

ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТОНЛИГНИНА МЕТАНОЛОМ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

С.Г. Ильясов, В.А. Черкашин, Г.В. Сакович

Проведена деполимеризация ацетонлигнина метанолом в сверхкритических условиях. Приведены условия охижения и основные характеристики охиженной формы лигнина. Проведен сравнительный анализ диаграмм Кревелена полученных продуктов и основных видов жидких моторных топлив.

Ключевые слова: мискантус китайский, гидротропный лигнин, ацетонлигнин, термопласт, деполимеризация, охижение, сверхкритические условия.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами сообщалось о получении ацетонлигнина экстракцией ацетона из мискантуса китайского и гидротропного лигнина, с образованием модифицированной формы лигнина, Organosolv [1, 2]. Лигнин, растворимый в органических растворителях, является удобным объектом изучения для его дальнейшей деструкции метанолом в сверхкритических условиях. Продукты деструкции могут представлять интерес как компоненты жидких моторных топлив, так как в их структуре содержатся потенциальные энергетические элементы, – это фенилпропа-новый фрагмент.

Одним из способов глубокого разрушения полимерной матрицы органического вещества является процесс деполимеризации метанолом в сверхкритических условиях, при котором возможна гидрогенизация водородом, образующегося в результате разложения метанола.

Целью данной работы является разработка метода глубокой деполимеризации метанолом в сверхкритических условиях ацетонлигнина, полученного из гидротропного лигнина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры образцов лигнина в КВг записывали на ИК-Фурье-спектрофотометре «ФТ-801» в области от 4000 до 500 см⁻¹.

Элементный анализ проведен на элементном анализаторе Flash EATM 1112 фирмы «Thermo Quest».

Катализатор: никель Урушибары U-Ni-A(s) получали по методу [3], никель мезопористый Ni-HMS получали по [4], нанопорошки CuO, Fe₂O₃ получали по [5, 6],

Получение ацетонлигнина из гидротропного лигнина [2].

Охижение ацетонлигнина. Навеску ацетонлигнина 2,50 г растворяют в 0,04 л мета-

нола, добавляют 0,25 г катализатора Урушибары и загружают смесь в автоклав емкостью 0,08 л. Автоклав нагревают на песчаной бане до 330 °С и выдерживают в течение 7 ч. Давление при этом составляет ~ 25,00 МПа. По окончании выдержки автоклав охлаждают, сбрасывают остаточное давление 0,45 МПа. Содержимое фильтруют через бумажный фильтр свободным фильтрованием. Получают 0,18 г углеподобного вещества на фильтре. Фильтрат испаряют на роторном испарителе под вакуумом. Получают 2,02 г продукта. Полученный продукт растворяют в 0,05 л толуола. Раствор фильтруют. Получают 0,02 г нерастворимого остатка на фильтре. Толуол из фильтрата испаряют на роторном испарителе. В результате получают 2,00 г жидкого продукта.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При исследовании физико-химических свойств ацетонлигнина, полученного из гидротропного лигнина [2], было выявлено, что такой лигнин хорошо растворяется в органических растворителях. В связи с этим было сделано предположение, что деполимеризация лигнина, растворенного в метаноле, будет проходить легче, чем нерастворимого лигнина.

Результаты исследований реакции деполимеризации ацетонлигнина метанолом в различных условиях представлены в таблицах 1 и 2.

Из таблиц 1 и 2 видно, что увеличение времени реакции с 5 ч до 7 ч способствует повышению выхода охиженного продукта (III) на 3 %. Дальнейшее увеличение времени реакции не оказывает влияния на выход продукта (III). Наибольший выход охиженного продукта наблюдается при применении в качестве катализатора никеля Урушибары (U-Ni-A(s)) – 80,0

% (в расчете на лигнин, взятый для реакции). Следует отметить, что продукт (III) является жидкостью с высокой вязкостью.

Катализаторы U-Ni-A(s) и Fe₂O₃ оказались более эффективными, чем классический катализатор Pd/C.

Таблица 1 – Выход продуктов при ожигении ацетонлигнина в метаноле

№ опыта	Температура/давление, °С/МПа	Время выдержки, ч	Kat	Продукт (I), растворимый в метаноле, %*	Продукт (II), нерастворимый в метаноле, %*	Потери, %*
1	330 / 19,0	5,0	–	49,0	33,0	18,0
2	330 / 19,0	7,0	–	48,0	38,0	14,0
3	330 / 19,0	9,0	–	48,0	38,0	14,0
4	330 / 19,0	7,0	CuO (5-12нм)	51,0	29,0	20,0
5	330 / 21,0	7,0	Ni-HMS	47,6	32,0	20,4
6	330 / 19,0	7,0	Pd/C	54,0	28,0	18,0
7	330 / 25,0	7,0	Fe ₂ O ₃ (3-4нм)	69,6	18,0	12,4
8	330 / 25,0	7,0	U-Ni-A(s)	80,8	7,2	12,0

Примечание: * – в расчете на лигнин, взятый для опыта.

Таблица 2 – Растворение продукта (I) в толуоле

№ опыта	Продукт (I), %* (из таблицы 1)	Продукт (III), растворимый в толуоле, %*	Продукт (IV), нерастворимый в толуоле, %*
1	49,0	39,0	10,0
2	48,0	42,0	6,0
3	48,0	42,0	6,0
4	51,0	39,0	12,0
5	47,6	42,0	5,6
6	54,0	52,0	2,0
7	69,6	68,4	1,2
8	80,8	80,0	0,8

Примечание: * – в расчете на лигнин, взятый для опыта.

Продукт (III) получали растворением продукта (I) в толуоле с последующим выделением из раствора испарением растворителя под вакуумом. Результаты исследований по растворимости продуктов ожигения в толуоле приведены в таблице 2, из которой видно, что продукт (III), полученный с применением катализаторов U-Ni-A(s) и Fe₂O₃ содержит меньше всего примеси продукта (IV). Растворимость продукта (III) в толуоле является важным параметром качества полученных образцов, так как до этого они были нерастворимы в нем.

ИК-спектр ожигенного продукта (III) с использованием катализатора U-Ni-A(s) (таблица 2, опыт № 8) представлен на рисунке 1.

В ИК-спектре продукта (III) наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения, характеризующих эфирные связи, по сравнению с ИК-спектром исходного ацетонлигнина [1], что позволяет говорить о прохождении метоксилирования ацетонлигнина. Также

согласно данным элементного анализа (таблица 3) происходит увеличение содержания водорода и снижение содержания кислорода, характеризующие реакцию гидрогенизации ацетонлигнина водородом, образующимся в результате разложения метанола в сверхкритических условиях.

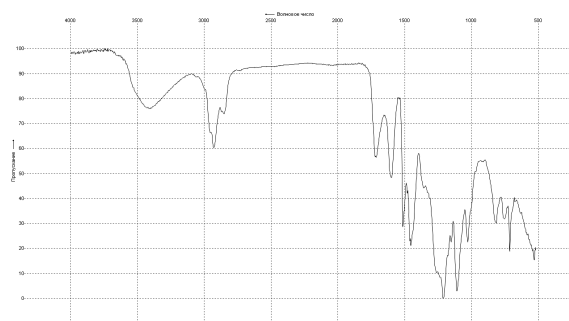


Рисунок 1 – ИК-спектр продукта (III) (таблица 2, опыт № 8)

Продукт (II) (таблица 1, опыт № 8) – твердый остаток, нерастворимый в метаноле, представляет собой углеподобное вещество. ИК-спектр продукта (II) представлен на рисунке 2. Элементный анализ, найдено, %: С 77,3; Н 4,7; О 18,0 (расчет по разнице). ИК-спектр продукта (IV) (таблица 2, опыт № 8) представлен на рисунке 3.

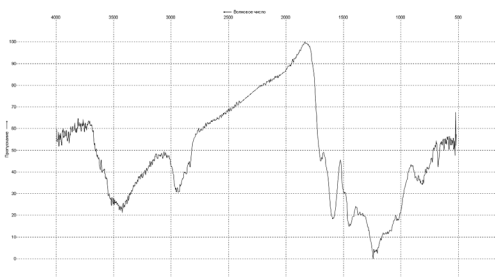


Рисунок 2 – ИК-спектр продукта (II) (таблица

1, опыт № 8)

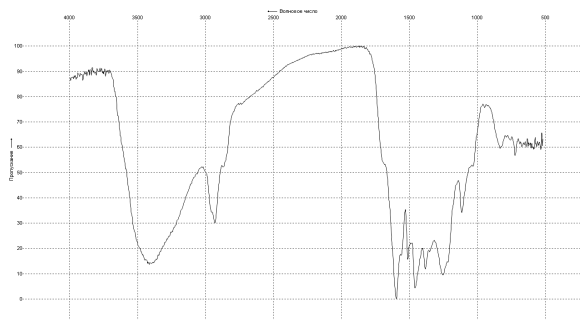


Рисунок 3 – ИК-спектр продукта (IV) (таблица 2, опыт № 8)

Таблица 3 – Данные элементного анализа ожигенных продуктов в зависимости от условий реакции

Продукт	Условия процесса			Элементный анализ			Брутто-формула ФПЕ
	Температура/давление, °С/МПа	Время выдержки, ч	Kat	С, %	Н, %	О, % (по разнице)	
ацетонлигнин	—	—	—	67,7	6,0	26,3	$C_{9,00}H_{9,57}O_{2,62}$
продукт (III)	330 / 19,0	7,0	—	73,1	7,4	19,5	$C_{9,00}H_{10,93}O_{1,79}$
продукт (III)	330 / 25,0	7,0	Fe_2O_3	75,5	7,7	16,8	$C_{9,00}H_{10,98}O_{1,48}$
продукт (III)	330 / 25,0	7,0	U-Ni-A(s)	75,0	7,8	17,2	$C_{9,00}H_{11,15}O_{1,55}$

На рисунке 4 представлена диаграмма Ван-Кревелена для полученных продуктов. Для сравнения приведены данные для био-нефти и моторных топлив.

Анализ полученных данных на рисунке 4 показывает, что в результате ожигения ацетонлигнина, конечные продукты перемещаются из области твердых веществ (лигнины, угли) в область, характеризующую жидкие моторные топлива. Добавление катализатора в реакцию деполимеризации способствует большей степени деокси-генации ацетонлигнина и большему смещению его в область жидких топлив.

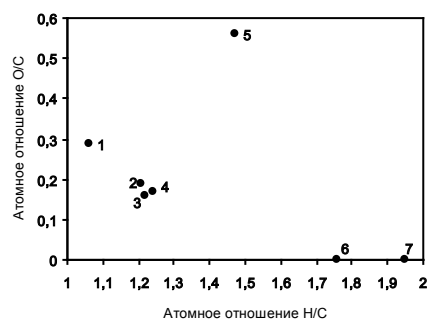


Рисунок 4 – Диаграмма Ван-Кревелена: 1 – ацетонлигнин, 2 – продукт (III) (таблица 2, опыт № 2), 3 – продукт (III) (таблица 2, опыт № 7), 4 – продукт (III) (таблица 2, опыт № 8), 5 – био-нефть (VTT), 6 – дизельное топливо, 7 – автомобильный бензин.

ВЫВОДЫ

Разработан метод глубокой деполимеризации лигнина, позволяющий получить ожигенный продукт, растворимый в органических растворителях, в частности, в толуоле. Пока-

зано, что при деполимеризации ацетонлигнина метанолом в сверхкритических условиях, наилучшие результаты получены с использованием катализатора – никеля Урушибары.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильясов С.Г., Черкашин В.А., Сакович Г.В. Получение ацетонлигнина из мискантуса китайского // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 236-240.
2. Ильясов С.Г., Черкашин В.А., Сакович Г.В., Пархоменко Д.А. Получение ацетонлигнина из гидротропного лигнина // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 152-156.
3. Физер Л. Реагенты для органического синтеза / Л. Физер, М. Физер. – Т. VII, пер. с англ.; под ред. И.Л. Кнунянца. – М.: Мир, 1978. – 725 с.
4. Saadi A., Lanari K., Bachari K., Halliche D., Rabia C. Catalytic Reduction of Benzaldehyde Under Hydrogen Flow over Nickel-Containing Mesoporous Silica Catalysts // Open Journal of Physical Chemistry. – 2012. – № 2. – Р. 73-80.
5. Казанцев И.В., Ильясов С.Г., Зайковский В.И. Синтез наноразмерного оксида меди // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4-1. – С. 20-24.

6. Казанцев И.В., Ильясов С.Г., Синтез наноразмерного оксида железа // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 31-34.

Ильясов Сергей Гаврилович, заместитель директора по научной работе, д.х.н. Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, 659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1 (Россия), тел./факс: (3854) 30-59-37, e-mail: ilsow@ipcet.ru.

Черкашин Виктор Александрович, ведущий инженер Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, 659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1 (Россия); тел.: (3854) 30-14-89, e-mail: vikt12009@yandex.ru.

Сакович Геннадий Викторович, Советник РАН, научный руководитель института, академик РАН Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, 659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1 (Россия); тел.: (3854) 30-59-55, факс (3854) 30-30-43, e-mail: admin@ipcet.ru.

УДК 676.16.022.6.034

ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ АЗОТНОКИСЛЫМ СПОСОБОМ В ЛАБОРАТОРНЫХ И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ ИЗ МИСКАНТУСА

В.В. Будаева¹, Ю.А. Гисматулина¹, В.Н. Золотухин¹, Г.В. Сакович¹,
С.Г. Вепрев², В.К. Шумный²

Определен химический состав мискантуса урожая 2011 года с плантации Новосибирской области возрастом четыре года: растения в целом, листа и стебля отдельно. Показано, что большая доля нецеллюлозных компонентов содержится в листе, а целлюлоза сосредоточена в стебле. Получены целлюлозы из мискантуса азотнокислым способом в лабораторных и опытно-промышленных условиях с выходом 61 % и 52 % в пересчете на нативную целлюлозу соответственно. В полученных образцах определены показатели качества целлюлоз и установлено, что образцы лабораторной целлюлозы характеризуются меньшими значениями содержания золы и лигнина в сравнении с целлюлозой с опытного производства, но и меньшей степенью полимеризации, а именно: 650-912 против 780-1060.

Ключевые слова: мискантус, плантация Новосибирской области, жирно-восковая фракция, целлюлоза по Кюршнеру, зольность, азотнокислый способ, лабораторные условия, опытно-промышленные условия, альфа-целлюлоза, остаточный лигнин, степень полимеризации.

ВВЕДЕНИЕ

С целью сбережения лесного богатства исследователи всего мира рассматривают в качестве целлюлозосодержащего сырья (ЦСС) недревесные растения. Одним из таких промышленно значимых растений является Мискантус (лат. *Miscanthus*). В настоящее время за рубежом активно ведутся исследования

по переработке различных видов мискантуса, в основном Мискантуса китайского (*Miscanthus sinensis*) и Мискантуса гигантского (*Miscanthus giganteus*). Эти растения позиционируют в качестве перспективного целлюлозосодержащего сырья для производства целлюлозы, биотоплива и химикатов [1, 2].

В России мискантус выращивали для по-