижается. Более высокая температура варки крафт-процесса (сульфатный процесс) по сравнению с сульфитным процессом (на 20 – 30 градусов) может приводить к более глубокой конденсации крафт-лигнина.

Применение нитробензола — самого селективного из всех известных окислителей лигнина — не реализовано в промышленном масштабе в виду его высокой токсичности. Однако, поскольку НБО является наиболее селективным методом, то количественные результаты окисления лигнина нитробензолом используются в качестве эталонного значения — наивысшего практически достижимого выхода ванилина и сиреневого альдегида.

1.2.2 Каталитическое окисление лигнинов кислородом

Окисление лигнинов молекулярным кислородом является более привлекательным в технологическом плане, чем НБО, хотя и менее селективным, что в первую очередь связано со значительным вкладом побочных реакций радикально-цепного окисления [10,13,41,42]. Процесс с использованием в качестве окислителя молекулярного кислорода обычно дает примерно вдвое меньшие выходы ванилина и сиреневого альдегида по сравнению с нитробензольным окислением (таблица 2). Использование

катализаторов увеличивает выход ароматических альдегидов при окислении лигнинов кислородом в 1,5 – 2 раза [4,14,18,20,43 – 50]. Сравнение выходов основных продуктов окисления нитробензолом и каталитических процессов окисления кислородом показывает, что последние, как правило, ненамного хуже НБО. Для различных типов лигнина (таблица 2) среднее значение отношений между выходом альдегидов в НБО и каталитическими процессами, проведенными в аналогичных условиях (160 – 180 °С, 80 – 100 г/л NaOH), составляет $0,87 \pm 0,07$ (средняя арифметическая ошибка). Таким образом, правильно организованные каталитические процессы окисления различных лигнинов не более чем на 10 – 20% уступают окислению нитробензолом по выходам ванилина и сиреневого альдегида [13].

В первой половине XX века было обнаружено, что процессы окисления лигносульфонатов в ванилин кислородом катализируются оксидами и гидроксидами меди, марганца, кобальта и серебра [13,20], и эти соединения проявляют сходную эффективность. В щелочной среде все эти катализаторы имеют невысокий редокс-потенциал в интервале 0,15 – 0,35 вольт, причем медь — наименьший среди них. С позиций большинства гипотез о механизме этих процессов (см. раздел 1.5.) катализаторы должны иметь невысокий потенциал.

Катализаторы на основе Cu(II) являются недорогими и наиболее эффективными. Добавление $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (16 г/л) в процессе окисления лигносульфонатов увеличивает выход ванилина более чем в два раза. При окислении сосновой древесины в присутствии 4 г/л CuO, выход ванилина возрастает почти в два раза (с 12,9 до 23,1 мас. % в расчете на лигнин) (Таблица 2), и достигается в течение 20 минут.

Таблица 2. Выход ванилина в процессах окисления лигнинов различной природы молекулярным кислородом.

Окисляемый субстрат	Окислитель, катализатор	Выход продуктов, мас. % на лигнин	Литература
Древесина ели (28% лигнина)	Воздух, без катализатора	11,4	[48]
Древесина ели	Воздух, 10% Cu(OH) ₂ в расчете на субстрат	18,9	[48]
Древесина ели	Воздух, 10% MnO ₂ в расчете на субстрат	18,2	[48]
Древесина сосны	O ₂ , без катализатора	12,9	[43]
Древесина сосны	O ₂ , без катализатора	21,1	[44]
Древесина сосны	O ₂ , CuSO ₄	23,1	[43]
Сосновая гниль	O ₂ , CuSO ₄	19,8	[43]
Древесина осины	O ₂ , CuO, проточная установка	36*	[51]
Древесина березы	O ₂ , Cu(OH) ₂	43*	[52]
Лигносульффонаты	Воздух, без катализатора	5 – 7	[47,53]
Лигносульффонаты	O ₂ , с катализатором	14,7	[45,54]
Лигносульффонаты	Воздух, Cu-катализатор	10	[4]
Лигносульффонаты	Кислород, Co(OH) ₃ , Mn ₃ O ₄	12,5	[20]
Лигносульффонаты	Кислород, CuSO ₄	15,5	[20]
Крафт-лигнин	O ₂ , без катализатора	4,5 – 10,8	[50,55,58]
Гидролизный лигнин тополя	O ₂ , Cu(OH) ₂ , Fe(OH) ₃	15*	[57]
Пшеничная солома	O ₂ , CuO	13,4*	[58]

* Дан суммарный выход ванилина и сиреневого альдегида

Природа лигнина, естественно, влияет на выходы альдегидов, и в каталитических процессах прослеживаются те же закономерности, что и в процессах НБО. Отметим сравнительно высокий выход альдегидов (до 15 мас. %), полученный окислением гидролизного лигнина тополя в присутствии медь- и железосодержащих оксидов [52]. Такой высокий для гидролизных лигнинов

результат может быть обусловлен незначительной степенью конденсации использованного материала — осадка растворимого в условиях мягкого (0,07 мас. % серной кислоты, 210 – 220 °С) перколяционного гидролиза древесины. Растворимый гидролизный лигнин багассы также дает до 15 мас. % ВА и СА и 3 – 4% ацетопроизводных [52]. Аналогичный факт образования ванилина из карамели – осадка процессов промышленного предгидролиза сосновой древесины с выходом 8 мас. % опубликован ранее (таблица 1 [21]). Таким образом, несмотря на то, что из лигнинов жесткого кислотного гидролиза древесины (лигнин Класона) ванилин практически не образуется, существуют мягкие условия проведения гидролиза, в которых образуются лигнин или его фракции, дающие при окислении довольно высокие выходы ароматических альдегидов.

В процессе окисления ферментативного лигнина парового взрыва кукурузного початка при 120 °С и 20 бар в водно-щелочном растворе наибольшие выходы альдегидов (ванилин — 4,6, *n*-оксибензальдегид — 2,4, сиреневый альдегид — 12 мас. % в расчете на лигнин) при катализе оксидами перовскитной структуры $LaFe_{1-x}Cu_xO_3$ ($x=0, 0,1, 0,2$) получены при максимальном содержании меди в катализаторе ($x=0,2$) [59]. Эти выходы в полтора-два раза превышают показатели некаталитического процесса; добавки хлорида железа и лантана в этих условиях не дают прироста выхода альдегидов, а по эффективности использования хлорида меди в качестве катализатора в изученном процессе данные отсутствуют; также нет данных по нитробензольному окислению [59].

Максимальный выход продуктов при окислении лигнина скоростного гидролиза багассы на катализаторе Pd/ γ -Al₂O₃ достигает 15 – 18 мас. % при 140 °С [60]. Различие выходов каталитического и некаталитического процессов, полученное в этой работе, уникально и достигает 10 – 20 раз. К сожалению, сопоставление такой высокой эффективности изученного палладиевого катализатора и оксида меди или нитробензола в [60] не приводится. Отсутствие данных по НБО делает невозможным вывод о влиянии условий гидролиза

лигноцеллюлозного материала на максимальный возможный выход альдегидов при окислении.

Работы [56,57,60,61] посвящены окислению крафт- и органосольVENTных лигнинов в MeOH и CH₃COOH. В отличие от водно-щелочных, здесь окислению подвергаются молекулярные формы фенолов, менее активные по сравнению с фенолят-анионами. Поэтому процессы в органических средах с максимальной эффективностью протекают при более высоких температурах (от 170 до 190 – 210 °C и выше) по сравнению с окислением в щелочной среде. Выходы ванилина в сумме с метилванилатом достигают 4 – 7 мас. % в расчете на лигнин при селективности нитробензольного процесса 10,6%. Среди изученных катализаторов (фосфорномолибденовая кислота, хлориды меди, железа и кобальта, сульфат меди) наиболее эффективны CuSO₄ и CoCl₂, но прирост выхода продуктов не превышает 30% по сравнению с некаталитическим процессом [57].

Под действием Co-Mn-Zr-Vr катализатора аналогичный процесс протекает, начиная с более низкой температуры 140 °C; при 190 °C из органосольVENTного лигнина смеси лиственных пород получено до 10,6 мас. % в сумме сиреневого альдегида, ванилина и соответствующих кислот [62], что вдвое превышает показатели некаталитического процесса.

Преимуществом процессов в кислых средах является отсутствие расхода щелочи, однако, оно может нивелироваться потерями органических растворителей в результате окисления.

В процессах окисления лигнинов перекисью водорода [63], электрохимическими [64] и фотохимическими [65] методами применение катализаторов не приводит к значительному приросту выходов ванилина. Аналогично, анализ возможностей применения ионных жидкостей для получения ароматических альдегидов больших перспектив не открывает [66].

1.3. Влияние температуры на выход ароматических альдегидов в процессе каталитического окисления кислородом

Окисление лигнинов, как НБО, так и каталитическое окисление, проводят в диапазоне температур 160 – 170 °С. Это довольно высокие значения, которые обуславливают высокое равновесное давление паров воды и, соответственно, рабочее давление процесса. Работ, прямо посвященных влиянию температуры на эффективность окисления лигнинов в ароматические альдегиды, в литературе нет, и ниже рассмотрены отрывочные сведения по этому вопросу.

В патенте Шоффеля [71] сообщается о возможности получения высоких выходов ванилина при окислении лигнинов при 200 – 220 °С: окисление кислородом без катализатора дает в этих условиях вдвое больше альдегида по сравнению с окислением при 160 °С. Этот результат подтверждается данными работ [68,72] (таблица 3). Повышение температуры процесса окисления осинового лигнина от 160 до 190 – 200 °С приводит к практически двукратному повышению выходов ванилина и сиреневого альдегида (до 31 мас. % в расчете на лигнин), что близко к лучшим результатам каталитического окисления осинового лигнина. Еще больший рост выхода ароматических альдегидов при окислении осинового лигнина — в 10 раз (от 1,5 до 15%), наблюдается с увеличением температуры от 110 до 160 °С [45,51]. Увеличение температуры процесса каталитического окисления ферментативного лигнина осинового лигнина от 130 до 170 °С также приводит к росту выходов ванилина и сиреневого альдегида в два раза [70].

Таблица 3. Зависимость выходов ванилина и сиреневого альдегида при окислении осиновой древесины кислородом в щелочной среде [68,72] от температуры.

Температура, °С	Выход, мас. % от лигнина	
	Ванилин	Сиреневый альдегид
170	5,5	11,5
180	7,4	15,6
190	7,8	23,4
200	7,8	19,7

Рост выхода целевых продуктов при повышении температуры процесса может быть обусловлен рядом причин, выделим две из них. С одной стороны, вполне очевидна термодинамическая закономерность: равновесие деполимеризации лигнина смещается вправо при увеличении температуры, и в некоторой степени это может объяснять наблюдаемое явление за счет большей концентрации выходящих в раствор низкомолекулярных фракций лигнина. С другой стороны, можно отметить и кинетическую закономерность, следующую из рассматриваемых ниже механизмов образования ванилина: димеризация феноксильных радикалов, дающая побочные продукты, может иметь близкую к нулю энергию активации, а окисление тех же радикалов в альдегиды имеет значительно более высокий активационный барьер [73,74]. В результате увеличение температуры процесса приводит к росту вклада окисления феноксильных радикалов в целевые продукты и подавлению побочного маршрута димеризации.

При снижении температуры процесса, соотношение вкладов некаталитического и каталитического маршрутов окисления изменяется в пользу более селективного – каталитического. Это обусловлено известным соотношением энергий активации каталитического и некаталитического маршрутов одной реакции. Кроме того, аналогичное соотношение наблюдаемых энергий активации процессов в диффузионном и кинетическом

режимах также определяет рост вклада более селективного кинетического режима процесса при снижении температуры. Эти тенденции, как отмечено выше, должны повышать селективность процессов по альдегидам, но в большинстве работ не проявляются.

Тем не менее, при окислении сульфатного лигнина в интервале температур 110 – 154 °С максимальный выход ванилина, 10,8 мас. % на лигнин, получен при 133 °С [74]. Минимальная температура, 100 °С, при которой получены высокие выходы альдегидов и ацетопроизводных в расчете на лигнин (17 – 19 мас. %) в процессах кислородно-щелочной отбелки технической целлюлозы, достигнута в [75]. С другой стороны, исследование влияния температуры на селективность окисления ферментативного лигнина сосны показало, что выходы ванилина монотонно возрастают при увеличении температуры в интервале 90 – 160 °С [74].

1.4. Кинетические закономерности окисления лигнинов

Исследования [46,67,68,76] показывают, что, хотя древесина имеет сложное и нерегулярное строение, основные закономерности ее окисления понятны и аналогичны тем, которые наблюдаются в простых и хорошо изученных системах.

Исследование кинетики окисления лигносульфонатов при высоких температурах выявляет другие интересные закономерности, характерные для технологических условий получения ванилина. В работе [45] сопоставлены кинетика накопления ванилина и поглощения кислорода, и этот подход вскрывает закономерности влияния условий процесса на его селективность.

При температуре 160 °С в присутствии катализатора концентрация ванилина в реакционной массе проходит через максимум, соответствующий выходу 14,7 мас. % на лигнин, и снижается в результате дальнейшего окисления (рисунок 4). Это значение весьма близко к выходу ванилина в процессе НБО лигносульфонатов (16 мас. %, таблица 1). Без катализатора максимальная концентрация ванилина вдвое меньше, но скорость поглощения

кислорода практически не зависит от концентрации катализатора (рисунок 4, таблица 4, строки 1,4,5). Аналогичное влияние катализаторов на выход ароматических альдегидов отмечалось и на других лигнинсодержащих субстратах [40,42,49].

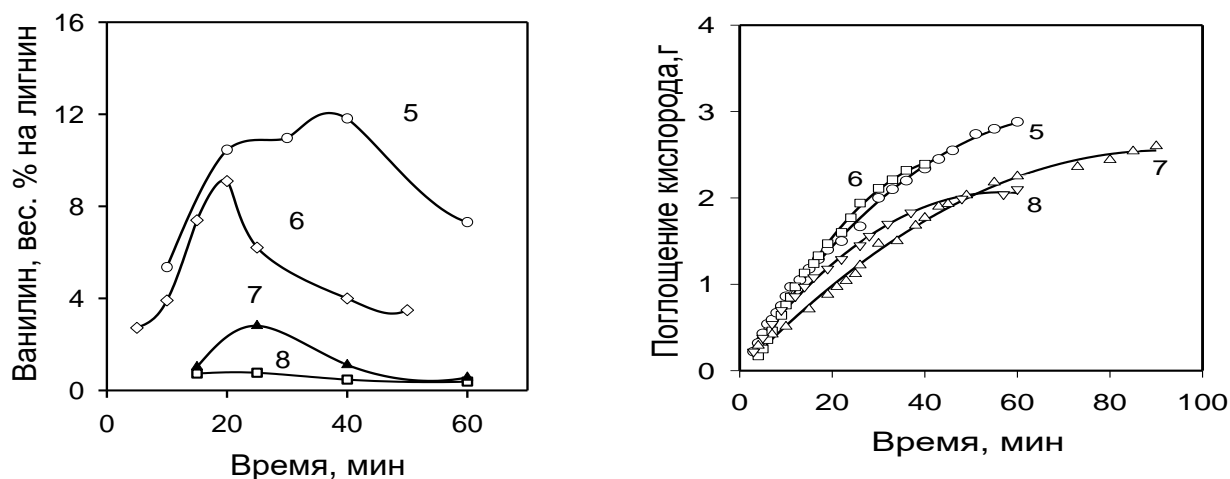


Рисунок 4. Влияние концентрации щелочи и pH на выход ванилина и поглощение кислорода при $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Номера кривых соответствуют номерам опытов в таблице 2 (5 – 120 г/л NaOH ; 6 – 80 г/л NaOH ; 7 – $40\text{ г/л NaOH} + 300\text{ г/л K}_2\text{CO}_3$, $pH\ 10,5 - 10,8$; 8 – $300\text{ г/л K}_2\text{CO}_3$, $pH\ 10,3 - 10,0$).

При $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ катализаторы (оксиды меди и серебра) увеличивают скорость поглощения кислорода в пять раз, а выходы ванилина — в 1,4 раза (таблица 4, строки 10 – 13). Эти результаты показывают, что катализаторы, естественно, повышают скорость поглощения кислорода при окислении лигносульфонатов, но при $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ этот эффект не проявляется ввиду диффузионных ограничений. Кроме того, расход кислорода (рисунок 4) в расчете на образующийся ванилин в рассматриваемых экспериментах составляет около $13\text{ моль O}_2/\text{моль ванилина}$, в то время как по стехиометрии достаточно $0,5 - 1,0\text{ моль O}_2/\text{моль ванилина}$. По этим причинам рост выхода ванилина под действием катализаторов, очевидно, не связан напрямую с увеличением скорости поглощения кислорода, а обусловлен перераспределением маршрутов окисления, например, так, как было описано в разделе о влиянии температуры.

Таблица 4. Влияние содержания катализатора и *pH* (измеренного при 20 °С) на начальную скорость поглощения кислорода и параметры, соответствующие максимальным концентрациям ванилина [45] (содержание сухих веществ щелока в реакционной массе 120 г/л в строках 6,7 и 180 г/л – в остальных, парциальное давление кислорода – 0,2 МПа).

№	Катализатор, г/л	Основание, г/л	Т, °С	Начальный pH	Начальная скорость поглощения O ₂ , г/мин	Параметры, соответствующие максимальным концентрациям ванилина		
						[В], г/л	Время, мин	Конечный pH
1	–	NaOH, 120	160	>13	0,094	6,5	60	9,7
2	Cu(OH) ₂ 3,24	NaOH, 120	160	>13	0,110	8,7	60	10,4
3	Cu(OH) ₂ 6,51	NaOH, 120	160	>13	0,136	11,3	40	9,8
4	Cu(OH) ₂ 9,75	NaOH, 120	160	>13	0,080	13,9	40	9,9
5	Cu(OH) ₂ 6,30	NaOH, 120	160	>13	0,103	14,7	40	10,9
6	Cu(OH) ₂ 26,0	NaOH, 120	160	>13	0,137	11,4	20	10,6
7	Cu(OH) ₂ 9,75	NaOH, 80	160	>13	0,115	10,7	20	11,0
8	Cu(OH) ₂ 9,75	NaOH, 40 +K ₂ CO ₃ ,30 0	160	10.8	0,056	3,3	25	10,5
9	Cu(OH) ₂ 9,75	K ₂ CO ₃ , 300	160	10.3	0,071	0,9	20	10,0
10	–	NaOH, 120	110	>13	0,018	5,4	70	-
11	Cu(OH) ₂ 9,75	NaOH, 120	110	>13	0,050	7,7	70	9,9
12	AgOH 12,5	NaOH, 120	110	>13	0,042	5,7	70	9,5
13	Cu(OH) ₂ 9,75 + AgOH 12,5	NaOH, 120	110	>13	0,092	7,0	90	10,0

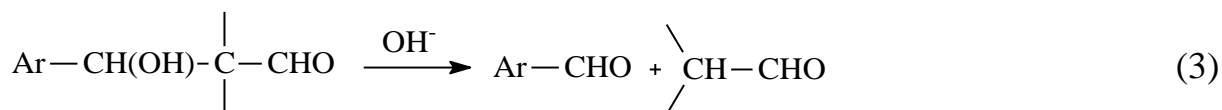
*парциальное давление O₂ – 0,2 МПа, содержание сухих веществ в щелоке 120 г/л в № 8,9 и 180 г/л в остальных экспериментах, объем реакционной массы – 60 мл.

Снижение температуры от 160 до 110 °С уменьшает выход ванилина в каталитическом процессе практически вдвое. Уменьшение pH от 11 до 10 приводит к практически полному подавлению процесса образования ванилина, но незначительно влияет на скорость поглощения кислорода при 160 °С (Рисунок 4): последняя падает до нуля при достоверно более низком pH 9 – 9.5 [45]. Различие диапазонов pH окисления лигнинов и образования ванилина — наиболее важная и неизвестная до публикации [45] закономерность этих

процессов. Аналогичный результат — прекращение образования ванилина при окислении сульфатного лигнина при снижении рН реакционной массы от 14 до 10 — наблюдался в [74]. Эта закономерность чрезвычайно важна для построения, рассматриваемого ниже механизма процесса образования ванилина, так как она показывает, что для образования ванилина необходима более щелочная среда, чем это требуется для диссоциации фенольного гидроксила структуры лигнина.

1.5. Механизм окисления лигнинов

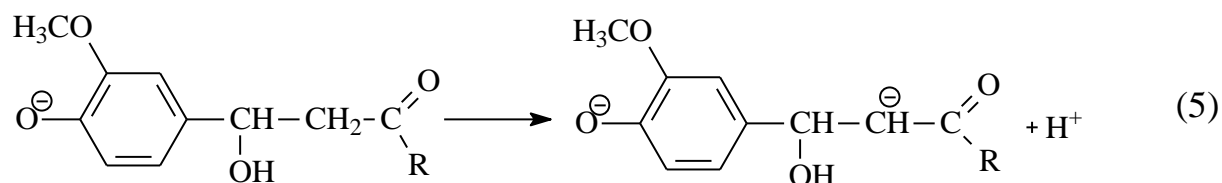
Первое из известных предположений о механизме образования ванилина не касается окислительных процессов и сформулировано в 1936 году [22]. Известно, что в процессе щелочного гидролиза лигносульфонатов ванилин с выходом до 5,9 мас. % в расчете на лигнин образуется и без окислителей [4,20]. Гибберт [22] предположил, что в этом процессе ванилин образуется путем ретроальдольного расщепления α -гидрокси- γ -карбонильной структуры фенолпропановой единицы лигнина в щелочной среде (3):



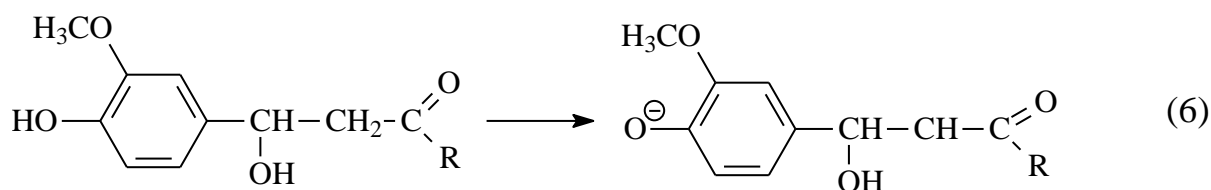
где Ar — 3-метокси-4-феноксид-анион. Приведенная схема хорошо описывает процесс щелочного гидролиза лигнина в ванилин без окислителей. Во-первых, она позволяет объяснить образование соответствующих ацетопродуктов — ацетованиллона и ацетосирингона — в качестве побочных продуктов щелочного гидролиза лигнинов [20,22] аналогичным процессом гидролиза α -карбонильной структуры:



Во-вторых, реакции (3), (4) требуют сильнощелочной среды, так как образование енолят-аниона, необходимое для протекания процессов конденсации и альдольного расщепления в щелочной среде [84], является результатом диссоциации фенолят-аниона фенолпропановой единицы по второй ступени.



Очевидно, что константа диссоциации (5) на несколько порядков ниже таковых для диссоциации как фенольной группы фенолпропановой единицы, так и метиленовой группы нейтральных α -оксикарбонильных структур. Для диссоциации последних вполне достаточно слабощелочных сред [84]. Значения pK для модельных соединений лигнина имеют значения 9 – 10 и более [85,86]. Следовательно, эффективное протекание реакций (3), (4) возможно только в средах, значительно более щелочных, чем это необходимо для ретроальдольного расщепления нейтральных молекул или кислотной диссоциации фенольных групп лигнина (6):

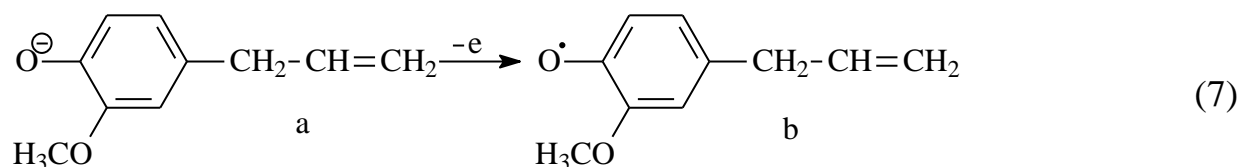


Таким образом, предложенная Гиббертом схема щелочного гидролиза лигнинов и особенности реакций ретроальдольного расщепления карбонильных соединений объясняют закономерности образования ванилина без окислителей. Выходы ванилина в отсутствие окислителей невелики, и это согласуется с низким содержанием карбонильных групп в нативных лигнинах [87]. Представляется вполне естественным распространить столь продуктивную гипотезу и на процессы окислительного расщепления лигнинов: в этом случае

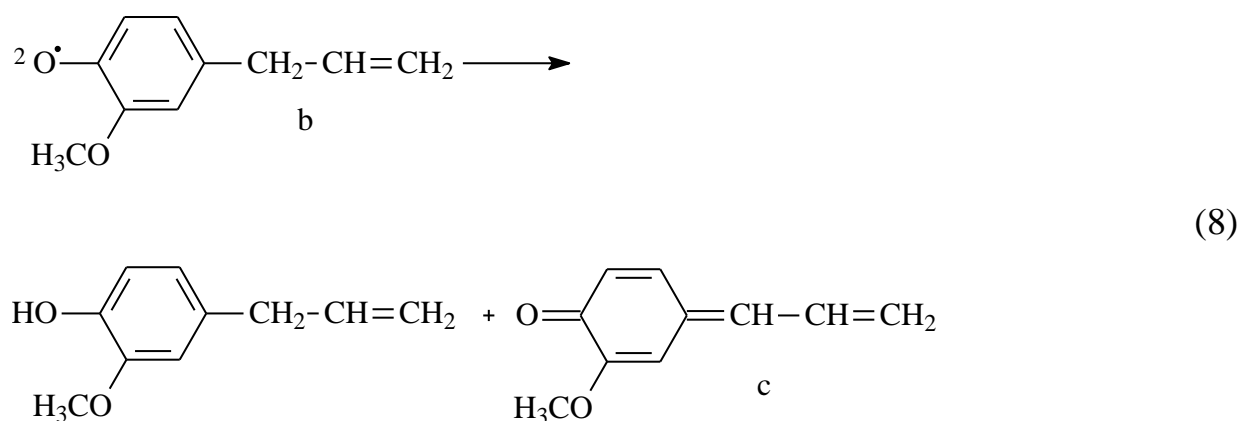
роль окислителя должна заключаться в формировании карбонильной группы, а ретроальдольное расщепление оказывается финальной стадией процесса.

На основе разнообразных экспериментальных результатов [88 – 91] и литературных данных [91 – 95] предложен механизм окисления лигнинов в ванилин, объединяющий общепринятые в химии лигнина представления о феноксильных радикалах и хинонметидных интермедиатах с заключительной стадией ретроальдольного расщепления. Ниже для сокращения записи уравнений этот механизм [88-91] представлен на примере окисления эвгенола.

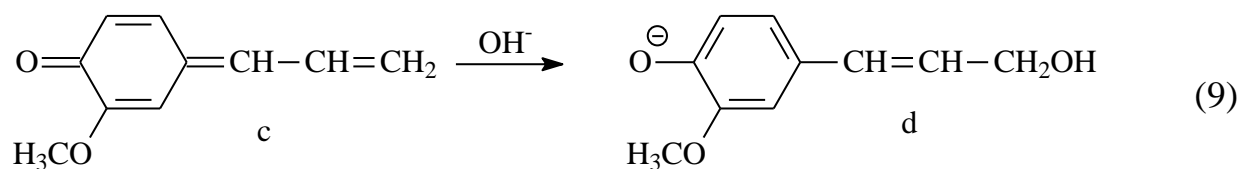
Окисление начинается с отрыва электрона от фенокси-аниона (7):



Диспропорционирование первично образующихся феноксильных радикалов (b) дает хинонметид (c) (8):

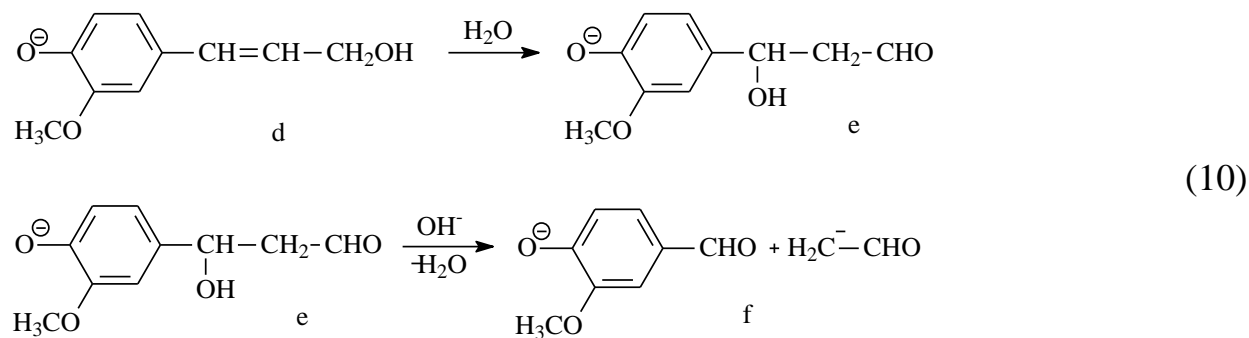


а нуклеофильное присоединение гидроксид-иона к нему формирует структуру кониферилового спирта (d) (9):



Следует отметить, что образование хинонметида из феноксильного радикала возможно и через стадии кислотной диссоциации последнего и одноэлектронного окисления образующегося анион-радикала.

При последующем окислении кониферилового спирта (d) формируется γ -карбонильная группа (e) (10). Ретроальдольное расщепление α - β -ненасыщенного альдегида (e) дает ванилин (f) (10):



По вышеописанным причинам стадия ретроальдольного расщепления требует высокой щелочности среды. Рассмотренное в предыдущем разделе снижение скорости образования ванилина при снижении щелочности реакционного раствора полностью соответствует представленному механизму.

Предлагаемый механизм позволяет объяснить также и образование примесей ацетопроизводных путем присоединения гидроксид-аниона в α -положение хинонметида (c), с последующим ретроальдольным расщеплением еноновой структуры.

Присоединение гидроксиданиона в α -положение фенолпропановой цепи — термодинамически менее выгодный процесс, чем присоединение в γ -положение вследствие разрыва цепи сопряжения [95,96]. При равновесном режиме стадии гидроксирования хинонметида будет преимущественно образовываться γ -

гидроксипроизводное. Согласно литературным данным [96] присоединение нуклеофилов к хинонметидам действительно контролируется термодинамикой, что соответствует преимущественному образованию ароматических альдегидов вместо их ацетопроизводных.

Рассмотренный механизм селективного образования ванилина является радикальным, но не цепным. Большая часть кислорода в процессах окисления лигнинов расходуется по другим, радикально-цепным механизмам, подробно изученным в работах [42,46,67,68,76, 97-99].

1.6. Расход основных реагентов процесса каталитического окисления

Среди нерешенных проблем окисления лигнинов в ароматические альдегиды следует отметить очень высокий расход кислорода при окислении лигнинов (более 10 моль/моль ванилина) и, следовательно, щелочи (таблица 5). Расход последней в большой степени определяет экономичность таких процессов. На образование ванилина используется около 5% поглощаемого кислорода, а основная его часть расходуется на окисление органических соединений реакционной массы в углекислый газ и карбоновые кислоты, которые связывают щелочь и понижают рН системы [13].

Минимальный расход кислорода в процессах окисления лигносульфонатов находится в пределах 13 – 18 моль/моль на образующийся ванилин [45,77]. Стехиометрическое окисление фенолпропановой единицы в ванилин согласно механизму процесса [13,45,78] требует 0,5 моль кислорода на моль ванилина, т.е. в 20 – 40 раз меньше наблюдаемого расхода. Минимальные расходы O_2 в расчете на образующийся ванилин при окислении ферментативного лигнина сосны — 8 моль/моль [43], но и эти величины на порядок превышают минимально необходимые стехиометрические значения.

Представленные в таблице 5 данные показывают, что природа окисляемого лигнина влияет на расход щелочи в расчете на ванилин и сиреневый альдегид: он растет в ряду лигносульфонаты (8 – 14 кг/кг) > нативный лигнин (12 – 22 кг/кг) > сульфатные лигнины (28 – 37 кг/кг).

Таблица 5. Расход щелочи, загруженной в реактор, в расчете на массу альдегидов, получаемых в процессах окисления лигнинов.

Окисляемый субстрат	Окислитель, катализатор	Выходы продуктов, мас. % на лигнин		Расход NaOH, кг/кг альдегидов	Литература
		Ванилин	Сиреневый альдегид		
Лигносульфوناتы	Воздух	5,4	-	13,4	[47]
Лигносульфوناتы	O ₂ , Cu(OH) ₂	12,6	-	8,2	[45]
Лигносульфوناتы	O ₂ , Cu(OH) ₂	8,0	-	8,0	[77,79]
Ферментативный лигнин сосны (66% лигнина)	O ₂ , Cu(OH) ₂	19,8	-	11,1	[43]
Ферментативный лигнин осины (55% лигнина)	O ₂ , Cu(OH) ₂	5,2	11,2	14,2	[70]
Древесина сосны	O ₂ , Cu(OH) ₂	15,5	-	11,5	[77]
Древесина сосны	O ₂	21,1	-	75	[44]
Древесина ели	O ₂ , Cu(OH) ₂	20,7	-	13,8	[13]
Древесина сосны	Cu(OH) ₂	21,5	-	14,6	[80]
Древесина березы	O ₂ , Cu(OH) ₂	13,0	30,2	21,8	[13]
Древесина осины	Cu(OH) ₂	7,3	22,0	11,9	[80]
Лигнин взрывного автогидролиза осины	O ₂ , Cu(OH) ₂ , Fe(OH) ₃	4,5	7,4	9,8	[14]
Крафт-лигнин	Нитробензол	2,0	12	37,0	[81]
Крафт-лигнин	O ₂	1,5	3,3	28,0	[82]

Сульфатные лигнины в 2 – 3 раза уступают лигносульфонатам по выходу ванилина в расчете на лигнин, и это, очевидно, определяет соотношение расходов щелочи для этих технических лигнинов. Меньшие выходы ванилина из крафт-лигнинов по сравнению с лигносульфонатами могут быть обусловлены более жесткими условиями сульфатной варки по сравнению с сульфитной и соответствующим соотношением степеней конденсации технических лигнинов.

Промежуточные между сульфитными и сульфатными лигнинами значения расходов щелочи демонстрируют ферментативные лигнины сосны и осины (11 и 14 кг/кг соответственно). С одной стороны, ферментативные лигнины дают

более высокие выходы альдегидов по сравнению с техническими, а с другой, в отличие от лигносульфонатов, могут содержать легкоокисляемые углеводные компоненты. Окисление последних требует дополнительных расходов кислорода и щелочи.

Расход NaOH (в расчете на ванилин и сиреневый альдегид) в процессах окисления березовой и сосновой древесины составляет 22 и 15 кг/кг альдегидов [2,10]. Сравнительно большие расходы щелочи при окислении древесины по сравнению с окислением лигносульфонатов могут быть обусловлены окислением, а также изомеризацией и ретроальдольным расщеплением растворимых в условиях процесса гемицеллюлозных углеводов до сахариновых кислот, пировиноградной, молочной и других [80].

Таким образом, представленные в таблице 5 данные указывают на заметный вклад гемицеллюлозных углеводов древесины в повышение расхода щелочи при окислении лигнинов в ароматические альдегиды. На этом основании можно предполагать, что удаление гемицеллюлоз из древесины позволит сократить расходы щелочи и кислорода в процессе окисления получаемых лигноцеллюлоз в ароматические альдегиды.

1.7. Влияние интенсивности массопереноса реагентов на скорость и селективность процесса каталитического окисления кислородом

Малоисследованной проблемой каталитического окисления лигнинов является влияние интенсивности массопереноса реагентов, в первую очередь кислорода, на скорость и селективность этого процесса. Практически отсутствуют работы, в которых такое влияние изучено на количественном уровне.

Даже в случае твердой древесины, каталитическое окисление лигнина кислородом протекает значительно быстрее, чем НБО (соответственно 0,5 – 1 и 2 – 4 ч), а при окислении лигносульфонатов в 3 – 4 раза [20,29,45]. Естественно возникает вопрос: какова роль диффузии кислорода в процессах окисления лигнинов и насколько она значительна?

В исследованиях кинетики окисления порошков сосновой и осиновой древесины [46,67,68] во встряхиваемом реакторе с высокой интенсивностью массообмена (двигатель 120 ватт, объем реакционной массы 60 мл, частота встряхивания 4 сек^{-1}) установлено, что кинетический режим процесса реализуется при температурах не более $160 \text{ }^\circ\text{C}$ [67]. При $160 \text{ }^\circ\text{C}$ процесс переходит в смешанный диффузионно-кинетический режим, и это сопровождается снижением наблюдаемой энергии активации процесса с ростом температуры. Это означает, что и в других процессах окисления лигнинов в области температур около $160 \text{ }^\circ\text{C}$ диффузионные ограничения должны играть существенную роль.

Значительное влияние диффузии на селективность каталитического окисления порошка березовой древесины во встряхиваемом реакторе описано в статье [52]. Показано, что при снижении содержания древесины в реакционной массе с 10 до 5 мас. % суммарный выход альдегидов в расчете на лигнин возрастает практически вдвое, достигая 43% (рисунок 5), в том числе 30% сиреневого альдегида [52].

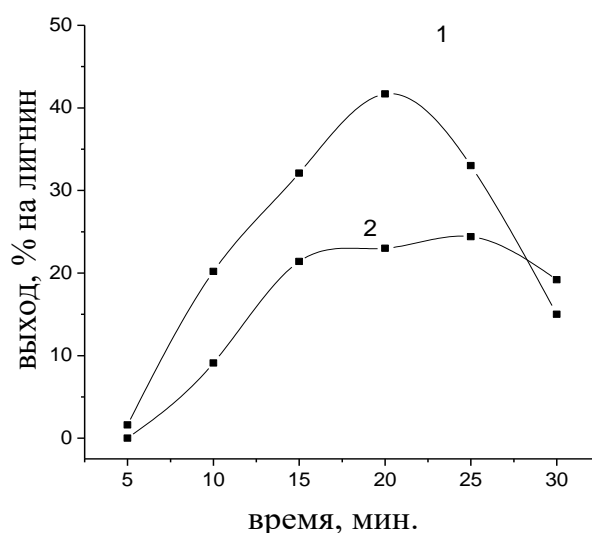
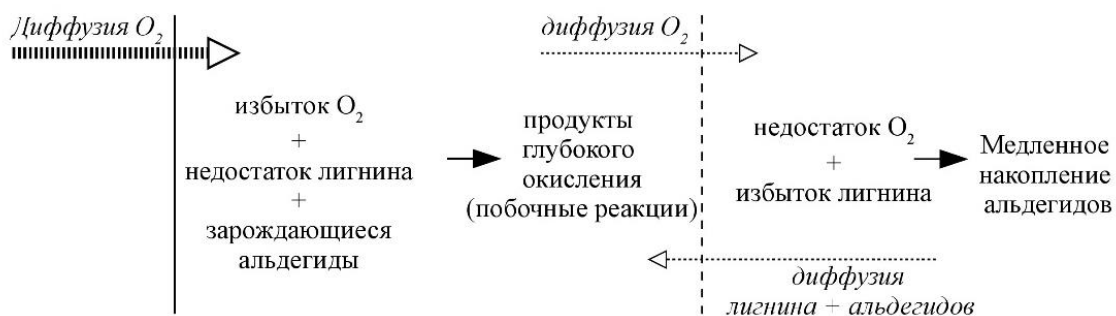


Рисунок 5. Зависимость суммарного выхода альдегидов от времени при каталитическом окислении березовой древесины при $170 \text{ }^\circ\text{C}$ [52]: 1 – 50 г/л порошка древесины; 2 – 100 г/л.

Рост скорости поглощения O_2 при сокращении загрузки лигнинсодержащего субстрата в реактор, наблюдается во многих процессах окисления лигносульфонатов и других видов сырья. Это может быть обусловлено диффузионным характером процесса и уменьшением вязкости реакционной массы [43,45,52,58,69]. Менее очевидно, но не вызывает сомнения влияние скорости массопереноса на селективность процессов окисления. В сугубо диффузионном режиме в растворе формируются две области: тонкий диффузионный слой, граничащая с газом область, и основной объем реакционной массы, удаленный от поверхности раздела газ-жидкость. Отметим, что в водно-щелочной среде лигнины быстро окисляются и без катализатора. Вполне вероятно, что на границе раздела фаз жидкость-газ в приповерхностном слое окисление протекает весьма быстро и в результате образуются продукты глубокого окисления, вплоть до углекислого газа и воды, а целевые продукты не успевают накапливаться. В таком режиме кислород практически не поступает из приповерхностного слоя в основной объем реакционной массы и на поверхность катализатора. В кинетическом режиме концентрации альдегидов в объеме и на поверхности реакционной массы близки между собой и достигают максимальных значений в соответствии с известными кинетическими закономерностями [63 – 68,70] (Рисунок 6).

Медленный массоперенос
(медленное накопление альдегидов + много побочных реакций → низкая селективность)



Быстрый массоперенос
(быстрое накопление альдегидов + меньше побочных реакций → высокая селективность)

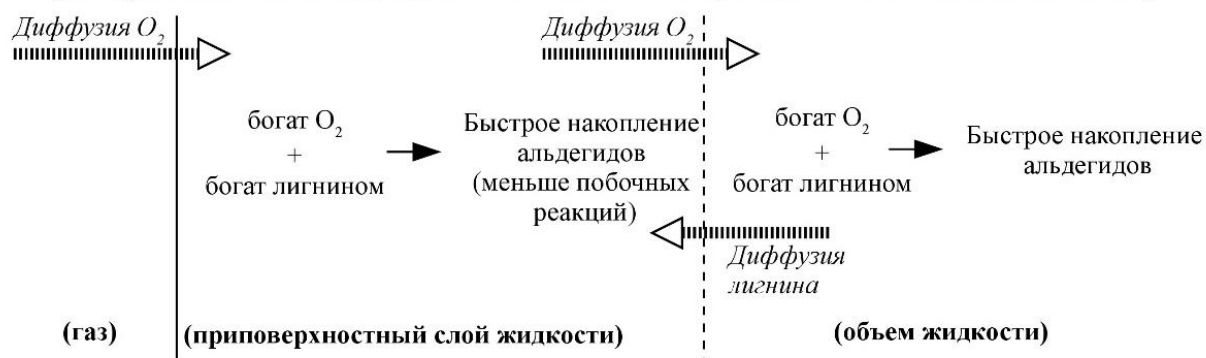


Рисунок 6. Влияние диффузионного и кинетического режимов на селективность окисления лигнинов.

Таким образом, селективность гетерогенного процесса окисления лигнинов по целевым (но формально промежуточным) продуктам окисления тем выше, чем ближе он к чисто кинетическому режиму, а снижение загрузки древесины, т.е. увеличение гидромодуля, интенсифицирует массоперенос. Аналогичные эффекты снижения скорости окисления и выхода ароматических альдегидов с ростом концентрации лигнинсодержащего сырья, вплоть до полной остановки процесса, наблюдались также при каталитическом окислении натронного щелока делигнифицированной соломы [58], лигносульфонатов [45] и древесины сосны, пораженной грибами бурой гнили [43].

1.8 Заключение по литературному обзору

Процессы каталитического окисления лигнинов в ванилин и сиреневый альдегид кислородом в оптимальных условиях характеризуются селективностью, близкой к таковой при использовании более дорогого и проблемного с точки зрения экологии нитробензола.

Основная задача катализа рассматриваемого процесса – повышение выхода ванилина до уровня селективности нитробензольного окисления во многих случаях решена вполне успешно. С другой стороны, несмотря на большое количество изученных закономерностей, связанных с окислением лигнинов, остается нерешенной существенная практическая проблема: очень высокий расход кислорода при окислении лигнинов (более 10 моль/моль ванилина) и, следовательно, щелочи. На образование ванилина используется около 5% поглощаемого кислорода, а основная его часть расходуется на окисление органических соединений реакционной массы в углекислый газ и карбоновые кислоты, которые связывают щелочь и понижают рН системы до неприемлемого уровня. Это приводит к необходимости загрузки в реактор значительно большего количества щелочи, чем это минимально необходимо для диссоциации фенольных групп и ретроальдольного расщепления. По этим причинам поиск путей сокращения расхода реагентов в процессах комплексной переработки растительного сырья в целлюлозу и ароматические альдегиды является актуальной технологической задачей, для решения которой необходимы соответствующие фундаментальные исследования.

Значительная роль побочных реакций окисления, приводящих к избыточному поглощению кислорода, вполне понятна, если учесть свободно-радикальный характер реакций окисления лигнина, который по своей природе не может обеспечить высокой селективности процесса при значительной концентрации органических веществ в растворе. Можно предположить, что снижение в рабочем растворе концентрации веществ нелигниновой природы приведет к повышению селективности процесса по кислороду. Основным

кандидатом на устранение из процесса окисления растительного сырья являются легко растворимые в жестких условиях процесса гемицеллюлозы.

Использование кислотного гидролиза углеводов является наиболее очевидным способом удаления гемицеллюлоз, однако применение кислот может приводить к конденсации молекул лигнина и снижению его реакционной способности при последующем окислении (подобно тому, как это происходит при попытках окисления лигнина после кислотного гидролиза древесины). Щелочное удаление гемицеллюлоз может быть лишено этого недостатка. Кроме того, в отличие от кислотного гидролиза, воздействие щелочи при низких температурах на целлюлозу ограничено лишь концами полисахаридных молекул, что должно способствовать сохранению ценной целлюлозы при предгидролизе и последующем окислении.

Имеются лишь единичные данные о влиянии интенсивности массообмена реагентов на скорость и селективность каталитического окисления лигнинов [13,44,77]. Количественное изучение влияния интенсивности массопереноса на каталитическое окисление лигнинов кислородом в ароматические альдегиды и целлюлозу является важной задачей для исследования возможностей усовершенствования процесса.

Рассмотренные данные демонстрируют экономическую перспективность процесса комплексной переработки биомассы в ванилин, сиреневый альдегид, 3,4,5-триметоксибензальдегид и продукты переработки гемицеллюлоз и целлюлозы, например, спирты, левулиновую кислоту и фурфурол. Такой процесс открывает возможность вытеснения современной глиоксальной технологии производства ванилина, базирующейся на ископаемом сырье, технологией переработки возобновляемого растительного сырья.

Таким образом, проведенный обзор литературы демонстрирует актуальность сформулированной во введении цели работы: исследование физико-химических закономерностей процессов окисления лигнинсодержащего сырья в ароматические альдегиды для повышения их выхода и снижения расхода щелочи в процессе.

Проведенный обзор позволяет также сформулировать следующие нерешенные ранее **Задачи диссертационной работы:**

1. Изучение кинетической неоднородности нативного лигнина сосны в процессе каталитического окисления древесины в ванилин и целлюлозу, а также влияние кислотного предгидролиза лигноцеллюлозного сырья на неоднородность лигнина и эффективность процесса получения ароматических альдегидов.

2. Поиск возможностей снижения расхода щелочи в процессах окисления нативных лигнинов в ванилин.

3. Исследование влияния интенсивности массопереноса на кинетику процессов окисления лигноцеллюлозного сырья в ароматические альдегиды и целлюлозу.

4. Изучение закономерностей переработки сельскохозяйственных и лесопромышленных отходов с высоким содержанием лигнина в ароматические альдегиды и целлюлозу.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Используемое сырье и реактивы

В качестве исходных материалов использовали воздушно-сухой порошок древесины сосны (*Pinus Sylvéstris L.*); смолотую костру льна (*Linum usitatissimum*, сорт «Росинка», Тверская Область и Республика Беларусь); натуральную и предварительно экстрагированную кору кедра (*Pinus Sibirica*), смолотую лузгу подсолнечника однолетнего (*Heliánthus ánnuus*, Алтайский край) и смолотую шелуху гречихи посевной (*Fagopyrum escelentum*, Омская область). Компонентный состав исходных видов сырья представлен в таблице 6. Состав компонентов в субстратах определяли по методикам [95].

Таблица 6. Компонентный состав исходных субстратов.

Сырье	Содержание, мас. %			
	Целлюлоза	Лигнин	Легкогидролизуемые компоненты	Экстрактивные вещества
Древесина сосны	50,2	24,0	17,8	3,8
Древесина сосны (для ступенчатого окисления)	52,0	28,7	17,0	2,6
Костра льна (Тверская область)	41,4	29,5	25,75	1,45
Костра льна (Респ. Беларусь)	39,6	24,5	31,3	3,7
Лузга подсолнечника	34,3	26,5	36,4	11,4
Шелуха гречихи	36,0	28,1	35,1	7,6
Кора кедра	25,8	17,9	36,0	16,7

Перечень использованных в работе реактивов приведен в таблице 7.

Таблица 7. Перечень реактивов.

№	Наименование	Квалификация
1	Азотная кислота	х.ч.
2	Антрацен	ч.д.а.
3	Бензол	х.ч.
4	Ванилин	99%
5	Калия гидроокись	ч.д.а
6	Натрий гидроокись	ч.д.а.
7	Серная кислота	х.ч.
8	Сиреневый альдегид	99%
9	Соляная кислота	х.ч.
10	Спирт этиловый	95%
11	Сульфат меди пентагидрат	ч.
12	Хлороформ	99%

2.2. Методы предварительного гидролиза субстратов

Предобработку субстратов проводили несколькими методами: концентрированной и разбавленной соляной кислотой, парами HCl и раствором КОН.

Методика предварительного гидролиза концентрированной HCl

Навеска воздушно-сухого субстрата погружалась в концентрированную HCl (10 мл на г субстрата) и выдерживалась при 20 °С в течение 1, 2, 5, 24 часов, после чего массу сырья отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили до постоянной массы и определяли потерю массы.

Методика предварительного гидролиза разбавленной HCl

Навеска воздушно-сухого измельченного субстрата погружалась в раствор 2% HCl (10 мл на г субстрата). Колба помещалась на водяную баню и проводилось кипячение с обратным холодильником при 100 °С в течение 3 ч [95]. Далее, субстрат промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили субстрат до постоянной массы и определяли потерю массы.

Методика предварительного гидролиза парами HCl

Метод I (Гидролиз древесины сосны)

Навеску воздушно-сухих древесных опилок помещали ровным слоем в эксикатор над чашкой Петри, содержащей 3 г концентрированной HCl, и выдерживали в течение 168 часов. Обработанную древесину промывали в воронке Бюхнера, из фильтрата отбирали аликвоту и титровали раствором NaOH для определения количества адсорбированного древесиной хлороводорода.

Метод II (Гидролиз древесины сосны и лузги подсолнечника)

В делительную воронку, снабженную верхним и нижним кранами, помещали навеску воздушно-сухого измельченного субстрата. Оба клапана воронки были соединены с двумя барботерами, первый из них заполнялся 35% HCl, а второй – разбавленным раствором NaOH и фенолфталеина. Насыщение массы субстрата парами соляной кислоты осуществляли потоком воздуха через барботеры и воронку до обесцвечивания щелочного раствора. Закрытую воронку с навеской сырья и парами HCl выдерживали 2 и 5 часов. Затем, колбу с навеской заливали дистиллированной водой (1:20) и выдерживали сутки. Концентрацию адсорбированной HCl определяли титрованием, субстрат промывали до нейтрального pH, сушили и оценивали потерю массы.

Методика предварительного гидролиза 10% раствором KOH

Навеску воздушно-сухих опилок древесины сосны выдерживали в объеме 10% раствора KOH в течение 24 часов, после чего отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по индикаторной бумаге, сушили при комнатной температуре до постоянной массы и определяли потерю массы.

2.3. Методика каталитического окисления кислородом

Реакционную массу готовили, последовательно добавляя в реактор при перемешивании необходимые количества сырья, NaOH, воды и катализатора ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$).

Эксперименты проводились в автоклаве из нержавеющей стали (рисунок 7, объем 1 л, внутренний диаметр 85 мм) при 160 °С и парциальном давлении кислорода 0,2 МПа. Перемешивание осуществлялось магнитной мешалкой со скоростью 100 – 900 мин⁻¹ (число Рейнольдса, рассчитанное для чистой воды, $Re = 2,9 - 3,2 \times 10^5$, диаметр мешалки 10 мм, длина 60 мм). Продолжительность нагрева (в атмосфере аргона) и стабилизации температуры составляли 25 – 30 мин, затем вводили кислород. Кислород подавали в реактор из калиброванного буферного объема через вентиль, поддерживая постоянное давление в реакторе. Количество поглощенного кислорода рассчитывали по изменению давления внутри буферного объема. Температура поддерживалась автоматически с точностью ± 2 °С. После окисления реактор охлаждали до 90 °С в течение 30 мин, сбрасывали избыточное давление в атмосферу и вскрывали реактор.

2.4. Методика каталитического окисления древесины сосны в три последовательные стадии

Окисление проводили в три коротких стадии. Лигноцеллюлозный материал (древесину на первой стадии) окисляли в течение 3 – 6 мин, затем реактор охлаждали. Жидкую фазу реакционной массы объединяли с фильтратом от промывки твердого остатка и определяли выход ванилина. Твердый остаток промывали разбавленной HCl для удаления катализатора, затем сушили и образец этой лигноцеллюлозы анализировали на лигнин и целлюлозу. Полученную лигноцеллюлозу с оксидом меди использовали для последующей стадии окисления — ее загружали в реактор, добавляли щелочь и повторяли процедуру окисления.

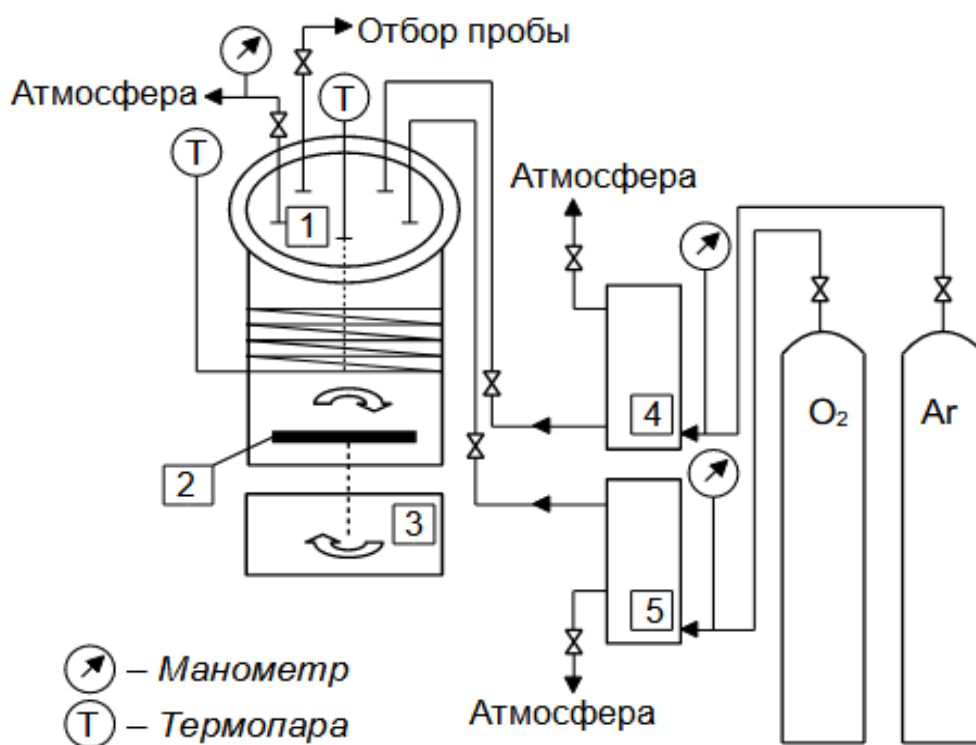


Рисунок 7. Схема установки для каталитического окисления растительного сырья. 1 – реактор; 2 – якорь магнитной мешалки; 3 – магнитная мешалка; 4, 5 – буферная емкость

2.5. Методы анализа продуктов каталитического окисления и реакционной массы

Пробы реакционной массы объемом 13 – 15 мл отбирали из реактора через специальный вентиль в процессе окисления и после окончания эксперимента. Для анализа водных продуктов реакции исследуемый раствор подкисляли 1 М HCl до pH 3 – 4 и трижды экстрагировали хлороформом. Концентрацию ванилина определяли методом ГЖХ (хроматограф ХРОМОС Инжиниринг ГХ1000, колонка 30 м × 0,32 мм, неподвижная фаза — трифторпропилсилоксан, 25%), температура колонки 180 °С, в качестве внутреннего стандарта использовали антрацен.

Твердый остаток реакционной массы промывали разбавленной HCl для удаления катализатора, затем дистиллированной водой до нейтральной

реакции. Полученную массу высушивали и затем анализировали на остаточное содержание лигнина и целлюлозы.

Содержание ионов меди в остатке реакционной массы определяли с помощью спектрофотометра «EcoView B-1200». Отбирали аликвоту фильтрата от смыва реакционной массы соляной кислотой известной концентрации, смешивали с раствором аммиака и фотометрировали при $\lambda=630$ нм. По градуировочному графику определяли концентрацию ионов меди (II) в контрольном растворе.

Распределение частиц катализатора (CuO) на поверхности сырья определяли методом СЭМ (сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM-3000, увеличение — $\times 500 - 3000$, разрешение — 30 нм).

Фазовый состав катализатора определяли рентгенофазовым анализом (РФА). Анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 (Россия) с графитовым монохроматором для сканирования от 5 до 70° (2 θ) с шагом 0,02°. CuK α -излучение с длиной волны (λ) 1,5406 Å. Постоянная времени была зафиксирована на уровне 1,0 с. Фазовый состав образцов определяли путем сравнения полученных спектров с базой данных JCPDS.

Содержание остаточного лигнина в твердом остатке реакционной массы устанавливали по методу Класона в модификации Комарова с использованием 72%-ной серной кислоты [94]. Массовую долю лигнина в процентах от высушенного остатка реакционной массы, рассчитывали по формуле (13):

$$X_{\text{л}} = \frac{m_1 - m}{g} \times 100\% , \quad (13)$$

где m_1 – масса фильтра с лигнином, г; m – масса пустого фильтра, г; g – масса сухой навески реакционной массы, г.

Определение содержания целлюлозы в твердом остатке процесса окисления проводили азотно-спиртовым методом [95]. Массовую долю целлюлозы в процентах от высушенного остатка реакционной массы, рассчитывали по формуле (14):

$$X_{\text{ц}} = \frac{m_1 - m}{g} \times 100\% , \quad (14)$$

где m_1 – масса фильтра с целлюлозой, г; m – масса пустого фильтра, г; g – масса абсолютно сухой навески реакционной массы, г.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Кислотный предгидролиз и каталитическое окисление древесины сосны

В литературном обзоре было отмечено, что снижение расхода щелочи в расчете на получаемый ванилин — весьма актуальная и экономически значимая задача. Один из очевидных способов решения этой задачи — удаление гемицеллюлоз из древесины перед ее загрузкой в реактор окисления.

В целлюлозно-бумажной промышленности гемицеллюлозы удаляют кислотным предгидролизом, в лабораторном масштабе возможно выделение гемицеллюлоз их растворением в водно-щелочном растворе. Ниже представлены результаты исследования влияния этих методов удаления гемицеллюлоз на эффективность последующего окисления твердого лигноцеллюлозного остатка в ванилин и целлюлозу.

Схема изученного двухстадийного процесса переработки древесины путем кислотного предгидролиза для удаления гемицеллюлоз с последующим окислением получаемой лигноцеллюлозы в ванилин и целлюлозу представлена на рисунке 8.

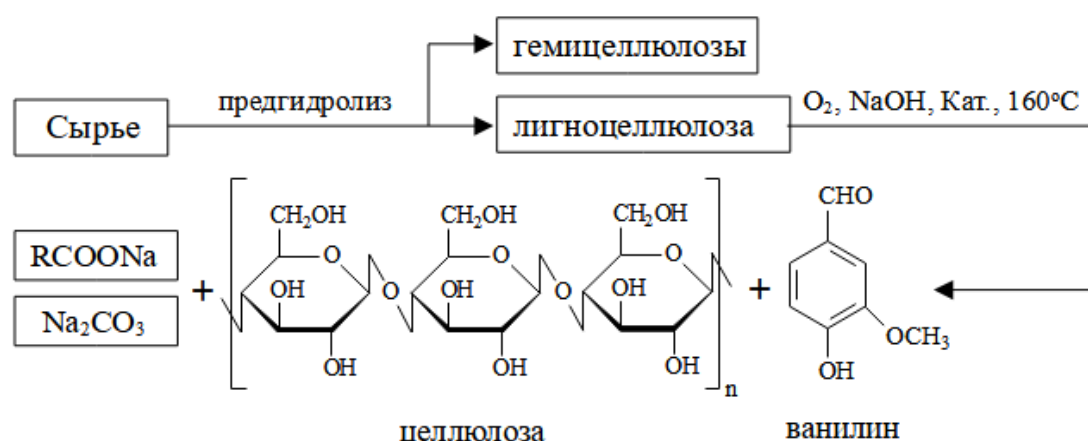


Рисунок 8. Схема процесса каталитического окисления лигнинсодержащего сырья с предварительной стадией удаления легкогидролизуемых фрагментов и получением ванилина и целлюлозы.

3.1.1. Влияние условий процесса предгидролиза на удаление гемицеллюлоз

В процессе окисления кислород расходуется на окисление лигнина в ванилин и побочные продукты, а также на окисление гемицеллюлоз и других компонентов древесины. Влияние гемицеллюлоз на конверсию древесины можно проследить путем удаления этих углеводов методами гидролиза (таблицы 8, 9) перед проведением процесса окисления. Для удаления гемицеллюлоз (ГЦ) нами выбраны известные процессы, протекающие при комнатной температуре и применяемые либо для гидролиза целлюлозы (гидролиз концентрированной соляной кислотой или хлористым водородом [99,100]), либо для выделения гемицеллюлоз (растворение в 10% КОН [101]). Для сравнения проведен предгидролиз древесины разбавленной соляной кислотой при 100 °С.

В таблице 8 представлены данные по потерям массы древесины в результате предгидролиза и составы полученных лигноцеллюлоз (ЛЦ). Древесина сосны содержит 17 – 18 мас. % легкогидролизуемых углеводов [101]. Ее предгидролиз концентрированной соляной кислотой или водным раствором щелочи при комнатной температуре в течение 24 часов удаляет до 17 – 18 мас. % гидролизуемых веществ (таблица 8), т.е. практически все легкогидролизуемые углеводы. Гидролиз разбавленной соляной кислотой при 100 °С дает близкие результаты после гидролиза в течение трех часов. Сокращение продолжительности предгидролиза позволяет получить продукты с меньшей потерей массы, вплоть до 1 – 5%.

Необходимо особо отметить предгидролиз древесины с помощью паров соляной кислоты. Хотя потери массы при предгидролизе в этом случае не достигают максимально возможных, но расход кислоты в случае парофазного предгидролиза оказывается на порядок меньше по сравнению с процессами предгидролиза в разбавленных или концентрированных растворах HCl.

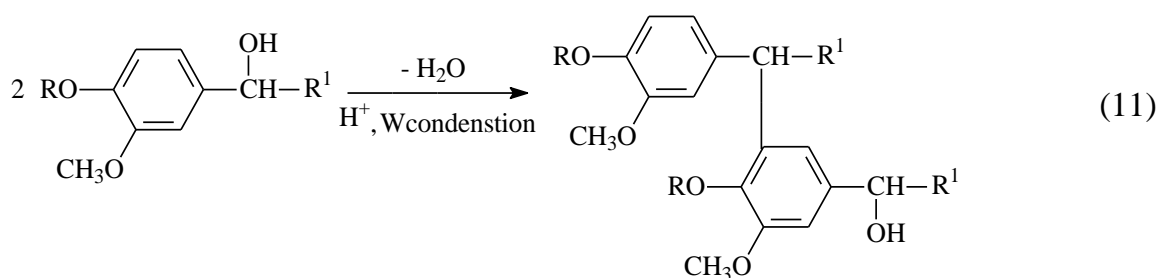
Таблица 8. Состав образцов исходной и предгидролизованной древесины.

№	Условия предгидролиза	Лигнин, мас. %	Целлюлоза, мас. %	Потеря массы при предгидролизе, мас. %
1	Исходная древесина	24,0	50,2	-
2	Конц. HCl, 1 час	25,0	52,2	4,9
3	Конц. HCl, 2 час	26,8	52,1	8,4
4	Конц. HCl, 5 час	28,3	54,4	11,5
5	Конц. HCl, 24 час	29,7	59,2	17,8
6	2% HCl, кипячение 3 час	30,1	58,3	17,2
7	10% KOH, 24 час	29,0	57,5	16,0
8	Пары HCl, 0,55 ммоль/г*, 168 ч	29,8	47,8	11,4
9	Пары HCl, 0,11 ммоль/г,* 72 ч	24,3	50,8	1,3

*Количество адсорбированного древесиной хлористого водорода.

3.1.2. Влияние условий предгидролиза на выход ванилина и расход NaOH в процессе окисления

Использованные мягкие условия предгидролиза незначительно сказываются на выходе ванилина в последующем процессе окисления (таблица 9, рисунки 9,10): выход ванилина в расчете на лигнин падает с 20 до 13 – 14 мас. % с ростом потери массы на стадии предгидролиза от нуля до 18%, но при низкой конверсии гемицеллюлоз (5 мас. % в расчете на древесину) двадцатипроцентный выход ванилина сохраняется (таблица 9, опыт 2). В области больших степеней предгидролиза (опыты 5 – 7, потеря массы 16 – 18%) выход ванилина составляет 13 – 14 мас. % и не зависит от способа предгидролиза (рисунок 9). Наблюдаемое снижение выхода ванилина при увеличении степени предгидролиза гемицеллюлоз, очевидно, обусловлено кислотной конденсацией лигнина, возможно, по пятому положению фенольного кольца (11).



Сконденсированные таким образом фенолпропановые единицы не могут образовать ванилин в последующем процессе окисления [4,43].

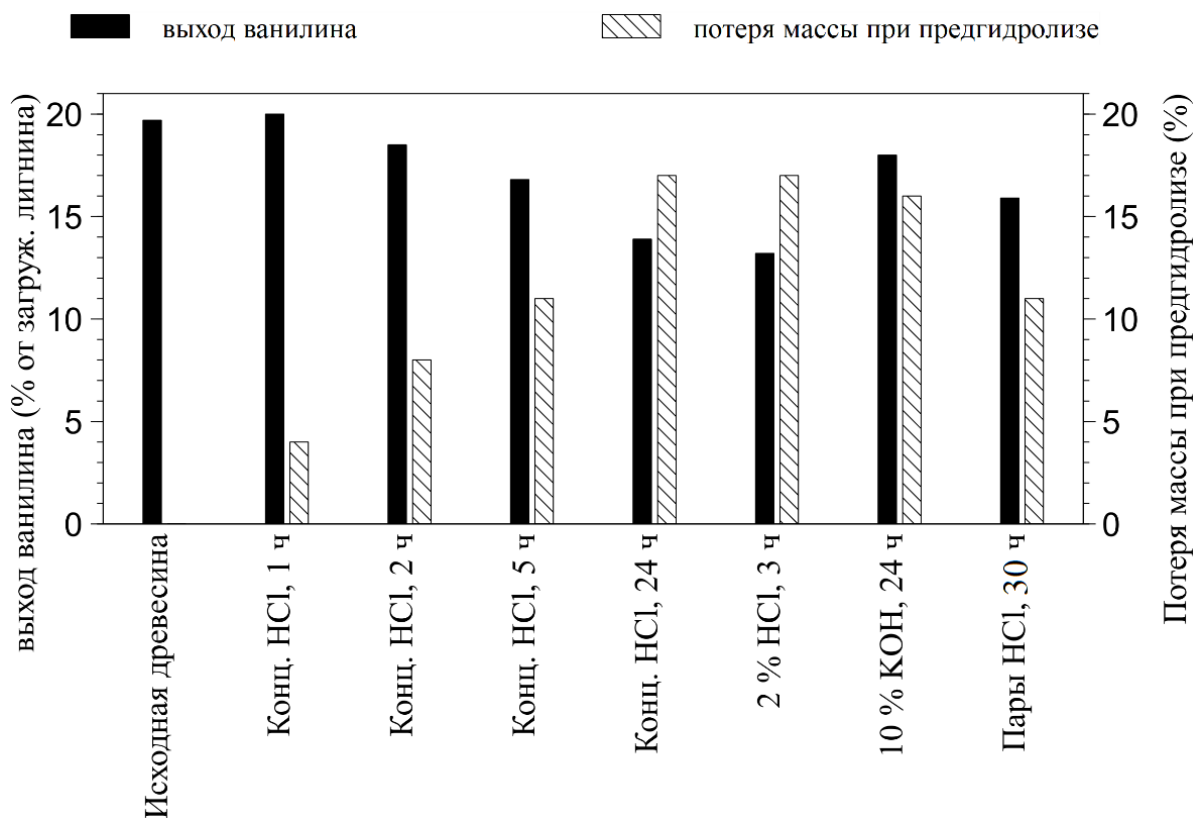


Рисунок 9. Выходы ванилина в расчете на загруженный лигнин при окислении древесины, предгидролизованной в различных условиях (Загрузка щелочи при окислении исходной древесины — 20 г, в остальных случаях 10 г).

Частичное удаление гемицеллюлоз приводит к сокращению расхода кислорода в процессе (рисунок 10), и этот факт соответствует исходному предположению о возможном снижении расхода реагентов в результате удаления легкогидролизуемых компонентов древесины. Снижение вклада побочных реакций окисления приводит к двукратному сокращению расхода щелочи в процессе окисления получаемых лигноцеллюлоз в ванилин. Так, в процессе окисления негидролизованной древесины при сокращении загрузки щелочи в расчете на древесину со 100 до 60 – 80 мас. % происходит падение выхода ванилина в два-три раза, с 20 до 7 – 10 мас. % (таблица 9). Окисление образцов предгидролизованной в мягких условиях (1 – 2 ч при комнатной температуре) древесины дает принципиально иные результаты (таблица 9).

Выходы ванилина при ее окислении сохраняются на уровне 18 – 20 мас. % в расчете на загруженный лигнин при двукратном сокращении загрузки NaOH в расчете на сырье.

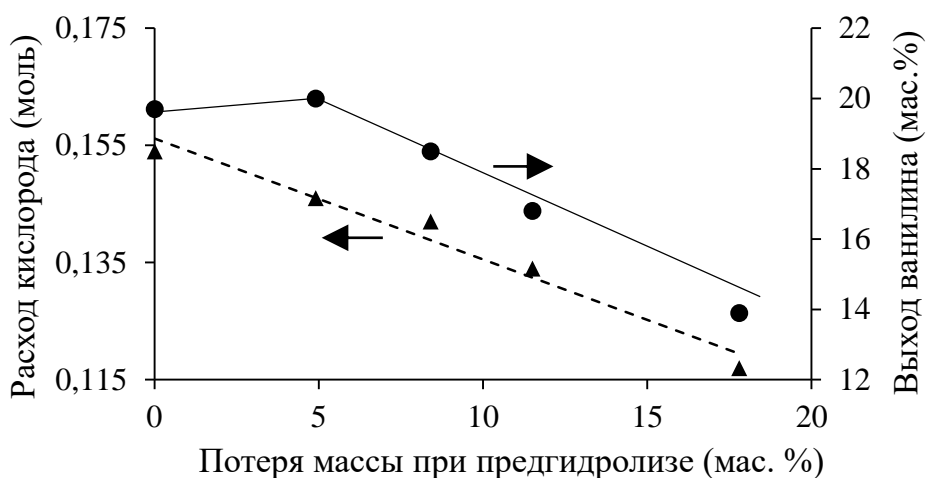


Рисунок 10. Зависимость поглощения кислорода и выхода ванилина в процессе окисления лигноцеллюлозы от потери массы на стадии предварительного гидролиза древесины. Условия процесса: 20 г древесины, 15 г $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, 400 мл воды, 160 °С

Оценим расход щелочи в расчете на образовавшийся ванилин по данным таблицы 9: вычтем из ее загрузки часть, израсходованную на осаждение гидроксида меди (4,8 г). Отнесем остаток к массе полученного ванилина и получим 4,1 – 5,2 кг/кг для опытов 5-1 и 2 соответственно. Эти результаты принципиально, в 2 – 5 раз, ниже литературных данных (таблица 5) по расходам щелочи в расчете на ароматические альдегиды в процессах окисления нативных лигнинов.

Следует отметить еще одну тенденцию, проявляющуюся на фоне результатов таблицы 9. Результаты опытов 5-7 указывают на экстремальный характер зависимости выхода ванилина от загрузки щелочи в процессе окисления с максимумом при 50 мас. % щелочи в расчете на субстрат в изученных условиях. Однако минимальный расход щелочи в расчете на образовавшийся ванилин достигается при загрузке NaOH 40 мас. % в расчете на лигноцеллюлозу.

Таблица 9. Результаты окисления образцов исходной и предгидролизованной древесины. Условия процесса: 20 г древесины, 15 г $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, 400 мл воды, 160 °С, продолжительность разогрева реактора с инертной атмосферой – 25 – 30 мин, продолжительность окисления древесины – 50 – 65 мин.

№	Условия предгидролиза	Загрузка NaOH, г	Расход O_2 , моль	Выход целлюлозы / лигнина, мас. % от исходного	Выход ванилина, г	Выходы ванилина на загруженный / израсходованный лигнин, мас. %	Расход реагентов, моль/моль ванилина	
							O_2	NaOH
1.1	Исходная древесина	20	0,154	91,4 / 52,4	0,948	19,7 / 41,4	24,7	80,2
1.2		16	-	87,8 / 28	0,50	10,4 / 14,4	-	122
1.3		12	-	90,1 / 27	0,34	7,1 / 9,7	-	134
2	Конц. HCl, 1 ч	10	0,146	-	1,004	20,0	22,1	37,9
3	Конц. HCl, 2 ч	10	0,142	-	0,992	18,5	21,8	38,3
4	Конц. HCl, 5 ч	10	0,134	-	0,951	16,8	21,3	40,0
5.1	Конц. HCl, 24 ч	8	0,110	50,9 / 20,2	0,784	13,2 / 16,5	21,3	38,8
5.2		10	0,117	47,4 / 21,2	0,824	13,9 / 17,7	21,6	46,1
5.3		20	0,125	25,5 / 20,7	0,804	11,6 / 14,6	23,7	94,5
6.1	2% HCl, 100 °С, 3 ч	8	0,130	60,8 / 18,0	0,776	12,9 / 15,7	25,4	39,2
6.2		10	0,134	49,8 / 18,5	0,798	13,2 / 16,2	25,5	47,6
6.3		20	0,131	32,9 / 17,7	0,764	12,7 / 15,4	26,1	99,5
7.1	10% KOH, 24 ч	8	0,116	61,1 / 24,0	0,824	14,2 / 18,7	21,5	36,9
7.2		10	0,118	50,4 / 24,1	0,83	14,3 / 18,8	21,6	45,8
7.3		20	0,111	44,3 / 22,2	0,764	13,6 / 17,5	22,1	99,5
8	HCl парогаз., 0,55 ммоль/г*, 168 ч	8	0,154	34,2 / 51,5	0,974	15,9 / 41,8	24,0	31,2
9	HCl парогаз., 0,11 ммоль/г*, 72 ч	8	0,402	-	0,408	8,4	25,4	74,5

*Количество поглощенного HCl древесиной

3.1.3. Влияние предгидролиза на выход целлюлозы и лигнина в процессе окисления лигноцеллюлозы

Глубокий предгидролиз древесины (потеря массы 8 – 18%) резко, с 91 до 25 – 61% в расчете на исходное содержание, снижает выход целлюлозы в процессе окисления. Это вполне естественно и показывает, что предгидролиз не только удаляет гемицеллюлозы, но и частично разрушает структуру целлюлозы. При увеличении загрузки щелочи в реактор окисления вдвое выход целлюлозы в процессе окисления снижается в полтора-два раза (таблица 9). Заметим, что количество продуктов гидролиза целлюлозы, переходящих в раствор в процессе окисления, может превышать количество гемицеллюлоз, удаляемых на стадии предгидролиза, вплоть до двух раз (таблица 9, опыты № 5-3, 6-3).

Важно отметить, что переход целлюлозы из предгидролизированных образцов древесины в реакционный раствор на стадии окисления не приводит к заметному усилению вклада побочных реакций окисления с соответствующим им повышением расхода кислорода в расчете на полученный ванилин (таблица 9: № 7-1, 5-3). Это может быть связано с тем, что вышедшая в раствор целлюлоза не образует истинный раствор моноуглеводов, а находится в микродисперсной или коллоидной форме. Возможности образования нано- и микрокристаллической целлюлозы в процессах кислотного гидролиза хорошо известны [104]. Аналогичное предположение о низких скоростях окисления коллоидных форм лигнина сформулировано в недавней работе [114].

Между образцами, предгидролизированными кислотой и щелочью, при последующем их окислении с высокой загрузкой *NaOH* (20 г) отмечается существенная разница в потерях целлюлозы. Щелочная предобработка приводит к заметно лучшему сохранению целлюлозы на стадии окисления. Это можно объяснить особенностями воздействия щелочи на углеводы при низкой температуре. В отличие от кислотного предгидролиза (способного гидролизовать молекулу полисахарида в произвольных местах ее цепи), при низкотемпературном действии щелочи может развиваться только *peeling-*

реакция, приводящая к укорочению полисахаридных молекул с их концов (и то лишь до происходящей в конечном итоге *stopping*-реакции) [105,106].

Менее очевидны результаты, показывающие рост растворения лигнина при окислении после предгидролиза: остаточное содержание лигнина в получаемой после окисления ЛЦ снижается до 17 – 24% от начального содержания в древесине, т.е. в два и более раза по сравнению с окислением исходной древесины (52%). В терминах потери массы древесины это составляет 7 – 8%. Такие потери лигнина показывают, что в рассматриваемых мягких условиях предгидролиза древесины процессы гидролитического расщепления лигнина доминируют над процессами его конденсации. Этот эффект достаточно хорошо известен: в системе диоксан-вода-HCl растворяется до 95% лигнина (лигнин Пеппера), а без HCl – 10 – 40% (лигнин Бьеркмана) [4]. Выше были рассмотрены другие возможности кислотно-каталитического расщепления лигнина (раздел 3.1.1.) [31,57,60].

3.1.4. Стехиометрия процессов предгидролиза и окисления

При постановке экспериментов, представленных в таблицах 8 и 9, мы исходили из предположения о том, что удаление гемицеллюлоз приведет к соответствующему по стехиометрии снижению расходов кислорода и щелочи. Действительно, данные рисунка 12 демонстрируют снижение расхода кислорода при окислении ЛЦ по мере удаления гемицеллюлоз из древесины, и тангенс угла наклона аппроксимирующей прямой в области потери массы 5-18 мас. % соответствует снижению расхода кислорода 1,9 моль на моль удаленных ГЦ. Иными словами, не удаленные предгидролизом гемицеллюлозы окисляются на стадии получения ванилина, поглощая порядка двух молей кислорода на моль ГЦ из 6 молей, необходимых для полного окисления гексоз в воду и углекислый газ.

С другой стороны, в результате предгидролиза в последующем процессе окисления в раствор переходят продукты расщепления целлюлозы (18,5 – 33,5 мас. % от массы исходной древесины) и лигнина (7 – 8 мас. % на древесину).

Это количество растворившихся веществ, потенциально способных окисляться, в разы превышает массу удаленных предгидролизом гемицеллюлоз (4,9 – 17,8%). Кажется естественным, что растворение целлюлозы и лигнина должно приводить к росту расходов кислорода и щелочи в результате предгидролиза, но наблюдается противоположный эффект.

Отсюда следуют два вывода. Во-первых, основная часть продуктов растворения целлюлозы и лигнина, образующихся в процессе окисления после стадии предгидролиза, в основном не окисляется. Во-вторых, предгидролиз древесины снижает расход реагентов в процессе ее окисления в основном не в результате удаления гемицеллюлоз, а по иным маршрутам и механизмам, порождаемым процессом предгидролиза.

3.1.5. Причины снижения расхода NaOH в результате предгидролиза

На основе полученных результатов и литературных данных можно рассмотреть минимум четыре гипотезы, объясняющих наблюдаемое снижение расхода реагентов в процессе окисления после предгидролиза древесины.

1. Сокращение расходов кислорода и щелочи вследствие физического удаления гемицеллюлоз. Эта гипотеза обсуждена выше, и она недостаточна для объяснения полученных результатов;
2. изменение маршрутов и механизмов окисления лигнина вследствие образования ингибиторов радикально-цепного окисления, возможно, из лигнина древесины, в процессе предгидролиза;
3. процесс кислотного гидролиза гемицеллюлоз сопровождается частичным гидролизом нативного лигнина с образованием активных форм, образующих ванилин с повышенной селективностью и скоростью по сравнению с исходным лигнином;
4. в процессе кислотного предгидролиза происходит расщепление целлюлозы и лигнина с образованием крупных олигомерных частиц, например, коллоидной природы, которые окисляются относительно медленно по сравнению с растворами, образующимися без предгидролиза.

В поддержку второй гипотезы об образовании ингибиторов радикально-цепного окисления в процессе кислотного предгидролиза можно привести следующие аргументы. Окисление компонентов древесины при концентрации щелочи 1 – 2 М и 110°C протекает по короткоцепному радикальному механизму [13]. Рассматривая механизм процесса, следует отметить высокие концентрации гидропероксидов, обнаруженные объемным методом в [107,108] при окислении ферментативного лигнина в ванилин: их текущая концентрация при окислении может превышать значения, соответствующие 16 мол.% на фенолпропановую единицу исходного лигнина. Такая концентрация гидроперекисей может играть важную роль как в процессах массопереноса кислорода, так и в механизмах образования ванилина.

Измеренный нами объем и состав газа из реактора после окисления и охлаждения реакционной массы в эксперименте № 3 (таблица 9) подтверждают этот вывод [107,108]. После опыта выделилось 46 ммоль кислорода, что соответствует концентрации 115 ммоль/л раствора. Эта концентрация на два порядка превышает растворимость кислорода в воде при 20°C (1,3 ммоль/л) и в 8 раз превышает концентрацию образующегося ванилина в растворе. Эти значения подтверждают важную роль гидропероксидов в исследуемом процессе.

Следует отметить, что газовая фаза в реакторе содержала 0,75 об.% молекулярного водорода. Образование водорода в процессах каталитического окисления довольно неожиданно, но в работах [76,109] было зарегистрировано выделение водорода (до 1,6 – 6,7 об.%) в процессах щелочного гидролиза и окисления лигносульфонатов в ванилин. Водород образуется, вероятно, в результате дегидрирования компонентов реакционной массы, возможно, спиртов, муравьиной кислоты и др.

Ранее был предложен радикальный, но нецепной механизм селективного окисления лигнинов в ванилин и сиреневый альдегид (раздел 1.5. [13,78]). С позиций этого механизма, образование гидропероксидов и, следовательно,

цепей окисления — побочные процессы, которые могут снижать селективность образования ванилина и увеличивать расход реагентов.

С другой стороны, гидропероксиды могут окислять восстановленную поверхность катализатора и тем самым интенсифицировать массоперенос кислорода к катализатору в исследуемой многофазной системе. Интенсификация массопереноса в системе может привести к повышению селективности окисления лигнина в ванилин [13,43].

Для оценки влияния ингибиторов радикально-цепного окисления при окислении древесины сосны в ванилин и целлюлозу мы выбрали сиреневый альдегид (4-гидрокси-3,5-диметоксибензальдегид) по следующим причинам: а) — при окислении сиреневого альдегида образует устойчивый (время жизни — несколько минут) феноксильный радикал [110], не взаимодействующий с кислородом; б) — сиреневый альдегид в рассматриваемых условиях может работать как регенерируемый ингибитор [13,78,111].

На рисунке 11 представлены результаты по влиянию сиреневого альдегида на выход ванилина в процессе окисления древесины сосны при низких загрузках щелочи. Общая картина (индукционный период, снижение выхода ванилина) соответствует классическому действию ингибитора на процесс радикально-цепного окисления. Загрузка сиреневого альдегида в реакционную массу формирует более выраженный индукционный период по сравнению с опытом без СА в первые 10 – 15 мин окисления. Более существенно то, что добавление сиреневого альдегида систематически снижает выход ванилина в процессе окисления в полтора-два раза, а предгидролиз древесины, наоборот, увеличивает этот выход при окислении с низкими загрузками щелочи. Это сравнение показывает, что гипотеза (2) об образовании ингибиторов радикального окисления при предгидролизе и их положительном влиянии на последующий процесс окисления лигнина неверна.

После дискриминации первых двух предположений наиболее вероятной представляется третья гипотеза о частичном кислотном гидролизе нативного

лигнина с образованием активных форм, дающих ванилин быстрее и селективнее.

Мягкие условия кислотного гидролиза лигнина приводят к разрыву наиболее слабых α -O-4 и β -O-4 связей между фенолпропановыми структурными единицами [4,112,113] и, следовательно, благоприятствуют образованию неконденсированных активных частиц, которые растворяются в щелочной среде, образуя ванилин при окислении с высокой селективностью.

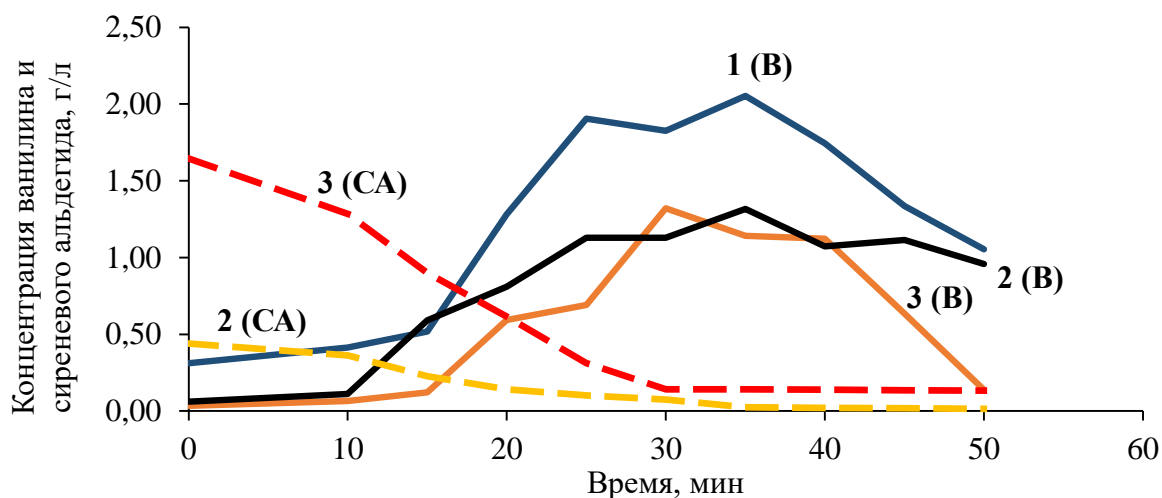


Рисунок 11. Влияние добавок СА на динамику накопления ванилина (B) в процессе окисления нативной древесины сосны 1 – без СА; 2 – 0,5 г/л СА; 3 – 2,0 г/л СА. Загрузка щелочи – 10 г, другие условия см. Главу 2.

Четвертая гипотеза о катализируемом кислотой расщеплении целлюлозы и лигнина с образованием микродисперсных или коллоидных частиц также необходима для интерпретации полученных результатов. Отметим, что в работе [114] авторы столкнулись с неожиданным торможением процесса окисления при увеличении концентрации сульфатного лигнина и объяснили это образованием медленно окисляющихся коллоидных частиц. В целом, это обсуждалось выше и необходимо для объяснения фактов снижения расхода щелочи при очевидном увеличении концентрации растворенных продуктов окисления целлюлозы и лигнина после предварительного гидролиза древесины.

3.2. Неоднородность лигнина в процессе образования ванилина

Следует отметить результат таблицы 9, не связанный с предгидролизом: в опытах № 1-1 и 8 в твердом продукте окисления сохраняется 51 – 52 мас. % исходного лигнина, т.е. половина нативного лигнина практически не окисляется и, следовательно, не участвует в образовании ванилина. Аналогичный результат описан в [2]. Полученную массу ванилина можно отнести к массе растворившегося, т.е. окисленного лигнина и таким образом, в соответствии с определением, получить значение селективности окисления, равное 41,4% (таблица 9). Отметим, что полученное значение селективности значительно превышает эффективность нитробензольного окисления (28 мас. % в расчете на лигнин) [13]. Какие-либо попытки оценить селективность окисления нативных лигнинов в ванилин (и сиреневый альдегид) в литературе не описаны.

Рассмотренный результат показывает, что нативный лигнин сосны в процессе окисления в ванилин кинетически неоднороден, и в первом приближении его можно рассматривать как состоящий из двух фракций. Первая фракция более активна, окисляется быстрее второй, и дает основную часть ванилина. Вторая менее активная фракция — остаточный лигнин, окисляется значительно медленнее по сравнению с первой, и селективность ее окисления может быть в разы меньше по сравнению с первой фракцией.

Разумеется, кинетическая неоднородность лигнина хорошо известна в процессах делигнификации. В простейших кинетических моделях лигнин рассматривается как три разные фракции в соответствии с тремя кинетически различными стадиями процесса (начальная $L_{нач.}$, основная $L_{осн.}$ и остаточная $L_{ост.}$ части лигнина) (рисунок 12) [4,107]. Кинетические различия между $L_{нач.}$, $L_{осн.}$ и $L_{ост.}$ могут быть связаны с их различной химической структурой или с топахимической доступностью для разрушения.

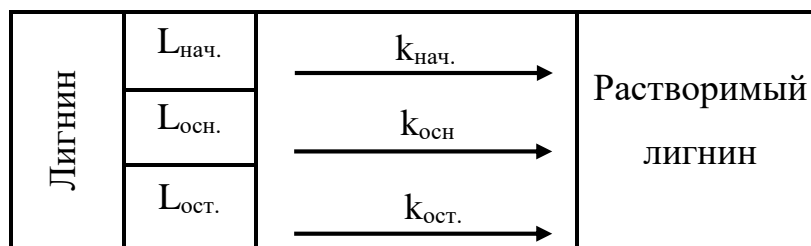


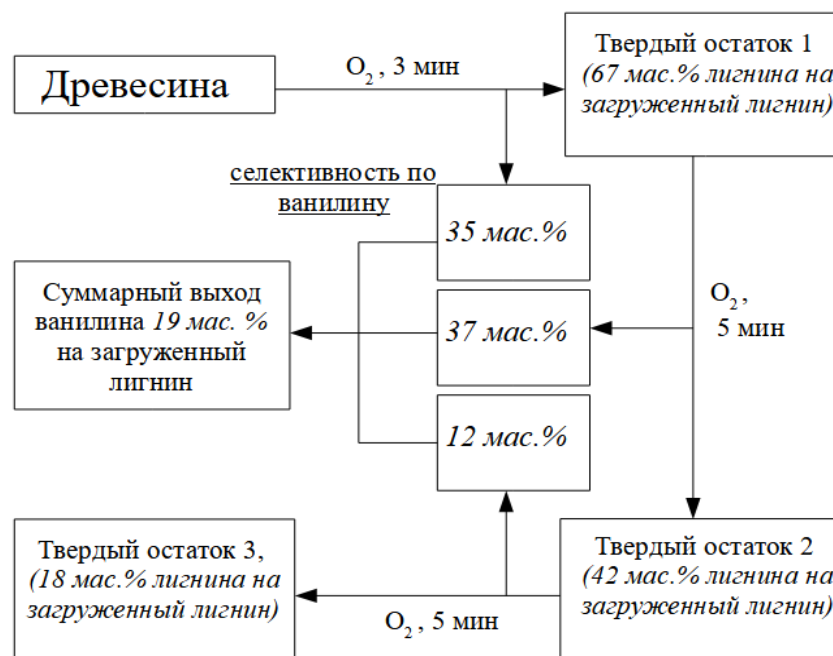
Рисунок 12. Кинетическая неоднородность лигнина в процессах делигнификации $k_{нач.} > k_{осн.} > k_{ост.}$ – константы скорости делигнификации соответствующей части лигнина.

Что касается образования ванилина, то здесь возникает неоднородность другого рода. С одной стороны, лигнины хвойных пород содержат конденсированные по пятому положению фенолпропановые звенья, сшитые (рисунок 2 (б,в,г)), и такие типы структур не дают ванилин при окислении. С другой стороны, ФПЕ с незамещенным пятым положением — неконденсированные ФПЕ (рисунок 2 (а)) при окислении могут давать ванилин. Такая неоднородность лигнина, проявляющаяся в процессе образования ванилина, указывает на то, что образующие ванилин неконденсированные ФПЕ сосредоточены в активных, легко удаляющихся в процессе делигнификации фракциях лигнина $L_{нач.}$ и $L_{осн.}$ (рисунок 12).

Чтобы подтвердить это предположение, был изучен процесс окисления сосновой древесины в три последовательные стадии. Такой подход (рисунок 15) дает значения конверсии лигнина, близкие друг к другу на всех трех ступенях (29 – 33 мас. %) (таблица 10). Суммарный выход ванилина на трех стадиях (19 мас. %) совпадает с лучшими результатами одностадийного окисления древесины сосны (19,7 мас. %). Стоит отметить, что часть лигнина отбиралась из процесса для анализа после стадий 1 и 2 (0,57 и 1,27 г лигнина соответственно), поэтому не участвовала в дальнейшем процессе окисления и образовании ванилина. Учитывая возможность образования ванилина из этой «потерянной» части лигнина на второй и третьей ступенях и принимая во

внимание, что выход ванилина пропорционален загрузке лигнина, то суммарный выход ванилина возрастает до 20,5 мас. % (таблица 10).

Полученные результаты показывают, что основная часть ванилина (92 – 95% от суммарного выхода на трех ступенях окисления) образуется при окислении 62% лигнина на первых двух стадиях. Это подтверждает вывод о принципиальной неоднородности нативного лигнина сосны в процессе его окисления в ванилин. Аналогичная неоднородность натронного лигнина была показана в процессе электрохимического окисления в три последовательные стадии, однако суммарный выход ванилина в расчете на лигнин был весьма низким – 7,7 мас. % [108].



(Выход= $M_{\text{ванилина}}/M_{\text{загруж.лигнина}}$; Селективность= $M_{\text{ванилина}}/M_{\text{израсход.лигнина}}$)

Рисунок 13. Схема ступенчатого окисления сосновой древесины. Условия окисления см. Главу 2.

Таблица 10. Ступенчатое окисление сосновой древесины. Продолжительность окисления: 3 мин для первой стадии, 5 мин для каждой последующей стадии, условия окисления см. Главу 2.

Загрузка древесины или ЛЦ/лигнин, г	Загрузка NaOH, г	ЛЦ/лигнин остаток после окисления, г	Конверсия лигнина, %	Выход ванилина (номинальный/с учетом потери лигнина в анализе)		Селективность, мас. % растворенного лигнина			
				Выход, г	мас. % от загруз. лигнина	В	АВ	ВК	
1	26,8 / 7,7	15	19,15 / 5,19	33	0,89	11,5	35,4	4,5	2,1
2	17,05 / 4,62	9,5	14,35 / 3,26	29	0,51 / 0,57	6,61 / 7,4	37,4	6,1	1,03
3	8,75 / 1,99	7,7	7,2 / 1,40	29	0,072 / 0,12	0,94 / 1,56	12,2	2,05	0,85
Суммарное значение					1,47 / 1,58	19,05 / 20,5	-	-	-

ЛЦ – лигноцеллюлоза; В – ванилин; АВ – ацетованилон; ВК – ванилиновая кислота

3.3. Дифференциация лигнина в результате кислотного-каталитического гидролиза

Рассмотренные результаты показывают, что основная роль стадии предгидролиза, определяющая снижение расхода щелочи, заключается в кислотном-каталитическом гидролизе слабых связей лигнина α -О-4 и β -О-4. Это расщепление приводит на стадии окисления к растворению быстро и селективно окисляемых в ванилин моно- и олигомерных фрагментов лигнина. Кроме того, после кислотного гидролиза в последующем процессе окисления образуются более тяжелые олигомерные фрагменты лигнина, возможно, коллоидной природы, окисляющиеся сравнительно медленно. При малых загрузках щелочи последняя расходуется полностью на окисление активных форм лигнина, после чего окисление менее реакционноспособных коллоидных форм прекращается вследствие падения pH.

Окисление нативного лигнина без стадии предгидролиза протекает менее селективно по сравнению с гидролизованным лигнином и поэтому требует большего расхода щелочи для полного окисления структур лигнина,

образующих ванилин и параллельного окисления структур, образующих побочные продукты.

Выше было отмечено, что нативный лигнин в процессе окисления в ванилин можно рассматривать, как состоящий из двух фракций, и более активная из них дает основную часть ванилина. Полученные результаты указывают на то, что мягкий кислотно-каталитический гидролиз лигнина приводит к дальнейшей дифференциации активной фракции лигнина. Она разделяется на быстро окисляющуюся в ванилин часть и часть, практически неокисляющуюся в условиях дефицита щелочи в реакционной массе. Для подтверждения этого предположения мы провели ступенчатое окисление предгидролизованной древесины (таблица 11) аналогично проведенному выше (рисунок 13, таблица 10) окислению нативного лигнина.

Сравнение результатов этих двух таблиц выявляет три факта, подтверждающих дифференциацию нативного лигнина в процессе кислотно-каталитического предгидролиза:

1. в результате предгидролиза максимальная селективность образования ванилина возрастает до 40 мас. % по сравнению с селективностью окисления исходной древесины на первых двух ступенях (35 – 37%);

2. в результате предгидролиза заметно увеличивается суммарный выход ванилина в расчете на исходный лигнин с 19 – 20 до 25 – 27 мас. % при переходе от исходной древесины к предгидролизованной. Это означает, что в процессе предгидролиза древесины активируется некоторая часть нативного лигнина, не окисляющаяся кислородом в ванилин в исходной древесине;

3. параллельно с ростом селективности окисления в ванилин на первой ступени в результате предгидролиза возрастает конверсия лигнина на первых двух ступенях с 29 – 33% (таблица 10) до 38 – 42% (таблица 11). Это означает, что в результате кислотно-каталитического расщепления лигноуглеводных связей и связей между фенолпропановыми единицами, в первую очередь, более доступными и активными в процессе окисления становятся группы, образующие ванилин.

Таблица 11. Ступенчатое окисление предгидролизованной сосновой древесины. Продолжительность окисления: 6 мин для всех стадий; условия предгидролиза и окисления см. Главу 2; значения рН после окисления 12,4 – 13,2.

	Загрузка древесины или ЛЦ/ лигнин, г	Загрузка NaOH, г	Окисленная ЛЦ		Ванилин (номинальный/с учетом потери лигнина в анализе)		
			Выход, г	Выход лигнина, г / конверсия, %	Выход, г	Выход, мас. %	Селективность, мас. %
1	23 / 8,07	20	16,6	4,98 / 38	1,24	15,4	40,1
2	13,90 / 4,30	10	6,45	2,47 / 42	0,48 / 0,56	6,0 / 6,9	26,2
3	8,70 / 2,00	10	4,1	0,64 / 68	0,33 / 0,41	4,1 / 5,1	24,3
	Суммарное значение				2,05 / 2,21	25,5 / 27,4	-

ЛЦ – лигноцеллюлоза

В условиях недостатка щелочи в процессе (таблица 12) увеличивается дифференциация лигнина и снижается количество растворенного лигнина на второй стадии окисления, что приводит к повышению селективности с 26 до 31 мас. % на этом этапе. Полученные выходы (25 – 28%), максимальная селективность (41%) и конверсия лигнина (38 – 43%) аналогичны данным таблицы 11. Суммарный выход ванилина по трем стадиям совпадает с результатами нитробензольного окисления древесины. Снижение выхода по сравнению с данными таблицы 11 не наблюдается, несмотря на снижение общей загрузки щелочи в три раза (40 г в опыте таблица 11 против 13,3 г в опыте таблица 12). Максимальная селективность (41%) не меняется при снижении загрузки NaOH.

Таблица 12. Ступенчатое окисление предгидролизованной древесины сосны с низкой загрузкой щелочи. Условия предгидролиза и окисления см. Главу 2. рН после окисления 10,4 – 11,8.

Загрузка ЛЦ/ лигнин, г	Загрузка NaOH, г	Окисленная ЛЦ		Ванилин (номинальный/с учетом потери лигнина в анализе)			
		Выход, г	Выход лигнина, г / конверсия, %	Выход, г	Выход, мас. %	Селективность, мас. %	
1	20/7,02	9,4	12,98	3,99/43	1,24	17,7	40,9
2	9,71/2,98	2,6	7,57	1,83/38	0,37/0,49	5,27/7,0	31,1
3	6,1/1,47	1,3	-	-	0,18/0,22	2,6/3,1	12*
		Суммарное значение			1,79/1,99	25,5/27,8	-

*Выход в расчете на загруженный лигнин

При обсуждении результатов таблицы 9 был рассчитан расход NaOH в пересчете на образующийся ванилин в процессе окисления (4,1 – 5,2 кг/кг). Аналогичный расчет по результатам первой стадии окисления в таблице 11 дает меньшее значение расхода щелочи — $3,7 \text{ кг}_{\text{NaOH}}/\text{кг}_{\text{ванилина}}$ или $14 \text{ моль}_{\text{NaOH}}/\text{моль}_{\text{ванилина}}$.

Проведенное исследование, кинетическое по-существу, позволило получить выход ванилина 28 мас. % в расчете на лигнин в процессе каталитического окисления сосновой древесины кислородом. Такой высокий выход достигнут впервые, и он совпадает с результатом нитробензольного окисления, т.е. нами достигнут теоретический предел выхода ванилина при окислении нативного лигнина древесины сосны (*Pinus Silvestris*). Расход щелочи, необходимой для получения этого результата, сокращен до 3,7 – 5,2 кг на кг ванилина, и этот показатель в 2-3 и более раз ниже известных данных по окислению лигнинов.

3.4. Влияние интенсивности массопереноса на процесс каталитического окисления костры льна кислородом в ароматические альдегиды и целлюлозу

Одно из важнейших условий проведения исследуемого многофазного процесса — интенсивность массопереноса, которая определяет диффузионный или кинетический режим окисления и связанные с ними выходы ванилина и других целевых продуктов. Абсолютное большинство работ по кинетике окисления лигнинов кислородом постулируют кинетический режим процесса, и только в трех публикациях [44,77,114] показано, что лимитирование диффузией может иметь место в процессах окисления лигнинов в ванилин.

С целью дальнейшего усовершенствования таких процессов изучено влияние интенсивности массопереноса на эффективность процессов окисления костры льна в ванилин и целлюлозу. Костра льна — это лигнифицированный отход механической переработки стеблей льна в льняное волокно с высоким содержанием нативного лигнина [10,11]. С этой точки зрения использование агротехнических отходов переработки растительного сырья для получения ванилина вполне перспективно.

3.4.1. Окисление исходной костры льна

Окисление размолотой твердой костры льна (фракция менее 1 мм) кислородом в щелочной среде проводили в известных условиях (см. главу 2). Ранее в процессах окисления древесины и лигносульфонатов [2,13,45,77,115] наблюдались монотонные кривые поглощения кислорода. Процесс окисления костры льна в аналогичных условиях имеет иной характер: зависимости поглощения кислорода от времени при окислении исходной костры имеют ступенчатый плохо воспроизводимый характер (рисунок 14), и эти проблемы проявляются тем сильнее, чем ниже интенсивность массообмена (скорость перемешивания, отношение объемов газа и жидкости в реакторе). Ступенчатый характер кривых поглощения O_2 достоверно не связан с ошибками измерения давления в реакторе и в буферной емкости, по которым рассчитывали объем

поглощенного кислорода. Объемы поглощенного кислорода снижаются при увеличении объема жидкой фазы, т.е. при увеличении массы костры в реакторе.

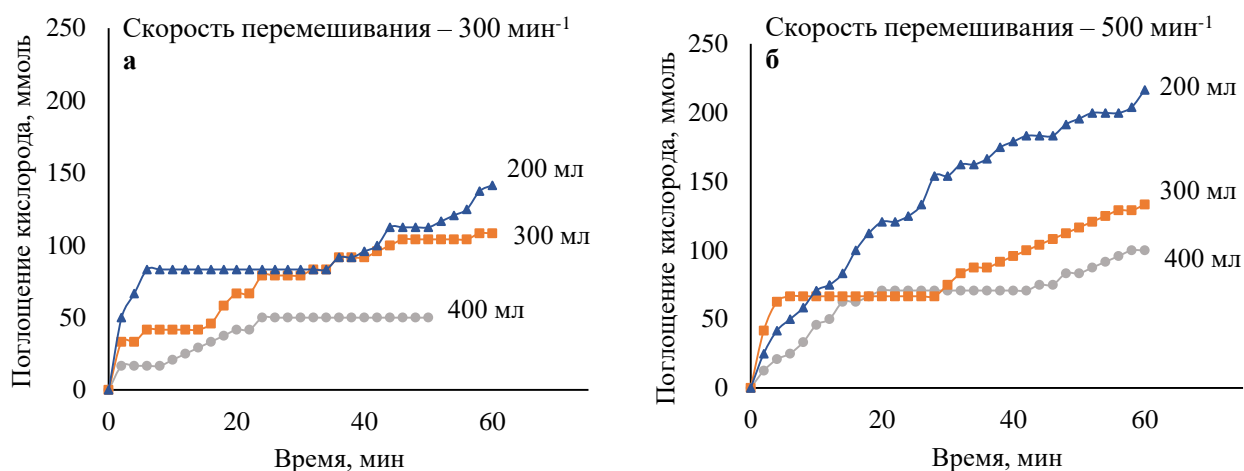


Рисунок 14. Влияние объема реакционной массы в реакторе на зависимости поглощения O_2 от времени при различных скоростях перемешивания – 300 мин⁻¹ (а) и 500 мин⁻¹ (б). Условия процесса: загрузка сырья – 50 г/л; NaOH – 50 г/л; CuO – 12 г/л; парциальное давление кислорода 0,2 МПа.

Полученные результаты показывают [116], что в рассматриваемой реакционной системе наблюдаются минимум два вида диффузионного торможения процесса поглощения кислорода компонентами жидкой фазы. Первый барьер может локализоваться на границе раздела фаз газ-жидкость в форме газонепроницаемых пленок, образующихся в результате окисления компонентов жидкой фазы или их концентрирования в результате испарения воды и разрушающихся случайным образом. Второй эффект диффузионного торможения обусловлен высокой вязкостью объема жидкой фазы и объясняет снижение поглощения кислорода при увеличении объема реакционной массы сильным диффузионным торможением переноса кислорода в объеме жидкости. Первый барьер в значительной мере преодолевается в условиях максимальной интенсивности массообмена, при наибольшей скорости перемешивания и минимальном объеме жидкой фазы в реакторе (рисунок 14 (б)).

Аналогичные тенденции (снижение скорости окисления — вплоть до полной остановки — из-за увеличения концентрации лигнина) наблюдались при каталитическом окислении натронного варочного раствора пшеничной соломы [45,58] и бурой гнили сосновой древесины [43]. Полная остановка процесса объяснялась действием побочных реакций типа конденсации лигнина, которые приводят к образованию непроницаемой полимерной пленки на поверхности жидкость-газ, перекрывающей доступ кислорода для дальнейшего окисления [4].

3.4.2. Окисление предгидролизованной костры льна

В рассматриваемой системе химическая природа диффузионного барьера на границе раздела фаз может быть связана не с лигнином, а со слизями углеводной природы, характерными для льна и сконцентрированными в его семенах [117,118]. Визуально семена льна, цельные и осколки, наблюдаются в исходной и смолотой тверской костре. Структура слизей состоит из гемицеллюлоз и белковых фрагментов [117,118]. Слизистые вещества льна образуют коллоидные растворы, и на поверхности раздела фаз в результате испарения воды или окисления кислородом могут происходить золь-гель переходы, формирующие непрочную, но газонепроницаемую пленку.

Хорошо известно, что межзвенные простые эфирные связи полисахаридов гидролизуются в кислой среде и вполне стабильны в растворах щелочей [119]. По этой причине для устранения диффузионного торможения нами использован кислотный предгидролиз костры льна с удалением растворимых продуктов гидролиза. Кислотный предгидролиз разрушает слизи и другие гелеобразующие системы, которые могут повышать вязкость жидкой фазы и формировать газонепроницаемые пленки на поверхности раздела фаз.

В таблице 13 приведены данные по составу двух образцов, тверской и белорусской, исходной и предгидролизованной костры льна. В результате предгидролиза костра теряет 10% массы, в основном за счет растворения

гемицеллюлоз. Заметно и естественно снижается зольность костры и возрастает содержание лигнина и целлюлозы.

Таблица 13. Данные по составу образцов тверской и белорусской костры (мас. %), исходной и предгидролизованной соляной кислотой (10 мл/г) в течение часа при комнатной температуре. Потеря массы образцов в результате предгидролиза – 10 мас. %.

	Тверская костра		Белорусская костра	
	Исходная	Предгидролизованная ^а	Исходная	Предгидролизованная ^б
Лигнин	29,5	32,5	24,5	26,4
Целлюлоза	41,4	42,3	39,6	42,9
Зольность	1,9	0,5	1,4	0,2

^апредгидролиз 23% HCl; ^бпредгидролиз 28% HCl

В таблице 14 сопоставлены результаты каталитического окисления исходной и предгидролизованной костры льна в зависимости от объема реакционной массы одинакового состава. В результате предгидролиза расход кислорода возрастает в десять раз по сравнению с окислением исходной, негидролизованной тверской костры при больших загрузках реакционной массы (400 мл). Это отношение количества кислорода, поглощенного предгидролизованной и исходной костры, снижается в семь раз, от 10,8 до 1,5, при уменьшении загрузки реакционной массы. Перечисленные результаты показывают, что диффузионное торможение массопереноса кислорода в объеме реакционной массы снижается в результате удаления легкогидролизуемых слизей и углеводов костры льна.

Данные по динамике поглощения кислорода при окислении исходной и предгидролизованной костры (рисунок 15) показывают также, что ступени, наблюдаемые на кривых поглощения кислорода от времени при окислении исходной костры, практически отсутствуют на кривых окисления предгидролизованного сырья. Следовательно, предгидролиз и деструкция слизей приводят к разрушению газонепроницаемых пленок на поверхности

раздела фаз газ-жидкость и, таким образом устраняют этот барьер на пути массопереноса кислорода.

Таблица 14. Сравнение основных результатов окисления исходной и предгидролизованной костры льна. Условия процесса: Скорость вращения - 500 мин⁻¹; 160 С; загрузка сырья - 50 г/л; NaOH - 50 г/л; CuO – 12 г/л; продолжительность процесса - 60 мин.

Объем реакционной массы	Сырье	Выходы ванилина на загруженный лигнин, мас. %	Расход кислорода, моль	Расход кислорода, моль/моль ванилина
400 мл	Исходная костра льна	6,46	0,041	18,3
	Предгидролизованная костра льна	10,71	0,445	102,0
300 мл	Исходная костра льна	8,91	0,133	52,3
	Предгидролизованная костра льна	11,38	0,316	68,2
200 мл	Исходная костра льна	8,49	0,216	133,8
	Предгидролизованная костра льна	10,46	0,333	156,2

Предгидролиз костры приводит также к росту выхода ванилина в процессе окисления (на 20 – 40%), хотя и менее значительному по сравнению с ростом поглощения кислорода. Выход ванилина из предгидролизованной костры незначительно (на уровне 8 – 9%) колеблется при уменьшении загрузки реакционной массы в автоклав. Полученные результаты показывают, что диффузионное торможение процесса окисления подавляет поглощение кислорода намного сильнее, чем выход ванилина. Такое различие, с одной стороны, обусловлено тем, что расход кислорода в расчете на образовавшийся ванилин составляет 18 – 156 моль/моль (таблица 14), т.е. в основном он расходуется в побочных процессах окисления, а не на образование ванилина. С другой стороны, установлено, что в процессе каталитического окисления лигнинов кислородом в растворе накапливаются гидропероксиды —

концентрация которых значительно превышает концентрацию растворенного кислорода [109,110]. Эти гидропероксиды, наряду с молекулярным кислородом, могут окислять лигнин в ванилин и, таким образом, снижать влияние интенсивности массопереноса O_2 на выход ванилина в процессе. Обнаруженное различие диффузионного торможения процессов поглощения кислорода и образования ванилина ранее не обсуждалось и его можно использовать для сокращения расхода кислорода и, возможно, щелочи в процессах окисления лигнинов в ароматические альдегиды.

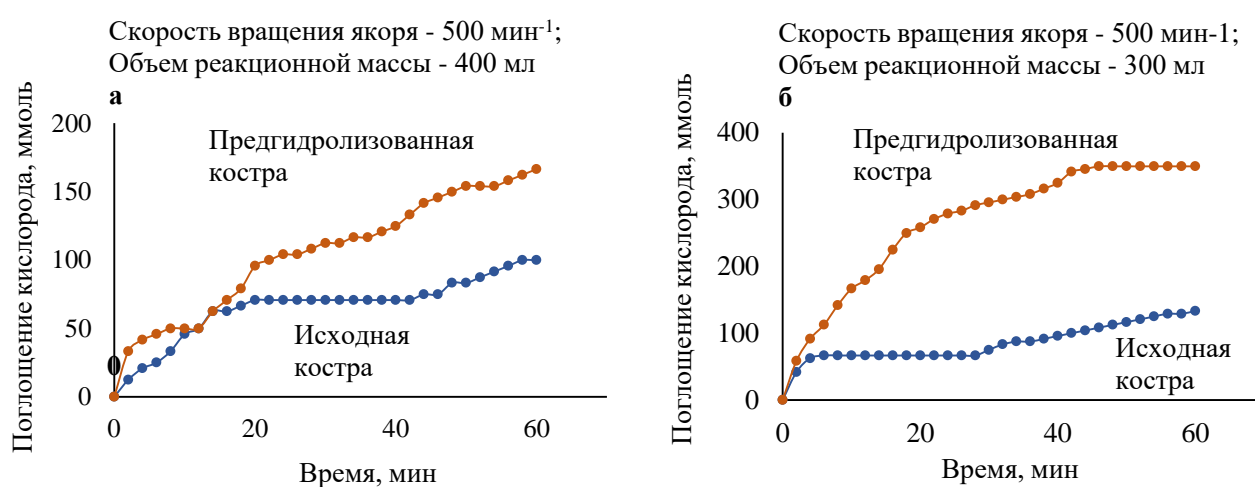


Рисунок 15. Динамика поглощения кислорода при окислении исходной и предгидролизованной костры льна при разных загрузках реакционной массы – 400 мл (а) и 300 мл (б). Условия процесса см. рисунок 14.

3.4.3. Влияние объема реакционной массы в реакторе на скорость поглощения кислорода

После решения проблемы торможения процесса слизями мы перешли к исследованию влияния интенсивности массопереноса на скорость процесса окисления костры льна. Важнейшие параметры интенсивности массопереноса — это скорость вращения мешалки и вариация объема реакционной массы постоянного состава. Мы начнем обсуждение полученных результатов с влияния объема реакционной массы на скорость поглощения кислорода, так как эта зависимость оказалась наиболее проста для интерпретации.

На рисунке 16 представлены кривые поглощения кислорода предгидролизованной кострой для разных объемов реакционной массы. В диапазоне объемов жидкой фазы 200 – 350 мл абсолютная (в моль/мин) начальная скорость поглощения кислорода практически не меняется, а скорость поглощения кислорода, отнесенная к единице объема, т.е. скорость реакции окисления в жидкой фазе (в молях на литр в минуту), падает пропорционально объему реакционной массы. Независимость абсолютной скорости от объема жидкой фазы и, соответственно, массы загруженной костры количественно соответствует уравнению (12):

$$W_{O_2} = a_3 P_0 = a_3 (P_0/V) V \quad (12)$$

где P_0 / V — плотность мощности перемешивания, отношение мощности мешалки к объему реакционной массы. Это простейшая среди множества известных моделей, описывающих влияние интенсивности массопереноса на скорость процессов, протекающих в диффузионной области: при постоянстве скорости вращения и прочих условий, скорость поглощения кислорода определяется мощностью мешалки и, следовательно, не зависит от объема реакционной массы.

Таким образом, полученный результат (рисунок 16) показывает, что зависимость скорости процесса окисления от объема реакционной массы в определенном диапазоне описывается простейшей моделью, связывающей эту скорость с плотностью мощности перемешивания.

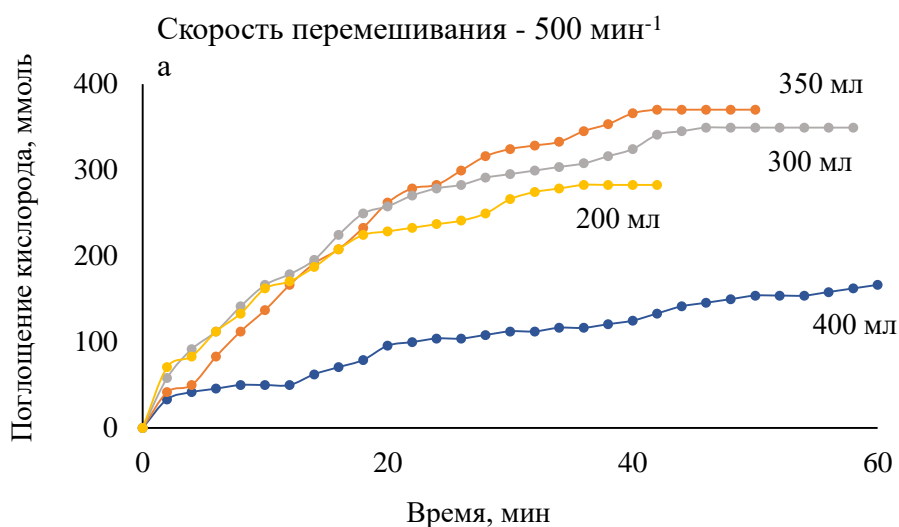


Рисунок 16. Влияние объема реакционной массы на кинетику поглощения кислорода при окислении предгидролизованной твердой костры льна. Условия процесса см. рисунок 14.

Дальнейшее увеличение объема жидкой фазы от 350 до 400 мл приводит к резкому снижению скорости и объема поглощенного кислорода. Этот эффект может быть объяснен неньютоновским поведением окисляемой суспензии: при малых плотностях мощности перемешивания и скоростях сдвига (деформации) вдали от мешалки формируется область с повышенной вязкостью и непропорционально низкими скоростями перемешивания и массопереноса. Это повышение вязкости обусловлено не изменением физико-химических свойств среды, а снижением градиента скорости сдвига, неньютоновской зависимостью вязкости от скорости перемешивания [122]. При использовании исходной, негидролизованной костры снижение объема поглощенного кислорода с ростом загрузки реакционной массы наблюдается во всем диапазоне объемов (таблица 14, рисунок 14). Следовательно, высокая вязкость реакционной массы со слизями негидролизованной костры приводит к неньютоновскому поведению системы во всем изученном диапазоне объемов жидкой фазы (таблица 14).

3.4.4. Влияние скорости перемешивания на скорость поглощения кислорода

На рисунке 17 представлены результаты по влиянию скорости перемешивания на динамику поглощения кислорода в процессе окисления предгидролизованной костры льна. Скорость поглощения кислорода возрастает при увеличении скорости перемешивания (рисунок 17 (а)), и это соответствует простейшим классическим представлениям о кинетике процесса в диффузионном режиме. Более отчетливо связь между скоростью вращения магнитной мешалки и начальной скоростью поглощения кислорода проявляется в логарифмических координатах (рисунок 17 (б)), в которых эта зависимость удовлетворительно описывается линейным уравнением

$$\ln W_{O_2} = a_1 + a_2 \ln N \quad (13)$$

с тангенсом угла наклона $a_2 = 1,88 \pm 0,17$, где $s = 0,17$ - стандартное отклонение. Простейшая модель влияния интенсивности перемешивания на скорость массопереноса в газо-жидкостной системе утверждает, что последняя пропорциональна плотности мощности перемешивания в объеме жидкой фазы [120]. Экспериментально установленные линейные зависимости скорости массопереноса от плотности мощности перемешивания в логарифмических координатах обсуждаются, например, в [123]. Более того, Н.И. Гельперин обоснованно считает, что критерий плотности мощности более эффективен для моделирования реакторов с перемешиванием по сравнению с критериями гидродинамического подобия [124]. Таким образом, линейная в логарифмических координатах зависимость скорости поглощения кислорода от скорости вращения мешалки (13) соответствует модели массопереноса, определяемого плотностью мощности перемешивания в объеме жидкой фазы.

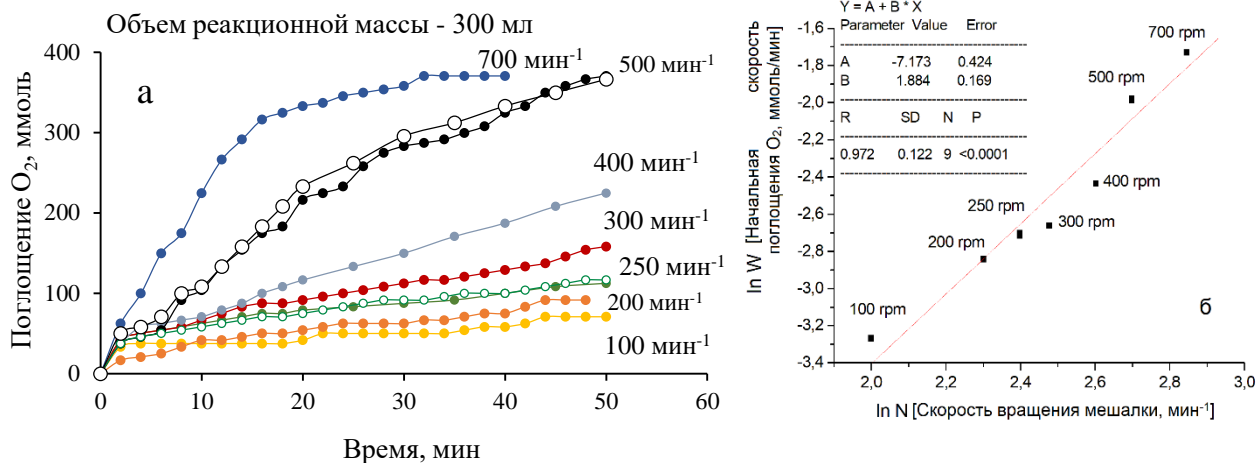


Рисунок 17. Влияние скорости перемешивания (**а**) на кинетику потребления кислорода при окислении предварительно гидролизованной льняной шелухи; логарифмическая зависимость (**б**) начальной скорости потребления кислорода от скорости перемешивания. Условия процесса см. рисунок 14.

Можно также отметить, что полученное значение тангенса угла наклона зависимости (14), совпадает с рекомендованной в обзоре [121] моделью описания массопереноса в газо-жидкостных системах:

$$P = a_5 P_0 N^{-0,15}, \quad (14)$$

где P и P_0 - мощность, передаваемая мешалкой в газо-жидкостную и жидкую среды соответственно. Если P_0 пропорциональна квадрату скорости вращения [121], т.е. определяется передаваемой кинетической энергией, получаем уравнение для связи скорости поглощения кислорода со скоростью вращения мешалки в трехфазной системе:

$$W_{O_2} = a_6 N^{1,85}, \quad (15)$$

в котором показатель степени скорости вращения весьма точно совпадает с экспериментально определенным коэффициентом уравнения (13) $a_2 = 1,88 \pm 0,17$.

Совокупность полученных результатов (рисунки 14 – 17, таблица 14) показывает, что изученный процесс окисления протекает в диффузионной области, т.е. скорость массопереноса кислорода в реакционной массе целиком и полностью лимитирует химический процесс окисления компонентов костры льна кислородом. В общем случае, включающем негидролизованную костру, массоперенос может лимитироваться одной из трех ступеней: (1) — перенос кислорода через поверхность раздела фаз газ-жидкость, скорость которого может замедляться слизями вплоть до нулевой; (2) — перенос кислорода в объеме ньютоновской жидкой фазы; (3) — перенос кислорода в объеме неньютоновской жидкой фазы. При отсутствии первого и третьего осложнений зависимости скорости поглощения кислорода от скорости вращения мешалки и от объема реакционной массы в реакторе соответствуют простой модели, связывающей интенсивность массопереноса с плотностью мощности перемешивания в двухфазной системе газ-жидкость [120,121]. Это соответствие показывает, что из трех ступеней массопереноса кислорода (газ-жидкость, жидкость-жидкость, жидкость-твердое) самой медленной и определяющей скорость реакции окисления является перенос кислорода в диффузионном слое жидкой фазы на границе раздела фаз газ-жидкость.

Полученные результаты можно сравнить с процессом окисления образцов белорусской костры без примеси семени льна (таблица 13) и, следовательно, без слизей. Как и можно было ожидать, кинетика поглощения кислорода при окислении белорусского образца костры протекает без каких-либо осложнений: кривые поглощения кислорода монотонны и выходят на насыщение после 60 мин (рисунок 18), как и в случае предгидролизованной твердой костры (рисунок 16 (а)). Предгидролиз белорусской костры практически не меняет динамики поглощения кислорода (рисунок 18). В одинаковых условиях кривые поглощения кислорода предгидролизованными образцами твердой и белорусской костры практически совпадают (рисунок 18, таблица 15).

Таким образом, слизи семян льна в костре принципиально замедляют поглощение кислорода в процессе окисления, но удаление или разрушение

слизей путем их кислотного предгидролиза позволяет практически полностью устранить эту проблему.

Выходы целлюлозы в твердом остатке процесса окисления негидролизованной костры составляют 77 – 78% в расчете на ее содержание в исходной костре и не зависят от природы образца; в результате предгидролиза выход целлюлозы снижается до 57 – 66% (таблица 15). Аналогичное влияние предгидролиза на выход целлюлозы при окислении древесины сосны в ванилин рассмотрено в разделе 3.1.3. [115].

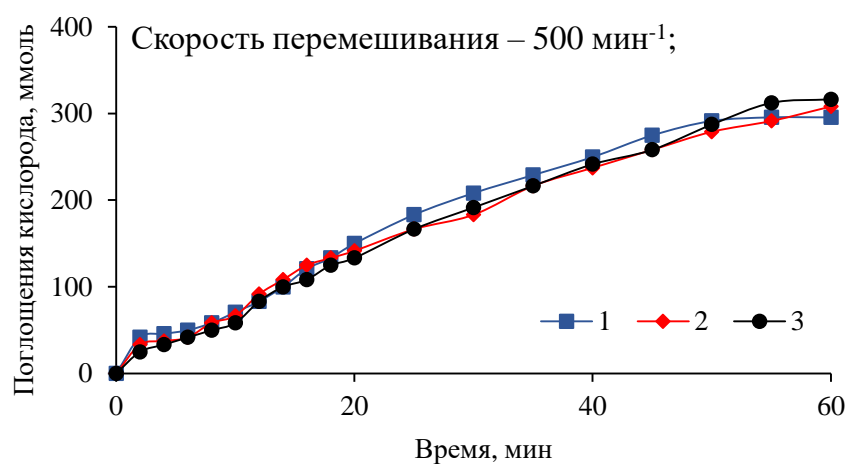


Рисунок 18. Сопоставление динамики поглощения кислорода образцами белорусской костры (без примеси семян), исходной (кривая (1)) и предгидролизованной (кривая (2)), а также предгидролизованной костры с примесью семян льна (кривая (3)). Условия процесса см. рисунок 14.

Таблица 15. Сравнение процессов окисления белорусской и тверской костры. Условия процесса см. рисунок 14.

Сырье	Начальная скорость поглощения кислорода, ммоль/мин	Расход кислорода, ммоль	Выходы ванилина на загруженный лигнин, мас. %	Расход кислорода, моль/моль ванилина	Потеря массы после окисления, мас. %	Лигнин в остатке окисления, мас. %	Целлюлоза в остатке окисления в расчете на целлюлозу исходной костры, мас. %
Исходная костра белорусская	6,3	307,9	12,47	102,3	52,3	7,2	77,9
Предгидролизованная костра белорусская	6,8	324,6	13,10	102,6	54,1	6,3	57,1
Исходная костра тверская	0,8	133,2	8,91	52,3	47,4	13,7	76,6
Предгидролизованная костра тверская	6,4	316,3	11,38	90,9	54,1	3,6	66,4

3.4.5. Влияние скорости вращения мешалки на динамику накопления ванилина

На рисунках 19 и 20 представлены данные по влиянию скорости перемешивания на динамику накопления ванилина в процессе окисления предгидролизованной костры. Зависимости накопления ванилина имеют экстремальный характер, и значения максимальных выходов ванилина мало зависят от скорости перемешивания и меняются в пределах 8 – 10 мас. % в расчете на лигнин костры.

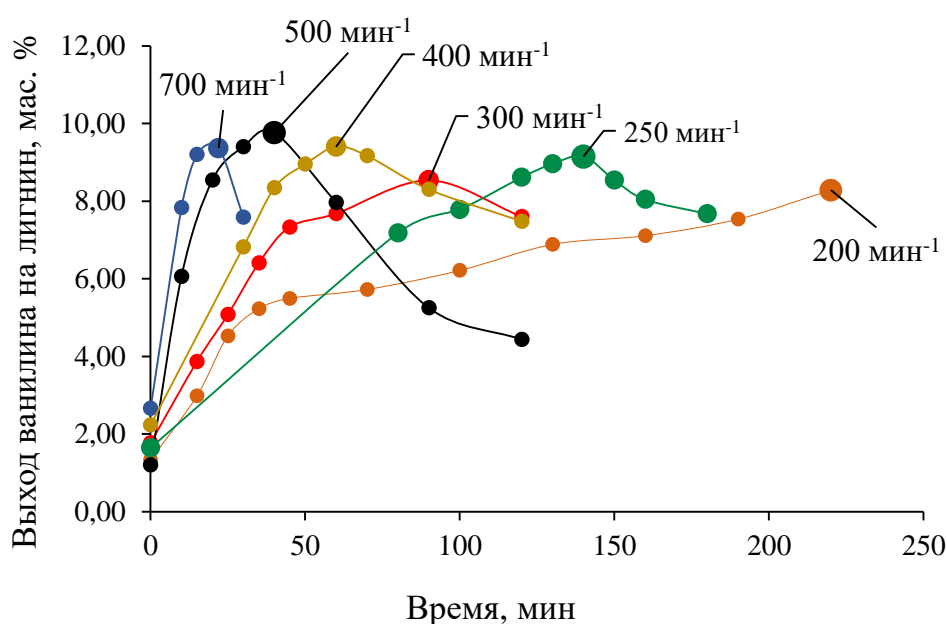


Рисунок 19. Влияние скорости перемешивания на динамику накопления ванилина. Условия процесса: загрузка сырья – 50 г/л; NaOH – 50 г/л; CuO – 12 г/л; парциальное давление кислорода 0,2 МПа.

Положение экстремума смещается по времени от 20 до 90 – 200 и более мин при снижении скорости перемешивания от 700 до 200 мин⁻¹. Аналогичное, хотя и менее отчетливо выраженное влияние скорости перемешивания на смещение максимума выхода ванилина по времени получено в [76]. Именно таким смещением максимума выхода ванилина во времени в основном обусловлена наблюдавшаяся ранее экстремальная зависимость выхода

ванилина и других мономерных продуктов окисления от скорости перемешивания реакционной массы при постоянной продолжительности процесса [99].

Выше было показано, что кинетика поглощения кислорода адекватно описывается уравнением (15), основанном на связи интенсивности массообмена и мощности, затрачиваемой на перемешивание. Приняв в качестве характеристики скорости образования ванилина величину, обратную времени выхода концентрации ванилина на максимум $1/t_{max}$, можно построить аналогичную (рисунок 17 (б)) логарифмическую зависимость времени выхода концентрации ванилина на максимум от скорости перемешивания (рисунок 20). Эта зависимость линейна и имеет тангенс угла наклона $tg\varphi = 1,86 \pm 0,08$:

$$\ln(1/t_{max}) = 1,86 \ln N + a_0 \quad (16)$$

тангенс которой в пределах точности эксперимента совпадает с тангенсом уравнения (13) для скорости поглощения кислорода.

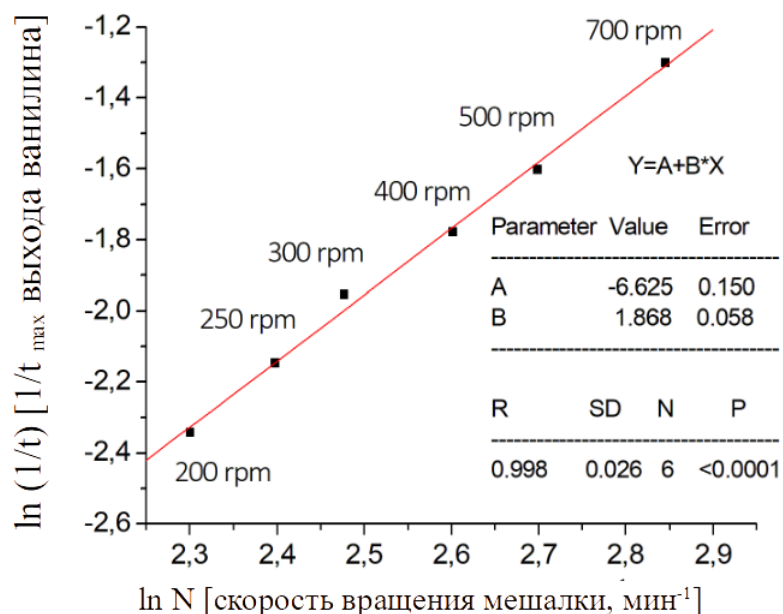


Рисунок 20. Логарифмическая зависимость скорости образования ванилина (оценивается как $1/t_{max}$, обратное время достижения максимальной концентрации ванилина) от скорости перемешивания.

Совпадение тангенсов экспериментальных зависимостей (13) и (16) с тангенсом уравнения (15), следующего из простейших известных закономерностей массопереноса, показывает, что, несмотря на сложность изученного химического процесса, и скорость поглощения кислорода, и характер кривых накопления ванилина соответствуют модели интенсивности массопереноса (14) – (15), определяемой плотностью мощности перемешивания в объеме жидкой фазы [120,121]. В результате скорости поглощения кислорода и накопления ванилина (оцененные как $1/t_{\max}$) оказываются связаны линейной зависимостью (рисунок 21), и эту зависимость можно использовать для оценки времени выхода концентрации ванилина на максимум по менее трудоемким экспериментальным зависимостям скорости поглощения кислорода от скорости вращения мешалки.

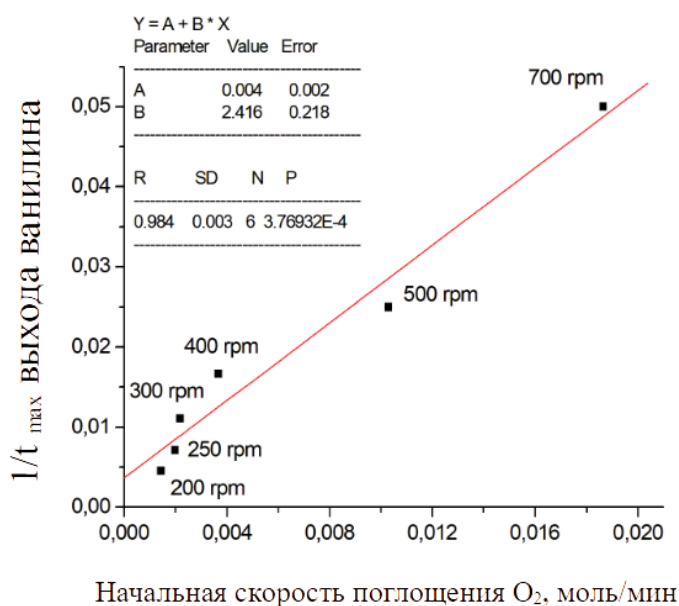


Рисунок 21. Зависимость между начальными скоростями поглощения кислорода и накопления ванилина (оценивается как $1/t_{\max}$) при различной скорости перемешивания.

Отметим еще раз, что интенсивность массопереноса мало влияет на выход ванилина, но сильно влияет на потребление кислорода в процессе. В результате расход кислорода на образовавшийся ванилин резко (до трех раз) возрастает с

увеличением интенсивности массообмена (рисунок 22). Эта зависимость, а также влияние предгидролиза на процесс окисления, установленное ранее, могут быть использованы для снижения расхода кислорода и, возможно, щелочи в процессах окисления лигнина до ароматических альдегидов при умеренной интенсивности массообмена. Умеренная интенсивность массообмена позволяет также увеличить выход целлюлозы в процессе (таблица 15, [44]).

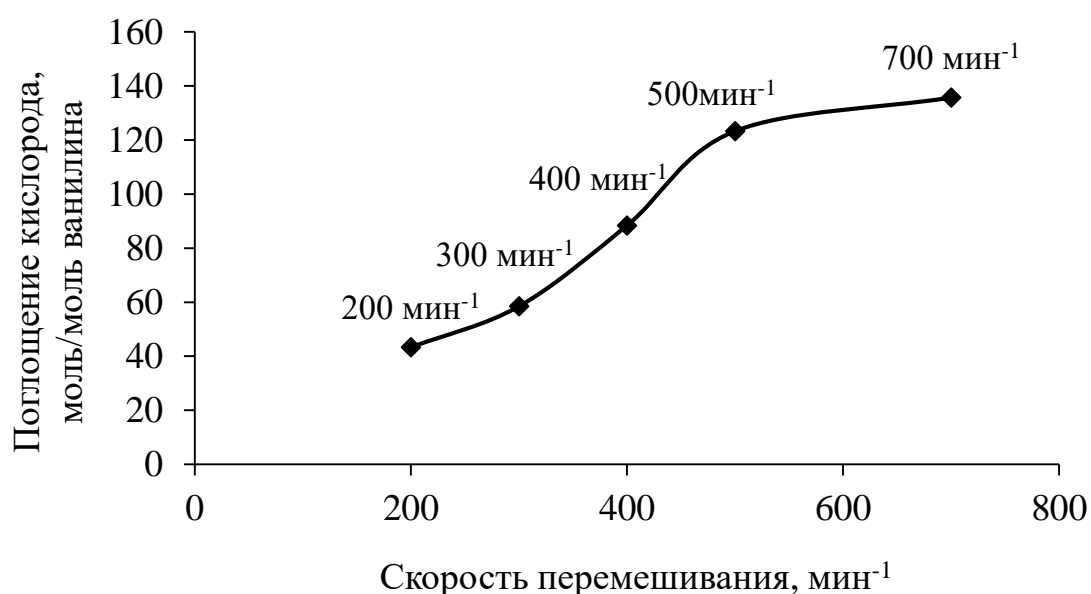


Рисунок 22. Влияние скорости перемешивания на расход кислорода в расчете на полученный ванилин в процессе окисления предгидролизованной костры льна.

3.4.6. Влияние загрузки щелочи и скорости перемешивания на выход ванилина и потребление кислорода в процессе окисления костры льна

Щелочь в рамках экспериментов является реагентом для создания сильнощелочной среды, необходимой для ретроальдольного расщепления фенолпропановой цепи [13,125]. С этой точки зрения можно предположить экстремальную зависимость расхода щелочи на образующийся ванилин от загрузки щелочи в реактор. Результаты, представленные в таблице 16, демонстрируют именно такую зависимость: расход щелочи на полученный

ванилин минимален при средней загрузке NaOH — 75 мас. % в расчете на субстрат и увеличивается на 12 – 40% при увеличении и уменьшении массы щелочи в реакторе.

Таблица 16. Влияние скорости перемешивания и загрузки NaOH на выход продуктов и расход реагентов при окислении льняной костры.

	Исходная / предгидролизованная костра льна						
	100% NaOH* ^a		75% NaOH* ^б		50% NaOH* ^б		
Скорость перемешивания, мин ⁻¹	500	300	500	700	300	500	700
Выход ванилина, мас. % на лигнин	12,5 / 10,5	7,7 / 7,5	11,6 / 11,2	10,2	4,7	5,3 / 4,0	3,8
Поглощение O ₂ , ммоль	308 / 333	175 / 187	179 / 216	187	125	129 / 154	158
Расход O ₂ , моль/моль ванилина	102 / 156	128 / 97	64 / 74	76	119	127 / 148	172
m (NaOH) / m (van), г/г	24,9 / 27,6	26,5 / 26,8	17,4 / 17,6	20,4	22,5	19,9 / 24,7	27,9

*в расчете на массу субстрата; ^aпредгидролизованная костра тверская; ^бисходная костра белорусская

При постоянной загрузке щелочи незначительные, но достоверные экстремальные зависимости максимальных выходов ванилина от интенсивности массообмена проявляются при окислении как белорусской костры (таблица 16), так и предварительно гидролизованной тверской костры. Следовательно, расход щелочи в расчете на ванилин, полученный при средней скорости перемешивания (500 мин⁻¹), минимален. Таким образом, совершенно очевидны экстремумы зависимостей потребления кислорода, как абсолютные, так и в расчете на ванилин, при оптимальной загрузке щелочи (75 мас. %) (таблица 16). При увеличении или уменьшении загрузки щелочи в реактор экстремум поглощения кислорода от скорости вращения сглаживается, и зависимости становятся монотонно возрастающими.

3.4.7. Влияние интенсивности массопереноса на фазовый состав катализатора в процессе каталитического окисления

В процессах окисления растительного сырья до ванилина медные катализаторы обычно вводят в водно-щелочной раствор реакционной массы в виде раствора сульфата меди, который превращается в гидроксид, а при нагревании – в оксид меди. В литературе отсутствуют какие-либо указания на превращение оксида меди (II) в оксид меди (I) или медь (0) в процессе. Полученные данные рентгеновской дифракции (рисунок 23) показали, что катализатор представляет собой чистую фазу Cu_2O при низкой интенсивности массообмена (скорость перемешивания 400 мин^{-1}). Увеличение скорости перемешивания до 500 мин^{-1} приводит к появлению примеси фазы CuO , а при 700 мин^{-1} CuO образует основную фазу с примесью Cu_2O . Следовательно, катализатор окисляет продукты щелочной деструкции костры льна и окисляется кислородом. Скорость окисления катализатора зависит от интенсивности массообмена и скорости перемешивания. Поэтому фаза CuO – окисленная форма катализатора, доминирует при высоких скоростях перемешивания.

Большая часть Cu_2O осаждается как на внешней, так и на внутренней поверхностях окисленных частиц льняной костры (рисунок 24). Это затрудняет отделение катализатора от реакционной массы методами осаждения. Частицы катализатора имеют широкий диапазон размеров от $0,5 \text{ мкм}$ (рисунок 24, слева) до 5 мкм (рисунок 24, справа). В основном это агломераты (рисунок 25 (a, b)); встречаются также крупные монокристаллы размером $3 - 5 \text{ мкм}$ (рисунок 25 (c)). Последние, вероятно, растут случайным образом в процессе в течение десятков минут, и это указывает на медленное перераспределение меди между частицами оксида через жидкую фазу реакционной массы.

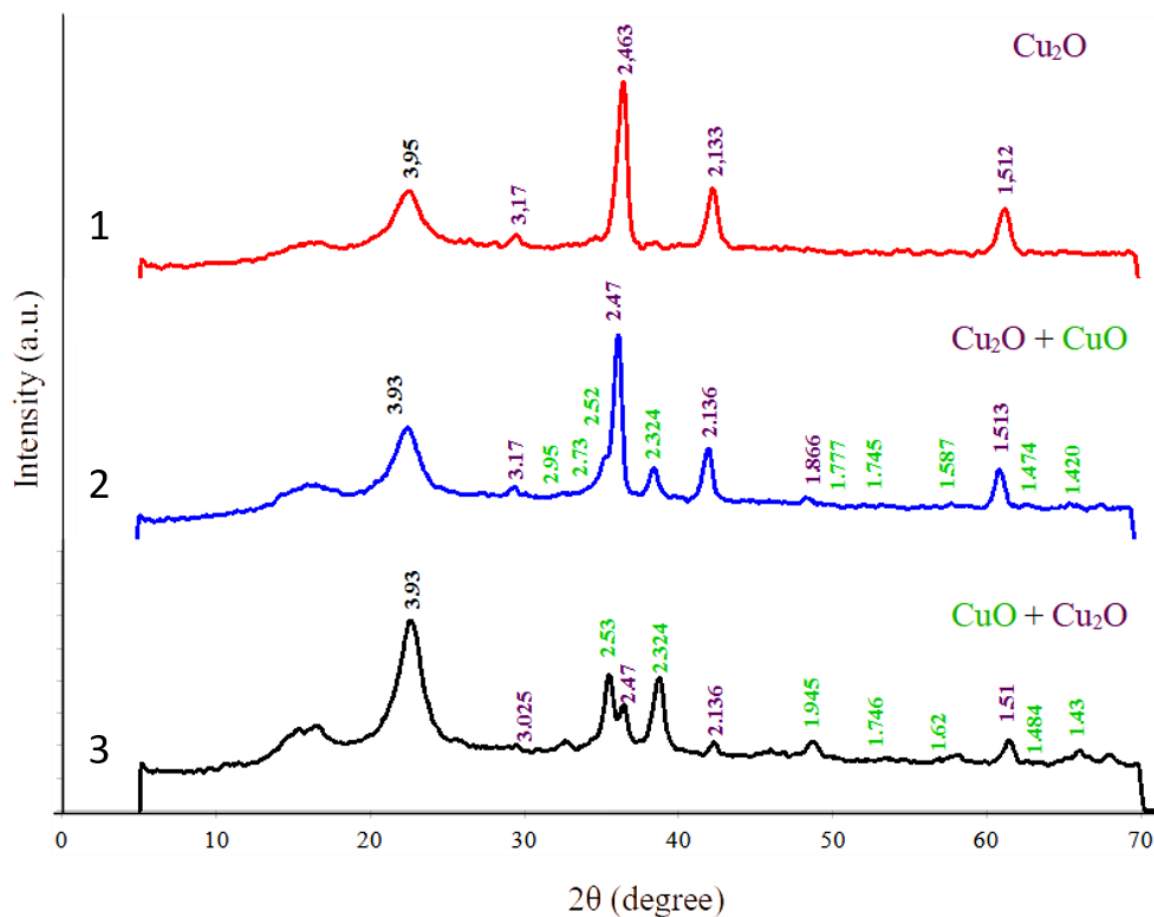


Рисунок 23. Спектры рентгеновской дифракции твердых остатков процесса щелочного окисления костры льна, катализируемого CuSO_4 . Скорость перемешивания: 1 – 400 мин^{-1} , 2 – 500 мин^{-1} , 3 – 700 мин^{-1} . Красные и синие цифры относятся к рефлексам Cu_2O и CuO , соответственно.

В процессе использовали небольшое количество катализатора (0,24 г CuO на г костры), полученный результат требует комментариев. Для стехиометрического окисления древесины сосны или осины оксидом меди требуется 0,8 – 1,0 мас. % CuO на субстрат [26,47]. CuO в качестве катализатора используется в количестве 0,01 – 0,5 г/г при окислении различных лигнинов [11,12,42,46,48,76,122-125]. Загрузка катализатора 0,24 г/г, используемая в данном исследовании, ближе к загрузкам катализатора, описанным в [13-15,45,49,51,127-130], чем требуемым для стехиометрического окисления [26,48].

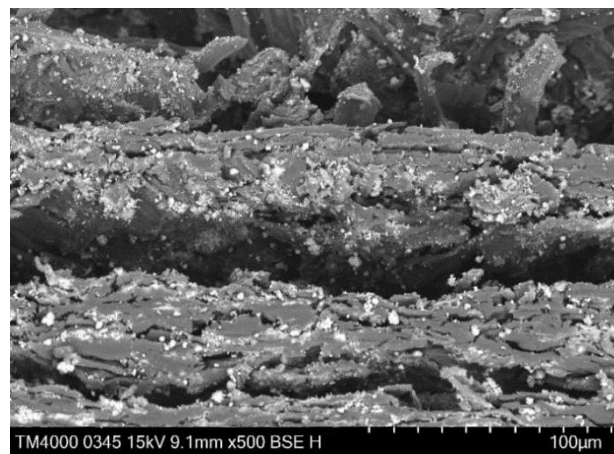
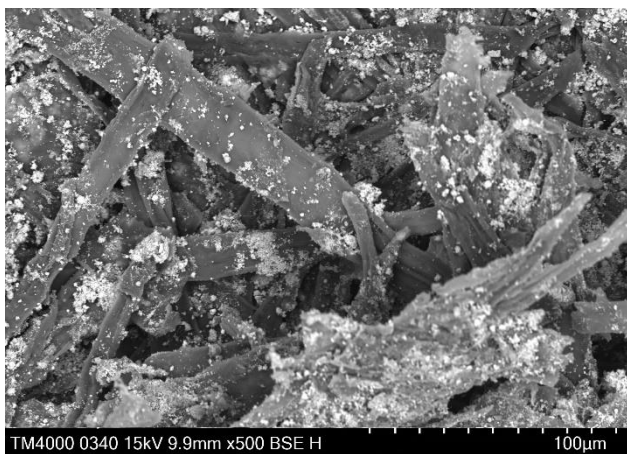


Рисунок 24. Распределение частиц катализатора (основная фаза Cu_2O) на внешней поверхности костры льна (слева) и на внутреннем срезе (справа) частиц. Условия процесса: загрузка сырья – 50 г/л, оксид меди – 12 г/л, парциальное давление кислорода 0,2 МПа, скорость перемешивания – 500 мин⁻¹, объем реакционной массы – 300 мл.

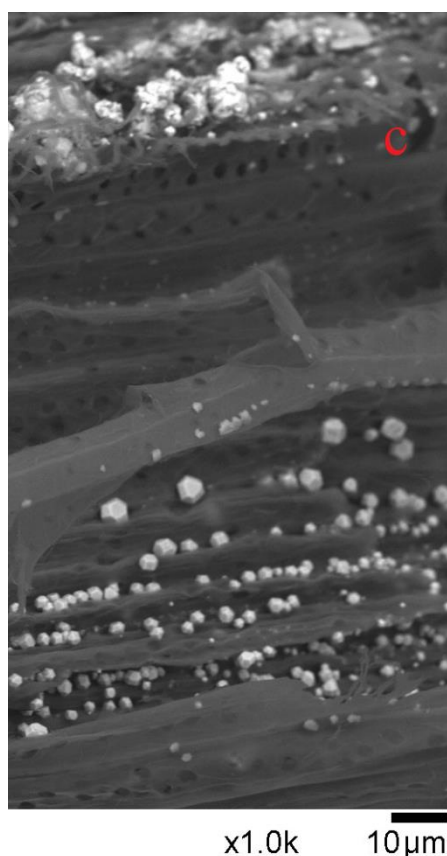
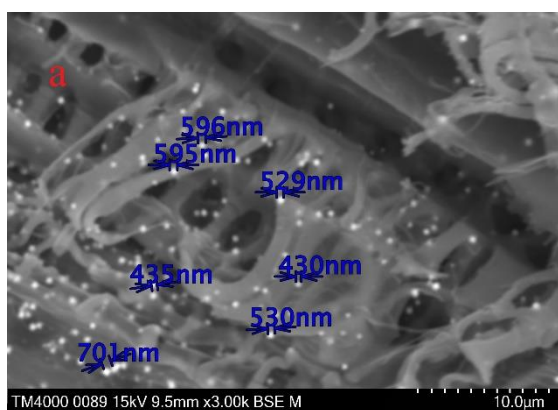


Рисунок 25. Размер и природа частиц Cu_2O (основная фаза) на поверхности костры льна. Скорость перемешивания 500 мин⁻¹. Увеличение: (a) 3000, (b) 1500 и (c) 1000.

На рисунке 26 и в таблице 17 [131] показано, что в процессе без кислорода образуется намного меньше ванилина (кривая 4), и скорость его образования ниже, чем в каталитическом процессе с кислородом (кривые 1, 2). Другими словами, стехиометрическое окисление костры льна оксидом меди не играет основной роли в исследуемом каталитическом процессе.

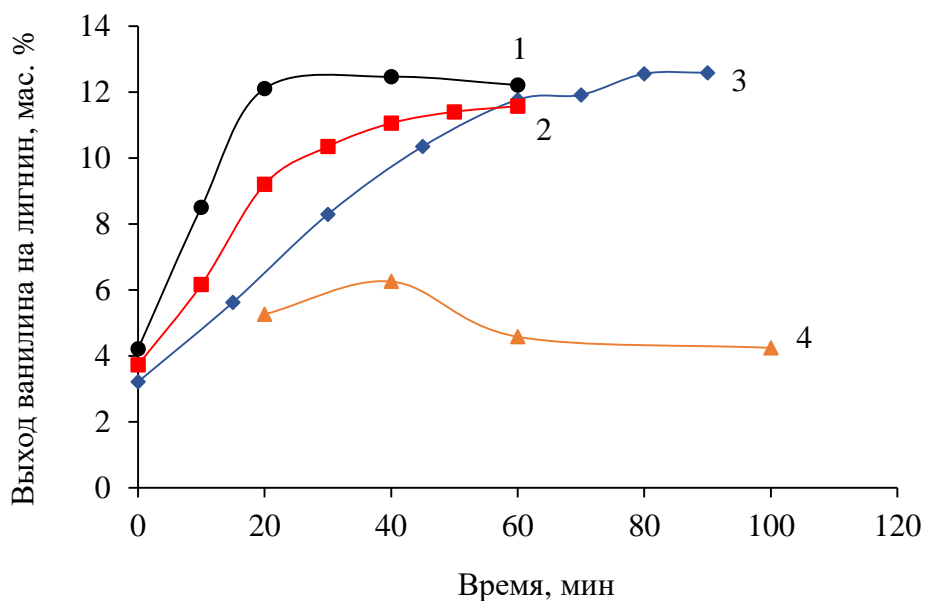


Рисунок 26. Влияние катализатора на накопление ванилина, при окислении белорусской костры. **1** – O₂, CuO, 5% NaOH; **2** – O₂, CuO, 3,75% NaOH; **3** – O₂, 3,75% NaOH; **4** – CuO, 3,75% NaOH.

Таблица 17. Влияние катализатора на выход ванилина и расход реагентов.

Реагенты	Выход ванилина в расчете на лигнин, мас. %	Поглощение O ₂ , ммоль	Расход O ₂ , моль/моль ванилина	m (NaOH) / m (van), г/г
1 O ₂ , CuO, 5% NaOH	12,5	154	51,5	24,9
2 O ₂ , CuO, 3,75% NaOH	11,6	90	32,0	17,4
3 O ₂ , 3,75% NaOH	12,6	121	42,5	16,2
4 CuO, 3,75% NaOH	6,26	-	-	32,6

Еще одним экспериментом, подтверждающим роль катализатора, является процесс без добавки оксида меди. Результат оказался совершенно

неожиданным: выходы ванилина с катализатором и без него совпали (рисунок 26 (кривые 2,3), таблица 17), хотя скорость накопления ванилина под действием катализатора выросла в полтора раза. Этот результат формально не противоречит данным рисунка 23, показывающего каталитические свойства меди и переход $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ в ходе процесса, который обусловлен участием катализатора как в целевом окислении, так и в побочных реакциях.

Очевидно, что во многих публикациях медные катализаторы увеличивают выход ванилина в большинстве случаев окисления лигнинов различной природы. Обнаруженное нами отсутствие влияния катализатора на максимальный выход ванилина в данном случае, вероятно, обусловлено спецификой льняного сырья.

3.5. Сравнение результатов окисления различных лигнинсодержащих субстратов

С целью расширения ассортимента сырьевых источников для получения метоксилированных гидроксibenзальдегидов методами каталитического окисления кислородом в щелочной среде изучены процессы конверсии коры кедра сибирского (*Pinus sibirica*), лозги подсолнечника масляного (*Heliánthus ánnuus*) и шелухи гречихи обыкновенной (*Fagopyrum escelentum*).

3.5.1. Каталитическое окисление коры кедра

Анализ древесной коры (в отличие от древесины) на лигнин сернокислотным методом может давать завышенные результаты, так как кора, в частности кора кедра, имеет высокое содержание гидролизуемых (рисунок 27) и конденсированных (рисунок 28) дубильных веществ. Некоторые из этих веществ не экстрагируются органическими растворителями, а при кислотной обработке могут подвергаться дальнейшей конденсации и завышать результаты определения лигнина традиционным методом [101].

Таблица 18. Содержание лигнина и целлюлозы в образцах коры кедр.

	Потеря массы после экстракции, мас. %	Лигнин, мас. %		Целлюлоза, мас. %
		Анализ	Расчетное значение	
Исходная кора кедр	-	48,6	19,1	25,8
Кора кедр (после экстракции H ₂ O)	11,0	50,8	21,5	33,2
Кора кедр (после экстракции EtOH)	16,7	44,8	22,9	33,0
Кора кедр (после экстракции EtOH и NaOH)	52,7	40,5	-	-

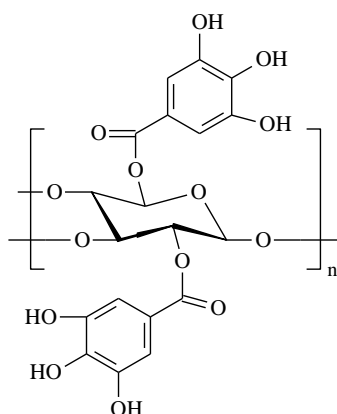


Рисунок 27. Гидролизуемые танины представляют собой сложные эфиры сахаров и фенилкарбоновых кислот.

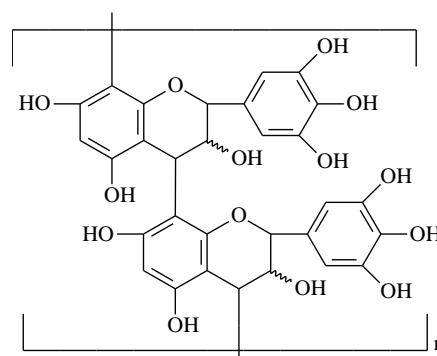


Рисунок 28. Конденсированные танины являются производными флаванолов и флавандиолов.

Для извлечения полифенольных кислот и флавоноидов проводили спиртовую экстракцию сырья, затем обрабатывали 1% раствором щелочи [101]. Общая потеря массы после экстракции EtOH и щелочной обработки достигла 53 мас. %, а содержание лигнина в этом образце составило 41 мас. %. Предполагая, что экстракция водным раствором щелочи полностью удаляет дубильные вещества из твердого остатка, содержание лигнина в образцах

исходной и экстрагированной коры можно рассчитать по формуле (17) (Таблица 18) [131].

$$L_{\text{расч.}} = \frac{L_{\text{NaOH}}(1 - m_1/100\%)}{1 - m_2/100\%}, \quad (17)$$

где $L_{\text{расч.}}$ – расчетное содержание лигнина в образцах, L_{NaOH} – содержание лигнина в образце коры после ее последовательной экстракции этанолом и щелочью, m_1 – потеря массы в образце коры после экстракции этанолом и щелочью, m_2 – потеря массы коры после экстракции водой или этанолом. Содержание лигнина в образце исходной коры рассчитывали по формуле (17) при $m_2 = 0$. Полученные результаты показывают, что прямое определение лигнина в коре без предварительной экстракции может завышать его реальное содержание в 2,5 раза.

На рисунке 29 представлены зависимости накопления ванилина при окислении исходного и предварительно экстрагированных образцов коры кедра [132]. Максимальные концентрации ванилина и его выходы в расчете на загруженный субстрат были зафиксированы на 30 – 55-й минуте окисления и варьировались в диапазоне 1,1 – 3,3 мас. %.

Следует отметить индукционные периоды продолжительностью 10 – 30 минут (рисунок 29). Обычно в процессах окисления лигнинов в ароматические альдегиды индукционные периоды не наблюдаются [13]. Однако, ингибирование окисления древесины хвойных пород сиреневым альдегидом приводит к выраженному индукционному периоду на кривых накопления ванилина и двукратному снижению его максимальной концентрации (раздел 3.1.5.). В таблице 19 представлены данные о максимальных выходах продуктов окисления в пересчете на лигнин, определенный по методу Кюршнера и рассчитанный по формуле (17) (таблица 18).

Полученные результаты показывают, что выделение экстрактивных веществ и дубильных компонентов приводят к повышению выхода продукта в

послеующем процессе окисления коры кедр в 2-3 раза по сравнению с исходным и проэкстрагированными водой или этиловым спиртом образцами. Несмотря на это, кора кедр в качестве сырья для получения ванилина уступает хвойной древесине и после удаления из нее основной части экстрактивных веществ и таннинов.

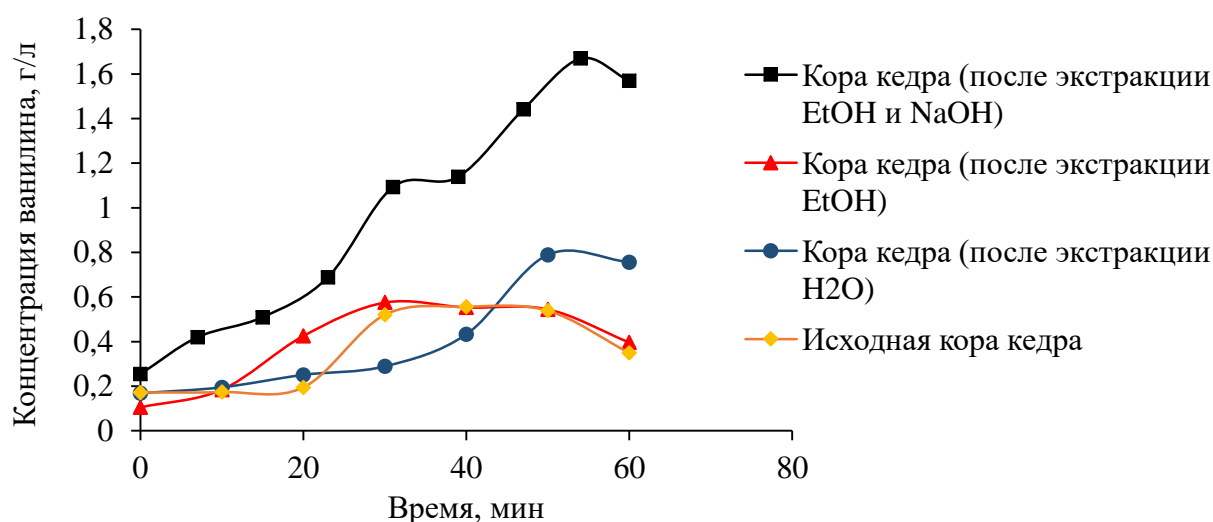


Рисунок 29. Зависимости накопления ванилина в процессе каталитического окисления исходной и предварительно проэкстрагированных образцов коры кедр. Условия процесса: 160 °С; сырье – 50 г/л; NaOH – 50 г/л; $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ – 37,5 г/л; O_2 – 0,2 МПа.

Таблица 19. Максимальные выходы продуктов окисления исходного и предварительно экстрагированных образцов коры кедр.

Экстрагент	Выход продуктов, мас. %					
	Ванилин в расчете на		Ацетованилон в расчете на		Ванилиновая кислота в расчете на	
	Лигнин + таннины	Лигнин	Лигнин + таннины	Лигнин	Лигнин + таннины	Лигнин
-	2,29	6,21*	0,43	1,18*	0,28	0,78*
H ₂ O	3,11	7,85*	0,46	1,16*	0,23	0,57*
EtOH	2,57	5,35*	0,43	0,90*	0,26	0,54*
EtOH и NaOH	-	8,25	-	1,51	-	-

* в расчете на лигнин рассчитанный

3.5.2. Каталитическое окисление лигнинов травянистых субстратов

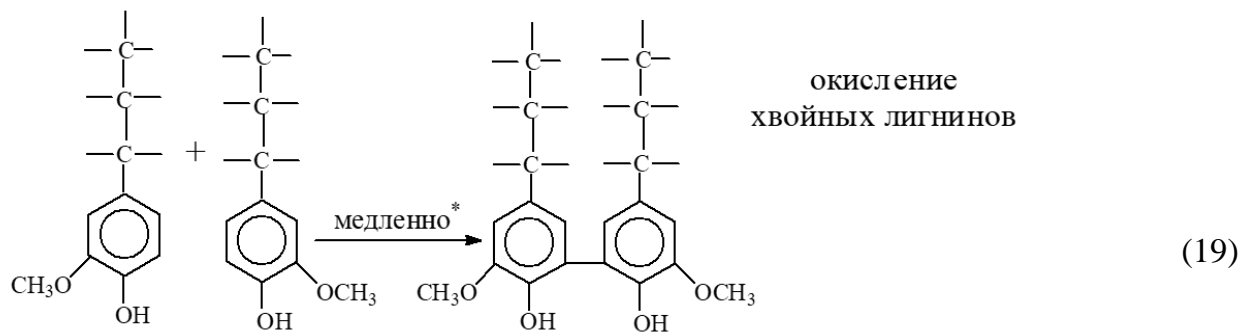
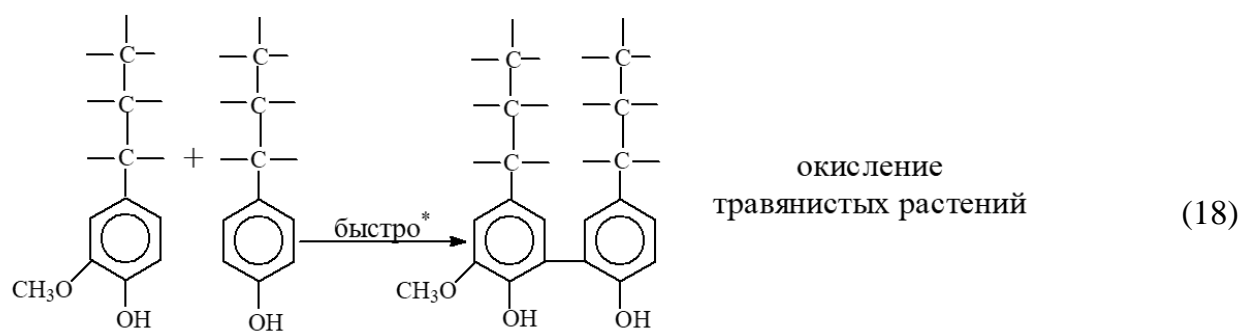
Каталитическое окисление лузги подсолнечника и шелухи гречихи дает выходы ароматических альдегидов (1 – 1,5 мас. % в расчете на сырье) в три-четыре раза меньше по сравнению с окислением костры льна (суммарно варьируется на уровне 4 мас. % в расчете на сырье) (таблица 20). Однако, выходы ванилина в процессе окисления сосновой древесины (таблица 12) вдвое превосходят этот результат.

Исследование предварительного гидролиза травянистых субстратов различными методами показало, что в последующем процессе щелочного окисления выход ванилина не возрастает и не снижается расход щелочи. Такое различное влияние кислотного предгидролиза на эффективность последующего окисления древесины сосны и травянистых субстратов может быть обусловлено различиями в структуре лигнинов хвойных и травянистых растений. В отличие от хвойного лигнина, который состоит в основном из гваяцилпропановых структурных единиц, травянистые лигнины характеризуются наличием фенолпропановых единиц, незамещенных метоксигруппами. Свободные положения 3 и 5 фенольного кольца травянистых лигнинов играют значительную роль в процессах конденсации, катализируемой кислотой, в то время как в хвойных лигнинах свободным является только одно пятое положение кольца.

Таблица 20. Лучшие результаты окисления травянистых субстратов. Условия: скорость перемешивания – 500 мин⁻¹; температура – 160 °С; загрузка сырья – 50 г/л; NaOH – 50 г/л; CuO – 12 г/л; продолжительность процесса – 60 мин.

	Костра льна (Беларусь)	Шелуха гречихи	Лузга подсолнечника
Выход ванилина, мас. % от сырья	3,1	0,7	0,9
Выход СА, мас. % от сырья	0,9	0,27	0,3
Выход целлюлозы, мас. % от исходного содержания	79,2	76,7	79,4

В процессе мягкого кислотного гидролиза лигнинов происходит кислотнокаталитическое расщепление простых эфирных связей, например, α -O-4 или β -O-4; параллельно с этим происходит конденсация лигнинов по третьему и пятому незамещенным положениям фенольного кольца фенолпропанового звена (18), (19), и эти процессы приводят к снижению выхода ароматических альдегидов при последующем окислении. Большое количество склонных к конденсации положений 3 и 5 кольца травянистого лигнина может привести к более высокой скорости их конденсации. В результате для древесных лигнинов существует небольшая область глубины кислотного гидролиза, в которой расщепление доминирует над конденсацией и приводит к увеличению выхода ванилина, в то время как для травянистых лигнинов оно не проявляется (рисунок 30).



* по сравнению со скоростью окисления гваяцилпропановой структуры в ванилин

Рисунок 30. Возможные конкурирующие процессы конденсации травянистых (18) и хвойных (19) лигнинов в кислой среде, приводящие к различным выходам ванилина из древесины и травянистых растений.

ВЫВОДЫ

1. Впервые обнаружено, что нативный лигнин древесины сосны кинетически неоднороден в процессе его окисления в ванилин: фракции лигнина, образующие ванилин, окисляются быстрее конденсированных фракций, не дающих ванилин при окислении.

2. Установлено, что зависимость выхода ванилина в процессе окисления древесины от глубины кислотного предгидролиза экстремальна. Показано, что мягкий предгидролиз и трехступенчатое окисление предгидролизованной древесины повышают суммарный выход ванилина с 20 до 28%, до показателя нитробензольного окисления.

3. Расщепление простых эфирных связей лигнина мягким кислотно-каталитическим предгидролизом приводит к дополнительной дифференциации лигнина на быстро и селективно окисляющуюся в ванилин фракцию, и менее активную конденсированную фракцию, не окисляющуюся в условиях дефицита щелочи в реакционной массе, и это позволяет сократить расход щелочи в процессе.

4. Предложенный метод переработки древесины сосны путем кислотно-каталитического предгидролиза и последующего окисления полученной лигноцеллюлозы в ванилин и целлюлозу позволяет снизить расход щелочи до значений 3,7 – 5,2 кг на кг получаемого ванилина, и эти результаты в 2 – 5 раз меньше по сравнению с известными данными.

5. Впервые количественно интерпретировано влияние интенсивности массопереноса на скорость окисления лигнинов молекулярным кислородом. Полученные результаты окисления лигнинсодержащего сырья описываются простой известной моделью, связывающей скорость процесса окисления костры льна с плотностью мощности перемешивания в объеме жидкой фазы.

6. Показано, что в диффузионном режиме удастся получать максимальные выходы ванилина, совпадающие с результатами нитробензольного окисления. Этот результат объясняется тем, что объем диффузионного слоя на границе

раздела фаз газ-жидкость пренебрежимо мал по сравнению с объемом жидкой фазы.

7. Выходы ароматических альдегидов из лигнинов травянистых растений (лен, подсолнечник, гречиха) ниже по сравнению с древесными лигнинами в соответствии с различиями строения и конденсации травянистых и древесных лигнинов.

8. Танины в составе кедровой коры *Pinus Sibirica* ингибируют процесс окисления и снижают выход продуктов. Удаление ценных дубильных компонентов позволяет повысить выход ванилина в процессе окисления в 2-3 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Renders T., Van den Bosch S., Koelewijn S.-F., Schutyser W., Sels B. F. Lignin-first biomass fractionation: the advent of active stabilisation strategies // *Energy & Environmental Science*. - 2017. – V.10. – P. 1551-1557.
2. Tarabanko V. E, Kaygorodov K. L., Skiba E. A., Tarabanko N, Chelbina Yu. V., Baybakova O. V., Kuznetsov B. N., Djakovitch L. Processing Pine Wood into Vanillin and Glucose by Sequential Catalytic Oxidation and Enzymatic Hydrolysis // *Journal of Wood Chemistry and Technology*. – 2017. – V.37. – P. 43-51.
3. Liu C.-J., Cai Y., Zhang X., Gou M., Yang H. Tailoring lignin biosynthesis for efficient and sustainable biofuel production // *Plant Biotechnology Journal*. - 2014. - V.12. 1154.
4. Браунс, Ф.Э., Д.А. Браунс. Химия лигнина // М.: Лесная промышленность. – 1964. – С. 583.
5. Fengel D., Wegener G. *Wood (Chemistry, Ultrastructure, Reactions)* // Walter de Gruyter: Berlin, Germany; New York, USA. – 1984.
6. Buranov A.U., Mazza G. Lignin in straw of herbaceous crops // *Industrial Crops and Products*. – 2008. – V28. – P. 279-290.
7. Каретникова Н.В., Чендылова Л.В., Пен Р.З. Делигнификация льняной костры // *Химия Растительного Сырья*. – 2018. – №1. – С. 155-162.
8. Марченко Р.А., Чендылова Л.В., Каретникова Н.В., Пен Р.З., Алашкевич Ю.Д. Свойства рафинерной массы из льняной костры // *Химия Растительного Сырья*. – 2018. – №4. – С. 247-253.
9. Bjørsvik H.-R., Liguori L. Organic Processes to Pharmaceutical Chemicals Based on Fine Chemicals from Lignosulfonates // *Organic Process Research & Development*. – 2002. – V6. – P. 279-290.
10. Тарабанько В.Е., Коропачинская Н.В. Каталитические методы получения ароматических альдегидов из лигнинсодержащего сырья // *Химия Растительного Сырья*. – 2003. – №1. – С. 5-25.

11. Ерофеев Ю.В., Афанасьева В.Л., Глушков Р.Г. Способы получения 3,4,5-триметоксибензальдегида // Химико-фармацевтический Журнал. – 1990. – №7. С. 50-56.
12. Jasinski J.P., Butcher R.J., Narayana B., Swamyd M.T., Yathirajane H.S. Redetermination of 4-hydroxybenzaldehyde // Acta Crystallographica Section E Structure Reports. – 2007. – V.64.
13. Tarabanko V.E., Tarabanko N. Catalytic oxidation of lignins into the aromatic aldehydes: general process trends and development prospects // International Journal of Molecular Sciences. – 2017. – V.18. 2421.
14. Wu G., Heits M., Chornet E. Improved alkaline oxidation process for the production of aldehydes from steam-explosion lignin // Industrial and Engineering Chemical Research. – 1994. – V.33. P. 718-723.
15. Borges da Silva E.A., Zabkova M., Araujo J.D., Cateto C.A., Barreiro M.F., Belgacem M.N., Rodrigues A.E. An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin // Chemical Engineering Research and Design. – 2009. – V.9. P. 1276-1292.
16. Schutyser W., Kruger J.S., Robinson, A.M., Katahira R., Brandner D.G., Cleveland N.S., Mittala A., Peterson D.J., Meilanc R., Leshkov Yu.R., Beckham G.T. Revisiting alkaline aerobic lignin oxidation // Green Chemistry. – 2018. V.20. P. 3828-3844.
17. Tarabanko V.E., Pervyshina E.P., Kuznetsov B.N. Method for processing wood into fine organic synthesis products. Russian Patent 2 119 427. – 1998.
18. Mark H.V. Encyclopedia of Chemical Technology // 2nd edition. Interscience Publishers: New York, USA. John Wiley & Sons: London, UK. – 1972. – V.21. – P. 180-196.
19. Leopold B. Studies on lignin. III. Oxidation of wood from Norway spruce with nitrobenzene and alkali // Acta Chemica Scandinavica. – 1952. – V.6. – P. 38-48.

20. Кюршнер К. О затруднениях при производстве ванилина из сульфитных щелоков // Журнал прикладной химии. – 1955. – Т. 28. С. 957-968.
21. Bots R.H. Process of Manufacturing Vanillin // U.S. Patent 1 643 805. – 1927.
22. Tomlinson G.H., Hibbert H. Studies on lignin and related compounds. XXV. Mechanism of vanillin formation from spruce lignin sulfonic acids in relation to lignin structure // Journal of the American Chemical Society. – 1936. V.58. – P. 348-353.
23. Min D., Xiang Z., Liu J., Jameel H., Chiang V., Jin Y., Chang, H. Improved protocol for alkaline nitrobenzene oxidation of woody and non-woody biomass // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 2015. – V.35. – P. 52-61.
24. Adaci S., Tanimoto M., Tanaka M., Matsuno R. Kinetics of the alkaline nitrobenzene oxidation of lignin in rice straw // Chemical Engineering Journal. – 1992. – V.49. – P. 17-21.
25. Leopold B., Malmstrom I.L. Studies on lignin. IV. Investigation on nitrobenzene oxidation products of lignin from different woods by paper partition chromatography // Acta Chemica Scandinavica. – 1952. – V.6. – P. 49-54.
26. Pepper J.M., Casselman B.W., Karapally J.C. Lignin oxidation. Preferential use of cupric oxide // Canadian Journal of Chemistry. – 1967. – V.45. – P. 3009-3012.
27. Гоготов А.Ф., Маковская Т.И., Бабкин В.А. Влияние различных добавок на выход ароматических альдегидов при нитробензольном окислении осины // Химия в Интерессах Устойчивого Развития. – 1996. – В.4. – С. 187-192.
28. Simpson W.G., Sondhimer E. Silica acid column chromatography in the alkaline nitrobenzene oxidation of wood // TAPPI. – 1960. – V.43. – P. 1025-1026.
29. Ikeda T., Holtman K., Kadla J.F., Chang H.M., Jameel H. Studies on the effect of ball milling on lignin structure using a modified DFRC method // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2002. – V.50. – P. 129-135.

30. Leopold B. Studies on lignin. Part VIII. Nitrobenzene oxidation and sulphonation of wood decayed by brown-rotting fungi // *Svensk Kemisk Tidskrift*. – 1951. – V.63. – P. 260-271.
31. Ikeda T., Magara K. Chemical properties of softwood soda-anthraquinone lignin // *Journal of Wood Chemistry and Technology*. – 2015. – V.35. – P. 167-177.
32. Московцев Н.Г., Стрельская С.А. Состав и свойства осадка, образующегося в процессе конверсии водных предгидролизатов древесины // *Химия Древесины*. – 1986. – В.1. – С. 63-67.
33. Jin Z., Jin G., Shao S., Katsumata K.S. Lignin characteristics of bast fiber and core in kenaf, bark and wood of paper mulberry and mulberry // *Journal of Wood Science*. – 2016. – V.58. – P. 144-152.
34. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции // М. – 1988. – С. 512.
35. Крейцберг З.Н. Окисление различными способами лигнина природного и выделенного // *Сборник трудов Института лесохозяйственных проблем АН Латвийской ССР*. – 1955. – В.8. – С. 55-58.
36. Карпунин И.И. Нитробензольное окисление лигнина льносолумы // *Журнал Прикладной Химии*. – 1978. – №10. – С. 2387-2389.
37. Ross K., Mazza G. Characteristics of Lignin from Flax Shives as Affected by Extraction Conditions // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2010. – V.11. – P. 4035-4050.
38. Sun R., Lawther J.M., Banks W.B. The effect of alkaline nitrobenzene oxidation conditions on the yield and components of phenolic monomers in wheat straw lignin and compared to cupric (II) oxidation // *Industrial Crops and Products*. – 1995. – V.4. – P. 241-254.
39. Billa E., Tollier M.T., Monties B. Characterisation of the Monomeric Composition of in situ Wheat Straw Lignins by Alkaline Nitrobenzene Oxidation: Effect of Temperature and Reaction Time // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. – 1996. – V.72. – P. 250-256.

40. Гоготов А.Ф. Новая гипотеза взаимодействия лигнина и окислителя в процессе нитробензольного окисления // *Химия Растительного Сырья*. – 1999. – В.2. – С. 65-72.
41. Чиркин Г. А., Тищенко Д. В. Восстановительно-окислительные реакции при щелочных варках древесины // *Журнал прикладной химии*. – 1962. – Т.35. – С. 153-159.
42. Kleinert T.N. Effect of temperature on the ratio of the contributions of fast and slowly soluble lignin. – *TAPPI*. – 1964. – V.49. P. 53-57.
43. Тарабанько В.Е., Коропачинская Н.В., Кудряшев А.В., Кузнецов Б.Н. Влияние природы лигнина на эффективность каталитического окисления ванилина и сиреневый альдегид // *Известия Академии Наук. Серия химия*. – 1995. – В.2. – С. 375-379.
44. Zhu Y.T., Liao Y.H., Wei L., Liu J., Song X.B., Chen L.G., Wang C.G., Sels B.F., Ma L.L. Complementing Vanillin and Cellulose Production by Oxidation of Lignocellulose with Stirring Control // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2020. – V.8. – P. 2361-2374. (96)
45. Tarabanko V.E., Fomova N.A., Kuznetsov, B.N., Kudryashev A.V., Ivanchenko N.M. On the mechanism of vanillin formation in catalytic oxidation of lignin with oxygen // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1995. – V. 55. – №1. – P. 161-170.
46. Tarabanko V.E., Pervishina E.P., Hendogina Yu.V. Kinetics of aspen wood oxidation by oxygen in alkaline media // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 2001. – V.72. – P. 153-162.
47. Камалдина О.Д., Массов Я.А. Получение ванилина из лигносульфонатов // М.: ЦБТИ ЦИНИС. – 1959. С. 38.
48. Эпштейн Р.Б. Получение ванилина из древесины // *Сборник трудов УНИИ пищевой промышленности*. – 1959. – Т.2. – С. 201-213.
49. Villar J.C., Caperos A., Garcia Ochoa F. Oxidation of hardwood kraft-lignin to phenolic derivatives with oxygen as oxidant // *Journal of Wood Chemistry and Ttechnology*. – 2001. – V.35. – P. 245-255.

50. Mathias A.L., Rodrigues A.E. Production of vanillin by oxidation of pine kraft-lignins with oxygen // *Holzforschung*. – 1995. – V.49. – P. 273-278.
51. Тарабанько В.Е., Гульбис Г.Р., Иванченко Н.М., Коропачинская Н.В., Кузнецов Б.Н. Исследование процессов переработки древесины и лигносульфонатов в продукты тонкого органического синтеза // *Химия в Интерессах Устойчивого Развития*. – 1996. – В.4. – С. 405-417.
52. Коропачинская Н.В., Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю. Каталитическое окисление березовой древесины (*Betula Pendula Roth.*) кислородом в сиреневый альдегид и ванилин // *Химия Растительного Сырья*. – 2003. – В.2. – С. 9-14.
53. Гоготов А.Ф. Анализ сырьевой базы для получения ароматических альдегидов // *Химия растительного сырья*. – 1999. – №2. – С. 73-79.
54. Тарабанько В.Е., Иванченко Н.М., Селютин Г.Е., Безрукова Н.П., Первышина Е.П., Кузнецов Б.Н., Ильина И.И. Исследование кинетики и механизма образования ванилина в процессе каталитического окисления лигнинов // *Химия Растительного Сырья*. – 1997. – В.2. – С. 4-14.
55. Villar J.C., Caperos A., Garcia Ochoa F. Oxidation of hardwood kraft-lignin to phenolic derivatives. Nitrobenzene and copper oxide as oxidation // *Journal of Wood Chemistry and Technology*. – 1997. – V17. – P. 259-285.
56. Pinto P.C.R., Borges da Silva E.A., Rodrigues A.E. Insights into oxidative conversion of lignin to high-added-value phenolic aldehydes // *Industrial and Engineering Chemical Research*. – 2011. – V.50. – P. 741-748.
57. Xiang Q., Lee Y.Y. Production of oxychemicals from precipitated hardwood lignin // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. – 2001. – V.91–93. – P. 71-80.
58. Тарабанько В.Е., Коропачинская Н.В., Кудряшев А.В., Кузнецов Б.Н., Поляков С.В., Золотухин В.Н., Первышина Е.П. Исследование процесса переработки пшеничной соломы в ароматические альдегиды и левулиновую кислоту // *Химия Растительного Сырья*. – 1998. – В.3. – С. 59-64.

59. Santos S.G., Marcues A.P., Lima D.L.D., Evtuguin D.V., Esteves V.I. Kinetics of Eucaliptus lignosulfonate oxidation to aromatic aldehydes by oxygen in alkaline media // Industrial and Engineering Chemical Research. – 2011. – V.50. – P. 291-298.
60. Sales F.G., Maranhao L.C.A., Filho N.M.L., Abreu C.A.M. Kinetic evaluation and modeling of lignin catalytic wet oxidation to selective production of aromatic aldehydes // Industrial and Engineering Chemical Research. – 2006. – V.45. – P. 6627-6631.
61. Zhang J.H., Deng H.B., Lin L. Wet aerobic oxidation of lignin into aromatic aldehydes catalysed by a perovskite-type oxide: $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) // Molecules. – 2009. – V.14. – P. 2747-2757.
62. Goncalves A.R., Schuchardt U. Oxidation of organosolv Lignins in Acetic Acid. Influence of oxygen pressure // Applied Biochemistry and Biotechnology. – 1999. – V.77. – P. 127-132.
63. Werhan H., Mir J.M., Voithl T., von Rohr P.R. Acidic oxidation of kraft lignin into aromatic monomers catalyzed by transition metal salts // Holzforschung. – 2011. V.65. – P. 703-709.
64. Werhan H., Assmann N., von Rohr P.R. Lignin oxidation studies in a continuous two-phase flow microreactor // Chemical Engineering and Processing. – 2013. – V.73. – P. 29-37.
65. Deng W.P., Zhang H.X., Wu X.J., Li R.S., Zhang Q.H., Wang Y. Oxidative conversion of lignin and lignin model compounds catalyzed by CeO_2 - supported Pd nanoparticles // Green Chemistry. – 2015. – V.17. – P. 5009-5018.
66. Partenheimer W. The Aerobic oxidative cleavage of lignin to produce hydroxyaromatic benzaldehydes and carboxylic acids via metal/bromide catalysts in acetic acid/water mixtures // Advanced Synthesis and Catalysis. – 2009. – V.351. – P. 456-466.
67. Тарабанько В.Е., Первышина Е.П., Невкрытова Т.А., Пен Р.З. Исследование кинетики процесса окисления осиновой древесины кислородом в щелочной среде // Химия растительного сырья. – 1999. – №4. – С. 53-59.

68. Тарабанько В.Е., Первышина Е.П., Тарабанько Н.В., Черняк М.Ю., Кайгородов К.Л., Челбина Ю.В., Боярчук Д.В. Кинетика окисления древесины ели в водно-щелочной среде // Химия Растительного Сырья. – 2016. – №4. – С. 57-63.
69. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций // М.: Высшая школа. – 1988. – С. 391.
70. Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Коропачинская Н.В., Челбина Ю.В., Ильин А.А. Получение ароматических альдегидов из отходов производства биобутанола // Химия в Интерессах Устойчивого Развития. – 2012. – Т.20. – С. 471-476.
71. Schoefel E.W. Manufacture of vanillin // Пат. США № 2.598.311. Off. Gas. – 1952. – v.658. N4.
72. Тарабанько В.Е., Первышина Е.П., Кузнецов Б.Н. Способ переработки древесины мелколиственных пород // Пат. РФ № 2178405. –2002. – БИ № 2.
73. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций // М.: Химия. – 1971. – С. 712.
74. Fargues C., Mathias A., Rodrigues A. Kinetics of vanillin production from kraft lignin oxidation // Industrial and Engineering Chemical Research. – 1996. – V.35. – P. 28-36.
75. Гермер Э.И. Интенсификация кислородно-щелочной делигнификации лигноцеллюлозных материалов с помощью о-фенантролина. Влияние рН на кинетику делигнификации // Химия древесины. – 1992. – В.4 – С. 46-55.
76. Денисов Е.Т., Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений // Минск: Наука и техника. – 1975. – С. 240.
77. Pacek A.W., Ding P., Garrett M., Sheldrake G., Nienow A.W. Catalytic Conversion of Sodium Lignosulfonate to Vanillin: Engineering Aspects. Part 1.

Effects of Processing Conditions on Vanillin Yield and Selectivity // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2013. V.52. – P. 8361-8372.

78. Tarabanko V.E., Petukhov D.V., Selutin G.E. New Mechanism for the Catalytic Oxidation of Lignin to Vanillin // *Kinetics and Catalysis*. – 2004. – V.45. – P. 569-577.

79. Bjørsvik H.-R. Fine Chemicals from Lignosulfonates. Synthesis of Vanillin by Oxidation of Lignosulfonates // *Organic Process Research and Development*. – 1999. – V.3. P. 330-340.

80. Pepper J.M., Casselman B.W., Karapally J.C. Lignin oxidation. Preferential use of cupric oxide // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1967. – V.45. P. 3009–3012.

81. Villar J.C., Caperos A., Garcia Ochoa F. Oxidation of hardwood kraft-lignin to phenolic derivatives. Nitrobenzene and copper oxide as oxidation // *Journal of Wood Chemistry and Technology*. – 1997. – V.17. – P. 259-285.

82. Pinto P.C.R., Costa C.E., Rodrigues A.E. Oxidation of Lignin from Eucalyptus globulus Pulping Liquors to Produce Syringaldehyde and Vanillin // *Industrial Engineering Chemical Research*. – 2013. – V.52. P. 4421-4428.

83. Haslam E. *Comprehensive organic Chemistry. The synthesis and Reactions of Organic Compounds. V.5. Biological compounds* // Pergamon press: Oxford-New York. – 1978.

84. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных // Рига. – 1987. – С. 230.

85. Тарабанько В.Е., Ильина И.И., Петухов Д.В., Первышина Е.П. О механизме окислительного расщепления углерод-углеродной связи лигнинов в щелочной среде // *Химия Растительного Сырья*. – 1997. – В.3. – С. 51-58.

86. Tarabanko V.E., Hendogina Yu.V., Petukhov D.V., Pervishina E.P. On the role of retroaldol reaction in the process of lignin oxidation into vanillin. Kinetics of the vanillylidene acetone cleavage in the alkaline media // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2000. – V.69. – P. 361.

87. Schultz T.P., Templeton M.C. Proposed mechanism for nitrobenzene oxidation of lignin. // *Holzforschung*. – 1986. – V.40. – P. 93-97.
88. Шемякин М.М., Редькин И.А. Гидролитическое расщепление углеродных связей. Выяснение причин и механизма этого явления // *Журнал Общей Химии*. – 1941. – В.13-14. – С. 1142-1156.
89. Пальм В.А. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций // М.: ВИНТИ – 1975. – Т.1. – С. 82.
90. Ермакова М.И., Кирюшина М.Ф., Зарубин М.Я. Сравнение ОН-кислотности родственных лигнину фенолов в воде, спиртах и водно-спиртовых средах // *Химия древесины*. – 1984. – № 5. – С. 23-29.
91. Gierer J., Nelson C.R. Mechanisms of aryl group migration in the formation of stilbens from 1.1-bis (p-hydroxyaryl)-ethane 2-Oaryl ethers // *The Journal of Organic Chemistry* – 1978. – V.43. – P. 4028-4032.
92. Тарабанько В.Е., Петухов Д.В., Селютин Г.Е. Новый механизм каталитического окисления лигнина в ванилин // *Кинетика и катализ*. – 2004. – Т.45. – С. 603-611.
93. Gierer J., Imsgard F. The reactions of lignins with oxygen and hydrogen peroxide in alkaline media // *Svensk Papperstidn.* – 1977. – V.80. – P.510-518. (82)
94. Wong D.F. Leary G., Arct G. The reaction of lignin model stilbenes with alkali & oxygen & its relevance to mechanical pulp bleaching // *The 8th International Symposium of Wood and Pulping Chemistry*. – Helsinki, Finland. – 1995. – V.1. – P. 209-216.
95. Тарабанько В.Е., Петухов Д.В., Аврамов П.В. Исследование кислотности радикальных интермедиатов окисления лигнина квантовохимическими методами // *Химия Растительного Сырья*. – 1998. – №3. – С. 101-109.
96. Шевченко С.М., Апушкинский С.М. Хинонметиды в химии древесины // *Успехи химии*. – 1992. – Т.61. – С. 195-244.

97. Das L., Kolar P., Osborne J.A., Sharma-Shivappa R.R., Classen J.J. Selective oxidation of lignin into aromatic aldehydes using niobium oxalate // Transactions of the Asabe. – 2016. – Т.59. – С. 727-735.
98. Gong J.Y., Imbault A., Farnood R. The promoting role of bismuth for the enhanced photocatalytic oxidation of lignin on Pt-TiO₂ under solar light illumination // Applied Catalysis B – Environmental. – 2017. Т.204. – С. 296-303.
99. Schmitt D., Regenbrecht C., Hartmer M., Stecker F., Waldvogel S.R. Highly selective generation of vanillin by anodic degradation of lignin: a combined approach of electrochemistry and product isolation by adsorption // Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2015. – V.11. P. 473-480.
100. Оболенская А.В. Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы // М.: «Экология». – 1991. – С. 71-168.
101. Шарков В.И., Куйбина Н.И. Химия гемицеллюлоз // М.: «Лесная Промышленность». – 1972. – С. 440.
102. Higgins F.J., Ho G.E. Hydrolysis of Cellulose Using HCl: A Comparison between Liquid Phase and Gaseous Phase Processes // Agricultural Wastes. – 1982. – V.4. – P. 97-116.
103. Pääkkönen T., Spiliopoulos P., Knuts A., Nieminen K., Johansson L.-S., Enqvist E., Kontturi E. From vapour to gas: optimising cellulose degradation with gaseous HCl // Reaction Chemistry & Engineering. – 2018. – V.3. – P. 312-318. (94)
104. Wang J., Liu X., Jin T., He H., Liu L. Preparation of nanocellulose and its potential in reinforced composites: A review // Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition. – 2019. – V.30. – P. 919-946.
105. Keshk S.A.S. Effect of different alkaline solutions on crystalline structure of cellulose at different temperatures // Carbohydrate Polymers. – 2015. – V.115. – P. 658-662.
106. Knill C.J., Kennedy J.F. Degradation of cellulose under alkaline conditions // Carbohydrate Polymers. – 2003. – V.51. – P. 281-300.

107. Evstigneyev E.I., Shevchenko S.M. Structure, chemical reactivity and solubility of lignin: a fresh look // Wood science and technology. – 2019. – V.53. – P. 7-47.
108. Singh S., Ghatak H. R. Vanillin Formation by Electrooxidation of Lignin on Stainless Steel Anode: Kinetics and By-Products // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 2017. – V.37. P. 407-422.
109. Kaigorodov K.L., Tarabanko V.E., Chernyak M.Yu., Chelbina Yu.V., Tarabanko N.V., Smirnova M.A. Kinetics of Low-Temperature Oxidation of Enzymatic Lignin from Pine Wood (*Pinus silvestris*) in an Aqueous Alkaline Medium // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. – 2018. – V.44. – P. 731-736.
110. Кайгородов К.Л., Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Челбина Ю.В., Тарабанько Н.В., Смирнова М.А. Кинетика низкотемпературного окисления ферментативного лигнина сосны (*Pinus silvestris*) в водно-щелочной среде // ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ. – 2017. – № 3. – С. 63-70.
111. Ding P., Garrett M., Loe O., Nienow A.W., Pacek, A.W. Generation of Hydrogen Gas during the Catalytic Oxidation of Sodium Lignosulfonate to Vanillin: Initial Results // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2012. – V.51. – P. 184.
112. Caldwell E.S., Steelink C. Phenoxy radical intermediates in the enzymatic degradation of lignin model compounds // Biochimica et Biophysica Acta. – 1969. – V.184. – P. 420-431.
113. 110. Nonhebel D.C., Walton J.C. Free-Radical Chemistry: Structure and Mechanism // Cambridge University Press, New York. – 1974. – P. 572.
114. Mañas A.H., Vilcocq L., Fongarland P., Djakovitch L. Lignin Catalytic Oxidation by CuO/TiO₂: Role of Catalyst in Phenolics Formation // Waste and Biomass Valorization. – 2023.
115. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Vigul D.O., Tarabanko N., Chelbina Y.V., Smirnova M.A. Influence of acid prehydrolysis on the process of wood

oxidation into vanillin and pulp // *Journal of Wood Chemistry and Technology*. – 2020. – V.40. – P. 421-433.

116. Tarabanko V.E., Vigul D.O., Kaygorodov K.L., Kosivtsov Y., Tarabanko N., Chelbina Y.V. Influence of mass transfer and acid prehydrolysis on the process of flax shives catalytic oxidation into vanillin and pulp // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2022.

117. Kaewmanee T., Bagnasco L., Benjakul S., Lanteri S., Morelli C.F. Speranza G., Cosulich M.E. Characterisation of mucilages extracted from seven Italian cultivars of flax // *Food Chemistry*. – 2014. – V.148. – P. 60-69.

118. Mazza G., Biliaderis C.G. Functional Properties of Flax Seed Mucilage // *Journal of Food Science*. – 1989. – V. 54. – P. 1302-1305.

119. Scheller H.V., Ulvskov P. Hemicelluloses // *Annual Review of Plant Biology*. – 2010. – V. 61. P. 263-289.

120. Perry J.H. *Chemical Engineers' Handbook* // McGRAW-Hill Book Company, New-York-Toronto-London-Sydney. – 1963. – 4th Ed. – P. 93.

121. Joshi J.B., Pandit A.B., Sharma M.M. Mechanically agitated gas-liquid reactors // *Chemical Engineering Science*. – 1982. – V.37. P. 813-844.

122. Mezger T.G. *The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers* // Hannover: Vincentz Network. – 2006. – P. 34.

123. Брагинский Л.Н., Бегачев В.И., Барабаш Е.М. Перемешивание в жидких средах // Ленинград: Химия. – 1984. – С. 230-233.

124. Гальперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии // М.: Химия. – 1984. – Т.1. С. 192.

125. Porfirov P. Development of the flax complex in Russia // *International Agricultural Journal*. – 2014. – V.6. – P. 30-34.

126. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Koropatchinskaya N.V., Chelbina Y.V., Ilin A.A. Obtaining aromatic aldehydes from biobutanol production wastes // *Chemistry for Sustainable Development*. – 2012. – V.20. P.425-430.

127. Qu C., Kaneko M., Watanabe T., Kashimura K., Tanaka K., Ozawa S. Direct production of vanillin from wood particles by copper oxide-peroxide reaction promoted by electric and magnetic fields of microwaves // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2017. – V.5. – P. 11551-11557.
128. Schutyser W., Renders T., Van Den Bosch S., Koelewijn S.F., Sels B.F., Beckham G.T. Chemicals from lignin: An interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – V.47. P. 852-908.
129. Bourbiaux D., Burel L., Goc F., Rataboul F., Djakovitch L., Xu Y., Aubert G., Aymonier C., Fongarland P., Philippe R. Investigating (pseudo)-heterogeneous Pd-catalysts for kraft lignin depolymerization under mild aqueous basic conditions // *Catalysts*. – 2021. – V.11. – P. 1311.
130. Anuar N., Ramli A., Wei L.J. Synthesis of Ce/MgO catalysts for direct oxidation of hibiscus cannabinus stalks to vanillin // *Catalysts*. – 2021. – V.11. P. 1449.
131. Tarabanko V.E., Vigul D.O., Kaygorodov K.L., Chelbina Y.V., Mazurova E.V. Catalytic Oxidation of Flax Shives into Vanillin and Pulp // *MDPI. Catalysts*. – 2022. – Vol. 12. – P. 1003.
132. Vigul D.O., Tarabanko V.E., Chelbina Y.V., Levdansky V. A. Catalytic oxidation of cedar bark (*Pinus Sibirica*) with oxygen to vanillin and pulp // *Journal of Siberian Federal University Chemistry*. – 2021. – Vol. 14 Iss. 4 – P. 457-463.