

МАССОПЕРЕНОС В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ НАТИВНЫХ ЛИГНИНОВ В ВАНИЛИН КИСЛОРОДОМ

В. Е. Тарабанько, К. Л. Кайгородов, М. А. Смирнова

Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

Установлено, что в процессах окисления нативных лигнинов растительного сырья (лен, сосна) кислородом при 160 °C в ванилин и целлюлозу увеличение интенсивности массопереноса приводит к переходу от лимитирующей стадии диффузационного переноса кислорода через поверхность газ-жидкость к стадиям диффузии внутри твердых частиц сырья. Получение максимальных, теоретических выходов ванилина возможно в диффузационном режиме при обоих названных режимах диффузационного лимитирования.

Ключевые слова: ванилин, целлюлоза, костра льна, сосна, окисление, катализ, массоперенос.

Введение

Переработка сельскохозяйственных и древесных отходов в ценные химические продукты – активно развивающаяся область исследований. Следует отметить, что немалая часть такого сырья является отходами механической переработки травянистых растений или древесины. Такие лигнинны имеют структуру и реакционную способность нативных, в отличие от, например, конденсированных крафт-лигнинов, отходов сульфатной варки целлюлозы. Это предопределяет возможности получения высоких выходов различных монофенольных продуктов в процессах окисления и гидрогенизации лигнинсодержащих сельхозотходов.

Ассортимент сельскохозяйственных отходов достаточно велик, один из них – костра льна. Она образуется в процессе переработки льна в целлюлозное волокно в количестве около 70% от массы льна-сырца и характеризуется высоким содержанием лигнина (20-28%) и хорошим выходом (до 20%) ароматических альдегидов, ванилина и сиреневого альдегида, в процессах ее окисления нитробензолом [1].

Влияние диффузационного контроля и интенсивности массопереноса на скорость и селективность процесса окисления лигнинов молекулярным кислородом количественно не изучено [2]. В работе [3] впервые установлены количественные закономерности влияния интенсивности массопереноса на скорости поглощения кислорода и накопления ванилина:

$$\ln W_{O_2} = 1.87 \ln N + a \quad (1)$$

$$\ln W_V = 1.86 \ln N + b \quad (2)$$

где W_{O_2} и W_V – скорости поглощения кислорода и накопления ванилина соответственно, моль/мин, и N – скорость вращения мешалки, мин⁻¹. Эти зависимости объясняются лимитированием скорости процесса в целом скоростью диффузии кислорода через жидкий диффузионный слой у поверхности раздела фаз газ-жидкость.

В настоящей работе изучено влияние условий массопереноса на природу лимитирующей стадии и селективность рассматриваемого процесса.

Результаты и обсуждение

Влияние объема реакционной массы на процесс каталитического окисления костры льна. В табл. 1 представлены результаты по влиянию объема реакционной массы неизмененного исходного состава при постоянной скорости мешалки на основные характеристики процесса окисления костры льна: динамику поглощения кислорода и его объем, обеспечивающий максимальный выход ванилина, динамику накопления ванилина и его максимальные выходы, а также на выходы побочного продукта окисления, лигнокислот.

Наиболее важный результат, следующий из этого массива данных, состоит в том, что интегральные показатели процесса, скорость и количество поглощенного кислорода (ммоль/мин и ммоль соответственно, табл. 1), выходы ванилина и лигнокислот в граммах (табл. 1) почти не зависят от объема реакционной массы. В диапазоне объемов 300-600 мл они колеблются в пределах $\pm 10\text{-}15\%$ и менее (Табл. 1).

Простое и естественное объяснение этому результату находится в рамках модели, связывающей скорость химического процесса, лимитируемого процессами массопереноса, с плотностью мощности перемешивания [3], в рамках которой интегральные (массовые) расходы реагентов и выходы продуктов равны произведению концентрации на объем, т.е. не зависят от объема реакционной массы:

$$W_{O_2} = a_3 P_0 = a_3 (P_0/V)V \quad (3)$$

где P_o/V – плотность мощности перемешивания, отношение мощности мешалки к объему реакционной массы.

Таблица 1.

Влияние объема реакционной массы на поглощение кислорода и выходы ванилина и нерастворимых лигнокислот (ЛК), образующихся при окислении костры льна ($160\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0,2 МПа кислорода, мешалка 8 ватт, по 5 мас. % костры и щелочи, катализаторор - CuO).

Объем, мл	Поглощение кислорода, 40 мин, ммоль	Скорость поглощения кислорода, ммоль/мин	Выход ванилина, г	Выход ЛК, г	Выход ванилина, мас.% на лигнин	Выход ЛК, мас. % на лигнин
200	228	4,79	0,302	1,36	12,3	49
300	263	4,99	0,528	1,89	14,4	45
400	246	5,06	0,492	2,2	10,0	39
600	288	6,03	0,508	2,36	6,9	28
Средние значения в диапазоне 300-600 мл	266±14	5,36±0,45	0,51 ± 0,02	2,13±0,23	-	-

Полученные результаты показывают, что для заданной скорости перемешивания существует некоторый диапазон объемов реакционной массы ($V_{\max}/V_{\min} = 2\text{-}3$), в котором объем и интегральные скорость поглощения кислорода (ммоль/мин), выходы ванилина (г) и лигнокислот (г) определяются мощностью перемешивания и от объема реакционной массы не зависят [3,4]. По этой причине существует еще более узкий диапазон объемов реакционной массы около 300 мл, в котором выход ванилина в расчете на лигнин максимальен, а расходы реагентов в расчете на получаемый ванилин, следовательно, минимальны.

Влияние скорости перемешивания и объема реакционной массы на скорости гомогенизации водной фазы и сорбции щелочи взвесью порошка костры льна. В рассматриваемом процессе можно выделить несколько стадий массопереноса, существенных для анализа кинетики рассматриваемого процесса, и важнейшие из них – массоперенос через диффузионные слои и границы раздела фаз газ-жидкость и жидкость-твердое (поверхность частицы костры льна), диффузия в объеме частицы костры, а также принудительный массоперенос перемешиванием в объеме жидкой фазы. Далее будет последовательно рассмотрена динамика перечисленных стадий процесса окисления костры льна в ванилин в модельных условиях и сделаны выводы о лимитирующих стадиях процесса.

Среди стадий массопереноса в многофазных процессах стадия выравнивания концентраций растворяемых реагентов и продуктов в объеме (здесь и далее – гомогенизация водной фазы), обычно считается самой быстрой [4]. Экспериментально скорость гомогенизации оценивали по продолжительности выравнивания цвета индикатора (фенолфталеина), введенного

в реакционную массу после быстрой загрузки небольшого объема щелочи [4]. Полученные результаты (Рис. 1) показывают, что продолжительность процесса гомогенизации (0,7-4 сек) принципиально, на три-четыре порядка, меньше продолжительности исследуемого процесса окисления (20-40 мин). Следовательно, стадия гомогенизации водной фазы в процессе окисления лигнинов в ванилин и сиреневый альдегид не лимитирует процесс в целом и водная фаза в этих процессах гомогенна, т.е. концентрация реагентов в ее объеме постоянна в заданный момент времени.

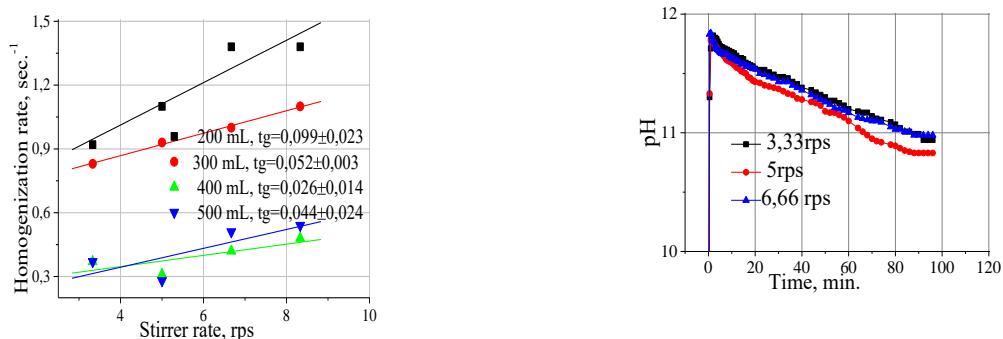


Рис. 1. Влияние скорости перемешивания на скорость гомогенизации, выравнивания концентрации щелочи в объеме водной фазы (а) и на кинетику изменения рН после добавления щелочи к взвеси порошка костры льна в воде (б).

Последние ступени массопереноса в процессе образования ванилина – диффузия реагентов и продуктов в твердой пористой матрице костры льна. Для оценки этих скоростей мы выбрали и использовали простейшую модель – диффузию щелочи в этот субстрат и в этом субстрате. В суспензию костры в воде заливали раствор щелочи и pH-метром регистрировали зависимость pH водной фазы от времени. Первая ступень процесса, выравнивание концентрации щелочи в растворе, протекает быстро и рассмотрена выше (Рис. 1а, 1-4 секунды). Далее протекают намного более медленные процессы диффузии щелочи в капиллярной системе твердых частиц костры льна и, возможно, в твердой фазе (десятки минут, рис. 1б). Наблюдаемая зависимость pH от времени линейна и, следовательно, может быть интерпретирована кинетикой реакции первого порядка, в рамках которой период полупревращения реагента равен 27-29 минут, и он не зависит ни от скорости перемешивания, ни от объема реакционной массы. Это означает, что взаимодействие костры со щелочью определяется скоростью диффузии внутри частиц костры и не лимитируется диффузией щелочи из объема жидкой фазы к внешней поверхности частиц костры льна.

Основной вывод рассмотренного раздела состоит в том, что при плотностях мощности перемешивания, реализованных на двигателе мешалки 8 ватт внутренняя диффузия реагентов и продуктов в частицах костры льна протекает со скоростями, сравнимыми со скоростью процесса окисления в целом, но не лимитирует процесс. Внешнедиффузионный перенос реагентов на границе раздела фаз жидкость-твердое так же не лимитирует процесс в целом. В кинетической схеме процесса окисления костры льна кислородом эти стадии протекают после лимитирующей и по этой причине их скорости равны скорости лимитирующей стадии массопереноса кислорода через диффузионный слой у поверхности раздела фаз газ-жидкость.

Процесс в режиме высокоинтенсивного массопереноса. Рассмотренные выше результаты получены в условиях с невысокой плотностью мощности перемешивания (магнитная мешалка мощностью 8 ватт). Совокупность полученных результатов показывает, что в этих условиях процесс в целом лимитируется массопереносом кислорода из газовой фазы в водную. Возникает вопрос о возможности интенсификации процесса путем повышения эффективности массопереноса вплоть до исключения стадии переноса кислорода в объем жидкой фазы в качестве лимитирующей процесс. Представленные ниже результаты получены на автоклаве с пропеллерной мешалкой и двигателем мощностью 200 ватт.

На рис. 2 даны кривые поглощения кислорода в зависимости от времени для различных скоростей пропеллерной мешалки ($200\text{--}1200\text{ мин}^{-1}$). Зависимость скорости поглощения кислорода от скорости вращения мешалки в логарифмических координатах линейна и имеет тангенс угла наклона $\operatorname{tg} \phi = 1,12$, меньший по сравнению с полученным в реакторе с менее интенсивным перемешиванием ($\operatorname{tg} \phi = 1,88$, уравнения (1), (2)) [3]. В рассматриваемой системе это изменение означает, что стадия массопереноса кислорода через диффузионный слой у границы раздела фаз газ-жидкость уже не лимитирует процесс. Следовательно, скорости стадий диффузии кислорода у границ раздела фаз и внутренней диффузии растворяющихся олигомеров лигнина из матрицы костры льна сравнимы между собой.

Время выхода концентрации ванилина на максимум (рис. 3) в реакторе интенсивного перемешивания (25–30 мин) при высокой скорости перемешивания (1200 мин^{-1}) близко к продолжительности процесса в реакторе с низкой интенсивностью перемешивания (рис. 3, 30–40 мин). Сопоставление зависимостей скоростей поглощения кислорода и накопления ванилина от интенсивности перемешивания показывает, что в реакторе интенсивного перемешивания накопление ванилина лимитируется стадиями внутренней диффузии, а в реакторе с низкой интенсивностью перемешивания – стадией массопереноса кислорода через диффузионный слой у границы газ-жидкость. По этой причине в условиях низкой интенсивности массопереноса скорость накопления ванилина зависит от скорости вращения мешалки [3], а при высокой интенсивности – нет (рис. 3).

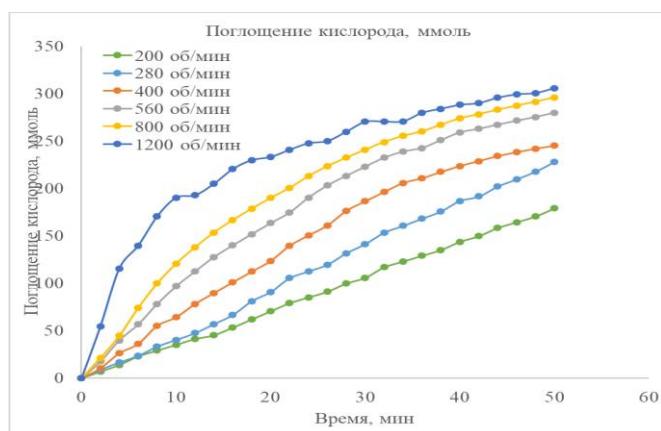


Рис. 2. Зависимости поглощения кислорода от продолжительности процесса и скорости перемешивания в условиях интенсивного массопереноса (турбинная мешалка, двигатель 200 ватт).

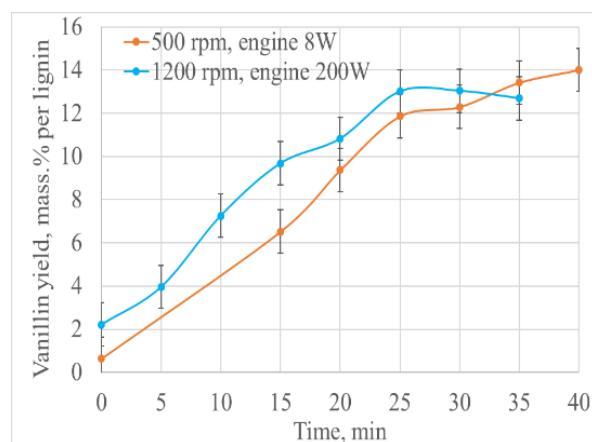


Рис. 3. Зависимости накопления ванилина от продолжительности процесса в условиях интенсивного (голубая линия) и умеренного (красная линия) массопереноса.

Максимальные выходы ванилина в расчете на лигнин в обоих режимах массопереноса, высокоинтенсивном и малой интенсивности, практически не различаются (рис. 3, 13–14%). Следовательно, эффективное проведение процесса окисления нативных лигнинов в ароматические альдегиды возможно в режиме диффузионного лимитирования переноса кислорода у границы раздела фаз газ-жидкость с невысокой интенсивностью массопереноса и энергозатратами.

Заключение

Проведенное постадийное исследование кинетики процесса окисления костры льна в ванилин приводит к следующим выводам:

(1) – стадия гомогенизации, выравнивания концентраций реагентов в объеме жидкой фазы, протекает очень быстро (1–4 сек) и в этой изотропной водной фазе протекает основная часть реакций окисления;

(2) – стадии внутренней диффузии щелочи и, следовательно, кислорода в пористые твердые частицы костры, а также осколков макромолекулы лигнина из частиц костры протекают намного медленнее стадии гомогенизации, со скоростями, сопоставимыми со скоростями

процесса окисления в целом; однако, при невысоких плотностях мощности перемешивания эти стадии не лимитируют процесс. В твердой фазе при 160 °C под действием щелочи и кислорода протекают процессы делигнификации, растворения лигнина. Медленной стадией процессов у этой границы раздела фаз, по нашему мнению, является диффузия растворимых фрагментов лигнина из частицы костры к ее внешней поверхности, внешнедиффузионному слою. Переход из этого диффузионного слоя в объем жидкой фазы протекает быстрее и не лимитирует процесс.

(3) – изученный процесс в целом контролируется диффузионным переносом кислорода через поверхность раздела фаз газ-жидкость при невысоких плотностях мощности перемешивания (двигатель магнитной мешалки 8 ватт);

(4) – при повышении интенсивности массопереноса (двигатель пропеллерной мешалки 200 ватт) процесс не переходит в кинетический режим: включается лимитирование стадиями внутренней диффузии реагентов и промежуточных продуктов в частицах костры льна или иного лигноцеллюлозного материала (характерное время – десятки минут), и эти стадии от скорости перемешивания не зависят. По этой причине можно сформулировать следующую гипотезу: процессы окисления лигнинов кислородом, протекающие при 160 °C в течение десятков минут, протекают в диффузионно-контролируемом режиме.

Отметим минимум три причины, благодаря которым нами в диффузионном режиме достигнут теоретический предел выхода ванилина в каталитическом окислении нативного лигнина сосны молекулярным кислородом [2,5]. Во-первых, в найденных условиях скорости расщепления нативного лигнина в твердой матрице, окисления и выхода продуктов деструкции в раствор и их последующего окисления значительно превышают скорости конденсации лигнина. Во-вторых, несмотря на диффузионные ограничения скорости процесса, окисление в основном протекает в гомогенной водной фазе без градиентов концентрации реагентов и продуктов, которые могут снижать селективность окисления. Третья причина высоких выходов альдегидов заключается в том, что феноксильный радикал, образующийся при одноэлектронном окислении аниона ванилина, способен окислять другие фенолят-анионы лигнина, и это равновесие сдвинуто в сторону исходного аниона ванилина [2].

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2021-0017) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Библиографический список

1. Buranov A.U., Mazza G. Lignin in straw of herbaceous crops. Industrial crops and products. 2008, v. 28, p. 237–259.
2. Tarabanko, V.E.; Tarabanko, N. Catalytic oxidation of lignins into the aromatic aldehydes: general process trends and development prospects. Int. J. of Molecular Sciences, 2017, 18, 2421.
3. Tarabanko V.E., Vigul D.O., Kaygorodov K.L., Kosivtsov Y., Tarabanko N. Chelbina Y.V. Influence of mass transfer and acid prehydrolysis on the process of flax shives catalytic oxidation into vanillin. Biomass Conversion and Biorefinery. - 2022. - DOI: 10.1007/s13399-022-02366-8.
4. Брагинский Л.Н., Бегачев В.И., Барабаш Е.М. Перемешивание в жидких средах. Ленинград. Химия, 1984, с. 91.
5. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Vigul D.O., Tarabanko N., Chelbina Y.V., Smirnova M.A. Influence of Acid Prehydrolysis on the Process of Wood Oxidation into Vanillin and Pulp. J. Wood Chem. Techn., 2020. V. 40, Iss. 6, p. 421-433. DOI 10.1080/02773813.2020.1835984.