

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЩЕЛОЧНОГО ЛИГНИНА ОСИНЫ В ЭТАНОЛЕ В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КИСЛОТНОГО ТИПА

Крюковская Д.С.

научный руководитель канд. хим. наук Шарыпов В.И.

Сибирский федеральный университет

Институт химии и химической технологии СО РАН

Одним из основных компонентов биомассы является лигнин, содержание которого в древесине достигает 33 мас.%. В последнее время усиливается интерес к исследованиям реакционной способности лигнина в различных процессах его трансформации в вещества с невысокой молекулярной массой, которые рассматриваются в качестве сырья для производства моторных топлив, синтетических полимеров и других востребованных химических веществ.

Эффективная деполимеризация лигнина в низкомолекулярные продукты может быть осуществлена методом его термического растворения в низших алифатических спиртах. Показано, что в условиях процесса спирты могут алкилировать продукты разложения лигнина, предотвращая вторичные реакции их превращения в высокомолекулярные вещества. Установлено, что твердые катализаторы кислотного типа промотируют реакции крекинга алифатических С-С и С – О связей модельных веществ, увеличивают степень конверсии лигнина и приводят к изменению в составе образующихся жидких продуктов [1,2]. Заметную активность в различных процессах термического превращения лигнина проявляют катализаторы, включающие в свой состав Zr [3-6]. В частности, в процессе превращения лигнина в среде сверхкритической воды использование в качестве катализатора ZrO_2 приводило к резкому увеличению выхода метана и водорода [3]. Катализатор $ZrO_2-Al_2O_3-FeO_x$ ускорял реакции разложения мономеров и димеров лигнина в среде водяного пара [4].

В настоящей работе исследовано влияние твердых катализаторов, содержащих диоксид циркония на выход и состав жидких продуктов, образующихся в процессе термического растворения в среде этанола щелочного лигнина, выделенного из древесины осины.

В работе использовали щелочной лигнин, выделенный из древесины осины по модифицированной методике. Лигнин, высушенный при $100^\circ C$ до влажности < 1 мас.% имел следующий элементный состав (мас.%): С - 61,9; О - 31,9; Н - 5,5. Элементный состав исследуемых образцов лигнина определяли с помощью анализатора HCNS-0 EA FLASHTM1112.

Для испытания были выбраны следующие катализаторы: SZ - сульфатированный оксид циркония (содержание SO_4^{2-} – 5,9 мас.%, остальное ZrO_2 , Суд.пов.= $110m^2/g$, $V_{пор}=0,09cm^3/g^*$), SZA - сульфатированный оксид циркония на Al_2O_3 (содержание SO_4^{2-} – 3,1 мас.%, ZrO_2 – 29,1 мас.%, Al_2O_3 – 67,8 мас.% , Суд.пов.= $202m^2/g$, $V_{пор}=0,48cm^3/g$).

Термическое растворение лигнина проводили во вращающемся автоклаве ёмкостью 0,25 л. Температура процесса составляла $400^\circ C$, давление в автоклаве изменялось в зависимости от типа используемого катализатора 12 – 13,4 МПа. Эти условия были установлены ранее как оптимальные.

После проведения эксперимента и охлаждения автоклава до комнатной температуры объём образовавшихся газообразных продуктов измеряли в газометре, состав газа определяли с использованием хроматографа ЛХМ-80 с детектором-катарометром.

Содержимое автоклава количественно разгружали вымыванием спиртом и переносили на фильтр. Отфильтрованный твёрдый продукт экстрагировали этанолом. Из фильтрата отбирали аликвотную часть для исследования состава жидких продуктов. Далее остаток на фильтре экстрагировали последовательно гексаном и бензолом. Выход экстракта, выкипающего при температурах выше 180°C, определяли весовым методом после удаления растворителя. Фильтр с твердым остатком высушивали до воздушно-сухого состояния и взвешивали. По разности массы твердого остатка и загружаемого образца рассчитывали степень конверсии лигнина в жидкие и газообразные продукты. Выход продуктов, выкипающих до 180°C определяли по разности: степень конверсии лигнина – (выход экстрактов, выкипающих при температурах выше 180°C + выход газообразных продуктов, образующихся при разложении лигнина).

Аликвотную часть образующихся жидких продуктов анализировали методом хромато-масс-спектрометрии с использованием хроматографа Agilent 7890A, снабженного детектором селективных масс Agilent 7000A Triple Quad при регистрации полного ионного тока. Разделение продуктов осуществляли на капиллярной колонке HP-5MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм при программировании температуры в интервале 40-250°C (скорость подъема температуры 3 °C/мин).

Проведенные исследования показали, что применение выбранных катализаторов в процессе терморазложения приводят к увеличению степени конверсии лигнина в жидкие и газообразные продукты в 1,4 – 1,5 раза. Жидкие продукты представлены, в основном, веществами, растворимыми в этаноле. Под действием катализаторов происходит увеличение выхода фракции, кипящей выше 180°C в 1,8 – 2,0 раза, а фракции, выкипающей до 180°C в 1,3 – 1,5 раза.

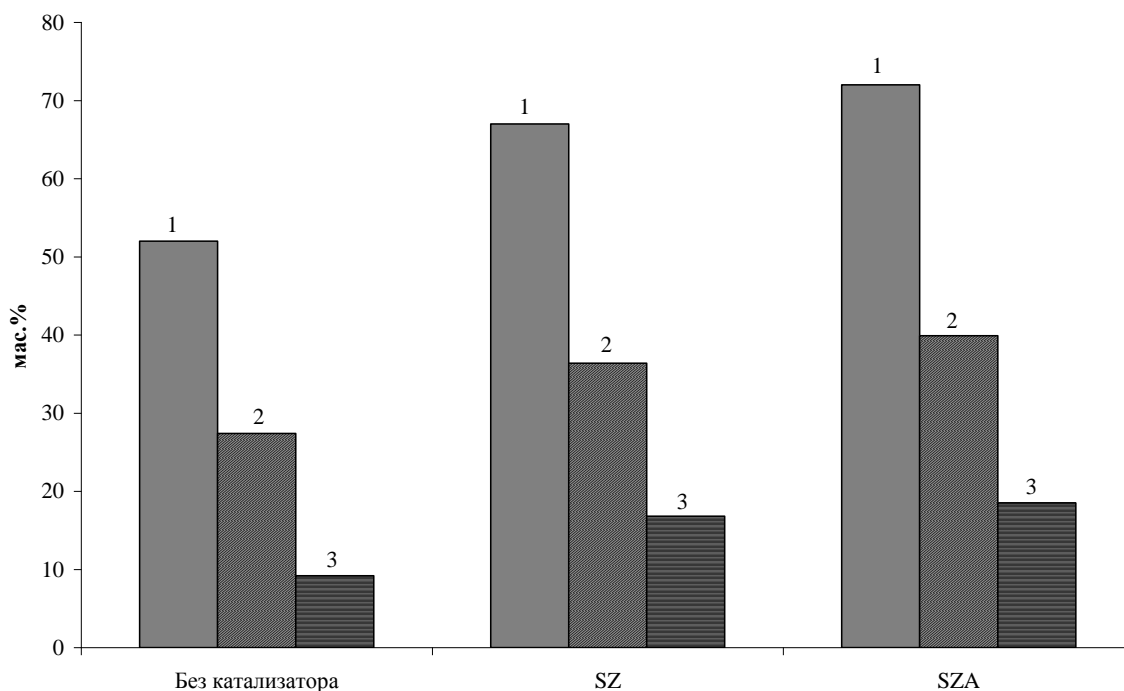


Рисунок 1 – Влияние катализаторов на показатели термического растворения лигнина в этаноле: 1- степень конверсии лигнина, 2- фракция, растворимых в этаноле продуктов, выкипающих до 180°C, 3- фракция, растворимых в этаноле продуктов, кипящая выше 180°C

Газообразные продукты состояли оксидов углерода, метана этилена и этана. Кроме того, в незначительном количестве газообразные продукты содержали пропилен, пропан, бутен, бутан и изобутан. Высокое содержание в газообразных продуктах

этилена и этана 52 % от массы всех образующихся газов, указывает на то что они являются продуктами превращения этанола. Использование катализаторов приводит к резкому увеличению выхода всех газообразных продуктов. В присутствии катализатора SZ суммарный выход газов увеличился в 3 раза, в присутствии SZA - в 5 раз.

Исследование жидких продуктов методом хромато - масс - спектрометрии показало, что они представлены широким набором веществ, принадлежащих различным классам органических соединений. Жидкие продукты, полученные в процессе не каталитического терморазложения лигнина, более чем на 72% представлены фенолами, наиболее высокое содержание, среди которых имеют: 2-этил-6-метилфенол (14,64%), 3,5-диэтилфенол (10,87%), 2-метокси-4-пропилфенол (6,35%), 2- метилфенол (5,01%), 2,6-диметилфенол (4,84%), фенол (4,81%), 2-метокси-5-метилфенол (4,01%), 4-этил-5-метоксифенол (3,51%). Высокое содержание этилзамещенных фенолов (52% от общего количества фенолов) и сложных эфиров позволяет предположить, что они образуются в процессе алкилирования этанолом лигнина, либо продуктов его превращения.

Использование катализаторов приводит к изменению состава образующихся жидких продуктов. Снижается содержание фенолов, в 3 раза в присутствии катализатора SZA, в 4,6 раза при использовании катализатора SZ. Увеличивается выход алифатических спиртов, среди которых наибольшее содержание имеют бутанолы, в опыте с катализаторами SZA 18,92%, с катализатором SZ – 8,59%. Резко увеличивается содержание 1,1-диэтоксиэтана, в опыте с катализаторов SZ оно достигает 43,41%, что в 29,5 раз выше, чем без катализатора. Известно, что 1,1-диэтоксиэтан может быть использован в качестве оксигенатной добавки к автомобильным топливам,.

Очевидно, что наблюдаемые изменения состава жидких продуктов связаны с промотированием катализаторами реакций превращения, как лигнина, так и этанола. При этом существенно повышается в них содержание веществ, которые могут быть использованы в качестве ценных компонентов моторных топлив.

Полученные результаты показывают, что в процессе термического растворения щелочного лигнина в этаноле применение катализаторов на основе диоксида циркония приводит к значительному, в 1,5-1,4 увеличению степени превращения лигнина в жидкие и газообразные продукты. При этом резко увеличивается выход этанолрастворимой фракции жидких продуктов, выкипающей выше 180°C.

Определен молекулярный состав жидких продуктов термического растворения лигнина в этаноле. Установлено, что жидкие продукты, полученные в отсутствие катализаторов, на 72,7% представлены фенолами, большая часть из которых имеет этильный заместитель. Исследуемые катализаторы приводят к резкому увеличению содержания в этих продуктах 1,1-диэтоксиэтана в 22,7 - 29,5 раза и алифатических спиртов в 1,6 - 2,8 раза, а также к снижению содержания фенола и его производных в 3 - 4,6 раза.

1. Mullen Ch.A., Boateng A.A. /Fuel Processing Technology. 2010. V.91. P.1446 – 1458.

2. Maa Z., Troussarda E., Bokhovena J.A. /Applied Catalysis A: General. 2012. V.423–424. P.130 – 136.

3. Watanabe M., Inomata H., Osada M., Sato T., Adschiri T., Arai K. /Fuel. 2003. V.82. P.545.

4. Yoshikawa T., Na-Ranong D., Tago T., Masuda T. / Journal of the Japan Petroleum Institute. 2010. V.53. P.178–183.

5. Yoshikawa T., Yagi T., Shinohara S., Fukunaga T., Nakasaka Y., Tago T., Masuda T. / Fuel Processing Technology. 2012. in press.

6. Funai S., Satoh Y., Satoh Y., Tajima K., Tago T., Masuda T. / Topics in Catalysis. 2010. V.53. P.654–658.