

УДК 544.2/544.7-661.728.7

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОРОВОЙ СТРУКТУРЫ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И ЕГО ТВЕРДЫХ КОМПОЗИТОВ С КОМПОНЕНТАМИ НЕФТЯНЫХ ТОПЛИВ И ВОДОЙ

© Т.А. Савицкая¹, И.В. Резников^{1*}, Д.Д. Гриншпан²

¹ Белорусский государственный университет, ул. Ленинградская, 14, Минск, 220030 (Беларусь), e-mail: ivanreznikov@gmail.com

² Научно-исследовательский институт физико-химических проблем ул. Ленинградская, 14, Минск, 220030 (Беларусь)

Смоделирован фрагмент надмолекулярной структуры лигнина путем сшивания структурных единиц $C_{546}H_{600}O_{196}$ по СН-связям с последующей геометрической оптимизацией методом сопряженных градиентов Полака-Рибьера в поле MNDO программного обеспечения HyperChem 8.0 и ChemBio 13.0. Расчет поровой структуры лигнина проведен на основе молекулы кумарового спирта с оптимизацией методом молекулярной механики по алгоритму ММ2 Нормана-Аллингера с учетом диполь-дипольного взаимодействия. Путем поиска глобального минимума потенциальной энергии методом молекулярной механики по программе ММ2 и методом молекулярной динамики осуществлен расчет энергетических параметров заполнения поровой структуры лигнина молекулами органических веществ и воды, основанный на предположении о наличии в лигнине системы внутренних «закрытых» пор. Рассчитанные значения объема пор и площади удельной поверхности коррелируют с экспериментальными данными. Показана возможность прогнозирования энергии взаимодействия молекул в лигниновой поре на основании рассчитанного параметра гидрофобности и, соответственно, предварительной оценки сорбционной активности веществ по отношению к лигнину.

Ключевые слова: лигнин, компьютерное моделирование, поровая структура.

Введение

Лигнин – наиболее распространенный после целлюлозы природный полимер. В отличие от целлюлозы он не имеет строго определенного химического состава, поскольку не является индивидуальным соединением, а включен в многочисленные природные комплексы с целлюлозой и гемицеллюлозами. Его химический состав задается, в первую очередь, условиями микробиологического синтеза, который происходит в межклеточном веществе в среде гемицеллюлоз и во вторичных клеточных стенках, и последующими условиями выделения из растительной биомассы. При этом в зависимости от того, какие условия выделения лигнина были использованы: химические, физические или микробиологические, в его составе появляются новые функциональные группы, формируется специфическая морфология и внутренняя структурная организация частиц.

Данная работа посвящена исследованию структуры одного из самых распространенных химически выделенных лигнинов, а именно: гидролизного лигнина, полученного путем кратковременной обработки целлюлозно-лигнинового комплекса разбавленной серной кислотой при повышенных температуре и давлении (перколяционным гидролизом). В этих условиях происходит разрыв химических связей между целлюлозой и лигнином, разложение и частичное растворение целлюлозы, а в результате – ее практически полное отделение от лигнина. Гидролизный лигнин в весьма незначительной степени сульфатирован (содержание серы не превышает 0.5%) и

Савицкая Татьяна Александровна – кандидат химических наук, профессор, заместитель декана по научной работе, e-mail: savitskayaTA@bsu.by

Резников Иван Владимирович – аспирант, e-mail: ivanreznikov@gmail.com

Гриншпан Дмитрий Давидович – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией растворов целлюлозы и продуктов их переработки, e-mail: grinshpan@mail.ru

В этих условиях происходит разрыв химических связей между целлюлозой и лигнином, разложение и частичное растворение целлюлозы, а в результате – ее практически полное отделение от лигнина. Гидролизный лигнин в весьма незначительной степени сульфатирован (содержание серы не превышает 0.5%) и

* Автор, с которым следует вести переписку.

частично деструктирован. К сожалению, определить степень деструкции лигнина оказалось невозможным, так как при такой обработке лигнин остается химически сшитым полимером и поэтому нерастворимым в водных и органических средах.

По литературным данным [1], химический состав элементарного звена гидролизного лигнина может быть представлен тремя основными спиртами: конифероловым (4-гидрокси-3-метоксикоричным), синаповым (4-гидрокси-3,5-диметоксикоричным) и п-кумаровым (4-гидроксикоричным), содержащими различное количество метоксильных групп. В результате происходящей в природе энзиматически инициированной дегидрогенизационной полимеризации эти монолигнолы образуют полимерную сетку лигнина с п-гидрокси-фенильными, гваяцильными и сирингильными структурными единицами.

Согласно статистической теории многофункциональной полимеризации, разработанной Флори [2], образующийся в процессе природного синтеза лигниновый полимер состоит из сшитых между собой макромолекул, не имеющих конечных размеров (структура геля). По скейлинговой теории макромолекулы лигнина представляют собой кластеры с неоднородно сшитой дендривидной топологической структурой, которая может быть представлена в виде циклических топологических структур [3]. Ряд исследователей [4, 5] рассматривают лигнин как полимер нерегулярного строения, образующий случайные фракталы (фрактальная размерность меньше трех) и имеющий сшитую структуру в виде сетки, образованной в результате объединения полидисперсных фрактальных кластеров.

По нашему мнению, все эти гипотезы, касающиеся топологического, надмолекулярного и коллоидного уровней структурной организации лигнина, не являются взаимно исключающими. Они только подтверждают известное представление о лигнине как о сшитом полимере, для которого характерно отсутствие единого строения структурных элементов (фенилпропановых мономеров без, с одной или двумя метоксильными группами). К сожалению, несмотря на многочисленные исследования определить точный химический состав и структуру лигнинов, в том числе и гидролизного, с помощью традиционных экспериментальных методов анализа пока не удалось.

Поэтому различными исследователями были предприняты попытки расшифровать структуру лигнина и его основных структурных элементов с помощью методов квантовой химии и молекулярной динамики. Сегодня уже имеются данные о степени делокализации электронов в монолигнольных радикалах [6], о величине энергии образования алкиларильной эфирной связи C(β)-O-C(α), образующейся при синтезе дегидролигнолов из кониферолового спирта [7], об энергиях химических связей между лигнином и целлюлозой [8], об энергиях водородных связей между монолигнолами [9], о процессе биосинтеза лигнина [10] и т.п.

Целью настоящей работы являлась разработка нового направления в компьютерном моделировании структуры лигнина, а именно: моделирование его поровой структуры. Необходимость в такой разработке связана с установленным нами [11] ранее фактом того, что, гидрофобизованный гидролизный лигнин способен впитывать жидкие нефть, нефтепродукты, растительные и индустриальные масла и превращать их в течение нескольких секунд в квазитвердые композиты, из которых не удастся полностью отжать весь поглощенный жидкий нефтепродукт даже путем прессования под давлением 100 и более кгс/см². Это происходит в случае, если лигнина по массе берется приблизительно столько же, сколько и жидкой фазы. Образование сплошной структуры при этом обусловлено возникновением сил капиллярного сцепления между отдельными частицами лигнина, поры которых заполнены нефтепродуктом. Композиты, содержащие в своем составе до 40% (мас.) перечисленных выше органических компонентов, представляют собой легкосыпучие порошки. При этом исходный лигнин может содержать до 30% воды. Полностью удалить (отжать) жидкую фазу из таких композиций не представляется возможным. Отличительной особенностью композитов на основе гидролизного лигнина, содержащих не более 25% органических веществ и воды, является возможность их превращения в прочные гранулы, pellets и брикеты путем прессования под вышеуказанным давлением без выделения жидкой фазы. Прочное связывание органической жидкости гидролизным лигнином служит указанием на то, что он имеет внутреннюю поровую структуру, в которой прочно могут удерживаться как вода, так и органические соединения, входящие в состав нефтей, нефтепродуктов, натуральных и синтетических масел.

Методическая часть

В таблице 1 для кониферолового (Con), синапового (Sin) и п-кумарового (Cum) спиртов, являющихся основными мономерными единицами структуры лигнина, приведены их общепринятые структурные формулы и расчетные характеристики: параметр гидрофобности LogP, который рассчитывали при помощи пакета ACD Labs [12] как логарифм коэффициента распределения в водно-октанольной среде, и энергия образования молекулы U, ММ2.

В качестве исходного элемента надмолекулярной структуры лигнина использовали фрагмент структуры букового лигнина с брутто-формулой $C_{546}H_{600}O_{196}$ [13]. В качестве следующего подуровня структурной организации лигнина применяли комбинации 2-х, 4-х и 8-ми таких фрагментов, которые были получены путем сшивания по соответствующим СН-связям с последующей геометрической оптимизацией методом сопряженных градиентов Полака-Рибьера в поле MNDO программного обеспечения HyperChem 8.0 [14]. Для моделирования структуры каркаса поры использовали программное обеспечение ChemBio 13.0 [15] и HyperChem 8.0. Каждая из плоскостей каркаса была оптимизирована методом молекулярной механики по алгоритму MM2 Нормана-Аллинджера с учетом диполь-дипольного взаимодействия. В качестве «строительного» материала, образующего стенки поры были взяты молекулы кумарового спирта как основного компонента в общепринятой сегодня формуле лигнина. Каркас поры строили путем расположения молекул спирта по типу «голова к хвосту». Для визуализации полученных структур использовали поверхность Конноли, ограничивающую объем, недоступный растворителю с радиусом сферы $r=1\text{\AA}$. В качестве моделей компонентов нефти и нефтепродуктов, были использованы представленные в таблице 2 химические вещества, входящие согласно [16] в состав нефтей (Mol). Гексадекан рассматривали как модель дизельного топлива (ДТ). Для сравнения было оценено также взаимодействие фрагмента лигнина с водой.

Таблица 1. Основные спирты, входящие в состав лигнина, и их характеристики

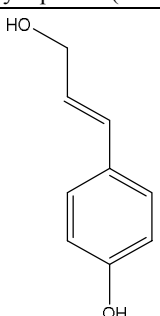
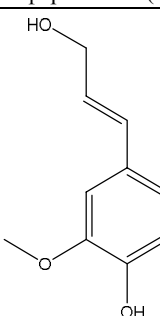
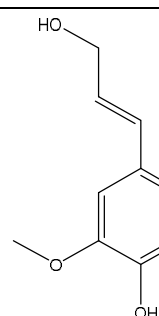
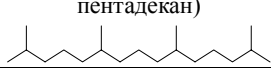
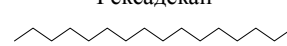
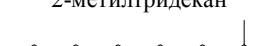
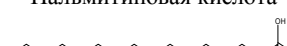
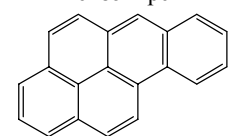

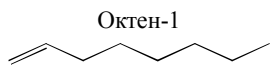
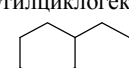
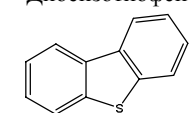
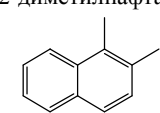
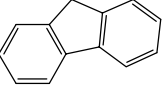
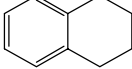

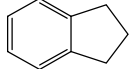


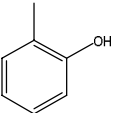


| Название спирта | Кумаровый (Cum) | Кониферилловый (Con) | Синаповый (Sin) |
|---------------------|--|---|--|
| Структурная формула |  |  |  |
| LogP | 1.160 | 0.920 | 0.570 |
| Молекулярная масса | 150.170 | 180.200 | 210.230 |

Таблица 2. Показатель гидрофобности и молекулярная масса молекул органических веществ, использованных в качестве моделей компонентов нефти

| Название и структурная формула | LogP | M | Название и структурная формула | LogP | M |
|---|-------|--------|---|------|--------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Пристан (2,6,10,14-тетраметилпентадекан)  | 10.11 | 268.51 | Гексадекан  | 9.26 | 226.44 |
| 2-метилтридекан  | 8.54 | 198.39 | Пальмитиновая кислота  | 7.15 | 256.42 |
| Бензопирен  | 6.40 | 252.31 | Фенантрен  | 4.68 | 178.23 |
| Октен-1  | 4.50 | 112.22 | Этилциклогексан  | 4.41 | 112.22 |
| Дибензотиофен  | 4.38 | 184.26 | 1,2-диметилнафталин  | 4.37 | 156.22 |

Окончание таблицы 2.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|-------|--------|---|------|--------|
| Флуорен  | 4.16 | 166.22 | Тетралин (1,2,3,4-тетрагидронафталин)  | 3.90 | 132.2 |
| Циклогексан  | 3.39 | 84.16 | Индан  | 3.34 | 118.18 |
| Метилциклопентан  | 3.31 | 84.16 | Толуол  | 2.68 | 92.14 |
| <i>o</i> -крезол  | 1.94 | 108.14 | Пиридин  | 0.73 | 79.10 |
| Вода  | -1.38 | 18.02 | | | |

Результаты и их обсуждение

Обычно гидролизный лигнин относят к практически непористым веществам, так как по данным низкотемпературной адсорбции азота он имеет очень маленькую удельную поверхность ($S_{уд} = 2-30 \text{ м}^2/\text{г}$) [17] и низкую пористость. Экспериментально определенная пористость по данным [18] составляет всего $1.2 \cdot 10^{-3}\%$. Единственное, что заставляет сомневаться в недостаточном количестве пор в лигнине – это экспериментально установленный факт получения из гидролизного лигнина активированных углей с очень большой удельной поверхностью ($S_{уд} = 1000-1200 \text{ м}^2/\text{г}$) [19], которая может быть обусловлена наличием в исходном лигнине скрытой поровой структуры, которая проявляется при проведении процессов активации и карбонизации. Действительно, в работе [20] показано, что для сухого лигнина выделенного из измельченной древесины сосны смесью диоксан : вода, удельная поверхность, определенная по данным малоуглового рентгеновского рассеяния, составляет $60 \text{ м}^2/\text{г}$ и только $0.77 \text{ м}^2/\text{г}$ по адсорбции азота. Такую большую разницу авторы объяснили тем, что этот метод либо не «чувствует» закрытые поры, либо имеющиеся в лигнине поры только частично проницаемы для газа. В работе [21] показано, что активизация удельной поверхности путем открытия пор возможна в результате обработки лигнина горячей водой.

По нашему мнению, поровая структура лигнина, основу которой составляют «закрытые» или, иначе говоря, внутренние поры, является недоступной для малоактивных молекул азота, но доступной для молекул воды и органических соединений, входящих в состав нефти, нефтяных топлив и промышленных масел, имеющих повышенное сродство к лигнину.

Как следует из литературных данных [22], величины удельной поверхности и объема пор в активированных углях, полученных из растительного сырья, зависят не столько от условий проведения процессов активации и карбонизации, а значительно в большей степени от химического состава, пространственного строения и взаимного расположения макромолекул, из которых состоят исходные полимеры. Мы предположили, что из целлюлозы, элементарными звеньями которой являются относительно небольшие глюкопиранозные циклы, формирующие микрофибрилярную упорядоченную надмолекулярную структуру полимера, при карбонизации должны образовываться микропористые угли (см. например, [23, 24]), а из лигнина, основу которого составляют значительно более объемные лигнолы, содержащие метоксильные группы, – мезопористые угли. Если исходным сырьем будет природный комплекс целлюлоза–лигнин, то из него должен получиться уголь, содержащий как микро-, так и мезопоры. Количество микро- и мезопор будет определяться соотношением целлюлозы и лигнина в исходных целлюлозно-лигниновых композитах [25]. Именно поэтому в настоящее время для получения активированных углей, содержащих как микро-, так и мезопоры, предлагают метод их получения из древесной массы (опилок), или темплатного синтеза и химической активации целлюлозы в присутствии лигносульфоната [26].

На этом основании можно предположить, что лигнин после его отделения от целлюлозы путем ее гидролиза и последующей высокотемпературной термической карбонизации должен превращаться в основном в мезопористый уголь. Действительно, для ряда активированных углей, полученных из лигнина, зафиксирована очень высокая удельная поверхность, близкая к лучшим микропористым углям, но полученная за счет мезопор. Это может быть только в случае, если размеры мезопор в исходном лигнине будут близки к размерам самых больших микропор в активированных углях, т.е. к размерам пор с диаметром, близким к 2 нм.

Проведение полимеризации кониферилового спирта на различных субстратах (графит, слюда, слюда), воспроизводящей энзиматический биосинтез лигнина *in vitro*, позволило установить, что единицами микроstructures являются глобулы, которые формируются на всех исследованных поверхностях и объединяются в кластер, из которых образуются структуры более высокого уровня, напоминающие «коллоидные кристаллы». При этом кластеры могут иметь различную геометрическую форму, а при их укладке будут возникать поры различной конфигурации и каналобразные полости [27]. В данной работе в качестве компьютерной модели «закрытой» поры в структуре лигнина для расчетов мы использовали усредненную пору с размерами 1,6 нм × 2 нм × 2 нм. На рисунке 1 приведено схематическое изображение построенной поры.

«Закрытые» поры могут образоваться за счет сшивки фрагментов лигнина в процессе биологического синтеза. Поэтому нами с помощью компьютерного моделирования была проведена последовательная сшивка двух, четырех и восьми исходных фрагментов $C_{546}H_{600}O_{196}$ по СН-связям:

- 1) 1 фрагмент + 1 фрагмент → 2 сшитых фрагмента (а);
- 2) 2 сшитых фрагмента (а) × 2 → 4 сшитых фрагмента (б);
- 3) 4 сшитых фрагмента (б) × 2 → 8 сшитых фрагментов (в);

На рисунке 2 представлены полученные в результате компьютерного моделирования исходный и сшитые фрагменты макромолекулярных структур, внутри которых «спрятаны» «закрытые» для молекул азота мезопоры.

Для определения внутренней структуры сшитых фрагментов в целях визуализации была задана полупрозрачность поверхности Конноли $\alpha = 0.1$ (рис. 3).

Приблизительно оценив количество, возможное таких «закрытых» пор в рассчитанной макроструктуре лигнина, состоящей из 8 фрагментов (4–5 пор), и количество помещающихся в них органических молекул, которое должно соответствовать предельному наполнению поры адсорбатом, мы рассчитали сорбционную емкость, объем и удельную поверхность пор, находящихся в 1 г гидролизованного лигнина. Количество органических молекул, помещающихся в пору, определяли как количество, соответствующее минимуму на зависимости удельной энергии их взаимодействия от количества молекул. После прохождения минимума все последующие добавленные при расчете молекулы в пору уже не помещаются, и поэтому энергия системы начинает закономерно расти. Примеры таких зависимостей приведены на рисунке 4.

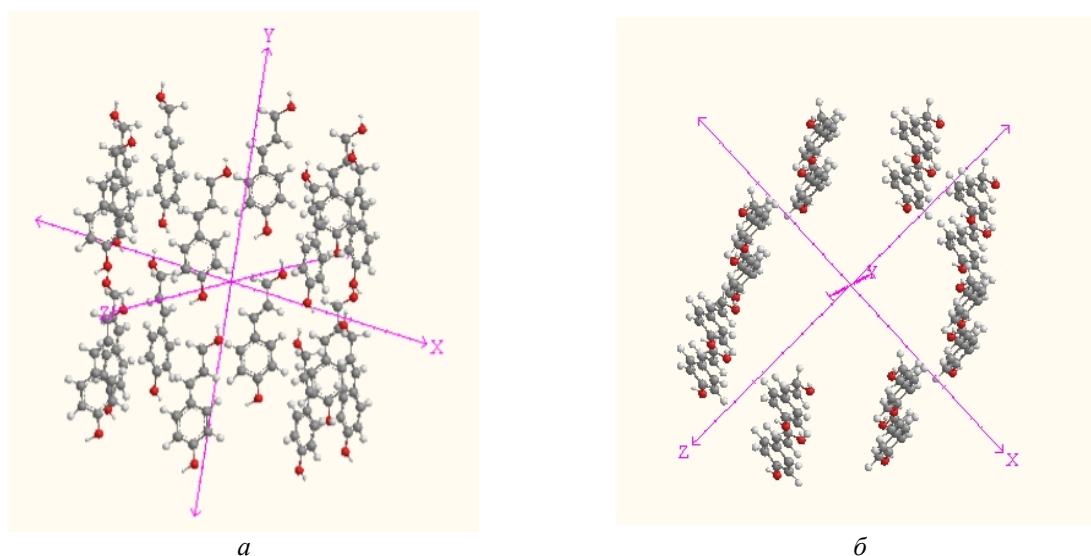


Рис. 1. Виды модели поры, построенной из молекул кумарового спирта, сбоку (а) и сверху (б); ширина поры: 1,6 нм; длина: 2 нм; глубина: 2 нм

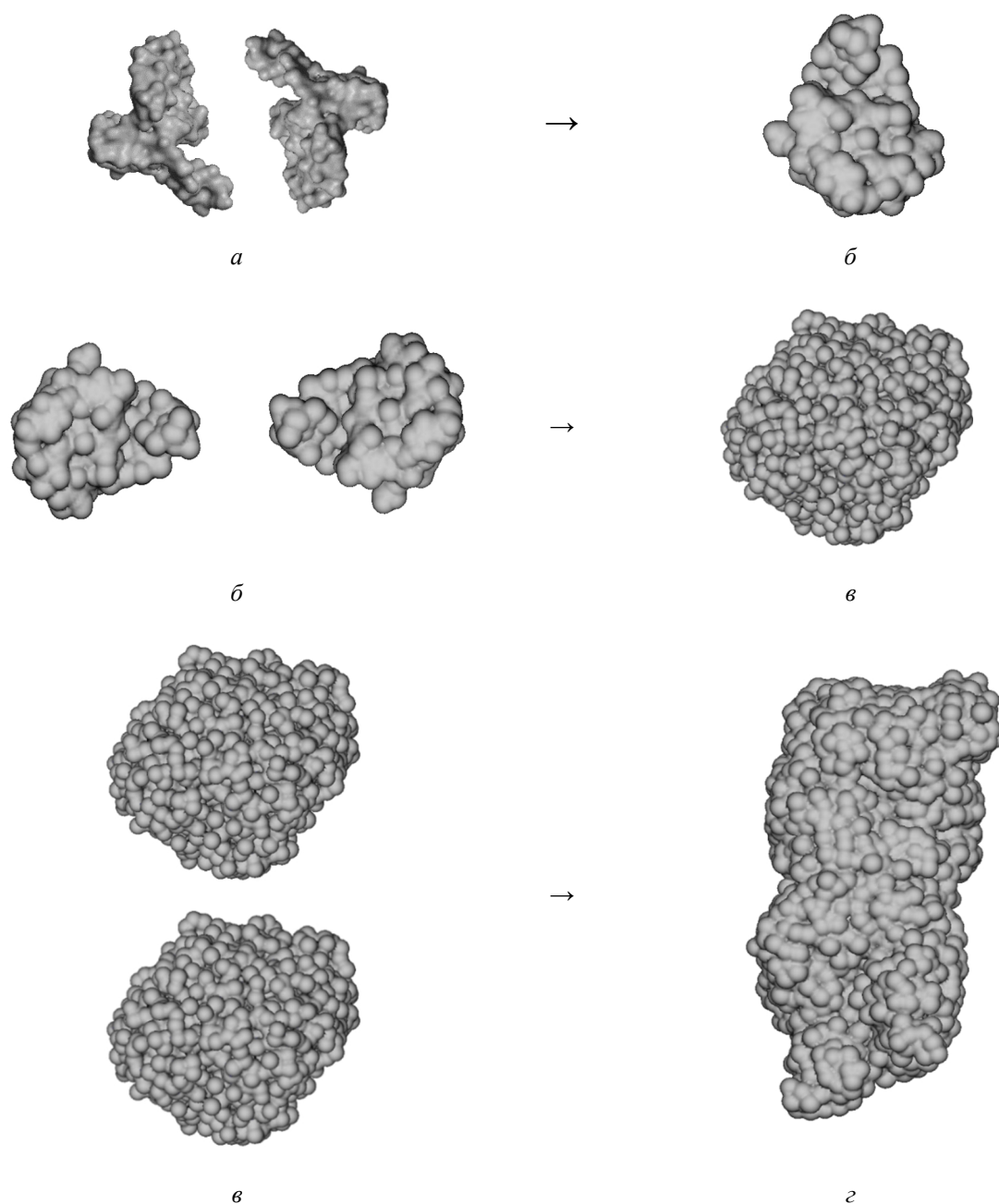


Рис. 2. Графические изображения оптимизированного исходного (а) и сшитых 2 (б), 4 (в) и 8 (г) фрагментов лигнина, визуализированные с помощью поверхности Конноли

В качестве модельного сорбата был выбран тетралин. В соответствии с компьютерным расчетом в одной поре с размерами $1.6 \text{ нм} \times 2 \text{ нм} \times 2 \text{ нм}$ может уложиться до 11 молекул тетралина (рис. 4г), что в пересчете на массу органического вещества, содержащегося в 1 г сорбента при наличии четырех (по нашему предположению из рис. 3) «закрытых» пор, во фрагменте *б* составляет 0.16 г/г. Эта величина практически совпала с экспериментально определенным количеством тетралина, прочно удерживаемого лигниновым сорбентом после прессования композитных пеллет при давлении 100 кГс/см^2 . На основании расчета количества структур из 8 сшитых фрагментов, содержащихся в 1 г лигнина, были рассчитаны также объем пор и их удельная поверхность, которые оказались равны, соответственно, $0.37 \text{ см}^3/\text{г}$ и $1076 \text{ м}^2/\text{г}$.

Значения этих величин, рассчитанные путем компьютерного моделирования поровой структуры гидролизованного лигнина, как уже указывалось выше, оказались очень близки к ранее экспериментально определенным значениям $S_{\text{уд}}$ и $V_{\text{пор}}$ для активированных углей, полученных из гидролизованного лигнина, соответственно, $1000\text{--}1200 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.35\text{--}1.1 \text{ см}^3/\text{г}$ [28–30]. Это подтверждает высказанную нами гипотезу о наличии в лигнине «скрытой» поровой структуры, доступность к которой имеют химически активные по отношению к лигнину соединения, в данном случае органические компоненты топлив и масел.

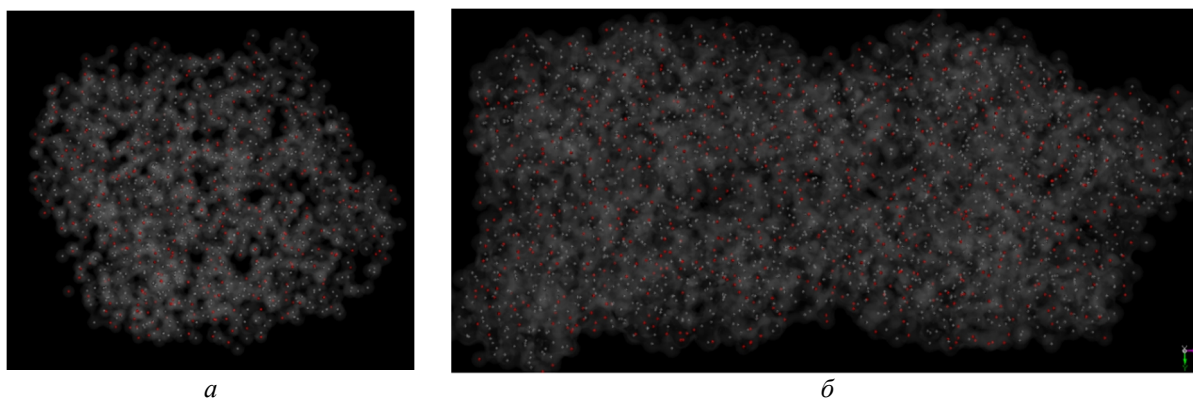


Рис. 3. Графическое изображение оптимизированных 4-х(*a*) и 8-ми(*б*) фрагментов лигнина, визуализированное полупрозрачной поверхностью Конноли

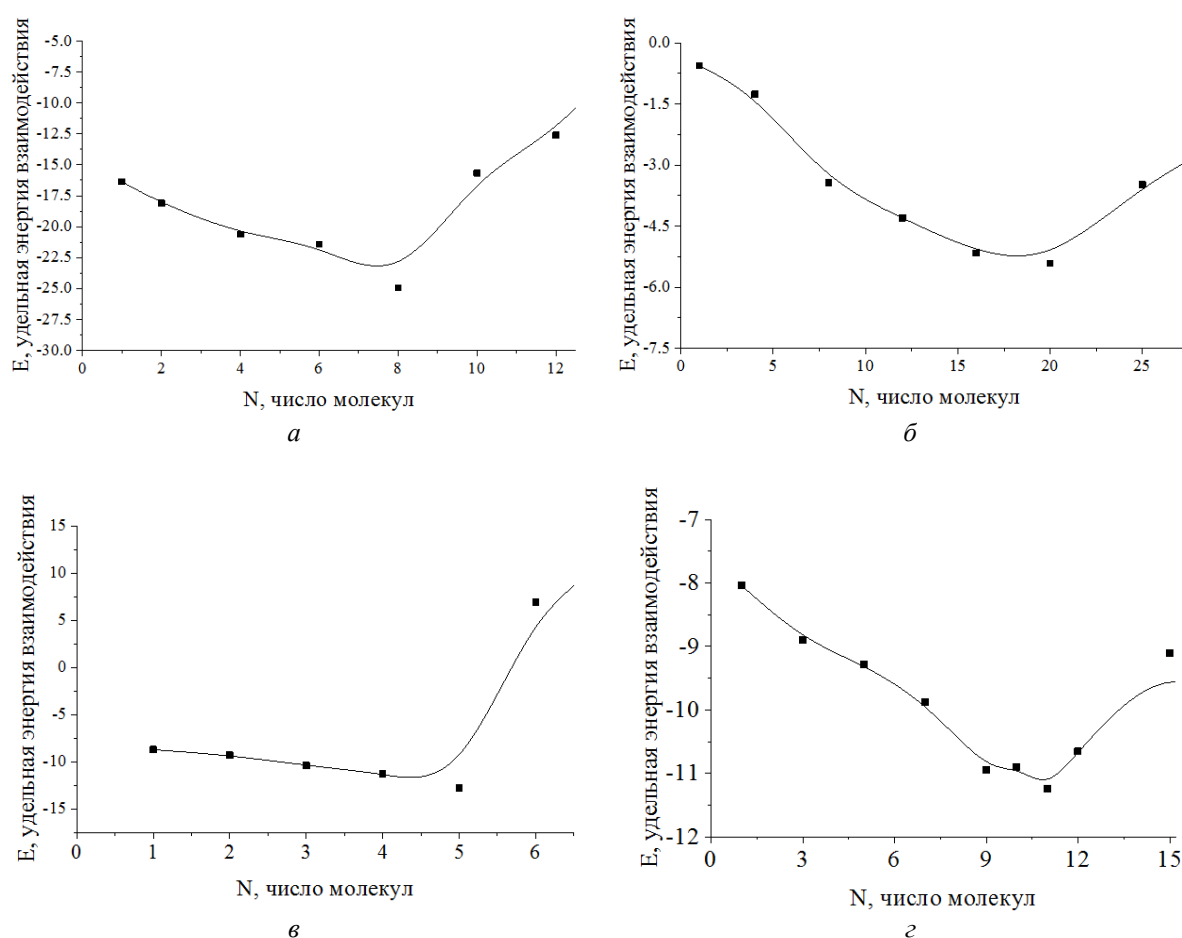


Рис. 4. Зависимости удельной энергии взаимодействия молекул в поре (кДж/моль) от числа молекул: *a* – пальмитиновая кислота; *б* – циклогексан; *в* – бензопирен; *г* – тетралин

В связи с этим представило интерес сравнить энергии взаимодействия различных органических веществ, входящих в состав нефтяных топлив и масел (табл. 2), и воды со стенками модельной поры и сопоставить их с энергиями взаимодействия между самими органическими молекулами и молекулами воды. Для оценки взаимодействия органических молекул между собой и их взаимодействий с кумаровым спиртом в порах лигнина применили расчет поиска глобального минимума потенциальной энергии методом молекулярной механики по программе MM2 и метод молекулярной динамики. Расчеты показали, что выигрыш в энергии при взаимодействии органических молекул со стенками поры, построенной из молекул кумарового спирта, значительно больше, чем при их взаимодействии друг с другом (табл. 3) во всех приведенных в таблице случаях.

В соответствии с данными таблицы 3 для каждого органического соединения количество молекул, дающих максимальный выигрыш в энергии при заполнении пор, имеет свое значение (N). Максимальное количество молекул, вмещающихся в пору, зависит, естественно, от их химического состава и размеров. При увеличении числа молекул и появлении в системе избытка молекул, т.е. молекул, не входящих в поры, разница между энергиями взаимодействия Mol-Alc (Cum/Con/Sin) и Mol-Mol закономерно убывает. Это легко объяснить отсутствием взаимодействия между избыточными органическими молекулами и стенками пор лигнина.

Большой интерес представило также сравнение величин энергии молекул, непосредственно находящихся у стенок пор, с величинами энергий молекул, находящихся в объеме поры, например, в ее центре. Из таблицы 3 следует, что чем дальше молекула находится от стенок поры, тем меньше разница между энергиями взаимодействия Mol-Alc и Mol-Mol. Но даже молекулы, находящиеся на максимальном расстоянии от стенок поры, имеют больший выигрыш в энергии, чем молекулы, находящиеся вне поры. Поэтому при наличии достаточного количества органических молекул внутри поры должно происходить не только образование монослоя, но и заполнение всего объема поры с образованием полислоев. При этом каждая активная органическая молекула, находящаяся даже в центре поры, должна иметь хотя бы один контакт с одной из стенок поры (рис. 5).

Именно так можно объяснить, почему наибольший выигрыш в энергии для молекул, находящихся в поре, наблюдается при заполнении пор органическими соединениями с большими размерами молекул – у них больше число контактов со стенками пор.

Вода в связи с ее сверхмалыми размерами может находиться в мезопорах только в виде монослоя. Остальная вода должна легко отжиматься при приложении внешнего давления к мокрому лигнину, что и было зафиксировано нами при прессовании пеллет из лигнина, имеющего влажность свыше 25%. Об этом же свидетельствует и проведенный расчет для молекул двух различных веществ, одновременно находящихся в поре. Для расчетов были взяты пары гексадекан – вода и гексадекан – индан. Для указанных систем вследствие различных значений параметра гидрофобности компонентов (разность параметров гидрофобности $\log P$ для этих пар равна соответственно 10.64 и 5.92) характерен принципиально различный механизм заполнения поры. Для системы гексадекан–вода – это фазовое разделение системы на слои индивидуальных компонентов (рис. 6а), а в случае смеси молекул гексадекана и индана компоненты оказались «совместимы» друг с другом и поэтому равномерно заполнили весь объем поры (рис. 6б).

Таблица 3. Энергетические характеристики различных видов взаимодействия органических молекул, находящихся в модельной поре

| | N | Удельная энергия, кДж/моль | | | | | | | |
|-----------------------|-----|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| | | 2Mol | Med | Cum | Con | Sin | CumPC | CumPW | CumP, n |
| Пальмитиновая кислота | 8 | -0.24 | -3.27 | -1.2 | 0.01 | 1.47 | -1.34 | -3.91 | -25.13 |
| Фенантрен | 8 | -2.08 | -3.2 | -3.12 | -3.79 | -1.96 | -1.33 | -4.19 | -22.35 |
| o-Крезол | 12 | -2.03 | -3.97 | -3.51 | -1.75 | -2.15 | -0.54 | -2.38 | -17.45 |
| Флуорен | 9 | -0.69 | -1.58 | -2.58 | -1.34 | -1.2 | -0.07 | -3.53 | -16.71 |
| 1,2-Диметилнафталин | 8 | -1.21 | -2.24 | -2.38 | -2.42 | -1.14 | -0.64 | -3.04 | -14.27 |
| Бензопирен | 5 | 0.31 | -0.77 | -1.68 | -1.03 | -1.09 | 1.13 | -2.08 | -12.77 |
| Вода | 160 | -0.77 | -3.19 | -3.37 | -1.96 | 0.18 | 0.2 | -2.96 | -12.51 |
| Пристан | 8 | 2.73 | 1.38 | 1.98 | 1.97 | 3.48 | 1.2 | -0.24 | -12.03 |
| Тетралин | 11 | 0.05 | -0.72 | -1.15 | -1.08 | 0.4 | 0.64 | -1.92 | -11.25 |
| Гексадекан | 7 | 0.81 | 0 | 0.17 | 1.78 | 1.57 | 0.44 | -2.46 | -10.72 |
| 2-Метилтетрадекан | 9 | 0.96 | 0.02 | 0.17 | 0.17 | 1.61 | 0.24 | -1.78 | -9.77 |
| Пиридин | 22 | 0.99 | 0.03 | -0.07 | 0.02 | 1.49 | 1.36 | -0.11 | -9.75 |
| Дибензотиофен | 8 | 0.53 | -0.64 | -1.04 | 0.5 | 0.85 | 1.31 | -2.02 | -9.49 |
| Индан | 13 | 0.74 | -0.16 | -0.4 | 0.96 | 0.97 | 1.29 | -1.38 | -9.01 |
| Окген-1 | 17 | 0.29 | -0.78 | -0.7 | -0.65 | 0.94 | 0.15 | -1.66 | -7.85 |
| Толуол | 18 | -0.76 | -1.72 | -1.81 | -1.52 | -0.42 | -0.23 | -2.62 | -7.74 |
| Циклогексан | 20 | 1.26 | 0.15 | 0.25 | 1.57 | 1.75 | 1.45 | -0.13 | -5.16 |
| Этилциклогексан | 13 | 1.68 | 1.36 | 0.71 | 0.69 | 2.15 | 2.1 | -0.14 | -4.79 |
| Метилциклопентан | 19 | 2.33 | 1.43 | 1.49 | 1.69 | 3.3 | 2.67 | 0.69 | -4.35 |

Примечание. 2Mol – энергия парного взаимодействия молекул; Med – энергия взаимодействия молекулы с молекулами среды; Cum/Con/Sin – энергия парного взаимодействия с молекулой спирта; CumPC – энергия молекулы, находящейся в центре поры; CumPW – энергия молекулы, находящейся в пристеночном поровом пространстве; CumP, n – удельная энергия N молекул в поре.

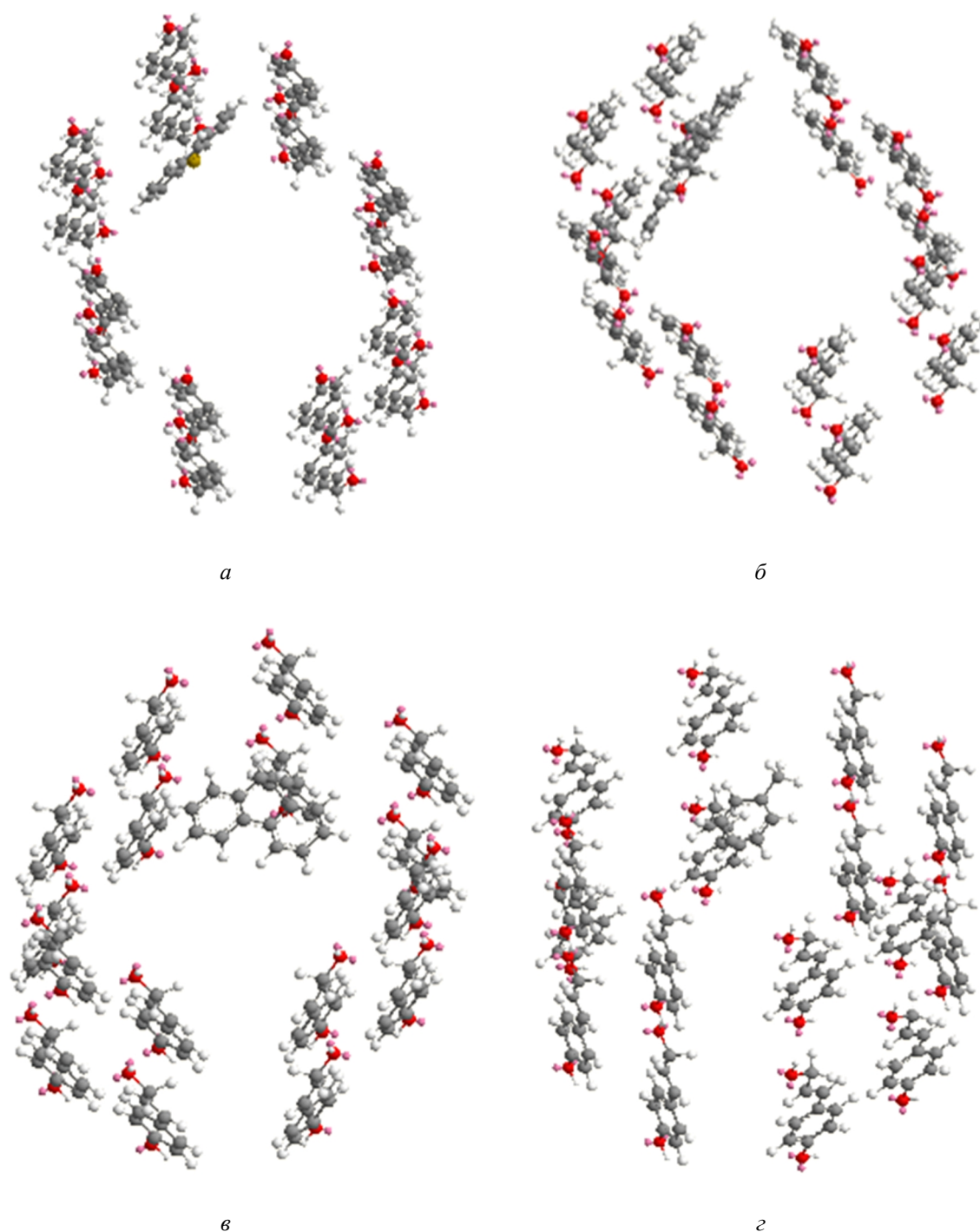


Рис. 5. Оптимизация расположения органических молекул в модели кумаровой поры: *a* – бензотиофен; *б* – бензопирен; *в* – фенантрен; *г* – толуол

Сопоставив рассчитанные значения параметров гидрофобности со значениями энергии взаимодействия молекул в лигниновой поре, как представлено на рисунке 7, мы пришли к заключению, что взаимосвязь между этими параметрами среди исследованных нами соединений прослеживается для алканов, циклоалканов, полициклических ароматических углеводородов и полярных веществ. Поэтому в дальнейшем нам представляется возможным, используя параметр гидрофобности, прогнозировать в рамках, по меньшей мере, определенного класса органических соединений энергию взаимодействия молекул с лигнином в поре и на этом основании *априори* оценивать сорбционную активность вещества по отношению к лигнину.

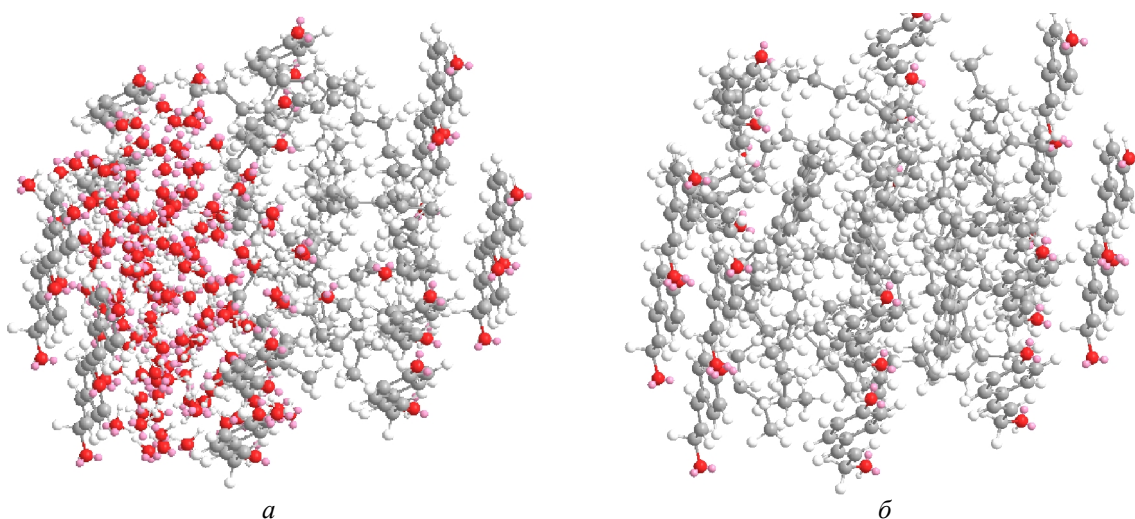


Рис. 6. Моделирование заполняемости поры для систем: гексадекан – вода (а); гексадекан – индан (б)

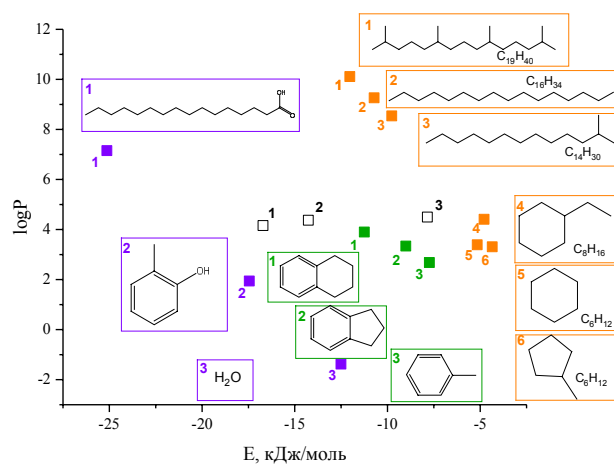


Рис. 7. Зависимость энергии взаимодействия молекул в модельной поре лигнина (E = CumP, n) от параметра гидрофобности для различных органических веществ

Заключение

Результаты проведенного в данной работе компьютерного моделирования поровой структуры лигнина и расчет энергетических параметров ее заполнения молекулами органических веществ и воды, основанные на предположении о наличии в исходном лигнине системы «внутренних» пор, коррелируют с известными экспериментальными данными. Можно предположить, что процесс взаимодействия лигнина с органическими молекулами, входящими в состав нефти и нефтепродуктов, начинается со взаимодействия со стенками пор с последовательным формированием моно- и полиадсорбционных слоев, приводящим к заполнению объема поры. Эти адсорбированные слои, образовавшиеся за счет действия сил молекулярного взаимодействия (например, дисперсионных) и сил поверхностного натяжения, можно фактически рассматривать как «связанную» жидкость, которая не способна к текучей форме движения и поэтому может прочно удерживаться лигнином даже при действии на него значительного по величине давления. Если соотношение жидкий нефтепродукт : лигнин таково, что жидкости хватает на заполнение поровой структуры и формирование менисков между частицами, обеспечивающих возникновение капиллярных сил притяжения, то происходит образование квазитвердых композитов.

Список литературы

1. Brauns F.E., Brauns D.A. The chemistry of lignin. New York; London, 1960. 804 p.
2. Flory P.J. Principles of polymer chemistry. New York, 1953. 672 p.
3. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
4. Kokorevics A., Skavitis J., Ozol'Kalnin V. The development of the investigation of the supermolecular structure of lignin from the scaling viewpoint. Lignin as a fractal (review) // Химия древесины. 1989. №1. С. 324.
5. Карманов А.П., Монаков Ю.Б. Лигнин. Структурная организация и фрактальные свойства // Успехи химии. 2003. Т. 72, №8. С. 797–819.

6. Russell W.R. et al. Oxidative coupling during lignin polymerization is determined by unpaired electron delocalization within parent phenylpropanoid radicals // Archives of biochemistry and biophysics. 1996. Vol. 332. N2. Pp. 357–366. DOI: 10.1006/abbi.1996.0353.
7. Heller W. Topics in the biosynthesis of plant phenols // International Symposium on Natural Phenols in Plant Resistance. 1993. Vol. 381. Pp. 46–73. DOI: 10.17660/ActaHortic.1994.381.2.
8. Eriksson Ö., Goring D. A.I., Lindgren B.O. Structural studies on the chemical bonds between lignins and carbohydrates in spruce wood // Wood science and technology. 1980. Vol. 14. N4. Pp. 267–279.
9. Nie M., Huo S., Kong Z. Research Progress of Lignin Model Compounds [J] // Chemistry and Industry of Forest Products. 2010. Vol. 5. Pp. 1–27.
10. Озолин-Калнин В.Г., Гравитис Я.А., Вейде Ф.Г., Кокоревич А.Г. Моделирование топологической структуры лигнинов методом МонтеКарло // Химия древесины. 1985. №1. С. 108–109.
11. Савицкая Т.А., Резников И.В., Щеглов В.А., Цыганкова Н.Г., Тельшева Г.М., Гриншпан Д.Д. Реологические свойства дисперсных систем на основе гидрофобизованного лигнина и нефти // Инженерно-физический журнал. 2012. Т. 85, №3. С. 611–616.
12. Spessard G.O. ACD Labs/LogP dB 3.5 and ChemSketch 3.5 // Journal of chemical information and computer sciences. 1998. Vol. 38. N6. Pp. 1250–1253. DOI: 10.1021/ci980264t.
13. Nimz H. Beech lignin—proposal of a constitutional scheme // Angewandte Chemie International Edition in English. 1974. Vol. 13. N5. Pp. 313–321.
14. HyperChem R. 7.51 for Windows – Molecular Modeling System. Hypercube, USA, 2005.
15. Chem3D. CambridgeSoft Corporation, Cambridge, Massachusetts, USA, 2008.
16. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. 270 с.
17. Jeon J.W. et al. Controlling porosity in lignin-derived nanoporous carbon for supercapacitor applications // ChemSusChem. 2015. Vol. 8. N3. Pp. 428–432. DOI: 10.1002/cssc.201402621.
18. Репникова Е.А., Алешина Л.А., Глазкова С.В., Фофанов А.Д. Исследование структуры лигнинов // Химия растительного сырья. 2004. №1. С. 5–9.
19. Carrott P.J.M. et al. Comparison of the Dubinin-Radushkevich and Quenched Solid Density Functional Theory approaches for the characterisation of narrow microporosity in activated carbons obtained by chemical activation with KOH or NaOH of Kraft and hydrolytic lignins // Carbon. 2010. Vol. 48. N14. Pp. 4162–4169. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.07.031.
20. Vainio U. et al. Morphology of dry lignins and size and shape of dissolved kraft lignin particles by X-ray scattering // Langmuir. 2004. Vol. 20. Pp. 9736–9744. DOI: 10.1021/la048407v.
21. Wang W. et al. Structural changes of lignin after liquid hot water pretreatment and its effect on enzymatic hydrolysis // BioMed Research International. 2016. Article ID 8568604. 7 p. DOI: 10.1155/2016/8568604.
22. Singh G. et al. Single step synthesis of activated biocarbons with a high surface area and their excellent CO₂ adsorption capacity // Carbon. 2017. Vol. 116. Pp. 448–455. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.02.015.
23. Zhang Y., Wang A., Zhang T. A new 3D mesoporous carbon replicated from commercial silica as a catalyst support for direct conversion of cellulose into ethylene glycol // Chemical Communications, 2010. Vol. 46. N6. Pp. 862–864. DOI:10.1039/B919182H.
24. Sevilla M., Fuertes A.B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose // Carbon. 2009. Vol. 47. N9. Pp. 2281–2289. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.04.026.
25. Zhao Z. et al. Lignosulphonate-cellulose derived porous activated carbon for supercapacitor electrode // Journal of Materials Chemistry A. 2015. Vol. 3. N29. Pp. 15049–15056. DOI: 10.1039/C5TA02770E.
26. Foo K.Y., Hameed B.H. Mesoporous activated carbon from wood sawdust by K₂CO₃ activation using microwave heating // Bioscience Techn. 2012. Vol. 111. Pp. 425–432. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.01.141.
27. Mičić M. et al. Visualization of artificial lignin supramolecular structures // Scanning. 2000. Vol. 22. N5. Pp. 288–294. DOI: 10.1002/sca.4950220503.
28. Zou Y., Han B.X. Preparation of activated carbons from Chinese coal and hydrolysis lignin // Adsorp. Sci. Technol. 2001. Vol. 19. Pp. 59–72. DOI: 10.1260/0263617011493971.
29. Белецкая М.Г., Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Саврасова Ю.А. Методы термохимической активации в синтезе активных углей из технических лигнинов // Известия вузов. Лесной журнал. 2011. №6. С. 125–132.
30. Белецкая М.Г., Богданович Н.И. Формирование адсорбционных свойств нанопористых материалов методом термохимической активации // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 77–82.

Поступила в редакцию 21 февраля 2018 г.

После переработки 4 июля 2018 г.

Принята к публикации 31 августа 2018 г.

Для цитирования: Савицкая Т.А., Резников И.В., Гриншпан Д.Д. Компьютерное моделирование поровой структуры гидролизного лигнина и его твердых композитов с компонентами нефтяных топлив и водой // Химия растительного сырья. 2019. №1. С. 73–84. DOI: 10.14258/jcprm.2019013768.

Savitskaya T.A.¹, Reznikov I.V.^{1*}, Grinshpan D.D.² COMPUTER SIMULATION OF THE POROUS STRUCTURE OF HYDROLYSIS LIGNIN AND ITS HARD COMPOSITES WITH COMPONENTS OF OIL FUELS AND WATER

¹ Belarusian State University, ul. Leningradskaya, 14, Minsk, 220030 (Belarus), e-mail: ivanreznikov@gmail.com

² Research Institute of Physical and Chemical Problems ul. Leningradskaya, 14, Minsk, 220030 (Belarus)

A fragment of the supramolecular structure of lignin was simulated by cross-linking the C₅₄₆H₆₀₀O₁₉₆ structural units along the corresponding CH-bonds followed by geometric optimization by the Polac-Ribier's conjugate gradient method in the MNDO field of the HyperChem 8.0 software and ChemBio 13.0. The pore structure of lignin was simulated as well with optimization by the molecular mechanic's method according to the MM2 Norman-Alinger's algorithm taking into account the dipole-dipole interaction. Coumaric alcohol molecule was a building block. The calculation of the energy parameters of lignin's pore structure filling by the molecules of organic substances and water were carried out. It included a search for a global minimum of the potential energy by the molecular mechanic's method according to the MM2 program and by the molecular dynamics method. The calculation had its basis in the "closed" pores existence in lignin. The calculated values of pore volume and specific surface area correlate with the experimental data. The way of prediction of organic substances sorption activity to lignin was proposed. This is evident from their calculated hydrophobicity parameter that correlates with the interaction energy of the molecules in the lignin pore.

Keywords: lignin, computer simulation, pore structure.

References

1. Brauns F.E., Brauns D.A. *The chemistry of lignin*, New York; London, 1960, 804 p.
2. Flory P.J. *Principles of polymer chemistry*, New York, 1953, 672 p.
3. De Zhen P. *Idey skelyingy v fizike polimerov*. [Ideas of scaling in polymer physics]. Moscow, 1982, 368 p. (in Russ.).
4. Kokorevics A., Gravitis J., Ozol'Kalnin V. *Khimiya drevesiny*, 1989, no. 1, p. 324. (in Russ.).
5. Karmanov A.P., Monakov Yu.B. *Uspekhi khimii*, 2003, vol. 72, no. 8, pp. 797–819. (in Russ.).
6. Russell W.R. et al. *Archives of biochemistry and biophysics*, 1996, vol. 332, no. 2, pp. 357–366, DOI: 10.1006/abbi.1996.0353.
7. Heller W. *International Symposium on Natural Phenols in Plant Resistance*, 1993, vol. 381, pp. 46–73. DOI: 10.17660/ActaHortic.1994.381.2.
8. Eriksson Ö., Goring D. A.I., Lindgren B.O. *Wood science and technology*, 1980, vol. 14, no. 4, pp. 267–279.
9. Nie M., Huo S., Kong Z. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2010, vol. 5, pp. 1–27.
10. Ozolin'-Kalnin V.G., Gravitis Ya.A., Veyde F.G., Kokorevich A.G. *Khimiya drevesiny*, 1985, no. 1, pp. 108–109. (in Russ.).
11. Savitskaya T.A., Reznikov I.V., Shcheglov V.A., Tsygankova N.G., Telysheva G.M., Grinshpan D.D. *Inzhenernofticheskii zhurnal*, 2012, vol. 85, no. 3, pp. 611–616. (in Russ.).
12. Spessard G.O. *Journal of chemical information and computer sciences*, 1998, vol. 38, no. 6, pp. 1250–1253, DOI: 10.1021/ci980264t.
13. Nimz H. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1974, vol. 13, no. 5, pp. 313–321.
14. *HyperChem R. 7.51 for Windows – Molecular Modeling System*. Hypercube, USA, 2005.
15. *Chem3D*. CambridgeSoft Corporation, Cambridge, Massachusetts, USA, 2008.
16. Drugov Yu.S., Rodin A.A. *Ekologicheskiye analizy pri razlivakh nefi i nefieproduktov*, Moscow, 2007, 270 p. (in Russ.).
17. Jeon J.W. et al. *ChemSusChem*, 2015, vol. 8, no. 3, pp. 428–432, DOI: 10.1002/cssc.201402621.
18. Repnikova Ye.A., Aleshina L.A., Glazkova S.V., Fofanov A.D. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2004, no. 1, pp. 5–9. (in Russ.).
19. Carrott P.J.M. et al. *Carbon*, 2010, vol. 48, no. 14, pp. 4162–4169, DOI: 10.1016/j.carbon.2010.07.031.
20. Vainio U. et al. *Langmuir*, 2004, vol. 20, pp. 9736–9744, DOI: 10.1021/la048407v.
21. Wang W. et al. *BioMed Research International*, 2016, article ID 8568604, 7 p. DOI: 10.1155/2016/8568604.
22. Singh G. et al. *Carbon*, 2017, vol. 116, pp. 448–455, DOI: 10.1016/j.carbon.2017.02.015.
23. Zhang Y., Wang A., Zhang T. *Chemical Communications*, 2010, vol. 46, no. 6, pp. 862–864, DOI: 10.1039/B919182H.
24. Sevilla M., Fuertes A.B. *Carbon*, 2009, vol. 47, no. 9, pp. 2281–2289, DOI: 10.1016/j.carbon.2009.04.026.
25. Zhao Z. et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, vol. 3, no. 29, pp. 15049–15056, DOI: 10.1039/C5TA02770E.
26. Foo K.Y., Hameed B.H. *Bioscience Techn.*, 2012, vol. 111, pp. 425–432, DOI: 10.1016/j.biortech.2012.01.141.
27. Mičič M. et al. *Scanning*, 2000, vol. 22, no. 5, pp. 288–294, DOI: 10.1002/sca.4950220503.
28. Zou Y., Han B.X. *Adsorp. Sci. Technol.*, 2001, vol. 19, pp. 59–72, DOI: 10.1260/0263617011493971.
29. Beletskaya M.G., Bogdanovich N.I., Kuznetsova L.N., Savrasova Yu.A. *Izvestiya vuzov. Lesnoy zhurnal*, 2011, no. 6, pp. 125–132. (in Russ.).
30. Beletskaya M.G., Bogdanovich N.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2013, no. 3, pp. 77–82. (in Russ.).

Received February 21, 2018

Revised July 4, 2018

Accepted August 31, 2018

For citing: Savitskaya T.A., Reznikov I.V., Grinshpan D.D. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 1, pp. 73–84. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019013768.

* Corresponding author.