

Применение АОР в реакциях озонирования лигнина и его аналогов
Худошин Андрей Григорьевич, Ксенофонтова Марина Михайловна
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Применение каталитических процессов для переработки возобновляемых источников сырья наиболее полно отвечает требованиям «Зеленой химии». Одним из основных компонентов биомассы является лигнин. Использование лигнина в качестве сырья для получения различных полезных продуктов может решить проблему утилизации отходов целлюлозно-бумажного производства. Совместное использование озона с катализаторами позволяет проводить глубокое окисление трудноокисляемых веществ до CO_2 и воды, что может быть использовано для решения проблемы очистки сточных вод.

Лигнин – это фенольный полифункциональный полимер. Основные закономерности реакции озона с лигнинами изучены с использованием технического сульфатного лигнина, лигносульфоната и соединений, моделирующих структурные фрагменты лигнина - гваякола, вератрола, вератрового альдегида, вератрового спирта и продуктов их превращения - малеиновой, глиоксалевой и муравьиной кислотами. Определены константы скорости исследованных реакций. Методами ИК, УФ, ЯМР - спектроскопии показано, что в первую очередь под действием озона расщепляется ароматическое кольцо с образованием муконовых кислот, которые при дальнейшем взаимодействии с озоном превращаются в трудноокисляемые алифатические кислоты, альдегиды, эфиры.

Наибольший интерес представляет использование интенсивных окислительных методов, основанных на использовании озона в сочетании с катализаторами, перекисью водорода, УФ- облучением. Исследованы кинетика и механизм озонирования лигнина и ряда модельных соединений в присутствии ионов переходных металлов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} и перекиси водорода. Каталитическое действие металлов проявляется на стадии превращения образовавшихся в результате озонолиза лигнина трудноокисляемых кислот. В случае Fe^{3+} активация субстрата и увеличение скорости процесса окисления озоном происходит за счет комплексообразования ионов Fe^{3+} с промежуточными продуктами озонолиза. Катализ в присутствии ионов Mn^{2+} обусловлен образованием в результате окисления ионов Mn^{3+} , которые участвуют в окислительно-восстановительных превращениях лигнина и его производных. При использовании в качестве катализатора Fe^{2+} каталитический эффект связан с образованием $\text{OH}^\bullet$ радикалов, что приводит к увеличению скорости реакции на несколько порядков. Таким образом, механизмы каталитического действия ионов переходных металлов в окислительных реакциях различны и определяются природой металла.

Результаты исследования влияния H_2O_2 на озонолиз лигнина показали, что радикальные процессы, инициируемые разложением перекиси водорода озоном, играют существенную роль только при окислении алифатических фрагментов макромолекулы лигнина.

Для изучения каталитических реакций лигнинов с озоном разработан барботажный реактор с естественной циркуляцией жидкой фазы. Конструкция реактора предусматривает интенсивную циркуляцию жидкой фазы без использования механической мешалки, что необходимо для проведения гетерогенных каталитических реакций, а также эффективно с экологической и экономической точек зрения.

Таким образом, совместное использование озона с перекисью водорода и катализаторами дает возможность получать полезные продукты из лигнинов и более эффективно и с высокими скоростями проводить окисление трудноокисляемых органических соединений. Применение этих методов может быть направлено на решение проблем делигнификации и отбелки целлюлозы. Полученные физико-химические данные могут служить основой для проектирования промышленного реактора с естественной циркуляцией жидкой фазы для проведения изученных процессов.