ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ / CHEMICAL SCIENCES

УДК 544-931.2+665.6-404

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ГИДРОГЕНОЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ЛИГНИНА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ОПИЛОК ХВОЙНЫХ ПОРОД

CATALYTIC HYDROGENOLYSIS OF DIFFERENT TYPES OF LIGNIN OBTAINED FROM THE SOFTWOOD SAWDUST

©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
©Колосова А. П.
Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия
©Kolosova A.
Tver State Technical University
Tver, Russia
©Зимина Е. Е.
Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия
©Zimina E.
Tver State Technical University
Tver, Russia
©Гакипова Д. В.
Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия
©Gakipova D.
Tver State Technical University
Tver, Russia
©Луговой Ю. В.
канд. хим. наук, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия
©Lugovoy Yu.
Ph.D., Tver State Technical University
Tver, Russia

Аннотация. В статье приведены результаты процесса гидрогенолиза лигнина, полученного тремя разными способами из опилок хвойных пород. Показано, что процесс извлечения оказывает сильное влияние на конверсию исходного сырья и на выход продуктов. Максимальная конверсия 67,5 наблюдалась в случае уксуснокислого лигнина в пропаноле-2 в качестве растворителя, а наибольший выход жидких продуктов (38,5 масс. %) был получен в случае использования щелочного лигнина.

Abstract. The article contains results of the process of hydrogenolysis of lignin obtained by three different methods from softwood sawdust. It is shown that the extraction process has a

profound effect on the feedstock conversion and the product yield. The maximum conversion of 67.5 was observed in the case of acetate lignin in propanol-2 as the solvent, and the highest yield of liquid products (38.5 wt. %) was obtained in the case of alkali lignin.

Ключевые слова: гидрогенолиз, щелочной лигнин, уксуснокислый лигнин, сернокислый лигнин, катализатор, этанол, пропанол-2.

Keywords: hydrogenolysis, alkali lignin, acetic lignin, sulphate lignin, catalyst, ethanol, 2-propanol.

Содержание нативного лигнина в растительной биомассе достигает 35 мас.%. Благодаря химическому составу и структуре, лигнин можно рассматривать как перспективное, возобновляемое сырье для производства алкилароматических и насыщенных углеводородов, которые могут быть использованы в качестве компонентов моторных топлив [1, 2].

Гидрирование лигнинсодержащего сырья является одним из перспективных способов получения таких углеводородов. В данной работе в качестве субстрата были использованы древесные опилки хвойных пород. Субстрат был получен из лесопильного цеха Сандовского района Тверской области. Для экспериментов по гидрогенолизу были использованы три типа лигнина, полученного из опилок древесины хвойных пород: щелочной, сернокислый и уксуснокислый лигнин.

Экспериментальная часть

В лабораторных условиях извлечение щелочного лигнина из древесины хвойных пород проводилось после предварительного гидролиза гемицеллюлозы. Затем кипятили лигнин в 2н растворе NaOH в течение 3 часов, после чего отфильтровывали на воронке Бюхнера и сушили при температуре 102 °С. Выход щелочного лигнина (черный порошок) составлял около 6,3 ± 0,3 мас. % [3]. Сернокислый лигнин получали методом Классона. Вначале помещали 1 г опилок в бюкс и выдерживали в 25 мл 72% серной кислоты при температуре 25 °С в течение 1,5 часов, затем переносили смесь в колбу, объемом 250 мл, добавляли 200 мл воды и кипятили с обратным холодильником в течение 3 часов, после чего лигнин отфильтровывали на воронке Бюхнера и сушили при температуре 102 °С. Выход сернокислого лигнина (темно–коричневый порошок) достигал 21,0 ± 1,7 мас. % [4]. Уксуснокислый лигнин получали с использованием раствора следующего состава: 24.7% вес CH_3COOH + 5,3% масс H_2O_2 + 2% вес H_2SO_4, обработку проводили при стандартных условиях в течение 3-х часов, после чего лигнин отфильтровывали на воронке Бюхнера и сушили при температуре 102 °С. Выход уксуснокислого лигнина (темно–коричневый порошок) достигал 15 ± 1,5 мас. % [5]. В качестве катализатора использовали коммерческий 5% Pd/C (Sigma–Aldrich, США) [6, 7].

Процесс гидрогенолиза проводили при следующих условиях: 1 г лигнина в 30 мл растворителя (этанол или пропанол-2) помещали в шестиячеечный реактор Parr Series 5000 Multiple Reactor System снабженный магнитной мешалкой, добавляли 0,1 г катализатора, процесс проводили при температуре 250 °С и давлении водорода 1,0 МПа в течение 4 часов при постоянном перемешивании (1700 оборотов в минуту), чтобы исключить внешнедиффузионные торможения. Конверсия субстрата рассчитывалась в конце реакции на основании разницы между начальной массой субстрата и массой сухого остатка. В ходе обоих процесса 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:

начальная температура колонки 150 °С выдерживали в течение 5 мин, а затем температуру повышают до 250 °С со скоростью нагрева 5 К/мин.

Метод извлечения оказывает значительное влияние на степень конверсии лигнина и выход жидких продуктов. Максимальные конверсии 67,5 и 67,0 мас. % были получены в опытах с уксуснокислым лигнином с использованием 2-пропанола и этанола соответственно. Самые высокие выходы низкокипящих жидких продуктов 38.5 и 38.0 мас. % были получены в опытах с щелочным лигнином. Сернокислый лигнин показал самую низкую степень конверсии и выход жидких продуктов. При проведении реакции в среде пропанола-2 был получен самый высокий выход жидких продуктов и высокие степени конверсии, вероятно, потому, что он термически неустойчив и разлагается с выделением водорода. В последнее время, этот тип водорододонорных растворителей находит все более широкое применение в процессах гидрообработки биомассы, в том числе, лигнина. Основные жидкие продукты, полученные в процессе гидрогенолиза: фенол, крезол, циклогексан, бензол, фурфуриловый спирт.

Заключение

Установлено, что на конверсию лигнина при каталитическом гидрогенолизе и на выход жидких продуктов очень сильное влияние оказывает способ его выделения из древесины хвойных пород. В работе были использованы три способа извлечения: щелочной, сернокислый, уксуснокислый. Максимальная конверсия 67,5 наблюдалась в случае уксуснокислого лигнина в пропаноле-2 в качестве растворителя, а наибольший выход жидких продуктов (38,5 масс. %) был получен в случае использования щелочного лигнина.

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

Список литературы:

1. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D. H., Zheng Ch. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis // Fuel. 2007. V. 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 // Chemical Engineering Research and Design. 2009. V. 87. P. 1276–1292.

3. Brown N. Polymerization of Formaldehyde // Journal of Macromolecular Science: part A. Chemistry. 1967. V. 1. №2. P. 209–230.

4. Chen F., Li J. Synthesis and structural characteristics of organic aerogels with different content of lignin // Advanced Materials Research. 2010. V. 113–116. P. 1837–1840.

5. Chen F., Xu M., Wang L., Li J. Preparation and characterization of organic aerogels from a lignin — resorcinol — formaldehyde copolymer // Bioresources. 2011. V. 6. №2. P. 1262–1272.

6. Шиманская Е. И., Сульман Э. М., Степачева А. А., Луговой Ю. В., Никошвили Л. Ж. Пути переработки лигнина с получением биомасел // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2015. №3. С. 110–117.

7. Шиманская Е. И., Степачева А. А., Сульман А. М., Сульман Э. М., Сульман М. Г. Каталитическая гидропереработка анизола и опилок хвойных пород // Научно–технический вестник Поволжья. 2016. №5. С. 53–55.

References:

1. Yang H., Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis / H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, Ch. Zheng. Fuel, 2007, v. 86, pp. 1781–1788.

2. Borges da Silva E. A. An integrated process to produce vanillin and lignin–based polyurethanes from Kraft lignin / E. A. Borges da Silva, M. Zabkova, J. D. Araújo, C. A. Cateto, M. F. Barreiro, M. N. Belgacem, A. E. Rodrigues. Chemical Engineering Research and Design, 2009, v. 87, pp. 1276–1292.

3. Brown N. Polymerization of Formaldehyde / N. Brown. Journal of Macromolecular Science: Part A. Chemistry, 1967, v. 1, no. 2, pp. 209–230.

4. Chen F. Synthesis and structural characteristics of organic aerogels with different content of lignin / F. Chen, J. Li. Advanced Materials Research, 2010, v. 113–116, pp. 1837–1840.

5. Chen F. Preparation and characterization of organic aerogels from a lignin — resorcinol — formaldehyde copolymer / F. Chen, M. Xu, L. Wang, J. Li. Bioresources, 2011, v. 6, no. 2, pp. 1262–1272.

6. Shimanskaya E. I. Puti pererabotki lignina s polucheniem biomasel / E. I. Shimanskaya, E. M. Sulman, A. A. Stepacheva, Yu. V. Lugovoi, L. Zh. Nikoshvili. Vestnik TvGU. Seriya “Khimiya”, 2015, no. 3, pp. 110–117.

7. Shimanskaya E. I. Kataliticheskaya gidropererabotka anizola i opilok khvoinykh porod / E. I. Shimanskaya, A. A. Stepacheva, A. M. Sulman, E. M. Sulman, M. G. Sulman. Nauchno–tekhnicheskii vestnik Povolzhiya, no. 5, 2016, pp. 53–55.

Работа поступила в редакцию 21.11.2016 г.

Принята к публикации 24.11.2016 г.