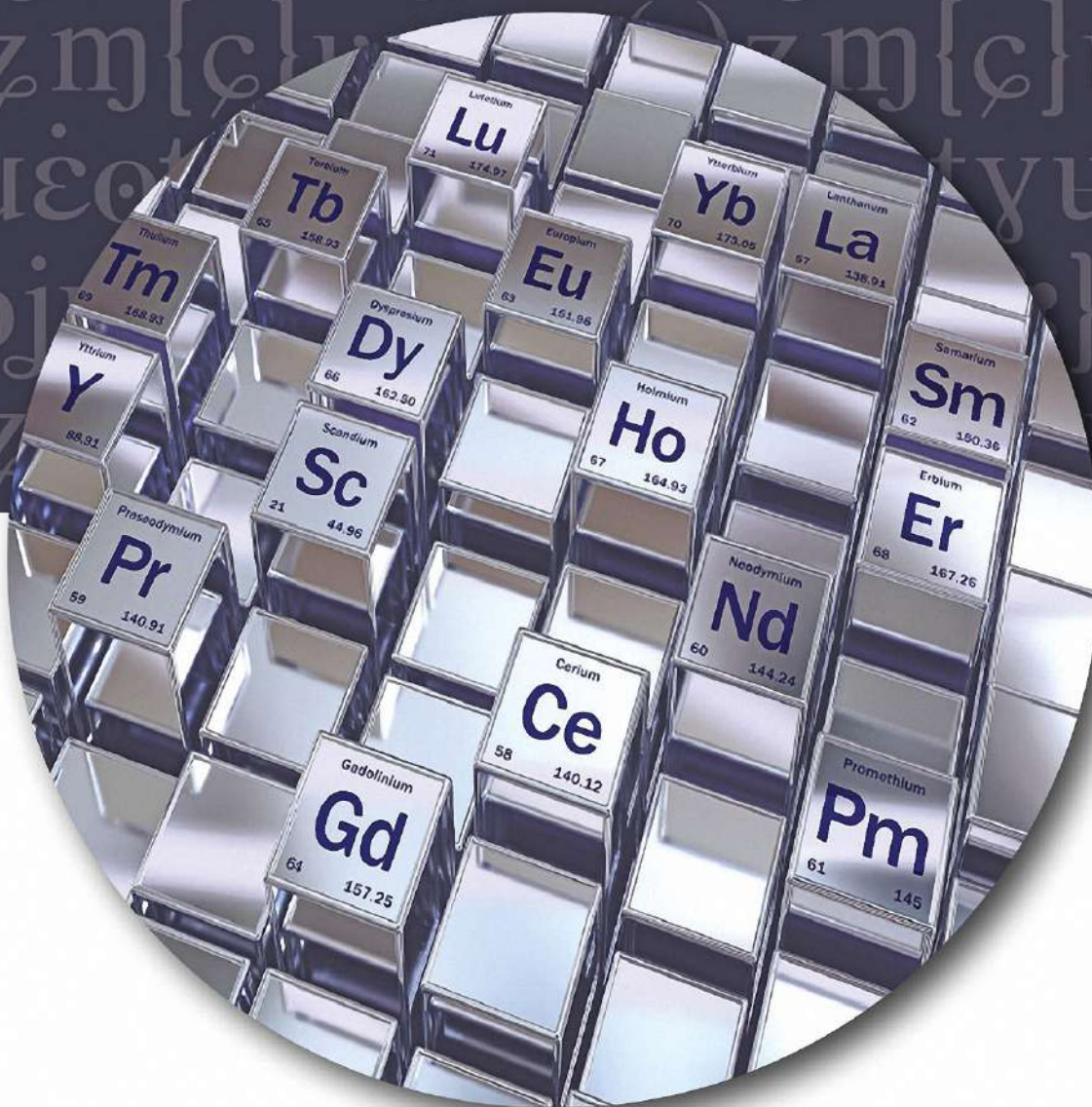




СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY



Б. Н. Кузнецов
ПЕРЕРАБОТКА ЛИГНИНА
В ЦЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ
И НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Министерство образования и науки Российской Федерации
Сибирский федеральный университет

Б. Н. Кузнецов

**ПЕРЕРАБОТКА ЛИГНИНА
В ЦЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ
И НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Монография

Красноярск
СФУ
2018

УДК 547.992.3
ББК 35.716.3
К891

Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского научного фонда (грант № 16-13-10326)

Р е ц е н з е н т ы:

Т. В. Рязанова, доктор технических наук, профессор, профессор
кафедры химической технологии древесины и биотехнологии СибГУ
им М. Ф. Решетнева;

В. Е. Тарабанько, доктор химических наук, профессор, зав. лабора-
торией комплексной переработки биомассы ИХХТ СО РАН

Кузнецов, Б. Н.

К891 Переработка лигнина в ценные химические продукты и нано-
пористые материалы : монография / Б. Н. Кузнецов. – Красноярск :
Сиб. федер. ун-т, 2018. – 152 с.
ISBN 978-5-7638-3815-2

Рассмотрены возможные направления утилизации технических лигнинов –
отходов целлюлозно-бумажной промышленности и гидролизного производства
в исходной форме, основанные главным образом на их диспергирующих, адге-
зионных и поверхностно-активных свойствах.

Для научных работников, аспирантов и студентов, специализирующихся
по органической химии и новым материалам.

Электронный вариант издания см.:
<http://catalog.sfu-kras.ru>

УДК 547.992.3
ББК 35.716.3

ISBN 978-5-7638-3815-2

© Сибирский федеральный
университет, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
| Г л а в а 1. СВОЙСТВА ЛИГНИНОВ | 7 |
| 1.1. Состав и строение лигнинов | 7 |
| 1.2. Методы выделения и изучения лигнинов | 11 |
| 1.3 Термохимические свойства лигнинов | 23 |
| Г л а в а 2. ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ..... | 32 |
| 2.1. Продукты из технических лигнинов..... | 32 |
| 2.2. Продукты из гидролизного лигнина | 38 |
| Г л а в а 3. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ИЗ ЛИГНИНОВ | 45 |
| 3.1. Каталитический пиролиз лигнинов | 45 |
| 3.2. Каталитическое окисление лигнинов | 55 |
| 3.3. Каталитическое терморастворение лигнинов | 62 |
| Г л а в а 4. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ЛИГНИНОВ | 84 |
| 4.1 Синтез углеродных адсорбентов..... | 84 |
| 4.2. Синтез органических и углеродных аэрогелей | 98 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 124 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 128 |

ВВЕДЕНИЕ

Ежегодный прирост растительной биомассы намного перекрывает годовые потребности человечества в топливе и химических продуктах. Из компонентов растительной биомассы – полисахаридов, лигнина, экстрактивных веществ можно получать весь ассортимент продуктов современного нефтехимического синтеза.

В России сосредоточено около 23 % лесов планеты, примерно 40 % из которых находится в Сибири. При заготовке, механической и химической переработке древесины образуется огромное количество древесных отходов, которые создают надежную сырьевую базу для крупномасштабного производства химических продуктов и альтернативных топлив из возобновляемого растительного сырья. Целесообразность производства восстановленных биопродуктов из непищевой биомассы постоянно возрастает с учетом роста себестоимости добычи ископаемых видов топлив, дефицита пахотных земель, необходимости утилизации растительных отходов и снижения выбросов CO₂.

Биомасса различных древесных пород в основном состоит из целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз. Целлюлоза представляет собой линейный полисахарид, построенный из звеньев глюкозы, соединенных между собой β-1,4-связями. Гемицеллюлозы – это разветвленные полисахариды, в основном построенные из звеньев пентоз или гексоз с более короткими, чем у целлюлозы, цепочками. Лигнин является полимером разветвленной структуры, макромолекулы которых построены из замещенных фенилпропановых единиц, связанных друг с другом посредством эфирных и углерод-углеродных мостиков.

Указанные типы растительных полимеров сложным образом структурированы в растительных клетках и поэтому довольно устойчивы к воздействию химических реагентов и ферментов. В связи с этим в традиционных процессах переработки лигноцеллюлозной биомассы применяются химически агрессивные и экологически опасные реагенты, повышенные температуры и давление.

По этой причине традиционные технологии глубокой переработки древесного сырья являются малопродуктивными, ориентированы на получение ограниченного ассортимента продуктов и наносят ущерб окружающей среде.

В частности, промышленные технологии производства целлюлозы используют экологически опасные серо- и хлорсодержащие делигнифици-

рующие агенты. Также они не позволяют обеспечить переработку в товарные продукты такого компонента древесины, как лигнин.

Хотя лигнин является одним из основных компонентов древесной биомассы, до настоящего времени отсутствуют высокотехнологичные методы его переработки. Переменный состав и строение лигнинов затрудняют разработку оптимальной стратегии их утилизации с получением ценных компонентов моторных топлив, новых материалов и востребованных химических продуктов.

Актуальной задачей является создание стратегии высокотехнологичной переработки ресурсов древесного лигнина с получением фенольных и ароматических углеводов, новых пористых органических и углеродных аэрогелей с уникальными свойствами, основанной на использовании «зеленых» реагентов и эффективных каталитических процессов.

В настоящее время в развитых странах мира реализуется стратегия расширенного использования возобновляемой растительной биомассы как альтернативы ископаемому сырью [1–3].

Перспективные направления исследований в создании нового поколения эффективных процессов получения из компонентов лигноцеллюлозной биомассы востребованных химических веществ, функциональных полимеров, биоэтанола и продуктов на его основе связаны с использованием «зеленых» реагентов и эффективных катализаторов [4–8].

В последние годы интенсифицируются исследования по подбору твердых кислотных и бифункциональных катализаторов, способных осуществлять гидролиз целлюлозы в глюкозу и конверсию лигнина в высокооктановые компоненты моторных топлив [9–12]. С этой целью разрабатываются наноструктурированные катализаторы на основе углеродных и оксидных пористых материалов [13].

Однако традиционные подходы, развитые для гетерогенно-каталитических газофазных и жидкофазных нефтехимических процессов, не всегда применимы к осуществлению каталитических превращений твердой лигноцеллюлозной биомассы. Процессы каталитической конверсии биомассы могут осуществляться по механизмам прямого и опосредованного катализа [14]. При прямом катализе реализуется непосредственное взаимодействие между катализатором и растительным полимером. В процессах опосредованного катализа осуществляется трансляция действия катализатора на твердый субстрат через компоненты реакционной среды по схеме: катализатор → компоненты реакционной среды → биомасса → продукты.

Осуществление гетерогенно-каталитических процессов переработки биомассы по механизму опосредованного катализа значительно упрощает их технологическую реализацию. В этих случаях удастся достичь высокой

эффективности процесса, применяя механические смеси измельченных или суспендированных в жидкой среде частиц твердого катализатора и биомассы.

Поскольку многие превращения компонентов растительной биомассы осуществляются в водных средах, применяемые катализаторы должны быть устойчивы к действию воды при повышенных температурах и обладать оптимальными гидрофильно-гидрофобными свойствами поверхности [15].

Для повышения реакционной способности биомассы, площади ее контакта с твердым катализатором и снижения диффузионных ограничений в процессах каталитических превращений используют различные методы активации сырья (механические, механохимические, химические и др.) [16, 17].

В последние годы проводятся исследования по созданию интегрированных технологий глубокой переработки биомассы в биотоплива и химические продукты, основанные на применении каталитических процессов [18–20].

Наиболее перспективные интегрированные процессы глубокой переработки биомассы включают в качестве ключевой стадии ее фракционирование на полисахариды и лигнин, дальнейшей конверсией которых получают разнообразные химические продукты и жидкие биотоплива.

Известные способы фракционирования лигноцеллюлозной биомассы могут быть объединены в две группы. В одной из них целлюлоза и гемицеллюлозы удаляются путем растворения, а лигнин остается в качестве нерастворимого осадка, другой включает методы, при которых растворяется лигнин, а полисахариды остаются нерастворимыми.

К первой группе относится гидролизный лигнин, а ко второй – щелочной лигнин и крафт-лигнин. Эти лигнины по своему составу и строению значительно отличаются от нативного лигнина древесины. Менее видоизмененными, по сравнению с нативным лигнином, являются органосольвентные лигнины, полученные экстракцией древесины органическими растворителями [21, 22]. Органосольвентные лигнины не содержат серу, что значительно расширяет круг потенциальных катализаторов для их переработки в низкомолекулярные продукты.

В ряду разнообразных способов, предложенных для утилизации лигнина, значительный интерес представляет получение жидких фенольных и ароматических углеводородов, которые могли бы использоваться как компоненты моторных топлив [10, 23], и синтез на их основе нанопористых материалов для различных областей применения.

Глава 1

СВОЙСТВА ЛИГНИНОВ

1.1. Состав и строение лигнинов

Лигнин представляет собой природный полимер, содержащийся в клетках растений. Он заполняет пространство между волокнами целлюлозы, придавая растениям структурную целостность (рис. 1). Лигнин обладает мембранными свойствами, снижает проницаемость клеточных стенок для воды и питательных веществ. По своему распространению в природе он занимает второе место среди органических веществ после целлюлозы.

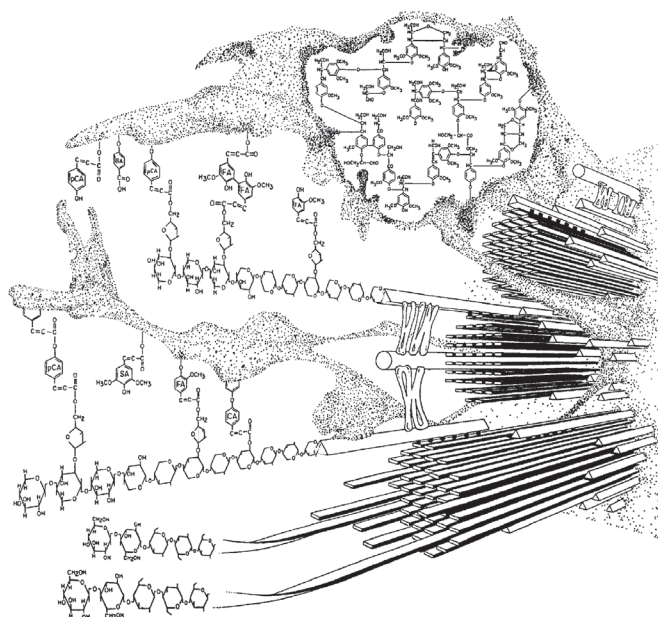


Рис. 1. Строение вторичной клеточной стенки [24]

В древесине хвойных пород массовая доля лигнина составляет в среднем 24–33 мас.%, а в древесине лиственных пород – 18–28 мас.% (до 39–40 мас.%) [25]. В травянистых растениях, таких как зерновая солома, бамбук или жмых, доля лигнина колеблется от 15 до 25 мас.% [26, 27]

Химическая структура лигнинов подробно исследована химическими и физическими методами [24–31].

Лигнины характеризуются сложной химической структурой, неоднородностью по мономерному составу и типам межмономерных связей, что затрудняет расшифровку строения макромолекулы. В связи с этим строе-

ние макромолекул лигнинов трудно установить, поэтому предложены различные гипотетические подструктуры лигнина [27, 32–36].

Один из таких примеров подструктуры приведен на рис. 2.

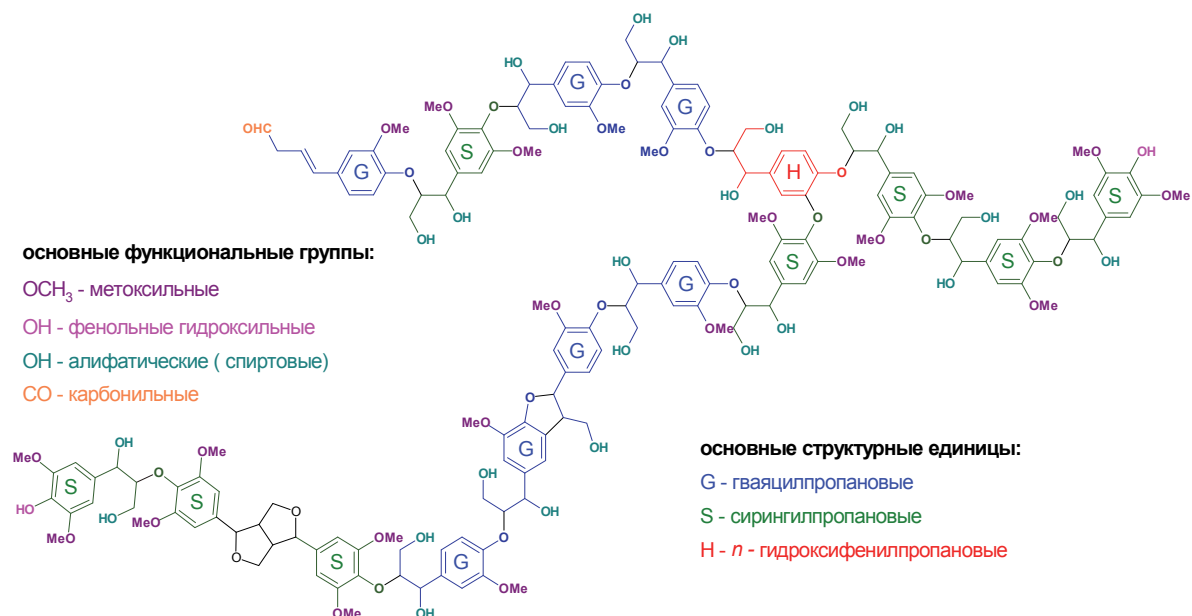


Рис. 2. Структурная модель фрагмента макромолекулы лигнина древесины тополя [37]

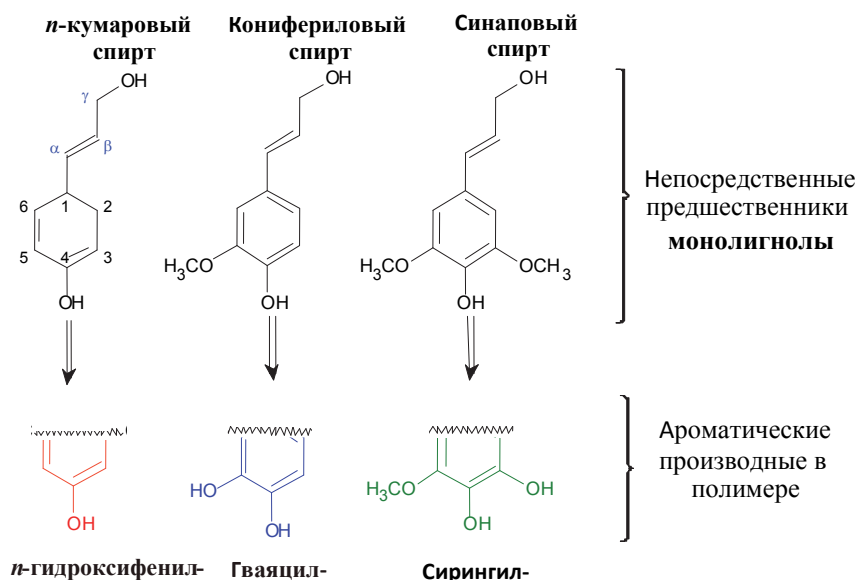
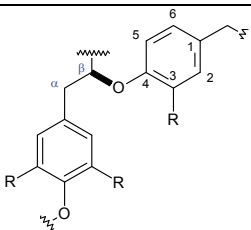
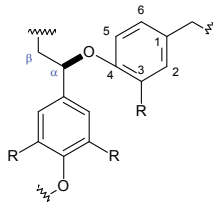
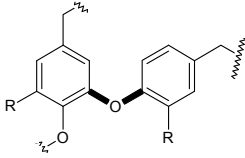
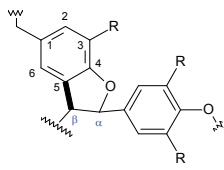
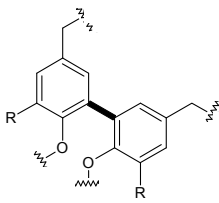
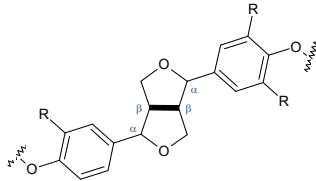
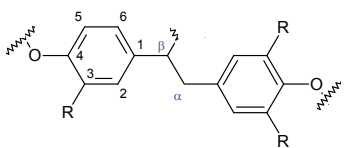


Рис. 3. Структурные единицы лигнина и родственные им низкомолекулярные ароматические соединения [29]

Принято считать, что полимер лигнина в основной массе состоит из фенолпропановых структурных единиц (ФПЕ). Предшественниками этих структурных единиц являются кониферилловый, синаповый и *p*-кумаровый (*p*-гидроксикоричный) спирты (рис. 3).

Таблица 1

Типы и частота связей между структурными единицами в природных лигнинах (число связей на 100 фенолпропановых единиц) [23, 39–41]

| Тип связи | Возможная структура | Лигнин | |
|----------------------------|---|---------|------------|
| | | хвойный | лиственный |
| <i>Простые эфирные:</i> | | | |
| β -O-4 |  | 40–50 | 50–60 |
| α -O-4 |  | 6–8 | 6–8 |
| 4-O-5 |  | 3–4 | 3–6,5 |
| <i>Углерод-углеродные:</i> | | | |
| β -5 |  | 9–12 | 3–6 |
| 5-5 |  | 9,5–13 | 3–4,5 |
| β - β |  | 2–2,5 | 2–3 |
| β -1 |  | 3–7 | 3–7 |
| <i>Другие</i> | | 13 | 5 |

**Характеристика лигнинов, выделенных различными методами
из древесины [40, 42–45]**

| Тип лигнина | Тип древесины | M_w | Фенольные ОН (% на C_9) | Алифатические ОН (% на C_9) | OCH_3 (% на C_9) | $S:G$ |
|------------------------|---------------|---------------|-------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|-----------|
| Крафт | Хвойные | 1 100–39 000 | 0,57–0,78 | 0,39–0,72 | 0,77 | 1 |
| | Лиственные | 2 900–4 200 | 0,7 | 0,35 | 1,15 | – |
| Органо- сольвентный | Хвойные | 1 750 | | | | – |
| | Лиственные | 1 000–8 000 | 0,3–0,65 | 0,23–0,6 | 1–1,3 | 1,33 |
| ЛМР | Хвойные | 20 600–22 700 | 0,15–0,3 | 0,15–0,7 | 0,92–0,95 | – |
| | Лиственные | | 0,19–1,58 | 0,09–0,71 | 0,21–1,6 | 1,34–1,72 |
| Лигно- сульфонаты | Хвойные | 400–150 000 | | | | |

Функциональные группы лигнина весьма разнообразны и частично зависят от способа его выделения. К ним относятся метоксильные, гидроксильные фенольные и алифатические, карбонильные альдегидные и кетонные, карбоксильные группы (см. рис. 2). Растворимость лигнина зависит от содержания этих функциональных групп. Большинство лигнинов хорошо растворимо в щелочном растворе за счет ионизации гидроксильных и карбоксильных функциональных групп. Типичные величины, что приводятся на единицу C_6C_3 , включают 1,09 для алифатических ОН, 0,26 – для фенольных ОН и 0,2 – на общую долю карбонильных групп [38]. Наиболее характерные функциональные группы лигнина – это метоксильные группы, количество которых часто используется в качестве критерия чистоты препаратов лигнина. Метоксильные группы лигнина связаны с ароматическими ядрами в его гваяцилпропановых и сирингилпропановых структурных звеньях. В лигнинах хвойных пород (гваяцильных лигнинах) массовая доля метоксильных групп составляет 15–17 мас.%, в лигнинах лиственных пород (гваяцилсирингильных) – до 22 мас.%.

Фенилпропановые структурные единицы соединены между собой различными связями, из которых преобладают эфирные связи β -О-4. Лигнин лиственных пород содержит в 1,5 раза больше β -О-4-связей, чем лигнин хвойных пород [21]. Также имеются β -5-, 5-5-, 4-О-5-, β -1-, α -О-4- и β - β -связи (табл. 1), количество которых различается для лигнина хвойных и лиственных пород. Кроме того, лигнин может содержать разветвленные и конденсированные звенья. Чем более конденсирован лигнин, тем труднее он извлекается из древесины.

Лигнин претерпевает значительные структурные изменения при выделении. Таким образом, строение лигнина может зависеть не только от типа древесины, но и от способа его выделения (табл. 2). Среди выделенных

лигнинов различают препараты нерастворимых и растворимых лигнинов. Нерастворимые лигнины сохраняют сетчатую структуру. Растворимые лигнины, представляющие собой фрагменты сетки, имеют структуру с высокой степенью разветвленности и неоднородны по молекулярной массе.

1.2. Методы выделения и изучения лигнинов

Методы выделения лигнинов можно разделить на две основные группы. К одной из них относятся методы, в которых полисахариды древесины переводят в раствор, а лигнин остается в качестве нерастворимого остатка. Другая включает методы, в которых лигнин растворяется, а целлюлоза и часть гемицеллюлоз остаются в твердом виде. Растворенный лигнин далее осаждают [46]. В промышленных масштабах лигнин образуется в качестве побочного продукта при производстве целлюлозы и биоэтанола. В целлюлозно-бумажной промышленности для разделения целлюлозы и лигнина преимущественно используются сульфатный процесс (при этом образуется сульфатный лигнин, его еще называют крафт-лигнин) и сульфитный процесс (в котором остаются так называемые лигносульфонаты). Лигносульфонаты представляют собой полидисперсные системы с широким молекулярно-массовым распределением (см. табл. 2). Они нерастворимы в воде, но растворимы в щелочных растворах и в некоторых органических растворителях. При сульфитной варке целлюлозы происходит также включение сульфитных групп в структуру лигнина. В ходе сульфитной варки происходят также расщепление эфирных связей и потеря метоксильных групп. При выделении лигнина кислотным гидролизом полисахаридов древесины, например лигнина Класона, также происходят серьезные изменения в структуре лигнина [47]. В данном случае при использовании 72 мас.% серной кислоты наряду с реакциями расщепления протекают реакции конденсации, при которых образуются новые углерод-углеродные связи. При таких процессах структура лигнина очень сильно изменяется.

Органосольвентные лигнины выделяют обработкой древесины органическими растворителями в достаточно мягких условиях. Органосольвентные лигнины менее конденсированы, чем технические лигнины, имеют невысокую молекулярную массу и узкое молекулярно-массовое распределение и не содержат серы. Препараты имеют низкую температуру стеклования и проявляют текучесть при нагревании. Они хорошо растворяются в органических растворителях и почти не растворяются в воде. Свойства лигнинов, полученных водно-спиртовой варкой из различных видов сырья,

приведены в табл. 2. Препарат лигнина, полученный в 1955 г. шведским химиком Бьеркманом, который называют лигнином Бьеркмана, лигнином молотой древесины (ЛМД) или лигнином механического размола (ЛМР), признается сейчас в качестве препарата лигнина, наиболее близкого к природному лигнину [21].

Органосольветные лигнины обычно получают при температуре не выше 250 °С при массовом соотношении древесины к раствору более 10. В качестве катализаторов обычно применяют минеральные кислоты (соляная и серная), соли металлов и аммония, реже – гетероциклические и ароматические соединения.

В качестве растворителя обычно используют низкокипящие органические растворители (алифатические спирты, ацетон, этилацетат и др.), которые легко могут быть регенерированы перегонкой [48]. При использовании смеси растворителей катализатором может выступать один из компонентов – спирт (или кетон) и органическая кислота (уксусная, муравьиная и др.).

В процессе спиртовой варки древесины, одного из наиболее развитых органосольвентных процессов, используют 50%-ный раствор этанола. Процесс осуществляют в течение 90 мин при 190 °С и 28 атм. [49]. После окончания процесса целлюлозу отфильтровывают, из жидкой фракции отгоняют спирт, и после центрифугирования в осадке остается этаноллигнин. Лигнин спиртовой делигнификации хорошо растворим в ацетоне, тетрагидрофуране и этилацетате и нерастворим в воде [50]. Многие автокаталитические и кислотно-каталитические органосольвентные процессы показали хорошие результаты для варки твердых пород древесины, но они часто не дают желаемых результатов для мягкой древесины. Для решения этой проблемы было предложено использовать щелочно-органосольвентные процессы. В работе [51] было предложено использовать гидроксид натрия для выделения метаноллигнина 50%-ным раствором метанола при 170–190 °С в течение 60–90 мин. Структура лигнина, полученного в таком процессе, является более измененной, чем лигнинов, полученных с использованием автокатализируемых или кислотно-катализируемых органосольвентных процессов, таких как спиртовая делигнификация.

Делигнификация древесины в органических растворителях облегчается в присутствии кислот. Было показано, что муравьиная и уксусная кислоты способствуют расщеплению α -эфирных связей лигнина и растворению последующих фрагментов при низких и средних температурах [52]. Делигнификация при умеренной температуре и атмосферном давлении требует использования пероксида водорода или катализатора, такого как HCl [52], H₂SO₄ [53], TiO₂ [54], H₂MoO₄ [55] и др. Было обнаружено [56], что делигнификация в присутствии муравьиной кислоты протекает быст-

рее, чем в случае применения уксусной кислоты. Эффективная делигнификация древесины с концентрированным раствором муравьиной кислоты достигнута при температуре 90–120 °С и продолжительности процесса 30–90 мин [57].

Наряду с методами выделения органосольвентных лигнинов с помощью спиртов и органических кислот известны примеры использования других органических растворителей. В работах [58–60] описаны методы выделения ацетонлигнина с предварительным гидролизом биомассы. Были изучены влияние температуры в интервале 140–230 °С, соотношении реагентов ацетон/вода от 50/50 до 90/10 и продолжительности процесса от 10 до 60 мин. Показано, что оптимальным условиям для получения ацетонлигнина соответствуют следующие параметры: концентрация растворителя 75 %, температура 210 °С и продолжительность процесса 40 мин.

В работах [58, 61, 62] показана возможность извлечения лигнина с помощью диоксана в различных концентрациях (от 25 % до 100 %) при температурах в интервале 150–230 °С при продолжительности процесса 30–90 мин. Оптимальными условиями в данном случае является концентрация растворителя 75 %, температура 210 °С и продолжительность процесса 30 мин. Причем использование гидроксида натрия [61] или небольших количеств уксусной кислоты [62] ускоряет процесс выделения диоксан-лигнина.

Далее приведены некоторые результаты опубликованных в течение последних нескольких лет работ по изучению органосольвентных лигнинов физико-химическими методами.

Для изучения органосольвентного лигнина, экстрагированного из травы *Miscanthus giganteus* водно-этанольными растворами, использовали методы ГПХ, ИК-спектроскопии, ГХ-МС, 2D-ЯМР спектроскопии и химического анализа [63]. Показано, что в этаноллигнине преобладают связи β -О-4' (82–84%). Увеличение концентрации этанола в делигнифицирующем растворе приводит к снижению содержания углеводов в этаноллигнинах до 3,6–1,1 %, повышает их растворимость в тетрагидрофуране, несколько снижает их молекулярную массу до 2,72–2,25 кДа, увеличивает вклад реакций α -этоксирования с увеличением содержания этоксилированных фенилпропеновых соединений (*n*-кумаровая и феруловая кислота), а на S/C соотношение монолигнолов (0,63, ГХ/МС) и содержание лигнина Класона (86–88 %) не влияет.

Физико-химические особенности органосольвентных и щелочных лигнинов, выделенных из листьев масличной пальмы, изучены методами ИК, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии [64]. Обнаружено, что образцы лигнина содержат значительные количества неконденсированных гваяцильных и сирингильных единиц и несколько меньшее количество *n*-гидроксифенильных

единиц, молярное отношение которых для органосольвентного лигнина составило 23:67:10.

Группа лигнинов, полученных из различных видов биомассы с использованием органосольвентного фракционирования, была исследована методом ИК-спектроскопии и термического анализа [65]. Установлены значительные различия между лигнинами лиственных пород, хвойных пород и злаковых из-за различий в сиригильных и гваяцильных единицах, а также условий процессов, используемых для выделения лигнинов.

Травянистые лигнины, извлеченные из однолетних растений, были проанализированы с помощью ИК и ^{31}P ЯМР-спектроскопии, ГПХ, ТГА, а также элементным и химическим анализом [66]. Лигнины были экстрагированы органосольвентными методами из пшеницы, тритикале, кукурузы, льна и остатков конопли с использованием микроволнового излучения. Все полученные лигнины отличались низким содержанием сахаров, серы и золы. Установлено, что лигнины кукурузы, конопли и льна содержат высокие концентрации неметоксилированных фенольных групп, сиригильных фенольных групп и алифатических ОН-групп, что, соответственно, делает их перспективными кандидатами для производства фенольных смол, стабилизации полиолефинов и синтеза полиуретана. Лигнины тритикале и пшеницы отличались высоким содержанием ОН-групп, что делает их перспективными для синтеза полиэфиров.

Влияние условий экстракции на структуру получаемых этаноллигнинов, выделенных из древесины эвкалипта (*Eucalyptus globules*) изучено методами ИК, УФ, ^1H и ^{31}P ЯМР-спектроскопии [67]. Установлено, что повышение жесткости условий органосольвентной обработки сопровождалось уменьшением содержания алифатических гидроксильных групп и увеличением содержания сиригильных фенольных единиц и конденсированных фенольных структур. Конденсированные фенольные структуры, количественно определенные в органосольвентном лигнине, соответствовали резинолу, фенилкумарану, дибензодиоксоцину, спиродиенону.

Этанол-лигнины, полученные из древесины 4 видов эвкалипта, были охарактеризованы методами ВЭЖХ, ИК, ТГА, химического анализа) [68]. Все они имели высокую чистоту, низкий уровень сахаров и неорганических примесей и высокую полидисперсность. Лигнин из древесины эвкалипта метельчатого (*Eucalyptus paniculata* Sm) имел самую высокую среднюю молекулярную массу. Лигнин из эвкалипта лимонного (*Corymbia citriodora* Hook) имеет самую высокую среднюю величину соотношения сиригильных и гваяцильных единиц и самое низкое содержание суммарных фенолов.

Методами ИК-спектроскопии, ДСК и ТГА были исследованы органосольвентные лигнины, выделенные из различных источников биомассы, таких как льняное волокно, люцерна, солома пшеницы, хвоя сосны [69].

Термические свойства экстрагированных лигнинов были изучены методами ТГА и ДСК. Установлено, что термические свойства образцов лигнина зависят от природы исходной биомассы. У лигнина, извлеченного из соломы пшеницы, были самая большая термическая устойчивость и самый высокий выход несгораемого остатка 40,41 % по сравнению с лигнинами из волокон льна (39,22 %), люцерны (35,04 %) и хвои сосны (29,45 %).

Лигнин, как и многие другие синтетические и природные полимеры, характеризуется средними статистическими величинами относительных молекулярных масс макромолекул, составляющих полимер. Для этого используются среднечисловая молекулярная масса M_n и средневесовая молекулярная масса M_w [70, 71]:

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}, \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}, \quad (2)$$

$$D = \frac{M_w}{M_n}, \quad (3)$$

где индекс i представляет собой число различных молекулярных масс, присутствующих в образце лигнина, N_i является общим числом молей с молярной массой M_i . Индекс полидисперсности D представляет собой молекулярно-массовое распределение полимеров (3) [72].

Значения средних молекулярных масс и полидисперсности различаются в зависимости от вида биомассы, условий предварительной обработки и способа выделения лигнина [73]. Молекулярную массу лигнина можно определять с помощью осмометрии (парофазная осмометрия), ультрафильтрации, рассеяния света (статическое и динамическое (лазерная корреляционная спектроскопия)), масс-спектрометрии и гель-проникающей хроматографии (ГПХ) [36, 74–78].

Парофазная осмометрия обычно используется для определения среднечисловых молекулярных масс в диапазоне от 100 до 10 000 Да [79]. Принцип действия метода основан на измерении (при заданной температуре) давления паров растворителя для разбавленных растворов полимеров. Прибор должен быть откалиброван с веществом известной молекулярной массы.

Статическое рассеяние света (СРС) представляет собой метод для измерения абсолютной молекулярной массы, использующий зависимость между интенсивностью света, рассеянного молекулой, и её молекулярной массы и размером [36]. Объединив метод рассеяния света с методикой разделения, можно вычислить абсолютную молекулярную массу в любой

точке хроматограммы, и становится возможным определение молекулярной массы любой части в смешанном образце [74, 80].

Мембранное разделение является относительно новой технологией, которая может быть использована для определения распределения молекул по размерам в образцах лигнина. Мембраны доступны для широкого диапазона молекулярных размеров (от 1 000 до 300 000 Да). Основным преимуществом метода является нечувствительность к загрязнениям. Лигнин проникает через ультрафильтрационные мембраны, почти не испытывая препятствий из-за наличия сахаров или неорганических солей. Такие примеси делают классические физические методы, такие как парофазная осмометрия и рассеяние света, непригодными для использования [36, 81].

Метод ГПХ, также известный как эксклюзионная хроматография, является наиболее популярным для определения молекулярной массы лигнинов [36, 77, 78]. Привлекательность метода ГПХ обусловлена коротким временем определения (от 30 мин до 5 ч на образец); миллиграммовыми количествами образца, его толерантностью к синтетическим и природным полимерам, а также широким диапазоном обнаружения молекулярной массы.

Данный метод измерения размеров макромолекул основан на молекулярном просеивании в хроматографической колонке. Процедура включает в себя пропускание раствора макромолекул через колонку, заполненную пористым гелем. В зависимости от их размера макромолекулы могут диффундировать в различных пропорциях в пористый гель. Молекулы с малым гидродинамическим радиусом могут проникать в гель, в то время как большие молекулы вымываются из геля. Объем элюирования любой конкретной фракции является функцией размеров макромолекул и размеров пор в геле (табл. 3).

Таблица 3

Молекулярно-массовое распределение лигнина из измельченной древесины и выделенного из предварительно обработанной биомассы

| Биомасса | Тип обработки | M_n, Da | M_w, Da | D | Литература |
|------------------------------------|----------------------------|-----------|-------------|-----------|------------|
| Стебель хлопка | ЛМД | 700 | 1520 | 2,17 | [82] |
| | Аммонийный гидротермальный | 560–890 | 1 250–1 740 | 1,83–2,23 | |
| Бамбук { <i>Bambusa rigida</i> sp} | ЛМД | 1 680 | 3 260 | 1,93 | [83] |
| | ЩЛ | 1 860 | 2 840 | 1,5 | |
| Береза { <i>Betula alnoides</i> } | ЛМД | 5 860 | 10,860 | 1,85 | [84] |
| | Микроволны | 3 830 | 7 290 | 1,90 | |
| | Нагрев | 5 000 | 11,450 | 2,29 | |
| Бук { <i>Fagus sylvatica</i> } | ЛМД | 3 690 | 5 510 | 1,49 | [85] |
| | Нагрев | 2 790 | 4 020 | 1,44 | |

Окончание табл. 3

| Биомасса | Тип обработки | M_n, Da | M_w, Da | D | Литература |
|--|--|-------------|-------------|-----------|------------|
| Сосна Лоблолли { <i>Pinustaeda</i> }° | ЛМД | 989 | 7790 | 7,9 | [86, 87] |
| | <i>Ceriporiopsis sub-vermispore</i> | 743–770 | 5 147–6 330 | 6,7–8,5 | |
| | ЛМД | 7 590 | 13,500 | 1,77 | |
| | ОС-ЛМД | 6 530 | 16,800 | 2,57 | |
| | ЭОЛ | 3 070 | 5410 | 1,77 | |
| Тополь { <i>Populus trichocarpa</i> } | ЛМД | – | 8 550 | 2,7 | [88] |
| | КЛ | – | 7 500–8 280 | 2,2–3,0 | |
| Просо { <i>Panicum virgatum</i> var. Kanelow} | ЛМД | 2 070 | 5 100 | 2,5 | [89] |
| | ЭОЛ | 980 | 4 200 | 4,3 | |
| | Органосольвентный этанолом + измельчение | 1 580 | 5750 | 3,6 | |
| Осина { <i>Populus albaglandulosa</i> } | ЛМД | 4 176 | 13,250 | 3,17 | [90] |
| | Сверхкритическая вода | 1 042–1 357 | 1 655–4 429 | 1,59–3,26 | |
| | Сверхкритическая вода + катализатор | 949–1097 | 1 526–2 753 | 1,55–2,63 | |
| Гребенщик ветвистый { <i>Tamarix ramosissima</i> } | ЛМД | 2155 | 3 750 | 1,74 | [91] |
| | Сверхкритическая вода | 1 380–2 250 | 2 690–3 950 | 1,76–1,95 | |
| Опилки сосны скрученной широкохвойной | Сульфитная (LS-SP165) | 810 | 1440 | 1,77 | [92] |
| Коммерческая хвойная древесина | Сульфитная (LSD-748) | 4800 | 14,000 | 2,92 | [92] |
| Солома пшеницы | Уксусная кислота | 2 330–2 760 | 3 960–4 330 | 1,57–1,70 | [93] |
| | Уксусная + муравьиная кислоты | 2 650–2 660 | 4 140–4 170 | 1,56–1,57 | |
| | Метанол | 2 630 | 4 340 | 1,65 | |
| | этанол | 2 500 | 4 280 | 1,71 | |
| Ель { <i>Douglas fir</i> } | ЛМД | – | 7 760 | – | [94] |
| | Глубокие эвтектические растворители | – | 1340 | – | |
| Бамбук { <i>Bamboo</i> } | ЛМД | 5 410 | 12 090 | 2,23 | [95] |
| | КЛ (муравьиная) | 4 450 | 10 020 | 2,23 | |

Примечание. ЛМД – лигнин молотой древесины (лигнин Бьёркмана); ЩЛ – щелочной лигнин; КЛ – предварительная обработка разбавленными кислотами; ЭОЛ – этанольный органосольвентный лигнин; ОС-ЛМД – органосольвентный лигнин из измельченной древесины.

Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение образцов этаноллигнина осины и пихты были исследованы с использованием гель-проникающей хроматографии [96].

В табл. 4 и на рис. 4 представлены результаты определения молекулярной массы этаноллигнина осины и пихты после растворения в хлороформе в течение 2, 4, 6 и 24 ч. Все измерения проводились в трех параллелях, поэтому в табл. 4 приведены средние значения молекулярных масс и полидисперсности образцов этаноллигнина из древесины осины и пихты.

Таблица 4

Средние значения молекулярных масс и полидисперсности образцов этаноллигнина из древесины осины и пихты

| Образец | Продолжительность растворения, ч | M_n | M_w | D |
|----------|----------------------------------|-------|-------|------|
| Осина 1 | 2 | 677 | 1454 | 2,15 |
| Осина 2 | 4 | 685 | 1466 | 2,14 |
| Осина3 | 6 | 695 | 1479 | 2,13 |
| Осина 24 | 24 | 647 | 1369 | 2,11 |
| Пихта 1 | 2 | 467 | 726 | 1,56 |
| Пихта 2 | 4 | 467 | 733 | 1,57 |
| Пихта 3 | 6 | 475 | 757 | 1,59 |
| Пихта 24 | 24 | 431 | 694 | 1,61 |

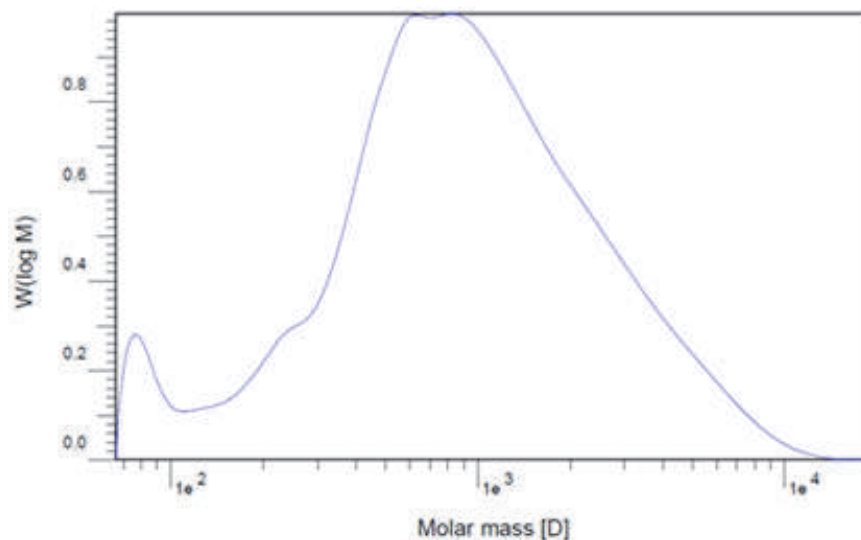
Установлено, что образцы лигнинов характеризуются широким спектром молекулярных масс в диапазоне 100–10 000 Да. Пик на хроматограммах с молекулярной массой менее 100 Да вероятно является низкомолекулярной примесью. В целом характер молекулярно-массового распределения образцов схож между собой. Так, в хроматограммах образцов этаноллигнина осины можно выделить три пика с ММ ~250, ~600, ~900, которые сильно перекрываются (рис. 4, а). Аналогичный характер молекулярно-массового распределения присущ и образцам этаноллигнина пихты, но с несколько меньшей молекулярной массой пиков ~250, ~550, ~700 (рис. 4, б)

С увеличением продолжительности растворения образцов с 2 до 6 ч несколько выросла доля более высокомолекулярных фракций в основном пике.

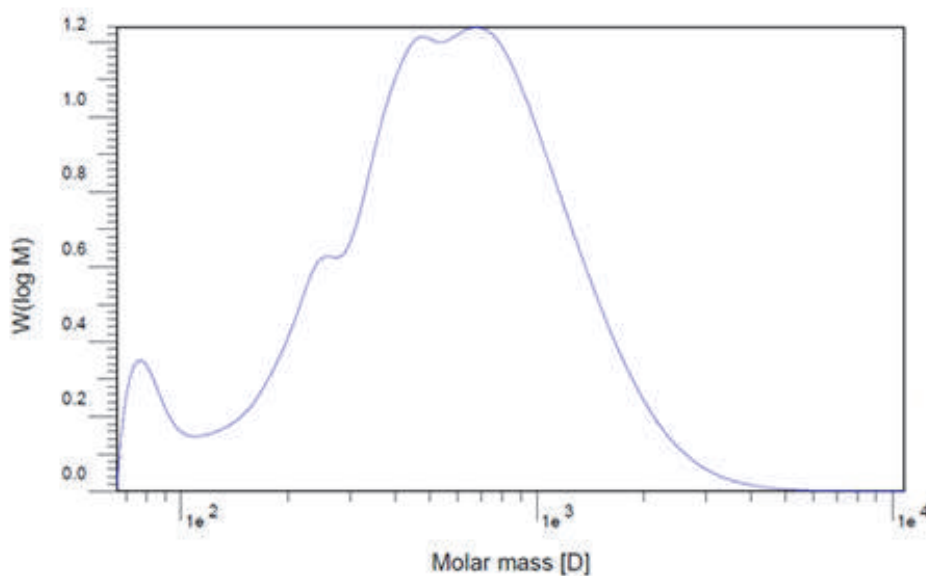
Средние значения молекулярных масс, полидисперсности и характеристики растворимости образцов представлены в табл. 5.

Уксуснокислотные лигнины пихты, березы (образцы 1–5), а также щелочной лигнин осины имеют слабую растворимость в хлороформе, их растворы имели слабую окраску (от бесцветной до слабо-желтой), вследствие чего анализ ГПХ данных образцов был затруднен. В частности, в образце 1 прописались только 2 повторности, а в образцах 2 и 5 пики имели

очень низкую интенсивность. Наблюдались узкое молекулярно-массовое распределение и довольно низкая молекулярная масса растворимой части уксуснокислотных лигнинов (рис. 5).



a



б

Рис. 4. Гель-хроматограммы образцов этаноллигнинов древесины осины (*a*) и пихты (*б*)

Отдельно стоит выделить уксуснокислотный лигнин пихты (образец 2), полученный пероксидной делигнификацией древесины пихты в присутствии катализатора TiO_2 . Профиль его хроматограммы характеризуется двумя пиками, с более высокой средней молекулярной массой $M_n \sim 472$, $M_w \sim 604$, а также молекулами до 2 кДа (рис. 5, *б*).

Характеристики растворимости образцов и ГПХ

| № п/п | Название образца | Растворимость образцов | После фильтрования | M_n | M_w | D |
|-------|---|---|--------------------------------|-------|-------|------|
| 1 | Уксуснокислотный лигнин – пихта (без кат, атм. давл) | Слабоокрашенный желтый раствор с темными нерастворимыми частицами лигнина | Практически прозрачный | 376 | 496 | 1,32 |
| 2 | Уксуснокислотный лигнин – пихта (TiO_2 , атм. давл) | Слабоокрашенный желтый раствор с темными нерастворимыми частицами лигнина | Практически прозрачный | 472 | 604 | 1,28 |
| 3 | Уксуснокислотный лигнин – пихта (H_2SO_4 , атм. давл.) | Слабоокрашенный желтый раствор с темными нерастворимыми частицами лигнина | Бледно-желтый раствор | 314 | 441 | 1,41 |
| 4 | Уксуснокислотный лигнин – береза (TiO_2) | Более интенсивное окрашивание – растворение неполное | Желтоватый раствор | 316 | 470 | 1,49 |
| 5 | Муравьинокислотный лигнин пихты, атм. давл. | Практически прозрачный раствор | Прозрачный | 338 | 547 | 1,62 |
| 6 | Ацетон-лигнин осины | Интенсивное темное окрашивание | Интенсивное темное окрашивание | 335 | 516 | 1,54 |
| 7 | Щелочной лигнин осины | Слабоокрашенный желтоватый (как 4). Много нерастворенных частиц | Цвет не менялся | 344 | 503 | 1,46 |
| 8 | Крафт-лигнин соломы пшеницы | Желтый, с темными частицами | Цвет не менялся | 229 | 371 | 1,62 |
| 9 | Крафт-лигнин бука | Красновато-оранжевый | Цвет не менялся | 304 | 471 | 1,55 |
| 10 | Этаноллигнин лиственницы | Красновато-оранжевый | Цвет не менялся | 239 | 417 | 1,75 |

Муравьинокислотный лигнин пихты имеет практически прозрачный хлороформный экстракт, но картина ГПХ несколько другая, нежели в уксуснокислотных лигнинах: максимальные массы молекул до 5 кДа, при $M_n \sim 338$, $M_w \sim 547$ и достаточно высокой степени полидисперсности 1,62 (рис. 6).

Образцы лигнинов 6–9 в целом характеризуются одним пиком и относительно небольшой степенью полидисперсности (около 1,5). Максимальные молекулярные массы растворимых лигнинов при этом не превышают 2 кДа. Образцы 6–7 из древесины осины, несмотря на различие в окраске, имеют приблизительно одинаковое молекулярно-массовое распределение. Крафт-лигнин соломы имеет минимальные молекулярные массы

хлороформного экстракта $M_n \sim 229$, $M_w \sim 371$. А ГПХ крафт-лигнина бука в целом повторяет картину остальных лигнинов.

Этаноллигнин лиственницы (образец 10) имеет аномально низкие показатели молекулярных масс $M_n \sim 239$, $M_w \sim 417$ по сравнению с этаноллигнинами осины и пихты и довольно большую степень полидисперсности 1,75. Возможно, это связано с особенностями лигнинов из данной древесины либо со способом получения.

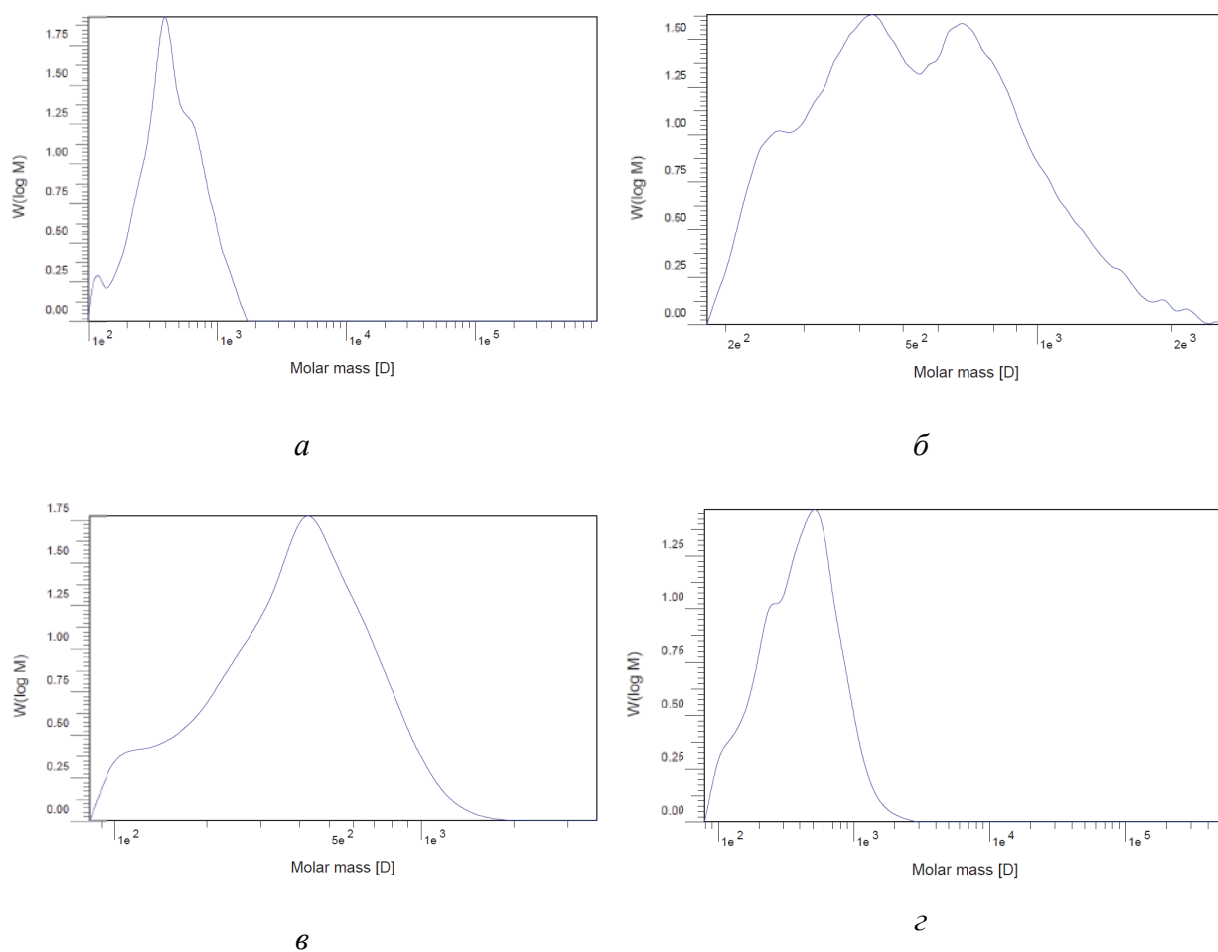


Рис. 5. ГПХ уксуснокислотных лигнинов пихты: образец 1 (*a*), образец 2 (*б*); образец 3 (*в*) и лигнина березы (TiO_2) (*г*)

Для всех исследуемых образцов лигнинов не удалось добиться полного растворения в хлороформе (см. табл. 5). Предположительно, в раствор переходят только низкомолекулярные фракции и олигомеры, причем доля таких фракций в большинстве образцов достаточно низкая. Таким образом, проведенные ГПХ-исследования характеризуют только хлороформный экстракт лигнинов.

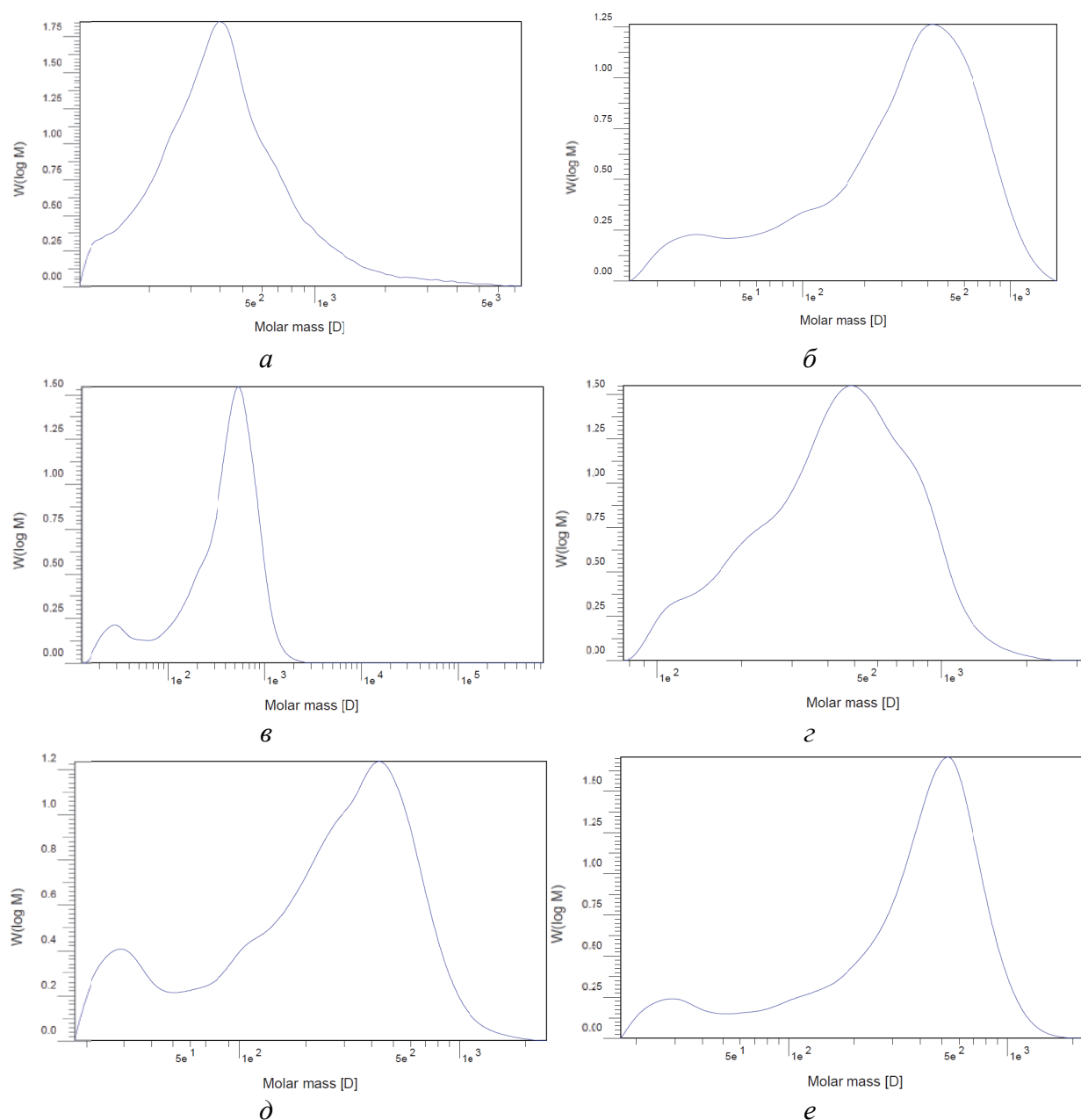


Рис. 6. ГПХ муравьинокислотных лигнина пихты (*a*); лиственницы (*б*); ацетон-лигнина осины (*в*); щелочного лигнина осины (*г*); крафт-лигнина соломы пшеницы (*д*); крафт-лигнина бука (*е*)

По данным проведенных исследований можно сделать предварительный вывод о молекулярно-массовом распределении образцов органосольVENTных лигнинов пихты и осины. Образцы характеризуются невысокой степенью полидисперсности, основная доля фракций лигнинов приходится на интервал 500–3 000 Да, что хорошо согласуется с литературными данными [90, 97].

1.3. Термохимические свойства лигнинов

Элементный состав образцов лигнинов, выделенных из древесины осины различными методами, приведен в табл. 6.

Таблица 6

Состав образцов лигнина

| Тип лигнина | Содержание, мас. %* | | | Зольность, мас. %* |
|------------------|---------------------|------|-----|--------------------|
| | С | О | Н | |
| Уксуснокислотный | 63,7 | 33,0 | 5,2 | 0,1 |
| Щелочной | 61,9 | 31,9 | 5,5 | 0,1 |
| Сернокислотный | 64,6 | 30,4 | 5,2 | 0,6 |
| Этаноллигнин | 64,5 | 26,7 | 6,8 | 0,4 |

*В расчете на абсолютно сухой лигнин.

ИК-спектры образцов лигнина содержат несколько типичных основных полос поглощения (табл. 7).

Таблица 7

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах образцов лигнинов, выделенных из древесины осины различными способами

| Положения полосы поглощения, см ⁻¹ | Отнесение полосы поглощения |
|---|--|
| 3 460–3 412 | Валентные колебания ОН (вовлеченные в водородную связь ОН-группы, широкая полоса) |
| 3 000–2 842 | Валентные колебания С–Н в метильных и метиленовых группах (обычно две четко выраженные полосы – ~2945 см ⁻¹ (ср.) и ~2 850 см ⁻¹ (сл.) |
| 1 738–1 709 | Валентные колебания несопряженных С=О |
| 1 605–1 593 | С–С – валентные колебания ароматического кольца + С=О валентные колебания |
| 1 515–1 505 | С–С – валентные ароматические скелетные колебания |
| 1 470–1 460 | Деформационные колебания связи С–Н (асимметричные) |
| 1 430–1 422 | С–С – валентные ароматические скелетные колебания с С–Н ассиметричными плоскостными деформационными колебаниями в метоксильных группах |
| 1 370–1 365 | Деформационные колебания связи С–Н (симметричные) |
| 1 330–1 325 | Скелетные колебания сиригильного кольца |
| 1 270–1 275 | Скелетные колебания гваяцильного кольца |

| Положения полосы поглощения, см^{-1} | Отнесение полосы поглощения |
|---|--|
| 1 128–1 125 | Ароматические С–Н – плоскостные деформационные колебания (типичные для сиригильных звеньев) + С–О валентные колебания во вторичных спиртах + С–О–С ассиметричные валентные колебания |
| 1 085–1 030 | Деформационные колебания связей С–О и С–Н |

Отнесение полос было проведено в соответствии с литературными данными [98–100]

Значительное различие в спектрах лигнинов наблюдалось в области поглощения С=О групп, входящих в состав карбоксильных групп (1 738–1 709 см^{-1}). Наибольшая пиковая интенсивность этой полосы характерна для спектра уксуснокислотного лигнина, примерно в 1,5 и 3 раза выше, чем в спектрах сернокислотного и щелочного лигнинов, соответственно. Интенсивностью полос поглощения в области 1 430–1 422 см^{-1} , которые могут быть отнесены к деформационным колебаниям метоксильных групп, уменьшается в ряду уксуснокислотный > сернокислотный >> щелочной. В спектре сернокислотного лигнина наблюдаются высокая интенсивность полос поглощения в области 1 605–1 593 см^{-1} , характерной для С–С валентных колебаний ароматического кольца. Существенные различия наблюдаются также в области 1 128–1 125 см^{-1} , где проявляются полосы поглощения валентных колебаний С–О-связей, характерных для вторичных гидроксильных групп и ассиметричных валентные колебаний С–О–С. Наличие этих полос указывает на присутствие значительного количества кислородсодержащих функциональных групп в уксуснокислотном и сернокислотном лигнинах. Соотношение интенсивности полос поглощения при 1 270 и 1 330 см^{-1} можно использовать для оценки наличия гваяцильных и сиригильных групп [26]. Для уксуснокислотного лигнина оно составляет 0,83, сернокислотного – 0,44, щелочного – 0,40.

Исследование выделенных образцов лигнина методом термогравиметрии показало, что процесс их термического разложения может быть разделен на две стадии (рис. 7). Первая стадия наиболее отчетливо проявляется на дифференциальной кривой потери массы в виде пика при 311 °С в процессе разложения уксуснокислотного лигнина. На наличии этой стадии в процессе разложения сернокислотного и щелочного лигнинов указывают перегибы на дифференциальных кривых потери массы при 270 и 250 °С соответственно. Вторая стадия, основная, для всех типов лигнина характеризуется ярко выраженными пиками в области температур 364–407 °С, при этом скорость разложения сернокислотного и щелочного лигнинов

в точке перегиба кривой достигала 3,4–3,5 мас.%/мин и 2,1 мас.%/мин для уксуснокислотного лигнина.

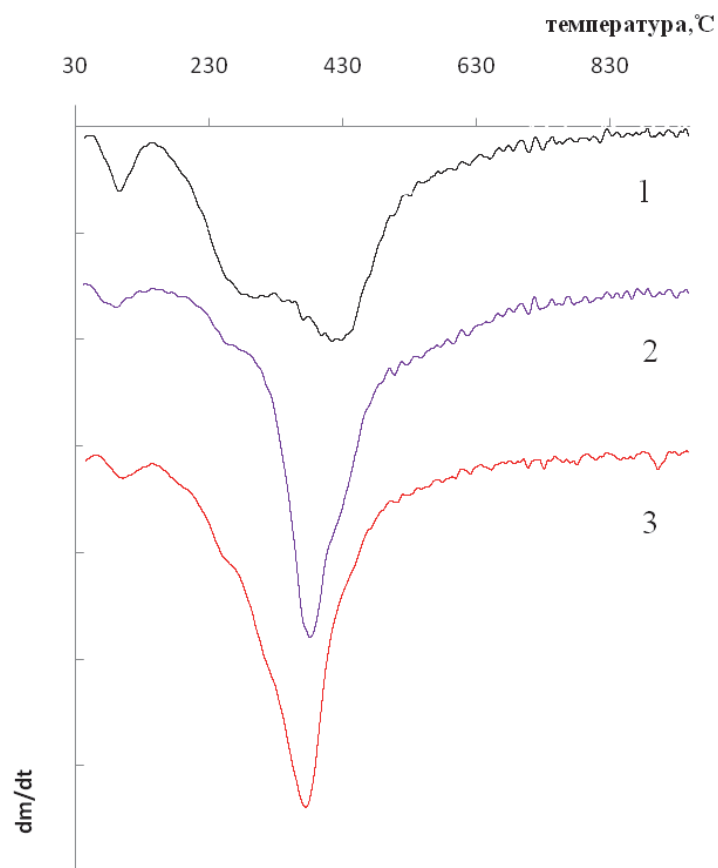


Рис. 7. Дифференциальные кривые потери массы для образцов лигнина, выделенных из древесины осины: 1 – уксуснокислотным; 2 – щелочным; 3 – сернокислотным методами

Способ выделения лигнинов оказывает существенное влияние на показатели их термического превращения, рассчитанные по результатам термогравиметрических исследований (табл. 8). Максимальные показатели степеней превращения в летучие продукты как на стадии 1, так и суммарные (стадия 1 + стадия 2) были получены для уксуснокислотного лигнина. Температуры максимумов разложения для щелочного лигнина существенно ниже соответствующих показателей для уксуснокислотного и сернокислотного лигнинов.

Летучие продукты разложения лигнинов анализировались методом масс-спектрометрии. Выбор исследуемых масс был произведен в соответствии с данным, приведенными в работе [101].

Из табл. 9 следует, что в ряду исследуемых образцов наибольшее количество метана образуется при термическом разложении сернокислотного

лигнина, при этом для всех образцов основная часть метана образуется на второй стадии.

Таблица 8

Показатели термического разложения лигнинов рассчитанных из результатов термогравиметрических исследований образцов лигнинов

| Тип лигнина | Температура максимумов, °C | | Степень конверсии, мас. % | |
|------------------|----------------------------|----------|---------------------------|-----------|
| | Стадия 1 | Стадия 2 | Стадия 1 | Суммарная |
| Уксуснокислотный | 311 | 407 | 13,0 | 61,4 |
| Щелочной | 250 | 364 | 4,4 | 60,2 |
| Сернокислотный | 270 | 378 | 4,3 | 55,2 |

Таблица 9

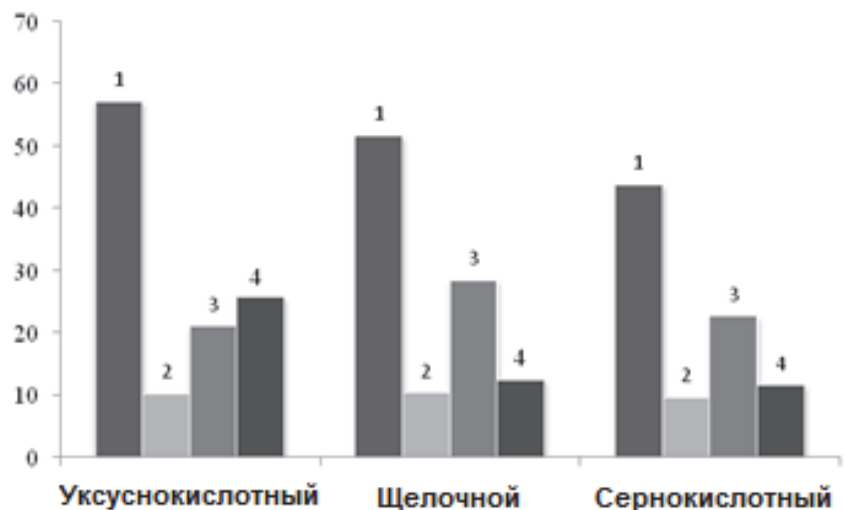
Интегральная интенсивность исследуемых масс (условные единицы) некоторых низкомолекулярных продуктов термического разложения лигнинов

| Тип лигнина | CH ₄ <i>m/z</i> = 16 | H ₂ O <i>m/z</i> = 18 | HCHO <i>m/z</i> = 30 | CO ₂ <i>m/z</i> = 44 |
|------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|------------------------------------|
| Уксуснокислотный | 5,910 | 36,065 | 1210 | 28,027 |
| Щелочной | 4,699 | 25,763 | 1,647 | 7,083 |
| Сернокислотный | 8,320 | 31,656 | 1,257 | 18,604 |

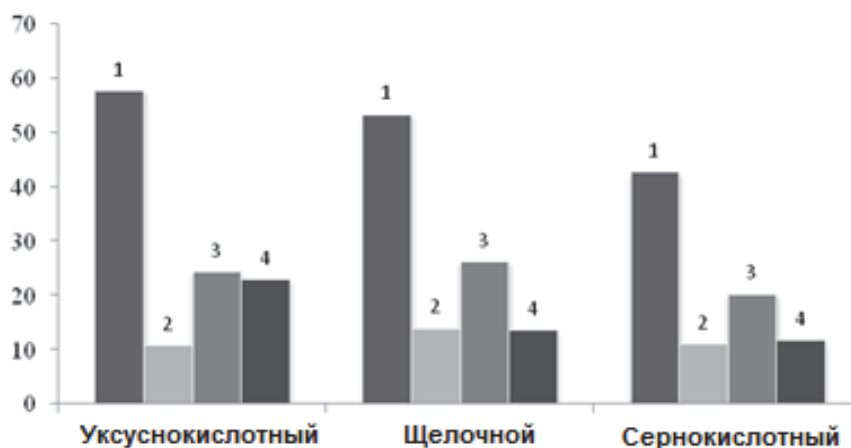
Наибольшее количество H₂O и CO₂ образуется в случае разложения уксуснокислотного лигнина, следует подчеркнуть, что значительная часть этих веществ образуется на первой стадии: 17,7 % и 21,4 % от общего количества H₂O и CO₂ соответственно. Эти данные показывают, что образование летучих продуктов в процессе термической деструкции лигнинов происходит в результате деструкции связей, содержащих кислород. Согласно литературным данным, в этой области температур при пиролизе лигнина могут разрушаться следующие связи в структурном звене лигнина: при 250 °C C_β – C_γ с γ-спиртовой группой, при 300 °C C_{ар} – C_α с α-бензильной группой, а также между структурными звеньями: при 170–220 °C алкиларильная эфирная C_β–OC_{ар}, при 250 °C алкиларильная эфирная C_α–OC_{ар} [102]. Кроме того, может протекать процесс декарбоксилирования, повышенное содержание карбоксильных групп в составе уксуснокислотного лигнина было отмечено нами выше, при обсуждении результатов исследования образцов лигнина методом ИК-спектроскопии.

В процессе термического растворения лигнинов в среде этилового и изопропилового спиртов при 400 °C и давлении 5 МПа способ выделения лигнина оказывает значительное влияние на его степень конверсии и выход жидких продуктов (рис. 8). Максимальные величины конверсии (57,2 и 57,6 мас.%) были достигнуты в опытах с уксуснокислотным лигнином. Наиболее высокие выходы выкипающих до 180 °C жидких продуктов

(26,0–28,5 мас.%) были получены в случае щелочного лигнина. Наименьшие степень конверсии и выход жидких продуктов наблюдались для сернокислотного лигнина, который имеет наиболее конденсированную структуру.



a



б

Рис. 8. Влияние способа выделения лигнина из древесины осины на показатели его терморазложения в этиловом спирте (*a*), в изопропиловом спирте (*б*) при 400 °C: 1 – степень конверсии; 2 – выход фракции жидких продуктов, кипящих выше 180 °C; 3 – выход фракции жидких продуктов, выкипающих до 180 °C; 4 – выход газа

При терморазложении этаноллигнина в сверхкритическом этаноле температура процесса оказывает существенное влияние на конверсию лигнина, а также на выход и состав жидких, газообразных и твердых продуктов (рис. 9).

Наиболее высокая конверсия лигнина достигнута при температуре 280 °С, максимальный выход бензолрастворимой фракции жидких продуктов – при 300 °С. Увеличение температуры процесса до 400 °С снижает конверсию этаноллигнина и выход фракций жидких продуктов. Одновременно увеличивается выход газообразных продуктов с 0,8 до 17,5 мас.% и возрастает выход твердого остатка с 14,7 до 43,0 мас.%. Полученные данные свидетельствуют о том, что с ростом температуры процесса возрастает вклад вторичных реакций термической деструкции и коксования первичных продуктов деполимеризации этаноллигнина.

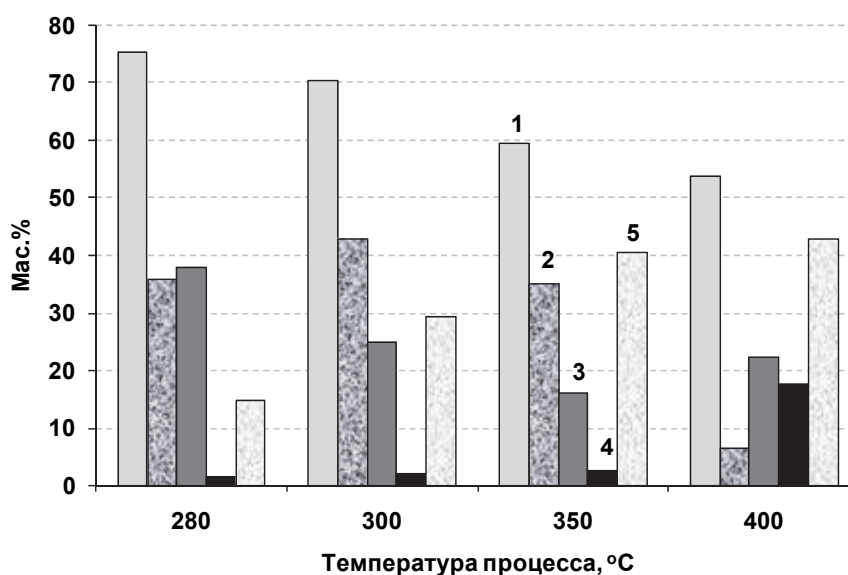


Рис. 9. Влияние температуры процесса терморастворения этаноллигнина в сверхкритическом этаноле на конверсию (1) и выход бензолрастворимых (2), этанолрастворимых (3), газообразных (4) и твердых (5) продуктов

Методом ГХ-МС в бензолрастворимых продуктах было идентифицировано более 80 индивидуальных соединений, принадлежащих к различным классам органических веществ. В табл. 10 приведены вещества, содержание которых в продуктах превышает 1 отн.%.

Они относятся к типичным продуктам деполимеризации лигнина – производным бензола и фенола, а также содержат преимущественно этиловые эфиры карбоновых кислот. Наличие эфиров в продуктах превращения органосольвентных лигнинов отмечалось в ряде работ [103, 104] и объяснялось протеканием реакций этерификации спиртами продуктов деполимеризации лигнинов.

В составе фенольных продуктов преобладают 2,6-диметоксифенол (сирингол) и 3,5-диметокси-4-гидрокси-фенил-ацетальдегид (рис. 10).

Таблица 10

Вещественный состав продуктов превращения этаноллигнина

| Время выхода, мин | Содержание, %* | | | | Соединение |
|-------------------|----------------|--------|--------|--------|---|
| | 280°C | 300 °C | 350 °C | 400 °C | |
| 13,74 | 2,3 | 2,1 | 2,0 | 2,0 | Фенол |
| 17,56 | – | 0,1 | 0,2 | 1,2 | 4-метилфенол |
| 17,98 | 0,8 | 2,3 | 3,8 | 3,4 | 2-метоксифенол (гваякол) |
| 19,84 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 1,0 | 2-этилфенол |
| 20,16 | – | – | 0,1 | 1,0 | 2,4-диметилфенол |
| 21,57 | 1,3 | 4,5 | 6,3 | 5,3 | 2-метокси-4-метилфенол |
| 23,68 | – | 0,4 | 0,5 | 4,0 | 3-метокси-1,2-бензолдиол |
| 24,19 | 1,3 | 2,6 | 3,6 | 3,7 | 4-этил-2-метоксифенол |
| 25,42 | сл | 0,2 | 0,3 | 1,7 | 3-метокси-5-метилфенол |
| 26,25 | 3,6 | 10,7 | 11,3 | 9,5 | 2,6-диметоксифенол (сирингол) |
| 26,59 | сл | сл | сл | 4,6 | 3,4-диметоксифенол |
| 26,68 | 1,7 | 4,3 | 4,2 | 3,0 | 2-метокси-4-пропилфенол |
| 28,79 | 7,5 | 17,4 | 17,9 | 14,8 | 1,2,4-триметоксибензол |
| 30,76 | 7,1 | 9,0 | 7,7 | 9,2 | 5-трет-бутилпирогаллол |
| 32,59 | 1,4 | 0,3 | 0,1 | – | 2,6-диметокси-4- (2-пропенил)-фенол |
| 32,76 | 10,4 | 17,4 | 15,0 | 8,6 | 3,5-диметокси-4-гидроксифенил ацетальдегид (гомосирингилальдегид) |
| 33,89 | 2,1 | 0,1 | 0,2 | – | 3-метокси-2-нафтол |
| 34,43 | 7,5 | 3,7 | 4,0 | 3,3 | диметиловый эфир декандиовой кислоты |
| 34,79 | 3,4 | – | – | – | 2,6-диметокси-4- (1-пропенил) фенол |
| 35,49 | 1,0 | 1,1 | 0,2 | 0,1 | 1-(4-гидрокси-3,5-диметоксифенил)-этанон (ацетосирингон) |
| 36,30 | 1,0 | 0,9 | 0,7 | 0,5 | Сирингилацетон |
| 37,63 | 1,4 | 0,9 | 0,5 | 0,2 | 3,4,5-триметоксифенилуксусная кислота |
| 40,90 | 11,1 | 4,8 | 4,7 | 4,0 | Этиловый эфир гексадекановой кислоты |
| 46,13 | 2,9 | 0,3 | 0,1 | 0,1 | Этиловый эфир 9,12-октадекадиеновой кислоты |
| 46,39 | 12,1 | 4,3 | 3,9 | 2,6 | Этиловый эфир 9-октадеценновой кислоты |
| 47,55 | 7,6 | 2,6 | 2,9 | 2,8 | Этиловый эфир октадекановой кислоты |
| 55,32 | 2,5 | 2,8 | 2,5 | 1,7 | Метиловый эфир дегидроабиетиновой кислоты |

* % от суммы площадей всех пиков.

Максимальное их количество обнаружено в жидких продуктах, полученных деполимеризацией лигнина при 300 °C – 10,7 и 17,4 % соответственно и при 350 °C – 11,3 и 15,0 % соответственно. 2-Метоксифенол (гваякол) образуется в меньших количествах, и максимальное его содержание (3,8 %) обнаружено в жидких продуктах, полученных деполимеризацией этаноллигнина при температуре 350 °C. Метоксибензолы представлены в основном 1,2,4-три-метоксибензолом, содержание которого достигает 17,4–17,9 %.

Групповой состав бензолрастворимых жидких продуктов деполимеризации этаноллигнина в сверхкритическом этаноле приведен в табл. 11.

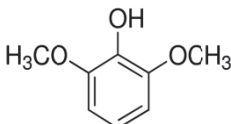
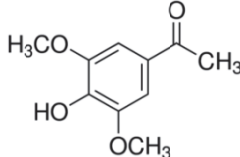
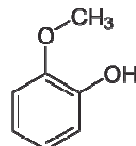
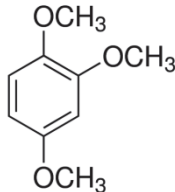
| | | | |
|--|--|---|--|
|  <p>2,6-диметокси- фенол (сирингол)</p> |  <p>3,5-диметокси-4- гидрокси-фенил- ацетальдегид</p> |  <p>2-метокси-фенол (гваякол)</p> |  <p>1,2,4- триметоксибензол</p> |
|--|--|---|--|

Рис. 10. Структурные формулы преобладающих фенольных продуктов деполимеризации этаноллигнина в сверхкритическом этаноле

Таблица 11

Влияние температуры процесса деполимеризации этаноллигнина в сверхкритическом этаноле на групповой состав бензолрастворимых продуктов (данные ГЖХ-МС)

| Соединения | Содержание, %* | | | |
|-----------------------|----------------|--------|--------|--------|
| | 280 °С | 300 °С | 350 °С | 400 °С |
| Фенолы | 37,4 | 55,9 | 56,9 | 58,6 |
| В т.ч. метоксифенолы | 27,9 | 44,7 | 45,9 | 44,2 |
| Сложные эфиры кислот | 43,8 | 18,5 | 18,1 | 14,4 |
| Производные бензола | 7,5 | 17,8 | 18,4 | 18,8 |
| В т.ч. метоксибензолы | 7,5 | 17,4 | 17,9 | 14,8 |

* % от суммы площадей всех пиков.

Увеличение температуры процесса термопревращения этаноллигнина с 280 до 300 °С сопровождается значительным ростом относительного содержания фенолов и метоксибензолов в образующихся бензолрастворимых продуктах. Дальнейшее повышение температуры до 350–400 °С не приводит к существенному изменению состава жидких продуктов, растворимых в бензоле.

В результате проведенного исследования было установлено, что в процессе термопревращения этаноллигнина в сверхкритическом этаноле температура оказывает существенное влияние на конверсию лигнина, выход и состав жидких и газообразных продуктов. Наиболее высокая конверсия лигнина (74 мас. %) достигнута при температуре 280 °С, максимальный выход бензолрастворимой фракции жидких продуктов (42 мас. %) – при температуре 300 °С.

Увеличение температуры процесса деполимеризации этаноллигнина в среде сверхкритического этанола с 280 до 300 °С приводит к росту в образующихся жидких продуктах относительного содержания метоксифенолов в 1,6 раза и метоксибензолов в 2,3 раза. Дальнейшее повышение температуры до 400 °С не приводит к существенному изменению состава продуктов. В составе фенольных продуктов преобладают 2,6-диметоксифенол (сирингол) и 3,5-диметокси-4-гидроксифенил ацетальдегид. Максимальное их количество обнаружено в жидких продуктах, полученных деполимеризацией этаноллигнина при 300 °С (10,7 и 17,4 % соответственно) и при 350 °С (11,3 и 15,0 % соответственно). 2-Метоксифенол (гваякол) образуется в меньших количествах и максимальное его содержание (3,8 %) обнаружено в жидких продуктах, полученных деполимеризацией этаноллигнина при температуре 350 °С. Метоксибензолы представлены в основном 1,2,4-триметоксибензолом, содержание которого достигает 17,4–17,9 % при температурах процесса 300 и 350 °С.

ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ

2.1. Продукты из технических лигнинов

Основным направлением утилизации лигнина в настоящее время является его сжигание. Большая часть сульфатного лигнина сжигается с целью регенерации химикатов отработанного щелока. Теплота сгорания органических веществ щелока составляет 23,4 МДж/кг. В сульфитных методах сжигание отработанных щелоков возможно только в случае натриевого, магниевого или аммониевого оснований. Возросшие требования к охране водоемов от загрязнения стимулируют использование отработанных сульфитных щелоков в качестве источника энергии. Щелоки от традиционной сульфитной варки на кальциевом основании при сжигании вызывают значительные трудности, связанные с образованием накипи.

Различные пути переработки технических лигнинов представлены на рис. 11.

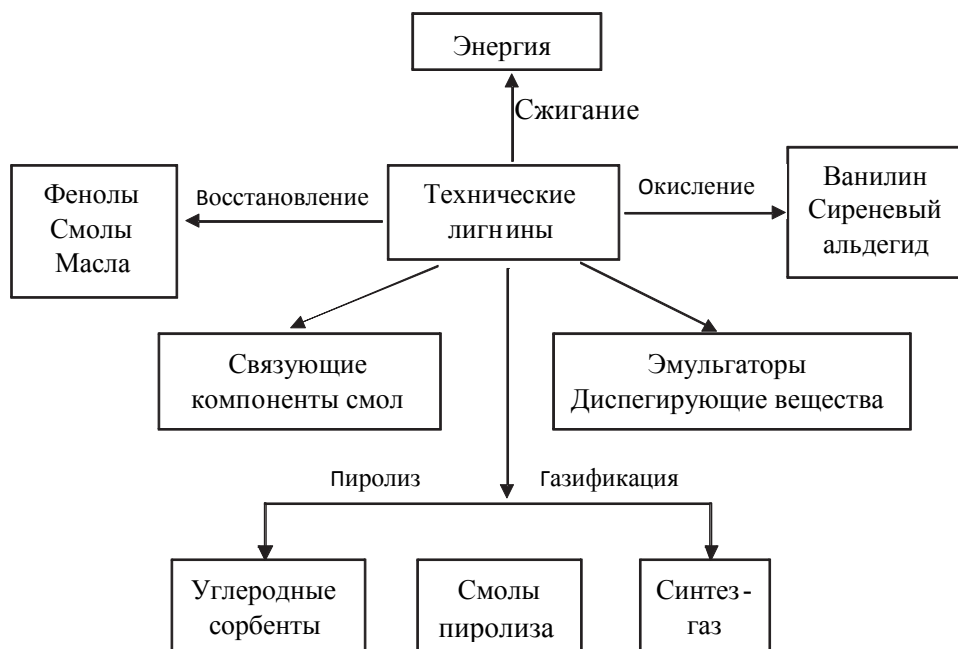


Рис. 11. Переработка технических лигнинов

Щелочной лигнин осаждают из отработанных щелоков с высоким выходом при подкислении (до pH 8–9) и отфильтровывают. После раство-

рения осажденного смолообразного продукта («кислой соли») в воде и повторного осаждения горячей разбавленной серной кислотой полученный лигнин становится растворимым только в растворах щелочей. Это ограничивает возможности его практического применения. Щелочные лигнины превращают сульфированием в водорастворимые лигносульфонаты. Можно получать продукты с различной степенью сульфирования и растворимостью в разных растворителях в зависимости от дальнейшего использования. Сульфатные лигнины можно также модифицировать превращением в простые и сложные эфиры путем нитрования, хлорирования, окисления или деметилирования.

Лигносульфонаты представляют собой основную составную часть органических веществ отработанных сульфитных щелоков (около 60–70 %). Это полидисперсные продукты с молекулярной массой у хвойных лигносульфонатов от нескольких сотен до 200 000 и более.

Отработанные сульфитные щелоки можно использовать непосредственно в разбавленном или концентрированном состоянии, а также в виде сухого остатка. Для многих целей предпочитают получать очищенные продукты – выделенные лигносульфоновые кислоты или (чаще) их соли.

Лигносульфонаты можно модифицировать заменой катиона кальция на другие катионы. Получены лигносульфонаты железа, цинка и хрома обработкой лигносульфонатов кальция растворимыми сульфатами указанных катионов с осаждением нерастворимого сульфата кальция.

Щелочные лигнины, лигносульфонаты и модифицированные лигнины находят самое разнообразное применение. Их используют в качестве диспергаторов (для углеродной сажи, инсектицидов, гербицидов, пестицидов, глин, красителей, пигментов, керамических материалов); эмульгаторов, стабилизаторов и наполнителей (для почв, дорожных покрытий, асфальта, восков, каучуков, мыла, латексов, пены для огнетушения); соединений, связывающих металлы (в технологической воде, сельскохозяйственных микроудобрениях); добавок (к бурильным растворам, бетону, цементу, моющим составам, дубильным веществам, резинам, пластикам на основе виниловых мономеров); связующих и клеящих веществ (для гранулированных кормов, типографской краски, слоистых пластиков, литейных форм, руд); частичных заменителей реагентов (при получении карбамидоформальдегидных и феполо-формальдегидных смол, фурановых и эпоксидных смол, полиуретанов).

Лигносульфонаты традиционно используют в качестве дубителей или добавок к хромовым дубителям.

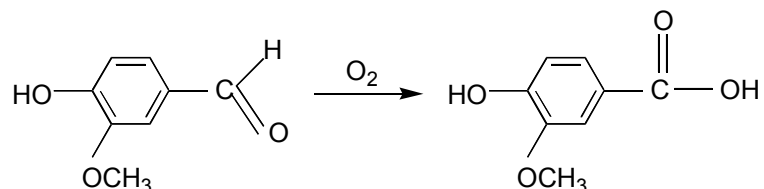
Натриевые производные сульфатных лигнинов используются в качестве анионных и катионных стабилизаторов и эмульгаторов асфальтовых эмульсий, а также водных эмульсий парафина и нефти. Диспергирующие

свойства лигносульфонатов используют в разнообразных областях – для диспергирования керамических материалов, глин, красителей, углеродной сажи, инсектицидов. Выпускаются поверхностно-активные препараты для стандартных пестицидов и гербицидов.

В промышленности производство ванилина из лигносульфонатов в нашей стране было реализовано на Сясьском ЦБК. Эта технология имеет ряд существенных недостатков: низкий выход ванилина на стадии окисления, технологически сложный и капризный метод экстракции ванилина высокотоксичным бензолом, невысокий технологический уровень процессов выделения и очистки ванилина. В целом производство ванилина в стране с начала 1960-х гг. к концу 80-х гг. сократилось с 360 до 120 т и в настоящее время прекращено полностью.

Принципиальные отличия западных производств от технологии Сясьского ЦБК – использование катализаторов, повышающих селективность окисления лигносульфонатов и выделение ванилина из щелочной реакционной массы экстракцией ванилата натрия бутанолом или изопропанолом. Фирма «Vorregaard» (Швеция) применяла процесс ультрацентрифугирования щелоков для выделения наиболее подходящей для окисления ванилин фракции лигносульфонатов.

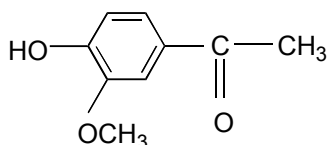
В институте химии бумаги (США) был разработан способ простой конверсии ванилина в ванилиновую кислоту:



На основе ванилина и ванилиновой кислоты было получено много ценных производных, сложных эфиров и других органических продуктов. Этилванилат нашел применение в качестве консерванта для пищевых продуктов и в медицине как профилактическое средство от солнечных ожогов и при лечении грибковых заболеваний кожи. В дальнейшем из ванилина были получены сотни родственных соединений, многие из которых нашли ряд применений (ацетованиллон, сириновый альдегид, сириновая кислота, 5-карбоксиванилин и др.).

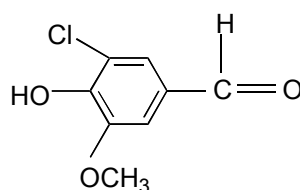
Из ванилина получен диэтиламид ванилиновой кислоты, который успешно используется в случаях острого нарушения кровообращения, отравлениях барбитуратами и для снятия наркоза.

Американская фирма «Маратон корпорейшен» получает ацетованиллон чистотой 99 %:



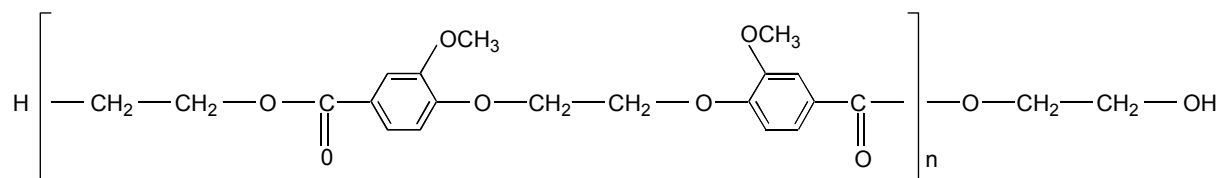
Химические свойства этого продукта позволили применить его в синтезе фотохимикатов, пищевых консервантов, фармацевтических препаратов, инсектофунгицидов, антиоксидатов, растительных гормонов и красителей.

Производное ванилина, 5-хлорванилина, является препаратом, обладающим высоким фунгицидным действием против грибковых культур. При концентрации 5:10000 в культуральной среде развитие грибка полностью прекращается:



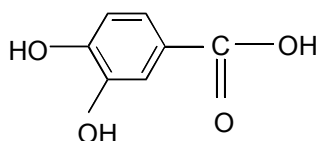
Ванилиновая кислота является потенциальным сырьем для синтеза полимеров, так как она имеет бифункциональные группы – карбоксильную и фенольную.

Линейные полиэфиры, по американским патентным данным, получают на основе ванилиновой кислоты, этилендибромида и этиленгликоля:

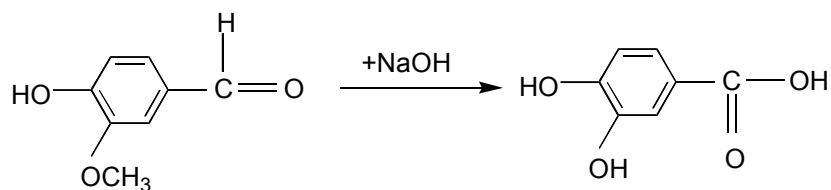


Полиэфир может быть получен в виде волокна или нитей: он обладает способностью формоваться при прессовании и плавиться. Полученный продукт подобен полиэфиру, образующемуся на основе терефталевой кислоты: он бесцветен, имеет высокую точку плавления, стоек по отношению к органическим растворителям. Экономичность нового способа получения искусственного волокна на основе ванилиновой кислоты пока не ясна. По некоторым данным, в Японии имеется опытный завод по получению нового волокна, названного терилен.

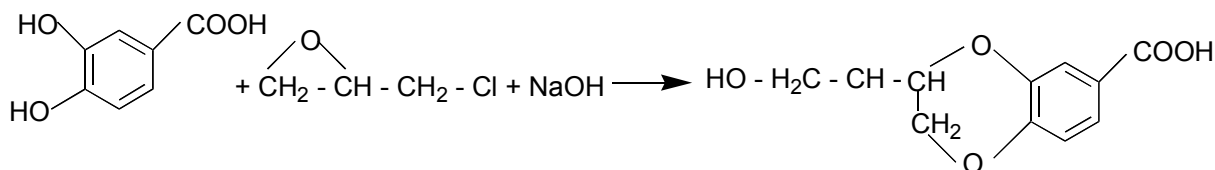
Более ценное по качеству волокно получается на основе протокатеховой кислоты:



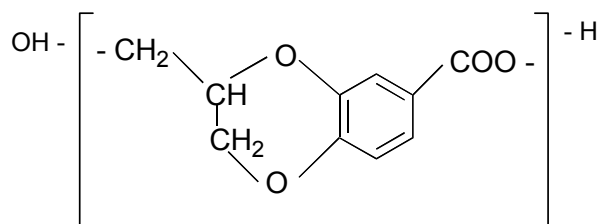
Протокатеховая кислота – кристаллическое вещество с температурой плавления 194 °С – получается из ванилина при воздействии на него щелочью при температуре 245 °С:



Синтез полимера проводится по следующей схеме:

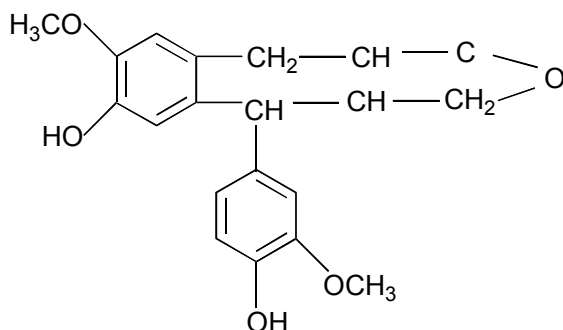


Полимеризация при 270 °С дает полиэфир:



Новое волокно типа дакрон плавится при 200 °С, обладает высокой прочностью, легко окрашивается и незначительно адсорбирует влагу. Технологию производства этого волокна разработала японская компания «Коукайгоу Рейон энд Палп К°».

Из сульфитного щелока компания «Кроун Целлербах» получает конидендрин и конидендрол, выпускаемые на рынок в виде товарной продукции:



Конидендрол или нор-конидендрин применяется как антиоксидант для увеличения продолжительности хранения различных масел и маслосо-

держащих продуктов. Он может быть использован для улучшения качества оберточной бумаги, применяемой как упаковочный материал в пищевой промышленности. Его применяют для стабилизации смазочных масел, ненасыщенных углеводородных жидкостей, виниловых мономеров, бутадиенсополимеров. По своей цене он вполне конкурентоспособен с продажными антиоксидантами.

Специфическое применение ванилина – синтез L-дигидроксифенилаланина («L-dopa»), используемого при лечении болезни Паркинсона.

В настоящее время, кроме ванилина, в промышленных масштабах из лигнина получают диметилсульфид (ДМС) и диметилсульфоксид (ДМСО). Чаще всего ДМС получают из сульфатных черных щелоков, в которых уже присутствуют щелочь и сульфид натрия. В принципе ДМС и ММ можно получить и из натронного лигнина или очищенных сульфитных щелоков.

Используют ДМС и ММ в качестве одоранта для природного газа, в органическом синтезе, а ДМС и как растворитель. Наиболее важным производным ДМС является продукт его окисления ДМСО, один из отличных растворителей. Используют ДМСО в качестве растворителя для биологических и фармацевтических препаратов, в производстве синтетических волокон, для селективной экстракции в нефтехимии, в качестве носителя гербицидов, инсектицидов, лекарственных веществ, а также как реагент и каталитический растворитель в разнообразных химических реакциях.

Проведены широкие исследования по использованию лигнина при синтезе фенолформальдегидных связующих для древесных композиционных материалов, таких, как фанера, древесностружечные и древесноволокнистые плиты. В этих связующих можно заменить лигнином до 70 % фенольного компонента без ухудшения прочности и водостойкости получаемых изделий.

В последние годы большое внимание уделяется вопросу утилизации органических компонентов щелока. В Японии из сульфитных щелоков вырабатывается около 50, а в США и Канаде примерно 150 видов продуктов.

Недостаток природных таннидов стимулировал создание производства синтетических дубителей на основе лигнина. В большинстве случаев лигносульфоновая кислота конденсировалась с фенолформальдегидной смолой.

За последние годы предложены и испытаны синтанты на основе смесей резорцинфурфурольных смол и лигносульфонатов. Определено, что при добавке 25–50 % лигнинного материала получается дубитель, при обработке которым кожи приобретают те же качества, что и при обработке натуральными таннинами.

Натриевые и аммонийные лигносульфонаты применяются и как добавка к дорогостоящим растительным дубителям, таким как квебрахо. Они могут быть также использованы как экстрактивные растворители для рас-

тительных дубителей, дисперсионное средство для синтанов, в качестве регуляторов pH, отбеливающих агентов и восстановителей в производстве хромовых дубителей.

Лигносульфоновые кислоты применяются в производстве катионообменников, используемых для смягчения и деминерализации воды.

Для получения катионообменных смол с карбоксильными группами осуществляют конденсацию сульфитных щелоков с малеиновым ангидридом и формалином. Анионообменники на основе лигносульфонатов получают конденсацией с органическими азотными основаниями – моно-, ди- и полиаминами в присутствии альдегидов или кетонов. Сравнительно низкая стоимость катионо- и анионообменников на основе лигносульфонатов обеспечивает их широкое применение для разделения водных растворов различных солей и кислот.

За последние годы изыскивают пути получения из лигносульфонатов органических азотсодержащих удобрений.

В Швеции фирма «Vycosin-AB» выпускает в продажу продукт под названием «Vycobalt», получаемый из отработанного щелока аммонийно-бисульфитной варки, в котором лигнин и остаточные углеводы превращены в удобрение.

Раствор щелочного лигнина является эффективным усилителем каучука на стадии латекса.

Значительным преимуществом лигнина по сравнению с сажей является возможность получать с ним цветную резину. Кроме того, лигнин в композиции с каучуком может служить как диспергатор и противостаритель.

Щелочной лигнин подробно исследовали в качестве ингредиента термореактивных фенольных смол. Являясь в основном фенольным продуктом, он реагирует с формальдегидом, фурфуролом и другими альдегидами, образуя смолы в присутствии кислых или щелочных катализаторов. В фенолформальдегидных смолах он может частично заменить фенол без ухудшения качества пресс-порошков.

2.2. Продукты из гидролизного лигнина

Гидролизный лигнин (ГЛ) – производственный отход гидролизной промышленности – сложная смесь веществ гидролитического распада древесных остатков, включающая собственно лигнин, часть трудногидролизуемых полисахаридов, редуцирующие вещества (моносахариды, фурфурол), смолы, зольные элементы, остатки серной и органических кислот, влагу (до 70 %). Гранулометрический состав ГЛ колеблется в широких

пределах. Технический ГЛ меняется по составу от варки к варке, и его аналитическая характеристика – среднестатистическая величина.

Гидролизный лигнин существенно отличается от нативного и технических лигнинов, получаемых при производстве целлюлозы. В нем значительно уменьшено содержание основных функциональных групп, кроме метоксильных, устойчивых в процессе гидролиза. ГЛ не растворяется в щелочах и в полярных растворителях. Структура ГЛ характеризуется наличием полиароматических систем, которые при окислении щелочным перманганатом дают бензолполикарбоновые кислоты.

Наибольший интерес среди продуктов пиролиза лигнина представляет уголь, необходимый ряду отраслей химической промышленности (сероуглеродной, активных углей и др.). В качестве товарного продукта уголь должен содержать не более 10–15 % летучих веществ и представлять собой совершенно однородный продукт с равномерной и достаточно высокой степенью переугливания.

Однако свойства гидролизного лигнина колеблются в широких пределах, а при недостатке сырья, плохих условиях его транспорта и хранения практически нерегулируемы.

Разработана технология полусухого формования гидролизного лигнина. Испытания показали, что гранулированный лигнин может с успехом заменить до 20–30 % дефицитного древесного угля.

Брикетирование лигнина имеет некоторые преимущества перед грануляцией, так как для его осуществления можно воспользоваться высокопроизводительными прессами. Однако сушка порошкообразного лигнина до влажности 15–16 % сопровождается частичным пересушиванием его, что чревато опасностью воспламенения сухой лигнинной пыли. Кроме того, по механической прочности лигнинные брикеты и угли на их основе уступают гранулированным углям.

При пиролизе брикетов выход кускового угля 40–45 %, содержание в нем углерода до 90 %, выход смол в среднем 14 %, содержание фенолов в смоле 50–55 % (пирокатехина 15 %), выход газа 15 % с калорийностью 21–25,2 МДж. Применение лигнинуглебrikетов при выплавке высококремнистых сплавов существенно улучшает работу электропечей: увеличивается скорость и полнота восстановления, уменьшается удельный расход электроэнергии, обеспечивается лучший сход шихты и т. д.

Потребность в брикетированном лигнинном восстановителе для черной и цветной металлургии может составить до 3,5 млн т в год (лигнина 65 %-й влажности).

Из лигнина можно получать различные виды осветляющих углей.

Из всех видов углей наилучшими обесцвечивающими свойствами обладает лигнинный уголь с фосфорным ангидридом. Адсорбционная активность углей наиболее высока при введении $ZnCl_2$ и P_2O_5 .

Гидролизный лигнин был предложен для получения активного осветляющего угля типа «коллактивита». Производство коллактивита мощностью 1,5 тыс. т а. с. продукта было освоено на Ферганском и Краснодарском химических заводах. В качестве готового продукта коллактивит выпускают в виде суспензии или пасты с содержанием от 15 до 40 % сухих веществ. По способности обесцвечивать ксилозные растворы и пентозные гидролизаты он не уступает активным углям, получаемым из древесины.

Одним из способов практического использования лигнина с влажностью 65 % является газификация его смеси с торфом или щепой в обычных газогенераторах.

При пиролизе гидролизного лигнина традиционными методами (реактор с неподвижным слоем сырья) образуется 15–30 % вес. угля, 15–20 % вес. нерастворимых в воде смол, 5–7 % вес. растворимых смол, 25–27 % вес. воды, 20–25 % вес. неконденсируемых газов. Содержащаяся в гидролизном лигнине сульфатная сера удаляется в основном в виде сероводорода. Последующая газификация образовавшегося угля водяным паром в реакторе с неподвижным слоем при 750–800 °С и давлении 2,0–2,5 МПа позволяет получить синтез-газ с выходом 1,7–1,9 м³ на 1 кг сухого лигнина. Состав газа: Н₂ 63–67 % об., СО 9–13 % об., СО₂ 21–25 % об., СН₄ % об. – остальное.

Путем активации лигниновых углей получают дешевые углеродные сорбенты. Оптимальные режимные параметры процесса активации углей, температура, состав активирующей смеси, продолжительность активации, обеспечивающие достижение требуемых адсорбционных характеристик, зависят от структуры и текстуры исходного лигнинового угля. Как следует из рис. 12, повышенной способностью к адсорбции I₂ отличаются углеродные сорбенты 1–3, получаемые активацией водяным паром продуктов карбонизации гидролизного лигнина, обладающих слабой адсорбционной активностью в отношении I₂.

При активации образцов углей, имеющих достаточно развитую пористую структуру и, следовательно, повышенную способность к адсорбции I₂ (образцы 4–6) не достигается увеличение их адсорбционной активности вследствие снижения объема микропор в процессе активации. Следует отметить, что скорость газификации поверхностного углерода в процессе активации зависит от степени структурной упорядоченности углеродного материала. Наиболее легко и быстро газифицируется углерод в разупорядоченных областях углеродной поверхности.

На основе дешевых порошкообразных сорбентов, получаемых пиролизом и активацией древесного сырья, целесообразно получать формованные углеродные сорбенты различной формы и размеров. Схема их получения приведена на рис. 13.

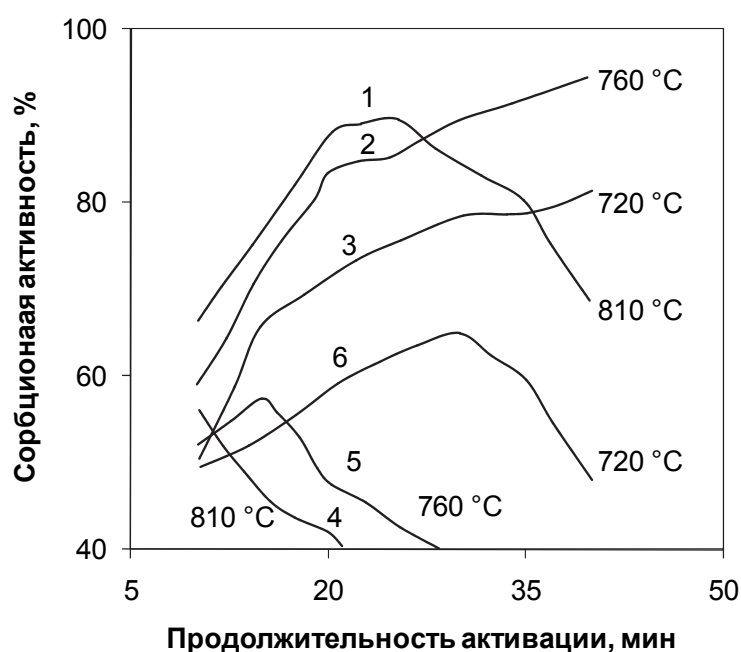


Рис. 12. Влияние продолжительности и температуры активации углей из гидролизного лигнина водяным паром на их сорбционную активность: 1–3 – образец с начальной активностью по йоду 7 %; 4–6 – образец с начальной активностью по йоду 42 %

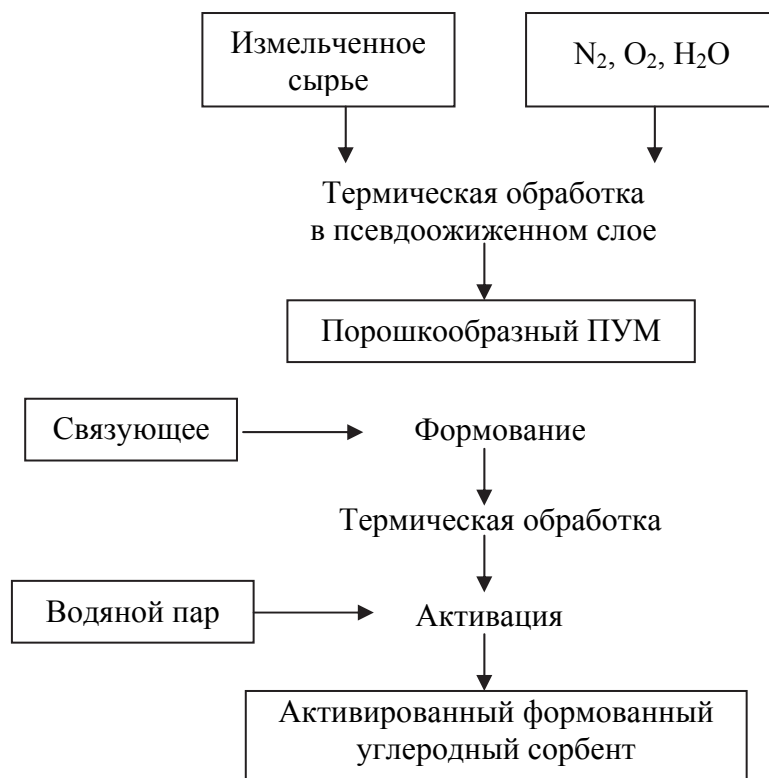


Рис. 13. Схема получения формованных углеродных сорбентов из гидролизного лигнина

В качестве связующих материалов используют каменноугольные и нефтяные пеки и смолы, легкополимеризующиеся композиции типа фенолформальдегидных, эпоксидных и других смол и т. д.

При активации формованных углеродных сорбентов снижается их механическая прочность. Влияние продолжительности активации формованного сорбента на основе порошкообразного угля из лигнина на его механическую прочность и адсорбционную способность иллюстрируется рис. 14.

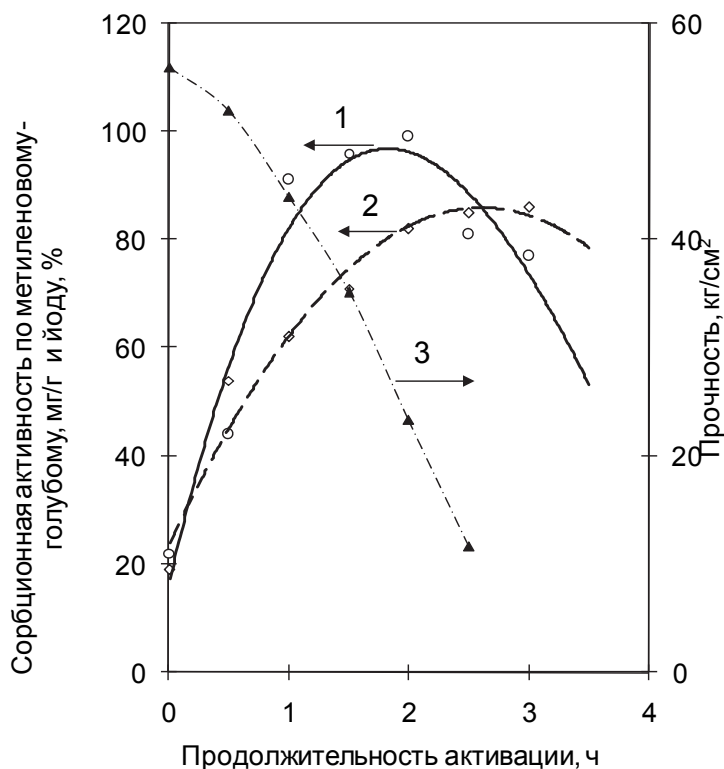


Рис. 14. Влияние продолжительности активации водяным паром при 80 °С на свойства формованного сорбента, полученного из лигнинного угля и нефтяного пека: 1 – сорбция метиленового голубого, 2 – сорбция йода, 3 – механическая прочность

Вследствие значительного снижения механической прочности активированного сорбента продолжительность активации не должна превышать 1–2 ч.

Повышение механической прочности формованных сорбентов достигается увеличением содержания связующего материала.

Химическая модификация лигнина позволяет получать новые продукты для различных областей применения.

Производство нитролигнина освоено на Андижанском гидролизном заводе. Основной областью применения нитролигнина является нефтегазо-

вая промышленность, где он используется в качестве эффективного регулятора структурно-механических свойств глинистых растворов. Применение нитролигнина при бурения дает возможность значительно снизить расходы щелочи, реагента и утяжелителя, что приводит к значительной экономии и облегчает работу бурильщиков. Хлорлигнин является активным понизителем вязкости буровых растворов, применяющихся для промывки скважин с целью очистки забоя от измельченной породы и улучшения состояния стенок скважин. При соответствующих дозировках хлорлигнин может защищать буровые растворы от коагуляции минеральными солями. Это свойство делает его ценным реагентом при бурении в геологических разрезах с большой минерализацией пластовых вод.

Хлорлигнин придает биостойкость и атмосфероустойчивость техническим тканям; он может быть также использован как флотореагент при обратной флотации руд тяжелых металлов.

Разработаны метод дробного окисления гидролизного лигнина азотной кислотой и технологический регламент получения новых биологически активных продуктов – хинонных нитрополикарбоновых кислот (ХНПК), реализованный на опытно-промышленной установке Андиганского гидролизного завода.

ХНПК и их соли при концентрации 50–100 мг/л, введенные в корневую или в вегетативную массу растений, увеличивают урожайность ряда овощных культур и картофеля на 15–20 %. Отмечено также, что содержание хлорофилла в наземной части растений увеличивается в 1,5–2 раза. В качестве товарного продукта, выпускаемого Андиганским заводом, были широко испытаны аммонийные соли ХНПК, названные сокращенно АПК.

Окислительная деструкция лигнина в щелочном растворе при определенных условиях температуры и давления дает возможность превратить 75–80 % органического вещества лигнина в органические кислоты – летучие и нелетучие. При использовании в качестве щелочного реагента водного аммиака образуются аммонийные соли муравьиной, уксусной, янтарной, гликолевой и других кислот.

Новые субстраты (они названы оксидатами) могут быть использованы для биохимической переработки в дрожжи, отличающиеся высоким содержанием белка (50–52 %). Выход дрожжей составляет 10–12 % (от массы а. с. лигнина).

После аммонолиза в лигнине значительно увеличивается содержание карбоксильных и общих ОН-групп (14,3 и 20,9 % соответственно). Эти группы принимают участие в процессах ионообмена и комплексообразования с окисями и гидроокисями железа, что приводит к модификации ржавчины в стабильные водонерастворимые продукты. Получаемый про-

дукт выполняет двоякую роль: преобразователя ржавчины и грунта, по которому наносят защитные лакокрасочные покрытия.

На основе гидролизного лигнина организован выпуск медицинского препарата «Полифепан», обладающего высокими сорбционными свойствами. Гидролизный лигнин, полученный после варки древесины, подвергают обработке 2 %-ным водным раствором едкого натра. Затем – трехступенчатой отмывке холодной водой от лигногуминовых веществ и щелочи. Промытый лигнин подкисляют расчетным количеством 2,3–2,5%-ной уксусной кислоты, для последующего удаления которой применяют трехступенчатую отмывку холодной водой. Полученный продукт обезвоживают, подсушивают и размалывают на шаровой мельнице.

В медицинском лигнине содержится до 75 % мелкой фракции (менее 0,25 мм). Химический состав препарата, %: лигнина – 77; кислоты – 0; золы – 2; трудногидролизуемых полисахаридов – 18; редуцирующих веществ – 0; смолистых – 3.

Медицинский лигнин обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к различным микроорганизмам – носителям инфекционных заболеваний. Эффективность применения лигнинного препарата объясняется его способностью поглощать и прочно удерживать на высокоразвитых поверхностях болезнетворные бактерии и токсины, находящиеся в кишечнике, которые затем удаляются из организма вместе с лигнином естественным путем при дефекации.

Номенклатурная комиссия фармакологического комитета Минздрава СССР присвоила препарату медицинского лигнина название «Полифепан»; он разрешен к применению как бактерий-адсорбирующее средство.

На основе гидролизного лигнина получены новые лечебные препараты «Билигнины», которые селективно адсорбируют желчные кислоты и 3-липопротеиды.

Глава 3

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ИЗ ЛИГНИНОВ

3.1. Каталитический пиролиз лигнинов

Наиболее простыми и эффективными методами деполимеризации и деструкции лигнина являются термические, основные из которых: пиролиз без доступа воздуха, пиролиз в среде водорода (гидропиролиз), пиролиз в среде воды (акватермолиз), термическое растворение в среде органических растворителей [10, 105]. При этом лигнин подвергается деполимеризации в сухом виде, в среде воды, в среде органических растворителей. В целом древесный лигнин более термически стабилен, чем целлюлоза, а продуктом его термического разложения является сложная смесь ароматических и кислородсодержащих веществ.

На рис. 15 и 16 приведен теоретический выход мономеров, димеров и полимеров (в том числе олигомеров), которые могут быть получены из лигнина лиственных и хвойных пород древесины в зависимости от количества C_9-O-C_9 -связей, подвергнувшихся деструкции [105–107]. Согласно этим данным содержание лигнина в лиственных и хвойных породах древесины составляет 20 и 25 %, а общая доля всех арил – эфирных связей 75 и 57 % соответственно. Выходы мономеров и димеров рассчитаны как $x2L$ и $x2(1-x)L$ соответственно, где x – это отношение связей, подвергнувшихся деструкции к общему числу связей $C-O-C$ и $C-C$, а L – содержание лигнина в древесине.

На рис. 16 показано, что если разрушаются только C_9-O-C_9 связи, общий выход мономеров будет выше, чем димеров. Кроме того, несмотря на то, что хвойные породы древесины содержат больше лигнина, чем лиственные, максимальный выход мономеров, которые могут быть получены из хвойных пород (примерно 81 г/кг древесины) значительно ниже, чем из лиственных (примерно 112 г/кг древесины).

Традиционным методом термохимической переработки растительного сырья в энергоносители является пиролиз (термическое разложение без доступа кислорода при 500–800 °С). Образующийся при этом пиролитический газ (водород, CO , CO_2 и углеводороды) обладает высокой теплотворной способностью и может быть использован в качестве топочного газа

[105], а жидкие продукты (смолы пиролиза) рассматриваются в качестве сырья для получения разнообразных веществ. Выход и состав продуктов пиролиза лигнина, значительно отличается от выхода и состава продуктов пиролиза древесины и других лигноцеллюлозных материалов. Кроме того, способ выделения лигнина из биомассы оказывает существенное влияние на показатели процесса его пиролиза. Согласно данным термогравиметрического исследования пиролиз лигнина происходит в более широком диапазоне температур (160–900 °C), по сравнению с полисахаридами (220–400 °C) [108]. Кроме того, выход углеродного остатка из лигнинов значительно выше, чем из карбогидратов и нефракционированной биомассы. Смолы пиролиза лигнинов представляют собой сложные смеси преимущественно высококипящих ароматических и кислородсодержащих соединений, индивидуальное содержание каждого из которых в продуктах обычно не превышает нескольких процентов. Молекулярная масса образующихся веществ изменяется в широких пределах от легких углеводородов до олигомеров. Смолы пиролиза химически не стабильны, с течением времени подвергаются полимеризации. Твердый остаток пиролиза, как правило, имеет низкую удельную поверхность (5 м²/г). Мольные соотношения С/О и С/Н в твердом остатке увеличиваются с увеличением температуры пиролиза [109]. Некоторые результаты пиролиза образцов лигнина, выделенных из древесины различными методами, приведены в табл. 12.

Исследуются различные методы, позволяющие увеличить выход и качество состава жидких продуктов пиролиза лигнина. Так под воздействием энергии ионизирующего излучения в условиях высокотемпературного радиолиза (400–500 °C) в токе метана или пропан-бутановой смеси лигнин распадается на ароматические углеводороды [121, 122]. По сравнению с обычным термолизом, при радиационном нагреве выход органических жидких продуктов возрастает в два раза и достигает 35 мас.%. В углеводородной атмосфере полученные продукты радиолиза превращаются в циклические и ациклические алканы, производные тетрагидрофурана и простые эфиры. Этот сложный процесс позволяет получать из лигнина жидкие продукты, соответствующие фракционному составу моторного топлива и имеющие октановое число 90 [121, 122].

Использование твердых кислотных катализаторов, таких как HZSM-5 в пиролизе лигнина также может приводить к существенному увеличению выхода жидких продуктов [123–126].

Предварительная химическая обработка лигноцеллюлозных материалов NaOH и H₂O₂ приводит к увеличению реакционной способности лигнина в процессах пиролиза [127]. Исследовано влияние предварительной химической обработки скорлупы кокосовых орехов NaOH, H₂O₂, и Ca(OH)₂ на каталитический пиролиз лигнина, входящего в их состав.

В качестве катализаторов использовали HZSM-5, HY и мезопористый Al-MCM-41. Показано, что в присутствии катализаторов Al-MCM-41 и H-ZSM-5 выход фенолов достигает 90 и 80 мас. % соответственно [128].

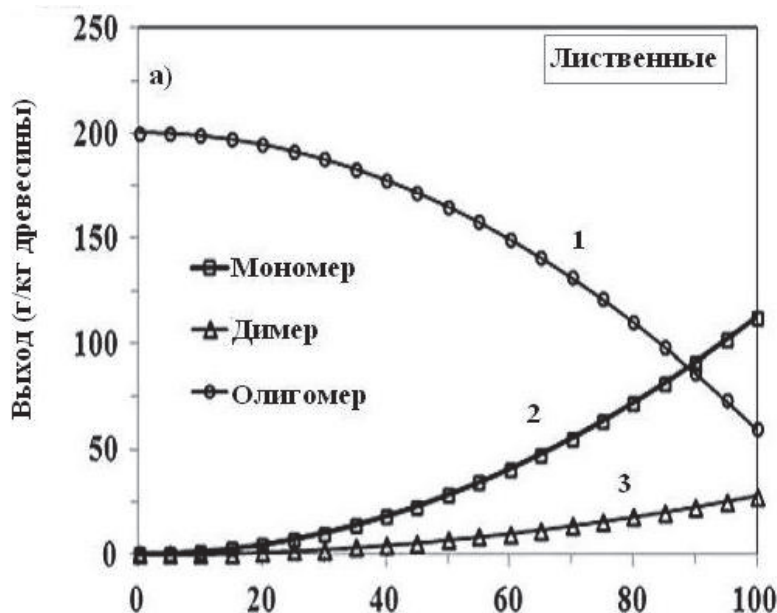


Рис. 15. Теоретический выход мономеров, димеров, олигомеров, образующихся при расщеплении связей C_9-O-C_9 лигнина лиственных пород

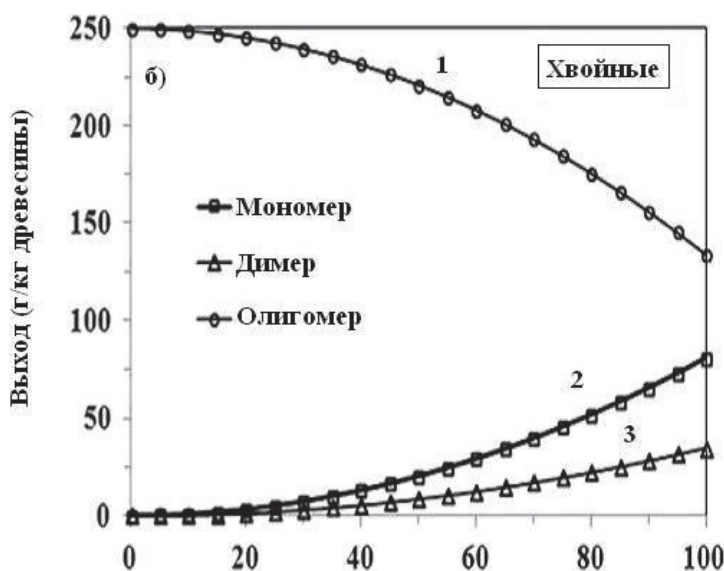


Рис. 16. Теоретический выход мономеров, димеров, олигомеров, образующихся при расщеплении связей C_9-O-C_9 лигнина хвойных пород

Возрастает интерес к разработке процессов совместного превращения лигнина с синтетическими полимерами [129–131].

Таблица 12

**Выход жидких и твердых продуктов при пиролизе образцов лигнина,
выделенных из древесины различными методами**

| Тип лигнина | T, °C | Выход продуктов, мас. % | | Ссылки |
|-----------------------------------|-------|-------------------------|-----------------|--------|
| | | масла | твердый остаток | |
| Крафт | 550 | 23 | 41 | [110] |
| Крафт | 700 | 44 | 38 | [111] |
| Крафт | 800 | 19 | 45 | [112] |
| Лигносульфонат | 550 | 40 | 45 | [113] |
| Щелочной | 530 | 31 | 49 | [114] |
| Щелочной | 650 | 70 | 15 | [115] |
| Органосольвентный | 500 | 16 | 81 | [116] |
| Органосольвентный | 550 | 16 | 63 | [110] |
| Органосольвентный | 550 | 34 | 33 | [117] |
| Органосольвентный | 560 | 52 | 19 | [118] |
| Гидролизный | 500 | 58 | 27 | [114] |
| Гидролизный | 650 | 63 | 17 | [115] |
| Получен взрывным автогидролизом | 550 | 33 | 50 | [119] |
| Получен измельчением древесины | 600 | 36 | 40 | [120] |
| Получен ферментативным гидролизом | 500 | 24 | 69 | [116] |

Было исследовано влияние относительного содержания полипропилена и лигнина в исходной смеси на выход продуктов их совместного пиролиза в инертной атмосфере, а также на состав образующихся углеводородных смесей [132].

Были использованы промышленные образцы атактического полипропилена производства Томского нефтехимического комбината (размер частиц менее 1 мм) и гидролизного лигнина с Красноярского биохимического завода (размер частиц менее 0,1 мм), высушенного при 100 °C до влажности не более 1 % по массе.

Пиролиз полипропилена, лигнина и их смесей проводили при 400 °C в инертной атмосфере. Выбор данной температуры был основан на результатах проведенных ранее исследований, которые показали, что в этих условиях достигается максимальный выход дистиллятных продуктов из смеси синтетических и природных полимеров.

В этих условиях (рис. 17) полипропилен в отсутствие лигнина практически полностью превращается в жидкие и газообразные продукты, причем выход первых преобладает и составляет более 95 % по массе. Добавление к полипропилену гидролизного лигнина приводит к снижению как степени конверсии смеси, так и выхода жидких углеводородов, причем эти показатели снижаются пропорционально увеличению содержания лигнина в смеси. При пиролизе гидролизного лигнина в отсутствие полипропилена степень конверсии и выход жидких продуктов существенно ниже, чем в случае пи-

ролиза полипропилена (массовая доля 39 и 4 % соответственно), однако в первом случае наблюдается высокий выход газообразных продуктов и водной фракции, содержащей водорастворимые углеводороды.

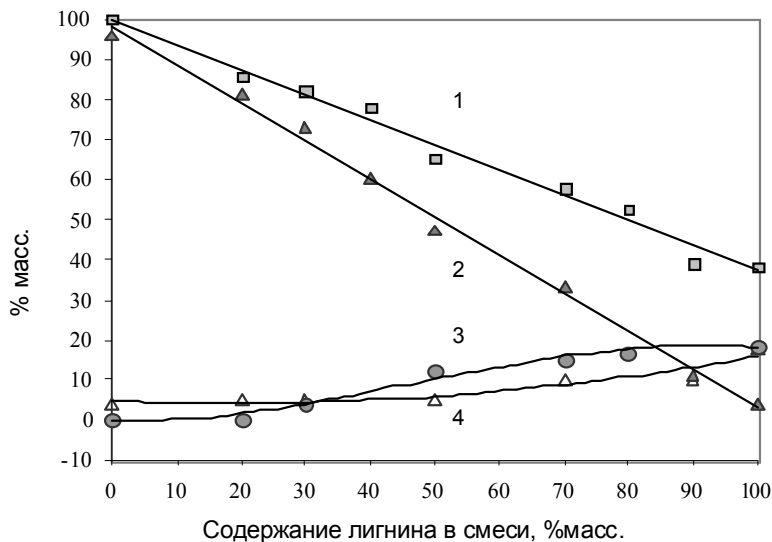


Рис. 17. Влияние состава исходной смеси на показатели процесса совместного пиролиза гидролизного лигнина и атактического полипропилена в инертной среде (400 °С, 1 час): 1 — конверсия, 2 — суммарный выход жидких продуктов, 3 — выход водной фракции, 4 — выход газов

Относительное содержание легкокипящей (< 180 °С) и высококипящей (> 180 °С) фракций в жидких углеводородных продуктах пиролиза зависит от соотношения компонентов в исходной смеси (см. рис. 15). В случае пиролиза полипропилена массовая доля высококипящей фракции в жидких продуктах составляет почти 80 %, что согласуется с известными литературными данными [133]. Обнаружен неаддитивный характер изменения соотношения легкой и тяжелой фракций жидких продуктов в зависимости от содержания лигнина в смеси лигнин/полипропилен. Добавление к полипропилену от 20 до 50 % лигнина от массы исходной смеси приводит к существенному увеличению содержания легкой фракции, выкипающей до 180 °С. Жидкие продукты с максимальным содержанием легкокипящей фракции (массовая доля 52 %) были получены при пиролизе смеси, содержащей 30 % лигнина и 70 % полипропилена (по массе). Это в 2,2 раза превышает сумму выхода легких фракций, независимо полученных при пиролизе образцов лигнина и полипропилена. Его наличие, очевидно, обусловлено протеканием химических реакций между реакционноспособными соединениями, образующимися при термическом разложении полипропилена и лигнина.

На рис. 18 приведены спектры ATR (нарушенного полного внутреннего отражения) легкокипящей фракции, образующейся при пиролизе атактического полипропилена (кривая 1) и его совместном пиролизе с лигнином (кривая 2). Легкокипящие продукты представлены в основном парафиновыми и олефиновыми углеводородами, на что указывает наличие интенсивных полос поглощения алифатических $-\text{CH}_2$, CH_3 -групп в области $2960\text{--}2870\text{ см}^{-1}$ и в области $1460\text{--}1380\text{ см}^{-1}$, а также полос поглощения в области 1660 см^{-1} и 890 см^{-1} , которые можно отнести, соответственно, к колебаниям $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ связей в соединениях типа $\text{RR}_1\text{C}=\text{H}$.

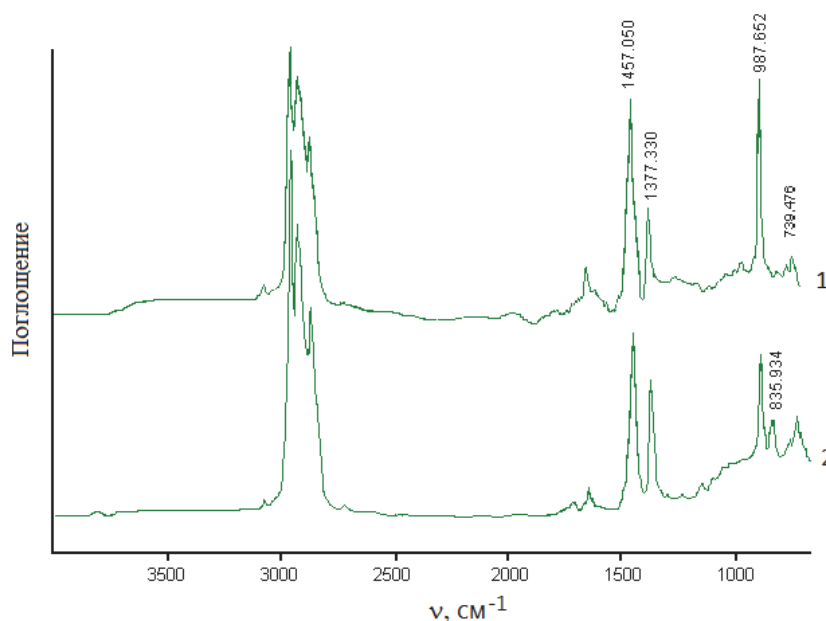


Рис. 18. Спектры ATR легкокипящей фракции ($<180\text{ }^{\circ}\text{C}$) жидких продуктов пиролиза атактического полипропилена (1) и совместного пиролиза смеси (массовое соотношение 1:1) лигнина и атактического полипропилена (2)

Сопоставление спектров, представленных на рис. 19 показывает, что при добавлении лигнина к полипропилену наблюдаются существенные изменения в составе образующихся продуктов пиролиза. Это проявляется в снижении интенсивности полос поглощения при 890 и 1660 см^{-1} и уменьшении отношения интенсивностей полос поглощения CH_2/CH_3 групп. Отсутствие интенсивных полос поглощения в областях, характерных для кислородсодержащих групп, указывает на то, что анализируемые смеси представлены продуктами разложения синтетического полимера – парфинами и олефинами. Ароматические продукты термопревращения лигнина в этой фракции присутствуют в незначительном количестве.

По данным хромато-масс-спектрометрического анализа, легкокипящая фракция, образующаяся при пиролизе полипропилена содержит около

200 индивидуальных соединений различных классов (парафины, циклопарафины, олефины и ароматические углеводороды), однако, доля многих веществ в этой фракции незначительна. Содержание примерно 30 соединений составляет около 1 % и более. Наиболее значительная массовая доля (до 15,8 %) 2-4 диметил-1-гептена. Согласно проведенной оценке около 3,3 мас.% исходного полипропилена превращается в это соединение в процессе пиролиза. Характерной особенностью продуктов пиролиза полипропилена является наличие в них скелетных изомеров олефинов, в основном в α -форме.

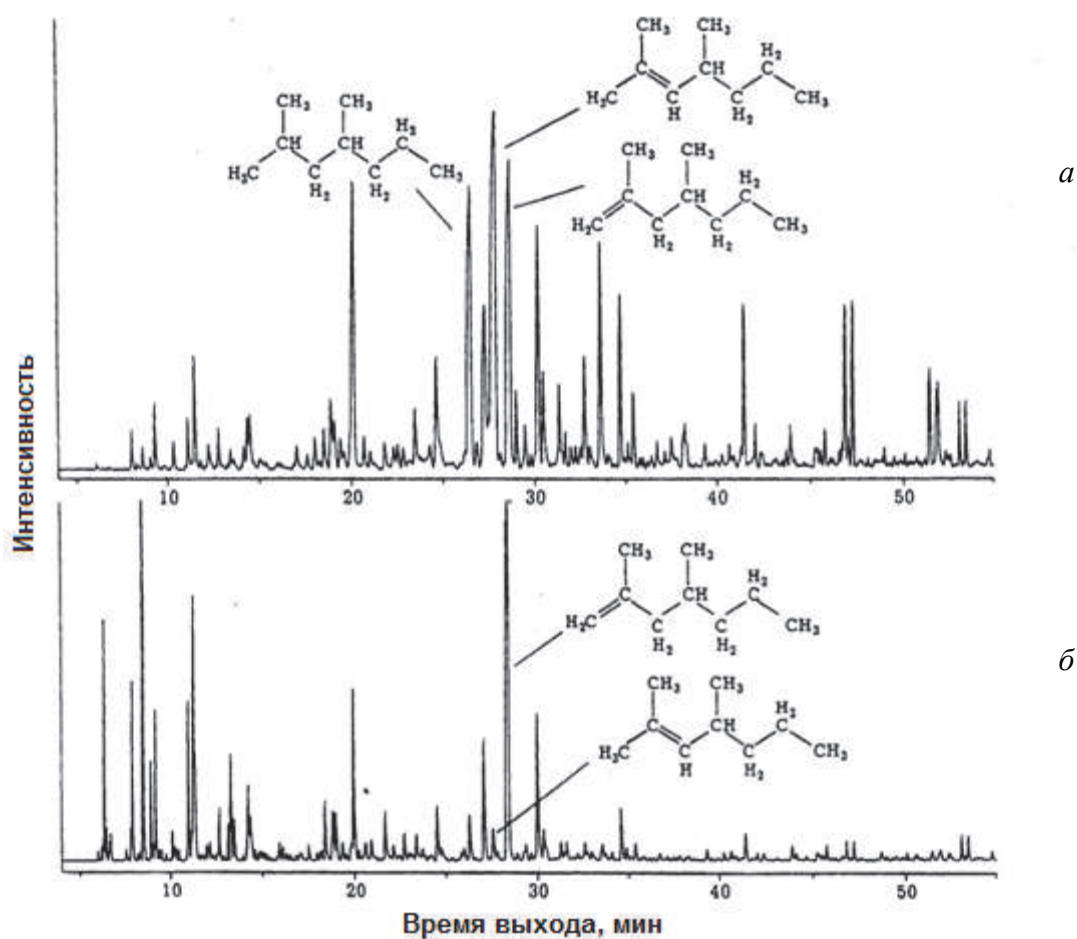


Рис. 19. Хромато-масс-спектры легкокипящей фракции ($<180^\circ\text{C}$) жидких продуктов совместного пиролиза смеси лигнина и атактического полипропилена (а) и пиролиза атактического полипропилена (б)

Легкокипящие фракции совместного пиролиза полипропилена и лигнина (рис. 19, а) имеют повышенное, по сравнению с продуктами пиролиза полипропилена, содержание веществ с относительно высокой молекулярной массой. Установлено, что среди индивидуальных углеводородов пре-

обладает 2-4 диметил-2-гептен (массовая доля 14.7 %, что в 14,5 раз выше, чем в продуктах, полученных пиролизом полимера без добавок лигнина). Важно отметить, что в составе легкокипящей фракции совместного пиролиза полипропилена и лигнина преобладают β -олефины. Подобные изменения состава легкокипящей фракции наблюдались нами ранее при изучении совместного превращения полипропилена с целлюлозой, а также с древесиной бука и сосны [134], однако в присутствии лигнина эти изменения выражены значительно сильнее.

Характер распределения индивидуальных соединений в составе легкокипящих фракций продуктов пиролиза по классам веществ и количеству атомов углерода в молекуле показан на рис. 20, 21. Из полученных данных следует, что распределение углеводородов по указанным параметрам неравномерно для продуктов, полученных как пиролизом полипропилена, так и его совместным пиролизом с лигнином.

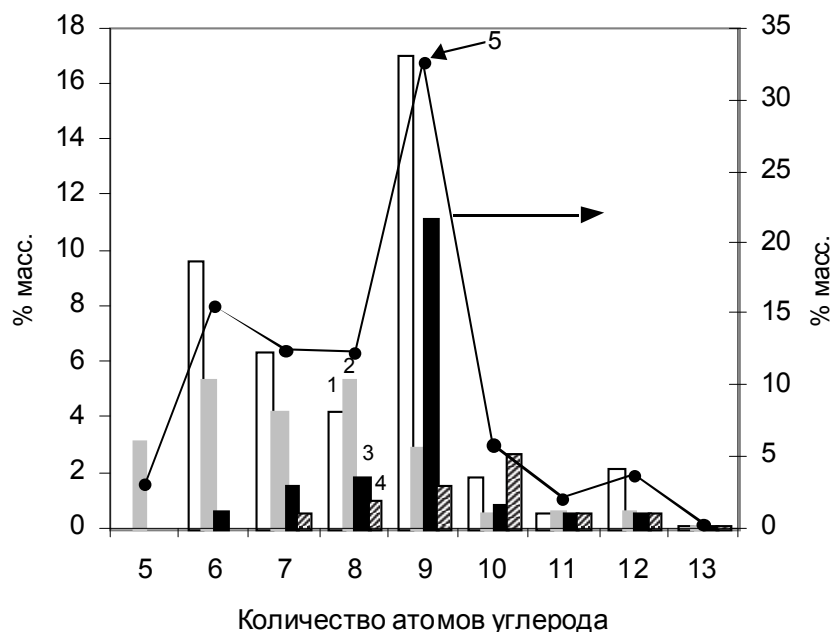


Рис. 20. Распределение индивидуальных углеводородов по классам веществ и количеству атомов углерода в молекуле для легкокипящей фракции (<180 °С) жидких продуктов пиролиза атактического полипропилена: 1 – олефины, 2 – парафины, 3 – циклопарафины, 4 – диены, 5 – суммарное содержание углеводородов

Наблюдается три явных максимума, соответствующих молекулам с числом атомов углерода C_6 , C_9 и C_{12} , при этом значительная часть этих углеводородов представлена олефинами. Однако имеются и некоторые различия в составе легкокипящих продуктов, полученных из полипропи-

лена и его смеси с лигнином. Так, добавление лигнина к полипропилену повышает выход углеводородов с 9 атомами углерода в молекуле. Суммарная массовая доля этих веществ в легкокипящих продуктах совместного пиролиза полипропилена и лигнина составляет около 45 %, в то время как их выход из полипропилена не превышает 31 %. Добавление лигнина к полипропилену снижает также содержание циклических парафинов, которые представлены в основном триметилциклогексанами (см. рис. 20, 21) и концентрацию ароматических углеводородов (табл. 13). Возможно, что ароматические углеводороды образуются в результате дегидрирования метил-циклогексанов с последующим элиминированием заместителей, поскольку в продуктах пиролиза полипропилена были обнаружены в небольшом количестве частично дегидрированные производные метил-циклогексанов.

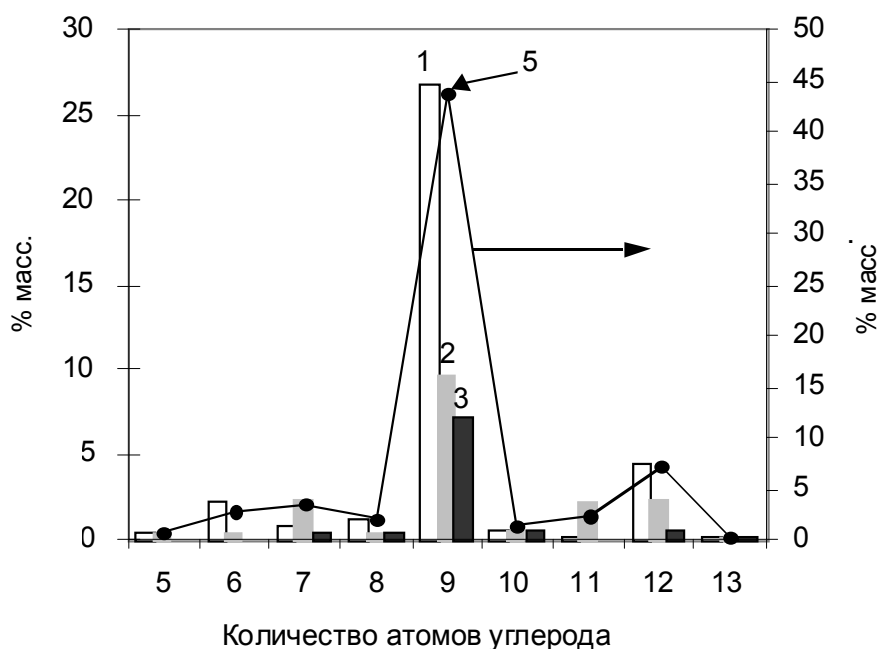


Рис. 21. Распределение индивидуальных углеводородов по классам веществ и количеству атомов углерода в молекуле для легкокипящей фракции (<180 °С) жидких продуктов пиролиза атактического полипропилена (массовое соотношение 1:1): 1 – олефины, 2 – парафины, 3 – циклопарафины, 4 – суммарное содержание углеводородов

Как следует из представленных данных (табл. 13), в присутствии лигнина увеличивается содержание этил-, диметил- и триметилбензолов в составе легкокипящей фракции продуктов пиролиза, однако снижается содержание бензола и метилбензола.

Таблица 13

Влияние состава пиролизуемого сырья на содержание ароматических углеводородов в легкокипящей углеводородной фракции продуктов пиролиза

| Вещество | Массовая доля в продуктах пиролиза, % | |
|----------------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| | полипропилена | смеси полипропилен/лигнин (1:1) |
| Бензол | 7,53 | 0,20 |
| Метилбензол | 1,83 | 1,38 |
| Этилбензол | 0,09 | 0,92 |
| 1,4-диметилбензол | 1,74 | 1,97 |
| 1,3-диметилбензол | 0,21 | 0,54 |
| 1,2,3-триметилбензол | 1,50 | 3,18 |
| ИТОГО | 13,90 | 8,19 |

Таким образом, анализируя приведенные экспериментальные результаты, можно заключить, что при совместном пиролизе полипропилена и лигнина в инертной среде легкокипящие углеводородные продукты образуются преимущественно в результате термодеструкции полипропилена. При этом лигнин оказывает существенное влияние на протекание термической деструкции полипропилена, что проявляется в неаддитивном увеличении выхода легкокипящих углеводородных продуктов и в изменении их состава. Так, сопоставление данных, представленных на рис. 20 и 21, показывает, что выход легкокипящей фракции при пиролизе полипропилена без лигнина составляет 19 % (по массе). При массовой доле добавленного к полипропилену лигнина 30 % в аналогичных условиях пиролиза массовая доля дистиллятных фракций составила 55 %, т. е. выход легкокипящих продуктов из полипропилена под действием добавок лигнина увеличился почти в 3 раза. Таким образом, в процессе пиролиза полипропилена при относительно невысокой температуре (400 °С) добавки гидролизного лигнина обеспечивают высокую степень превращения синтетического полимера в легкокипящие жидкие продукты при низком газообразовании. Влияние лигнина проявляется также и в увеличении содержания углеводородов C₉ и (3-олефинов. Результаты исследования состава легкокипящих жидких продуктов показывают, что их можно рассматривать в качестве сырья для выделения ценных химических соединений и компонентов моторных топлив.

Технологические схемы утилизации синтетических полимеров методом пиролиза в инертной атмосфере, отрабатываемые за рубежом на установках производительностью до 200 т/сут, включают две основные стадии: пиролиз полимеров при 390–410 °С и гидрирование легкой части «пиролизата» в мягких условиях с получением бензинов – наиболее ценной части продуктов. Газообразные продукты утилизируются сжиганием, а высококипящая часть «пиролизата» используется в качестве добавок при изготовлении

изделий из пластмасс [135, 136]. Добавка лигнина на первой стадии этих процессов позволила бы резко увеличить выход легкокипящей фракции.

Высокое содержание олефинов в легкокипящих жидких продуктах совместного пиролиза лигнина и полипропилена позволяет рассматривать их в качестве перспективного сырья для производства ПАВ типа алкилсульфатов и алкенсульфонатов [137].

3.2. Каталитическое окисление лигнинов

Благодаря ароматической природе растительного лигнина, при его окислительной или восстановительной деструкции образуются различные ароматические и фенольные соединения [138], наиболее ценные из которых приведены на рис. 22.

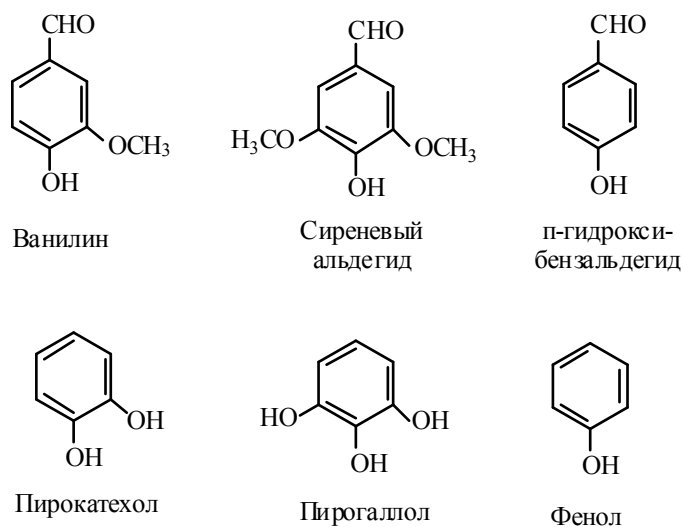


Рис. 22. Некоторые низкомолекулярные соединения, получаемые деструкцией древесного лигнина

Ванилин образуется из лигнинов хвойных пород деревьев, в то время как окисление лигнинов лиственных пород дает смесь ванилина и сиреневого альдегида с преобладанием последнего.

Ароматические альдегиды являются ценным сырьем для фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности [139, 140]. Так, ванилин применяется для производства папаверина, фтивазида и L-ДОФА [141]. Наличие в ванилине реакционноспособных функциональных групп обеспечивает возможность получения из него производных, обладающих биологической активностью и антисептическими, бактерицидными, антиоксидантными свойствами [35, 142]. Сиреневый альдегид, в свою очередь,

может быть использован для производства триметоприма, бактрима, бисептола и других фармацевтических препаратов [143].

Нитробензольное окисление лигнинов позволяет достичь выхода ароматических альдегидов, предельно близкого к теоретически возможному с точки зрения структуры лигнина.

Процесс нитробензольного окисления лигносульфонатов с целью получения ванилина был реализован еще в 30-е гг. прошлого столетия. Однако высокая токсичность нитробензола и продуктов его восстановления заставляет искать новые эффективные окислительные системы для получения ароматических альдегидов.

Окисление молекулярным кислородом более предпочтительно, чем нитробензолом в технологическом плане, хотя и менее селективно. Это в первую очередь связано со значительным вкладом побочных реакций радикально-цепного окисления [144, 145].

Выход альдегидов при окислении лигнинов молекулярным кислородом повышается при использовании некоторых катализаторов. Исследована возможность получения сиреневого альдегида и ванилина каталитическим окислением древесины молекулярным кислородом в проточном реакторе [146]. Сопоставление суммарных выходов альдегидов (35 % от массы лигнина древесины) с данными по нитробензольному окислению (43 % от массы лигнина древесины) показывает, что каталитическое окисление древесного лигнина кислородом в проточном реакторе в присутствии медного катализатора может протекать с селективностью, достигающей 80 % таковой для нитробензольного окисления.

Ещё более высокие выходы альдегидов были получены каталитическим окислением березовой древесины молекулярным кислородом в статическом качающемся реакторе (13 % мас. ванилина и 30 % мас. сиреневого альдегида в расчете на лигнин) [147]. Достигнутые выходы практически совпадают с таковыми для нитробензольного процесса (47 мас.% альдегидов в расчете на лигнин).

Таким образом, в оптимальных условиях селективность каталитического окисления мелколиственных пород древесины (береза, осина) молекулярным кислородом достигает 80–90 % от показателей традиционного метода нитробензольного окисления.

Наиболее эффективными в реакциях окисления лигнинов являются катализаторы на основе Cu(II). В присутствии медь-фенантролиновых комплексов (0,6 г/л) [148] выход ванилина при окислении сосновой древесины при 170 °С возрастает в 1,6 раза по сравнению с некаталитическим процессом и составляет 14 % мас. на лигнин.

Влияние катализатора на окисление лигнинсодержащего сырья в значительной степени определяется условиями проведения процесса

[149–151]. Температура, давление кислорода и щелочность среды являются важнейшими факторами, влияющими на эффективность окисления лигнинсодержащих субстратов в ароматические альдегиды (табл. 14).

Вплоть до 70-х г. XX в. технология производства ванилина из лигносульфонатов доминировала в промышленности. По этой технологии фирмы Северной Америки выпускали 2500 из 3500 т в год мирового производства ванилина.

Таблица 14

**Селективность окисления лигнинов в зависимости
от условий проведения процесса**

| Субстрат, катализатор | Темпера- тура, °С | Давление кислорода, МПа | Время достижения максимума, мин | Выход альдегидов, % от массы лигнина* | Литера- тура |
|---|----------------------|-------------------------------|--|--|-----------------|
| Лигносульфонаты, без катализатора | 160 | 0,05 | 180 | 4 | 141 |
| | 185 | 1,1–1,2 | 70 | 7,4 | 149 |
| Древесина сосны, оксид меди | 160 | 0,3 | 15–20 | 23 | 150 |
| Древесина сосны, фенан- тролинат меди | 170 | – | 180 | 14 | 148 |
| Древесина сосны, без катализатора | 160 | 0,3 | 15–20 | 12,8 | 150 |
| | 170 | – | 180 | 9,5 | 148 |
| Древесина березы, оксид меди | 160 | 0,3 | 25 | 23,4 | 147 |
| | 170 | 0,3 | 20 | 43,2 | 147 |
| | 180 | 0,3 | 15 | 25,5 | 147 |
| Древесина березы, без катализатора | 180 | 0,3 | 15 | 11,1 | 147 |
| | 190 | 0,3 | 10 | 10,9 | 147 |
| Внутренняя кора березы (луб), оксид меди | 160 | 0,3 | 40 | 4,6 | 151 |
| | 170 | 0,3 | 25 | 10,0 | 151 |

* Процент от массы лигнина.

В России опытное производство ванилина из лигносульфонатов функционировало на Сясьском ЦБК до 1994 г. Однако эта технология имела ряд существенных недостатков [141]: низкую скорость окисления лигносульфонатов (рабочий цикл реактора – более суток); малую селективность процесса (выход ванилина около 3 % в расчете на лигносульфонаты).

В результате выполненных исследований процесс каталитического окисления лигносульфонатов кислородом был реализован в проточной установке [146, 152–154]. Эффективность разработанного процесса значительно превышает эффективность процесса, использованного на Сясьском ЦБК [154, 155]. Максимальная концентрация ванилина в проточной уста-

новке в оптимальных условиях достигала 12 г/л. Это почти в два раза превышает соответствующий параметр процесса на Сясьском ЦБК, а по производительности реактора проточная установка эффективнее более чем на порядок.

Разрабатываемые принципиально новые, безопасные для окружающей среды технологии получения целлюлозы основаны на методах делигнификации древесины органическими растворителями (сольволизная делигнификация) [156] и окислительной делигнификации древесины кислородом в среде едкого натра или соды (кислородно-щелочная и кислородно-содовая делигнификация) [157]. Процессы делигнификации древесины экологически чистыми реагентами – молекулярным кислородом или пероксидом водорода отличаются такими преимуществами, как отсутствие дурнопахнущих серосодержащих газовых выбросов, низкая токсичность сточных вод, повышенная белизна целлюлозы. Последнее преимущество позволяет исключить стадию отбеливания целлюлозы вредными соединениями хлора.

В литературе имеются сведения о каталитической делигнификации древесины в среде уксусной кислоты в присутствии высоких концентраций пероксида водорода [158]. В последние годы осуществлен подбор условий, обеспечивающих эффективную деструкцию лигнина разбавленными водными растворами этих делигнифицирующих реагентов (концентрация CH_3COOH составляла 23,6–25,8 %, H_2O_2 – 4,2–6,4 % [159].

Для ускорения процессов делигнификации древесины в данной среде наряду с растворенными катализаторами кислотного (H_2SO_4) и окислительно-восстановительного типов (H_2MoO_4 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$) использовали твердый катализатор TiO_2 . В качестве сырья были использованы типичные представители сибирских пород деревьев: осина, береза, пихта, лиственница.

Сведения о химическом составе и строении волокнистых продуктов окислительной делигнификации древесины были получены с использованием методов элементного и химического анализа, РФА и Фурье ИК-спектроскопии.

С целью снижения вклада диффузионных ограничений влияние катализаторов на процесс делигнификации изучалось при высоком гидромодуле (10–15) с использованием древесных опилок (фракция $5 \times 2 \times 0,5$ мм). Для регулирования состава и выхода волокнистых продуктов использовали методы, основанные на вариации природы и концентрации катализатора, вида древесины и условий проведения процесса делигнификации: температуры, состава реакционной среды, гидромодуля, продолжительности. В результате выполненных исследований установлено, что для всех изученных видов древесины минимальная концентрация сернокислотного катализатора в делигнифицирующем растворе, позволяющая получать качественную целлюлозу с высоким выходом и небольшим содержанием

остаточного лигнина, составляет 1,5–2 % от массы абсолютно сухой древесины (а.с. д.).

Обнаружено, что с повышением температуры содержание целлюлозы в волокнистом продукте возрастает, а остаточного лигнина – снижается. При этом выход волокнистого продукта уменьшается вследствие ускорения реакций окислительной деструкции лигнина, гемицеллюлоз и аморфной части целлюлозы при повышении температуры. Аналогичные закономерности наблюдаются и в случае повышения начальной концентрации пероксида водорода в делигнифицирующем растворе от 2,0 до 10,2 мас.%. Содержание остаточного лигнина в волокнистом продукте также снижается при увеличении концентрации уксусной кислоты в делигнифицирующем растворе.

Использование в процессе делигнификации древесины вместо сернокислотного катализатора растворимых катализаторов окислительно-восстановительного типа – H_2MoO_4 и $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ позволяет снизить концентрацию катализатора до 0,5 мас.%.

В процессе делигнификации древесины в реакционный раствор переходят фрагменты распада лигнина и легкогидролизуемых углеводов. Растворенные компоненты щелоков делигнификации содержат ценные химические продукты. Однако их выделение из промышленных щелоков осложняется наличием минеральных веществ. В традиционном сульфатном процессе получения целлюлозы переработка щелоков сводится к регенерации минеральной составляющей, а органическая часть сжигается [160].

При делигнификации древесины смесью уксусной кислоты и пероксида водорода в присутствии сернокислотного катализатора [159] минеральная составляющая отсутствует, что облегчает выделение из них органических веществ.

Изучен состав отработанных щелоков окислительной делигнификации древесины березы в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – H_2SO_4 [161]. Установлено, что отработанный щелок содержит 9,5 мас. % низкомолекулярного лигнина, регенерированный щелок – преимущественно уксусную кислоту, а кубовый остаток после регенерации щелока – фурфурол, метиллевулинат, левулиновую кислоту и другие ценные химические соединения.

Состав образующихся продуктов определяется условиями проведения процесса делигнификации (температура, концентрация H_2O_2 и уксусной кислоты, природа катализатора и другие факторы).

Существенное влияние на состав низкомолекулярных продуктов процесса окислительной делигнификации будет оказывать и природа исходной древесины. В частности, древесина одного из наиболее распространенных видов сибирских деревьев – лиственницы отличается высоким

содержанием арабиногалактана [162], в то время как в древесине березы содержится много гемицеллюлоз [163]. Кроме того, лигнин древесины лиственницы представлен преимущественно фенилпропановыми единицами (ФПЕ) гваяцильного типа, а в лигнине березы преобладают сиригильные ФПЕ.

Для утилизации щелоков уксуснокислотной окислительной делигнификации древесины предлагается схема переработки, включающая выделение растворенного уксуснокислотного лигнина, регенерацию уксусной кислоты в вакуумном испарителе и извлечение ценных органических соединений из кубового остатка процесса регенерации. Метанольный экстракт кубового остатка содержит 30 % отн. карбоновых кислот (с преобладанием уксусной кислоты), 20 % отн. фенолов и 44 % отн. смеси парафинонафтенных ароматических и кислородсодержащих соединений. Наличие в экстракте кубового остатка фурфурола (7,5 %), метиллевулината (6,4 %), 3-фуральдегида (5,1 %), эфира бутадииновой кислоты (6,9 %), левулиновой кислоты (2,1 %), ванилина (0,8 %) и ряда других соединений позволяет использовать его для получения ценных химических веществ, высокооктановых добавок и других компонентов моторных топлив.

Выделяемый из щелока уксуснокислотной делигнификации лиственницы низкомолекулярный лигнин может использоваться для химической переработки в фенольные продукты, при получении феноформальдегидных смол и других связующих материалов, для снижения вязкости буровых растворов, в качестве наполнителя пластических масс и во многих других областях.

Уксуснокислотные лигнины представляют собой аморфные мелкодисперсные порошки, имеющие цвет от светло-коричневого (лигнин березы) до темно-коричневого (лигнин осины). Некоторые характеристики уксуснокислотных лигнинов приведены в табл. 15.

Таблица 15

Некоторые характеристики уксуснокислотных лигнинов

| Уксуснокислотные лигнины | Общий объем пор, см ³ /г | Удельная поверхность, м ² /г | Плотность, г/см ³ | $T_{пл.}, ^\circ\text{C}$ | Зольность $A^d, \%$ |
|--------------------------|-------------------------------------|---|------------------------------|---------------------------|---------------------|
| Пихты | 0,013 | 29,4 | 1,1–1,42 | 175–180 | 1,17 |
| Осины | 0,011 | 25,5 | | | 0,19 |
| Березы | 0,009 | 23,6 | | | 0,18 |

Результаты по определению адсорбционной способности сорбентов, полученных обработкой образцов уксуснокислотных лигнинов древесины пихты, осины и березы, представлены в табл. 16. В качестве образца сравнения был выбран промышленный препарат «Полифепан» (ЗАО «Сайнтекс», г. Санкт-Петербург).

Таблица 16

**Сорбционные характеристики образцов энтеросорбентов
на основе уксуснокислотных лигнинов**

| Способ получения энтеросорбента | Адсорбция I_2 , % | Адсорб- ция МС, мг/г | Адсорбция желатина, мг/г |
|--|------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| Лигнин пихты, обработанный 0,4%-ным раство- ром NaOH | 36,7 | 97,7 | 362,5 |
| Лигнин пихты, обработанный 0,4%-ным раство- ром NaHCO ₃ | 34,7 | 89,2 | 212,0 |
| Лигнин пихты, обработанный H ₂ O | 35,4 | 64,2 | 187,0 |
| Лигнин осины, обработанный 0,4%-ным раство- ром NaOH | 37,9 | 99,0 | 237,5 |
| Лигнин осины, обработанный 0,4%-ным раство- ром NaHCO ₃ | 38,8 | 88,4 | 200,0 |
| Лигнин осины, обработанный H ₂ O | 32,7 | 67,2 | 137,5 |
| Лигнин березы, обработанный 0,4%-ным раство- ром NaOH | 34,8 | 92,1 | 257,0 |
| Лигнин березы, обработанный 0,4%-ным раство- ром NaHCO ₃ | 39,0 | 89,6 | 183,0 |
| Лигнин березы, обработанный H ₂ O | 43,1 | 58,5 | 112,5 |
| Продажный энтеросорбент «Полифепан» | 38,7 | 44,0 | 115,0 |

Полученные данные свидетельствуют о высокой сорбционной активности энтеросорбентов, полученных щелочной обработкой уксуснокислотных лигнинов древесины пихты, осины и березы.

При этом адсорбционная способность по йоду, характеризующая микропористую структуру сорбента, мало зависит от способа обработки лигнина и вида древесины и находится в пределах 32,7–43,1 %. Для промышленного образца «Полифепан» сорбция по йоду составляет 38,7 %.

Способ обработки образцов уксуснокислотных лигнинов оказывает существенное влияние на способность полученных сорбентов адсорбировать метиленовый синий (МС). Образцы лигнина, обработанные 0,4%-ным раствором NaOH, имеют наиболее высокую адсорбционную способность по метиленовому синему.

В целом адсорбционная способность по МС всех образцов уксуснокислотных лигнинов, подвергнутых щелочной обработке, в среднем в 2 раза превышает адсорбционную способность продажного энтеросорбента «Полифепан».

В качестве маркера для определения активности энтеросорбентов в отношении адсорбции токсинов и патогенов белковой природы используют желатин. Из данных, представленных в табл. 21, следует, что влияние способа обработки образцов уксуснокислотных лигнинов на способность

полученных энтеросорбентов сорбировать желатин во многом аналогично наблюдаемому в случае адсорбции МС. Наибольшей адсорбционной способностью по желатину (362,5 мг/г) обладает энтеросорбент, полученный обработкой уксуснокислотного лигнина пихты 0,4 % раствором NaOH.

Полученные результаты по сорбции желатина свидетельствуют о высокой белковосвязывающей активности образцов энтеросорбентов из уксуснокислотных лигнинов. Это обусловлено наличием в уксуснокислотных лигнинах большого количества кислородсодержащих функциональных групп [164], способных сорбировать белковые молекулы.

3.3. Каталитическое терморастворение лигнинов

Процессы ожижения растительной биомассы в водной среде интенсивно исследуются в последнее время [10, 165–167]. Оценка целесообразности использования сверхкритической воды ($T_{кр} = 374\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{кр} = 22,1\text{ МПа}$) для деполимеризации лигнина, проведенная на примере модельных соединений, показала возможность легкого некаталитического гидролиза эфирных С-О-связей, которые являются в макромолекуле лигнина преобладающими (~2/3). Вместе с тем в условиях акватермолиза усиливаются конденсационные процессы [113, 114, 117, 165, 166]. Методом хромато-масс-спектрометрии установлено [168], что перегоняемая фракция продуктов термокatalитического гидролиза гидролизного лигнина является многокомпонентной смесью соединений, преимущественно моно-, ди- и триалкилфенолов (до 80 %). Кроме того, идентифицированы алкилбензолы, катехины (1,2-гидроксibenзол, 2-метоксifenол, метил-1,2-гидроксibenзол), ароматические кислоты, эфиры карбоновых кислот, высшие спирты, октагидрофенантрены и дигидрокумарины. Эти продукты образуются в результате деструкции полимерной матрицы лигнина по С-О связям, деметоксилирования и алкилирования ароматического кольца (с участием спирта) [117].

Показано, что в процессе деполимеризации лигнина в воде в докритических условиях добавление солей щелочных металлов увеличивает выход продуктов. При увеличении времени реакции выход мономеров достигает максимума, после чего снижается из-за усиления вклада вторичных реакций их полимеризации. Однако максимальный выход низкомолекулярных продуктов едва превышает 33% от начальной массы лигнина независимо от концентрации в реакционной среде лигнина и солей щелочных металлов [120, 169, 170, 171].

Гидрогенолиз лигнина из березовых опилок в суперкритической воде в присутствии катализаторов (Ru, Pd, Rh, Pt на активированном угле) приводит к образованию прекурсоров биотоплива [107]. Большему выходу

мономерных и димерных звеньев лигнина способствуют кислая среда (H_3PO_4) и использование сорастворителя – 1,4-диоксана. Наиболее сложной стадией переработки лигнина в предельные углеводороды, по мнению авторов [107], является стадия деполимеризации лигнина. Добавление 2-нафтола, подавляет вторичные реакции полимеризации, что приводит к большему выходу лигнина с низкой молекулярной массой. [169, 172]. Кроме того, фенольные соединений (фенол, п-крезол) [165] и ряд других органических веществ, такие как бутанол [173], борная кислота [120], значительно облегчают деполимеризацию лигнина в сверхкритической воде, и, что более важно, увеличивают селективность процесса по отношению к образованию легких продуктов.

Вместе с тем из-за чрезвычайно высокой удельной теплоемкости воды затраты энергии на ее нагревание будут большими, что ставит под сомнение экономическую жизнеспособность процесса. Кроме того, разделение легкой (наиболее ценной) фракции продуктов превращения лигнина и воды может оказаться сложной технологической задачей.

Гидрогенизация лигнинов под давлением водорода позволяет увеличить выход легкокипящих продуктов и снизить содержание в них кислорода. К недостаткам гидрогенизационных методов можно отнести большое потребление водорода, значительная часть которого идет на образование воды.

Гидрирование лигнина при 350–390 °С в присутствии катализаторов (кобальт, никель, рутений, платина, железо, рений, палладий, хром) и при давлении водорода, равном 133–196 атм, приводит к образованию моно-, ди-, три- и тетраалкилциклогексанов, циклогептана, парафинов C_{7-10} , алкилбензолов и других продуктов [174].

С целью определения подходящих условий получения жидкого топлива из возобновляемых источников был исследован процесс ожижения лигнина, полученного из тростниковой багассы. Для создания давления использован H_2 , а в качестве растворителя – моноэтаноламин. Проведена оптимизация процесса ожижения с целью повышения выхода легких масел модифицированным симплексным методом при использовании трех переменных параметров, в частности, температуры, времени и отношения растворенного вещества и растворителя [175].

Свойства сверхкритических жидкостей открывают широкие возможности для их использования в процессах ожижения лигнина и получения на его основе прекурсоров моторных топлив. Деполимеризацию лигнина в сверхкритических растворителях обычно проводят при температуре в диапазоне 200–350 °С и при высоком давлении.

Терморастворение различных лигнинов в муравьиной кислоте при 380 °С позволяет получать смесь различных алкилированных фенолов

и углеводородов C₈–C₁₀ с очень низким содержанием кислорода, пригодную для использования в качестве компонента, сочетаемого с традиционными горючими ископаемыми (уголь, сланцы) для приготовления моторного топлива [119–121]. Использование спирта в качестве компонента растворителя увеличивает выход жидких продуктов и соотношение Н/С. Конверсия лигнина в жидкие и газообразные продукты составляет ~95 %, образование коксового остатка незначительное (менее 5 %).

Процессы терморастворения лигнина можно разделить на две основные группы: катализируемая деполимеризация и гидрогенолиз. Терморастворение лигнина в сверхкритических растворителях может осуществляться путем его фрагментация под давлением водорода или в присутствии водородо-донорного растворителя, например муравьиной кислоты [176, 177].

Молекулярная масса продуктов термопревращения лигнина изменяется от 150 до 2500. Вследствие протекания процессов деоксигенирования и гидрирования образуются алкилароматические и насыщенные углеводороды C₆–C₁₁.

В работах [120, 169–171] было показано, что добавление солей щелочных металлов к докритической воде оказывает положительное влияние на выход биомасла. При увеличении времени реакции выход биомассы достигает максимума, после чего он уменьшается из-за реакций конденсации. Независимо от концентрации щелочи и лигнина максимальный выход продуктов с низким молекулярным весом едва превышает одну треть от исходного лигнина. Добавление фенольных соединений (фенол, п-крезол) [166, 178, 179] или других органических веществ, таких как бутанол [173] и борная кислота [120] к реакционной смеси увеличивает конверсию лигнина в сверхкритической воде и выход жидких продуктов. Такое улучшение конверсии и селективности достигается в результате ингибирования фенольными соединениями реакций конденсации фрагментов деполимеризации лигнина.

Для деполимеризации органосольвентных лигнинов используются такие сверхкритические растворители, как этанол [104, 180–183], метанол [184–186], CO₂/ацетон/вода [187], бутанол [173, 188]. Деполимеризацию лигнина в сверхкритических органических растворителях, как правило, проводят в интервале температур 200–350 °С и при повышенных давлениях. Также для деполимеризации лигнинов в сверхкритических органических растворителях могут быть дополнительно использованы газообразный водород или водородно-донорные растворители, такие как муравьиная кислота [177, 189].

Использование катализаторов позволяет интенсифицировать деструкцию лигнина и увеличить выход жидких продуктов [10, 190–197].

В процессах термического превращения лигнинов проявляют активность катализаторы на основе диоксида циркония [198–201].

В частности, использование катализатора ZrO_2 в процессе термоконверсии лигнина в среде сверхкритической воды позволяет резко увеличить выход метана и водорода [198]. Катализатор $ZrO_2-Al_2O_3-FeOX$ ускоряет реакции разложения мономеров и димеров лигнина в среде водяного пара [199].

Было показано, что кислотные цеолитные катализаторы, такие как HZSM-5, не только увеличивают конверсию лигнина в жидкие продукты в процессе его пиролиза [194], но и способствуют образованию ароматических углеводородов путем деоксигенации метоксифенольных соединений [190]. Исследовано влияние силикатного модуля (Si/Al), кислотности, пористости цеолитов и их количества на выход и состав продуктов каталитического пиролиза лигнина [191]. Установлено, что низкий силикатный модуль и высокое содержание кислотных центров приводят к ускорению реакций образования ароматических углеводородов. Большой размер пор препятствует закоксуыванию катализаторов.

Эффективная деполимеризация лигнина может быть осуществлена путем его термической конверсии в низших алифатических спиртах, находящихся в сверхкритическом состоянии [104, 180–182, 184, 185]. Выбор спиртов обусловлен тем, что значения их критических температур ниже либо близки к области оптимальных температур термической деструкции лигнина. Кроме того, биоэтанол получают в процессе гидролиза, отходом которого является лигнин. Это обстоятельство позволяет организовать переработку лигнина на месте его образования без использования дополнительных реагентов.

В процессе термического растворения спирты не только экстрагируют продукты термической фрагментации лигнина, но и способны их алкилировать, предотвращая вторичные реакции образования высокомолекулярных веществ [202, 203]. Показано, что в сверхкритических условиях метанол и этанол способствуют деполимеризации лигнина за счет разрыва фенилэфирных связей [180].

В работе [204] приведено исследование процесса каталитической деполимеризации органосольвентного лигнина, выделенного из древесины березы методом варки в водно-этанольной смеси, в среде сверхкритического этанола при 260 °C в присутствии твердых катализаторов с различными кислотно-основными свойствами (сепиолит, ZSM-5/ Al_2O_3 , окисленный углеродный материал сибунит). Наиболее высокое значение выхода жидких продуктов конверсии лигнина удалось достичь при использовании окисленного сибунита, обладающего наибольшим среди исследованных катализаторов количеством поверхностных кислотных центров. В присутствии модифицированного природного материала сепиолита, имеющего

в своем составе не только кислотные, но и основные центры, происходит существенное увеличение выхода кокса и уменьшение выхода жидких продуктов по сравнению с некаталитическим процессом. Сделан вывод о том, что именно основные центры на поверхности катализатора ответственны за протекание побочного процесса коксообразования. Основными мономерными продуктами в присутствии всех трех катализаторов без рутения оказались метоксиэвгенол и сириггол и в меньших количествах – гваяцилацетон, ацетосириггон, дезаспидинол.

Нанесение до 3 мас. % Ru на все типы исследованных носителей привело к значительному увеличению их каталитической активности по отношению к жидким и газообразным продуктам, а также к снижению образования кокса. Использование Ru-содержащего катализатора на окисленном сибуните позволило увеличить выход мономерных продуктов до 10 % при суммарном выходе жидких продуктов 76 %, а также избежать процесса коксообразования. Основными мономерами, полученными на рутенийсодержащих катализаторах, кроме метоксиэвгенола, оказались не наблюдавшиеся в отсутствие рутения 4-пропилсириггол, 4-этилгваякол, 4-пропилгваякол. Кроме того, наблюдалась частичная деоксигенация пропановых фрагментов фенилпропановых мономеров, что позволило сделать заключение о протекании процесса гидрогенолиза лигнина на рутении, в котором роль донора водорода выполняет растворитель.

Исследовано влияние ZrO_2 -содержащих и цеолитных катализаторов, различающихся по структурному типу и кислотным свойствам, на выход и состав продуктов превращения щелочного лигнина в среде сверхкритического этанола [205].

В работе использовали щелочной лигнин, выделенный из древесины осины. Лигнин, высушенный при 100 °С до влажности < 1 мас.%, имел следующий элементный состав (мас.%): С – 61,9; О – 31,9; Н – 5,5.

Для испытания были выбраны следующие катализаторы: сульфатированный диоксид циркония, сульфатированный диоксид циркония на Al_2O_3 , высококремнеземные цеолиты (ВКЦ) в Н-форме с силикатным модулем 100 (НВКЦ-100), 30 (НВКЦ-30), полученные в лабораторных условиях и промышленный цеолит с силикатным модулем 4,9 (НУ). Высококремнеземные цеолиты получали методом гидротермальной кристаллизации щелочных алюмокремнегелей с использованием в качестве структурообразующей добавки гексаметилендиамина (ГМДА). Кислотные свойства образцов исследовали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака. Силу кислотных центров катализаторов оценивали по температурным максимумам на термодесорбционных кривых, а их концентрацию определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков. Характеристики катализаторов приведены в табл. 17, 18.

Таблица 17

Характеристики исследуемых катализаторов

| Катализатор | Состав катализатора | Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ * | Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$ |
|---|--|---|-----------------------------------|
| Сульфатированный ZrO_2 | Содержание SO_4^{-2} – 5,9 мас.%, остальное ZrO_2 | 110 $\text{м}^2/\text{г}$ | 0,09 |
| Сульфатированный ZrO_2 – Al_2O_3 | Содержание SO_4^{-2} – 3,1 мас.%, ZrO_2 – 29,1 мас.%, Al_2O_3 – 67,8 мас.% | 202 $\text{м}^2/\text{г}$ | 0,48 |
| НВКЦ-30 | Высококремнеземный цеолит в Н-форме с силикатным модулем 30 | 339 | 0,14 |
| НВКЦ-100 | Высококремнеземный цеолит в Н-форме с силикатным модулем 100 | 352 | 0,14 |
| НУ | Цеолит типа Y в Н-форме с силикатным модулем 4,9 | 497 | 0,21 |

* Определены по низкотемпературной адсорбции аргона.

Таблица 18

Кислотные свойства цеолитных катализаторов (по данным ТПД NH_3)

| Катализатор | $T_{\text{макс.}}$ формы, $^{\circ}\text{C}$ | | Концентрация (мкмоль/г) | | |
|-------------|--|----------|-------------------------|----------|--------------|
| | T_I | T_{II} | C_I | C_{II} | C_{Σ} |
| НВКЦ-30 | 185 | 435 | 546 | 311 | 857 |
| НВКЦ-100 | 180 | 410 | 273 | 187 | 460 |
| НУ | 185 | – | 929 | – | 929 |

Примечание. T_I , T_{II} – температура максимумов пиков для форм I и II; C_I , C_{II} и C_{Σ} – концентрации кислотных центров в формах (I), (II) и суммарная соответственно.

В отсутствие катализаторов степень конверсии этанола в интервале температур 300–400 $^{\circ}\text{C}$ была невелика и достигала 12 мас.% при 400 $^{\circ}\text{C}$. В составе газообразных продуктов в основном присутствовали этилен и этан, а также в небольших количествах (менее 5 об.%) оксиды углерода, метан, пропилен и пропан. Использование катализаторов приводит к резкому увеличению конверсии этанола (рис. 23, 24). При температуре процесса 400 $^{\circ}\text{C}$ степень его конверсии изменялась в интервале 60–93 мас.%, в зависимости от типа используемого катализатора, при этом возрастал выход газообразных продуктов до 8,0–8,6 мас.%. Экспериментально установлено, что все образующиеся продукты превращения этанола выкипают до 180 $^{\circ}\text{C}$, а твердых продуктов не образуется.

Определен групповой состав продуктов превращения этанола в присутствии цеолитов, различающихся величиной силикатного модуля и катализаторов на основе сульфатированного оксида циркония. При 350 $^{\circ}\text{C}$

основным направлением превращения этанола является образование 1,1-диэтоксиэтана (рис. 25).

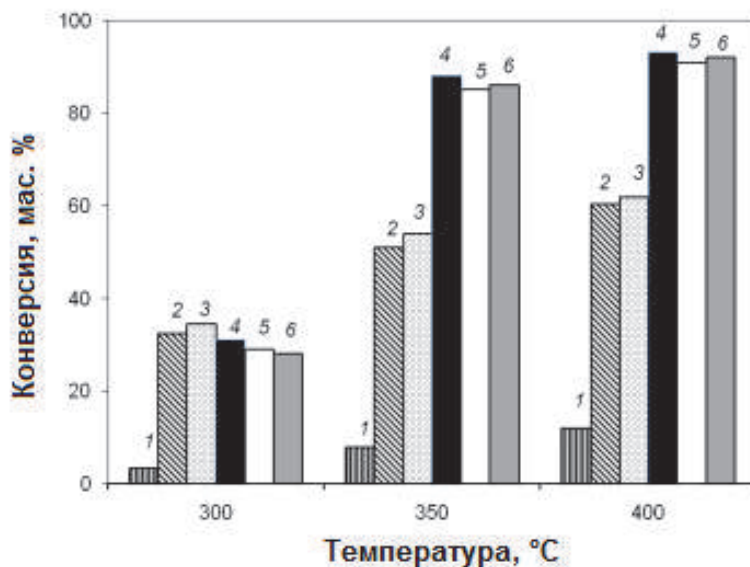


Рис. 23. Влияние катализаторов на степень конверсии этанола в жидкие и газообразные продукты: 1 – без катализатора; 2 – ZrO₂; 3 – ZrO₂-Al₂O₃; 4 – НУ; 5 – НВКЦ-30; 6 – НВКЦ-100

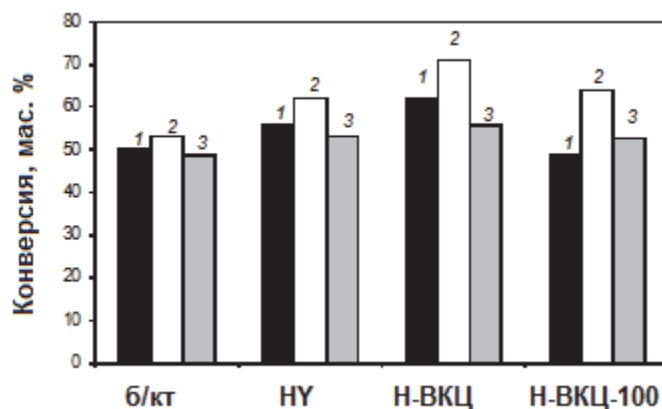


Рис. 24. Влияние температуры на степень конверсии лигнина в этаноле в отсутствие катализатора и на различных цеолитных катализаторах: 1 – 300, 2 – 350, 3 – 400 °C

1,1-диэтоксиэтан имеет температуру кипения 103,7 °C и может быть использован в качестве оксигенатной добавки к автомобильным топливам, обеспечивающей фазовую стабильность при длительном контакте с водой и повышающей детонационную стойкость автомобильных бензинов [206].

Повышение температуры до 400 °С приводит к снижению в образующихся продуктах доли 1,1-диэтоксиэтана и увеличению относительного содержания углеводородов. Цеолит НВКЦ-100 с силикатным модулем 100 проявляет активность в реакции гидрирования олефинов с образованием парафинов, цеолит НУ с силикатным модулем 4,9 – в реакциях дегидроциклизации олефинов с образованием алкилароматических соединений.

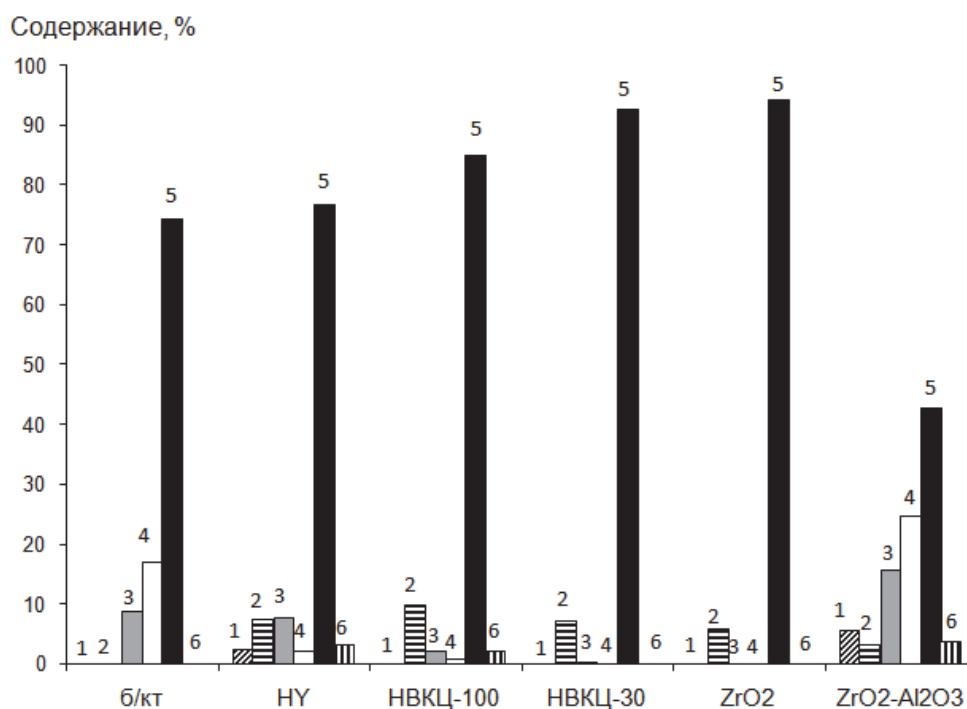


Рис. 25. Групповой состав жидких продуктов превращения этанола в отсутствие катализаторов (б/кт) и в присутствии исследованных катализаторов при 350 °С (% от суммы площадей всех детектированных пиков): 1 – алканы, алкены; 2 – кислоты, альдегиды, кетоны, ацетали; 3 – сложные эфиры; 4 – алифатические спирты; 5 – простые эфиры; 6 – производные бензола

Жидкие продукты некаталитического процесса термоконверсии лигнина в этаноле при 400 °С преимущественно состоят из фенолов, среди которых преобладают 2-этил-6-метилфенол (14,64 %), 3,5-диэтилфенол (10,87 %), 2-метокси-4-пропилфенол (6,35 %), 2-метилфенол (5,01 %), 2,6-диметилфенол (4,84 %), фенол (4,81 %), 2-метокси-5-метилфенол (4,01 %), 4-этил-5-метоксифенол (3,51 %). Высокое содержание этилзамещенных фенолов (52 % от общего количества фенолов) и сложных эфиров позволяет предположить, что они образуются в процессе алкилирования этанолом лигнина и продуктов его деполимеризации. Протекание реакции алкилирования лигнина низшими алифатическими спиртами отмечалось ранее [207, 208]. Следует отметить низкое содержание метоксифенолов в образующихся

продуктах, что связано с интенсификацией реакций разложения метокси-фенолов при температуре 400 °С.

Использование катализаторов повышает степень конверсии лигнина в жидкие продукты и приводит к существенному изменению их состава (табл. 19, 20). При этом значительное влияние на величину каталитического эффекта оказывает температура процесса (табл. 19).

Таблица 19

**Влияние катализаторов на основе сульфатированного ZrO_2
на степень конверсии и выход продуктов термического превращения лигнина
в этаноле при давлении 11.6–13.2 МПа**

| $T, ^\circ C$ | Катализатор | Степень конверсии, мас. % | Выход этанолрастворимых продуктов, мас. % | | Выход газообразных продуктов, мас. % | Выход твердых продуктов, мас. % |
|---------------|-------------------|---------------------------|---|------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| | | | Фракция < 180 °С | Фракция > 180 °С | | |
| 350 | Отсутствует | 53 | 30,9 | 16,0 | 6,1 | 47 |
| | $ZrO_2-Al_2O_3$ | 60 | 22,3 | 31,2 | 6,5 | 40 |
| | ZrO_2 | 58 | 21,9 | 29,4 | 6,7 | 42 |
| 400 | Отсутствует | 49 | 27,4 | 9,2 | 12,4 | 51 |
| | $ZrO_2-Al_2O_3$ | 72 | 39,9 | 18,4 | 13,7 | 28 |
| | ZrO_2 | 67 | 36,4 | 16,8 | 13,8 | 33 |
| | $ZrO_2-Al_2O_3^*$ | 76 | 41,0 | 21,5 | 13,5 | 24 |
| | ZrO_2^* | 75 | 37,3 | 23,4 | 14,3 | 25 |

* Рабочее давление 26,0 МПа.

Таблица 20

**Состав растворимых в этаноле фракций жидких продуктов
каталитической конверсии лигнина при 350 °С
(% от суммы площадей анализированных веществ)**

| Соединение | Без катализатора | Сульфатированный $ZrO_2-Al_2O_3$ | Сульфатированный ZrO_2 |
|--|------------------|----------------------------------|--------------------------|
| Алканы, алкены, кетоны, альдегиды | 0,5 | 0,5 | 0,4 |
| Алифатические спирты | 4,2 | 2,0 | 1,9 |
| Сложные эфиры | 16,2 | 4,3 | 3,9 |
| Простые эфиры, в т.ч. 1,1-диэтоксиэтан | 43,7 40,6 | 73,5 71,8 | 71,0 70,6 |
| Производные бензола | 11,0 | 5,0 | 5,1 |
| Фенол и его производные, в т.ч. метоксифенолы | 22,1 20,3 | 14,7 9,5 | 17,8 10,9 |

При температурах 300–350 °С катализаторы слабо увеличивают степень конверсии лигнина, содержание твердого продукта достигает 40–42 мас. %,

(в некаталитическом эксперименте 47 мас. %). Повышение температуры до 400 °С приводит к росту степени конверсии лигнина в присутствии катализаторов до 67–72 мас. %, что в 1,4–1,5 раза выше, чем без катализаторов. Под действием катализаторов происходит увеличение выхода фракции, кипящей выше 180 °С, в 1,8–2,0 раза, а фракции, выкипающей до 180 °С, в 1,3–1,5 раза, содержание твердого продукта снижается в 1,5–2,1 раза. Однако при этом более, чем в 2 раза увеличивается выход газообразных продуктов.

В присутствии катализаторов также изменяется состав образующихся жидких продуктов (табл. 20). В частности, в них снижается содержание фенолов в 3 раза в присутствии катализатора $ZrO_2-Al_2O_3$ и в 4,6 раза при использовании катализатора ZrO_2 . Также увеличивается выход алифатических спиртов, среди которых преобладают бутанолы. Резко (примерно в 30 раз для катализатора ZrO_2) увеличивается содержание 1,1-диэтоксиэтана.

Очевидно, что наблюдаемые изменения состава жидких продуктов связаны с интенсификацией катализаторами на основе ZrO_2 реакций превращения как лигнина, так и этанола. При этом катализаторы существенно повышают выход веществ, которые могут быть использованы в качестве ценных компонентов моторных топлив.

Использование цеолитных катализаторов приводит к увеличению суммарного выхода жидких продуктов (рис. 26). Наиболее заметно этот эффект проявляется при температуре процесса 350 °С. В этих условиях максимальная степень конверсии (71 мас.%) и высокий выход легкокипящей фракции жидких продуктов (44,3 мас.%) были получены в присутствии катализатора НВКЦ-30 с силикатным модулем 30, имеющим наиболее высокую концентрацию высокотемпературных кислотных центров (см. табл. 18).

С ростом температуры процесса термической конверсии лигнина до 400 °С снижается выход фракции жидких продуктов, кипящих выше 180 °С и возрастает выход газообразных продуктов. Наблюдаемые зависимости, очевидно, связаны с интенсификацией вторичных реакций превращения образовавшихся жидких продуктов в кокс и газ.

Жидкие продукты термоконверсии лигнина в этаноле на цеолитных катализаторах, как и в случае ZrO_2 -содержащих катализаторов, состоят из большого количества органических соединений (рис. 25). Они образуются как в результате превращения этанола (простые и сложные эфиры), так и при конверсии лигнина (производные бензола и фенола). Производные фенола представлены в основном метоксифенолами сиригильного и гваяцильного типов: 2,6-диметокси фенолом (9,80 %), 2-метоксифенолом (3,61 %), а также 2-метокси-4-метилфенолом (2,47 %), 2-метокси-4-этил фенолом (2,25 %) (рис. 27). Полученные данные показывают, что при температуре процесса 350 °С происходит деструкция пропановых цепочек в фенилпропановых структурных единицах лигнина при сохранении метоксильных групп.

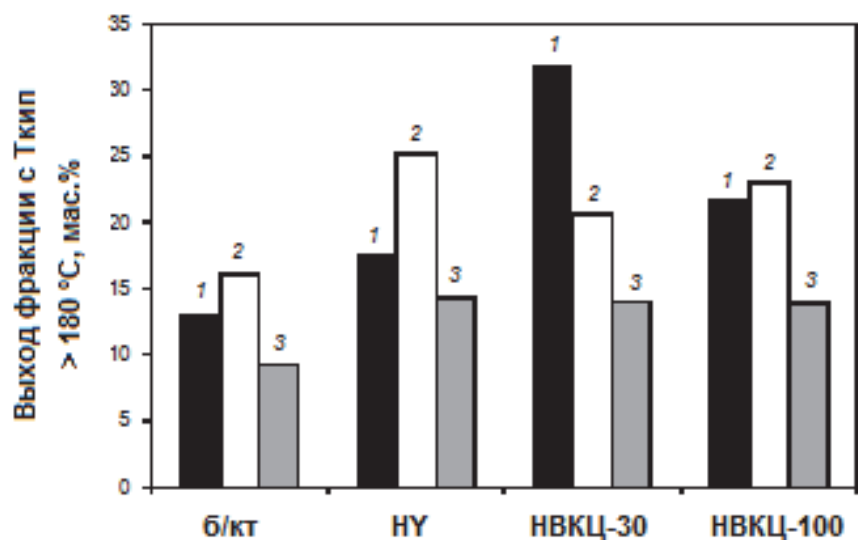


Рис. 26. Влияние температуры термоконверсии щелочного лигнина в этаноле на различных цеолитных катализаторах и процесса на выход фракции жидких продуктов с $T_{\text{кип}} > 180^\circ\text{C}$ из лигнина: 1 – 300°C ; 2 – 350°C ; 3 – 400°C

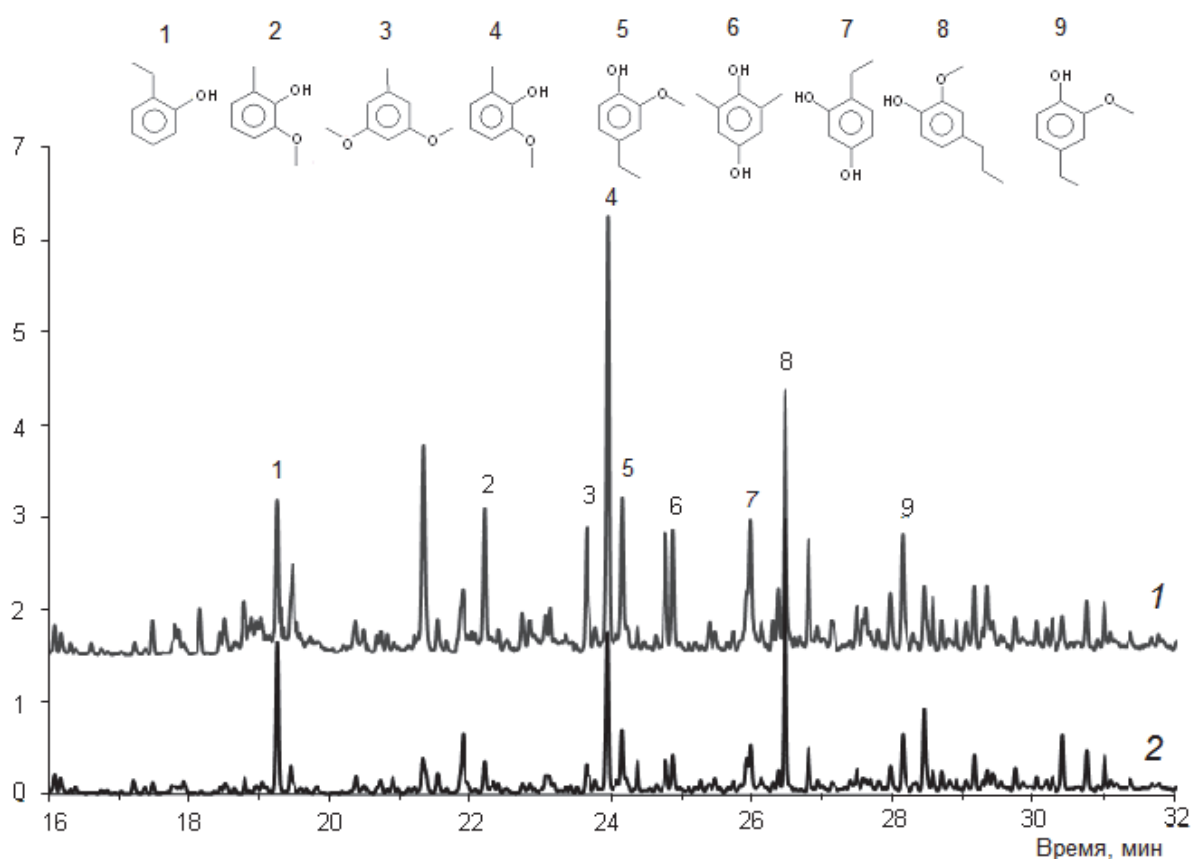


Рис. 27. Фрагменты хроматограмм жидких продуктов термоконверсии щелочного лигнина в этаноле при 350°C в присутствии катализаторов НВКЦ-30 (1) и сульфатированного $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2)

Из полученных данных следует, что цеолитные катализаторы оказывают существенное влияние на состав образующихся продуктов в процессе конверсии лигнина в интервале температур 300–400 °С. Фенольные продукты, образующиеся при каталитической конверсии лигнина при 350 °С, представлены преимущественно метоксифенолами. Сумма площадей пиков метоксифенолов составляет примерно 90 % от суммы площадей пиков всех фенолов (рис. 27).

Увеличение температуры термоконверсии лигнина до 400 °С приводит к резкому снижению доли метоксифенолов в результате элиминирования метоксильных групп (рис. 28).

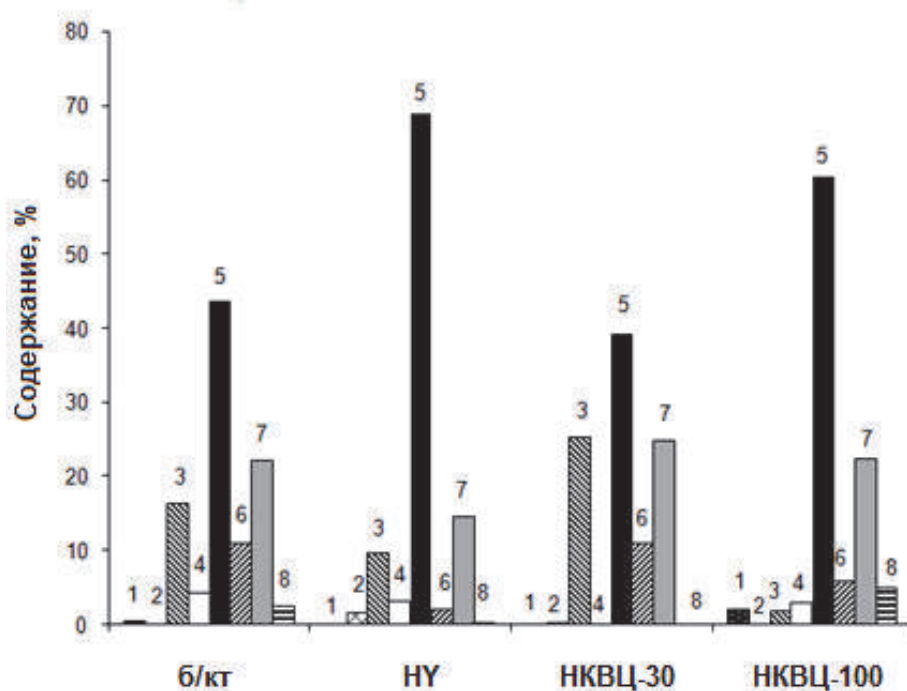


Рис. 28. Групповой состав жидких продуктов термической конверсии лигнина в этаноле в присутствии цеолитных катализаторов при 400 °С: 1 – алканы и алкены; 2 – кислоты, альдегиды, кетоны и ацетали; 3 – сложные эфиры; 4 – алифатические спирты; 5 – простые эфиры; 6 – производные бензола; 7 – фенол и его производные; 8 – неидентифицированные соединения. Содержание продуктов указано в % от суммы площадей всех детектированных пиков

По данным элементного анализа, твердые остатки термопревращения содержат (мас.%): при 350 °С – С 69,3–73,4; Н 5,0–5,2; О 18,3–20,6; при 400 °С – С 83,2–85,1; Н 3,9–4,0; О 8,9–9,2. Образующиеся твердые остатки характеризуются повышенным содержанием углерода и пониженным – кислорода и водорода, по сравнению с исходным лигнином. При этом темпе-

ратура процесса превращения лигнина оказывает значительно большее влияние на состав твердых остатков, чем используемые катализаторы.

Сопоставление ИК-спектров исходного лигнина и твердых остатков его термопревращений (рис. 29) позволяет сделать вывод о деструкции в процессе термоконверсии лигнина в этаноле карбонильных, эфирных и метоксильных групп, гваяцильных и сингильных структур лигнина.

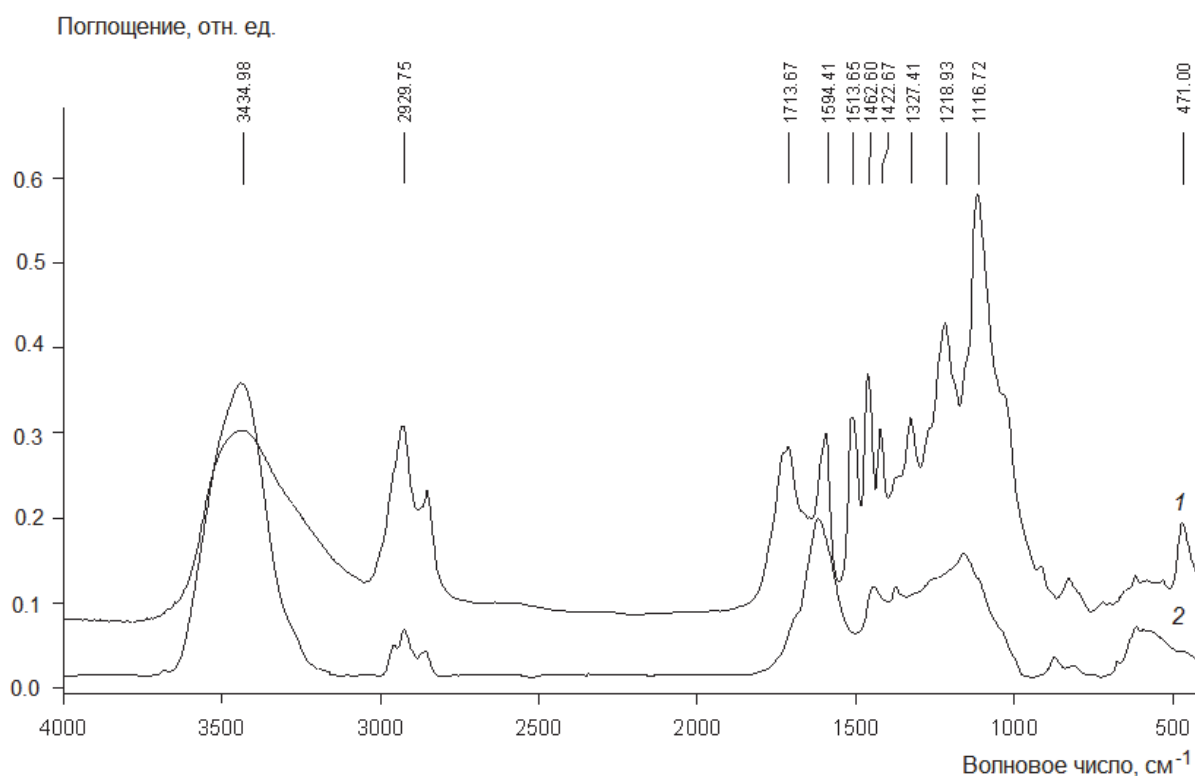


Рис. 29. ИК-спектры щелочного лигнина (1) и твердого остатка некаталитического термопревращения его в этаноле при 350 °С (2)

Таким образом, в процессе термической конверсии лигнина древесины осины в среде сверхкритического этанола в присутствии твердых кислотных катализаторов наиболее высокие значения выхода фракции жидких продуктов, выкипающих ниже 180 °С, достигаются для катализаторов на основе сульфатированного ZrO_2 при температуре 400 °С, а фракции жидких продуктов, кипящих выше 180 °С, – для цеолитных катализаторов при 350 °С.

Сульфатированные ZrO_2 -содержащие катализаторы увеличивают в 1,4–1,5 раза степень превращения лигнина в жидкие и газообразные продукты. При этом резко возрастает выход фракции жидких продуктов, выкипающей выше 180 °С, увеличивается содержание в жидких продуктах 1,1-диэтоксиэтана при существенном снижении содержания фенола и его производных.

Максимальные значения конверсии лигнина (71 мас.%) и выхода легкокипящей (<180 °С) фракции жидких продуктов (44 мас.%) получены при температуре 350 °С в присутствии цеолитного катализатора с силикатным модулем 30. Использование катализатора НУ приводит к увеличению в 1,6 раза выхода фракции жидких продуктов, кипящей выше 180 °С. Применение в процессе термоконверсии лигнина цеолитных катализаторов является предпочтительным, поскольку на ZrO_2 -содержащих катализаторах с высоким выходом образуются газообразные продукты.

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

Использование сульфатированных катализаторов ZrO_2 и $ZrO_2-Al_2O_3$ снижает содержание фенолов в жидких продуктах, соответственно, в 4,6 и 3 раза при одновременном увеличении выхода алифатических спиртов (преимущественно бутанолов) и 1,1-диэтоксиэтана. Жидкие продукты термоконверсии лигнина в этаноле в присутствии цеолитных катализаторов, как и в случае систем на основе ZrO_2 , состоят из большого количества органических соединений. Они образуются в результате конверсии этанола (простые и сложные эфиры) и лигнина (производные бензола и фенола).

Фенольная часть жидких продуктов конверсии лигнина на цеолитных катализаторах при 350 °С представлена в основном метоксифенолами синрингильного и гваяцильного типов и их метил- и этилпроизводными. Повышение температуры процесса термоконверсии лигнина на цеолитных катализаторах до 400 °С приводит к значительному (от 4 до 16 раз) снижению содержания фенолов в жидких продуктах по сравнению с некаталитическим процессом.

Лигнины, выделяемые в промышленных процессах переработки древесины, и большинство препаратов лигнина, получаемых в лабораторных условиях различными методами, не растворяются или частично растворяются в органических растворителях при нормальных условиях. Поэтому при изучении свойств катализаторов в процессах превращения лигнина используют либо низкомолекулярные соединения, моделирующие его структурные фрагменты [209], либо специально приготовленные органосольвентные препараты лигнина [210–212]. Показано, что ацетон является одним из наиболее эффективных растворителей в процессе выделения лигнина из лигноцеллюлозного сырья органосольвентным методом [213, 214].

В процессах терморастворения лигнина широко используют катализаторы на основе благородных металлов (Pd, Ru, Pt), а также на основе менее дорогих Ni, Mo, нанесенных на Al_2O_3 , SiO_2 или углеродные носители

[195, 197, 210, 215]. Так, в работе [210] показано, что в процессе деполимеризации органосольвентного лигнина с получением алкилированных фенолов в сверхкритическом трет-бутаноле катализатор Ni/C показал сопоставимую с катализаторами Pt/C, Pd/C, Ru/C активность. Термическое превращение органосольвентного лигнина в бутаноле с образованием мономерных фенолов изучали в присутствии катализатора Ni/гидроталькит [216]. Показано, что катализатор Ni/C проявляет активность в расщеплении β -О-4-связи между структурными фрагментами лигнина в процессе его термопревращения в спиртах, что приводит к образованию мономерных фенолов, особенно 4-пропил-4-пропенилфенолов [217].

Высокая конверсия Крафт лигнина достигнута в процессе термопревращения в сверхкритическом этаноле в присутствии молибденового карбогидратного катализатора на углеродном носителе (α -MoC_{1-x}/AC) в инертной атмосфере [103]. Основными продуктами превращения лигнина были сложные этиловые эфиры жирных кислот, фенолы, бензиловые спирты и ароматические углеводороды.

Для процесса гидродеоксигенирования биомасел разработаны биметаллические катализаторы NiCu/SiO₂ с высоким содержанием активного компонента Ni (37–58 мас. %). Добавки меди применяли в качестве промотора для снижения температуры восстановления оксида никеля [218]. Показано, что при 320 °C и начальном давлении водорода 17 МПа эти катализаторы промотируют реакции деоксигенирования гваякола и гидрирования ароматического кольца. Модифицирование этих катализаторов добавками молибдена приводит к снижению образования кокса в процессах гидродеоксигенирования гваякола [219].

Исследовано термическое превращение ацетонлигнина из древесины осины в среде сверхкритического бутанола в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂ [220]. Показано, что под действием этих катализаторов происходит увеличение выхода жидких продуктов и значительное снижение в них содержания метоксифенолов. Модифицирование этих катализаторов добавками молибдена привело к снижению выхода продуктов конденсации и, соответственно, к увеличению выхода жидких продуктов, образующихся в процессе превращения ацетонлигнина в сверхкритическом бутаноле.

Было изучено влияния катализаторов NiCuMo/SiO₂ на выход и состав продуктов превращения ацетонлигнина в среде сверхкритического бутанола.

Для испытания были выбраны катализаторы NiCuMo/SiO₂, полученные в лабораторных условиях. Образцы катализаторов готовили по золь-гель-методу, описанному в работе [218]. В табл. 21 приведен состав образцов катализаторов.

Таблица 21

Характеристики используемых катализаторов

| Катализатор | Состав катализаторов, мас. % | $S_{уд.пов}$, м ² /г | $V_{пор}$, см ³ /г |
|----------------------------|--|----------------------------------|--------------------------------|
| NiCuMo/SiO ₂ 20 | (Ni = 46; Cu = 6,7; Mo = 11,7; Si = 15) Mo·100/(Mo + Ni) = 20, T _{восст.} = 500 °C | 109 | 0,23 |
| NiCuMo/SiO ₂ 30 | (Ni = 41; Cu = 6; Mo = 17,8; Si = 13,3) Mo·100/(Mo+Ni) = 30, T _{восст.} = 500 °C | 104 | 0,22 |

Бутанол практически не подвергается термохимическим превращениям до температуры 300 °C. Однако в присутствии катализаторов NiCuMo/SiO₂ степень конверсии бутанола при этой температуре достигает 39,7–35,6 мас. %. В составе образующихся продуктов методом ХМС зарегистрировано наличие более 40 индивидуальных веществ, среди которых преобладают *n*-бутиловый эфир и бутиловый эфир бутановой кислоты (табл. 22).

Таблица 22

**Состав жидких продуктов превращения бутанола при 300 °C
в присутствии катализаторов NiCuMo/SiO₂**

| Соединение | Время выхода, мин | Содержание, %* | |
|------------------------------------|-------------------|----------------------------|----------------------------|
| | | NiCuMo/SiO ₂ 20 | NiCuMo/SiO ₂ 30 |
| 2-этил, 1-бутен | 2,47 | 3,6 | 1,0 |
| бутанол** | 2,99 | 60,3 | 64,4 |
| 3-метил гептан | 3,28 | 2,1 | 1,9 |
| <i>n</i> -бутиловый эфир | 9,03 | 10,9 | 7,3 |
| бутановая кислота | 10,62 | 4,5 | 6,5 |
| 2-этил-гексанал | 12,20 | 0,5 | 0,9 |
| бутиловый эфир бутановой кислоты** | 14,24 | 15,5 | 13,0 |
| 2-этил-1-гексанол | 15,70 | 0,5 | 1,6 |
| 1,1-дибутокс-бутан | 23,54 | 2,1 | 3,4 |

* % от суммы площадей всех пиков,

** содержание бутанола и бутилового эфира бутановой кислоты определяли количественно.

Влияние катализатора NiCuMo/SiO₂ 30 на выход продуктов терморазложения лигнина изучено в интервале температур 280–350 °C (табл. 23).

Максимальный выход гексанрастворимой фракции, содержащей низкомолекулярные продукты конверсии лигнина (54,6 мас. %), получен при 300 °C. Увеличение температуры до 350 °C приводит к существенному снижению конверсии лигнина, вероятно, в результате инициирования реакций конденсации экстрагируемых продуктов. Одновременно увеличивается выход газообразных продуктов.

Таблица 23

**Влияние температуры процесса конверсии ацетонлигнина
в бутаноле в присутствии катализатора NiCuMo/SiO₂ 30
на выход жидких и газообразных продуктов**

| Продукты термопревращения ацетонлигнина | Выход продуктов, мас. % | | |
|--|-------------------------|--------|--------|
| | 280 °C | 300 °C | 350 °C |
| Фракция жидких продуктов, растворимых в гексане | 47,0 | 54,6 | 31,8 |
| Фракция жидких продуктов, растворимых в диэтиловом эфире | 6,7 | 8,0 | 10,2 |
| Фракция жидких продуктов, растворимых в ацетоне | 40,4 | 26,8 | 24,4 |
| Газообразные продукты | 1,0 | 2,5 | 6,6 |

В процессе некаталитической конверсии ацетонлигнина в сверхкритическом бутаноле при 300 °C выход гексанрастворимой фракции жидких продуктов составил 22 мас.%. Катализаторы NiCuMo/SiO₂ существенно увеличивают выход жидких продуктов, который достигает 54,6 мас. % в случае катализатора NiCuMo/SiO₂ 30 (табл. 24). Ранее показано [220], что в присутствии катализатора NiCu/SiO₂ выход гексанрастворимых продуктов составил 37,6 мас. %. Таким образом, введение молибдена в состав катализатора NiCu/SiO₂ увеличивает выход гексанрастворимых жидких продуктов в 1,5 раза.

Таблица 24

**Влияние катализаторов на выход продуктов превращения ацетонлигнина
в бутаноле при 300 °C**

| Катализатор | Выход жидких продуктов, % от массы лигнина | | | Твердый остаток, % от массы лиг- нина | Степень конверсии лигнина, масс. % |
|----------------------------------|---|-----------------------------------|---------------------|---|---|
| | раств. в гексане | раств. в диэтило- вом эфире | раств. в ацетоне | | |
| Отсутствует | 22,5 | 10,5 | 29,4 | 21,8 | 78,2 |
| NiCuMo/SiO ₂ 20 | 47,7 | 9,2 | 32,5 | 7,2 | 92,8 |
| NiCuMo/SiO ₂ 30 | 54,6 | 8,0 | 26,8 | 6,8 | 93,2 |
| NiCuMo/SiO ₂ 30 (1)* | 54,4 | 7,6 | 26,4 | 6,9 | 93,1 |
| NiCuMo/SiO ₂ 30 (2)** | 54,1 | 7,8 | 25,9 | 6,7 | 93,3 |

* Второй цикл использования катализатора, выделенного из твердого остатка;

** третий цикл использования катализатора.

Суммарный выход жидких продуктов каталитической конверсии ацетонлигнина, последовательно экстрагируемых гексаном, диэтиловым эфиром и ацетоном достигает 89 мас.%. Из литературы известно [221], что выход жидких продуктов деполимеризации органосольвентного лигнина в среде сверхкритического бутанола при 350 °C в присутствии алюмосили-

катного катализатора (массовое отношение лигнин/катализатор равно 1) не превышает 67 % [221]. Выход жидких продуктов деполимеризации различных лигнинов в среде сверхкритического бутанола при 350 °С под давлением водорода в присутствии Pt/C, Pd/C, Ru/C и Ni/C, взятых в количестве 5–20 % от массы лигнина, изменялся в пределах 49,5 – 68,1% [210]. Таким образом, использование катализаторов NiCuMo/SiO₂ позволяет снизить температуру процесса терморазложения лигнина на 50 °С и увеличить выход жидких продуктов на 20 мас. %.

Повторное использование (до 3 циклов) катализатора NiCuMo/SiO₂ 30 в процессе терморазложения ацетонлигнина не приводит к ухудшению его каталитических свойств (табл. 24).

Исследование методом ХМС гексанрастворимых фракций жидких продуктов конверсии ацетонлигнина показало, что каждая из них содержит более 100 идентифицированных индивидуальных веществ, относящихся к различным классам органических соединений. В табл. 25 представлен групповой состав продуктов конверсии лигнина. Установлено, что катализаторы существенно изменяют групповой состав продуктов, снижая относительное содержание метоксифенолов, производных бензола и увеличивая относительное содержание сложных эфиров.

Таблица 25

Групповой состав гексанрастворимой фракции жидких продуктов каталитической конверсии ацетонлигнина в бутаноле при 300 °С, рассчитанный по данным хромато-масс-спектрометрии

| Соединение | Содержание, %* | | |
|-----------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|
| | б/кт | NiCuMo/SiO ₂ 20 | NiCuMo/SiO ₂ 30 |
| Фенолы, | 57,5 | 38,0 | 39,5 |
| в т. ч. метоксифенолы | 53,6 | 28,6 | 28,9 |
| Сложные эфиры | 14,5 | 40,6 | 38,2 |
| Производные бензола | 26,0 | 11,9 | 12,7 |
| Альдегиды кетоны | 1,3 | 5,8 | 8,7 |

* % от суммы площадей всех пиков детектируемых веществ.

В составе фенолов гексанрастворимых продуктов некаталитического превращения ацетонлигнина в бутаноле преобладает 2,6-диметоксифенол (сирингол) (табл. 26). На рис. 30 приведены фрагменты хроматограмм гексанрастворимых фракций жидких продуктов превращения ацетонлигнина в бутаноле при 300 °С. В присутствии катализаторов снижается относительное содержание сирингола от 8 (NiCuMo/SiO₂ 20) до 14 раз (NiCuMo/SiO₂ 30) и гваякола примерно в 3 раз, а также увеличивается содержание 2-бутилфенола в 10 раз.

Таблица 26

**Влияние катализаторов на состав фенолов гексанрастворимых продуктов
конверсии ацетонлигнина в бутаноле при 300 °С**

| Время вы- хода, мин | Соединение* | Содержание, %** | | |
|------------------------|--|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | б/кт | NiCuMo/ SiO ₂ 20 | NiCuMo/ SiO ₂ 30 |
| 13,70 | Фенол | 3,3 | 4,2 | 5,0 |
| 17,54 | 4-метилфенол (пара-крезол) | 0,3 | 1,8 | 2,2 |
| 17,96 | 2-метоксифенол (гваякол) | 5,4 | 1,5 | 1,7 |
| 21,31 | 2-метокси-4-метилфенол | 6,4 | 2,0 | 2,1 |
| 23,63 | 3-метокси-1,2-бензендиол | 0,9 | 1,0 | 1,1 |
| 24,17 | 4-этил-2-метоксифенол | 3,5 | 1,2 | 1,3 |
| 25,18 | 2-бутилфенол | 0,3 | 3,0 | 2,9 |
| 26,25 | 2,6-диметоксифенол (сирингол) | 21,9 | 1,6 | 2,7 |
| 26,46 | 2-(2-метилпропил)- фенол | 0,7 | 1,1 | 1,1 |
| 26,66 | 2-метокси-4-пропилфенол | 2,2 | 0,8 | 0,8 |
| 29,30 | 5-(2-пропенил)-2-метокси фенол | 1,2 | 0,2 | 0,3 |
| 32,71 | 3,5-диметокси-4-гидроксифенил-ацетальдегид | 8,3 | 12,3 | 12,3 |
| 34,04 | 2,6-диметокси-4-(2-пропенил)-фенол | 0,6 | 1,3 | 0,9 |
| 35,26 | Бутиловый эфир 4-гидроксibenзойной кислоты (бутилпарабен) | 1,0 | 3,0 | 2,7 |
| 35,46 | 1-(4-гидрокси-3,5-диметоксифенил)- этанол | 1,1 | 0,4 | 0,2 |

* Приведены соединения, относительное содержание которых превышает 1 % от суммы площадей всех детектируемых пиков.

** % от суммы площадей детектируемых пиков.

Ранее в работе [220] был приведен состав фенольной части гексанрастворимых продуктов конверсии ацетонлигнина в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂. Катализаторы уменьшали содержание сирингола в 2,2 раза и увеличивали содержание 2-бутилфенола в 7 раз. Сопоставление этих данных с результатами таблицы 6 показывает, что введение молибдена в катализатор NiCu/SiO₂ увеличивает его активность в реакциях деметоксирования сирингола и образования 2-бутилфенола.

Сложные эфиры, входящие в состав гексанрастворимых продуктов термопревращения ацетонлигнина в бутаноле, в основном представлены бутиловыми эфирами предельных одно- и двухосновных карбоновых кислот, от уксусной до октадекановой (табл. 27).

Использование катализаторов NiCuMo/SiO₂ приводит к значительному увеличению относительного содержания бутиловых эфиров октановой, гексадекановой, октадекановой кислот. Высокое содержание сложных эфиров обнаружено в жидких продуктах конверсии органосольвентного лигнина в бутаноле [221], в продуктах термопревращения в этаноле крафт-лигнина [103] и щелочного лигнина [104]. Авторы [103, 104] объясняют

полученные результаты протеканием реакций этерификации с участием спиртов и веществ, входящих в состав лигнинов или образующихся в процессе их термпревращения.

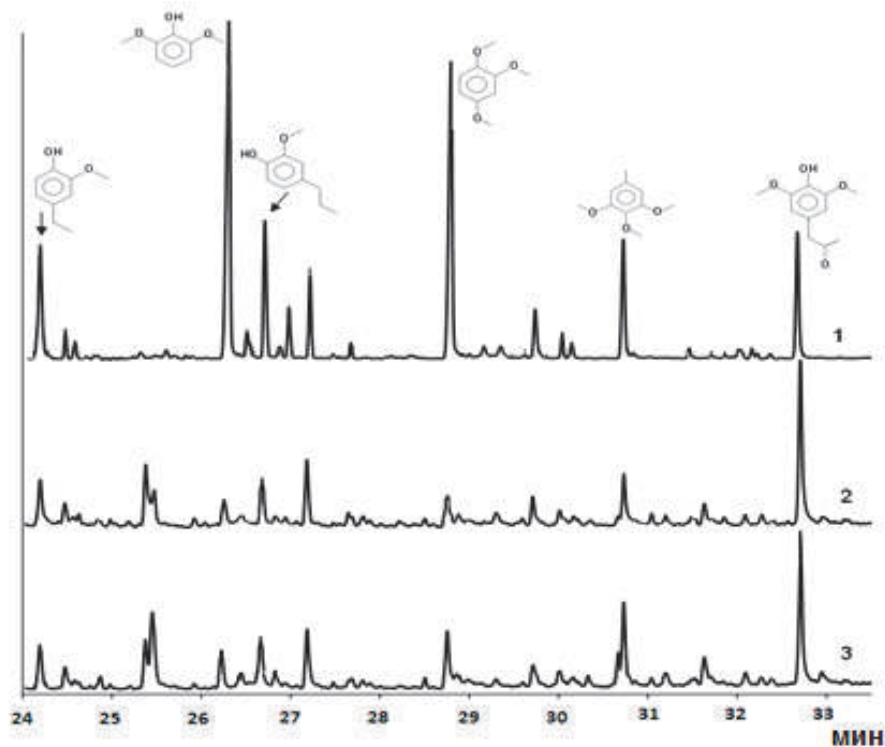


Рис. 30. Фрагменты хроматограмм гексанрастворимой фракции жидких продуктов термпревращения ацетонлигнина в бутаноле при 300 °С в отсутствии катализатора (1) и с катализаторами NiCuMo/ SiO₂ 20 (2), NiCuMo/ SiO₂ 30 (3)

Таблица 27

Влияние катализаторов на состав эфиров в гексанрастворимых продуктах термического превращения ацетонлигнина в бутаноле при 300 °С

| Время выхода, мин | Соединение | Содержание, %* | | |
|-------------------|---------------------------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | | Катализатор отсутствует | NiCuMo/ SiO ₂ 20 | NiCuMo/ SiO ₂ 30 |
| 6,41 | Уксусной кислоты бутиловый эфир | 1,8 | 0,5 | 1,0 |
| 18,18 | Пентановой кислоты бутиловый эфир | 0,4 | 3,1 | 3,4 |
| 24,46 | Гептановой кислоты бутиловый эфир | 1,3 | 1,1 | 1,6 |
| 27,17 | Октановой кислоты бутиловый эфир | 1,4 | 6,5 | 5,5 |
| 29,74 | Нонановой кислоты бутиловый эфир | 0,6 | 1,7 | 2,1 |
| 36,99 | Нонандиовой кислоты диметилловый эфир | 1,3 | 1,1 | 1,0 |
| 42,92 | Нонандиовой кислоты дибутиловый эфир | 3,4 | 7,8 | 6,1 |
| 47,12 | Гексадекановой кислоты бутиловый эфир | 2,7 | 11,6 | 10,9 |
| 59,33 | Октадекановой кислоты бутиловый эфир | 0,3 | 7,2 | 6,6 |

* % от суммы площадей всех пиков детектируемых веществ.

Производные бензола в составе гексанрастворимых продуктов в основном представлены метоксибензолами. Влияние катализаторов проявляется в уменьшении относительного количества триметоксибензолов с 24,9 % (в отсутствии катализатора) до 5,5 % (NiCuMo/SiO₂ 20) и 8,9 % (NiCuMo/SiO₂ 30). Одновременно регистрируются диметоксибензолы в количествах 5,6 % (NiCuMo/SiO₂ 20) и 3,1 % (NiCuMo/SiO₂ 30), а также ксилолы в количествах 0,2 % и 0,8 %, соответственно.

Проведенные исследования показали, что фракции жидких продуктов, растворимые в диэтиловом эфире и ацетоне, преимущественно состоят из нелетучих веществ, что осложняет их анализ методом ХМС.

Исходный лигнин и ацетонрастворимые продукты его термопревращения в сверхкритическом бутаноле при 300 °С изучены методом ¹³С ЯМР-спектроскопии. Отнесение сигналов в спектрах ¹³С ЯМР произведено в соответствии с [222]. Результаты расчетов спектров представлены в табл. 28. Ошибка определения интегралов составляет не более 1,5 %.

Таблица 28

**Результаты анализа спектров ¹³С ЯМР ацетонлигнина
и растворимых в ацетоне продуктов его термопревращения при 300 °С
в присутствии катализаторов NiCuMo/SiO₂**

| Диа- пазон химии- ческих сдвигов, м. д. | Отнесение сигналов | Доля атомов ¹³ С, % (по результатам интегрирова- ния) | | |
|--|--|--|--|--------------------------------|
| | | Ацетон- лигнин | Растворимые в ацетоне продукты термопревращения ацетонлигнина | |
| | | | NiCuMo/ SiO ₂ 20 | NiCuMo/ SiO ₂ 30 |
| 10–90 | Алифатические C _α , C _β , C _γ (без метоксильных групп) | 30 | 25 | 23 |
| 55–60 | Атом углерода в метоксильных группах Н ₃ СО- | 16 | 10 | 12 |
| 100–160 | Общий ароматический углерод | 50 | 61 | 63 |
| 100–125 | С2/С6 в сингильных звеньях, C _{Ar-H} | 18 | 8 | 9 |
| 125–140 | С2/С6 в гваяцильных звеньях, C _{Ar-C} | 36 | 32 | 33 |
| 143–148 | Неэтерифицированный атом углерода С4 в аро- матическом кольце, связанный с группой –ОН C _{Ar-OH} | 18 | 19 | 20 |
| 150–155 | Этерифицированный атом углерода С4 в аро- матическом кольце, связанный с эфирным –О C _{Ar-} OR, (β–О–4 связь) | 6 | 2 | 2 |
| 160–180 | Карбоксильные и сложноэфирные С=О(О) | 4 | 2 | 2 |

Известно, что лигнин является пространственно разветвленным полимером нерегулярного строения, состоящим из р-гидроксифенильных,

гваяцильных и сиригильных фенилпропановых единиц, соединенных между собой различными С-О и С-С-связями. В листовенной древесине 60 % этих связей представлены β -О-4 связью (рис. 31) [223, 224].

Из табл. 28 следует, что жидкие продукты каталитической конверсии ацетонлигнина содержат меньше метоксильных групп (хим. сдвиг. 55–60) по сравнению с исходным лигнином, причем это изменение происходит за счет удаления одной метоксильной группы в сиригильных звеньях (хим. сдвиг 100–125 м. д.). Содержание фенольных структурных фрагментов, имеющих в своем составе одну -ОН группу при С4 атоме углерода в кольце (хим. сдвиг 143–148 м. д.), остается практически неизменным.

Содержание этерифицированных С4 атомов углерода бензольного кольца (хим. сдвиг 150–155 м. д.) значительно снижается. Это позволяет заключить, что образование ацетонрастворимой фракции жидких продуктов под действием исследуемых катализаторов сопровождается разрывом связи β -О-4 между структурными фрагментами ацетонлигнина.

Таким образом, установлено, что в процессе терморазложения ацетонлигнина в среде сверхкритического бутанола при 300 °С и давлении 4,8–5,0 МПа в присутствии катализаторов NiCuMo/SiO₂ степень конверсии лигнина в жидкие и газообразные продукты достигает 93 мас. %. Одновременно происходит увеличение в 2,4 раза выхода гексанрастворимых продуктов, содержащих вещества с относительно невысокой температурой кипения. Максимальный выход гексанрастворимых продуктов (55 мас. %) получен в присутствии катализатора NiCuMo/SiO₂ 30. Повторное использование этого катализатора не приводит к ухудшению его каталитических свойств на протяжении 3 циклов.

Результаты исследования гексанрастворимых продуктов методом ГХ-МС показали, что они состоят из кислородсодержащих соединений, таких как фенолы, сложные эфиры карбоновых кислот, метоксибензолы. Под действием исследуемых катализаторов происходит уменьшение относительного содержания метоксифенолов. Наиболее резкое снижение наблюдается для сиригола – в 8 раз для катализатора NiCuMo/SiO₂ 20 и примерно в 14 раз для катализатора NiCuMo/SiO₂ 30.

По данным ¹³С ЯМР-спектроскопии, образование ацетонрастворимой фракции жидких продуктов под действием исследуемых катализаторов сопровождается разрывом связи β -О-4 между структурными фрагментами ацетонлигнина и снижением содержания метоксильных групп в сиригильных структурных единицах образующихся продуктов.

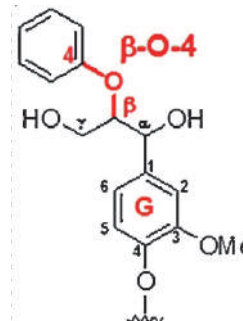


Рис. 31. Связь β -О-4 в гваяцильных структурных единицах лигнина

Глава 4

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ЛИГНИНОВ

4.1. Синтез углеродных адсорбентов

Производство и потребление пористых материалов имеет устойчивую тенденцию к росту. В частности, мировое потребление пористых углеродных (ПУМ) составляет около 1,1 млн т в год и продолжает расти на 9 % в год [225]. При этом основное количество активированных углей (80–85 %) производится из невозобновляемых ресурсов. Большой ассортимент ПУМ можно получать на основе крупнотоннажных отходов химической и механической переработки древесины: опилок, коры, отходов лесозаготовок и технических лигнинов.

В настоящее время основные направления использования углеродных сорбентов связаны с технологическими процессами адсорбционной очистки, разделения, выделения и концентрирования в газовых и жидких средах. Постоянно возрастает роль углеродных сорбентов в решении экологических проблем: очистке питьевой воды, стоков, отходящих газов предприятий промышленности и энергетики. Расширяются области использования углеродных сорбентов в медицине и фармацевтике. Так, углеродные гемосорбенты применяются для очистки крови у больных, а энтеросорбенты применяются внутрь в целях очистки организма от вредных веществ и микробов.

Сорбенты используются в различной форме: в виде порошка с размером частиц до 0,8 мм, гранул более крупного размера, блоков различной формы и величины, пленок, волокон тканей. Наиболее распространены порошкообразные сорбенты, которые достаточно просто получать из измельченного сырья.

Пористый углеродный материал (ПУМ) представляет собой конструкцию, построенную подобно структуре графита, однако в ней чередуются упорядоченные и неупорядоченные области из углеродных колец – гексагонов. В отличие от графита ПУМ обладает свободным пористым пространством, которое обычно представлено трехмерным лабиринтом из взаимосвязанных расширений и сужений различного размера и формы. Различают микропоры (размер ≤ 2 нм), мезопоры (размер в диапазоне от 2

до 50 нм) и макропоры с размером > 50 нм. Среди микропор выделяют супермикропоры с размером в диапазоне 0,7–2 нм и ультрамикропоры с размером $< 0,6$ –0,7 нм. Благодаря наличию пор ПУМ имеют высокую удельную поверхность и способны поглощать (адсорбировать) различные вещества из жидкостей и газов.

Способность ПУМ к адсорбции различных молекул определяется строением его поверхности, природой и концентрацией поверхностных реакционноспособных групп. В качестве последних обычно выступают кислородсодержащие функциональные группы, образующиеся в результате окислительной обработки поверхности углеродного материала: фенольные (гидроксильные), карбонильные (хиноидные), карбоксильные, эфирные, енольные, лактонные. При соответствующих условиях синтеза и обработки ПУМ на их поверхности возможно получение функциональных групп, содержащих азот, серу, галогены, фосфор.

Пористые углеродные материалы образуются в результате протекания топахимических реакций при пиролизе (нагреве в отсутствие кислорода воздуха) ископаемых углей, торфа, древесины, целлюлозы. В настоящее время из древесины производят около 36 % углеродных сорбентов, из каменных углей – 28, из бурых углей – 14, из торфа – 10, из скорлупы кокосовых орехов – около 10 %.

Разработаны различные технологии получения ПУМ из твердого органического сырья, которые основаны на методах физической и химической активации [226].

Процессы физической активации, как правило, осуществляются в два этапа, включающих карбонизацию сырья и активацию карбонизованного продукта водяным паром или диоксидом углерода.

Химическая активация основана на одностадийной термообработке исходного углеродного сырья химическими веществами (H_3PO_4 , KOH , NaOH , ZnCl_2 и др.) При этом процессы карбонизации и активации сырья протекают одновременно. Использование химической активации обычно приводит к образованию пористых углеродных материалов с более высокой поверхностью и объемом микропор, чем при физической активации.

Актуальность разработки новых технологий получения недорогих и эффективных ПУМ обусловлена потребностью в них разнообразными отраслями промышленности. Они применяются для очистки технологических растворов и воды, разделения и выделения металлов, при синтезе лекарственных препаратов, получении напитков в охране окружающей среды. Кроме того, в настоящее время появляются принципиально новые направления применения ПУМ, а именно, при изготовлении суперконденсаторов, аккумуляторных батарей высокой мощности, в которых наряду

с электролитами большое влияние на мощность и скорость зарядки оказывает внутренняя поверхность углеродных материалов.

Возможности применения лигнина для получения сорбентов наиболее широко изучены для технических лигнинов, в частности, щелочных лигнинов (образуется от варки древесины в растворах щелочей), лигносульфонатов (образуются при сульфитной варке древесины) и гидролизных лигнинов (образуются при кислотом гидролизе древесины) [227, 228].

В настоящее время накоплен значительный опыт использования лигнина для получения адсорбентов различного назначения.

Разработан одностадийный способ получения активных углей из лигнина и других видов растительной биомассы, использующий катализаторы низкотемпературного разложения и порообразующие добавки [229]. Установлено, что дегидратация и углефикация пропитанной катализаторами биомассы протекают при 80–350 °С. Таким образом можно получать универсальные угольные сорбенты, обладающие как высоким сорбционным объемом пор, так и ионообменными свойствами. Адсорбент перспективен для очистки газовых выбросов, создания метановых хранилищ, сорбции примесей сточных вод и технических жидкостей.

Установлены основные закономерности совмещенного процесса пиролиза-активации технических лигносульфонатов, которые заключаются в том, что первичная пористая структура АУ формируется на стадии карбонизации, тогда как парогазовая активация необходима для раскрытия сформировавшихся пор, что обеспечивает доступ к ним молекул-адсорбтивов. При этом формируется развитая щелевидная пористая структура, включающая микропоры полушириной 0,50–0,64 нм. Соединения натрия, образующиеся при восстановлении сульфита натрия, могут при этом участвовать в топочимических процессах образования микропор [230]. На характеристику активных углей существенное влияние оказывает скорость нагрева материала. Увеличение ее в 5 раз (с 2 до 10 град/мин) приводит к увеличению удельного объема макро- и микропор, но не влияет на объем мезопор.

Активированные угли, полученные из лигнина, могут применяться для очистки воды от органических примесей (фенол и нефтепродукты) в динамических условиях [231].

Показано, что образцы активных углей, полученных из хлопкового лигнина, проявляют высокую сорбционную емкость по золоту [232]. Предложен механизм сорбции цианидных комплексов золота и других сопутствующих металлов на исследованных образцах активных углей.

Для увеличения пористости, прочности, сорбционной способности, выхода АУ используют различные способы модификации исходного сырья, которые можно условно разделить на несколько групп. К ним относятся следующие:

- предварительное окисление углеродсодержащего сырья;
- добавка минеральных кислот и кислот Льюиса;
- импрегнирование щелочами, карбонатами, галогенидами щелочных металлов;
- добавка связующих.

Кроме того, широко распространены способы модификации уже готовых АУ различными веществами для придания им селективных свойств.

Обработка лигнина, торфа, опилок, и их смесей минеральными кислотами (фосфорной, серной) и кислотами Льюиса обусловлена способностью этих веществ выступать в качестве обезвоживающих и порообразующих агентов в процессах карбонизации и активации углеродсодержащего сырья. Механизм их влияния на термолиз углеродсодержащих материалов еще мало изучен. Предполагается, что катализаторы кислотного типа ускоряют реакцию дегидратации, а образующиеся при этом соединения с альдегидными группами конденсируются в высокомолекулярные вещества, что в конечном счете приводит к повышенному выходу карбонизованного продукта. Действие различных веществ специфично в отношении выхода и пористости полученного материала. Выход АУ возрастает в присутствии таких добавок, как $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4Cl , NH_4Br , H_2SO_4 , H_3PO_4 , SbCl_3 , CaCl_2 , CaCO_3 , тетраборат натрия. В присутствии AlCl_3 и FeCl_3 пористость увеличивается в 1,5 раза.

В случае щелочной обработки углей возрастает количество основных центров, модифицирование серной кислотой увеличивает протоногенную кислотность, а введение перманганата калия и бихромата аммония, окисляя поверхность углей, формирует дополнительные спиртовые, альдегидные и кетонные функциональные группы [233].

Для производства из лигнина активированного угля применяется активация реагентами NaOH , KOH , ZnCl_2 и H_3PO_4 при температуре 500 и 900 °С. При этом удельная поверхность активированного угля достигает 1 358–1 533 м²/г [234].

Вследствие одновременно протекающих термоинициируемых реакций взаимодействия кислотного или щелочного компонента с функциональными группами лигнина, а также процессов конденсации и деполимеризации формируется развитая нанопористая структура карбонизованного продукта.

Для придания активным углям прочностных свойств широко используются связующие различной природы, в частности, фенол-формальдегидные и другие синтетические смолы, лигносульфаты, пеки, смолы коксования, масла, кислые остатки переработки нефти, жидкое стекло, глина и др.

В качестве прекурсора для приготовления активированного угля методом парогазовой активации был использован черный щелок целлюлозно-

бумажного производства [235]. Оптимизированные условия получения качественного активированного угля на основе лигнина включают предварительную карбонизацию лигнин-содержащего щелока при температуре 450 °С в течение 60 мин и последующую активацию паром при 725 °С в течение 40 мин. Были получены активированные угли с максимальной адсорбционной емкостью по метиленовому синему 92,5 мг/г.

Активированные угли с высокой удельной поверхностью (до 3 089 м²/г) и объемом пор (до 1,7 см³/г) получены путем карбонизации черного щелока при 600 °С в присутствии КОН и последующей паровой активации при температуре 900 °С [236]. Натрий и калий, присутствующие в исходном черном щелоке, выступают в качестве активирующих агентов.

Активация карбонизованного крафт-лигнин эвкалипта при 850 °С в течение 20 ч в токе СО₂ позволяет получить активные угли с удельной поверхностью до 1 853 м²/г с объемом микропор до 0,57 см³/г [237].

Значительное сокращение продолжительности процесса активации в токе СО₂ при 750 °С может быть достигнуто при пропитке крафт-лигнина NaCl или KCl [238]. Контролируя условия процесса, можно получить преимущественно ультрамикропористые материалы со средней шириной пор 0,53–0,77 нм и объемом пор до 0,82 см³/г.

Различные типы ПУМ были приготовлены термообработкой лигнина, модифицированного Н₃РО₄, при температурах карбонизации (300–600 °С) [239–241]. Полученные ПУМ имеют площадь поверхности до 700 м²/г, объем микро- и мезопор варьируется от 0,06 и 0,45 см³/г. Активность полученных ПУМ в сорбции ионов металлов (никеля, железа, хрома и кремния) и фенольных соединений сравнима с активностью углеродных сорбентов. Также они могут эффективно использоваться для удаления красителей из водных растворов. Показана возможность применения этих ПУМ из лигнина в сорбционных процессах удаления Cu (II) из промышленных сточных вод [241].

Высокопористый активированный уголь, получен микроволновой обработкой из технического лигнина при температуре 600 °С [242].

В работах [243, 244] показана возможность получения путем термохимической активации гидролизного лигнина с гидроксидом натрия и калия при 800 °С углеродных сорбентов универсального типа, пригодных для использования в различных областях.

При изучении процесса формирования пористой структуры активированных углей на основе хлопкового гидролизного лигнина и установлены зависимости между пористой структурой ПУМ и их адсорбционной активностью в отношении ряда токсинов [245]. Показано, что карбонизация является наиболее важной стадией формирования пористой структуры и свойств активированных углей из хлопкового лигнина, причем наиболее

эффективные углеродные сорбенты получены активацией лигнина, предварительно карбонизованного при 800 °С.

Активацией лигнина, выделенного из черного щелока, в присутствии FeCl_3 получен высокостабильный катализатор Fe/углерод для очистки воды от органических примесей [246]. Активированные угли, приготовленные путем активации лигнина ZnCl_2 , предложено использовать в качестве адсорбента для удаления метилового оранжевого из воды и сточных вод [247].

Показана возможность использования гидролизного лигнина в качестве катодного материала для первичных литиевых источников тока [248]. В качестве электродных материалов были использованы: активированный уголь, полученный путем карбонизации коммерческого лигнина (Aldrich), а затем активирован КОН в соотношении 1:4. Полученный активированный уголь является микропористым и имеет удельную поверхность до 2 300 м²/г.

Для получения активированного угля из лигнина, выделенного из стеблей кукурузы, предложено использовать стадии высокоскоростного пиролиза в кипящем слое при 350 °С и последующей активации карбонизата в смеси с K_2CO_3 при температуре 800 °С в течение 60 мин [249]. Полученный углеродный материал с удельной поверхностью 1410 м²/г и объемом пор 0,77 см³/г активен в сорбции фенола.

Предложено получать высокопористые субмикронные активированные углеродные волокна путем термоактивации щелочного лигнина КОН [250]. Активированные волокна обладают высокими гидрофильными характеристиками и высокой удельной поверхностью. Они были использованы в качестве суперконденсаторов емкостных накопителей энергии и после 5 000 циклов зарядки/разрядки сохраняли свыше 96 % первоначальной емкости.

Установлены оптимальные условия получения микропористых углеродных материалов путем щелочной термоактивации различных лигнинов [251] при температурах 550–650 °С в соотношении гидроксид/лигнин = 1 и продолжительности выдержки при температуре активации 30 мин. Обнаружено, что применение КОН предпочтительнее, чем NaOH, так как позволяет снизить температуру активации и повысить выход ПУМ.

Нанопористые углеродные материалы с высокой удельной поверхностью (более 2 400 м²/г) были получены путем термической обработки смеси крафт-лигнина и гидроксида натрия [252].

Путем термической активации гидролизного лигнина соединениями щелочных металлов при 500–900 °С получены активные угли с удельной поверхностью до 800–2 000 м²/г [253].

При химической активации добавка щелочи усиливает реакции дегидратации, дегидрогенизации, образования межмолекулярных связей, приводящие в итоге к конденсации ароматических фрагментов. При тер-

моообработке химически модифицированной биомассы в результате протекания окислительно-гидролитических превращений образуются газообразные продукты (CH_4 , H_2 , H_2O , CO и др.), что способствует развитию пористой структуры УМ [254]. Действие щелочной добавки двояко: с одной стороны, она промотирует реакции расщепления имеющихся связей в трёхмерной структуре, а с другой – образуются новые поперечные сшивки между фрагментами биополимера, углубляя процесс поликонденсации [234, 253, 255].

Были изучены особенности термощелочной активации лигнина, выделенного из соломы пшеницы, а также строение и свойства получаемых активных углей [256].

В результате проведенных исследований было установлено, что развитие удельной поверхности активных углей, получаемых щелочной активацией лигнина, выделенного из соломы пшеницы, определяется условиями карбонизации и активации, способом введения и количеством щелочи. При карбонизации лигнина соломы в отсутствие щелочного активатора поверхность получаемого углеродного продукта возрастает от 5 до $70 \text{ м}^2/\text{г}$ при подъеме температуре от 300 до 800°C .

Щелочная термоактивация лигнина способствует значительному развитию пористой структуры углеродных продуктов. Под воздействием гидроксидов калия и натрия происходит значительное увеличение удельной поверхности и общего объема пор. Наиболее высокой удельной поверхностью обладают активные угли, полученные при соотношении лигнин : щелочь = 1:3. Максимальная величина удельной поверхности ($2680 \text{ м}^2/\text{г}$) достигнута при активации исходного лигнина гидроксидом калия.

Варьирование содержания щелочи в исходной смеси при постоянстве других параметров процесса активации приводит к изменению основных текстурных характеристик получаемых активных углей, таких как удельная поверхность, объём и размер пор. Данные по влиянию концентрации щелочи на характеристики активных углей, полученных термощелочной активацией лигнина соломы, приведены в табл. 29.

Таблица 29

Характеристики углеродных материалов, полученных термощелочной активацией лигнина КОН и NaOH при 800°C (скорость нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$)

| № п/п | Природа щелочи | Весовое соотношение лигнин/щелочь | Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ | Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$ | Средний диаметр пор, нм |
|-------|----------------|-----------------------------------|---|-----------------------------------|-------------------------|
| 1 | КОН | 1:1 | 1372 | 0,68 | 1,71 |
| 2 | КОН | 1:2 | 1948 | 0,85 | 1,82 |
| 3 | КОН | 1:3 | 2628 | 1,35 | 2,25 |
| 4 | NaOH | 1:1 | 964 | 0,43 | 1,74 |
| 5 | NaOH | 1:2 | 1386 | 0,63 | 1,88 |
| 6 | NaOH | 1:3 | 2317 | 1,39 | 2,40 |

С увеличением количества вводимого щелочного агента наряду с ростом удельной поверхности происходит увеличение суммарного объема пор активных углей. При использовании КОН максимальная величина объема пор достигает $1,35 \text{ см}^3/\text{г}$, а при активации NaOH – $1,39 \text{ см}^3/\text{г}$. Ширина микропор в получаемых активных углях колеблется в интервале $1,7\text{--}2,4 \text{ нм}$.

Сравнение величин удельных поверхностей карбонизованных углей из лигнина до и после обработки щелочами указывает на то, что щелочная термоактивация улучшает пористость не только за счет образования новых пор, но и развивает существующие [253, 255, 258]. Присутствие катионов (K, Na) оказывает значительное влияние на направление термодеструкции, в частности, на образование газообразных веществ в результате частичной газификации [257, 258].

Развитие пористости в УМ, полученных карбонизацией и щелочной активацией лигнина, подтверждено методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 32).

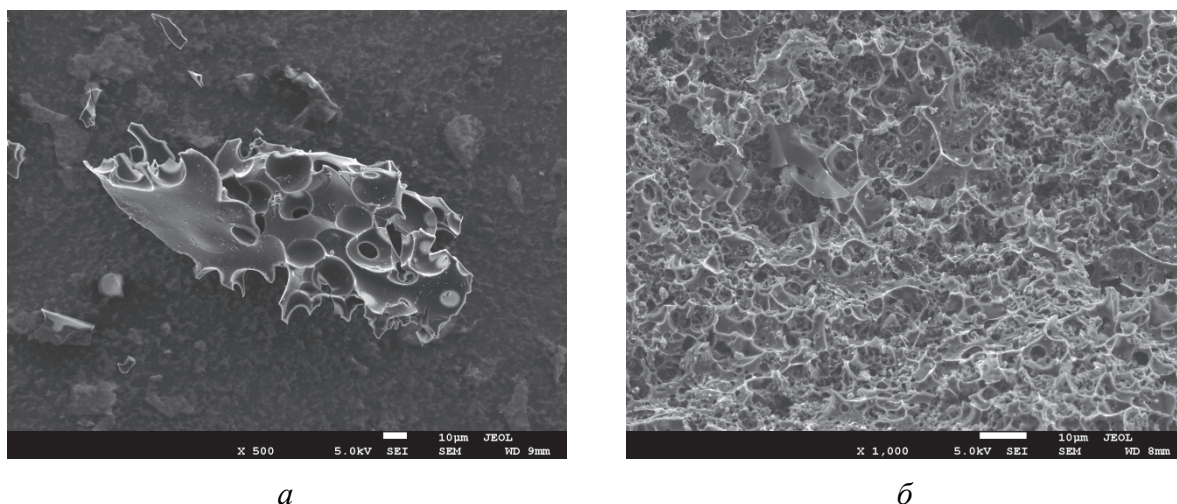


Рис. 32. Микрофотографии образцов карбонизованного (*а*), а затем активированного КОН (*б*) лигнина соломы при увеличении в 500 и 1 000 раз соответственно (температура обработки 800°C)

Образец карбонизованного лигнина (рис. 32, *а*) представляет собой затвердевший стекловидный материал с плотным конгломератом частиц, где отчетливо различимы зародыши пор, размер которых значительно меньше 10 мкм . Из микрофотографии образца *а* следует, что значительное количество пор генерируется уже в ходе процесса карбонизации. Микрофотография термообработанного в присутствии КОН лигнина (рис. 32, *б*) демонстрирует выраженную «вспененную» структуру. Хотя микропоры и мезопоры остаются невидимыми, приведенные снимки способны передать наблюдаемую форму и локализацию наиболее крупных пор на поверхно-

сти углеродного материала: диаметр сферических отверстий, достаточно равномерно распределенных на поверхности активированного УМ, не превышает 0,5–1,0 мкм. Причем в ходе активации карбонизованного лигнина КОН формируются более однородные поры меньшего диаметра, чем при активации NaOH.

Было изучено влияние предварительной карбонизации лигнина (800 °С, скорость нагрева 1 °С/мин) и последующей щелочной активации карбонизованных продуктов на текстурные характеристики получаемых углеродных материалов.

В результате структурного упорядочивания углеродного каркаса лигнина в процессе карбонизации снижается его реакционная способность к щелочному воздействию. Представленные в табл. 30 данные свидетельствуют о том, что образцы УМ, полученные активацией КОН предварительно карбонизованного при 800 °С лигнина, характеризуются менее развитой удельной поверхностью и объемом пор по сравнению с образцами, полученными термощелочной активацией исходного лигнина.

Таблица 30

**Текстурные характеристики УМ из лигнина соломы,
предварительно карбонизованного при 800 °С, затем активированного КОН***

| № | Весовое соотношение лигнин/КОН | Удельная поверхность, м ² /г | Объем пор, см ³ /г | Объем микропор, см ³ /г | Ширина пор, нм |
|---|-----------------------------------|--|----------------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| 1 | 1:1 | 749 | 0,35 | 0,29 | 1,70 |
| 2 | 1:2 | 1413 | 0,69 | 0,54 | 1,84 |
| 3 | 1:3 | 1615 | 0,94 | 0,69 | 1,93 |
| 4 | 1:4 | 2007 | 0,97 | 0,63 | 1,94 |

* Рассчитаны из изотерм адсорбции азота при 77 К по методу БЭТ.

Увеличение содержания гидроксида калия в смеси с карбонизованным при 800 °С лигнином от 1:1 до 1:4 приводит к росту удельной поверхности УМ с 749 до 2007 м²/г и общего объема пор с 0,349 до 0,972 см³/г. Однако эти образцы уступают по величине удельной поверхности и объема пор УМ, полученным термощелочной активацией исходного лигнина.

УМ из карбонизованного лигнина имеют более узкое распределение пор по ширине и более высокое соотношение объема микропор к общему объему пор (0,54–0,69) по сравнению с УМ, полученными термощелочной активацией исходного лигнина.

Таким образом, предварительная карбонизация лигнина при 800 °С позволяет направить процесс щелочной активации УМ на формирование более однородной микропористой текстуры с долей микропор 70–80 % и размером ≤ 2 нм.

В процессе термощелочной активации лигнина достигается лучшее развитие удельной поверхности и общей пористости, чем при использовании карбонизованного продукта за счет более высокой реакционной способности щелочного агента по отношению к О-содержащим функциональным группам лигнина. Снижение количества функциональных групп, играющих, по мнению [255, 259], важную роль в развитии пористости в ходе щелочной активации, приводит к уменьшению удельной поверхности и пористости получаемого УМ.

Присутствующие в лигнине кислородсодержащие функциональные группы играют важную роль в развитии пористости при последующей активации КОН. Предполагается, что они взаимодействуют с КОН с образованием фенолятов, карбоксилатов калия и т. п., которые подвергаются термическому распаду с образованием газообразных соединений (CO_2 , CO и др.), способствуя развитию пористой структуры углеродного материала [260, 261].

В карбонизованном при $800\text{ }^\circ\text{C}$ лигнине остается мало кислородсодержащих групп, склонных взаимодействовать со щелочами и участвовать в процессе формирования пористой структуры УМ при термообработке. Как следует из приведенных в табл. 30 данных, только при высоких отношениях лигнин/КОН (1:3–1:4) достигаются условия, приводящие к развитию пористости в карбонизованном образце, вероятно, за счет эффекта каталитической газификации [260, 262].

При щелочном активировании карбонизованного лигнина развитие пористости может происходить и с участием металлического калия, образующегося в результате реакций КОН с углеродом при повышенной температуре. Как известно, калий может внедряться в угольную микроструктуру за счет интеркалирования между ароматическими слоями, повышая реакционную способность углерода в реакциях газификации [261, 263].

Тем не менее предварительная карбонизация лигнина делает углеродный продукт менее восприимчивым к термощелочной активации.

Таким образом, термощелочная активация лигнина, выделенного из соломы пшеницы, способствует развитию в получаемых углеродных материалах удельной поверхности до $2680\text{ м}^2/\text{г}$ и суммарного объема пор до $1,39\text{ см}^3/\text{г}$. Установлено, что текстурные характеристики и сорбционные свойства в отношении H_2 и бензола определяются соотношением лигнин : щелочь, природой щелочи (КОН, NaOH), условиями термоактивации. Показано, что предварительная карбонизация лигнина в инертной атмосфере при $800\text{ }^\circ\text{C}$ способствует при последующей термощелочной активации формированию микропористых материалов (доля микропор 73–78 %) с узким распределением пор по размерам (1,7–1,9 нм).

Полученные углеродные материалы обладают высокой сорбционной емкостью по бензолу (до 900 мг/г) и водороду (до 3,3 вес.%).

Установлена возможность получения нанопористых углеродных материалов (НУМ) с заданной структурой из органосольвентных лигнинов пихты путем вариации условий процесса карбонизации (интенсивность нагрева, изотермическая выдержка при определенных температурах) в плаве гидроксида калия, получены НУМ с удельной поверхностью до 3157 м²/г и объемом пор до 1,91 см³/г. Показано, что полученные НУМ характеризуются высокой долей микропор (до 93,2 отн.%) и размером пор на уровне 1,88–2,35 нм.

Определено, что полученные НУМ обладают высокой сорбционной емкостью по бензолу (до 1,41 г/г) и превосходят зарубежные промышленные углеродные сорбенты, используемые в фильтровальных процессах, по сорбционной емкости бензола в 2,5–4,0 раза, а отечественные активные угли марки СКТ – в 3,5–5,6 раза (табл. 31).

Таблица 31

Характеристика НУМ, полученных карбонизацией лигнинов из древесины пихты, при различных условиях активации КОН при 800 °С

| | Образец | Ширина пор, нм | Удельная поверхность, м ² /г | | Объем пор, см ³ /г | | Сорбция бензола, г/г |
|--|---------|----------------|---|--------------------|-------------------------------|-------|----------------------|
| | | | S _{ВЕТ} | S _{микро} | общий | микро | |
| 1 | ЭЛП-5 | 1,88 | 2788 | 2680 | 1,31 | 1,21 | 1,05 |
| 2 | ЭЛП-10 | 1,92 | 2679 | 2549 | 1,29 | 1,16 | 1,01 |
| 3 | ЭЛП-20 | 2,25 | 2921 | 2466 | 1,65 | 1,25 | 1,17 |
| 4 | ЭЛП-40 | 2,43 | 3157 | 2395 | 1,91 | 1,27 | 1,41 |
| 5 | ЩЛП-5 | 2,10 | 2219 | 1983 | 1,16 | 0,94 | 0,88 |
| 6 | ЩЛП-20 | 2,24 | 2233 | 1947 | 1,25 | 0,97 | 0,96 |
| 7 | ЩЛП-40 | 2,30 | 2078 | 1693 | 1,19 | 0,85 | 1,00 |
| Зарубежные промышленные углеродные сорбенты | | | | | | | 0,35 |
| Отечественные промышленные углеродные сорбенты | | | | | | | 0,25 |

Примечание. ЭЛП – этаноллигнин пихты; ЩЛП – щелочной лигнин пихты.

Проведено математическое моделирование и оптимизация условий процесса термохимической активации лигнина древесины березы гидроксидом калия, обеспечивающих получение нанопористых углеродных материалов с максимальной удельной поверхностью, объемом пор и активностью при сорбции бензола [264].

В результате проведенного экспериментально-статистического анализа были получены трехпараметрические математические модели, описывающие влияние основных исходных переменных (температура, продолжительность процесса и соотношение агентов) на выходные параметры нанопористых углеродных материалов, получаемых при термохимической активации гидроксидом калия лигнина, образующегося при каталитической делигнификации древесины березы.

На основании математического моделирования были определены условия получения НУМ с максимальной удельной поверхностью и объемом пор. Было установлено, что максимальное значение ($2\,519\text{ м}^2/\text{г}$) в пределах изученного факторного пространства прогнозируется при следующих условиях: соотношение КОН/лигнин $2,78$ (по массе) и интенсивность нагрева $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ (рис. 33).

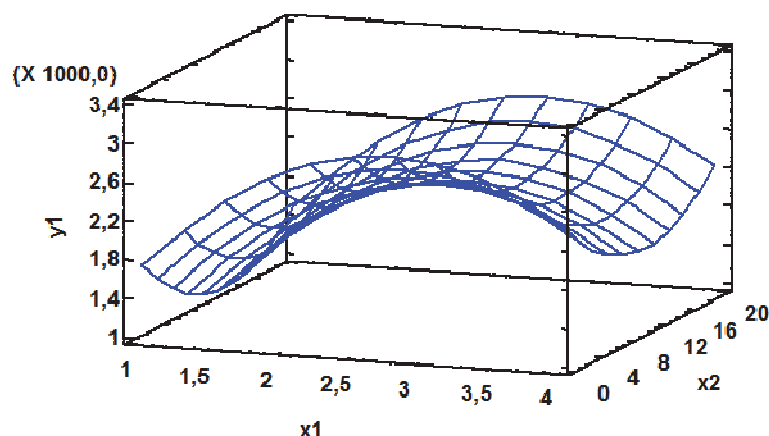


Рис. 33. Поверхность отклика зависимости удельной поверхности (Y_1) от условий процесса X_1 и X_2

Максимальное прогнозируемое значение объема пор ($1,42\text{ м}^3/\text{г}$) достигается, согласно произведенным вычислениям по математической модели, при соотношении КОН/лигнин $2,74$ (по массе) и интенсивности нагрева $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ (рис. 34).

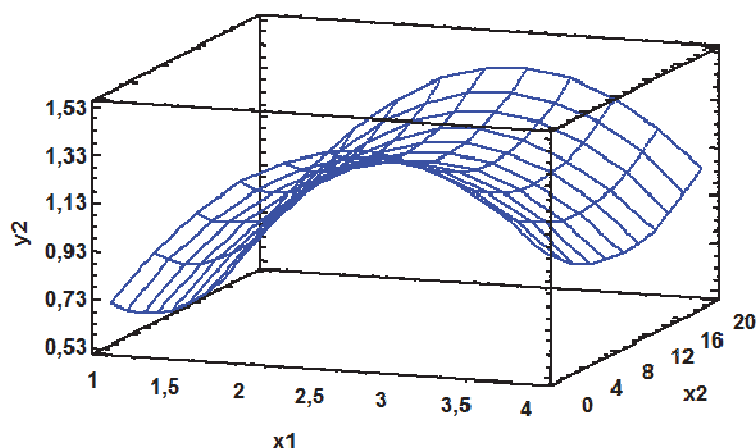


Рис. 34. Поверхность отклика зависимости объема пор (Y_2) от условий процесса X_1 и X_2

На базе использования реактора с псевдоожиженным слоем катализатора был реализован процесс неполной газификации гидролизного лиг-

нина, обеспечивающий одновременное получение активного угля и топливного газа [265]. В табл. 32 сопоставлены некоторые показатели процесса неполной газификации лигнина в псевдоожиженном слое каталитически инертного шлака и оксидного Al-Cu-Cr катализатора. Как следует из приведенных данных, преимуществом термокаталитического процесса является повышенный выход карбонизованного продукта и значительное снижение выхода смолистых веществ. Образование последних практически не наблюдается при температуре осуществления термокаталитического процесса 670–690 °С.

Таблица 32

**Некоторые показатели процесса окислительного превращения
гидролизного лигнина в псевдоожиженном слое инертного шлака
и оксидного Al-Cu-Cr катализатора**

| Показатели | Материал псевдоожиженного слоя | | | | |
|--|--------------------------------|----------------------|------|-------|-------|
| | Инертный шлак | Оксидный катализатор | | | |
| Потребление лигнина, кг/ч | 24,7 | 26,6 | 69 | 102,0 | 162,3 |
| Потребление воздуха, м ³ /ч | 43,1 | 43,3 | 74,5 | 70,0 | 92,7 |
| Отношение лигнин/воздух, кг/м ³ | 0,6 | 0,6 | 0,9 | 1,5 | 1,8 |
| Температура слоя, °С | 740 | 780 | 760 | 670 | 620 |
| Выделение тепла, kW | 32,4 | 58,9 | 56,7 | 43,4 | 46,0 |
| Выход угля, %* | 52,0 | 56,7 | 64,4 | 85,2 | 94,8 |
| Концентрация горючих компонентов в сухом газе, % об.: | | | | | |
| H ₂ | 7,9 | 4,0 | 9,6 | 4,1 | 0,1 |
| CO | 6,7 | 4,7 | 7,8 | 2,2 | 0,2 |
| CH ₄ | 2,4 | 0,9 | 2,1 | 0,7 | — |
| Смолистые вещества, г/м ³ | 29 | 0,1 | 0,4 | — | — |

* Относительно углерода в исходном лигнине.

Горючие компоненты топливного газа образуются в процессе паровоздушной газификации лигнина как вследствие выделения летучих веществ из частиц лигнина, так и в результате протекания реакций газификации продуктов карбонизации лигнина H₂O и CO₂. Количество выделяющихся летучих веществ является высоким, поскольку их содержание в лигнине достигает 50 %. Первоначально образующиеся горючие газы могут подвергаться дальнейшим превращениям. Реализация указанного маршрута образования горючих компонентов топливного газа является предпочтительной, поскольку теплотворная способность газов пиролиза обычно выше, чем газов паровоздушной газификации карбонизованных продуктов.

Для реализации процесса исчерпывающей газификации растительной биомассы в топливный газ или синтез-газ предложено применять

двухстадийный процесс. При этом стадия карбонизации лигнина проводится в реакторе с псевдоожиженным слоем каталитически активного шлака, а стадия газификации – в другом реакторе. При этом обеспечивается непрерывная рециркуляция карбонизованных частиц между двумя реакторами.

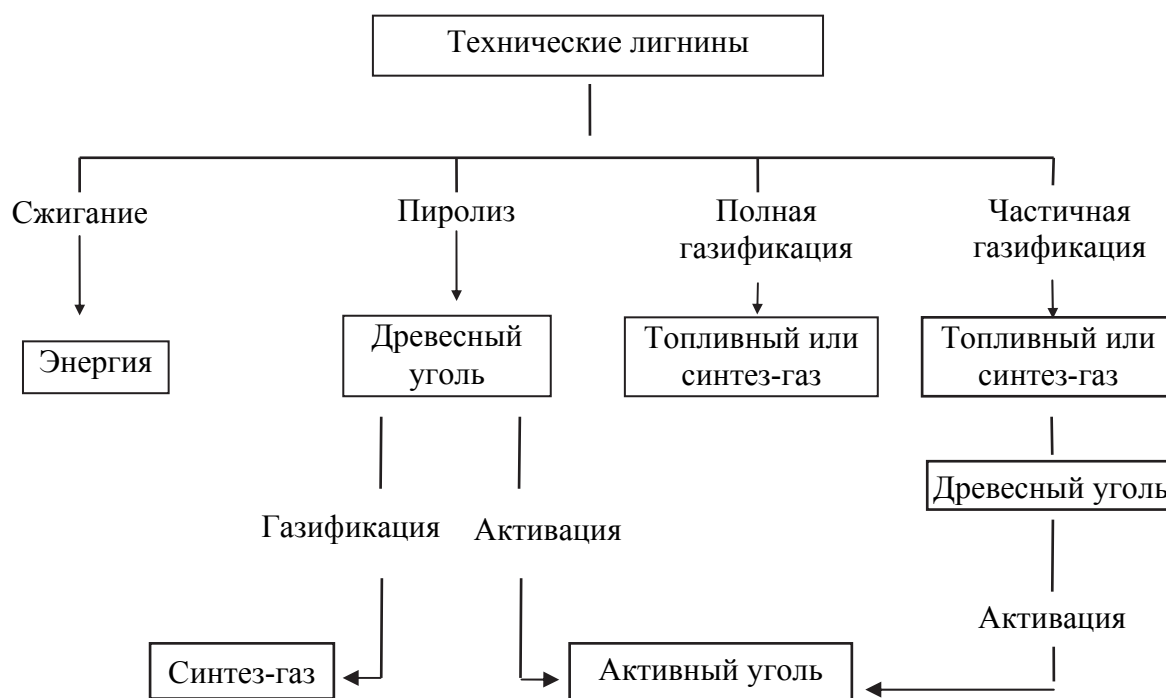


Рис. 35. Переработка лигнинов в аппаратах с псевдоожиженным слоем катализатора

Предлагаемая технологическая схема процесса имеет ряд следующих преимуществ. Примерно около 70–90 % тепла, необходимого для осуществления процесса газификации биомассы, обеспечивается рециркулирующими угольными частицами, образующимися в результате карбонизации биомассы в первом реакторе. Это позволяет значительно снизить потребление дорогостоящего кислорода. Дополнительная экономия кислорода может быть достигнута при использовании в этом реакторе псевдоожиженного слоя каталитически активного шлака, способного окислять выделяющиеся летучие вещества. Кроме того, в присутствии каталитически активных частиц появляется возможность регулировать состав производимого газа как в направлении повышения теплотворной способности топливного газа, так и увеличения отношения H_2/CO в синтез-газе до требуемого в процессах синтеза углеводородов из CO и H_2 . Важным преимуществом предлагаемого технологического решения является пониженное содержание смолистых веществ и метана в образующемся синтез-газе, что упрощает его очистку.

Возможные направления переработки лигнинов в аппаратах с псевдоожиженным слоем катализатора приведены на рис. 35.

4.2. Синтез органических и углеродных аэрогелей

По своему строению аэрогель представляет собой систему связанных между собой твердых частиц, причем объем, занимаемый частицами, составляет малую часть объема аэрогеля. Практически весь его объем приходится на пустоты – поры. Характерный размер отдельных частиц, входящих в состав аэрогеля, обычно порядка нескольких нм. Простейшая модель аэрогеля, представленная на рис. 36, может быть построена из сферических частиц близкого радиуса, причем связь между ними осуществляется, когда частицы практически касаются друг друга.

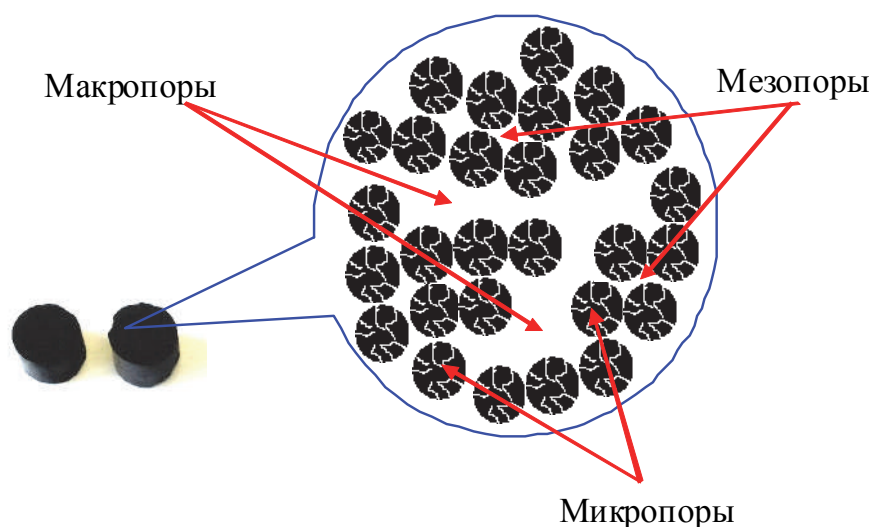


Рис. 36. Общее представление пористой текстуры материалов аэрогельного типа

Поры в материалах аэрогельного типа классифицируются в зависимости от их размера в соответствии с тремя основными группами [266]: микропоры (размер пор < 2 нм), которые подразделяются на ультрамикро ($< 0,7$ нм) и супермикро- ($0,7\text{--}2,0$ нм), мезопоры ($2\text{--}50$ нм) и макропоры (> 50 нм). В криогелях резорцин-формальдегида поры, большие, чем 10 микрон, были описаны как «мегапоры» [267].

Пористость материалов аэрогельного типа позволяет их применять как в органической, так и в углеродной форме. Наиболее изученные такие параметры гелей, как кажущаяся плотность, общая пористость, удельный объем пор, распределение пор по размерам, удельная площадь поверхности и объем микро-, мезо- и макропор.

Кажущаяся плотность пористых материалов обратно пропорциональна их пористости. Таким образом, многие исследования направлены на получение гелей низкой плотности. Такие гели могут быть получены разбавлением твердого вещества, но вследствие этого могут демонстрировать

значительную макропористость, соответственно, распределением размера очень крупных пор и недостаточными механическими свойствами [267].

Потенциальные применения гелей многочисленны и охватывают множество различных областей. Эти материалы особенно полезны в процессах сепарации, очистки, хранения газа, катализа и т. п. В органической форме гели могут быть использованы в качестве средств доставки лекарственных препаратов [268, 269], теплоизоляции [270, 271], адсорбции летучих соединений [272], звукоизоляции [273] и в катализе [274, 275]. Гели в углеродной форме, как правило, имеют более высокую площадь поверхности, чем органические. Соответственно, они имеют и более широкую область применения в качестве адсорбентов [276, 277], носителей катализаторов [278, 279], электродных материалов в топливных элементах [280], литий-ионных батарей [281], суперконденсаторов [202] и наполнителей хроматографических колонок [203].

Как правило, органические аэрогели получают путем золь-гелевой полимеризации мономеров с альдегидами (рис. 37).

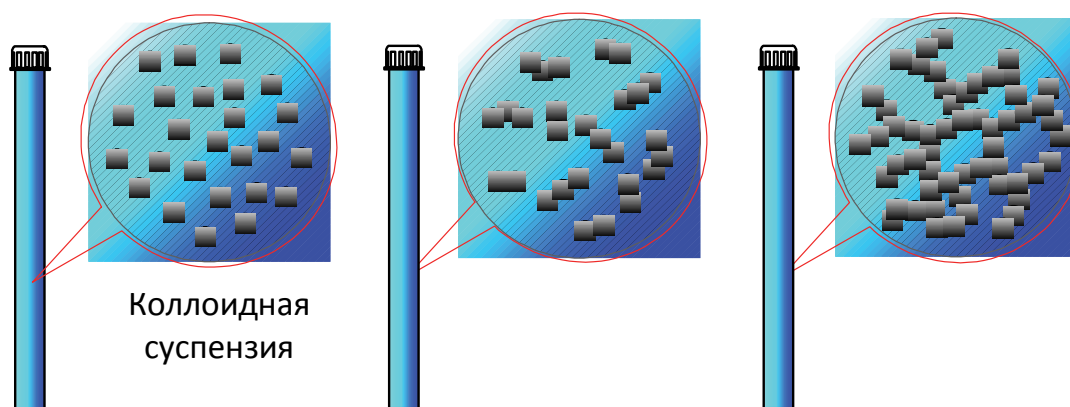


Рис. 37. Схематическое представление золь-гель полимеризации

Первый органический аэрогель, полученный из резорцина и формальдегида, был описан Пекала еще в 1989 г. [282]. Резорцин (1,3-дигидроксibenзол) является трифункциональным фенольным соединением, способным вступать в реакцию с формальдегидом в положении 2, 4 и/или 6 ароматического кольца [283]. Молярное соотношение Р/Ф (резорцин/формальдегид), равное $\frac{1}{2}$, наиболее широко используется при получении гелей, так как это соотношение соответствует стехиометрии реакции полимеризации [284]. Поликонденсации резорцина и формальдегида состоит из двух основных этапов: (1) присоединение формальдегида к резорцину в положении 2, 4 и/или 6 ароматического кольца, что приводит к образованию метилоновых производных, и (2) конденсация этих групп в трехмерную сеть с удалением воды (рис. 38). Скорость протекания каждой

из стадий, зависит от условия синтеза, например, от концентрации, pH раствора, соотношения (Р/Ф), и температуры [285, 286].

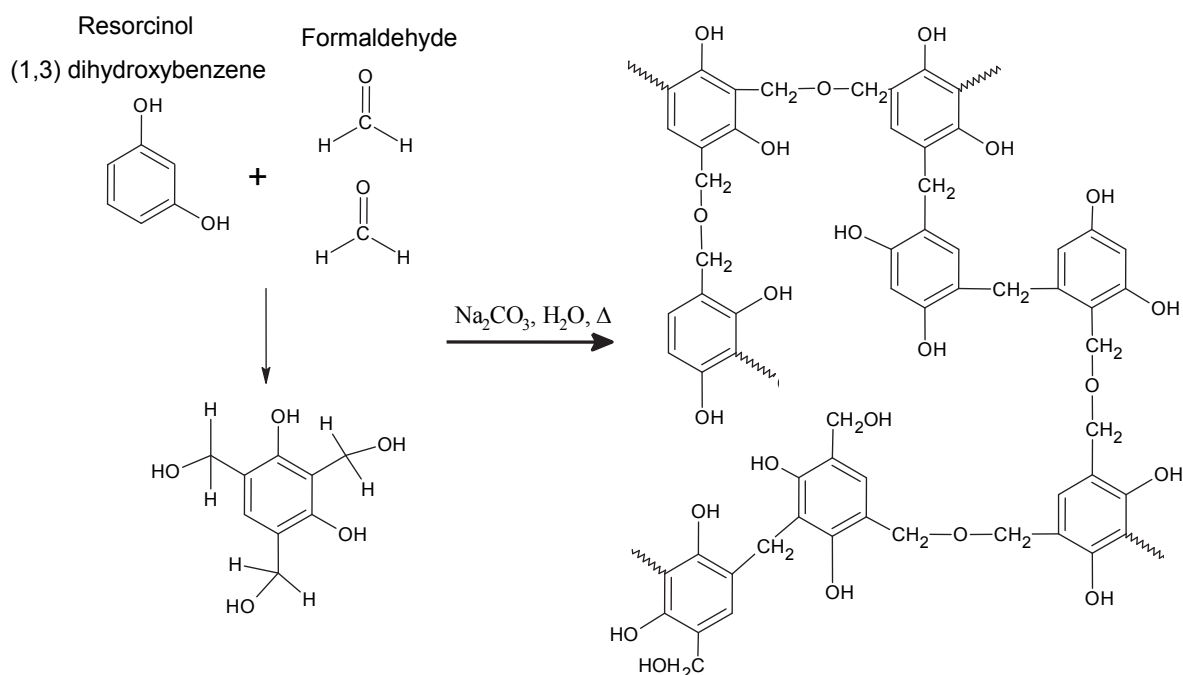


Рис. 38. Механизм реакции полимеризации резорцина с формальдегидом [287]

Резорцин-формальдегидные гели наиболее изучены, широко исследованы возможности их использования в различных областях. Тем не менее высокая стоимость резорцина препятствует его массовому производству, что мотивирует поиск нового, более дешевого сырья, из которого можно получить подобные материалы. Недавно было показано, что и другие соединения, такие как фенол и танин, могут успешно заменить резорцин при получении органических гелей.

Первые синтезированные органические гели из природного сырья – это гели на основе целлюлозы [288] и последующие лигноцеллюлозные гели [289]. Такие гели получали с использованием изоцианатов, с образованием трехмерной сети из уретана (O-CO-NH-). Для получения аэрогелей также используются танины – фенольные соединения, которые присутствуют в ряде растений. Как правило, наиболее высокая концентрация таких соединений сосредоточена в коре деревьев, например, дуба или мимозы [290].

Термин «натуральные растительные танины» используется в широком смысле, чтобы определить два класса химических соединений фенольной природы: во-первых, конденсированные танины, а во-вторых, гидролизуемые танины. Конденсированные танины составляют более 90 % мирового производства дубильных веществ (в настоящее время 220 тысяч тонн танина в год производится из акации) [291].

Конденсированные танины – это фенольные полифлавоноиды, которые состоят из блоков различных флавоноидов и имеют различную степень полимеризации. Два типа фенольных колец, А и В, различающиеся по реакционной способности с формальдегидом, присутствуют в каждом флавоноиде (рис. 39).

Полимеризация фенольных соединений основана на формировании метиленовых мостиков. В случае танина эти связи получают взаимодействием альдегида с единицей флавоноидов [293, 294]. Формальдегид является наиболее часто используемым сшивающим агентом при приготовлении фенольных гелей.

Формальдегид реагирует с танином, инициируя полимеризацию путем формирования метиленовых мостиков в активных центрах молекул флавоноидов, т. е. главным образом на кольцах А [293].

Принципиальное значение имеет процесс образования аэрогеля, связанный с его сушкой, т. е. с удалением молекул жидкости, находящихся в его порах. Поскольку аэрогель имеет много микроскопических пор, нахождение в них молекул жидкости создает там высокие давления. Поэтому высушивание аэрогелей в атмосферном воздухе или в вакууме создает большие внутренние напряжения в его каркасе, что приводит к его сжатию, а возможно, к разрушению. Высушенный таким способом аэрогель, который носит название ксерогеля, сохраняет пористость структуры, однако его удельный вес существенно выше, а удельный объем внутренних пор значительно ниже, чем у аэрогеля.

В настоящее время используют три основных режима сушки при получении гелей (рис. 40). Традиционный (докритическая сушка при атмосферном давлении) приводит к образованию ксерогелей. Такая сушка может быть осуществлена с помощью различных способов: испарения, конвективной сушки, сушки микроволнами. Сверхкритическая сушка приводит к образованию аэрогелей, тогда как лиофилизация приводит к получению криогелей.

Различные виды сушки приводят к получению пористых материалов, называемых органическими ксерогелями, аэрогелями и криогелями [268, 270–273]. Область применения гелей варьируется в зависимости от конечных текстурных свойств [295].

Органические аэрогели можно преобразовать в пористый углеродный материал путем контролируемого пиролиза (карбонизации).

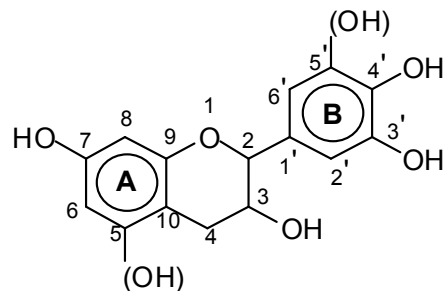


Рис. 39. Общая химическая структура мономера флавоноидов танина [292]

Карбонизация представляет собой процесс, посредством которого органические твердые вещества превращаются в углерод-обогащенные, как правило, путем медленного пиролиза в инертной атмосфере. В зависимости от предполагаемого применения, максимальная температура обработки находится в диапазоне от 600 до 2100 °C [283]. Во время карбонизации происходит высвобождение смолистых и летучих веществ. Этот процесс приводит к обогащению твердого вещества элементарным углеродом и, в зависимости от состава исходного вещества, к образованию более или менее развитой пористой структуры.

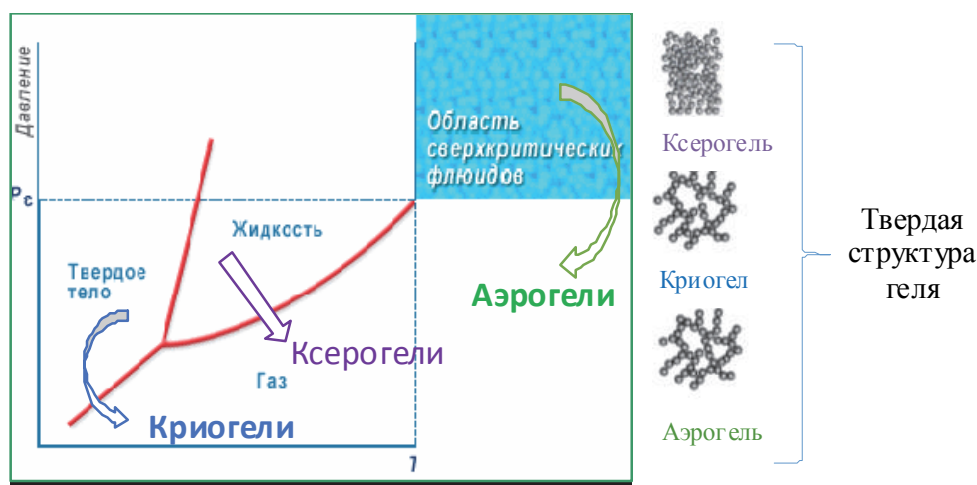


Рис. 40. Диаграмма растворителя внутри геля при различных режимах их сушки и структура полученного пористого материала

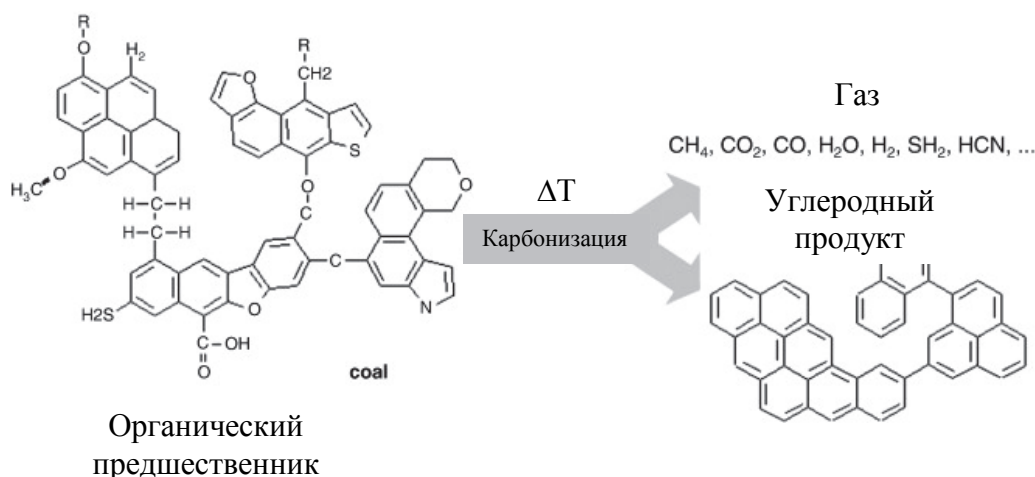


Рис. 41. Схема процесса карбонизации ароматических предшественников [296]

В процессе карбонизации одновременно протекают различные реакции, например, дегидрирование, конденсация, изомеризация и передача водорода [226]. Эти реакции приводят к образованию более стабильных продуктов (рис. 41).

Поры образуются в результате удаления летучих веществ в процессе пиролиза. Тем не менее их развитие может быть ограничено отложением смол и других ароматических соединений, также получаемых в процессе пиролиза. Наиболее значимые параметры, которые влияют на полученный продукт, – это тип прекурсоров, скорость нагрева и температура процесса. Тип сырья имеет большое влияние на полученные углеродные материалы.

Природные полимеры, содержащие фенольные мономеры, могут быть использованы в качестве замены резорцина и фенола. Лигнин считается потенциальным источником фенолов для такого рода смол, который может быть использован в качестве замены токсичного и дорогого сырья, обычно используемого для изготовления органических и углеродных аэрогелей.

В работах [297, 298] замещали часть резорцина лигнином при получении резорцин-лигнин-формальдегидных аэрогелей с использованием NaOH в качестве катализатора. Исследовано влияние нескольких параметров, таких как содержание лигнина, концентрация лигнин-резорцин-формальдегидной смолы, весовое отношение лигнин-резорцина к катализатору, молярное соотношение лигнин-резорцина к формальдегиду, температура гелирования, на плотность и пористую структуру полученных аэрогелей. Повышение концентрации лигнина от 5 до 30 масс.% приводило к увеличению плотности аэрогелей, которая колебалась в пределах от 0,24 до 0,49 г/см³. Увеличение количества лигнина приводило также к уменьшению площади поверхности БЭТ (от 480 до 191 м²/г) и объему микро- и мезопор, но при этом диапазон распределения пор по размерам становился шире. Средняя ширина пор в образцах варьировалась в диапазоне от 5,89 до 13,67 нм.

Для улучшения конечных свойств аэрогеля (механических, тепловых, электрических и т. д.) было предложено множество методик. Например, производство гибридных аэрогелей, которые включают в себя как неорганическую, так и органическую фазу, встраивание наночастиц в матрицу геля, формирование взаимопроникающих сетей, и армирование волокнами и наполнителями являются примерами изученных подходов [299–301].

Для получения гибридного альгинат-лигнинового аэрогеля было предложено использовать сжатый углекислый газ для усиления гелеобразования. При весовом соотношении алгината натрия к лигнину (2:1) были сформированы стабильные гидрогели. Данный подход позволил получить аэрогели с низкими показателями плотности в диапазоне 0,03–0,07 г/см³ и с высокими значениями удельной поверхности и удельного объема пор, значения которых превышают 564 м²/г и 7,2 см³/г соответственно. В данной работе не наблюдалось четкой зависимости текстурных и морфологических свойств аэрогелей от содержания лигнина. Сшивание лигнина с альгиновой кислотой или ее солями (алгинатами) приводит к формированию легких, но более механически прочных аэрогелей.

В работе [302] сообщается о получении лигнин-резорцин-формальдегидных аэрогелей, модифицированных нановолокнами бактериальной целлюлозы. Бактериальная целлюлоза была использована в качестве армирующего материала с целью повышения эластичности и упругости углеродных аэрогелей. Бактериальную целлюлозу пропитывали лигнин-резорцин-формальдегидным раствором (ЛРФ), дальнейшая поликонденсация ЛРФ происходила на волокнах целлюлозы, и последующая их сушка и карбонизация приводили к конечному продукту. Углеродные аэрогели, полученные по данной методике имеют упорядоченную структуру и большое количество мезопор (до 95% от общего объема пор).

В работе [303] показано, что на основе лигнина могут быть получены ксерогели, имеющие гидрофобную самоочищающуюся поверхность. Приготовление таких ксерогелей осуществляли путем золь-гелевой полимеризации лигнина с модифицированным диизоцианатом в растворе тетрагидрофурана, и после образования геля его сушку осуществляли на воздухе при атмосферном давлении. Полученные ксерогели демонстрировали селективное поглощение масла в смеси вода – масло, что позволяет использовать такой материал в качестве нефтесобиравателя.

С целью введения новых функциональных групп в традиционные лигнин-резорцин-формальдегидные органические ксерогели, которые могли бы улучшить их адсорбционную способность, для их приготовления использовали лигнин, полученный из выжатого сахарного тростника [304]. Исследовано влияние соотношения исходных компонентов на физические и текстурные характеристики полученных гелей (степень усадки, плотность, пористость), высушенных на воздухе. Насыпная плотность полученных материалов изменялась в пределах от 0,42 до 0,9 г/см³, усадка колебалась от 3 до 25 %, удельная площадь поверхности достигала 452 м²/г при содержании лигнина 13 мас. % и 270 м²/г при содержании лигнина 27 мас. %.

Осуществлен синтез аэрогелей из лигнина пшеничной соломы с использованием мономерных и олигомерных эпоксидных смол в качестве сшивающих агентов [305]. Реакция сшивания протекает в относительно мягких условиях (при комнатной температуре) и при меньшей продолжительности гелеобразования (24 ч) по сравнению с реакциями лигнин-фенол и лигнин-резорцина с формальдегидом (85 °С, 5 дней). Установлено, что гидрофильность, тип сшивающего агента и его концентрация имеют существенное влияние на время гелеобразования, а также и на насыпную плотность, степень усадки, площадь поверхности и средний размер пор аэрогеля. Этот новый тип органических аэрогелей на основе лигнина отличается относительно невысокими показателями насыпной плотности (до 0,15 г/см³) и площади поверхности (около 120 м²/г) и пористостью в пределах от 75 до 88 %.

Для получения пористых материалов на основе лигнина в работах [306, 307] был использован непосредственно сульфатный щёлок. Авторы сначала вводили в черный щелок, содержащий приблизительно 40 мас. % лигнина, эпихлоргидрин в качестве сшивающего агента и поверхностно-активного вещества. Затем добавляли касторовое масло (55 обм.%) для получения щелок-касторовой эмульсии, которую нагревали для сшивания лигнина с эпихлоргидрином. Полученные монолитные материалы затем экстрагировали этанолом для удаления масла и получения конечного пористого продукта. В зависимости от природы и количества поверхностно-активного вещества получали пустоты различного размера диаметром от 5 до 20 мкм.

В работах [308, 309] впервые были синтезированы аэрогели с содержанием лигнина до 90 мас. %. Кроме лигнина как природного источника фенолов использовались также танин и фенол. Фенол является менее реакционноспособным по отношению к формальдегиду, чем резорцин, но является менее дорогой альтернативой для производства аэрогеля.

Схема получения органических и углеродных гелей приведена на рис. 42.

Для приготовления гелей были использованы два предварительно приготовленных водных раствора лигнина с концентрацией 20 мас. %, которые имели постоянную рН, равную 10 и 12 соответственно.

При синтезе органических аэрогелей на основе танин-лигнин-формальдегидных композиций заданное количество танина добавляли к 20 мас.% раствору лигнина (рН раствора 10) для получения аэрогелей с соотношением массовых частей танина и лигнина: 0,11, 0,25, 0,43, 0,67, и 1,0. Затем 37мас.%-ный водный раствор формальдегида был добавлен к полученным танин-лигнин растворам в количестве, необходимом для получения соотношения (танин + лигнин) и формальдегида (Т+Л)/Ф: 0,83, 1,00, 1,25, 1,70, и 2,50. Герметично закрытые растворы выдерживали при температуре 85 °С в течение 5 суток.

По завершению этого периода образовавшиеся гели извлекали из пробирок, нарезали и помещали в абсолютный этанол для замещения воды на спиртовую фазу, затем высушивали в токе CO_2 , находящемся в сверхкритических условиях.

Полученные танин-лигнин-формальдегидные образцы геля были названы АТЛФ x/y , где А – аэро, Т – танин, Л – лигнин, Ф – формальдегид, x и y обозначает соотношение масс Т/Л и (Т + Л)/Ф соответственно.

При синтезе органических аэро- и криогелей на основе лигнин-фенол-формальдегидных композиций для приготовления гелей к водному раствору лигнина (рН=12) были добавлены различные количества масс твердого фенола и 37мас.%-го водного раствора формальдегида. Во всех случаях, суммы масс были скорректированы для поддержания фиксиро-

ванной доли твердого вещества в гелях (суммы масс сухого лигнина + сухого фенола + сухой формальдегида), которая всегда равнялась 26 мас. %. Когда были получены гомогенные растворы, они были перелиты в стеклянные плотно закрытые пробирки и помещены в сушильный шкаф на 5 дней при температуре 85 °С.

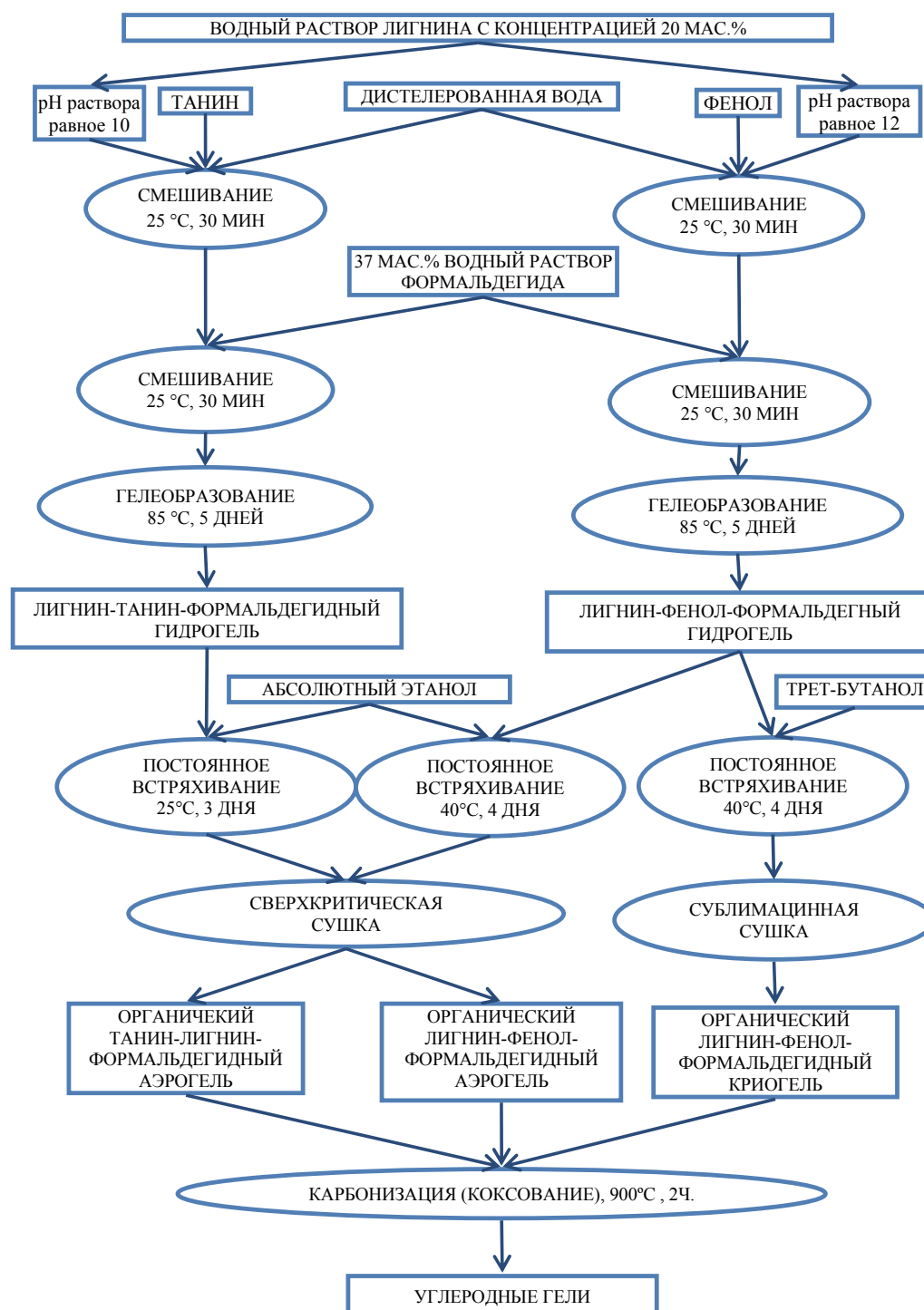


Рис. 42. Схема синтеза лигнин-содержащих гелей

В процессе сушки, проводилась замена воды на другой растворитель. Природа растворителя зависела от вида последующей сушки. Этанол использовался для сушки в сверхкритическом CO_2 , а трет-бутанол – для сублимационной сушки.

Было получено два вида гелей, а именно аэрогели и криогели.

Полученные лигнин-фенол-формальдегидные образцы аэрогелей были названы АЛФФ х/у, где А – аэро, К – крио, Л – лигнин, Фе – фенол, Ф – формальдегид, х и у обозначает соотношение масс Фе/Л и (Фе+Л)/Ф соответственно.

Лигнин-фенол-формальдегидные образцы криогелей были названы КЛФФ х/у, где К – крио, Л – лигнин, Фе – фенол, Ф – формальдегид, х и у обозначает соотношение масс Фе/Л и (Т+Фе)/Ф соответственно.

Получение углеродных аэрогелей осуществляли путем карбонизации органических аэрогелей в трубчатой печи в токе азота. Температура карбонизации составляла $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ при продолжительности 2 ч. Скорость нагрева печи – $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Полученные углеродные гели сохраняли монолитность и однородность структуры.

Полученные материалы были названы:

УАТЛФ х/у, где У означает углеродный, А – аэрогель, Т – танин, Л – лигнин, Ф – формальдегид и, х и у обозначает соотношение масс Фе/Л и (Т+Фе)/Ф соответственно.

УАЛФФ х/у, где У означает углеродный, А – аэрогель, Л – лигнин, Фе – фенол, Ф – формальдегид и, х и у обозначает соотношение масс Фе/Л и (Т+Фе)/Ф соответственно.

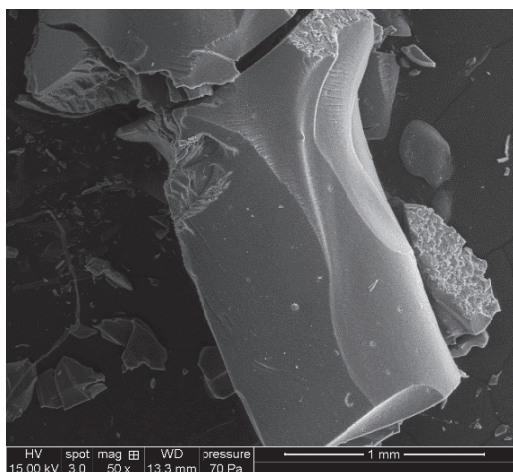
Значения кажущейся плотности полученных лигнин-танин-формальдегидных аэрогелей приведены в табл. 33. Эти значения так же, как и значения объемной усадки, существенно зависят от состава гелей. Кроме того, существует корреляция между значениями объемной усадки и кажущейся плотности.

Таблица 33

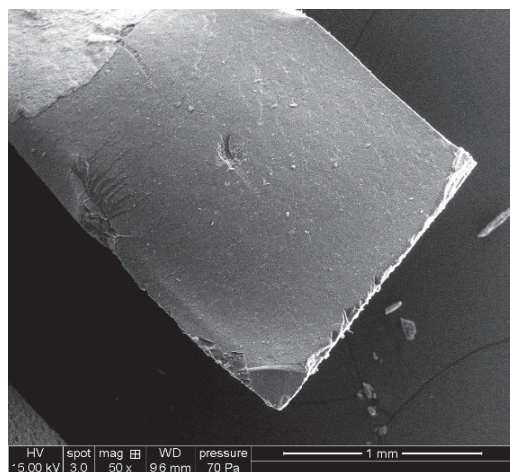
Значения кажущейся плотности ($\text{г}/\text{см}^3$) образцов АТЛФ

| Массовое отношение Т/Л | (Л+Т)/Ф массовое отношение | | | | |
|---------------------------|----------------------------|------|------|------|------|
| | 0,83 | 1 | 1,25 | 1,7 | 2,5 |
| 0,11 | н.г. | н.г. | н.г. | н.г. | 0,24 |
| 0,25 | 0,19 | 0,21 | 0,22 | 0,25 | 0,25 |
| 0,43 | 0,21 | 0,26 | 0,26 | 0,26 | 0,33 |
| 0,67 | 0,29 | 0,28 | 0,29 | 0,33 | 0,41 |
| 1 | 0,27 | 0,31 | 0,39 | 0,35 | 0,38 |

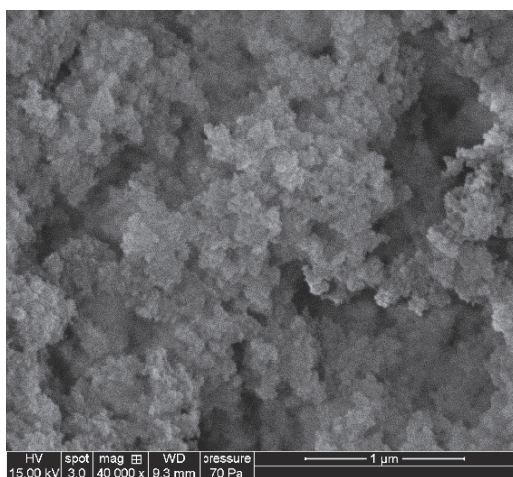
Примечание. н.г. – нет гелеобразования



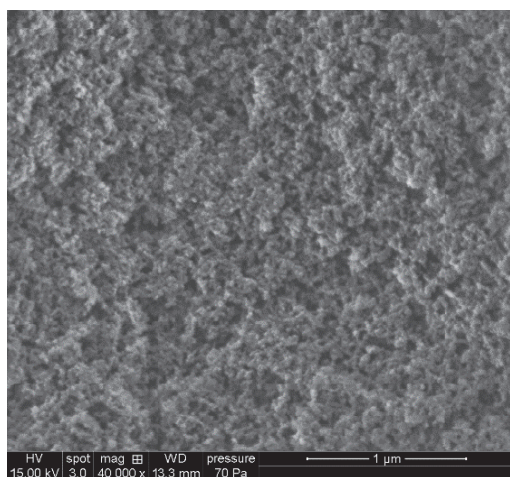
a



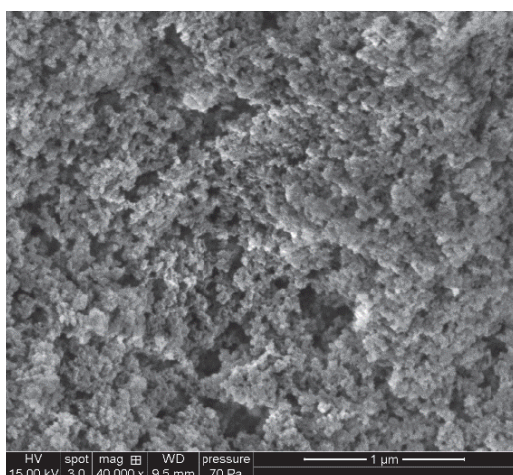
б



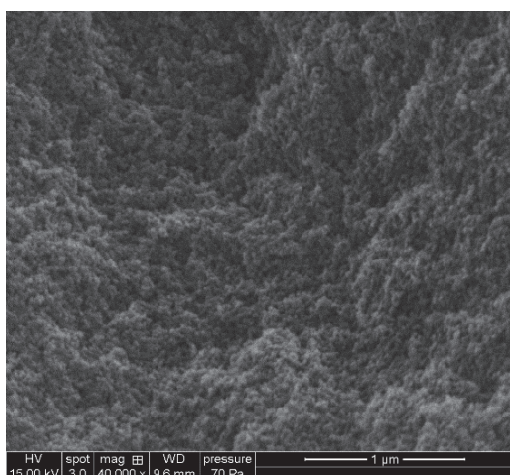
в



г



д



е

Рис. 43. Электронно-микроскопические снимки аэрогелей: *a* – АЛТФ 1,0/0,83 (50 ×); *б* – АЛТФ 1,0/2,5 (50 ×); *в* – АЛТФ 0,25/0,83 (40 000 ×); *г* – АЛТФ 1,0/0,83 (40 000 ×); *д* – АЛТФ 0,25/2,5 (40 000 ×); *е* – АЛТФ 1,0/2,5 (40 000 ×)

Более высокое содержание танина приводит к более компактной структуре аэрогеля. Это наблюдение так же подтверждается электронно-микроскопическими снимками (рис. 43). Также влияние на значения плотности оказывает количество формальдегида (определяется как, коэффициент $(Л+Т)/Ф$). Так, при более высоком содержании формальдегида аэрогели обладают большей легкостью и более низкими значениями плотности.

Истинная плотность полученных аэрогелей ρ_s , ($г/см^3$), составляла $1,44 \pm 0,03 г/см^3$.

Значения общей пористости находятся в диапазоне от 72 до 87 %, как функция коэффициентов $Т/Л$ и $(Л+Т)/Ф$ массового отношения (рис. 44).

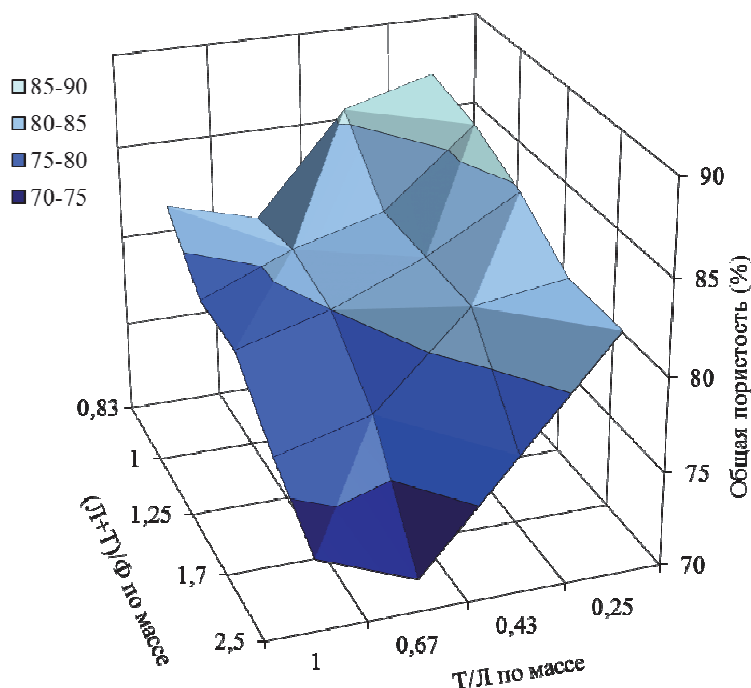


Рис. 44. Зависимость общей пористости (%) ТЛФ аэрогелей от состава растворов, из которых они были получены

Значения удельного объема пор зависят от состава исходных компонентов, как и значения общей пористости, и варьируются в пределах от 1,7 до 4,9 $см^3/г$. Более высокое содержание танина приводит к снижению общей пористости аэрогелей. На основе адсорбционных и электронно-микроскопических исследований можно предположить, что такое снижение пористости связано с уменьшением макропористости, в следствии уменьшения размеров наночастиц, которое наблюдается при более высоких значениях массового соотношения $Т/Л$ и $(Л+Т)/Ф$.

Изотермы адсорбции-десорбции азота на образцах ЛТФ аэрогелей вне зависимости от содержания исходных компонентов, имеют подобный вид (рис. 45).

Полученные ЛТФ аэрогели можно отнести к мезопористым материалам (IV тип изотермы по классификации IUPAC [310]). Также можно отметить присутствие широкой петли гистерезиса на всех изотермах аэрогелей, что связано с вторичными процессами капиллярной конденсации, в результате полного заполнения мезопор при относительно высоком давлении. В данном случае петли гистерезиса типа H1 относят к порам цилиндрической формы. Малое количество азота, адсорбированное в области относительно низких давлений, указывает на то, что в образцах аэрогелей почти отсутствуют микропоры. В области относительно средних давлений, адсорбированное количество азота, заметно увеличивается с увеличением соотношения Т/Л (рис. 43).

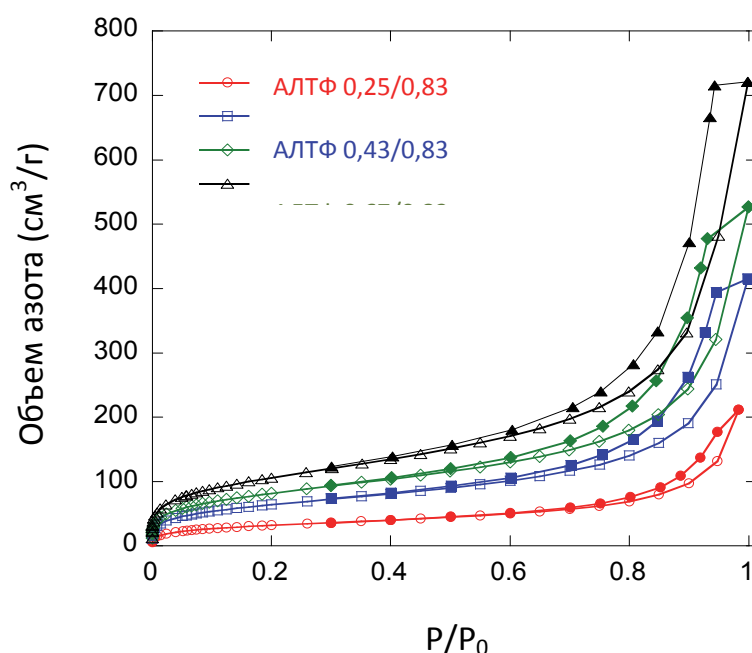


Рис. 45. Изотермы адсорбции-десорбции N_2 на образцах аэрогелей из лигнин-таннин-формальдегидных композиций

Характеристики пористой структуры таннин-лигнин-формальдегидных аэрогелей приведены на рис. 46, 47.

Здесь не показан объем микропор, поскольку их значения очень низкие, в среднем составляют $0,01\text{--}0,02\text{ см}^3/\text{г}$. Значения удельной поверхности, полученных лигнин-таннин-формальдегидных аэрогелей, изменяются как функция коэффициентов Т/Л и (Л+Т)/Ф (рис. 46, а). Так как объем микропор почти незначителен, основной вклад в удельную площадь поверхности вносят мезопоры (рис. 46, б). При уменьшении соотношения Т/Л и увеличении количества формальдегида уменьшаются значения площади удельной поверхности, возможно, из-за полимеризации избыточного формальдегида

[311]. Однако при высоком значении соотношения $T/L = 1$ наблюдается максимум удельной поверхности. На основе полученных данных можно сделать следующий вывод: гели, полученные только из танина (без лигнина), имеют большее значение объема мезопор и даже, вероятно, значительную долю микропор. В то время как постепенное замещение танина лигнином вводит цепи полимера большого размера, что приводит к увеличению объема макропор и снижению объема мезопор. Этот вывод получен также для лигнин-резорцин-формальдегидных криогелей, в которых большее количество лигнина, привело к более широкому распределению пор по размерам [298].

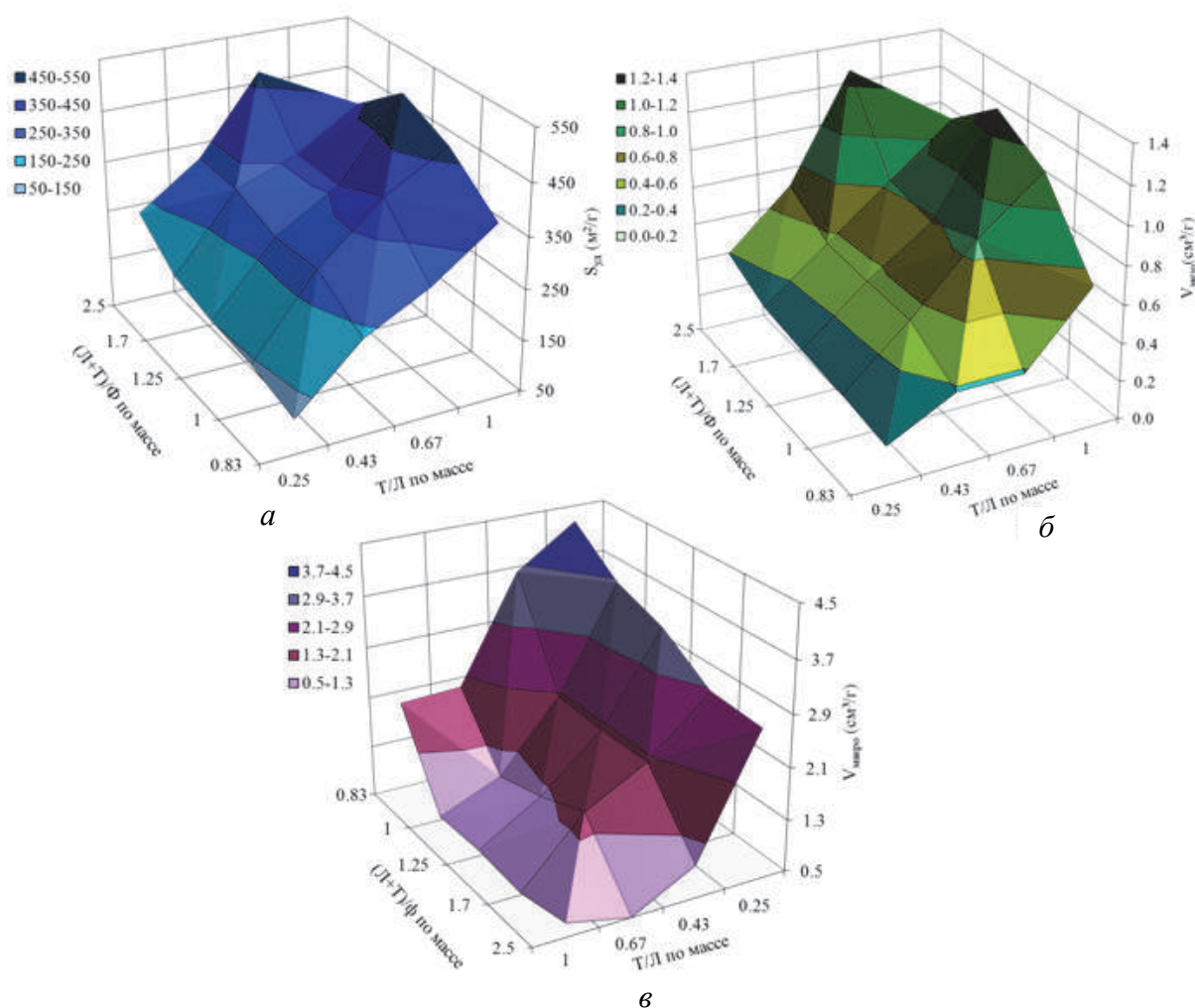


Рис. 46. Зависимости: *a* – площади удельной поверхности (m^2/g); *б* – объема мезопор (cm^3/g); *в* – объема макропор (cm^3/g) ЛТФ аэрогелей от состава исходных растворов

Особенности пористой структуры, показанные на рис. 46 (*a*, *б*), типичны для ранее изученных танин-резорцин-формальдегидных криогелей [298] и аэрогелей [297]. Однако удельная площадь поверхности данных образцов немного ниже, чем площадь резорцин-формальдегидных аэроге-

лей [267], которая достигает $700 \text{ м}^2/\text{г}$ при таких же условиях их синтеза. Молекула резорцина меньше, чем танина, причем последняя, в свою очередь, намного меньше, чем лигнина. Следовательно, при замене резорцина танином достигается более свободное расположение полимерных частиц в аэрогелях, что приводит к формированию более крупных пор (макропор) и количество узких пор (мезопор и микропор) снижается. Постепенная замена танина на лигнин сопровождается дальнейшим развитием этих тенденций.

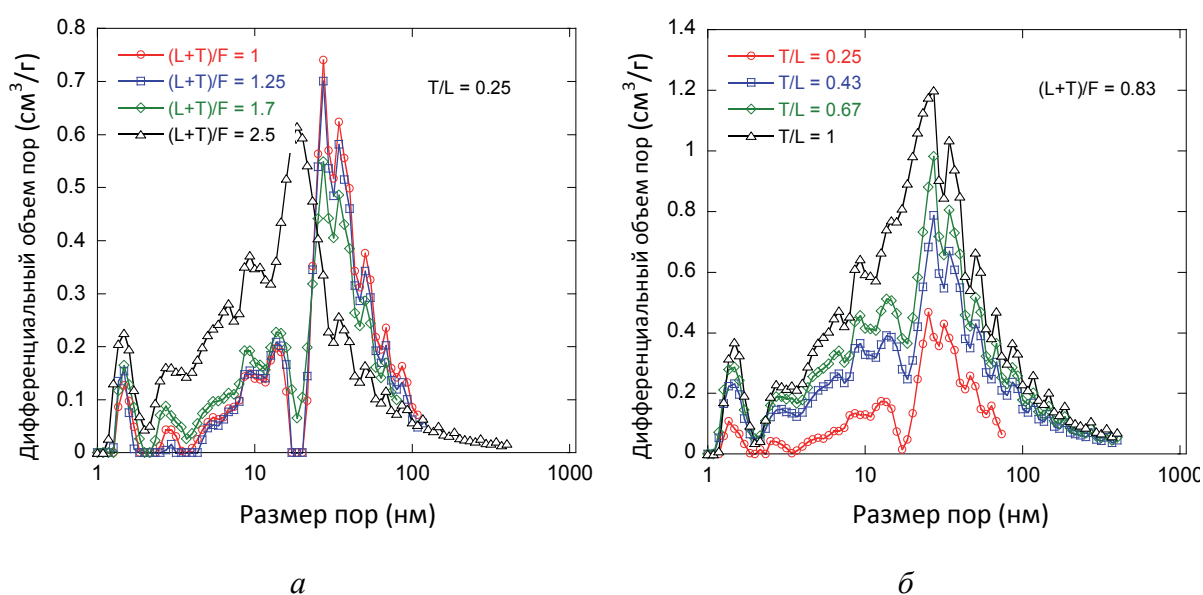


Рис. 47. Распределения пор по размерам, некоторых образцов ЛТФ аэрогелей:
 а – различные соотношения масс T/L при постоянном $(L+T)/F = 0,25$;
 б – различные соотношения масс $(L+T)/F$ при постоянном $T/L = 0,25$

Как следует из рис. 43, образцы синтезированных аэрогелей имеют различную морфологию, в зависимости от соотношения исходных компонентов. Происходит увеличение плотности материала, с увеличением массового соотношения T/L , этот эффект четко заметен на фотографиях. Более компактные образцы, отличаются темным цветом и меньшими размерами. Кроме того, на рис. 43, а можно увидеть ряд пор сферической формы по всей поверхности АЛТФ 0,25/1,7, что обуславливает высокое значение объема макропор для данного образца. При большом увеличении, можно увидеть типичную кластерную структуру фенольного геля. Как следует из рис. 43, в–е, более высокое соотношение T/L , независимо от содержания формальдегида, привело к кластерам, состоящим из более мелких узелков (сферических наночастиц). Например, средний размер кластеров в АЛТФ 0,25/0,83 (рис. 43, в) равнялся 65–75 нм, а в АЛТФ 1,0/0,83 (рис. 43, г) был менее 50 нм. Добавление танина привело к более компактной структуре, в которой пустые пространства менее широкие. Эти данные

согласуются с результатами, приведенными на рис. 46, в. В работе [298] описан схожий эффект в резорцин-лигнин-формальдегидных криогелях, для которых увеличение концентрации лигнина приводило к уширению распределения пор по размерам.

Были синтезированы органические гели на основе различных лигнин-фенол-формальдегидных композиций. Содержание лигнина, при котором происходило гелеобразование, достигало 75 мас.%. Это намного выше, чем в случае лигнин-резорцин-формальдегидных гелей, для которых самое высокое содержание лигнина, приводящее к образованию гелей, составляло 50 мас. % [298].

Известно, что на первой стадии реакции конденсации фенол-формальдегидных смесей в щелочной среде, происходит метилирование фенола [293].

В лигнине содержатся 35 фенольных гидроксильных групп на 100 C₉ повторяющихся структурных единиц [312]. Обычно в гваяципропановых и *n*-гидроксифенилпропановых структурных единицах лигнина присутствуют потенциально активные места для полимеризации. В феноле они находятся в орто- и пара-позициях. В лигнине большинство мест в орто- и пара-положении ароматических гидроксильных групп заблокированы функциональными группами. Только мета-позиция доступна для реакции формальдегида с лигнином. Эта особенность – возможная причина, по которой один только лигнин (без других фенольных соединений) не может использоваться для получения гелей. Тот же эффект был отмечен в случае лигнин-резорцин-формальдегидных гелей [298]. В ЛФеФ-гелях как лигнин, так и фенол могут реагировать с формальдегидом, однако реакционная способность лигнина значительно ниже, чем у фенола или резорцина [298].

Как показано на рис. 48, процесс гелеобразования ускоряется с увеличением концентрации фенола.

Спектр образца лигнина (рис. 49) содержит характерные полосы для гваяципропановых единиц (колебания C–O при 1 268 см⁻¹, C = O при 1214 см⁻¹, гваяцильные C–H и сиригильные C–H в области 1 400 см⁻¹), и вне плоскостные деформационные колебания C–H, в положении 2, 5 и 6 в гваяципропановых единицах при 854 см⁻¹ [26, 29, 313, 314]. Интенсивность этих полос уменьшается или совсем исчезает в спектре свысушенного в субкритических условиях ЛФеФ 0,67/1,7 геля (условия сушки: 1 день на воздухе при комнатной температуре, затем 3 дня в вентилируемой печи при температуре 105 °C). Это указывает на то, что гваяципропановые единицы участвуют в реакциях конденсации с формальдегидом.

В ИК-спектрах можно отметить еще одну особенность. Пик в области поглощения C=O групп, входящих в состав карбоксильных групп при 1 710 см⁻¹ в спектре лигнина имеет более высокую интенсивность, чем

в спектре образца геля. Возможно, что альдегиды, изначально присутствующие в крафт-лигнине, способствуют реакции его конденсации с фенолом. В спектре геля видно наличие полос поглощения при 2919 и 2840 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям С-Н в метильных и метиленовых группах [298, 315]. При помощи таких групп происходит образование трехмерной сетчатой структуры геля.

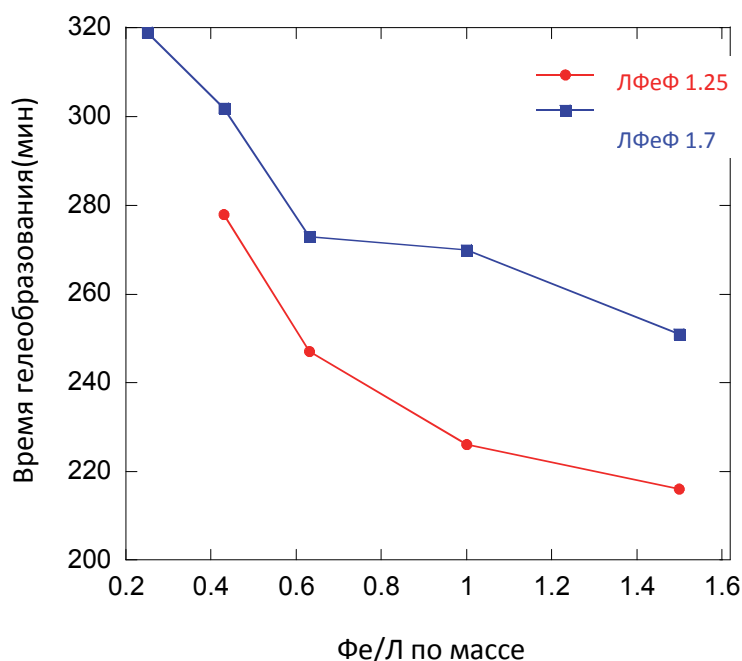


Рис. 48. Зависимость времени гелеобразования лигнин-фенол-формальдегидных растворов от соотношения Fe/L и соотношения (Л+Fe)/Ф

По результатам гелиевой пикнометрии значения истинной плотности лигнин-фенол-формальдегидных аэрогелей и криогелей равны $1,39 \pm 0,05\text{ г/см}^3$ и $1,45 \pm 0,02\text{ г/см}^3$, соответственно, независимо от состава их исходных композиций. По этим данным были рассчитаны значения общей пористости и объема пор ЛФеФ аэрогелей и криогелей, которые представлены на рис. 50. Полученные результаты показали, что изменение соотношения исходных компонентов, оказывает значительное влияние на общую пористость и плотность материалов аэрогелевого типа. Общая пористость криогелей в целом ниже, чем у аэрогелей, и увеличение количества фенола в образцах приводит к снижению пористости и увеличению плотности аэрогелей. Также при увеличении количества формальдегида общая пористость образцов увеличивается. По сравнению с аэрогелями общая пористость и плотность криогелей зависела в меньшей степени от состава исходных растворов.

Изотермы адсорбции-десорбции азота на образцах ЛФеФ аэрогелей и криогелей с соотношением $(\text{Л}+\text{Фе})/\Phi = 1,7$ показаны на рис. 51.

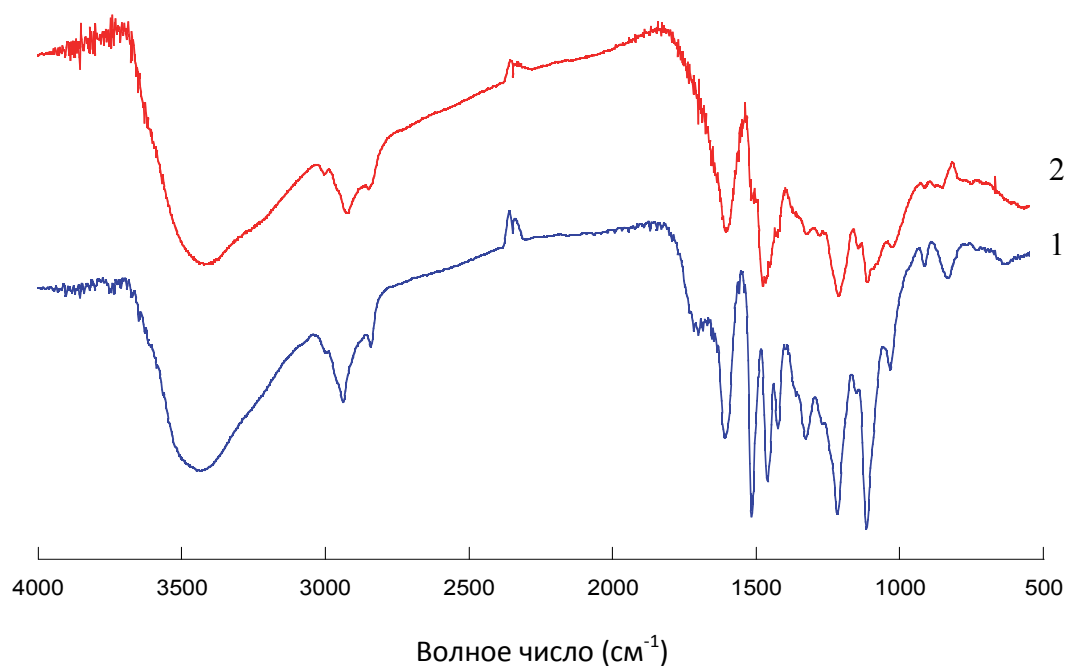


Рис. 49. ИК-спектры лигнина (1) и высушенного в докритических условиях образца ЛФеФ 0,67/1,7 геля (2)

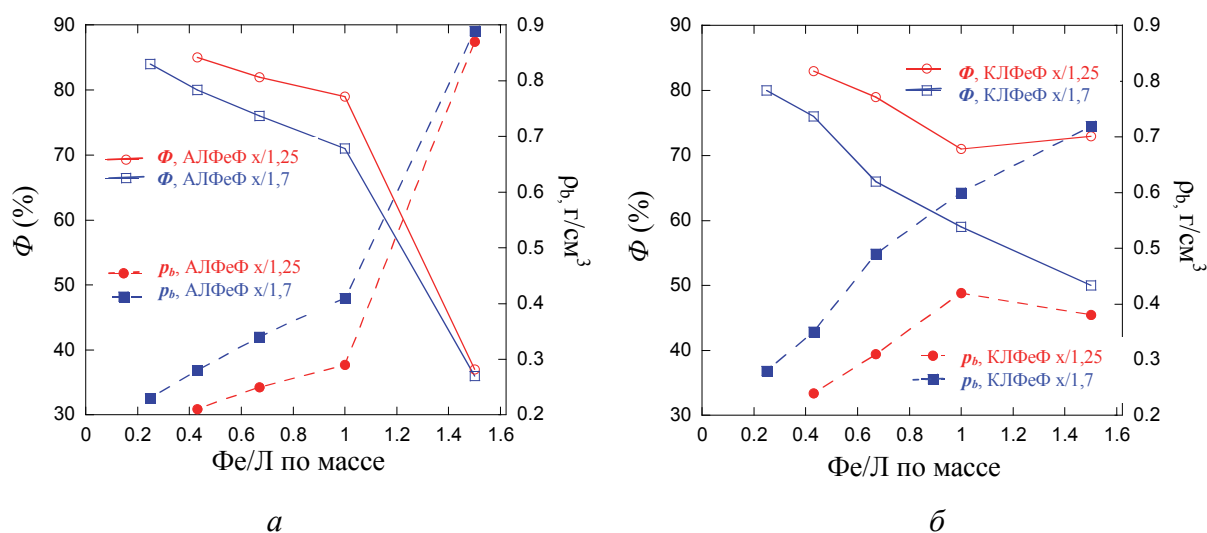


Рис. 50. Зависимость общей пористости Φ (%), и кажущейся плотности, ρ_b ($\text{г}/\text{см}^3$) лигнин-фенол-формальдегидных: *а* – аэрогелей; *б* – криогелей от состава исходных растворов

Их анализ показывает, что изотермы можно отнести к IV типу по классификации IUPAC [310]. Также следует отметить присутствие петель гистерезиса на всех изотермах типа Н1 и Н2, связанных с вторичными

процессами капиллярной конденсации в мезопорах, H1-тип гистерезиса относят к порам цилиндрической формы, а H2-тип петель гистерезиса характерен для адсорбентов, в структуре которых присутствуют поры щелевидной формы. Из этих данных рассчитывали текстурные параметры пор, которые приведены на рис. 52, 53.

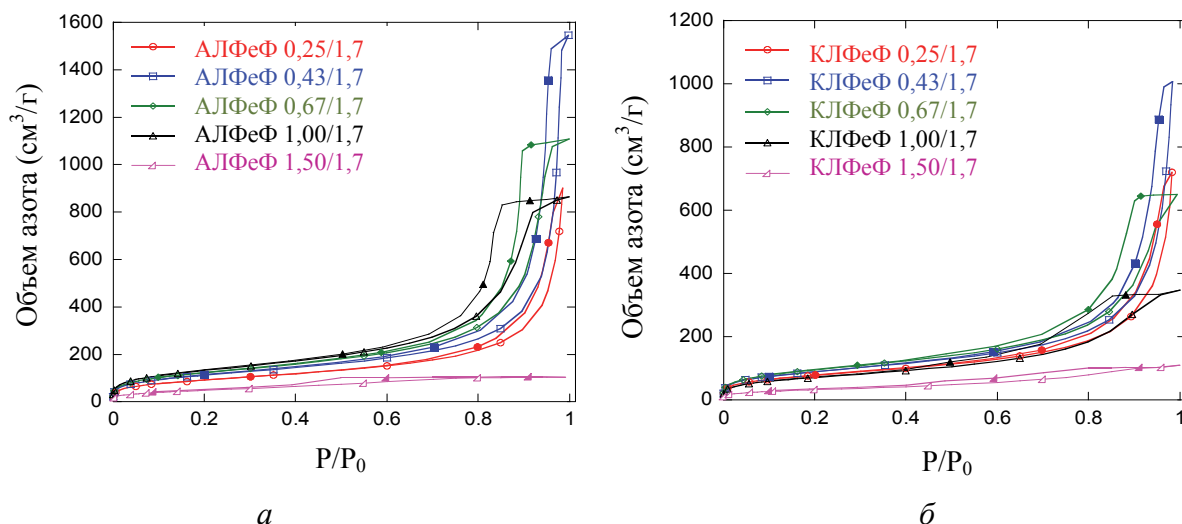


Рис. 51. Изотермы адсорбции-десорбции N_2 на образцах ЛФеФ:
а – аэрогелей и б – криогелей

Удельная площадь поверхности, объем микро- и мезопор изменяется как функция от исходного соотношения компонентов в аэрогелях и криогелях (рис. 52). Исключение составляют только криогели с отношением $(L+Fe)/\Phi = 1,7$. Эти показатели для всей серии материалов проходят через один максимум.

Объем микропор, как правило, был в десять раз ниже, чем мезопор, независимо от весового соотношения исходных компонентов. Наибольший вклад в удельную площадь поверхности вносят микропоры, но ее значительная часть связана также с мезопорами, особенно в случае криогелей.

Распределение пор по размерам ЛФеФ аэро- и криогелей показано на рис. 53. Из приведенных кривых следует, что снижение общей пористости при увеличении массового соотношения Fe/L сопровождается уменьшением среднего размера пор. Сужение пиков и сдвиг в сторону меньших диаметров при увеличении соотношения Fe/L отчетливо виден практически для всех образцов ЛФеФ гелей.

Сравнивая, аэрогели с криогелями, следует отметить, что они имеют схожее распределение пор по размерам. Аэро- и криогели отличаются по общей пористости, но они имеют схожие значения макропористости (рис. 54). Различия в плотности и общей пористости, наблюдаемые между

аэро- и криогелями, главным образом обусловлены их различиями в мезопорах, учитывая, что количество микропор в них незначительно.

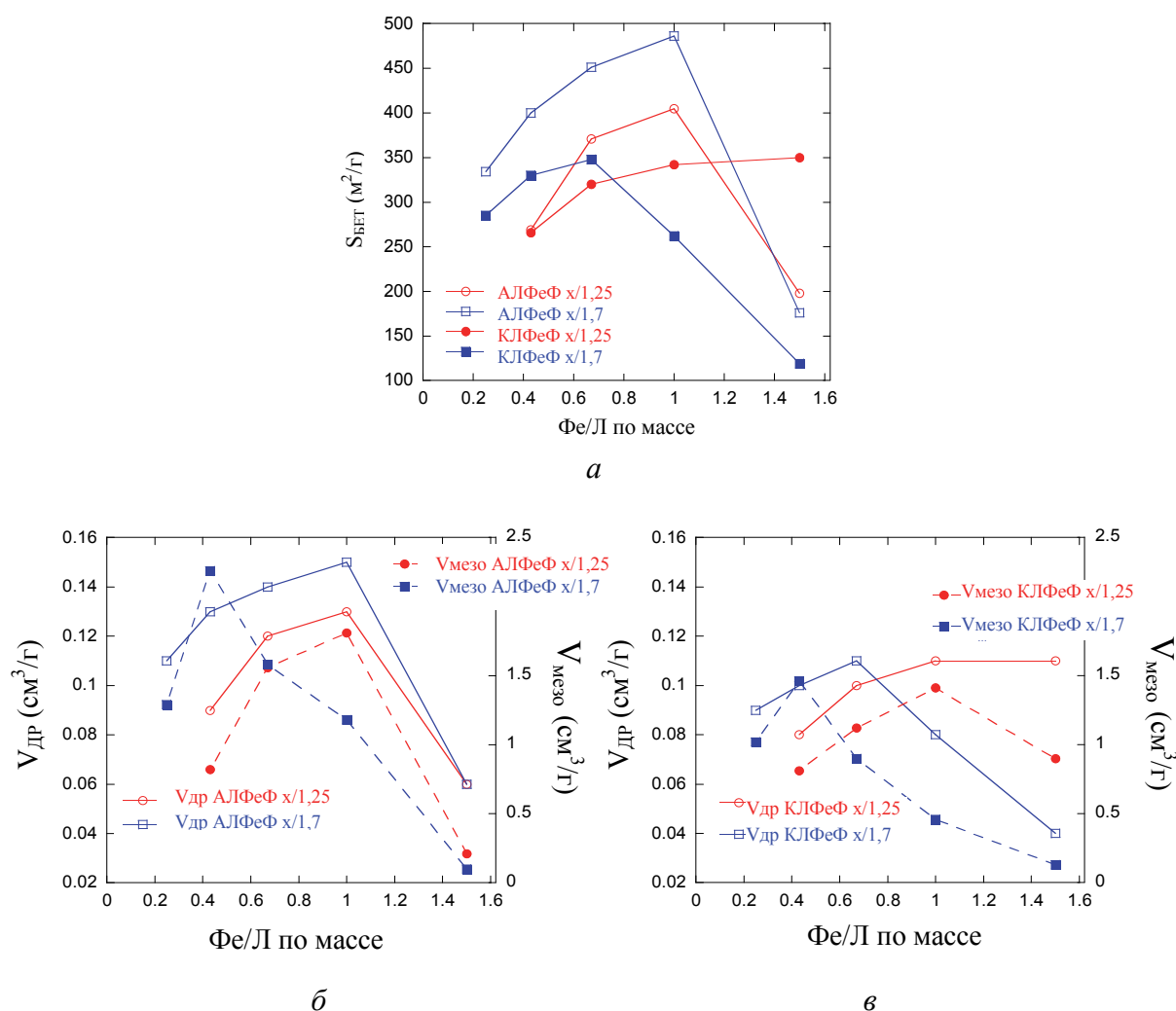


Рис. 52. Параметры пористой структуры органических ЛФеФ аэрогелей и криогелей: *а* – удельная площадь поверхности; *б* – объем микропор и объем мезопор аэрогелей; *в* – объем микропор и объем мезопор криогелей

Согласно данным электронной микроскопии, морфология ЛФеФ аэрогелей и криогелей не имеет значительных различий (рис. 55).

В процессе карбонизации органических аэрогелей, образующиеся углеродные гели на основе лигнин-танин-формальдегида и лигнин-фенол-формальдегида с выходом 48–56 мас. %, который близок к выходу углеродных гелей на основе резоцин-формальдегидных смол [316] и фенол-формальдегидных смол [315].

По результатам глеевой пикнометрии истинная плотность для карбонизованных образцов КАЛТФ и КАЛФеФ составляла $2,21 \pm 0,06$ и $2,19 \pm$

$\pm 0,04 \text{ г/см}^3$. Как показано на рис. 56, кажущаяся плотность варьируется в широком диапазоне от $0,28$ до $0,86 \text{ г/см}^3$, в зависимости от состава гелей.

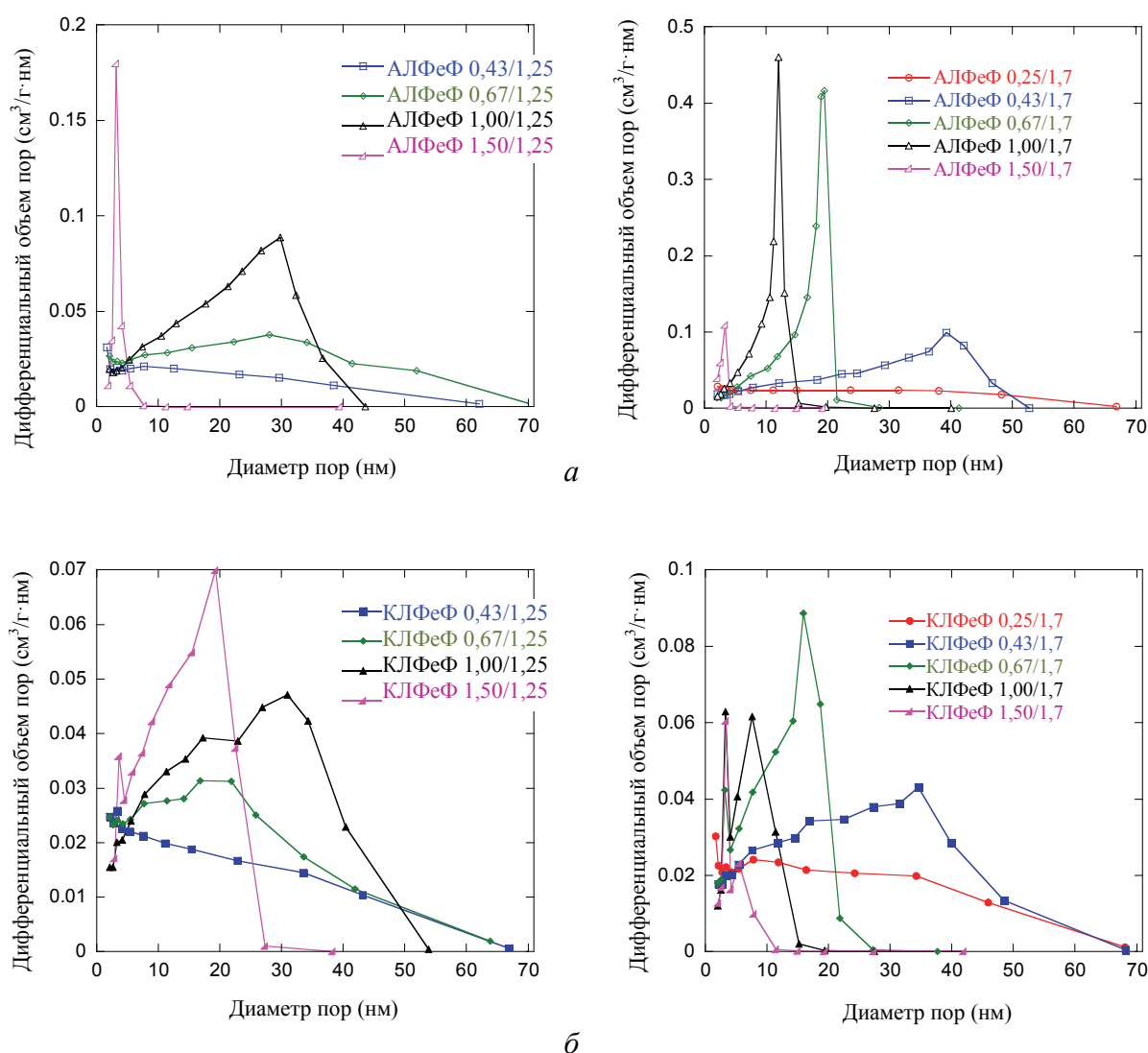


Рис. 53. Распределения пор по размерам, образцов ЛФеФ: *а* – аэрогелей; *б* – криогелей

При низком содержании танина или фенола, когда соотношение Т/Л или $\text{Фе/Л} = 0,25$, углеродный материал получается очень легким, и кажущаяся плотность таких образцов значительно ниже, чем плотности углеродных аэрогелей, полученные на основе только танина [317, 318] или фенола [315]. Те же тенденции сохраняются для общей пористости материала, поскольку они напрямую связаны со значениями плотности. При более высоком содержании лигнина углеродные аэрогели более легкие и менее плотные.

Изотермы адсорбции-десорбции азота на образцах углеродных аэрогелей вне зависимости от состава, имеют подобный вид (рис. 57).

Образцы углеродных гелей, содержащие большее количество танина или фенола, являются микро-мезопористыми материалами (сочетание типа I изотермы с IV типом изотермы по классификации IUPAC [310]). Изотермы углеродных гелей с самым высоким содержанием танина или фенола (T/L или $Fe/L = 1,00$) можно отнести к I типу, что соответствует адсорбции в микропористых системах с малой поверхностью крупных пор. Видно, что на изотермах углеродных аэрогелей присутствует петля гистерезиса, которая может свидетельствовать о наличии мезопор в пористой структуре. Изотермы углеродных гелей имеют различный тип петли гистерезиса. Тип петель зависит от исходного соотношения компонентов. Так, петли гистерезиса, H3-типа наблюдались для гелей, полученных с максимальным количеством лигнина (массовое отношение T/L или $Fe/L = 0,25$). Этот тип петель часто связано с широким распределением пор по размерам. Наибольшей адсорбционной емкостью по азоту в области относительных низких давлений обладают ЛФеФ углеродные гели, что свидетельствует о более высоких значениях их удельной поверхности по сравнению с другими образцами.

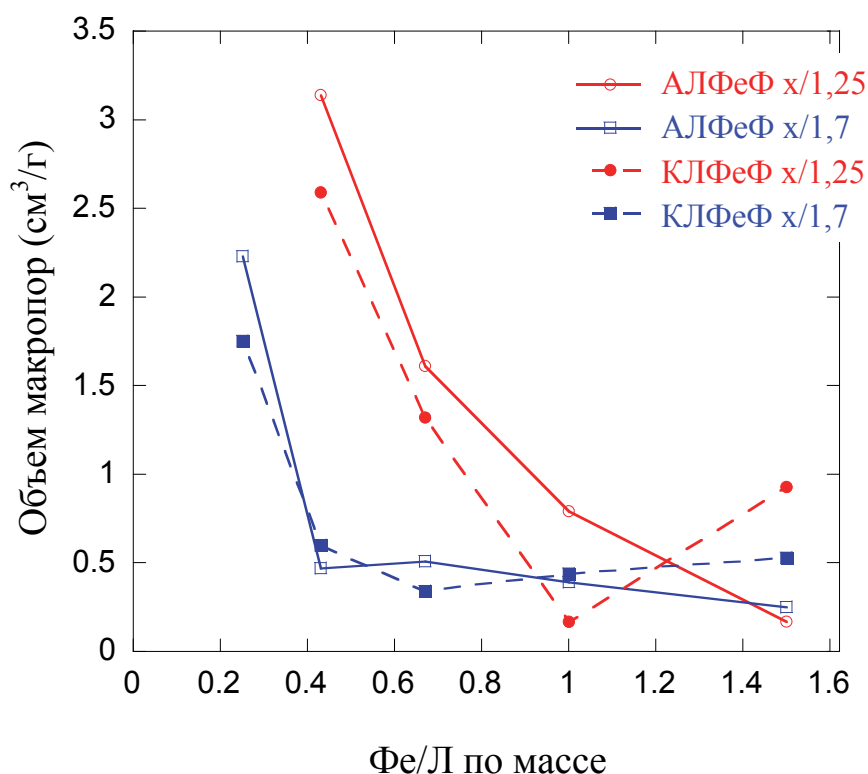


Рис. 54. Макропористость ЛФеФ аэро- и криогелей

Характеристики пористой структуры углеродных аэрогелей приведены на рис. 58.

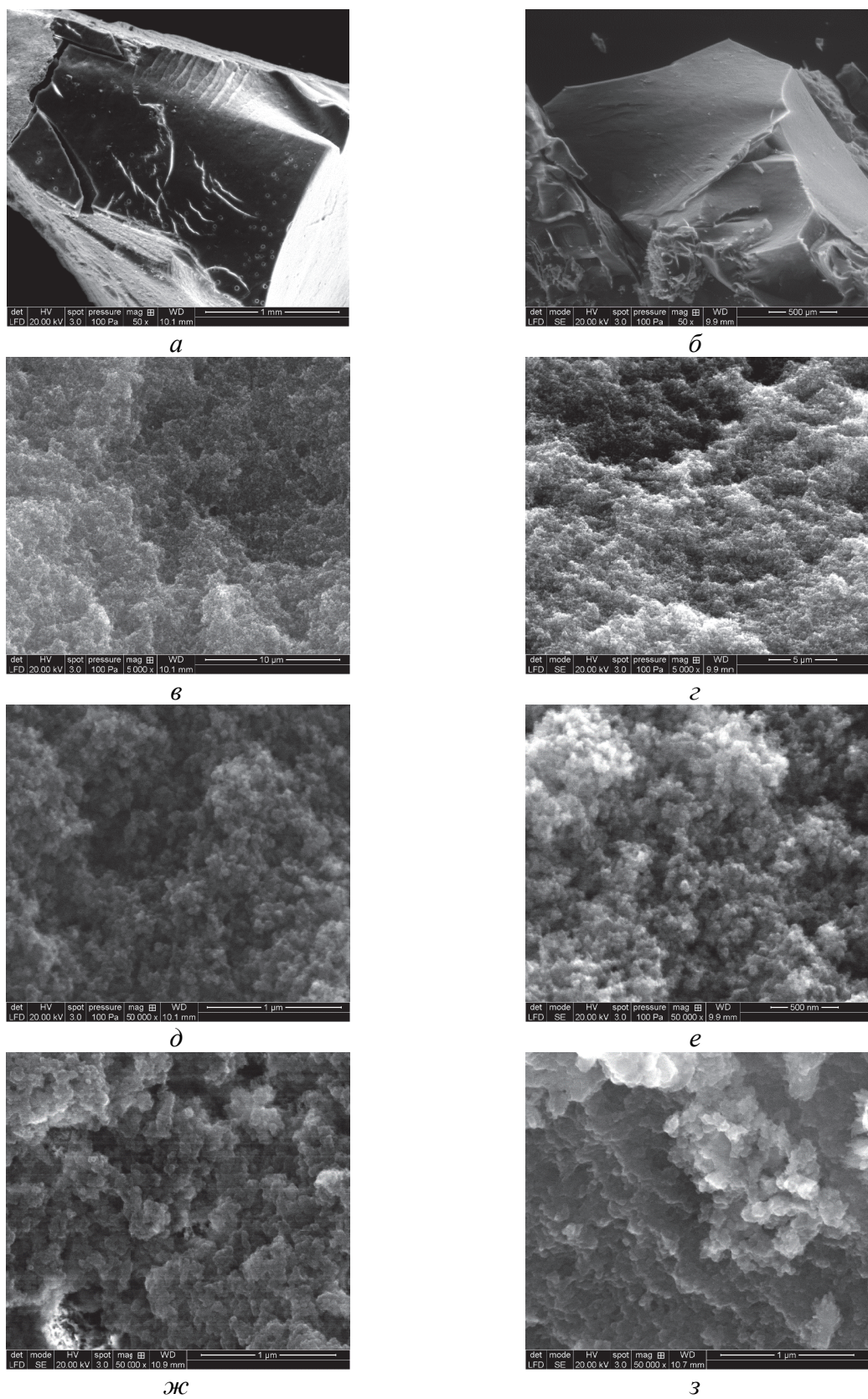


Рис. 55. Электронно-микроскопические снимки: а, в, д – ЛФеФ 0,25/1,7 аэрогелей и б, г, е – ЛФеФ 0,25/1,7 криогелей при различном увеличении; ж, з соответствуют ЛФеФ 0,43/1,25 и ЛФеФ 1,5/1,25 криогелям

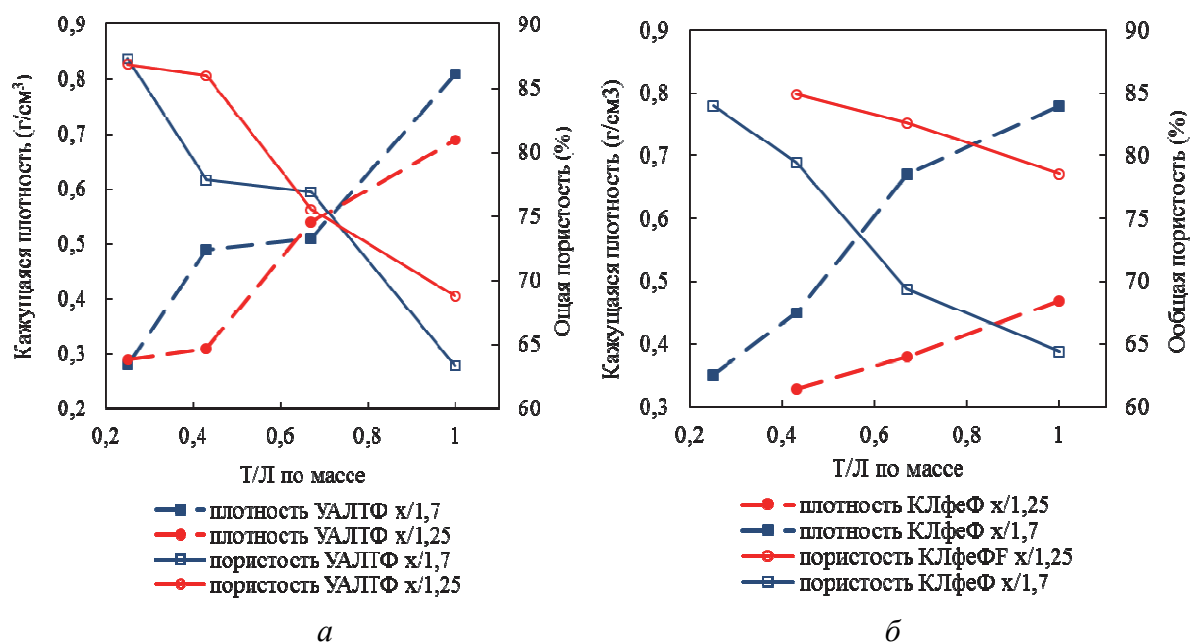


Рис. 56. Зависимость общей пористости Φ (%) и кажущейся плотности ρ_b (г/см³):
 а – лигнин-танин-формальдегиновых; б – лигнин-фенол-формальдегидных углеродных аэрогелей от состава исходных растворов

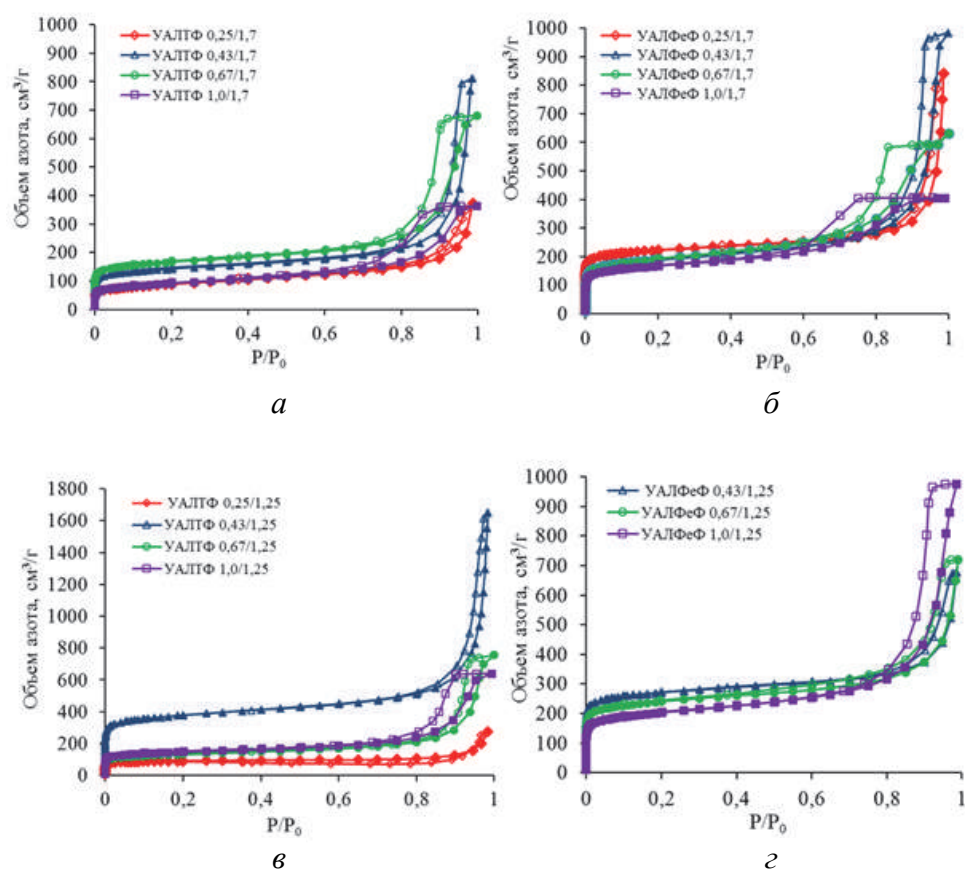


Рис. 57. Изотермы адсорбции-десорбции образцов:
 а и в – лигнин-танин-формальдегидных углеродных аэрогелей;
 б и г – лигнин-фенол-формальдегидных углеродных аэрогелей

Удельная площадь поверхности полученных углеродных аэрогелей достигает $1019 \text{ м}^2/\text{г}$. Как правило, эти значения в два раза выше чем в случае органических аэрогелей, поскольку при карбонизации открывается дополнительные микропоры. Сопоставимые значения поверхности имеют углеродные аэрогели, полученные только на основе танина [317–320], фенола [315, 321, 322] и резорцина [267, 323]. Основной вклад в удельную площадь поверхности вносят микропоры, а не мезо- и тем более не макропоры. Углеродные гели в составе которых содержится фенол, т. е. ЛФеФ, обладают наиболее развитой поверхностной структурой вследствие наличия большого количества микропор.

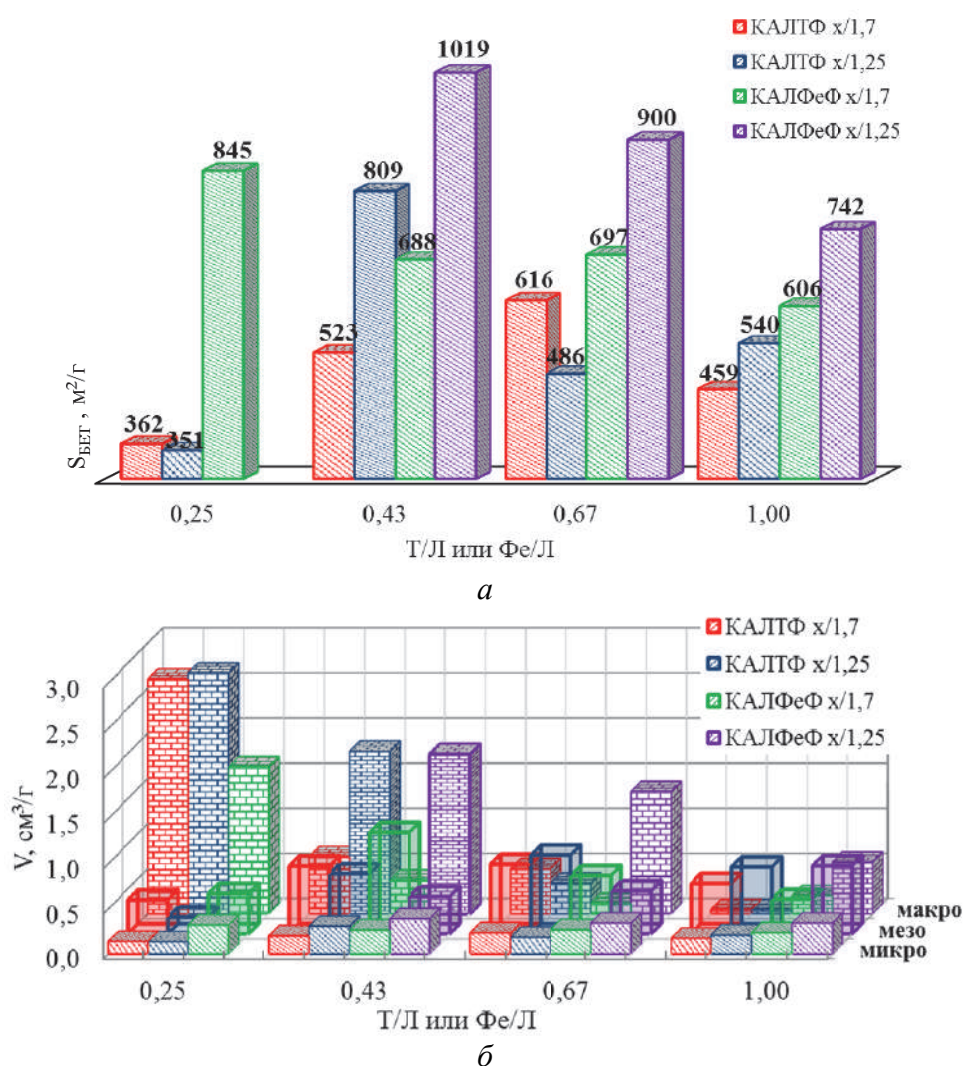


Рис. 58. Параметры пористой структуры углеродных ЛТФ и ЛФеФ аэрогелей:
а – удельная площадь поверхности; б – объем микропор, мезопор и макропор

Распределение пор по размерам ЛТФ и ЛФеФ углеродных аэрогелей показано на рис. 59. Снижение общей пористости при увеличении лигнина сопровождается уменьшением среднего размера пор. Сужение пиков

и сдвиг в сторону меньших диаметров отчетливо виден для всех образцов углеродных гелей, при увеличении соотношения $\text{Fe}/\text{Л}$ или $\text{T}/\text{Л}$. Для всех образцов углеродных гелей наблюдается наличие микропор размером <1 нм. Это подтверждает открытие новой микропористости после пиролиза, поскольку данные пики не наблюдались в исходных органических гелях.

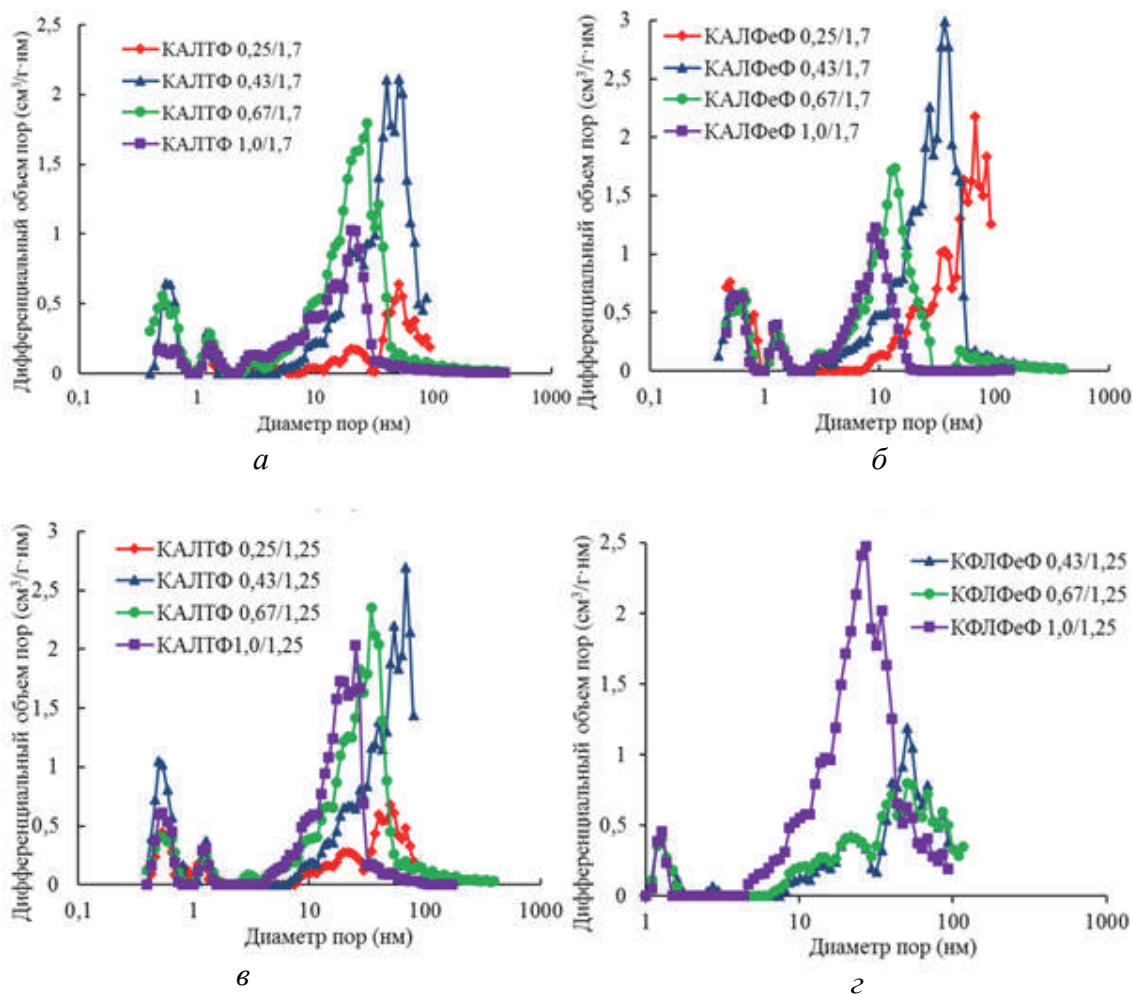


Рис. 59. Распределение пор по размерам, образцов углеродных аэрогелей на основе:
а и в – лигнин-танин-формальдегида; б и г – лигнин-фенол-формальдегида

В результате выполненного исследования были впервые получены и изучены углеродные аэрогели с содержанием лигнина более 70 мас.%. Было показано, что более высокое содержание лигнина приводит к образованию углеродных аэрогелей с низкой плотностью, но при этом увеличивается объем макропор размером > 50 нм. Таким образом, введение лигнина позволяет регулировать плотность, площадь поверхности и размер пор в полученных углеродных аэрогелях, что позволяет создавать материалы с заданными свойствами. Полученные углеродные материалы имеют перспективы использования в качестве адсорбентов, катализаторов и их носителей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В недалекой перспективе ожидается значительный рост масштабов использования химических продуктов, производимых из возобновляемого растительного сырья, 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, чем существующие, методов получения разнообразных химических продуктов из биомассы наиболее распространенных в Сибири пород деревьев.

Перспективные направления развития фундаментальных и технологических исследований в этой области связаны с созданием новых принципов и методов комплексного использования всех основных компонентов древесной биомассы (целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз, экстрактивных веществ), а также с вовлечением в глубокую переработку древесных отходов (кора, технические лигнины и др.), некондиционной и малоценной древесины.

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

В монографии рассмотрены возможные направления и методы утилизации технических лигнинов – отходов целлюлозно-бумажной промышленности (лигносульфонаты, щелочной, сульфатный и таловый лигнины) и гидролизного производства (гидролизный лигнин).

Направления утилизации технических лигнинов в исходной форме основаны главным образом на их диспергирующих, адгезионных и поверхностно-активных свойствах. Их используют в качестве диспергаторов, эмульгаторов, стабилизаторов, наполнителей, связующих и клеящих веществ, частичных заменителей фенола, добавок к бурильным растворам, бетону, цементу, дубильным веществам, резинам, пластикам, сорбционных материалов.

Химическая модификация лигнина позволяет получать новые продукты для различных областей применения: нитролигнина и хлорлигнина, которые применяются при бурении скважин, аммонизированного лигнина – преобразователя ржавчины, фосфорсодержащих лигнинов и сульфатированных лигнинов – диспергаторов красок, биоразлагаемых сополимеров лигнина.

Химической переработкой лигнина, который рассматривается в качестве возобновляемого сырья, возможно получение низкомолекулярных органических продуктов, производимых нефтехимическим синтезом. Реакциями окисления лигнина получают ванилин, сиреневый альдегид, органические кислоты. Процессы пиролиза, терморастворения и гидрогенизации лигнина используются для получения жидких топлив.

Наиболее крупнотоннажным направлением использования гидролизного лигнина является синтез углеродных сорбентов. Наряду с получением аналогов активных древесных углей разрабатываются новые методы синтеза из лигнина пористых углеродных материалов с регулируемым размером пор, включая углеродные молекулярные сита и аэрогели с заданными свойствами.

Способ выделения лигнина из древесины (щелочной, сернокислотный, органосольвентный) оказывает существенное влияние на его реакционную способность и термохимические свойства. Жидкие продукты пиролиза лигнинов, выделенных из древесины кислотным гидролизом в жестких условиях, характеризуются повышенным содержанием ароматических и полиароматических веществ. Жидкие продукты из щелочного и органосольвентного лигнина характеризуются высоким содержанием фенолов и повышенной термической стабильностью.

Продукты совместного пиролиза гидролизного лигнина с полиэтиленом или полипропиленом обогащены веществами алифатического строения и имеют пониженное содержание полиароматических соединений в высококипящих фракциях. Фракции, выкипающие в интервале 180–350 °С, характеризуются пониженным содержанием циклоалканов, а также полиароматических и гетероциклических соединений.

В процессе термоконверсии древесных лигнинов в сверхкритическом этаноле в присутствии твердых кислотных катализаторов наиболее высокий выход жидких продуктов достигается в случае катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония и высококремнеземных цеолитов в Н-форме. Максимальная конверсия лигнина (71 мас.%) и выход легкокипящей фракции (< 180 °С) жидких продуктов (44 мас.%) получены при температуре 350 °С в присутствии высококремнеземных цеолитных катализаторов, содержащих высокую концентрацию термически устойчивых кислотных центров.

В среде сверхкритического бутанола наиболее высокую активность в конверсии лигнина проявил катализатор NiCuMo/SiO₂. Под действием этого катализатора при температуре 300 °С возрастает выход гексанрастворимых продуктов термопревращения ацетонлигнина и снижается выход твердого остатка. Катализаторы также уменьшают относительное содержание метоксифенолов в составе гексанрастворимых продуктов. По дан-

ным ^{13}C ЯМР-спектроскопии, каталитические превращения ацетонлигнина в жидкие продукты, растворимые в ацетоне сопровождается разрывом связей $\beta\text{-O-4}$ между структурными фрагментами лигнина и снижением содержания метоксильных групп преимущественно в синрингильных структурных единицах образующихся продуктов.

Термощелочная активация лигнина способствует развитию в получаемых углеродных материалах удельной поверхности до $2\,700\text{ м}^2/\text{г}$ и суммарного объема пор до $1,4\text{ см}^3/\text{г}$. Текстульные характеристики и сорбционные свойства в отношении H_2 и бензола определяются соотношением лигнин – щелочь, природой щелочи (KOH , NaOH), условиями термоактивации. Предварительная карбонизация лигнина в инертной атмосфере при $800\text{ }^\circ\text{C}$ способствует формированию микропористых материалов (доля микропор 73–78 %) с узким распределением пор по размерам (1,7–1,9 нм).

Полученные углеродные материалы обладают высокой сорбционной емкостью по бензолу (до 900 мг/г) и водороду (до вес. % 3,3). Полученные микропористые сорбенты имеют перспективы использования в качестве углеродных сит для разделения газообразных смесей, а также сорбентов для очистки газов и воды.

Кратковременной (несколько секунд) термообработкой измельченного гидролизного лигнина в псевдооживленном слое оксидного Al-Cu-Sr катализатора при температурах $670\text{--}820\text{ }^\circ\text{C}$ получены ПУМ с развитой пористой структурой. Сорбционная емкость углеродных продуктов в отношении иода и реакционная способность в активации водяным паром зависят от режимных параметров процесса термообработки лигнина. Осуществлен подбор условий карбонизации гидролизного лигнина и активации углеродного продукта, обеспечивающих получение качественных ПУМ (объем пор $2,9\text{ см}^3/\text{г}$, удельная поверхность $750\text{--}800\text{ м}^2/\text{г}$) с выходом 15–19 % относительно массы сухого лигнина.

Были синтезированы органические и углеродные аэрогели с уникальными свойствами на основе доступных и дешевых лигнин-содержащих композиций: лигнин-танин-формальдегидных и лигнин-фенол-формальдегидных, содержание лигнина в которых может достигать 70 мас.%. Путем изменения соотношения исходных компонентов можно регулировать пористую структуру аэрогелей в широких интервалах, Увеличение содержания лигнина приводит к росту объема макропор ($> 50\text{ нм}$). Площадь поверхности и объем пор углеродных гелей могут достигать $1100\text{ м}^2/\text{г}$ и $3\text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. Значение пористости углеродных гелей достигает 90 %.

Органические и углеродные аэрогели имеют широкие потенциальные области применения в качестве сорбентов, термоизоляционных материалов, катализаторов, электродов, электрохимических конденсаторов.

Благодарности

Часть рассмотренных в монографии экспериментальных данных была получена с участием сотрудников Института химии и химической технологии СО РАН: к.х.н. Л. И. Гришечко, к.х.н. В. И. Шарыпова, к.х.н. С. В. Барышникова, к.х.н. Н. Г. Береговцовой, к.т.н. И. Г. Судаковой, к.х.н. Н. В. Гарынцевой, к.т.н. И. П. Иванова, к.х.н. Н. М. Миковой, за что автор выражает им благодарность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Introduction to Chemicals from Biomass; Ed. by J. H. Clark, F. E. I. Deswarte. – Chichester: John Wiley&Sons Ltd., 2008. – 184 p.
2. Singhvi M.S., Chaudhari S., Gokhale D.V. Lignocellulose processing: a current challenge // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 8271–8277.
3. Nelson V. Introduction to Renewable Energy. London; New York: CRC Press, 2011. 408 p.
4. Кузнецов Б. Н., Кузнецова С. А., Тарабанько В. Е. Новые методы получения химических продуктов из биомассы деревьев сибирских пород // Росс. хим. журн. (Журнал всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева). 2004. Т. XLVIII. № 3. С. 4–20.
5. Gallezot P. Catalytic routes from renewables to fine chemicals // Catal. Today 2007. V. 121. P. 76–91.
6. Serrano-Ruiz J. C., Dumesic J. A. Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels // Energy Environ. Sci. V. 4. P. 83–99.
7. Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels / C. Xu [et al.] // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 7485–7500.
8. Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery / A.J. Ragauskas [et al.] // Science. 2014. V. 344. P. 709.
9. Besson M., Gallezot P., Pinel C. Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 1827–1870.
10. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable-chemicals / J. Zakzeski [et al.] // Chem Rev. 2010. V. 110. № 6. P. 3552–3599.
11. Recent Advances in the Catalytic Conversion of Cellulose / S. Van de Vyver [et al.] // ChemCatChem. 2011. V. 3. P. 82–94.
12. Recent Progress in Synthesis of Fine and Specialty Chemicals from Wood and Other Biomass by Heterogeneous Catalytic Processes / P. Mäki-Arvela [et al.] // Catalysis Reviews. 2007. V. 49. N 3. P. 197–340.
13. Shiju N. R., Gulians V. V. Recent developments in catalysis using nanostructured materials // Applied Catalysis A: General. 2009. V. 356. N 1. P. 1–17.
14. Кузнецов Б. Н. Некоторые актуальные направления исследований в области химической переработки древесной биомассы и бурых углей // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. С. 443–459.
15. Okuhara T. Water-Tolerant Solid Acid Catalysts // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 3641–3666.

16. Ramos L. P. The chemistry involved in the steam pretreatment of lignocellulosic materials // *Quim Nova*. 2003. V. 26. P. 863–871.
17. Влияние активирующих воздействий на состав, строение и реакционную способность древесины осины / Б. Н. Кузнецов [и др.] // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2012. Т. 20. С. 559–565.
18. Toward a common classification approach for biorefinery systems Biofuels / F. Cherubini [et al.] // *Bioproducts&Biorefining*. 2009. V. 3. № 5. P. 534–546.
19. Hidson A., Walsh P. Report IEA Bioenergy – Task 42 // *Biorefinery*. 2013.
20. Интегрированный каталитический процесс получения жидких топлив из возобновляемой лигноцеллюлозной биомассы / Б. Н. Кузнецов [и др.] // *Кинетика и катализ*. 2013. Т. 54. № 3. С. 358–367.
21. The occurrence and reactivity of phenoxyl linkages in lignin and low rank coal / E. Dorrestijn [et al.] // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2000. V. 54. P. 153–192.
22. Isolation and characterization of lignin from *stipa tenacissima* L. and *phoenix dactylifera* / M. Ammar [et al.] // *Cellulose Chem. Technol.* 2014. V. 48. P. 255–263.
23. Pandey M. P., Kim C.S. Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods // *Chemical Engineering & Technology*. 2011. V. 34. № 1. P. 29–41.
24. Bidlack J., Malone M., Benson R. Molecular Structure and Component Integration of Secondary Cell Walls in Plants // *Proc. Oklahoma Acad. Sci.* – 1992. V. 72. P. 51–56.
25. Gellerstedt G., Lin S.Y., Dence C.W. Gel permeation chromatography. In: *Methods in lignin chemistry*. Berlin: Springer-Verlag, 1992. P. 487–497.
26. Fengel D., Wegener G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin: Walter de Gruyter, 1984. 613 p.
27. Sarkanen K. V., Ludwig C. H. *Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1971. 916 p.
28. Hergert H. B. Infrared Spectra. In: Sarkanen, K. V., Ludwig, C. H. (Eds.), *Lignins; occurrence, formation and reactions*. New York: John Wiley, 1971. P. 267–297.
29. Characterization of industrial lignins for their utilization in future value-added applications / S. Sahoo [et al.] // *Biomass and Bioenergy*. 2011. V. 35. № 10. P. 4230–4237.
30. Berlin A., Edlund H. Industrial Lignins: Analysis, Properties and Applications // In: *Bioenergy Research: Advances and Applications*. Elsevier, 2014. P. 315–336.

31. Li H., McDonald A. G. Fractionation and characterization of industrial lignins // *Industrial Crops and Products*. 2014. V. 62. P. 67–76.
32. Argyropoulos D. S., Menachem S. B. Lignin. // In: *Biotechnology in the Pulp and Paper Industry* / Ed. by K. E. L. Eriksson. Berlin: Springer, 1997. P. 127–158.
33. Hu T. Q. *Characterization of Lignocellulosic Materials*. Oxford: John Wiley and Sons Ltd, 2008. 392 pp.
34. Tomani P. The LignoBoost process // *Cellulose Chemistry and Technology*. 2010. V. 44. № 1–3. P. 53–58.
35. Adler E. Lignin chemistry – past, present and future // *Wood Science and Technology*. 1977. V. 11. N 3. P. 169–218.
36. Brunow G. Methods to Reveal the Structure of Lignin // In: *Lignin, Humic Substances and Coal* / Ed. by M. Hofrichter, A. Steinbüchel. Wiley-VCH, 2001. P. 89–116.
37. Boerjan W., Ralph J., Baucher M. Lignin biosynthesis // *Annual Review of Plant Physiology*. 2003. V. 54. P. 519–546.
38. Sakakibara A., Sano Y. Chemistry of Lignin // In: *Wood and Cellulose Chemistry* / Ed. by D. N. S. Hon, N. Shiraishi. New York. 2001. P. 109–174.
39. Dimmel D. Overview // In: *Lignin and Lignans Advances in Chemistry*. FL: Taylor & Francis Group, 2010. P. 1–10.
40. Gratzl J. S., Chen C. S. Chemistry of pulping: lignin reactions // In: *Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspective*. Washington DC: American Chemical Society, 2000. P. 392–421.
41. Capanema E., Balakshin M., Kadla J. F. Quantitative characterization of a hardwood milled wood lignin by nuclear magnetic resonance spectroscopy // *J. Agric. Food Chem.* 2005. V. 53. P. 9639–9649.
42. Wool R. P., Sun X. S. Bio-based polymers and composites // In: *Bio-based Polymers and Composites*. San Diego, CA: Academic Press, 2005. P. 551–598.
43. Gosselink R. Co-ordination network for lignin-standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN) // *Industrial Crops and Products*. 2004. V. 20. № 2. P. 121–129.
44. El Mansouri N. E., Salvadó J. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins // *Industrial Crops and Products*. 2006. V. 24. P. 8–16.
45. Physico- chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol – formaldehyde resin synthesis / A. Tejado [et al.] // *Biore-source Technology*. 2007. V. 98. P. 1655–1663.
46. Sjöström E. *Wood Chemistry – Fundamentals and Applications* 1st ed. – Millbrae: Academic Press, 1981. 293 p.

47. An experimental comparison of lignin yield from the Klason and Willstatter extraction methods / D. J. Horst [et al.] // *Energy for Sustainable Development*. 2014. V. 23. P. 78–84.
48. Rodríguez A., Jiménez L. Pulping with organic solvents other than alcohols // *Afinidad*. 2008. V. 65. N 535. P. 188–196.
49. Pye E., Lora J. The Alcell process a proven alternative to kraftpulping // *Tappi Journal*. 1991. V. 73. N 3. P. 113–117.
50. Thring R., Vanderlaan M., Griffin S. Fractionation of Alcell lignin by sequential solvent extraction // *Journal of Wood Chemistry and Technology* 1996. V. 16. N 2. P. 139–154.
51. Lindner A., Wegener G. Characterization of lignins from organosolv pulping according to the organocell process PART 1. Elemental analysis, non-lignin portions and functional groups // *Journal of Wood Chemistry and Technology* 1988. V. 8. N 3. P. 323–340.
52. Patt R., Kordsachia O., Suttinger R. Pulp // in Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. P. 476–539.
53. Состав низкомолекулярных продуктов делигнификации древесины березы в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – H_2SO_4 » / С. А. Кузнецова [и др.] // *Химия растительного сырья* 2006. № 2. С. 19–24.
54. Гарынцева Н. В., Судакова И. Г., Кузнецов Б. Н. Изучение каталитической делигнификации древесины березы пероксидом водорода при атмосферном давлении // *Журнал Сиб. федер. ун-та. Химия*. 2015. Т. 8. № 3. С. 422–429.
55. Окислительная делигнификация древесины осины в среде уксусная кислота – пероксид водорода – вода в присутствии катализатора H_2MoO_4 / С. А. Кузнецова [и др.] // *Химия растительного сырья*. 2005. № 4. С. 35–39.
56. Villaverde J., Ligerio P., Vega A. Formic and acetic acid as agents for a cleaner fractionation of *Miscanthus x giganteus* // *Journal of Cleaner Production*. 2010. V. 18. P. 395–401.
57. Dapia S., Santos V., Parajo J. Study of formic acid as an agent for biomass fractionation // *Biomass and Bioenergy*. 2002. V. 22. P. 213–221.
58. Quesada-Medina J., López-Cremades F. J., Olivares-Carrillo P. Organosolv extraction of lignin from hydrolyzed almond shells and application of the d-value theory // *Bioresource Technology* 2010. V. 101. P. 8252–8260.
59. Fractionation of five technical lignins by selective extraction in green solvents and characterization of isolated fractions / C. G. Boeriu [et al.] // *Industrial Crops and Products* 2014. V. 62. P. 481–490.
60. Ильясов С. Г., Черкашин В. А., Сакович Г. В. Получение ацетонлигнина из мискантуса китайского // *Ползунов. вестник*. 2013. № 1. С. 236–240.

61. Zhang A., Lu F., Liu C., Sun R. Isolation and Characterization of Lignins from *Eucalyptus tereticornis* // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2010. V. 58. P. 11287–11293.
62. Kosikova B., Poloin J. Isolation of lignin from spruce by acidolysis in dioxane // *Wood Science and Technology* 1973. V. 7. N 4. P. 308–316.
63. Characterization of *Miscanthus giganteus* lignin isolated by ethanol organosolv process under reflux condition / S.Bauer [et al.] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2012. V. 60. N 33. P. 8203–8212.
64. Physicochemical characterization of alkaline and ethanol organosolv lignins from oil palm (*Elaeis guineensis*) fronds as phenol substitutes for green material applications / M. H. Hussin [and etc.] // *Industrial Crops and Products*. 2013. V. 49. P. 23–32.
65. Characterization of organosolv lignins using thermal and FT-IR spectroscopic analysis / R. J. Sammons [et al.] // *BioResources*. 2013. V. 8. N 2. P. 2752–2767.
66. Isolation and characterization of herbaceous lignins for applications in biomaterials / F. Monteil-Rivera [et al.] // *Industrial Crops and Products*. 2013. V. 41. P. 356–364.
67. Physicochemical characterization of ethanol organosolv lignin (EOL) from *Eucalyptus globulus*: Effect of extraction conditions on the molecular structure S.M. Yáñez [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. 2014. V. 110. P. 184–194.
68. Composition and structure of organosolv lignins from four eucalypt species / P. S. B. Santos [et al.] // *Wood Science and Technology*. 2014. V. 48. N. 4. P. 873–885.
69. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources / D. Watkins [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. 2015. V. 4. N 5. P. 26–32.
70. Ravve A. *Principles of Polymer Chemistry*. New York, NY: Springer New York, 2012. P. 51–53.
71. Chanda M., Roy S. K. *Characteristics of Polymers*. CHAP. *Plastics Technology Handbook*, Fourth Edition Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, 2012. P. 13–16.
72. Rogošić M., Mencer H. J., Gomzi Z. Polydispersity index and molecular weight distributions of polymers // *European Polymer Journal*. 1996. V. 32. N 11. P. 1337–1344.
73. Characterization and analysis of the molecular weight of lignin for biorefining studies / A. Tolbert [et al.] // *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2014. V. 8. N 6. P. 836–85.

74. Determination of lignin by size exclusion chromatography using multi angle laser light scattering / A. V. Gidh [et al.] // *Journal of Chromatography A*. 2006. V. 1114. N 1. P. 102–110.

75. Mass spectrometry in the biosynthetic and structural investigation of lignins / S. Reale [et al.] // *Mass Spectrometry Reviews*. 2004. V. 23. N 2. P. 87–126.

76. High-performance size exclusion chromatography of low-molecular-weight lignins and model compounds / M. E. Himmel [et al.] // *Journal of Chromatography A*. 1983. V. 267. P. 249–265.

77. Molecular weight distribution of aspen lignins from conventional gel permeation chromatography, universal calibration and sedimentation equilibrium / M. E. Himmel [et al.] // *Journal of Chromatography A*. 1990. V. 498. P. 93–104.

78. De Hoffmann E., Stroobant V. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2007. 504 p.

79. Froment P., Pla F. Determinations of Average Molecular Weights and Molecular Weight Distributions of Lignin // *ACS Symposium Series. Lignin*. 1989. V. 397. N 10. P. 134–143.

80. Characterization of lignin using multi-angle laser light scattering and atomic force microscopy / A. V. Gidh // *Analytica Chimica Acta* 2006. V. 555. N 2. P. 250–258.

81. Jönsson A.-S., Nordin A.-K., Wallberg O. Concentration and purification of lignin in hardwood kraft pulping liquor by ultrafiltration and nanofiltration // *Chemical Engineering Research and Design* 2008. V. 86(11). P. 1271–1280.

82. Isolation and structural characterization of lignin from cotton stalk treated in an ammonia hydrothermal system / S. Kang [et al.] // *International Journal of Molecular Sciences*. 2012. V. 13. N 12. P. 15209–15226.

83. Unmasking the structural features and property of lignin from bamboo / J.-L. Wen [et al.] // *Industrial Crops and Products* 2013. V. 42. P. 332–343.

84. Microwave-enhanced extraction of lignin from birch in formic acid: Structural characterization and antioxidant activity study / S. Zhou [et al.] // *Process Biochemistry*. 2012. V. 47. N 12. P. 1799–1806.

85. Investigation of the chemical modifications of beech wood lignin during heat treatment / N. Brosse [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. 2010. V. 95. N 9. P. 1721–1726.

86. Guerra A., Mendonça R., Ferraz A. Molecular weight distribution of wood components extracted from *Pinus taeda* biotreated by *Ceriporiopsis subvermispor* // *Enzyme and Microbial Technology* 2003. V. 33. N 1. P. 12–18.

87. Sannigrahi P., Ragauskas A. J., Miller S. J. Lignin Structural Modifications Resulting from Ethanol Organosolv Treatment of Loblolly Pine // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. N 1. P. 683–689.

88. Chemical transformations of *Populus trichocarpa* during dilute acid pretreatment / S. Cao [and etc.] // RSC Advances. 2012. V. 2. N 29. P. 10925–10936.
89. Structural Characterization of Switchgrass Lignin after Ethanol Organosolv Pretreatment / G. Hu [et al.] // Energy & Fuels. 2012. V. 26. N 1. P. 740–745.
90. Characterization of lignin-rich residues remaining after continuous super-critical water hydrolysis of poplar wood (*Populus albaglandulosa*) for conversion to fermentable sugars / S.-J. Moon [et al.] // Bioresource Technology. 2011. V. 102. N 10. P. 5912–5916.
91. Characterization of lignins isolated with alkaline ethanol from the hydrothermal pretreated tamarix ramosissima / L.-P. Xiao [et al.] // BioEnergy Research. 2013. V. 6. N 2. P. 519–532.
92. Bioconversion of beetle-killed lodgepole pine using SPORL: Process scale-up design, lignin coproduct, and high solids fermentation without detoxification / H. Zhou [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2013. V. 52. N 45. P. 16057–16065.
93. Comparative study of organosolv lignins from wheat straw / Xu F. [et al.] // Industrial Crops and Products. 2006. V. 23. N 2. P. 180–193.
94. Unique low-molecular-weight lignin with high purity extracted from wood by deep eutectic solvents (DES): a source of lignin for valorization / C. Alvarez-Vasco [et al.] // Green Chemistry. 2016. V. 18. N 1. P. 5133–5141.
95. Li M.-F., Sun S.-N., Xu F., Sun R.-C. Formic acid based organosolv pulping of bamboo (*Phyllostachys acuta*): Comparative characterization of the dissolved lignins with milled wood lignin // Chemical Engineering Journal. 2012. V. 179. P. 80–89.
96. Выделение, изучение и применение органосольвентных лигнинов (обзор) / Б. Н. Кузнецов [и. др.] // Журнал СФУ. Химия. 2016. Т. 9. № 4. С. 454–482.
97. Organosolv ethanol lignin from hybrid poplar as a radical scavenger: relationship between lignin structure, extraction conditions, and antioxidant activity / Pan X. [et al.] // J. Agric. Food Chem. 2006. V. 54. N 16. P. 5806–5813.
98. Азаров А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб.: СПбЛТА, 1999. 628 с.
99. Хергер Г.Л. ИК-спектры лигнина. М.: Химия, 1975. 632 с.
100. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б. Методы исследования древесины и ее производных. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с.
101. Jakab E., Faix O., Till F. Thermal decomposition of lignins studied by thermogravimetry / mass spectrometry // J. Anal. Appl. Pyrol. 1997. V. 40-41. P. 171–186.
102. Кислицын А. Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы. М.: Лесн. пром-сть, 1990. 312 с.

103. Catalytic ethanolysis of kraft lignin into high-value small-molecular chemicals over a nanostructured α -molybdenum carbide catalyst / R. Ma [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 7310–7315.
104. Hydrothermal degradation of alkali lignin to bio-phenolic compounds in sub/supercritical ethanol and water-ethanol co-solvent / S. Cheng [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. 2012. V. 97. P. 839–848.
105. Pyrolysis of lignin – a potential method for obtaining chemicals and/or fuels P. Azadi [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. V. 21. P. 506–523.
106. Catalytic conversion of biomass using solvents derived from lignin / P. Azadi [et al.] // *Green Chem.* 2012. V. 14. N 6. P. 1573–1576.
107. Selective degradation of wood lignin over noble-metal catalysts in atwo-step process / N. Yan [et al.] // *ChemSusChem*. 2008. V. 1. N 7. P. 626–629.
108. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis / H. Yang [et al.] // *Fuel*. 2007. V. 86. P. 1781–1788.
109. Kinetics and reaction chemistry for slow pyrolysis of enzymatic hydrolysislignin and organosolv extracted lignin derived from maplewood / J. Cho [et al.] // *Green Chem.* 2012. V. 14. N 2. P. 428–439.
110. Asmadi M. Kawamoto H., Saka S. Gas- and solid/liquid-phase reactions during pyrolysis of softwood andhardwood lignins // *Journal of Analytical- and Applied Pyrolysis*. 2011. V. 92. P. 417–425.
111. Analytical pyrolysis and semicontinuous catalytic hydrolypyrolysis oforganocell lignin / D. Meier [et al.] // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1993. V. 25. P. 335–347.
112. Meier D., Ante R., Faix O. Catalytic hydrolypyrolysis of lignin: influence of reaction conditions onthe formation and composition of liquid products // *Bioresource Technology*. 1992. V. 40. P. 171–177.
113. Zhang B., Huang H. J., Ramaswamy S. Reaction kinetics of the hydrothermal treatment of lignin // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2008. V. 147. N 1-3. P. 119–131.
114. Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, ricehusk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment / S. Karagoz [et al.] // *Fuel*. 2008. V. 84. P. 875–884.
115. Patwardhan P. R., Brown R. C., Shanks B. H. Understanding the fast pyrolysis of lignin // *ChemSusChem*. 2011. V. 4. N 11. P. 1629–1636.
116. Structure and pyrolysis characteristics of lignin derived from wood-powder hydrolysis residues / B. Zhang [et al.] // *Appl Biochem Biotechnol*. 2012. V. 168. N 1. P.37–46.
117. Wahyudiono, Mitsuru S., Motonobu G. Recovery of phenolic compounds through the decomposition oflignin in near and supercritical water //

Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2008. V. 47. N 9–10. P. 1609–1619.

118. Lignin fast pyrolysis: results from an international collaboration / D. J. Nowakowski [et al.] // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2010. V. 88. N 1. P. 53–72.

119. Brebu M., Cazacu G., Chirila O. Pyrolysis of lignin – a potential method for obtaining chemicals and/or fuels // Cellulose Chemistry and Technology. 2011. V. 45. P. 43–50.

120. Towards quantitative catalytic lignin depolymerization / V. Roberts [et al.] // Chemistry. 2011. V. 17. N 21. P. 5939–48.

121. Ponomarev A.V. Electron-beam decomposition of phylogenous substances: solid-to-liquid conversion // Radiation Physics and Chemistry. 2009. V. 78. N 5. P. 345–350.

122. Radiation-thermal decomposition of lignin / A.V. Ponomarev [и др.] // Mendeleev Communications. 2008. V. 18. N 3. P. 156–157.

123. Jackson M. A., Compton D. L., Boateng A. A. Screening heterogeneous catalysts for the pyrolysis of lignin // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2009. V. 85. N 1–2. P. 226–230.

124. Mullen C. A., Boateng A. A. Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources // Fuel Processing Technology. 2010. V. 91. N 11. P. 1446–1458.

125. Ma Z., Troussard E., van Bokhoven J. A. Controlling the selectivity to chemicals from lignin via catalytic fast pyrolysis // Applied Catalysis A: General. 2012. V. 423–424. P. 130–136.

126. Choi H.S., Meier D., Windt M. Rapid screening of catalytic pyrolysis reactions of Organosolv lignins with the vTI-mini fast pyrolyzer // Environmental Progress & Sustainable Energy. 2012. V. 31. N 2. P. 240–244.

127. Comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks / R. A. Silverstein [et al.] // Bioresource Technology. 2007. V. 98. N 16. P. 3000–3011.

128. Pretreatment of empty palm fruit bunch for production of chemicals via catalytic pyrolysis / M. Misson [et al.] // Bioresource Technology. 2009. V. 100. N 11. P. 2867–2873.

129. Melt extrusion of lignin and lignin /synthetic polymer blends / S. Kubo [et al.] // 11th Int. Symp. of Wood and Pulp Chemistry: Book of Proc. Nice, France. 2001. V. 2. P. 47–50.

130. Young R. A., Toriz G., Denes F. Utilization of lignin in composites with polypropylene. 11th ISWPC Int. Symp. of Wood and Pulp Chemistry. Nice, France. June 11–14, 2001. V. 1. P. 79–82.

131. Influence of lignin's structure on their antioxidant properties in polypropylene matrix / C. Pouteau [et al.] // 11th ISWPC Int. Symp. of Wood and Pulp Chemistry: Book of Proc. Nice, France. 2001. V. 2. P. 59–62.

132. Получение легкокипящих углеводородных смесей совместным пиролизом полипропилена и гидролизного лигнина / В. И. Шарыпов [и др.] // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2003. Т. 11. С. 429–436.
133. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров, М.: Мир, 1967. 450 с.
134. Study of pyrolysis and co-pyrolysis of biomass and plastics in a rotating autoclave / N.G. Beregovtsova [и др.] // *Fourth Int. Symp. «Catalytic and Thermochemical Conversion of Natural Organic Polymers»*: Book of Proc. Krasnoyarsk, Russia, 2000. P. 67–70.
135. Okuwaki A. Feedstock recycling of plastics in Japan // *Polymer Degradation and Stability*. V. 85. N 3. P. 981–988.
136. Butler E., Devlin G., McDonnell K. Waste Polyolefins to Liquid Fuels via Pyrolysis: Review of Commercial State-of-the-Art and Recent Laboratory Research // *Waste Biomass Valor.* 2011. V. 2. P. 227–255.
137. Лебедев Н. Н. *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза*. М: Химия, 1988. 592 с.
138. Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. *Химия древесины и синтетических полимеров*. СПб: ЛТА, 1999. 628 с.
139. Emsley J. Plant a tree for chemistry // *New Sci.* 1987. V. 116. No 1581. P. 39–42.
140. Гоготов А. Ф. Кигнин – потенциальный источник ценных низкомолекулярных соединений // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1994. Т.2. № 2–3. С. 597–604.
141. Чудаков М. И. *Промышленное использование лигнина*. М.: Лесная пром-сть, 1983. 154 с.
142. MacRae W. D. Biological activities of lignans // *Phythchemistry*. 1984. V. 23. P. 1207–1220.
143. Ерофеев Ю. В., Афанасьева В. Л., Глушков Р. Г. Способы получения 3,4,5-триметоксибензальдегида // *Химико-фармацевтический журнал*. 1990. № 7. С. 50–56.
144. On the Role of Retroaldol Reaction in the Process of Lignin Oxidation into Vanillin. Kinetics of the Vanillideneacetone Cleavage in Alkaline Media / V. E. Taraban'ko [и др.] // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2000. V.69. N 2. P. 361–368.
145. Худяков И. В. Кинетика быстрых бимолекулярных реакций радикалов антиоксидантов // *Итоги науки и техники. Кинетика и катализ*. 1987. Т.17. С. 116–188.
146. Исследование процессов переработки древесины и лигносульфонатов в продукты тонкого органического синтеза / В. Е. Тарабанько [и др.] // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1996. Т.4. № 4–5. С. 405–417.

147. Коропачинская Н. В., Тарабанько В. Е., Черняк М. Ю. Каталитическое окисление березовой древесины (*betula pendula roth.*) кислородом в сиреневый альдегид и ванилин // Химия растительного сырья. 2003. № 2. С. 9–13.
148. Гоготов А. Ф., Рыбальченко Н. А., Бабкин В. А. Новый вариант гомогенного катализа для селективного окисления лигнина в ароматические альдегиды // Химия растительного сырья. 2001. № 4. С. 39–44.
149. Bjorsvik H.-R., Minisci F. Fine Chemicals from Lignosulfonates. 1. Synthesis of Vanillin by Oxidation of Lignosulfonates. // Organic Process Research & Development. 1999. № 3. P. 330–340.
150. Влияние природы лигнина на эффективность каталитического окисления в ванилин и сиреневый альдегид / В. Е. Тарабанько [и др.] // Изв. РАН, сер. хим. 1995. № 2. С. 375–379.
151. Коропачинская Н. В., Тарабанько В. Е., Левданский В. А. Каталитическое окисление березового луба кислородом в сиреневый альдегид и ванилин // Химия растительного сырья. 2004. № 1. С. 27–30.
152. On mechanism of vanillin formation in catalytic oxidation of lignin with oxygen / V. E. Taraban'ko [et al.] // React. Kinet. Catal. Lett. 1995. V. 55. N1. P. 161–170.
153. Исследование кинетики и механизма образования ванилина в процессе каталитического окисления лигнинов / В. Е. Тарабанько [и др.] // Химия растительного сырья. 1997. № 2. С. 4–14.
154. Исследование процесса каталитического окисления лигносульфонатов в ванилин в проточной установке / В. Е. Тарабанько [и др.] // Журнал прикл. химии. 1996. Т. 69. № 4. С. 620–624.
155. New catalytic processes for a sustainable chemistry of cellulose production from wood biomass / B. N. Kuznetsov [et al.] // Catalysis Today. 2002. V. 7. P. 211–217.
156. Боголицын К.Г. Современные тенденции в химии и химической технологии растительного сырья // Росс. хим. журнал. 2004. Т. XLVIII. № 6. С. 105–123.
157. Evtuguin D. V. Deineko I. P., Pascoal Neto C. Oxygen delignification in aqueous organic solvents media // Cellul. Chem Technol. 1999. V. 33. N 1–2. P. 103–123.
158. Каретникова Н. В., Пен Р. З., Пен В. Р. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины // Химия растительного сырья. 1999. № 2. С. 45–47, С. 49–51.
159. Кузнецов Б.Н., Тарабанько В.Е., Кузнецова С.А. Новые каталитические методы в получении целлюлозы и других химических продуктов из растительной биомассы // Кинетика и катализ, 2008 Т. 49. № 4. С. 541–551.

160. Непенин Ю. Н. Технология целлюлозы. М.: Лесн. пром-сть, 1990. 600 с.
161. Состав низкомолекулярных продуктов делигнификации древесины березы в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – H_2SO_4 » / С. А. Кузнецова [и др.] // Химия растительного сырья. 2006. № 2. С. 19–24.
162. Антонова Г. Ф., Тюкавкина Н. А. Водорастворимые вещества лиственницы и возможности их использования // Химия древесины. 1983. № 2. С. 89–96.
163. Черняева Г. Н., Долгодворова С. Я., Бондаренко С. М. Экстрактивные вещества березы / Институт леса и древесины. Красноярск, 1986. 125 с.
164. Бабкин В. А., Леванова В. П., Исаева Л. В. Медицинские препараты из отходов гидролизного производства // Химия в интересах устойчивого развития. 1994. Т. 2. С. 559–581.
165. Effect of sulfur on catalytic gasification of lignin in supercritical water / M. Osada [et al.] // Energy & Fuels. 2007. V. 21. N 3. P. 1400–1405.
166. Conversion of lignin with supercritical water – phenol mixtures / M. Saisu [et al.] // Energy & Fuels. 2003. V. 17. N 4. P. 922–928.
167. The effect of temperature on the catalytic conversion of Kraftlignin using near-critical water / T. D. H. Nguyena [et al.] // Bioresource Technology. 2014. V. 170. P. 196–203.
168. Пути полной и экологически чистой переработки возобновляемого растительного сырья / В. В. Будаева [и др.] // Ползунов. вестник. 2009. № 4. С. 158–167.
169. Toledano A., Serrano L., Labidi J. Organosolv lignin depolymerization with different base catalysts // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2012. V. 87. N 11. P. 1593–1599.
170. Vigneault A., Johnson D. K., Chornet E. Base-catalyzed depolymerization of lignin: separation of monomers // The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2007. V. 85. N 6. P. 906–916.
171. Hydrolytic depolymerization of a steam explosion lignin / M. Heitz [et al.] // Journal of Wood Chemistry and Technology. 1995. V. 15. № 4. P. 515–528.
172. Li J., Henriksson G., Gellerstedt G. Lignin depolymerization/ repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion // Bioresource Technology. 2007. V. 98. N 16. P. 3061–3068.
173. Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking / T. Yoshikawa [et al.] // Fuel Processing Technology. 2013. V. 108. P. 69–75.

174. Process for conversion of lignin to reformulated hydrocarbon gasoline: патент 5959167 США. / Shabtai J.S., Zmierkzar W.W., Chornet E. 1999. НПК 585/24.
175. Celeghini R., Mauro L.F. Optimization of the direct liquefaction of lignin obtained from sugar cane bagasse // *Energy Sources*. 2001. V. 23. N 4. P. 369–375.
176. Chemical structures present in biofuel obtained from lignin / G. Gellerstedt [et al.] // *Energy & Fuels*. 2008. V.22. N 6. P. 4240–4244.
177. Depolymerization and hydrodeoxygenation of switch grass lignin with formic acid / W. Xu [et al.] // *ChemSusChem*. 2012. V. 5. N 4. P. 667–675.
178. Supercritical water treatment of biomass for energy and material recovery / Y. Matsumura [et al.] // *Combustion Science and Technology* 2006. V. 178. P. 509–536.
179. Efficient conversion of lignin into single chemical species by solvothermal reaction in water-p-cresol solvent / K. Okuda [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter* 2004. V. 16. P. 1325–1330.
180. Batch microreactor studies of lignin and lignin model compound depolymerization by bases in alcohol solvents / J. Miller [et al.] // *Fuel*. 1999. V. 78. P. 1363–1366.
181. Tang Z., Zhang Y., Guo Q. Catalytic hydrocracking of pyrolytic lignin to liquid fuel in supercritical ethanol // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010. V. 49. P. 2040–2046.
182. Catalytic hydrogenolysis of ethanol organosolv lignin / Nagy M. [et al.] // *Holzforschung*. 2009. V. 63. P. 513–520.
183. Ильясов С.Г., Черкашин В.А. Деполимеризация ацетонлигнина в этаноле // *Южно-Сиб. науч. вестник*. 2014. Т. 4. № 8. С.18–20.
184. Tsujino J., Kawamoto H., Saka S. Reactivity of lignin in supercritical methanol studied with various lignin model compounds // *Wood Science and Technology*. 2003. V. 37. P. 299–307.
185. Catalytic disassembly of an organosolv lignin via hydrogen transfer from supercritical methanol / K. Barta [et al.] // *Green Chemistry*. 2010. V. 12. P. 1640–1647.
186. Ильясов С. Г., Черкашин В. А., Сакович Г. В. Деполимеризация ацетонлигнина метанолом в сверхкритических условиях // *Ползунов. вестник*. 2013. №3. С. 159–162.
187. Lignin depolymerisation in supercritical carbon dioxide/acetone/water fluid for the production of aromatic chemicals / R. J. A. Gosselink [et al.] // *Bioresource Technology*. 2012. V. 106. P. 173–177.
188. Состав жидких продуктов конверсии ацетонлигнина в сверхкритическом бутаноле в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂ / В. И. Шары-

пов [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2015. Т. 8. № 3. С. 465–475.

189. Kleinert M., Barth T. Towards a lignin-cellulosic biorefinery: direct one-step conversion of lignin to hydrogen-enriched biofuel // *Energy & Fuels*. 2008. V. 22. P. 1371–1379.

190. Mullen Ch. A., Boateng A. A. Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources // *Fuel Processing Technology*. 2010. V. 91. P. 1446–1448.

191. Maa Z., Troussarda E., Bokhove J. A. Controlling the selectivity to chemicals from lignin via catalytic fast pyrolysis // *Applied Catalysis A: General*. 2012. V. 423–424. P. 130–136.

192. Effect of operating conditions on the coke nature and HZSM-5 catalysts deactivation in the transformation of crude bio-oil into hydrocarbons / Ibanez M. [et al.] // *Catalysis Today*. 2012. V. 195. P. 106–113.

193. Catalytic depolymerization and deoxy-genation of lignin / C. Zhao [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. 2009. V. 48. P. 3987–3990.

194. Jacson M., Compton D., Boateng A. Screening heterogeneous catalysts for the pyrolysis of lignin // *Journal of Analytical and Applied pyrolysis*. 2009. V. 85. P. 226–230.

195. Catalytic Depolymerization of Lignin in Supercritical Ethanol / X. Huang [et al.] // *ChemSusChem*. V. 7. N 8. 2014. P. 2276–2288.

196. Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass / T. Ennaert [et al.] // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. P. 584–611.

197. Wang H., Tucker M., Ji Y. Recent Development in Chemical Depolymerization of Lignin: A Review // *Journal of Applied Chemistry*. 2013. Article ID 838645. 9 p.

198. Oxidative cracking of aromatic compounds related to lignin constituents with steam using $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--FeOX}$ catalyst / T. Yoshikawa [et al.] // *Journal of the Japan Petroleum Institute*. 2010. V. 53. P. 178–183.

199. Development of a new conversion process consisting of hydrothermal treatment and catalytic reaction using $\text{ZrO}_2\text{--FeOX}$ catalyst to convert fermentation residue into useful chemicals / S. Funai [et al.] // *Topics in Catalysis*. 2010. V. 53. P. 654–658.

200. Recovery of useful chemicals from oil palm shell-derived oil using zirconia supporting iron oxide catalysts / D. Na-Ranong [et al.] // *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2008. V. 25. P. 426–430.

201. Recovery of useful hydrocarbons from oil palm waste using ZrO_2 supporting FeOOH catalyst / T. Masuda [et al.] // *Chemical Engineering Science*. 2001. V. 56. P. 897–904.

202. Resorcinol-formaldehyde based porous carbon as an electrode material for supercapacitors / Y. Zhu [et al.] // *Carbon*. 2007. V. 45. N 1. P. 160–165.

203. Yamamoto T., Ohmori T., Kim Y. Preparation and characterization of monodisperse carbon cryogel microspheres // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008. V. 112. N 1–3. P. 211–218.

204. Деполимеризация органосольвентного лигнина березы в среде сверхкритического этанола в присутствии твердых катализаторов / А. Б. Аюшеев [и др.] // *Журнал СФУ. Химия*. 2016. Т. 9. №3. С. 353–370.

205. Термоконверсия лигнина в среде сверхкритического этанола в присутствии твердых кислотных катализаторов / Б. Н. Кузнецов [и др.] // *Кинетика и катализ*. 2015. Т. 56. № 4. С. 436–444.

206. Исследование 1,1-диэтоксиэтана как компонента дизельного топлива / Ахметзянов А. М. [и др.] // *Химия и химическая технология*. 2009. Т. 52. № 11. С. 119–122.

207. Kleinert M., Barth T. Phenols from Lignin // *Chemical Engineering and Technology*. 2008. V. 31. P. 736–745.

208. Kleinert M., Barth T. Towards a Lignin-cellulosic Biorefinery: Direct One-Step Conversion of Lignin to Hydrogen-Enriched Biofuel // *Energy & Fuels*. 2008. N 22. P.1371–1379.

209. Heitner C., Dimmel D., Schmidt J. Lignin and Lignans: Advances in Chemistry. CRC Press, 2010. 683 p.

210. Catalytic depolymerization of lignin macromolecule to alkylated phenols over various metal catalysts in supercritical tert-butanol / J.Y. Kim [et al.] // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015. V. 113. P. 99–106.

211. Composition Analysis of Organosolv Lignin and Its Catalytic Solvolysis in Supercritical Alcohol / J. Hu [et al.] // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. N.7. P. 4260–4266.

212. Depolymerization of organosolv lignin using doped porous metal oxides in supercritical methanol / G.Warner [et al.] // *Bioresource Technology*. 2014. V. 161. P. 78–83

213. Huijgen W. J. J., Reith J. H., den Uil H. Pretreatment and fractionation of wheat straw by an acetone-based organosolv process // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. N20. P. 10132–10140.

214. Zhao X. B., Cheng K. K., Liu D. H. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2009. V.82. N5. P.815–819.

215. Conversion of Lignin to Phenol-Rich Oil Fraction under Supercritical Alcohols in the Presence of Metal Catalysts / J-Y. Kim [et al.] // *Energy & Fuels*. 2015. V.29. N.8. P. 5154–5163.

216. Lignin depolymerisation by nickel supported layered-double hydroxide catalysts / M.R. Sturgeon [et al.] // *Green Chem.* 2014. V. 16. P. 824–835.

217. Lignin depolymerization (LDP) in alcohol over nickel-based catalysts *via* a fragmentation–hydrogenolysis process / Q. Song [et al.] // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. P. 994–1007.
218. Ermakova, M. A., Ermakov, D. Y. High-loaded nickel–silica catalysts for hydrogenation, prepared by sol–gel: Route: structure and catalytic behavior // *Applied Catalysis A: General*. 2003. V. 245. P. 277–288.
219. Stabilized Ni-based catalysts for bio-oil hydrotreatment: Reactivity studies using guaiacol / M. V. Bykova [et al.] // *Catalysis Today*. 2014. V. 220–222. P. 21–31.
220. Состав жидких продуктов конверсии ацетонлигнина в сверхкритическом бутаноле в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂ / В. И. Шарыпов [и др.] // *Журнал СФУ. Химия*. 2015. Т. 8. № 3. С. 465–475.
221. Production of phenols from lignin-derived slurry liquid using iron oxide catalyst / T. Yoshikawa [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. V. 146. P. 289–297.
222. Ralph J., Hatfield R.D. Pyrolysis-GC-MS characterization of forage materials // *J. Agric. Food Chem.* 1991. V. 39. N 8. P. 1426–1437.
223. Nelson V. *Introduction to Renewable Energy*. CRC Press, 2011. 384 p.
224. Kjällstrand J., Ramnäs O., G. Petersson. Gas chromatographic and mass spectrometric analysis of 36 lignin-related methoxyphenols from uncontrolled combustion of wood // *Journal of Chromatography A*. 1998. V. 824. P. 205–210.
225. Greiner E., Kalin T., Inoguchi Y. *Marketing Research Report: Activated Carbon*, Chemical Economics Handbook. SRI Consulting, 2010. P. 5.
226. Marsh H., Rodríguez-Reinoso F. *Activated Carbon*. Amsterdam: Elsevier, 2006. 554 p.
227. Lignin: untapped biopolymers in biomass conversion technologies / Manimaran Ayyachamy [et al.] // *Biomass Conv. Bioref.* 2013. № 3. P. 255–269.
228. Suhas S., Carrott P. J. M., Carrott M. M. L. R. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review // *Biores. Technol.* 2007. V. 98. P. 2301–2312.
229. Получение активных углей на основе термического разложения биомассы / Н. К. Лунева [и др.] // *Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности: материалы Международного экологического конгресса*. Санкт-Петербург, 2000. Т. 1. С. 582.
230. Бельков В. М. Методы, технологии и концепция утилизации углеродсодержащих промышленных и твердых бытовых отходов // *Химическая промышленность*. 2000. № 11. С. 8–25.
231. Сорбционные свойства активного угля, полученного из хлопкового лигнина, и его применение для очистки воды от органических ве-

ществ / М. П. Юнусов [и др.] // Химия и технология воды. 2001. Т.23. № 6. С. 607–611.

232. Исследование сорбции золота из водного раствора лигниновым активированным углем / М. П. Юнусов [и др.] // Химическая промышленность. 2003. № 8. С. 8–11.

233. Исследование влияния модифицирования на процесс формирования поверхностных центров активных углей, полученных из хлопкового лигнина / М. П. Юнусов [и др.] // Химическая промышленность. 2003. № 8. С. 3–7.

234. Fractal dimensions of activated carbons prepared from lignin by chemical activation / J. Hayashi [et al.] // Carbon. 2002. V. 40. N 4. P. 630–632.

235. Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation / K. Fu [et al.] // Chem. Eng. J. 2013. V. 228. N 15. P. 1074–1082.

236. High surface area activated carbon prepared from black liquor in the presence of high alkaline metal content / X. Zhao [et al.] // J. Chem. Eng. Japan 2010. V. 43. P. 1029–1034.

237. Rodriguez-Mirasol J., Cordero T., Rodriguez J.J. Activated carbons from CO₂ partial gasification of eucalyptus kraft lignin // Energy Fuels. 1993. V 7, P. 133–138.

238. Suhas, Carrott P.J.M., Ribeiro Carrott M.M.L. Using alkali metals to control reactivity and porosity during physical activation of demineralised Kraft lignin // Carbon. 2009. № 47. N 4. P. 1012–1017.

239. Production, characterization and application of activated carbon from brewer's spent grain lignin / S. I. Mussatto [et al.] // Biores. Technol. 2010. V. 101. N 7. P. 2450–2457.

240. Maldhure A.V., Ekhe J. Preparation and characterizations of microwave assisted activated carbons from industrial waste lignin for Cu (II) sorption // Chem. Eng. J. 2011. V. 168. P. 1103–1111.

241. Kriaa A., Hamdi N., Srasra E. Removal of Cu (II) from water pollutant with Tunisian activated lignin prepared by phosphoric acid activation // Desalination 2010. V. 250. N 1. P. 179–187.

242. Maldhure A.V., Ekhe J.D. Microwave treated activated carbon from industrial waste lignin for endosulfan adsorption // J. Chem. Technol. and Bio-technol. 2011. V. 86. N 8. P. 1074–1080.

243. Методы термохимической активации в синтезе активных углей из технических лигнинов / М. Г. Белецкая [и др.] // Известия вузов. Лесной журнал 2011. № 6. С. 125–132.

244. Белецкая М. Г., Богданович Н. И. Формирование адсорбционных свойств нанопористых материалов методом термохимической активации // Химия растительного сырья 2013. № 3. С. 77–82.

245. Исмаилова М. Г. Влияние условий карбонизации на формирование пористой структуры активированного угля из хлопкового лигнина // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 2. С. 228–231.
246. Highly stable Fe on activated carbon catalysts for CWPO upon FeCl₃ activation of lignin from black liquors / J.A. Zazo [et al.] // Catal. Today 2012. V. 187. N 1. P.115–121.
247. Adsorption of methyl orange using activated carbon prepared from lignin by ZnCl₂ treatment / K. Mahmoudi [et al.] // Russ. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. N 8. P. 1294–1300.
248. Высокоэнергетические литиевые источники тока на основе гидролизного лигнина / Д. П. Опра [и др.] // Вестник ДВО РАН. 2012. № 2. С. 111–116.
249. Production of activated carbon by K₂CO₃ activation treatment of cornstalk lignin and its performance in removing phenol and subsequent bioregeneration / Y. Sun [et al.] // Environ Technol. 2010. V. 31. N 1. P. 53–61.
250. High energy density supercapacitors from lignin derived submicron activated carbon fibers in aqueous electrolytes / Hu Sixiao [et al.] // J. of Power Sources. 2014. V. 270. P. 106–112.
251. Carrott P.J.M., Ribeiro Carrott M.M.L., Suhas. Comparison of the Dubinin–Radushkevich and Quenched Solid Density Functional Theory approaches for the characterisation of narrow microporosity in activated carbons obtained by chemical activation with KOH or NaOH of Kraft and hydrolytic lignins // Carbon. 2010. V. 48. N 14. P. 4162–4169.
252. Statistical optimization of the synthesis of highly microporous carbons by chemical activation of Kraft lignin with NaOH / V. Torné-Fernández [et al.] // J. Chem. Eng. Data 2009. V. 54. P. 2216–2221.
253. Zou Y., Han B.-X. Preparation of activated carbons from Chinese coal and hydrolysis lignin // Adsorp. Sci. Technol. 2001. V. 19. P. 59–72.
254. Fundamental aspects of biomass carbonization. / V. Strezov [et al.] // J. Appl. Pyrolysis. 2007. V. 79. P. 91–100.
255. Babel K., Jurewicz K. KOH activated lignin based nanostructured carbon exhibiting high hydrogen electrosorption // Carbon. 2008. V. 46. P. 1948–1956.
256. Исследование термощелочной активации лигнина из соломы пшеницы, строения и свойств получаемых активных углей / Н.М.Микова [и др.] // Химия растительного сырья. 2014. № 3. С. 227–234.
257. 1. A. Huidobro, A. C. Pastor, F. Rodriguez-Reinoso. Preparation of activated carbon cloth from viscous rayon: Part IV. Chemical activation // Carbon. 2001. V. 39. N 3. P. 389–398.

258. Preparation of activated carbons from lignin by chemical activation / J. Hayashi [et al.] // Carbon. 2000. V. 38. P. 1873–1878.
259. Activated carbons prepared by pyrolysis of mixtures of carbon precursor/alkaline hydroxide / M. A. Lillo–Rodenas [et al.] // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2007. V. 80. P. 166–174.
260. Catalytic performance of porous carbons obtained by chemical activation / Rui-Qin Sun [et al.] // Carbon. 2008. V. 46. P. 1757–1764.
261. About reaction occurring during chemical activation with hydroxides / M. A. Lillo–Rodenas [et al.] // Carbon. 2004. V. 42. P. 1371–1373.
262. Kubo S., Uraki Y., Sano Y. Catalytic graphitization of hardwood acetic acid lignin with nickel acetate // J. Wood Sci. 2003. V. 49. P. 188–192.
263. Xue R., Shen Z. Formation of graphite-potassium intercalation compounds during activation of MCMB with KOH // Carbon. 2003. V. 41. P. 1851–1864.
264. Иванов И. П., Микова Н. М. Оптимизация процесса синтеза нанопористых углеродных материалов при термохимической активации лигнина древесины березы // Журнал СФУ. Химия. 2016. Т. 9. № 1. С. 78–88.
265. Кузнецов Б. Н. Каталитические методы в получении химических продуктов из древесной биомассы // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. Т. 6. С. 383–396.
266. Everett D. H. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry // Pure and Applied Chemistry. 1972. V. 31. V. 4. P. 577–638.
267. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials / N. Job [et al.] // Carbon. 2005. V. 43. N 12. P. 2481–2494.
268. Smirnova I., Suttiruengwong I., Arlt W. Feasibility study of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels as drug delivery systems // Journal of Non-Crystalline Solids. 2004. V. 350. P. 54–60.
269. García-González C.A., Alnaief M., Smirnova I. Polysaccharide-based aerogels. Promising biodegradable carriers for drug delivery systems // Carbohydrate Polymers. 2011. V. 86. N 4. P. 1425–1438.
270. Thermal conductivities study on silica aerogel and its composite insulation Materials International / G. Wei [et al.] // Journal of Heat and Mass Transfer. 2011. V. 54. P. 2355–2366.
271. Polyurethane-based organic aerogels' thermal performance / G. Bismans [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. 1998. V. 225. P. 36–40.
272. Gorle B. S. K., Smirnova I., McHugh M.A. Adsorption and thermal release of highly volatile compounds in silica aerogels // Journal of Supercritical Fluids. 2009. V. 48. P. 85–92.

273. Casas L., Estop E., Molins E., Harris K. D. M., Xu M. A new route to aerogels: Monolithic silicacryogels / A. Pons [et al.] // *Journal of Non-Crystalline* 2012. V. 358. P. 461–469.
274. Robitzer M., Di Renzo F., Quignard F. Alginate aerogels as adsorbents of polar molecules from liquid hydrocarbons: Hexanol as probe molecule / R.R. Escudero [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. 2009. V. 75. P. 52–57.
275. Vincent T., Quignard F., Robitzer M., Guibal E. Palladium supported on chitosan hollow fiber for nitrotoluene hydrogenation / F. Peirano [et al.] // *Journal of Membrane Science*. 2009. V. 239. N 1–2. P. 30–45.
276. Girgis B., Attia A., Fathy N. Potential of nano-carbon xerogels in the remediation of dye-contaminated water discharges // *Desalination*. 2011. V. 265. N 1–3. P. 169–176.
277. Influence of carbon xerogel textural properties on the dynamic adsorption of methyl iodide / M. Almazán-Almazán [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. 2011. V. 173. N 1. P. 19–28.
278. Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on Pd–Ag catalysts supported on tailored texture carbon xerogels / N. Job [et al.] // *Catalysis Today*. 2005. V. 102–103. P. 234–241.
279. Moreno-Castilla C., Maldonado-Hódar F. Carbon aerogels for catalysis applications: An overview // *Carbon*. 2005. V. 43. N 3. P. 455–465.
280. Cryo- and xerogel carbon supported PtRu for DMFC anodes / C. Arbizzani [et al.] // *Journal of Power Sources*. 2007. V. 172. N 2. P. 578–586.
281. Yuan X., Chao Y., Ma Z., Deng X. Preparation and characterization of carbon xerogel (CX) and CXSiO composite as anode material for lithium-ion battery // *Electrochemistry communications*. 2007. V. 9. N 10. P. 2591–2595.
282. Pekala R. W., Kong F. M. A Synthetic Route to Organic Aerogels - Mechanism, Structure, and Properties / *Proceedings of the 2nd International Symposium on Aerogels (ISA2)* // *Journal de Physique Colloques*. 1989. V. 50. N C4. P. C4–33.
283. Al-Muhtaseb S. A., Ritter J. A. Preparation and Properties of Resorcinol–Formaldehyde Organic and Carbon Gels // *Advanced Materials*. 2003. V. 15. N 2. P. 101–114.
284. Pekala R. W., Alviso C. T. A New Synthetic Route to Organic Aerogels // *MRS Proceedings*. 1990. V. 180. P. 791–795.
285. Panariello F., Marien J., Crine M., Pirard J. P., Leonard A. Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol–formaldehyde gels / N. Job [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006. V. 352. P. 24–34.
286. Carbon aerogels for electrochemical applications / R.W. Pekala [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998. V. 225. P. 74–80.

287. Scherdel C., Reichenauer G. Carbon xerogels synthesized via phenol-formaldehyde gels // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. V.126. P. 133–142.
288. Cellulose-based aerogels / F. Fischer [et al.] // *Polymer*. 2006. V. 47. N 22. P. 7636–7645.
289. Aaltonen O., Jauhiainen O. The preparation of lignocellulosic aerogels from ionic liquid solutions // *Carbohydrate Polymers*. 2009. V. 75. N 1. P. 125–129.
290. Condensed tannins extraction from grape pomace: Characterization and utilization as wood adhesives for wood particleboard / L. Ping [et al.] // *Industrial Crops and Products*. 2011. V. 34. N 1. P. 907–914.
291. Pizzi A. *Advanced wood adhesives technology*. New York: Marcel Dekker, 1994. 304 p.
292. Pizzi A. *Wood adhesive chemistry and technology* 1st ed. – New York: Dekker, 1983. 364 p.
293. Pizzi A., Mittal K. L. *Handbook of Adhesive Technology*, Revised and Expanded 2nd ed. – Basel: CRC Press, 2003. 1036 p.
294. Extraction of condensed tannins from grape pomace for use as wood adhesives / L. Ping [et al.] // *Industrial Crops and Products*. 2011. V. 33. P. 253–257.
295. Influence of supercritical drying fluid on structure and properties of organically modified silica aerogels / N. Hfising [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1995. V. 186. P. 37–43.
296. Microwave heating processes involving carbon materials / J. A. Menéndez [et al.] // *Fuel Processing Technology*. 2010. V. 91. P. 1–8.
297. Preparation and characterization of organic aerogels from a lignin - resorcinol - formaldehyde copolymer / F. Chen [et al.] // *BioResources*. 2011. V. 6. N 2. P. 1262–1272.
298. Chen F., Li J. Synthesis and Structural Characteristics of Organic Aerogels with Different Content of Lignin // *Advanced Materials Research*. 2010. V. 113–116. P. 1837–1840.
299. Raman S.P., Gurikov P., Smirnova I. Hybrid alginate based aerogels by carbon dioxide induced gelation: Novel technique for multiple applications // *Journal of Supercritical Fluids*. 2015. V. 106. P. 23–33.
300. Novel non-cytotoxic alginate-lignin hybrid aerogels as scaffolds for tissue engineering / A. Sakeena [et al.] // *Journal of Supercritical Fluids*. 2015. V. 105. P. 1–8.
301. Cellulose as an adhesion agent for the synthesis of lignin aerogel with strong mechanical performance, Sound-absorption and thermal Insulation / C. Wang [et al.] // *Scientific Reports* 2016. V. 6. P. 32383.

302. Flexible, highly graphitized carbon aerogels based on bacterial cellulose/lignin: Catalyst-free synthesis and its application in energy storage devices / X. Xu [et al.] // *Advanced Functional Materials*. 2015. V. 25. N 21. P. 3193–3202.
303. Renewable Lignin-Based Xerogels with Self-Cleaning Properties and Superhydrophobicity / Y. Yang [et al.] // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2014. V. 2. N 7. P. 1729–1733.
304. Castro C. D., Quintana G. C. Mixture Design Approach on the Physical Properties of Lignin-Resorcinol-Formaldehyde Xerogels // *International Journal of Polymer Science*. 2015. Article ID 272851. 11 p.
305. Perez-cantu L., Liebner F., Smirnova I. Preparation of aerogels from wheat straw lignin by cross-linking with oligo(alkylene glycol)- α,ω -diglycidyl ethers // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014. V. 195. P. 303–310.
306. Forgacz C., Birot M., Deleuze H. Synthesis of porous emulsion-templated monoliths from a pulp mill by-product // *Journal of Applied Polymer Science* 2013. V. 129. N 5. P. 2606–2613.
307. Synthesis of Porous Emulsion-Templated Monoliths Using a Low-Energy Emulsification Batch Mixer / C. Forgacz [et al.] // *Journal of Polymers and the Environment* 2013. V. 21. N 3. P. 683–691.
308. New tannin – lignin aerogels / L.I. Grishechko [et al.] // *Industrial Crops & Products* 2013. V. 41. P. 347–355.
309. Lignin – phenol – formaldehyde aerogels and cryogels / L. I. Grishechko [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013. V. 168. P. 19–29.
310. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity / K.S.W. Sing [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. 1985. V. 57. N 4. P. 603–619.
311. Brown N. Polymerization of Formaldehyde // *Journal of Macromolecular Science: Part A. Chemistry*. 1967. V. 1. N 2. P. 209–230.
312. Hon D. N. S. Chemical Modification of Lignocellulosic Materials. CRC Press, 1995. 384 p.
313. Pandey K. K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy // *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. V. 71. N 12. P. 1969–1975.
314. El Mansouri N. E., Yuan Q., Huang F. Characterization of alkaline lignins for use in phenol – formaldehyde and epoxy resin // *BioResources*. 2011. V. 6. N 3. P. 2647–2662.
315. Low-density organic and carbon aerogels from the sol–gel polymerization of phenol with formaldehyde / D. Wu [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2005. V. 351. N 10-11. P. 915–921.
316. Perez-Caballero F., Peikolainen A.L., Koel M. Preparation of nanostructured carbon materials // *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry*. 2008. V. 57. N 1. P. 48–53.

317. Improvement of mesoporosity of carbon cryogels by acid treatment of hydrogels / K. Kraiwattanawong [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. 2008. V. 115. N 3. P. 432–439.

318. Preparation of carbon cryogels from wattle tannin and furfural / K. Kraiwattanawong [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. 2007. V. 98. N 1–3. P. 258–26.

319. The use of tannin to prepare carbon gels. Part II. Carbon cryogels / A. Szczurek [et al.] // Carbon. 2011. V. 49. N 8. P. 2785–2794.

320. The use of tannin to prepare carbon gels. Part I: Carbon aerogels / A. Szczurek [et al.] // Carbon. –2011. V. 49. N 8. P. 2773–2784.

321. «Blue glue»: A new precursor of carbon aerogels / G. Amaral-Labat [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. 2012. V. 158. P. 272–280.

322. Structure and electrochemical capacitance of carbon cryogels derived from phenol–formaldehyde resins / A. Szczurek [et al.] // Carbon. 2010. V. 48. N 13. P. 3874–3883.

323. Bimodal activated carbons derived from resorcinol-formaldehyde cryogels / A. Szczurek [et al.] // Science And Technology Of Advancedmaterials. 2011. V. 12. N 3. P. 1–12.

Научное издание

Кузнецов Борис Николаевич

**ПЕРЕРАБОТКА ЛИГНИНА
В ЦЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ
И НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Монография

Редактор *И. Н. Байкина*

Компьютерная верстка *Н. Г. Дербенёвой*

Подписано в печать 21.05.2018. Печать плоская. Формат 60×84/16
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 14,0. Тираж 500 экз. Заказ № 3426

Библиотечно-издательский комплекс
Сибирского федерального университета
660041, Красноярск, пр. Свободный, 82а
Тел. (391) 206-26-67; <http://bik.sfu-kras.ru>
E-mail: publishing_house@sfu-kras.ru