

УДК 66.083.3; 542.92; 544.011

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛИГНИНА: УСТОЙЧИВОСТЬ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

©2018 г. А.Д. Ивахнов*, Н.В. Ульяновский, С.А. Покрышкин,
И.С. Шаврина, И.И. Пиковской, Д.С. Косяков

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
Центр Коллективного пользования научным оборудованием «Арктика»,
Архангельск, Россия*

*ivahnov-tema@yandex.ru

Поступила в редакцию 25. 06. 2018 г.

Изучена термическая устойчивость в сверхкритических условиях метанола, этанола, 2-пропанола и уксусной кислоты, наиболее пригодных для реализации процессов деполимеризации технических лигнинов с получением низкомолекулярных ароматических соединений. Установлено, что при температуре 450 °C наиболее стабильным является 2-пропанол. Уксусная кислота подвергается практически полному разложению в течение четырех часов, при этом добавка воды существенно повышает ее термическую стабильность. Методом газовой хроматографии—масс-спектрометрии изучен компонентный состав газообразных и жидких продуктов термического разложения растворителей.

Ключевые слова: одноатомные спирты, уксусная кислота, лигнин, устойчивость, сверхкритическое состояние.

ВВЕДЕНИЕ

Значение и масштабы использования биомассы как возобновляемого источника ценных химических продуктов непрерывно возрастают ввиду истощения запасов ископаемых углеводородов и возникающих вследствие их использования экологических проблем [1–3]. Большие перспективы в этом плане связаны с вовлечением в хозяйственный оборот технических лигнинов, производство которых только в целлюлозно-бумажной промышленности превышает 130 млн т. В настоящее время практически весь этот объем лигнина подвергается окислению в условиях недостатка кислорода для обеспечения регенерации используемых в технологическом цикле реагентов. В то же время, лигнин, благодаря своему химическому составу, является уникальным источником фенольных соединений [4], находящих применение в самых различных отраслях промышленности.

Конверсия лигнина в низкомолекулярные продукты может осуществляться методами газификации, быстрого пиролиза, гидротермического ожигания и деполимеризации в суб- и сверхкритических средах [5–7]. Последний метод обладает существенными преимуществами в силу относительной простоты, экологической безопасности и возможности варьирования условий проведения процесса для получения тех или иных целевых продуктов.

Особенно перспективным является метод деполимеризации лигнина в сверхкритических (СК) спиртах и других протонных растворителях. Так, в литературе [8] сообщается о возможности ожигания пальмовой лигноцеллюлозы (отход производства пальмового масла) методом быстрого пиролиза с последующей обработкой продуктов СК метанолом и 2-пропанолом. Степень конверсии биомассы достигала 78 %. В работе [9] лигнин, наряду с другими природными углеродистыми материалами (уголь, сланец и др.) подвергался деструкции в низших алифатических спиртах в автоклаве при температурах, превышающих критическую.

В предварительных экспериментах со щелочным лигнином в качестве наиболее активных деполимеризующих агентов нами выбраны метиловый, этиловый, изопропиловый спирты, уксусная кислота и ее 50 %-ный водный раствор. При этом наилучшие результаты по степени превращения лигнина были получены при температуре 450 °C. Для корректной интерпретации данных по компонентному составу продуктов деполимеризации и понимания механизмов протекающих процессов необходимо иметь данные о термической стабильности и трансформации в выбранных условиях самих растворителей — деполимеризующих агентов. В связи с крайней ограниченностью имеющейся в литературе информации по данной тематике, целью настоящего исследования стало изучение устойчивости метанола, этанола, 2-пропанола и уксусной кислоты в сверхкритическом состоянии при температуре 450 °C и характеристика образующихся продуктов термодеструкции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проводили с использованием лабораторной реакционной системы TI-LabSys-100 Control производства TOP Industrie (Франция). Установка представляет собой автоклав объемом 100 мл, выполненный из химически стойкого сплава Инконель 718, с магнитной мешалкой и блоком управления, оснащенный линией отбора газовой фазы.

В качестве объектов исследования использовали безводные метанол и изопропанол квалификации «HPLC grade» (>99,9 %), 95 %-ный этанол и ледянную уксусную кислоту квалификации х.ч.

Соответствующий растворитель в количестве 25 мл подвергали нагреванию до 450 °C со скоростью 14 °C/мин и выдерживали при заданной температуре в течение 4 ч. Для каждого растворителя проведено три параллельных эксперимента, результаты которых были усреднены.

Газообразные продукты деструкции, собранные методом вытеснения воды, подкисленной серной кислотой до pH 2, и продукты из жидкой фазы подвергали анализу методом газовой хроматографии—масс-спектрометрии (ГХ—МС) на хромато-масс-спектрометре GC-MS QP2010 Ultra (Shimadzu, Япония). Использовали капиллярную колонку HP-5MS, 30 м × 0,25 мм, с толщиной слоя неподвижной фазы 0,25 мкм; газ-носитель гелий (марка 6.0). Температурная программа термостата колонок: начальная температура 30 °C, изотерма 5 мин, подъем температуры со скоростью 10 °C/мин до 300 °C, изотерма 5 мин. Применили ионизацию электронами (70 эВ). Регистрацию масс-спектров осуществляли в диапазоне $m/z = 10$ —500. Идентификацию соединений осуществляли с использованием библиотек масс-спектров NIST-14 и Wiley-9.

Степень газификации растворителей определяли как отношение массы жидкой фазы после проведения обработки к исходной массе растворителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все выбранные для исследования растворители (табл. 1) подвергаются частичной термодеструкции с образованием преимущественно газообразных продуктов.

Из алифатических спиртов наименьшую устойчивость продемонстрировал метанол, половина массы которого превращается в оксид углерода и метан. Сходная степень газификации характерна и для этанола, дающего при разложении смесь этана и этилена. Существенно более высокую термостабильность имеет изопропанол, при разложении превращающийся в основном в пропилен и небольшие количества других газообразных углеводородов.

На первый взгляд, баланс углерода и водорода в газообразных продуктах разложения спиртов предполагает выделение молекулярного водорода, который невозможно определить методом ГХ—МС в выбранных условиях. Тем не менее, относительно небольшие объемы выделяющихся газов свидетельствуют против образования существенных количеств водорода. Последний, очевидно, присутствует в виде воды в жидкой фазе.

Весьма интересным представляется поведение в СК условиях уксусной кислоты. В чистом виде она подвергается почти полной деструкции с образованием преимущественно оксида углерода и небольших количеств диметилбутана. Ввиду протекания процесса при высоких давлениях, полученный результат контрастирует с литературными данными по термическому разложению CH_3COOH в газовой фазе, идущему по пути декарбоксилирования ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$) или дегидрирования с образованием кетена [10]. В остатке, помимо жидкой фазы, обнаруживается

Таблица 1

Продукты деструкции, обнаруженные в газовой фазе, и характеристика стабильности (степень газификации) растворителей

Растворитель	Критическая точка, °C/атм	Равновесное давление при 450 °C, атм	Объем неконденсируемых газов, л (при нормальных условиях)	Основные газообразные продукты*	Степень газификации, мас. %
Метанол	240/78,5	282	8,5	CO (80); метан (20)	49,8
Этанол	241/63	264	5	этан (40); этилен (60)	47,5
Изопропанол	235/53,7	241	2,7	пропен (86); 2-метилпропан (6); 2-метилпропен-1 (2); 2-метилпентан (6)	25,8
Уксусная кислота	322/57,9	395	11,8	CO (90); 2,3-диметилбутан (10)	85,2
Уксусная кислота 50 %-ная	—	313	2	CO (90); углеводороды $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ с относительным содержанием каждого компонента менее 1 % (10)	12,0

* В скобках приведено их количество в об. %.

Таблица 2

Продукты деструкции растворителей, обнаруженные в жидкой фазе

Растворитель	Основные продукты деструкции и их количество*
Метанол	метаналь (25); муравьиная кислота (56).
Этанол	бутанол-2 (22); бутанон-2 (47); 2-метилбутан (12)
Изопропанол	2-метилпентанол-2 (26); 4-метилпентанол-2 (22); 2-метилпентан (12); ацетон (8); 2,3-диметилбутан (4)
Уксусная кислота	2,3-диметилбутан (12); <i>трем</i> -бутиловый спирт (10); 1,3,5- trimethylcyclpentan (10); 1,3-диметилциклогексен-1 (9); толуол (9); <i>o</i> -ксилол (4); уксусный эфир <i>трем</i> -бутилового спирта (2)
Уксусная кислота 50 %	2,3-диметилбутан (25); метилциклогексан (16); 1,1-диметилциклогексан (15); 2-метилбутан (10)

* В скобках приведена доля (в мас. %) от суммарной площади на масс-хроматограмме полного ионного тока, приходящейся на данный компонент.

значительное количество обуглероженных твердых продуктов (до 60 мас. %). В то же время, добавка к уксусной кислоте равного по массе количества воды радикально повышает термостабильность растворителя; при этом основным продуктом деструкции также является СО. Влияние воды связано с ее активным участием в разрушении и формировании связей в переходных состояниях с изменением активационных барьеров для протекания пиролиза карбоновых кислот по тому или иному направлению [11].

Жидкая фаза, остающаяся после обработки растворителей в СК условиях, состоит преимущественно из исходных растворителей и содержит небольшие количества воды, а также примеси (1—2 %) таких продуктов разложения, как углеводороды, алифатические спирты, альдегиды и кетоны (табл. 2). Исключением является уксусная кислота, образующая также ароматические углеводороды и *трем*-бутилацетат и отличающаяся значительной долей продуктов разложения в жидкой фазе (32 мас. %).

Таким образом, с точки зрения стабильности, наиболее предпочтительными СК средами для проведения деполимеризации лигнина при температурах до 450 °C следует признать 2-пропанол и водный раствор уксусной кислоты. При проведении процесса деполимеризации необходимо учитывать газообразные продукты, образующиеся при термическом разложении растворителей.

Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета при поддержке Минобрнауки РФ (уникальный идентификатор проекта RFMEFI59417X0013) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-43-290657).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peterson A., Vogel F., Lachance R., Froling M. Energy Environ. Sci. 2008. Vol. 1. P. 32.
2. Demirbas M.F. Appl. Energy. 2009. Vol. 86. P. 151.
3. An H., Wilhelm W.E., Searcy S.W. Biomass Bioenergy. 2011. Vol. 35. P. 3763.
4. Wang H., Tucker M., Ji Y. J. of Applied Chemistry. 2013. Vol. 10. P. 9.
5. Brown R.C., Brown T.R./Biorenewable resources. USA: John Wiley & Sons, 2014. 236 p.
6. Dang Q., Luo Z., Zhang J., Wang J., Chen W., Yang Y. Fuel. 2013. Vol. 103. P. 683.

***Перспективные растворители
для деполимеризации лигнина: устойчивость в сверхкритических условиях***

7. Kosyakov D.S., Ipatova E.V., Krutov S.M., Ul'yanovskii N.V., Pikovskoi I.I. J. of Analytical Chemistry. 2017. Vol. 72. P. 1396.
 8. Jo H., Prajitho H., Zeb H., Kim J. Energy Conversion and Management. 2017. Vol. 148. P. 197.
 9. Gubin S.P., Buslaeva E.Yu. Russian Journal of Physical Chemistry B. 2009. Vol. 3. Is. 8. P. 1172.
 10. Nguyen M.T., Sengupta D., Raspoet G., Vanquickenborne L.G. J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. P. 11883.
 11. Akiya N., Savage P.E. AIChE Journal. 1998. Vol. 44. No. 2. P. 405.
-

**PERSPECTIVE SOLVENTS FOR LIGNIN DEPOLIMERIZATION:
STABILITY UNDER SUPERCRITICAL CONDITIONS**

**A. D. Ivakhnov, N. V. Ul'yanovskii, S. A. Pokryshkin, I. S. Shavrina,
I. I. Pikovskoi, D. S. Kosyakov**

*M.V. Lomonosov Northern (Arctic) Federal University, Core Facility Center «Arktika»,
Arkhangelsk, Russia*

Thermal stability under supercritical conditions of methanol, ethanol, 2-propanol and acetic acid, most suitable as solvents in depolymerization of technical lignins to low-molecular aromatic compounds, was studied. Among them at 450 °C 2-propanol is the most stable. Acetic acid is almost completely decomposed within 4 h, while the addition of water significantly increases its thermal stability. Chemical composition of gaseous and liquid products of thermal decomposition of solvents was studied using gas chromatography-mass spectrometry.

Key words: monohydric alcohols, acetic acid, lignin, stability, supercritical state.
