

УДК 54.052+662.758
AGRIS P05

<http://doi.org/10.5281/zenodo.2253033>

КОНВЕРСИЯ АНИЗОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

©*Шиманская Е. И.*, SPIN-код: 7173-4212, ORCID: 0000-0002-4534-6772, канд. хим. наук,
Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, shimanskaya-tstu@yandex.ru

©*Гусева П. А.*, Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, science@science.tver.ru

©*Степачева А. А.*, SPIN-код: 6628-9111, ORCID: 0000-0001-9366-5201, канд. хим. наук,
Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, a.a.stepacheva@mail.ru

ANISOLE CONVERSION USING CATALYSTS SYNTHESIZED BY HYDROTHERMAL METHOD

©*Shimanskaya E.*, SPIN-code: 7173-4212, ORCID: 0000-0002-4534-6772, Ph.D.,
Tver State Technical University, Tver, Russia, shimanskaya-tstu@yandex.ru

©*Guseva P.*, Tver State Technical University, Tver, Russia, science@science.tver.ru

©*Stepacheva A.*, SPIN-code: 6628-9111, ORCID: 0000-0001-9366-5201, Ph.D.,
Tver State Technical University, Tver, Russia, a.a.stepacheva@mail.ru

Аннотация. Данная работа посвящена исследованию конверсии анизола, как одного из мономеров лигнина, в присутствии катализаторов, синтезированных гидротермальным методом. Платиновый и палладиевый катализатор, нанесенные на полимерную матрицу сверхсшитого полистирола, показали высокую эффективность в превращении анизола в углеводороды, позволяя достичь примерно 90% конверсии. Было показано, что при конверсии анизола основными продуктами являются циклогексан, метилциклогексан и фенол. Наибольшую селективность (ок. 88%) по отношению к циклогексану показал платиновый катализатор, нанесенный на сверхсшитый полистирол. Палладиевый катализатор показал меньшую селективность по циклогексану (ок. 68%), однако анализ катализата выявил увеличение содержания метилциклогексана в пробах. Таким образом, использование катализаторов, синтезированных гидротермальным методом, в переработке компонентов биомассы является перспективным направлением развития технологии производства биотоплива.

Abstract. This work is devoted to the study of conversion of anisole, as one of the lignin monomers, in the presence of catalysts synthesized by the hydrothermal method. Platinum and palladium catalyst deposited on the polymer matrix of hypercrosslinked polystyrene allowed achieving about 90% of anisole conversion. It was shown that during the conversion of anisole, cyclohexane, methylcyclohexane and phenol are the main products. The highest selectivity (approx. 88%) with respect to cyclohexane was shown by a platinum catalyst supported on hypercrosslinked polystyrene. The palladium catalyst showed lower selectivity for cyclohexane (approx., 68%), however, analysis of the reaction mixture revealed an increase in the content of methylcyclohexane.

Thus, the use of catalysts synthesized by the hydrothermal method in the processing of biomass components is a promising direction for the development of biofuel production technologies.

Ключевые слова: лигнин, анизол, гидрогенолиз, гидротермальный синтез, сверхсшитый полистирол.

Keywords: lignin, anisole, hydrogenolysis, hydrothermal synthesis, hypercrosslinked polystyrene.

Введение

Одна из актуальных задач рационального природопользования — решение проблемы утилизации крупнотоннажных промышленных отходов. Накопленные промышленные отходы занимают значительные земельные территории, выступают источником загрязнения окружающей среды, следствием чего является ухудшение условий жизни человека. Количество некоторых углеродсодержащих отходов столь велико, что их рассматривают как вторичные техногенные сырьевые ресурсы.

Лигнин позиционируется как один из видов промышленных твердых отходов в больших количествах, образующихся при обработке древесины и производстве целлюлозно-бумажной продукции. По разным данным, ежегодное мировое производство лигнина колеблется от 40 до 50 миллионов тонн [3-5]. Благодаря своей уникальной структуре, основанной на фенольных мономерах, лигнин можно использовать в качестве сырья для крупномасштабного производства химических веществ, включая углеводородное топливо.

Лигнин трудно перерабатывать из-за его сложной структуры и нестабильности, которая заключается в необратимых изменениях свойств полимера при термической или химической обработке. В настоящее время лигнин используется в качестве низкосортного котельного топлива для обеспечения процесса теплом и электричеством [6]. Однако химическая структура лигнина предполагает, что он может быть источником химических веществ, если его разбить на единицы с более низкой молекулярной массой [7]. Текущие исследования по переработке лигнина направлены на его термическое разложение (т.е. медленный и быстрый пиролиз и газификация) [4, 8]. Помимо горючих газообразных продуктов термические методы приводят к образованию так называемой био-нефти, которое представляет собой сложную смесь, состоящую из фенольных производных, ароматических соединений, олефинов и т.д. Однако прямое использование био-нефти кажется невозможным из-за высокого содержания кислорода и свойств чистого топлива (плотность, зольность, теплотворность) [9].

Чтобы улучшить топливные характеристики бионефти необходимо провести модернизацию. Основным методом модернизации бионефти является гидроочистка. Каталитическая гидроочистка считается универсальной технологией для улучшения свойств бионефти [10].

При гидроочистке одновременно протекают такие процессы, как гидродеоксигенирование, гидродесульфидирование, гидродеазотирование, гидродеметаллизация и гидрирование. Анализ литературных источников, посвященных методам гидроочистки продуктов температурной переработки биомассы, в частности пиролизной жидкости или бионефти, показал, что в качестве катализаторов гидроочистки наиболее широко используются металлы платиновой подгруппы и подгруппы железа, нанесенные на уголь или неорганические носители, например, смеси оксидов, а также цеолитные и полимерные катализаторы [11, 12]. Они катализируют реакции

трансалкилирования, дегидратации и гидрирования, при этом основным продуктом являются предельные циклосоединения.

Данная работа посвящена исследованию конверсии анизола, как одного из мономеров лигнина, в присутствии катализаторов, синтезированных гидротермальным методом.

Материалы и методы

Гидрогенолиз 30 мл анизола (х. ч., Sigma Aldrich) проводился в течение 4 ч в реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument) в присутствии 0,1 г катализатора при температуре 250°C и давлении водорода 1,0 Мпа. Процесс гидрогенолиза проводили при постоянном перемешивании (1700 об/мин) для устранения влияния внешней диффузии. Анализ образцов жидкой фазы проводили методом газовой хроматографии масс-спектрометрии с использованием хроматографа GC-2010, оснащенного масс-спектрометром GCMS-QP2010S (SHIMADZU).

В качестве катализаторов использовались металлы платиновой группы (Pd, Pt), нанесенные на полимерную матрицу сверхсшитого полистирола (СПС) гидротермальным методом [13, 14].

Результаты и обсуждение

Из-за природы анизола, который можно использовать в качестве растворителя, не было необходимости добавлять какие-либо растворители во время проведения процесса, и поэтому влияние растворителей на реакцию было исключено.

Использование катализаторов на основе СПС привело к образованию циклоалканов (циклогексан и метоксициклогексан) и ароматических соединений (бензола и толуола). Фенол был другим основным продуктом превращения анизола. о-крезол и 2,6-ксиленол наблюдались в следовом количестве. Было обнаружено, что циклогексан является конечным продуктом при максимальной степени превращения анизола. На основе данных анализа жидких образцов может быть предложена следующая схема превращения анизола в атмосфере водорода (Рисунок 1).

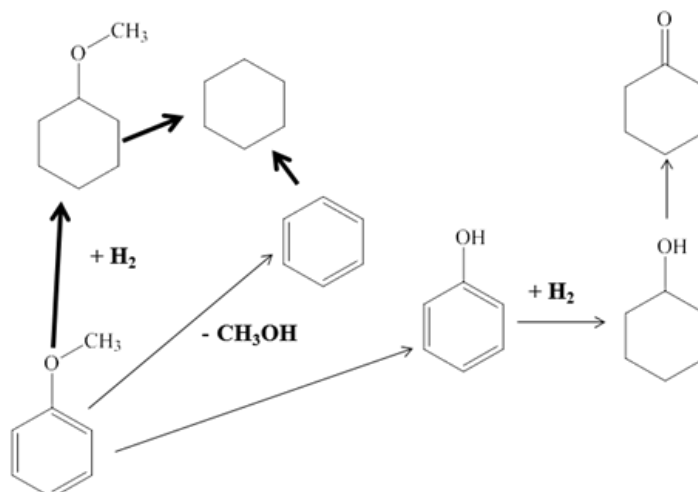


Рисунок 1. Схема конверсии анизола на катализаторах, синтезированных гидротермальным методом.

В Таблице 1 представлены результаты процесса гидрогенолиза анизола в присутствии синтезированных катализаторов. Все использованные катализаторы показали сходные

значения относительной скорости реакции ($\sim 3,50 \text{ с}^{-1}$) и конверсии субстрата ($\sim 90\%$). Наибольшая селективность по циклогексану наблюдалась для платинового катализатора.

Таблица.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕСТИРОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ В КОНВЕРСИИ АНИЗОЛА

Катализатор	Относительная скорость при 30% конверсии, с^{-1}	Селективность, %	Конверсия при максимальной селективности, %
1%-Pd/СПС	3.43	67.7 ^a 21.4 ^b	89.5
1%-Pt/СПС	3.50	88.2 ^a 6.3 ^b	89.9

^a по циклогексану, ^b по фенолу.

Для исследуемых катализаторов в процессе гидродеоксигенирования анизола наблюдался максимум селективности по циклогексану (Рисунок 2), причем, как это видно из Таблицы 1, максимум селективности достигался при сопоставимых значениях конверсии субстрата.

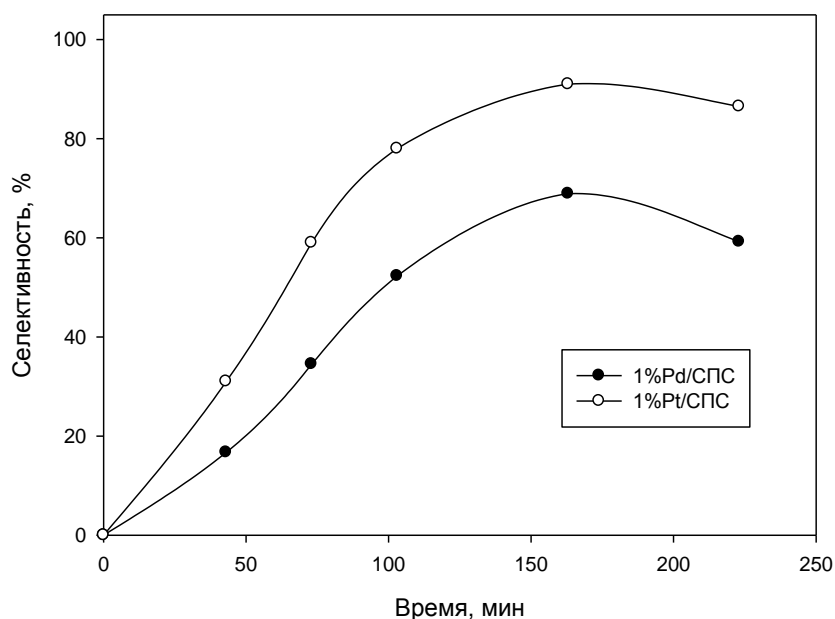


Рисунок 2. Кривые зависимости селективности по циклогексану от времени.

Палладиевый катализатор показал меньшую селективность по циклогексану, однако анализ катализата выявил увеличение содержания метилциклогексана в пробах, что указывает на более вероятностное протекание процессов гидрирования толуола, полученного в результате деоксигенирования метоксициклогексана.

Заключение

Среди продуктов переработки лигносодержащего сырья наиболее перспективными являются топливные ароматические и циклические углеводороды (бензол, толуол и циклогексан), а также фенольные соединения. Последние могут использоваться в качестве добавок к обычным видам топлива и топливам, полученным из биомассы. Кроме того, ряд циклических и ароматических углеводородов может также использоваться в различных областях производства тонких химических веществ в качестве растворителей и реагентов.

Использование каталитических систем на основе металлов платиновой группы, синтезированных гидротермальным методом, позволяет получить высокий выход ценных продуктов при конверсии анизол, как одного из мономеров лигнина. Наибольшая селективность по отношению к циклогексану – целевому продукту (88%) при максимальной конверсии (90%) анизол достигалась в присутствии 1% катализатора Pt/СПС.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 18-79-00303).

Список литературы:

1. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D. H., Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis // Fuel. 2007. Vol. 86. P. 1781-1788.
2. Borges da Silva E. A., Zabkova M., Araújo J. D., Cateto C. A., Barreiro M. F., Belgacem M. N., Rodrigues A. E. An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin // Chem. Eng. Res. Des. 2009. Vol. 87. P. 1276–1292.
3. Kumar C. R., Anand N., Kloekhorst A., Cannilla C., Bonura G., Frusteri F., Barta K., Heeres H. J. Solvent free depolymerization of Kraft lignin to alkyl-phenolics using supported NiMo and CoMo catalysts // Green Chem. 2015. Vol. 17 (11). P. 4921-4930.
4. Li C., Zhao X., Wang A., Huber G.W., Zhang T. Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels // Chem. Rev. 2015. Vol. 115 (21). P. 11559–11624.
5. Patil P. T., Armbruster U., Richter M., Martin A. Heterogeneously catalyzed hydroprocessing of Organiosolv lignin in sub- and supercritical solvents // En.Fuel. 2011. Vol. 25. P. 4713–4722.
6. Huber G. W., Iborra S., Corma A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering // Chem. Rev. 2006. Vol. 106. P. 4044-4098.
7. Kamm B., Kamm M. Principles of Biorefinerie // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2004. Vol. 64. P. 137-145.
8. Bozell J. J. Approaches to the selective catalytic conversion of lignin: a grand challenge for biorefinery development // Top.Curr. Chem., 2014. Vol. 353. P. 229-255.
9. Bulushev D. A., Ross J. R. H. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review // Catalysis Today, 2011. Vol. 171. P. 1–13.
10. Elliott D. C. Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils // Energy & Fuels. 2007. Vol. 21. P. 1792-1815.
11. He Zh., Wang X. Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading // Catalysis for sustainable energy. 2012. P. 28-52.
12. Runnebaum R. C., Nimmanwudipong T., Block D. E. Catalytic Conversion of Anisole: Evidence of Oxygen Removal in Reactions with Hydrogen // Catal Lett. 2011. Vol.141. P. 817-820.
13. Степачева А. А., Маркова М. Е., Гавриленко А. В., Матвеева В. Г., Сульман М. Г., Сульман Э.М. Ni-Содержащий Катализатор Для Деоксигенирования Жирных Кислот // Научно-технический вестник Поволжья. 2018. № 5. С. 59-61.

14. Stepacheva A. A., Bykov A. V., Sidorov A. I., Sulman M. G., Matveeva V. G., Sulman E. M., Markova M. E. Ni Catalyst Synthesized By Hydrothermal Deposition On The Polymeric Matrix In The Supercritical Deoxygenation Of Fatty Acids // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2018. P. 213-226.

References:

1. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788.
2. Borges da Silva, E. B., Zabkova, M., Araújo, J. D., Cateto, C. A., Barreiro, M. F., Belgacem, M. N., & Rodrigues, A. E. (2009). An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin. *Chemical Engineering Research and Design*, 87(9), 1276-1292.
3. Kumar, C. R., Anand, N., Kloekhorst, A., Cannilla, C., Bonura, G., Frusteri, F., Barta, K., & Heeres, H. J. (2015). Solvent free depolymerization of Kraft lignin to alkyl-phenolics using supported NiMo and CoMo catalysts. *Green Chemistry*, 17(11), 4921-4930.
4. Li, C., Zhao, X., Wang, A., Huber, G. W., & Zhang, T. (2015). Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels. *Chemical Reviews*, 115(21), 11559-11624.
5. Patil, P. T., Armbruster, U., Richter, M., & Martin, A. (2011). Heterogeneously catalyzed hydroprocessing of organosolv lignin in sub- and supercritical solvents. *Energy & Fuels*, 25(10), 4713-4722.
6. Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical reviews*, 106(9), 4044-4098.
7. Kamm, B., & Kamm, M. (2004). Principles of biorefineries. *Applied microbiology and biotechnology*, 64(2), 137-145.
8. Bozell, J. J., & Nicholas, K. M. (2014). Selective Catalysis for Renewable Feedstocks and Chemicals. *Top. Curr. Chem*, 353, 229-255.
9. Bulushev, D. A., & Ross, J. R. (2011). Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: a review. *Catalysis today*, 171(1), 1-13.
10. Elliott, D. C. (2007). Historical developments in hydroprocessing bio-oils. *Energy & Fuels*, 21(3), 1792-1815.
11. He, Z., & Wang, X. (2012). Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading. *Catalysis for sustainable energy*, 1, 28-52.
12. Runnebaum, R. C., Nimmanwudipong, T., Block, D. E., & Gates, B. C. (2011). Catalytic conversion of anisole: evidence of oxygen removal in reactions with hydrogen. *Catalysis letters*, 141(6), 817-820.
13. Stepacheva, A. A., Markova, M. E., Gavrilenko, A. V., Matveeva, V. G., Sulman, E. M., & Sulman, M. G. (2018). Ni-containing catalyst for fatty acid deoxygenation. *Scientific and Technical Volga region Bulletin*, (5). 59-61. (in Russian).

14. Stepacheva, A. A., Bykov, A. V., Sidorov, A. I., Sulman, M. G., Matveev, a V. G., Sulman, E. M., Markova, M. E. Ni (2018). Catalyst Synthesized By Hydrothermal Deposition On The Polymeric Matrix In The Supercritical Deoxygenation Of Fatty Acids. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 213-226.

*Работа поступила
в редакцию 25.11.2018 г.*

*Принята к публикации
28.11.2018 г.*

Ссылка для цитирования:

Шиманская Е. И., Гусева П. А., Степачева А. А. Конверсия анизолы с использованием катализаторов, синтезированных гидротермальным методом // Бюллетень науки и практики. 2018. Т. 4. №12. С. 35-41. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/12-86> (дата обращения 15.12.2018).

Cite as (APA):

Shimanskaya, E., Guseva, P., & Stepacheva, A. (2018). Anisole conversion using catalysts synthesized by hydrothermal method. *Bulletin of Science and Practice*, 4(12), 35-41. (in Russian).