

УДК 547.992:647.46

В.М.Резников

Белорусский технологический институт
им. С.М.КироваРЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЛИГНИНА
И ПУТИ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
В ПРОМЫШЛЕННОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Лигнин наряду с полисахаридами и белками – наиболее распространенное соединение биосферы, и если общее количество биомассы, образующейся на земном шаре, оценивается в 200 млрд. т, то на долю лигнина приходится до 40 млрд. т.

В отдаленной перспективе лигнин несомненно следует рассматривать в качестве важнейшего источника сырья промышленной органической химии. Так как лигнин является высокомолекулярным соединением, в основе которого лежит арилпропановая структурная единица, его использование в промышленности может осуществляться двумя путями: либо в виде полимера, обладающего совокупностью ценных физико-химических и химических свойств, либо в качестве исходного сырья для получения мономолекулярных органических соединений алифатического и ароматического рядов.

Настоящее сообщение посвящено рассмотрению перспективы использования лигнина в этом втором качестве.

Макромолекула лигнина обладает нерегулярной структурой, в которой арилпропановые фрагменты связаны друг с другом простыми эфирными и углерод-углеродными связями. Она полифункциональна и содержит метоксильные, фенольные, спиртовые, карбонильные и карбоксильные группы.

Лигнин различных растительных организмов и тканей отличается соотношением структурных звеньев, типов связей и содержанием функциональных групп. Однако макромолекулы различных лигнинов в общих чертах идентичны. В значи-

тельно большей степени отличаются от природных лигнинов и между собой промышленные лигнины: гидролизный, сульфатный, лигносульфонаты.

Природным лигнинам присуща высокая реакционная способность. Они в равной мере активны в электро- и нуклеофильных, а также радикальных реакциях. При этом нуклеофильная атака направлена на атомы углерода боковой цепи, электрофильная - на атомы кислорода и π -связи боковой цепи и ароматического ядра. Радикальные реакции, как и обычно, не обладают избирательностью. Особо важную роль в превращениях лигнина играют кислотно-основные реакции сольволиза, которые, с одной стороны, вызывают гидролитическую деструкцию эфирных и некоторых углерод-углеродных связей, а с другой - обуславливают конденсационные процессы: реакции сшивки, формирование трехмерной сетки вплоть до образования полициклических структур. Реакции деструкции и конденсационные процессы конкурируют между собой, и поэтому любые превращения лигнина, предполагающие его фрагментацию, сопровождаются образованием инертного высокомолекулярного продукта трехмерной структуры.

Эффективное использование растительного сырья для химической переработки должно предусматривать предварительное разделение углеводов и лигнина, так как только в этом случае можно создать технологические процессы, учитывающие при переработке специфику обоих компонентов растительных тканей.

В существующих технологических процессах образуются лигнины, отличные от природных пониженной реакционной способностью. В связи с этим промышленность химической переработки растительного сырья в будущем должна создать технологические процессы, обеспечивающие делигнификацию с получением полисахаридов и лигнина в малоизмененном виде. В этом отношении представляются весьма перспективными процессы делигнификации в органических растворителях /1, 2/. Имеющиеся в настоящее время данные позволяют говорить о создании подобных процессов уже в недалеком будущем.

Получение активных лигнинов, изолированных из расти-

тельной ткани, существенно облегчит их последующую деструкцию до мономолекулярных продуктов с необходимыми потребительскими свойствами.

Для фрагментации лигнина обычно используются 4 метода: сольволиз, окисление, пиролиз и гидрогенолиз.

С о л ь в о л и з /3, 4/. К сольволитическим методам деструкции лигнина можно отнести промышленные методы делигнификации древесины (сульфитный и сульфатный) и разнообразные методы ацидолиза в органических растворителях: спиртах, циклических эфирах, кетонах, диметилсульфоксиде и др.

Во всех сольволитических процессах фрагментация лигнина протекает в незначительной степени. В мягких условиях деструкция макромолекулы происходит только по бензильным эфирным связям в открытой цепи, которых в лигнине немного. Остальные эфирные и некоторые углерод-углеродные связи могут быть разрушены только в жестких условиях при высоких концентрациях реагентов и высоких температурах. Однако в этих условиях с большой скоростью идут конденсационные процессы, в результате чего трехмерная углерод-углеродная сетка уплотняется и осуществить глубокую деструкцию лигнинового вещества не удастся. В лучшем случае отщепляются мономерные и димерные фрагменты, находящиеся на периферии макромолекулы. Тем не менее некоторые полезные вещества могут быть получены как побочные продукты сульфатной и сульфитной варки целлюлозы. В частности, известен способ получения п-оксибензойной кислоты из сульфитного щелока варки древесины осины.

Щелочной плавкой лигносульфонатов получена протокатеховая кислота — один из компонентов химических волокон типа "Декрон". Из сульфатного щелока получают диметилсульфид, служащий исходным сырьем в производстве диметилсульфоксида.

О к и с л и т е л ь н а я д е с т р у к ц и я /4-6/. Существует ряд способов окислительной деструкции, которые можно подразделить на две группы превращений.

I. Способы, обеспечивающие окисление пропановых це-

пей, но не затрагивающие ароматических ядер. Они имеют целью получение информации о строении лигнина, в частности об углерод-углеродных связях между структурными единицами. К этой группе способов относится щелочное нитробензольное окисление, окисление окислами металлов, окисление метилированных лигнинов перманганатом в нейтральной и щелочной средах. При окислении лигнина названными выше реагентами получен широкий набор продуктов, главным образом ароматических оксисальдегидов, моно- и дикарбоновых оксикислот. Общий выход продуктов окислительной деструкции этого типа обычно не превышает 30–35%.

К образованию аналогичных продуктов приводит окисление щелочного лигнина и лигносульфонатов кислородом в щелочной среде. В частности, ванилин в Советском Союзе и за рубежом получают, окисляя сульфитный щелок кислородом воздуха при 150–160°C.

Ванилин используется главным образом в пищевой промышленности, однако его легко превратить в ванилиновую и протокатеховую кислоты, которые могут служить сырьем для получения синтетических волокон.

2. Способы, обеспечивающие глубокую окислительную деструкцию лигнина, включая ароматические ядра. При окислении гидролизного лигнина KMnO_4 в щелочной среде получены уксусная, щавелевая и бензолполикарбиновые кислоты (БПКК).

Большой интерес представляют бензолполикарбиновые кислоты, однако их выход слишком мал для того, чтобы процесс мог быть экономически эффективным.

При окислении перманганатом калия в кислой среде лигнин полностью деградирует. При окислении лигнина озоном главным продуктом реакции является щавелевая кислота. Кроме того, образуются уксусная, муравьиная и угольная кислоты. Лигнин легко окисляется перекисью водорода в щелочной среде, при этом в продуктах реакции присутствуют малоновая, оксиянтарная, щавелевоуксусная, фумаровая, щавелевая и уксусная кислоты.

Интересный окислитель – надуксусная кислота (НУК), которая при обработке ею древесины обладает высокой

избирательностью: глубоко окисляет лигнин и почти не затрагивает углеводы. В продуктах окисления лигнина НУК обычно обнаруживают о- и п-хиноны, фумаровую и малеиновую кислоты, муконовую кислоту и ее производные. Кроме того, в реакционной смеси всегда содержится метанол.

Из приведенного краткого обзора видно, что окислительная деструкция лигнина позволяет получать широкую гамму веществ. Однако все реакции окисления недостаточно изучены в плане изыскания оптимальных условий получения того или иного целевого продукта. Исключением в этом отношении является реакция окислительного нитрования. На ее основе разработан процесс дробного окисления гидролизного лигнина, обеспечивающий получение хинонитрополикарбоновых кислот (ХНПК) с выходом до 30%. При этом одновременно с выходом до 10% получается щавелевая кислота. Исследование ХНПК показало, что это смесь 5-6 изомерных кислот, содержащих о-хинонное кольцо, две карбоксильные и одну нитрогруппу. ХНПК - эффективные стимуляторы роста растений и в настоящее время выпускаются в виде товарного продукта.

Методы окислительной деструкции лигнина позволяют достигнуть достаточно высоких выходов различных кислот. Поэтому при соответствующей технологической переработке они могут использоваться для получения целевых продуктов (например, щавелевой кислоты).

При окислении лигнина неизбежна значительная потеря углерода в виде углекислого газа, и это практически неустранимый недостаток всех окислительных процессов.

П и р о л и з /4, 6, 7/. Пиролиз лигнина описан в многочисленных работах. Обычно его применяют для получения древесного угля, выход которого достигает 50-60%. Выход смолы, как правило, не превышает 10-12%, а выход водного дистиллята сильно колеблется в зависимости от влажности исходного сырья. Содержание фенолов в смоле обычно составляет 35-50%, причем их состав весьма разнообразен. В частности, в наибольшем количестве получаются фенол, крезолы, ксиленолы, гваякол, пирокатехин и др. В водном дистилляте содержатся уксусная и муравьиная кислоты, метанол

В целях увеличения выхода фенолов пиролиз лигнина предложено проводить в антраценовом масле, что позволяет увеличить выход фенолов до 12% в расчете на исходный лигнин. В ряде работ пиролиз осуществляли в атмосфере водорода в присутствии катализаторов гидрирования. В этих условиях до 60% лигнина превращалось в жидкие продукты, причем выход фенолов возрастал до 35% от исходного лигнина.

Пиролиз в чистом виде как способ превращения лигнина в низкомолекулярные соединения, вероятно, малоперспективен, поскольку в этом случае не менее 50% углерода превращается в уголь, а еще до 20% переходит в низкомолекулярные газобразные соединения. Однако пиролиз в сочетании с гидрогенизацией может оказаться весьма эффективным способом деструкции лигнина.

Гидрогенолиз /4, 5, 7/. Уже первые опыты гидрогенизации древесины и лигнина показали, что они могут быть превращены в жидкие продукты, содержащие углеводороды и фенолы. Эта реакция использовалась для изучения строения лигнина, и в результате ее установлено, что гидрогенолиз приводит к образованию мономерных фрагментов типа арилпропана и циклогексилпропана. В дальнейшем исследования процесса гидрогенизации лигнина развивались в двух направлениях. Во-первых, были изысканы условия мягкого гидрогенолиза в растворах (диоксана, водной щелочи), при которых удалось из продуктов гидрогенолиза выделить димерные и тримерные фрагменты лигнина. Эти данные дополнили сведения о характере углерод-углеродных связей между мономерными звеньями макромолекулы лигнина. Во-вторых, были осуществлены исследования высокотемпературного гидрогенолиза. Найдены оптимальные температуры и катализаторы, обеспечивающие деструкцию лигнина до низкомолекулярных фенолов с выходом последних до 40% в расчете на исходное сырье. Эти исследования в Японии и СССР /6/ привели к разработке технологии получения фенолов из промышленных лигнинов.

С учетом непрерывного роста цен на нефтехимическое сырье эти процессы, вероятно, уже в недалеком будущем станут конкурентоспособными в сравнении с традиционными спо-

способами получения фенолов.

В 1973-1974 гг. опубликованы данные исследований гидрокрекинга лигниновой смолы /9, 10/, согласно которым в указанных условиях при $t = 450-490^{\circ}$ можно существенно улучшить в катализате состав фенолов в одном случае /9/ и всю смолу превратить в ароматические и алифатические углеводороды - в другом /10/. Эти исследования открывают широкие перспективы использования лигнина в качестве сырья для промышленной органической химии.

Действительно, осуществление двухстадийного процесса, включающего гидрогенолиз на первой ступени и гидрокрекинг на второй, позволяет превращать лигнин в углеводороды - традиционное сырье современной химической и нефтехимической промышленности. Достоинства подобного процесса очевидны, и его реализация представляется многообещающей.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. F i s c h e r F., W i e n h a u s O. Das Lösungsmittel Dimethylsulfoxid und seine Anwendung in der Holzchemie. - Holztechnologie, 1972, Bd 13, N 3, S. 161-166.
2. А н и к е е н к о Т.С. Исследование влияния апротонных растворителей на кислотно-каталитические реакции модельных соединений фрагментов лигнина. Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Рига, 1979. 154 с.
3. Ш о р ы г и н а Н.Н., Р е з н и к о в В.М., Е л к и н В.В. Реакционная способность лигнина. М., 1976. 365 с.
4. Лигнины. Под ред. К.В. Сарканена, К.Х.Людвига. Пер. с англ. М., 1975. 609 с.
5. Г р у ш н и к о в О.П., Е л к и н В.В. Достижения и проблемы химии лигнина. М., 1973. 283 с.
6. Ч у д а к о в М.И. Промышленное использование лигнина. М., 1972. 207 с.
7. Б р а у н с Ф.Э., Б р а у н с Д.А. Химия лигнина. Пер. с англ. М., 1964. 849 с.

8. Б р о н е в и ц к и й В.Е., К а м и н с к а я Л. Л.,
И к р а м о в а Д.Р. Гидрогенолиз лигнина. - Гидро -
лизн. и лесохим. пром-сть, 1971, № 8, с. 14.
9. Н и з т б а с к а К., B r e d e n b e r g J. Hudroc-
racking of lignin of tar and lignin model compounds. -
Papeeri ja puu, 1973, t.55, N 3, s. 129-134.
10. Р а ч и н с к и й А.В., Л е в и н А.Д. Состав продук-
тов гидрокрекинга суммарного масла из смолы пиролиза лиг-
нина. - Изв. вузов. Лесной журн., 1974, № I, с. III-
III.