

УДК 544.476

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ФОРМИРОВАНИЯ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА НА КОНВЕРСИЮ ЛИГНИНА В ПРОЦЕССЕ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2019 г. О. В. Арапова^{1, *}, О. Г. Эллерт², Р. С. Борисов¹, А. В. Чистяков¹,
А. Ю. Васильков³, М. В. Цодиков¹, А. Е. Гехман²

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*E-mail: arapova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 27.06.2018 г.

После доработки 03.07.2018 г.

Принята к публикации 26.07.2018 г.

Представлены результаты по каталитической гидрогенизационной переработке лигнина в среде растворителя-донора водорода. Никельсодержащие системы наносили непосредственно на поверхность лигнина в количестве от 1.5 до 3.4 мас. %. Нанесение никелевых систем осуществляли двумя методами: из водного раствора $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и коллоидного раствора никелевых частиц в толуоле, полученных методом металлопарового синтеза (МПС). В качестве растворителя-донора водорода использовали тетралин в соотношении тетралин/лигнин = 1. Гидрогенизацию проводили во вращающемся автоклаве при температуре 400°C и давлении 100 атм. Показано, что предварительная активация никельсодержащего лигнина ультразвуковым облучением (УЗО) 39 кГц в течение 20 мин приводит к практически исчерпывающему превращению органической массы: продукты, полученные в процессе гидрогенизации, состоят из 13.1 газа и 86.3 мас. % жидких углеводородов (УВ). Жидкий гидрогенизат содержит ароматические УВ и нелетучие конденсированные соединения со средней мол. массой 300 Да. Методами электронной микроскопии и магнитной восприимчивости исследовано воздействие ультразвуковой обработки (УЗО) на никельсодержащий лигнин и эволюция никельсодержащих компонентов в процессе гидродеполимеризации лигнина.

Ключевые слова: лигнин, гидрогенизационное превращение, ультразвуковая активация, гидродеполимеризация.

DOI: 10.1134/S0028242119010052

Текущий 21 в. озаменован интенсивным поиском источников энергии и энергоносителей, альтернативных углеродсодержащим природным депозитам [1–7]. Значительную роль в этом направлении играет поиск перспективных подходов к превращению возобновляемого сырья и продуктов биомассы в компоненты топлив и важные мономеры [3–7]. В последнее десятилетие разработаны эффективные методы превращения основных продуктов биомассы, таких как этанол, растительные масла, а также глицерин с использованием перспективных и промышленных катализаторов, применение которых позволило достичь высокой селективности в образовании алканов [8], олефинов [9] и ароматических УВ [10]. Одной из важных задач на сегодняшний день является разработка эффективных методов переработки лигнина, как отходов, накапливающихся в процессе выделения целлюлозы, причем запасы этих отходов оцениваются в 150 млн т в год [8, 9].

Лигнин является биологическим строительным материалом в древесной растительности, в бамбуке, травах и отходах сельского хозяйства. Представляет собой наиболее сложный объект для переработки в ряду возможных источников растительного происхождения [10, 11]. Устойчивость лигнина обусловлена молекулярной структурой, сформированной сшитыми полимерными цепями, состоящими из ароматических соединений [10–12]. Лигноцеллюлозное сырье подвергают переработке главным образом для выделения целлюлозы с использованием каталитического гидролиза, а также термического и каталитического пиролиза [9]. Значительно меньшее число работ посвящено деполимеризации отходов лигнина, полученных после выделения целлюлозы [13, 14]. Предварительная обработка лигноцеллюлозного сырья и тип используемых катализаторов существенно влияет на степень его превращения в продукты нефтехимии, а также на их состав.

Окисление предпочтительно проводят в присутствии медьсодержащего катализатора, с выходом мономеров до 10% [13]. Главным приемом для успешной деполимеризации является предварительная обработка лигнина путем щелочной варки [15], органосольвентной варки [16], сульфитной варки [17], а также разбавления кислотой [18]. Предварительная обработка приводит к гомогенному фракционированию лигнина и облегчает разрушение линейной β -O-4 связи между полимерными блоками. При этом от вида предварительной обработки и pH среды зависит состав получаемых продуктов [15]. Для более эффективной переработки используют катализаторы [16].

Перспективным направлением деполимеризации органической массы лигнина (ОМЛ) является каталитический гидрогенолиз [19–23], в т.ч. с использованием микроволнового излучения (МВИ) [24–27]. В работах [26, 27] скоростную газификацию лигнина проводили при стимулировании МВИ в присутствии наноразмерных частиц Ni и Fe, предварительно нанесенных непосредственно на поверхность лигнина. Процесс газификации вели в плазменно-каталитическом режиме. Было установлено, что газификации подвергаются главным образом концевые метокси- и альдольные группы. Конверсия лигнина составляла 60–65% при селективности в образовании синтез-газа 94%. Ароматическая часть лигнина подвергалась дегидрированию и последующей конденсации в графитоподобный углерод.

Процессы жидкофазной гидрогенизации лигнина обычно проводят с использованием ряда гетерогенных катализаторов в растворе донора водорода [11, 28]. Превращение лигнина в ароматические УВ проводили в присутствии металлсодержащих гетерогенных катализаторов на основе Al_2O_3 [12, 18] и цеолита ZSM-5 [28]. В качестве жидких доноров водорода используют воду с примесью серной и фосфоровольфрамовой кислот [12, 18] или водный раствор щелочи [27]. В процессах пиролиза образуется до 30–40% газообразных продуктов, значительное количество “биомасла” с мол. массой от 2000 до 5000 Да, а также углеродных отложений [18].

Ранее была показана высокая конверсия органической массы бурого угля (ОМУ) при использовании наноразмерных никель- и железомолибденовых систем, нанесенных непосредственно на поверхность бурого угля в количестве не превышающим 1.5% [29, 30]. При гидрогенизации в растворе тетралина, как модельного растворителя, или нефтяных тяжелых фракций, при повышенном давлении (80–100 атм) превращение ОМУ достигает 80–90%. В этих работах было показано, что основная роль наноразмерных металлсодержащих катализаторов сводится к разложению углеродных макромолекул и быстрой регенерации растворителя-донора водорода. Используя этот метод для жидкофазной гидроге-

низации целлюлозы древесного происхождения, было показано, что предварительная обработка никельсодержащей целлюлозы УЗО приводит к пятикратному возрастанию скорости ее гидродеполимеризации и превращения в УВ [31].

В настоящей работе представлены результаты по влиянию ультразвуковой обработки УЗО и способа формирования никельсодержащих катализаторов на конверсию смешанного лигнина в процессе жидкофазной гидрогенизации в растворе модельного донора водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали лигнин, накапливаемый в виде остатков при производстве целлюлозы методом сульфатной варки на ООО “Вятский целлюлозно-бумажный комбинат”, Кировская область. Химический состав исходного лигнина исследовали методами атомно-абсорбционной спектроскопии и лазерной масс-спектрометрии на установке ЭМАЛ-2. Методика приведена в [32]. Состав ОМЛ, мас. %: С – 58.1, Н – 5.4, Al – 1.2, Si – 3.1, Ca – 0.6, Fe – 0.8, Mg – 0.04, S – 1.2, N – 0.2, O – 28.9, остальные – 0.5 (содержание каждого компонента менее 0.05%).

Реагенты, растворители и газы: тетралин (Sigma-Aldrich, 99%); $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (Aldrich, 98%); фольга Ni (Sigma-Aldrich, 99.99%); Ar и He (ос. ч., 99.99%), H_2 (ос. ч., 99.99%).

В табл. 1 представлены образцы, которые были подготовлены для гидрогенизации лигнина. Обр. 1 – исходный лигнин; обр. 2 – исходный лигнин, подвергнутый активации УЗО. Обр. 3–6 – никельсодержащие, полученные различным способом.

Для приготовления Ni-содержащего лигнина использовали две различные методики. В первом случае никель наносили из водных растворов ацетата никеля $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ методом пропитки лигнина по влагоемкости. Для этого водный раствор ацетата никеля, содержащий 1.5% и 3.4% Ni, приливали к 4 г лигнина; затем образцы лигнина выдерживали 2 ч в закрытой емкости, периодически перемешивая. Влажный лигнин сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч и в сушильном шкафу при температуре 110°C в течение 2 ч. Содержание никеля в лигнине определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Таким образом были получены образцы, содержащие 1.5 и 3.4 мас. % Ni – обр. 3 и 4, соответственно (табл. 1).

Обр. 5 был подвергнут УЗО в процессе нанесения 2.0% ацетата никеля. Облучение лигнина ультразвуковыми волнами мощностью 39 КГц проводили в водном растворе ацетата никеля в объемном соотношении раствор $Ni(ac)_2$ /лигнин = 1. В ходе облучения температура раствора поднималась от комнатной до 80°C. Мощность облучения была максимальной (50 кГц); при ней в течение 20 мин частицы лигнина были распределены в

Таблица 1. Степень конверсии и распределение продуктов гидрогенизационного превращения лигнина

№	Описание образца	W газ, мас. %	W гидрогенизата, мас. %		W _{ТВ} , мас. %	α, %	Доля поглощен- ного H ₂ , л/г
			всего	летучие			
1	Лигнин	18.1	70.6	9	11.3	87	0.26
2	Лигнин + УЗО	19.3	74	13	6.7	93	0.23
3	Лигнин + 1.5% Ni	18.5	76.2	9	5.3	94	0.55
4	Лигнин + 3.4% Ni	15.8	81.2	12	3.0	95	0.62
5	Лигнин + 2.0% Ni + УЗО	13.1	86.3	17	0.6	>99	0.7
6	Лигнин + 2.2% Ni (МПС)	12.5	81.5	20	6.0	95	0.57

α – конверсия, %, W – выход продуктов гидрогенизации, мас. %.

жидкой фазе раствора ацетата никеля. При мощности >50 кГц наблюдалось испарение воды за более короткое время. Время облучения соответствовало ранее проведенному эксперименту с целлюлозой древесного происхождения [31]. В процессе облучения (20 мин) образец лигнина поглощал водный раствор ацетата никеля. После предварительного УЗО никельсодержащий лигнин сушили так, как и обр. 3 и 4.

По второй методике никель наносили из коллоидного раствора частиц металла в толуоле, полученного методом металлопарового синтеза (МПС) [33, 34]. Этим способом был получен образец, содержащий 2.2 мас. % Ni (обр. 6, табл. 1). После нанесения на лигнин образец был высушен на воздухе в течение 10 ч, а затем в вакуумном шкафу при температуре 60–80°C и остаточном давлении 1 Торр.

Методика проведения жидкофазной гидрогенизации лигнина. Для гидрогенизации использовали смесь лигнина с тетралином в объемном соотношении лигнин/тетралин = 1. Для загрузки в реактор брали 50 см³ (20 г) лигнина. Опыты по жидкофазной гидрогенизации осуществляли во вращающемся стационарном реакторе при температуре 400°C и давлении водорода 95–100 атм в течение 2-х ч. Для сравнения были проведены опыты по жидкофазной гидрогенизации исходного лигнина, а также лигнина, предварительно обработанного УЗО (обр. 1, табл. 1).

После окончания каталитического эксперимента и охлаждения установки определяли количество выделившегося газа, состав которого анализировали методом газовой хроматографии. Жидкую часть гидрогенизата отделяли от твердого остатка фильтрованием. Отфильтрованный остаток на фильтровальной бумаге высушивали на воздухе, затем сушку проводили в вакуумном шкафу при 60°C. Количество остатка определяли взвешиванием. После сушки определяли элементный состав оставшейся твердой фазы.

Конверсию лигнина определяли как:

$$\alpha = \frac{A_{\text{исх}} C_{\text{исх}} - A_{\text{гидр}} C_{\text{гидр}}}{A_{\text{исх}} C_{\text{исх}}} \times 100\%, \text{ где}$$

$A_{\text{исх}}$, $A_{\text{гидр}}$ – масса исходной загрузки и оставшегося на фильтре углеродного остатка после гидрогенизации и фильтрации; $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{гидр}}$ – процентное содержание углерода в исходном лигнине и остатке после гидрогенизации.

После выгрузки отфильтрованного жидкого гидрогенизата внутренняя стенка приемной колбы в течение 1–2 ч для всех образцов покрывалась твердым осадком, вероятно, конденсированной ароматики. Осадок легко растворяется в органических растворителях. Его собирают путем растворения в спирто-толуольной смеси и последующего упаривания растворителя из чашки Петри. После упаривания твердый осадок сушат на воздухе и в вакуумном шкафу при 50°C.

Анализ продуктов реакции. Газообразные продукты реакции анализировали on-line методом газовой хроматографии на хроматографе Кристаллюкс-4000М. Анализ углеводородной части проводили с использованием насадочной колонки 1.5 м, заполненной гранулами (0.5 мм) α-Al₂O₃ с 15% нанесенного сквалана с использованием пламенно-ионизационного детектора (ПИД), элюент – гелий. Содержание H₂, CH₄, CO и CO₂ определяли на насадочной колонке, заполненной углеродной фазой марки СКТ; в качестве элюента использовали Ag; детектор по теплопроводности.

Изучение состава смеси жидких продуктов реакции проводили на газохромато-масс-спектрометре Thermo Focus DSQ II (капиллярная колонка Varian VF-5ms, длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм, газ-носитель – гелий, режим работы: температура инжектора 270°C, начальная температура печи хроматографа –40°C, затем изотерма в течении 5 мин, нагрев со скоростью 10°C/мин до 300°C, изотерма в течении 10 мин. Режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации 70 эВ, температура источника 230°C, сканирование в диапазоне 10–400 Да со скоростью 2 скан/с, разрешение единичное по

всему диапазону масс). Для идентификации компонентов использовали референсные масс-спектры, представленные в базе данных NIST/EPA/NIH 17.

Масс-спектры выпадающих из жидкого гидрогенизата нелетучих продуктов получали на масс-спектрометре Bruker autoflex speed, оснащенным твердотельным лазером (λ 355 нм) в режиме рефлектрона и регистрации положительных ионов (диапазон регистрируемых масс 200–1500 Да). Масс-спектры регистрировали в присутствии матрицы (матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация, МАЛДИ, матрица- дитранол), в безматричном варианте (лазерная десорбция/ионизация, ЛДИ) и с помощью мишеней с наноактивированной поверхностью (нанопериферийно-активированная лазерная десорбция/ионизация, НАЛДИ).

Спектр ПМР твердых продуктов регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker MSL-300, образцы растворяли в дейтеробензоле.

Микрофотографии образцов получали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL JEM 2100F/UHR с разрешающей способностью 0.2 нм. Перед исследованием 0.1 г образца помещали в 30 мл C_2H_5OH и обрабатывали ультразвуком в течение 300 с. Каплю полученной смеси помещали на медную сетку ПЭМ, покрытую аморфным углеродом, сушили 1 ч, переносили в микроскоп и проводили исследования. Размер частицы определяли как максимальный линейный размер. Для построения гистограмм распределения частиц по размерам статистическим методом обрабатывали данные по 193–243 частицам [35–37]. Идентификацию частиц и поверхности образцов проводили с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приборе JED-2300 [35, 36].

Изучение магнитных свойств никельсодержащих образцов проводили с помощью автоматизированного комплекса измерения физических свойств PPMS-9 Quantum Design. Температурные зависимости магнитной восприимчивости измеряли в интервале температур $T = 2–300$ К во внешнем магнитном поле напряженностью $H = 5$ кЭ. Измерения намагниченности $M(H)$ проводили в магнитном поле ± 50 кЭ и при температурах 300 и 2 К, соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидрогенизация ОМЛ в растворителе-доноре водорода приводит к образованию газообразных, жидких и твердых продуктов. В табл. 1 представлены данные по балансу продуктов превращения и количества поглощенного водорода на 1 г загруженного лигнина.

Как видно, наиболее высокое потребление водорода в процессе наблюдается для обр. 5, в котором никельсодержащий лигнин подвергался УЗО в ходе нанесения ацетата никеля на его поверх-

ность. Гидрогенизация лигнина с нанесенными частицами никеля (обр. 3), приводит к возрастанию его конверсии. Предварительная обработка ультразвуком лигнина без нанесенного никеля (обр. 2) также приводит к возрастанию конверсии ОМЛ до 93%.

Предварительное облучение ультразвуком лигнина, содержащего 2.0% Ni (обр. 5) приводит практически к исчерпывающей переработке органической массы. Как было отмечено выше, в течение первых двух часов из всех жидких гидрогенизатов выпадает твердый продукт, содержание которого превосходит количество летучего жидкого продукта (табл. 1).

Наиболее высокое содержание летучих продуктов образуется в случае образцов лигнина, содержащих 2.0 и 2.2% Ni, полученных после УЗО и нанесения металлических частиц никеля из коллоидного раствора, полученного МПС (обр. 5 и 6, табл. 1).

В составе жидких летучих продуктов идентифицированы производные бензола и фенола, которые являются продуктами крекинга органических фрагментов лигнина (табл. 2). Для обр. 1–3 наблюдается преимущественное образование алкил- и алкенпроизводных бензола. Для обр. 4, 5 и 6 в продуктах гидрогенизации существенно возрастает содержание метилфенола, в составе идентифицируются трициклические соединения индоло и индана.

Выход газообразных продуктов в процессе гидрогенизации снижается для никельсодержащих образцов лигнина, полученных после УЗО и при нанесении частиц никеля из коллоидного раствора (табл. 3). При этом содержание метана в газообразных продуктах заметно увеличивается с возрастанием конверсии ОМЛ. Наиболее высокое содержание метана при невысоком выходе газообразных продуктов наблюдается для никельсодержащего обр. 5, подвергнутого ультразвуковому облучению в процессе нанесения. Этот результат указывает на интенсификацию гидрогенизационного расщепления метокси-групп лигнина. В составе газообразных продуктов образуется высокое содержание оксидов углерода, что, вероятно, является результатом термического расщепления связи альдегидных и метокси-групп молекулы лигнина с углеродом, содержащимся в ароматическом кольце по связи β -O-4 [7, 12, 38].

Методом НАЛДИ были исследованы твердые осадки, выпадающие из продуктов гидродеполимеризации, легко растворимые в органических неполярных растворителях. Сравнение полученных масс-спектров (МА)(НА)ЛДИ по соотношению сигнал/шум показывает, что наилучшая эффективность десорбции/ионизации наблюдалась в условиях НАЛДИ, поэтому при сопоставлении образцов опирались на данные полученные этим методом. Масс-спектры НАЛДИ всех образцов идентичны и содержали одинаковые наборы

Таблица 2. Состав летучих продуктов гидрогенизации

N/N образцов	Состав, мас. %					
	1	2	3	4	5	6
Индол	Следы	Следы	Следы	12.1	12.5	11.9
Бутилбензол	15	13.2	15.8	4.4	4.43	25.2
2-Метилфенол	4.9	4.6	4.9	47.6	55.64	35.5
1-Метилиндан	Следы	Следы	Следы	11.6	8.3	6.9
Бутенбензол	36.8	44	45.9	Следы	Следы	Следы
2,4-Диметилфенол	Следы	Следы	Следы	Следы	Следы	2.3
1-Метил-5-этилфенол	3.3	2.6	3.3	4.2	3.1	2.6
3-Фенилбутен-2	5.2	5.6	5.2	1.8	1.5	2
2-Пропилфенол	7.5	5.3	4.9	5	3.9	2.6
2-Этил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	Следы	Следы	Следы	2.1	2	2.4
3,5-Диметилфенол	20.8	16.9	12.2	6.6	4	4.5
Пентенбензол	2.9	3.3	2.7	1.7	1.6	2.1
5-Гидрокси-1,2,3,4-тетрагидронафталин	3.6	4.3	5.2	3	3	2.1

ионов и обладали близкими среднечисловыми мол. массами (330–350 Да), рассчитанными, исходя из абсолютных интенсивностей пиков ионов. Указанный факт позволяет предположить, что структура соединений, присутствующих в исследуемых образцах близка. На рис. 1 представлен типичный спектр обр. 5. Поскольку большинство ионов, представленных в масс-спектре, имели четные значения массовых чисел, то можно предполагать, что они соответствуют либо протонированным/катионизированным молекулам с нечетным количеством атомов азота (“азотное правило”), либо молекулярным ион-радикалам конденсированных ароматических систем. Так как первое предположение не соответствует составу исходного лигнина и противоречит данным, полученным ГХ/МС и ПМР, то, видимо, в состав образца входят полиароматические системы, способные к генерации ион-радикалов в условиях их облучения лазером. Это предположение подтверждается генерацией аналогичных ионов в условиях ЛДИ: полиароматические соединения обладают сравнительно низкими потенциалами ионизации и легко генерируют ионы в таких условиях.

Спектр ПМР показывает сравнительно низкое содержание алкильных, алкенильных и бензильных протонов (сигналы до 4 м.д.), в то время как содержание арильных протонов (сигналы в области 6.5–8 м.д.) достаточно высоко (рис. 2). Это позволяет предположить, что основные компоненты изучаемых твердых смесей представляют собой высококонденсированные ароматические системы с алкильными и алкенильными заместителями.

Образец без УЗО с нанесенным никелем (рис. 3а) характеризуется протяженной структурой, на поверхности которой равномерно распределены частицы никельсодержащей фазы с размером $\langle d \rangle \sim 4\text{--}6$ нм. После УЗО наблюдается темная плотная структура (рис. 3б) с размером порядка 500 нм.

В спектре ЭДА обоих образцов присутствуют линии Cu, C, Si, O и Ni. Линий Ni, единичных частиц на поверхности структуры, не видно. Этот результат ожидаем, т.к. структура размером 500 нм полностью поглощает пучок электронов. Наличие в спектре линий меди обусловлено материалом сетки ПЭМ. Присутствие углерода обусловлено тем, что этот элемент входит в состав покры-

Таблица 3. Состав газообразных продуктов

№ образцов	Состав, об. %					
	1	2	3	4	5	6
Газы						
C1	37.5	47.3	39.4	47.8	58.3	48.1
C2	6.4	6.5	7.8	8.5	9.6	8.9
C2=	0.2	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1
C3	1.8	1.6	2.6	2.9	2.9	3.2
C3=	0.2	0.2	0.4	0.4	0.3	0
C4	0.3	0.4	0.5	0.6	0.5	0.7
C4=	0.2	0	0.1	0.2	0.1	0
CO	12.7	14.6	11.5	10.4	11	12.1
CO ₂	40.7	29.3	37.4	29.1	17.2	26.9

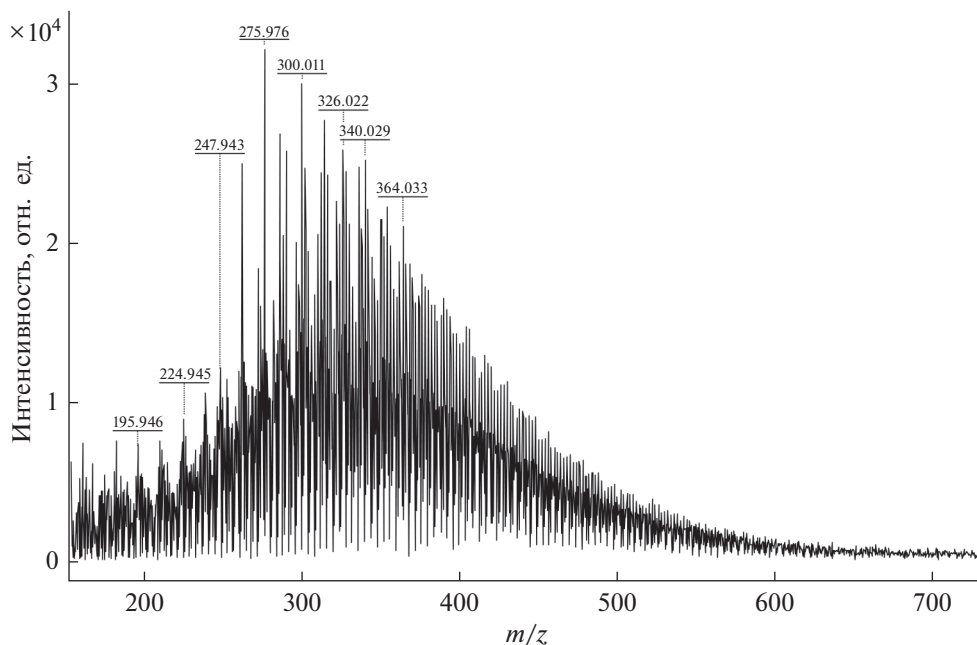


Рис. 1. Состав твердого продукта гидрогенизации, образец 5 (НАЛДИ).

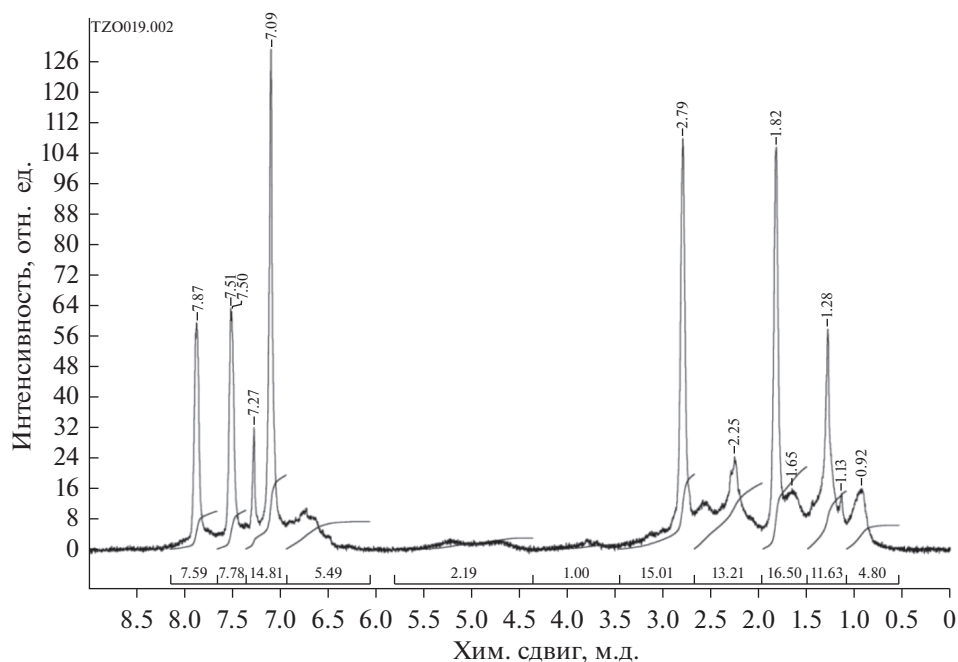


Рис. 2. Спектр ПМР образца 5.

тия сетки ПЭМ, а также в состав лигнина. Наличие в образце линий кремния и кислорода, по-видимому, объясняется оксидными примесями в лигнине.

Важно отметить, что морфология обр. 5 Ni-лигнин (обр. 5), подвергнутого УЗО, кардинально отличается от образца сравнения Ni-лигнин без такой обработки (обр. 4). После обработки образ-

цов УЗО главным визуальным отличием между обр. 4 и 5 является раздробленность структуры. Микрофотография обр. 6, полученного путем нанесения частиц никеля из коллоидного раствора достаточно схожа с обр. 4 и была изучена ранее [25].

Структура остаточной части продуктов гидрогенизации (обр. 5) после катализа неоднородна и

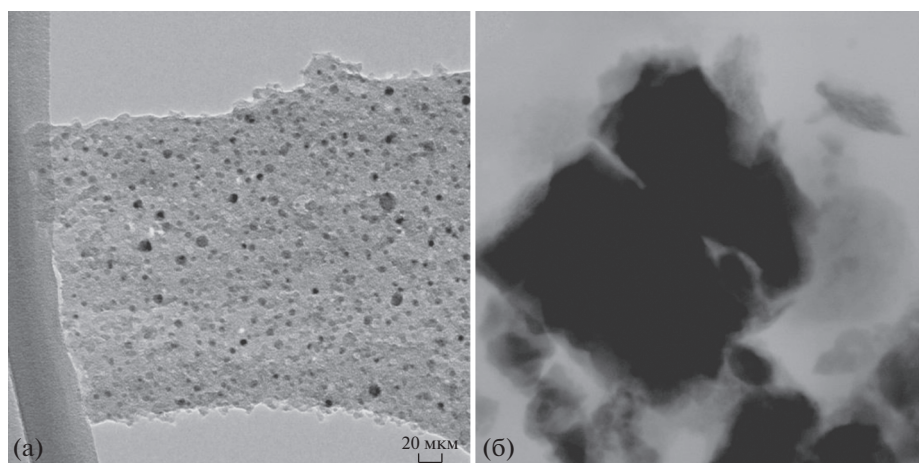


Рис. 3. Типичные микрофотографии образца 4 лигнина с нанесенным никелем (а) и образец 5 после ультразвукового облучения (б). (в статье представлены наиболее характерная морфология образцов без обработки и после обработки)

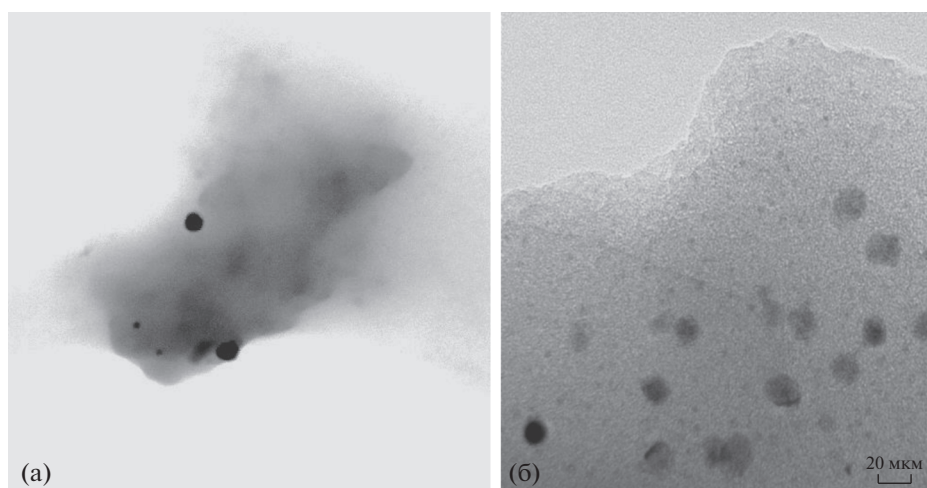


Рис. 4. Микрофотографии остаточной части продуктов гидрогенизации обр. 5 (а) и 6 (б) после катализа.

представляет собой аморфные тонкие углеродные образования, содержащие на своей поверхности разрозненные частицы никеля с различным размером от 3 до 8 нм. В образце сравнения (обр. 4), который не подвергался УЗО и в котором значительно больше непереработанного углеродного остатка, присутствуют более однородные частицы никельсодержащей фазы с размером 7–8 нм (рис. 4).

Магнитные свойства частиц никеля были исследованы для обр. 5 (2.0% Ni), полученного при УЗО в процессе нанесения ацетата никеля, а также обр. 6, полученного путем нанесения частиц никеля из органического коллоидного раствора. Магнитное поведение обр. 5 до реакции аналогично поведению образцов лигнина с нанесенным никелем, которые использовались для проведения скоростной газификации лигнина при стимулировании МВИ [26]. По данным темпера-

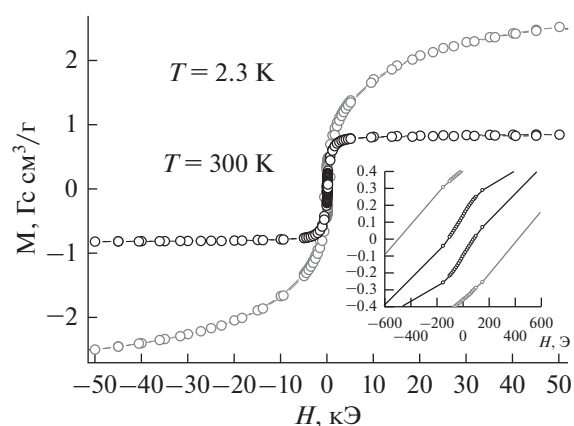


Рис. 5. $M(H)$ для обр. 5 при 2.3 и 300 К. На вставке $M(H)$ в малых полях.

турной и полевых зависимостей намагниченности обр. 5, также как исходные образцы, изученные в [26], является парамагнитным. После проведения реакции обр. 5, также как и образцы в [26], приобрел свойства ферромагнетика с температурой Кюри выше комнатной.

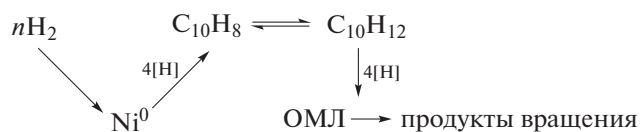
На рис. 5 показаны полевые зависимости намагниченности $M(H)$ для обр. 5 после реакции. $M(H)$ характеризуется узким гистерезисом при комнатной температуре и широким при 2.3 К. При 2.3 К $M(H)$ не выходит на насыщение до 50 кЭ. Такое поведение полевых зависимостей намагниченности обр. 5 после реакции может указывать на возникновение в образце суперпарамагнитных частиц Ni^0 достаточно большого размера ≥ 30 –50 нм. При низких температурах заметно влияние малых частиц.

Магнитное поведение обр. 6 с частицами Ni^0 , полученными МПС, до реакции также было охарактеризовано в [26]. После проведения реакции жидкофазной гидродеполимеризации лигнина обр. 6 $M(H)$ при 2.3 и 300 К насыщаются в малых полях и также, как и в случае обр. 5, демонстрируют узкий гистерезис при комнатной температуре и широкий при 2.3 К, что характерно для наноразмерных ферромагнитных частиц.

Полученные результаты позволяют прокомментировать закономерности превращения ОМЛ в процессе жидкофазной гидрогенизации. Нанесение никелевых частиц приводит к интенсификации процесса превращения ОМЛ. Такое же возрастание конверсии наблюдается и в случае предварительной ультразвуковой активации лигнина (обр. 2), не содержащего никелевых частиц. При использовании этих двух факторов удается достигнуть практически исчерпывающей конверсии ОМЛ.

Как известно, в среде нафтеноароматического растворителя-донора водорода интенсифицируется перенос активного водорода к фрагментам крекинга органической массы [29, 30]. В процесс переноса водорода тетралин превращается в нафталин.

Высокодисперсные никельсодержащие каталитические системы обладают способностью селективного гидрирования нафталина в тетралин, приводящего к регенерации донора водорода, как показано на схеме:



Ранее при изучении превращения органической массы бурого угля было показано, что это является основной стадией каталитического цикла, обеспечивающей превращение органической массы в продукты гидрогенизации [29, 30]. Помимо этого никельсодержащие компоненты могут

принимать участие в гидрокрекинге фрагментов органической массы лигнина.

В ранее проведенных работах было показано, что разложению в процессе кратковременного пиролиза подвержены мостиковые фрагменты, содержащие связи β -О-4, соединяющие ароматические компоненты лигнина [7, 12, 38]. Нельзя исключить, что при воздействии сил кавитации эти связи могут уже быть подвергнуты частичному разрушению. Воздействие УЗО приводит к заметному измельчению образца, что, вероятно, улучшает доступность связей β -О-4 для протекающего крекинга и гидрирования.

На основании данных по изучению магнитных свойств обр. 6 можно сделать вывод, что при формировании никельсодержащих компонентов из коллоидного раствора частиц Ni на поверхности лигнина формируются ферромагнитные частицы, в присутствии которых усиливается крекирующая и гидрирующая активность, что следует из состава продуктов гидрогенизации. Так, в присутствии обр. 6 повышается суммарный выход летучих алкилароматических соединений до 20%, имеющих насыщенные алкильные заместители (табл. 1, 2).

В жидких продуктах гидрогенизации присутствует избыток нелетучего продукта, формируемого в первые 2 ч после выгрузки жидкого гидрогенизата, представляющего собой полиароматические УВ. Такие же продукты образуются в процессе пиролиза лигнина [18].

Ряд авторов полагают, что нелетучая часть гидрогенизата является продуктами радикальной олигомеризации, которые образуются из ненасыщенных фрагментов крекинга лигнина [15, 18]. В условиях гидрогенизации мол. масса таких частиц составляет 300–400 Да, что существенно ниже по сравнению с мол. массой твердых продуктов, образуемых в процессе пиролиза лигнина, мол. масса которых достигает 2000–3000 Да [18].

Данные магнитных измерений показали, что после нанесения на поверхность лигнина ацетатной соли никель находится в парамагнитном состоянии Ni^{2+} . Ранее проведенное исследование никельсодержащих систем методом колебательной спектроскопии показало, что ионы Ni^{2+} взаимодействуют с поверхностными альдегидными группами, фиксирующими частицы на поверхности лигнина [39]. В этой связи требуется время для восстановления окисленных частиц никеля в активные металлические частицы. Как показали данные магнитных измерений, в процессе гидрогенизации при повышенном давлении водорода формируются суперпарамагнитные и ферромагнитные частицы Ni^0 , которые принимают участие в селективном гидрировании нафталина в тетралин и, вероятно, в переносе активного водорода к близко расположенным органическим фрагментам лигнина. Можно предположить, что ультра-

звуковое воздействие в процессе нанесения ацетата никеля и соответствующее этой обработке измельчение структуры также облегчает процесс восстановления оксида никеля в дисперсные металлические частицы. В результате в продукте гидрогенизата образуются молекулярные продукты и ароматические блоки, обладающие существенно более низкой мол. массой по сравнению с продуктами пиролиза. Нанесение частиц никеля из коллоидного органического раствора, полученного МПС, уже приводит к формированию металлических суперпарамагнитных частиц никеля, распределенных на поверхности лигнина. В результате восстановленная форма никельсодержащих систем обладает высокой крекирующей активностью и способствует образованию в продуктах гидрогенизации большего количества летучих молекулярных соединений. Однако суммарная конверсия ОМЛ ниже по сравнению с опытом, полученным после активации системы УЗО. Полученный результат можно объяснить тем, что более высокая степень измельчения, вероятно, способствует более глубокому превращению органической массы.

Авторы выражают благодарность к.х.н. С.А. Николаеву за обсуждение результатов ПЭМ.

Работа была проведена в рамках Гос. задания ИНХС РАН. Магнитные измерения проводились в рамках выполнения Государственного задания с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Demirbas A.* Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines. Springer, 2008. P. 140.
2. *Moiseev I. I.* // Theor. Experim. Chem. 2011. V. 46. № 6. P. 371.
3. *Hamelink C.N., Van Hooijdonk G., Faaij A.P.C.* // Biomass Bioenergy. 2005. V. 28. № 4. P. 384.
4. *Smolarski N.* High-Value Opportunities for Lignin: Unlocking Its Potential, Frost & Sullivan, Paris, 2012.
5. *Sun Y., Cheng J.* // Biores. Technol. 2002. V. 83. P. 1.
6. *Klett A.S., Chappell P. V., Thies M.C.* // Chem. Commun. 2015. V. 51. P. 12855.
7. *Alonso D.M., Wettstein C.G., Dumesic J.A.* // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 8075.
8. *Rubio M.A., Rodrigez, De Ruick J., Roque Diaz P., Verma V.K., Bram S.* // Appl. Energy. 2011. V. 88. № 3. P. 630.
9. *Zhou C.-H., Xia X., Lin C.-X., Shen D.* // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 5588.
10. *Crocker M.* Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2010. P. 532.
11. *Ravenelle R.M., Copeland J.R., Kim W.G., Crittenden J.C., Sievers C.* // RSC Energy Envir. Series. 2011. № 1. P. 552.
12. *Nsimba R.Y., Mullen C.A., West N.M., Boateng A.A.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2013. № 1. P. 260.
13. *Constant S., Robitzer M., Quignard F., Di Renzo F.* // Catal. Today. 2012. № 189. P. 123.
14. *Phongpreecha T., Hool N.C., Stoklosa R.J., Klett A.S., Foster C.E., Bhalla A., Holmes D., Thies M.C., Hodge D.B.* // Green Chem. 2017. V. 19. P. 5131.
15. *Stoklosa R.J., Hodge D.B.* // BioEnergy Res. 2015. № 8. P. 1224.
16. *Toledano A., Serrano L., Garcia A., Mondragon I., Labidi J.* // Chem. Eng. J. 2010. № 157. P. 93.
17. *Mussatto S. I., Fernandes M., Roberto I.C.* // Carbohydr. Polym. 2007. № 70. P. 218.
18. *Patwardhan P.R., Brown R.C., Shanks B.H.* // ChemSusChem. 2011. № 4. P. 1629.
19. *Kumar A. Aho N., Eranen K., Salmi T., Hupa M., Murzin D.Y.* // Trans IChemE, Part B, Process Safety and Environmental Protection. 2007. № 85 (B5). P. 473.
20. *Ferrini P., Rinaldi R.* // Angew. Chem. 2014. № 53. P. 8634.
21. *Koelewijn S. F., Dewaele A., Ennaert T., Verkinderen O., Goderis B., Courtin C. M., Sels B. F.* // Green Chem. 2015. № 17. P. 5035.
22. *Van den Bosch S., Schutyser W., Koelewijn S.F., Renders T., Courtin C.M., Sels B.F.* // Chem. Commun. 2015. № 51. P. 13158.
23. *Xu J., Jiang J., Hse C., Shupe T.F.* // Green Chem. 2012. № 14. P. 2821.
24. *Xie J., Qi J., Hse C., Shupe T.F.* // J. For. Res. 2015. № 26. P. 261.
25. *Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Konstantinov G.I., Bukhtenko O.V., Vasil'kov A.Yu.* // Chem. Eng. J. 2017. № 309. P. 628.
26. *Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Bukhtenko O.V., Maksimov Yu.V., Kiryankin D.I., Vasil'kov A.Yu.* // J. Nanopart Res. 2018. № 3. P. 86.
27. *Ravenelle R.M., Copeland J.R., Van Pelt A.H., Crittenden J.C., Sievers C.* // Top. Catal. 2012. № 55. P. 162.
28. *Ben H., Ragauskas A.J.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2013. № 1. P. 316.
29. *Подиков М.В., Передерий М.А., Грожан М.М.* // Химия твердого топлива. 1990. № 1. С. 49.
30. *Подиков М.В., Максимов Ю.В., Теплякова Г.А., Передерий М.А., Грожан М.М.* // Химия твердого топлива. 1992. № 3. С. 92.
31. *Подиков М.В., Чуакова М.В., Чистяков А.В., Максимов Ю.В.* // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 6. С. 414 [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 6. P. 367].
32. *Rodicheva G.V., Orlovskii V.P., Romanova N.M., Steblevskii A.V., Sukhanova G.E.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1996. № 41. P. 728.
33. *Rubina M.S., Kamitov A.A., Zubavichus Ya.V., Naumkin A.V., Suzer S.S. Vasil'kov A.Yu.* // Appl. Surf. Sci. 2016. № 366. P. 365.
34. *Vasil'kov A.Yu., Migulin D.A., Naumkin A.V., Belyakova O.A., Zubavichus Y.V., Abramchuk S.S., Maksimov Y.V., Novichikhin S.V., Muzafarov A.M.* // Mendeleev Commun. 2016. № 26. P. 187.
35. *Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chudakova M.V., Kriventsov V.V., Yakimchuk E.P., Tsodikov M.V.* // J. of Catalysis. 2013. № 297. P. 296.
36. *Nikolaev S.A., Permyakov N.A., Smirnov V.V., Vasil'kov A.Yu., Lanin S. N.* // Kinetics and Catalysis. 2010. V. 51. № 2. P. 288.
37. *Nikolaev S.A., Pichugina D.A., Mukhamedzyanova D.F.* // Gold Bulletin. 2012. V. 45. № 4. P. 221.
38. *Phongpreecha Th., Hool N.C., Stoklosa R.J., Klett A.S., Foster C.E., Bhalla A.* // Green Chem. 2017. V. 19. № 21. P. 5131.
39. *Арапова О.В., Бондаренко Г.Н., Чистяков А.В., Подиков М.В.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 9. С. 1520.