

## БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 665.6-404

### ПУТИ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНИНА С ПОЛУЧЕНИЕМ БИОМАСЕЛ

**Е.И. Шиманская, Э.М. Сульман, А.А. Степачева, Ю.В. Луговой,  
Л.Ж. Никошвили**

Тверской государственной технической университет  
*Кафедра биотехнологии и химии*

Рассмотрены процессы гидрогенолиза и окисления как альтернатива пиролизу в процессе переработки лигнина для получения биомасел.

**Ключевые слова:** *лигнин, гидрогенолиз, гидроочистка, окисление, пиролиз.*

Структура лигнина предполагает, что он может быть ценным источником химических веществ, в частности фенольных. Тем не менее деполимеризация лигнина с селективным расщеплением связей является серьезной проблемой для преобразования его в ценные химические вещества. Пиролиз (термолиз), газификация, гидрогенолиз, химическое окисление и гидролиз в сверхкритических условиях являются основными термохимическими методами, изученными в отношении деполимеризации лигнина. Пиролизная нефть и синтезгаз являются основными продуктами, получаемыми при пиролизе и газификации. Также в процессе пиролиза образуется значительное количество полукокса. Термическая обработка в среде водорода представляется весьма перспективной для преобразования лигнина в жидкое топливо и такие химические вещества, как фенолы, в то время как окисление может приводить к образованию фенольных альдегидов. Сложность реакции, растворители и катализаторы являются факторами первостепенной важности, которые влияют на выход и состав продукта. Понятие «биопереработка», которое объединяет процессы и технологии для преобразования биомассы, требует эффективного использования всех трех компонентов. Большинство схем по переработке биологических веществ основаны на использовании легко конвертируемых фракций, в то время как лигнин достаточно редко используется для этих целей [1]. Кроме того, целлюлозно-бумажные заводы также производят огромное количество лигнина. В настоящее время лигнин используется в качестве низкопотенциального котельного топлива для обеспечения процессов тепловой и электрической энергией. Однако химическая структура лигнина предполагает, что он может быть

хорошим источником ценных химикатов, если его разбить на более низкомолекулярные единицы [2].

#### *Структура лигнина*

Лигнин представляет собой сополимер трех различных мономерных единиц фенилпропана (монолигнолов), а именно паракумарильного спирта, кониферилового спирта и синапилового спирта. Ферменты пероксидаза и лакказы в растениях вызывают дегидрирование фенольных ОН-групп и генерируют промежуточные свободные радикалы из этих прекурсоров лигнина. Полимеризация мономеров лигнина начинается с сочетания двух радикалов, образующих димер. Связи  $\beta$ -0-4-арилового эфира являются наиболее часто формирующимися связями в данном процессе. Полимеризация прогрессирует с дальнейшим сочетанием мономерных радикалов с димерами, тримерами и олигомерами, что приводит к образованию разветвленного полимера [3].

Точная структура лигнина в своей нативной форме в растениях по-прежнему неясна, исследователи пришли к выводу, что его структура модифицируется во время изоляции и отличается от исходного лигнина. Состав и количество лигнина колеблется от видов к видам, от дерева к дереву и даже в разных частях одного и того же дерева. Хвойные деревья, как известно, имеют более высокое содержание лигнина, затем идут лиственные породы и травы [4]. Кроме того, лигнин из древесины твердых пород имеет более высокое содержание метоксила в связи с наличием примерно равных единиц гваяцил и сиригил, по сравнению с хвойными породами, в которых на гваяцил приходится около 90% от общего количества единиц [5]. Исследования различных экстрактов лигнина показали, что фактическая структура и функциональные группы, присутствующие в экстрактах лигнина, существенно зависят от способа выделения [6].

Дегградация и преобразование лигнина могут быть достигнуты путем термохимической процедуры, которая включает в себя термическую обработку лигнина в присутствии или в отсутствие некоторых растворителей, химических добавок и катализаторов. Пиролиз представляет собой термическую обработку биомассы или лигнина в отсутствие кислорода, с или без катализатора [2]. Пиролиз преобразует лигнин в твердый уголь, жидкое масло и газы, доля которых зависит в первую очередь от температуры и скорости нагрева. Состав продукта и выход отдельных соединений сильно зависят от источника лигнина и методов извлечения.

#### *Гидрогенолиз*

Сухой лигнин может быть каталитически преобразован в жидкие смеси при температуре значительно ниже, чем при пиролизе, с

помощью водорода. В литературе используются различные термины для обозначения этого процесса: гидропиролиз, гидрокрекинг, гидродеоксигенирование, гидроочистка и гидрогенолиз.

Широкий спектр химических реакций протекает одновременно, в результате чего образуется сложная масляная смесь, в некоторой степени, аналогичная пиролитической бионефти.

Низкое содержание кислорода в гидропиролизном масле делает его химически более стабильным по сравнению с бионефтью от быстрого пиролиза [7]. Кроме того, применение подходящих растворителей и катализаторов может ускорить реакцию и повысить выход продукта [8]. Обычный пиролиз не является естественным выбором для преобразования лигнина в жидкое топливо или химические вещества, поскольку он в основном приводит к образованию твердого кокса и газа [1]. Гидрогенолиз, вероятно, является наиболее перспективным методом для производства фенолов из лигнина. По сравнению с термолизом, или пиролизом в присутствии апротонного растворителя, гидрогенолиз приводит к более высокой суммарной конверсии, более высоким выходам монофенолов, и при этом меньше образуется полукокса [9]. Еще более высокие конверсии и выход масел могут быть достигнуты с помощью некоторых методов предварительной обработки, таких, как микроволновая и ультразвуковая обработка до гидрогенолиза [10]. К тому же при этом используется температура в интервале 300 – 600°C, что гораздо ниже температуры термолиза [11]. Гидрирование проводят либо обработкой лигнина в активном протонном растворителе, таком, как тетралин [12–14], формиат натрия [15], и в муравьиной кислоте [1], в газообразном водороде [16; 17].

#### *Протонные растворители для гидрогенолиза*

Davoudzadeh и др. [13] использовали тетралин с фенолом в качестве растворителя для гидрогенолиза лигнина. Наблюдалось увеличение выхода жидкой фазы по сравнению с термолизом. Максимальный выход фенола и кислоты около 20% по массе в среде  $H_2$  был достигнут при 345 – 348°C с использованием тетралина и м-крезола в качестве растворителей [14]. После дегидрирования, тетралин легко высвобождает четыре атома водорода в процессе гидрокрекинга и преобразуется в первую очередь в нафталин [18]. Таким образом, он способен ограничить высокорекреакционные аллил- и винил-замещенные промежуточные продукты. Присутствие тетралина при более длительных временах реакции вызывает значительное уменьшение выхода гваякола и увеличивает выходы фенола и его производных [19]. Kudsy и др. [12] проанализировали роль тетралина в процессе гидрогенолиза. В то время как добавление тетралина способствовало

увеличению выхода фенольных соединений, он не имел существенного влияния на выход газа.

#### *Использование молекулярного водорода*

Реакция лигнина с молекулярным водородом под давлением при высокой температуре и в присутствии подходящего катализатора является еще одним методом деполимеризации и гидродеоксигенирования лигнина. Система гидроочистки лигнина с уплотненным слоем катализатора в реакторе в постоянном потоке водорода была предложена Piskorz и др. [17].

Эксперименты с пиролизическим лигнином показали высокие значения конверсии с полным выходом жидкой фазы около 85% по массе и с выходом легкой органической жидкости до 65% по массе. Мейер и др. [16] изучали каталитический гидрогенолиз с газообразным водородом в присутствии NiMo алюмосиликатного катализатора и получили выход жидких масел около 65% по массе. Парциальное давление водорода оказало значительное влияние на конверсию. Аналогичные результаты были получены в ходе гидроочистки organosell лигнина с увеличением выхода легкого масла от 20 до 57% по массе и фенольной фракции от 7 до 12.3% по массе, когда давление водорода было увеличено с 5 до 14 МПа [20]. Oasmaa и Johansson [21] также получили масло с выходом 61% по массе при гидроочистке крафт-лигнина при давлении водорода 10 МПа в присутствии водорастворимого молибденового катализатора. В экспериментах без катализатора образуется коксообразный продукт вместо масла. Присутствие водорода подавляет образование полукокса. Thring и Breau [22] обнаружили, что добавление водорода при давлении 1 МПа увеличивает чистую конверсию, снижая остаток от 40% по массе до значительно более низкого значения – 11% по массе, в то время как Мейером и др. [20] было получено снижение с 32 до 1,9% после повышения давления от 5 до 14 МПа. Wild и др. [23] были выполнены пиролизическая деполимеризация лигнина и последующая гидроочистка пиролизного масла в качестве отдельных процессов. Пиролизическое масло подвергают взаимодействию с молекулярным водородом при 350°C и 10 МПа в течение 1 ч в присутствии Ru/C катализатора. Было достигнуто четкое фазовое разделение органической и водной компонент. GC-MS и ЯМР-анализ показали, что масла после гидроочистки существенно отличались от пиролизического масла, при этом циклоалканы и алкилзамещенные циклогексанола являются доминирующими фракциями. Пиролизические масла содержат значительное количество лигнин-производных олигомеров. Катализатическая гидроочистка может преобразовать их в более

полезные и стабильные мономерные соединения с более низким молекулярным весом [24].

#### *Окисление лигнина*

Лигнин хорошо подвергается окислению или окислительному крекингу из-за наличия гидроксильных групп. Окислительные реакции крекинга включает расщепление кольца лигнина, арил-эфирных связей, или других связей в пределах лигнина. Реакции окислительного крекинга включают расщепление кольца лигнина, арил-эфирных связей, или других связей в пределах лигнина. Продукты окисления лигнина варьируются в диапазоне от ароматических альдегидов до карбоновых кислот в зависимости от серьезности условий реакции [25]. Щелочное окисление хвойных пород лигнина приводит к образованию ванилина и ванилиновой кислоты, и сиреневого альдегида и сиреновой кислоты при окислении лиственных пород лигнина.

Фактически, ванилин является одним из химических веществ с низкой молекулярной массой, производимых в промышленности в больших количествах из технических лигнинов щелочным окислением на воздухе [26].

Возможность производства уксусной кислоты путем окисления лигнина в жидкой фазе также была изучена с помощью модельных соединений [27]. Однако жидкофазное окисление гваякола, сирингола и фенола в качестве модельных соединений лигнина приводило к низким выходам уксусной кислоты. Нитробензол, оксиды металлов и перекись водорода являются наиболее популярными окислителями для лигнина, а каталитическое окисление с газообразным кислородом является альтернативным вариантом.

#### *Окисление пероксидом водорода*

Перекись водорода является очень слабой кислотой используемой для окислительного крекинга, которая может разрушать и растворять лигнин. Реагент Фентона, смесь перекиси водорода и сульфата железа, также высоко эффективен в окислительной дегградации лигнина [28]. Xiang и Ли [25] исследовали некаталитический окислительный крекинг осажденного гидролизного лигнина (PHL) пероксидом водорода в водной среде. Хотя основные продукты, определенные и рассчитанные как в щелочной, так и в кислой среде, включают моно- и дикарбоновые кислоты, необходимые для их получения условия реакции были разными. Дегградация PHL и солюбилизация перекисью водорода были относительно легче в щелочных условиях, с самой высокой конверсией – 98% по массе – при 120°C и 5 мин времени реакции, в то время как максимальное превращение – 97.4% по массе было достигнуто при 160°C и 10 мин

реакции в кислой среде. Анализ продукта показал доминирование щавелевой и муравьиной кислот в щелочной среде, в то время как муравьиная и уксусная кислоты преобладают в кислой среде. Важно, что только следовые количества ванилина или сиреневого альдегида или других ароматических альдегидов и кислот были обнаружены в продукте. Тем не менее предлагаемые реакционные пути включают образование ароматических альдегидов в качестве промежуточных продуктов по реакции боковых цепей, которые быстро деградируют дополнительно перекисью водорода [25].

Таким образом, эффективное использование лигнина имеет как прямые, так и косвенные выгоды в отношении сокращения выбросов парниковых газов. Из него можно напрямую производить биовозобновляемые топлива и химические вещества с низким содержанием углерода. Кроме того, преобразование лигнина в ценные продукты позволит улучшить жизнеспособность лигноцеллюлозных заводов. Следовательно, даже частичное превращение лигнина может потенциально оказать большое влияние, позволяя превращать часть биомассы (например, углеводы) в биотопливо.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта 15-08-00245 А.

#### Список литературы

1. Kleinert M., Barth T., // *Energy Fuels*. 2008. V. 22. P. 1371–1379.
2. Huber G. W., Iborra S., Corma A. // *Chem. Rev.* 2006. V. 106. P. 4044–4498.
3. Reale S., Tullio A. D., Spreti N., Angelis F. D. // *Mass Spectrom.Rev.* 2004. V. 23. P. 87–126.
4. Zakzeski J., Bruijninx P.C.A., Jongerius A.L., Weckhuysen B.M. // *Chem. Rev.* 2010. V.110. P. 3552–3599.
5. Brunow G. // *Biorefineries – Industrial Processes and Products* (Eds: B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm), V. 2, Wiley-VCH Verlag, Weinheim. 2006. P.151
6. Derkacheva O., Sukhov D. // *Macromol. Symp.* 2008. V. 265. P. 61.
7. Pooya Azadi, Oliver R. Inderwildi, Ramin Farnood, David A. King // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. V. 21. P. 506–523.
8. Okuda K., Umetsu M., Takami S., Adschiri T. // *Fuel Process. Technol.* 2004. V. 85. P. 803.
9. Windt M. et al. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2009. V. 85.P. 38.
10. Gonçalves A. R., Schuchardt U. // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2002. V. 98–100. P. 1213.
11. Dorrestijn E., Laarhoven L.J.J., Arends I.W.C.E., Mulder P. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2000. V. 54. P. 153.
12. Kudsy M., Kumazawa H., Sada E. // *Can. J. Chem. Eng.* 1995. V. 73. P. 411–415.

13. Davoudzadeh F., Smith B., Avni E., Coughlin R. W. // *Holzforchung*. 1985, V. 39, P. 159–166.
14. Vuori A., Bredenberg J. B. // *Holzforchung*. 1988. V. 42 (3). P. 155.
15. Gonçalves A. R., Schuchardt U. // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2002. V. 98–100. P. 1213.
16. Meier D., R. Ante, O. Faix, *Bioresour. Technol.* 1992, 40, 171.
17. Piskorz J., Majerski P., Radlein D., Scott D. S. // *Energy Fuels*. 1989. V. 3. P. 723.
18. Thring R. W., Chornet E., Overend R. P. // *Can. J. Chem. Eng.* 1993. V. 71. P. 107.
19. Jegers H. E., Klein M. T. // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1985. V. 24, P. 173.
20. Meier D., Berns J., Grünwald C., Faix O. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1993. V. 25. P. 335.
21. Oasmaa A., Johansson A. // *Energy Fuels*. 1993. V. 7. P. 426.
22. Thring R. W., Breau J. // *Fuel*. 1996. V. 75 (7). P. 795.
23. Wild P., R. Van der Laan, Kloekhorst A., Heeres E. // *Environ. Progr. Sust. Energy*. 2009. V. 28 (3). P. 461–469.
24. Tang Z., Zhang Y., Guo Q. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. P. 2040.
25. Xiang Q., Lee Y. Y. // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2000. V. 84–86. P. 153–162
26. Silva E. A. B. et al. // *Chem. Eng. Res. Des.* 2009. V. 87. 1276
27. Suzuki H. et al. // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. P. 1591.
28. Bentivenga G., Bonini C., Auria M. D., Bona A. D. // *Biomass Bioenergy*. 2003. V. 24. P. 233–238.

## WAYS OF LIGNIN PROCESSING WITH BIO OIL OBTAINING

**E.I. Shimanskaya, E.M. Sulman, A.A Stepacheva, Yu.M. Lugovoy,  
L.Zh. Nikoshvili**

Tver State Technical University  
*Department of Biotechnology and Chemistry*

This article examines the processes of hydrogenolysis and oxidation as an alternative to the pyrolysis of lignin during processing to produce bio.

*Keywords: lignin, hydrogenolysis, hydrotreating, oxidation, pyrolysis.*

*Об авторах:*

ШИМАНСКАЯ Елена Игоревна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: [shimanskaya-tstu@yandex.ru](mailto:shimanskaya-tstu@yandex.ru)

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического

университета, e-mail: [sulman@online.tver.ru](mailto:sulman@online.tver.ru)

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: [a.a.stepacheva@mail.ru](mailto:a.a.stepacheva@mail.ru)

ЛУГОВОЙ Юрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: [pn-just@yandex.ru](mailto:pn-just@yandex.ru)

НИКОШВИЛИ Линда Жановна - кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: [nlinda@science.tver.ru](mailto:nlinda@science.tver.ru)