

ОЖИЖЕННЫЙ ЛИГНИН КАК КОМПОНЕНТ МОТОРНОГО ТОПЛИВА

И.В. Казанцев, С.Г. Ильясов

Проведена деполимеризация гидротропного лигнина, щелочного лигнина и ацетонлигнина в этаноле в сверхкритических условиях. Найдены оптимальные технологические параметры ожигения лигнинов, обеспечивающие максимальный выход жидкой фракции. Проведен сравнительный анализ влияния продуктов ожигения лигнинов на октановое число моторного топлива.

Ключевые слова: гидротропный лигнин, щелочной лигнин, ацетонлигнин, деполимеризация, ожигение, октановое число.

ВВЕДЕНИЕ

Россия обладает огромным природным запасом возобновляемого растительного сырья, что создает предпосылки для создания комплексной технологии переработки растительной биомассы с целью получения широкого спектра веществ и материалов. Одним из направлений таких работ является создание как функциональных добавок для жидких моторных топлив, так и сами топлива. Традиционный метод переработки древесины – это пиролиз, при этом образуются как жидкие компоненты, так газообразные и твердые вещества. Древесина, как и другие виды растительного сырья, состоит из трех основных компонентов, которые разлагаются при различных температурах. При пиролизе гемицеллюлозы разлагаются в интервале температур 200÷260 °С, целлюлозы 240÷350 °С, лигнин 280÷500 °С [1]. Нами в качестве сырья для деполимеризации был взят лигнин, полученный из лигноцеллюлозного материала (мискантуса китайского) [2]. Лигнин рассматривается как сырье для создания жидких моторных топлив [3]. Ранее нами показано, что ацетонлигнин [4, 5] является удобным объектом для изучения деполимеризации в сверхкритических условиях в средах низкомолекулярных спиртов [6, 7]. Продукты деструкции могут представлять интерес в качестве компонентов жидких моторных топлив, так как в их структуре содержатся потенциальные энергетические элементы – фенилпропановые единицы. Показано достижение высокого выхода ожигенной фракции при деструкции ацетонлигнина в среде этанола с применением катализатора.

Целью данной работы является отработка оптимальных технологических параметров деструкции в сверхкритических условиях гидротропного [8], щелочного лигнина, ацетонлигнина с получением максимального

выхода ожигенной фракции. Сравнительный анализ влияния ожигенной фракции различных лигнинов на октановое число моторного топлива.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Октановое число моторного топлива определено на Анализаторе качества нефтепродуктов SHATOX SX-300, диапазон измеряемых октановых чисел 40–135, предел допускаемой основной погрешности 0,5, время измерения 1–5 с. Лигнин получен по методам [2, 5, 8]. Растворители: спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья ГОСТ 5962-2013 сорт «люкс»; Тoluол, ХЧ, АО «Вектон», Оксид железа Fe₂O₃, 3÷4 нм, 237,9 м²/г Mach I Inc.

Методика ожигения лигнина

Навеску лигнина смешивали с катализатором 0,1 г (Fe₂O₃, размер частиц 3–4 нм) и добавляли этанол 50 мл. 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, реакционную смесь отфильтровывали, фильтрат испаряли на ротационном испарителе. Остаток сушили под вакуумом 1 ч при 75 °С. Получившийся продукт представлял собой смолообразное вещество. Затем к продукту добавляли толуол и перемешивали 10 мин, после чего отфильтровывали не растворившийся осадок. Раствор толуола отгоняли на ротационном испарителе досуха и вакуумировали 1 ч. Получали черно-коричневую вязкую массу с сильным запахом горелого дерева.

Методика определения влияния ожигенного лигнина на октановое число

При помощи мерного цилиндра в колбу наливали 100 мл бензина и пипеткой добав-

ляли соответствующие количество раствора ожигенного лигнина в толуоле, раствор перемешивали в течение 5 мин и наливали в измерительную ячейку для измерения октанового числа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве катализатора нами использовался нанодисперсный оксид железа (III) с размером частиц 3÷4 нм показавший высокий выход ожигенной фракции [6], в качестве среды использовался этиловый спирт как дешевый, доступный и малотоксичный растворитель.

На первоначальном этапе наших исследований изучалась наиболее оптимальная температура проведения процесса деполимеризации лигнинов. Наибольший выход ожигенной фракции как и ожидалось достигается при температуре 300 °С в не зависимости от вида использованного лигнина. При этом температура ниже 200 °С практически не позволяет получить продукт растворимый в толуоле (рисунок 1).

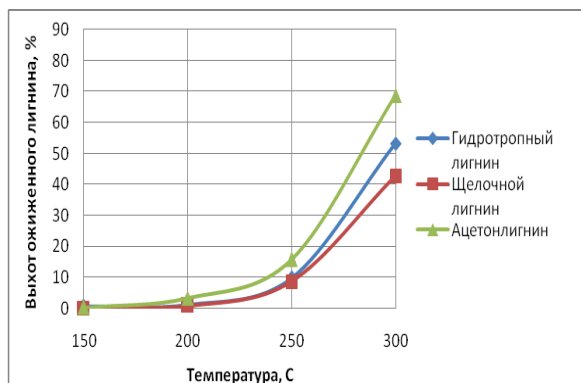


Рисунок 1 – Зависимость выхода ожигенного лигнина от температуры

Температуры выше 300 °С способствуют увеличению выхода ожигенной фракции, но нами не применялись, так как аппаратно будут трудно достижимы для автоклавов большого объема и потребуют специального оборудования. При деполимеризации в автоклаве с температурой 250 °С образуется до 40÷60 % продукта растворимого в этаноле, но после отгонки это твердый продукт, только 4÷10 % растворимо в толуоле и представляет собой жидкую фракцию. Процесс проводимый при температуре 300 °С сопровождается достижением давления в автоклаве ~18÷20 МПа и характеризуется наибольшим выходом ожигенной фракции, дальнейшие исследования проводились при данной температуре.

При изучении выхода ожигенного лигнина в зависимости от соотношения этанол/лигнин (рисунок 2) показало, что оптимальное массовое соотношение для гидротропного лигнина составляет ~8/1, для щелочного лигнина 20/1, для ацетонлигнина 6/1, что видимо связано с растворимостью лигнинов.

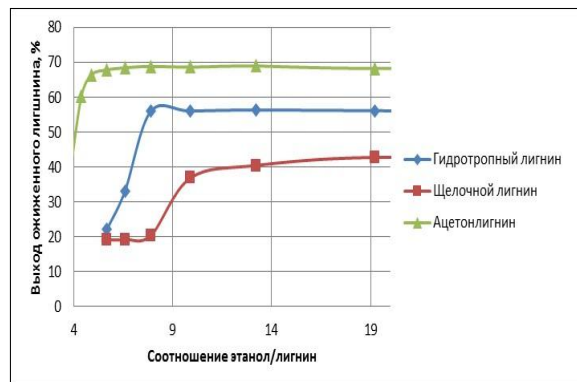


Рисунок 2 – Зависимость выхода ожигенного лигнина от соотношения этанол/лигнин

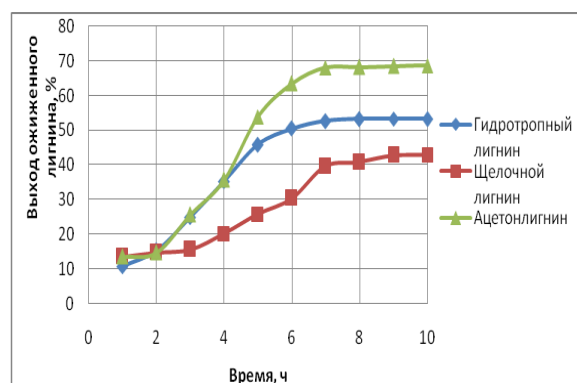


Рисунок 3 – Зависимость выхода ожигенного лигнина от времени выдержки

При исследовании зависимости выхода ожигенного лигнина от времени выдержки выяснилось, что минимальное время составляет 7÷8 ч для гидротропного лигнина, 9÷10 ч для щелочного лигнина и 7÷8 ч для ацетонлигнина (рисунок 3), при увеличении времени выдержки дальнейшее увеличение выхода не наблюдается.

Для исследования влияния добавки ожигенного лигнина на октановое число моторного топлива использовался Анализатор качества нефтепродуктов SHATOX SX-300. Принцип работы прибора заключается в определении детонационной стойкости бензинов на основании измерения их диэлектрической проницаемости и удельного объемного сопротивления. Полученный ожигенный лигнин для добавления в бензин предварительно растворялся в толуоле. Концентрация

ОЖИЖЕННЫЙ ЛИГНИН КАК КОМПОНЕНТ МОТОРНОГО ТОПЛИВА

ожиженного лигнина в толуоле составила 10 %. Параллельно проводились эксперименты по добавлению чистого толуола в бензин для оценки и сравнения вклада ожиженного лигнина в повышение октанового числа моторного топлива. На диаграммах приведенных, на рисунках 5, 6, 7 приведены кривые как бензин с толуолом (RON 0, MON 0), так и бензин с толуолом и ожиженным лигнином (RON, MON), RON – октановое число бензина по исследовательскому методу, MON – октановое число бензина по моторному методу.

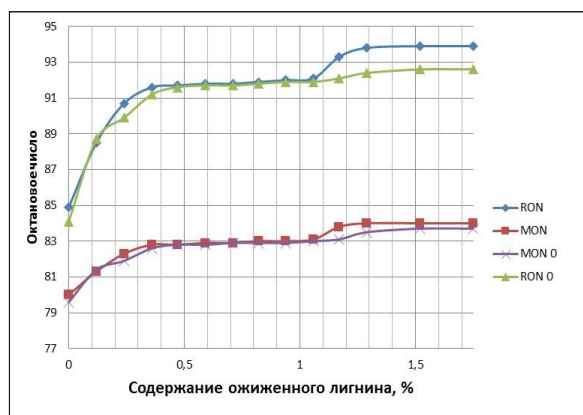


Рисунок 4 – Изменение октанового числа бензина АИ80 в зависимости от количества, добавленного ожиженного гидротропного лигнина

При добавлении ожиженной фракции гидротропного лигнина в бензин марки АИ80 (рисунок 4) увеличение октанового числа наблюдается при добавлении свыше 1 % лигнина. Наибольший эффект достигнут при добавлении 1,4 % лигнина, что приводит к повышению октанового числа на 1,3 RON и на 0,3 MON.

Исследуя влияние добавки ожиженного гидротропного лигнина на бензин марки АИ92 (рисунок 5) видно, что увеличение октанового числа наблюдается после добавления более 0,5 % лигнина и достигает максимума при добавлении 2 %, происходит увеличение на 2,0 RON и на 1,4 MON.

Таким образом, ожиженный гидротропный лигнин оказывает большее влияние на октановое число более высокооктанового бензина. Добавлением раствора ожиженного гидротропного лигнина в толуол к бензину марки АИ92 удается повысить октановое число до 95÷96 RON.

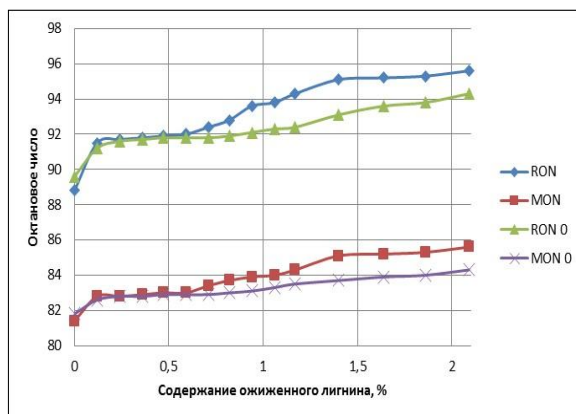


Рисунок 5 – Изменение октанового числа бензина АИ92 в зависимости от количества, добавленного ожиженного гидротропного лигнина

Аналогично наблюдается заметное влияние ожиженного щелочного лигнина на октановое число бензина марки АИ92 (рисунок 6).

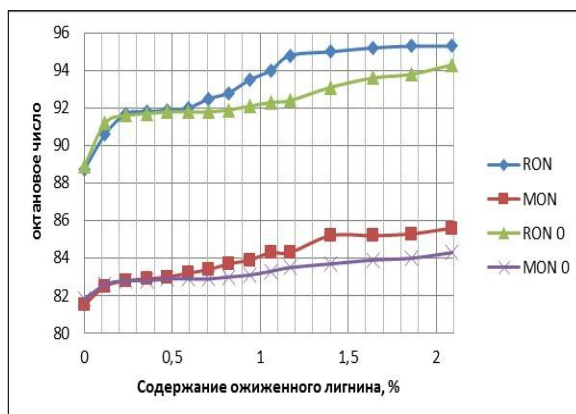


Рисунок 6 – Изменение октанового числа бензина АИ92 в зависимости от количества, добавленного ожиженного щелочного лигнина

Увеличение октанового числа наблюдается после добавления более 0,5 % ожиженного щелочного лигнина в толуол и достигает максимума при добавлении 2 %. Максимальное увеличение октанового числа достигается на 2,4 RON и 1,5 MON.

Раствор ожиженного ацетонлигнина увеличивает октановое число бензина марки АИ92 при добавлении более 0,5 % лигнина и достигает максимума при добавлении 1,8 %, происходит увеличение октанового числа на 2,2 RON и на 1,7 MON (рисунок 7).

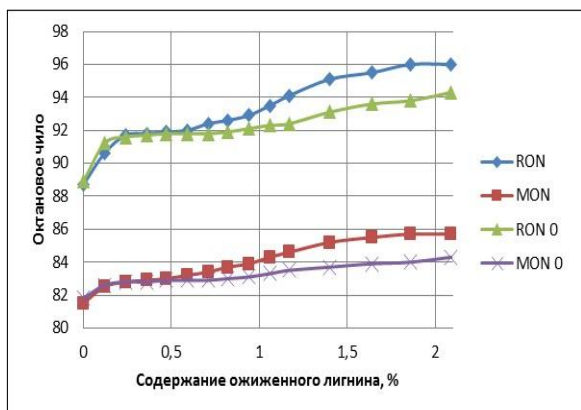


Рисунок 7 – Изменение октанового числа бензина АИ92 в зависимости от количества добавленного ожигенного ацетонлигнина

Полученные бензины при добавлении ожигенного лигнина приобретают темно-коричневый цвет с характерным запахом жженого дерева. На рисунке 8 представлен образец бензина с добавлением ожигенного лигнина, в сравнении с бензином справа.



Рисунок 8 – Бензин с добавлением ожигенного лигнина

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найдены оптимальные технологические параметра деполимеризации лигнинов при температуре 300 °С в среде этанола с применением в качестве катализатора нанодисперсного оксида железа (III):

– для гидротропного лигнина время деполимеризации 7–8 ч, соотношение этанол/лигнин 8/1, выход ожигенной фракции составляет 53 %;

– для щелочного лигнина время деполимеризации 9–10 ч, соотношение этанол/лигнин 20/1, выход ожигенной фракции составляет 43 %;

– для ацетонлигнина время деполимеризации 7–8 ч, соотношение этанол/лигнин 6/1, выход ожигенной фракции составляет 69 %;

Добавка ожигенной фракции ацетонлигнина к бензинам повышает октановое число в среднем на две единицы, при этом оказывает большее влияние на высокооктановый бензин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кузнецов, Б. Н. Получение жидких топлив и их компонентов из древесной биомассы / Б. Н. Кузнецов // Рос. хим. журн. – 2003. – Т. XLVII, № 6. – С. 83.
- Шумный, В. К. Новая форма Мискантуса китайского (Веерника китайского *Miscanthus sinensis* –Anders) как перспективный источник целлюлозо-содержащего сырья / В. К. Шумный, и др. // Информационный вестник ВОГиС. – 2010. – Т. 14, № 1 – С. 122–126.
- Bridgwater, A. V. Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization / A. V. Bridgwater, G. Grassi. – London : Elsevier applied science, 1990. – 377 p.
- Il'yasov, S. G. Extraction products from miscanthus var / S. G. Il'yasov, V. A. Cherkashin, G. A. Sakovich, D. A. Parkhomenko // "Saranovskii" – Chemical Papers 69 (II). – 2015. – P. 1445–1453.
- Ильясов, С. Г. Получение ацетонлигнина из гидротропного лигнина / С. Г. Ильясов, В. А. Черкашин, Г. В. Сакович, Д. А. Пархоменко // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 154–158.
- Ильясов, С. Г. Деполимеризация ацетонлигнина в этаноле / С. Г. Ильясов, В. А. Черкашин // Южно-Сибирский научный вестник. – 2014. – № 4. – С. 18–20.
- Ильясов, С. Г. Деполимеризация лигнина гидротермальным методом / С. Г. Ильясов, В. А. Черкашин, Г. В. Сакович // Химия растительного сырья. – 2013. – № 4 – С. 21–27.
- Митрофанов, Р. Ю. Гидротропный метод получения целлюлозы из мискантуса / Р. Ю. Митрофанов, В. В. Будаева, М. Н. Денисова, Г. В. Сакович // Химия растительного сырья. – 2011. – № 1 – С. 25–32.

Казанцев Игорь Владимирович, научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: nitroigor@mail.ru, тел.: (3854) 30-64-89.

Ильясов Сергей Гаврилович, доктор химических наук, доцент, заместитель директора по научной работе, заведующий лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: ilyasow@ipcet.ru, тел.: (3854) 30-59-37.