

Методы и продукты окисления гидролизных лигнинов

А.В. Павликов

Донской государственной технической университет, Ростов-на-Дону

Аннотация: Лигнин представляет собой возобновляемый ресурс, является природным полимерным материалом, одним из основных компонентов древесины. После переработки древесины в промышленности лигнин накапливается в виде крупнотоннажного отхода. Рассмотрены современные тенденции, касающиеся способов окисления гидролизных лигнинов и применения продуктов его окисления. Процессы окисления лигнинов в основном направлены на получение макромономеров с большим содержанием функциональных групп и на получение низкомолекулярных продуктов окисления. Значительная группа исследований связана с разработкой процессов получения полиолов, используемых для синтеза полиуретановых пен. Ввиду нерастворимости гидролизных лигнинов в кислых средах, реакции их модифицирования для получения высокорекреационноспособных полимерных ингредиентов целесообразно проводить в кислых средах. Электрохимическое окисление в кислотах допускает многократное использование электролитов и является малоэнергетичным.

Ключевые слова: возобновляемый ресурс, промышленный отход, гидролизный лигнин, окисленный лигнин, гидроксильные группы, макромономеры, низкомолекулярные продукты, химическое окисление, катализ, электрохимический метод, ресурсосбережение.

Введение

Возобновляемые ресурсы представляют собой чрезвычайно разнообразный набор молекул и макромолекул, непрерывно производимых в процессах естественной биологической деятельности благодаря солнечной энергии [1]. Таким ресурсом является лигнин, наряду с целлюлозой и гемицеллюлозами один из основных компонентов растительной биомассы (рис. 1).

В промышленности лигнин является отходом при варке древесины. Все процессы химической варки, применяемые к древесному сырью, связаны с химическим расщеплением лигнина и получением фрагментов с молекулярной массой от 1000 до 40000 у. е. и специфическими структурными особенностями. Содержание лигнина в исходном сырье варьируется в зависимости от вида растения (рис. 1).

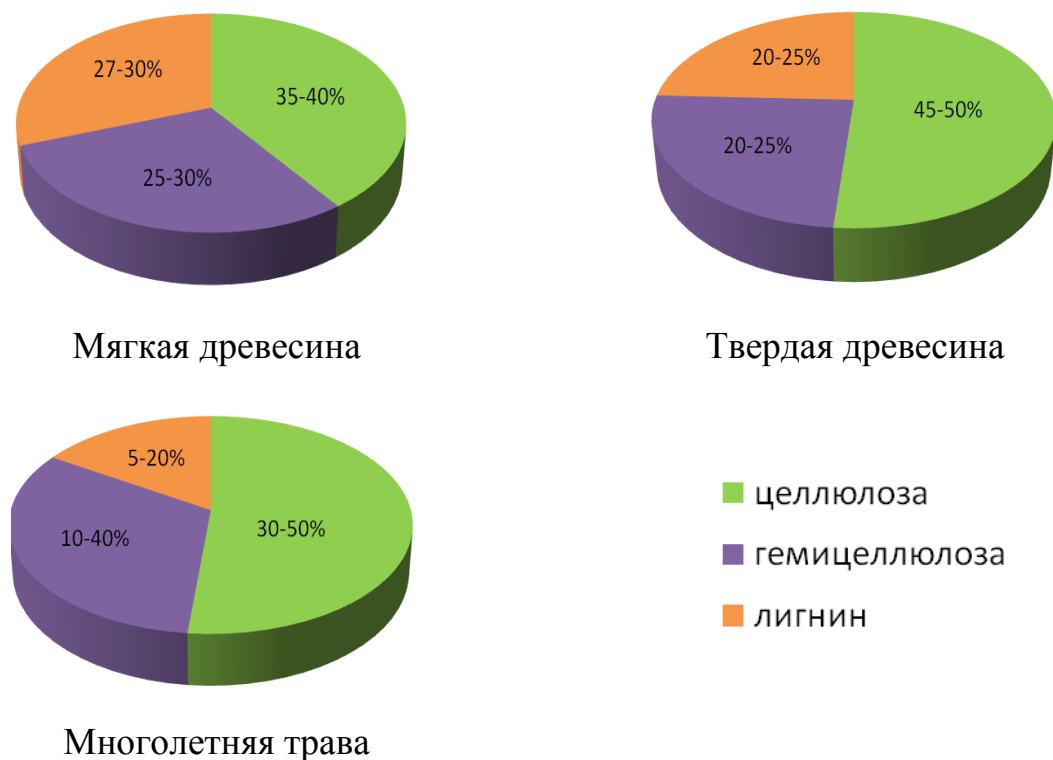


Рис. 1. – Среднее распределение трех основных биополимеров типичного древесного сырья (масс. %) [2]

Строение лигнина независимо от природы характеризуется общей особенностью – наличием в составе алифатических и фенольных гидроксильных групп, но в разных соотношениях и концентрациях. Эта структурная особенность обеспечивает ценность лигнина как сырья для синтеза в полимерной химии. Однако использование природного лигнина из-за стерической малодоступности ОН групп ограничено. Значительно больший интерес, в том числе с точки зрения экономической эффективности, представляют лигнины в качестве отходов промышленных производств [1].

В результате кислотной варки древесины при высоких значениях температуры и давления в процессах производства гидролизного спирта, как основного продукта, получают гидролизный лигнин – крупнотоннажный

промышленный отход, представляющий собой аморфное порошкообразное вещество.

В данной публикации выполнен анализ современных работ по процессам окисления лигнинов и применения продуктов окисления лигнинов.

Актуальные стратегии окисления гидролизных лигнинов

В основном анализ касается гидролизных лигнинов, которые являются многообещающим источником новых материалов и химикатов, вследствие:

- их легкой доступности в огромных количествах по умеренным ценам;
- наличия реакционноспособных фрагментов в их структуре, что позволяет проводить химическое модифицирование, удлинение цепи и полимеризацию;
- возможности контролируемой химической или ферментативной деструкции на мономерные частицы или химические вещества с добавленной стоимостью;
- их потенциального использования в качестве компонентов смесей полимеров или наполнителей в других полимерах.

Химическое окисление лигнинов

Сравнительно недавно окисленные лигнины стали применять для получения полиуретановой пены. Применение обусловлено способностью лигнинов образовывать жидкие высокомолекулярные спирты в реакциях оксипропилирования [3,4], а также возможностью взаимодействия фрагментов лигнина с фенольными группами других веществ [5].

В данном случае применяются растворимые органосольвентные лигнины [6,7], полученные в процессах варки древесного сырья в легкокипящих органических растворителях, и гидролизные лигнины [8]. Для органосольвентной делигнификации применяют низшие спирты (метанол и

этанол, как правило, с долей воды ~50%), органические кислоты (муравьиная и уксусная), смешанные органические растворители [9].

Согласно публикации [10] образцы органосольвентного лигнина (Alcell, Indulin AT, Curan 27-11P и Sarkanda) были преобразованы в жидкие полиолы путем реакции удлинения цепи с оксидом пропилена (оксипропилирование) (рис. 2). Реакцию проводили в реакторе периодического действия, используя гидроксид калия (KOH) в качестве катализатора. Установленные значения гидроксильного индекса и вязкости полученных полиолов аналогичны значениям этих показателей, принятых для коммерческих полиолов, используемых для синтеза жестких пенополиуретанов.

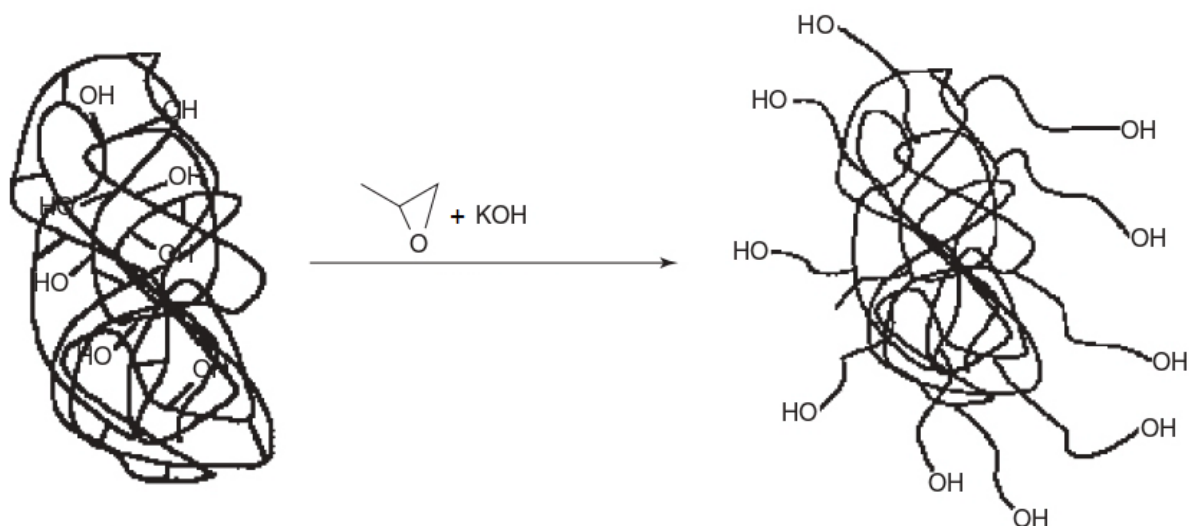


Рис. 2 – Оксипропилирование лигнинов [5]

Другая актуальная стратегия использования лигнина для синтеза полимеров связана с деструкцией лигнинов до фенольных звеньев, которые могут быть использованы как таковые или после соответствующих химических модификаций в качестве мономеров для любой стадии полимеризации. В этом подходе рассматривают две основные проблемы, а именно оптимизацию процесса деполимеризации и, что более важно,

эффективное разделение различных образующихся блоков [1]. Значительное количество исследований посвящено усовершенствованию процесса получения ванилина из гидролизного лигнина. Согласно концепции биоперерабатывающих заводов производство соединений с добавленной стоимостью при деполимеризации крафт-лигнина все еще затруднено из-за большого количества процессов разделения, необходимых для очистки фенольных соединений. Авторы работы [11] разработали последовательность стадий окисления, мембранной фильтрации и хроматографического разделения для более полного извлечения ванилина, что позволяет увеличить выход ванилина до 71% по массе лигнина (после стадии окисления лигнина в щелочном растворе выход ванилина составляет 4,3%).

Интегрированный процесс, который включает стадии окисления лигнина и последующего извлечения ванилина, а также синтеза полиуретанов и / или получения биотоплива на основе оставшегося в реакторе лигнина (рис. 3), представлен в публикации [12].

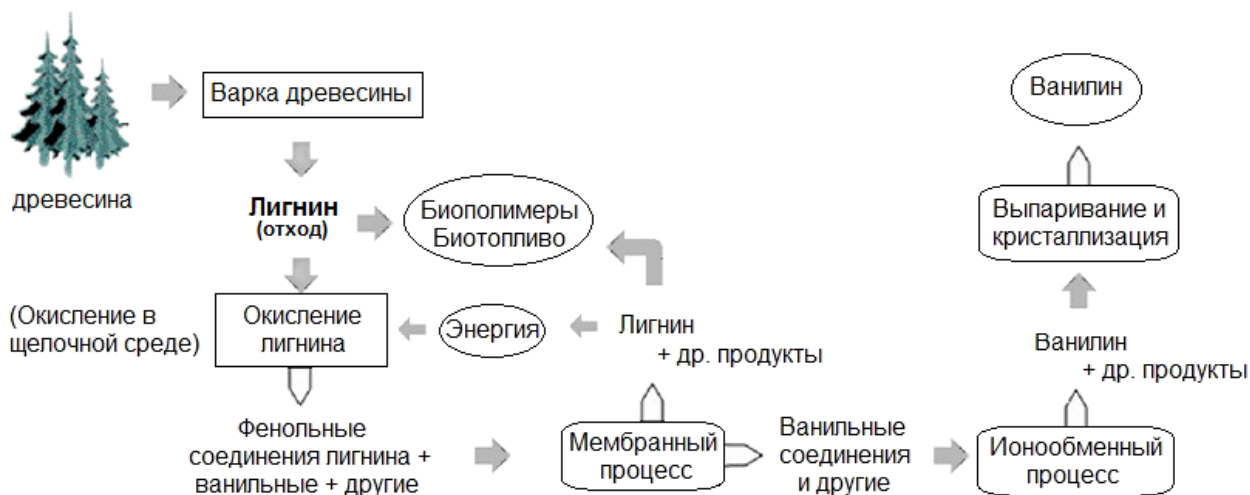


Рис. 3 – Интегрированный процесс производства ванилина и биополимеров

Применение ионных жидкостей в качестве растворителей открывает некоторые новые возможности для эффективного преобразования лигнина в ароматические химические вещества с добавленной стоимостью с точки

зрения селективности, разделения и уникальности соединений, полученных в процессах окисления лигнина [13, 14]. Для окисления лигнина применяют процессы фотокатализа [15], катализа на основе ванадия [16]; проводят окисление пероксидом водорода [17].

Электрохимическое окисление лигнинов

К современным стратегиям модифицирования лигнина относятся также электрохимические методы окисления лигнина и лигниновых соединений [18, 19]. Электрохимическое окисление гидролизного лигнина на электроде $\text{TiO}_2\text{NT} / \text{PbO}_2$ (электрод с наночастицами PbO_2 , нанесенными на нанотрубки TiO_2) при 60°C сопровождается снижением содержания групп $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ на 13% и увеличением содержания групп $\text{C}=\text{O}$ на 44%. При этом с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии в качестве продуктов идентифицированы ванилин и ванилиновая кислота [20].

Электрохимическое окисление лигнинов в кислотных / апротонных электролитах приводит к синтезу продуктов, содержащих дополнительные (помимо кислорода, водорода и углерода) элементы, входящие в состав электролитов. Например, в электролитах, содержащих хлорид-ионы, получают хлорсодержащие лигнины [21, 22].

В щелочных электролитах, содержащих фторид-ионы, в структуру макромолекулы лигнина внедряется фтор [23]. В кислых фторид-содержащих электролитах процесс окисления лигнина процессом фторирования не сопровождается, и продукты окисления содержат только три элемента – углерод, кислород и водород. При этом для процесса окисления электролит используется многократно и легко регенерируется [24]. Последовательное окисление лигнинов в различных электролитах позволяет получать полифункциональные лигнины (рис. 4) [25].

Полученные продукты находят применение в качестве функциональных ингредиентов композиционных материалов [26, 27].

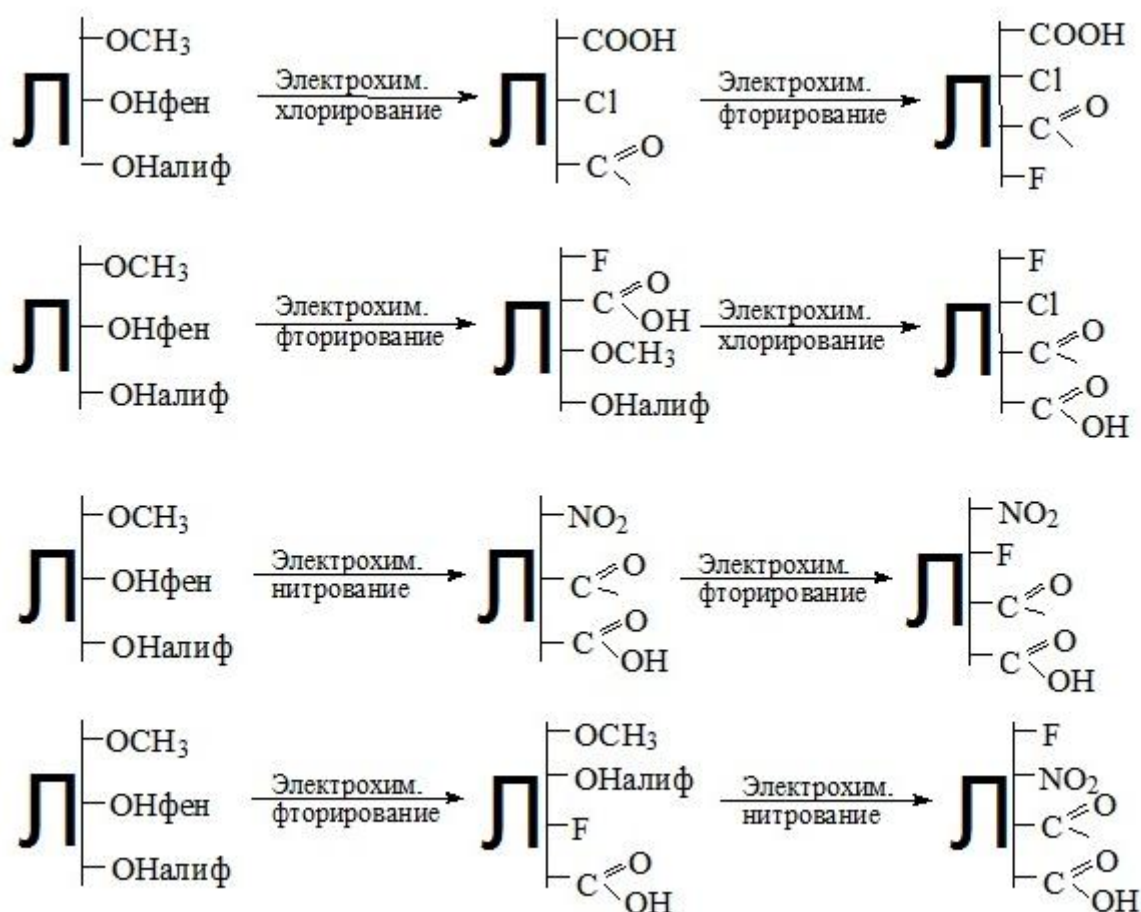


Рис. 4 – Схемы процессов окисления гидролизных лигнинов в различных электролитах получением функциональных макромономеров

В отличие от гетерогенного и гомогенного катализа, электрохимический катализ не требует специальных дорогих добавок и катализаторов. В этом смысле его можно рассматривать как эффективный, недорогой и экологически безопасный метод [28].

Основной проблемой электрохимических процессов остается низкая допустимая концентрация лигнина и, таким образом, обработка больших объемов лигнина, важного для любого коммерческого процесса, пока что маловероятна [28, 29].

Однако, по мнению авторов [30], электрохимическое окисление лигнина на недорогом нанокompозитном электроде β -PbO₂/MWNT (электрод

с наночастицами β -PbO₂, нанесенными на многослойные углеродные нанотрубки) с развитой площадью поверхности в сочетании с его хорошей стабильностью предлагает многообещающий путь для разработки энергоэффективного процесса деполимеризации лигнина с целью производства биотоплива и лигниновых химикатов.

Заключение

По результатам изучения научной литературы последних лет процессы окислительного модифицирования гидролизных лигнинов для получения продуктов различного назначения остаются актуальной темой исследований. Окисленные лигнины применяются в основном как макромономеры в полимерном синтезе, что основано на реакционной способности фенольных и алифатических гидроксильных групп лигнинов и продуктов их окисления; в качестве источника фенольных групп, что обусловлено способностью образовывать жидкие высокомолекулярные спирты в реакциях оксипропилирования; для получения низкомолекулярных продуктов, среди которых основным является ванилин. Для получения порошковых продуктов окисленного лигнина интерес представляют малоэнергоёмкие ресурсосберегающие процессы электрохимического окисления гидролизных лигнинов в кислых электролитах до макромономеров, которые перспективны в качестве высокореакционноспособных ингредиентов новых композиционных материалов.

Литература

1. Gandini A. Lignin Fragments, in Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources (eds. M.N. Belgacem and A. Gandini), Elsevier, Amsterdam, 2008. Ch. 1. pp. 23-26.

2. Chatel G., Rogers R. D. Review: Oxidation of Lignin Using Ionic Liquids – An Innovative Strategy To Produce Renewable Chemicals // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2013. Vol. 2(3). pp. 322-339.

3. Wu L.C.-F., Glasser W. G. Engineering plastics from lignin. I. Synthesis of hydroxypropyl lignin // Journal of Applied Polymer Science. 1984. Vol. 29(4). pp. 1111-1123.

4. Nadji H., Bruzzè C., Belgacem M. N., Benaboura A., Gandini A. Oxypropylation of Lignins and Preparation of Rigid Polyurethane Foams from the Ensuing Polyols // Macromolecular Materials and Engineering. 2005. Vol. 290 (10). pp. 1009-1016.

5. Gandini A., Belgacem M.N. Partial or total oxypropylation of natural polymers and the use of the ensuing materials as composites or polyol macromonomers, in Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources (eds. M.N. Belgacem and A. Gandini). Elsevier, Amsterdam, 2008. Ch. 12. pp. 273-288.

6. Arefmanesh M., Vuong T.V., Moble, J.K., et al. Bromide-Based Ionic Liquid Treatment of Hardwood Organosolv Lignin Yielded a More Reactive Biobased Polyol // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2020. Vol. 59 (42). pp. 18740-18747.

7. Abid A., Brosse N., Ziegler-Devin I., Gabsi S. Production and characterization of rigid polyurethane foam by oxypropylation of organosolv lignin extracted from exhausted olive pomace // Journal of Polymer Research. 2020. Vol. 27 (9). doi.org/10.1007/s10965-020-02228-9.

8. Сазанов Ю.Н. Лигнин-полимерные композиты // Лесной журнал. 2014. №5. С. 153-172.

9. Kuznetsov B.N., Malyar Yu.N., Kuznetsova S.A., et al. Isolation, Study and Application of Organosolv Lignins // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2016. Vol. 4. pp.454-482.

10. Cateto C.A., Barreiro M.F., Rodrigues A.E., Belgacem M.N. Optimization Study of Lignin Oxypropylation in View of the Preparation of Polyurethane Rigid Foams // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009. Vol. 48 (5). pp. 2583-2589.
 11. Gomes E.D., Rodrigues A.E. Recovery of vanillin from kraft lignin depolymerization with water as desorption eluent // *Separation and Purification Technology*. 2020. Vol. 239. 116551.
 12. Silva E.A.B. da, Zabkova M., Araújo J.D., et al. An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin // *Chemical Engineering Research and Design*. 2009. Vol. 87 (9). pp. 1276-1292.
 13. Chatel G., Rogers R.D. Review: Oxidation of Lignin Using Ionic Liquids – An Innovative Strategy To Produce Renewable Chemicals // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2013. Vol. 2(3). pp. 322-339.
 14. Szalaty T.J., Klapiszewski Ł., Jesionowski T. Recent developments in modification of lignin using ionic liquids for the fabrication of advanced materials – A review // *Journal of Molecular Liquids*. 112417.
 15. Tonucci L., Coccia F., Bressan M., et al. Mild Photocatalysed and Catalysed Green Oxidation of Lignin: A Useful Pathway to Low-Molecular-Weight Derivatives // *Waste Biomass Valor*. 2012. Vol. 3. pp.165-174.
 16. Hanson S. K., Wu R., Silks L. C–C or C–O Bond Cleavage in a Phenolic Lignin Model Compound: Selectivity Depends on Vanadium Catalyst // *Angewandte Chemie International Edition*. 2012. Vol. 51 (14). pp. 3410-3413.
 17. Евстигнеев Э.И. Окисление гидролизного лигнина пероксидом водорода в кислой среде // *Журнал прикладной химии*. 2013. Т. 86. № 2. С. 278-285.
 18. Евстигнеев Э.И. Электрохимические реакции лигнина // *Химия растительного сырья*. 2014. № 3. С. 5-42.
-



19. Garedeew M., Lin F., DeWinter T.M., et al. Greener Routes to Biomass Waste Valorization: Lignin Transformation Through Electrocatalysis for Renewable Chemicals and Fuels Production // ChemSusChem. 2020. [https://doi:10.1002/cssc.202000987](https://doi.org/10.1002/cssc.202000987).

20. Pan K., Tian M., Jiang Z.-H., et al. Electrochemical oxidation of lignin at lead dioxide nanoparticles photoelectrodeposited on TiO₂ nanotube arrays // Electrochimica Acta. 2012. Vol. 60. pp. 147-153.

21. Коваленко Е.И., Котенко Н.П., Смирнов В.А., Ляшко О.В. Электрохимическое хлорирование лигнина в неводных апротонных средах // Химия древесины. 1986. №5. С. 66-72.

22. Алиев З.М., Попова О.В., Алискеров А.Р. Электрохимическое хлорирование лигнина в растворах хлорида натрия при повышенных давлениях // Химическая технология. 2005. № 11. С. 8-12.

23. Коваленко Е.И., Попова О.В., Шерстюкова Н.Д. Электрохимическое фторирование лигнинов // Журнал прикладной химии. 1995. Т.68, №7. С. 1137-1142.

24. Попова О.В., Мальцева Т.А., Марьева Е.А., Тарасенко К.С. Электрохимическое окисление гидролизных лигнинов во фторидсодержащих водных электролитах // Российский химический журнал. 2016. Т. 60. № 1. С. 62-68.

25. Коваленко Е.И., Тихонова Л.В., Попова О.В., Александров А.А. Электрохимический синтез полифункциональных лигнинов // Электрохимия. 1996. Т.32, №1. С. 79-84.

26. Попова О.В. Электрохимическая модификация лигнинов и их использование в технологии материалов. Препринт. СПб.: ОЭЭП РАН, 2003. 40 с.

27. Попова О.В., Попова С.С., Ольшанская Л.Н. Перспективы использования искусственного графита из лигнина в электродах химических источников тока // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. № 5. С. 751-756.

28. Chang X., van der Zalm J., Thind S.S., Chen, A. Electrochemical oxidation of lignin at electrochemically reduced TiO₂ nanotubes // Journal of Electroanalytical Chemistry. 114049. doi:10.1016/j.jelechem.2020.114049.

29. Ghahremani R., Staser J.A. Electrochemical oxidation of lignin for the production of value-added chemicals on Ni-Co bimetallic electrocatalysts // Holzforschung. 2018. Vol. 72 (11). pp. 951-960.

30. Bateni F., Ghahremani R., Staser J.A. Electrochemical oxidative valorization of lignin by the nanostructured PbO₂/MWNTs electrocatalyst in a low-energy depolymerization process // Journal of Applied Electrochemistry. 2020. doi:10.1007/s10800-020-01451-y.

References

1. Gandini A. Lignin Fragments, in Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources (eds. M.N. Belgacem and A. Gandini), Elsevier, Amsterdam, 2008. Ch. 1. P. 23-26.

2. Chatel G., Rogers R. D. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2013. Vol. 2(3). pp. 322-339.

3. Wu L.C.-F., Glasser W. G. Journal of Applied Polymer Science. 1984. Vol. 29(4). pp. 1111-1123.

4. Nadji H., Bruzzèse C., Belgacem M. N., Benaboura A., Gandini A. Macromolecular Materials and Engineering. 2005. Vol. 290 (10). pp. 1009-1016.

5. Gandini A., Belgacem M.N. Partial or total oxypropylation of natural polymers and the use of the ensuing materials as composites or polyol macromonomers, in Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources (eds. M.N. Belgacem and A. Gandini). Elsevier, Amsterdam, 2008. Ch. 12. pp. 273-288.



6. Arefmanesh M., Vuong T.V., Moble, J.K., et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020. Vol. 59 (42). pp. 18740-18747.
 7. Abid A., Brosse N., Ziegler-Devin I., Gabsi S. *Journal of Polymer Research*. 2020. Vol. 27 (9). doi.org/10.1007/s10965-020-02228-9.
 8. Sazanov Yu.N. *Lesnoy zhurnal (Rus)*. 2014. N 5. pp. 153-172.
 9. Kuznetsov B.N., Malyar Yu.N., Kuznetsova S.A., et al. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2016. Vol. 4. pp. 454-482.
 10. Cateto C.A., Barreiro M.F., Rodrigues A.E., Belgacem M.N. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009. Vol. 48 (5). pp. 2583-2589.
 11. Gomes E.D., Rodrigues A.E. *Separation and Purification Technology*. 2020. Vol. 239. 116551.
 12. Silva E.A.B. da, Zabkova M., Araújo J.D., et al. *Chemical Engineering Research and Design*. 2009. Vol. 87 (9). pp. 1276-1292.
 13. Chatel G., Rogers R.D. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2013. Vol. 2(3). pp. 322-339.
 14. Szalaty T.J., Klapiszewski Ł., Jesionowski T. *Journal of Molecular Liquids*. 112417.
 15. Tonucci L., Coccia F., Bressan M., et al. *Waste Biomass Valor*. 2012. Vol. 3. pp.165-174.
 16. Hanson S. K., Wu R., Silks L. *Angewandte Chemie International Edition*. 2012. Vol. 51 (14). pp. 3410-3413.
 17. Yevstigneyev E.I. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 2013. Vol. 86. N 2. pp. 278-285.
 18. Yevstigneyev E.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2014. N 3. pp. 5-42.
 19. Garedeew M., Lin F., DeWinter T.M., et al. *ChemSusChem*. 2020. doi:10.1002/cssc.202000987.
 20. Pan K., Tian M., Jiang Z.-H., et al. *Electrochimica Acta*. 2012. Vol. 60. pp. 147-153.
-

21. Kovalenko Ye.I., Kotenko N.P., Smirnov V.A., Lyashko O.V. Khimiya drevesiny. 1986. N 5. pp. 66-72.
22. Aliyev Z.M., Popova O.V., Aliskerov A.R. Khimicheskaya tekhnologiya. 2005. N 11. pp. 8-12.
23. Kovalenko Ye.I., Popova O.V., Sherstyukova N.D. Zhurnal prikladnoy khimii. 1995. Vol. 68. N 7. pp. 1137-1142.
24. Popova O.V., Mal'tseva T.A., Mar'yeva Ye.A., Tarasenko K.S. Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal. 2016. Vol. 60. N 1. pp. 62-68.
25. Kovalenko Ye.I., Tikhonova L.V., Popova O.V., Aleksandrov A.A. Elektrokimiya. 1996. Vol. 32. N 1. pp. 79-84.
26. Popova O.V. Elektrokhimicheskaya modifikatsiya ligninov i ikh ispol'zovaniye v tekhnologii materialov [Electrochemical modification of lignins and their use in materials technology]. Preprint. Sankt-Peterburg: OEEP RAN, 2003. 40 p.
27. Popova O.V., Popova S.S., Ol'shanskaya L.N. Zhurnal prikladnoy khimii. 2008. Vol. 81. N 5. pp. 751-756.
28. Chang X., van der Zalm J., Thind S.S., Chen, A. Journal of Electroanalytical Chemistry. 114049. doi:10.1016/j.jelechem.2020.114049.
29. Ghahremani R., Staser J.A. Holzforschung. 2018. Vol. 72 (11). pp. 951-960.
30. Bateni F., Ghahremani R., Staser J.A. Journal of Applied Electrochemistry. 2020. doi:10.1007/s10800-020-01451-y.