

## تهیه لیگنوسولفونیک اسید از لیگنین کرافت پهن برگان<sup>۱</sup>

سید احمد میرشکرایی<sup>۲</sup> خلیل زارع گلمغانی<sup>۳</sup>

### چکیده

لیگنوسولفات سدیم قابل حل در آب، بر اثر واکنش لیگنین کرافت غیر قابل حل در آب، به دست آمده از مایع پخت سیاه، با  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  یا  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  در یک راکتور فولادی در فشار ۷ اتمسفر و دمای  $175^\circ\text{C}$  و در pH کنترل شده ۶/۵ تهیه شد و سپس، طیف FT-IR و UV فرآورده حاصل، با طیف‌های لیگنوسولفونات وارداتی (شاهد) مقایسه گردید. همچنین با استفاده از روش کروماتوگرافی نفوذ ژل (GPC) وزن مولکولی متوسط نمونه‌های پلیمری تهیه و شاهد تعیین و مقایسه شد و نتایج حاصل ارزیابی گردید. این نتایج نشان داد که سولفوناسیون لیگنین کرافت در شرایط معین با بازده خوبی انجام شده است و ویژگی‌های ترکیب حاصل با نمونه شاهد در حد مطلوب است.

**واژه‌های کلیدی:** لیگنوسولفونات، لیگنین کرافت، راکتور، کروماتوگرافی نفوذ ژل، سولفیت

سدیم و پیروسولفات سدیم

۱- تاریخ دریافت: ۷۸/۱۰/۲۶، تاریخ پذیرش نهایی: ۸۰/۲/۳۱

۲- دانشیار دانشگاه پیام نور

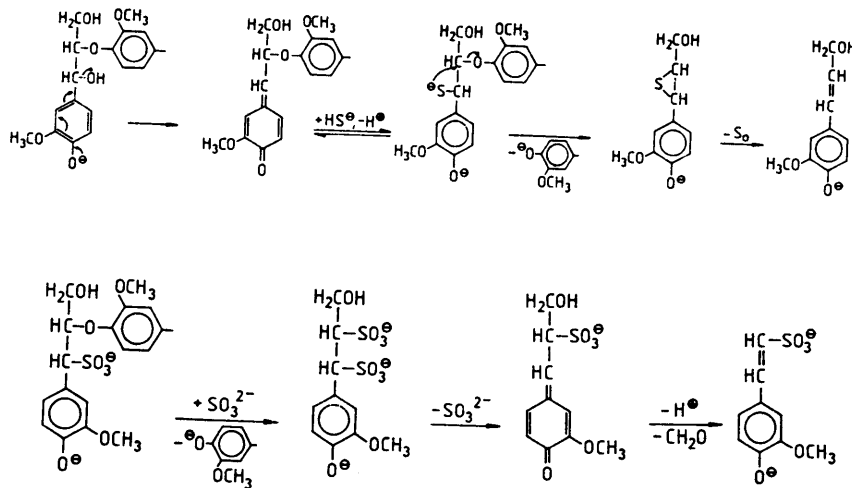
۳- کارشناس شیمی کاربردی

## مقدمه

در بعضی از صنایع دارد (۴، ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰)، از جمله اقلام وارداتی است و مصرف آن رو به افزایش است. از این رو، در طرح حاضر بر آن شدید روش‌هایی را برای تبدیل لیگنین کرافت به لیگنوسولفونات سدیم و لیگنوسولفونیک اسید بیازماییم.

با توجه به واکنش‌های لیگنین در شرایط کرافت و بی‌سولفیت (۱ و ۲)، که به‌عنوان نمونه در فرمول‌های زیر نشان داده شده است (شکل ۱)، به‌نظر می‌رسد که سولفوناسیون لیگنین کرافت در شرایطی شبیه شرایط موجود در عملیات پخت سولفیت، میسر باشد و نتیجه آن، تبدیل لیگنین کرافت به پلیمری شبیه لیگنوسولفونات باشد.

لیگنین کرافت فرآورده جانبی کارخانه‌های خمیر و کاغذ کرافت (از قبیل چوکا) است که در حال حاضر، در کشور ما به‌منظور استحصال مواد شیمیایی پخت (سولفید سدیم و هیدروکسید سدیم) و نیز تولید انرژی حرارتی، در کوره بازیابی سوزانده می‌شود. در مجموع و با توجه به ارزانی قیمت نفت کوره و گاز در کشور ما، سوزاندن تمامی لیگنین اقتصادی نیست و فراورش و تبدیل شیمیایی آن باید مورد توجه محققان واقع شود. لیگنو سولفونیک اسید فرآورده جانبی کارخانه‌های خمیر و کاغذ سولفیت است که فعلاً در کشور ما وجود ندارد. در نتیجه، این ترکیب به‌دلیل مصارفی که



شکل ۱- واکنش‌های لیگنین در شرایط کرافت و سولفیت

## مواد و روش‌ها

مشخصات مایع پخت سیاه گرفته شده از کارخانه چوب و

کاغذ ایران (چوکا)، در جدول ۱ نشان داده شده است.

به‌منظور بررسی این پیش‌بینی، آزمایش‌های مناسبی

طراحی و اجرا شد و نتایج حاصل ارزیابی گردید.

جدول ۱ - مشخصات مایع پخت سیاه مورد استفاده

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH	Na <sub>2</sub> S	مواد جامد	pH
۱/۳-۰/۴٪	۱/۴٪	۶/۵٪	۴۵-۵۰٪	۱۳

برای کاهش pH مایع پخت سیاه (۵۰ گرم، درصد مواد جامد ۲۵٪) و رسوب دادن لیگنین، از اسید استیک، اسید کلریدریک یا اسید سولفوریک به شرح جدول ۲ استفاده شد.

جدول ۲ - استفاده از اسید برای رسوب دادن لیگنین

HCL	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	نوع اسید مصرف شده	مقدار اسید (mmol)
۶۸/۱	۶۷/۵	۲۱/۳	pH=۷	
—	—	۵۹/۶	pH=۲	

پس از کاهش pH و رسوب کردن لیگنین، رسوب حاصل جدا شد و پس از شستشوی کامل و خشک کردن توزین گردید. مقدار لیگنین حاصل از سه اسید به کار رفته در جدول ۳ آمده است.

جدول ۳ - مقدار لیگنین حاصل از اسیدهای مختلف

مقدار لیگنین به دست آمده نسبت به درصد مواد جامد لیکور	اسید به کار رفته
۲۱/۳٪	اسید سولفوریک
۱۸/۸٪	اسید استیک
۱۲٪	اسید کلریدریک

ساخته شد. لیگنین استخراج شده به وسیله اسید سولفوریک (۱ گرم) در داخل راکتور قرار داده شد و محلولی محتوی ۰/۶۲ گرم پیروسولفات سدیم یا سولفیت سدیم در ۱۰۰ ml آب به آن اضافه شد. با استفاده از اسید سولفوریک، pH مخلوط داخل راکتور در ۶/۵ تنظیم شد و واکنش به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۷۵ درجه سانتی گراد، ادامه یافت. پس از این مدت، رسوب حاصل صاف و با اتانول ۹۶ درصد شستشو داده شد.

## نتایج

### الف - اثر افزایش فشار بر بازده واکنش

فشار داخل راکتور از ۲ اتمسفر به ۷ اتمسفر افزایش یافت و مشاهده شد در فشار ۶ الی ۷ اتمسفر، بازده محصول به حداکثر مقدار خود می رسد (جدول ۴، شکل ۲). همچنین اعداد به دست آمده نشان می دهد که در سایر شرایط برابر، با استفاده از پیروسولفات سدیم به جای سولفیت سدیم به عنوان عامل سولفوندار کننده، بازده همواره در حدود ۱۰ درصد بیشتر است.

با توجه به این نتایج، اسید سولفوریک به عنوان اسید برتر برای رسوب دادن لیگنین تعیین شد و در اولویت قرار گرفت. در روشی دیگر، ابتدا pH مایع سیاه با استفاده از گاز CO<sub>2</sub> (حاصل از اثر HCl بر سنگ آهک) تا حدود ۸-۹ تقلیل داده شد و سپس، تقلیل pH تا ۷ با استفاده از اسید سولفوریک یک مولار عملی گردید. در این روش، مشاهده شد که مصرف اسید سولفوریک به میزان ۸۳ درصد تقلیل می یابد.

برای صاف کردن و جدا کردن رسوب حاصل، دمای ۸۵-۸۰ درجه سانتی گراد، مناسب ترین دما تشخیص داده شد. دماهای بالاتر، ممکن است سبب تجزیه لیگنین پلیمری و کاهش وزن رسوب گردد. رسوب حاصل، پس از شستشو با محلول اسید سولفوریک ۱N و سپس آب مقطر، ابتدا در اجاق ۱۱۰ درجه سانتی گراد، و سپس در دسیکاتور خلأ محتوی سیلیکاژل (ماده رطوبت گیر)، کاملاً خشک شد و توزین گردید.

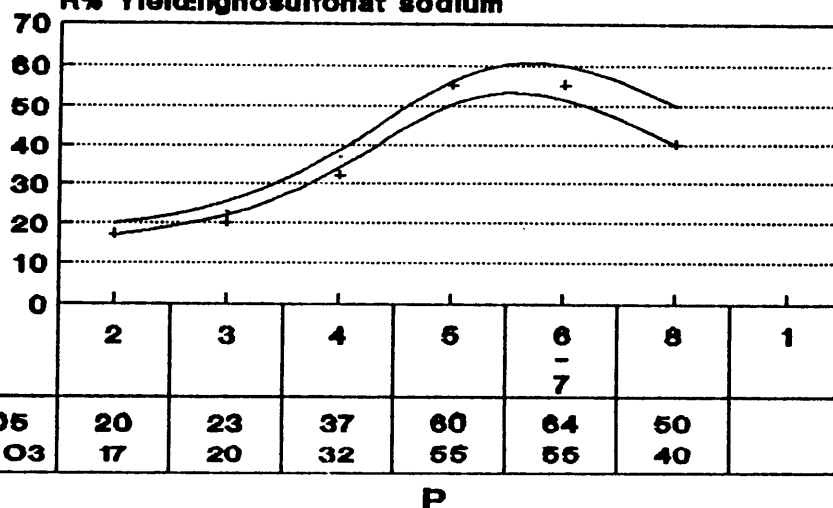
### تهیه لیگنوسولفونیک اسید

برای تهیه لیگنوسولفونیک اسید (۵) از لیگنین کرافت، یک راکتور ناپیوسته فولادی مناسب به حجم ۱۳۰ ml طراحی و

جدول ۴- درصد افزایش بازده لیگنوسولفونیک اسید با افزایش فشار

>۷	۶-۷	۵	۴	۳	۲	فشار داخل راکتور (atm)	بازده
۵۰	۶۴	۶۰	۳۷	۲۳	۲۰	$\text{Na}_7\text{S}_7\text{O}_5$	
۴۰	۵۵	۵۵	۳۲	۲۰	۱۷	$\text{Na}_7\text{SO}_3$	

R% Yield: lignosulfonat sodium



شکل ۲- تغییر بازده لیگنوسولفونات سدیم به عنوان تابعی از فشار داخل راکتور

## ب- اثر pH بر بازده واکنش

بازده واکنش به حداکثر مقدار خود یعنی ۴ درصد می‌رسد (جدول ۵).

آزمایش‌های انجام شده در چهار pH اسیدی مختلف نشان می‌دهد که در  $\text{pH}=6/5$  و با استفاده از پیروسولفات سدیم،

جدول ۵- اثر pH بر بازده واکنش سولفوناسیون لیگنین کرافت

۷	۶/۵	۶	۵	pH
۶۰	۶۴	۵۸	۵۶	بازده (درصد)

## طیف‌سنجی FT-IR

قوی،  $1512-1595\text{cm}^{-1}$  و کششی O-H (پهن و قوی،  $3225\text{cm}^{-1}$ ).

طیف FT-IR لیگنوسولفونات سدیم (شاهد): خمش خارج از صفحه C-H آروماتیک (نسبتاً قوی،  $650-1000\text{cm}^{-1}$ ) و ارتعاش S=O (متقارن قوی،  $1118\text{cm}^{-1}$ ) و نامتقارن قوی کششی C-C آروماتیک (نسبتاً قوی،  $1217\text{cm}^{-1}$ ) و کششی O-H (پهن و قوی،  $3232\text{cm}^{-1}$ ).  
طیف FT-IR لیگنوسولفونیک اسید (تهیه شده): ارتعاش

دستگاه مورد استفاده برای طیف‌گیری، دستگاه مدل SHIMADZU 200-91527 بود. نتایج طیف‌بینی لیگنین، لیگنوسولفونات و ارداتی (نمونه شاهد) و لیگنوسولفونیک اسید سنتزی، همگی به صورت قرص KBr، به شکل زیر است:  
طیف FT-IR لیگنین کرافت: ارتعاش خمشی C-H آروماتیک (نسبتاً قوی  $650-1000\text{cm}^{-1}$ ) و کششی C-O (متوسط  $1025-1385\text{cm}^{-1}$ ) و کششی C-C آروماتیک (نسبتاً

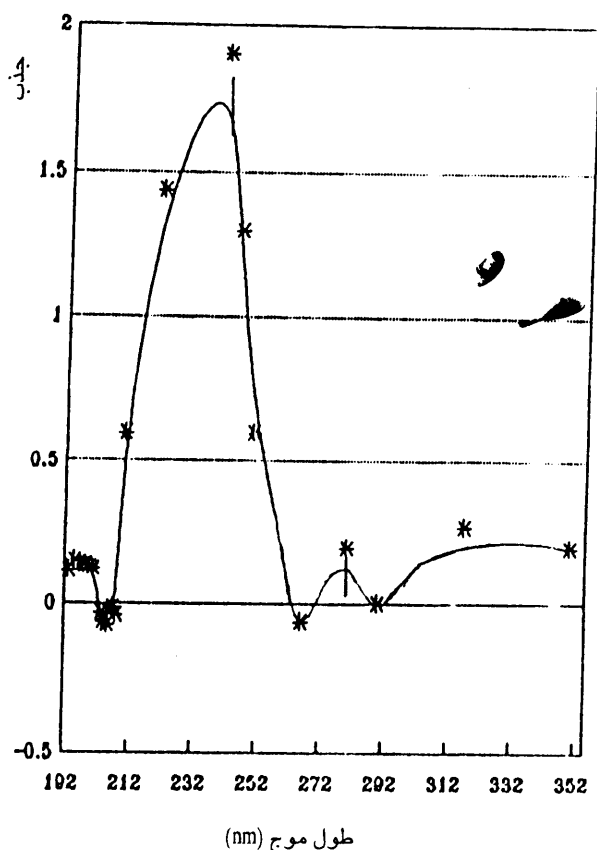
پرتوی (۸۰۰-۱۹۰ میلی متر) ساخت شرکت CECIL بود. طیف نمونه‌ها در حلال اتانول مطلق گرفته شد و محدوده طول موج انتخابی ۴۰۰-۱۹۰ mm بود. در طیف به دست آمده از لیگنین استخراج شده توسط اسید استیک، یک نوار جذبی در طول موج ماکزیم برابر  $\lambda_{max} = 240 \text{ mm}$  ملاحظه گردید. نوار طیفی ضعیفی نیز در حدود طول موج ۲۸۰ mm مشاهده شد. اما در مورد طیف لیگنوسولفونات سدیم وارداتی و سنتزی، دو جذب مشخص دیده می‌شود که اولین جذب مربوط به  $\lambda_{max} = 230 \text{ mm}$  و دومین جذب مربوط به طول موج ماکزیم  $\lambda_{max} = 240 \text{ mm}$  است. همچنین، برای این ترکیب، اثر هیپوکرومی (افزایش شدت جذب) در طول موج ۲۸۰-۲۷۰ nm دیده می‌شود. مقداری تغییر مکان قرمز (به طرف طول موج بلندتر) نیز برای این نوار محسوس است (شکل‌های ۳، ۴ و ۵).

کششی S-O (قوی  $617 \text{ cm}^{-1}$ ) ارتعاش کششی S-O (متقارن، نامتقارن، همپوشانی  $1200-118 \text{ cm}^{-1}$ ) و ارتعاش کششی C-C آروماتیک (متوسط  $1618-1517 \text{ cm}^{-1}$ ) و ارتعاش کششی O-H (قوی، پهن  $3323 \text{ cm}^{-1}$ ).

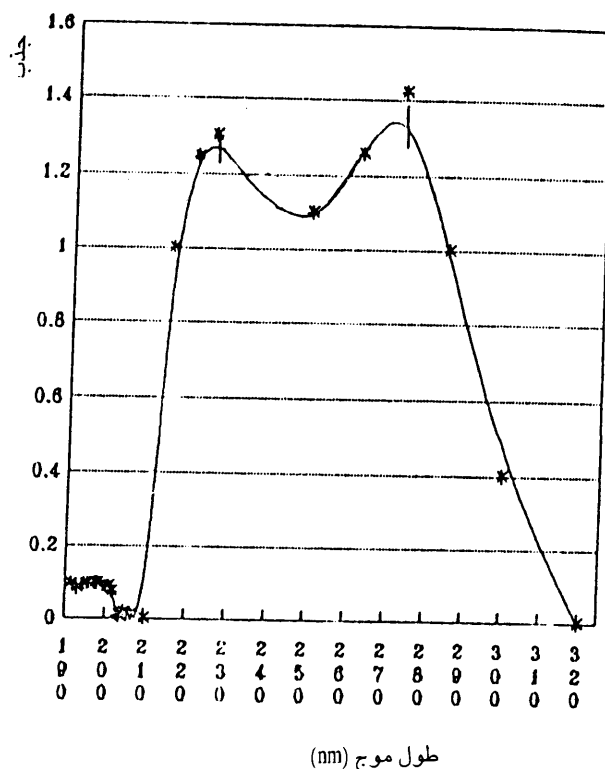
با بررسی طیف‌های زیر قرمز لیگنین و لیگنوسولفونات، ملاحظه گردید که طیف زیر قرمز لیگنین فاقد نوارهای ارتعاشی  $1118 \text{ cm}^{-1}$  و  $1217 \text{ cm}^{-1}$  است. این نوارها مربوط به ارتعاشات کششی S=O هستند که بر اثر عمل سولفوناسیون به دست آمده‌اند. طیف‌های به دست آمده، ساختار سولفوندار شده لیگنین را تأیید می‌کنند.

### اسپکتروفتومتری UV-VIS لیگنین و لیگنوسولفونات

دستگاه مورد استفاده، اسپکتروفتومتر UV/VIS دو



شکل ۴- طیف UV لیگنین کرافت



شکل ۳- طیف UV لیگنوسولفونات سدیم وارداتی (شاهد)

## تعیین وزن مولکولی با استفاده از کروماتوگرافی

نفوذ ژل (۳)

دستگاه مورد استفاده ساخت شرکت Perkin Elemer و

تجهیزات و روش انتخابی به صورت زیر بود:

فاز متحرک: تتراهیدروفوران (THF)

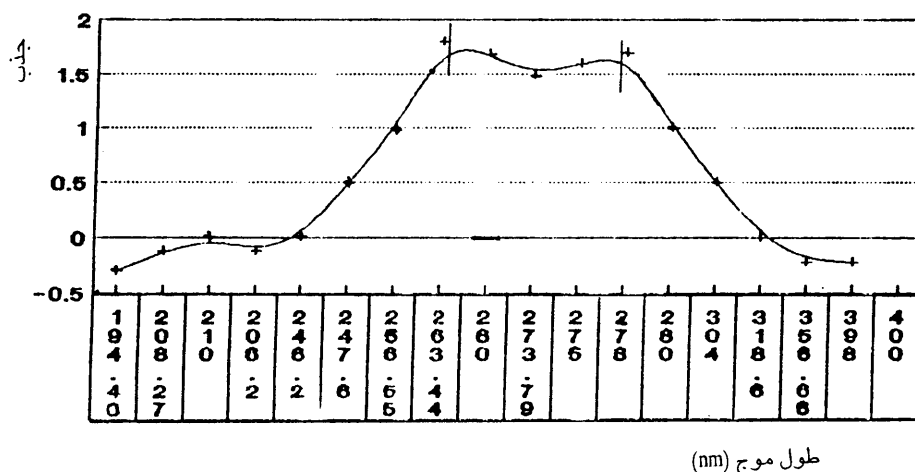
ستون: پلی استیرن - دی وینیل بنزن

پلیمر استاندارد: پلی استیرن

حلال: THF، تولوئن

آشکارساز: UV ۲۰۰-۳۰۰nm

نتایج آزمایش‌های انجام شده در جدول ۶ آورده شده است.



شکل ۵- طیف UV لیگنوسولفونیک اسید تهیه شده

جدول ۶- کروماتوگرافی نفوذ ژل (GPC) لیگنین، لیگنوسولفونیک اسید وارداتی و لیگنوسولفونیک اسید سنتز شده

لیگنوسولفونیک اسید تهیه شده	لیگنوسولفونیک اسید وارداتی	لیگنین کرافت	وزن مولکولی متوسط
۶۵۱	۷۰۲	۵۷۰۲	$M_n$
۱۷۳۱	۱۵۳۳	۱۱۷۶۲	$M_z$
۱۱۰۵	۱۰۲۶	۸۱۲۷	$M_w$
۱/۶۹۹	۱/۴۶۲	۱/۴۲۵	$\frac{M_w}{M_n}$
۲/۶۶۱	۲/۱۸۵	۲/۰۶۳	$\frac{M_z}{M_n}$

شرایط pH=۶/۵، فشار ۶-۷ atm، دمای ۱۷۵°C و به مدت سه ساعت، با بازده خوب و به نحو مطلوبی انجام می‌شود. در این صورت، با استفاده از پیروسولفات سدیم به جای سولفیت سدیم، بازده فراورده حاصل، حدود ۱۰ درصد افزایش می‌یابد و به حدود ۶۴ درصد می‌رسد.

ج- نتایج حاصل از طیف‌سنجی FT-IR و UV، مؤید وقوع واکنش سولفوناسیون در لیگنین کرافت است و از نظر

با بررسی آزمایش‌های متعدد انجام شده در شرایط مختلف و نیز بررسی طیف‌های FT-IR و UV و کروماتوگرام حاصل از کروماتوگرافی نفوذ ژل (GPC)، می‌توان به نتایج زیر اشاره کرد:

الف- روش مطلوب برای رسوب دادن و استخراج لیگنین از مایع پخت سیاه، سیستم خنثی‌سازی  $CO_2/H_2SO_4$  است.  
ب- سولفوناسیون لیگنین کرافت در راکتور فولادی در

فراورده حاصل از واکنش سولفوناسیون لیگنین کرافت است. همچنین کاهش شدید وزن مولکولی لیگنین کرافت و نزدیک شدن زیاد وزن مولکولی فراورده حاصل به وزن مولکولی لیگنوسولفونیک اسید وارداتی، دلیل مطلوب و قابل تأمل دیگری در تأیید مکانیسم پیشنهادی و تحقق واکنش موردنظر است.

در نتیجه و به‌طور کلی، فراورده حاصل، یعنی لیگنوسولفونیک اسید تهیه شده در این طرح، می‌تواند پاسخگوی نیاز مصرف‌کنندگان داخلی باشد.

### سیاسگزاری

طرح تهیه لیگنوسولفونیک اسید از لیگنین کرافت پهن‌برگان، با استفاده از اعتبارات و امکانات دانشگاه آزاد اسلامی اردبیل اجرا شده است، از این‌رو مجریان طرح، مراتب تشکر خود را اعلام می‌دارند.

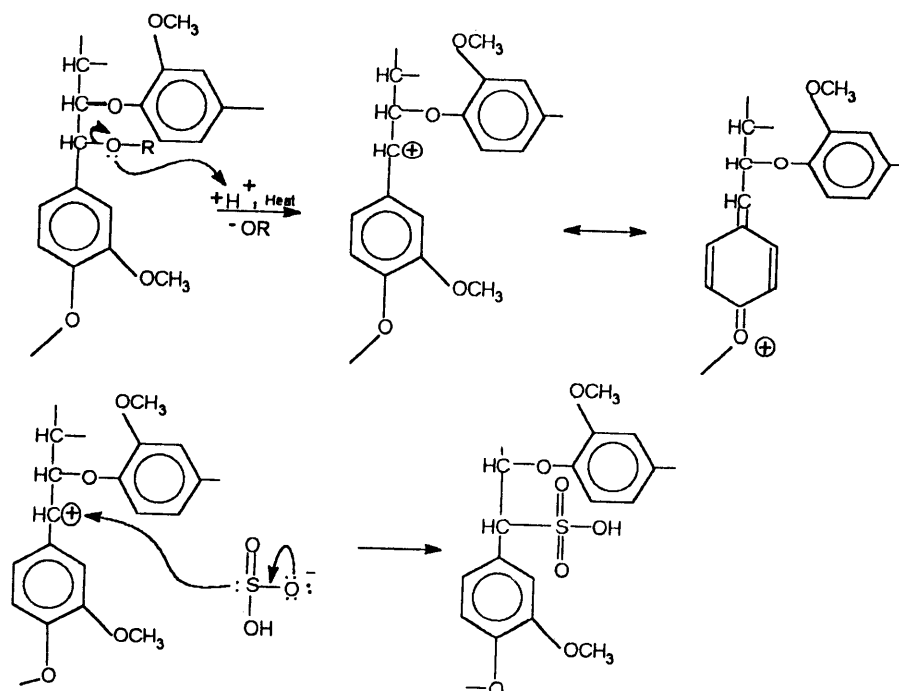
در انجام برخی از آزمایش‌ها، آقای فرشید سلیمی عضو محترم هیأت علمی گروه شیمی کاربردی آن دانشگاه، زحماتی را متحمل شدند که در اینجا از ایشان نیز تشکر و قدردانی می‌شود.

طیف‌سنجی، شباهت زیادی بین لیگنوسولفونیک اسید حاصل از این روش و لیگنوسولفونیک اسید وارداتی وجود دارد.

داده‌های حاصل از کروماتوگرافی نفوذ ژل (GPC) (جدول ۶) نشان‌دهنده این واقعیت است که بین وزن مولکولی متوسط لیگنوسولفونیک اسید سنتز شده و لیگنوسولفونیک اسید وارداتی (به ترتیب ۱۱۰۵ و ۱۰۲۶) تشابه مطلوب و قابل قبولی وجود دارد.

### بحث و نتیجه‌گیری

نتایج حاصل، بویژه آنچه از طیف‌های FT-IR و UV-VIS استنباط می‌شود، بیانگر آن است که عوامل سولفوندار کننده، یعنی پیروسولفات سدیم یا سولفیت سدیم، توانسته‌اند در شرایط به‌وجود آمده در راکتور، به موقعیت‌های مناسب در ساختار لیگنین کرافت حمله کرده و آن را به لیگنوسولفونات تبدیل کنند. به این منظور می‌توان مکانیسم نشان داده شده در شکل ۶ را پیشنهاد کرد. در این مکانیسم، با تشکیل کربوکاتیون بنزینی در محیط اسیدی، حمله یون سولفیت به این موقعیت و تشکیل لیگنوسولفونیک اسید میسر می‌گردد. یک دلیل مهم و قابل طرح در تأیید این مکانیسم پیشنهادی، پیدایش ارتعاش‌های ناشی از پیوندهای S-O و S=O در طیف IR



شکل ۶ - مکانیسم پیشنهادی سولفوناسیون لیگنین با استفاده از بی‌سولفیت سدیم

## منابع

- 1- Davaudzade, F., B. Smith, F. Avni & R.W. Coughlin, 1985. Depolymerization of Lignin at low pressure and high pressure, *Holzforschung*, 39:156-166.
- 2- Fengel, D. & G. Wegener, 1989. *Wood, chemistry, Ultrastructure and Reactions*, Walter de Gruyter, 284, 305pp.
- 3- Kanazawa, K., R. Morck & M. Koyama, 1987. Chemical Structure of Hydrocracked Lignin, *Holzforschung*, 41:299-303.
- 4- Shiraishi Ito, H. 1987. The Epong Resin Adhesives from Lignin. *Mokuzai Gakkaishi*, 33 (5): 393.
- 5- Smith, K. 1986. Swelling ratios and rates of sulfonation of solvent modified copolymers of styrene cross linked meta & para divinyl benzene, *J. of Macromolecular Science*, 21:102-110.
- 6- U.S.A pat. NO. 4014119.
- 7- U.S.A pat. NO. 391070.
- 8- U.S.A pat. NO. 4332856.
- 9- U.S.A pat. NO. 4153414.
- 10- Wolfgang, G.G. & S. Sarkanen, 1989. *Lignin Properties and Materials*, ACS SYMPOSIUM SERIES 397: 191pp.



## Preparation of Lignosulphonic Acid from Kraft Lignin of Hardwoods

S.A. Mirshokraei<sup>1</sup>

Kh.Z. Golmaghani<sup>2</sup>

### Abstract

Sodium lignosulphonate, soluble in water, was prepared from kraft lignin, precipitated from black liquor, using  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  or  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  in a plug reactor at 6-7 atmospheres,  $\text{pH}=6.5$  and  $175\text{ c}^\circ$ . Then, the FT-IR and UV spectra of the product were compared with the spectra of imported lignosulphonate. Also, using gel permeation chromatography (GPC), the average molecular weights of the product and that of imported sample were compared and the results evaluated. It was confirmed that the sulphonation of kraft lignin has occurred and the specifications of the product and those of the authentic sample are reasonably similar.

**Key words:** Lignosulphonate, Kraft lignin, Plug reactor, Gel permeation chromatography, Sodium sulphite, Sodium pyrosulphate

---

1- *Assec. Prof., University of Payam-e-Noor*

2- *Expert, Applied Chemistry*