

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНОГО ЛИГНИНА ИЗ МИСКАНТУСА КИТАЙСКОГО

С.Г. Ильясов, В.А. Черкашин

Получен щелочной лигнин из мискантуса китайского. Изучены свойства щелочного лигнина. Проведена деполимеризация с получением ожиженных продуктов. Определен оптимальный модуль оживания.

Ключевые слова: мискантус китайский, щелочной лигнин, деполимеризация, сверхкритические условия.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка оптимальных схем технологии получения лигнина из недревесного растительного сырья, исследование его физико-химических свойств и возможности переработки в ценные продукты являются актуальными задачами создания альтернативных источников получения топлив.

Целью данной работы являлось получение щелочного лигнина из мискантуса китайского [1] и изучение его свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры образцов лигнина в KBr записывали на ИК-Фурье-спектрофотометре «ФТ-801» в области от 4000 до 500 см⁻¹.

Элементный анализ проводили на элементном анализаторе Flash EATM 1112 фирмы «Thermo Quest».

Термоаналитические исследования проводили в условиях программируемого линейного нагрева на дифференциально-сканирующем калориметре DSC822e/400 и модуле термогравиметрического и дифференциального термического анализа TGA/SDTA851e/LF/1600 фирмы «METTLER TOLEDO» в политермическом режиме (в атмосфере азота, при скорости нагрева 10 °С/мин).

Исследования гель-проникающей хроматографией проводили на жидкостном хроматографе Agilent LC 1200 с колонкой PLgel MIXED C (размер частиц 5 мкм, диапазон масс: 2·10²-2·10⁶ г/моль) при 25 °С. В качестве подвижной фазы использовали тетрагидрофуран. Хроматограммы записаны с использованием рефрактометрического детектора. Калибровка была сделана с использованием узких стандартов полисти-рола. Приготовление образцов: 1 мг лигнина растворя-

ли в 1 мл тетрагидрофурана и оставляли раствор на 3 часа при 25 °С для лучшего растворения полимера.

Массовую долю кислотонерастворимого лигнина определяли сернокислотным методом [2].

Содержание метоксильных групп определяли согласно методике [3], с непосредственным получением HJ в реакционной смеси: в круглодонную колбу вместимостью 50 мл помещали 50 мг исследуемого вещества, 1 г йодида калия, 2 мл ортофосфорной кислоты, закрывали обратным холодильником и выдерживали на глицериновой бане (150 °С) в течение 15 мин. После охлаждения колбы с продуктами реакции до комнатной температуры через обратный холодильник вносили 10 мл дистиллированной воды, 10 мл четыреххлористого углерода (пипеткой Мора). Затем колбу с обратным холодильником энергично встряхивали в течение 10 мин для экстракции йодистого метила. После отстаивания содержимого колбы пипеткой отбирали нижний органический слой, переносили в делительную воронку с раствором сульфата натрия. Делительную воронку встряхивали до полного обесцвечивания органического слоя. После отстаивания содержимого делительной воронки органический слой сливали в пробирку с безводным сульфатом натрия и закрывали притертой пробкой.

Условия хроматографирования следующие: хроматограф газовый Кристаллюкс 4000М, детектор – пламенно-ионизационный, колонка – Phenomenex с фазой ZB-1 (100 % диметилполисилоксан), длина 60 м, внутренний диаметр 0,32 мм, газ-носитель – азот, температура колонки – 85 °С, температура детектора – 150 °С, температура испарителя – 120 °С, скорость потока газа-носителя – 20 мл/мин, объем вводимой пробы – 1 мкл.

Катализатор: никель Урушибары U-Ni-A(s) получали по методу [4], никель мезопористый Ni-HMS получали по методу [5], нанопорошок CuO получали по методу [6, 7].

ПОЛУЧЕНИЕ ЩЕЛОЧНОГО ЛИГНИНА ИЗ МИСКАНТУСА КИТАЙСКОГО.

Солому мискантуса измельчали на соломорезке для получения продукта, в котором фракция с размером частиц больше 12 мм составляла не более 10 %. Контроль осуществляли ситовым анализом.

Предварительный гидролиз проводили в реакторе, снабженном перемешивающим устройством и теплообменником (обратным холодильником). В реактор заливали 145 л водного раствора азотной кислоты (концентрация в реакторе – 0,33 %), загружали 10,0 кг измельченного сырья, нагревали содержимое до 95 °С и выдерживали 6 ч. После окончания процесса реакцию массу охлаждали до 60 °С и фильтровали под вакуумом.

В реактор заливали 130 л воды и дозировали 6,0 кг гидроксида натрия. После растворения NaOH загружали сырье со стадии предварительного гидролиза. Делигнификацию проводили при 90 °С в течение 14 часов. После окончания процесса реакцию массу охлаждали до 60 °С и отфильтровывали под вакуумом.

Фильтрат со стадии делигнификации заливали в реактор и добавляли порциями по 0,5 л 35 %-ную соляную кислоту, не допуская при этом повышения температуры в реакторе более 40 °С. При достижении в реакционной массе pH = 8-9 дозировку прекращали, реакцию массу выдерживали 0,5 часа при перемешивании и 6 часов без перемешивания для выпадения в осадок неорганической компоненты (кремнезема). По окончании выдержки смесь отфильтровывали под вакуумом. Затем проводили следующую стадию нейтрализации фильтрата до pH=3-4. При достижении заданного значения pH дозировку прекращали, реакцию массу нагревали до 55 °С и выдерживали 0,5 часа при перемешивании. По окончании выдержки перемешивание выключали, реакцию смесь охлаждали в течение 3 часов и фильтровали выделенный лигнин на вакуумном фильтре. Полученный продукт выгружали и высушивали на воздухе. Выход лигнина составил 9,8 % (а.с.с.).

Ожижение щелочного лигнина.

Навеску щелочного лигнина смешивали с катализатором и добавляли метанол. Полученную смесь загружали в автоклав.

Автоклав помещали в песчаную баню, включали нагрев и по достижении необходимой температуры выдерживали заданное время. По окончании выдержки автоклав охлаждали, реакцию смесь отфильтровывали, фильтрат испаряли на роторном испарителе. Остаток после испарения фильтрата растворяли в толуоле, нерастворившуюся часть отфильтровывали, толуол испаряли на роторном испарителе. В результате получали смолообразный продукт, растворимый в толуоле.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Щелочной лигнин представляет собой порошок светло-коричневого цвета. ИК-спектр щелочного лигнина представлен на рисунке 1.

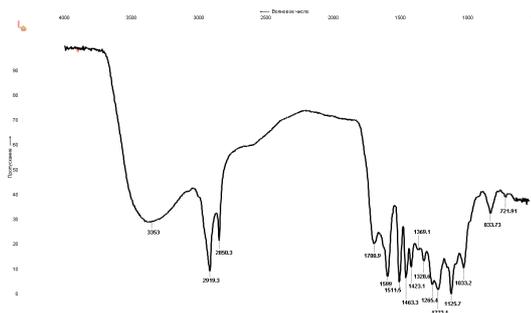


Рисунок 1 – ИК-спектр щелочного лигнина

Идентификация полос ИК-спектра щелочного лигнина приведена в таблице 1. Согласно проведенному сравнительному анализу, можно сделать вывод о содержании в щелочном лигнине всех трех типов моно-мерных единиц арилпропановой структуры: гваяцил-, сирингил- и гидроксифенил-пропановых.

Основные характеристики по результатам аналитических исследований щелочного лигнина представлены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, щелочной лигнин содержит меньшее количество метоксильных групп по сравнению с гидротропным лигнином [9]. Содержание золы в щелочном лигнине больше, чем в гидротропном, в 5,5 раз. Содержание кислотонерастворимого лигнина находится на одном уровне – 88,0÷88,5 %.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНОГО ЛИГНИНА ИЗ МИСКАНТУСА КИТАЙСКОГО

Таблица 1 – Данные ИК-спектра щелочного лигнина

Наименование	[8] *, cm^{-1}	ЛЩ, cm^{-1}
C=O валентные колебания в несвязанных кетонах, карбонильных группах и эфирных группах	1725	–
C=O валентные колебания в связанных альдегидах и карбоновых кислотах	1695	1700
C=O в сопряженных p-замещенных арилзамещенных кетонах	1636	–
Скелетные колебания ароматического кольца	1600	1599
Скелетные колебания ароматического кольца	1505	1511
C–H асимметричные деформационные колебания в –CH ₃ и –CH ₂ –	1460	1463
Ароматическое скелетное колебание, объединенное с плоскостной деформацией C–H	1425	1423
Алифатические C–H в –CH ₃	1370	1369
Кольца конденсированных S и G (замещенных в одном из положений в кольце)	1330	1328
«Дыхание» кольца G- звена с полосой C=O	1268	1265
C–C, C–O и C=O полоса	1226	1223
C–O в сложных эфирных группах	1166	1155
Ароматический C–H внутривибрационная деформация, характерная для S звена	1126	1125
C–O деформация во вторичных спиртах и алифатических эфирах	1086	1091
Ароматический C–H внутривибрационная деформация, G > S; C–O деформация в первичных спиртах	1032	1033
C–H внеплоскостное в положении 2, 5, и 6 G звена	870	–
C–H внеплоскостное в положении 2, и 6 S звена и во всех положениях для H звена	835	833
Не идентифицировано	–	721
Примечание: * – ИК-спектр сравнения, ЛЩ – лигнин щелочной.		

Таблица 2 – Результаты исследований щелочного лигнина

Вид лигнина	Элементный анализ			ОСН ₃ , %*	Зольность, %*	М.д. кислотне-растворимого лигнина, %*	Брутто-формула ФПЕ, М. масса, а.е. (расчет)
	С, %	Н, %	О, %				
ЛЩ	54,99	5,87	39,14	2,67	11,38	88,5	C _{9,00} H _{11,14} O _{4,72} (ОСН ₃) _{0,17} (199,93)
ЛГ	61,00	5,50	31,42	4,48	2,08	88,0	C _{9,00} H _{9,15} O _{3,31} (ОСН ₃) _{0,26} (178,4)
Примечание: * – в расчете на массу, взятую для опыта; ЛЩ – лигнин щелочной; ЛГ – лигнин гидротропный [9].							

Результаты термоаналитических исследований представлены на рисунке 2.

Из рисунка 2 видно, что в интервале температур 40-100 °С с пиком на 68,5 °С происходит плавление одной из составляющих щелочного лигнина. В дальнейшем происходит разложение в интервале 308-429 °С с пиком на 398 °С. Затем фиксируется разложение еще одной составляющей с началом на 443 °С. Пиковое значение при этом находится

за пределами производимого исследования (выше 600 °С).

Результаты исследования щелочного лигнина гель-проникающей хроматографией представлены в таблице 3. Полученные данные позволяют отнести щелочной лигнин к узкодисперсным полимерам (PDI=1,5).

Ожижение щелочного лигнина проводили в сверхкритических условиях в среде метанола, полагая, что в таких условиях наряду с деструкцией щелочного лигнина будет про-

ходить его гидрогенизация водородом, образующимся в результате разложения метанола [10].

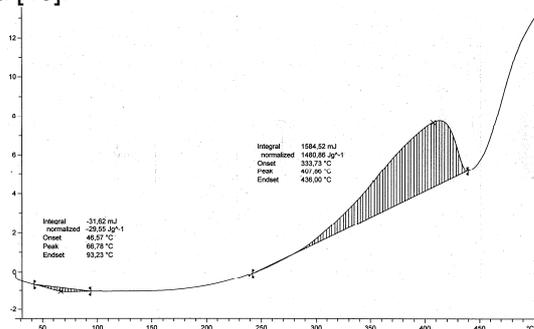


Рисунок 2 – Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии образца щелочного лигнина

Таблица 3 – Характеристика ММР образца щелочного лигнина

Вид лигнина	Mn*, г/моль	Mw**, г/моль	PDI***
ЛЩ	660	690	1,5

Примечание: * – среднечисловая молекулярная масса, ** – средневзвешенная молекулярная масса, *** – коэффициент полидисперсности (PDI=Mw/Mn).

Результаты экспериментов представлены в таблице 4.

Из таблицы 4 видно, что наибольший выход ожиженного продукта (продукт II) достигается при использовании в качестве катализаторов оксида железа и никеля Урушиба-ры.

Таблица 4 – Выход продуктов при оживлении щелочного лигнина в метаноле

Температура/давление, °С/МПа	Время выдержки, ч	Катализатор	Продукт, растворимый в метаноле (I), %*	Продукт, растворимый в толуоле(II)**, %*
330/24,0	7,0	CuO (5-12нм)	36,0	23,2
330/23,0	7,0	–	38,4	26,4
330/23,0	7,0	Ni-HMS	38,4	29,6
330/24,0	7,0	Pd/C	51,2	40,8
330/24,0	7,0	Fe ₂ O ₃ (3-4нм)	54,8	44,4
330/25,0	7,0	U-Ni-A(s)	62,0	54,8

Примечание: * – в расчете на массу, взятую для опыта; ** – при растворении в толуоле продукта (I).

На рисунке 3 показано сравнение ИК-спектров продуктов (II) при оживлении щелочного лигнина без катализатора и с катализаторами (Fe₂O₃ и U-Ni-A(s)). При сравнении спектров видно, что продукты, полученные с использованием катализаторов, имеют в своих спектрах пики на 867 см⁻¹. Можно предположить о возникновении связи между металлом катализатора и ожиженным продуктом.

В таблице 5 приведены данные элементного анализа и расчетные брутто-формулы фенилпропановых единиц полученных ожиженных продуктов.

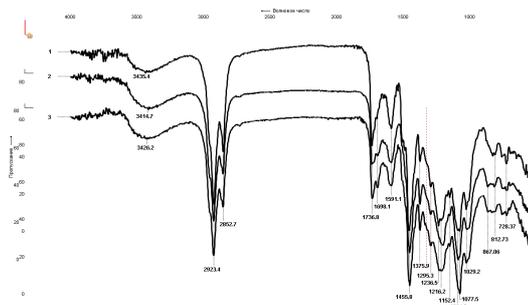


Рисунок 3 – Продукты (II) оживления щелочного лигнина (1 – без катализатора, 2 – с Fe₂O₃, 3 – с U-Ni-A(s))

Таблица 5 – Выход продуктов при оживлении щелочного лигнина в метаноле

Катализатор оживления	Элементный анализ			Брутто-формула ФПЕ, М. масса, а.у.е. (расчет)
	С, %	Н, %	О, %	
–	74,89	8,95	16,16	C _{9,00} H _{12,78} O _{1,44} (144,01)
Fe ₂ O ₃	76,69	8,95	14,36	C _{9,00} H _{12,50} O _{1,26} (140,85)
U-Ni-A(s)	76,22	8,99	14,79	C _{9,00} H _{12,67} O _{1,32} (141,98)

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНОГО ЛИГНИНА ИЗ МИСКАНТУСА КИТАЙСКОГО

Были проведены эксперименты по установлению оптимального модуля (метанол/лигнин) при ожигении щелочного лигнина. Эксперименты проводили с катализаторами, показавшими лучший результат при проведении предыдущих опытов. Полученные данные представлены в таблице 6.

Из таблицы 6 видно, что независимо от вида катализатора наибольший выход ожигенного продукта (66-67 %) получается при соотношении метанол/лигнин, равном 25/1 (31,6 г(40 мл)/1,26 г).

Таблица 6 – Зависимость выхода продуктов ожигения от модуля ванны

Температура/давление, °С/МПа	Время выдержки, ч	Катализатор	Модуль*	Продукт, растворимый в толуоле, %**
330/25,0	7,0	Fe ₂ O ₃ (3-4нм)	6	37,4
330/24,0	7,0	Fe ₂ O ₃ (3-4нм)	12	44,4
330/24,0	7,0	Fe ₂ O ₃ (3-4нм)	18	54,0
330/25,0	7,0	Fe ₂ O ₃ (3-4нм)	25	66,4
330/24,0	7,0	Fe ₂ O ₃ (3-4нм)	42	65,3
330/25,0	7,0	U-Ni-A(s)	6	42,0
330/25,0	7,0	U-Ni-A(s)	12	54,8
330/25,0	7,0	U-Ni-A(s)	18	53,5
330/25,0	7,0	U-Ni-A(s)	25	67,2
330/25,0	7,0	U-Ni-A(s)	42	66,6

Примечание: * – метанол/лигнин; ** – в расчете на массу, взятую для опыта. Объем автоклава – 80 мл, объем метанола – 40 мл

ВЫВОДЫ

Получен щелочной лигнин из мискантуса китайского с выходом 9,8 % (а.с.с.). Показано, что щелочной лигнин относится к узкодисперсным полимерам с PDI=1,5.

При гидрогенизации щелочного лигнина метанолом наилучшие результаты (выход и растворимость в толуоле ожигенного лигнина) получены с применением катализаторов никеля Урушибары (67,2 %) и наночастиц оксида железа (66,4 %). Модуль ожигения при этом равен 25.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шумный В.К. и др. Новая форма Мискантуса китайского (Веерника китайского *Miscanthus sinensis* – Anders) как перспективный источник целлюлозосодержащего сырья // Информационный вестник ВОГиС. – 2010. – Т. 14, № 1 – С. 122-126.
2. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: Учебное пособие для вузов. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
3. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. – Рига: Зинатне, 1987. – С. 23-28.

4. Физер Л. Реагенты для органического синтеза / Л. Физер, М. Физер. – Т. VII, пер. с англ.; под ред. И.Л. Кнунянца. – М.: Мир, 1978. – 725 с.
5. Saadi A., Lanasri K., Bachari K., Halliche D., Rabia C. Catalytic Reduction of Benzaldehyde Under Hydrogen Flow over Nickel-Containing Mesoporous Silica Catalysts // Open Journal of Physical Chemistry. – 2012. – № 2. – P. 73-80.
6. Казанцев И.В., Ильясов С.Г., Зайковский В.И. Синтез наноразмерного оксида меди // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4-1. – С. 20-24.
7. Il'yasov S. G., Kazantsev I. V., Til'zo M. V., Sakovich G. V., Zaikovskii V. I., Prosvirin I. P., Tuzikov F. V. A New Method of Preparing Copper Oxide from Dinitrourea Cooper Salt // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2014. – № 11. – P. 2132-2138.
8. Villaverde J. J., Li J., Ek M., Ligerio P., Vega A. Native Lignin Structure of *Miscanthus x giganteus* and Its Changes during Acetic and Formic Acid Fractionation // J. AgricFood Chem. – 2009. – № 57. – P. 6262-6270.
9. Денисова М.Н., Будаева В.В., Ильясов С.Г., Черкашин В.А., Сакович Г.В. Гидротропный способ переработки целлюлозосодержащего сырья // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 179-184.
10. Кузнецов Б.Н. Получение жидких топлив и их компонентов из древесной биомассы // Рос. хим. журн. – 2003. – Т. XLVII, № 6. – С. 83.

ИЛЬЯСОВ С.Г., ЧЕРКАШИН В.А.

Ильясов С.Г. заместитель директора по научной работе, д.х.н., тел./факс: (3854) 30-59-37, e-mail: ilysow@ipcet.ru - Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук

Черкашин В.А., ведущий инженер, тел.: (3854) 30-14-89, e-mail: vikt12009@yandex.ru - Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук