УДК 544-931.2+665.6-404

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ГИДРОГЕНОЛИЗА ЛИГНИНА

SOLVENT EFFECT ON THE PROCESS OF LIGNIN HYDROGENOLYSIS

©Шиманская Е. И.
канд. хим. наук, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия, shimanskaya-tstu@yandex.ru
©Shimanskaya E.
Ph.D., Tver State Technical University Tver, Russia, shimanskaya-tstu@yandex.ru
©Гакипова Д. В.
Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия
©Gakipova D.
Tver State Technical University, Tver, Russia
©Еремченкова Н. Э.
Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия
©Eremchenkova N.
Tver State Technical University, Tver, Russia
©Никошвили Л. Ж.
канд. хим. наук, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия
©Nikoshvili L.
Ph.D., Tver State Technical University, Tver, Russia

Аннотация. В статье приведены результаты тестирования полярных растворителей — воды, прлпанола-2 и этанола — в процессе гидрогенолиза щелочного лигнина. Наибольшее суммарное количество производных бензола и фенола было получено при использовании воды в качестве растворителя, но пропанол-2 показал себя более перспективным растворителем в связи с большей конверсией. Максимальная конверсия исходного сырья достигала 67,5% в среде пропанола-2 и 67% в среде этанола. В воде при тех же условиях максимальная конверсия достигала всего лишь 30%.

Abstract. The article contains results of testing of polar solvent — water, propanol-2, and ethanol — during the hydrogenolysis of alkali lignin. The highest total number of benzene and phenol derivatives was obtained when using water as a solvent, but propanol-2 shown to be more promising solvent due to the greater conversion. Maximum conversion of feedstock reaches 67.5% in an environment of 2-propanol and 67% in ethanol. The maximum conversion reached only 30% in the water under the same conditions.

Ключевые слова: гидрогенолиз, лигнин, растворитель, бензол, фенол, этанол, вода, пропанол-2.

Keywords: hydrogenolysis lignin solvent, benzene, phenol, ethanol, water, 2-propanol.

В настоящее время одной из актуальных задач является поиск новых путей переработки биомассы с получением важных химических соединений. Одним из таких

процессов является гидрогенолиз лигнина с получением компонентов биотоплив [1]. Определение оптимальных условий процесса с высоким выходом нужных химических веществ, с минимальным использованием растворителей, а также в допустимых диапазонах температуры и давления очень важно для данного метода, чтобы он был технологически приемлемыми. Поэтому, наряду с поиском катализаторов с целью увеличения выхода производных фенола и бензола, поиск оптимального растворителя также является одной из важных задач. Природа растворителя имеет очень большое влияние на течение процесса [2].

В процессе гидрогенолиза лигнина используются водорододонорные растворители, такие как тетралин, 9,10-дигидроантрацен и их производные и 1,4,5,8,9,10-гексагидроантрацен, которые оказались эффективными донорами водорода для сжижения угля. Было установлено, что количество водорода, переносимое от растворителя к углю, оказывает значительное влияние на реакции сжижения [3].

Хотя эти растворители являются эффективными в процессе гидрогенолиза лигнина, они являются относительно дорогими и трудно восстановимыми. Существует другое семейство растворителей, таких как муравьиная кислота и 2-пропанол, которые являются термически нестабильными и разлагаются с выделением водорода при нагревании при повышенных температурах [4]. Например, муравьиная кислота полностью разлагается на водород и диоксид углерода, и 2-пропанол может разлагаться на водород и ацетон при нагревании. В последнее время эти типы водорододонорных растворителей часто применяются при гидрообработке биомассы, в частности, лигнина.

Многие исследователи также изучали конверсию биомассы, лигнина и модельных соединений лигнина в сверхкритической воде (Tc = 374,15 °C и Pc = 22,1 МПа). Эти исследования показали, что гидролиз в сверхкритической воде является эффективным методом деполимеризации лигнина. Однако выходы фенольных мономеров не так высоки, как и в других методах, вероятно, из-за повторной полимеризации реактивных промежуточных продуктов, образующих полукокс [5]. Аида и соавт., предположил, что присутствие фенола в среде может свести к минимуму образование полукокса [6].

Экспериментальная часть

Процесс гидрогенолиза проводили в течение 4-х часов в шестиячеечном реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System, снабженном магнитной мешалкой в присутствии 1 г субстрата (щелочной лигнин, Sigma–Algrich, USA), 0,1 г катализатора при температуре 250 °C и давлении водорода 1,0 МПа. Процесс проводили при постоянном перемешивании (1700 оборотов в минуту), чтобы исключить влияние внешней диффузии. В качестве растворителей были выбраны следующие: 2-пропанол, воду и этанол. Конверсию субстрата рассчитывали в конце реакции основываясь на разнице между начальной массой субстрата и массой сухого остатка. В ходе обоих процессов пробы жидкой фазы отбирали каждые 30 минут. Анализ образцов проводили с использованием GC-2010 хроматографа и масс–спектрометра ГХМС–QP2010S (Shimadzu, Япония). Продолжительность анализа составляла 25 минут при следующих условиях: начальную температура колонки 150 °C выдерживали в течение 5 мин, а затем температуру повышали до 250 °C со скоростью нагрева 5 °K / мин. Методом хроматомасс–спектрометрии установлено, что жидкие продукты процесса гидрогенолиза лигнина в различных растворителях включают большое количество индивидуальных соединений, принадлежащих различным классам органических веществ. Данные по составу жидких продуктов, полученных в процессе гидрогенолиза лигнина представлены в Таблице. Эти продукты включают как вещества, образующиеся в результате превращения растворителей, так и типичные продукты превращения лигнина (производные бензола и фенола). Основными производными фенола являются метоксифенолы (около 80%).

Таблица.

ПРОДУКТЫ ГИДРОГЕНОЛИЗА ЛИГНИНА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Соединение	*Содержание, %*		
	Вода	*Пропанол-2*	*Этанол*
Алканы, алкены	<0,1	0,1	0,2
Кислоты, альдегиды, кетоны, ацетали	4,3	9,5	2,8
Сложные эфиры	5,5	3,9	15,6
Алифатические спирты	9,9	20,9	17,1
Простые эфиры	1,2	10,3	57,7
Производные бензола	6,2	8,0	2,1
Фенол и его производные	72,7	47,2	4,5

* — % от суммы площадей всех пиков на хроматограмме

Методом хроматомасс–спектрометрии установлено, что жидкие продукты процесса гидрогенолиза лигнина в различных растворителях включают большое количество индивидуальных соединений, принадлежащих различным классам органических веществ. Данные по составу жидких продуктов, полученных в процессе гидрогенолиза лигнина, представлены в Таблице. Эти продукты включают как вещества, образующиеся в результате превращения растворителей, так и типичные продукты превращения лигнина (производные бензола и фенола). Основными производными фенола являются метоксифенолы (около 80%).

Несмотря на то, что суммарное количество производных бензола и фенола больше для воды, пропанол-2 является более перспективным растворителем в связи с большей конверсией. Максимальная конверсия исходного сырья достигала 67,5% в среде пропанола-2 и 67% в среде этанола. В воде при тех же условиях максимальная конверсия достигала всего лишь 30%.

Заключение

В процессе гидрогенолиза лигнина были получены жидкие продукты, которые включают как вещества, образующиеся в результате превращения растворителей, так и типичные продукты превращения лигнина (производные бензола и фенола). Основными производными фенола являются метоксифенолы (около 80%).

Несмотря на то, что наибольшее суммарное количество производных бензола и фенола было получено при использовании воды в качестве растворителя, пропанол-2 является более перспективным растворителем в связи с большей конверсией. Максимальная конверсия исходного сырья достигала 67.5% в среде пропанола-2 и 67% в среде этанола. В воде при тех же условиях максимальная конверсия достигала всего лишь 30%.

Работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 15–08–00245).

Список литературы:

1. Шиманская Е. И., Степачева А. А., Луговой Ю. В., Сульман Э. М., Филатова А.Е., Сульман М. Г., Ребров Е. В. Переработка лигнина и лигнин–содержащего сырья в жидкие топлива // Научно–технический вестник Поволжья. №5. 2015. С. 99–101.

2. Nikoshvili L., Shimanskaya E., Bykov A., Yuranov I., Kiwi–Minsker L., Sulman E. Selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol over Pd–nanoparticles stabilized in hypercrosslinked polystyrene: solvent effect // Catalysis Today. 2015. 241. Part B. P. 179–188.

3. Arends IWCE, Mulder P. Study of Hydrogen Shuttling Reactions in Anthracene/9,10-dihydroanthracene–Naphthyl–X Mixtures // Energy Fuels. 1996. 10. P. 235–242.

4. Kleinert M., Barth T. Towards a lignocellulosic biorefinery: Direct one–step conversion of lignin to hydrogen–enriched bio–fuel // Energy Fuels. 2008. 22. P. 1371–1379.

5. Aida T. M., Sato T., Sekiguchi G., Adschiri T., Arai K. Extraction of Taiheiyo coal with supercritical water–phenol mixtures. Fuel. 2002. 81. P. 1453–1461.

6. Saisu M., Sato T., Adschiri T., Arai K. Conversion of lignin with supercritical water–phenol mixtures // Energy Fuels. 2003. 17. P. 922–928.

Список литературы:

1. Shimanskaya E. I., Stepacheva A. A., Lugovoi Yu. V., Sulman E. M., Filatova A. Ye., Sulman M. G., Rebrov Ye. V. Pererabotka lignina i lignin–soderzhashchego syriya v zhidkiye topliva. Nauchno–tekhnicheskii vestnik Povolzhiya, no. 5, 2015, pp. 99–101.

2. L. Nikoshvili, E. Shimanskaya, A. Bykov, I. Yuranov, L. Kiwi–Minsker, E. Sulman Selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol over Pd–nanoparticles stabilized in hypercrosslinked polystyrene: solvent effect, Catalysis Today, 2015, 241, part B, pp. 179–188.

3. Arends IWCE, Mulder P. Study of Hydrogen Shuttling Reactions in Anthracene/9,10-dihydroanthracene–Naphthyl–X Mixtures. Energy Fuels, 1996, 10, 235–242.

4. Kleinert M, Barth T. Towards a lignocellulosic biorefinery: Direct one–step conversion of lignin to hydrogen–enriched bio–fuel. Energy Fuels, 2008, 22, pp. 1371–1379.

5. Aida TM, Sato T, Sekiguchi G, Adschiri T, Arai K, Extraction of Taiheiyo coal with supercritical water–phenol mixtures. Fuel, 2002, 81, pp. 1453–1461.

6. Saisu M, Sato T, Adschiri T, Arai K. Conversion of lignin with supercritical water–phenol mixtures. Energy Fuels, 2003, 17, pp. 922–928.

Работа поступила в редакцию 21.11.2016 г.

Принята к публикации 24.11.2016 г.