

УДК 544.478-03+542.06

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЛИГНИНА В СРЕДЕ НИТРОБЕНЗОЛА С ПОЛУЧЕНИЕМ ВАНИЛИНА

CATALYTIC OXIDATION OF LIGNIN IN THE MEDIUM OF NITROBENZENE WITH VANILLIN OBTAINING

©Шиманская Е. И.

канд. хим. наук

Тверской государственной технической университет
г. Тверь, Россия, shimanskaya-tstu@yandex.ru

©Shimanskaya E.

Ph.D., Tver State Technical University
Tver, Russia, shimanskaya-tstu@yandex.ru

©Шавлюкевич Г. С.

Тверской государственной технической университет
г. Тверь, Россия, shavlukevich.galina@yandex.ru

©Shavlukevich G.

Tver State Technical University
Tver, Russia, shavlukevich.galina@yandex.ru

©Гакипова Д. В.

Тверской государственной технической университет
г. Тверь, Россия fenil13@ya.ru

©Gakipova D.

Tver State Technical University
Tver, Russia, fenil13@ya.ru

Аннотация. Лигнин, благодаря своей структуре, является очень ценным поставщиком ароматических альдегидов, которые находят широкое применение в пищевой, химической и фармацевтической промышленности. Одним из них является ванилин, который широко используют в фармацевтической химии. Производные ванилина обладают антисептическими, бактерицидными свойствами. Лекарственные препараты, полученные из ванилина, используются для стимуляции пищеварения, лечения сердечнососудистых заболеваний. Нитробензол является самым селективным окислителем лигнина и потому дает максимально возможный выход ароматических альдегидов и является более предпочтительным по сравнению с кислородом, несмотря на свою токсичность. Наиболее распространенным катализатором при окислении нитробензолом лигнина является медь, однако подобные катализаторы достаточно сложно регенерировать и утилизировать. В данной статье рассмотрено окисление лигнина нитробензолом в щелочной среде в присутствии катализатора 3%Ru/MN270. MN270 представляет собой сверхсшитый полистирол, в порах которого методом импрегнации могут быть получены активные и стабильные частицы металла.

Abstract. Lignin, due to its structure, is a very valuable supplier of aromatic aldehydes which find wide application in food, chemical and pharmaceutical industries. One of these substances is

vanillin, which is widely used in pharmaceutical chemistry. Derivatives of vanillin have antiseptic and antibacterial properties. Drugs, derived from vanillin, are used to stimulate digestion, to treat cardiovascular diseases. Nitrobenzene is the most selective oxidant of lignin and therefore gives the highest possible yield of aromatic aldehydes and is more preferable in comparison with oxygen, despite its toxicity. The most common catalyst for nitrobenzene oxidation of lignin is copper, however, such catalysts is quite difficult to regenerate and recover. This article describes the oxidation of lignin with nitrobenzene in an alkaline medium in the presence of a catalyst 3% Ru/MN270. MN270 is a hypercrosslinked polystyrene in the pores of which can be obtained an active and stable metal particles by the method of impregnation.

Ключевые слова: лигнин, окисление, сверхсшитый полистирол, нитробензол.

Keywords: lignin, oxidation, hypercrosslinked polystyrene, nitrobenzene.

Ароматические альдегиды являются важным сырьем для фармацевтической химии. Лигнин состоит из мономеров гваяцилпропанового, сирингилпропанового, п-гидроксипропанового типа, из которых можно получить ароматические оксиальдегиды: ванилин, сиреневый альдегид, п-гидроксибензальдегид. Одним из этих альдегидов является ванилин, имеющий большое значение для фармацевтической промышленности. Благодаря наличию реакционно-способных функциональных групп ванилин используется для производства папаверина, фтивазида, L-ДОФА, производных, обладающих биологической активностью, антисептическими, бактерицидными, антиоксидантными свойствами.

При окислении лигнина нитробензолом, оксидами металлов, кислородом в щелочной среде, кислородом и озоном в среде органического растворителя получают ароматические оксиальдегиды [1]. Из ванилина можно получить следующие медицинские препараты: цикловалон – лекарство, стимулирующее пищеварение, допамин – симпатомимическое средство, этамиван – укрепляющее и стимулирующее средство, метилдоп – противогипертоническое средство, леведопа – для лечения болезни Пракинсона, денопамин – кардиостимулирующее средство [2].

Сырьем для получения ароматических альдегидов является отходы лесопиления, окорки, лесозаготовки, отходы сульфитных и сульфатных щелохов из лигнинсодержащих отработанных варочных жидкостей. Наиболее выгодным сырьем для производства являются отходы лесопиления, а наиболее доступными – отработанные щелоки сульфат – и сульфит – целлюлозных производств.

Одним из способов получения ванилина из лигнина является окисление последнего кислородом воздуха в водно-щелочной среде при высоких температурах и давлении в присутствии гидроксида меди в качестве катализатора. Процесс протекает 5-150 минут при непрерывной подаче щелочи в реактор [3]. Вообще, наиболее эффективными катализаторами окисления лигнина в щелочной среде являются оксиды и гидроксиды переходных металлов – Cu(2), Co(3), Ag(1), Mn(4), так как они обладают невысоким редокс-потенциалом (от 0.15 до 0.35 вольт) в щелочной среде. Чаще всего используют катализаторы на основе Cu(2), поскольку медь имеет наименьший редокс-потенциал [4].

Экспериментальная часть

Катализатор синтезировали методом пропитки сверхсшитого полистирола марки MN270 (Purolite Inc., Великобритания) по влагоемкости водными растворами прекурсора

гидроксотрихлорида рутения ($\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$) в комплексном растворителе: тетрагидрофуран + метанол + вода в соотношении 4:1:1 при комнатной температуре [5, 6]. Катализатор высушивали при температуре $70\text{ }^\circ\text{C}$, после чего при $80\text{ }^\circ\text{C}$ обрабатывали смесью едкого натра и пероксида водорода. Затем катализатор промывали водой и снова высушивали при $85\text{ }^\circ\text{C}$. Содержание металла в синтезированном катализаторе составило 3% [7].

Реакцию окисления проводили в шестиячеичном реакторе PARR, снабженном магнитной мешалкой. В реактор вносили навеску лигнина, 5 мл NaOH и необходимый объем нитробензола. Реакцию проводили в атмосфере азота при температуре $120\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ и рабочем давлении 3-4 Мпа в течение 2 часов.

Для экспериментов использовался лигнин, извлеченный из опилок хвойных пород, полученных с лесоперерабатывающего завода. Извлечение проводили по методике [8] после предварительного гидролиза целлюлозы. В результате получили выход лигнина 20,7 %, что соответствует литературным данным $20,8 \pm 1,7\%$ [9].

Для определения состава выделенного лигнина и его сравнения с промышленным образцом было проведено ИК-спектрометрическое исследование, представлено на Рисунке 1. Исследование проводилось с использованием ИК-Фурье-спектрометр IRPrestige-21 (Shimadzu, Япония) с делителем потока, выполненным из иодида цезия, и программным пакетом IRSolution.

Было показано наличие основных пиков, характерных для лигнина. Идентификация проводилась по данным литературного анализа.

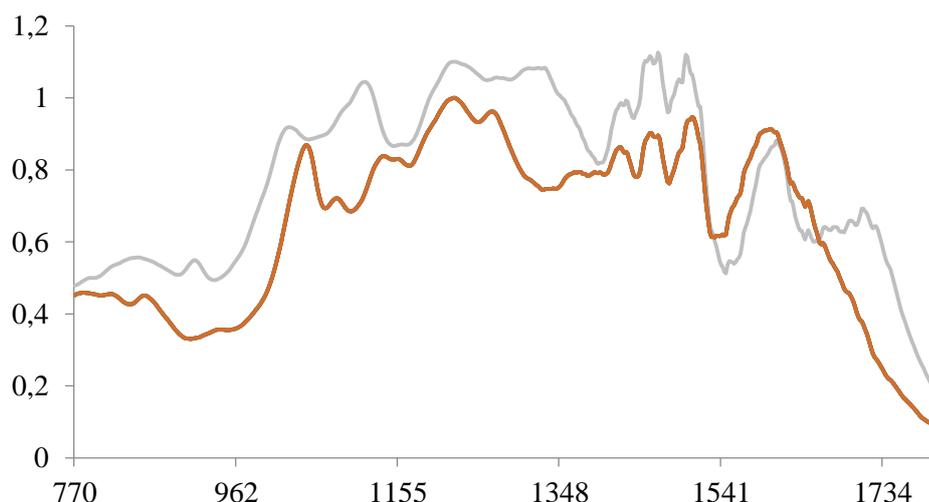


Рисунок 1. ИК-спектры щелочного промышленного лигнина (красный) и выделенного из опилок хвойных пород лигнина (серый)

Для лигнинов характерны несколько основных полос поглощения, которые относят к определенным структурным группам.

Основными полосами являются следующие: $3460\text{--}3412\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания OH групп), $3000\text{--}2842\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания C-H метильных и метиленовых групп), $1738\text{--}1709\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания C=O карбоксильных групп), $1605\text{--}1593\text{ см}^{-1}$ (C-C-валентные колебания ароматического кольца и валентные колебания C=O), $1515\text{--}1505\text{ см}^{-1}$ (C-C валентные ароматические скелетные колебания), $1470\text{--}1460\text{ см}^{-1}$ (C-H деформационные

асимметричные колебания), 1430-1422 см^{-1} (С-Н асимметричные деформационные колебания метоксильных групп), 1370-1365 (С-Н деформационные симметричные колебания), 1330-1325 см^{-1} (скелетные колебания сиригильного кольца), 1270-1275 см^{-1} (скелетные колебания гваяцильного кольца), 1128-1125 см^{-1} (С-Н ароматические плоскостные деформационные колебания, С-О валентные колебания вторичных спиртов, С-О-С асимметричные валентные колебания), 1085-1030 см^{-1} (С-О и С-Н деформационные колебания).

Различие в спектрах лигнинов наблюдалось в области поглощения 1738-1709 см^{-1} и в области 1430-1422 см^{-1} (для уксуснокислого лигнина характерна наибольшая интенсивность этих полос по сравнению с другими типами). В спектре сернокислого лигнина наблюдается высокая интенсивность полос поглощения в области 1605-1593 см^{-1} . Высокая интенсивность полос в области 1128-1125 см^{-1} в уксуснокислом и сернокислом лигнинах указывает на присутствие значительного количества кислородсодержащих функциональных групп.

Для определения стабильности исследуемого лигнина и используемых каталитических систем применялся термогравиметрический анализ, который представлен на Рисунке 2. Он заключается в измерении изменения массы исследуемого образца от температуры. Предварительно взвешенный до постоянной массы в степени 10^{-7} г образец помещался на термовесы TG 209 F1 (NETZSCH, Германия), после чего запускалась программа термообработки. По результатам анализа было выявлено, что образцы каталитических систем не претерпевают структурных изменений при температуре реакции. В самом лигнине есть несколько участков потери массы, первый отвечает за потерю влаги, остальные за потерю массы после 300 °С.

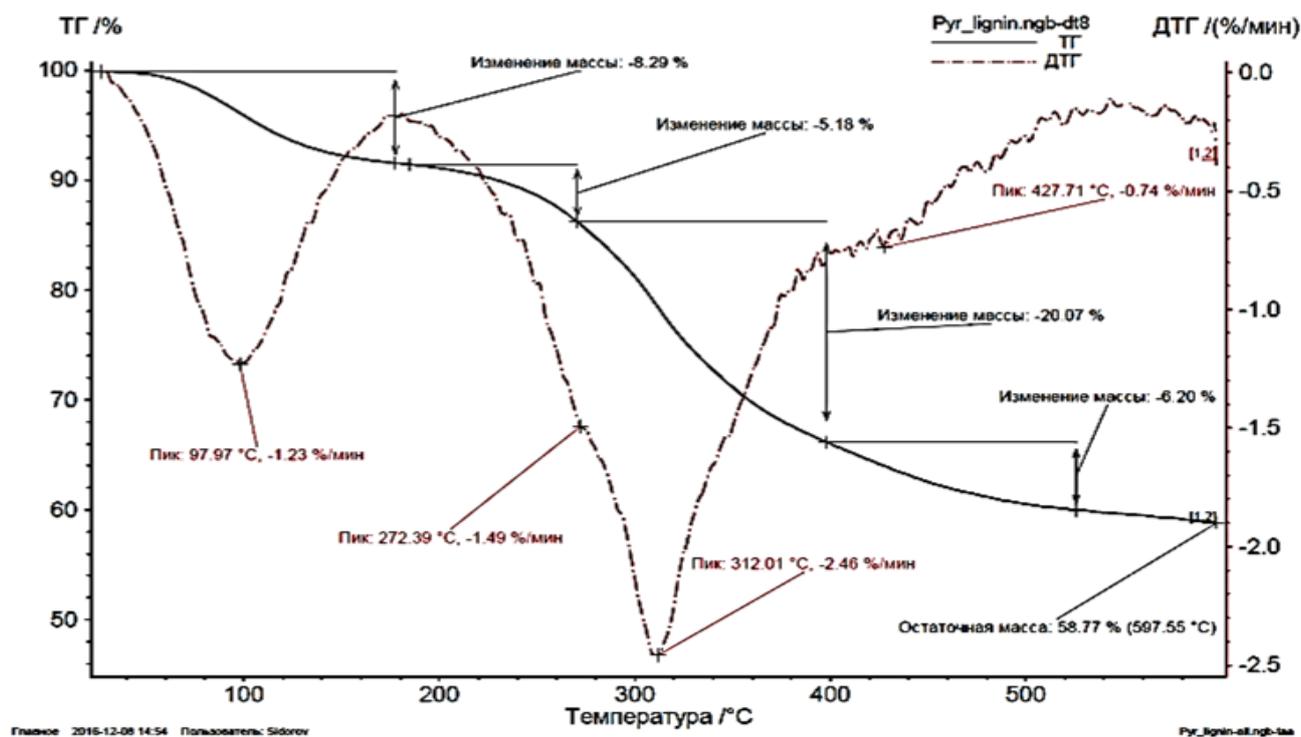


Рисунок 2. Термогравиметрический анализ лигнина

Ванилин определяли на хроматографе GC-2010 с масс-спектрометром. Были выбраны следующие условия: температура колонки 50 °С, температура впрыска 260 °С, давление газа 192,9 кПа, скорость потока 20 мл/мин, линейная скорость 20.6 см/сек, выдерживание 8 минут при 50 °С далее 15 минут при 280 °С, общее время 45 минут. Колонка HP-1, длина 100,0 м [10, 11].

В результате опыта получили следующие данные, представленные в Таблице.

Таблица.

ВЫХОД ВАНИЛИНА В КАТАЛИТИЧЕСКОМ И НЕКАТАЛИТИЧЕСКОМ ПРОЦЕССАХ

T °С	Выход ванилина, %	
	Некаталитический процесс	3% Ru/MN-270
120	10	18
160	12	21
200	8	20

Уменьшение выхода ванилина с повышением температуры связано с его дальнейшим превращением. Оптимальной температурой является 160 °С.

По полученным данным была определена кажущаяся энергия активации по графикам $\ln(c) = f(1/T)$. Для некаталитического процесса $E_{a \text{ каж}} = 72,623$ кДж/моль, для каталитического $E_{a \text{ каж}} = 37,372$ кДж/моль.

Экспериментальная часть

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что каталитическая система 3%Ru/MN270 является активной и селективной в процессе окисления лигнина с получением ванилина в среде нитробензола. Максимальный выход ванилина 21% при температуре 160 °С. Данная каталитическая система является стабильной в условиях реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований в рамках проекта 15-08-00245 А.

Список литературы:

1. Гоготов А. Ф., Рыбальченко Н. А., Бабкин В. А. Достижение и проблемы переработки лигнина в ароматические альдегиды // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. №9. С. 161-167.
2. Дейнеко И. П. Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы // Химия растительного сырья. 2012. №1. С. 5-20.
3. Тарабанько В. Е., Кайгородов К. Л., Челбина Ю. В., Ильин А. А. Способ получения ванилина. Патент на изобретение RUS 2519550 04.03.2013.
4. Тарабанько В. Е., Коропачинская Н. В. Каталитические методы получения ароматических альдегидов из лигнинсодержащего сырья // Химия растительного сырья. 2003. №1. С. 5-25.

5. Sapunov V. N., Grygoriev M. E., Sulman E. M., Konyaeva M. V., Matveeva V. G. d-Glucose Hydrogenation over Ru Nanoparticles Embedded in Mesoporous Hypercrosslinked Polystyrene // *Journal of Physical Chemistry A*. 2013. V. 117. P. 4073-4083.
6. Manaenkov O. V., Matveeva V. G., Sulman E. M., Filatova A. E., Makeeva O. Yu., Kislitza O. V., Sidorov A. I., Doluda V. Yu., Sulman M. G. Ru-Containing Polymeric Catalysts for Cellulose Conversion to Polyols // *Topics in Catalysis*. 2014. V. 57. P. 1476-1482.
7. Matveeva V. G., Manaenkov O. V., Sulman E. M., Rebrov E. V., Doluda V. Yu., Kislitza O. V., Sidorov A. I., Sulman M. G. Hydrolytic hydrogenation of cellulose in subcritical water with the use of the Ru-containing polymeric catalysts // *Catalysis Today*. 2017. T. 280. P. 45-50.
8. Костюкевич Н. Г. Химия древесины: метод. рекомендации для студентов спец. 240406; СПбЛА, Каф. химии древесины и синтетических полимеров. СПб., 2010. 90 с.
9. Гришечко Л. И. Исследование процессов синтеза из древесного лигнина жидких углеводородов и аэрогелей. Красноярск, 2014.
10. Чигиринец Е. Э., Воробьева В. И., Бережницкая А. С. Исследования химического состава спиртового экстракта шрота рапса // *Химия растительного сырья*. 2014. №1. С. 209-214.
11. Овчинников Д. В., Косяков Д. С., Ульяновский Н. В. Определение родственных лигнину фенолов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // *Аналитика и контроль*. 2014. Т. 18. №3. С. 302-309.

References:

1. Gogotov, A. F., Rybalchenko, N. A., & Babkin, V. A. (2001). Achievement and problems of processing lignin in aromatic aldehydes. *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya*, (9), 161-167
2. Deineko, I. P. (2012). Utilization of lignins: achievements, problems and prospects. *Khimiya rastitel'nogo syriya*, (1), 5-20
3. Tarabanko, V. E., Kaigorodov, K. L., Chelbina, Yu. V., & Ilyin, A. A. (04.03.2013). Method for the preparation of vanillin. Patent for invention RUS 2519550
4. Tarabanko, V. Ye., & Koropachinskaya, N. V. (2003). Catalytic methods for obtaining aromatic aldehydes from lignin-containing raw materials. *Khimiya rastitel'nogo syriya*, (1), 5-25
5. Sapunov, V. N., Grygoriev, M. E., Sulman, E. M., Konyaeva, M. V., & Matveeva, V. G. (2013). d-Glucose Hydrogenation over Ru Nanoparticles Embedded in Mesoporous Hypercrosslinked Polystyrene. *Journal of Physical Chemistry A*, 117, 4073 - 4083
6. Manaenkov, O. V., Matveeva, V. G., Sulman, E. M., Filatova, A. E., Makeeva, O. Yu., Kislitza, O. V., Sidorov, A. I., Doluda, V. Yu., & Sulman, M. G. (2014). Ru-Containing Polymeric Catalysts for Cellulose Conversion to Polyols. *Topics in Catalysis*, 57, 1476-1482
7. Matveeva, V. G., Manaenkov, O. V., Sulman, E. M., Rebrov, E. V., Doluda, V. Yu., Kislitza, O. V., Sidorov, A. I., & Sulman, M. G. (2017). *Catalysis Today*, 280, 45-50
8. Kostyukevich, N. G. (2010). Wood chemistry: met. recommendations for students; SPBLA, Kaf. chemistry of wood and synthetic polymers. St. Petersburg, 90
9. Grishechko, L. I. (2014). Investigation of synthesis processes from wood lignin of liquid hydrocarbons and airgels. Krasnoyarsk
10. Chigirinets, E. E., Vorobyova, V. I., Berezhnitskaya, A. S. (2014). Research chemical composition of alcohol extract of rape. *Khimiya rastitel'nogo syriya*, (1), 209-214

11. Ovchinnikov, D. V., Kosyakov, D. S., & Ulyanovskiy, N. V. (2014). Determination of lignin-related phenols by the method of high-performance liquid chromatography. *Analitika i kontrol*, 18, (3), 302-309

*Работа поступила
в редакцию 21.10.2017 г.*

*Принята к публикации
25.10.2017 г.*

Ссылка для цитирования:

Шиманская Е. И., Шавлюкевич Г. С., Гакипова Д. В. Каталитическое окисление лигнина в среде нитробензола с получением ванилина // Бюллетень науки и практики. Электрон. журн. 2017. №11 (24). С. 29-35. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/shimanskaya-shavlukevich> (дата обращения 15.11.2017).

Cite as (APA):

Shimanskaya, E., Shavlukevich, G., & Gakipova, D. (2017). Catalytic oxidation of lignin in the medium of nitrobenzene with vanillin obtaining. *Bulletin of Science and Practice*, (11), 29-35