

УДК 547.992.3

**СОЛЬВОЛИЗ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ  
В ВОДНЫХ И СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ\***© *Е.В. Ипатова<sup>1</sup>, асп.**С.М. Крутов<sup>1</sup>, канд. хим. наук, проф.**И.В. Грибков<sup>2</sup>, канд. хим. наук, региональный директор**Ю.Н. Сазанов<sup>3</sup>, д-р хим. наук, проф.*<sup>1</sup>С.-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, Институтский пер., 5, г. С.-Петербург, Россия, 194021; e-mail: ftaorgchem@yandex.ru<sup>2</sup>Городской центр экспертиз–Экология, ул. Бухарестская, 6, г. С.-Петербург, Россия, 192102; e-mail: ivan.gribkov@gmail.com<sup>3</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН,

Большой пр-т, 31, г. С.-Петербург, Россия, 199004; e-mail: sazanov@hq.macro.ru

Гидролизный лигнин представляет особый интерес в качестве перспективного исходного сырья для получения ароматических соединений для дальнейшего их использования, в том числе и для последующего органического синтеза. Одним из способов модификации лигнина является его деструкция с использованием оснований. Работа посвящена исследованию процессов сольволиза гидролизного лигнина в растворах гидроксида натрия в различных условиях. Для исследований взят гидролизный лигнин Кировского биохимического завода. Воздушно-сухие образцы лигнина просеивали через сита (~0,25 мм) и измельчали на роторно-вихревой мельнице (~5 мкм). Установлено влияние условий обработок на степень деструкции гидролизного лигнина в зависимости от концентрации щелочи (2...10 %), вида растворителя (вода, этанол), гидромодуля (от 1:10 до 1:25), температуры (100...240 °С), времени варки (0,5...2,5 ч), степени измельчения образца (0,25 мм и 5 мкм). Для оценки глубины фрагментации лигнина продукты его щелочной деструкции в водной и спиртовой средах исследовали методом высокоэффективной эксклюзионной хроматографии. Показано, что с увеличением температуры обработок увеличивается доля низкомолекулярных соединений – олигомеров. Для характеристики структурных изменений в процессе сольволиза образцы продуктов щелочной деструкции лигнина были проанализированы методом твердотельного <sup>13</sup>С ЯМР. Определено количественное соотношение кластеров «C<sub>Ar-O</sub>», «C<sub>Ar-C</sub>», «C<sub>Ar-H</sub>» в исходном лигнине, продуктах щелочной деструкции гидролизного лигнина, варки при температуре 200 и 220 °С. Анализ показал, что увеличение температуры щелочных обработок приводит к увеличению количества углерод-углеродных связей в лигнине. В результате проведенных исследований установлено, что наибольшая глубина деструкции гидролизного лигнина наблюдается при использовании следующих условий: 5% NaOH, продолжительность обработок 2 ч, гидромодуль 1:20. Показано, что глубина деструкции возрастает в интервале температур 180...240 °С, при этом степень растворения технического гидролизного лигнина достигает 99 %. При данных условиях процесс деструкции исследованных образцов лигнина в спиртовой щелочи протекает быстрее и глубже в сравнении с водным раствором гидроксида натрия.

*Ключевые слова:* гидролизный лигнин, деструкция лигнина.

---

\* Исследование выполнено при поддержке гранта РФФ №14-13-00448.

Одним из промышленных направлений использования возобновляемого растительного сырья – биомассы дерева является метод кислотного гидролиза, имевший широкое распространение в XX в. Получаемый по этой технологии этанол применялся для последующего синтеза синтетического каучука. Так, на территории бывшего СССР было построено около 50 заводов [14].

В результате использования этой технологии образуется крупномасштабный побочный продукт – технический гидролизный лигнин (ТГЛ). Только в России на отвалах заводов накоплено десятки миллионов тонн отходов, что может стать причиной серьезных экологических проблем [3]. Несмотря на необходимость утилизации гидролизного лигнина, эта проблема до сих пор не решена из-за трудностей переработки этого продукта, связанных с его структурными особенностями.

Значительный вклад в исследование строения гидролизного лигнина и поиск направлений его утилизации внесен группой исследователей под руководством М.И. Чудакова. Им были применены различные химические методы: нитробензольное окисление, перманганатное окисление, гидрогенизация, этанолиз и др. Полученные данные позволили предложить гипотетический вариант структуры гидролизного лигнина, приведенный на рис. 1 [14].

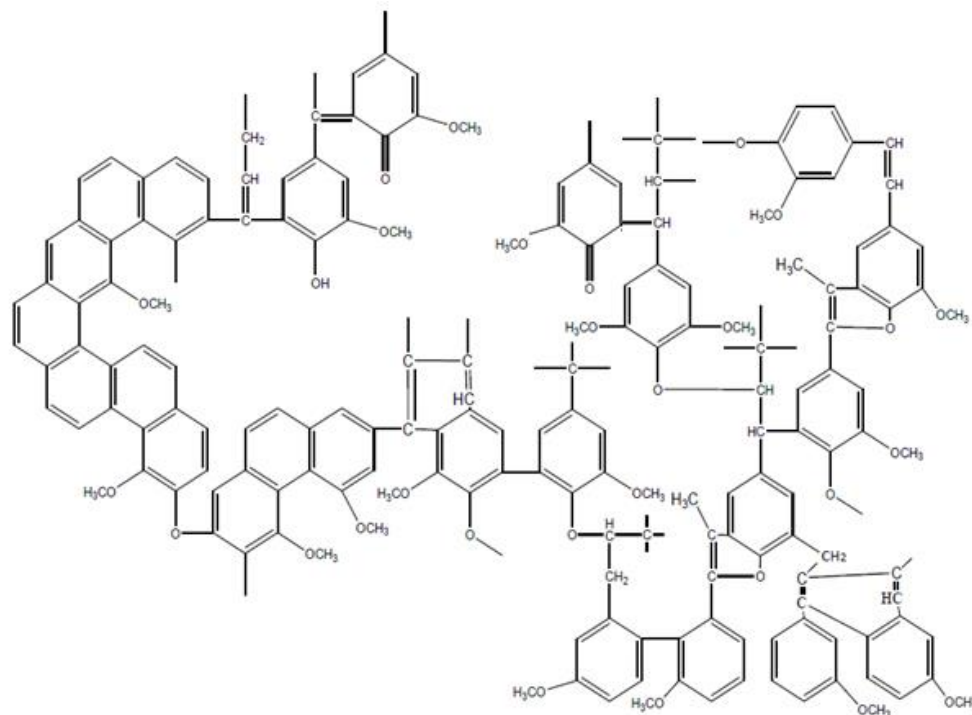


Рис. 1. Схема строения фрагмента гидролизного лигнина (М.И. Чудаков)

В предложенной схеме обращает на себя внимание наличие конденсированных структур, различных эфирных  $\alpha$ - и  $\beta$ -связей, роль которых показана в дальнейших исследованиях.

Методами нитробензольного окисления и озонлиза установлено преобладание структур, содержащих  $\beta$ -О связи в трео-форме [9, 17].

Процесс кислотного гидролиза при повышенных температурах приводит к изменениям в строении основных компонентов древесины, в том числе и лигнина. Наблюдается разрыв, главным образом, С-О связей, не включенных в фенилкумарановые структуры. Фрагменты лигнина, включающие в себя  $\beta$ -О эфирные связи, сравнительно устойчивы и сохраняются. Так как эти связи преобладают в природном лигнине, то их сохранение в гидролизном лигнине, наряду с конденсационными процессами и изменениями сетчатой структуры гидролизного лигнина, затрудняют его фрагментацию [5].

Из литературы известны различные способы утилизации гидролизного лигнина: газификация, получение топливных пеллет, биотоплива, компостов, адсорбентов, осветляющих углей, нитролигнина и хлорлигнина, лигнопенополиуретанов, полимерных катодных материалов, добавок для нефтебитумных композиций, заменителей природных дубителей кожи и др. Однако вышперечисленные направления не получили широкого промышленного применения [4, 6, 10, 12]. Наиболее удачным можно назвать получение на основе гидролизного лигнина энтеросорбентов «Полифепан».

Гидролизный лигнин представляет интерес для получения ароматических соединений, в том числе и для их последующего использования в органическом синтезе. В этом направлении предприняты разные подходы к получению низкомолекулярных соединений: пиролиз, биологическая деградация, радиолит, кислотный гидролиз и др. [1, 5, 7, 8, 11, 13, 16, 17, 18, 21].

Нам представляется перспективным метод деструкции лигнина с использованием оснований в различных условиях [2, 20, 22, 23].

Деструкция лигнина в этих условиях в первую очередь приводит к его фрагментации из-за разрыва, эфирных С-О-С связей и, возможно, С-С связей, соединяющих фенилпропановые единицы (ФПЕ). При этих обработках отмечено уменьшение количества метоксильных групп. Параллельно протекают и реакции образования новых углерод-углеродных связей [9].

Показано, что основными низкомолекулярными компонентами продуктов щелочного сольволиза гидролизного лигнина являются ванилин, 3-метокси-4-гидроксиацетофенон, 4-гидроксibenзойная кислота, 1-(3,4-диметоксифеноксипропанон, 4-(2-гидроксивинил)-гваякол, ванилиновая кислота, дигидроксиконифероловый спирт, используемые в технологиях органического синтеза [15].

Целью работы является изучение процессов сольволиза ТГЛ для выделения низкомолекулярных реакционно-способных соединений – основы композитных прекурсоров углеродных материалов и др. В эксперименте использован гидролизный лигнин Кировского биохимического завода (табл. 1).

Таблица 1

## Групповой состав исследованных образцов технических лигнинов

Образец гидролизного лигнина	Зольность, %	Экстрактивные вещества, %				Лигнин Класона, %
		Гексановый экстракт	Хлороформовый экстракт	Ацетоновый экстракт	Общее содержание	
Исходный лигнин, отсеянная фракция, 0,25 мм	6,91	5,91	5,96	2,43	14,30	65,25
Микронизированный лигнин, 5 мкм	7,5	0,84	4,31	2,15	7,30	66,55

Воздушно-сухие образцы лигнина просеивали через сита (размер частиц ~0,25 мм) и измельчали на роторно-вихревой мельнице (размер частиц ~5 мкм). Измельчение лигнина – микронизация [19] – реализована при прохождении через рабочую зону роторно-вихревой мельницы в уплотненном слое.

Плоский ротор с вертикальным валом имеет выступы на кромке, под ним имеется соосное круглое центральное отверстие для разгрузки готового порошка. Линейная скорость кромки ротора составляет 200 м/с. Крупность порошка экспериментально определяли за счет изменения зазоров между кромкой ротора и выступами на статоре. Температура порошка на выходе не превышала 40 °С, отвод тепла в рабочей зоне осуществляли проточной водой.

Степень измельчения образцов определяли методами электронной микроскопии и лазерного дифракционного анализа.

На приборе Zeiss Supra 55vp были сделаны фотографии образцов лигнина, полученных после измельчения. В соответствии с заданным масштабом накладывали сетку, визуально определяли геометрические параметры частиц, статистически обрабатывали.

Лазерный дифракционный анализ проводили на приборе Analysette 22 СОМРАСТ фирмы «Fritsch» (Германия). Образец гидролизного лигнина после микронизации в кювете диспергировали в спирте. В качестве источника света использовался гелий-неоновый лазер.

Условия обработок гидролизного лигнина: температура – 100...240 °С, продолжительность варки – 0,5...2,5 ч, гидромодуль обработки – от 1:10 до 1:25. Обработки проводили в водных и спиртовых растворах NaOH в диапазоне концентраций 2...10 %.

Навеску лигнина массой 5 г помещали в автоклав, заливали растворами NaOH (100 мл) известных концентраций. Полученные после щелочных варок растворы фильтровали на стеклянных фильтрах. Фильтры сушили до постоянной массы при температуре 105 °С, взвешивали и по массе нерастворимого осадка определяли степень растворения, которая указывала на глубину деструкции лигнина после варки.

*Определение оптимальных условий сольволиза лигнина*

Щелочные варки образцов ТГЛ проводили в водных и спиртовых растворах при температуре 100...180 °С, продолжительности 0,5...2,5 ч, гидромодуле от 1:10 до 1:25 и концентрации NaOH 2...10 %. Продукты щелочной обработки промывали на фильтрах 50 мл дистиллированной воды. После фильтрования осадок сушили в сушильном шкафу до постоянной массы. Полученные продукты деструкции исследовали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

*Обработка продуктов деструкции лигнина катионообменной смолой*

Щелочные варки в 2,5 и 5,0 %-х водных растворах проводили при температуре 200...240 °С в течении 2 ч. Полученные растворы после варок разбавляли в 2 раза, фильтровали на стеклянном фильтре (40 мкм).

Для удаления ионов натрия и восстановления  $H^+$  формы продукты деструкции обрабатывали катионообменной смолой КУ2-8. Процесс восстановления проводили двумя способами: в стеклянных колонках, наполненных катионообменной смолой, и в колбе при перемешивании.

В стеклянную колонку, заполненную катионитом (300 мл), вносили полученный после щелочной варки и фильтрации образец (200 мл), затем элюировали последовательно водой, спиртом и ацетоном до обесцвечивания выходящего из колонки элюента с получением соответствующих фракций.

По другому способу в колбу с продуктами деструкции при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой добавляли катионообменную смолу, что приводило к снижению pH до 2,3. Далее смолу отделяли на стеклянном фильтре при вакууме, промывали спиртом.

Процесс восстановления в колонках требовал большого расхода растворителей на элюирование (от 500 до 1000 мл), выходы соответствующих фракций не воспроизводились от опыта к опыту (табл. 2). Вследствие чего был выбран метод обработки катионообменной смолой при непосредственном перемешивании с продуктами деструкции лигнина.

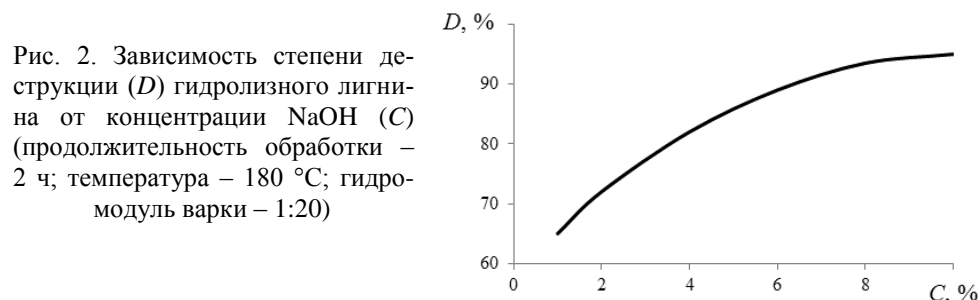
Полученные водные и спиртовые фракции выпаривали на роторном испарителе, сушили до постоянной массы и анализировали методами высокоэффективной эксклюзионной жидкостной хроматографии и эксклюзионной хроматографией совместно с масс-спектрометрией ESI-MS для определения структурных характеристик полученных фрагментов.

Для проведения анализа методом эксклюзионной хроматографии лигнин растворяли в диметилформамиде, содержащем 0,1M LiCl, и анализировали на приборе PL-GPC 110 System, оснащенный двумя колонками Plgel 10 мкм MIXED D 300 мм × 7,5 мм и рефракционным детектором. Пробы вводили при температуре 70 °С, расход элюента составлял 0,9 мл/мин. Калибровку выполняли с помощью модельных соединений лигнина (мономер, димер и тетрамер) и набора лигнинов, ранее охарактеризованных ESI-MS (крафт-лигнин и диоксан-лигнин эвкалипта).

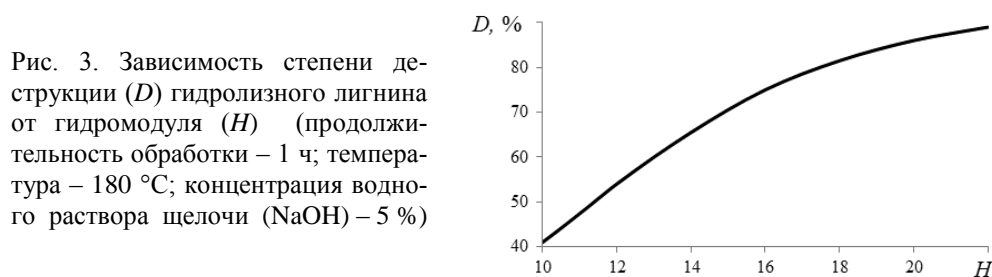
Количественные  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры образцов лигнина после деструкции записывали на спектрометре Bruker Avance 300, работающем на частоте 75,47 МГц (318 К) с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта. Лигнин растворяли в ДМСО- $d_6$  (концентрация 25 %) и помещали в трубки диаметром 5 мм. Условия снятия спектров: ширина импульса 4,1 мс ( $90^\circ$  импульс), релаксационная задержка 12 с, 16К точек данных, 18 000 сканирований.

Для определения влияния условий щелочного сольволиза на степень деструкции лигнина проведены щелочные обработки ТГЛ в зависимости от концентрации щелочи, вида растворителя, гидромодуля, температуры и времени варки.

На рис. 2 представлены данные по влиянию концентрации и гидромодуля на степень растворения деструкции лигнина.



Из рис. 2 следует, что с увеличением концентрации щелочи от 2 до 10 % возрастает степень растворения образца в заданных условиях обработки. Значительный рост деструкции гидролизного лигнина (в среднем на 14 %) достигается в интервале концентрации щелочи от 2 до 4 %. Рост концентрации щелочи (до 7...10 %) приводит к незначительному повышению степени деструкции (лишь на 3...4 %). Поэтому в дальнейшем использовали NaOH концентрацией 5 %.



Из рис. 3 видно, что с ростом гидромодуля от 1:18 до 1:23 происходит значительное увеличение глубины деструкции лигнина (наибольшее значение степени деструкции достигалось в интервале от 1:20 до 1:25).

На основании полученных данных оптимальными условиями для обработки являются концентрация NaOH 5 % и гидромодуль 1:20, поэтому далее применяли именно эти условия.

Для выяснения влияния температурных условий и природы растворителя была изучена деструкция ТГЛ в водных и спиртовых (этанол) растворах щелочей (рис. 4).

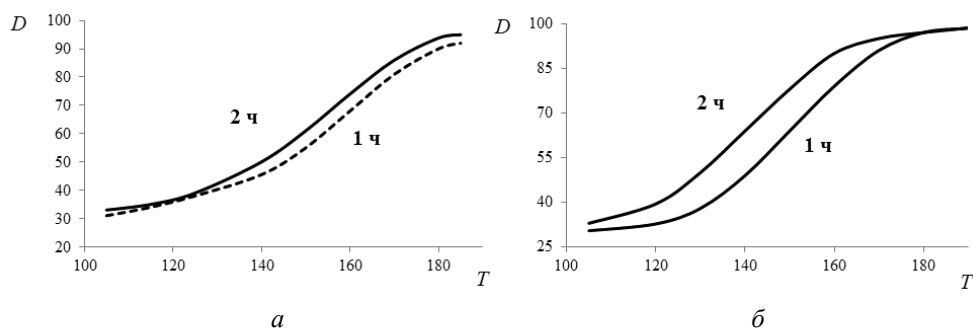


Рис. 4. Зависимость степени деструкции ( $D$ , %) гидролизного лигнина от температуры ( $T$ , °C) обработки (продолжительность 1 и 2 ч.; концентрация NaOH 5 %):  
а – водный раствор NaOH; б – спиртовой раствор

Начало деструкции начинается при температуре  $T = 150$  °C, максимальная степень деструкции (90 %) достигается при 180...190 °C. С увеличением продолжительности обработки процесс идет более интенсивно, особенно в спиртовом растворе NaOH по сравнению с водным раствором.

Для оценки глубины фрагментации лигнина в зависимости от температуры продукты его щелочной деструкции в водной и спиртовой средах исследовали методом высокоэффективной эксклюзионной хроматографии (рис. 5).

Результаты эксклюзионной хроматографии показывают, что во всех случаях образуются соединения с относительно невысокой молекулярной массой. С ростом температуры, как в водных, так и в спиртовых средах, возрастает общее содержание низкомолекулярных соединений (НМС). При температуре, превышающей 160 °C, идет накопление тетрамерных продуктов, время элюирования 21...23 мин.

Распределение продуктов деструкции лигнина в спиртовом растворе щелочи показывает аналогичную тенденцию к накоплению низкомолекулярных фрагментов и увеличению количества НМС с повышением температуры. Полученные данным методом продукты деструкции имеют меньшую молекулярную массу.

Таким образом, в результате исследования процесса щелочного сольволиза были определены параметры процесса, при которых достигается степень растворения лигнина свыше 80 %: температура – 180 °C, продолжительность – 1...2 ч. Установлено, что при температуре 200 °C, продолжительности 2 ч, концентрации щелочи 5 % (водный раствор), гидромодуле 1:20 достигается выход целевых продуктов 92 %.

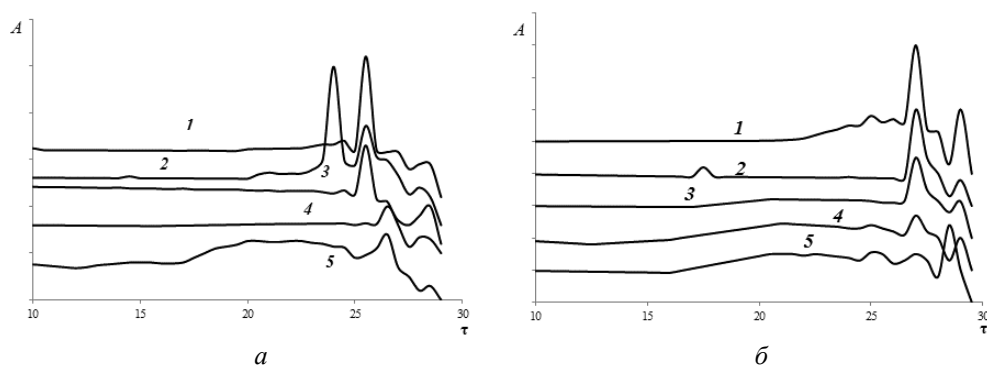


Рис. 5. Молекулярно-массовое распределение продуктов щелочной деструкции гидролизного лигнина ( $A$  – интенсивность, мВ;  $\tau$  – время элюирования, мин):  $a$  – водный,  $b$  – спиртовой раствор щелочи; 1 – температура 100 °С, 2 – 130, 3 – 140, 4 – 160, 5 – 180 °С

Следующим этапом работы было определение влияния степени измельчения образцов лигнина и повышенных температур (200...240 °С) щелочной обработки на свойства получаемых продуктов деструкции с последующим переводением их в  $H^+$  форму.

Экспериментальные данные по выходу продуктов щелочных обработок гидролизного лигнина и условиям восстановления продуктов деструкции катионообменной смолой представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Режимы щелочных варок ТГЛ и обработка катионообменной смолой**

Условия варки			Размер фракции лигнина, мм	Степень растворения, %*	Обработка катионообменной смолой		Выход фракции, %		
Температура, °С	Время, ч	Концентрация NaOH, %			Способ проведения	Конечное значение pH	водной	спиртовой	ацетоновой
200	2	5	0,25	93,16	Колонка	2,65	54,67	27,13	2,69
220	2	5	0,25	97,41	»	2,80	26,73	61,45	11,83
220	2	5	0,25	99,51	Перемешивание	2,75	97,79	2,21	–
220	2	5	0,005	97,20	»	3,37	94,03	1,45	–
240	2	5	0,25	98,30	»	2,34	76,75	5,77	–
220	1	5	0,25	97,88	»	3,17	95,14	3,20	–
220	2	2,5	0,25	97,90	»	3,00	96,28	0,84	–

\*Рассчитана относительно разницы между массой навески лигнина и массой нерастворимого остатка после щелочных обработок.

Как следует из приведенных в табл. 2 данных, степень растворения лигнина при щелочных варках с температурой выше 200 °С в течение 2 ч достаточно высока (до 99 %). В процессе обработок продуктов деструкции катионообменной смолой с использованием колонок установлено неравномерное распределение веществ по фракциям. Показано преобладание водных фракций (выход до 96 %) с применением смолы при непосредственном перемешивании.

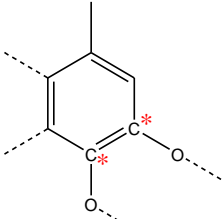
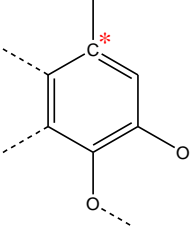
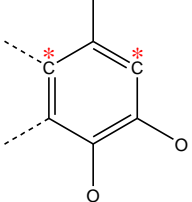


вании с продуктами. Данный способ оказался оптимальным для получения продуктов щелочной деструкции в  $H^+$  форме.

Для характеристики структурных изменений в процессе сольволиза образцы продуктов щелочной деструкции лигнина были проанализированы методом твердотельного  $^{13}C$  ЯМР (табл. 3).

Таблица 3

**Относительное содержание ароматических атомов углерода в пересчете на 6 углеродов бензольного кольца ФПЕ**

Фрагмент лигнина	Кластер	Относительное содержание		
		исходного гидролизного лигнина	продуктов щелочной деструкции гидролизного лигнина при температуре варки, °С	
			200	220
	«C <sub>Ar-O</sub> »	1,78	2,40	2,05
	«C <sub>Ar-C</sub> »	1,88	1,20	1,55
	«C <sub>Ar-H</sub> »	2,34	2,40	2,39

\* Углеродные атомы ароматического кольца, которым соответствуют сигналы твердотельного  $^{13}C$  ЯМР.

Анализ образцов продуктов деструкции гидролизного лигнина показал, что рост температуры щелочных обработок увеличивает количество углерод-углеродных связей в лигнине. Обработка в течение 2 ч при температуре 220 °С приводит к глубокой деструкции углеводной части.

Для оценки степени деструкции лигнина продукты щелочных обработок (варки 5 %-м NaOH, 2 ч) проанализированы методом высокоэффективной эксклюзионной жидкостной хроматографии.

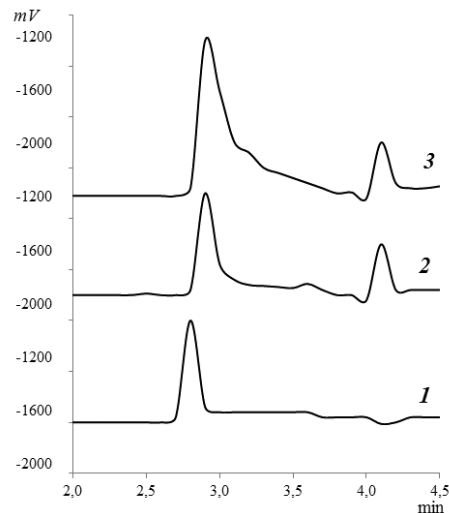


Рис. 6. Молекулярно-массовое распределение образцов продуктов щелочной деструкции гидролизованного лигнина (водная фракция): 1 – варка при температуре 200°C; 2 – 220; 3 – 240°C (вертикальная ось – сигнал детектора; горизонтальная – продолжительность)

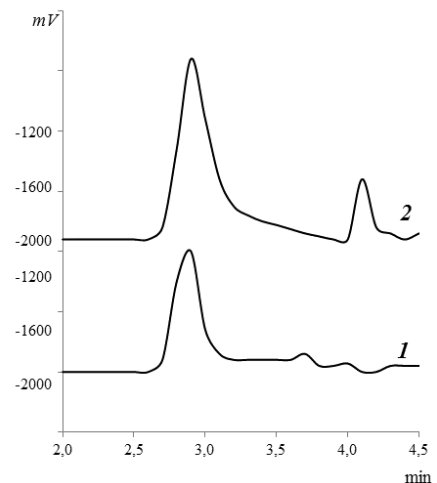


Рис. 7. Молекулярно-массовое распределение образцов продуктов щелочной деструкции гидролизованного лигнина (температура 200 °С): 1 – водная фракция, 2 – спиртовая фракция (см. подпись к рис. 6)

Из хроматограмм на рис. 6 видно, что увеличение температуры обработки во время щелочной варки приводит к образованию более низкомолекулярных соединений.

Хроматограммы на рис. 7 подтверждают, что при обработке катионообменной смолой в колонке со спиртом выходит более низкомолекулярная фракция, включающая олигомеры и мономеры.

#### Выводы

1. Молекулярно-массовые распределения продуктов щелочной деструкции образцов лигнина (фракция 0,25 мм) и микронизированного (5 мкм) лигнина схожи по составу.

2. Наибольшая глубина деструкции гидролизованного лигнина наблюдается при следующих условиях: NaOH – концентрация 5 %, продолжительность обработок – 2 ч, гидромодуль 1:20.

3. Глубина деструкции возрастает в интервале температуры 180... 240 °С, при этом степень растворения ТГЛ достигает 99 %.

4. При выбранных условиях процесс деструкции в спиртовом растворе щелочи протекает быстрее и глубже, чем в водном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев А.И., Селянина С.Б., Богданович Н.И. Сорбционные свойства листовых и хвойных сульфатных лигнинов // Химия растит. сырья. 2012. № 2. С. 33–39.
2. Грибков И.В., Крутов С.М., Зарубин М.Я. Изучение строения и свойств промышленных гидролизных лигнинов // Изв. СПбГЛТА. 2007. Вып. № 179. С. 201–210.
3. Грушников О.П., Елкин В.В. Достижения и проблемы химии лигнина. М.: Наука, 1973. С. 296.
4. Домбург Г.Э. Перспективы пирогенетической переработки гидролизного лигнина // Перспективы использования древесины в качестве органического сырья. Рига: Зинатне, 1982. С. 134–151.
5. Евстигнеев Э.И. Окисление гидролизного лигнина пероксидом водорода в кислой среде // Журн. приклад. химии. 2013. Т. 86, вып. 2. С. 278–285.
6. Зарубин М.Я., Крутов С.М. Исследование технического гидролизного лигнина и продуктов его щелочной деструкции // Изв. СПбГЛТА. 2003. Вып. № 179. С. 222–228.
7. Кирюшина М.Ф., Федулina Т.Г., Зарубин М.Я. Кинетика щелочной деструкции препаратов лигнина и лигнин-углеводного комплекса в водных растворах высокоосновных органических растворителей // Химия растит. сырья. 2009. № 1. С. 15–17.
8. Ковалева В.В. Окислительная деструкция лигнина и лигноцеллюлозных материалов под действием озона: дисс. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2000. С. 150.
9. Крутов С.М., Зарубин М.Я., Сазанов Ю.Н. Лигнины. СПб.: СПбГЛТА, 2011. С. 381.
10. Куликов К.В., Литвинов В.В., Пиялкин, В.Н. Забелкин С.А., Баширов В.Н. Получение и исследование жидких биотоплив из биомассы дерева методом пиролиза // Вестн. Казанского технолог. ун-та. 2012. № 13. С. 197–201.
11. Лахманов Д.Е., Хабаров Ю.Г., Попов В.А. Изучение деполимеризации гидролизного лигнина азотной кислотой в водно-спиртовой среде // Материалы V международного конф. «Физикохимия растительных полимеров», 2013. С. 145–146.
12. Сазанов Ю.Н. Потенциальная активность гидролизного лигнина в реакциях сополимеризации // Журн. приклад. химии. 2009. Т. 82, вып. 9. С. 1493–1499.
13. Сумерский И.В., Крутов С.М., Пранович А.В., Зарубин М.Я. Исследование гидролизных лигнинов методом DFRC // Лесн. журн. 2010. № 2. С. 141–146.
14. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. // Лесн. пром-сть. М., 1983. С.127, 200.
15. Hatakeyama H., Tsujimoto Y., Zarubin M.Ja., Krutov S.M. Thermal decomposition and glass transition of industrial hydrolysis lignin // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. 101. P. 289–295.
16. Ipatova E.V., Evtuguin D.V., Krutov S.M., Santos S.A.O., Sazanov Yu.N. Modification of hydrolysis lignin for valuable applications // Proceedings of 13 EWLP. 2014. P. 431–434.
17. Matsumoto, Y., Ishizu A., Nakano J. Studies on chemical structure of lignin by ozonation // Holzforschung. 1986. Vol. 40. P. 81–85.
18. Mu W., Ben H., Ragauskas A., Deng Lignin Y. Pyrolysis Components and Upgrading–Technology Review // BioEnergy Research. Springer US. 2013. Vol. 6, I. 4. P. 1183–1204.

19. Navarro D., Couturier M., gaSilva G.G.D., Berrin J.G., Rouan X., Asther M., Bignon C. Automated assay for screening the enzymatic release of reducing sugars from micronized biomass // *Microbial Cell Factories*. 2010. 9. P. 58–60.

20. Nenkova S., Vasileva T., Stanulov K. Production of phenol compounds by alkaline treatment of technical hydrolysis lignin and wood biomass // *Chemistry of Natural Compounds*. 2008. Vol. 44, I.2. P. 182.

21. Ponomarev A.V., Kholodkova E.M., Metreveli A.K. Phase distribution of products of radiation and post-radiation distillation of biopolymers: Cellulose, lignin and chitin // *Radiation Physics and Chemistry*. 2011. 80(11). P. 1186–1194.

22. Toledano A., Serrano L., Labidi J. Organosolv lignin depolymerization with different base catalysts // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2012. Vol. 87. P. 1593–1599.

23. Yuan Z., Cheng S., Leitch M., Xu C. Hydrolytic degradation of alkaline lignin in hot-compressed water and ethanol // *Bioresour. Technol.* 2010. 101(23). P. 9308–9313.

Поступила 14.04.14

UDC 547.992.3

### Solvolytic of Technical Lignin in Water and Alcohol Solutions of Sodium Hydroxide

*E.V. Ipatova*<sup>1</sup>, *Postgraduate Student*

*S.M. Krutov*<sup>1</sup>, *Candidate of Chemistry, Professor*

*I.V. Gribkov*<sup>2</sup>, *Candidate of Chemistry, Director*

*Iu.N. Sazanov*<sup>3</sup>, *Doctor of Chemistry, Professor*

<sup>1</sup>Saint Petersburg State Forest Technical University under name of S.M.Kirov, Institutskiy per., 5, Saint-Petersburg, 194021, Russia; e-mail: ftaorgchem@yandex.ru

<sup>2</sup>GCE Ecology, Bukharetskaya, 6, Saint-Petersburg, 192102, Russia; e-mail: ivan.gribkov@gmail.com

<sup>3</sup>Institute of Macromolecular Compounds of Russian Academy of Sciences, Bol'shoy pr., 31, Saint-Petersburg, 199004, Russia; e-mail: sazanov@hq.macro.ru

Hydrolysis lignin represents particular interest as a promising feedstock for the production of aromatic compounds for further organic synthesis. One of the lignin depolymerisation methods is its degradation with bases under appropriate conditions. This work is devoted to research the solvolysis of hydrolysis lignin in sodium hydroxide solution in different conditions. For research hydrolysis lignin was taken from Kirov Biochemical Plant. Air-dried lignin was sieved (~0.25 mm) and was grinded by a rotary-vortex mill (~5mkm). The influence of solvolysis conditions of technical hydrolysis lignin on the degradation extent was defined: alkali concentration (2-10%), duration of treatments (0,5-2,5h), hydromodule (1:10÷1:25), temperature (100-240°C) in aqueous and alcoholic solutions. To estimate the depth of lignin fragmentation degree in aqueous and alcohol environments lignin degradation products were analyzed by size-exclusion chromatography. The results showed that with increasing of treatment temperature increases content of low molecular weight compounds (oligomers). For structural changing determination of lignin samples during solvolysis process lignin degradation products were analyzed by solid state <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance. Quantitative ratio of «C<sub>Ar-O</sub>», «C<sub>Ar-C</sub>», «C<sub>Ar-H</sub>» clusters in initial hydrolysis lignin and lignin degradation products were defined in treatments at 200°C and 220°C. Amount increasing of carbon-carbon bonds in lignin with the increasing treatments temperature was shown. The studies found that most degree of hydrolysis lignin destruction achieved by us-

ing the following conditions: 5% NaOH, with a 2h treatments time, hydromodule 1÷20. Increasing of degradation degree was shown in the temperature range 180-240°C, the dissolution degree of lignin reached to 99%. In these conditions the degradation process of studied lignin samples was faster with an alcohol solution of sodium hydroxide comparatively with an aqueous solution.

*Keywords:* hydrolysis lignin, lignin degradation

#### REFERENCES

1. Andreev A.I., Selyanina S.B., Bogdanovich N.I. Sorbtionnye svoystva listvennykh i khvoynnykh sul'fatnykh ligninov [Sorption Properties of Hardwood and Softwood Sulfate Lignins]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2012, no. 2, pp. 33–39.
2. Gribkov I.V., Krutov S.M., Zarubin M.Ya. Izuchenie stroeniya i svoystv promyshlennykh gidroliznykh ligninov [The Structure and Properties of Industrial Hydrolysis Lignin]. *Izvestiya SPbGLTA*, 2007, no. 179, pp. 201–210.
3. Grushnikov O.P., Elkin V.V. *Dostizheniya i problemy khimii lignina* [Achievements and Problems in Lignin Chemistry]. Moscow, 1973. 296 p.
4. Domburg G.E. Perspektivy pirogeneticheskoy pererabotki gidroliznogo lignina [Perspectives of Hydrolysis Lignin Pyrogenetic Processing]. *Perspektivy ispol'zovaniya drevesiny v kachestve organicheskogo syr'ya* [Perspectives of Wood Using as Organic Feedstock]. Riga, 1982, pp. 134–151.
5. Evstigneev E.I. Okislenie gidroliznogo lignina peroksidom vodoroda v kisloy srede [Hydrolysis Lignin Oxidation with Hydrogen Peroxide in an Acidic Environment]. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2013, vol. 86, no. 2, pp. 278–285.
6. Zarubin M.Ya., Krutov S.M. Issledovanie tekhnicheskogo gidroliznogo lignina i produktov ego shchelochnoy destruktzii [Research of Technical Hydrolysis Lignin and Its Alkaline Destruction Products]. *Izvestiia SPbGLTA*, 2003, no. 179, pp. 222–228.
7. Kiryushina M.F., Fedulina T.G., Zarubin M.Ya. Kinetika shchelochnoy destruktzii preparatov lignina i lignin-uglevodnogo kompleksa v vodnykh rastvorakh vysokoosnovnykh organicheskikh rastvoriteley [The Kinetics of Alkaline Degradation Products of Lignin and Lignin-Carbohydrate Complex in Aqueous Solutions of Highly Basic Organic Solvents]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2009, no. 1, pp. 145–146.
8. Kovaleva V.V. *Okislitel'naya destruktziya lignina i lignotsellyuloznykh materialov pod deystviem ozona: diss. kand. khim. nauk* [Oxidative Degradation of Lignin and Lignocellulose Materials in the Ozone Medium: Cand.Chem.Sci.Diss.]. Moscow, 2000. 150 p.
9. Krutov S.M., Zarubin M.Ia., Sazanov Iu.N. *Ligniny* [Lignins]. Saint-Petersburg, 2011. 381 p.
10. Kulikov K.V., Litvinov V.V., Piyalkin, V.N., Zabelkin S.A., Bashkirov V.N. Poluchenie i issledovanie zhidkikh biotopliv iz biomassy dereva metodom piroliza [Preparation and Investigation of Liquid Biofuels from Biomass by Pyrolysis of Wood]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2012, no. 13, pp. 197–201.
11. Lakhmanov D.E., Habarov Yu.G., Popov V.A. Izuchenie depolimerizatsii gidroliznogo lignina azotnoy kislotoy v vodno-spirovoy srede [The Study of Hydrolysis Lignin Depolymerization of Nitric Acid in an Aqueous-Alcoholic sphere]. *Materialy V mezhdunarodnoy konferentsii «Fizikokhimiya rastitel'nykh polimerov* [Physics and Chemistry of Bioorganic Polymers: Proc.V'th Int.Conf.]. 2013, pp. 145–146.

12. Sazanov Yu.N. Potentsial'naya aktivnost' gidroliznogo lignina v reaktsiyakh sopolimerizatsii [Potential Activity of Hydrolysis Lignin in Copolymerization Reactions]. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2009, vol. 82, no. 9, pp. 1493–1499.
13. Sumerskiy I.V., Krutov S.M., Pranovich A.V., Zarubin M.Ia. Issledovanie gidroliznykh ligninov metodom DFRC [Investigation of Hydrolyzed Lignin by Method of DFRC]. *Lesnoy zhurnal*, 2010, no. 2, pp. 141–146.
14. Chudakov M.I. *Promyshlennoe ispol'zovanie lignina* [Industrial Use of Lignin]. Moscow, 1983. 127 p.
15. Hatakeyama H, Tsujimoto Y., Zarubin M.Ia., Krutov S.M. Thermal decomposition and glass transition of industrial hydrolysis lignin. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2010, 101, pp. 289–295.
16. Ipatova E.V., Evtuguin D.V., Krutov S.M., Santos S.A.O., Sazanov Yu.N. Modification of hydrolysis lignin for valuable applications. *Proceedings of 13 EWLP*, 2014, pp. 431–434.
17. Matsumoto Y., Ishizu A., Nakano J. Studies on chemical structure of lignin by ozonation. *Holzforschung*, 1986, vol. 40, pp. 81–85.
18. Mu W., Ben H., Ragauskas A., Deng Y. Lignin Pyrolysis Components and Upgrading–Technology Review. *BioEnergy Research. Springer US*, 2013, vol. 6, iss. 4, pp. 1183–1204.
19. Navarro D., Couturier M., gaSilva G.G.D., Berrin J.G., Rouan X., Asther M., Bignon C. Automated assay for screening the enzymatic release of reducing sugars from micronized biomass. *Microbial Cell Factories*, 2010, no. 9, pp. 58–60.
20. Nenkova S., Vasileva T., Stanulov K. Production of phenol compounds by alkaline treatment of technical hydrolysis lignin and wood biomass. *Chemistry of Natural Compounds*, 2008, vol. 44, iss. 2. 182 p.
21. Ponomarev A.V., Kholodkova E.M., Metreveli A.K. Phase distribution of products of radiation and post-radiation distillation of biopolymers: Cellulose, lignin and chitin. *Radiation Physics and Chemistry*, 2011, no. 80(11), pp. 1186–1194.
22. Toledano A., Serrano L., Labidi J. Organosolv lignin depolymerization with different base catalysts. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2012, vol. 87, pp. 1593–1599.
23. Yuan Z., Cheng S., Leitch M., Xu C. Hydrolytic degradation of alkaline lignin in hot-compressed water and ethanol. *Bioresour.Technol*, 2010, 101(23), pp. 9308–9313.

Received on April 14, 2014