

УДК 668.474:547.576

## Получение ароматических альдегидов из отходов производства биобутанола

В. Е. ТАРАБАНЫКО, К. Л. КАЙГОРОДОВ, Н. В. КОРОПАЧИНСКАЯ, Ю. В. ЧЕЛБИНА, А. А. ИЛЬИН

*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, проспект К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)**E-mail: veta@icct.ru*

(Поступила 16.12.11; после доработки 05.06.12)

### Аннотация

Исследован процесс каталитического окисления кислородом древесины осины и ферментативного лигнина – отхода переработки древесины осины в биобутанол – в статическом реакторе с использованием вращающейся магнитной мешалки в щелочной среде. Изучено влияние температуры и режима подачи щелочи в реактор на выход сиреневого альдегида и ванилина. Установлено, что ферментативный лигнин близок к нативному лигнину и более эффективен по сравнению с лигносульфонатами для использования в качестве сырья для получения ванилина и сиреневого альдегида. Экспериментально реализовано разделение стадий окисления лигнина кислородом, с одной стороны, и ретроальдольного расщепления продуктов окисления в ванилин и сиреневый альдегид – с другой.

**Ключевые слова:** ванилин, сиреневый альдегид, древесина, осина, биобутанол, ферментативный лигнин, отходы, технология, каталитическое окисление, механизм

### ВВЕДЕНИЕ

В последние 20 лет биотехнологии становятся все более востребованными в мировом производстве моторного топлива. Производство биобутанола второго поколения – интенсивно развивающийся процесс, направленный в первую очередь на производство топлива из непищевых возобновляемых источников углеводов, древесины и отходов деревообрабатывающей промышленности [1, 2]. В ОАО “Корпорация “Биотехнологии” разработана новая технология получения ферментативного бутанола из целлюлозосодержащего сырья [2]. На первой стадии производства измельченная до микронных размеров древесина подвергается ферментативному гидролизу. Растворы сахаров поступают на дальнейшую переработку в бутанол, ацетон и этанол. Лигнин, образующийся на стадии ферментативного гидролиза целлюлозы, предлагается использовать для производства топливных пеллет [3].

Содержание лигнина в древесине различных пород варьирует от 20 до 40 % [4]. Путем каталитического окисления из него получают ароматические оксиальдегиды, ванилин и сиреневый альдегид; из лигнинов хвойных пород образуется ванилин, а лиственные породы дают смесь ванилина и сиреневого альдегида [5–8]. Выходы ароматических альдегидов из нативных лигнинов, т. е. в процессах окисления древесины, превышают 20 мас. % для хвойных пород и достигают 40 % в расчете на лигнин при окислении лиственных пород древесины [9]. В процессах химической переработки древесины на целлюлозно-бумажных комбинатах лигнин претерпевает значительные изменения, в том числе, конденсационного характера. Такие лигнины при окислении дают значительно меньший (в 2–3 раза) выход ароматических альдегидов по сравнению с нативными [10].

Ранее было показано, что при окислении бурых гнилей древесины, т. е. лигнинов, об-

разующихся при распаде древесины под действием целлюлозоразрушающих грибов в природных условиях (ферментативные лигнины, ФЛ), ароматические альдегиды образуются с высокими выходами. При окислении ФЛ ели образуется 13.9 мас. % ванилина [11], сосны – 19 мас. % [12], а при окислении ФЛ березы получено 3.75 мас. % ванилина и 11.15 мас. % сиреневого альдегида [12]. Эти данные соответствуют 80–90 % от выходов альдегидов в аналогичных процессах окисления древесины. Только в [13] окисление бурой гнили ели Дугласа оксидом меди дало 8 % по сравнению с 20 % ванилина при окислении соответствующей древесины [14]. Столь существенное различие может быть связано со слишком глубокой деструкцией древесины и, следовательно, лигнина грибами бурой гнили в [13]: содержание лигнина Класона в бурой гнили ели Дугласа составляло 89.5 %, а сосны – 66 % [12].

Двух-трехкратное превышение выходов ароматических альдегидов из ФЛ по сравнению с техническими (в том числе применявшимися в промышленном масштабе до 70-х годов XX века лигносульфонатами) указывает на привлекательность ФЛ в качестве сырья для производства ванилина и сиреневого альдегида [10]. Ресурсы бурых гнилей в природе огромны, но рассеяны и потому бесперспективны для использования в качестве промышленного сырья.

При производстве биобутанола на стадии ферментативного гидролиза в промышленных масштабах образуется субстрат, аналогичный по своим свойствам и близкий по структуре к лигнину бурых гнилей древесины [15, 16]. Следовательно, ФЛ – отход производства биобутанола – может оказаться перспективным сырьем для получения ванилина и сиреневого альдегида.

Цель настоящей работы – исследование каталитического окисления ФЛ кислородом в щелочной среде.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошок ФЛ осины, полученный обработкой суспензии древесной пыли осины (*Populus tritumula*) в воде комплексом гидролитических ферментов (целлюлаза, ксиланаза, целлобиаза) в соотношении

2.5 г/кг пыли при 55 °С в течение 12 ч [17], а также воздушно-сухую древесину осины (фракция менее 0.1 мм).

Состав ФЛ и древесины определялся по методикам, описанным в работе [18]. Содержание целлюлозы в ФЛ, определенное азотно-спиртовым методом, составило 21.8 мас. % в расчете на абсолютно сухое вещество, лигнина (определено сернокислотным методом) – 55.1 мас. %, влажность – 3.4 мас. %. Содержание лигнина в древесине осины 21.8 мас. %.

Эксперименты проводили в автоклаве из нержавеющей стали вместимостью 1 л при температурах 120–170 °С и парциальном давлении кислорода 0.2 МПа. Перемешивание осуществлялось с помощью магнитной мешалки (800–900 мин<sup>-1</sup>, диаметр автоклава 85 мм, магнитная мешалка, диаметр 10 мм, длина 60 мм, критерий Рейнольдса, рассчитанный для чистой воды,  $Re = (2.9–3.2) \times 10^5$ ). Кислород в реактор подавали из калиброванной буферной емкости через специальный вентиль по мере поглощения реакционной массой, поддерживая постоянное давление. Объем поглощенного кислорода измеряли по снижению давления в буферной емкости. Температуру регулировали автоматически с точностью  $\pm 1$  °С.

Реакционную массу готовили путем последовательного добавления в реактор при перемешивании 3.75–7.50 г сухого ФЛ или древесины осины, 7.7–15 г NaOH, 150 мл H<sub>2</sub>O и 3.2–5 г катализатора (CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O).

Непрерывную подачу раствора щелочи в реактор под давлением в соответствующих экспериментах обеспечивали с помощью дозирующего насоса НД-10-100. Загрузка: 8.75 г лигнина, 3.73 г катализатора, 125 мл воды;  $T = 160$  °С, давление кислорода 2 атм. На 45-й минуте реактор продували аргоном для прекращения окисления; подача раствора 3.85 М NaOH со скоростью 50 мл/ч в течение 45 мин, затем 150 мл/ч в течение 5 мин.

Через определенные промежутки времени (5, 10, 15 мин и т. д.) отбирали пробы реакционной массы. Полученные пробы объемом 13–15 мл доводили раствором 1 М HCl до pH 3–4 и исчерпывающе экстрагировали этилацетатом.

Окисление ФЛ нитробензолом проводили в качающемся реакторе из нержавеющей стали вместимостью 100 мл при  $(170 \pm 4)$  °С в течение 3 ч. Загрузка: 1.8 г лигнина, 37.5 мл

раствора 2 М NaOH, 2.1 мл нитробензола [19]. По окончании процесса реакцию массу подкисляли раствором серной кислоты (1.5 мл 40 %  $H_2SO_4$ ) и экстрагировали хлороформом.

Концентрацию альдегидов определяли методом ГЖХ (колонка 30 м × 0.32 мм, НЖФ SE-30). Температура колонки 170 °С. Внутренний стандарт – антрацен.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Каталитическое окисление ферментативного лигнина

Использованная методика позволила изучить динамику накопления альдегидов в процессе окисления ФЛ и цельной древесины осины в различных условиях.

Зависимости выхода альдегидов от времени имеют два максимума и устойчиво воспроизводятся (рис. 1, 2). Такое бимодальное распределение может быть связано с особенностями деструкции разветвленных и сетчатых полимеров [20] или наличием двух форм лигнина, обладающих различной активностью в процессах окисления [12].

В используемом реакторе время выхода на максимумы, которое можно использовать для оценки скорости реакции, почти не изменяется при снижении температуры со 170 до 130 °С. Только при 120 °С наблюдается рез-

кое увеличение времени выхода на первый максимум, а второй максимум не зарегистрирован (табл. 1). Это свидетельствует о том, что в области температур выше 130 °С, несмотря на довольно высокую интенсивность перемешивания (800–900 мин<sup>-1</sup>), процесс окисления в реакторе с вращающейся магнитной мешалкой протекает в диффузионной области.

Известно, что окисление лигнинов в диффузионном режиме дает малые выходы ванилина и сиреневого альдегида [9, 21–23]. Так, скорость и селективность окисления лигнинсодержащих субстратов возрастает при снижении их концентрации в растворе и увеличении интенсивности массообмена [9, 21–23]. Оба эти эффекта связаны с переходом из диффузионной в кинетическую область протекания процесса.

Высокие выходы альдегидов в процессе гетерогенно-каталитического окисления газообразным кислородом получены в качающемся реакторе интенсивного перемешивания, где режим окисления близок к кинетическому, вплоть до температуры 160 °С [14, 23]. В таких условиях выход ароматических альдегидов при окислении порошка осиновой древесины при 160 °С достигает 31 мас. % [14, 23]. В используемом реакторе с вращающейся магнитной мешалкой массообмен менее интенсивен, и в таком режиме велика доля быстрого и глубокого, неселективного окисления в приповерхностной области раздела фаз газ – жидкость.

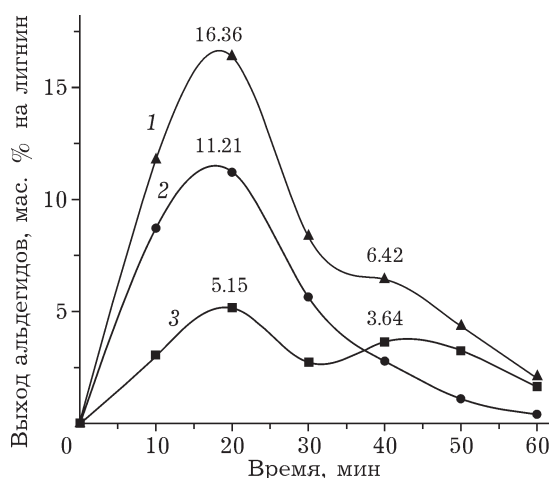


Рис. 1. Окисление ферментативного лигнина ( $T = 160$  °С, субстрат 7.5 г,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  3.2 г, NaOH 9.6 г,  $H_2O$  150 мл,  $p_{O_2} = 0.2$  МПа): 1 – суммарный выход продуктов; 2 – сиреневый альдегид; 3 – ванилин.

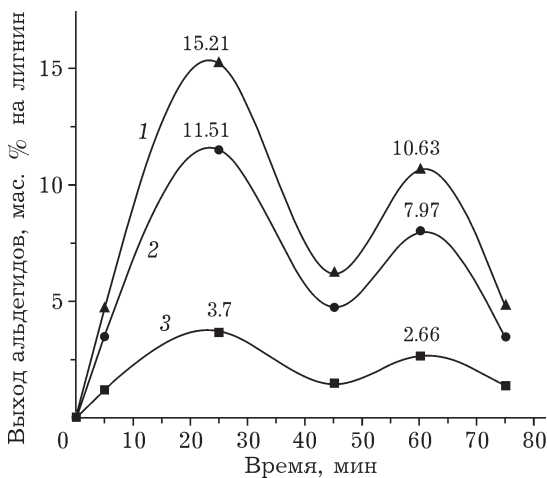


Рис. 2. Окисление цельной древесины осины ( $T = 160$  °С, древесина 15 г,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  3.2 г, NaOH 7.7 г,  $H_2O$  150 мл,  $p_{O_2} = 0.2$  МПа): 1 – суммарный выход продуктов; 2 – сиреневый альдегид; 3 – ванилин.

ТАБЛИЦА 1

Влияние условий окисления ферментативного лигнина и древесины осины на образование ароматических альдегидов

| Номер опыта | Температура, °С | Концентрация, г/л |        | Выход*, мас. % на лигнин (мин) |                    |                  |
|-------------|-----------------|-------------------|--------|--------------------------------|--------------------|------------------|
|             |                 | катализатора      | щелочи | Ванилин                        | Сиреневый альдегид | Сумма альдегидов |
| 1           | 120             | 9.41              | 45.29  | 1.60 (95)                      | 1.76 (75)          | 3.31 (75)        |
| 2           | 130             | 9.41              | 45.29  | 0.98 (30)                      | 4.66 (30)          | 5.64 (30)        |
|             |                 |                   |        | 1.64 (100)                     | 2.09 (70)          | 3.11 (80)        |
| 3           | 140             | 9.41              | 45.29  | 2.33 (35)                      | 3.60 (35)          | 5.93 (35)        |
|             |                 |                   |        | 3.36 (85)                      | 2.54 (85)          | 6.14 (85)        |
| 4           | 150             | 6.02              | 56.47  | 2.78 (30)                      | 6.50 (30)          | 9.28 (30)        |
|             |                 |                   |        | 1.43 (50)                      | 0.74 (50)          | 2.17 (50)        |
| 5           | 160             | 6.02              | 56.47  | 5.15 (20)                      | 11.21 (20)         | 16.36 (20)       |
|             |                 |                   |        | 3.64 (40)                      |                    | 6.42 (40)        |
| 6           | 170             | 6.02              | 56.47  | 2.86 (20)                      | 8.18 (20)          | 11.04 (20)       |
|             |                 |                   |        | 4.87 (70)                      | 2.00 (70)          | 6.87 (70)        |
| 7           | 160             | 6.02              | 45.29  | 3.70 (25)                      | 11.51 (25)         | 15.21 (25)       |
|             |                 |                   |        | 2.66 (60)                      | 7.97 (60)          | 10.63 (60)       |

*Примечание.* Концентрация субстрата в опытах № 1–6 составляла 44.12 г/л, в опыте № 7 – 88.24 г/л (древесина осины).

\*В скобках указано время достижения максимальных концентраций ароматических альдегидов.

В соответствии с этими закономерностями максимальные выходы альдегидов при окислении древесины осины и ФЛ составляют 15–16 мас. % в расчете на лигнин, в том числе 11 % сиреневого альдегида (см. рис. 1, 2, опыты № 5 и 7, табл. 1), что вдвое ниже по сравнению с максимальными результатами по окислению осинового лигнина кислородом. Тем не менее одинаковые выходы ароматических альдегидов из ФЛ и древесины указывают на то, что ФЛ осины окисляется в ванилин и сиреневый альдегид столь же эффективно, как и древесина.

Необходимо отметить, что полученные выходы практически совпадают с лучшими результатами окисления лигносульфонатов нитробензолом и кислородом [25, 26] и могут быть повышены при переходе процесса из диффузионной в кинетическую область. Проведенное нами нитробензольное окисление исследуемого ФЛ осины дает вдвое больший выход ароматических альдегидов по сравнению с результатами каталитического окисления (см. рис. 1) и демонстрирует максимальные возможности получения ароматических альдегидов из такого сырья (ванилин – 8.0 %, сиреневый альдегид – 26.4 %).

Следовательно, рассматриваемый ФЛ, как и лигнины бурых гнилей, при использовании в качестве субстрата для получения ароматических альдегидов потребует меньших расходов реагентов (щелочь, кислород) по сравнению, например, с лигносульфонатами и сульфитными щелоками.

Известно, что окисление лигнинов при низких (менее 160 °С) температурах сопровождается низкими выходами ванилина и сиреневого альдегида [9, 21–23]. Наблюдаемое систематическое уменьшение выходов ароматических альдегидов в 3–5 раз при снижении температуры со 160 до 120 °С (см. табл. 1) соответствует этим закономерностям.

#### *Механизм образования ароматических альдегидов*

Ранее нами был предложен механизм образования ванилина в процессе окисления лигнинов, который включает стадии окисления ионизированных фенольных групп лигнинов и последующее ретроальдольное расщепление фенолпропенальдегидного фрагмента, образующегося в результате окисления [26, 27].

В соответствии с предложенным механизмом процесс образования альдегидов можно

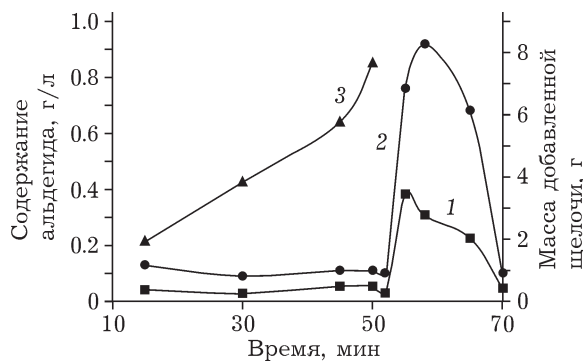


Рис. 3. Выход ароматических альдегидов в процессе окисления ферментативного лигнина в условиях непрерывной подачи щелочи в реактор: 1 – ванилин, 2 – сиреневый альдегид, 3 – щелочь.

разделить на две ступени: окисление фенолят-анионов структуры лигнина, которое может протекать в слабощелочной среде, и ретроальдольное расщепление фенолпропенальдегидного фрагмента, протекающее в сильнощелочной среде без окислителя. Такого рода разделение ступеней, проведенное экспериментальным путем, могло бы снизить расход щелочи в процессе, так как окисление при низких рН может ограничиться только окислением фенолят-ионов, т. е. обеспечить максимально возможную селективность.

Экспериментально рассматриваемое разделение процесса на ступени окисления и ретроальдольного расщепления реализовано путем непрерывной подачи щелочи в реактор в процессе окисления. Кислород в реактор подавали в течение 45 мин, после чего реактор продували аргоном, прекращая окисление, и вводили остаток щелочи для повышения рН до уровня, необходимого для ретроальдольного расщепления. Суммарное количество введенной щелочи в этом эксперименте совпадает с использовавшимся в предыдущих экспериментах (см. рис. 1).

На рис. 3 представлены результаты окисления ФЛ в условиях непрерывной подачи щелочи в реактор. В этих условиях в течение 45 мин под давлением кислорода и 7 мин после вытеснения кислорода аргоном ванилин практически не образуется. Это обусловлено низкой щелочностью раствора, которая достаточна для ионизации и окисления фенольных групп, но недостаточна для ретроаль-

дольного расщепления продуктов окисления в ванилин и сиреневый альдегид. С ростом щелочности раствора после 52 мин начинается ретроальдольное расщепление накопившихся при окислении фенолпропенальных фрагментов и быстрое образование альдегидов.

Можно предположить, что подход с непрерывной подачей щелочи в реактор обеспечит увеличение селективности процесса благодаря более мягким условиям окисления при низкой щелочности раствора и переходу процесса в кинетическую область в результате его замедления при низких рН. Однако суммарный выход ароматических альдегидов в процессе непрерывной подачи щелочи оказался в два-три раза меньше по сравнению с результатами основных экспериментов, в которых щелочь загружалась до начала опыта. Несмотря на проведенное разделение стадий окисления и ретроальдольного расщепления, а также приближение к кинетической области процесса, такой подход не позволяет повысить селективность процесса. По-видимому, это связано с большой скоростью окисления фенолпропенальдегидного фрагмента в побочные продукты в слабощелочной среде.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе показана возможность получения ванилина и сиреневого альдегида каталитическим окислением ферментативного лигнина – отхода процесса производства биобутанола. Окисление ферментативного лигнина и древесины осины в диффузионном режиме дает до 15–16 мас. % ароматических альдегидов в расчете на лигнин. Эти выходы практически совпадают с лучшими результатами окисления лигносульфонатов нитробензолом и кислородом (15–16 мас. % в расчете на лигнин) и могут быть повышены путем перевода процесса из диффузионной в кинетическую область. Результаты нитробензольного окисления ФЛ подтверждают это предположение: выход альдегидов составил 34,4 мас. % в расчете на лигнин Класона.

Установлено, что ферментативный лигнин представляет собой концентрированное, неконденсированное перспективное технологическое сырье для получения ванилина и

сиреневого альдегида, превосходящее лигно-сульфонаты по выходу целевых продуктов и, следовательно, по расходу реагентов в расчете на получаемый ванилин.

Экспериментально реализовано разделение стадий окисления лигнина кислородом, протекающее при pH 9–10, и последующего ретроальдольного расщепления замещенного фенолпропенальдегида, которое осуществляется в сильнощелочной среде с выделением ванилина и сиреневого альдегида. В условиях непрерывной подачи раствора щелочи в реактор окисления ароматические альдегиды почти не образуются в присутствии кислорода, но накапливаются после прекращения подачи кислорода с ростом щелочности среды. Эти факты подтверждают предложенный ранее механизм образования ванилина через совокупность стадий окисления с последующим ретроальдольным расщеплением продуктов окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности, проект № 11-03-98032.

Авторы признательны канд. биол. наук Е. Р. Давидову (ОАО “ГосНИИсинтезбелок”) за предоставленный образец ферментативного лигнина.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Minter S. // CRC Press. Boca Raton. 2006.
- Комаров С. М. // Химия и жизнь. 2009. № 5. С. 8–11.
- © 2010 Группа компаний “КАРСИККО” [Электронный ресурс]. URL: <http://karsikko.ru> (дата обращения 05.12.2011).
- Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции. М.: Лесная пром-сть. 1988. 512 с.
- Encyclopedia of Chemical Technology. 2nd Ed. / H. V. Mark (Ed.). N.Y.–London: Intersci. Publ., J. W. & Sons, 1972. Vol. 21. P. 180–196.
- Грушников О. П., Елкин В. В. Достижения и проблемы химии лигнина. М.: Наука, 1973. 189 с.
- Чудаков М. И. Промышленное использование лигнина. М.: Лесная пром-сть. 1983. 154 с.
- Emsley J. // New Sci. 1987. Vol. 116, No. 1581. P. 39–42.
- Коропачинская Н. В., Тарабанько В. Е., Черняк М. Ю. // Химия раст. сырья. 2003. № 2. С. 9–14.
- Тарабанько В. Е., Коропачинская Н. В. // Химия раст. сырья. 2003. № 1. С. 5–25.
- Leopold B. // Svensk Kem. Tidskr. 1951. Vol. 63. P. 60–271.
- Тарабанько В. Е., Коропачинская Н. В., Кудряшев А. В., Кузнецов Б. Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 2. С. 375–379.
- Jin L., Schultz T. P., Nicholas D. D. // Holzforschung. 1990. Vol. 44. P. 133–138.
- Первышина Е. П. Исследование кинетики и разработка новых методов окисления лигнина древесины осины и пихты молекулярным кислородом в водно-щелочной среде: Дис. ... канд. хим. наук, Красноярск, ИХХТ СО РАН, 2000 г.
- Калунянц К. А., Шаненко Е. Ф., Зайцева Л. В. // Итоги науки и техники. Сер. химия и технология пищевых продуктов. 1988. Т. 1, № 3. 185 с.
- Рипачек В. Биология дереворазрушающих грибов. М.: Лесная пром-сть, 1976.
- Пат. 2405828 РФ, 2010.
- Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с.
- Pew J. C. // J. Am. Chem. Soc. 1955. 77 (10). P. 2831–2833.
- Пен В. Р., Пен П. З. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72, Вып. 7. С. 1194–1198.
- Fargues C., Mathias A., Rodrigues A. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. 35(1). P. 28–36.
- Mathias A. L., Rodrigues A. E. // Holzforschung. 1995. Vol. 49, No. 3. P. 273–278.
- Тарабанько В. Е., Первышина Е. П., Невкрытова Т. А., Пен П. З. // Химия раст. сырья. 1999. № 4. С. 53–59.
- Simpson W. G., Sondhimer E. // TAPPI. 1960. Vol. 43. P. 1025–1026.
- Taraban'ko V. E., Fomova N. A., Kuznetsov B. N., Kudryashev A. V., Ivanchenko N. M. // React. Kinet. Catal. Lett. 1995. Vol. 55, No. 1. P. 161–170.
- Тарабанько В. Е., Петухов Д. В. // Химия уст. разв. 2003. Т. 11, № 6. С. 645–657.
- Tarabanko V. E., Petuhov D. V., Pervishina E. P., Hendogina Yu. V. // React. Kinet. Catal. Lett. 2000. Vol. 69, No. 2. P. 361–368.