

УДК 661.123

DOI: 10.15372/KhUR20180306

Новые методы переработки лигнина в низкомолекулярные органические соединения и нанопористые материалы

Б. Н. КУЗНЕЦОВ, Н. В. ЧЕСНОКОВ

*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
Красноярск (Россия)**E-mail: bnk@icct.ru*

(Поступила 16.04.18)

Аннотация

Актуальной задачей является разработка высокотехнологичных методов утилизации лигнинов, образующихся в огромных количествах в промышленных процессах глубокой переработки лигноцеллюлозного сырья. Рассмотрены новые перспективные методы утилизации древесных лигнинов с получением ценных химических продуктов, разрабатываемые в Институте химии и химической технологии СО РАН (Красноярск). Ароматические альдегиды и органические кислоты получали каталитическим окислением лигнинов кислородом и пероксидом водорода, жидкие углеводороды – каталитической конверсией лигнинов в среде сверхкритических спиртов. В процессе термоконверсии древесных лигнинов в сверхкритическом этаноле высокий выход жидких продуктов достигнут при использовании твердых катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония и высококремнеземных цеолитов в H-форме. В среде сверхкритического бутанола высокую активность в конверсии лигнина в жидкие продукты проявляли нанесенные на SiO₂ никельсодержащие катализаторы. Разработаны новые методы синтеза из лигнина нанопористых углеродных материалов, включая углеродные молекулярные сита и аэрогели с уникальными свойствами. Показано, что термощелочная активация лигнина способствует развитию в получаемых углеродных материалах удельной поверхности до 2700 м²/г и суммарного объема пор до 1.4 см³/г. Полученные нанопористые углеродные материалы обладают высокой сорбционной активностью и перспективны для разделения газообразных смесей и очистки газов и воды. Предложены методы синтеза нанопористых органических и углеродных аэрогелей на основе доступных и дешевых лигнинсодержащих композиций: лигнин-танин-формальдегидных и лигнин-фенол-формальдегидных. Получаемые аэрогели имеют широкие потенциальные области применения в качестве термоизоляционных материалов, сорбентов, катализаторов, электродов, электрохимических конденсаторов.

Ключевые слова: лигнин, переработка, продукты, ароматические альдегиды, жидкие углеводороды, нанопористый углерод, аэрогели

ВВЕДЕНИЕ

Ежегодный прирост растительной биомассы намного перекрывает годовые потребности человечества в топливе и химических продуктах. При этом из компонентов растительной биомассы – полисахаридов, лигнина, экстрактивных веществ – можно получить весь ассортимент продуктов современного нефтехимического синтеза [1].

В недалекой перспективе масштабы использования химических продуктов, производимых из возобновляемого растительного сырья, значительно возрастут вследствие постепенного истощения наиболее ценных и легкодоступных видов ископаемых топлив – нефти и газа. Наличие в Сибирском регионе огромных ресурсов древесного сырья стимулирует исследования по разработке новых, более эффективных методов получения из них разнообразных химических продуктов.

Биомасса различных древесных пород в основном состоит из целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз [2]. Целлюлоза представляет собой линейный полисахарид, построенный из звеньев глюкозы, соединенных между собой гликозидными связями. Гемицеллюлозы – это разветвленные полисахариды, состоящие из звеньев пентоз и гексоз. Лигнин – ароматический полимер разветвленной структуры, макромолекулы которого сложены замещенными фенилпропановыми единицами, связанными друг с другом посредством эфирных и углерод-углеродных мостиков.

Актуальной задачей является разработка высокотехнологичных методов утилизации лигнинов, образующихся в огромных количествах в промышленных процессах глубокой переработки лигноцеллюлозного сырья [3].

В последние годы большое внимание уделяется созданию технологий, основанных на применении каталитических процессов [4–6]. Наиболее перспективные из них включают, в качестве ключевой стадии, фракционирование биомассы на полисахариды и лигнин, при дальнейшей конверсии которых получают разнообразные химические продукты и жидкие биотоплива. Известные способы фракционирования лигноцеллюлозной биомассы можно объединить в две группы. В первом случае полисахариды удаляют путем гидролиза, а лигнин осаждается в твердом виде; вторая группа включает методы, которые предполагают растворение лигнина и осаждение полисахаридов в качестве твердого остатка.

К первой группе относится гидролизный лигнин, а ко второй – щелочной и крафт-лигнин. По составу и строению они значительно отличаются от нативных лигнинов древесины. Органосольвентные лигнины, получаемые экстракцией древесины органическими растворителями, менее видоизмененные по сравнению с нативными [7–9] и не содержат серу, что значительно расширяет круг потенциальных катализаторов для их переработки в низкомолекулярные продукты, в частности в жидкие фенольные и ароматические углеводороды, которые могут использоваться как компоненты моторных топлив [5, 10].

В настоящей работе обобщены результаты исследований, выполненных в последние годы в Институте химии и химической технологии

СО РАН (Красноярск), в области создания новых эффективных методов переработки лигнина в низкомолекулярные органические вещества и нанопористые материалы.

ПОЛУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ КАТАЛИТИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ НАТИВНЫХ ЛИГНИНОВ

Пероксидное окисление древесины с получением микрокристаллической целлюлозы и органических кислот

Древесная целлюлоза в основном состоит из кристаллитов (упорядоченных участков), связанных друг с другом аморфными прослойками. Микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) получают путем удаления аморфной части древесной целлюлозы. В настоящее время МКЦ, благодаря нетоксичности, биосовместимости, способности к биологической деградации, высокой механической прочности и большой площади поверхности, находит широкое применение в медицине, фармацевтической, пищевой, химической, косметической и парфюмерной промышленности [11, 12].

Традиционные методы получения МКЦ из древесного сырья многостадийные и основаны на интеграции экологически опасных процессов варки и отбеливания целлюлозы и кислотного гидролиза ее аморфной части [13].

Ранее в работах, выполненных с нашим участием, были описаны методы одностадийного получения МКЦ в ходе окислительной делигнификации лиственной и хвойной древесины в среде “пероксид водорода – уксусная кислота – вода” в присутствии сернокислотного катализатора [14, 15] при повышенных температурах (120–130 °С) и давлении. В последних работах предложены усовершенствованные одностадийные процессы, где в качестве катализатора пероксидной делигнификации древесины использован суспендированный и экологичный катализатор TiO₂, который позволяет получать МКЦ из лиственной и хвойной древесины в мягких условиях (температура 100 °С и атмосферное давление) [16–18].

Проведена экспериментальная и математическая оптимизация процессов получения МКЦ пероксидной каталитической делигнификацией опилок лиственной (осина, береза) и хвойной (пихта, лиственница) древесины. Ус-

тановлены следующие оптимальные режимы получения МКЦ с выходом 36.3–42.0 мас. % от абсолютно сухой древесины: температура 100 °С, атмосферное давление, концентрации H_2O_2 5–6 мас. %, уксусной кислоты 25–30 мас. %, гидромодуль процесса (отношение жидкость/твердое) 10–15, продолжительность процесса 2–3 ч.

Методами ИКС, РФА, СЭМ и химически установлено, что состав и строение образцов целлюлозы, полученных при оптимальных условиях каталитической пероксидной делигнификации древесины осины, березы, пихты и лиственницы, аналогичны строению промышленной МКЦ (табл. 1).

По данным электронной микроскопии, МКЦ, полученная пероксидной делигнификацией древесины осины, состоит из микрофибрилл различной длины. Некоторые из них объединяются в агрегаты длиной 140–270 мкм. По морфологии частицы во многом подобны промышленной МКЦ марки Vivapur 101 с длиной агрегатов микрофибрилл 100–160 мкм.

Таким образом, разработанный каталитический метод позволяет получать образцы МКЦ из древесины осины, березы, пихты и лиственницы в одну стадию в мягких условиях.

Концентрирование отработанного щелока процесса пероксидной делигнификации древесины и последующее добавление к нему воды не сопровождается осаждением растворенного лигнина. Это указывает на его глубокое окисление с образованием низкомолекулярных водорастворимых веществ. При добавлении к отработанному щелоку избытка этанола осаждаются гемицеллюлозы.

Состав растворимых продуктов пероксидной делигнификации лигнина исследован методом ГХ-МС. Установлено, что наряду с ге-

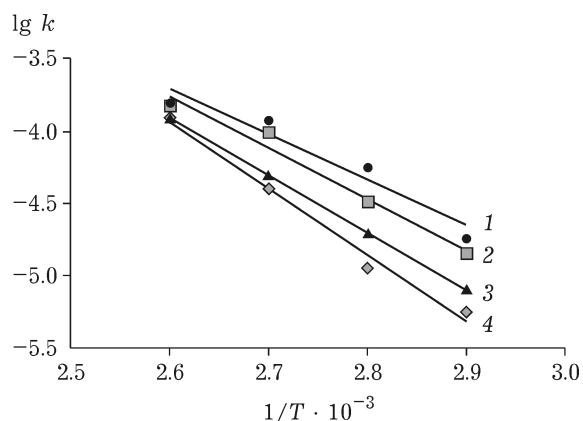


Рис. 1. Температурная зависимость констант скорости (k) пероксидной делигнификации опилок различных пород древесины в присутствии катализатора 1 % TiO_2 (H_2O_2 5 мас. %, CH_3COOH 25 мас. %, гидромодуль 15). 1 – осина, 2 – береза, 3 – пихта, 4 – сосна.

мицеллюлозами в них содержатся ароматические (4-гидроксibenзойная, 3-гидрокси-4-метоксибензойная, 4-гидрокси-3,5-метоксибензойная) и алифатические (фумаровая, азелаиновая, яблочная) органические кислоты.

Изучены кинетические закономерности процессов пероксидной деполимеризации нативных лигнинов лиственной (осина, береза) и хвойной (пихта, сосна) древесины в среде “уксусная кислота – вода” в присутствии суспензии катализатора TiO_2 (рис. 1, табл. 2).

Процессы пероксидной делигнификации всех изученных пород деревьев хорошо описываются уравнениями первого порядка. Энергии активации процессов варьируют в интервале 76–94 кДж/моль (см. табл. 2), однако пероксидная делигнификация лиственной древесины протекает с более высокой скоростью, чем хвойной. По-видимому, гваяцильные структурные фрагменты хвойных

ТАБЛИЦА 1

Химический состав и индекс кристалличности (ИК) образцов целлюлозы, полученных из различных пород древесины в оптимальных условиях процесса пероксидной делигнификации

Древесина	Состав, мас. %			ИК
	Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы	
Пихта	93.0	1.0	5.7	0.73
Лиственница	93.8	<1.0	4.5	0.70
Осина	92.5	<1.0	5.4	0.68
Береза	93.7	<1.0	5.5	0.71
МКЦ Vivapur 101	94.8	<1.0	5.2	0.75

ТАБЛИЦА 2

Константы скорости (k) и энергии активации процессов пероксидной делигнификации опилок различных пород деревьев в присутствии катализатора 1 % TiO_2 (H_2O_2 5 мас. %, CH_3COOH 25 мас. %, гидромодуль 15)

Температура, °С	$k \cdot 10^{-4}, \text{с}^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
	Древесина осины	
70	0.18	76
80	0.56	76
90	1.19	76
100	1.56	76
	Древесина березы	
70	0.14	82
80	0.32	82
90	0.98	82
100	1.49	82
	Древесина пихты	
70	0.08	86
80	0.19	86
90	0.49	86
100	1.23	86
	Древесина сосны	
70	0.07	94
80	9.20	94
90	0.62	94
100	2.17	94

лигнинов более плотно упакованы, чем листовые лигнины, в которых преобладают сирингильные структуры.

Хвойные породы деревьев содержат больше лигнина по сравнению с листовыми, в связи с чем для их глубокой делигнификации необходима более высокая концентрация пероксида водорода.

Высокие значения энергий активации указывают на отсутствие значительных диффузионных ограничений в процессах каталитической пероксидной делигнификации древесных опилок в изученных условиях.

Окисление древесины кислородом с получением ароматических альдегидов

Ароматические альдегиды являются ценным сырьем для фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности [19, 20]. На-

личие в ванилине реакционноспособных функциональных групп обеспечивает возможность получения из него производных, обладающих биологической активностью и антисептическими, бактерицидными, антиоксидантными свойствами [21]. Сиреневый альдегид, в свою очередь, может быть использован для производства триметоприма, бактрима, бисептола и других фармацевтических препаратов [22].

При нитробензольном окислении лигнинов выход ароматических альдегидов может быть предельно близок к теоретически возможному с точки зрения структуры лигнина [23]. В технологическом плане предпочтительно, хотя и менее селективно, окисление молекулярным кислородом, чем токсичным нитробензолом. Это в первую очередь связано со значительным вкладом побочных реакций радикально-цепного окисления [24].

Выход альдегидов при окислении лигнинов молекулярным кислородом повышается при использовании некоторых катализаторов [25]. Установлено, что наиболее активно себя проявляет суспензия $\text{Cu}(\text{OH})_2$. При каталитическом окислении лигнинов хвойных пород, содержащих гваяцильные структуры, в основном образуется ванилин, а в случае лигнинов листовых пород, содержащих сирингильные и гваяцильные структуры, – смесь сиреневого альдегида и ванилина с преобладанием $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$.

Нативные лигнины листовых пород дают больший суммарный выход альдегидов (42–50 %), чем хвойные лигнины (20–27 %). Это связано с большей стабильностью сирингильных фрагментов по сравнению с гваяцильными, как в процессах делигнификации, так и в процессах окисления в альдегиды. Выход ароматических альдегидов проходит через максимум с увеличением температуры и продолжительности каталитического окисления лигнинов O_2 .

Результаты выполненного исследования позволяют дать рекомендации по выбору растительного сырья, наиболее подходящего для получения ванилина, сиреневого альдегида, левоулиновой кислоты и других ценных продуктов.

Для синтеза в качестве единственного продукта ванилина необходимы лигнины хвойной древесины, из которых можно выделить до 10

мас. % продукта в расчете на сырье [26], что в 1.5 раза превышает лучшие показатели окисления лигносульфонатов. В этом случае ванилин можно получать в качестве побочного продукта производства биобутанола, аналогично технологии производства сульфитной целлюлозы.

Сиреневый альдегид, образующийся в смеси с ванилином при окислении лигнинов лиственных пород, предпочтительно синтезировать из березовой древесины, так как последняя обеспечивает лучшее по сравнению с осиной соотношение сиреневый альдегид/ванилин [27].

Любая схема комплексной переработки древесины, ориентированная на ароматические альдегиды, должна включать стадию удаления гемицеллюлоз. Это позволяет сократить расходы реагентов на стадии каталитического окисления и получить в качестве дополнительных продуктов фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол и левулиновую кислоту, причем для последних двух продуктов порода древесины не имеет существенного значения.

Технические лигнины мало пригодны для производства сиреневого альдегида, за исключением лигнинов ферментативного гидролиза [28]. Таким образом, с точки зрения технологических преимуществ его следует получать в процессе комплексной переработки березовой древесины либо каталитическим окислением ферментативных лигнинов лиственных пород.

В результате выполненных исследований разработаны эффективные каталитические методы окислительного фракционирования лигноцеллюлозной биомассы с получением целлюлозы и низкомолекулярных органических продуктов из лигнина. Процессы каталитической пероксидной делигнификации позволяют осуществить фракционирование древесной биомассы на МКЦ, ароматические и алифатические органические кислоты, а каталитическое окисление молекулярным кислородом – на целлюлозу и ароматические альдегиды. Продукты окислительного фракционирования биомассы могут использоваться для синтеза других ценных химических соединений: сахаров, 5-гидроксиметилфурфуrolа (5-ГМФ), левулиновой кислоты, биоспиртов и др. Это обеспечивает комплексную переработку основных компонентов лигноцеллюлозной биомассы в ассортимент востребованных химических продуктов.

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ЛИГНИНОВ В СУПЕРКРИТИЧЕСКИХ СПИРТАХ

Перспективным направлением утилизации лигнинов является их каталитическая деполимеризация с получением жидких топлив [5, 29].

В последнее время вырос интерес к использованию в качестве объектов исследования органосольвентных лигнинов, выделенных из древесины экстракцией органическими растворителями [30–33]. В отличие от технических лигнинов, они растворимые, не содержат отравляющей катализаторы серы и других каталитических ядов. Это позволяет расширить круг применяемых катализаторов и повысить эффективность их действия за счет значительного снижения вклада диффузионных ограничений, проявляющихся в процессах каталитической деполимеризации твердых технических лигнинов.

Эффективная деполимеризация лигнина может быть осуществлена путем его термической конверсии в низших алифатических спиртах, находящихся в сверхкритическом состоянии [34–36]. Выбор спиртов обусловлен тем, что их критические температуры ниже либо близки к области оптимальных температур термической деструкции лигнина. В процессе термического растворения спирты не только экстрагируют продукты термической фрагментации лигнина, но и способны их алкилировать, предотвращая вторичные реакции образования высокомолекулярных веществ. Кроме того, биоспирты получают гидролизом древесины, отходом которого служит лигнин. Это позволяет организовать переработку лигнина на месте его образования без использования дополнительных реагентов.

В результате проведенных исследований установлено, что способ выделения лигнина из древесины оказывает значительное влияние на степень его конверсии и выход жидких продуктов в процессе термического растворения в среде сверхкритического этанола (рис. 2).

При температуре 400 °С и давлении 5 МПа максимальные степени конверсии (до 57.6 мас. %) достигнуты с использованием уксуснокислотного лигнина. Наиболее высокие выходы жидких продуктов (38.9 мас. %) получены в случае щелочного лигнина. Наименее реакци-

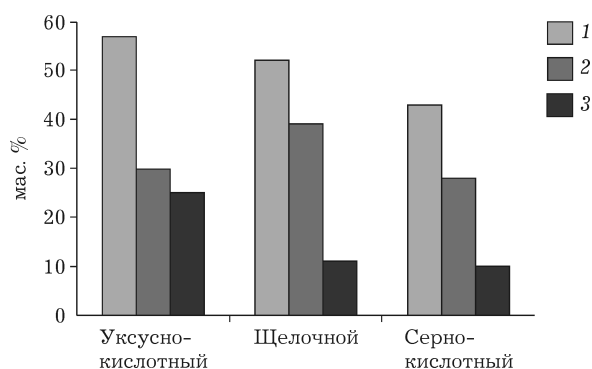


Рис. 2. Влияние способа выделения лигнина из древесины осины на степень конверсии (1), выход фракций жидких продуктов (2) и газа (3) в процессе его терморастворения в этаноле при 400 °С и давлении 5 МПа.

онноспособным является сернокислотный лигнин с наиболее конденсированной структурой.

При терморастворении этаноллигнина в сверхкритическом этаноле температура процесса существенно влияет на выход и состав жидких, газообразных и твердых продуктов [37]. Максимальный выход жидких продуктов наблюдается при температурах 280–300 °С.

Установлено, что твердые кислотные катализаторы интенсифицируют процесс терморастворения лигнина в суперкритическом этаноле и влияют на состав образующихся жидких и газообразных продуктов [38]. В процессе термической конверсии лигнина древесины осины в среде сверхкритического этанола максимальный выход фракции жидких продуктов, выкипающих ниже 180 °С, достигнут в присутствии катализаторов на основе сульфатированного ZrO_2 при температуре 400 °С [39], а с температурой кипения выше 180 °С – цеолитных катализаторов при 350 °С [40].

При температуре 400 °С сульфатированные ZrO_2 -содержащие катализаторы в 1.5 раза увеличивают степень превращения лигнина в жидкие и газообразные продукты. При этом резко возрастает выход фракции жидких продуктов, выкипающей выше 180 °С, повышается содержание в жидких продуктах 1,1-диэтоксизтана и существенно снижается содержание фенола и его производных.

В присутствии цеолитного катализатора с силикатным модулем 30 максимальные степень конверсии лигнина (71 мас. %) и выход

легкокипящей (<180 °С) фракции жидких продуктов (44 мас. %) получены при температуре 350 °С. Применение в процессе термоконтверсии лигнина цеолитных катализаторов предпочтительно, поскольку на ZrO_2 -содержащих катализаторах с высоким выходом образуются газообразные продукты.

Жидкие продукты некаталитической конверсии щелочного лигнина преимущественно состоят из фенолов, среди которых преобладают этилзамещенные фенолы и сложные эфиры. Очевидно, они образуются в результате алкилирования этанолом лигнина и продуктов его деполимеризации.

В присутствии сульфатированных катализаторов ZrO_2 и $ZrO_2-Al_2O_3$ снижается содержание фенолов в жидких продуктах в 4.6 и 3 раза соответственно, одновременно растет выход алифатических спиртов (преимущественно бутанолов) и 1,1-диэтоксизтана. Фенольная часть жидких продуктов конверсии лигнина на цеолитных катализаторах при 350 °С представлена в основном метоксифенолами сиригильного и гваяцильного типов и их метил- и этилпроизводными.

В процессе некаталитической конверсии ацетонлигнина в сверхкритическом бутаноле при 300 °С выход гексанрастворимой фракции жидких продуктов составил 22 мас. %, а в присутствии катализаторов $NiCu/SiO_2$ и $NiCuMo/SiO_2$ он вырос до 54.6 мас. % [41, 42]. При этом суммарный выход жидких продуктов каталитической конверсии ацетонлигнина, последовательно экстрагируемых гексаном, диэтиловым эфиром и ацетоном, достигает 89 мас. %. Повторное использование (до трех циклов) катализатора $NiCuMo/SiO_2$ в процессе термпревращения ацетонлигнина не приводит к ухудшению его каталитических свойств.

Результаты исследования методом ГХ-МС показали, что гексанрастворимые продукты состоят из кислородсодержащих соединений, таких как фенолы, сложные эфиры карбоновых кислот, метоксибензолы. Под действием Ni-содержащих катализаторов уменьшается относительное содержание метоксифенолов, в частности сиригюла – в 8–14 раз.

Максимальный выход жидких продуктов некаталитического термпревращения этаноллигнина сосны (60 мас. %) достигается при температуре 300 °С. По данным ГХ-МС, раство-

римые в этаноле продукты представлены в основном фенолами, метоксифенолами и этиловыми эфирами карбоновых кислот.

Использование катализаторов на основе боратсодержащего оксида алюминия ($B_2O_3 - Al_2O_3$ и $NiO/B_2O_3 - Al_2O_3$) в процессе конверсии этаноллигнина в сверхкритическом этаноле при $300\text{ }^\circ\text{C}$ способствует увеличению выхода жидких продуктов, выкипающих до $180\text{ }^\circ\text{C}$, более чем в три раза по сравнению с некаталитическим процессом. При этом наблюдается некоторое снижение (с 59 до 45–48 мас. %) выхода жидких продуктов, выкипающих при температурах выше $180\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3).

Содержание метоксифенолов в продуктах конверсии этаноллигнина сосны при использовании катализаторов на основе боратсодержащего оксида алюминия возрастает в 1.4–1.7 раза. Максимальный их выход получен в присутствии катализатора $NiO/B_2O_3 \cdot Al_2O_3$.

Показана возможность совмещения процессов выделения этаноллигнина из древесины и его последующей деполимеризации с участием твердых катализаторов с образованием жидких продуктов.

Установлено, что совместное механохимическое активирование древесины осины и цеолитного катализатора приводит к резкому уменьшению размера частиц компонентов смеси, разрушению основных структурных ком-

понентов древесины, дисперсному распределению катализатора по поверхности древесины и к увеличению степени конверсии древесины осины в процессе термопревращения в среде сверхкритического этанола [43]. При температуре $270\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 6.4 МПа цеолитные катализаторы способствуют увеличению в 2.3–2.5 раза выхода жидких продуктов с т. к. $>180\text{ }^\circ\text{C}$ и содержанию в них фурановых производных по сравнению с некаталитическим процессом [44]. Наиболее высокую активность в образовании жидких продуктов проявляет цеолитный катализатор с соотношением $Si/Al = 30$, отличающийся повышенной концентрацией кислотных центров. Повышение давления от 6 до 17 МПа при температуре процесса $270\text{ }^\circ\text{C}$ увеличивает в два раза выход углеводородной фракции с т. к. $>180\text{ }^\circ\text{C}$ и снижает в 1.5 раза выход фракции с т. к. $<180\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4).

Жидкие продукты, полученные при температуре конверсии древесины $270\text{ }^\circ\text{C}$, в основном представлены соединениями, образующимися из древесных полисахаридов: фурфуролом, 5-ГМФ, левулиновой кислотой, этиловыми эфирами органических кислот. Твердый остаток термоконверсии древесины осины при $270\text{ }^\circ\text{C}$ содержит преимущественно целлюлозу и лигнин.

Таким образом, при $270\text{ }^\circ\text{C}$ высококремнеземные цеолитные катализаторы позволяют

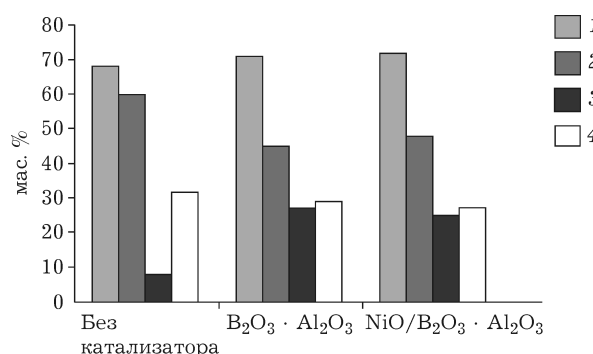


Рис. 3. Влияние катализаторов на степень конверсии (1) и выход жидких фракций, выкипающих выше (2) и ниже (3) $180\text{ }^\circ\text{C}$, твердых (4) продуктов превращения этаноллигнина сосны в сверхкритическом этаноле при $300\text{ }^\circ\text{C}$.

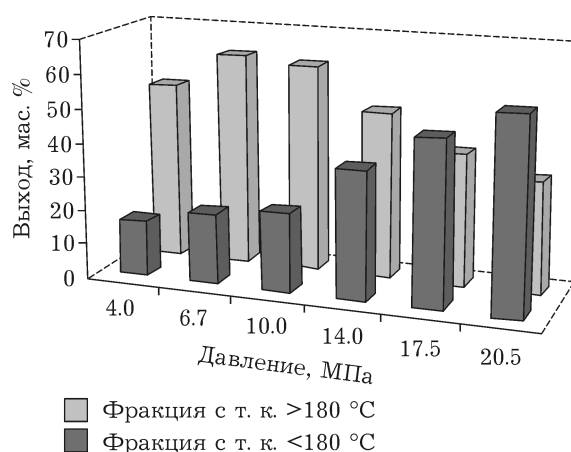


Рис. 4. Влияние давления этанола на выход легко- (т. к. $<180\text{ }^\circ\text{C}$) и высококипящей фракций жидких продуктов, образующихся в процессе конверсии древесины осины при $270\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии цеолитного катализатора, $Si/Al = 30$.

фракционировать биомассу древесины в среде суперкритического этанола на лигноцеллюлозу и растворимые органические продукты из гемицеллюлоз. При повышенной температуре процесса (350 °С) снижается выход растворимых продуктов вследствие интенсификации вторичных реакций их трансформации в газы и кокс.

Возможный механизм термической конверсии механоактивированной древесины осины в среде суперкритического этанола включает стадии деполимеризации гемицеллюлоз и экстракции лигнина из древесины в форме растворимого этаноллигнина. Первоначально образующиеся растворимые органические продукты подвергаются дальнейшей каталитической трансформации в смесь жидких углеводородов.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ЛИГНИНОВ

Термощелочная карбонизация лигнина

Производство пористых углеродных материалов – одно из крупнотоннажных направлений утилизации отходов лесозаготовки и переработки древесины. В последнее время возрастает интерес к получению нанопористых углеродных материалов (НУМ), способных проявлять молекулярно-ситовые свойства [45, 46].

Для получения НУМ наиболее эффективны методы химической активации исходного сырья, основанные на введении химических добавок и последующей карбонизации в инертной среде. В качестве химических промоторов используют такие соединения, как гидроксиды, карбонаты или оксиды щелочных металлов, H_3PO_4 и др. [47, 48].

Механизм действия добавок щелочи заключается в интенсификации реакций дегидратации, дегидрогенизации, образования межмолекулярных связей, что приводит в итоге к конденсации ароматических фрагментов.

Кислородсодержащие функциональные группы лигнина играют важную роль в развитии пористости при последующей щелочной активации. Предполагается, что они взаимодействуют со щелочью с образованием фенолятов и карбоксилатов щелочных металлов. Последние подвергаются термическому распаду, образуя газообразные соединения (CO_2 , CO и др.),

которые способствуют развитию пористой структуры углеродного материала [49, 50].

Нами изучено влияние условий щелочной карбонизации лигнинов, выделенных из древесины пихты различными методами, на строение и сорбционные свойства получаемых НУМ.

Обнаружено, что этаноллигнин и щелочной лигнин пихты существенно различаются по своим термохимическим свойствам. При повышении скорости нагрева в процессе их карбонизации от 1 до 40 °С/мин удельная поверхность НУМ из этаноллигнина возрастает от 2191 до 3157 m^2/g , а объем пор от 1.04 до 1.92 cm^3/g , в то время как в случае щелочного лигнина эти параметры практически не изменяются (рис. 5).

Для образцов НУМ из щелочного лигнина и этаноллигнина области микропор и ультрамикропор характеризуются одним пиком с максимумом 0.78 нм. Напротив, области тонких мезопор (2.0–4.0 нм) имеют наибольшие различия. Для НУМ, полученных из щелочного лигнина, повышение скорости нагрева при карбонизации сопровождается широким распределением пор по размерам с максимумом при 2.5 нм. В случае НУМ, полученных из этаноллигнина, формируются мезопоры с тремя выраженными максимумами, соответствующими ширине 2.15, 2.51 и 3.31 нм. С увеличением скорости нагрева максимумы образующихся мезопор смещаются в область больших размеров.

Сорбционная емкость по бензолу полученных из лигнина НУМ (до 1.41 г/г) в несколько раз превосходит емкость промышленных углеродных сорбентов.

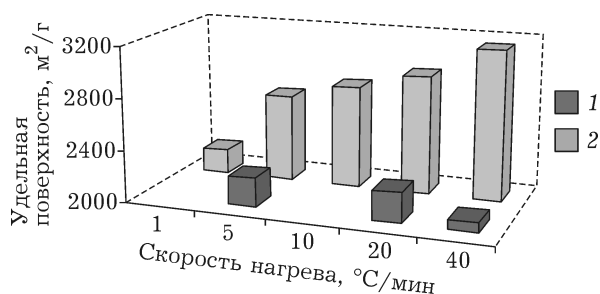


Рис. 5. Влияние скорости нагрева на удельную поверхность НУМ из этаноллигнина (1) и щелочного лигнина (2) пихты.

Синтез пористых аэрогелей с использованием лигнина

Лигнин перспективен для использования в синтезе аэрогелей – нового класса пористых материалов с широким потенциалом применения в различных областях [51, 52]. Материалы аэрогелевого типа, как правило, получают золь-гель полимеризацией смолы, с последующим обменом растворителя в порах геля и сушкой, чтобы обеспечить пористость конечного продукта. При этом широко используются резорцин-формальдегидные фенольные смолы [53].

Природные полимеры из возобновляемых ресурсов, содержащие фенольные мономеры, могут использоваться вместо резорцина и фенола. Лигнин считается потенциальным источником фенолов, который может стать альтернативой токсичному и дорогому сырью для получения органических и углеродных аэрогелей.

В предыдущих работах [54, 55] впервые были синтезированы аэрогели с содержанием лигнина до 90 мас. %. Установлено существенное влияние содержания лигнина и метода сушки (экстракция суперкритическим CO₂ и сублимационная сушка) на физические и структурные свойства лигнин-фенол-формальдегидных аэрогелей. Обнаружено, что с увеличением содержания лигнина в реакционной смеси снижается плотность и растет пористость аэрогелей. Образцы аэрогелей, высушенные при сверхкритических условиях, отличаются более низкой плотностью и более высокой пористостью по сравнению с образцами, подвергнутыми лиофильной сушке (рис. 6).

Удельный объем пор изученных органических гелей колеблется в пределах 0.4–3.6 см³/г, удельная площадь поверхности – от 120 до 490 м²/г. Установлено, что с повышением содержания лигнина от 10 до 80 мас. % площадь поверхности гелей проходит через максимум. При лиофильной сушке удельная поверхность полученных гелей во всех случаях выше, чем при сверхкритической сушке.

Пористость аэрогелей на основе лигнина составляет примерно 80 %, теплопроводность – 0.040–0.045 Вт/(м · К), что близко к характеристикам коммерческих теплоизоляционных материалов (пенополистиролы).

Предложено синтезировать органические гели реакциями поликонденсации формальдегида и полифенолов коры лиственницы, а также их смесей с лигносульфонатами [56]. Для получения гелей использовали полифенолы, выделенные экстракцией коры лиственницы этанольным или 0.5 % водным раствором NaOH. Полифенольные вещества в коре лиственницы преимущественно состоят из конденсированных пирокатехиновых танинов со средней молекулярной массой 1680 Да, содержание 11–13 мас. % (в пересчете на абс. сух. кору). В качестве добавок лигнина использовали лигносульфонаты, полученные в промышленном процессе сульфитной делигнификации древесины ели. Состав лигносульфонатов, мас. %: С 48.4, Н 5.24, S 5.5, N 0.5; зольность – 15.4, средняя молекулярная масса 50 кДа.

Установлена возможность регулирования пористой текстуры полимерных гелей на основе этанольных экстрактов полифенолов коры лиственницы путем вариации величи-

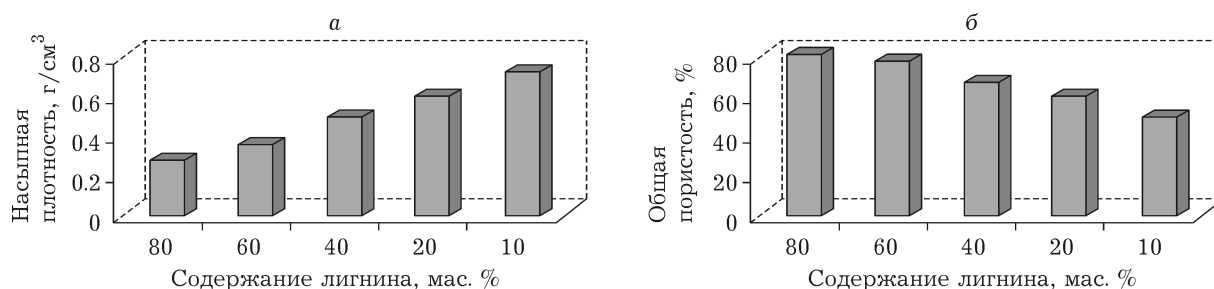


Рис. 6. Плотность (а) и общая пористость (б) лигнин-фенол-формальдегидных аэрогелей с различным содержанием лигнина.

ны рН исходной смеси “полифенолы – формальдегид”. Найдены условия получения гелей с удельной поверхностью до $477 \text{ м}^2/\text{г}$ и узким распределением мезопор по размерам.

Обнаружено, что добавки лигносульфонатов влияют на формирование пористой структуры продуктов конденсации полифенолов с формальдегидом. Введение лигнина (10 мас. %) к полифенолам коры лиственницы улучшает качество получаемых органических и углеродных гелей, а именно, увеличивает их удельную поверхность и общую пористость, повышает упругость и прочность. Однако с повышением доли лигнина в смеси до 20–30 мас. % снижаются общая пористость и общий объем, ухудшаются прочностные и адсорбционные свойства гелей.

Результаты выполненного исследования демонстрируют возможности успешного применения огромных дешевых ресурсов лигнинов и древесной коры для получения органических и углеродных аэрогелей с заданным комплексом свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время активно исследуются интегрированные процессы комплексной переработки (биорефайнери) лигноцеллюлозной биомассы в биотоплива (преимущественно в биоэтанол и биобутанол) и химические продукты, основанные на применении катализаторов и “зеленых” реагентов [57–62].

Интеграция описанных в статье новых методов конверсии древесного лигнина и традиционного процесса синтеза биоспиртов из целлюлозного компонента древесины обеспечит комплексную переработку древесной биомассы в ценные химические продукты, основанную на использовании “зеленых” реагентов (вода, кислород, пероксид водорода, уксусная кислота, спирты) и нетоксичных твердых катализаторов (TiO_2 , CuO , цеолиты, NiCuMo/SiO_2 (рис. 7).

Получаемые из компонентов возобновляемой древесной биомассы химические продукты (целлюлоза, органические кислоты, био-



Рис. 7. Схема “зеленой” биорефайнери древесной биомассы, основанной на интегрированной переработке полисахаридов и лигнина.

спирты, ароматические альдегиды, жидкие углеводороды, нанопористые материалы) могут заменить в недалеком будущем многие продукты промышленного нефтехимического синтеза.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10326).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Introduction to Chemicals from Biomass / Eds. J. H. Clark, F. E. I. Deswarte. Chichester: John Wiley&Sons Ltd., 2008. 184 p.
- 2 Fengel D., Wegener G. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Berlin: Walter de Gruyter, 1984. 613 p.
- 3 Argyropoulos D. S., Menachem S. B. // *Biotechnology in the Pulp and Paper Industry* / Ed. K. E. L. Eriksson. Berlin: Springer, 1997. P. 127–158.
- 4 Besson M., Galezot P., Pinel C. // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. P. 1827–1870.
- 5 Zakzeski J., Bruijninx P. C., Jongerius A. L., Weckhuysen B. M. // *Chem Rev.* 2010. Vol. 110, No. 6. P. 3552–3599.
- 6 Van de Vyver S., Geboers J., Pierre A., Jacobs P. A., Sels B. F. // *ChemCatChem.* 2011. Vol. 3. P. 82–94.
- 7 Ammar M., Khiari R., Berrima B., Belgacem M. N., Elaloui E. // *Cellulose Chem. Technol.* 2014. Vol. 48, No. 3–4. P. 255–263.
- 8 Santos P. S. B., Cademartori P. H. G., Prado R., Gatto D. A., Labidi J. // *Wood Science and Technology.* 2014. Vol. 48, No. 4. P. 873–885.
- 9 Boeriu C. G., Fitigau F. I., Gosselink R. J. A., Frissen A. E., Stoutjesdijk J., Francisc P. // *Ind. Crops and Products* 2014. Vol. 62. P. 481–490.
- 10 Pandey M. P., Kim C. S. // *Chem. Eng. Technol.* 2011. Vol. 34, No. 1. P. 29–41.
- 11 Thoorens G., Krier F., Leclercq B., Carlin B., Evrard B. // *Int. J. of Pharmaceutics.* 2014. Vol. 473, No. 1–2. P. 64–72.
- 12 Ghanbarzadeh B., Oleyaei S. A., Almasi H. // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2015. Vol. 55, No. 12. P. 1699–1723.
- 13 Walker J. C. F. *Primary Wood Processing: Principles and Practice.* Springer, 2006. 595 p.
- 14 Kuznetsov B. N., Kuznetsova S. A., Danilov V. G., Yatsenkova O. V., Petrov A. V. // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2011. Vol. 104, No. 2. P. 337–343.
- 15 Кузнецов Б. Н., Тарабанько В. Е., Кузнецова С. А. // *Кинетика и катализ.* 2008. Т. 49, № 4. С. 541–551.
- 16 Кузнецов Б. Н., Чесноков Н. В., Гарынцева Н. В., Судакова И. Г., Пестунов А. В., Дьякович Л., Пинель К. // *Кинетика и катализ.* 2018. Т. 59, № 1. С. 58–68.
- 17 Kuznetsov B. N., Chesnokov N. V., Yatsenkova O. V., Sharypov V. I., Garyntseva N. V., Ivanchenko N. M., Yakovlev V. A. // *Wood Science and Technology.* 2017. Vol. 51, No. 5. P. 1189–1208.
- 18 Kuznetsov B. N., Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Djakovitch L., Pinel C. // *Reaction Kinetics, Mechanism and Catalysis.* 2017. Vol. 120, No. 1. P. 81–94.
- 19 Ma R., Xu Y., Zang X. // *ChemSusChem.* 2015. Vol. 8. P. 24–51.
- 20 Готовов А. Ф. // *Химия уст. разв.* 1994. Т. 2, № 2–3. С. 597–604.
- 21 Lignin and Lignans: Advances in Chemistry / C. Heitner, D. Dimmel, J. A. Schmidt (Eds.). CRC Press: Boca Raton, London, New York, 2010. P. 14.
- 22 Ерофеев Ю. В., Афанасьева В. Л., Глушков Р. Г. // *Хим.-фарм. журн.* 1990, № 7. С. 50–56.
- 23 Min D., Xiang Z., Liu J., Jameel H., Chiang V., Jin Y., Chang H.-M. // *J. Wood Chem. Technol.* 2014. Vol. 35, No. 1. P. 52–61.
- 24 Taraban'ko V. E., Hendogina Yu. V., Petuhov D. V., Pervishina E. P. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2000. Vol. 69, No. 2. P. 361–368.
- 25 Таран О. П., Яшник С. А., Тарабанько В. Е., Кузнецов Б. Н., Пармон В. Н. Гетерогенно-каталитическое окисление воды и органических веществ в водной среде / отв. ред. В. Н. Пармон, О. П. Таран. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. 385 с.
- 26 Tarabanko V. E., Kaygorodov K. L., Skiba E. A., Tarabanko N. V., Chelbina Yu. V., Baybakova O. V., Kuznetsov B. N., Djakovitch L. // *J. Wood Chem. Technol.* 2017. Vol. 37, No. 1. P. 43–51.
- 27 Кузнецов Б. Н., Кузнецова С. А., Данилов В. Г., Тарабанько В. Е. // *Химия уст. разв.* 2005. Т. 13, № 5. С. 531–539.
- 28 Тарабанько В. Е., Кайгородов К. Л., Коропачинская Н. В., Челбина Ю. В., Ильин А. А. // *Химия уст. разв.* 2012. Т. 20, № 4. С. 471–476.
- 29 Xu C., Arancon R. A. D., Labidi J., Luque R. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. P. 7485–7500.
- 30 Sammons R. J., Harper D. P., Labbé N., Bozell J. J., Elder T., Rials T. G. // *BioResources.* 2013. Vol. 8, No. 2. P. 2752–2767.
- 31 Yáñez-S M., Matsuhiro B., Nucez C., Pan S., Hubbell C. A., Sannigrahi P., Ragauskas A. J. // *Polymer Degradation and Stability.* 2014. Vol. 110. P. 184–194.
- 32 Watkins D., Nuruddin M., Hosur M., Tcherbi-Narteh H., Jeelani S. // *J. Mater. Res. Technol.* 2015. Vol. 4, No. 5. P. 26–32.
- 33 Кузнецов Б. Н., Мальяр Ю. Н., Кузнецова С. А., Гришечко Л. И., Казаченко А. С., Левданский А. В., Пестунов А. В., Бояндин А. Н., Селзард А. // *Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия.* 2016. Т. 9, № 4. С. 454–482.
- 34 Cheng S., Wilks C., Yuan Z., Leitch M., Xu C. // *Polymer Degradation and Stability.* 2012. Vol. 97. P. 839–848.
- 35 Tang Z., Zhang Y., Guo Q. // *Industrial & Engineering Chem. Res.* 2010. Vol. 49. P. 2040–2046.
- 36 Barta K., Matson T., Fettig M., Scott S., Iretskii A., Ford P. // *Green Chem.* 2010. Vol. 12. P. 1640–1647.
- 37 Шарыпов В. И., Береговцова Н. Г., Барышников С. В., Мирошникова А. В., Кузнецов Б. Н. // *Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия.* 2016. Т. 9, № 3. С. 296–307.
- 38 Кузнецов Б. Н., Шарыпов В. И., Чесноков Н. В., Береговцова Н. Г., Барышников С. В., Лавренов А. В., Восьмериков А. В., Агабеков В. Е. // *Кинетика и катализ.* 2015. Т. 56, № 4. С. 436–444.
- 39 Шарыпов В. И., Береговцова Н. Г., Барышников С. В., Таран О. П., Лавренов А. В., Гришечко Л. И., Агабеков В. Е., Кузнецов Б. Н. // *Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия.* 2012. Т. 5, № 3. С. 251–260.
- 40 Шарыпов В. И., Береговцова Н. Г., Барышников С. В., Кузнецов Б. Н., Восьмериков А. В., Таран О. П., Агабеков В. Е. // *Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия.* 2013. Т. 6, № 3. С. 241–250.
- 41 Шарыпов В. И., Кузнецов Б. Н., Яковлев В. А., Береговцова Н. Г., Барышников С. В., Дьякович Л., Пинель К. // *Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия.* 2015. Т. 8, № 3. С. 465–475.
- 42 Шарыпов В. И., Кузнецов Б. Н., Яковлев В. А., Береговцова Н. Г., Барышников С. В. // *Катализ в промышленности.* 2017. Т. 17, № 1. С. 60–69.
- 43 Шарыпов В. И., Береговцова Н. Г., Барышников С. В., Жижжаев А. М., Восьмериков А. В., Кузнецов Б. Н. // *Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия.* 2015. Т. 8, № 2. С. 190–201.

- 44 Барышников С. В., Шарыпов В. И., Береговцова Н. Г., Таран О. П., Агабеков В. Е., Кузнецов Б. Н. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2014. Т. 7, № 3. С. 455–463.
- 45 Bello G., Garcia R., Arriagada R., Sepulveda-Escribano A., Rodriguez-Reinoso F. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2002. Vol. 56, No. 2. P. 139–145.
- 46 Babel K., Janasiak D., Jurewicz K. // *Carbon.* 2012. Vol. 50. P. 5017–5026.
- 47 Lillo-Ródenas M. A., Marco-Lozar J. P., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2007. Vol. 80. P. 166–174.
- 48 Чесноков Н. В., Микова Н. М., Иванов И. П., Кузнецов Б. Н. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2014. Т. 7, № 1. С. 42–53.
- 49 Rui-Qin Sun, Lin-Bing Sun, Yuan Chun, Qin-Hua Xu. // *Carbon.* 2008. Vol. 46. P. 1757–1764.
- 50 Lillo-Ródenas M. A., Juan-Juan J., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. // *Carbon.* 2004. Vol. 42. P. 1371–1373.
- 51 Feteira A., Reichmann K. // *Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy* / Eds. M. Aparicio, A. Jitianu, L. C. Klein. NY: Springer, 2012. P. 315–340.
- 52 Celzard A., Fierro V., Amaral-Labat G. // *5. Novel Carbon Adsorbents* / Ed. J. M. D. Tascon. Oxford: Elsevier, 2012. P. 207–244.
- 53 Aegerter M. A., Leventis N., Koebel M. M. *Aerogels Handbook. Advances in Sol-Gel Derived for Materials and Technologies.* NY: Springer-Verlag, 2011. 932 p.
- 54 Grishechko L. I., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B. N., Pizzi A., Celzard A. // *Ind. Crops & Products.* 2013. Vol. 41. P. 347–355.
- 55 Grishechko L. I., Amaral-labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B. N., Celzard A. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2013. Vol. 168. P. 19–29.
- 56 Микова Н. М., Скворцова Г. П., Иванов И. П., Левданский В. А., Кузнецов Б. Н. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2017. Т. 10, № 3. С. 368–380.
- 57 *Biorefineries – Industrial Processes and Products* / B. Kam, P. R. Gruber, M. Kamm (Eds.). Weinheim: VCH Verlag, 2006. 497 p.
- 58 Kuznetsov B. N., Chesnokov N. V., Taraban'ko V. E., Kuznetsova S. A., Petrov A. V. // *J. Phys: Conf. Ser.* 2013. Vol. 416.
59. Кузнецов Б. Н., Чесноков Н. В., Яценкова О. В., Шарыпов В. И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. Т. 62, № 7. С. 1493–1503.
- 60 Ferrini P., Rinaldi R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. Vol. 53. P. 8634–8639.
- 61 Кузнецов Б. Н., Чесноков Н. В., Яценкова О. В., Судачкова И. Г., Скрипников А. М., Береговцова Н. Г., Шарыпов В. И. // *Катализ в пром-сти.* 2017. Т. 17, № 6. С. 543–553.
- 62 Van den Bosch S., Renders T., Kennis S., Koelewijn S.-F., Van den Bossche G., Vangeel T., Deneyer A., Depuydt D., Courtin C. M., Thevelein J. M., Schutyser W. and Sels B. F. // *Green Chem.* 2017. Vol. 19. P. 3313–3326.