

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ГИДРОГЕНОЛИЗ ПРОДУКТОВ ПЕРОКСИДАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИГНИНА

Е.И. Шиманская, О.В. Гребенникова, А.Е. Филатова

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

Продукты переработки лигнина могут быть использованы в качестве компонентов биотоплив. Однако переработка лигнина является энергозатратным процессом с низким выходом химически ценных продуктов. Предобработка лигнина биокаталитическим способом позволяет в мягких условиях разбить полимер на более короткие отрезки, которые проще подвергаются в дальнейшем процессу гидрогенолиза, таким образом, понижая энергозатратность процесса получения мономерных фрагментов. В статье приведены экспериментальные данные по каталитическому гидрогенолизу лигнина, предварительно обработанного пероксидом водорода в присутствии пероксидазы хрена.

Ключевые слова: гидрогенолиз, лигнин, биокатализ, биотопливо.

Ежегодно в мире образуется до 70 млн тонн лигнин-содержащих отходов [1-5]. А в лигнохранилищах в России находится от 100 до 200 млн т лигнина [6-7]. Основная масса исследований по переработке лигнина направлена на его термическую деструкцию (медленный и быстрый пиролиз и газификацию), приводящую к образованию сложных смесей углеводородов, которые невозможно использовать в качестве биотоплив [8-11]. В связи с этим широкое распространение получают более мягкие процессы переработки лигнина, такие как гидрогенолиз и гидрирование. Эти процессы направлены на получение органических продуктов, образующихся в результате насыщения водородом С–О–С-связей в лигнине. По сравнению с пиролизом, гидрогенизационные процессы обычно проводят при более низких температурах от 300 до 600°C. Выход монофенолов в этих условиях выше, в то время как твердого углеродного остатка образуется меньше [12-13]. В этом направлении наибольшее внимание уделяется каталитическим процессам, позволяющим проводить превращение лигнина в более мягких условиях. Каталитический гидрогенолиз лигнина с использованием водорода в присутствии катализатора NiMo на алюмосиликате позволяет достигать выход био-масла до 65 мас. % [14]. Эффективный метод гидрогенизации лигнина в среде изопропанола с использованием катализатора Ni–Mo₂C/C (T = 250°C, время реакции 2 ч и начальное давление H₂ 2.0 МПа), позволяет получать фенолы, гваяколы и триметоксибензолы с суммарной селективностью до 60% [15]. Лигнин

гидрируют до мономерных фенолов (например, гваяколов и сиринголов) с использованием других типов катализаторов, включая благородные металлы, такие как Pt, Ru, Pd и Rh, оксиды металлов, такие как CoMo/Al₂O₃ и активированный уголь [16, 17]. Авторы [18] в присутствии катализатора Ru/C сравнили состав продуктов каталитического гидрогенолиза органосольвентных лигнинов, полученных из китайской пихты и клена в смеси закритического этанола и 1-бутанола при 300°C, давлении 40 МПа и времени реакции 40 мин. Оказалось, что лигнин китайской пихты дает меньше био-масла (32 мас. %), чем лигнин, полученный из клена (41 мас. %). Это объясняют различным строением лигнина, выделенного из различных сортов древесины. Биметаллические катализаторы Au_xPd(1 – x) использовали для гидрогенолиза лигнина и модельных соединений, выделяемых из лигнина, в присутствии муравьиной кислоты при низкой температуре. В этих работах был достигнут выход 44.1% множества ценных монофенолов [19]. Превращение щелочного лигнина в суперкритическом этаноле в присутствии катализатора CuMgAlO_x приводит к высокому выходу ароматических углеводородов (23 мас. %) без образования твердого остатка [20]. Основная проблема производства монофенильных продуктов из лигнина – это нежелательная реполимеризация фрагментированных структур лигнина [21].

Однако в России нет опыта комплексной переработки отходов целлюлозно-бумажной промышленности в биологически активный продукт с помощью биокаталитического процесса направленного действия [22]. Создание комплексного подхода к деградации лигнина, включающего биокаталитическую обработку с последующим каталитическим гидрогенолизом, позволит минимизировать недостатки и повысить экономическую эффективность обоих процессов.

В данной работе осуществлялась предварительная обработка лигнина пероксидазой хрена и его дальнейший гидрогенолиз в присутствии катализатора Ru/MN270.

Методы и методики

Каталитический гидрогенолиз лигнина

Процесс гидрогенолиза проводят при следующих условиях: 0,34 г лигнина в 30 мл растворителя (пропанол-2) помещают в шестиячеечный реактор Parr Series 5000 Multiple Reactor System снабженный магнитной мешалкой, добавляют 0,1 г катализатора, процесс проводят при температуре 300 °C и давлении водорода 10 МПа в течение 3 часов при постоянном перемешивании (1500 оборотов в минуту), чтобы исключить внешнедиффузионные торможения. Конверсия субстрата рассчитывается в конце реакции на основании разницы между начальной

массой субстрата и массой сухого остатка. Пробы жидкой фазы отбирают каждые 15 минут

Приготовление каталитической системы

3 г полимера MN-270, предварительно обработанного ацетоном и просушенного до постоянной массы, пропитывают комплексным раствором, содержащим тетрагидрофуран, метиловый спирт и воду, с растворенным в нем предварительно рассчитанным количеством прекурсора гидрохлорида рутения ($\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_2$) в течение 8-10 минут. Затем полимер сушат при $t=70\pm 2^\circ\text{C}$. После этого полученный носитель промывают в модифицирующем растворе карбоната натрия Na_2CO_3 в течение 15 мин, промывают дистиллированной водой до нейтрального pH среды и отсутствия реакции на хлорид ионы, вновь сушат при $t=70\pm 2^\circ\text{C}$ и хранят на воздухе. Таким образом получают каталитическую систему 3%Ru/MN270.

Анализ продуктов реакции

Анализ продуктов осуществлялся методом газовой хромато-масс-спектрометрии с применением газового хромато-масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Сбор и обработка информации проводилась с помощью программного комплекса GS MS Solution 2.53 SU1. Разделение анализируемой смеси проводилось на капиллярной колонке Agilent HP-MS 30м 0.25 мм в режиме программирования температуры термостата.

Также жидкую фазу анализировали с помощью ВЭЖХ. В ходе анализа была использована установка Ultimate 3000 (Dionex), оборудованный ультрафиолетовым датчиком и массовым спектрометром – API-2000. Использовалась аналитическая колонка Luna C18 (7 мкм) с теоретическим числом тарелок 40000 и размером 150×4 мм. Раствор ацетонитрил/вода использовался в качестве мобильной фазы. Расход был постоянным 2 мл/мин при 70 барах и 30 °С. Ультрафиолетовая длина волны датчика поддерживалась при 265 нм. Анализ показал наличие моно-и дисахаридов, а также сахарных спиртов в жидких образцах, полученных в ходе реакции.

Газообразные продукты были проанализированы на хроматографе «Кристаллюкс4000М», оснащенный детекторами ДТП и ПИД подключенными последовательно и автоматическим краном дозатором с петлей 1 мл. Для разделения всех компонентов анализируемой смеси использовалась насадочная колонка 2.5м х 3 мм заполненная адсорбентом MN-270 (Purolite Inc) фракции 125-250 мкм. Для разделения смеси использовалось программирование температуры термостата $40^\circ(4 \text{ мин}) \rightarrow 15^\circ/\text{мин} (250^\circ\text{C}) \rightarrow 12 \text{ мин} (250^\circ\text{C})$. Температуры испарителя и детектора 260°C . Газ носитель - гелий 30 мл/мин (3.5 атм).

Для определения состава газовой смеси использовался метод абсолютных концентраций. Увеличение точности анализа газовой смеси было достигнуто за счет использования закона Клапейрона-Менделеева, для чего регистрировались текущие давление и температура окружающей среды и проводился перерасчет на стандартные условия. Для построения калибровочной зависимости газовый шприц-дозатор (Hamilton) на 1 мл троекратно продувался калибровочным газом, после чего шприц заполнялся и производился вкол газа.

Результаты и обсуждения

Было проведено две серии экспериментов. В первой серии необработанный лигнин был подвергнут процессу гидрогенолиза в среде изопропанола. Были проведены эксперименты по определению зависимости выхода продуктов от давления водорода (от 0,5 до 3 МПа) при температуре 300 °С в течение 3 часов в присутствии каталитической системы 3%Ru/MN270. Основными продуктами гидрогенолиза являются алканы, алкены, кислоты, альдегиды, сложные эфиры, алифатические спирты, простые эфиры, производные бензола, фенол и его производные.

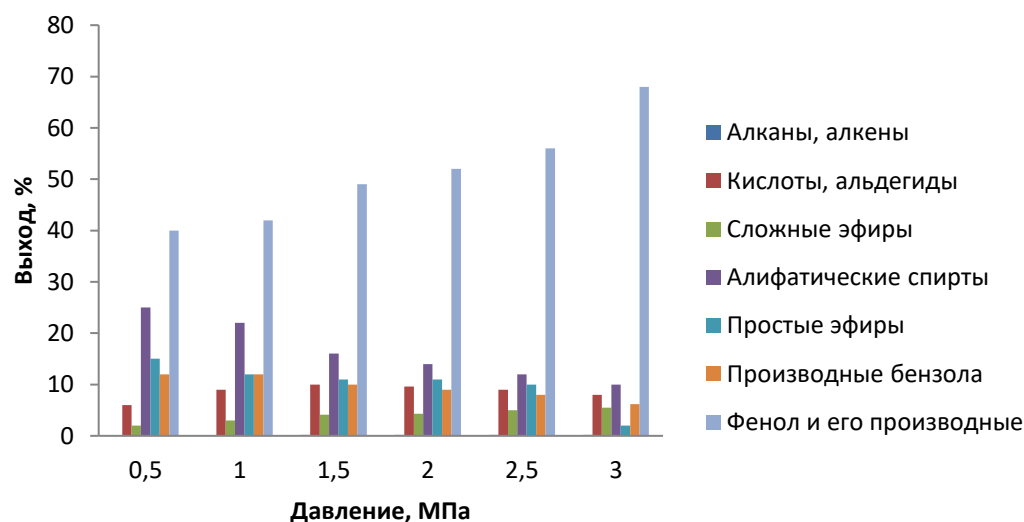


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов гидрогенолиза необработанного лигнина от давления

Из рис. 1 видно, что при увеличении давления происходит постепенное увеличение выхода фенола и его производных, при этом при давлении выше 2МПа происходит постепенное уменьшение производных бензола. Количества остальных продуктов варьируются незначительно.

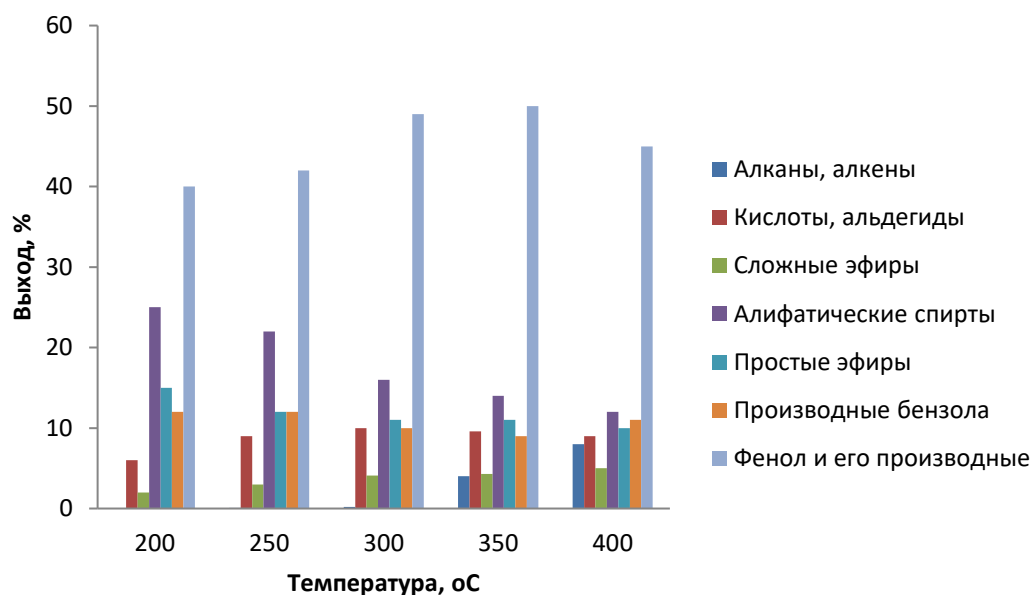


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов гидронолиза необработанного лигнина от температуры

На рис. 2 представлена зависимость выхода продуктов гидронолиза от температуры при давлении 2МПа в присутствии каталитической системы 3%Ru/MN270 в течение 3 часов. Выход фенола и его производных постепенно увеличивается при увеличении температур до 350 °С, затем постепенно снижается. Выход производных бензола уменьшается после 300 °С. Количества остальных продуктов также варьируются незначительно.

Во второй серии после обработки лигнина (пероксидом водорода в присутствии пероксидазы хрена) отбирали пробу жидкости (~3 мл проба) над лигнином. Затем раствор отфильтровывали и лигнин подвергали процессу гидронолиза в среде изопропанола при давлении 2МПа и температуре 300 °С в течение 3 часов. Обработка позволяет повысить выход фенолов и его производных на 30% (рис. 3).

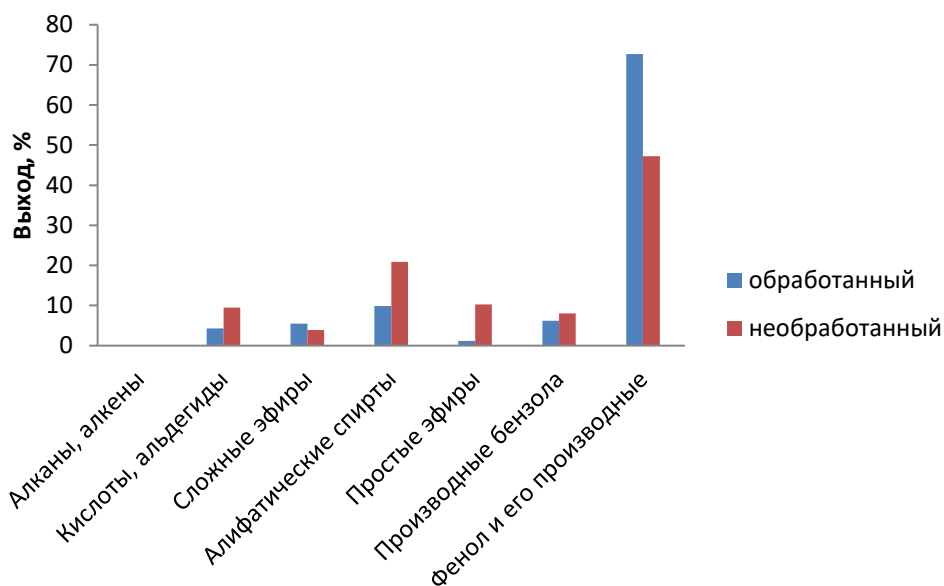


Рис. 3. Сравнение выходов продуктов гидронолиза необработанного и обработанного лигнина при температуре 300 °С и давлении 2МПа

Заключение

Обработка лигнина пероксидом водорода в присутствии пероксидазы хрена делает лигнин более подверженным процессу гидронолиза. Выход фенола и его производных, которые могут быть использованы в качестве биотоплив, увеличивается на 30%.

Список литературы

1. Linden A., Reichel A. // European Environment Agency. 2020. V. 4. P. 1–56.
2. Luo S., Gao L., Guo W. // Forest Products Journal. 2020. V. 70. P. 420–427.
3. Wenger, J., Haas, V. & Stern, T. // Curr Forestry Rep. 2020.V. 6. P.294–308
4. Li Y., Li F., Yang Y., Ge B., Meng F., Gruyter D. // Journal of polymer engineering. 2021. V.4. P.248–253.
5. EU Horizon 2020 research and innovation programme. The catalyst for a sustainable bio-based economy in Europe. Адрес доступа: <https://www.bbi.europa.eu/sites/default/files/media/bbiju-call2020.pdf>
6. Салаганский Е.А., Цветков М.В. // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 7. С. 988–997.
7. Феофилова Е.П., Мысякина И.С. Прикладная биохимия и микробиология // М.: Наука, 2016. с. 559–569.
8. Zhang C, Wang F. // Acc Chem Res. 2020. V.2. P. 470–484.
9. Sirisha L., Vavilala S., Ghag B., D'Souza J.S. // Woodhead Publishing Series in Energy. 2019. V.9. P. 165–186
10. Zhang S., Yang M., Shao J., Yang H.A, Zeng K., Chen Y., Luo J., Agblevor F.A., // Science of the Total Environment. 2018. V. 628–629, P. 350–357

11. Abu-Omar M.M., Barta K., Beckham G.T., Luterbacher J.S., Ralph J., Rinaldi R., Román-Leshkov Y., Samec J.S.M., Sels B.F., Wang F. // *Energy Environmental and Science*, 2021. V. 14. P. 262–292.
12. Zhu C., Cao J.P., Feng X.B., Zhao X.Y., Yang Z., Li J., Zhao M., Zhao Y.P. // *Renewable Energy*. 2021. V. 163. P.1831–1837
13. Cheng C., Li P., Yu W., Shen D., Gu S. // *Bioresource Technology*. 2021. V. 319. P. 1–30.
14. Parto S.G., Jørgensen E.K., Christensen J.M., Pedersen L.S., Larsen D.B., Duus J.O., Jensen A.D. // *Sustainable Energy Fuels*. 2020. V.4. P. 1844-1854.
15. Kleinert M., Barth T. // *Chemistry Engeneering Technology*. 2008. V. 31. P. 736-745.
16. Ottonio V., Gonçalves O., Henrique W., Talon S.M., Kartnaller V., Venancio F., Cajaiba J., Cabioc'h T., Clacens J., Richard F. // *Catalysis Today*. 2020. V. 377. P. 135–144.
17. Korányi T.I., Fridrich B., Pineda A., Barta K. // *Molecules*. 2020. V. 25. P. 1–22.
18. Hu J., Shen D., Wu S., Zhang H., Xiao R. // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. P. 4260–4266.
19. Carrozza C.F., Papa G., Citterio A., Sebastiano R., Simmons B.A., Singh S. // *Bioresource Technology*. 2019. V.1. P. 1–8.
20. Huang X., Koranyi T.I., Boot M.D., Hensen E.J.M. // *Chemistry Sustanable Chem*. 2014.V. 7. P. 2276–2288.
21. Hafezisefat P., Lindstrom J.K., Brown R.C., Qi L. // *Green Chemistry* 2020. V. 22. P. 6567–6578.
22. Zhang C., Wang F. // *Acc Chem Res*. 2020. V.2. P. 470–484.

Об авторах:

ШИМАНСКАЯ Елена Игоревна – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, e-mail: shimanskaya-tstu@yandex.ru

ГРЕБЕННИКОВА Ольга Валентиновна – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, e-mail: omatveevatstu@mail.ru

ФИЛАТОВА Анастасия Евгеньевна – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, e-mail: afilatowa@mail.ru

CATALYTIC HYDROGENOLYSIS OF LIGNIN PEROXIDASE OXIDATION PRODUCTS

E.I. Shimanskaya, O.V. Grebennikova, A.E. Filatova

Tver State Technical University, Tver

The products of lignin processing can be used as components of biofuels. However, lignin processing is an energy-consuming process with a low yield of chemically valuable products. The pretreatment of lignin by the biocatalytic method allows, under mild conditions, to break the polymer into shorter segments, which are easier to undergo further hydrogenolysis, thus reducing the energy consumption of the process of obtaining monomer fragments. The article presents experimental data on the catalytic hydrogenolysis of products of lignin peroxidase oxidation.

Keywords: *glucose oxidase, mesoporous oxides, immobilization, D-glucose, D-gluconic acid.*