

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Красноярск – 2023

Работа выполнена в Институте химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленном подразделении федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель: **Тарабанько Валерий Евгеньевич**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Васильев Александр Викторович**
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова», директор Института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности, заведующий кафедрой химии ИХПБДиТБ СПбГЛТУ

Каретникова Наталья Викторовна
кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», доцент кафедры машин и аппаратов промышленных технологий Института химических технологий СибГУ им. М.Ф. Решетнева

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится «12» марта 2024 года в 10-00 на заседании диссертационного совета 24.1.228.04, созданного на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-зал ИХХТ СО РАН (e-mail: dissovet@icct.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии и химической технологии СО РАН, <http://www.icct.ru>.

Автореферат разослан «__» января 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.228.04,
доктор химических наук

Бурмакина Галина Вениаминовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Возможности переработки возобновляемого растительного сырья сегодня активно исследуются и ориентированы на замещение нефтяных и других ископаемых ресурсов. Интенсивное развитие топливного использования растительной биомассы обусловлено огромными масштабами и важностью проблемы, и на ее фоне менее заметны 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. Отходы лесопромышленного (ЛПК) и агропромышленного (АПК) комплексов сочетают в себе достоинства технических лигнинов (низкая цена) и нативных (неконденсированная структура, почти не меняющаяся в результате механической переработки). С этой точки зрения использование отходов ЛПК и АПК для получения ароматических альдегидов вполне перспективно. Такое сопоставление указывает и на перспективность применения концепции “Lignin first” с использованием процессов окисления лигнина в качестве первой стадии переработки лигноцеллюлозных материалов.

Современное состояние окружающей среды требует разработки и внедрения экологически безопасных и малоотходных технологий. Среди нерешенных проблем окисления лигнинов в ароматические альдегиды следует отметить очень высокий расход кислорода при окислении лигнинов и, следовательно, щелочи. Расход последней в огромной степени определяет экономичность таких процессов. Другой 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. Количественное изучение влияния интенсивности массопереноса на каталитическое окисление лигнинов кислородом в ароматические альдегиды и целлюлозу важно для усовершенствования и развития процесса.

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 тщательно обоснованных выводах.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснованы актуальность темы, сформулирована цель исследований, отражена научная новизна и практическая значимость результатов, перечислены основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации материалов диссертации.

В **Первой главе** приводятся литературные данные по проблемам получения ароматических альдегидов из лигнинсодержащего сырья: каталитическое окисление кислородом, сопоставление эффективности каталитического и нитробензольного окисления, влияние природы лигнинов на выход ароматических альдегидов, отрывочные сведения по влиянию интенсивности массопереноса реагентов на скорость и селективность процесса каталитического окисления

Во **Второй главе** описаны экспериментальные установки, приборы, исходные материалы и реагенты, а также рассматриваются методические вопросы эксперимента.

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 (*Helianthus ánnuus*, Алтайский край) и смолотую шелуху гречихи посевной (*Fagopyrum escelentum*, Омская область).

Содержание лигнина (мас.%) в различных субстратах: древесина сосны – 24,0; костра льна (Тверская Область) – 29,5; костра льна (Республика Беларусь) – 24,5; кора кедра – 17,9; лузга подсолнечника – 15,1; шелуха гречихи – 16,2.

Предгидролиз проводили концентрированной и разбавленной соляной кислотой, газообразным HCl и раствором KOH. Реакционную массу готовили, последовательно добавляя в реактор при перемешивании необходимые количества сырья, щелочи, воды и катализатора ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$).

Эксперименты проводили в автоклаве из нержавеющей стали объемом 1 л при температуре 160 °С и парциальном давлении кислорода 0,2 МПа (рисунок 1). Пробы реакционной массы подкисляли концентрированной соляной кислотой до рН 3-4 и исчерпывающе экстрагировали хлороформом. Анализ продуктов проводили методом ГЖХ.

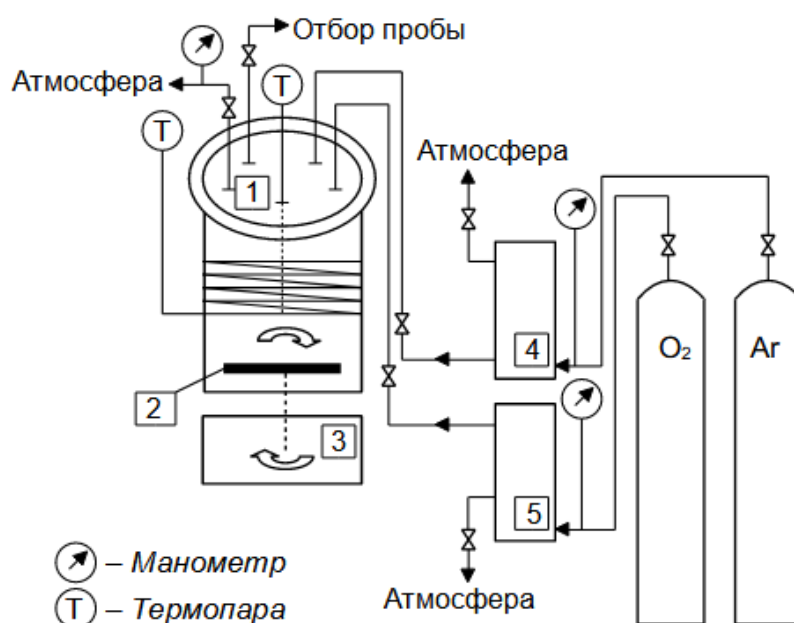


Рисунок 1 - Схема установки для каталитического окисления растительного сырья. 1 – реактор; 2 – якорь магнитной мешалки; 3 – магнитная мешалка; 4, 5 – буферная емкость.

Трехступенчатое окисление древесины проводилось в три короткие стадии. Сырье окисляли в течение 3-6 мин, затем реактор охлаждали. Жидкую фазу реакционной массы объединяли с фильтратом промывки твердого остатка и анализировали на ванилин, как описано выше. Твердый остаток промывали разбавленной HCl для удаления катализатора, затем высушивали, и образец этой лигноцеллюлозы анализировали на наличие лигнина и целлюлозы. Полученную лигноцеллюлозу использовали для последующей стадии окисления: ее загружали в реактор вместе с другими компонентами реакционной массы, и процедуру окисления повторяли.

Состав и строение полученных химических продуктов установлены физико-химическими (газо-жидкостная хроматография («Хромос» GX-1000), рентгеновская дифракция («Bruker» D8 ADVANCE), элементный анализ (спектрофотометр «EcoView B-1200»), электронная микроскопия («Hitachi» TM-3000)) и химическими методами.

В третьей главе представлены результаты исследования процессов каталитического окисления нативных лигнинов в ароматические альдегиды и целлюлозу.

Каталитическое окисление древесины сосны с предварительной стадией кислотного гидролиза сырья. Цель этого раздела диссертации заключается в снижении расхода щелочи в процессах окисления нативных лигнинов в ванилин. Для этого проведена стадия удаления гемицеллюлоз кислотным предгидролизом сосновой древесины с последующим окислением получаемой лигноцеллюлозы в ванилин и целлюлозу (рисунок 2).

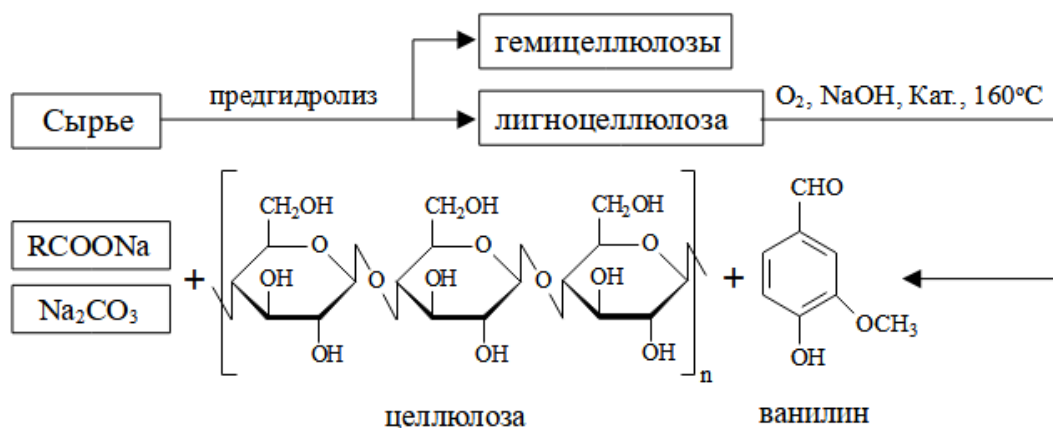


Рисунок 2 - Схема процесса каталитического окисления лигнинсодержащего сырья, с предварительной стадией удаления легкогидролизуемых фрагментов и получением ванилина и целлюлозы.

Кислород в процессе расходуется на окисление лигнина в ванилин и побочные продукты, а также на окисление гемицеллюлоз и других компонентов древесины. Последнее требует дополнительного расхода щелочи, а удаление гемицеллюлоз может его снизить. Для удаления легкогидролизуемых компонентов нами выбраны известные процессы, протекающие при комнатной температуре и применяемые либо для гидролиза целлюлозы (гидролиз концентрированной соляной кислотой), либо для выделения гемицеллюлоз (растворение в щелочном растворе). Для сравнения проведен предгидролиз древесины разбавленной соляной кислотой при $100^\circ C$ и реализован способ удаления легкогидролизуемых компонентов газообразным хлороводородом.

На рисунке 3 представлены данные по потерям массы древесины в результате предгидролиза. Древесина сосны содержит 17-18 мас.% легкогидролизуемых углеводов. Ее предгидролиз концентрированной соляной кислотой или водным раствором щелочи при комнатной температуре в течение суток удаляет до 17-18 мас.% гидролизуемых веществ, т.е. практически все легкогидролизуемые углеводы. Гидролиз разбавленной соляной кислотой при $100^\circ C$ дает близкие результаты после обработки сырья в течение трех часов. Сокращение продолжительности предгидролиза позволяет получить продукты с меньшей потерей массы, вплоть до 1-5%.

Потери массы при предгидролизе древесины газообразной соляной кислотой не достигают максимально возможных, но расход кислоты в случае парогазового предгидролиза оказывается значительно ниже по сравнению с процессами предгидролиза в разбавленных или концентрированных растворах кислоты.

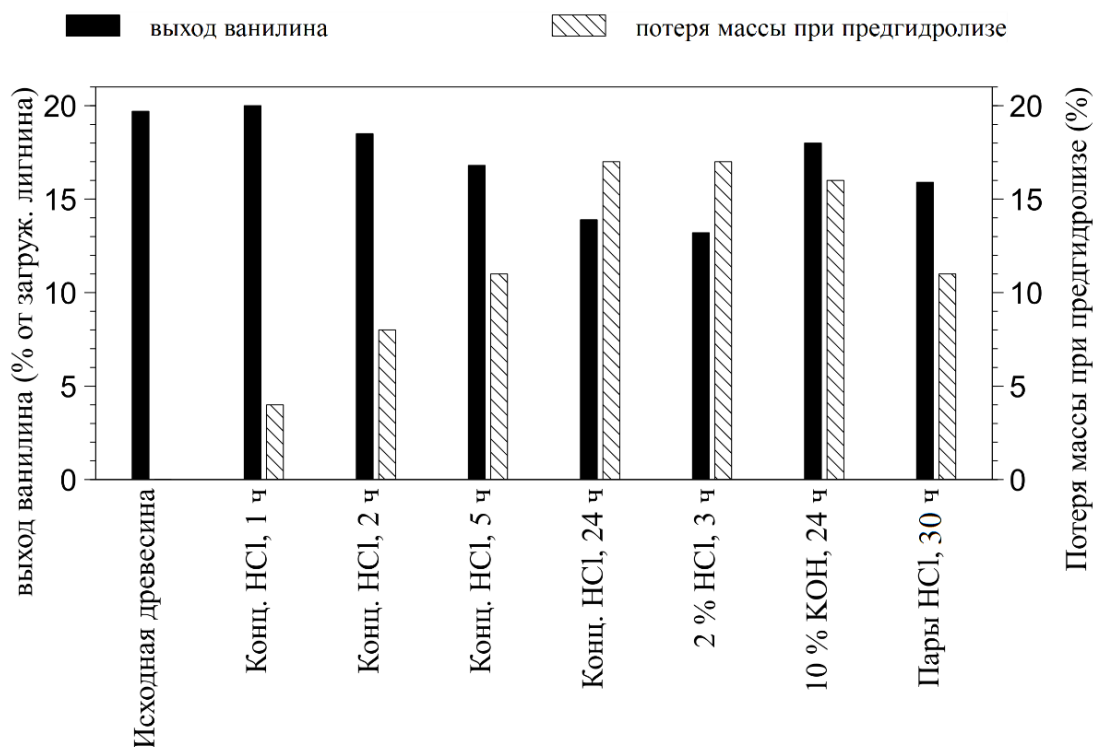


Рисунок 3 - Выходы ванилина в расчете на загруженный лигнин при окислении древесины, и потеря ее массы при предгидролизе в различных условиях (Загрузка щелочи при окислении исходной древесины — 20 г, в остальных случаях 10 г).

Частичное удаление гемицеллюлоз приводит к сокращению расхода кислорода в процессе (рисунок 4), и этот факт соответствует исходному предположению о возможном снижении расхода реагентов в результате удаления легкогидролизуемых компонентов древесины.

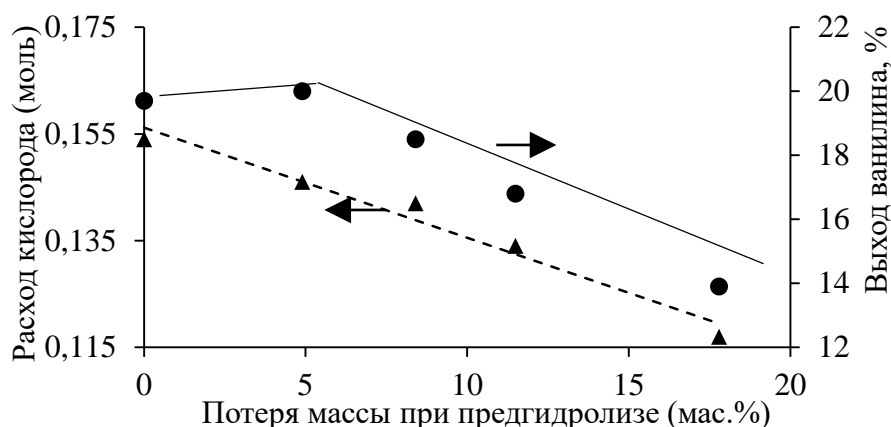
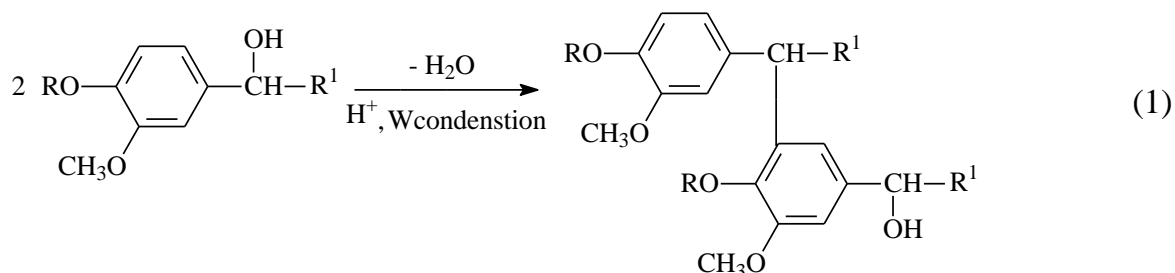


Рисунок 4 - Зависимость поглощения кислорода и выхода ванилина (мас. % на лигнин) в процессе окисления лигноцеллюлозы от потери массы на стадии предварительного гидролиза древесины.

Наблюдаемое снижение выхода ванилина при увеличении степени предгидролиза гемицеллюлоз, очевидно, обусловлено кислотной конденсацией лигнина по пятому положению фенольного кольца (1). Сконденсированные таким образом фенолпропановые единицы не могут образовать ванилин в последующем процессе окисления.



Частичное удаление гемицеллюлоз приводит к двукратному сокращению расхода щелочи в процессе окисления получаемых лигноцеллюлоз в ванилин (таблица 1). 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.%. Окисление образцов предгидролизованной в мягких условиях (1-2 ч. при комнатной температуре) древесины дает принципиально иные результаты. Выходы ванилина при ее окислении сохраняются на уровне 18-20 мас. % в расчете на загруженный лигнин при двукратном сокращении загрузки щелочи в расчете на сырье.

Таблица 1 - Сводные данные по окислению исходной и предгидролизованной различными способами древесины.

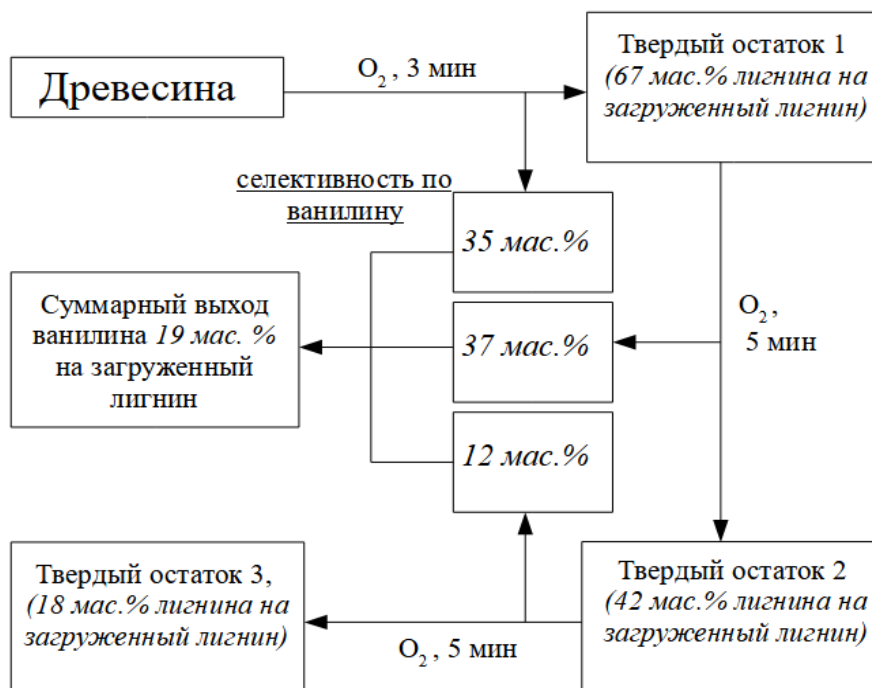
№	Условия предгидролиза	NaOH, г	Выход ванилина в расчете на лигнин, мас. %		Расход реагентов, моль / моль ванилина	
			Загруженный	Израсходованный	Кислород	NaOH
1-1	Исходная древесина	20	19,7	41,4	24,7	80,2
1-2		16	10,4	14,4	-	122
1-3		12	7,1	9,7	-	134
2	Конц. HCl, 1 час	10	20,0	-	22,1	37,9
3	Конц. HCl, 2 часа	10	18,5	-	21,8	38,3
4	Конц. HCl, 5 часов	10	16,8	-	21,3	40,0
5-1	Конц. HCl, 24 часа	8	13,2	16,5	21,3	38,8
5-2		10	13,9	17,7	21,6	46,1
5-3		20	11,6	14,6	23,7	94,5
6-1	2% HCl, 100 °C, 3 часа	8	12,9	15,7	25,4	39,2
6-2		10	13,2	16,2	25,5	47,6
6-3		20	12,7	15,4	26,1	99,5
7-1	10% KOH, 24 часа	8	14,2	18,7	21,5	36,9
7-2		10	14,3	18,8	21,6	45,8
7-3		20	13,6	17,5	22,1	99,5
8	HCl парогаз., 0,55 ммоль/г*, 168 часов	8	15,9	41,8	24,0	31,2

*Количество поглощенного HCl древесиной

Анализ реакционной массы показывает, что в твердом продукте окисления древесины сосны сохраняется 51-52 мас. % исходного лигнина, т.е. половина нативного лигнина практически не окисляется и, следовательно, не участвует в образовании ванилина. В результате селективность образования ванилина, т.е. отношение массы полученного ванилина к массе израсходованного лигнина достигает 41%. Это означает, что лигнин сосны в процессе окисления в ванилин кинетически неоднороден и состоит из разных фракций – активно окисляющейся и остаточной, селективность конверсии которой очень мала. Для изучения возможностей использования этого структурного свойства лигнина мы исследовали процесс ступенчатого окисления древесины сосны.

Процесс ступенчатого окисления древесины сосны.

Окисление исходного сырья тремя последовательными стадиями (рисунок 5) дает значения конверсии лигнина, близкие друг к другу на всех трех ступенях (29-33%) (таблица 2). Суммарный выход ванилина на трех стадиях (19%) совпадает с лучшими результатами одноэтапного окисления древесины сосны (таблица 1 (19,7%)).



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

Рисунок 5 - Схема ступенчатого окисления сосновой древесины.

Таблица 2 - Ступенчатое окисление сосновой древесины. Продолжительность окисления: 3 мин для первой стадии, 5 мин для каждой последующей стадии.

	Загруженная древесина 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		
					г	мас. % загруженного 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.

Дифференциация лигнина в результате кислотно-каталитического гидролиза. Предгидролиз древесины перед окислением и трехступенчатая реализация последнего повышает суммарный выход ванилина с 20 мас. % до теоретического предела (27-28%), равного эффективности нитробензольного окисления (таблица 3). Полученные результаты показывают, что мягкий кислотно-каталитический предгидролиз древесины 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. Эта дифференциация лигнина, а не

удаление гемицеллюлоз в результате предгидролиза, приводит к сокращению расхода щелочи в процессе.

Таблица 3 - Результаты трехступенчатого окисления сосновой древесины. 15 г древесины, 300 мл воды, 160 °С, продолжительность каждой ступени окисления 5-6 мин.

Условия эксперимента	Результаты			
	S1*	S2*	S3*	Выход ванилина, мас. % на загруженный лигнин
Исходная древесина, 40 г NaOH	35	37	12	20
Предгидролизованная древесина, 40 г NaOH	40	26	24	27
Предгидролизованная древесина, 13 г NaOH	41	31	12	28**

*Селективность на I, II и III ступенях; **теоретический предел выхода ванилина из сосновой древесины, равный эффективности нитробензольного окисления.

В результате предгидролиза максимальная селективность образования ванилина возрастает до 40 мас. % по сравнению с селективностью окисления исходной древесины на первых двух ступенях (35-37 %) (таблица 3). Кроме того, возрастает конверсия лигнина на первых двух стадиях с 29-33% до 38-42%. Это означает, что в результате кислотнокаталитического расщепления лигноуглеводных связей и связей между фенолпропановыми единицами в первую очередь более доступными и активными в процессе окисления становятся группы, образующие ванилин.

В условиях дефицита щелочи в процессе (таблица 3) дифференциация лигнина усиливается: на второй ступени окисления снижается количество растворившегося лигнина, в результате чего селективность на этой стадии возрастает с 26 до 31 мас. %. Полученный выход (28 мас. %), максимальная селективность (41%) и конверсия лигнина (38-43%) аналогичны результатам окисления со стандартной загрузкой NaOH. Расход щелочи в расчете на образовавшийся ванилин (за вычетом израсходованной на осаждение гидроксида меди) снижается до 3,7 кг/кг, по сравнению с окислением, проводимым в одну стадию (4,1-5,2 кг/кг).

Проведенное исследование, кинетическое по существу, позволило получить выход ванилина 28 мас. % в расчете на лигнин в процессе 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, оптимизирован до 3,7-5,2 кг на кг ванилина, и этот показатель в 2-3 и более раз ниже известных данных по окислению лигнинов.

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 показано, что лимитирование диффузией может иметь место в процессах окисления лигнинов в ванилин.

С целью дальнейшего усовершенствования таких процессов нами изучено влияние интенсивности массопереноса на эффективность процессов окисления костры льна (лигнифицированный отход механической переработки стеблей льна в волокно) в ванилин и целлюлозу.

На рисунке 6 представлены временные зависимости объема поглощенного кислорода от объема реакционной массы постоянного состава. Полученные результаты показывают, что в некотором диапазоне объемов (200-350 мл) абсолютная скорость поглощения кислорода (в ммоль/мин) от объема реакционной массы не зависят.

Независимость абсолютной скорости от объема жидкой фазы и, соответственно, массы загруженной костры количественно соответствует уравнению (12):

$$W_{O_2} = a_1 P_0 = a_1 (P_0/V)V \quad (2)$$

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 6) показывает, что зависимость скорости процесса окисления от объема реакционной массы в определенном диапазоне описывается простейшей моделью, связывающей эту скорость с плотностью мощности перемешивания.

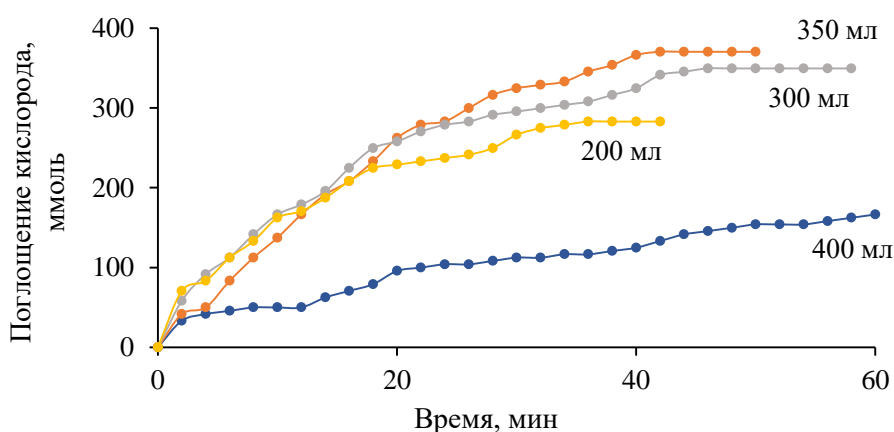


Рисунок 6 - Влияние объема реакционной массы на кинетику поглощения кислорода. Условия процесса: 160 °С; сырье – 50 г/л; NaOH – 50 г/л; CuO – 12 г/л; скорость перемешивания – 500 мин⁻¹.

Исследование кинетики каталитического окисления костры льна показало, что этот процесс в изученных условиях протекает в диффузионном режиме: скорости поглощения кислорода при окислении костры льна и скорости накопления ванилина зависят от скорости перемешивания реакционной массы (рисунок 7). Этот почти очевидный вывод подтверждает результаты известных работ А.В. Расек'а и В.Ф. Селс'а. Установлено, что

скорости поглощения кислорода и накопления ванилина линеаризуются в логарифмических координатах (рисунок 7 (б), уравнения (3), (4)).

Тангенсы прямых для скоростей поглощения кислорода (3) и накопления ванилина (4) совпадают со значением из рекомендованной в литературе модели (5), основанной на предположении о связи кинетики процессов в газо-жидкостных системах с плотностью мощности перемешивания в объеме реактора.

$$\ln W_{O_2} = 1,88 \ln N + a_1 \quad (3)$$

$$\ln(1/T_{max}) = 1,87 \ln N + a_2 \quad (4)$$

$$W_{O_2} = a_3 N^{1,85} \quad (5)$$

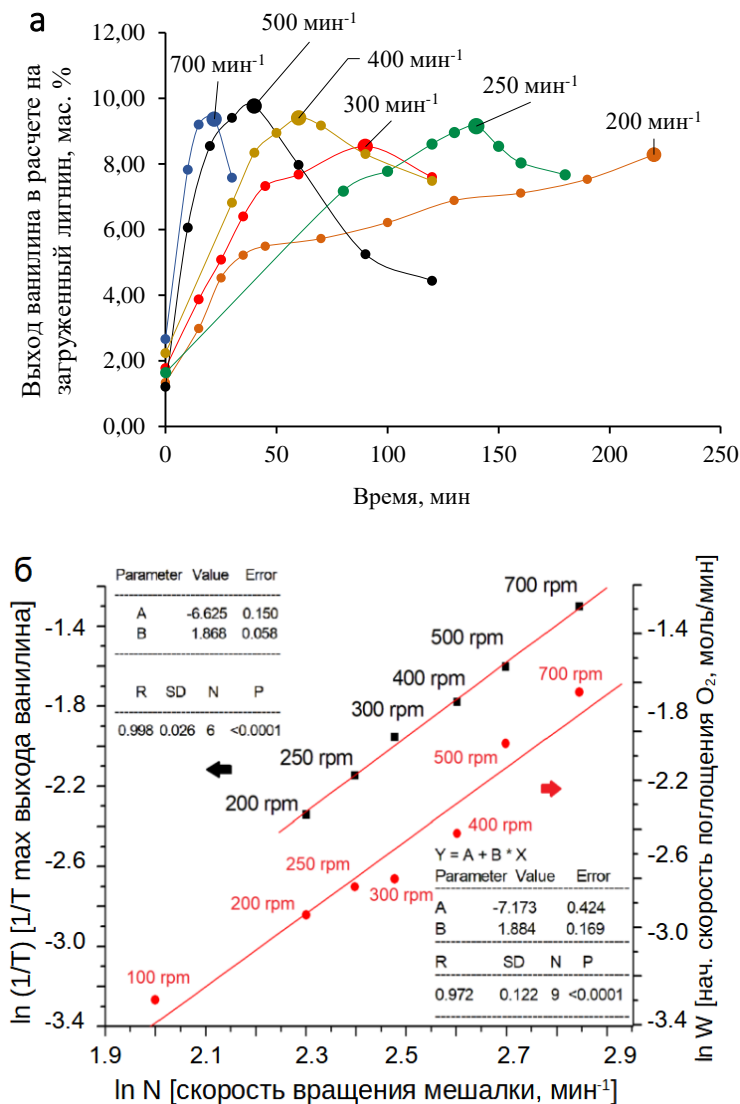


Рисунок 7 - Влияние скорости перемешивания на динамику накопления ванилина и начальную скорость поглощения O₂ в линейных (а) и в логарифмических (б) координатах.

Отметим, что опубликованный в литературе вывод о том, что существуют средние интенсивности массопереноса, которые обеспечивают максимальные выходы ванилина, не соответствует полученным нами результатам: полученные кривые накопления ванилина в процессе окисления костры льна (рисунок 7 (а)) показывают, что скорость массообмена принципиально влияет не на максимальное значение выхода ванилина в процессе, а на время выхода ванилина на максимум.

Интенсивность массопереноса сильно влияет на поглощение кислорода в процессе. В результате расход кислорода на образовавшийся ванилин резко (до трех раз) возрастает с увеличением интенсивности массообмена (рисунок 8). 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.

Сравнение процессов окисления костры льна кислородом и нитробензолом.

Хорошо известно, что в диффузионном режиме парциального окисления выход целевых продуктов, которые по кинетике процесса являются промежуточными, ниже по сравнению с их выходом в кинетическом режиме.

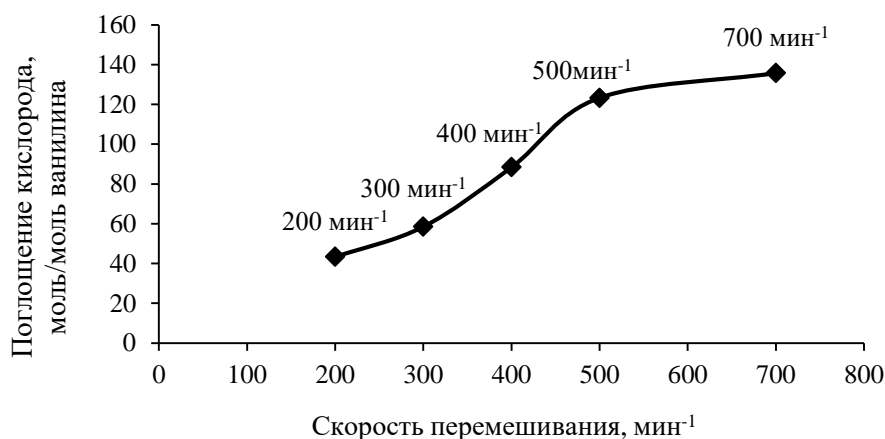


Рисунок 8 - Влияние скорости перемешивания на расход кислорода в расчете на полученный ванилин в процессе окисления предгидролизованной костры льна.

Для оценки возможных потерь ванилина в исследуемых процессах мы получили результаты нитробензольного окисления костры льна, которые можно рассматривать как теоретический предел выхода ароматических альдегидов, т.е. при проведении окисления в кинетическом режиме. В таблице 4 представлены выходы ванилина и сиреневого альдегида в процессе окисления костры льна кислородом и нитробензолом. Несмотря на отчетливо диффузионный режим окисления костры кислородом, выход ванилина в таких условиях незначительно (18% относительных для белорусской костры) снижается по сравнению с теоретическим максимумом выхода ванилина в процессах окисления костры льна.

Таблица 4 - Сравнение результатов окисления белорусской и тверской костры льна нитробензолом и молекулярным кислородом. Условия окисления кислородом: скорость перемешивания – 500 мин⁻¹; температура – 160 °С; загрузка сырья – 50 г/л; NaOH – 50 г/л; SiO – 12 г/л; продолжительность процесса – 60 мин. Окисление нитробензолом: загрузка сырья – 10 г костры, 350 мл 2М NaOH, 25 мл нитробензола, скорость перемешивания – 300 мин⁻¹; продолжительность процесса – 150 мин., 160 °С.

	Выход продуктов, мас. % на лигнин	
	Ванилин	Сиреневый альдегид
Белорусская костра		
Окисление нитробензолом	15,0	4,2
Окисление кислородом	12,5	3,4
Тверская костра		
Окисление нитробензолом	16,1	4,7
Окисление кислородом	11,4	3,3

Выше было показано, что при окислении древесины сосны удается достичь выходов ванилина, совпадающих с показателем нитробензольного окисления. Этот процесс проведен в диффузионном режиме, так как условия процессов окисления древесины и костры практически совпадают, а в последнем случае доказано, что окисление лимитируется диффузионным переносом кислорода через границу раздела фаз жидкость газ. Совокупность этих результатов показывает, что в процессах окисления лигнинов кислородом предельно высокие выходы ароматических альдегидов могут быть достигнуты в диффузионном режиме.

Влияние интенсивности массопереноса на фазовый состав катализатора в процессе каталитического окисления. Состояние медных катализаторов процессов окисления лигнинов кислородом и, тем более, влияние интенсивности массопереноса на него в литературе не обсуждается. Полученные методом РФА результаты (рисунок 9) показывают, что катализатор, загружаемый в форме гидроксида меди, представляет собой чистую фазу Cu_2O при невысокой интенсивности массообмена (скорость перемешивания 400 мин^{-1}).

Увеличение скорости перемешивания до 500 мин^{-1} приводит к появлению примеси фазы CuO , а последняя образует основную фазу с примесью Cu_2O при 700 мин^{-1} . Следовательно, катализатор окисляет продукты щелочной деструкции льняной костры и реокисляется кислородом. Скорость реокисления зависит от интенсивности массообмена и скорости перемешивания; поэтому фаза CuO – окисленная форма катализатора, доминирует при высоких скоростях перемешивания.

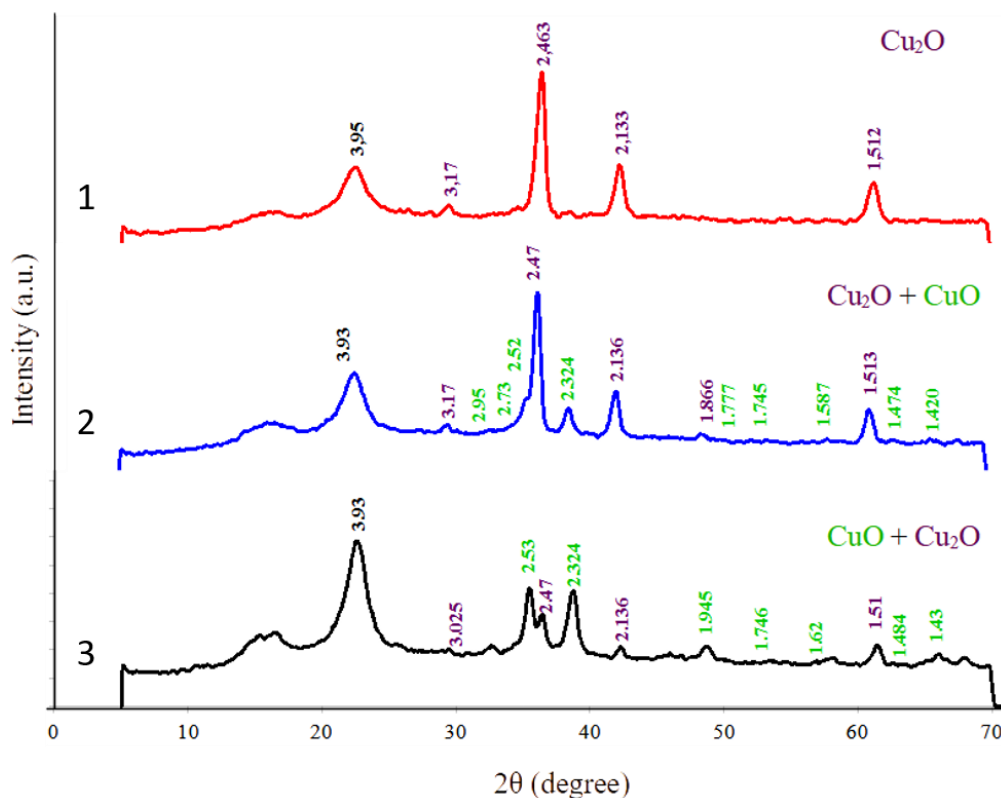


Рисунок 9 - Спектры рентгеновской дифракции твердых остатков процесса щелочного окисления костры льна, катализируемого оксидом меди. Скорость перемешивания: 1 – 400 мин^{-1} , 2 – 500 мин^{-1} , 3 – 700 мин^{-1} . Красные и синие цифры относятся к рефлексам Cu_2O и CuO , соответственно.

Большая часть Cu_2O осаждается в форме кристаллических агломератов и даже монокристаллов размером 0,5-5 μm как на внешней, так и на внутренней поверхностях окисленных частиц костры льна (рисунок 10). Это затрудняет отделение катализатора от полученной твердой массы целлюлозы методами осаждения.

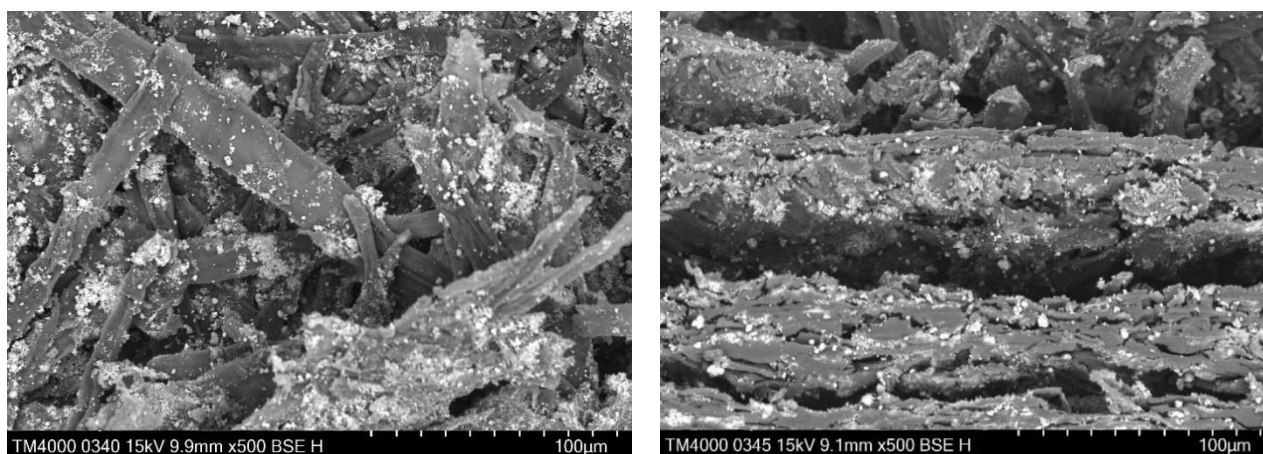


Рисунок 10 - Распределение частиц катализатора (основная фаза Cu_2O) на внешней поверхности костры льна (слева) и на внутреннем срезе частиц костры (справа) после окисления.

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 кедр сибирского, лужги подсолнечника масляного и шелухи гречихи обыкновенной.

Окисление исходной коры дает выходы ванилина 6-8 мас. % в расчете на лигнин, что в 3-4 раза ниже по сравнению с результатами окисления образцов древесины хвойных пород. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при окислении образцов коры антоцианы, танины и другие полифенолы в ее составе выполняют функцию антиоксидантов, и это приводит к снижению выхода продукта и появлению индукционного периода на зависимостях накопления ванилина (рисунок 11). Выделение экстрактивных веществ и дубильных компонентов приводят к повышению выхода продукта в последующем процессе окисления коры кедр в 2-3 раза по сравнению с исходным и проэкстрагированными водой или этиловым спиртом образцами.

Каталитическое окисление отходов АПК показывает, что несмотря на высокое содержание лигнина в изученных субстратах, выход ароматических альдегидов суммарно варьируется на уровне 1-4 мас. % в расчете на субстрат (таблица 5). Переработка льняной костры дает самые высокие выходы ванилина – наиболее ценного продукта (до 3 мас. %). Однако, выход ванилина при конверсии сосновой древесины вдвое превосходит этот результат.

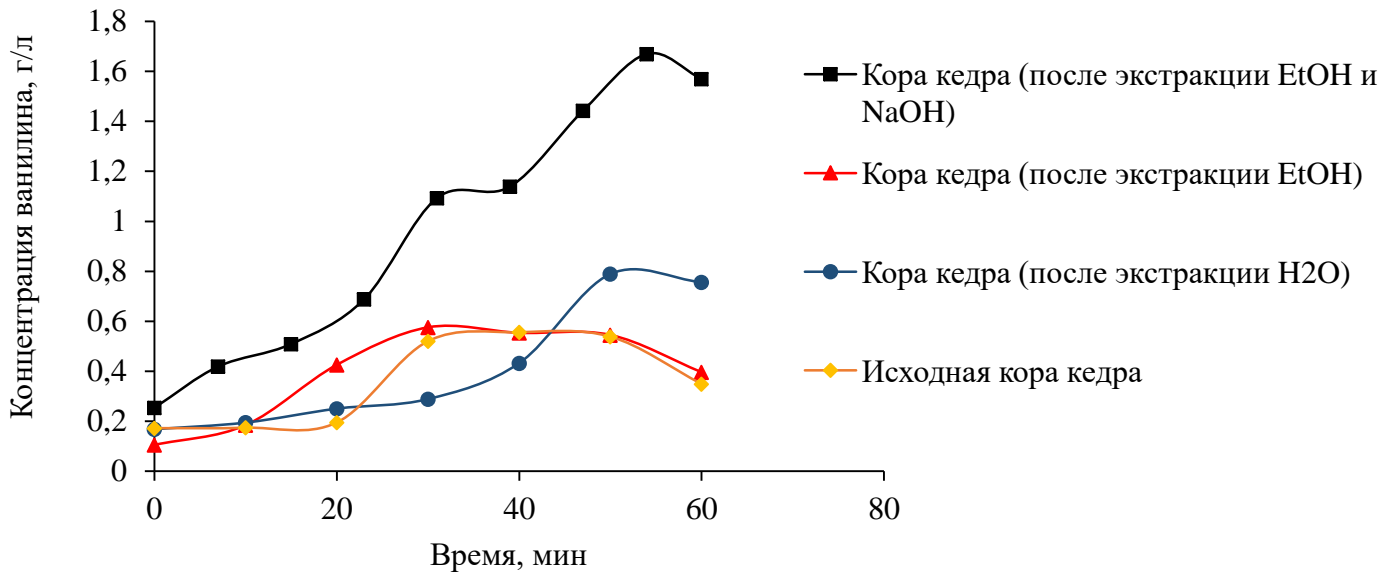
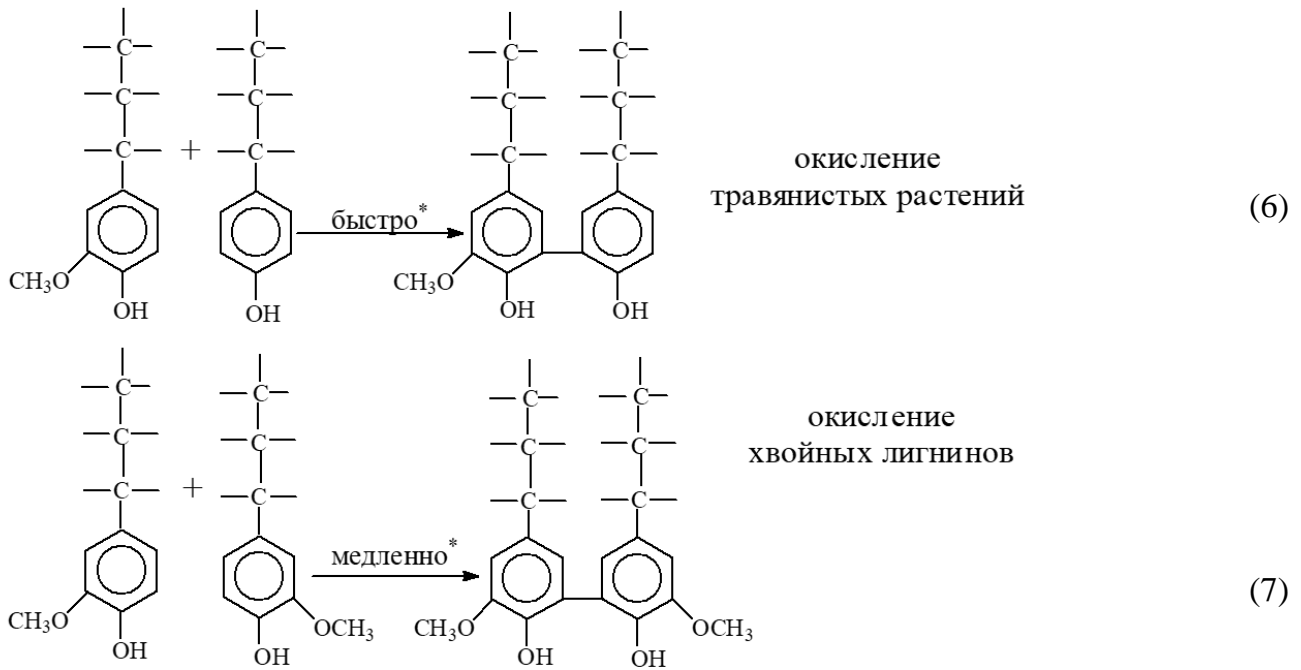


Рисунок 11 - Зависимости накопления ванилина в процессе каталитического окисления исходной и предварительно проэкстрагированных образцов коры кедрового дерева. Условия процесса: 160 °С; сырье – 50 г/л; NaOH – 50 г/л; $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ – 37,5 г/л; O_2 – 0,2 Мпа.

Исследование предварительного гидролиза травянистых субстратов различными методами показало, что в последующем процессе щелочного окисления выход ванилина не возрастает и, соответственно, 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 структурных единиц гваяцилпропана, травянистые лигнины характеризуются наличием фенолпропановых единиц, незамещенных метоксигруппами (рисунок 12). 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 5 - Лучшие результаты окисления травянистых субстратов. Условия: скорость перемешивания – 500 мин⁻¹; 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 исх.	79,2	76,7	79,4



* по сравнению со скоростью окисления гваяцилпропановой структуры в ванилин

Рисунок 12 - Возможные конкурирующие процессы конденсации травянистых (6) и хвойных (7) лигнинов в кислой среде, приводящие к различным выходам ванилина из древесины и травянистых растений.

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 С-Н положениям фенольного кольца фенолпропанового звена (6), (7), 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 12).

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 удается 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Vigul D.O., Tarabanko N.V., Chelbina Yu.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. – Vol. 40. Iss. 6. – P. 421-433.
2. 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. DOI:10.1007/s13399-022-02366-8.
3. 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. – Vol. 14. Iss. 4 – P. 457-463.
4. 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.

Тезисы докладов:

5. Вигуль Д.О., Тарабанько Н., Кайгородов К.Л., Смирнова М.А., Тарабанько В.Е. Влияние гемицеллюлоз на процесс окислительной переработки древесины в ванилин и целлюлозу // Всероссийская научно-практическая конференция «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения», 2–4 сентября 2019 г., Красноярск, – с. 281-284.
6. Тарабанько В.Е., Тарабанько Н., Вигуль Д.О., Кайгородов К.Л., Смирнова М.А. Влияние предгидролиза гемицеллюлоз на окислительную переработку древесины в ванилин и целлюлозу // VI Всероссийская конференция с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», 2019 г., Пермь, – с. 179.
7. Вигуль Д.О., Кайгородов К.Л., Тарабанько В.Е. Влияние предгидролиза гемицеллюлоз на окислительную переработку древесины в ванилин и целлюлозу // III Школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы», 2019 г., Красноярск, – с. 34.
8. Вигуль Д.О., Кайгородов К.Л., Тарабанько Н.В., Тарабанько В.Е., Смирнова М.А. Влияние предгидролиза гемицеллюлоз на окислительную переработку древесины сосны (*Pinus sylvestris*) в ванилин и целлюлозу // VI Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии». 2020 г., Омск, – с. 148.
9. Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Вигуль Д.О., Челбина Ю.В. Пути повышения эффективности получения ванилина из растительного сырья // VIII Всероссийская конференция с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», 2020 г., Барнаул.

10. Вигуль Д.О., Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Челбина Ю.В. Преодоление диффузионных ограничений в процессе окисления льняной костры в ванилин // IV школа молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы», 9-12 ноября 2020 г., Красноярск, – с. 18.

11. Вигуль Д.О., Тарабанько Н., Кайгородов К.Л., Челбина Ю.В. Влияние массопереноса и кислотного предгидролиза на окислительную переработку костры льна (*linum usitatissimum*) в ванилин и целлюлозу // V школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы», 29 сентября - 2 октября 2021 г., Красноярск, – с. 65-66.

12. Тарабанько В.Е., Вигуль Д.О., Челбина Ю.В., Кайгородов К.Л., Влияние интенсивности массопереноса на процесс каталитического окисления костры льна в ванилин и целлюлозу // III Международный биотехнологический симпозиум «Био-Азия Алтай 2021», 2021 г., Барнаул, – С. 236-241.

13. Вигуль Д.О., Тарабанько Н., Кайгородов К.Л., Челбина Ю.В. Влияние массопереноса и кислотного предгидролиза на процесс каталитического окисления костры льна (*linum usitatissimum*) в ванилин и целлюлозу // VIII Международная научно-техническая конференция «АИСТ-2021» Альтернативные источники сырья и топлива, 12–14 октября 2021 г., Минск, Беларусь, – с. 52-55.

14. Вигуль Д.О., Тарабанько Н., Кайгородов К.Л., Челбина Ю.В. Влияние кислотного предгидролиза и массопереноса на процесс каталитического окисления костры льна в ванилин и целлюлозу // ШМУ «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы», 2022 г., Красноярск, – с. 31-32.

15. Тарабанько В.Е., Вигуль Д.О., Кайгородов К.Л., Челбина Ю.В. Влияние интенсивности массопереноса на окислительную переработку костры льна в ванилин и целлюлозу // VII Всероссийская конференция с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», 2022 г., Пермь, – с. 204.

16. Тарабанько В.Е., Вигуль Д.О., Кайгородов К.Л., Челбина Ю.В., Смирнова М.А. Процессы переработки растительного сырья в ванилин, целлюлозу и другие ценные продукты // Сателлитная конференция IV Всероссийского научно-практического форума «Утилизация и рециклинг отходов производства и потребления», 2022 г., Киров, – с. 191.

17. Вигуль Д.О., Тарабанько Н., Кайгородов К.Л., Челбина Ю.В. Изучение влияния массопереноса на процесс каталитического окисления древесины сосны (*Pinus Sylvestris*) в ванилин и целлюлозу // Конференция молодых ученых КНЦ СО РАН, секция «Химия», 2022 г., Красноярск.

18. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Smirnova M.A., Vigul D.O., Chelbina Yu.V. Mass Transfer in the Process of Catalytic Oxidation of Flax Shives for the Vanillin Production and Energy Conversion // 9th Asia-Pacific Congress on Catalysis (APCAT-9), 2023, Hangzhou, – p. 173.

Автор выражает благодарность сотрудникам ИХХТ СО РАН Кайгородову К.Л., Челбиной Ю.В., Смирновой М.А., Голубкову В.А., за оказанную помощь в проведении экспериментальной работы, а также сотрудникам Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН за помощь в проведении физико-химических исследований.