

УДК 665.6-404

ПУТИ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНИНА С ПОЛУЧЕНИЕМ БИОМАСЕЛ

**Е.И. Шиманская, Э.М. Сульман, А.А. Степачёва, 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 синтез-газ являются основными продуктами, получаемыми при пиролизе и газификации. Также в процессе пиролиза образуется значительное количество полуккокса. 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 основано 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 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 β -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 некоторых растворителей, химических добавок и катализаторов. Пиролиз представляет собой термическую обработку биомассы или лигнина в отсутствие кислорода [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 для пиролиза, с помощью водорода. В литературе используются различные термины для обозначения этого процесса: гидропиролиз, гидрокрекинга, гидродеоксигенирование, гидроочистка и гидрогенолиз.

Химические реакции, включающие расщепление единичных связей, дезоксигенирование, гидрирование кольца и удаление алкильных и метоксильных остатков лигнина, протекают 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, 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 °С, 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], или 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 H₂ был достигнут при 345 – 348 °С 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 высокорреакционные 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 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 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 полукочка. 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 фракций. GC-MS и ЯМР-анализ показал, что масла после гидроочистки существенно отличались от пиролизического масла, при этом циклоалканы и алкилзамещенные циклогексанола являются

доминирующим фракциями. Пиролитические 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 лигнина – кольца, арил-эфирных связей или других связей в пределах молекулы. Продукты окисления лигнина варьируются от ароматических альдегидов до карбоновых кислот в зависимости от 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 – 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 эффективен в окислительной деградации лигнина [28]. Xiang и Li 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. Деградация PHL и солубилизация перекисью водорода была относительно легче в щелочных условиях, с самой высокой конверсией 98% по массе при 120 °C и 5 мин времени реакции, в то время как в кислой среде, максимальное превращение 97.4% по

массе было достигнуто при 160 °С и 10 мин. Анализ продукта показал доминирование щавелевой кислоты и муравьиной кислоты в щелочной среде, в то время как муравьиная кислота и уксусная кислота 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].

Итак, 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.
2. Huber G. W., Iborra S., Corma A. // *Chem. Rev.* 2006, V. 106. P. 4044.
3. Reale S., Tullio A. D., Spreti N., Angelis F. D. // *Mass Spectrom.Rev.* 2004. V. 23. P. 87.
4. Zakzeski J., Bruijninx P. C. A., Jongerius A. L., Weckhuysen B. M. // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. P. 3552.
5. Brunow G. / in *Biorefineries – Industrial Processes and Products* (Eds: B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm), Vol. 2, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2006.
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. 38–46.
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.
13. Davoudzadeh F., Smith B., Avni E., Coughlin R. W. // *Holzforschung*. 1985. V. 39. P. 159.
14. Vuori A., Bredenberg J. B. // *Holzforschung*. 1988. V. 42 (3). P. 155.
15. Gonçalves A. R., Schuchardt U. // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2002. V. 98–100. P. 1213.
16. Meier D., Ante R., Faix O. // *Bioresour. Technol.* 1992. V. 40. P. 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., Van der Laan R., Kloekhorst A., Heeres E. // *Environ. Progr. Sust. Energy*. 2009. V. 28 (3). P. 461.
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
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.

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

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловная – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: 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

ЛУГОВОЙ Юрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: 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

Контактные данные редакционной коллегии

170100, г. Тверь. Садовый пер., д. 35, к. 408

Тел.: (4822) 58-85-72

e-mail: vestnikKhimiya@gmail.com

главный редактор – Папулов Юрий Григорьевич;

ответственный секретарь – Павлов Александр Сергеевич;

технический редактор – Игнатъев Данила Игоревич;

Вестник Тверского государственного университета.

Серия: Химия

№ 2. 2015

Подписной индекс: **80208** (каталог российской прессы «Почта России»)

Подписано в печать 20.03.2015. Выход в свет 27.03.2015.

Формат 70 x 108 ¹/₁₆. Бумага типографская № 1.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 11.025.

Тираж 500 экз. Заказ № 112.

Тверской государственной университет.

Редакционно-издательское управление.

Адрес: Россия. 170100, г. Тверь. Студенческий пер., д.12.

Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.

Цена свободная