



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



Ecole doctorale EMMA
Ecole doctorale ICCT SB RAS

THÈSE

Pour l'obtention du double titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité: Chimie

et

DOCTEUR de la Commission Supérieure d'Attestation (VAK)

Spécialité: Technologie chimique des combustibles et des substances hautement énergétiques

Présentée par :

Grishechko Liudmila

Etudes des procédés de conversion de la lignine de bois en hydrocarbures liquides et en aérogels

Thèse soutenue publiquement le 16 décembre 2014 à Krasnoyarsk devant le jury composé de :

M. M. Vladimir LOSEV	Professeur de l'Université Fédérale de Sibérie (SFU)	Rapporteur
M. Peter MIRONOV	Professeur de l'Université Technologique d'Etat de Sibérie (SibETU)	Rapporteur
M. Jean-Michel LEBAN	Directeur de Recherches, INRA	Rapporteur
Mme Tatyana STUPKO	Professeur à l'Université Pédagogique d'Etat V.P. Astaf'eva de Krasnoyarsk	Examineur
Mme Vanessa FIERRO	Directeur de Recherches, CNRS, IJL	Examineur
M. Boris N. KUZNETSOV	Professeur de Institut de Chimie et de Technologie Chimique, SB RAS	Directeur de thèse
M. Alain CELZARD	Professeur à l'Université de Lorraine, IJL	Directeur de thèse

*Institut Jean Lamour –UMR 7198- Département N2EV – Equipe 402
ENSTIB - CS 60036- 88026 EPINAL Cedex
Université de Lorraine – Pôle M4 - Collegium Sciences et Technologie*

ICCT SB RAS 660036 Krasnoyarsk

SOMMAIRE

Traduction française

INTRODUCTION	F-5
RESUME DE LA THESE	F-9
CONCLUSIONS	F-33

Version originale en russe

Traduction du sommaire russe.

INTRODUCTION	5
CHAPITRE 1. REVUE DE LA LITTERATURE	11
1.1 Structure et propriétés de la lignine de bois	11
1.1.1 Structure et réactivité de la lignine de bois	11
1.1.2 Procédés pour l'isolement de la lignine à partir du bois	17
1.2 Conversion thermochimique de la lignine	19
1.2.1 Pyrolyse de la lignine	21
1.2.2 Dissolution à chaud de la lignine	23
1.3 Préparation et propriétés de matériaux poreux de type aérogel	26
1.3.1 Synthèse d'aérogels organiques	26
1.3.2 Synthèse d'aérogels de carbone	33
1.3.3 Structure et application des aérogels	34
1.4 Avis sur la revue de la littérature	38
CHAPITRE 2. PARTIE EXPÉRIMENTALE	41
2.1 Matières premières et réactifs	41
2.2 Méthodes expérimentales	45
2.2.1 Conversion thermique de la lignine dans les alcools	45

2.2.2	Synthèse des gels organiques et carbonés	48
2.2.3	Méthodologies mises en œuvre	54
2.2.4	Caractérisation des aérogels organiques et carbonés	55
CHAPITRE 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION		59
3.1	Composition, structure et réactivité des lignines isolés à partir de bois de tremble	59
3.2	Conversion thermochimique de lignines de bois dans de l'éthanol et de l'isopropanol	65
3.3	Conversion thermique catalytique de la lignine dans l'éthanol	73
3.3.1	Effet des catalyseurs sulfaté à base de zircone	73
3.3.2	Effet des catalyseurs zéolithiques acides	86
3.4	Synthèse et étude de la structure des aérogels et cryogels organiques à base de lignine	92
3.4.1	Aérogels organiques à base de formulations lignine-tanin-formaldéhyde	92
3.4.2	Aérogels et cryogels organiques à base de formulations lignine-phénol-formaldéhyde	108
3.5	Synthèse et caractérisation des aérogels de carbone dérivés de lignine	125
CONCLUSIONS		133
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		135

INTRODUCTION

A l'heure actuelle, un intérêt mondial se développe rapidement pour les processus d'obtention de biocombustibles et de produits chimiques à partir de biomasse végétale renouvelable, dérivée de déchets de la sylviculture et de l'agriculture. L'utilisation progressive de biocarburants issus de la fermentation des polysaccharides de la biomasse non-alimentaire s'accompagne par la production de grands tonnages déchets, notamment de lignine, pour laquelle il n'existe pas toujours de technologies efficaces de recyclage. En particulier, sur le territoire Russe sur lequel fonctionnaient auparavant 18 distilleries, près de 95 millions tonnes de lignine hydrolytique ont été amassées, représentant une sérieuse menace écologique.

L'intérêt principal pour la lignine est, entre autres moyens de la valoriser, l'obtention d'hydrocarbures de faible poids moléculaire qui pourraient être utilisés comme carburants dans les moteurs.

Les méthodes prospectives d'obtention de carburants à partir de lignine sont basées sur sa dépolymérisation thermique en hydrocarbures légers dans des fluides supercritiques (par exemple, des alcools aliphatiques inférieurs) en présence de catalyseurs. Le problème actuel est le choix des catalyseurs accessibles et des technologies assurant la dépolymérisation efficace de la lignine dans les alcools supercritiques. Dans ce cadre, les catalyseurs acides solides sont les plus intéressants qui, contrairement aux acides minéraux traditionnels, ne possèdent pas d'activité corrosive ni de toxicité, et se régénèrent facilement.

La lignine peut être aussi utilisée pour l'obtention de matériaux poreux avec des propriétés uniques, notamment des aérogels organiques et leurs dérivés carbonés. Ces matériaux ont une faible densité, et donc une haute porosité, une surface spécifique très élevée, et une très faible conductivité thermique. Grâce à de telles propriétés, ils sont prometteurs pour être utilisés dans des domaines très différents: adsorbants, isolants thermiques, filtres, catalyseurs supportés, etc.

Les applications des aérogels organiques et carbonés sont encore limitées à cause de leur prix élevé, et dans nombre de cas, en raison également de la toxicité des produits de départ utilisés pour leur synthèse. Les directions actuelles des recherches menées dans ce domaine sont liées au choix des ressources disponibles, qui devraient idéalement être renouvelables et plus écologiques, pour obtenir des aérogels. Dans cette perspective, de grandes quantités de lignine pourraient notamment être utilisées.

Le but du présent travail est donc de rechercher de nouveaux moyens de traitement de la lignine de bois pour la convertir en hydrocarbures liquides et en matériaux hautement poreux de type aérogel.

Pour atteindre les buts posés, **les problèmes** suivants ont été considérés:

➤ Etude des transformations thermochimiques des lignines séparées du bois du tremble par des méthodes différentes.

➤ Etude de l'influence de la nature des catalyseurs acides solides sur la nature et la composition des produits liquides et gazeux de thermoconversion de la lignine alcaline du tremble dans l'éthanol supercritique, dans l'intervalle de températures 300–400°C.

➤ Elaboration des méthodes de synthèse d'aérogels et de cryogels à base de lignine.

➤ Etude de l'influence des formulations de départ et des conditions de synthèse et de séchage sur la structure poreuse et les propriétés des aérogels et cryogels dérivés de lignine, et celles de leurs homologues carbonés après pyrolyse.

Les **nouveautés scientifiques** apportées par ce travail sont les suivantes. Il a d'abord été constaté que la méthode de séparation de la lignine du bois du tremble (alcaline, sulfurique, acétique) influence essentiellement sa réactivité dans le processus de dissolution à chaud dans l'éthanol supercritique. On a observé une conversion maximale pour la lignine acétique, et le plus haut rendement en produits liquides (58% en masse) pour la lignine alcaline.

On a déterminé pour la première fois les meilleures conditions du procédé de thermoconversion de la lignine alcaline dans l'alcool éthylique supercritique en présence de catalyseurs solides acides, et on a montré que le plus haut rendement en produits liquides a été obtenu à la température de 400°C avec des catalyseurs à base de ZrO₂ sulfaté, et à 350°C pour les zéolithes à haut rapport Si/Al.

Il a été constaté que les catalyseurs zéolithiques augmentent de 20 à 30% le taux de transformation de la lignine en produits liquides et gazeux à 350°C. L'optimum de conversion de la lignine (71% en masse) et du rendement de la fraction en produits liquides de T_{éb} < 180°C (44% en masse) a été observé en présence du catalyseur zéolithique de rapport Si/Al=30. A 400°C, la présence de catalyseurs a diminué de 4 à 16 fois la teneur en composés phénoliques dans les produits liquides.

On a comparé pour la première fois les compositions des produits de la conversion catalytique et non-catalytique de la lignine alcaline du bois du tremble dans l'alcool éthylique supercritique dans l'intervalle de températures 300–400°C. On a vu qu'en absence de catalyseurs se formaient essentiellement des produits phénoliques. Les catalyseurs à base de ZrO₂ sulfaté et les zéolithes de haut rapport Si/Al permettent d'abaisser de 3 à 16 fois la quantité de substances phénoliques dans les produits liquides, et d'augmenter celle de 1,1-diéthoxyéthane (jusqu'à 20 fois) et des alcools aliphatiques (principalement des butanols) produits.

Pour la première fois également, des méthodes de synthèse d'aérogels et de cryogels aux propriétés uniques ont été développées sur la base de formulations lignine-tannin-formaldéhyde et lignine-phénol-formaldéhyde. Tout en restant relativement faciles à préparer et bon marché, ces matériaux peuvent être renouvelables à plus de 70% grâce à leur teneur record en lignine.

La formation de la structure poreuse de ces aérogels et cryogels organiques lignine-tannin (phénol)-formaldéhyde a été étudiée en détails. On a pu montrer comment les changements de proportion des constituants, du pH et des modes de séchage pouvaient permettre d'ajuster leur structure poreuse. Par exemple, l'augmentation du taux de lignine conduit à une augmentation du volume de macropores (> 50 nm). La

surface spécifique et le volume des pores des gels carbonés dérivés peuvent atteindre 1100 m²/g et 3,01 cm³/g, respectivement. La valeur de porosité de ces matériaux atteint 90 %.

L'**importance pratique** des résultats rapportés ici se situe à plusieurs niveaux. On propose dans ce travail de nouveaux moyens de valoriser la lignine de bois sur la base de sa thermoconversion en hydrocarbures liquides dans l'alcool éthylique supercritique en présence de catalyseurs acides solides (à base de ZrO₂ et de zéolithes riches en silice), ainsi que sur son utilisation en tant que constituant principal de matériaux hautement poreux de type aérogel.

Les aérogels préparés à partir de formulations lignine-tannin (phénol)-formaldéhyde ont des conductivités thermiques (38–63 mW/(m·K)) voisines de celles de matériaux isolants commerciaux. Leur structure poreuse permet d'autre part leur utilisation potentielle en tant qu'adsorbants et supports de catalyseurs. Ce travail s'articule par conséquent autour des sous-thèmes suivants :

1. Transformations thermochimiques des lignines extraites du bois du tremble par différentes méthodes ;
2. Thermoconversion de la lignine alcaline dans l'éthanol supercritique en présence de catalyseurs sulfatés à base de ZrO₂ et de zéolithes riches en silice dans l'intervalle de températures 300–400°C ;
3. Compositions des produits liquides de la conversion catalytique et non-catalytique de la lignine alcaline de tremble ;
4. Synthèse d'aérogels et cryogels organiques lignine-tannin-formaldéhyde et lignine-phénol-formaldéhyde ;
5. Caractérisation, propriétés et applications de ces matériaux et de leurs dérivés carbonés.

RESUME DE LA THESE

L'introduction de ce mémoire a justifié les motivations de ce travail de thèse et présenté ses contributions pour résoudre le problème de valorisation de la lignine, en augmentant l'efficacité des processus de sa conversion en hydrocarbures liquides d'une part, et en matériaux organiques hautement poreux avec des propriétés uniques d'autre part.

Le **premier chapitre** de ce mémoire est dédié à une revue de la littérature dans laquelle toutes les informations utiles sur la composition et les propriétés thermiques de la lignine de bois ont été rassemblées. Les méthodes existantes de thermoconversion de la lignine en hydrocarbures liquides et de son utilisation pour la préparation de matériaux poreux sont également abordées.

Le **deuxième chapitre** traite des matières premières utilisées, des réactifs et des catalyseurs qui ont été mis en œuvre. Les méthodes expérimentales de thermoconversion de la lignine en hydrocarbures liquides, et de synthèse d'aérogels et cryogels organiques et de leurs dérivés carbonés, sont explicitées.

Les expériences relatives à la dissolution thermique de la lignine en présence de catalyseurs ont été conduites dans un autoclave tournant de volume 0,25 litre, à des températures de 300, 350 et 400 °C, et à une pression de travail de 13,2 MPa.

Le schéma de la séparation et de l'analyse des produits obtenus par transformation thermocatalytique de la lignine est donné en Figure 1.

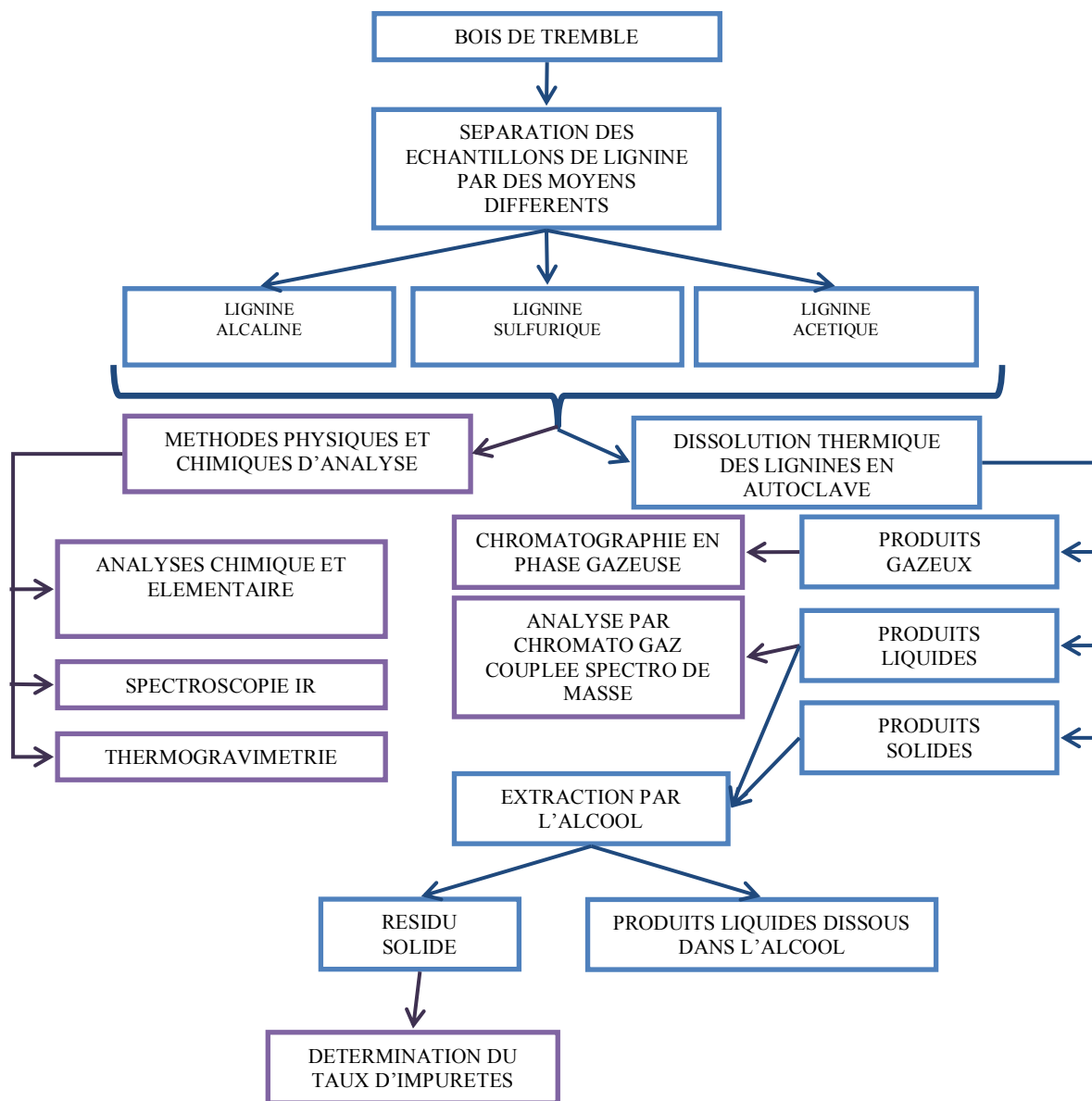


Figure. 1 – Schéma de de la séparation et de l’analyse des produits obtenus par traitement de la lignine.

Le schéma complet de l’obtention des gels organiques et carbonés est donné en Figure 2.

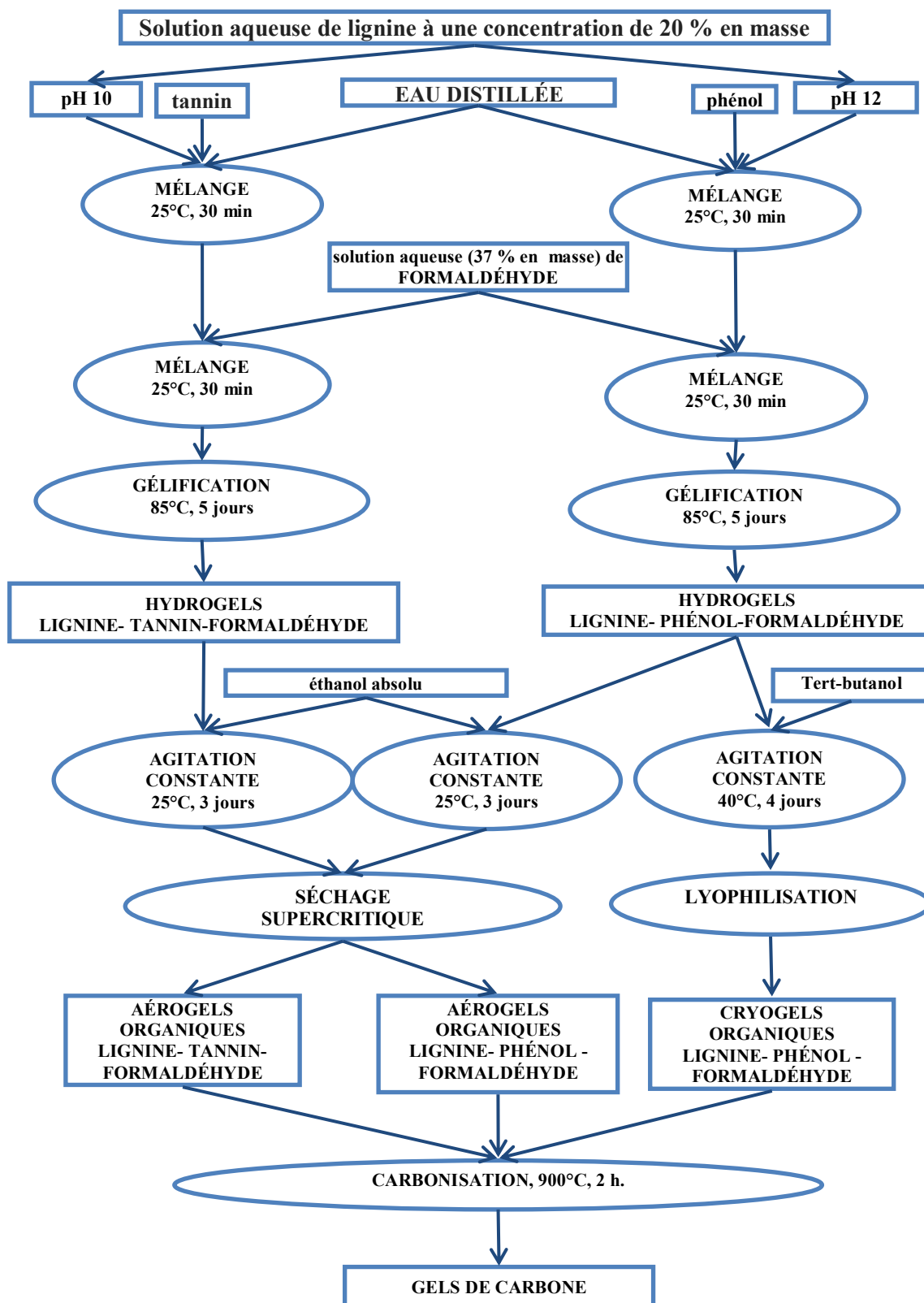


Figure 2 – Schéma du procédé de synthèse des gels organiques et carbonés.

L'analyse technique des échantillons comprenait la détermination des taux d'humidité et d'impuretés. La composition élémentaire des échantillons de lignine a été déterminée à l'aide de l'analyseur HCNS-0 EA FLASHTM1112.

Les spectres IR ont été obtenus avec un spectromètre FT-IR (Vector 22) à des nombres d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les informations spectrales ont été traitées avec le programme OPUS/YR (version 2.2). Les échantillons solides (3 mg) pour l'analyse ont été préparés sous forme de pastilles à matrice KBr.

Les propriétés thermiques des lignines ont été examinées à l'aide du thermoanalyseur synchrone STA – 449C Jupiter «NETZSCH», associé à un spectromètre de masse QMS 403C Aëolos.

L'analyse des produits gazeux a été réalisée à l'aide du chromatographe en phase gazeuse (GC) LXM-80 avec un détecteur TCD. Les produits liquides de la transformation thermique de la lignine ont été analysés par chromatographie en phase liquide couplée à de la spectrométrie de masse (MS), avec un chromatographe Agilent 7890A, équipé d'un analyseur Agilent 7000A Triple Quad. Les substances ont été automatiquement identifiées par comparaison des spectres expérimentaux de GC-MS avec ceux de la base de données informatiques NIST98.

La densité apparente des gels secs, ρ_b (g/cm^3), calculée comme le rapport de la masse du matériau sur son volume, a été mesurée à l'aide du pycnomètre à poudre Geopyc 1360 (Micromeritics, Etats-Unis). Leur densité réelle ρ_s (g/cm^3) a été déterminée avec un pycnomètre à hélium Accupyc II 1340.

Les caractéristiques texturales ont été étudiées par adsorption-désorption d'azote à 77K avec un appareil automatique d'adsorption ASAP 2020 (Micromeritics, Etats-Unis). La surface spécifique, S_{BET} , a été déterminée par application de la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET).

La morphologie des échantillons a été étudiée par microscopie électronique à balayage (FEI Quanta 600 FEG).

La conductivité thermique a été mesurée à 20°C par la méthode du disque chaud, avec un appareil Hot Disk TPS 2500 (Termoconcept, France).

Dans le **troisième chapitre**, les résultats des expériences qui ont été conduites sont présentés et discutés.

Transformation thermique des lignines

On a examiné la composition, la structure et les propriétés thermochimiques des lignines extraites du bois de tremble par différentes méthodes (Tableau 1).

Tableau 1: Analyse élémentaire des échantillons de lignine.

Type de lignine	Composition, % en masse*			Impuretés, % en masse*
	C	O	H	
Acétique	63,7	33,0	5,2	0,1
Alcaline	61,9	31,9	5,5	0,1
Sulfurique	64,6	30,4	5,2	0,6

*sur une base de matière sèche.

On a pu observer que la méthode de séparation des lignines de bois avait une grande influence sur leur comportement en cours de transformation thermique.

Les températures maximales de dissolution de la lignine alcaline sont notablement plus basses que dans le cas des lignines acétique et sulfurique. Le mode de séparation de la lignine influence aussi sa capacité à réagir pendant le processus de dissolution à chaud dans l'alcool éthylique. Le rendement maximal en produits liquides a été observé avec la lignine alcaline (Figure 3). Le point d'ébullition des liquides obtenus augmentait selon : lignine alcaline < acétique < sulfurique.

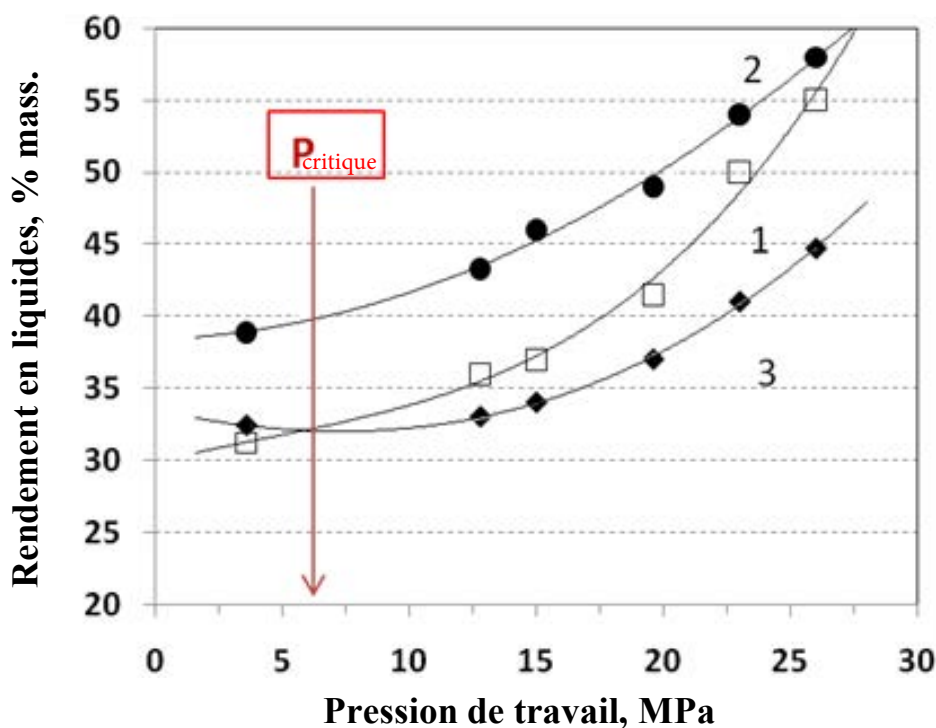


Figure 3 – Influence de la pression de travail pendant le processus de dissolution des lignines dans l’alcool éthylique à la température de 400°C sur le rendement en des produits liquides: 1 – lignine acétique, 2 – lignine alcaline, 3 – lignine sulfurique.

En raison de son rendement élevé en produits liquides pendant le processus de thermoconversion, la lignine alcaline a été choisie comme objet d’étude des transformations thermocatalytiques dans l’alcool éthylique supercritique.

Thermoconversion de lignine alcaline dans l’alcool éthylique supercritique en présence de catalyseurs acides solides

Catalyseurs sulfatés à la base de dioxyde de zirconium

En l’absence de catalyseurs, le degré de conversion dans l’alcool éthylique dans l’intervalle de températures 300–400°C était faible et n’atteignait que 12 % en masse à la température de 400°C. Dans la composition des produits gazeux, il y avait principalement de l’alcool éthylique et de l’éthane, ainsi que des oxydes de carbone, du méthane, du propylène et du propane en petites quantités (moins de 5% en volume). L’utilisation de catalyseurs a permis d’augmenter significativement la conversion dans l’alcool éthylique (Figure 4). A la température du procédé de 400°C,

le degré de conversion a ainsi représenté 60–62% de la masse initiale, avec un rendement en produits gazeux augmenté jusqu'à 8,0–8,6% en masse.

D'après les données de l'analyse GC-MS, les produits liquides de la transformation catalytique dans l'alcool éthylique se composent, en première approximation, d'éthers simples parmi lesquels prédomine le 1,1- diéthoxyéthane.

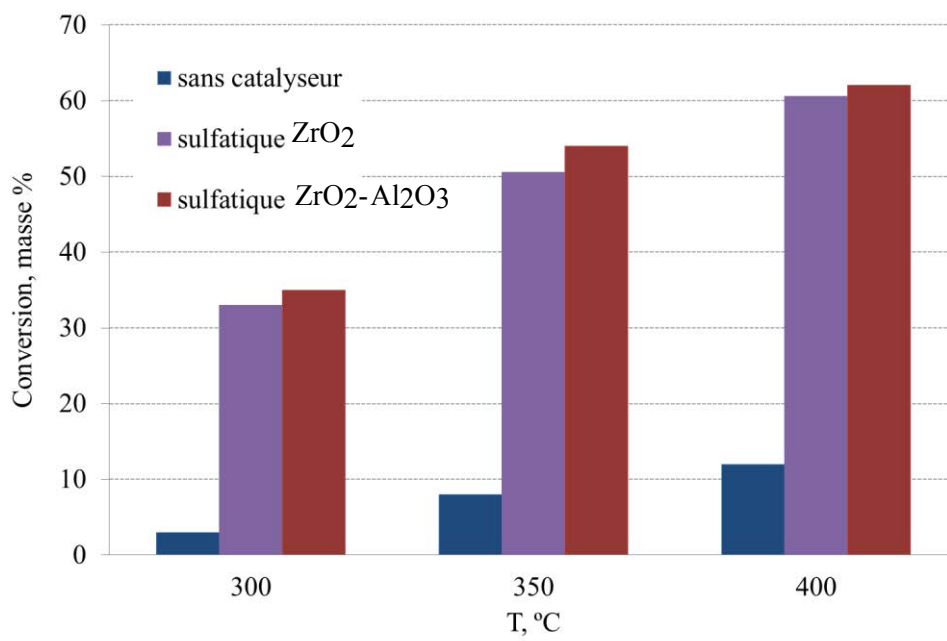


Figure 4 – Influence des catalyseurs à base de ZrO₂ sur le degré de conversion dans l'alcool éthylique en produits liquides et gazeux.

Les produits liquides issus du procédé non-catalytique de thermoconversion de la lignine dans l'alcool éthylique se composent principalement de substances phénoliques. Le taux élevé de phénols qui remplacent les éthyles (52 % de la quantité totale de phénols) et d'éthers composés permet de supposer qu'ils se forment pendant le processus d'alkylation de la lignine et de sa dépolymérisation par l'alcool éthylique.

L'utilisation des catalyseurs augmente le degré de conversion de la lignine en produits liquides, et amène à des variations considérables de compositions des produits formés (Tableaux 2 et 3).

Tableau 2: Influence des catalyseurs sulfatés à base de ZrO_2 sur le degré de conversion et sur le rendement en produits de transformation thermique de la lignine dans l'alcool éthylique à la pression de 11,6–13,2 MPa.

T, °C	Catalyseur	Degré de conversion, % en masse	Rendement en produits solubles dans l'alcool éthylique, % en masse		Rendement* en produits gazeux, % en masse
			Fraction $T_{éb} < 180^\circ C$	Fraction $T_{éb} > 180^\circ C$	
350	absent	53	30,9	16,0	3,2
	$ZrO_2-Al_2O_3$	60	22,3	31,2	3,7
	ZrO_2	58	21,9	29,4	3,6
400	absent	49	27,4	9,2	4,1
	$ZrO_2-Al_2O_3$	72	39,9	18,4	9,7
	ZrO_2	67	36,4	16,8	8,4
	$ZrO_2-Al_2O_3^{**}$	76	41,0	21,5	12,6
	ZrO_2^{**}	75	37,3	23,4	10,6

* Sur la base de la somme lignine + alcool éthylique

** Pression de travail de 26,0 MPa

Tableau 3: Composition des fractions liquides de la conversion catalytique de lignine dissoutes dans l'alcool éthylique à la température de 350°C (% de la somme des substances analysées).

Famille de molécules	sans catalyseur	$ZrO_2-Al_2O_3$ sulfaté	ZrO_2 sulfaté
Alcanes, alcènes, cétones, aldéhydes	0,51	0,5	0,36
Alcools aliphatiques	4,18	2,0	1,85
Ethers composés	16,20	4,3	3,90
Ethers simples, y compris:	43,68	73,5	70,99
1,1- diéthoxyéthane	40,58	71,8	70,6
Dérivés du benzol	11,00	5,0	5,1
Phénol et ses dérivées, y compris:	22,14	14,7	17,8
méthoxyphénols	20,32	9,5	10,93

La température du procédé a une grande influence sur l'effet des catalyseurs.

Aux températures de 300–350°C, les catalyseurs augmentent faiblement le degré de

conversion de la lignine. L'augmentation de la température jusqu'à 400°C permet d'augmenter le degré de conversion de la lignine jusqu'à 67–72 % en masse, soit 1,4–1,5 fois plus que sans catalyseurs (Tableau 2). Sous l'action des catalyseurs, l'augmentation du rendement de la fraction des liquides de T_{éb} supérieures et inférieures à 180°C était de 1,8–2,0 fois et 1,3–1,5 fois, respectivement. En même temps, le rendement en produits gazeux a augmenté d'un facteur supérieur à 2.

L'utilisation de catalyseurs conduit aussi à des changements dans la composition des produits liquides formés (Tableau 3). Notamment, le contenu en phénols de ces produits a diminué par un facteur 3 en présence du catalyseur ZrO₂-Al₂O₃, et par un facteur 4,6 avec le catalyseur ZrO₂. Aussi le rendement en alcools aliphatiques augmente-t-il également, parmi lesquels les butanols prédominent. Le taux de 1,1 diéthoxyéthane a augmenté brusquement (à peu près de 30 fois pour le catalyseur ZrO₂). On sait que 1,1- diéthoxyéthane peut être utilisé en tant qu'additif aux carburants automobiles pour en assurer la stabilité pendant un contact prolongé avec l'eau, et pour en augmenter le pouvoir antidétonant.

Il est évident que les changements observés dans la composition des produits liquides sont liés à la présence des catalyseurs à base de ZrO₂, influençant les réactions de transformation tant de la lignine que de l'alcool éthylique. Les catalyseurs augmentent ainsi notablement le rendement des substances qui peuvent être utilisées en tant que constituants de carburants automobiles.

Catalyseurs zéolitiques acides riches en silice

L'utilisation de catalyseurs zéolitiques entraîne l'augmentation du degré de conversion de la lignine dans l'alcool éthylique et du rendement en produits liquides totaux (Figure 5).

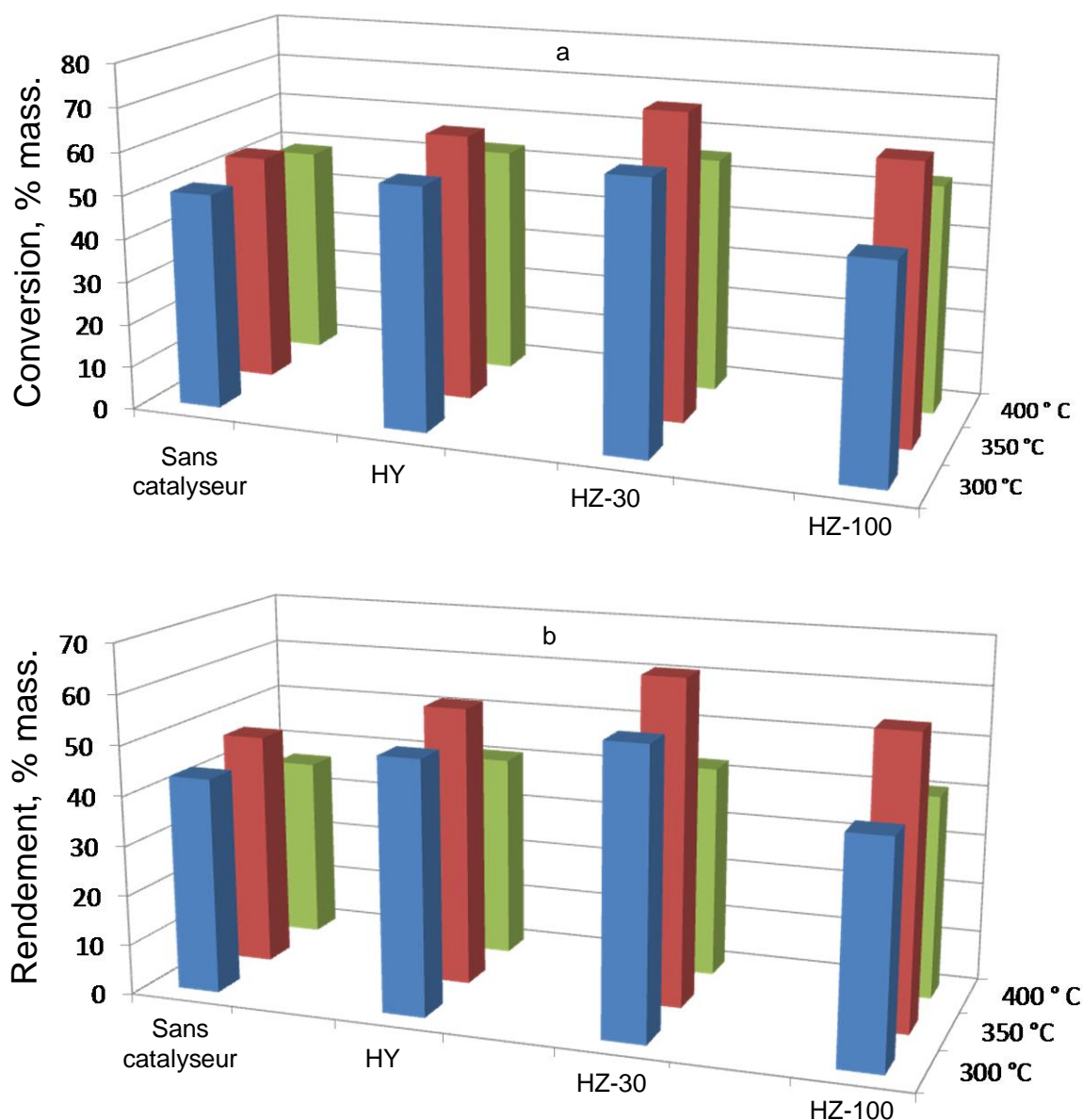


Figure 5 – Influence des catalyseurs zéolitiques et de la température : (a) sur le degré de conversion de la lignine dans l'alcool éthylique, et (b) sur le rendement en produits liquides.

Il est remarquable que cet effet se manifeste à une température de procédé de 350°C. Dans ces conditions, le degré maximal de la conversion (71% en masse) et le haut rendement de la fraction des produits liquides de $T_{\text{éb}} < 180^{\circ}\text{C}$ (44,3% en masse) ont été obtenus en présence du catalyseur HZ-30 ayant un rapport Si/Al de 30 et la plus forte concentration des centres acides à haute température.

L'augmentation de la température du procédé de thermoconversion de la lignine jusque 400°C baisse le rendement de la fraction en produits liquides de $T_{\text{éb}} > 180^{\circ}\text{C}$,

et augmente celui des produits gazeux. Les dépendances observées sont évidemment liées à l'intensification des réactions secondaires de transformation des produits liquides formés en coke et en gaz.

On a constaté que les produits liquides de thermoconversion de la lignine dans l'alcool téhylique en présence de catalyseurs zéolitiques, comme dans le cas des catalyseurs à base de ZrO_2 , se composent d'un grand nombre de molécules organiques (Figure 6).

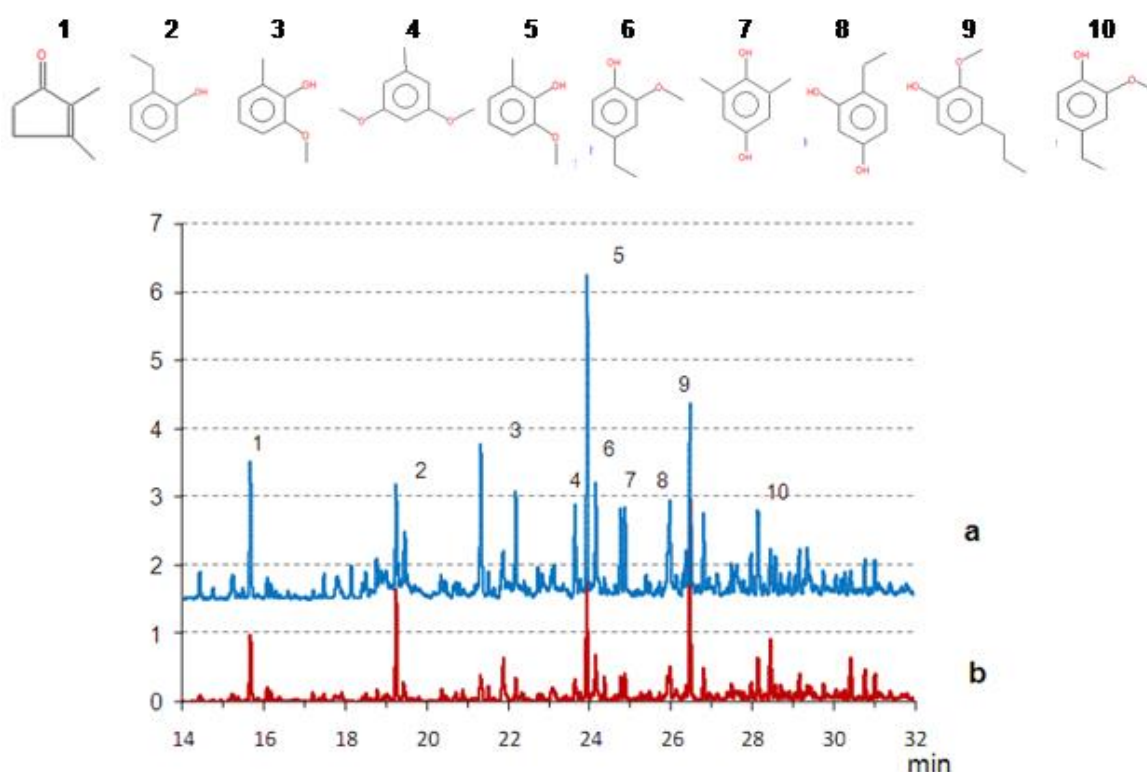


Figure 6 – Chromatogrammes des produits liquides de la conversion d'une lignine alcaline dans l'alcool éthylique à la température de 350°C en présence des catalyseurs : (a) HZ-30, et (b) $ZrO_2-Al_2O_3$ sulfaté.

Ces molécules se forment tant comme résultat de la transformation de l'alcool éthylique (en éthers composés et simples), que celui de la conversion de la lignine (en dérivées du benzol et du phénol). Les dérivées du phénol sont principalement représentés par des méthoxyphénols du type syringyl et guaïacyl: 2,6-diméthoxyphénol (9,80 %), 2-méthoxyphénol (3,61 %), ainsi que 2-méthoxy-4-méthylphénol (2,47 %), 2-méthoxy-4-éthylphénol (2,25 %). Les données expérimentales montrent qu'à la température du procédé de 350°C, la destruction des

chaînes propanes dans les unités de structure phénylpropane de la lignine survient avec conservation des groupes méthoxyles.

Il résulte des données de la Figure 7 que les catalyseurs zéolitiques ont une grande influence sur la composition des produits formés pendant le processus de la conversion de lignine dans l'intervalle de températures 300–400 °C.

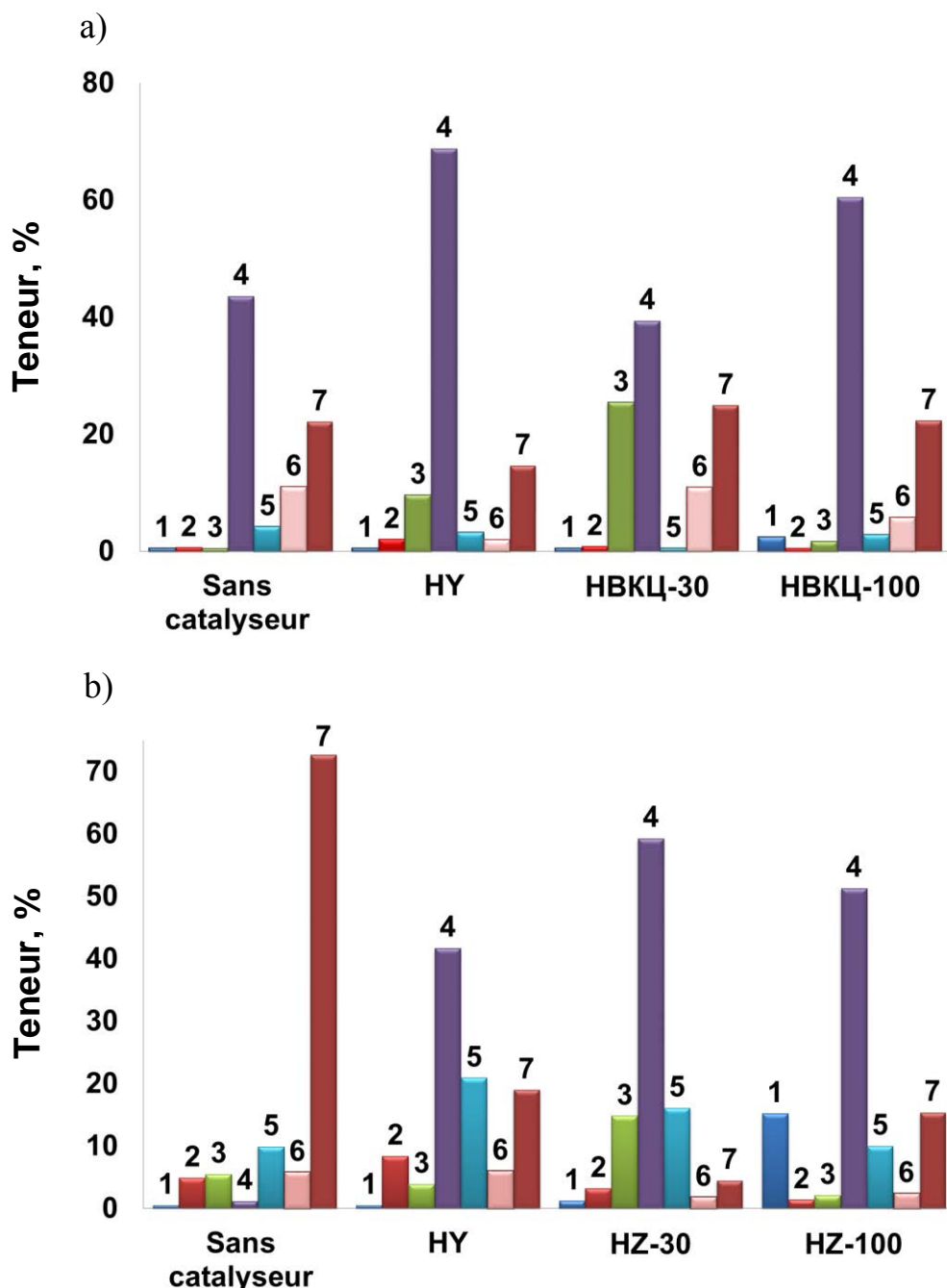


Figure 7 – Composition des produits liquides de thermoconversion de la lignine en présence de catalyseurs zéolitiques à la température de : (a) 350°C, et (b) 400°C. 1 – alcanes, alcènes; 2 – acides, aldéhydes, cétones, acétals; 3 – éthers composés; 4 – éthers simples; 5 – alcools aliphatiques; 6 – dérivées du benzol; 7 – phénol et ses dérivés.

Les produits phénoliques se formant lors de la conversion catalytique de la lignine à la température de 350°C sont principalement représentés par des méthoxyphénols (Figure 7a). La somme des surfaces des pics de chromatographie correspondant aux méthoxyphénols constitue à peu près 90 % des surfaces des pics de tous les phénols. L'augmentation de la conversion thermique de la lignine jusqu'à 400°C conduit à une chute brutale de la part des méthoxyphénols (Figure 7b) en résultat de l'élimination des groupes méthoxyles.

Ainsi, on a constaté que pendant le processus de conversion thermique de la lignine du bois de tremble en présence de catalyseurs solides acides, on parvient au plus grand rendement en produits liquides pour les catalyseurs sulfatés à base de ZrO_2 à la température de 400°C, et pour les catalyseurs zéolithiques à la température de 350°C.

Les catalyseurs sulfatés à base de ZrO_2 ont augmenté d'environ 1,5 fois le taux de transformation de la lignine en produit liquides et gazeux, et le rendement en fraction soluble dans l'éthanol et la teneur en 1,1 diéthoxyéthane ont aussi considérablement augmenté, avec une forte diminution des composés phénoliques dans cette fraction liquide.

L'optimum de conversion de la lignine (71% mass.) et du rendement de la fraction ($T_{éb} < 180^\circ C$) en produits liquides (44% mass.) a été observé en présence du catalyseur zéolithique de rapport Si/Al=30. L'utilisation de catalyseurs zéolithiques lors du procédé de conversion thermique de la lignine doit être préférée à celle des catalyseurs contenant ZrO_2 , car ces derniers donnent davantage de produits gazeux.

Les produits liquides issus de la conversion thermique de la lignine dans l'alcool éthylique en présence de catalyseurs solides acides sont donc constitués d'un grand nombre de molécules organiques qui se forment en résultat de la conversion de l'alcool éthylique (éthers composés et simples) et de la lignine (dérivées du benzol et du phénol).

Gels à base de lignine

Aérogels organiques à base de formulations lignine-tannin-formaldéhyde (LTF)

Il a été observé que le rapport des masses des constituants de départ a une grande influence sur les caractéristiques des gels. Pour les échantillons obtenus à faible rapport de masses tannin / lignine ($T/L = 0,11$), la gélification était incomplète, et un précipité dense s'est formé à la place. D'autre part, l'augmentation du rapport (tannin + lignine) / formaldéhyde ($(L+T)/F$) jusqu'à 2,5 fois a conduit à des gels opaques, homogènes et beiges. Tous les échantillons avec des rapports de masses T/L supérieurs à 0,2 étaient des gels, dont la couleur est devenue de plus en plus sombre avec l'augmentation de ce rapport. On peut supposer que lors de l'augmentation des valeurs T/L et $(L+T)/F$, le squelette solide des gels devient plus fin et à base de nodules sphériques de plus en plus petites, ce qui est conforme à la structure de la majorité des gels phénoliques.

Les gels les plus riches en tannin, à la fois sombres et transparents, ont donné les aérogels de plus haute densité, avec de hautes valeurs de surface spécifique et du volume de mésopores.

L'influence du rapport des constituants de départ sur les propriétés texturales des aérogels lignine-tannin-formaldéhyde a été étudiée. Après séchage dans le CO_2 supercritique, la contraction des gels formés de grands nodules sphériques était très modérée. A l'inverse, ceux constitués des nodules les plus petits ont présenté un retrait plus important.

Les valeurs de densité apparente des gels obtenus et de leur retrait volumique, dépendent de la composition des gels (Tableau 4).

Tableau 4: Valeurs de la densité apparente (g/cm^3) des échantillons ATLF (Aérogels Tannin-Lignine-Formaldéhyde).

Rapport massique T/L	Rapports massiques (L+T)/F				
	0.83	1	1.25	1.7	2.5
0.11	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	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

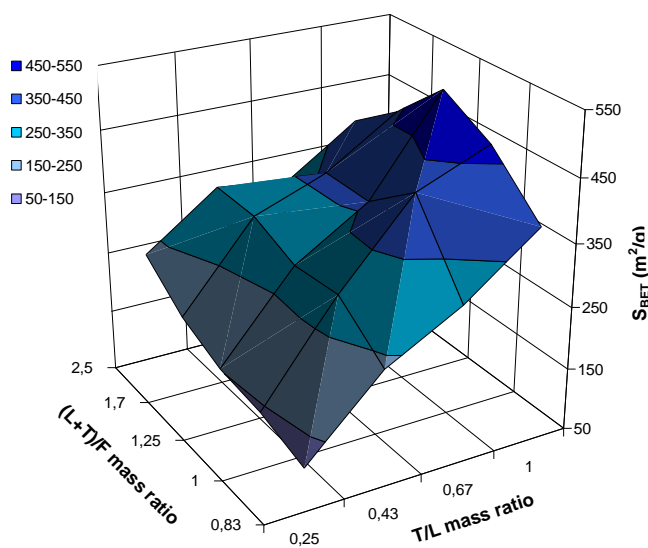
* (n.g) – non gélifié

Le taux de tannin le plus élevé a conduit à une structure plus compacte des aérogels. Cette observation a aussi été confirmée par les observations de microscopie électronique à balayage.

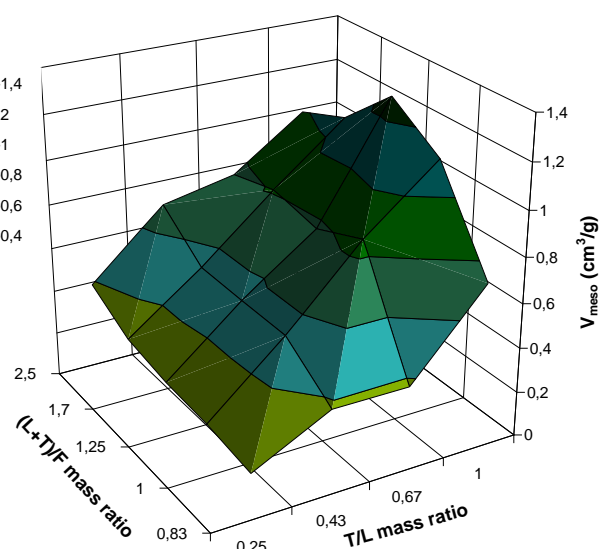
La densité réelle des aérogels obtenus, ρ_s (g/cm^3), était de $1,44 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$. Les valeurs correspondantes de la porosité totale sont alors de 72 à 87 %, selon les valeurs des rapports massiques T/L et (L+T)/F.

Les caractéristiques de la structure poreuse des aérogels tannin-lignine-formaldéhyde sont présentées sur la Figure 8. Le volume des macropores n'est pas présenté car ces valeurs sont très basses ($0,01 - 0,02 \text{ cm}^3/\text{g}$). Les valeurs de la surface spécifique des aérogels lignine-tannin-formaldéhyde obtenues dépendent des rapports T/L et (L+T)/F (Figure 8 a). Les mésopores constituent la contribution principale à la surface spécifique (Figure 8 b).

a)



b)



c)

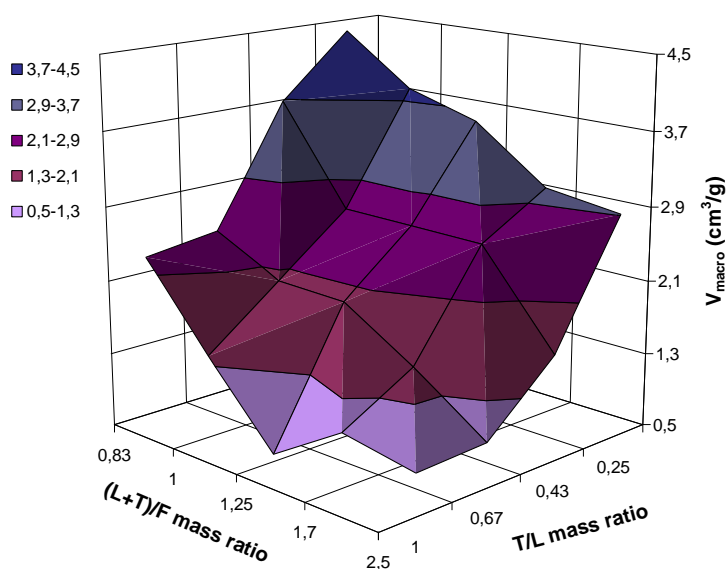


Figure 8 – Influence de la composition du mélange de départ sur: (a) la surface spécifique (m^2/g), (b) le volume des mésopores (cm^3/g), et (c) le volume des macropores (cm^3/g) des aérogels LTF.

Il résulte des données obtenues que l'on peut contrôler la porosité des aérogels LTF au travers de la variation des rapports T/L et (L+T)/F. Les gels obtenus seulement à partir de tannin (i.e. sans lignine), ont une valeur plus élevée de la mésoporosité et ont également une microporosité bien supérieure. Le remplacement

graduel du tannin par la lignine produit des nodules polymères plus volumineux, ce qui conduit à l'augmentation du volume de macropores et à la chute du volume de mésopores.

Les aérogels sont connus pour avoir de très faibles conductivités thermiques et donc pour posséder de bonnes propriétés d'isolation thermique. Pour étudier les propriétés thermiques des aérogels LTF, on a choisi deux échantillons avec le même rapport (L+T)/F: ALTF 0,25/1,7 et ALTF 1,0/1,7, qui possédaient des valeurs différentes de la densité apparente (0,28 et 0,39 cm³/g, respectivement) et de la surface spécifique (169 et 438 m²/g, respectivement). On a constaté que les valeurs de la conductivité thermique des échantillons ALTF 0,25/1,7 et ALTF 1,0/1,7 (0,041 et 0,045 W/(m·K), respectivement) se trouvaient au niveau de celles des matériaux isolants du commerce, tels que le polystyrène expansé, la fibre de verre et différents types de mousses polymères.

Aérogels et cryogels organiques à base de formulations lignine-phénol-formaldéhyde

Selon les résultats de la pycnométrie à l'hélium, les valeurs de la densité réelle des aérogels et cryogels lignine-phénol-formaldéhyde sont de $1,39 \pm 0,05$ g/cm³ et $1,45 \pm 0,02$ g/cm³, respectivement, indépendamment de leur composition. D'après ces données, les valeurs de la porosité totale et du volume de pores des aérogels et cryogels LPF (Lignine-Phénol-Formaldéhyde) ont été calculées.

Les résultats obtenus ont montré que le changement des rapports massiques des constituants de départ avait une influence considérable sur la porosité totale et sur la densité des matériaux (Figure 9).

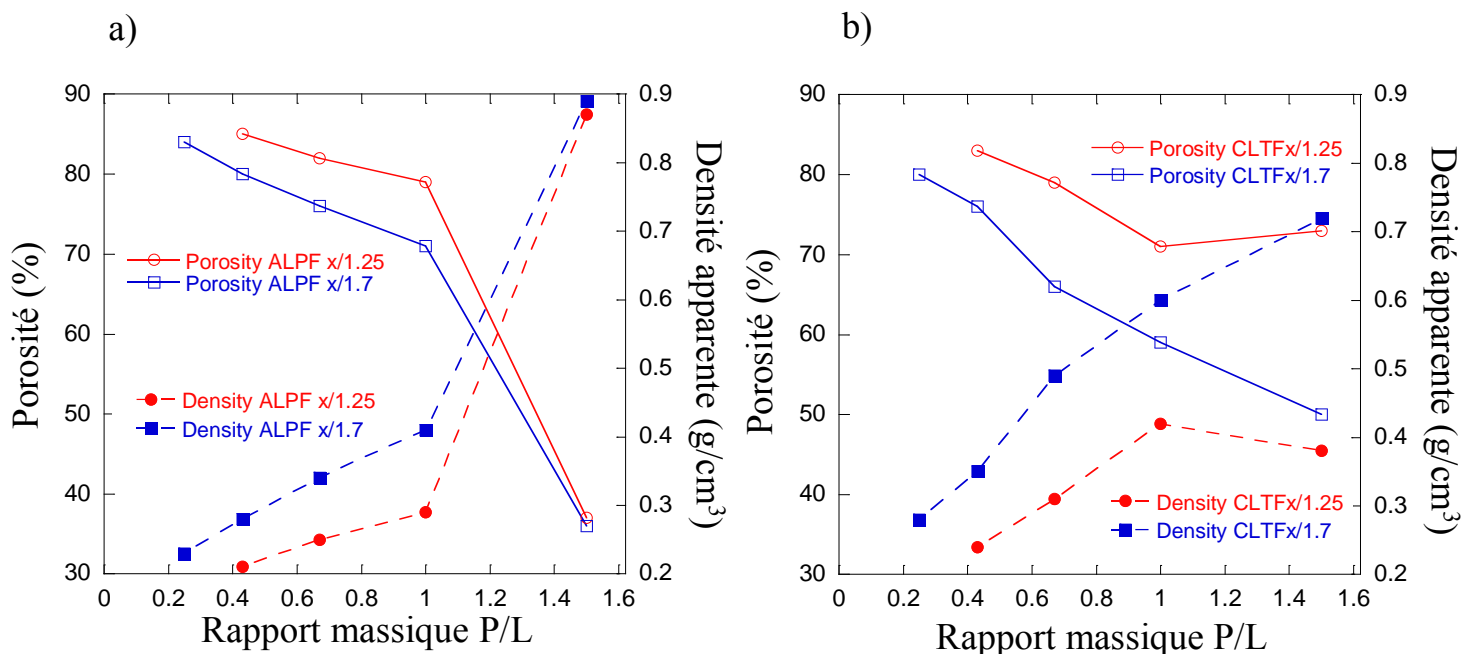


Figure 9 – Dépendance de la porosité totale (%) et de la densité apparente (g/cm^3) : (a) des aérogels lignine-phénol-formaldéhyde, et (b) des cryogels de même composition.

La porosité totale des cryogels est, en général, plus faible que celle des aérogels, et l'augmentation de la quantité de phénol dans les échantillons conduit à une baisse de la porosité et à l'augmentation de la densité des aérogels. La porosité totale des échantillons augmente aussi avec l'augmentation de la quantité de formaldéhyde.

La surface spécifique et le volume des micro- et des mésopores changent en fonction du rapport massique des constituants des aérogels et des cryogels LPF (Figure 10).

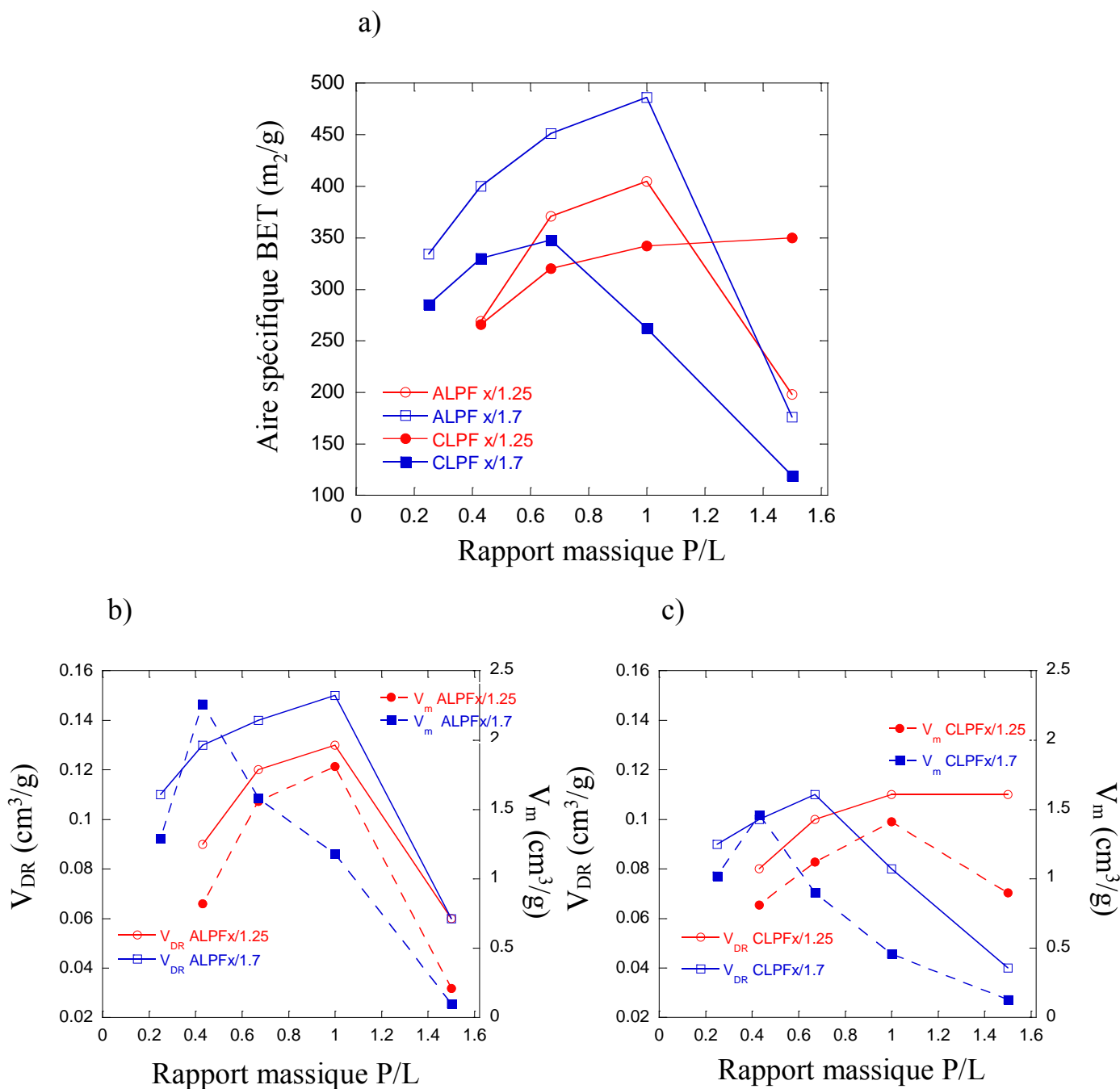


Figure 10 – Paramètres de la structure poreuse des aérogels et cryogels organiques LPF: (a) surface spécifique, (b) volume microporeux et mésoporeux des aérogels, et (c) volume microporeux et mésoporeux des cryogels.

D'une manière générale, le volume microporeux est typiquement dix fois plus faible que celui des mésopores, indépendamment du rapport massique des constituants de départ. Les courbes S_{BET} et V_{DR} de la Figure 10 montrent que ce sont les micropores qui ont la plus grande contribution à la surface spécifique, bien que tous ces matériaux soient essentiellement mésoporeux.

Les résultats obtenus ont montré qu'on peut contrôler la porosité de tels matériaux au travers des formulations des gels et de la manière de les sécher. Les distributions correspondantes de tailles de pores des aérogels et cryogels LPF sont présentées en Figure 11.

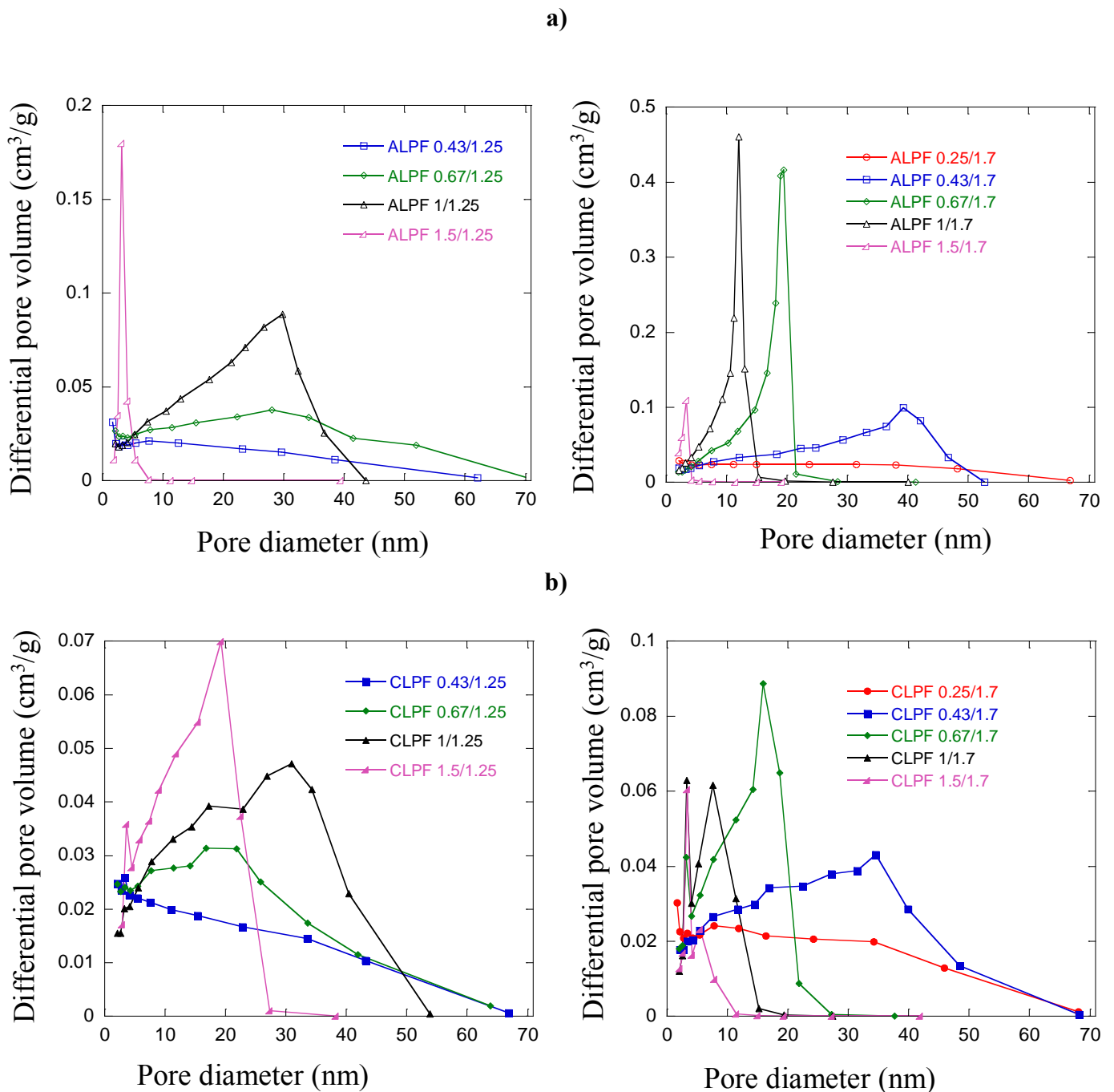


Figure 11 – Distributions de tailles de pores : (a) des aérogels (ALPF), et (b) des cryogels (CLPF) en fonction de leurs formulations.

On peut déduire de ces courbes que la baisse de la porosité totale avec l'augmentation du rapport massique P/L s'accompagne de la diminution des tailles moyennes des pores. La diminution de la largeur des pics des distributions et leur décalage vers les plus petits diamètres se voient parfaitement pour presque tous les échantillons de gels LPF lorsque le rapport P/L augmente. Cette caractéristique est partagée par les aérogels et les cryogels.

La conductivité thermique de quatre échantillons d'aérogels et de quatre cryogels a été mesurée. Les échantillons choisis avaient les plus grandes valeurs de densité et de surface spécifique et/ou de volume de mésopores. On a constaté qu'avec les mêmes valeurs de la densité, les cryogels étaient meilleurs isolants thermiques que les aérogels. La conductivité thermique variait avec le volume de mésopores. La valeur minimale de la conductivité thermique correspondait au plus haut volume de mésopores ayant le diamètre le plus faible.

La valeur de la conductivité thermique des échantillons d'aérogels lignine-phénol-formaldéhyde et des cryogels correspondants est supérieure à celle de l'air, mais est proche de celle de la plupart des matériaux isolants commerciaux. Les gels préparés dans ce travail sont cependant plus denses que de nombreuses mousses organiques. Aux mêmes valeurs de densité, la conductivité thermique des gels LPF est proche de celle des aérogels lignine-tannin-formaldéhyde.

Aérogels carbonés à base de la lignine

Les gels carbonés obtenus par pyrolyse à la température de 900°C des formulations lignine-tannin-formaldéhyde et lignine-phénol-formaldéhyde ont présenté un rendement de 48–56% en masse, i.e. des valeurs voisines de ce qui est mesuré pour les résines résorcinol-formaldéhyde et phénol-formaldéhyde.

Selon les résultats de la pycnométrie, la densité réelle des échantillons CALTF (Aérogels Carbonés Lignine-Tannin-Formaldéhyde) et CALPF (Aérogels Carbonés Lignine-Phénol-Formaldéhyde) est de $2,21 \pm 0,06$ et $2,19 \pm 0,04$ g/cm³,

respectivement. Ces valeurs sont typiques de matériaux carbonés obtenus à la température de 900°C. Les valeurs de la densité apparente et de la porosité des gels carbonés sont présentées en Figure 12.

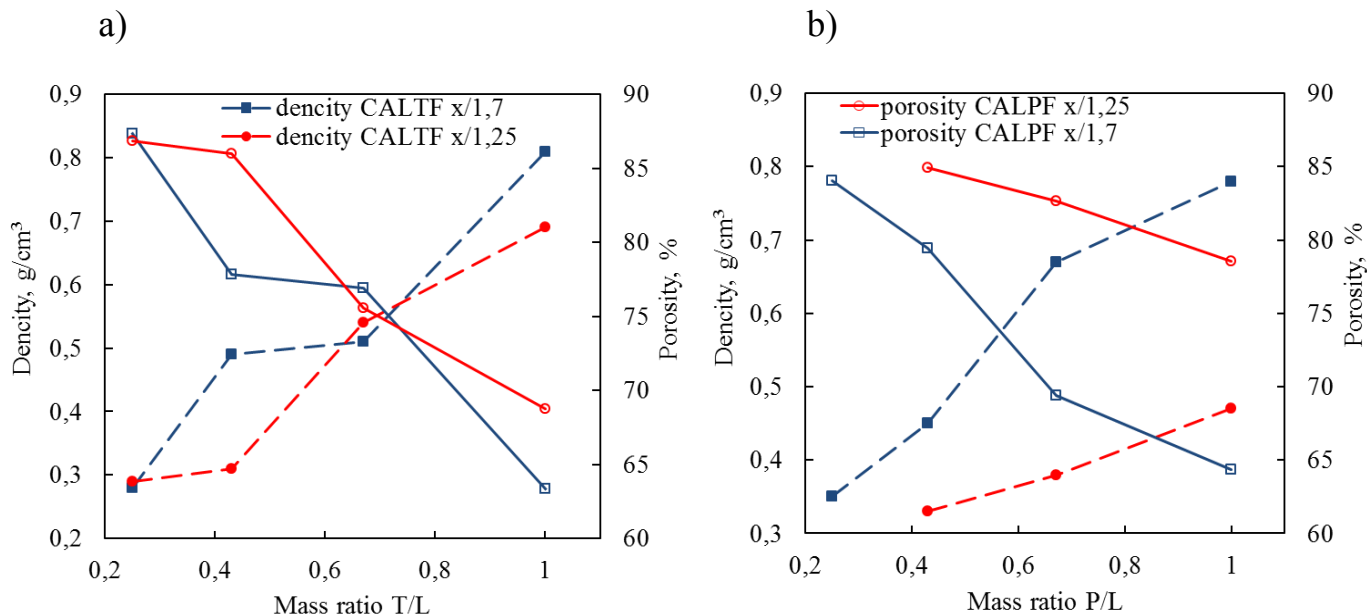


Figure 12 – Dépendance de la porosité totale (%) et de la densité apparente (g/cm^3) des aérogels de carbone dérivés de: (a) lignine-tannin-formaldéhyde, et (b) lignine-phénol-formaldéhyde.

La densité apparente varie fortement (de 0,28 jusqu'à 0,86 g/cm^3) avec la composition des gels. A faible taux de tannin ou de phénol, i.e. avec des rapports T/L ou P/L = 0,25, des matériaux très légers sont obtenus dont la densité apparente est considérablement plus faible que celle des aérogels carbonés obtenus seulement à partir de tannin ou de phénol. Les mêmes tendances sont maintenues pour la porosité totale car directement liées aux valeurs de densité. Au plus forts taux de lignine, les aérogels carbonés sont encore moins denses. L'analyse des isothermes d'adsorption-désorption d'azote des aérogels carbonés a montré que les échantillons de gels contenant davantage de tannin ou de phénol sont des matériaux micro-mésoporeux (combinaison d'isothermes de types I et IV d'après la classification IUPAC). Les échantillons de gels carbonés avec le plus fort taux de tannin ou de phénol, (T/L ou P/L = 1,00), sont eux plutôt microporeux (isothermes de

type I). La présence de boucle d'hystérésis sur les isothermes des aérogels carbonés atteste de la présence de mésopores dans leur structure poreuse.

Les caractéristiques de la structure poreuse des aérogels carbonés sont présentées en Figure 13.

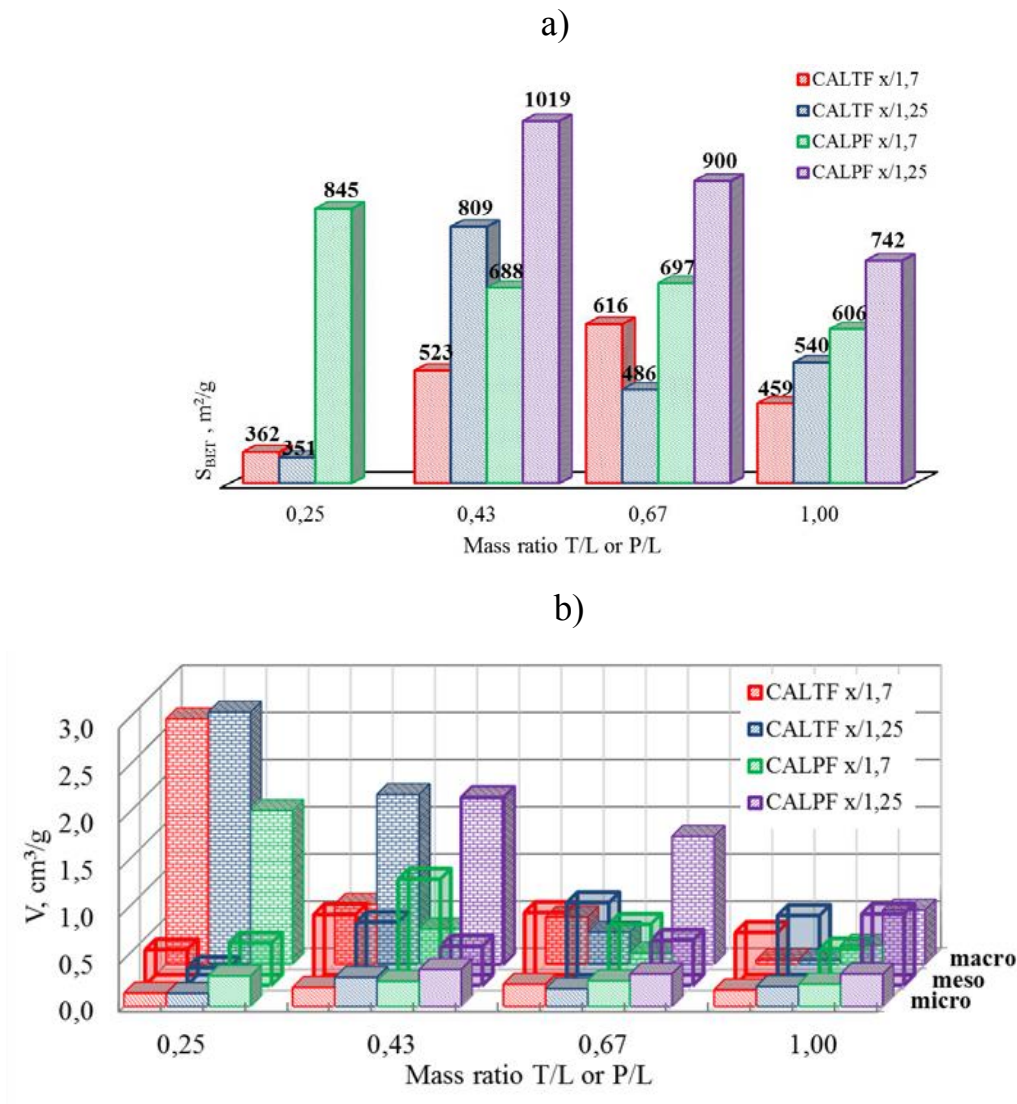


Figure 13 – Paramètres de la structure poreuse des aérogels carbonés LTF et LPF: (a) surface spécifique, et (b) volume microporeux.

Les aérogels carbonés obtenus possèdent une surface spécifique très développée. Elle atteint en effet 1019 m²/g, i.e. à peu près le double de celle des aérogels organiques de départ car de nombreux micropores se sont formés pendant la carbonisation. La surface spécifique dépend linéairement de la fraction de micropores

dans les échantillons. Les gels carbonés à base de phénol (LPF) possèdent la structure microporeuse la plus développée.

La formulation des aérogels de départ a donc une grande influence sur les distributions de tailles de pores des aérogels carbonés dérivés (Figure 14).

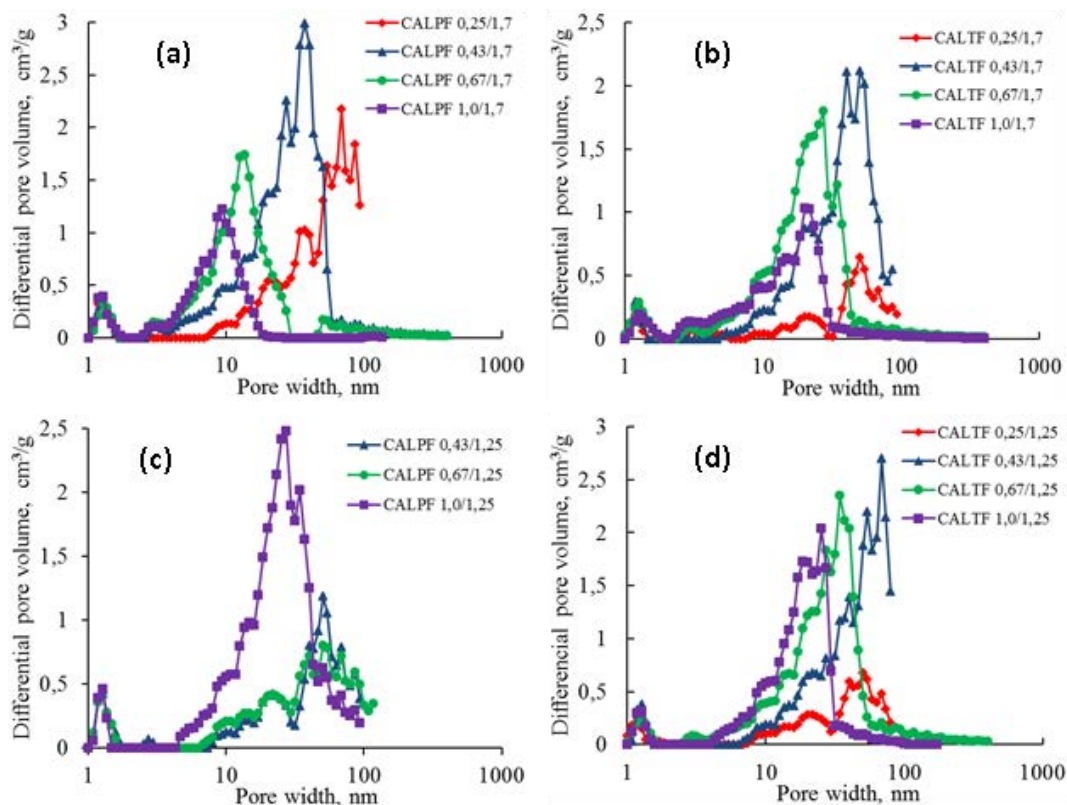


Figure 14 – Distributions de tailles de pores des échantillons d'aérogels carbonés à la base de: (a et c) lignine-phénol-formaldéhyde, et (b et d); lignine-tannin-formaldéhyde.

Les taux élevés de lignine conduisent à la formation d'aérogels carbonés de faible densité, avec une proportion croissante de macropores (> 50 nm). Ainsi, l'incorporation de lignine permet de régler la densité, la surface spécifique et la dimension moyenne des pores des aérogels carbonés obtenus. Ces recherches ont ainsi permis d'obtenir, et pour la première fois, des aérogels carbonés obtenus avec des formulations exceptionnellement riches en lignine, i.e., plus de 70% en masse. Les matériaux carbonés obtenus peuvent être utilisés en tant qu'adsorbants, catalyseurs et supports de catalyseurs, et électrodes de condenseurs électrochimiques.

CONCLUSIONS

1. La méthode de séparation de la lignine de bois de tremble (alcaline, sulfurique, acétique) a une influence considérable sur sa capacité à réagir pendant le processus de dissolution à chaud dans l'éthanol supercritique. La conversion maximale a été observée dans le cas de la lignine acétique, et le plus haut rendement en produits liquides (58% en masse) dans le cas de la lignine alcaline.

2. Les caractéristiques du procédé de thermo-conversion de la lignine alcaline de tremble dans l'alcool éthylique supercritique en présence de catalyseurs acides solides ont été décrits pour la première fois, et on a montré que le plus haut rendement en produits liquides a été obtenu dans le cas des catalyseurs à base de dioxyde de zirconium sulfaté pour une température de procédé de 400°C, et pour les zéolithes de haut rapport Si/Al à la température de 350°C.

3. Il a pu en être conclu qu'il est préférable d'utiliser ces catalyseurs acides zéolitiques riches en silice dans le processus de conversion de la lignine alcaline du tremble dans l'alcool éthylique supercritique, car les catalyseurs sulfatés à base de ZrO_2 conduisent à davantage de produits gazeux. Les valeurs maximales de conversion de la lignine (71% de masse) et du rendement en liquides de faible point d'ébullition ($< 180^\circ C$) (44 % en masse) ont été obtenues à la température de 350°C en présence du catalyseur zéolitique de rapport Si/Al = 30, qui contient une forte concentration de centres acides thermiquement stables.

4. On a comparé pour la première fois la composition des produits liquides obtenus par conversion non-catalytique d'une part, et catalytique d'autre part, de la lignine alcaline de bois de tremble dans l'alcool éthylique supercritique dans l'intervalle de températures 300–400°C. Il a été constaté qu'en l'absence de catalyseurs se formaient principalement des molécules phénoliques, et que les catalyseurs sulfatés à base de ZrO_2 ainsi que les zéolites riches en silice diminuaient

fortement, de 4 à 16 fois, la teneur en phénoliques dans les produits liquides tout en augmentant considérablement (jusqu'à 20 fois) le rendement en 1,1- diéthoxyéthane et en alcools aliphatiques (principalement les butanols).

5. Des aérogels organiques et carbonés avec des propriétés uniques ont été préparés pour la première fois à base de formulations lignine-tannin-formaldéhyde et lignine-phénol-formaldéhyde, en majeure partie renouvelables et bon marché, puisque le taux de lignine a pu atteindre 71 % en masse.

6. La structure poreuse de ces matériaux, aérogels lignine-tannin (phénol)-formaldéhyde organiques et carbonés, a été étudiée en détails. Dans certains cas, les cryogels correspondants ont aussi été préparés et caractérisés complètement. On a montré que la structure poreuse pouvait être ajustée au travers de changements de formulations et de modes de séchage. Ainsi par exemple l'augmentation du taux de lignine a conduit à l'augmentation du volume de macropores (> 50 nm). La surface spécifique et le volume de pores des gels carbonés ont atteint $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ et $3,01 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivement, pour une porosité totale maximale de 90 %.

7. La conductivité thermique des aérogels à base de lignine-tannin (phénol)-formaldéhyde était dans la gamme $38\text{--}63 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de celle de la plupart des matériaux isolants commerciaux.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ЖАН ЛАМУР, ФРАНЦИЯ

На правах рукописи

Гришечко Людмила Ивановна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ИЗ ДРЕВЕСНОГО
ЛИГНИНА ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И АЭРОГЕЛЕЙ**

05.17.07 — химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н., проф., Б.Н. Кузнецов
проф., А. Сельзард

Красноярск – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНАЯ ЧАСТЬ	11
1.1 Строение и свойства древесного лигнина	11
1.1.1 Состав и реакционная способность древесного лигнина	11
1.1.2 Методы выделения лигнинов из древесины	17
1.2 Термохимические превращения лигнина	19
1.2.1 Пиролиз лигнина.....	21
1.2.2 Терморастворение лигнина	23
1.3 Получение и свойства пористых материалов аэрогельного типа	26
1.3.1 Синтез органических аэрогелей.....	26
1.3.2 Синтез углеродных аэрогелей.....	33
1.3.3 Строение и применение аэрогелей	34
1.4 Заключение по литературному обзору	38
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	41
2.1 Используемое сырье и реагенты	41
2.2 Методики экспериментов.....	45
2.2.1 Термоконверсия лигнина в спиртах	45
2.2.2 Синтез органических и углеродных гелей	48
2.2.3 Методики исследования исходного сырья и полученных продуктов	54
2.2.4 Исследование органических и углеродных аэрогелей	55
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	59
3.1 Исследование состава, строения и термохимических свойств лигнинов, выделенных из древесины осины	59
3.2 Исследование термохимической конверсии древесных лигнинов в среде этанола и изопропанола	65
3.3 Исследование термokatалитической конверсии лигнина в среде этанола	73

3.3.1	Влияние сульфатированных катализаторов на основе диоксида циркония	73
3.3.2	Влияние цеолитных катализаторов в H-форме	86
3.4	Синтез и изучение строения лигнин-содержащих органических аэро- и криогелей	92
3.4.1	Органические аэрогели на основе лигнин-танин-формальдегидных композиций	92
3.4.2	Органические аэро- и криогели на основе лигнин-фенол-формальдегидных композиций	108
3.5	Синтез и изучение строения углеродных аэрогелей на основе лигнина	125
	ВЫВОДЫ	133
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	135

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

В настоящее время в мире резко возрос интерес к исследованию процессов получения биотоплив и востребованных химических продуктов из возобновляемой растительной биомассы, представленной древесными и сельскохозяйственными отходами [1,2]. Возрастающие масштабы использования биотоплива, получаемого ферментацией полисахаридов непищевой биомассы, в качестве автомобильного топлива сопровождаются образованием крупнотоннажного отхода – лигнина, для которого пока отсутствуют эффективные технологии утилизации. В частности, в России, на территории которой ранее функционировали 18 гидролизных заводов, накоплено в отвалах около 95 млн. тонн гидролизного лигнина [3], представляющего серьезную экологическую угрозу.

В ряду разрабатываемых способов утилизации лигнина значительный интерес представляет получение низкомолекулярных углеводов, которые могли бы использоваться как компоненты моторных топлив [3,4].

Перспективные методы получения жидких топлив из лигнина основаны на его термической деполимеризации в низкомолекулярные углеводороды в среде сверхкритических флюидов (например, низших алифатических спиртов) в присутствии катализаторов [5-7]. Актуальной задачей является подбор доступных и технологичных катализаторов, обеспечивающих эффективную деполимеризацию лигнина в сверхкритических спиртах. В этом плане особый интерес представляют твердые кислотные катализаторы, которые, в отличие от традиционных минеральных кислот, не обладают коррозионной активностью, токсичностью и легко регенерируются.

Лигнин также может использоваться и для получения пористых материалов с уникальными свойствами, в частности органических и углеродных аэрогелей. Эти материалы обладают низкой плотностью, высокой пористостью,

высокой удельной поверхностью, низкой теплопроводностью. Благодаря таким свойствам они перспективны для использования в различных областях: в качестве сорбционных материалов, теплоизоляторов, газовых фильтров, носителей катализаторов и др. [8].

Масштабы применения органических и углеродных аэрогелей ограничены вследствие высокой стоимости, а в ряде случаев и повышенной токсичности исходных реагентов, используемых для их синтеза. Актуальные направления исследований связаны с подбором доступных и экологически безопасных возобновляемых источников природного органического сырья для получения аэрогелей. В частности, для этих целей могут быть использованы огромные ресурсы лигнина.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании новых способов переработки древесного лигнина в жидкие углеводороды, органические и углеродные аэрогели.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Изучение термохимических превращений лигнинов, выделенных из древесины осины различными методами.
- Изучение влияния природы твердых кислотных катализаторов на выход и состав жидких и газообразных продуктов термоконверсии щелочного лигнина осины в среде сверхкритического этанола в интервале температур 300–400°C.
- Разработка методов синтеза органических и углеродных аэрогелей на основе лигнина.
- Изучение влияния состава исходных компонентов и условий синтеза на строение и свойства органических и углеродных аэрогелей, полученных с использованием лигнина.

Научная новизна работы.

Установлено, что способ выделения лигнина из древесины осины (щелочной, сернокислотный, уксуснокислотный) оказывает существенное

влияние на его реакционную способность в процессе терморастворения в сверхкритическом этаноле. Максимальная конверсия наблюдалась в случае уксуснокислотного лигнина, а наибольший выход жидких продуктов (58 масс.%) – для щелочного лигнина.

Впервые установлены закономерности процесса термоконверсии щелочного лигнина в сверхкритическом этаноле в присутствии твердых кислотных катализаторов и показано, что наиболее высокий выход жидких продуктов достигается в случае катализаторов на основе сульфатированного ZrO_2 при температуре 400°C, а для высококремнеземных цеолитов в *H*-форме – при 350°C.

Установлено, что применение в процессе термоконверсии лигнина в этаноле высококремнеземных цеолитных катализаторов в *H*-форме является предпочтительным, поскольку на ZrO_2 -содержащих катализаторах образуются газообразные продукты с высоким выходом. Максимальные значения конверсии лигнина (71 масс.%) и выхода легкокипящей фракции жидких продуктов (44 масс.%) получены при 350°C в присутствии цеолитного катализатора с силикатным модулем 30.

Впервые проведено сравнение состава продуктов некаталитической и каталитической конверсии щелочного лигнина древесины осины в сверхкритическом этаноле в интервале температур 300–400°C. Обнаружено, что в отсутствие катализаторов образуются преимущественно фенольные продукты. Катализаторы на основе сульфатированного ZrO_2 и высококремнеземные цеолиты снижают от 3 до 16 раз содержание фенольных веществ в жидких продуктах и увеличивают выход 1,1-диэтоксиэтана (до 20 раз) и алифатических спиртов (преимущественно бутанолов).

Впервые разработаны методы синтеза органических и углеродных аэрогелей с уникальными свойствами на основе доступных и дешевых лигнин-таннин-формальдегидных и лигнин-фенол-формальдегидных композиций, содержание лигнина в которых может достигать 70 масс. %.

Впервые установлены основные закономерности формирования пористой структуры органических и углеродных лигнин-танин(фенол)-формальдегидных аэрогелей. Показано, что изменением соотношения исходных компонентов можно регулировать их пористую структуру. Увеличение содержания лигнина приводит к росту объема макропор (> 50 нм). Площадь поверхности и объем пор углеродных гелей могут достигать $1100 \text{ м}^2/\text{г}$ и $3,01 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно. Значение пористости углеродных гелей достигает 90 %.

Практическая значимость результатов.

Предложены новые способы утилизации древесного лигнина, основанные на его термоконверсии в жидкие углеводороды в сверхкритическом этаноле в присутствии твердых кислотных катализаторов на основе ZrO_2 и высококремнеземных цеолитов, а также на его использовании в качестве основного компонента органических и углеродных аэрогелей.

Аэрогели на основе лигнин-танин(фенол)-формальдегидных композиций обладают низкими коэффициентами теплопроводности ($38\text{--}63 \text{ мВт/м}\cdot\text{К}$), которые находятся в диапазоне значений для коммерческих теплоизоляционных материалов и могут применяться в качестве теплоизоляционных материалов, сорбентов, носителей катализаторов.

На защиту выносятся:

1. Особенности термохимических превращений лигнинов, выделенных из древесины осины различными методами.
2. Закономерности термоконверсии щелочного лигнина осины в сверхкритическом этаноле в присутствии сульфатированных катализаторов на основе ZrO_2 и высококремнеземных цеолитов в *H*-форме в интервале температур $300\text{--}400^\circ\text{C}$.
3. Закономерности изменения состава жидких продуктов некаталитической и каталитической конверсии щелочного лигнина осины по результатам хромато-масс-спектрометрического исследования.

4. Новые методы синтеза органических и углеродных лигнин-танин-формальдегидных и лигнин-фенол-формальдегидных аэрогелей.

5. Особенности строения и свойств органических и углеродных аэрогелей на основе лигнин-содержащих композиций.

Апробация работы.

Результаты, изложенные в работе, докладывались и обсуждались на следующих международных и российских научных конференциях: Конференции-конкурсе молодых ученых КНЦ СО РАН. Секция «Химия» (Красноярск, 2011, 2014); III Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2012); V и VI Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2012, 2014); IX Всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Молодежь и наука» (Красноярск, 2013, 2014); Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Москва, 2011); International conference «Renewable wood and plant resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine» (Saint-Petersburg, Russia, 2011); Международная научно-техническая конференция «Альтернативные источники сырья и топлива» (Беларусь, Минск, 2011); VI Международный конгресс «Цветные металлы и минералы» (Красноярск, 2014).

Связь темы с планами работы Института: Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИХХТ СО РАН по проекту № V.46.4.2. «Создание фундаментальных основ интегрированных процессов глубокой переработки лигноцеллюлозной биомассы в востребованные химические продукты и функциональные материалы с новыми свойствами», и совместно с университетом де Лоррейн (Франция) в рамках программы сотрудничества Франции и России ARCUS (Лотарингия-Россия 2) по теме «Переработка сельскохозяйственных и древесных отходов в ценные продукты».

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 19 научных работ, в том числе 7 публикаций в рецензируемых научных журналах и периодических изданиях, включенных в перечень ВАК.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в разработке планов исследований, анализе полученных результатов, подготовке публикаций по теме диссертации; автором самостоятельно выполнены экспериментальная работа и обработка полученных данных.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 150 страницах, содержит 55 рисунков, 33 таблицы. Полный список цитируемой литературы включает 165 источников.

1.1 Строение и свойства древесного лигнина

1.1.1 Состав и реакционная способность древесного лигнина

Термин “лигнин” впервые был использован швейцарским ботаником Огюстеном Декандром, в переводе с латинского “*lignum*” означает “дерево, древесина”. Лигнин представляет собой природный полимер, содержащийся в клетках сосудистых растений и некоторых водорослях. Он заполняет пространство между волокнами целлюлозы, гемицеллюлозы и пектина, выполняя функцию клея и придавая растениям структурную целостность (Рис. 1.1). Вместе с гемицеллюлозой он определяет механическую прочность стволов и стеблей. Кроме того, лигнин обладает мембранными свойствами, снижает проницаемость клеточных стенок для воды и питательных веществ. На сегодняшний день, лигнин является самым распространенным веществом в природе, состоящим из ароматических фрагментов. По своей распространенности на земном шаре он занимает второе место среди органических веществ после целлюлозы.

Содержание лигнина в древесных породах может варьироваться в зависимости от их типа. В древесине хвойных пород массовая доля лигнина составляет в среднем 24-33 масс.%, а в древесине лиственных пород – 18-28 масс.% (до 39–40 масс.% в древесине некоторых пород: кедра, тика, красного железного дерева и др.) [9]. В волокнах зерновых культур содержание лигнина в целом ниже 3 масс.%, в хлопке и льне около 11-15 масс.%. В травах, таких как зерновая солома, бамбук или жмых, доля лигнина колеблется от 15 до 25 масс.% [10,11].

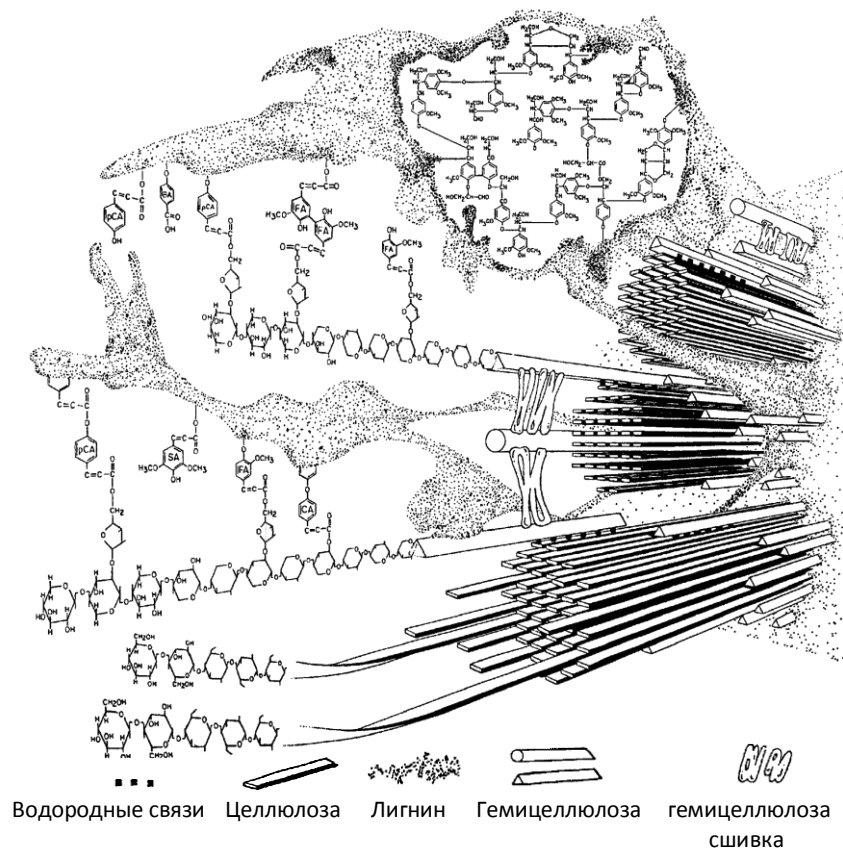


Рис. 1.1 - Строение вторичной клеточной стенки [12]

Химическая структура лигнина подробно исследована химическими и спектральными методами [9-16]. Исследование показало, что лигнин характеризуется чрезвычайно сложной химической структурой, неоднородностью по мономерному составу и типам межмономерных связей, что затрудняет расшифровку строения макромолекулы. В отличие от целлюлозы, структура которой одинакова для всех растений, идентичных лигнинов в природе не существует. В результате, точное строение макромолекулы лигнина не установлено, но многими исследователями были опубликованы предположительные подструктуры лигнина [11,17-21]. Один из таких примеров подструктуры представлен на рисунке 1.2. На этом рисунке выделены разными цветами основные функциональные группы и структурные единицы, из которых построена макромолекула лигнина.

В целом, принято считать, что полимер лигнина, в основной массе, состоит из фенилпропановых структурных единиц (ФПЕ), которые имеют такое название, поскольку относятся к производным фенилпропана. Предшественниками этих структурных единиц являются кониферилловый, синаповый и *n*-кумаровый (*n*-гидроксикоричный) спирты (Рис. 1.3).

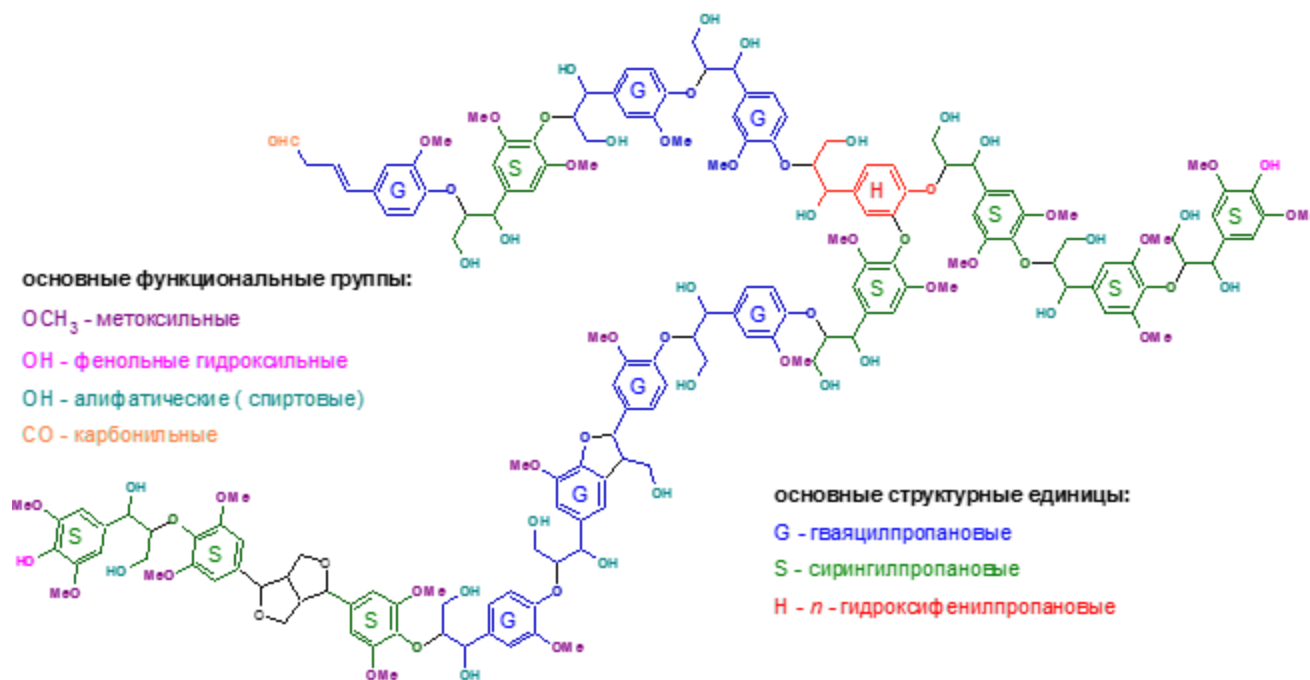


Рис. 1.2 – Структурная модель фрагмента макромолекулы лигнина породы (тополь) [22]

Лигнин хвойных пород состоит практически целиком из гваяцилпропановых структурных единиц (около 95%). В состав лиственного лигнина кроме гваяцилпропановых единиц входят в большом количестве сирингилпропановые единицы. В состав некоторых лигнинов, главным образом травянистых растений, входят единицы, не содержащие метоксильных групп – гидроксифенилпропановые

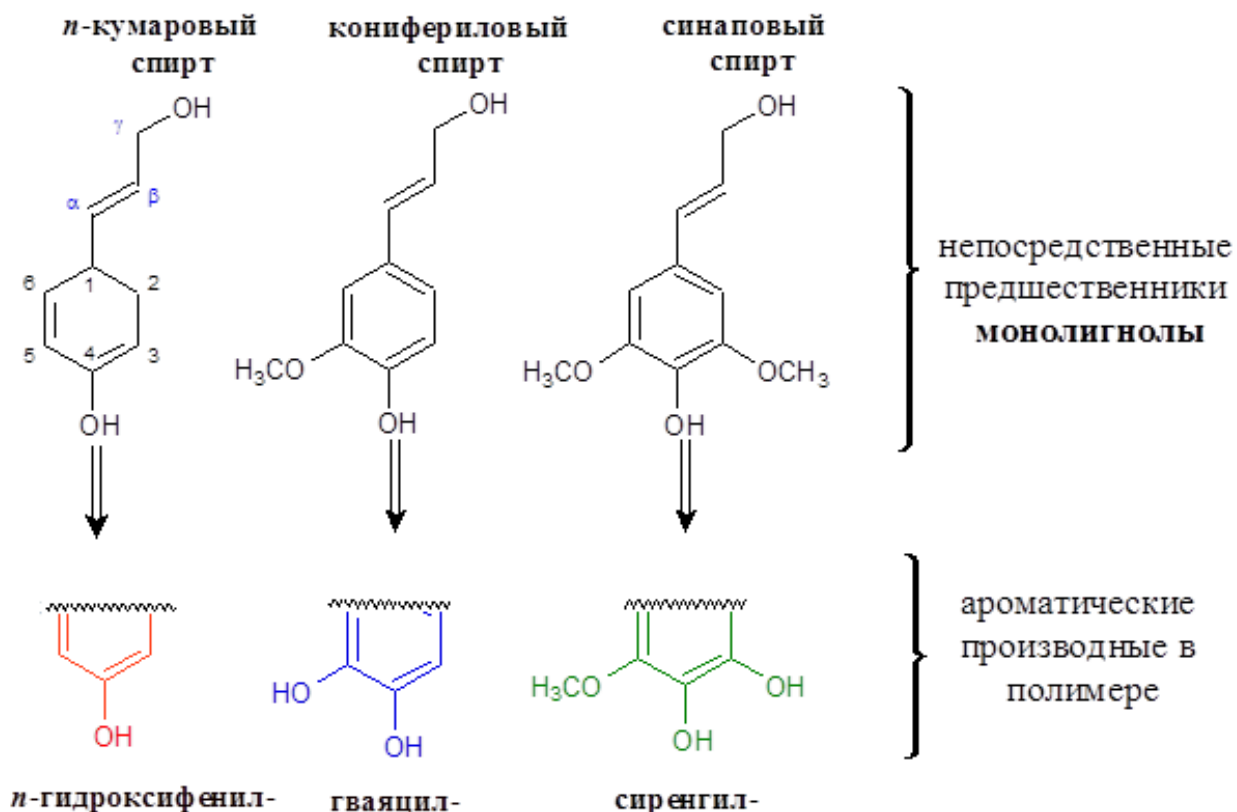


Рис. 1.3 - Структурные единицы лигнина и родственные им низкомолекулярные ароматические соединения [23]

Функциональные группы лигнина весьма разнообразны и частично зависят от способа его выделения. Основные группы, что входят в состав немодифицированного лигнина, это: метоксильные, гидроксильные фенольные и алифатические, карбонильные альдегидные и кетонные, карбоксильные (Рис. 1.2). Растворимость лигнина зависит от доли этих функциональных групп, большинство лигнинов хорошо растворимы 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 OH , 0,26 для фенольных OH и 0,2 на общую долю карбонильных групп [24]. Наиболее характерные функциональные группы лигнина, это метоксильные группы, количество которых часто используется в качестве критерия частоты 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 масс.%, в лигнинах лиственных пород (гваяцилсирингильных) – до 22 масс.%. Эта массовая доля при выделении лигнина из древесины несколько уменьшается.

В основном, лигнин состоит из разнообразных связей между фенилпропановыми структурными единицами. Доля этих связей варьируется в зависимости от типа древесины, как правило, больше, чем две трети связей в лигнине – это эфирные связи. Лигнин лиственных пород содержит в 1,5 раза больше β -O-4 связей, чем лигнин хвойных пород [25]. Другие основные связи включают β -5-, 5-5-, 4-O-5-, β -1-, α -O-4-и β - β - связи, как показано в таблице 1.1. В таблице 1.1 также показаны существенные различия между связями лигнина хвойных и лиственных пород. Кроме того, лигнин может включать в себя разветвленные и более сшитые звенья. Чем более конденсирован лигнин, тем труднее он извлекается в варочных процессах при получении целлюлозы или в процессах фракционирования.

Лигнин чувствителен даже к сравнительно мягким обработкам. Поэтому он претерпевает значительные структурные изменения при выделении. Так что строение лигнина зависит не только от типа природного материала, но и от способа его выделения (Таблица 1.2). Среди выделенных лигнинов различают препараты нерастворимых и растворимых лигнинов. Нерастворимые лигнины сохраняют сетчатую структуру. Растворимые лигнины, представляющие собой фрагменты сетки, имеют разветвленную структуру с высокой степенью разветвленности и неоднородны по молекулярной массе. Основные процессы, при которых происходит удаление лигнина из природного растительного сырья, описаны ниже.

Типы и частота связей между структурными единицами в природных лигнинах (число связей на 100 фенолпропановых единиц) [26-29]

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

1.1.2 Методы выделения лигнинов из древесины

Существуют различные методы выделения лигнина, которые можно разделить на две основные группы. К первой группе относятся методы, в которых полисахариды древесины переводят в раствор, а лигнин остается в качестве нерастворимого остатка. В то время как вторая группа включает методы, в которых, в первую очередь растворяют и удаляют лигнин, а целлюлоза и гемицеллюлоза остаются в качестве нерастворимых компонентов, затем осаждают лигнин из раствора [30]. Как правило, в промышленных масштабах, лигнин остается в качестве побочного продукта при производстве биоэтанола и бумаги. В целлюлозно-бумажной промышленности, для разделения целлюлозы и лигнина, используются два основных способа, это хорошо известный сульфатный процесс (при котором производят сульфатный лигнин, его еще называют крафт-лигнин) и сульфитный процесс (в котором остаются, так называемые лигносульфонаты). Оба этих метода, относятся ко второму типу выделения лигнина. Лигносульфонаты представляют собой достаточно полидисперсные системы с широким молекулярно-массовым распределением (Таблица 1.2). Они не растворимы в воде, но растворимы в щелочных растворах и в некоторых органических растворителях. При сульфитной варке целлюлозы, происходит также включение сульфитных групп в структуру лигнина, что приводит к нежелательному содержанию серы в лигносульфонатах [31]. В ходе сульфитной варки, происходит также расщепление эфирных связей и потеря метоксильных групп, что приводит к сокращению содержания фенольных гидроксильных групп. Все это приводит к изменению лигнина. При выделении лигнина другими методами, например, Класон лигнина, так же происходят серьезные изменения в структуре лигнина [32]. В данном случае, при использовании 72 масс.% серной кислоты, происходят противоположные расщеплению, реакции конденсации, при которых образуются новые углерод-углеродные связи. При таких процессах структура лигнина очень сильно изменяется [32,33].

Процессы, в которых растворение лигнина происходит в присутствии органических растворителей (например, смесь воды и этанола) приводят к выделению чистого и менее измененного лигнина, поскольку используются более мягкие условия [31]. Органосольвентные лигнины, как правило, высокочистые продукты с относительно небольшой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением. 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 таблице 1.2. Препарат лигнина, полученный в 1955 году 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 [25].

Таблица 1.2

Свойства лигнинов, выделенных различными методами из древесины

[28,34-37]

Тип лигнина	Тип древесины	M_w	Фенольные ОН (% на C_9)	Алифатические ОН (% на C_9)	$OSCH_3$ (% на C_9)	S:G
Крафт	хвойные	1100– 39000	0,57 – 0,78	0,39 – 0,72	0,77	1
	лиственные	2900– 4200	0,7	0,35	1,15	–
Органо- сольвентный	хвойные	1750	0,3 – 0,65	0,23 – 0,6	1 – 1,3	–
	лиственные	1000 – 8000				1,33
ЛМР	хвойные	20600 – 22700	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 – 150000	–	–	–	–

1.2 Термохимические превращения лигнина

Наиболее простыми и эффективными методами деполимеризации и деструкции лигнина являются термические, основными из которых являются: пиролиз без доступа воздуха, пиролиз в среде водорода (гидропиролиз), пиролиз в среде воды (акватермолиз), термическое растворение в среде органических растворителей [31,38]. Т.е. лигнин подвергается деполимеризации в сухом виде, либо в среде воды, либо в среде органических растворителей. В общем случае образцы выделенного из древесины лигнина более стабильны термически, чем целлюлоза, а продуктом его термического разложения является сложная смесь преимущественно ароматических и кислородсодержащих веществ.

На рисунках 1.4 и 1.5 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 [38-40]. 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. Из Рис. 1.4 следует, 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).

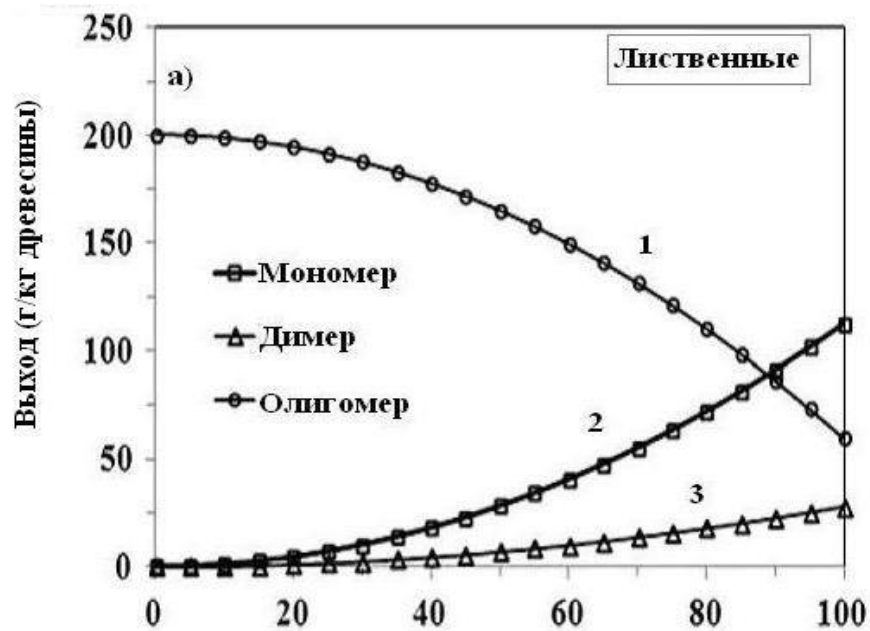


Рис. 1.4 - Теоретический выход мономеров, димеров, олигомеров, образующихся при расщеплении связей C_9-O-C_9 лигнина лиственной древесины

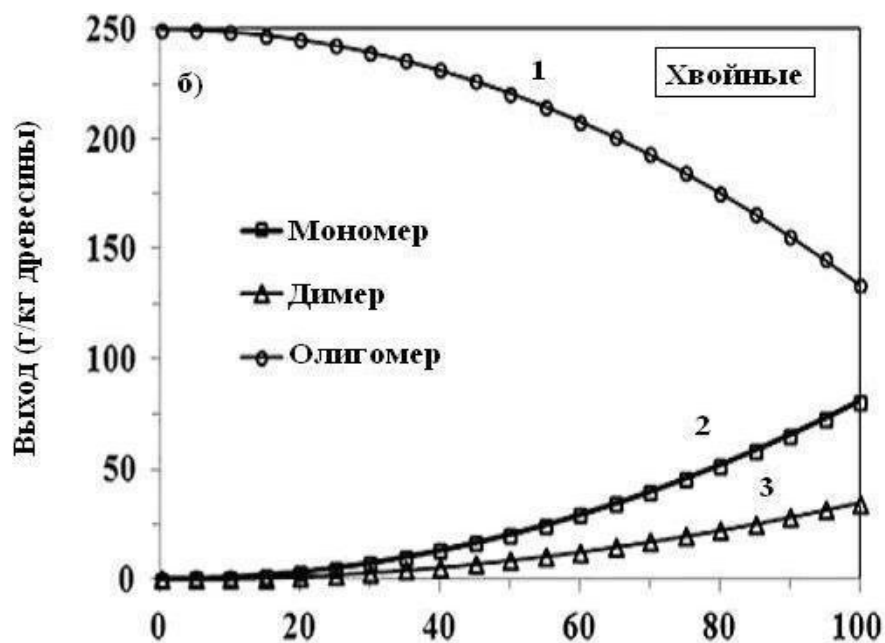


Рис. 1.5 - Теоретический выход мономеров, димеров, олигомеров, образующихся при расщеплении связей C_9-O-C_9 лигнина хвойной древесины

1.2.1 Пиролиз лигнина

Одним из методов термохимической переработки растительного сырья в энергоносители является пиролиз (термическое разложение без доступа кислорода при 500-800°C). Образующийся при этом пиролитический газ (водород, CO , CO_2 и углеводороды) обладает высокой теплотворной способностью и может быть использован в качестве топочного газа [38], 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 его пиролиза. Согласно данным термогравиметрического исследования пиролиз лигнина происходит в более широком диапазоне температур (160-900°C), по сравнению с полисахаридами (220-400°C) [41]. Кроме того, выход твердого остатка (т.е. пиролизного кокса) из образцов лигнинов значительно выше, чем из углеводов 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 углеводов до олигомеров. Смолы пиролиза химически нестабильны, и с течением времени подвергаются полимеризации. Твердый остаток пиролиза, как правило, имеет низкую удельную поверхность (5 м²/г). Мольные соотношения C/O и C/H в твердом остатке увеличиваются с увеличением температуры пиролиза [42]. Некоторые результаты пиролиза образцов лигнина, выделенных из древесины различными методами, приведены в таблице 1.3.

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

Тип лигнина	Т, °С	Выход продуктов, масс.%		Ссыл -ки
		масла	твердый остаток	
Крафт	550	23	41	[43]
Крафт	700	44	38	[44]
Крафт	800	19	45	[45]
Лигносульфонат	550	40	45	[46]
Щелочной	530	31	49	[47]
Щелочной	650	70	15	[48]
Органосольвентный	500	16	81	[49]
Органосольвентный	550	16	63	[43]
Органосольвентный	550	34	33	[50]
Органосольвентный	560	52	19	[51]
Гидролизный	500	58	27	[47]
Гидролизный	650	63	17	[48]
Получен взрывным автогидролизом	550	33	50	[52]
Получен измельчением древесины	600	36	40	[53]
Получен ферментативным гидролизом	500	24	69	[49]

Ведутся исследования, направленные на увеличение выхода и улучшения состава жидких продуктов. Так под воздействием энергии ионизирующего излучения в условиях высокотемпературного радиолита (400-500°С) в токе метана или пропан-бутановой смеси лигнин распадается на ароматические углеводороды [54,55]. По сравнению с обычным термолизом, при радиационном нагреве выход органических жидких продуктов возрастает в два раза и достигает 35 масс.%. В углеводородной атмосфере полученные продукты радиолита 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 около 90 [54,55].

Показано, что использование твердых кислотных катализаторов, таких как *HZSM-5* в пиролизе различных образцов лигнина может приводить к существенному увеличению выхода жидких продуктов [56-59].

Установлено, что предварительная химическая обработка лигноцеллюлозных материалов *NaOH* и *H₂O₂* сопровождается увеличением реакционной способности лигнина в процессах пиролиза [60]. Миссон (*Misson*) с сотрудниками исследовали 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 масс. %, соответственно [61].

1.2.2 Терморастворение лигнина

Процессы ожижения растительной биомассы в водной среде интенсивно исследуются в последнее время [31,62-64]. Оценка целесообразности использования сверхкритической воды ($T_{кр} = 374^{\circ}\text{C}$, $P_{кр} = 22,1 \text{ МПа}$) 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 [46,47,50,62,63]. Методом хромато-масс-спектрометрии установлено [65], 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-гидроксибензол, 2-метоксифенол, метил-1,2-гидроксибензол), 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) [50].

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 [53,66-68].

Гидрогенолиз лигнина из березовых опилок в суперкритической воде в присутствии катализаторов (*Ru*, *Pd*, *Rh*, *Pt* на активированном угле) приводит к образованию прекурсоров биотоплива [40]. Большему выходу мономерных и димерных звеньев лигнина способствует кислая среда (H_3PO_4) и использование соразтворителя – 1,4-диоксана. Наиболее сложной стадией переработки лигнина в предельные углеводороды, по мнению авторов [40], является стадия деполимеризации лигнина. Добавление 2-нафтола, подавляет вторичные реакции полимеризации, что приводит к большему выходу лигнина с низкой молекулярной массой. [66,69]. Кроме того, фенольные соединения (фенол, п-крезол) [62] и ряд других органических веществ, такие как бутанол [70], борная кислота [53], 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.

Свойства сверхкритических жидкостей открывают широкие возможности для их использования в процессах ожижения лигнина и получения на его основе прекурсоров моторных топлив. Демполимеризацию лигнина в органических растворителях обычно проводят при температуре в диапазоне 200-350°C и при высоком давлении. Очень часто для этих процессов используют низшие спирты этанол [71-74] и метанол [75,76], поскольку их значения критического давления и температуры относительно невысоки. Кроме того, были использованы и другие органические растворители, наиболее эффективными из которых являются: трехкомпонентная система CO_2 , ацетон, вода [77] и бутанол [70].

Показано, что метанол и этанол в сверхкритических условиях в присутствии ионов щелочных или щелочноземельных металлов ($NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$) способствуют демполимеризации лигнина за счет разрыва фенилэфирных связей [71].

Терморастворение различных лигнинов в муравьиной кислоте (380°C, 2-54 ч) позволяет получить смесь различных алкилированных фенолов и углеводородов C_8-C_{10} с очень низким содержанием кислорода, пригодную для использования в качестве компонента, сочетаемого с традиционными горючими ископаемыми (уголь, сланцы) для приготовления моторного топлива [52-54]. Во время превращения за одну стадию происходят как демполимеризация лигнина, так и удаление кислорода с образованием воды. 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 демполимеризация и гидрогенолиз. Гидрогенолиз лигнина в сверхкритических растворителях может осуществляться путем его фрагментации под давлением водорода, и фрагментации в водородно-донорном растворителе, например, муравьиной кислоте [78,79], и с участием водорода,

полученного из растворителя в результате его частичного риформинга в присутствии катализатора [76].

Молекулярная масса растворенного лигнина изменяется приблизительно от 150 до 2500. В процессе гидрогенолиза легкие продукты подвергаются деоксигенированию и гидрированию, что в итоге приводит к образованию алкилароматических и насыщенных углеводородов в диапазоне от C₆ до C₁₁. Твердые продукты (тримеры–олигомеры) постепенно превращаются в лигниновые фрагменты с меньшей молекулярной массой.

1.3 Получение и свойства пористых материалов аэрогелевого типа

1.3.1 Синтез органических аэрогелей

Аэрогель — своеобразный физический объект, который представляет собой макроскопический кластер, состоящий из жестко связанных макрочастиц. Этот жесткий каркас занимает малую часть объема, в котором находится кластер, — почти весь объем приходится на поры.

Как правило, органические гели получают путем золь-гелевой полимеризации мономеров с альдегидами (Рис. 1.6). Аэрогель — объект с хрупкой структурой, которая обычно выращивается в жидкой фазе, а затем требуется освобождение жидкости, находящейся внутри него. Поэтому аэрогель можно получить, выполняя определенную цепочку технологических операций и поддерживая при этом требуемые параметры соответствующего процесса. Физически образование аэрогеля осуществляется следующим образом (Рис. 1.6). На первой стадии процесса в растворе происходит выделение одного из компонентов в твердую фазу, причем этот процесс протекает своеобразным способом — соответствующий компонента выделяется на многих центрах конденсации и в конечном итоге входит в состав небольших макроскопических частичек. Обычно диаметр таких макрочастиц на порядок и более превышает диаметр входящих в ее состав молекул. Следующий процесс — объединение

отдельных частиц в растворе, т. е. превращение золя в гель. Этот процесс более медленный по сравнению с процессом образования частиц, ибо он определяется диффузией макрочастиц в растворе. Весьма существенно, чтобы в результате образования кластера получился прочный каркас, тогда конечный продукт— аэрогель будет механически устойчив.

Первый органический аэрогель, полученный из резорцина и формальдегида был описан Пекала еще в 1989 году (смотри [80]). Резорцин (1,3-дигидроксибензол) является трифункциональным фенольным соединением, способное вступать в реакцию с формальдегидом в положении 2, 4 и/или 6 ароматического кольца [81]. Молярное соотношение Р/Ф (резорцин/формальдегид) равное 1/2 наиболее широко используется в литературе при получении гелей, так как это соотношение соответствует стехиометрии реакции полимеризации [6]. 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. 1.7). Скорость протекания каждой из стадий, зависит от условия синтеза, например, от концентрации, рН раствора, соотношения (Р/Ф), и температуры [82,83].

Резорцин-формальдегидные (РФ) гели наиболее изучены, широко исследованы возможности их использования в различных областях. Тем не менее, высокая стоимость резорцина препятствует массовому производству РФ гелей, 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.

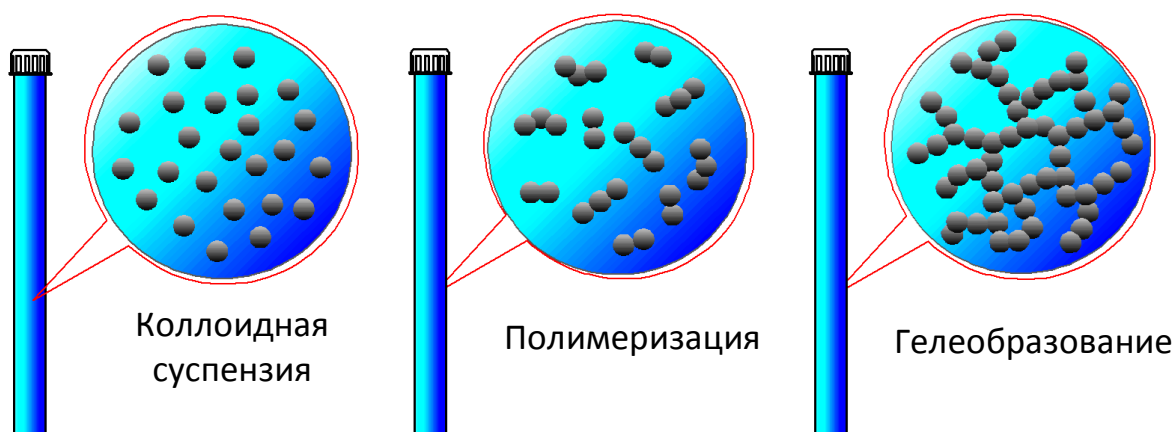


Рис. 1.6 – Схематическое представление золь-гель полимеризации

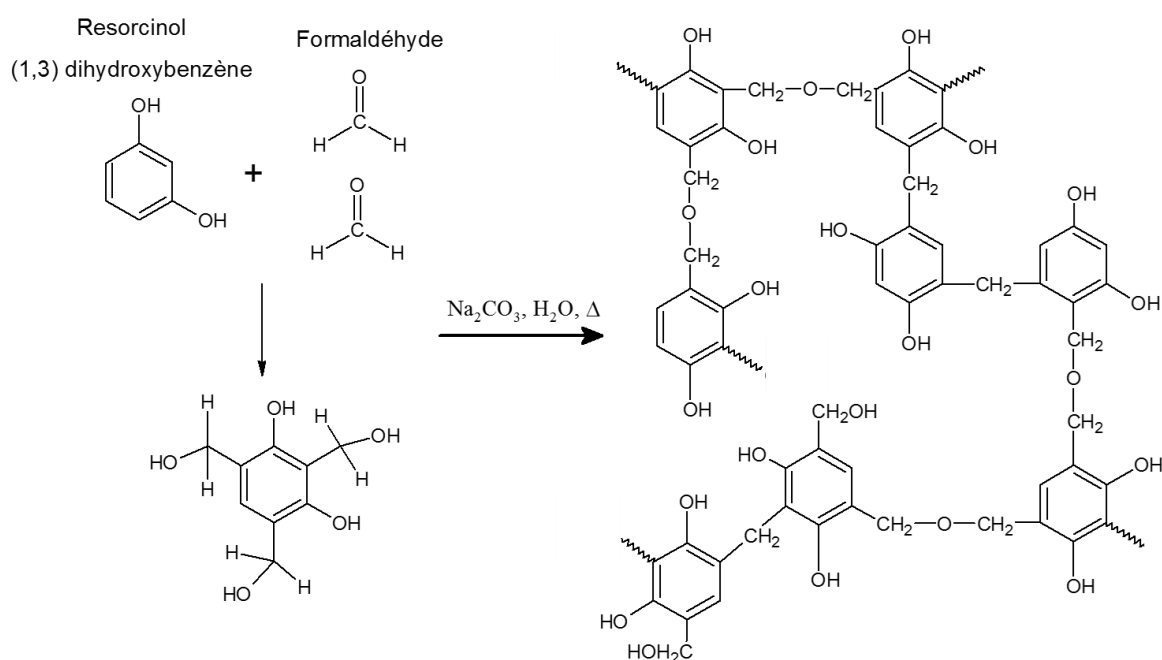


Рис. 1.7 – Механизм реакции полимеризации резорцина с формальдегидом [84]

Как правило, фенол имеет тот же принцип реакции полимеризации с формальдегидом, как резорцин, но с более низкой эффективностью, вследствие более низкой плотности электронов в положении 2, 4 и 6 ароматического кольца. Поэтому фенолу требуется намного более высокая концентрация катализатора (например, NaOH), чтобы увеличить скорость реакции [84]. Фенол является небольшой молекулой и, следовательно, быстро реагирует с NaOH с

образованием феноксид-ионов. Делокализация электронов этими ионами дает большую электронную плотность в 2, 4, 6 положении ароматического кольца, тем самым повышая его реакционную способность.

Большое количество исследований нацелено на использование природных ресурсов в качестве сырья для получения гелей. Первые синтезированные органические гели из природного сырья – это гели на основе целлюлозы [85], и последующие лигноцеллюлозные гели [86]. Такие гели получали с использованием изоцианатов, с образованием трехмерной сети из уретана (*O-CO-NH-*).

Танины – это фенольные соединения, которые присутствуют в ряде растений, помогая им бороться с насекомыми и грибами. Как правило, наиболее высокая концентрация таких соединений, сосредоточена в коре деревьев, например, сосны, дуба или мимозы [87].

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. Олигомерным характером обладают конденсированные танины, в отличие от не-полимерной природы гидролизуемых танинов [88]. Гидролизуемые танины, образованы многоатомным спиртом (например, глюкозой), у которого гидроксильные группы частично или полностью этерифицированы галловой кислотой или родственными соединениями [89]. В данном исследовании этот вид танинов не подходит, поскольку они имеют низкую реакционную способность с формальдегидом, а также имеют ограниченное производство. Конденсированные танины, наоборот, составляют более 90% мирового производства дубильных веществ (в настоящее время, 220 тысяч тонн танина в год производится из акации) [90].

Конденсированные таннины это фенольные полифлавоноиды, которые состоят из блоков различных флавоноидов и имеют различную степень полимеризации. Два типа фенольных колец, А и В, имеющие различные

реакционные способности с формальдегидом присутствуют в каждом флавоноиде (Рис. 1.8).

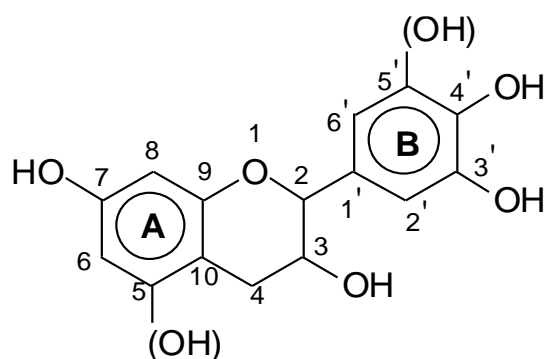


Рис. 1.8 - Общая химическая структура мономера флавоноидов танина [91]

Полимеризация фенольных соединений основана на формировании метиленовых мостиков. В случае танина, эти связи получаются взаимодействием альдегида с единицей флавоноидов [92,93]. Формальдегид является наиболее часто используемым альдегидом, в качестве сшивающего агента при приготовлении гелей фенольных гелей. Другие компоненты в танине, такие как простые углеводы (гексозы, пентозы и дисахариды), также вступают в реакцию с формальдегидом и, в свою очередь способствуют формированию трехмерной сети. [92].

Формальдегид реагирует с танином, инициируя полимеризацию путем формирования метиленовых мостиков в активных центрах молекул флавоноидов, то есть, главным образом, на кольцах А [92]. При этом могут протекать две конкурирующие реакции: (1) формирование метиленовых (CH_2) и (2) диметиленовых эфирных мостиков ($-CH_2-O-CH_2-$), которые являются нестабильными (Рис. 1.9). Они легко перестраиваются, с образованием метиленовых мостиков с освобождением формальдегида [92].

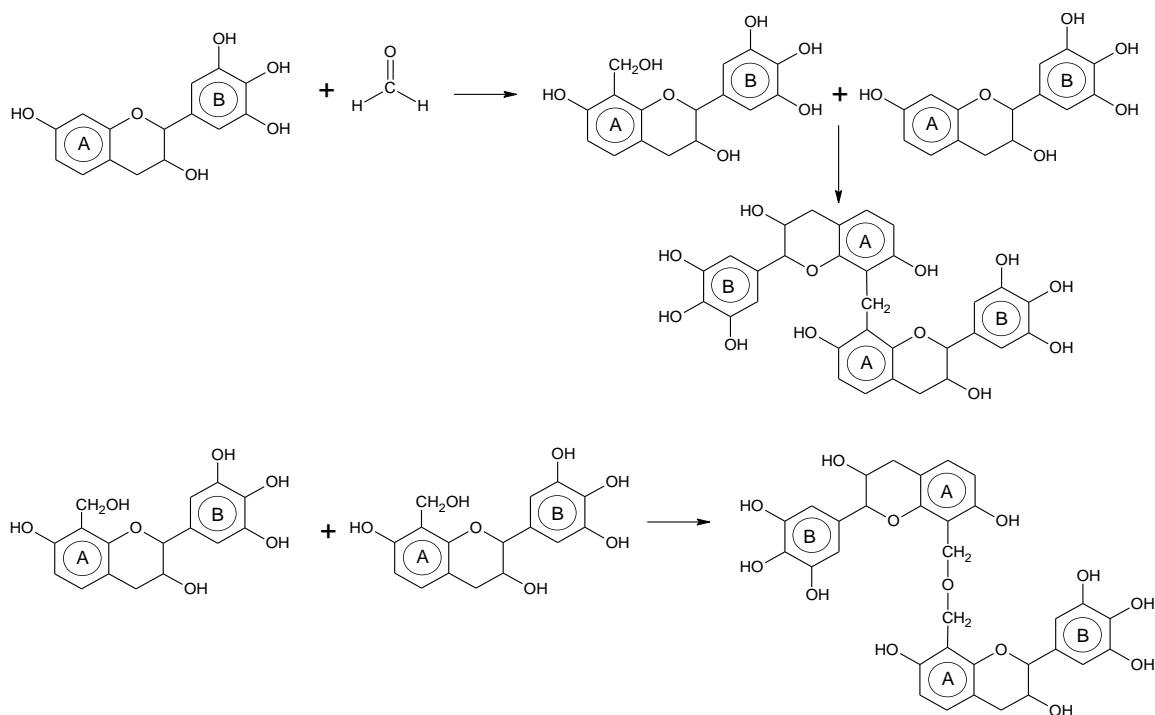


Рис. 1.9 - Механизмы реакции мономера конденсированного танина с формальдегидом [94]

Принципиальное значение имеет последний 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 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 и разрушению. Высушенный таким способом аэрогель, который носит название ксерогеля, сохраняет пористую структуру, однако его удельный вес существенно выше, а удельный объем внутренних пор значительно ниже, чем у аэрогеля.

Проблема сушки аэрогеля была решена Кистлером [8] в начале тридцатых годов XX века, что позволило ему получить образцы аэрогеля двуокиси кремния и исследовать его свойства. С работ Кистлера и начинается история аэрогеля. Для сушки аэрогеля Кистлер помещал его в автоклав, где достигались сверхкритические температура и давление для находящейся в порах аэрогеля жидкости. Испарение этой жидкости при сверхкритических параметрах и замена

ее газом позволяет в последующем сохранить внутреннюю структуру аэрогеля. В последующем именно этим методом и осуществляли сушку аэрогеля.

В настоящее время, существует три основных режима сушки (Рис. 1.10). Традиционный, т.е. докритическая сушка при атмосферных условиях приводит к образованию ксерогелей. Такая сушка может быть осуществлена с помощью различных способов: испарения, конвективной сушки и даже сушки микроволнами. Сверхкритическая сушка приводит к образованию аэрогелей, тогда как лиофилизация приводит к криогелям.



Рис. 1.10 - Диаграмма состояния растворителя внутри геля при различных режимах его сушки и структура полученного пористого материала

Три типа предлагаемых видов сушки приводят к пористым материалам, называемых органическими ксерогелями, аэрогелями и криогелями, соответственно, которые имеют различные возможности для дальнейшего использования [95-99], в том числе в катализе, теплоизоляции, адсорбции и т.д. Область применения варьируется в зависимости от конечных текстурных свойств [100]. Другое применение, такое как хранение и преобразования электрохимической энергии, возможно, если материал электропроводящий и имеет хорошую химическую инертность.

1.3.2 Синтез углеродных аэрогелей

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

Карбонизация представляет собой процесс, посредством которого органические твердые вещества превращаются в углерод-обогащенные, как правило, путем медленного пиролиза в инертной атмосфере. Азот (N_2) и аргон (Ar) являются наиболее эффективными для этой цели. В зависимости от предполагаемого применения, максимальная температура находится в диапазоне от 600 до 2100°C [81]. 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.

Действительно, различные реакции происходят в ходе карбонизации одновременно, например, дегидрирование, конденсация, изомеризация и миграция водорода [101]. Эти реакции происходят по трем основным направлениям: нарушение сцепления, высвобождая летучие соединения, образование новых соединений с различными радикалами и молекулярной перегруппировкой, что приводит к более стабильным продуктам (Рис. 1.11). Малые молекулы, такие как вода, диоксид углерода и оксид углерода и водород высвобождаются под действием тепла [101,102].

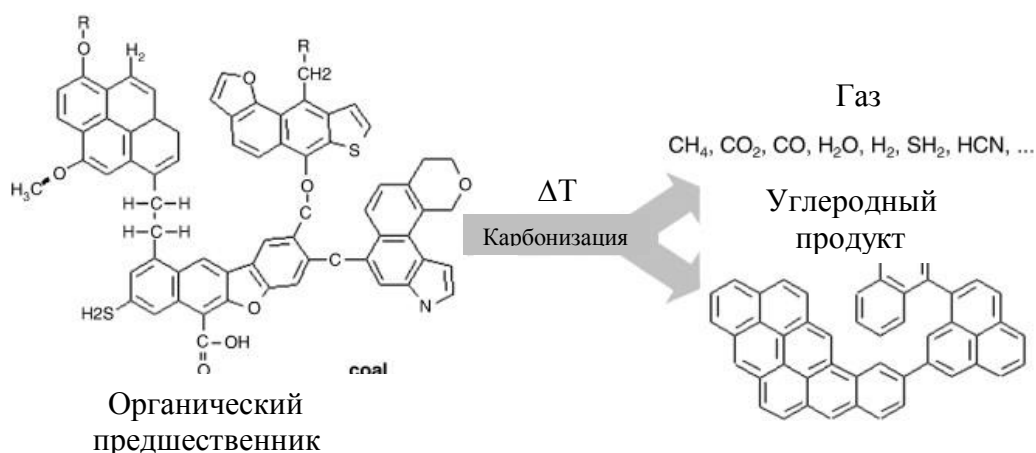


Рис. 1.11 - Схема процесса карбонизации ароматического предшественника [103]

Поры образуются в результате удаления летучих веществ в процессе пиролиза. Тем не менее, их развитие может быть ограничено или даже устранено отложением смол и других ароматических соединений, также получаемых в процессе пиролиза. Эти отложения возникают, когда некоторые летучие вещества вступают в контакт со стенками пор. Изменение условий пиролиза приводит к изменениям конечных свойств продукта. 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. Например, карбонизации материалов, уже содержащих большое количество углерода в своей структуре, дает высокий выход углерода [104].

1.3.3 Строение и применение 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 рисунке 1.12, может быть построена из сферических частиц близкого радиуса, причем связь между ними осуществляется, когда частицы практически касаются друг друга.

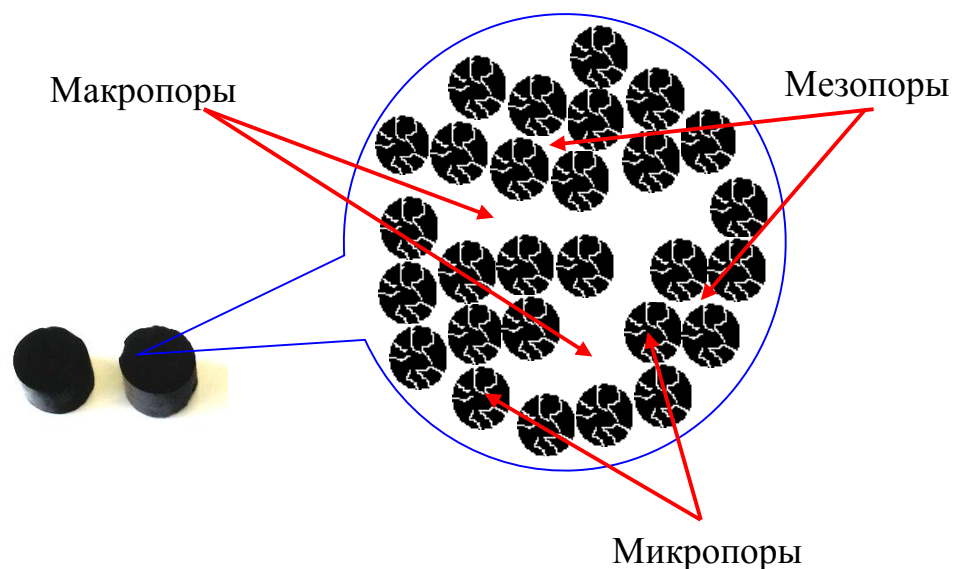


Рис. 1.12 – Общее представление пористой текстуры материалов аэрогельного типа

Поры в материалах аэрогельного типа классифицируются в зависимости от их размера в соответствии с тремя основными группами [105]: микропоры (размер пор < 2 нм), которые подразделяются на ультрамикро ($< 0,7$ нм) и супермикро (0,7-2,0 нм), мезопоры (2-50 нм) и макропоры (> 50 нм). В криогелях резорцин-формальдегида поры больше, чем 10 микрон были описаны как "мегапоры" [106].

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 [106].

Как правило, органические материалы аэрогелевого типа имеют среднее значение истинной плотности близкое к $1,5 \text{ г/см}^3$ [106]. А среднее значение истинной плотности для углеродные материалов составляют около 2 г/см^3 . Из данных значений и значений кажущейся плотности, рассчитывают общую пористость таких материалов. Её средние значения, как правило, варьируют от 47 до 80% для органических, и от 60 до 85% для углеродных гелей. Данные о значениях кажущейся плотности различных углеродных гелей приведённые на рисунке 1.13, которые были получены путем сопоставления ста научных работ [107]. Из рисунка 1.13 видно, что диапазон значений кажущейся плотности, довольно широк. Но наиболее часто получают материалы с кажущейся плотностью $0,2 - 0,5 \text{ г/см}^3$.

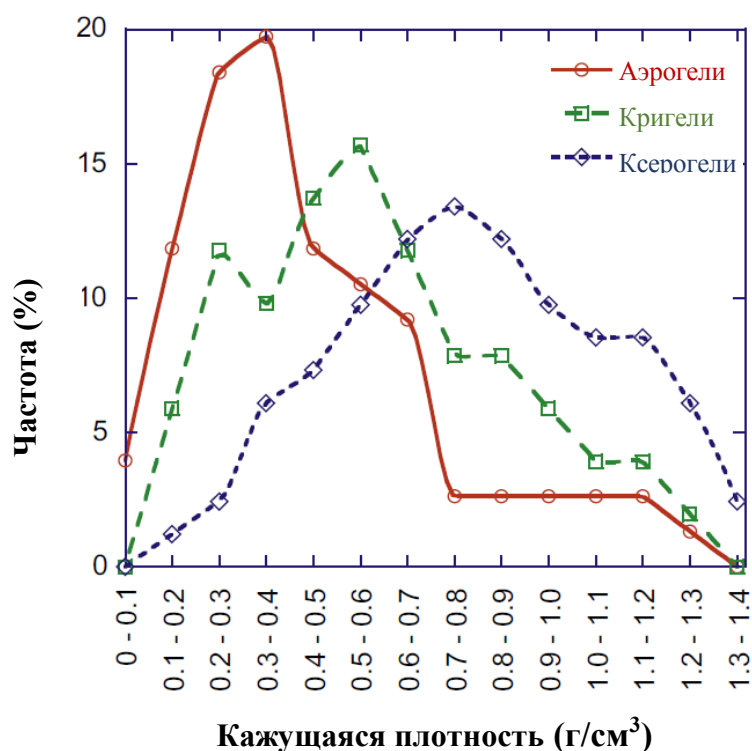


Рис. 1.13 - Частота кажущейся плотности углеродных гелей (в соответствии с данными из ста научных работ) [107]

Как уже упоминалось выше, каждый тип сушки приводит к материалу с различными текстурными свойствами. Удельных площади поверхности,

наиболее часто встречающихся для углеродных аэрогелей, криогелей и ксерогелей показаны на рисунке 1.14 [107]. Как видно из рисунка, удельная площадь поверхности, которая зависит от вида сушки, рассредоточена в широком диапазоне значений от 10 до 1300 м²/г. Но наиболее часто получают материалы аэрогелевого типа, поскольку такие материалы, как правило, подвержены меньшему разрушению в ходе сушки, и стабильно приводят к более высоким показателям удельной площади поверхности 600 – 700 м²/г.

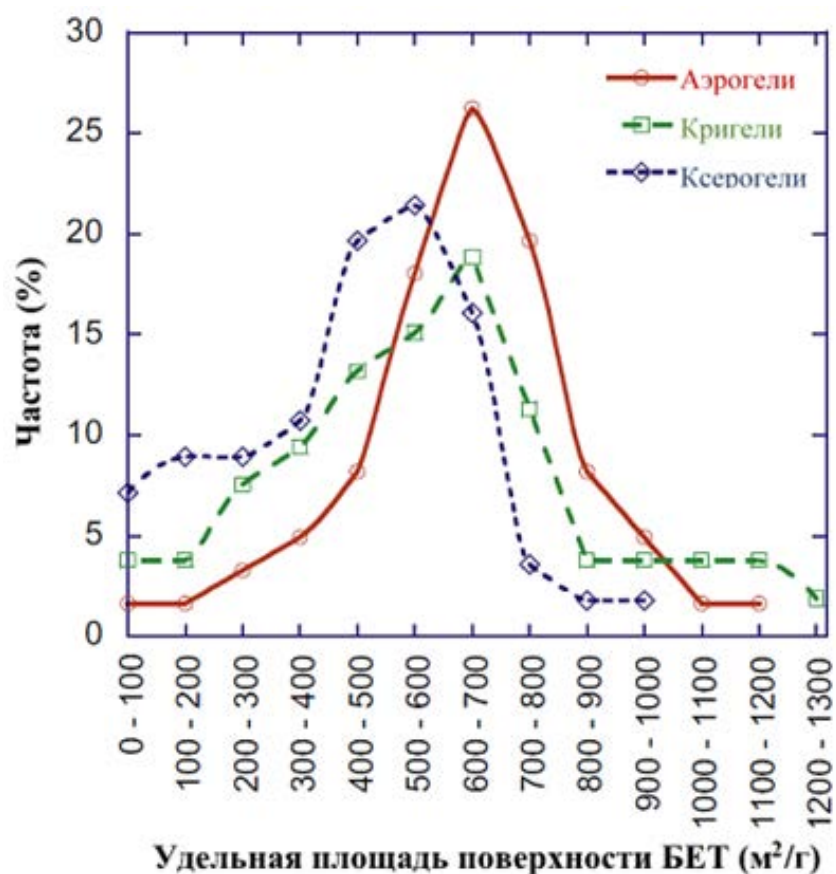


Рис. 1.14 - Частота площади поверхности для углеродных гелей (по данным около ста научных трудов) [107]

Потенциальные применения гелей многочисленны и охватывают множество различных областей. Эти материалы особенно полезны в процессах сепарации, очистки, хранения газа, катализа и т.п. Применения могут быть различными в зависимости от их природы. В органической форме, гели могут быть использованы в качестве средств доставки лекарственных препаратов

[95,108], теплоизоляции [96,97], адсорбции летучих соединений [98], звукоизоляции [99] и в катализе [109,110]. Гели в углеродной форме, как правило, имеют более высокую площадь поверхности, чем органические. Соответственно, они имеют и более широкую область применения, в качестве адсорбентов [111,112], носителей катализаторов [113,114], электродные материалы в топливных элементах [115], литий-ионных батарей [116] и суперконденсаторов [117], и наполнителей хроматографических колонок [118].

1.4 Заключение по литературному обзору

Проведенный анализ литературных источников показал, что эффективных и экологически безопасных технологий утилизации лигнина до настоящего времени не разработано. Таким образом, работы в этом направлении являются актуальными.

Содержание нативного лигнина в растительной биомассе достигает 35 масс.%. Химический состав и строение лигнина позволяет рассматривать его в качестве перспективного, возобновляемого сырья для производства алкилароматических и насыщенных углеводородов, которые могут быть использованы в качестве компонентов автомобильных топлив. Для получения этих продуктов необходимо провести деструкцию макромолекул и придать необходимые свойства образующимся продуктам.

Наиболее эффективными методами деструкции макромолекул являются термические. Существует четыре основных группы термических методов прямого получения жидких продуктов из биомассы: пиролиз в отсутствие воздуха; каталитический пиролиз под давлением водорода (гидропиролиз); термолиз в среде воды, находящейся в до или сверх критических условиях (акватермолиз) и термическое растворение в органических растворителях. Согласно литературным данным образующиеся в результате жидкие продукты являются сложной смесью органических веществ различных классов и в

большинстве случаев требуются дополнительные стадии их превращения для получения моторных топлив.

Тип метода термического превращения лигнина оказывает существенное влияние на состав и свойства образующихся продуктов и выбор дальнейшего способа их трансформации в углеводородные топлива. Перспективным методом является процесс термического растворения лигнина в биоэтаноле, который обладает низкими значениями критических параметров. Кроме того, лигнин является отходом производства этанола и стадия его переработки в углеводородные топлива может быть включена в интегрированный процесс прямой конверсии биомассы в энергоносители.

Так же химический состав и строение лигнина, позволяет его рассматривать в качестве сырья для получения органических и углеродных аэрогелей. Анализ литературы по органическим и углеродным аэрогелям показал перспективность синтеза таких материалов. Основные характеристики гелей, например, плотность, текстурные и поверхностные свойства, можно контролировать изменением трех основных параметров, а именно: концентрацией исходных компонентов, соотношением катализатора (рН раствора), и методом сушки.

На основании обзора литературных источников нами была поставлена цель данной работы: исследование новых способов переработки древесного лигнина в жидкие углеводороды, органические и углеродные аэрогели.

А также сформулированы следующие задачи, решение которых необходимо для достижения этой цели:

- Изучение термохимических превращений лигнинов, выделенных из древесины осины различными методами.

- Изучение влияния природы твердых кислотных катализаторов на выход и состав жидких и газообразных продуктов термоконверсии щелочного лигнина осины в среде сверхкритического этанола в интервале температур 300–400°C.

➤ Разработка методов синтеза органических и углеродных аэрогелей на основе лигнина.

➤ Изучение влияния состава исходных компонентов и условий синтеза на строение и свойства органических и углеродных аэрогелей, полученных с использованием лигнина.

2.1 Используемое сырье и реагенты

В качестве исходного сырья для получения лигнина использовали опилки древесины осины обыкновенной (*Populus tremula L.*). Древесина отбиралась из среднестеволовой части зрелых деревьев, далее измельчалась до размера частиц 0,2-0,4 мм. Химический состав используемой древесины осины представлен в таблице 2.1. Анализ используемого в работе сырья проводили по стандартным методикам [119].

Таблица 2.1

Химический состав древесины осины

Состав, % от массы а.с. сырья				
Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы	Экстрактивные вещества	Зольность
46,3	21,8	21,8	7,6	0,3

Для приготовления аэрогелей использовался промышленный образец порошкообразного танина «*Turafin*». Поставленный компанией *SilvaChimica (St. Michele Mondovi, Italy)*. Танин был экстрагирован водным 1 масс.% раствором бисульфита натрия из коры дерева десятилетней австралийской акации (*Acacia tearnsii*). Порошок танина имеет светло-коричневую окраску и содержит 80 - 82 масс.% производных фенольных флавоноидов, 4-6 масс.% воды, 1 масс.% аминокислот, на остаток приходятся мономерные и олигомерные углеводы, как правило, гемицеллюлозы [120].

Промышленный образец Крафт лигнина «*LignoBoost*» (*Metso, Sweden*) был получен из древесины лиственных пород деревьев. Такой лигнин имеет низкое содержание углеводов, серы и золы, 0,5-1,5, 1-3 и 0,2-1 масс.% на сухое вещество, соответственно [19].

В лабораторных условиях выделение щелочного лигнина из древесины осины проводили после предварительного гидролиза гемицеллюлоз по методике, описанной в работе [121]. По окончании гидролиза опилки отфильтровывали на воронке Бюхнера с бумажным фильтром и выделяли лигнин по методике, описанной в работе [122]. Высушенный лигнин представляет собой порошок коричневого цвета. Выход щелочного лигнина составлял $6,6 \pm 0,3$ масс.% от исходной навески древесины.

Сернокислотный лигнин получали по методу Классона в модификации Комарова [123]. С увеличением времени обработки древесины в кислоте до 3 ч., выход сернокислотного лигнина достигал $20,8 \pm 1,7$ масс.% от исходной навески древесины.

Для получения уксуснокислотного лигнина опилки древесины обрабатывали раствором состава: 24,7 масс% CH_3COOH + 5,3 масс% H_2O_2 + 2 масс% H_2SO_4 , в течение 3 ч. По окончании обработки отфильтровывали щелок на воронке Бюхнера с бумажным фильтром, затем концентрировали раствор под вакуумом (чтобы осталось 1/10 от исходного объема). Высаживание лигнина проводят вливанием концентрата в воду (объем воды в 20 раз больше объема концентрата). В результате лигнин выпадает в осадок. После полного осаждения лигнина, его фильтруют на воронке Бюхнера и высушивают до постоянного веса [124,125]. Выход уксуснокислотного лигнина составлял 8 – 13 масс.% от исходной навески древесины.

Для проведения терморастворения лигнина были выбраны следующие твердые катализаторы кислотного типа: сульфатированный диоксид циркония, сульфатированный диоксид циркония на Al_2O_3 , которые были получены в Институте проблем переработки углеводов СО РАН (г. Омск), высококремнеземные цеолиты (ВКЦ) в *H*-форме с силикатным модулем 100 (НВКЦ-100), 30 (НВКЦ-30), полученные в лабораторных условиях в Институте химии нефти СО РАН (г. Томск) и промышленный цеолит с силикатным модулем 4,9 (НУ). Характеристики катализаторов приведены в таблицах 2.2 - 2.4.

Высококремнеземные цеолиты получали методом гидротермальной кристаллизации щелочных алюмокремнегелей с использованием в качестве структурообразующей добавки гексаметилендиамина. Удельную поверхность цеолитов измеряли методом равновесной адсорбции азота при 77 К на анализаторе «Сорбтометр–М». 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, и выражали в микромолях на 1 г катализатора.

Таблица 2.2

Характеристики катализаторов на основе диоксида циркония

Катализатор	Состав катализатора	Удельная поверхность, м ² /г*	Объем пор, см ³ /г*
Сульфатированный ZrO_2	содержание SO_4^{2-} – 5,9 масс.%, остальное ZrO_2	110	0,09
Сульфатированный $ZrO_2 - Al_2O_3$	содержание SO_4^{2-} – 3,1 масс.%, ZrO_2 – 29,1 масс.%, Al_2O_3 – 67,8 масс.%	202	0,48

* Площадь удельной поверхности и объем пор определены по низкотемпературной десорбции аргона.

Таблица 2.3

Характеристики цеолитных катализаторов

Катализатор	Состав катализатора	Удельная поверхность, м ² /г*	Объем пор, см ³ /г*
НВКЦ-30	Высококремнеземный цеолит <i>H</i> - формы с силикатным модулем 30	339	0,14
НВКЦ-100	Высококремнеземный цеолит <i>H</i> - формы с силикатным модулем 100	352	0,14

Продолжение таблицы 2.3			
НУ	Цеолит типа Y в H-формы с силикатным модулем 4,9	497	0,21

* Площадь удельной поверхности и объем пор определены по низкотемпературной десорбции аргона.

Таблица 2.4

Кислотные свойства цеолитных катализаторов по данным термопрограммированной десорбции аммиака

Катализатор	T _{макс.} *, °C		Концентрация (мкмоль/г)**		
	T _I	T _{II}	C ₁	C ₂	C _Σ
НВКЦ-30	185	435	546	311	857
НВКЦ-100	180	410	273	187	460
НУ	185	–	929	–	929

*T_I, T_{II} – температура максимумов пиков для форм I и II;

**C₁, C₂ и C_Σ – концентрации кислотных центров в формах (I), (II) и суммарная, соответственно.

Характеристика используемых реагентов представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5

Характеристика использованных реагентов

№ п/п	Наименование	Сорт или квалификация	ГОСТ или ТУ
1	Этанол		ГОСТ 1800-72
2	Соляная кислота	ХЧ	ГОСТ 3118-77
3	Изопропанол	ХЧ	ГОСТ 10484-78
4	Серная кислота	ХЧ	ГОСТ 4204-77
5	Гексан	ХЧ	ТУ СОМР 2-008-06
6	Бензол	ХЧ	ГОСТ 5955-75
7	Уксусная кислота	ХЧ	ГОСТ 61-75
8	Перекись водорода	ХЧ	ГОСТ 177-88
9	Гидроксид натрия	ЧДА	ГОСТ 4328-77

Продолжение таблицы 2.5			
10	Трет – бутанол	ХЧ	ГОСТ 5208-81
11	Формалин	ВС	ГОСТ 16-25-89
12	Дистиллированная вода		ГОСТ 6709-72
13	Углекислый газ		ГОСТ 8050-85
16	Гелий газообразный		ТУ 0271-005-45905715-06

При выполнении исследований использовали свежеприготовленные растворы реагентов в соответствующих растворителях.

2.2 Методики экспериментов

2.2.1 Термоконверсия лигнина в спиртах

Терморазложение лигнина в этаноле и изопропаноле проводили в инертной атмосфере (аргон) во вращающемся автоклаве ёмкостью 0,25 л.

В автоклав загружали 4 г лигнина, 0,13 моль спирта. После загрузки автоклав герметично закрывался и продувался десятикратным количеством аргона для удаления воздуха. Рабочее давление составляло 4 – 6 МПа. Температура проведения экспериментов – 400° С при продолжительности 1 час. Скорость нагрева автоклава 6°С/мин. За начало процесса считали момент достижения заданной температуры. Схема установки приведена на рисунке 2.1.

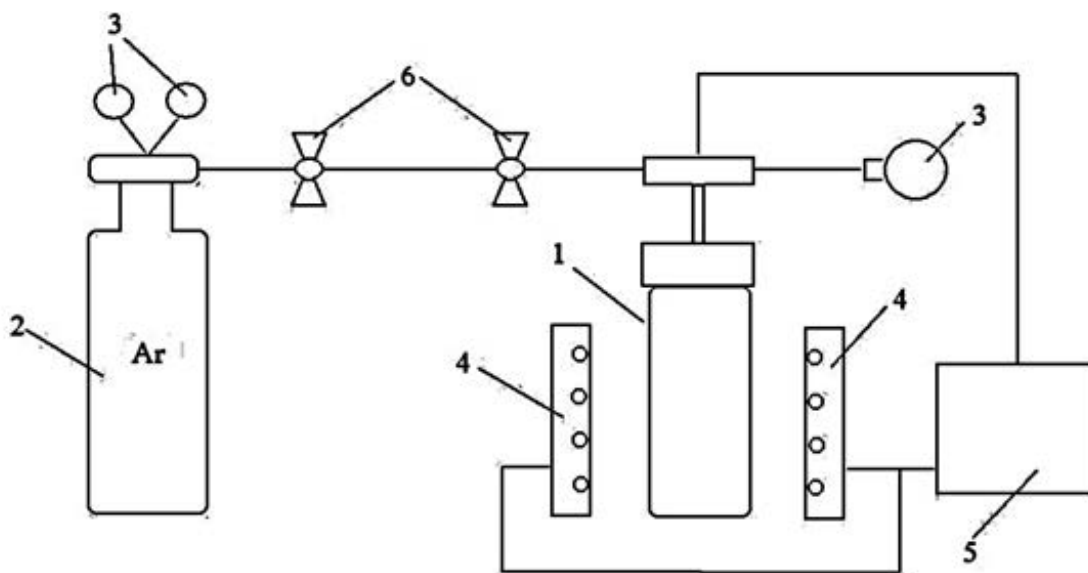


Рис. 2.1. Схема автоклавной установки: 1 – вращающийся автоклав; 2 – баллон с аргоном; 3 – контрольные манометры; 4 – система нагрева реактора; 5 – блок регулирования и контроля нагрева реактора; 6 – запорные вентили

Эксперименты по термическому растворению лигнина в присутствии катализаторов проводили во вращающемся автоклаве емкостью 0,25 л, при температуре процесса 300, 350 и 400°С, и рабочем давлении 13,2 МПа.

В реактор загружали навеску лигнина 4 г, навеску катализатора из расчета 5 масс.% от массы навески лигнина и 30 мл этанола. Автоклав опрессовывали, воздух из реактора удаляли продувкой аргоном. Далее реактор помещали в печь, оборудованную устройством для вращения реактора. После чего нагревали до рабочей температуры и выдерживали при заданной температуре в течение 60 минут.

После проведения эксперимента и охлаждения печи до комнатной температуры объем образовавшихся газообразных продуктов измеряли в газометре, газ анализировали на хроматографе марки ЛХМ-80.

Содержимое автоклава количественно разгружали вымыванием спиртом и переносили на фильтр. Отфильтрованный твердый продукт экстрагировали тем же растворителем (экстракция по Гриффе) до тех пор, пока экстрагент (спирт) не станет прозрачным. По окончании экстракции растворитель отгоняли, и экстракт

доводили до постоянной массы сушкой под вакуумом ($26,67 \times 10^{-6}$ МПа) при комнатной температуре. Выход экстракта определяли весовым методом.

Фильтр с твердым остатком высушивали до воздушно-сухого состояния и взвешивали.

Степень конверсии определяли по зольности твёрдого остатка:

$$\alpha_1 = \frac{1 - A^0 / A}{1 - A^0 / 100} * 100\% \quad (2.1)$$

где A^0 – зольность лигнина;

A – зольность твёрдого остатка после экстракции.

Выход жидких продуктов определяли по формуле:

$$\alpha_2 = \frac{M_1}{M_2} * 100\%, \quad (2.2)$$

где M_1 - масса жидких продуктов;

M_2 - масса навески лигнина.

Схема разделения продуктов, полученных термokatалитическим превращением лигнина, представлена на рисунке 2.2.

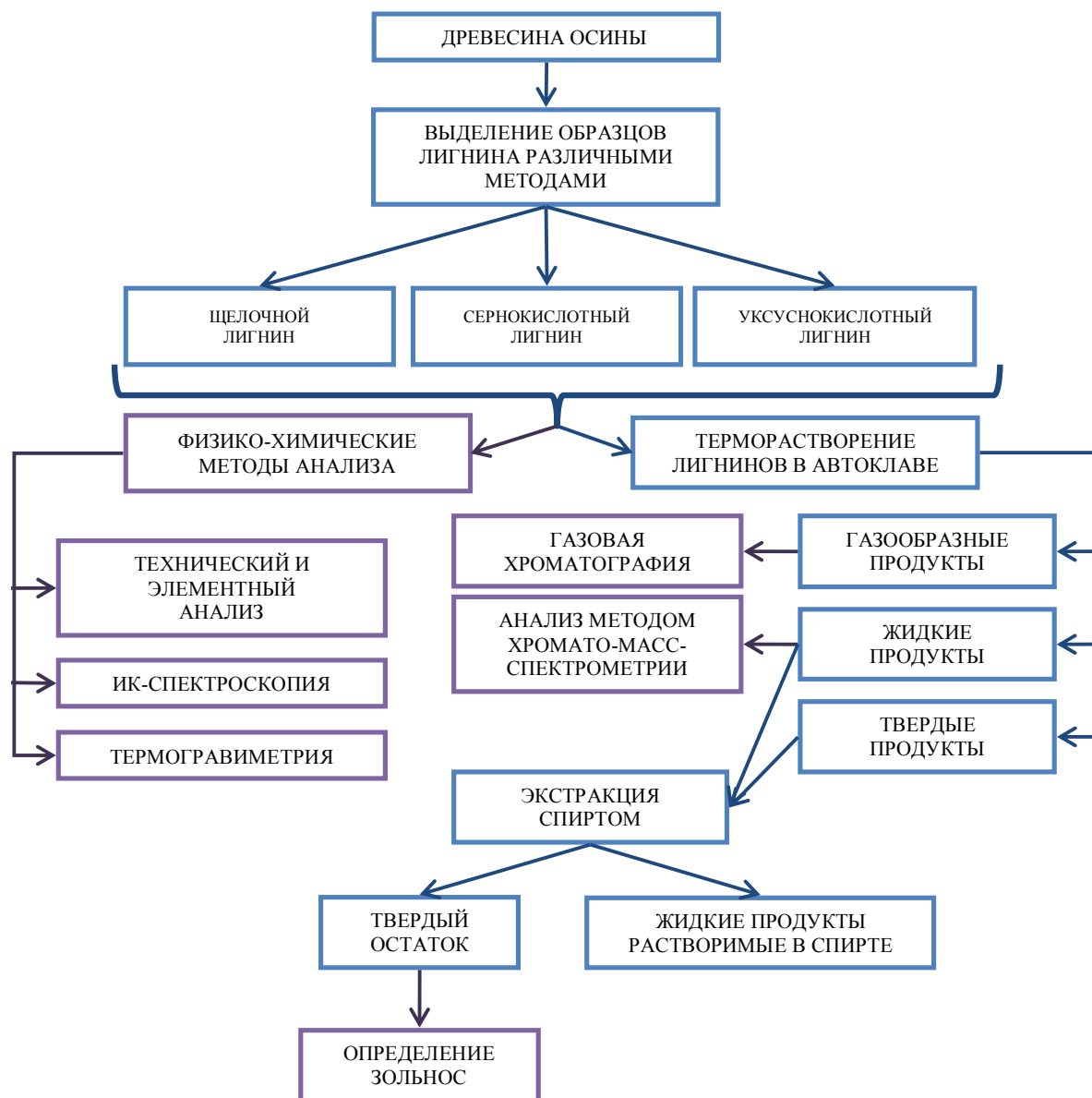


Рис. 2.2 - Схема эксперимента по выделению, анализу и переработке лигнина

2.2.2 Синтез органических и углеродных гелей

Полная схема получения органических и углеродных гелей показана на рисунке 2.3.

Для приготовления гелей было использовано два предварительно приготовленных водных раствора лигнина с концентрацией 20 масс. %, которые имели рН 10 и 12, соответственно.

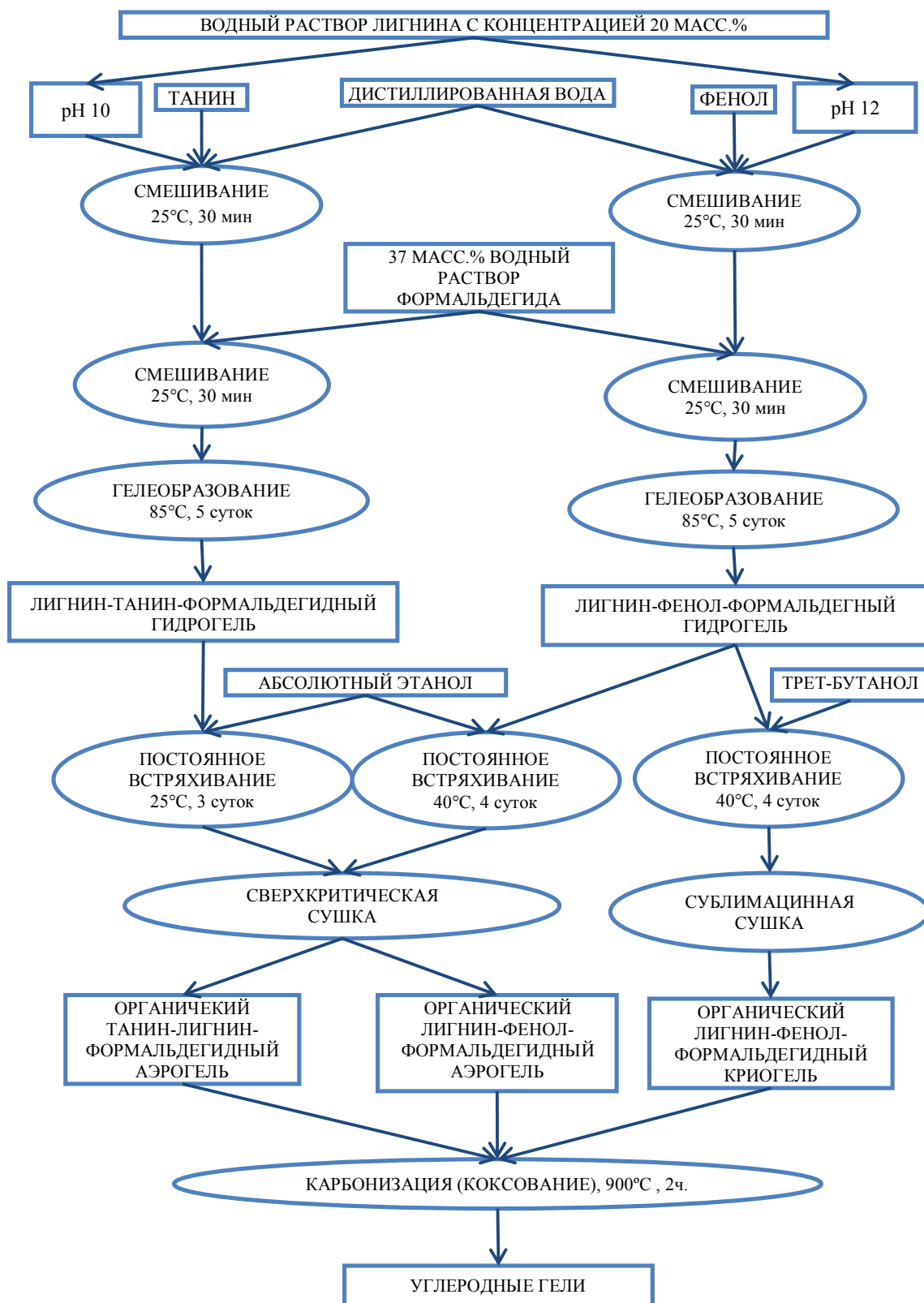


Рис. 2.3- Схема процесса синтеза углеродных гелей

2.2.2.1 Синтез органических аэрогелей на основе танин-лигнин-формальдегидных композиций

Заданное количество танина добавляли к 20 масс.% 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, 37 масс.% 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°C в течении 5 суток.

По завершению этого периода, образовавшиеся гели, извлекали из пробирок, нарезали и помещали в абсолютный этанол для замещения воды на спиртовую фазу и удаления возможных побочных продуктов, из пор гидрогелей. Этанол заменяли ежедневно в течение трех суток.

По истечению трех суток, образцы гелей были нарезаны в форме параллелепипедов, и тщательно измерены с помощью электронного Штангенциркуля. Образцы, как правило, имели следующие размеры 9 × 6 × 5 мм. Эти измерения позволяли определить потерю в объеме гелей после сушки. Гели были высушены в токе CO_2 , находящимся в сверхкритических условиях, с использованием аппарата для сушки *Autosamdri – 815 (Tousimis, США)*. Для этого, образцы были помещены в держатель для образцов из нержавеющей стали и погружены в камеру для сушки, частично заполненную абсолютным этанолом. Камера, объем которой близок к 25 см³, была закрыта и охлаждена до -10°C. Затем камера наполнялась чистым жидким CO_2 . На этой стадии давление в камере увеличилось с 0,1 до 4,83 МПа, этанол был заменен жидким CO_2 (шаг продувки) в течение 5 мин. После устройство было остановлено на 60 мин, для того чтобы позволить избытку CO_2 распространиться внутри пор геля и заменить этанол, еще возможно, оставшийся в порах геля. Шаг заполнения и шаг продувки были повторены 3 раза, с 60 мин перерывами, чтобы убедиться, что этанол полностью заменен на жидкий CO_2 . По истечению этих циклов, температура

внутри камеры составляла около 0°C и постепенно была увеличена до 40°C. Давление при этом выросло до 10,2 - 10,4 МПа, т.е. выше критической точки CO₂, и поддерживалась в течение 10 мин. Затем давление в камера медленно сбрасывалось с регулируемой скоростью 0,45 МПа мин⁻¹. Предварительные исследования показали важность поддержания уровня скорости, сбрасываемого давления для получения низкой степени потери объема геля [126].

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

2.2.2.2 Синтез органических аэро- и криогелей на основе лигнин-фенол-формальдегидных композиций

Для приготовления гелей к водному раствору лигнина (рН 12) были добавлены различные количества твердого фенола и 37 масс.% водного раствора формальдегида, в соответствии с таблицей 2.6 . Во всех случаях, суммы масс были скорректированы для поддержания доли твердого вещества в гелях (суммы масс сухого лигнина + сухого фенола + сухого формальдегида), которая всегда равнялась 26 масс.%. Когда были получены гомогенные растворы, они были перелиты в стеклянные плотно закрытые пробирки и помещены в сушильный шкаф на 5 суток при температуре 85°C.

Для определения времени гелеобразования, были приготовлены дополнительные лигнин-фенол-формальдегидные растворы для всех композиций по вышеуказанной методике. С этой целью, растворы были перелиты в стеклянные плотно закрытые пробирки и помещены в водную баню при постоянной температуре 85°C. Время гелеобразования, определялось, как визуальный момент, при котором поверхность вязкой жидкости больше не текла, при наклонении стеклянной пробирки под углом 45° [127].

Через 5 суток, пробирки, помещенные в сушильный шкаф, были разбиты для того чтобы удалить из них гидрогели. После этого гидрогели были нарезаны

цилиндрическими кусочками с диаметрами и высотой примерно 13 и 6 мм, соответственно. Так как присутствие воды в порах геля нежелательно в процессе сушки, проводилась ее замена на другой растворитель. Для этой цели, образцы были помещены в плотно закрытые колбы с растворителем. Природа растворителя зависела от вида последующей сушки. Этанол использовался для сушки в сверхкритическом CO₂, а трет-бутанол для сублимационной сушки. В течение четырех суток колбы с образцами аккуратно встряхивались с помощью орбитального шейкера при постоянной температуре 40°C. Спирт заменялся каждый день на свежий. После 4 суток вода в порах геля была полностью замещена на соответствующий спирт.

Таблица 2.6

Условия синтеза при приготовлении лигнин-фенол-формальдегидных (ЛФФ) гидрогелей

Код образца	рН	Отношение масс (на сухую основу)		Примечание
		Фе/Л	(Л+Фе)/Ф	
ЛФФ 0.11/1.7	10,53	0,11	1,7	н.г.
ЛФФ 0.25/1.7	10,23	0,25	1,7	–
ЛФФ 0.43/1.7	10,07	0,43	1,7	–
ЛФФ 0.67/1.7	10,02	0,67	1,7	–
ЛФФ 1.0/1.7	9,93	1,0	1,7	–
ЛФФ 1.5/1.7	9,85	1,5	1,7	–
ЛФФ 0.11/1.25	10,56	0,11	1,25	н.г.
ЛФФ 0.25/1.25	10,35	0,25	1,25	н.г.
ЛФФ 0.43/1.25	10,17	0,43	1,25	–
ЛФФ 0.67/1.25	10,04	0,67	1,25	–
ЛФФ 1.0/1.25	9,89	1,0	1,25	–
ЛФФ 1.5/1.25	9,65	1,5	1,25	–

н.г. – нет образование геля

Сверхкритическая сушка была выполнена в токе CO₂, находящимся в сверхкритических условиях, с использованием аппарата для сушки *Autosamdri* –

815 (*Tousimis*, США) с использованием тщательно подробной процедуры, которая описана в разделе 2.2.2.1.

Гели, в порах которых вода была замещена на трет-бутанол, были заморожены при температуре -90°C в течении 24 часов. После этого они были перенесены в аппарат сублимационной сушки марки *Heto PowerDry PL6000* (*Thermo Scientific*, Франция) на 72 часа. Во время процесса сублимационной сушки, поддерживалось постоянное рабочее давление 0,12–0,20 мбар и постоянная температура $-96,5^{\circ}\text{C}$.

После высыхания, были получены однородные непрозрачные аэрогели и криогели. Образцы имели различные оттенки коричневого цвета в зависимости от соотношения исходных компонентов. Светло-коричневый цвет соответствовал образцам, которые были получены при отношении компонентов $\text{Fe}/\text{Л} = 0,11$ при увеличении этого соотношения, цвет образца становился темнее.

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

Полученные лигнин-фенол-формальдегидные образцы аэрогелей были названы АЛФеФ x/y , где А – аэро, К – крио, Л – лигнин, Фе – фенол, Ф – формальдегид, x и y обозначает соотношение масс $\text{Fe}/\text{Л}$ и $(\text{Fe}+\text{Л})/\text{Ф}$, соответственно.

Полученные лигнин-фенол-формальдегидные образцы криогелей были названы КЛФеФ x/y , где К – крио, Л – лигнин, Фе – фенол, Ф – формальдегид, x и y обозначает соотношение масс $\text{Fe}/\text{Л}$ и $(\text{T}+\text{Фе})/\text{Ф}$, соответственно.

2.2.2.3 Синтез углеродных аэрогелей

Получение углеродных аэрогелей осуществляли путем карбонизации органических аэрогелей в трубчатой печи *CTF* (*Carbolite*, Англия), которая герметично закрывали и постоянно продували азотом. Температура карбонизации составляла 900°C при продолжительности 2 час. Скорость нагрева печи $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. За начало процесса считали момент достижения заданной температуры.

Выход углеродных аэрогелей в трех параллельных измерениях определяли, как массу высушенных карбонизованных остатков (m_1) к массе исходной навески органического образца (m_2):

$$G = \frac{m_1}{m_2} * 100\% \quad (2.3)$$

Выход карбонизатов (%) определяли на сухую массу исходного аэрогеля, ошибки определения выхода находились в пределах $\pm 1\%$

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.

УАЛФеФ 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.

2.2.3 Методики исследования исходного сырья и полученных продуктов

Технический анализ образцов исследования выполнялся в соответствии со стандартными методиками, описанными в [123] и включал в себя определение влажности W и зольности A^0 .

Элементный состав исследуемых образцов лигнина определяли с помощью анализатора HCNS-0 EA 1112 (*Flash*, США).

ИК-спектры сняты на ИК-Фурье спектрометре *Vector 22* (*Bruker*, США) в области длин волн 400–4000 cm^{-1} . Обработка спектральной информации проведена по программе *OPUS/YR* (версия 2.2). Твердые образцы (3 мг) для анализа готовили в виде таблеток в матрице *KBr*.

Термические свойства лигнинов исследовали с помощью синхронного термоанализатора *STA-449C Jupiter (Netzsch, Германия)*, совмещенного с масс-спектрометром *QMS 403C Aëolos (Netzsch, Германия)*. Использовался платина/платина-родиевый держатель (*TG-DST* сенсор типа *S*) в сочетании с корундовыми (Al_2O_3) тиглями с проколотыми крышками. Образцы массой $8,5 \pm 0,2$ мг подвергались нагреванию от 40 до 1000 °C со скоростью 10 °C /мин в динамической атмосфере аргона со скоростью потока 40 мл/мин.

Анализ газовой фазы, полученный в ходе терморазложения лигнина, проводили на газовом хроматографе марки ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности. Калибровку проводили методом внутренней нормализации, в качестве калибровочной смеси использовали бытовой газ.

Углекислый газ и углеводороды C_1 - C_4 анализировали на хроматографической колонке $2\text{ м} \times 5\text{ мм}$, заполненной «*Porapak-Q*». Оксид углерода и метан анализировали на хроматографической колонке с мономолекулярными ситами *CaA*.

Анализ продуктов термопревращения методом хромато-масс-спектрометрии проводили с использованием хроматографа *Agilent 7890A (Agilent, США)*, снабженного детектором селективных масс *Agilent 7000A Triple Quad* при регистрации полного ионного тока. Разделения продуктов осуществляли на капиллярной колонке длиной 30 метров с внутренним диаметром 0,25 мм *HP-5MS* при программировании температуры в интервале 40-250 °C (скорость подъема температуры 3 °C/мин). Идентификацию веществ проводили в автоматическом режиме методом сравнения экспериментальных масс-спектров с эталонными данными из компьютерной базы данных *NIST98*.

2.2.4 Исследование органических и углеродных аэрогелей

Кажущуюся плотность высушенных гелей, ρ_b (г/см³), рассчитываемую как отношение массы вещества к занимаемому им объёму, измеряли с помощью анализатора плотности *Geopyc 1360 Envelope (Micromeritics, США)*. Истинная

плотность аэрогелей, ρ_s (г/см³), определялась с помощью гелиевого пикнометра *Accurys II 1340 (Micromeritics, США)*. Во избежание ошибки, перед анализом, образцы измельчали и высушивали в вакуумном шкафу при температуре 85°C в течении 12 часов. По значениям кажущейся и истинной плотности была рассчитана общая пористость, Φ (безразмерная), и удельный объем пор, V_p (см³/г), по следующим уравнениям:

$$\Phi = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \quad (2.4)$$

$$V_p = \frac{1}{\rho_b} - \frac{1}{\rho_s} \quad (2.5)$$

Текстурные характеристики измеряли методом равновесной адсорбции-десорбции азота при 77 К на анализаторе *ASAP 2020 (Micromeritics, США)*.

Для определения удельной площади поверхности, $S_{\text{БЭТ}}$, использовался метод Брунауэра-Эммет-Теллера (БЭТ) [128].

Для расчета объема микропор (размер пор меньше < 2 нм), $V_{\text{микро}}$ (см³ г⁻¹), танин-лигнин-формальдегидных аэрогелей, использовали *t* метод, который основан на получении изотермы к толщине адсорбционного слоя непористого эталонного образца [129]. Объем мезопор (2 нм < размер пор < 50 нм), $V_{\text{мезо}}$ (см³ г⁻¹), был рассчитан, как разница $V_{0.95} - V_{\text{микро}}$, где $V_{0.95}$ (см³ г⁻¹) объем жидкого азота, который соответствует количеству адсорбированного при относительном давлении $P/P_0 = 0,95$ [130]. Распределение пор по размеру были рассчитаны с помощью теории функционала плотности (*Density Functional Theory, DFT*) благодаря программному обеспечению *Micromeritics*.

Для расчета объема микропор, $V_{\text{ДР}}$, лигнин-фенол-формальдегидных аэрогелей, использовали теорию Дубинина-Радушкевича (ДР) [131], с коэффициентами корреляции, равным или выше, чем 0.999. Общий объем пор, $V_{0.99}$, был определен как объем жидкого азота, соответствующей количеству адсорбированного газа при относительном давлении $P/P_0 = 0,99$ [132]. Объем мезопор, $V_{\text{мезо}}$, определялась как разница $V_{0.99} - V_{\text{ДР}}$. Наконец, для получения

распределения пор по размеру использовался метод Баррета – Джойнера – Халенды (БДХ) [133], который применяется к десорбционной ветви изотермы.

Морфология образцов была изучена с помощью *Quanta 600 FEG (FEI, США)* сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) во вторичных электронах. На поверхность образцов предварительно напыляли проводящее покрытие из углерода. Средние размеры узелков были измерены при помощи программного обеспечения *Image ProPlus 6.0*.

Химические различия между органическими гелями были изучены с помощью метода инфракрасный (ИК) спектроскопии. ИК исследования осуществлялось на *IRAffinity-1* спектрометре (*Shimadzu, Япония*). Твердые образцы (1 мг) для анализа готовили в виде таблеток в матрице *KBr*. Образцы были исследованы в области длин волн $400\text{--}4000\text{см}^{-1}$ (20 сканирований в спектре при разрешении 4 см^{-1}).

Теплопроводность измеряли при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, с помощью «*Hot Disk TPS 2500*» (*Termoconcept, Испания*) по стандартной методике [134]. Для этой цели, использовали датчик, имеющие диаметр $4,002\text{ мм}$, для того, чтобы измерять тепловое поведение образцов диаметром около 1 см . Теплопроводность рассчитывали с использованием программного обеспечения *Hot Disk 6.1*.

3.1 Исследование состава, строения и термохимических свойств лигнинов, выделенных из древесины осины

Исследован состав, строение и термохимические свойства лигнинов, выделенных из древесины осины различными методами. Элементный состав исследуемых образцов лигнина определяли с помощью анализатора HCNS-0 EA FLASH™1112 (Таблица 3.1).

Таблица 3.1

Элементный состав исследуемых образцов лигнина

Тип лигнина	Содержание, масс. %*			Зольность, масс. %*
	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

*В расчете на абсолютно сухой лигнин.

ИК-спектры лигнинов содержат несколько основных полос поглощения, которые на основании многочисленных данных, полученных на модельных соединениях и лигнинах, относят к определенным структурным группам [135,136]. На рисунке 3.1 изображены ИК-спектры исследуемых образцов лигнинов, которые содержат примерно 15 основных несимметричных полос поглощения, имеющих тонкую структуру. Отнесение полос (Таблица 3.2) было проведено в соответствии с литературными данными [121,137]. Значительное различие в спектрах лигнинов наблюдалось в области поглощения С=О групп, входящих в состав карбоксильных групп (1738-1709 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. Интенсивность полос поглощения в области 1430-

1422 cm^{-1} , которые могут быть отнесены к деформационным колебаниям в метоксильных группах, уменьшается в ряду уксуснокислотный > сернокислотный >> щелочной. В спектре сернокислотного лигнина наблюдается высокая интенсивность полос поглощения в области 1605-1593 cm^{-1} , характерной для С-С-валентных колебаний ароматического кольца. Существенные различия наблюдаются также в области 1128-1125 cm^{-1} , где проявляются полосы поглощения валентных колебаний С-О-связей, характерных для вторичных гидроксильных групп асимметричных валентных 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 1270 и 1330 cm^{-1} можно использовать для оценки наличия гваяцильных и сирингильных групп [10]. Для уксуснокислотного лигнина оно составляет 0,83, сернокислотного – 0,44, щелочного – 0,40.

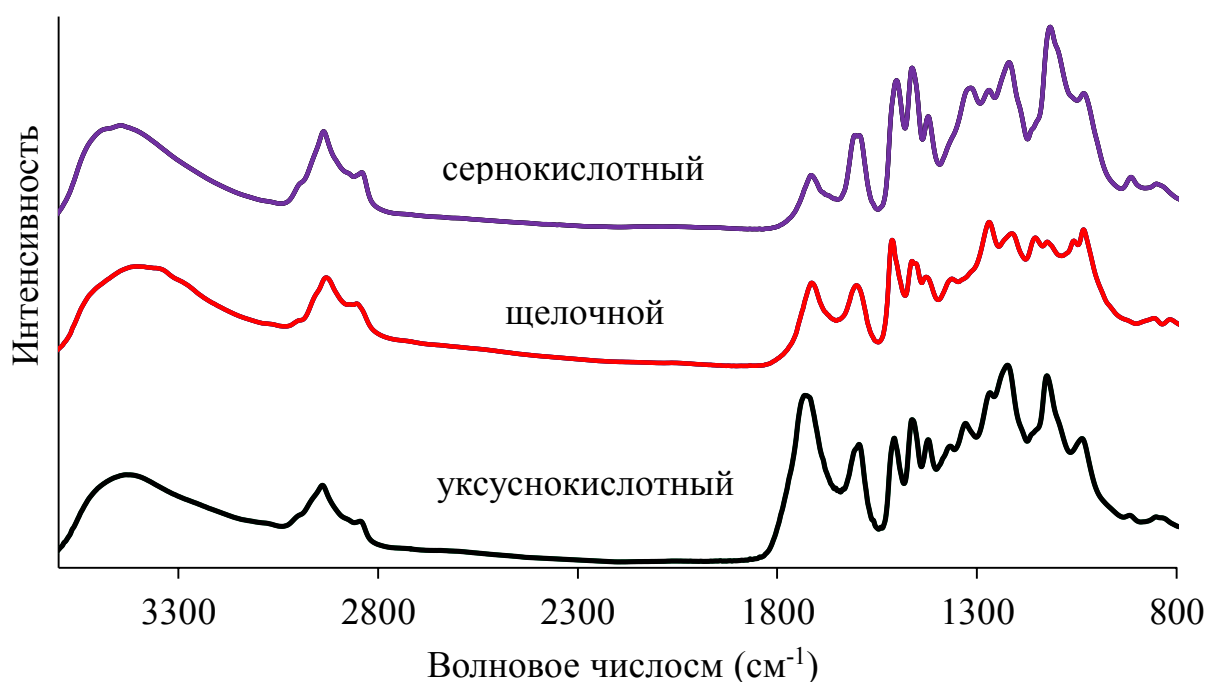


Рис. 3.1. ИК-спектры лигнинов

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

Положения полосы поглощения (см ⁻¹)	Отнесения полосы поглощения
3460-3412	Валентные колебания ОН (вовлеченные в водородную связь ОН-группы, широкая полоса)
3000-2842	Валентные колебания С-Н в метильных и метиленовых группах (обычно две четко выраженные полосы - ~2945 см ⁻¹ (ср.) и ~2850 см ⁻¹ (сл))
1738-1709	Валентные колебания несопряженных С=О
1605-1593	С-С – валентные колебания ароматического кольца + С=О валентные колебания
1515-1505	С-С – валентные ароматические скелетные колебания
1470-1460	Деформационные колебания связи С-Н (ассиметричные)
1430-1422	С-С – валентные ароматические скелетные колебания с С-Н ассиметричными плоскостными деформационными колебаниями в метоксильных группах
1370-1365	Деформационные колебания связи С-Н (симметричные)
1330-1325	Скелетные колебания сирингильного кольца
1270-1275	Скелетные колебания гваяцильного кольца
1128-1125	Ароматические С-Н - плоскостные деформационные колебания (типичные для сирингильных звеньев) + С-О валентные колебания во вторичных спиртах + С-О-С ассиметричные валентные колебания
1085-1030	Деформационные колебания связей С-О и С-Н

Исследование выделенных образцов лигнина методом термогравиметрии показало, что процесс их термического разложения может быть разделен на две стадии (Рис. 3.2). Первая стадия наиболее отчетливо проявляется на дифференциальной кривой потери массы в виде пика при 311°С в процессе разложения уксуснокислотного лигнина. На наличие 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°C, при этом скорость разложения сернокислотного и щелочного лигнинов в точке перегиба кривой достигала 3,4-3,5 и 2,1 масс.%/мин для уксуснокислотного лигнина.

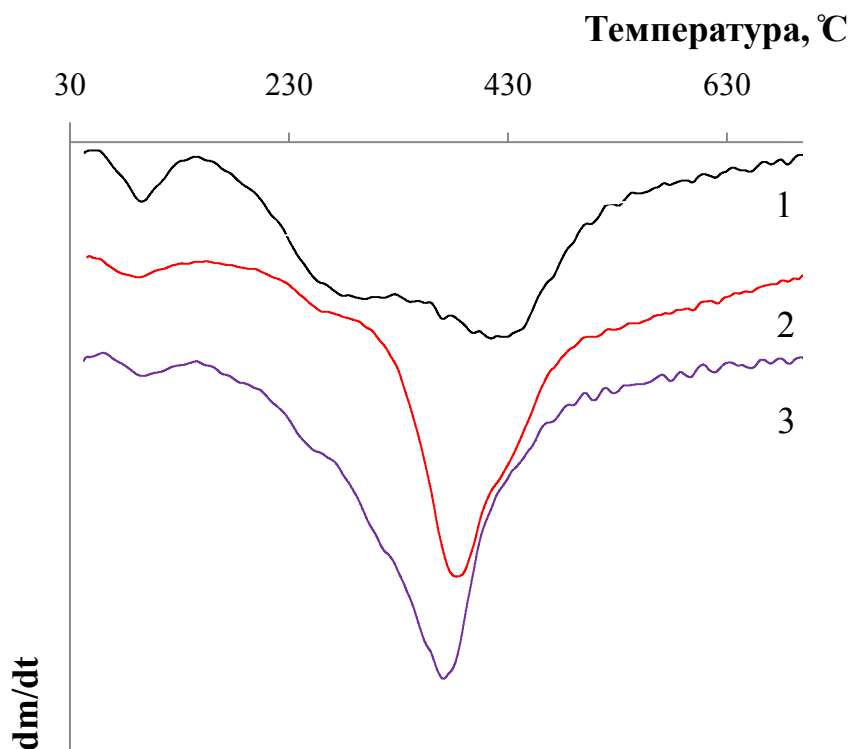


Рис. 3.2. Дифференциальные кривые потери массы для образцов лигнина, выделенных из древесины осины: 1 – уксуснокислотный; 2 – щелочной; 3 – сернокислотный

Способ выделения лигнинов оказывает существенное влияние на показатели их термического превращения, рассчитанные из результатов термогравиметрических исследований (Таблица 3.3). 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.

Показатели термического разложения лигнинов, рассчитанных из результатов термогравиметрических исследований образцов лигнинов

Тип лигнина	Температуры максимумов, °С		Степень конверсии, масс.%	
	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

Летучие продукты разложения лигнинов анализировали методом масс-спектрометрии. Выбор исследуемых молекулярных масс был произведен в соответствии с данными, приведенными в работе [138]. На Рис. 3.3 в качестве типичных приведены кривые изменения интенсивности ионного тока для анализируемых масс от температуры термического разложения уксуснокислотного лигнина. Видно, что наиболее высокую интенсивность имеют сигналы с $m/z - 18$ и $m/z - 44$, отнесенные соответственно к H_2O и CO_2 . На кривой изменения интенсивности сигнала для $m/z - 18$ можно выделить несколько областей. Первая, при $98^\circ C$, очевидно, соответствует удалению остатков воды при сушке образца. Вторая, в области $180 - 600^\circ C$, соответствует первой и второй стадиям разложения лигнина, с образованием основного количества летучих продуктов. В этой области усиливаются интенсивность пиков CO_2 и $HCHO$. Третья область, с максимумом при $700^\circ C$, не сопровождается значительными потерями массы и вероятно связана с протеканием реакций конденсации.

В таблице 3.4 приведены интегральные интенсивности пиков исследуемых масс. При интегрировании площадей пиков за нулевую линию принимали фоновую интенсивность для каждой массы, результат интегрирования нормировали на навеску образца.

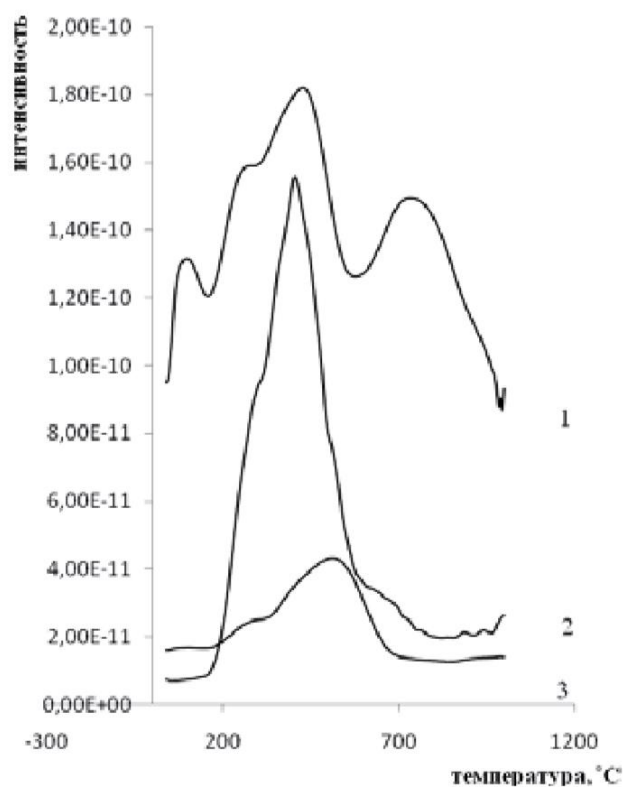


Рис. 3.3 – Кривые изменения интенсивности ионного тока от температуры процесса термического разложения уксуснокислотного лигнина:

1 – $m/z = 18$; 2 – $m/z = 44$; 3 – $m/z = 16$

Таблица 3.4

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

Тип лигнина	CH ₄ m/z=16	H ₂ O m/z=18	HCHO m/z=30	CO ₂ m/z=44
Уксуснокислотный	5,910	36,065	1,210	28,027
Щелочной	4,699	25,763	1,647	7,083
Сернокислотный	8,320	31,656	1,257	18,604

Из таблицы 3.4 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. Наибольшее количество H_2O и CO_2 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 H_2O и CO_2 , 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 $C_\beta - C_\gamma$ с γ -спиртовой группой, при 300 °C – $C_{ар} - C_\alpha$ с α -бензильной группой, а также между структурными звеньями: при 170-220°C алкиларильная эфирная $C_\beta - OC_{ар}$, при 250°C, алкиларильная эфирная $C_\alpha - OC_{ар}$ [139]. Кроме того, в этих условиях может протекать процесс декарбоксилирования – повышенное содержание карбоксильных групп в составе уксуснокислотного лигнина было отмечено нами выше, при обсуждении результатов исследования образцов лигнинов методом ИК-спектроскопии.

3.2 Исследование термохимической конверсии древесных лигнинов в среде этанола и изопропанола

Образец щелочного лигнина был подвергнут термоконверсии в этаноле при вариации продолжительности процесса. Проведенные экспериментальные исследования показали, что при увеличении продолжительности от 15 до 60 мин. происходит существенное увеличение степени конверсии лигнина и выхода фракций жидких продуктов (Рис. 3.4). Дальнейшее увеличение продолжительности до 120 мин. приводит к росту конверсии всего на 2 масс.%, при этом выход фракций жидких продуктов практически не изменяется. Полученные результаты показывают, что оптимальной продолжительностью процесса термического растворения лигнина в этаноле является 60 мин.

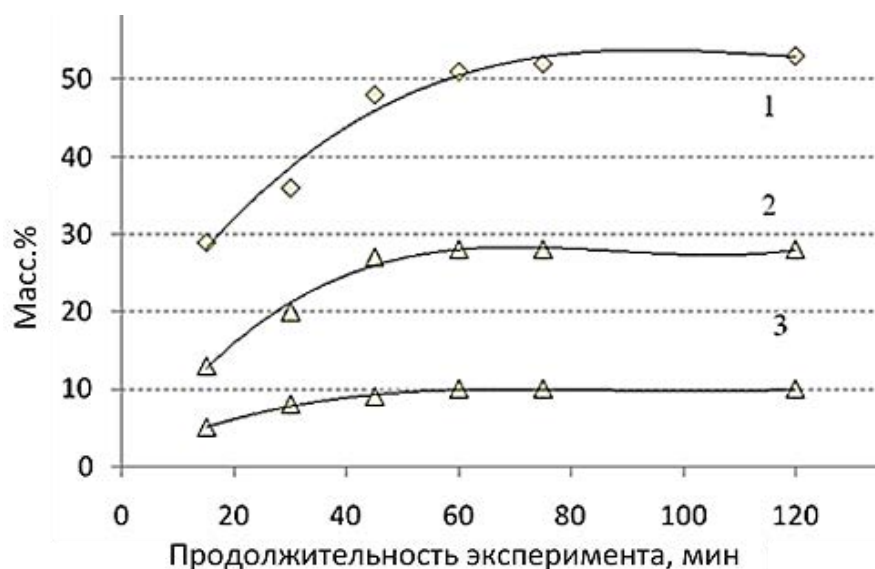


Рис. 3.4 - Влияние продолжительности эксперимента на: 1- степень конверсии щелочного лигнина; 2 – выход фракции жидких продуктов, выкипающих до 180°C; 3 – выход фракции жидких продуктов, кипящих выше 180°C. Загрузка этанола – 0,16 моля, рабочее давление в автоклаве – 3,6 МПа

Исследовано влияние давления на степень конверсии образцов лигнина и суммарный выход жидких продуктов (фракция, выкипающая до 180°C + фракция, кипящая выше 180°C) в процессе терморастворения образцов лигнина, выделенных из древесины осины различными методами в этаноле, находящемся в до и сверхкритических условиях. Повышение давления в автоклаве от 3,6 до 26,0 МПа сопровождается ростом плотности флюида с 0,05 г/см³ (в докритической области) до 0,28 г/см³ (в сверхкритической области) как следствие, изменением его растворяющей способности.

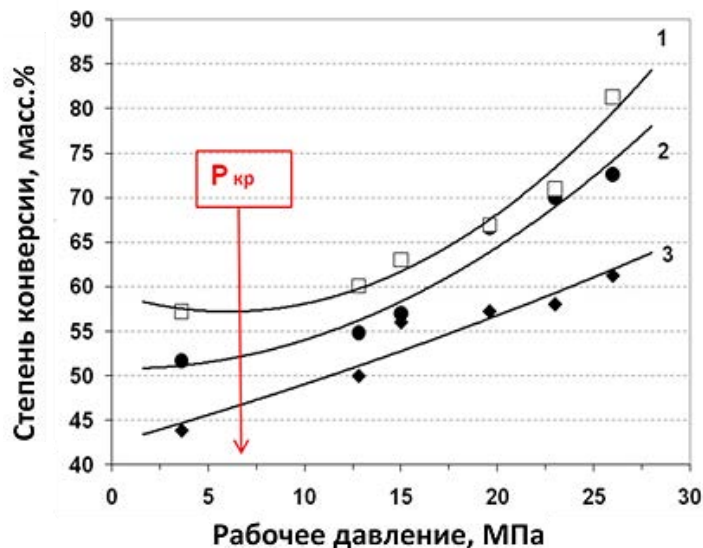


Рис. 3.5 - Влияние рабочего давления процесса терморастворения в этаноле при 400°C на степень конверсии лигнинов: 1 – уксуснокислотный лигнин, 2 – щелочной лигнин, 3 – сернокислотный лигнин

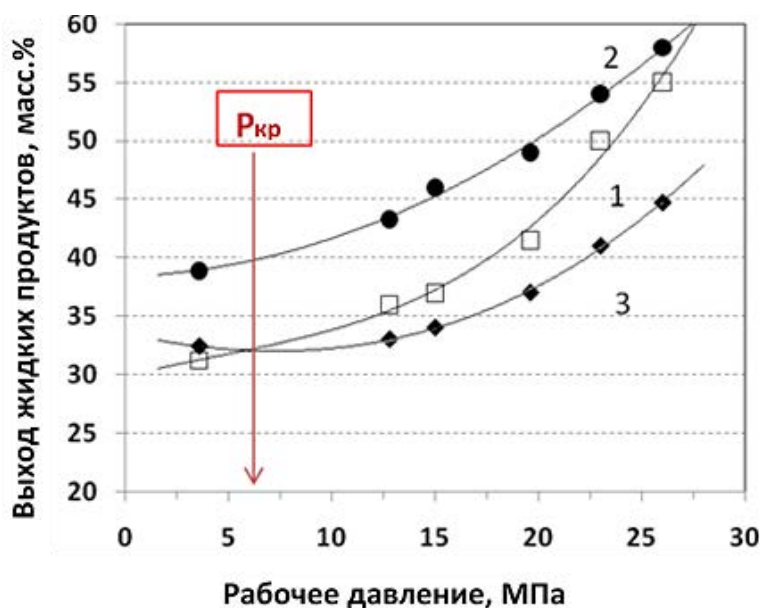


Рис. 3.6 - Влияние рабочего давления в процессе терморастворения лигнинов в этаноле при 400°C на суммарный выход жидких продуктов: 1 – уксуснокислотный лигнин, 2 – щелочной лигнин, 3 – сернокислотный лигнин

Установлено, что повышение давления от 3,6 до 26,0 МПа приводит к существенному увеличению степени конверсии лигнина в жидкие и

газообразные продукты и выхода жидких продуктов, экстрагируемых этанолом (Рисунки 3.5 и 3.6). Наибольший эффект был получен в опытах с уксуснокислотным и щелочным лигнинами, степень превращения которых увеличилась в 1,4 раза, а суммарный выход жидких продуктов на 24 и 18 масс.%, соответственно.

Образцы лигнина были подвергнуты термическому растворению в среде этилового и изопропилового спиртов. Согласно данным ГЖХ выход газообразных продуктов терморазложения лигнина определяется как способом получения образца, так и типом используемого спирта – этилового или изопропилового. Из таблиц 3.5 – 3.6 следует, что при проведении экспериментов в этиловом спирте выше выход этилена, этана и метана, в изопропиловом – пропана и диоксида углерода. Отмеченные различия, очевидно, связаны с протеканием дегидратации спиртов и последующими вторичными превращениями образующихся продуктов, например, конверсии метана или окиси углерода водой. Высокий выход оксидов углерода и низкий метана отмечен в опытах с уксуснокислотным лигнином.

Таблица 3.5

**Состав газообразных продуктов после термического растворения
лигнинов в этаноле**

Тип лигнина	CO, масс.%	CO ₂ , масс.%	CH ₄ , масс.%	C ₂ H ₄ , масс.%	C ₂ H ₆ , масс.%	C ₃ H ₈ , масс.%
Уксуснокислотный	4,9	73,59	2,4	4,5	14,7	0,1
Щелочной	9,2	40,9	7,8	11,8	30,3	0,2
Сернокислотный	11,7	45,2	7,4	8,3	27,3	0,1

**Состав газообразных продуктов после термического растворения
лигнинов в изопропиловом спирте**

Тип лигнина	CO, масс.%	CO ₂ , масс.%	CH ₄ , масс.%	C ₂ H ₄ , масс.%	C ₂ H ₆ , масс.%	C ₃ H ₈ , масс.%
Уксуснокислотный	1,17	45,18	0,43	0,91	10,35	41,95
Щелочной	3,21	26,92	1,01	0,70	12,22	55,91
Сернокислотный	3,90	25,48	1,78	0,69	10,61	17,41

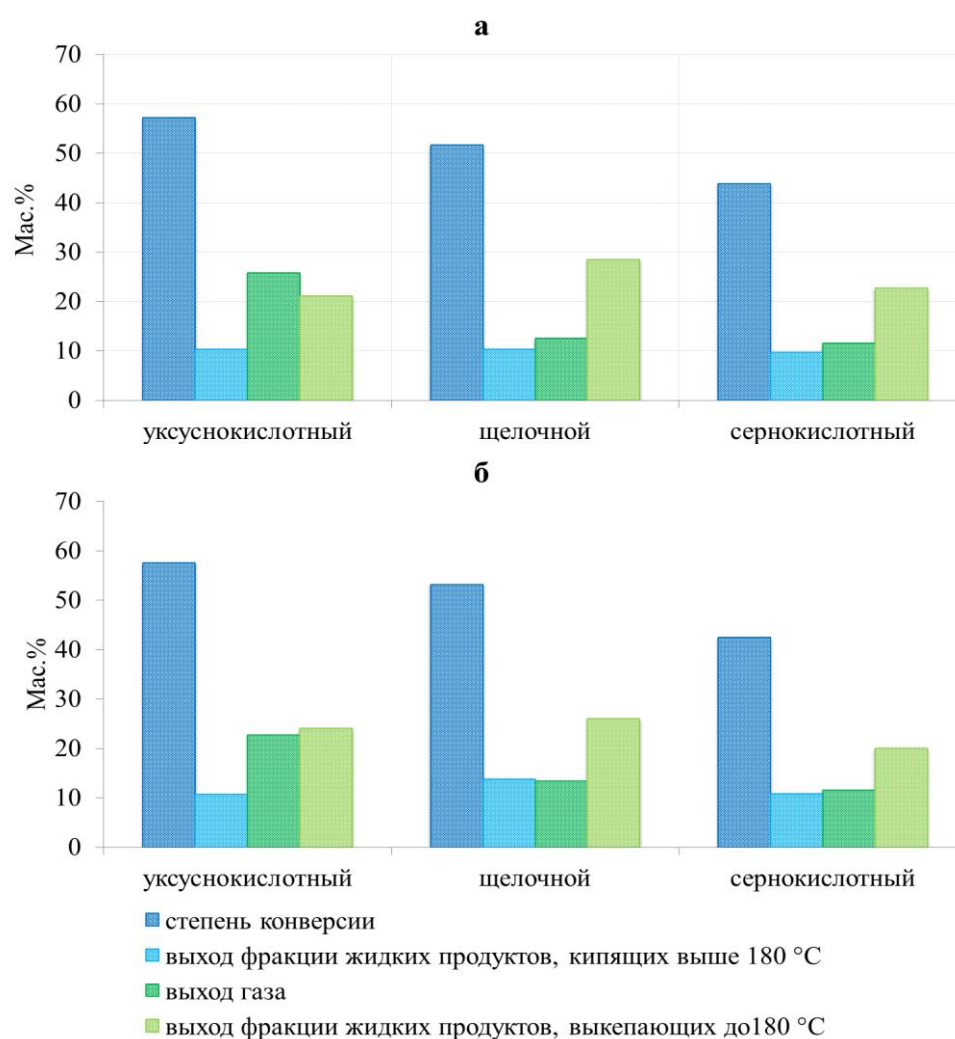


Рис. 3.7 - Влияние способа выделения лигнина из древесины осины на показатели его терморазложения в этаноле (а), и бутаноле (б) при 400°С и рабочем давлении 5 МПа

Способ выделения лигнина оказывает значительное влияние на его степень конверсии и выход жидких продуктов (Рис. 3.7). Максимальные величины конверсии 57,2 и 57,6 масс.% были достигнуты в опытах с уксуснокислотным лигнином с использованием изопропилового и этилового спиртов, соответственно. Наиболее высокие выходы легкокипящих жидких продуктов 26,0-28,5 масс.% были получены в опытах со щелочным лигнином. Сернокислотный лигнин, характеризующийся наиболее конденсированной структурой, имеет наименьшую степень конверсии и выход жидких продуктов.

По данным хромато-масс-спектрометрического анализа спиртовые экстракты жидких продуктов содержат от 80 до 130 индивидуальных соединений различных классов (алифатические, ароматические углеводороды, спирты, кислоты), однако доля многих веществ незначительна. Содержание примерно 40 соединений составляет около 1 %. Наиболее значительна массовая доля фенола (до 25,6 %). На Рис. 3.8 приведена масс-хроматограмма исследуемых образцов жидких продуктов. Установлено, что основная часть продуктов – производные фенола, характеризующаяся временем выхода 9-20 мин. В таблицах 3.7 и 3.8 сгруппированы основные соединения жидких продуктов.

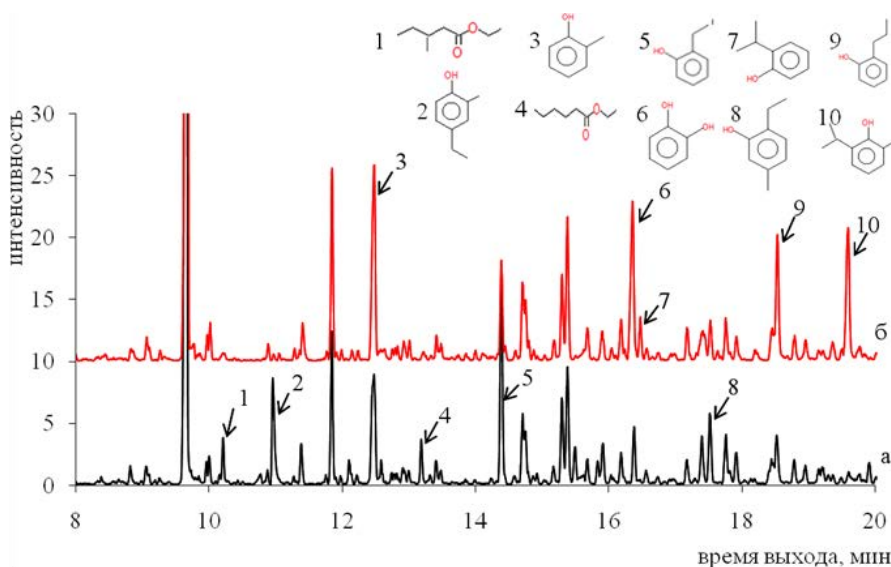


Рис. 3.8 – Хроматограммы жидких продуктов термического растворения уксуснокислотного лигнина в этноле (а) и изопропанол (б) (массовое соотношение 1:1)

На рисунке 3.8 приведены фрагменты масс-хроматограмм жидких продуктов термического растворения уксуснокислотного лигнина в этиловом и изопропиловом спиртах. В обоих спектрах наблюдается значительное присутствие этилфенола, для времени выхода 14,3 мин, но интенсивность пика в этиловом спирте в 2 раза выше интенсивности в изопропиловом спирте. В жидких продуктах, полученных терморазложением лигнина в среде изопропилового спирта, интенсивность сигналов пропилзамещенных фенолов значительно выше, чем в продуктах, полученных в этиловом спирте. Отмеченные различия в составе жидких продуктов, полученных в среде этанола и изопропанола, характерны и для других исследуемых в настоящей работе образцов лигнина (таблицах 3.7-3.8). Эти результаты указывают на протекание реакций алкилирования продуктов спиртами.

Таблица 3.7

Состав жидких продуктов термического превращения образцов лигнина в среде изопропанола

Соединение	Содержание, %*		
	щелочной	уксуснокислотный	сернокислотный
Карбоновые кислоты	0,61	11,47	2,47
Алканы	3,32	-	1,78
Алифатические спирты	8,04	2,30	28,83
Кетоны	1,49	2,51	1,86
Сложные эфиры	7,73	-	1,19
Производные бензола	3,41	5,53	3,23
Производные фенола	75,41	78,21	60,68
в том числе:			
этилфенолы	10,28	9,83	14,69
пропилфенолы	12,54	19,6	9,70

* – % от суммы площадей всех детектируемых пиков

В таблице 3.7 представлен состав жидких продуктов, полученных в результате термического превращения лигнина в среде изопропанола. Отмечено, что тип лигнина существенно влияет на состав продуктов. Максимальное

содержание фенолов характерно для уксуснокислотного лигнина (78,21 %), наименьшее для сернокислотного лигнина (60,68 %). Производные фенола по содержанию отличаются незначительно.

Таблица 3.8

**Состав жидких продуктов термического превращения образцов
лигнина в среде этанола**

Соединение	Содержание, %*		
	щелочной	уксуснокислотный	сернокислотный
Карбоновые кислоты	1,50	8,13	7,38
Алканы	3,18	-	2,20
Алифатические спирты	1,74	9,73	0,73
Кетоны	4,42	4,05	1,53
Простые эфиры	1,62	6,17	0,34
Сложные эфиры	6,86	10,71	1,64
Производные бензола	4,92	7,03	6,13
Производные фенола в том числе:	75,76	54,08	80,07
этилфенолы	24,28	17,62	39,96
пропилфенолы	3,70	1,53	3,85

* – % от суммы площадей всех детектируемых пиков.

В таблице 3.8 представлен состав жидких продуктов, полученных в результате термического превращения лигнина в среде этанола. Из полученных данных следует, что тип спирта оказывает существенное влияние на состав жидких продуктов. Во-первых, увеличивается доля пропилфенолов в 3-5 раз, с одновременным уменьшением доли этилфенолов, в этих продуктах. Повышенный выход карбоновых кислот, отмечающийся для уксуснокислотного лигнина, по-видимому, связан с высоким содержанием в этом лигнине карбоксильных групп.

3.3 Исследование термokatалитической конверсии лигнина в среде этанола

3.3.1 Влияние сульфатированных катализаторов на основе диоксида циркония

Предварительно было исследовано влияние сульфатированных катализаторов ZrO_2 и $ZrO_2-Al_2O_3$ на термическую конверсию этанола в отсутствие лигнина при 300-400°C и рабочем давлении в пределах 11,6–17,0 МПа. В интервале температур 300-400°C степень конверсии этанола в отсутствие катализаторов невелика и достигала 12 % масс. при 400°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. 3.9). При температуре процесса 400°C степень конверсии этанола составила 60-62 % масс. при выходе газообразных продуктов 8,0-8,6 % масс.

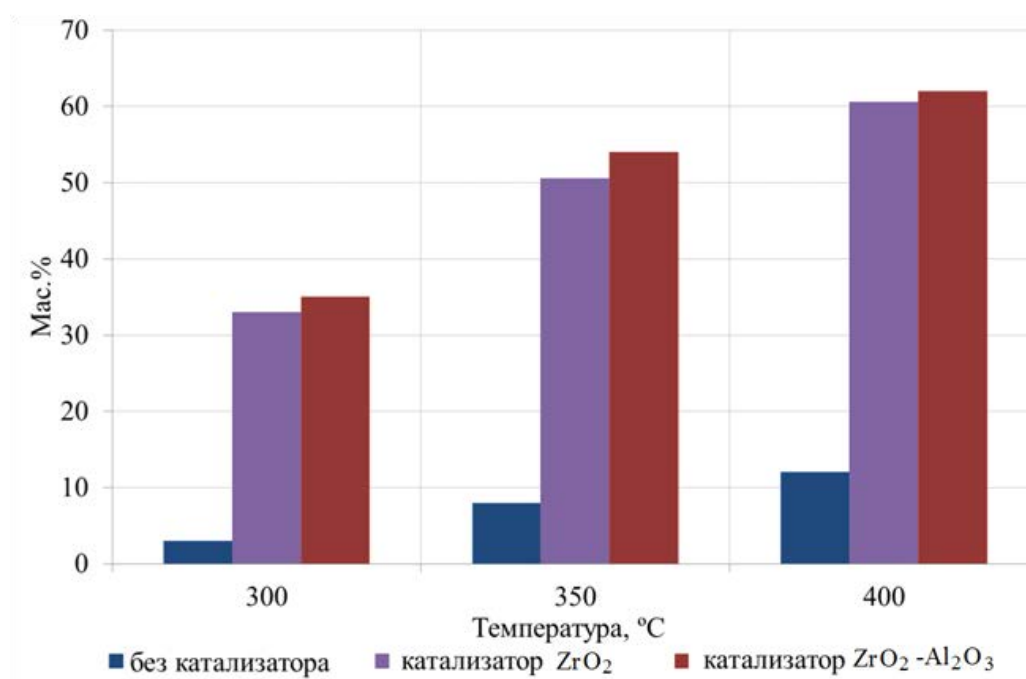


Рис. 3.9. Влияние катализаторов на степень конверсии этанола в жидкие и газообразные продукты

В составе жидких продуктов термоконверсии этанола обнаружено более 50 индивидуальных веществ, относящихся к различным классам органических соединений. Большая часть этих веществ включает в свой состав кислород. Типичный состав жидких продуктов превращения этанола при 350 °С приведен в таблице 3.9.

Как следует из полученных данных (Таблицы 3.9-3.12), катализаторы и температура процесса конверсии этанола оказывают значительное влияние на состав жидких продуктов. В отсутствие катализаторов при температуре процесса 300°С в составе продуктов были обнаружены только ацетальдегид, образующийся в результате дегидрирования этанола, и 1,1-диэтоксиэтан, который образуется при взаимодействии этанола с ацетальдегидом. Использование катализаторов приводит к резкому снижению содержания ацетальдегида в жидких продуктах и к увеличению содержания 1,1-диэтоксиэтана. Кроме того, в жидких продуктах в значительном количестве присутствует диметиловый эфир (для катализатора ZrO_2 около 60 % от суммы площадей детектируемых пиков). В продуктах, полученных в присутствии катализатора $ZrO_2-Al_2O_3$, обнаружено повышенное содержание алифатических спиртов и сложных эфиров (Таблица 3.9).

Таблица 3.9

Состав жидких продуктов превращения этанола в присутствии катализатора, сульфатированного $ZrO_2-Al_2O_3$ при 350°С

Соединение	Содержание, %*
Алканы, в том числе:	1,5
гептан	1,5
Алифатические спирты, в том числе:	24,7
1-пропанол	0,1
3-бутен-2-ол	1,1
2-бутанол	9,4
3-бутен-1-ол	0,6
1-бутанол	8,9

Продолжение таблицы 3.9	
2-бутен-1-ол	1,9
3-метил,6-гептен-1-ол	0,2
2-гексанол	2,3
3-метил,4-пентен-2-ол	0,2
Простые эфиры, в том числе:	45,8
3-этокси-1-бутен	1,1
1-этоксипутан	1,7
1,1-диэтоксиэтан	42,6
1-(1-метилэтокси)-пропан	0,4
Сложные эфиры, в том числе:	12,4
три(пропиленгликоль)метиловый эфир	1,6
этилацетат	10,8
Алкены, в том числе:	4,1
4-метил-1,4-гептадиен	0,2
1,5-гептадиен	0,3
4-этинил-циклогексен	1,0
3-этил-циклогексен	0,5
циклогексен	2,2
Производные бензола, в том числе:	3,7
этилбензол	0,2
1-этил-3-метилбензол	0,5
1-метилэтилбензол	0,2
1,4-диэтилбензол	0,7
дибензоловый эфир	0,2
1-метил-2-(1-метилэтил)-бензол	0,2
этиловый эфир бензойной кислоты	1,3
2-метил-этиловый эфир бензойной кислоты	0,4
Альдегиды, в том числе:	2,0
бутаналь	0,1
3-гидроксибутаналь	1,9
Кетоны, в том числе:	1,4
2-бутанон	0,6
2-гексанон	0,8

Увеличение температуры процесса каталитической конверсии этанола с 300 до 400°C приводит к снижению содержания в жидких продуктах простых эфиров и к увеличению концентрации сложных эфиров, алифатических спиртов, альдегидов, углеводородов. Из таблиц 3.10-3.12 следует, что температура

процесса также оказывает существенное влияние на состав образующихся продуктов.

Таблица 3.10

**Групповой состав жидкий продуктов превращения этанола при
300°С**

Соединение	Соержание, %*		
	Без катализатора	Сульфатированный ZrO_2	Сульфатированный $ZrO_2-Al_2O_3$
Алканы	–	<0,01	4,1
Алкены	–	–	<0,01
Простые эфиры, в том числе: 1,1-диэтоксиэтан	23,5	97,9	84,5
	23,5	26,7	57,2
Сложные эфиры	–	<0,01	3,1
Алифатические спирты	–	<0,01	5,3
Альдегиды	76,5	2,1	1,3
Кетоны	–	<0,01	0,5
Карбоновые кислоты	–	<0,01	<0,01

* – % от суммы площадей всех пиков.

Сульфатированный катализатор ZrO_2 способствует образованию повышенного содержания альдегидов, диэтилового эфира, углеводородов. Жидкие продукты конверсии этанола на катализаторе $ZrO_2-Al_2O_3$ в основном содержат алифатические спирты (49,5 %) и сложные эфиры (28,2 %), причем преобладают спирты, содержащие 4 и 6 атомов углерода в цепи (бутанол и этилацетат). Широкий набор продуктов, образующихся при 400°С, вероятно, обусловлен протеканием, наряду с первичными реакциями дегидрирования этанола в ацетальдегид и дегидратации этанола в этилен и диэтиловый эфир, вторичных превращений указанных продуктов [140]. Так, 1,1-диэтоксиэтан и этилацетат образуются при взаимодействии ацетальдегида с этанолом, а алканы и алкены – в результате олигомеризации этилена [141]. Алифатические спирты

могут образовываться путем гидратации олефинов, а уксусная кислота – в результате конверсии этилацетата и 1,1-диэтоксиэтана.

Таблица 3.11

**Групповой состав жидкий продуктов превращения этанола при
350 °С**

Соединение	Соержжание, %*		
	Без катализатора	Сульфатированный ZrO_2	Сульфатированный $ZrO_2-Al_2O_3$
Алканы	<0,01	<0,01	1,5
Алкены	<0,01	<0,01	4,1
Простые эфиры	74,3	94,1	45,8
Сложные эфиры	8,7	<0,01	12,4
Алифатические спирты	17,0	–	24,7
Альдегиды	<0,01	5,8	2,0
Кетоны	<0,01	<0,01	1,6
Карбоновые кислоты	<0,01	<0,01	3,7

* – % от суммы площадей всех пиков.

Таблица 3.12

**Групповой состав жидкий продуктов превращения этанола при
400°С**

Соединение	Соержжание, %*		
	Без катализатора	Сульфатированный ZrO_2	Сульфатированный $ZrO_2-Al_2O_3$
Алканы	<0,01	1,4	<0,01
Алкены	<0,01	2,1	<0,01
Простые эфиры, в том числе: 1,1-диэтоксиэтан	18,0	55,8	12,2
	18,0	16,6	12,2
Сложные эфиры	<0,01	10,2	28,2
Алифатические спирты	56,2	6,0	49,5
Альдегиды	1,0	22,6	<0,01
Кетоны	20,6	1,6	3,7

Продолжение таблицы 3.12			
Карбоновые кислоты	4,2	<0,01	6,4

*% от суммы площадей всех пиков.

Проведенные экспериментальные исследования термоконверсии щелочного лигнина показали, что применение катализаторов на основе сульфатированного оксида циркония в процессе терморастворения приводит к увеличению степени конверсии лигнина в жидкие и газообразные продукты (Таблица 3.13).

Таблица 3.13

Влияние катализаторов на основе сульфатированного оксида циркония на степень конверсии и выход продуктов термоконверсии при рабочем давлении в автоклаве 13,2 МПа

Т, °С	Катализатор	Степень конверсии, масс. %	Выход этанолрастворимых продуктов, масс. %		Выход* газообразных продуктов, масс. %
			фракция < 180°С	фракция > 180°С	
350	Отсутствует	53	30,9	16,0	3,2
	Сульфатированный $ZrO_2-Al_2O_3$	60	22,3	31,2	3,7
	Сульфатированный ZrO_2	58	21,9	29,4	3,6
400	Отсутствует	49	27,4	9,2	4,1
	Сульфатированный $ZrO_2-Al_2O_3$	72	39,9	18,4	9,7
	Сульфатированный ZrO_2	67	36,4	16,8	8,4
	Сульфатированный $ZrO_2-Al_2O_3^{**}$	76	41,0	21,5	12,6
	Сульфатированный ZrO_2^{**}	75	37,3	23,4	10,6

* – В расчете на массу лигнина +этанола.

** – Рабочее давление в автоклаве 26,0 МПа.

При этом значительное влияние на величину каталитического эффекта оказывает температура процесса. При температурах 300-350°C катализаторы слабо увеличивают степени конверсии лигнина. Повышение температуры до 400°C приводит к увеличению степени конверсии лигнина в присутствии катализаторов до 67-72 масс.%, что в 1,4-1,5 раза выше, чем без катализаторов. Под действием катализаторов происходит увеличение выхода фракции, кипящей выше 180°C в 1,8-2,0 раза, а фракции, выкипающей до 180°C в 1,3-1,5 раза. Но при этом более чем в 2 раза увеличивается выход газообразных продуктов.

Увеличение рабочего давления в автоклаве почти в два раза до 26,0 МПа приводит к росту степени конверсии лигнина и выхода жидких продуктов (Таблица 3.13), однако этот эффект значительно ниже, чем в опытах без катализатора (рисунок 3.7 и 3.8). При этом значительно увеличивается выход газообразных продуктов.

Таблица 3.14

**Влияние катализаторов на состав газообразных продуктов
термокаталитической конверсии лигнина в этаноле**

Т, °С	Катализатор	Содержание, масс.%					
		СО	СО ₂	СН ₄	С ₂ Н ₄	С ₂ Н ₆	Сумма С ₃ – С ₄
350	Отсутствует	5,5	33,3	5,5	16,7	33,5	5,5
	Сульфатированный <i>ZrO₂-Al₂O₃</i>	14,0	36,8	10,5	15,8	21,1	1,8
	Сульфатированный <i>ZrO₂</i>	10,7	41,7	10,7	17,7	18,1	1,2
400	Отсутствует	4,0	35,5	4,0	12,0	36,5	8,0
	Сульфатированный <i>ZrO₂-Al₂O₃</i>	13,0	27,3	7,8	11,7	37,6	2,6
	Сульфатированный <i>ZrO₂</i>	12,7	27,7	7,1	11,9	40,5	1,6

Исследование жидких продуктов методом хромато-масс-спектрометрии показало, что они представлены широким набором веществ, принадлежащих

различным классам органических соединений (Таблица 3.15 - 3.18 , Рис. 3.10 - 3.11). Жидкие продукты, полученные в процессе некаталитического терморазложения лигнина, более чем на 72% представлены фенолами, среди которых наиболее высокое содержание имеют: 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, либо продуктов его превращения. Протекание реакции алкилирования лигнина низшими алифатическими спиртами отмечалось ранее в работе [23]. Необходимо отметить низкое содержание метоксифенолов в образующихся продуктах, что не совпадает с литературными данными о составе жидких продуктов терморазложения лигнина при 350°C. Отмеченные противоречия связаны с интенсификацией реакций разложения метоксифенолов при увеличении температуры до 400°C.

Таблица 3.15

**Состав растворимых в этаноле фракций жидких продуктов
термокаталитической конверсии лигнина при 350°C (% от суммы
площадей анализируемых веществ)**

Соединение	Катализатор		
	Отсутствует	Сульфатированный <i>ZrO₂-Al₂O₃</i>	Сульфатированный <i>ZrO₂</i>
Алканы и алкены	0,51	<0,1	<0,1
Кислоты, кетоны, альдегиды	<0,1	0,4	0,6
Алифатические спирты	4,2	2,0	1,3
Сложные эфиры	16,2	4,3	7,6
Простые эфиры, в т.ч.	43,6	73,5	76,9
1,1-диэтоксиэтан	40,5	71,8	75,4

Продолжение таблицы 3.15			
Производные бензола	11,0	5,0	3,6
Фенол и его производные, в т.ч. метоксифенолы	22,1	14,7	9,9
	20,3	9,5	9,0

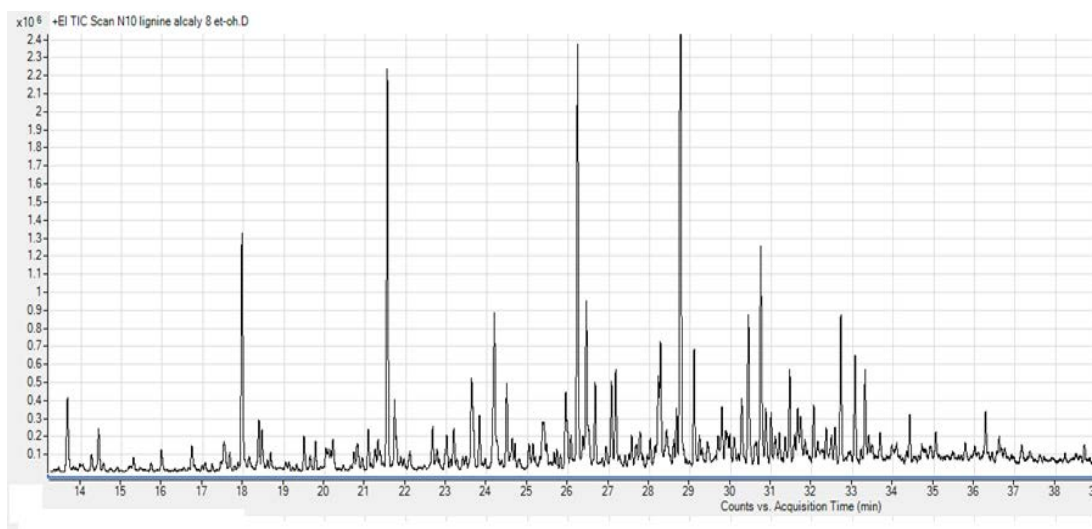


Рис. 3.10 – Фрагмент хроматограммы жидких продуктов термоконверсии щелочного лигнина при 400°C в присутствии катализатора $ZrO_2-Al_2O_3$. Рабочее давление в автоклаве 13,2 Мпа

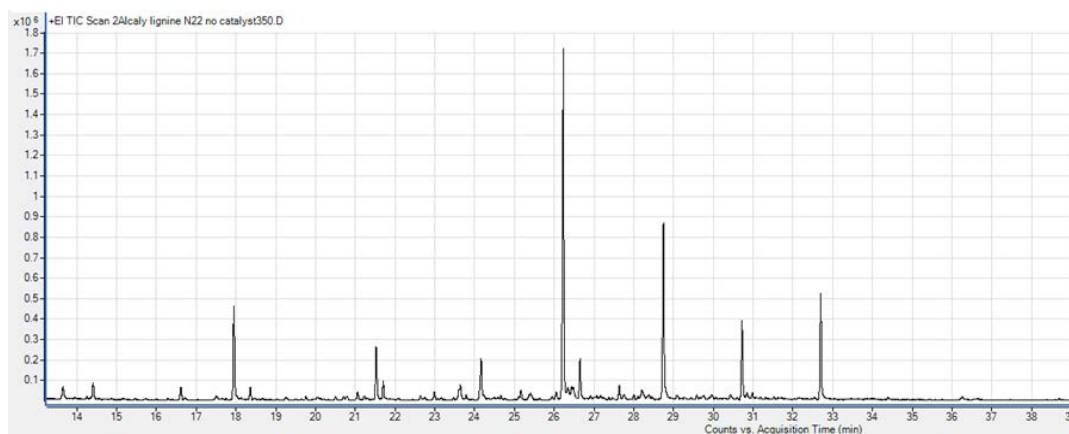


Рис. 3.11 – Фрагмент хроматограммы жидких продуктов термоконверсии щелочного лигнина при 400°C. Катализатор отсутствует. Рабочее давление в автоклаве 13,2 МПа

**Состав жидких продуктов термического растворения щелочного
лигнина в этаноле при 400°C в отсутствие катализатора. Рабочее давление
в автоклаве 13,2 МПа**

Соединение	Содержание*	Соединение	Содержание*
Карбоновые кислоты, в том числе:	0,64	этиловый эфир октановой кислоты	0,86
уксусная кислота	0,10	этиловый эфир нонановой кислоты	0,36
бутановая кислота	0,54	диметиловый эфир декандиовой	
Парафины, в том числе:	1,77	кислоты	0,76
тетрадекан	0,21	этиловый эфир гексадекановой	0,30
нонадекан	0,80	кислоты	
6-метилоктадекан	0,44	Производные бензола, в том числе:	5,76
9-гексилгептадекан	0,32	толуол	0,33
Алифатические спирты, в том		4-изопропилбензол	0,34
числе:	9,03	1-метокси-4-метил-2-	
бутан-2-ол	7,97	изопропилбензол	1,19
бутан-1-ол	0,62	1,4-диметокси-2-метилбензол	1,31
бут-2-ен-2-ол	0,05	1-бутил-4-метоксибензол	2,59
пентан-2-ол	0,39	Фенолы, в том числе:	72,66
Кетоны, в том числе:	3,05	фенол	4,81
пентанон-2	0,91	2-метилфенол	5,01
пент-3-ен-2-он	0,09	3-этилфенол	1,10
гексанон-2	0,22	2,6-диметилфенол	4,84
4-метилгексанон-2	0,35	2-метоксифенол	1,21
2-этилциклопентанон	0,28	2-этил-6-метилфенол	14,64
2,3-диметилциклопент-2-ен-1-он	1,11	2,4,6-триметилфенол	3,08
4-этил-4-метилциклогекс-2-ен-1-он	0,09	3,5-диэтилфенол	10,87
Альдегиды, в том числе:	0,31	2-метокси-5-метилфенол	4,01
2-метилциклопенткарбоксальдегид	0,31	2-этил-4,5-диметилфенол	2,17
Простые эфиры, в том числе:	1,47	2-изобутилфенол	0,99
1,1-диэтоксиэтан	1,47	4-метилбензол-1,2-диол	0,73
Сложные эфиры, в том числе:	5,52	2,6-диметилбензол-1,4-диол	1,88
Этиловый эфир пропановой кислоты	0,39	2-метил-6-пропилфенол	0,84
Этиловый эфир бутановой кислоты	0,32	4-этилбензол-1,3-диол	0,50

Продолжение таблицы 3.16			
2-метилпропиловый эфир уксусной кислоты	0,01	2,3,5,6-тетраметилфенол	0,55
		2-метокси-4-пропилфенол	6,35
Метилловый эфир муравьиной кислоты	1,11	2-этил-5 <i>n</i> -пропилфенол	1,91
		4-этил-5-метоксифенол	3,51
Этиловый эфир гексановой кислоты	0,38	4-пропилбензол-1,3-диол	1,03
		2,6-диизопропилфенол	1,66
Этиловый эфир гептановой кислоты	0,60	2-метоксиметил-3,6-диметилфенол	0,64
Метилловый эфир октановой кислоты	0,39		

* – % от суммы площадей детектируемых пиков.

Таблица 3.17

Состав жидких продуктов термического растворения щелочного лигнина в этаноле при 400°C в присутствии сульфатированного катализатора ZrO₂–Al₂O₃. Рабочее давление в автоклаве 13,2 МПа

Соединение	Содержание*	Соединение	Содержание*
Алифатические спирты, в том числе:	25,22	Производные бензола, в том числе:	5,82
бутан-1-ол	18,92	1-этил-3-метилбензол	0,34
3-метилбутан-2-ол	0,37	1,4-диметокси-2-метил-бензол	1,30
гексан-2-ол	5,93	3,4-диметокситолуол	1,91
Кетоны, в том числе:	0,39	1,4-диметокси-2,3-диметилбензол	2,27
3-изопропилциклопент-2-ен-1-он	0,39	Фенолы, в том числе:	24,75
Альдегиды, в том числе:	3,79	фенол	1,28
пропаналь	1,32	2-метилфенол	1,76
1,3,4-триметилциклогекс-1-ен-1-карбоксальдегид	1,87	2-этилфенол	1,66
2,6,6-триметилциклогекс-1-ен-1-ацетальдегид	0,60	2,5-диметилфенол	1,22
Простые эфиры, в том числе:	33,35	2-этил-5-метилфенол	2,31
1,1-диэтоксигтан	33,35	3,4,5-триметилфенол	1,93
Сложные эфиры, в том числе:	6,64	2,6-диметилбензол-1,4-диол	0,85
этиловый эфир пропановой кислоты	3,01	2,5-диэтилфенол	1,85
		2-метил-5-изопропилфенол	0,56
1-метилловый эфир муравьиной кислоты	0,62	4-этилбензол-1,3-диол	0,55
		2-метокси-4-этилфенол	0,68

Продолжение таблицы 3.17

кислоты		2,5-диизопропилфенол	1,13
этиловый эфир гексановой	0,54	2-изобутил-5-метилфенол	0,96
кислоты		3-метокси-2,5,6-триметилфенол	2,98
этиловый эфир гексадекановой	1,32	2-(1-метил-2-бутенил)-4-	0,93
кислоты		метоксифенол	
диметиловый эфир бутановой кислоты	1,15	3-изобутилфенол	4,10

* – % от суммы площадей детектируемых пиков.

Таблица 3.18

Состав жидких продуктов термического растворения щелочного лигнина в этаноле при 400°C в присутствии сульфатированного катализатора ZrO_2 . Рабочее давление в автоклаве 13,2 МПа

Соединение	Содержание*	Соединение	Содержание*
Алифатические спирты, в том числе:	14,33	этиловый эфир гексановой кислоты	0,32
пропан-1-ол	2,09	Производные бензола, в том числе:	7,79
бутан-1-ол	9,65	2-метокси-4-метил-1-изопропилбензол	0,18
3-метилбутан-2-ол	0,21	4-этил-1,2-диметоксибензол	1,73
пентан-1-ол	1,09	4-изопропилбензол	0,89
2-метилбутан-1-ол	0,06	2-метокси-4-метилбензол	0,27
пентан-1-ол	0,08	1,4-диметокси-2,3-диметилбензол	1,52
гексан-2-ол	0,73	2,5-диизопропилметоксибензол	1,92
Кетоны, в том числе:	1,48	2,2-диметил-4-этоксibenзол	1,28
пентанон-2	0,53	Фенолы, в том числе:	15,98
3-метилпентанон-2	0,17	фенол	0,68
гексанон-3	0,07	2-метилфенол	1,03
гексанон-2	0,71	2-этилфенол	1,20
Альдегиды, в том числе:	4,32	2-изопропилфенол	0,35
2-бутеналь	0,28	2-этил-6-метилфенол	0,78
2-метилпропаналь	2,09	3-метил-5-изопропилфенол	0,51
1,3,4-триметилциклогекс-1-ен-	1,60		
1-карбокcальдегид			
2-метил-3-метиленцикло-	0,35		

Продолжение таблицы 3.18

метанкарбоксальдегид		2,4,6-триметилфенол	0,17
Простые эфиры , в том числе:	43,64	2,5-диэтилфенол	1,69
диэтоксиметан	0,23	4-изопропил-1-метилфенол	0,18
1,1-диэтоксиэтан	43,41	2,6-диметилбензол-1,4-диол	0,62
Сложные эфиры , в том числе:	13,38	2-метокси-4-метилфенол	0,75
метилвый эфир уксусной кислоты	0,35	3-метокси-5-изобутилфенол	2,48
этиловый эфир уксусной кислоты	11,23	2,6-диизопропилфенол	2,44
этиловый эфир пропановой кислоты	0,67	2-метокси-5-изопропилфенол	1,03
этиловый эфир бутановой кислоты	0,81	3-метокси-2,5,6-триметилфенол	1,51
		2-метил-4-метоксифенол	0,56

* – % от суммы площадей детектируемых пиков.

Использование катализаторов приводит к изменению состава образующихся жидких продуктов. Снижается содержание фенолов в 3 раза в присутствии сульфатированного $ZrO_2-Al_2O_3$, в 4,6 раза при использовании сульфатированного катализатора ZrO_2 . Увеличивается выход алифатических спиртов, среди которых наибольшее содержание имеют бутанола, в опыте с катализатором $ZrO_2-Al_2O_3$ выход спиртов составляет 18,92%, с катализатором ZrO_2 – 8,59%. Резко увеличивается содержание 1,1-диэтоксиэтана, в опыте с катализатором ZrO_2 оно достигает 43,41%, что в 29,5 раз выше, чем без катализатора. Известно, что 1,1-диэтоксиэтан может быть использован в качестве оксигенатной добавки к автомобильным топливам, обеспечивающим фазовую стабильность при длительном контакте с водой и повышающем детонационную стойкость автомобильных топлив [142,143].

Очевидно, что наблюдаемые изменения состава жидких продуктов связаны с промотированием катализаторами реакций превращения, как лигнина, так и этанола. При этом существенно повышается в них содержание веществ, которые могут быть использованы в качестве ценных компонентов моторных топлив.

3.3.2 Влияние цеолитных катализаторов в Н-форме

Исследование процесса термической конверсии лигнина в среде этанола показало, что как в некаталитических экспериментах, так и в экспериментах с цеолитными катализаторами температура процесса заметно влияет на конверсию лигнина и выход газообразных и жидких продуктов. Максимальные значения конверсии лигнина и выхода жидких продуктов получены при 350°C (Таблица 3.19). С ростом температуры процесса термической конверсии лигнина до 400°C выход фракции жидких продуктов, кипящих выше 180 °С и полученных в присутствии цеолитов НВКЦ-30 и НВКЦ-100, снижается в 2,3 и 1,6 раза соответственно. В этих условиях наблюдается максимальный выход газообразных продуктов. Отмеченные зависимости, вероятно, связаны с промотированием вторичных реакций превращения образовавшихся жидких продуктов в кокс и их разложением в газ.

Таблица 3.19

Влияние цеолитных катализаторов на термическую конверсию щелочного лигнина в этаноле

Т, °С	Катализатор	Степень конверсии, масс. %	Выход этанолрастворимых продуктов, масс. %		Выход газообразных продуктов*, масс. %
			фракция < 180°C	фракция > 180°C	
300	Отсутствует	50	30,1	13,1	1,6
	НУ	56	33,2	17,5	1,8
	Н-ВКЦ-30	62	25,1	31,8	2,3
	Н-ВКЦ-100	49	22,2	21,7	2,0
350	Отсутствует	53	30,9	16,0	3,2
	НУ	62	30,7	25,2	3,8
	Н-ВКЦ-30	71	44,3	20,6	4,9
	Н-ВКЦ-100	64	35,0	22,9	4,5
400	Отсутствует	49	27,4	9,2	4,1
	НУ	53	26,7	14,2	5,3
	Н-ВКЦ-30	55	28,6	14,0	5,8
	Н-ВКЦ-100	53	26,8	13,9	4,9

*В расчете на массу лигнина + этанола

Использование цеолитных катализаторов приводит к увеличению степени конверсии лигнина и суммарного выхода жидких продуктов. Наиболее заметно этот эффект проявляется при температуре процесса 350°C. В этих условиях максимальная степень конверсии (71 масс. %) и выход легкокипящей фракции жидких продуктов (44,3 масс. %) были получены в присутствии катализатора НВКЦ-30 с силикатным модулем 30, имеющим наиболее высокую концентрацию высокотемпературных кислотных центров (Таблица 2.4).

Таблица 3.20

Вещественный состав жидких продуктов термопревращения щелочного лигнина осины в этаноле в присутствии катализатора НВКЦ-30 при 350°C

Соединение	Содержание, %*
Карбоновые кислоты , в том числе:	0,15
2,2-диметилбутановая кислота	0,15
Простые эфиры , в том числе:	39,27
1,1-диэтоксиэтан	39,06
2-этоксибутан	0,21
Сложные эфиры , в том числе:	25,19
этилацетат	12,26
этиловый эфир пропановой кислоты	2,9
этиловый эфир бутановой кислоты	1,11
1- метиловый эфир муравьиной кислоты	0,24
этиловый эфир пентановой кислоты	0,25
этиловый эфир гексановой кислоты	0,34
этиловый эфир гептановой кислоты	0,34
этиловый эфир октановой кислоты	0,44
диметиловый эфир 3,4-диэтил-2,4-гексадиеновой кислоты	5,29
диметиловый эфир декановой кислоты	0,14
этиловый эфир гексадекановой кислоты	1,88
Производные бензола , в том числе:	10,88
толуол	0,12
4-изопропилбензол	0,7

Продолжение таблицы 3.20	
3,4-диметокситолуол	0,4
1,2,3-триметокси-5-метилбензол	3,39
1,2,3-триметоксибензол	5,72
2-метокси-1,3,5-триметилбензол	0,08
3,4-диметоксибензолметанол	0,16
4-этил-1,2-диметоксибензол	0,31
Фенол и его производные, в том числе:	24,87
фенол	0,39
2-этилфенол	0,21
3-этилфенол	0,12
2,5-диэтилфенол	0,15
2-метоксифенол	3,61
4-этилфенол	0,55
2-метокси-4-метилфенол	2,47
2-этил-6-метилфенол	0,13
2,6-диметокси фенол	9,80
3-метокси-1,2-бензодиол	1,25
3-метокси-2,5,6-триметилфенол	0,39
5-метокси-2,3,4-триметилфенол	0,59
2-метил-4-пропилфенол	1,66
4-этил-1,3-бензодиол	0,33
4-этилкатехол	0,16
3,4-метоксифенол	0,47
2-метокси-4-этил фенол	2,25
1-(4-гидрокси-3-метоксифенил) 2-пропанон	0,16

* – % от суммы площадей всех пиков

Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что жидкие продукты термической конверсии лигнина в этаноле включают большое количество индивидуальных соединений, принадлежащих различным классам органических веществ. На Рис. 3.12 приведены хроматограммы этанолрастворимой фракции жидких продуктов конверсии лигнина в этаноле в присутствии катализатора НВКЦ-30. Данные по составу жидких продуктов, полученных конверсией лигнина при 350°C в присутствии цеолитных катализаторов, приведены в

таблице 3.20. Эти продукты включают как вещества, образующиеся в результате превращения этанола (простые и сложные эфиры), так и типичные продукты превращения 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%). Полученные данные показывают, что при температуре процесса 350°C происходит разрушение пропановых цепочек в фенилпропановых структурных единицах лигнина при сохранении метоксильных групп.

Групповой состав жидких продуктов термического превращения лигнина в этаноле, рассчитанный по результатам их исследования методом хромато-масс-спектрометрии, приведен в таблицах 3.21 и 3.22. Из представленных данных следует, что цеолитные катализаторы оказывают существенное влияние на состав образующихся продуктов в процессе конверсии лигнина в интервале температур 300-400°C. Наблюдаемые изменения, очевидно, связаны с влиянием цеолитных катализаторов на процессы термической конверсии лигнина, превращения этанола и, вероятно, на процесс взаимодействия этанола с лигнином. Из таблицы 3.21 следует, что фенольные продукты, образующиеся при каталитической и некаталитической конверсии лигнина при 350°C, представлены преимущественно метоксифенолами.

Сумма площадей пиков метоксифенолов составляет примерно 90% от суммы площадей пиков всех фенолов. Увеличение температуры до 400°C приводит к резкому снижению доли метоксифенолов (Таблица 3.22, Рис. 3.12) в результате элиминирования метоксильных групп. Использование цеолитных катализаторов ускоряет этот процесс. Для некаталитической конверсии лигнинов сумма площадей пиков метоксифенолов равна примерно 22% от суммы площадей пиков всех фенолов. В присутствии цеолитных катализаторов эта доля составляет от 18% (для катализатора НУ) до 5% (для катализатора НВКЦ-100).

При этом в жидких продуктах, полученных конверсией лигнинов при 400°C, фенолы синрингильного типа практически отсутствуют.

Таблица 3.21

Групповой состав жидких продуктов термической конверсии щелочного лигнина в этаноле в присутствии цеолитных катализаторов при 350°C

Соединение	Содержание, %			
	Без катализатора	НУ	НВКЦ-30	НВКЦ-100
Алканы, алкены	0,51	<0,1	<0,1	1,9
Кислоты, альдегиды, кетоны, ацетали	<0,1	1,5	0,2	<0,1
Сложные эфиры	16,2	9,6	25,2	1,7
Алифатические спирты	4,2	3,2	<0,1	2,8
Простые эфиры, в том числе:	43,6	68,8	39,3	60,5
1,1-диэтоксиэтан	40,5	65,2	39,1	59,1
Производные бензола	11,0	2,0	10,9	5,8
Фенол и его производные, в том числе:	22,1	14,6	24,9	22,3
метоксифенолы	20,3	13,2	22,6	22,0
Неидентифицированные	2,4	0,3	<0,1	4,9

Таблица 3.22

Групповой состав жидких продуктов термической конверсии щелочного лигнина в этаноле в присутствии цеолитных катализаторов при 400°C

Соединение	Содержание, %			
	Без катализатора	НУ	НВКЦ-30	НВКЦ-100
Алканы, алкены	<0,1	0,1	0,2	15,2
Кислоты, альдегиды, кетоны, ацетали	4,9	8,4	3,2	1,4
Сложные эфиры	5,5	3,9	14,8	2,1
Алифатические спирты	9,9	20,9	16,1	10,0
Простые эфиры, в том числе:	1,2	41,7	59,3	51,3
1,1-диэтоксиэтан	1,2	41,7	59,1	51,3

Продолжение таблицы 3.22				
Производные бензола	5,8	6,0	1,8	2,4
Фенол и его производные, в том числе: метоксифенолы	72,7	19,0	4,5	15,4
	15,7	3,5	0,7	0,8

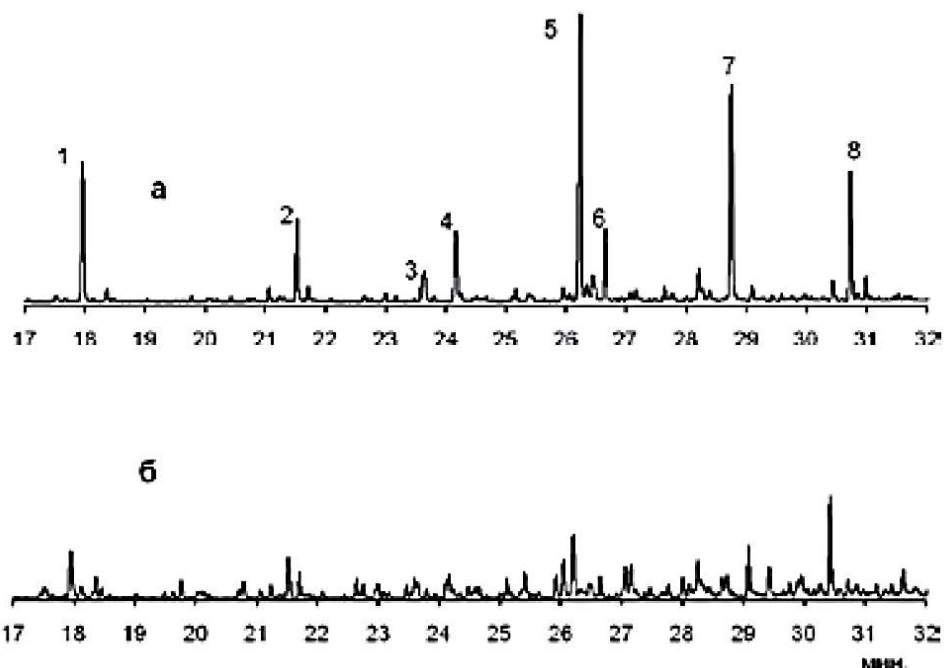
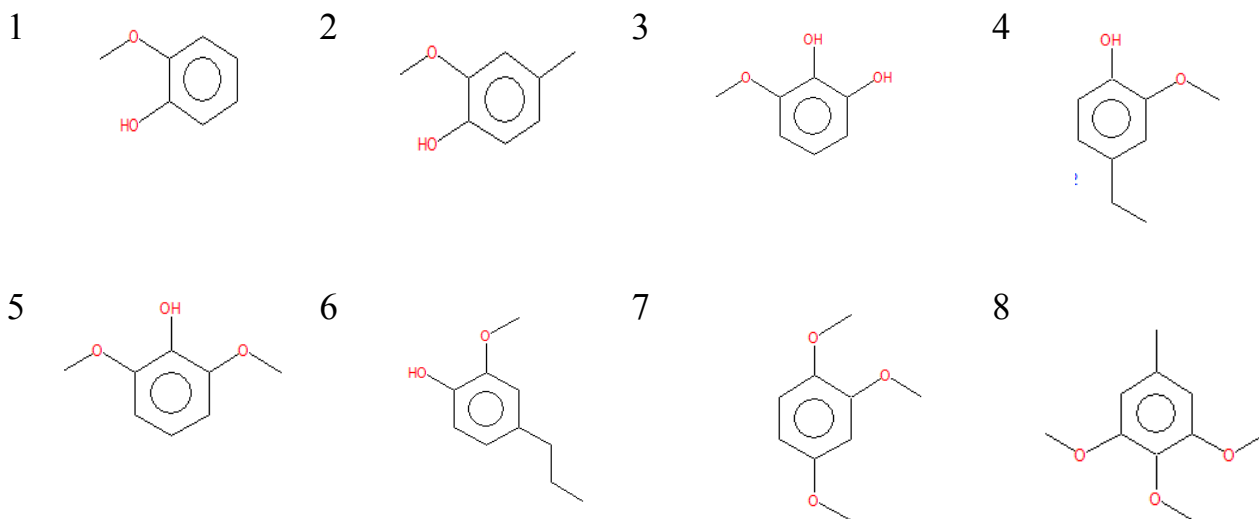


Рис. 3.12 - Фрагменты хроматограмм этанолрастворимой фракции жидких продуктов термопревращения щелочного лигнина в присутствии катализатора НВКЦ-30 при 350°C (а) и при 400°C (б)

3.4 Синтез и изучение строения лигнин-содержащих органических аэро- и криогелей

3.4.1 Органические аэрогели на основе лигнин-танин-формальдегидных композиций

Первоначально было приготовлено 25 ТЛФ гидрогелей, которые имели различные весовые соотношения исходных компонентов. При этом все гидрогели имели одинаковую концентрацию и схожую рН. Основное различие Т/Л и (Л+Т)/Ф весового соотношения исходных компонентов позволило нарисовать, своего рода, фазовую диаграмму. Аналогичные диаграммы также получали и в случае других гелей на основе полиуретана [97] и резорцин-формальдегидных композиций [144]. Но в случае этих гелей, основными переменными параметрами служили, изменение соотношения катализатора и концентрация исходных компонентов. В настоящей работе, эти параметры остаются постоянными, меняется только соотношение исходных компонентов между собой при их постоянной концентрации в гидрогели.

Фазовую диаграмму (Рис. 3.13) получили при следующих условиях. Для начала, гидрогели, которые достали из сушильного шкафа после 5 суток, извлекли из пробирок и нарезали очень тонкими частичками (< 1 мм). Затем частичку подносили на свет и оценивали цвет и прозрачность невооруженным глазом (смотри Рис. 3.14).

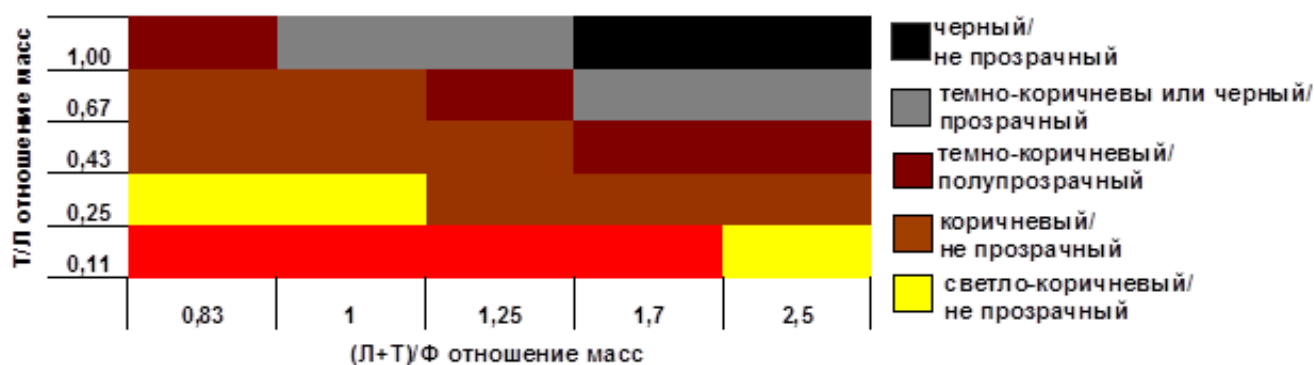


Рис. 3.13. Фазовая диаграмма танин-лигнин-формальдегидных гелей



Рис. 3.14. Фотографии ТЛФ 0,67/1,25 гидрогеля

Как видно из Рис. 3.10 отношение масс исходных компонентов оказывает сильное влияние на визуальные характеристики гелей. Образцы, которые попадают в красную область диаграммы, полученные при низком отношении масс $T/L=0,11$, не являются гелями. В данной области не происходит полного гелеобразования, только образуется плотный осадок в виде твердых частичек. Однако, при сохранении $T/L = 0,11$, но увеличении $(L+T)/\Phi$ соотношение до 2,5, получали непрозрачные, однородные, светло-коричневые гели (желтая зона). Эти результаты четко показывают, что небольшое количество танина достаточно для протекания процесса гелеобразования. Все образцы, с отношением масс T/L выше, чем 0,2 приводили к образованию гелей, и их цвет становился все более и более темнее, с увеличением этого массового отношения. Гели, которые получали, при самых высоких значениях T/L и $(L+T)/\Phi$ имели наиболее темный, даже, черный цвет. Однако при этом, образцы были более прозрачными, исключением является черная область, где гели были не прозрачными. По данной зависимости, можно предположить, что при увеличении коэффициентов T/L и $(L+T)/\Phi$, каркас гелей становится более тонким, в основе которого лежат все более мелкие узелки (микро- или нано- частицы сферической формы, из которых состоит гель(сферические кластеры)). Кроме того, наблюдается медленный переход от осадка (красная область на Рис. 3.13), полученного при

осаждении отдельных плотных и жестких полимерных частиц до геля, состоящего из более прозрачных непрерывно связанных пористых полимерных сетей (темно-коричневая и черная область на Рис. 3.13). Непрозрачные гели наблюдаются при промежуточных значениях T/L и $(L+T)/F$, которые могут содержать более крупные частицы, внедренные в непрерывную полимерную среду более мелких узелков. Данные наблюдения находятся в противоречии с ранними данными, согласно которым, высокое значение рН, при синтезе гелей, приводит к мелким узелкам (сферическим кластерам) [113,145,146]. Однако, в данном случае, диапазон исследуемых рН очень узок, и он не превышает обычного значения рН, не более 8, используемого для приготовления фенольных гелей. Таким образом, наблюдаемые тенденции связаны с изменением количества танина, а не изменением значений рН.

Как показано ниже, лучшие гели – это более темные и прозрачные, которые содержат большее количество танина. Данные гидрогели приводят к аэрогелям с более высокой плотностью, но также с более высокими значениями удельной площади поверхности и объемом мезопор.

3.4.1.1 Влияние соотношения исходных компонентов на текстурные свойства лигнин-танин-формальдегидных аэрогелей

Значения, степень сжатия ЛТФ гидрогелей после сушки в токе CO_2 , находящимся в сверхкритических условиях, приведены в Таблица 3.23. Эти значения, лежат в пределах 26-39 об.%, и являются довольно низкими, поскольку они соответствуют линейному сжатию в пределах от 9,5 до 15,2 об.%. Например, для сравнения, аэрогелей только на основе танин-формальдегида (т.е., без лигнина), который приготовлены при таких же условиях (концентрация твердого вещества составляет 26 масс.%, рН 10, а так же высушен в токе CO_2), имеют более высокие значения степени сжатия, которые составляют около 60 об.%. Учитывая, что сверхкритическая сушка всегда осуществлялась в строго идентичных условиях, и то что содержание твердого вещества, используемое во

всех ЛТФ формулировках, было постоянным, различные значения степени сжатия, возможно, обусловлены разными механическими свойствами гидрогелей. Как ожидалось, усадка гелей, кластеры которых состояли из более крупных частиц, была незначительной. В то время как гели на основе тонких полимерных цепей, с более мелкими узелками, были подвержены сильной усадке. В целом, такая тенденция наблюдалась и здесь, изначально темные, прозрачные гели, имели более высокие значения степени сжатия, чем легкие, непрозрачные, как уже было указано в предыдущем разделе. Таким образом, чем большее количество танина содержалось в первоначальной формулировке, тем тоньше была текстура геля и, следовательно, тем большее значение усадки было у геля. Тем не менее, значения объемной усадки, не значительно отличались друг от друга, самая большая разница не превышала 15 об.% от среднего значения.

Таблица 3.23

Значения степени сжатия (об.%) образцов АЛТФ

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.	31
0.25	27	27	26	28	28
0.43	32	37	28	26	33
0.67	36	34	35	37	39
1.00	37	39	31	39	37

н.г. – нет образование геля

Значения кажущейся плотности полученных аэрогелей приведены в таблице 3.24. Как видно, эти значения, так же, как и значения объемной усадки, существенно зависят от состава гелей. Кроме того, существует статистическая взаимосвязь (корреляция) между значениями объемной усадки и кажущейся плотности, как показано на Рис. 3.15. Более высокое содержание танина приводит к более компактной структуре аэрогеля. Это наблюдение так же подтверждается электронно-микроскопическими снимками (Рис. 3.22). Так же

влияние на значения плотности оказывает количество формальдегида (определяется как, коэффициент (Л+Т)/Ф)), так при более высоком содержании формальдегида аэрогели обладают меньшим удельным весом и более низкими значениями плотности. Например, для сравнения, для аэрогелей только на основе танин-формальдегида (т.е., без лигнина), которые приготовлены при таких же условиях (концентрация твердого вещества составляет 26 масс.%, рН 10, а так же высушен в токе CO_2), значения кажущейся плотности составляют $0,44 \text{ г/см}^3$.

Таблица 3.24

Значения кажущейся плотность (г/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

н.г. – нет образование геля

Истинная плотность полученных аэрогелей, ρ_s (г/см^3), составляла $1,44 \pm 0,03 \text{ г/см}^3$. Данное значение было вычислено, как среднее число, основанное на нескольких измерениях, сделанных из образцов, принадлежащих к различным областям на Рис. 3.13. Общая пористость и удельный объем пор были получены из уравнений (2.5)-(2.6). Соответствующие значения общей пористости находятся в диапазоне от 72 до 87%, приведены на Рис. 3.16, как функция коэффициентов Т/Л и (Л+Т)/Ф массового отношения.

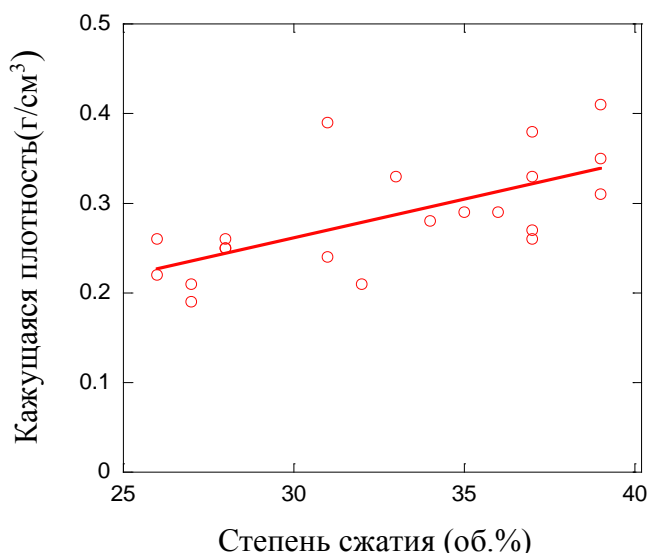


Рис. 3.15 – Корреляция между степенью сжатия и кажущейся плотностью ЛТФ аэрогелей

Значения удельного объема пор имеют одинаковую зависимость (не представлена) от состава исходных компонентов, как и значения общей пористости, и варьируются в пределах от 1,7 до 4,9 см³/г. Как было показано ранее, для кажущейся плотности, общая пористость образцов аэрогелей так же зависит от соотношения исходных компонентов. Более высокое содержание танина приводит к снижению общей пористости аэрогелей. На основе адсорбционных и электронно-микроскопических исследованиях, можно предположить, что такое снижение пористости связано с уменьшением макропористости, в следствии уменьшения размеров узелков (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 аналогичный вид (Рис. 3.17).

Согласно Рис. 3.17, полученные ЛТФ аэрогели можно отнести к мезопористым материалам (IV тип изотермы по классификации IUPAC [147]). Так же 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, гистерезис такого типа относят к порам цилиндрической формы. Малое количество азота, адсорбированное в области относительных 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. 3.17).

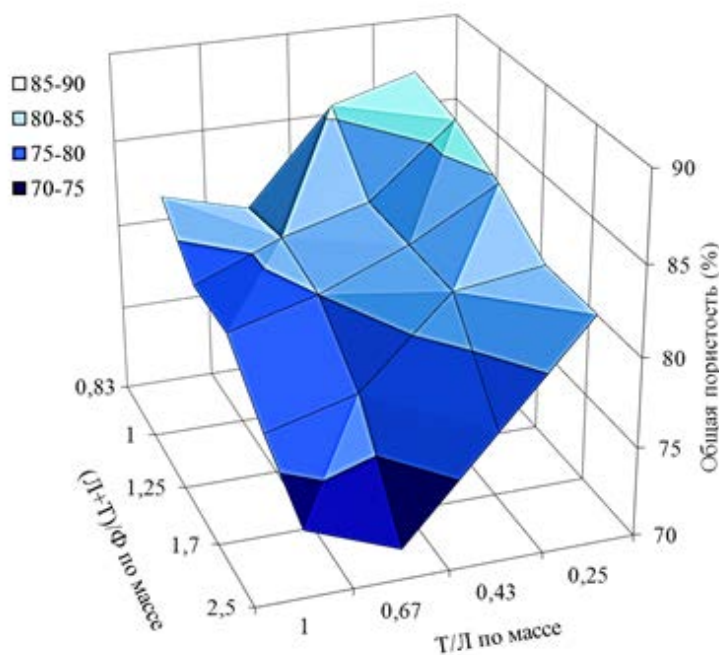


Рис. 3.16 - Зависимость общей пористости (%) ТЛФ аэрогелей от состава растворов, из которых они были получены

Характеристики пористой структуры танин-лигнин-формальдегидных аэрогелей приведены на Рис. 3.18 и Рис. 3.19. Объем макропор рассчитан как $V_p - V_{0.95}$. Здесь не показан объем микропор, поскольку их значения очень низкие, в среднем составляют $0,01 - 0,02 \text{ см}^3/\text{г}$. Как и следовало ожидать, из более ранних обсуждений, значения удельной поверхности, полученных лигнин-таннин-формальдегидных аэрогелей, изменяются как функция коэффициентов Т/Л и (Л+Т)/Ф (смотри Рис. 3.18 (а)). Так как объем микропор почти незначителен, основной вклад в удельную площадь поверхности вносят

мезопоры (смотри Рис. 3.18(б)). Как видно из Рис. 3.18(б) поведение функции мезопор схожее с поведением функции удельной поверхности. При уменьшении соотношения Т/Л и увеличении количества формальдегида, уменьшаются значения площади удельной поверхности. Это наблюдение можно объяснить возможной самополимеризацией избыточного формальдегида [148]. Однако, при высоком значении соотношения Т/Л = 1 наблюдается максимум, в связи с этим можно предположить, что существует оптимальное количество формальдегида, где поперечно-связывающаяся роль формальдегида, приводит к более мелкоячеистой сети полимера, таким образом, имеющей более узкие поры (приводящие к более высокой площади поверхности) или слишком плотной, почти непористой, сети.

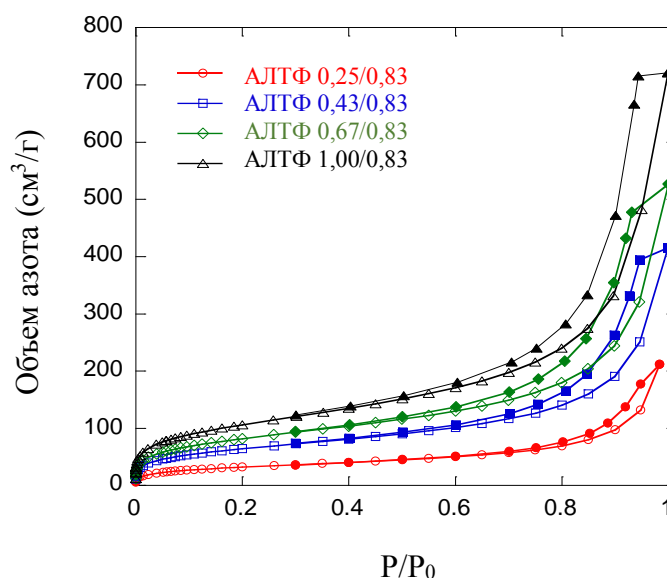


Рис. 3.17 - Изотермы адсорбции-десорбции N₂ на образцах аэрогелей из лигнин-танин-формальдегидных композиций

Большую часть общей пористости ЛТФ аэрогелей составляет объем макропор, следовательно, можно наблюдать схожие тенденции на Рис. 3.16 и Рис. 3.18(в). Другими словами, добавляя больше танина и меньше формальдегида в изначальные составы, получаем меньшее количество широких

пор и большее количество узких пор. Эта особенность подтверждается распределением пор по размерам, представленным на Рис. 3.19, и более характерна для пор уже, чем 30 нм. Таким образом, можно контролировать пористость ЛТФ аэрогелей. На основе этих 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 [149].

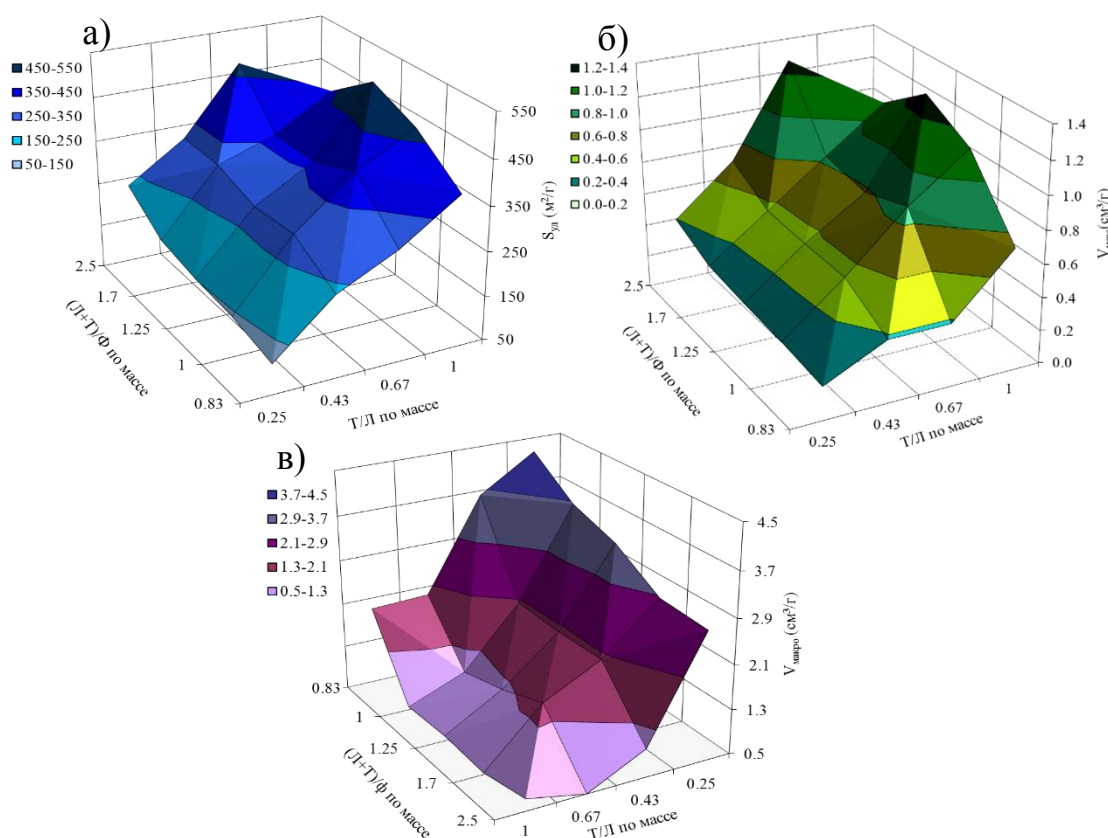


Рис. 3.18 - Зависимости: а) площади удельной поверхности (m^2/g), б) объема мезопор (cm^3/g), в) объема макропор (cm^3/g) ЛТФ аэрогелей от состава растворов, из которых они были получены

Особенности пористой структуры, показанные на Рис. 3.18 (а) и Рис. 3.18 (б), типичны для уже ранее изученных и описанных танин-резорцин-формальдегидных криогелей [149] и аэрогелей [150]. Однако, удельная площадь поверхности данных образцов, немного ниже, чем площадь резорцин-формальдегидных аэрогелей [106], 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.

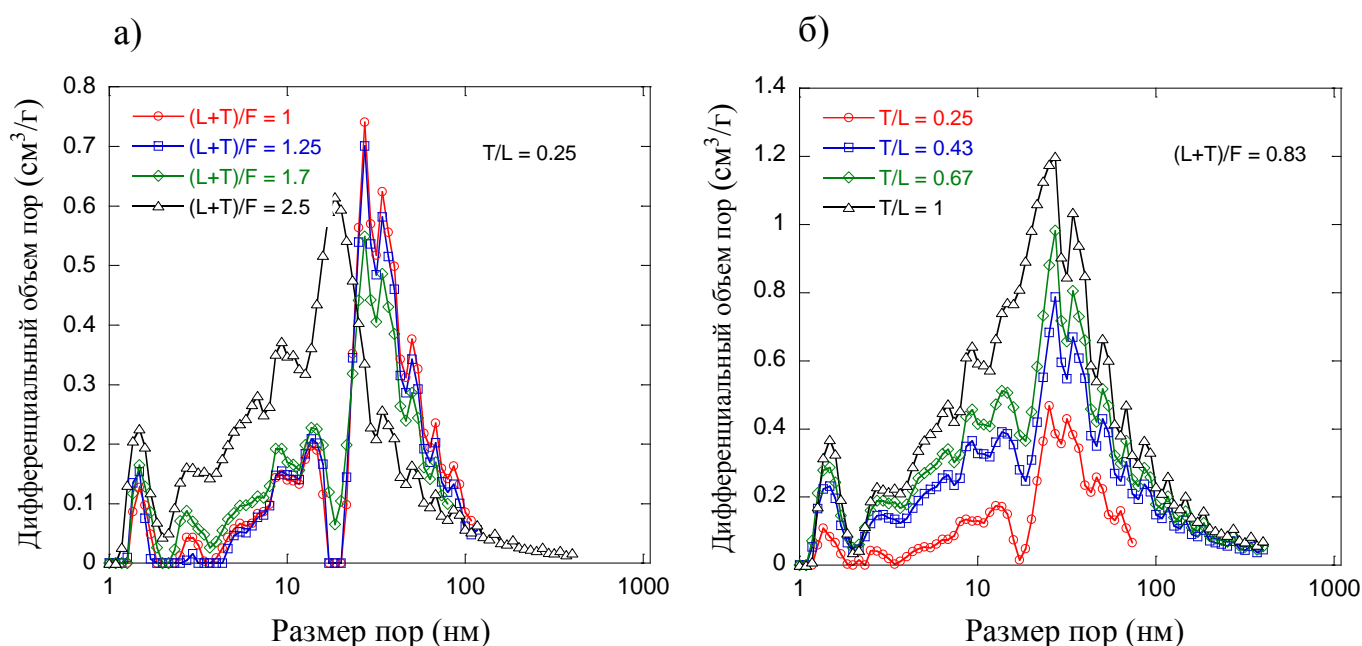


Рис. 3.19 - Распределения пор по размерам, некоторых образцов ЛТФ аэрогелей, где: а) различные соотношения масс T/L при постоянном $(L+T)/\Phi = 0,25$; б) различные соотношения масс $(L+T)/\Phi$ при постоянном $T/L = 0,25$

3.4.1.2 Зависимость химической и физической структуры лигнин-танин-формальдегидных аэрогелей от соотношения исходных компонентов

Хотя нами было синтезировано более 20 образцов аэрогелей, но для дальнейших исследований выбрали только 5 из них, имеющие различные значения соотношений Т/Л и (Л+Т)/Ф, и проанализировали методом ИК-спектроскопии. Так же провели ИК анализ исходного материала, лигнина и танина

На Рис. 3.20 изображены ИК-спектры исследуемых образцов аэрогелей, которые содержат полосы поглощения, относящиеся как к лигнину, так и танину.

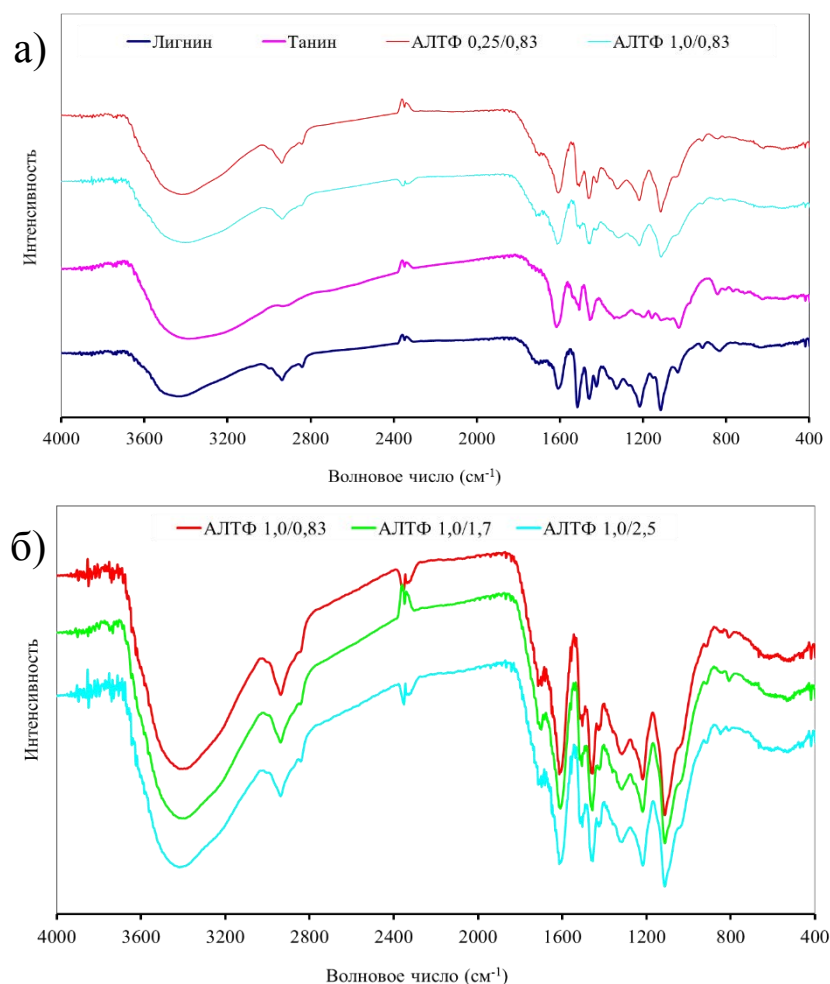


Рис. 3.20 - ИК-спектры танина, лигнина и некоторых образцов ЛТФ аэрогелей, где а) эффект соотношения Т/Л, спектры лигнина и танина приведены для сравнения; б) эффект соотношения (Л+Т)/Ф

Влияние соотношения Т/Л на строение аэрогелей представлено на Рис. 3.20 (а), для этого, использовали два крайних значения 0,25 и 1,00 при постоянном соотношении (Л+Т)/Ф = 0.83. На Рис. 3.20 (а), так же, для сравнения приведены спектры чистого танина и лигнина. Например, следующие полосы поглощения, что присутствуют в спектрах аэрогелей, как правило, принадлежат лигнину: 2920, 2850, 1670-1730 см^{-1} , 1420 и 1220 см^{-1} , которые относятся к валентным С-С колебаниям в CH_2 группах, колебаниям CH_2 ароматических метоксильных групп, колебаниям в С=О группах, входящих в состав карбоксильных групп, деформационным колебаниям в CH_2 и CH_3 группах, и скелетные колебания в гваяцильном кольце, соответственно [151-153]. Конечно, танин и лигнин — это ароматические фенольные соединения, в ИК-спектрах которых наибольшая пиковая интенсивность наблюдается в область 1600 и 1500 см^{-1} , которые, непосредственно, относят к С-С валентным колебаниям в ароматических кольцах, и в области 1460 см^{-1} , характерной для деформационных колебаний связи С-Н (ассиметричные) [13]. Однако, танин менее сложная молекула, чем лигнин, поэтому ИК-спектры танина содержат меньше полос поглощения, чем лигнина. Но только в трех областях наблюдалась более высокая интенсивность полос поглощения, чем в лигнине, в 1160, 1030 и 850 см^{-1} , которые соответствуют асимметричным и симметричным колебаниям С-О-С и вне плоскостным деформационным колебаниям С-Н в ароматических кольцах, соответственно.

На Рис. 3.20 (б) приведены ИК-спектры образцов ЛТФ аэрогелей, приготовленных при постоянном соотношении Т/Л=1, но различном соотношении (Л+Т)/Ф. Четкого различия в данных спектрах не наблюдается, несмотря на очевидное влияние концентрации формальдегида на общую пористость, удельную площадь поверхности и объем пор (снова смотри Рис. 3.16 и Рис. 3.18). При соотношении (Л+Т)/Ф 0,83, соответствующем самому высокому содержанию формальдегида в образцах, что, очевидно, приводит к повышению числа сшивок в единице объема, по этой причине, возможно, наблюдаются более широкие пики при волновом числе менее 2000 см^{-1} .

На Рис. 3.21 и Рис. 3.22 приведены фотографии и микрофотографии ЛТФ аэрогелей. Как видно из Рис. 3.22 образцы синтезированных аэрогелей показывают различную морфологию, в зависимости от соотношения исходных компонентов. Происходит увеличение плотности материала, с увеличением массового соотношения Т/Л (смотри Таблица 3.24), этот эффект четко заметен на фотографиях (смотри Рис. 3.21 (а) и (б)), более компактные образцы, отличаются темным цветом и меньшими размерами. Кроме того, на рис Рис. 3.22 (а) можно увидеть ряд пор сферической формы по всей поверхности АЛТФ 0,25/1,7, что оправдывает высокое значение объема макропор данного образца. При малом увеличении сканирующего электронного микроскопа, никакой разницы между аэрогелями не наблюдалось независимо от состава, поэтому здесь был приведен только один пример изображения для различных образцов (Рис. 3.22 (а,б)) Все представленные образцы, характеризуются безупречно гладкой поверхностью, с типичными раковистыми переломами, которые можно найти в большинстве аэрогелей. При значительно большем увеличении, можно увидеть типичную кластерную структуру фенольного геля. Как показано на Рис. 3.22 (в-е), более высокое соотношение Т/Л, не зависимо от содержания формальдегида, приводит к кластерам, состоящим из более мелких узелков (сферических нано-частиц). Например, средний размер кластеров в АЛТФ 0,25/0,83 (Рис. 3.22 (в)) равнялся 65-75 нм, а в АЛТФ 1,0/0,83 (Рис. 3.22 (е)) размер кластеров был менее 50 нм. Добавление танина привело к более компактной структуре, в которой пустые пространства менее широкие, эти данные согласуются с уже вышеуказанными результатами, приведенными на Рис. 3.18 (в). Этот вывод, также согласуется с результатами других авторов [149], которые наблюдали схожий эффект в резорцин-лигнин-формальдегидных криогелях, а именно, что увеличение концентрации лигнина приводит к широкому распределению пор по размерам. Если взять для сравнения Рис. 3.22 (в) и Рис. 3.22 (д) с одной стороны, и Рис. 3.22 (г) и Рис. 3.22 (е), с другой стороны, видно что, при добавлении меньшего количества формальдегида (т.е

$(L+T)/\Phi = 2,5$) привело к меньшему размеру кластеров: размер которых примерно изменялся от 75 до 45 нм, для образцов АЛТФ 0,25/0,83 и АЛТФ 0,25/2,5, соответственно, и от 50 до 35 нм для образцов АЛТФ 1,0/0,83 и АЛТФ 1,0/2,5, соответственно. Эти выводы, совпадают с ранее выведенными заключениями, сделанными по «фазовой» диаграмме, приведенной на Рис. 3.13. Большие размеры кластеров приводят к более свободно связанным узелкам (нано-частицам) в группе кластеров, и следовательно к более высокой макропористости в аэрогелях, которые характеризуются низкими значениями коэффициентов $(L+T)/\Phi$. То же самое относится и к низким значениям соотношения T/L , при которых большее количество лигнина, приводит к стерическим препятствиям из-за большого размера молекулы лигнина и как следствие к высокому объему макропор в аэрогелях.

а)



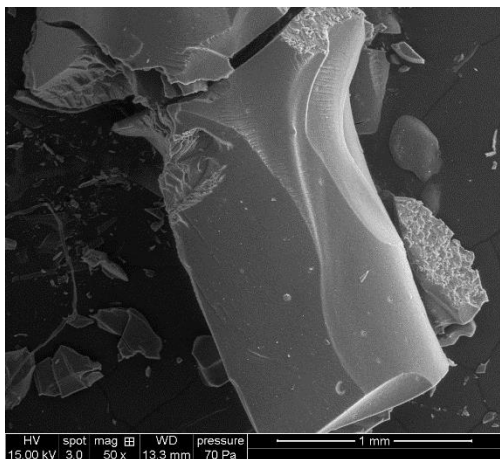
б)



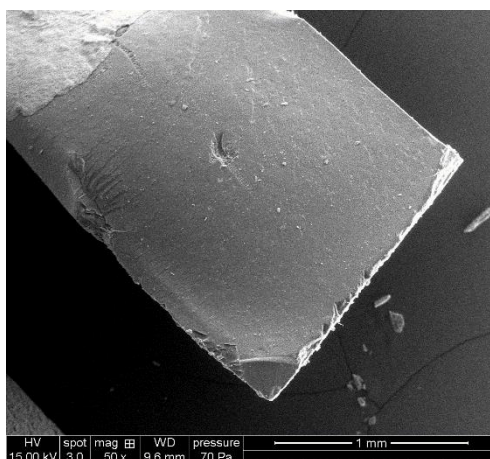
Рис. 3.21 – Фотографии ЛТФ аэрогелей: а) АЛТФ 0.25/1.7;

б) АЛТФ 1.0/1.7

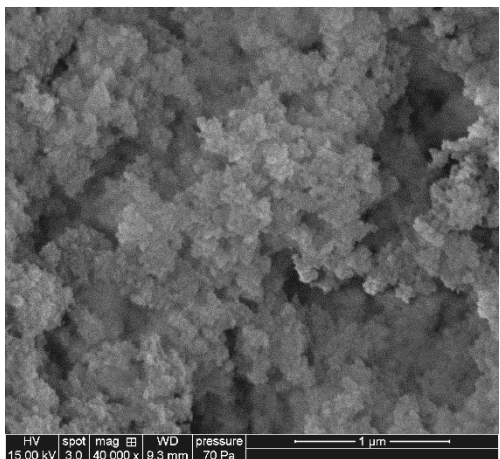
(a)



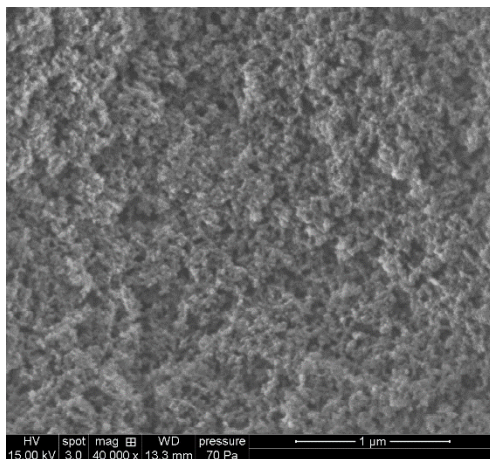
(б)



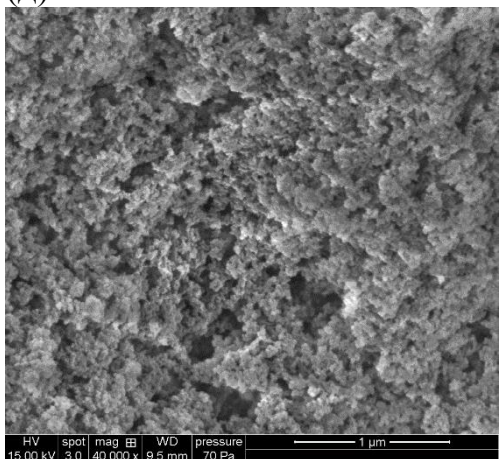
(в)



(г)



(д)



(е)

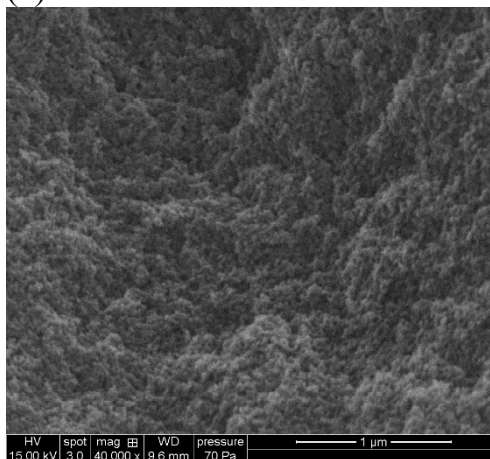


Рис. 3.22 - Электронно-микроскопические снимки аэрогелей: а) АЛТФ 1.0/0.83 (50 ×); б) АЛТФ 1.0/2.5 (50 ×); в) АЛТФ 0.25/0.83 (40 000 ×); г) АЛТФ 1.0/0.83 (40 000 ×); д) АЛТФ 0.25/2.5 (40 000 ×); е) АЛТФ 1.0/2.5 (40 000 ×)

3.4.1.3 Влияния соотношения исходных компонентов на теплоизоляционные свойства лигнин-танин--формальдегидных аэрогелей

Аэрогели известны тем, что имеют низкие значения теплопроводности и, соответственно, обладают хорошими теплоизоляционными свойствами. Поэтому были проведены исследования теплопроводности полученных материалов. Для изучения термических свойств ЛТФ аэрогелей было выбрано два образца с одинаковым соотношением (Л+Т)/Ф: АЛТФ 0,25/1,7 и АЛТФ 1,0/1,7. Данные образцы обладали различными значениями кажущейся плотности (0,28 и 0,39 см³/г, соответственно) и удельной площади поверхности (169 и 438 м²/г, соответственно). Значения теплопроводности для образцов АЛТФ 0,25/1,7 и АЛТФ 1,0/1,7 составляли 0,041 и 0,045 Вт/(м·К), соответственно. Такие значения, довольно низкие, с учетом того, что анализируемые образцы аэрогелей имеют не самые высокие значения общей пористости 80 и 73 %, соответственно. Эти значения теплопроводности, находятся в диапазоне значений для коммерческих изоляционных материалов, таких как, пенополистирол, стекловолокно и различные виды полимерной пены [154]. Однако термические характеристики образцов ЛТФ аэрогелей, все еще ниже, чем у других органических аэрогелей, например, на основе целлюлозы (0,029 Вт/(м·К)) [85], резорцина (0,012 Вт/(м·К)) [155] или полиуретана (0,017 Вт/(м·К)) [97]. Эти различия объясняются, более низкой плотностью таких аэрогелей, а главным образом, их узким распределением пор по размерам. Следовательно, ЛТФ аэрогели требуют дальнейшей оптимизации.

3.4.2 Органические аэро- и криогели на основе лигнин-фенол-формальдегидных композиций

3.4.2.1 Предполагаемый механизм реакции формирования лигнин-фенол-формальдегидных гелей и их химическая структура

Были синтезированы органические гели на основе различных лигнин-фенол-формальдегидных композициях, согласно таблице 2.6. В большинстве случаев были получены непрозрачные темно-коричневые или даже черные гидрогели, в зависимости от состава. Не все P/L и (L+P)/F комбинации привели к образованию гелей. Такие формулировки как ЛФеФ 0.11/1.25, ЛФеФ 0.11/1.7 и ЛФеФ 0.25/1.25 действительно, не являлись гелями, из-за слишком большого количества лигнина и/или слишком низкой суммы формальдегида. Тем не менее, содержание лигнина, при котором происходило гелеобразование, достигало 75 масс.%. Это, намного выше, чем в случае лигнин-резорцин-формальдегидных гелей, для которых самое высокое содержание лигнина, приводящее к гелям, составляло 50 масс.% [149]. Кроме того, в случае [149] требовалось намного больше формальдегида, чем в данной работе. Таким образом, данные результаты показывают, что гели могут быть получены, с использованием большего количества лигнина и меньшего количества формальдегида.

Как правило механизмы реакций полимеризации лигнина с формальдегидом подобны механизму, свойственному реакциям между фенолом и формальдегидом [92]. Известно, что на первой стадии реакции конденсации фенол-формальдегида, в щелочной среде, происходит метилирование фенола [92]. Как показано на Рис. 3.23 (а) в феноле, действительно, присутствуют реакционные места в орто- и пара- позициях. В отличие от фенола, в основе лигнина лежат высоко замещенные ароматические кольца, тем самым лигнин располагает меньшим количеством реакционно свободных мест, доступность к которым затрудняется из-за стерического фактора.

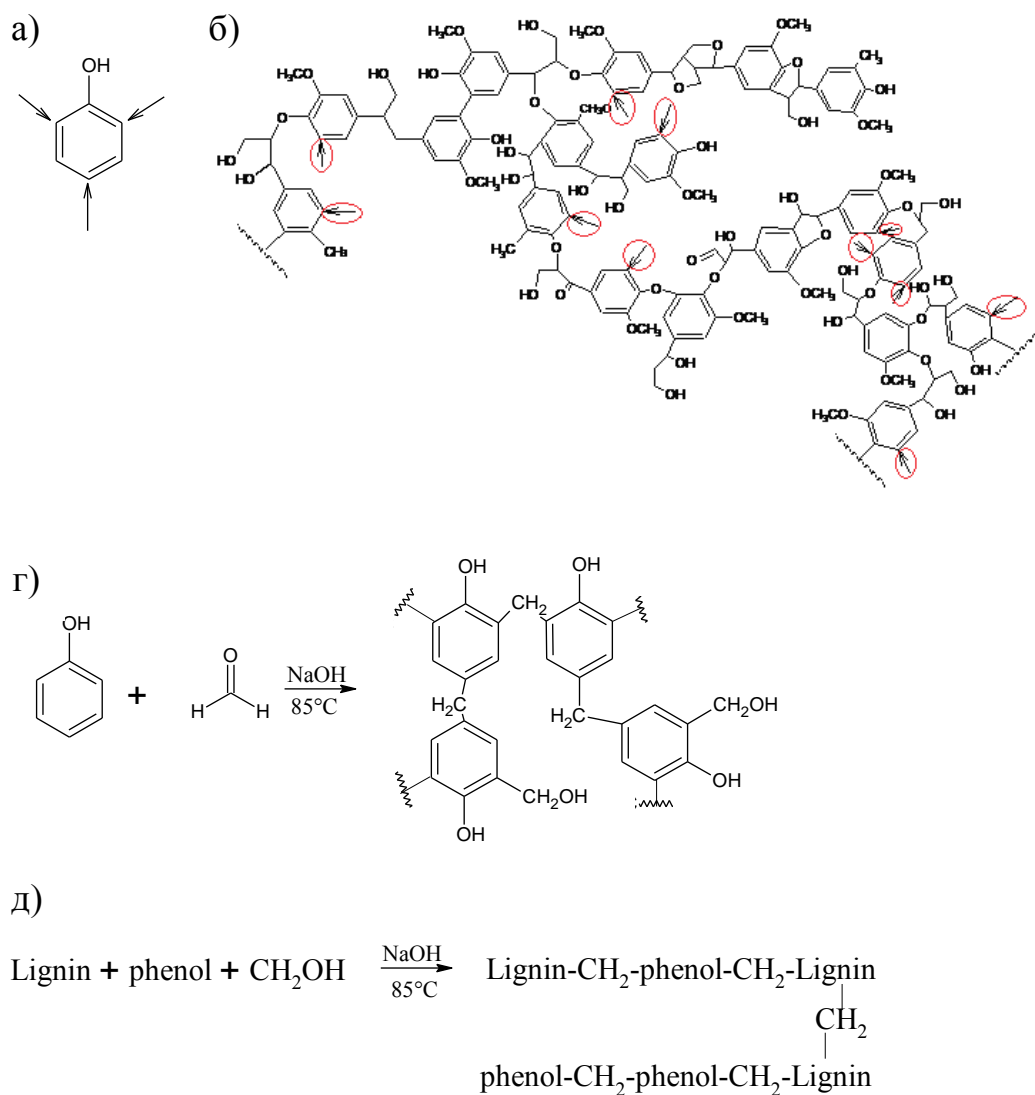


Рис. 3.23 - Реакционноспособные места в молекуле фенола(а); Структура лигнина с возможными реакционноспособными местами (б) [156]; Механизм реакции полимеризации фенола с формальдегидом в щелочных условиях (в) [92,157]; Возможный механизм реакции лигнин-фенол-формальдегидной полимеризации (г-д)

В лигнине содержатся до 35 фенольных гидроксильных групп на 100 C_9 повторяющихся структурных единиц [158]. Обычно, в гваяципропановых и п-гидроксифенилпропановых структурных единицах лигнина присутствуют потенциально активные места для полимеризации. В лигнине большинство мест в орто- и пара- положении ароматических гидроксильных групп, заблокированы

функциональными группами. Только мета- позиция доступна для реакции формальдегида на ароматическом кольце лигнина (смотри Рис. 3.23 (б)). Эта особенность - возможная причина, по которой один лигнин (без других фенольных соединений) не может использоваться в приготовлении гелей. Тот же эффект был отмечен в случае лигнин-резорцин-формальдегидных гелей [149]. В ЛФеФ гелях как лигнин, так и фенол могут реагировать с формальдегидом, как показано на Рис. 3.23 (д). Однако, реакционная способность лигнина, значительно ниже, чем у фенола или резорцина [149].

Чтобы подтвердить эту точку зрения, измеряли время, за которое ЛФеФ растворы с разными соотношениями исходных компонентов, переходили в гель. Зависимость времени гелеобразования от соотношений Фе/Л и $(\text{Л+Фе})/\text{Ф}$ показана на Рис. 3.24. Как видно из этого рисунка, процесс гелеобразования, ускоряется с увеличением концентрации фенола, безотносительно концентрации формальдегида. Логично, также, что время гелеобразования увеличилось, когда концентрация формальдегида уменьшилась, что поддерживает вышеупомянутые предположения о реакционной способности.

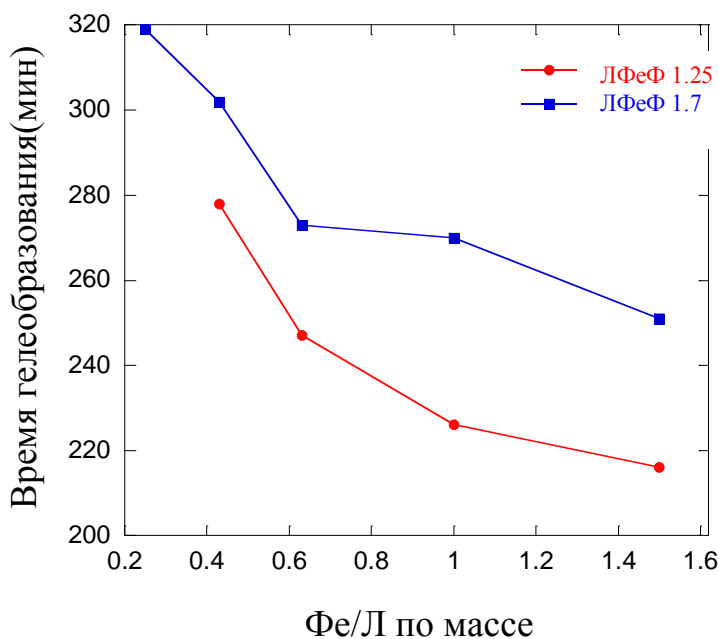


Рис. 3.24 - Зависимость времени гелеобразования лигнин-фенол-формальдегидных растворов от соотношения Фе/Л и соотношения $(\text{Л+Фе})/\text{Ф}$

Указанные выше механизмы реакций согласуются с ИК-спектрами, приведенными на Рис. 3.25. Спектр образца лигнина содержит характерные полосы для гваяцилпропановых единиц (колебания С-О при 1268 см^{-1} , С = О при 1214 см^{-1} , гваяцильные С-Н и сиригильные С-Н в области 1140 см^{-1} , и вне плоскостные деформационные колебания С-Н, в положении 2, 5 и 6 в гваяцилпропановых единицах при 854 см^{-1} [10,13,14,152,153]. Интенсивность этих полос уменьшается или совсем исчезает в спектре высушенного 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.

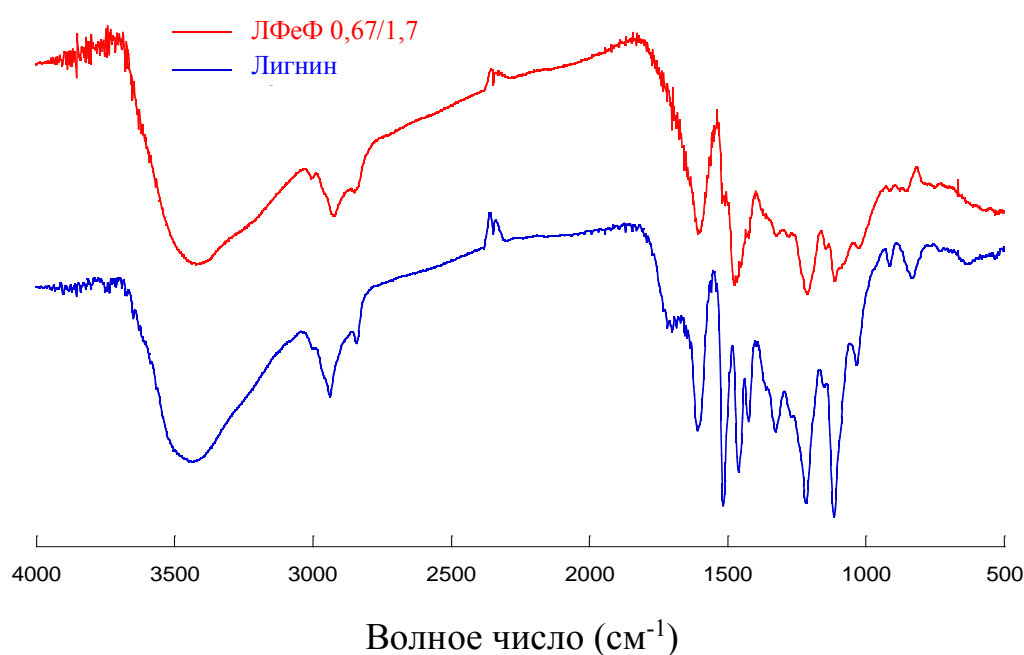


Рис. 3.25 - ИК-спектры лигнина и высушенного в докритических условиях образца ЛФеФ 0,67/1,7 геля

В ИК-спектрах можно отметить еще одну особенность. Пик в области поглощения С=О групп, входящих в состав карбоксильных групп при 1710 см^{-1} в спектре лигнина имеет значительно высокую интенсивность, чем в спектре

образца геля. Можно сделать предположение, что альдегиды, изначально присутствующие в Крафт лигнине, возможно, способствуют его реакции конденсации с фенолом. В спектре геля видно наличие полос поглощения при 2919 см^{-1} и 2840 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям С-Н в метильных и метиленовых группах [149,157]. При помощи таких групп, происходит образование трехмерной сетчатой структуры геля.

3.4.2.2 Влияние условий синтеза на физические и текстурные свойства лигнин-фенол-формальдегидных аэрогелей и криогелей

Степень сжатия ЛФеФ аэро- и криогелей приведена на Рис. 3.26. Как обычно, аэрогели – материалы, в которых наблюдается низкая степень сжатия в процессе сушки, за исключением образца с массовым соотношением $\text{Фе}/\text{Л} = 1,5$. В данной точке, содержание фенола значительно увеличивается, что требует увеличения количеств формальдегида для эффективной сшивки полимерной сети. Стехиометрия для формирования фенол-формальдегидной смолы соответствует мольному соотношению $\text{Фе}/\text{Ф}$, как $1/1,5$. Таким образом, при постоянном соотношении $(\text{Л}+\text{Фе})/\text{Ф} = 1,25$ или $1,7$, полимерная сеть, богатая фенолом, была механически неустойчива и не могла противостоять процессу сжатия при высыхании геля. О таком коллапсе пористой структуры, индуцируемой малой степенью сшивания, уже сообщалось в других работах [157]. Это предположение, дополнительно подтверждается, тем фактом что степень сжатия, для образцов ЛФеФ $\times 1,7$ всегда немного выше, т.е для образцов в составе которых наименьшее количество формальдегида. Данное наблюдение было отмечено, как для аэро-, так и для криогелей. Значение степени сжатия криогелей, менее зависели от состава, чем аэрогели. Возможно, это связано с замороженным состоянием геля при удалении растворителя, что делает их менее чувствительными к составу.

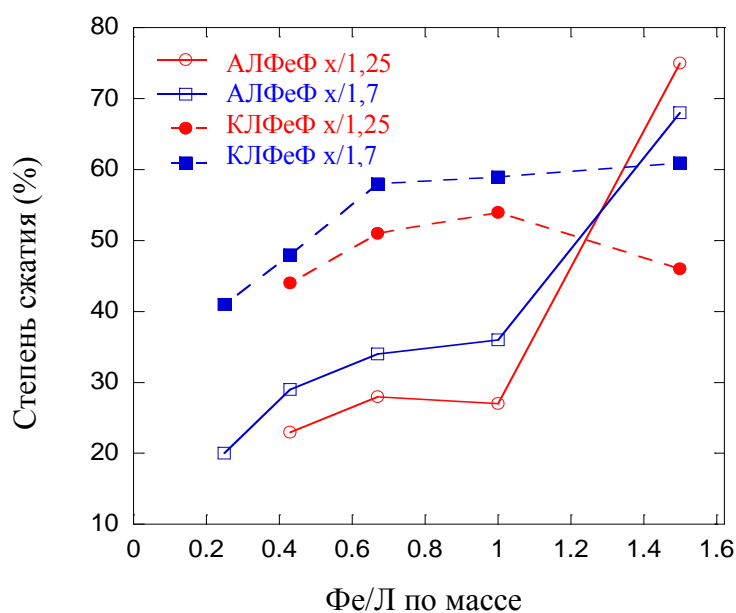


Рис. 3.26 – Зависимость степени сжатия аэрогелей и криогелей от соотношения масс Фе/Л и $(\text{Л}+\text{Фе})/\text{Ф}$

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 их состава исходных композиций. По этим данным были рассчитаны значения общей пористости и объема пор ЛФеФ аэрогелей и криогелей. Данные по значениям общей пористости и кажущейся плотности представлены на Рис. 3.27. Полученные результаты показали, что изменение соотношения исходных компонентов, оказывает значительное влияние на общую пористость и плотность материалов аэрогельного типа. В целом эти величины типичны для такого рода материалов, за исключением образцов с высоким Фе/Л отношением, которые получились более плотными. Существует четкая линейная корреляция между усадкой и кажущейся плотностью (специально не показана, но легко выводится из Рис. 3.26 и 3.27), это связано с тем, что истинная плотность не зависит от состава. Из этих результатов следует такой же вывод, как и по Рис. 3.26: общая пористость криогелей, в целом, ниже чем у аэрогелей и увеличение количество фенола в образцах приводит к снижению пористости и увеличению плотности аэрогелей.

Так же 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.

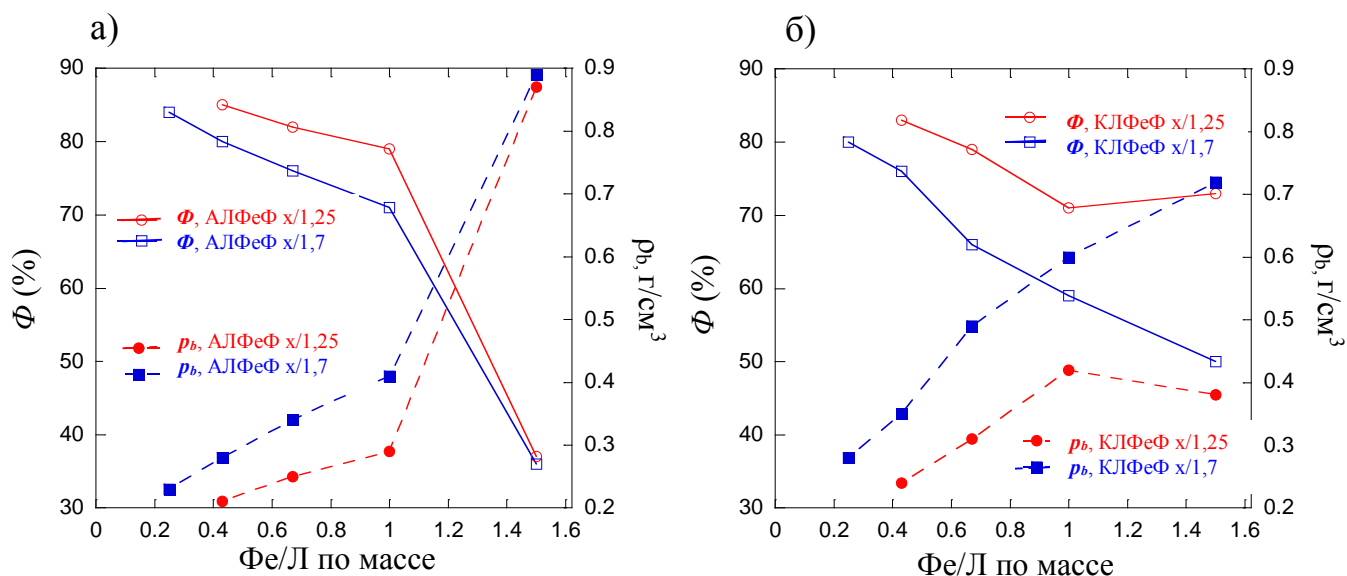


Рис. 3.27 - Зависимость общей пористости Φ (%), и кажущейся плотности, ρ_b (г/см³) лигнин-фенол-формальдегидных: а) аэрогелей; б) криогелей от состава растворов из которых они были получены

Изотермы адсорбции-десорбции азота на образцах ЛФеФ аэрогелей и криогелей с соотношением $(Л+Фе)/Ф = 1,7$, приведены на Рис. 3.28. Анализ Рис. 3.28 показывает, что изотермы можно отнести к IV типу по классификации IUPAC [147]. Так же следует отметить присутствие петель гистерезиса на всех изотермах типа Н1 и Н2, связанных со вторичными процессами капиллярной конденсации в мезопорах. Н1 тип гистерезиса относят к порам цилиндрической формы, а Н2 тип петель гистерезиса характерен для адсорбентов, в структуре которых присутствуют поры щелевидной формы. Из этих данных рассчитывали текстурные параметры пор, которые приведены на Рис. 3.29 и Рис. 3.30.

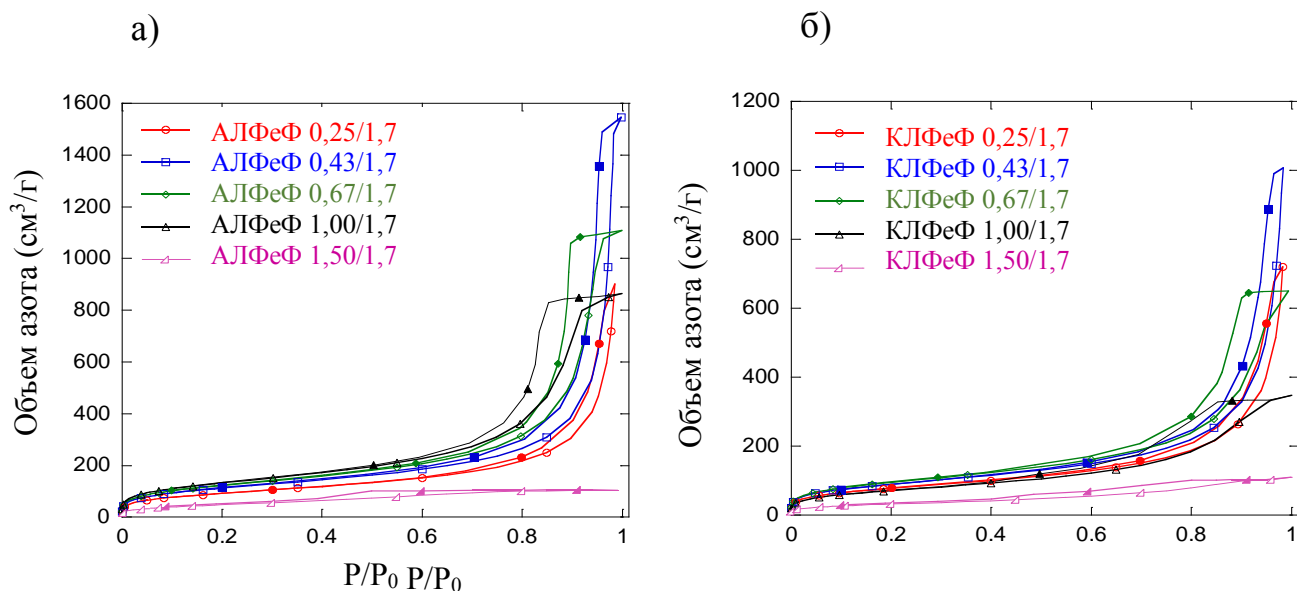


Рис. 3.28 - Изотермы адсорбции - десорбции N₂ на образцах ЛФеФ

а) аэрогелей и б) криогелей

Как видно из Рис. 3.29, удельная площадь поверхности, объем микро- и мезо-пор изменяется как функция от исходного соотношения компонентов в аэрогелях и криогелях. С одним лишь исключением (криогели синтезированные (Л+Фе)/Ф = 1.7), все серии материалов проходят через один максимум, который идентичен для удельной площади поверхности, объема микро- и мезопор. Максимум может возникнуть из-за двух антагонистических эффектов, таких как пористость, с одной стороны, ее увеличение привело к увеличению объема пор и удельной площади, и размеров пор с другой стороны, их увеличение привело к противоположной тенденции. Учитывая, что пористость всегда падает, когда увеличивается соотношение Фе/Л, наблюдаемые максимумы, для удельной площади поверхности и объема микро- мезопор, возможно, обусловлен уменьшением размера пор. Это предположение было подтверждено распределением пор по размеру, рассчитанное по методу БДХ.

Объем микропор, как правило, был в десять раз ниже, чем мезопор, независимо от весового соотношения исходных компонентов. Как видно из кривых S_{БЕТ} и V_{ДР} на Рис. 3.29, наибольший вклад в удельную площадь

поверхности вносят микропоры, но значительная ее часть связана так же с мезопорами, особенно в случае криогелей. Если учитывать только объем пор, измеренный с помощью адсорбции, то, по сути, все материалы, представленные здесь – мезопористые, поскольку фракция мезопор $V_{\text{мезо}}/V_{0,99}$, выше 97 %.

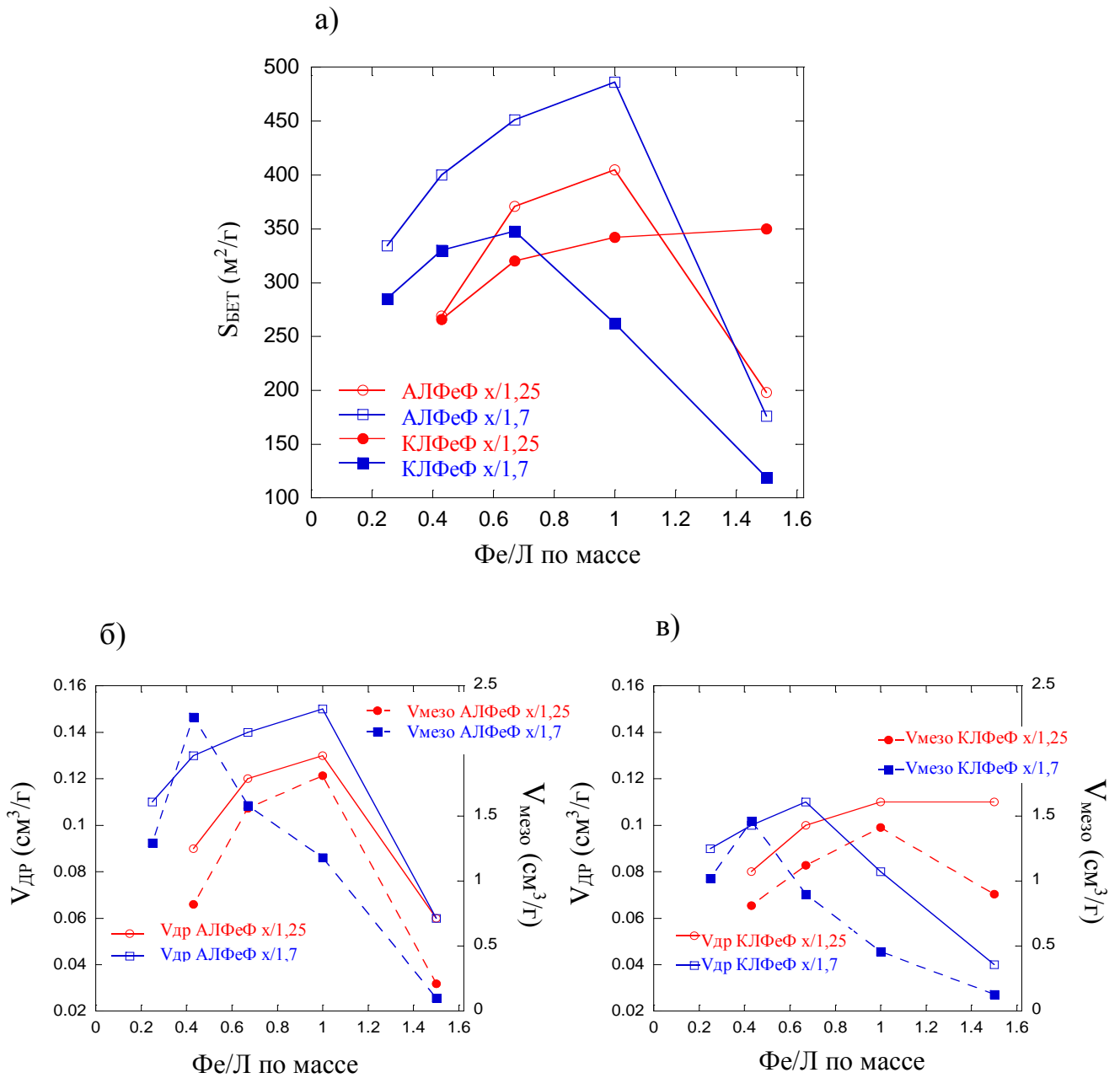


Рис. 3.29 - Параметры пористой структуры органических ЛФеФ аэрогелей и криогелей: а) удельная площадь поверхности; б) объем микропор и объем мезопор аэрогелей; в) объем микропор и объем мезопор криогелей

Положение максимумов можно качественно объяснить следующим образом. Фенол является небольшой молекулой, которая связывается с формальдегидом таким образом, что преимущественно образуются микропоры. В отличие от лигнина, молекула которого значительно больше, и предпочтительно приводит к мезо- и макропорам. Однако, два следующих эффекта также должны учитываться. С одной стороны, для конденсации фенола требуется больше формальдегида, чем для лигнина, так что необходимое количество формальдегида должно возрастать с увеличением коэффициента Φ_e/L . Это означает, что, при постоянном соотношении масс $(L+\Phi_e)/\Phi$, плотности сшивок уменьшаются при увеличении соотношения Φ_e/L , что приводит к образованию большего количества мезопор, а количество микропор снижается. С другой стороны, пропорция объемов микро- и мезопор зависит от способности сжатия полимерной цепи. Когда отношение Φ_e/L низкое, происходят высокие плотности сшивок в полимерной сети геля, так что степень сжатия не высока, как, собственно, и наблюдается на Рис. 3.26. Низкая степень сжатия приводит к меньшему числу микропор и большему мезопор. При высоких соотношениях Φ_e/L , плотности сшивок уменьшаются, следовательно, степень сжатия после сушки очень высокая, особенно для аэрогелей, что обуславливает высокое значение поверхности микропор и не очень – мезопор. При соотношении $\Phi_e/L = 1,5$, коэффициент сжатия настолько высок, что общая пористость значительно снижается, что в свою очередь, приводит к существенному снижению, как микро – так и мезопористости. Вышесказанное объясняет наблюдаемое поведение кривой $A_L\Phi_e\Phi$ при $(L+\Phi_e)/\Phi = 1.7$, на Рис. 3.29 (б). Те же аргументы, объясняют поведение Рис. 3.29 (с) в случае криогелей.

Эти результаты показали, что пористость таких материалов можно контролировать, посредством соответствующего изменения состава и выбора режима сушки.

Распределение пор по размерам $L\Phi_e\Phi$ аэро- и криогелей показано на Рис. 3.30. Поведение кривых на Рис. 3.30 подтверждает, что снижение общей

пористости при увеличении массового соотношения $\Phi_e/\text{Л}$, сопровождается уменьшением среднего размера пор. Сужение пиков и сдвиг в сторону меньших диаметров отчетливо виден для всех образцов ЛФеФ гелей, при увеличении соотношения $\Phi_e/\text{Л}$. Незначительное исключение замечено только в серии КЛФеФ х/1,25, из-за необычного изменения пористости и степени сжатия данного образца, которое уже было прокомментировано выше.

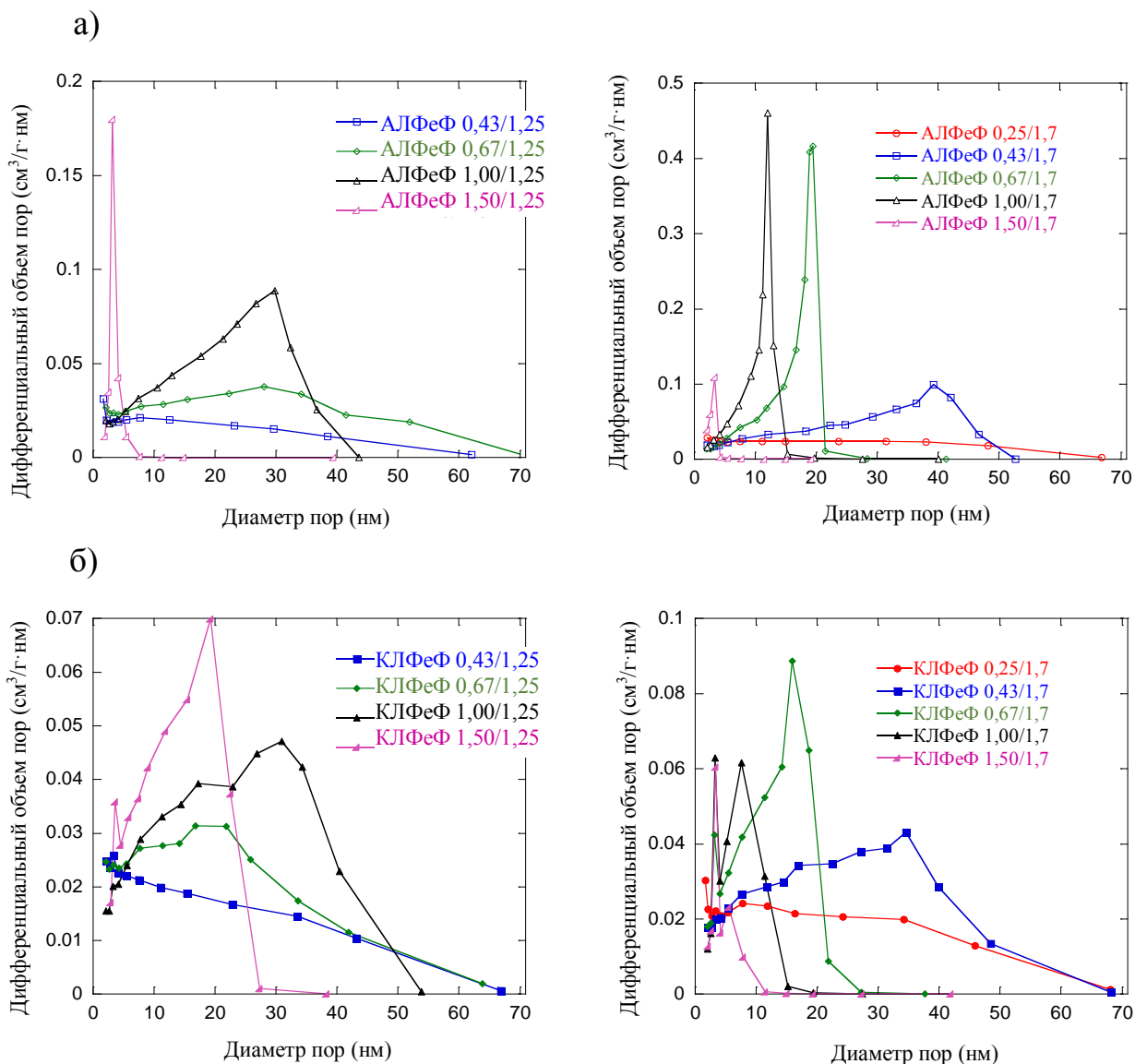


Рис. 3.30 – Распределения пор по размерам, образцов ЛФеФ: а) аэрогелей; б) криогелей

Сравнивая, аэрогели с криогелями, стоит отметить, что распределение их пор по размерам очень похоже. Можно провести прямую параллель между Рис. 3.30(а) и Рис. 3.30(д). Схожесть особенно четко видна для серии материалов, подготовленных с соотношением $(\text{Л}+\text{Фе})/\text{Ф} = 1,7$, в то время как, некоторые расхождения видны для серии с соотношением $(\text{Л}+\text{Фе})/\text{Ф} = 1,25$. Другими словами, объем мезопор был разным, как уже было сказано на Рис. 3.29 (б) и (в), но размеры мезопор были одинаковые, как в аэро-, так и криогелях. Действительно, аэро- и криогели отличались с точки зрения общей пористости, но они имеют схожие значения макропористости, как показано на Рис. 3.31. Поэтому различия в плотности и общей пористости, наблюдаемые между аэро- и криогелями, главным образом, обусловлены их различиями в мезопорах, учитывая, что количество микропор всегда незначительно.

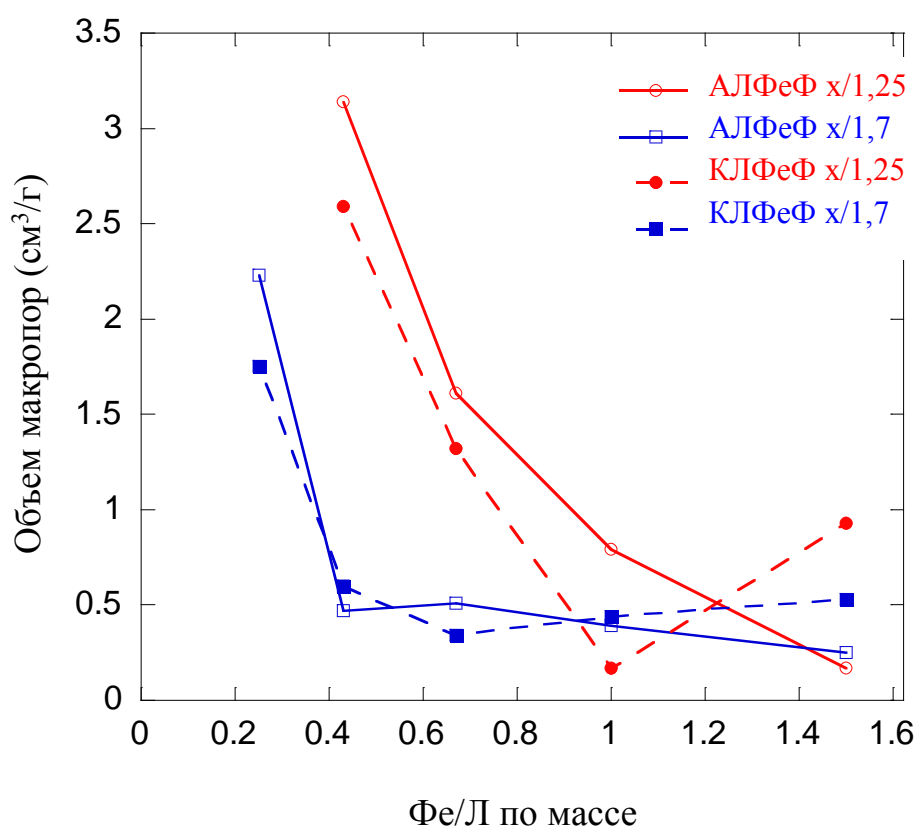
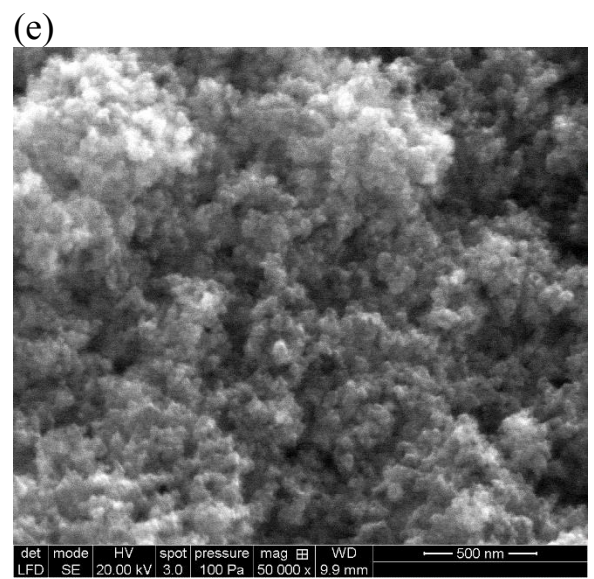
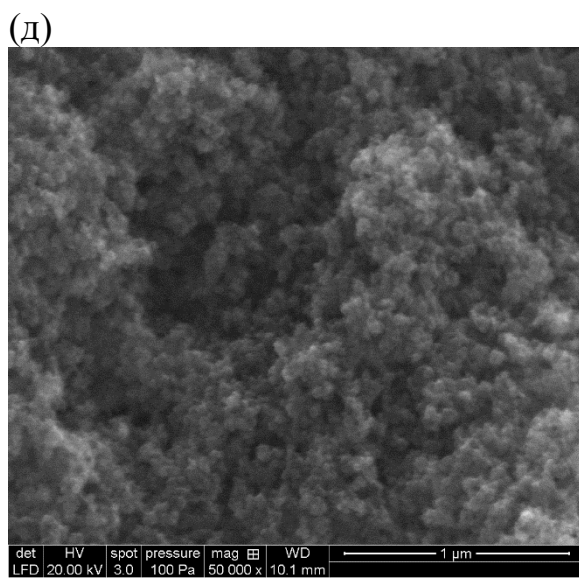
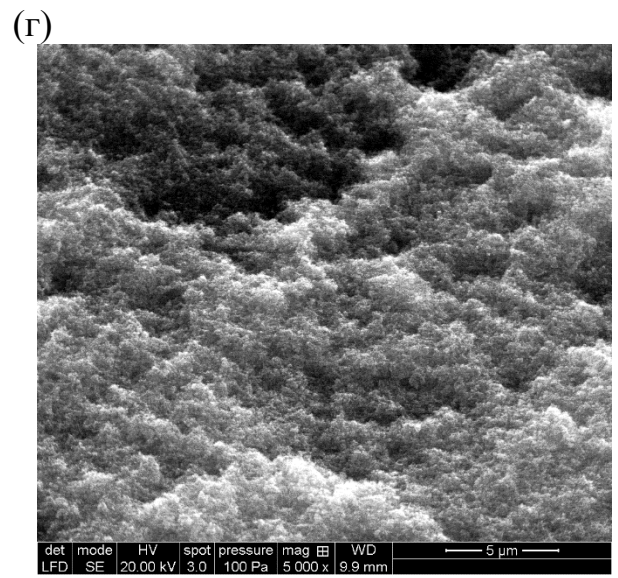
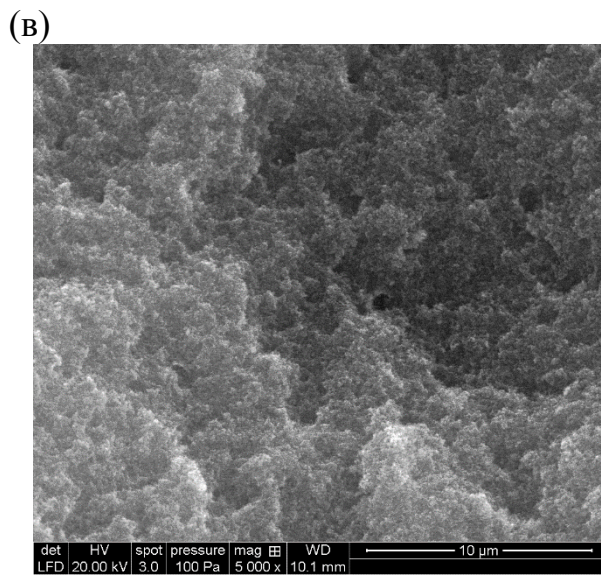
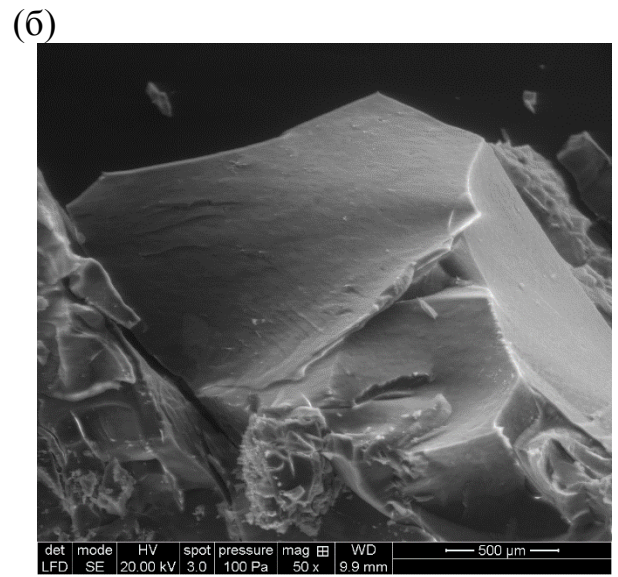
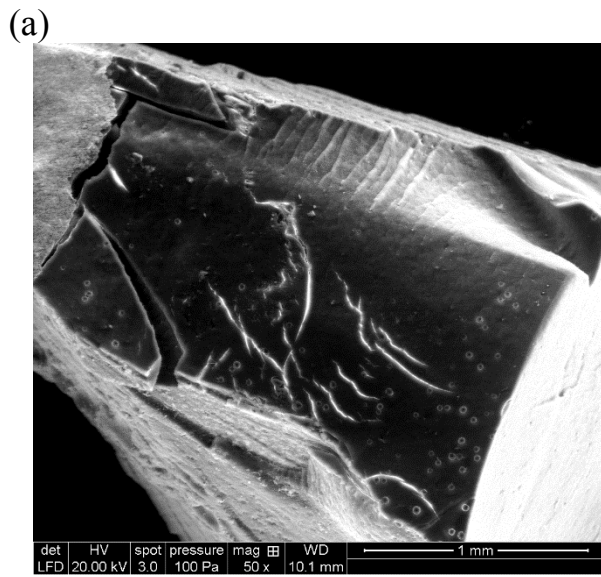


Рис. 3.31 – Макропористость ЛФеФ аэро- и криогелей

Более того, микрофотографии, приведенные на Рис. 3.32 всего для нескольких образцов, показывают, что морфология ЛФеФ аэрогелей и криогелей не имеет значительных различий. Этот результат отличается от других наблюдений, в соответствии с которыми, макропористость криогелей грубее, чем у аэрогелей идентичного состава, из-за формирования кристаллов растворителя, которые является временным шаблоном и, следовательно, приводят к очень широким порам [144]. В данном случае, такого эффекта не наблюдалось, вне зависимости от состава исходных смесей. Для всех гелей характерна типичная желаемая кластерная структура, в основе которой лежат сферические узелки, расположенные в случайном порядке.

Исследование ряда дополнительных микрофотографии, показали, что отношение Fe/K не оказывало никакого влияния на средний диаметр этих узелков. Только с увеличением количества формальдегида, изменяется размер первичных частиц геля. Сравнение Рис. 3.32 (д) и Рис. 3.32 (ж), или Рис. 3.32 (е) и Рис. 3.32 (ж), показывает, что большее количество формальдегида привело к большим размерам узелков. В золь-гель реакциях термореактивных смол, размер узелков можно контролировать также изменением рН, высокие значения рН приводят к более мелким частицам [145]. Таблица 2.6 показывает, что в данном случае, рН не может влиять на размер первичных частиц. Насколько нам известно, это первый случай, когда количество сшивающего агента, так отчетливо влияет на микроструктуру геля.



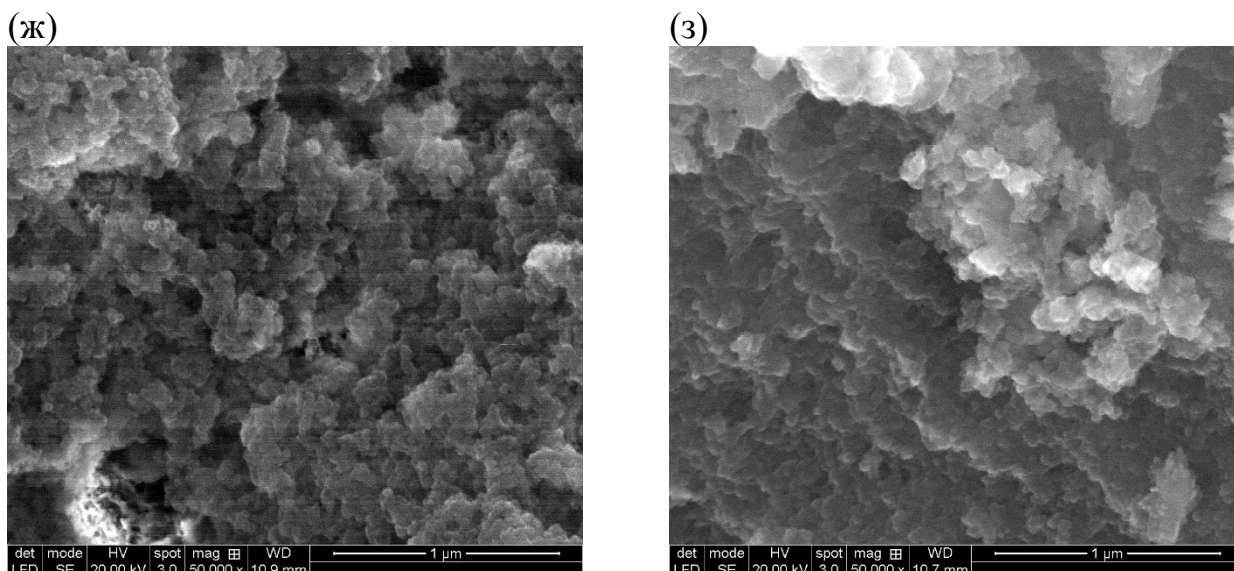


Рис. 3.32 - Электронно-микроскопические снимки: (а), (в), (д) ЛФеФ 0.25/1.7 аэрогелей и (б), (г), (е) ЛФеФ 0.25/1.7 криогелей при различном увеличении; (ж) и (з) соответствуют ЛФеФ 0.43/1.25 и ЛФеФ 1.5/1.25 криогелям, соответственно

3.4.2.3 Влияния соотношения исходных компонентов на термические свойства лигнин-фенол-формальдегидных аэро- и криогелей

Интерес к органическим гелям, обусловлен одной из возможности их использования, в качестве теплоизоляционных материалов. Низкие значения теплопроводности, таких материалов, обусловлены многими факторами: высокими значениями пористости, узкими порами (тем самым ограничивая движение газа, что резко снижает его проводимость), мелко кластерной структурой (которые обеспечивают точечный контакт при передаче тепла). В настоящей работе, исследовали теплопроводность восьми образцов, которые имели массовое соотношение $Фе/Л \leq 1$. Для исследований выбрали четыре образца аэрогелей и четыре криогелей. Выбранные образцы имели самые высокие значения удельной плотности поверхности и/или объем мезопор. Установленные зависимости между коэффициентом теплопроводности и

удельной площадью поверхности, объемом мезопор и плотностью образцов показаны на Рис. 3.33.

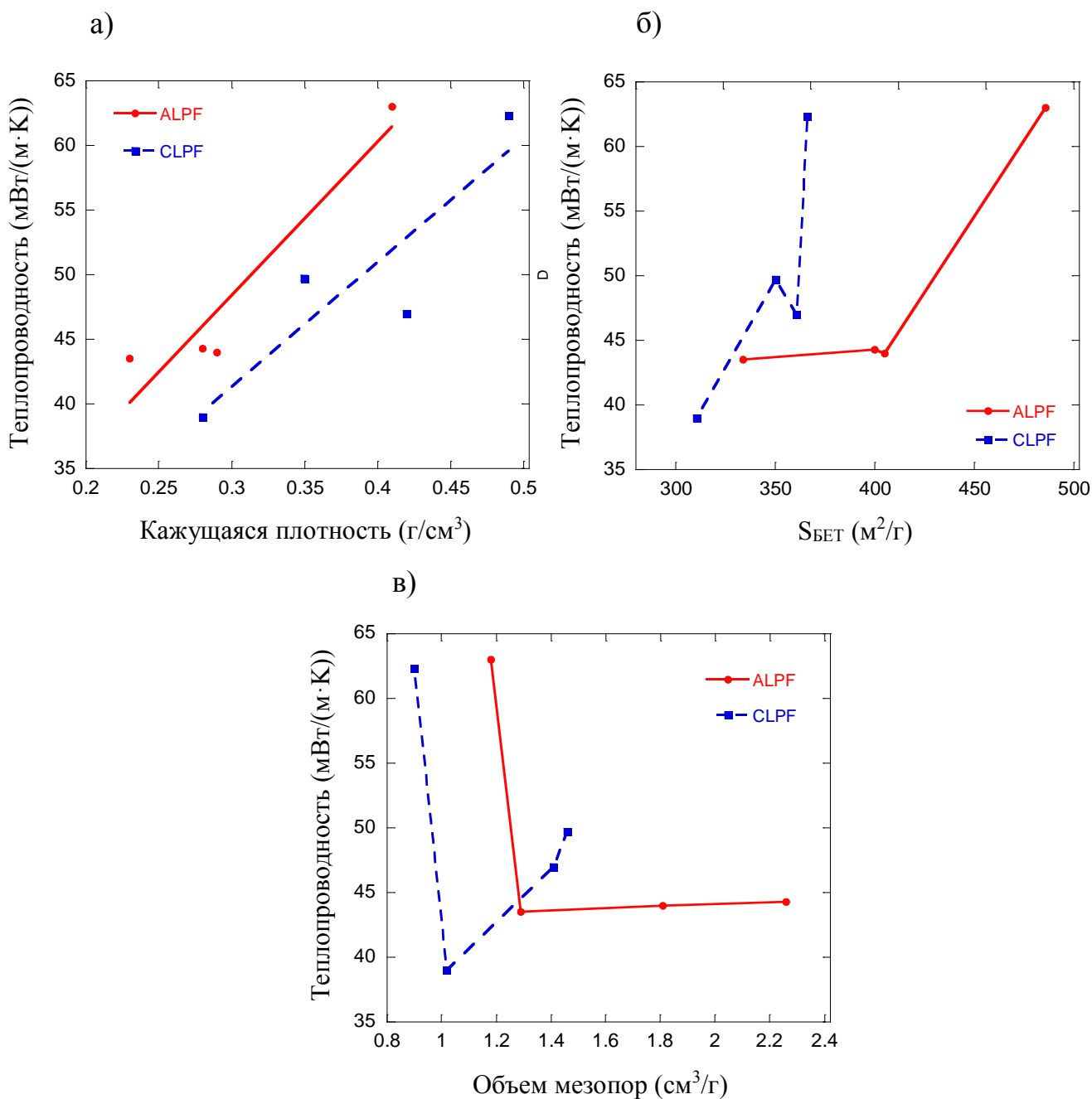


Рис. 3.33 - Зависимость коэффициента теплопроводности аэро- и криогелей от: а) кажущейся плотности; б) удельной площади поверхности; в) объема мезопор

Как видно из Рис. 3.33 (а), коэффициент теплопроводности увеличивается линейно с увеличением плотности материала. Такое поведение очень

предсказуемо, поскольку менее пористые материалы, логически, обладают меньшими теплоизолирующими свойствами. При близких значениях плотности, криогели оказались лучшими изоляторами, чем аэрогели. Тем не менее, при близких значениях удельной поверхности, криогели обладают меньшей изолирующей способностью. Этот феномен можно легко объяснить более низкой площадью поверхности криогелей, при их высокой плотности, как уже отмечалось на Рис. 3.29 (а) для соотношений $\Phi_e/L \leq 1$. Таким образом, для данных образцов, микропористость не является ключевым параметром при получении низкого значения теплопроводности. В отличие от этого, коэффициент теплопроводности сильно варьировался в зависимости от объема мезопор, как можно наблюдать на Рис. 3.33 (в). Минимальное значение теплопроводности соответствует оптимальному высокому объему мезопор с одной стороны, и их узкому распределению по размеру, с другой стороны. Таким образом, подготовка материала, представляющего обе характеристики в одно и то же время, это настоящий вызов.

Коэффициент теплопроводности, лигнин-фенол-формальдегидных образцов аэро- и криогелей, всегда превышал значение теплопроводности воздуха, полученного при равных условиях, который составляет 26 мВт/(м·К). Но при этом, теплопроводность достаточно низкая, для такого рода материалов и близка ко многим из коммерческих теплоизоляционных материалов [154]. Однако, органические гели, представленные в данной работе, состоят из натурального и более дешевого сырья. Кроме того, их плотность выше, чем у большинства органических пен, что поддерживает их высокий теплоизоляционный потенциал. Из этого следует вывод, что для получения лучших теплоизоляционных свойств, требуется дальнейшая оптимизация синтезированного материала. При близких значениях плотности, коэффициенты теплопроводности ЛФФ гелей весьма близки к значениям лигнин-танин-формальдегидных аэрогелей, которые описаны в разделе 3.4.1.1. Замена танина фенолом не оказывает никакого эффекта на теплопроводные свойства гелей, но

на пористую структуру оказывает сильное влияние. Молекула фенола меньше, чем танина, и его замена на фенол приводит к более высоким объемам микропор и мезопор в ЛФеФ гелях, чем в ЛТФ гелях, показанных в разделе 3.4.1.1.

3.5 Синтез и изучение строения углеродных аэрогелей на основе лигнина

После процесса карбонизации органических аэрогелей, полученные углеродные гели на основе лигнин-танин-формальдегида и лигнин-фенол-формальдегида имеют выход в диапазоне 48-56 масс.%, близкий к выходу углеродных гелей на основе резоцин-формальдегидных смол [159] и фенол-формальдегидных смол [157].

По результатам, гелевой пикнометрии, истинная плотность для образцов КАЛТФ и КАЛФеФ составляла $2,21 \pm 0,06$ и $2,19 \pm 0,04$ г/см³. В целом эти величины типичны для углеродных материалов, полученных при 900 °С. Значения кажущейся плотности и пористости приведены на рисунке 3.31. Как видно из рисунка 3.31, кажущаяся плотность варьируется в широком диапазоне от 0,28 до 0,86 г/см³, в зависимости от состава гелей. При низком содержании танина или фенола, когда соотношение Т/Л или Фе/Л = 0,25, материал получается очень легким, и кажущаяся плотность таких образцов значительно ниже, чем плотности углеродных аэрогелей полученные на основе только танина [160,161] или фенола [157]. 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. Состав оказывает не значительное влияние на серию образцов КАЛФеФ х/1,25. Похожие тенденции уже были описаны выше в разделах 3.4.1.1 и 3.4.2.2.

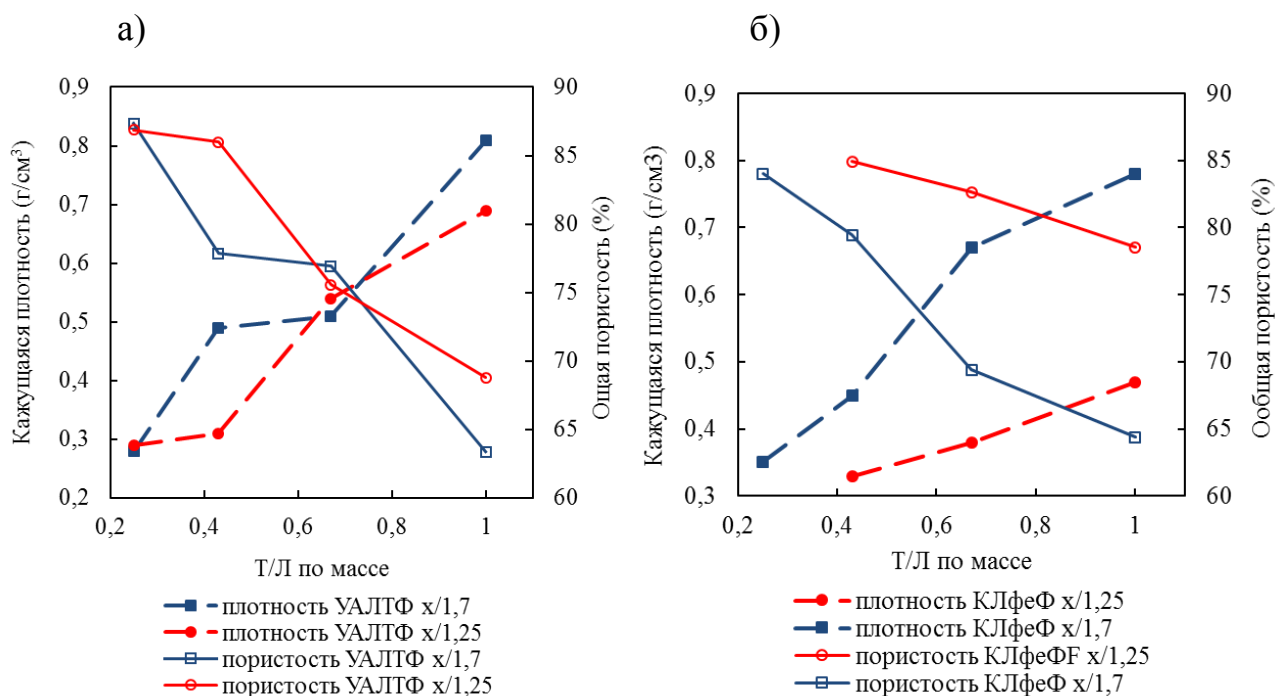


Рис. 3.34 - Зависимость общей пористости $\Phi(\%)$, и кажущейся плотности, ρ_b (г/см³): а) лигнин-танин-формальдегидных; б) лигнин-фенол-формальдегидных углеродных аэрогелей от состава растворов, из которых они были получены

Изотермы адсорбции-десорбции азота на образцах углеродных аэрогелей вне зависимости от состава, имеют подобный вид (Рис. 3.35).

Согласно рисунку 3.32, образцы углеродных гелей, содержащие большее количество танина или фенола, микро-мезопористые материалы (сочетание типа I изотермы с IV типом изотермы по классификации IUPAC [147]). Изотермы углеродных гелей, с самым высоким содержанием танина или фенола (Т/Л или Фе/Л = 1,00), можно отнести к I типу, что соответствует адсорбции в микропористых системах с пренебрежительно малой поверхностью пор крупных размеров. 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. Очевидно, что тип петель зависит от исходного соотношения компонентов. Так, петли гистерезиса, H3-типа наблюдались для гелей, полученных с

максимальным количеством лигнина (массовое отношение Т/Л или Фе/Л = 0,25). Этот тип петель часто связано с широким распределением размера пор. Когда содержание танина или фенола и лигнина равное, видно, что изотермы имеют петли гистерезиса Н2-типа. Подобный вид петель гистерезиса характерен для адсорбентов, в структуре которых присутствуют поры щелевидной формы. Наибольшей адсорбционной емкостью по азоту в области относительных низких давлений обладают ЛФеФ углеродные гели, что может свидетельствовать о более высоких значениях их удельной поверхности по сравнению с другими образцами.

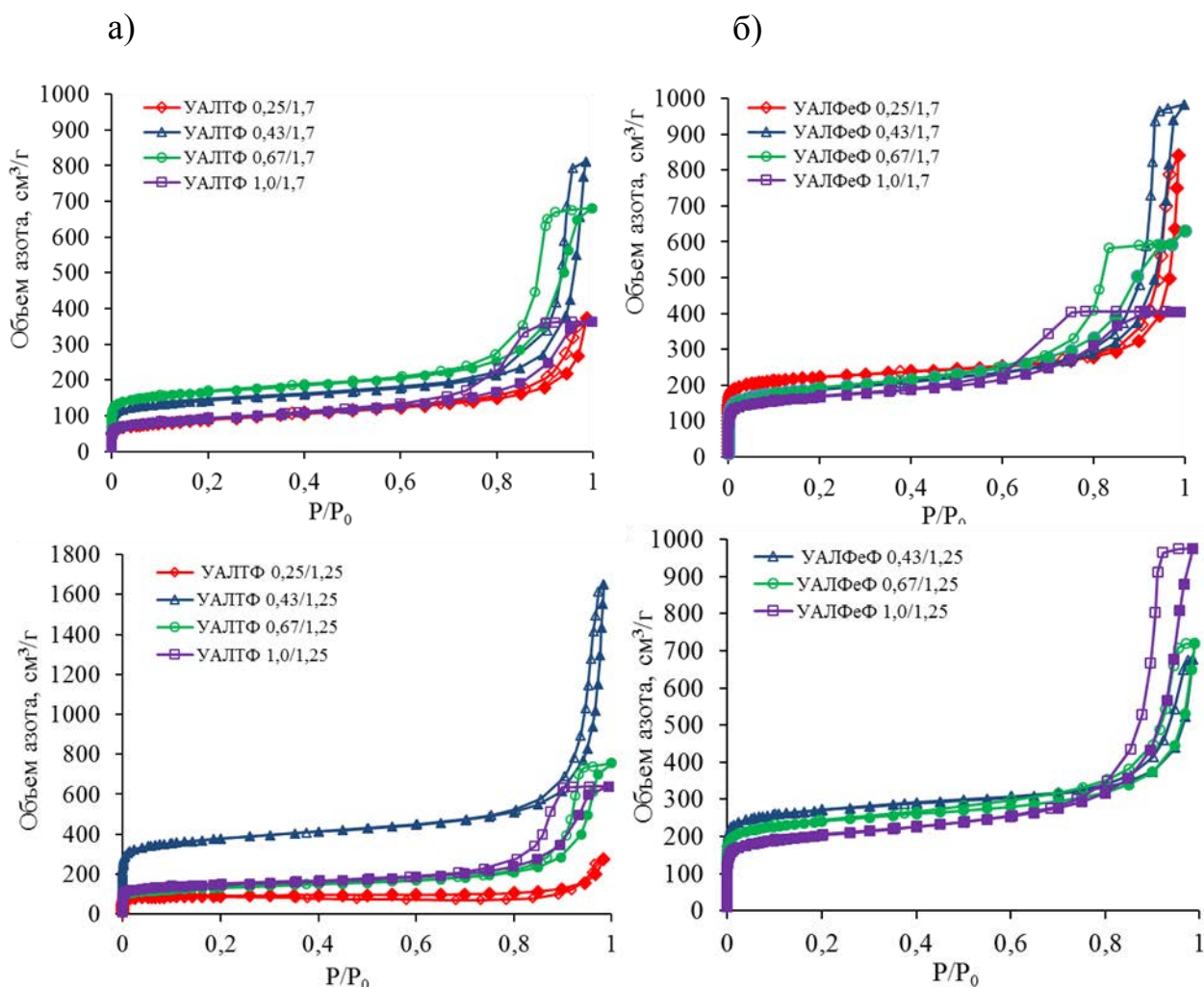
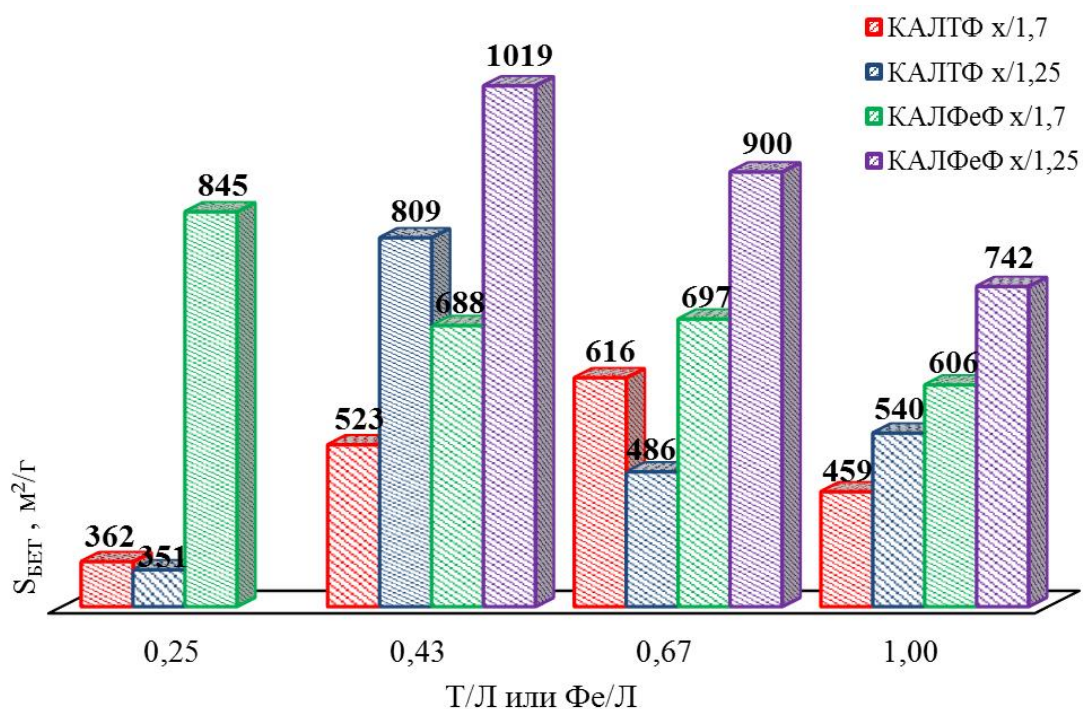


Рис. 3.35 - Изотермы адсорбции - десорбции N_2 на образцах лигнин-танин-формальдегидных углеродных аэрогелей (а); лигнин-фенол-формальдегидных углеродных аэрогелей (б)

Характеристики пористой структуры углеродных аэрогелей приведены на рисунке 3.33. Как видно из рисунков, полученные углеродные аэрогели обладают развитой поверхностью. Удельная площадь поверхности данных образцов, достигает 1019 м²/г. Как правило, эти значения в два раза выше чем значения для органических аэрогелей, поскольку входе карбонизации открывается дополнительные микропоры. Так же данные значения сопоставимы со значениями углеродных аэрогелей полученных только на основе танина [160-163], фенола [126,157,164] и резорцина [106,165]. Как видно из рисунков 3.33 (б) и 3.34, что удельная площадь поверхности линейно зависит от содержания микропор в образцах. Поэтому основной вклад в удельную площадь вносят микропоры, а не мезо- и тем более макропоры. Полученные результаты показали, что изменение состава, оказывает значительное влияние на распределение пор в углеродных аэрогелях. Углеродные гели, в составе которых содержится фенол, т.е. ЛФеФ, обладают наиболее развитой поверхностной структурой. Это объясняется большим количеством микропор, что показывает рисунок 3.37.

а)



б)

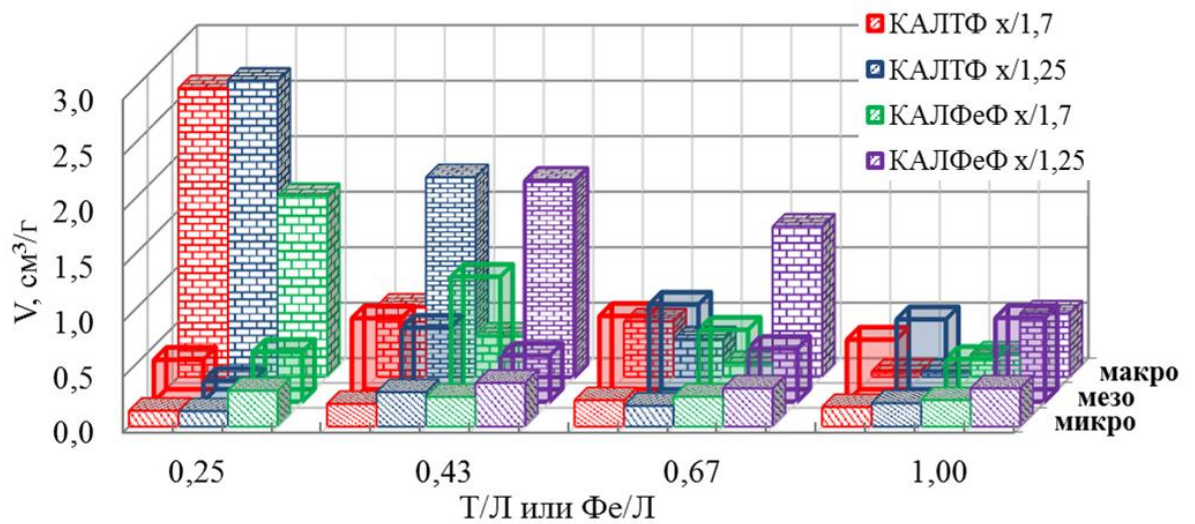


Рис. 3.36 - Гистограммы параметров пористой структуры углеродных ЛТФ и ЛФеФ аэрогелей: а) удельная площадь поверхности; б) объем микропор, объем мезопор и объем макропор

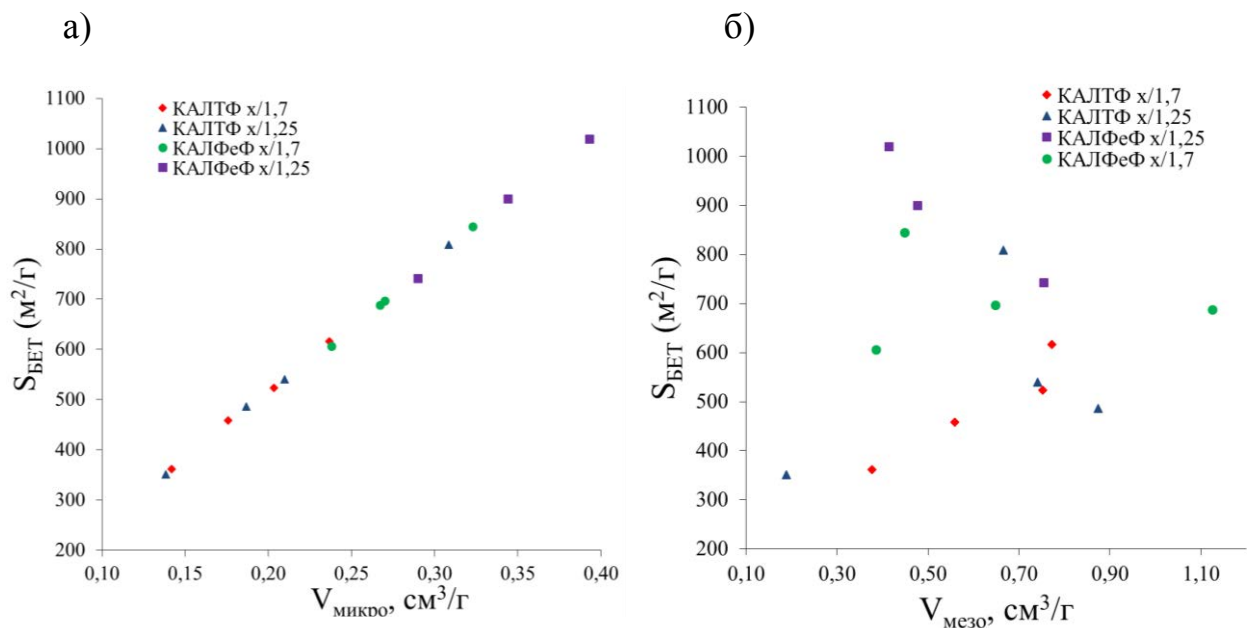


Рис. 3.37 – Корреляционная зависимость удельной площади поверхности углеродных аэрогелей от: а) объема микропор; б) объема мезопор

Распределение пор по размерам ЛТФ и ЛФеФ углеродных аэрогелей показано на Рис. 3.38. Поведение кривых подтверждает, что 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 Фе/Л или Т/Л. Так же для всех образцов углеродных гелей, наблюдается значительный пик в области диаметров <1 нм, что повреждает открытие новой микропористости после пиролиза, поскольку данные пики не наблюдались в органических гелях, описанных выше.

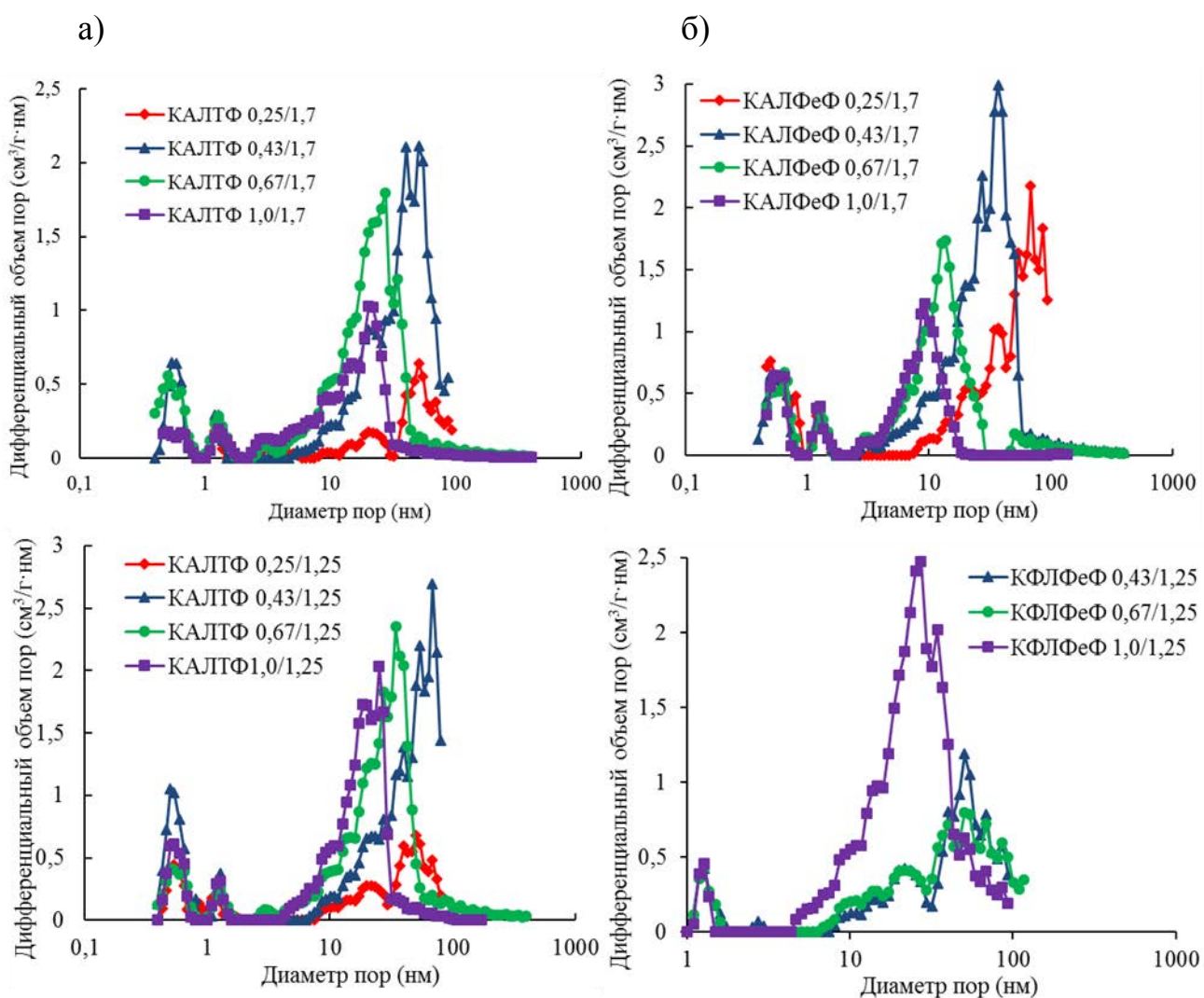


Рис. 3.38 - Распределения пор по размерам, образцов углеродных аэрогелей на основе лигнин-танин-формальдегида (а); и лигнин-фенол-формальдегида (б)

В результате выполненного исследования были впервые получены и изучены углеродные аэрогели с содержанием лигнина более 70 масс.%. Было

показано, что более высокое содержание лигнина приводит к образованию углеродных аэрогелей с низкой плотностью, но при этом одновременно увеличивается объем макропор (> 50 нм). Таким образом, введение лигнина позволяет регулировать плотность, площадь поверхности и размер пор в полученных углеродных аэрогелях, что позволит создавать материалы с заданными свойствами. Полученные углеродные материалы имеют перспективы использования в качестве адсорбента, катализаторов и их носителей.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что способ выделения лигнина из древесины осины (щелочной, сернокислотный, уксуснокислотный) оказывает существенное влияние на его реакционную способность в процессе терморастворения в сверхкритическом этаноле. Максимальная конверсия наблюдалась в случае уксуснокислотного лигнина, а наибольший выход жидких продуктов (58 масс.%) – для щелочного лигнина.

2. Впервые установлены закономерности процесса термоконверсии щелочного лигнина осины в сверхкритическом этаноле в присутствии твердых кислотных катализаторов и показано, что наиболее высокий выход жидких продуктов достигается в случае катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония при температуре 400°C, а для высококремнеземных цеолитов в *H*-форме – при 350°C.

3. Установлено, что применение в процессе термоконверсии щелочного лигнина осины в сверхкритическом этаноле высококремнеземных цеолитных катализаторов в *H*-форме является предпочтительным, поскольку на сульфатированных ZrO_2 -содержащих катализаторах образуются газообразные продукты с высоким выходом. Максимальная конверсия лигнина (71 масс.%) и выход легкокипящей фракции (< 180°C) жидких продуктов (44 масс.%) получены при температуре 350°C в присутствии цеолитного катализатора с силикатным модулем 30, содержащим высокую концентрацию термически устойчивых кислотных центров.

4. Впервые сопоставлен состав жидких продуктов некаталитической и каталитической конверсии щелочного лигнина древесины осины в сверхкритическом этаноле в интервале температур 300–400°C. Обнаружено, что в отсутствие катализаторов преимущественно образуются фенольные продукты,

а катализаторы на основе сульфатированного ZrO_2 и высококремнеземные цеолиты в *H*-форме снижают от 4 до 16 раз содержание фенольных веществ в жидких продуктах и существенно увеличивают выход 1,1-диэтоксиэтана (до 20 раз) и алифатических спиртов (преимущественно бутанолов).

5. Впервые разработаны методы синтеза органических и углеродных аэрогелей с уникальными свойствами на основе доступных и дешевых лигнин-танин-формальдегидных и лигнин-фенол-формальдегидных композиций, содержание лигнина в которых может достигать 70 масс. %.

6. Впервые установлены основные закономерности формирования пористой структуры органических и углеродных лигнин-танин(фенол)-формальдегидных аэрогелей. Показано, что изменением соотношения исходных компонентов можно регулировать их пористую структуру. Увеличение содержания лигнина приводит к росту объема макропор (> 50 нм). Площадь поверхности и объем пор углеродных гелей могут достигать $1100 \text{ м}^2/\text{г}$ и $3,01 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно. Значение пористости углеродных гелей достигает 90 %.

7. Установлено, что аэрогели на основе лигнин-танин(фенол)-формальдегидных композиций обладают низкими коэффициентами теплопроводности (38–63 мВт/м·К), которые находятся в диапазоне значений для коммерческих теплоизоляционных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nelson V.* Introduction to Renewable Energy – London-New-York: CRC Press, 2011. – 408 pp.
2. *Rabinovich M.L.* Wood hydrolysis industry in the Soviet Union and Russia: What can be learned from the history? // The 2nd Nordic Wood Biorefinery Conference (NWBC-2009). Helsinki. 2009. P. 111-120.
3. *Clark J.H.* Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future / J.H. Clark, V. Budarin, F.E.I. Deswarte, J.J.E. Hardy, F.M. Kerton, A.J. Hunt, R. Luque, D.J. Macquarrie, K. Milkowski, A. Rodriguez, O. Samuel, S.J. Tavener, R.J. White // Green Chem. – 2006. – V. 8. – № 10. – P. 853-860.
4. *Сазонов Ю.Н.* Термохимия лигнина / Ю.Н. Сазонов, А.В. Грибанов // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83. – № 2. – С. 175-194.
5. *Nishida M.* Lignin gel with unique swelling property / M. Nishida, Y. Uraki, Y. Sano // Bioresource Technology. – 2003. – V. 88. – № 1. – P. 81-83.
6. *Pekala R.W.* A New Synthetic Route to Organic Aerogels / R.W. Pekala, C.T. Alviso // MRS Proceedings. – 1990. – V. 180. – P. 791-795.
7. *Alonso D.M.* Catalytic conversion of biomass to biofuels / D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic // Green Chem. – 2010. – V. 12. – № 9. – P. 1493-1513.
8. *Aegerter M.A., Leventis N., Koebel M.M.* Aerogels Handbook. Advances in sol-gel derived materials and technologies – New York: Springer-Verlag, 2011. – 932 pp.
9. *Gellerstedt G., Lin S.Y., Dence C.W.* Gel permeation chromatography. In: Methods in lignin chemistry – Berlin: Springer-Verlag, 1992. – 487-497 pp.
10. *Fengel D., Wegener G.* Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. – Berlin: Walter de Gruyter, 1984. – 613 pp.

11. *Sarkanen K.V., Ludwig C.H.* Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1971. – 916 pp.
12. *Bidlack J.* Molecular Structure and Component Integration of Secondary Cell Walls in Plants / J. Bidlack , Malone, Benson // Proc. Okla. Acad. Sci. – 1992. – V. 72. – P. 51-56.
13. *Hergert H.B.* Infrared Spectra. In: Sarkanen, K.V., Ludwig, C.H. (Eds.), Lignins; occurrence, formation and reactions – New York: John Wiley, 1971. – 267-297 pp.
14. *Sahoo S.* Characterization of industrial lignins for their utilization in future value added applications / S. Sahoo, M.Ö. Seydibeyoğlu, A.K. Mohanty, M. Misra // Biomass and Bioenergy. – 2011. – V. 35. – № 10. – P. 4230-4237.
15. *Berlin A. et al.* Industrial Lignins: Analysis, Properties, and Applications / A. Berlin , H. Edlund // In: Bioenergy Research: Advances and Applications. Elsevier, 2014. P. 315-336.
16. *Li H.* Fractionation and characterization of industrial lignins / H. Li , A.G. McDonald // Industrial Crops and Products. – 2014. – V. 62. – P. 67-76.
17. *Argyropoulos D.S. et al.* Lignin / D.S. Argyropoulos, S.B. Menachem. Vol 27. // In: Biotechnology in the Pulp and Paper Industry / Ed. by K.E.L. Eriksson. Berlin: Springer, 1997. P. 127-158.
18. *Hu T.Q.* Characterization of Lignocellulosic Materials – Oxford: John Wiley and Sons Ltd, 2008. – 392 pp.
19. *Tomani P.* The LignoBoost process / P. Tomani // Cellulose Chemistry and Technology. – 2010. – V. 44. – № 1-3. – P. 53-58.
20. *Adler E.* Lignin chemistry—past, present and future / E. Adler // Wood Science and Technology. – 1977. – V. 11. – № 3. – P. 169-218.

21. *Brunow G.* Methods to Reveal the Structure of Lignin / G. Brunow // In: Lignin, Humic Substances and Coal / Ed. by M. Hofrichter, A. Steinbüchel. Wiley-VCH, 2001. P. 89-116.
22. *Boerjan W.* Lignin biosynthesis / W. Boerjan, J. Ralph, M. Baucher // Annual Review of Plant Physiology. – 2003. – V. 54. – P. 519-546.
23. *Kleinert M.* Phenols from lignin / M. Kleinert, T. Barth // Chemical Engineering & Technology. – 2008. – V. 31. – № 5. – P. 736-745.
24. *Sakakibara A. et al.* Chemistry of Lignin / A. Sakakibara, Y. Sano 2nd ed. // In: Wood and Cellulose Chemistry / Ed. by D.N.S. Hon, N. Shiraishi. New York. 2001. P. 109-174.
25. *Dorrestijn E.* The occurrence and reactivity of phenoxy linkages in lignin and low rank coal / E. Dorrestijn, E.J.J. Laarhoven, I.W.C.E. Arends, P. Mulder // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2000. – V. 54. – P. 153-192.
26. *Pandey M.P.* Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods / M.P. Pandey, C.S. Kim // Chemical Engineering & Technology. – 2011. – V. 34. – № 1. – P. 29-41.
27. *Dimmel D.* Overview / D. Dimmel // In: Lignin and Lignans Advances in Chemistry. FL: Taylor & Francis Group, 2010. P. 1-10.
28. *Gratzl J.S. et al.* Chemistry of pulping: lignin reactions / J.S. Gratzl, C.S. Chen // In: Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspective. Washington DC: American Chemical Society, 2000. In and. P. 392-421.
29. *Capanema E.* Quantitative characterization of a hardwood milled wood lignin by nuclear magnetic resonance spectroscopy / E. Capanema, M. Balakshin, J.F.. Kadla // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2005. – V. 53. – P. 9639-9649.
30. *Sjöström E.* Wood Chemistry – Fundamentals and Applications 1st ed. – Millbrae: Academic Press, 1981. – 293 pp.

31. *Zakzeski J.* The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. / J. Zakzeski, P.C. Bruijninx, A.L. Jongerius, B.M. Weckhuysen // Chem Rev. – Jun 2010. – V. 110. – № 6. – P. 3552-99.
32. *Liu Q.* Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis / Q. Liu, Y. Zheng, Z. Luo, K. Cen // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2008. – V. 82. – № 1. – P. 170-177.
33. *Horst D.J.* An experimental comparison of lignin yield from the Klason and Willstatter extraction methods / D.J. Horst, J.J.R. Behainne, P.P. Andrade Júnior, J.L. Kovaleski // Energy for Sustainable Development. – 2014. – V. 23. – P. 78-84.
34. *Wool R.P. et al.* Bio-based polymers and composites / R.P. Wool, X.S. Sun // In: Bio-based Polymers and Composites. San Diego, CA, : Academic Press, 2005. P. 551-598.
35. *Gosselink R.* Co-ordination network for lignin-standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN) / R. Gosselink // Industrial Crops and Products. – 2004. – V. 20. – № 2. – P. 121-129.
36. *El Mansouri N.E.* Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: application to lignosulfonate, kraft, soda- anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins / N.E. El Mansouri, J. Salvadó // Industrial Crops and Products. – 2006. – V. 24. – P. 8-16.
37. *Tejado A.* Physico- chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol– formaldehyde resin synthesis / A. Tejado, C. Peria, J. Labidi, J.M. Echeverria, I. Mondragon // Bioresource Technology. – 2007. – V. 98. – P. 1655-1663.
38. *Azadi P.* Pyrolysis of lignin – a potential method for obtaining chemicals and/or fuels / P. Azadi, O.R. Inderwildi, R. Farnood, D.A. King // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2013. – V. 21. – P. 506-523.

39. *Azadi P.* Catalytic conversion of biomass using solvents derived from lignin / P. Azadi, R. Carrasquillo-Flores, Y.J. Pagan-Torres, E.I. Gurbuz, R. Farnood, J.A. Dumesic // *Green Chem.* – 2012. – V. 14. – № 6. – P. 1573-1576.
40. *Yan N.* Selective Degradation of Wood Lignin over Noble-Metal Catalysts in a Two-Step Process / N. Yan, C. Zhao, P. Dyson, C. Wang, L.T. Liu, Y. Kou // *ChemSusChem.* – 2008. – V. 1. – № 7. – P. 626-629.
41. *Yang H.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis / H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. Lee, C. Zheng // *Fuel.* – 2007. – V. 86. – P. 1781-1788.
42. *Cho J.* Kinetics and reaction chemistry for slow pyrolysis of enzymatic hydrolysis lignin and organosolv extracted lignin derived from maplewood / J. Cho, S. Chu, P.J. Dauenhauer, G.W. Huber // *Green Chem.* – 2012. – V. 14. – № 2. – P. 428-439.
43. *Asmadi M.* Gas- and solid/liquid-phase reactions during pyrolysis of softwood and hardwood lignins / M. Asmadi, H. Kawamoto, S. Saka // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* – 2011. – V. 92. – P. 417-425.
44. *Meier D.* Analytical pyrolysis and semicontinuous catalytic hydroxylation of organocell lignin. / D. Meier, J. Berns, C. Grünwald, O. Faix // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* – 1993. – V. 25. – № 0. – P. 335-347.
45. *Meier D.* Catalytic hydroxylation of lignin: influence of reaction conditions on the formation and composition of liquid products / D. Meier, R. Ante, O. Faix // *Bioresource Technology.* – 1992. – V. 40. – P. 171-177.
46. *Zhang B.* Reaction Kinetics of the Hydrothermal Treatment of Lignin / B. Zhang, H.J. Huang, S. Ramaswamy // *Applied Biochemistry and Biotechnology.* – 2008. – V. 147. – № 1-3. – P. 119-131.
47. *Karagoz S.* Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment / S. Karagoz, T. Bhaskar, A. Muto, Y. Sakata // *Fuel.* – 2008. – V. 84. – P. 875-884.

48. *Patwardhan P.R.* Understanding the fast pyrolysis of lignin / P.R. Patwardhan, R.C. Brown, B.H. Shanks // *ChemSusChem*. – 2011. – V. 4. – № 11. – P. 1629-1636.
49. *Zhang B.* Structure and pyrolysis characteristics of lignin derived from wood powder hydrolysis residues. / B. Zhang, X. Yin, C. Wu, Z. Qiu, C. Wang, Y. Huang, L. Ma, S. Wu // *Appl Biochem Biotechnol*. – 2012. – V. 168. – № 1. – P. 37-46.
50. *Wahyudiono* Recovery of phenolic compounds through the decomposition of lignin in near and supercritical water / Wahyudiono, S. Mitsuru, G. Motonobu // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2008. – V. 47. – № 9-10. – P. 1609-1619.
51. *Nowakowski D.J.* Lignin fast pyrolysis: results from an international collaboration / D.J. Nowakowski, A.V. Bridgwater, D.C. Elliott, D. Meier, P. de Wild // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2010. – V. 88. – № 1. – P. 53-72.
52. *Brebu M.* Pyrolysis of lignin – a potential method for obtaining chemicals and/or fuels / M. Brebu, G. Cazacu, O. Chirila // *Cellulose Chemistry and Technology*. – 2011. – V. 45. – P. 43-50.
53. *Roberts V.* Towards quantitative catalytic lignin depolymerization / V. Roberts, V. Stein, T. Reiner, A. Lemonidou, X. Li, J.A. Lercher // *Chemistry*. – 2011. – V. 17. – № 21. – P. 5939-48.
54. *Ponomarev A.V.* Electron-beam decomposition of phytogenous substances: solid-to-liquid conversion / A.V. Ponomarev // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2009. – V. 78. – № 5. – P. 345-350.
55. *Ponomarev A.V.* Radiation-thermal decomposition of lignin / A.V. Ponomarev, A.V. Bludenko, V.N. Chulkov, A.G. Liakumovich, I.A. Yakushev, R.S. Yarullin // *Mendeleev Communications*. – 2008. – V. 18. – № 3. – P. 156-157.

56. *Jackson M.A.* Screening heterogeneous catalysts for the pyrolysis of lignin / M.A. Jackson, D.L. Compton, A.A. Boateng // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2009. – V. 85. – № 1-2. – P. 226-230.
57. *Mullen C.A.* Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources / C.A. Mullen, A.A. Boateng // *Fuel Processing Technology*. – 2010. – V. 91. – № 11. – P. 1446-1458.
58. *Ma Z.* Controlling the selectivity to chemicals from lignin via catalytic fast pyrolysis / Z. Ma, E. Troussard, J.A. van Bokhoven // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – V. 423-424. – P. 130-136.
59. *Choi H.S.* Rapid screening of catalytic pyrolysis reactions of Organosolv lignins with the vTI-mini fast pyrolyzer / H.S. Choi, D. Meier, M. Windt // *Environmental Progress & Sustainable Energy*. – 2012. – V. 31. – № 2. – P. 240-244.
60. *Silverstein R.A.* Comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks / R.A. Silverstein, Y. Chen, R.R. Sharma-Shivappa, M.D. Boyette, J. Osborne // *Bioresource Technology*. – 2007. – V. 98. – № 16. – P. 3000-3011.
61. *Misson M.* Pretreatment of empty palm fruit bunch for production of chemicals via catalytic pyrolysis / M. Misson, R. Haron, M.F.A. Kamaroddin, N.A.S. Amin // *Bioresource Technology*. – 2009. – V. 100. – № 11. – P. 2867-2873.
62. *Osada M.* Effect of Sulfur on Catalytic Gasification of Lignin in Supercritical Water / M. Osada, N. Hiyoshi, O. Sato, K. Arai, M. Shirai // *Energy & Fuels*. – 2007. – V. 21. – № 3. – P. 1400-1405.
63. *Saisu M.* Conversion of lignin with supercritical water–phenol mixtures / M. Saisu, T. Sato, M. Watanabe, T. Adschiri, K. Arai // *Energy & Fuels*. – 2003. – V. 17. – № 4. – P. 922-928.
64. *Nguyena T.D.H.* The effect of temperature on the catalytic conversion of Kraft lignin using near-critical water / T.D.H. Nguyena , Maschietti , L.E. Åmand , L.

- Vamling , Olausson , S.I. Andersson , Theliander // *Bioresource Technology*. – 2014. – V. 170. – P. 196-203.
65. *Будаева В.В.* Пути полной и экологически чистой переработки возобновляемого растительного сырья / В.В. Будаева, Р.Ю. Митрофанов, В.Н. Золотухин, М.В. Обрезкова, Е.А. Скиба, С.Г. Ильясов, Г.В. Сакович, Л.А. Опарина, О.В. Высоцкая, Н.А. Колыванов, Н.К. Гусарова, Б.А. Трофимов // *Ползуновский вестник*. – 2009. – № 4. – С. 158-167.
66. *Toledano A.* Organosolv lignin depolymerization with different base catalysts. / A. Toledano, L. Serrano, J. Labidi // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. – 2012. – V. 87. – № 11. – P. 1593-1599.
67. *Vigneault A.* Base-catalyzed depolymerization of lignin: separation of monomers / A. Vigneault, D.K. Johnson, E. Chornet // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2007. – V. 85. – № 6. – P. 906-916.
68. *Heitz M.* Hydrolytic depolymerization of a steam explosion lignin. / M. Heitz, G. Wu, J. Lapointe, M. Rubio // *Journal of Wood Chemistry and Technology*. – 1995. – V. 15. – № 4. – P. 515-528.
69. *Li J.* Lignin depolymerization/repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion / J. Li, G. Henriksson, G. Gellerstedt // *Bioresource Technology*. – 2007. – V. 98. – № 16. – P. 3061-3068.
70. *Yoshikawa T.* Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking / T. Yoshikawa, S. Shinohara, T. Yagi, N. Ryumon, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda // *Fuel Processing Technology*. – 2013. – V. 108. – P. 69-75.
71. *Miller J.E.* Batch microreactor studies of lignin and lignin model compound depolymerization by bases in alcohol solvents / J.E. Miller, L. Evans, A. Littlewolf, D.E. Trudell // *Fuel*. – 1999. – V. 78. – № 11. – P. 1363-1366.

72. *Tang Z.* Catalytic hydrocracking of pyrolytic lignin to liquid fuel in supercritical ethanol / Z. Tang, Y. Zhang, Q. Guo // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2010. – V. 49. – № 5. – P. 2040-2046.
73. *Nagy M.* Catalytic hydrogenolysis of ethanol organosolv lignin / M. Nagy, K. David, G.J.P. Britovsek, A.J. Ragauskas // *Holzforschung*. – 2009. – V. 63. – № 5. – P. 513-520.
74. *Cheng S.* Hydrothermal degradation of alkali lignin to bio-phenolic compounds in sub/supercritical ethanol and water–ethanol co-solvent / S. Cheng, C. Wilks, Z. Yuan, M. Leitch, C.C. Xu // *Polymer Degradation and Stability*. – 2012. – V. 97. – № 6. – P. 839-848.
75. *Tsujino J.* Reactivity of lignin in supercritical methanol studied with various lignin model compounds / J. Tsujino, H. Kawamoto, S. Saka // *Wood Science and Technology*. – 2003. – V. 37. – № 3-4. – P. 299-307.
76. *Barta K.* Catalytic disassembly of an organosolv lignin via hydrogen transfer from supercritical methanol / K. Barta, T.D. Matson, M.L. Fettig, S.L. Scott, A.V. Iretskii, P.C. Ford // *Green Chem*. – 2010. – V. 12. – № 9. – P. 1640-1647.
77. *Gosselink R.* Lignin depolymerisation in supercritical carbon dioxide/acetone/water fluid for the production of aromatic chemicals / R. Gosselink, W. Teunissen, J. van Dam, E. de Jong, G. Gellerstedt, E. Scott, J.P.M. Sanders // *Bioresour Technol*. – 2012. – V. 106. – № 0. – P. 173-177.
78. *Gellerstedt G.* Chemical Structures Present in Biofuel Obtained from Lignin / G. Gellerstedt, J. Li, I. Eide, M. Kleinert, T. Barth // *Energy & Fuels*. – 2008. – V. 22. – № 6. – P. 4240-4244.
79. *Xu W.* Depolymerization and hydrodeoxygenation of switch grass lignin with formic acid / W. Xu, S.J. Miller, P.K. Agrawal, C.W. Jones // *ChemSusChem*. – 2012. – V. 5. – № 4. – P. 667-675.

80. *Pekala R.W.* A Synthetic Route to Organic Aerogels - Mechanism, Structure, and Properties // Proceedings of the 2nd International Symposium on Aerogels (ISA 2) - Journal de Physique Colloques. 1989. Vol. 50. P. C4-33-C4-40.
81. *Al-Muhtaseb S.A.* Preparation and Properties of Resorcinol–Formaldehyde Organic and Carbon Gels / S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter // Advanced Materials. – 2003. – V. 15. – № 2. – P. 101-114.
82. *Job N.* Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol–formaldehyde gels / N. Job, F. Panariello, C.M. Marien J, J.P. Pirard, A.J. Leonard // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2006. – V. 325. – P. 24-34.
83. *Pekala R.W.* Carbon aerogels for electrochemical applications / R.W. Pekala, J.C. Farmer, C.T. Alviso, T.D. Tran, S.T. Mayer, J.M. Miller, B. Dunn // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1998. – V. 225. – P. 74-80.
84. *Scherdel C.* Carbon xerogels synthesized via phenol–formaldehyde gels / C. Scherdel, G. Reichenauer // Microporous and Mesoporous Materials. – 2009. – V. 126. – P. 133-142.
85. *Fischer F.* Cellulose-based aerogels / F. Fischer, A. Rigacci, R. Pirard, S. Berthon – Fabry, P. Achard // Polymer. – 2006. – V. 47. – № 22. – P. 7636-7645.
86. *Aaltonen O.* The preparation of lignocellulosic aerogels from ionic liquid solutions / O. Aaltonen, O. Jauhiainen // Carbohydrate Polymers. – 2009. – V. 75. – № 1. – P. 125-129.
87. *Ping L.* Condensed tannins extraction from grape pomace: Characterization and utilization as wood adhesives for wood particleboard / L. Ping, A. Pizzi, Z. Guo, N. Brosse // Industrial Crops and Products. – 2011. – V. 34. – № 1. – P. 907-914.
88. *Pizzi A.* Tannins: Major Sources, Properties and Applications / A. Pizzi // In: Monomers, Polymers and Composites from renewable resources / Ed. by M.N. Belgacem, A. Gandini. Elsevier, 2008. P. 179-199.

89. *Roffael E.* Use of spruce tannin as a binder in particleboards and medium density fiberboards [MDF] / E. Roffael, B. Dix, J. Okum // Holz Roh- Werkstoff. – 2000. – V. 58. – P. 301-305.
90. *Pizzi A.* Advanced wood adhesives technology – New York: Marcel Dekker, 1994. – 304 pp.
91. *Pizzi A.* Wood adhesive chemistry and technology 1st ed. – New York: Dekker, 1983. – 364 pp.
92. *Pizzi A., Mittal K.L.* Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded 2nd ed. – Basel: CRC Press, 2003. – 1036 pp.
93. *Ping L.* Extraction of condensed tannins from grape pomace for use as wood adhesives / L. Ping, N. Brosse, L. Chrusciel, P. Navarrete, A. Pizzi // Industrial Crops and Products. – 2011. – V. 33. – P. 253-257.
94. *Sanchez-Martin J.* Adsorbents from *Schinopsis balansae*: Optimisation of significant variables / J. Sanchez-Martin, J. Beltran-Heredia, C.M.C. // Industrial Crops and Products. – 2011. – V. 33. – P. 409-417.
95. *Smirnova I.* Feasibility study of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels as drug delivery systems / I. Smirnova, I. Suttiruengwong, W. Arlt // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2004. – V. 350. – P. 54-60.
96. *Wei G.* Thermal conductivities study on silica aerogel and its composite insulation Materials International / G. Wei, Y. Liu, X. Zhang, F. Yu, X. Du // Journal of Heat and Mass Transfer. – 2011. – V. 54. – P. 2355-2366.
97. *Biesmans G.* Polyurethane-based organic aerogels' thermal performance / G. Biesmans, D. Randall, E. Francais, M. Perrut // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1998. – V. 225. – P. 36-40.
98. *Gorle B.S.K.* Adsorption and thermal release of highly volatile compounds in silica aerogels / B.S.K. Gorle, I. Smirnova, M.A. McHugh // Journal of Supercritical Fluids. – 2009. – V. 48. – P. 85-92.

99. *Pons A.* Journal of Non-Crystalline Solids / A. Pons, L. Casas, E. Estop, E. Molins, K.D.M. Harris, M. Xu // A new route to aerogels: Monolithic silica cryogels. – 2012. – V. 358. – P. 461-469.
100. *Hfising N.* Influence of supercritical drying fluid on structure and properties of organically modified silica aerogels / N. Hfising, F. Schwertfeger, W. Tappert, U. Schubert // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1995. – V. 186. – P. 37-43.
101. *Marsh H., Reinoso F.R.* Activated Carbon Elsevier, 2006. – 479 pp.
102. *Abdullah M.O.* Automobile adsorption air-conditioning system using oil palm biomass-based activated carbon: A review / M.O. Abdullah, I.A.W. Tan, L.S. Lim // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2011. – V. 15. – P. 2061-2072.
103. *Menéndez J.A.* Microwave heating processes involving carbon materials / J.A. Menéndez, A. Arenillas, B. Fidalgo, Y. Fernández, L. Zubizarreta, E.G. Calvo, J.M. Bermúdez // Fuel Processing Technology. – 2010. – V. 91. – P. 1-8.
104. *Junpirom S.* Activated carbon from longan seed: its activation model and adsorption of water vapor and benzene Suranaree University of Technology, Thesis 2006. – 253 pp.
105. IUPAC Manual of Symbols and Terminology Appendix 2, Part. 1 / IUPAC // Pure and Applied Chemistry. – 1972. – V. 31. – № 4. – P. 579-638.
106. *Job N.* Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials / N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J.N. Rouzaud, F. Beguin, J.P. Pirard // Carbon. – 2005. – V. 43. – № 12. – P. 2481-2494.
107. *Celzard A. et al.* Adsorption by Carbon Gels. / A. Celzard, V. Fierro, G. Amaral-Labat // In: Novel Carbon Adsorbents / Ed. by J.M.D. Tascón. Elsevier, 2012. P. 207-244.

108. *García-González C.A.* Polysaccharide-based aerogels—Promising biodegradable carriers for drug delivery systems / C.A. García-González, M. Alnaief, I. Smirnova // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – V. 86. – № 4. – P. 1425-1438.
109. *Escudero R.R.* Alginate aerogels as adsorbents of polar molecules from liquid hydrocarbons: Hexanol as probe molecule / R.R. Escudero, M. Robitzer, F. Di Renzo, F. Quignard // *Carbohydrate Polymers*. – 2009. – V. 75. – P. 52-57.
110. *Peirano F.* Palladium supported on chitosan hollow fiber for nitrotoluene hydrogenation / F. Peirano, T. Vincent, F. Quignard, M. Robitzer, E. Guibal // *Journal of Membrane Science*. – 2009. – V. 239. – № 1-2. – P. 30-45.
111. *Girgis B.* Potential of nano-carbon xerogels in the remediation of dye-contaminated water discharges / B. Girgis, A. Attia, N. Fathy // *Desalination*. – 2011. – V. 265. – № 1-3. – P. 169-176.
112. *Almazán-Almazán M.* Influence of carbon xerogel textural properties on the dynamic adsorption of methyl iodide / M. Almazán-Almazán, F. López-Domingo, M. Domingo-García, A. Léonard, M. Pérez-Mendoza, J. Pirard, F. López-Garzón, S. Blacher // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – V. 173. – № 1. – P. 19-28.
113. *Job N.* Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on Pd–Ag catalysts supported on tailored texture carbon xerogels / N. Job, B. Heinrichs, F. Ferauche, F. Noville, J. Marien, J. Pirard // *Catalysis Today*. – 2005. – V. 102-103. – P. 234-241.
114. *Moreno-Castilla C.* Carbon aerogels for catalysis applications: An overview / C. Moreno-Castilla, F. Maldonado-Hódar // *Carbon*. – 2005. – V. 43. – № 3. – P. 455-465.
115. *Arbizzani C.* Cryo- and xerogel carbon supported PtRu for DMFC anodes / C. Arbizzani, S. Beninati, E. Manferrari, F. Soavi, M. Mastragostino // *Journal of Power Sources*. – 2007. – V. 172. – № 2. – P. 578-586.
116. *Yuan X.* Preparation and characterization of carbon xerogel (CX) and CXSiO composite as anode material for lithium-ion battery / X. Yuan, Y. Chao, Z. Ma,

- X. Deng // *Electrochemistry communications*. – 2007. – V. 9. – № 10. – P. 2591-2595.
117. *Zhu Y.* Resorcinol-formaldehyde based porous carbon as an electrode material for supercapacitors / Y. Zhu, H. Hu, W. Li, X. Zhang // *Carbon*. – 2007. – V. 45. – № 1. – P. 160-165.
118. *Yamamoto T.* Preparation and characterization of monodisperse carbon cryogel microspheres / T. Yamamoto, T. Ohmori, Y. Kim // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – V. 112. – № 1-3. – P. 211-218.
119. *Барышников С.В.* Изменения структурной упорядоченности древесины осины в процессе ее механохимической активации и гидролиза / С.В. Барышников, В.И. Шарыпов, А.М. Жижаев, Н.Г. Береговцова, Б.Н. Кузнецов // *Научный журнал СФУ. Химия*. – 2010. – № 2. – С. 120-127.
120. *Grishechko L.I.* New tannin – lignin aerogels / L.I. Grishechko, G. Amaral-Labat, A. Szczurek, V. Fierro, B.N. Kuznetsov, A. Pizzi, A. Celzard // *Industrial Crops and Products*. – 2013. – V. 41. – P. 347-355.
121. *Базарнова Н.Г.* Химия древесины и ее основных компонентов – Барнаул: Азбука, 2002. – 50 с.
122. *Роговин З.А.* Химия целлюлозы и ее спутников – Москва: Наука, 1953. – 670 с.
123. *Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А.* Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов – Москва: Экология, 1991. – 320 с.
124. *Кузнецов Б.Н.* Разработка способа получения пищевых волокон из соломы пшеницы и шелухи овса / Б.Н. Кузнецов, В.Г. Данилов, О.В. Яценкова // *Научный журнал СФУ. Химия*. – 2009. – № 2. – С. 156-164.
125. *Кузнецова С.А.* Оптимизация процесса делигнификации древесины осины уксусной кислотой в присутствии пероксида водорода и серно-кислотного

катализатора / С.А. Кузнецова, В.Г. Данилов, О.В. Яценкова // Научный журнал СФУ. Химия. – 2008. – № 1. – С. 181-189.

126. *Amaral-Labat G.* “Blue glue”: A new precursor of carbon aerogels / G. Amaral-Labat, A. Szczurek, V. Fierro, A. Pizzi, E. Masson, A. Celzard // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2012. – V. 158. – P. 272-280.
127. *Dingcai W.* Low-density organic and carbon aerogels from the sol-gel polymerization of phenol with formaldehyde / W. Dingcai, F. Ruowen, S. Zhuoqi, Y. Zhiquan // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2005. – V. 351. – № 10-11. – P. 915-921.
128. *Brunauer S.* Adsorption of Gases in Multimolecular Layers / S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller // *Journal of the American Chemical Society.* – 1938. – V. 60. – № 2. – P. 309-319.
129. *Lippens B.C.* Studies on pore systems in catalysts: V. The t method / B.C. Lippens, J.H. de Boer // *Journal of Catalysis.* – 1965. – V. 4. – № 3. – P. 319-323.
130. *Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, Surface Area and Porosity 2nd ed. – London: Academic Press, 1982. – 312 pp.
131. *Dubinin M.M.* Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures / M.M. Dubinin // *Carbon.* – 1989. – V. 27. – № 3. – P. 457-467.
132. *Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, Surface Area and Porosity – New York: Academic Press, 1991. – 303 pp.
133. *Barrett E.P.* The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms / E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda // *Journal of the American Chemical Society.* – 1951. – V. 73. – № 1. – P. 373-380.

134. *Li X.* Tailoring the structure of cellular vitreous carbon foams / X. Li, M.C. Basso, F.L. Braghiroli, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard // *Carbon*. – 2012. – V. 50. – № 5. – P. 2026-2036.
135. *Азаров А.В., Буров А.В., Оболенская А.В.* Химия древесины и синтетических полимеров – Санкт-Петербург: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
136. *Грушников О.П., Елкин В.В.* Достижения и проблемы химии лигнина – Москва: Наука, 1973. – 297 с.
137. *Хергерт Г.Л.* ИК-спектры лигнина – Москва: Химия, 1975. – 632 с.
138. *Jakab E.* Thermal decomposition of lignins studied by thermogravimetry / E. Jakab, O. Faix, F. Till – 1997. – V. 41-42. – P. 171-186.
139. *Кислицын А.Н.* Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы. – Москва: Лесная промышленность, 1990. – 312 с.
140. *Suzuki S.* New process development of natural gas conversion technology to liquid fuels via ocm reaction / S. Suzuki, T. Sasaki, T. Kojima, M. Yamamura, T. Yoshinari // *Energy Fuels*. – 1996. – V. 10. – P. 531-536.
141. *Dabbagh H.A.* Catalytic conversion of alcohols over alumina-zirconia mixed oxides: Reativity and selectivity / H.A. Dabbagh, M. Zamani // *Applied Catalysis A: Genral*. – 2011. – V. 404. – P. 141-148.
142. *Хуснутдинов И.Ш.* Исследование 1,1-диэтоксиэтана как компонента дизельного топлива / И.Ш. Хуснутдинов, А.М. Ахметзянов, В.И. Гаврилов, Р.Р. Заббаров, А.Г. Ханова // *Химия и химическая технология*. – 2009. – Т. 52. – № 11. – С. 119-122.
143. Патент WO 143465 A1. Use of 1,1,-diethoxyethane for increasing knocking resistance of automotive gasoline: / Co T.B.G.&. // Опубл. Oct 26, 2012 – 11 pp.
144. *Brandt R.* Acetic-acid-catalyzed and subcritically dried carbon aerogels with a nanometer-sized structure and a wide density range / R. Brandt, J. Fricke // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2004. – V. 350. – P. 131-135.

145. *Szczurek A.* Porosity of resorcinol-formaldehyde organic and carbon aerogels exchanged and dried with supercritical organic solvents / A. Szczurek, G. Amaral-Labat, V. Fierro, A. Pizzi, E. Masson, A. Celzard // *Materials Chemistry and Physics.* – 2011. – V. 129. – № 3. – P. 1221-1232.
146. *Pekala R.W.* Structure of organic aerogels. 1. Morphology and scaling / R.W. Pekala, D.W. Schaefer // *Macromolecules.* – 1993. – V. 26. – № 20. – P. 5487-5493.
147. *Sing K.S.W.* Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity / K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska // *Pure and Applied Chemistry.* – 1985. – V. 57. – № 4. – P. 603-619.
148. *Brown N.* Polymerization of Formaldehyde / N. Brown // *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry.* – 1967. – V. 1. – № 2. – P. 209-230.
149. *Chen F.* Synthesis and structural characteristics of organic aerogels with different content of lignin / F. Chen, J. Li // *Advanced Materials Research.* – 2010. – V. 113-116. – P. 1837-1840.
150. *Chen F.* Preparation and characterization of organic aerogels from a lignin – resorcinol – formaldehyde copolymer / F. Chen, M. Xu, L. Wang, J. Li // *Bioresources.* – 2011. – V. 6. – № 2. – P. 1262-1272.
151. *Ciolacu D.* New cellulose–lignin hydrogels and their application in controlled release of polyphenols / D. Ciolacu, A.M. Oprea, N. Anghel, G. Cazacu, M. Cazacu // *Materials Science and Engineering: C.* – 2012. – V. 32. – № 3. – P. 452-463.
152. *Pandey K.K.* A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy / K.K. Pandey // *Journal of Applied Polymer Science.* – 1999. – V. 71. – № 12. – P. 1969-1975.

153. *El Mansouri N.E.* Characterization of alkaline lignins for use in phenol – Formaldehyde and Epoxy resin / N.E. El Mansouri, Q. Yuan, F. Huang // *BioResources*. – 2011. – V. 6. – № 3. – P. 2647-2662.
154. *Basso M.C.* Green, formaldehyde-free, foams for thermal insulation / M.C. Basso, X. Li, V. Fierro, A. Pizzi, S. Giovando, A. Celzard // *Advanced Materials Letters*. – 2011. – V. 2. – № 6. – P. 378-382.
155. *Lu X.* Thermal transport in organic and opacified silica monolithic aerogels / X. Lu, P. Wang, M.C. Arduini-Schuster, J. Kuhn, D. Büttner, O. Nilsson, U. Heinemann, J. Fricke // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1992. – V. 145. – P. 207-210.
156. *Parajuli D.* Adsorption of heavy metals on crosslinked lignocatechol: a modified lignin gel / D. Parajuli, K. Inoue, K. Ohto, T. Oshima, A. Murota, M. Funaoka, K. Makino // *Reactive and Functional Polymers*. – 2005. – V. 62. – № 2. – P. 129-139.
157. *Wu D.* Low-density organic and carbon aerogels from the sol–gel polymerization of phenol with formaldehyde / D. Wu, R. Fu, Z. Sun, Z. Yu // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2005. – V. 351. – № 10-11. – P. 915-921.
158. *Hon D.N.S.* *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials* CRC Press, 1995. – 384 pp.
159. *Perez-Caballero F.* Preparation of nanostructured carbon materials / F. Perez-Caballero, A.L. Peikolainen, M. Koel // *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry*. – 2008. – V. 57. – № 1. – P. 48-53.
160. *Kraiwattanawong K.* Improvement of mesoporosity of carbon cryogels by acid treatment of hydrogels / K. Kraiwattanawong, S.R. Mukai, H. Tamon, A.W. Lothongkum // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – V. 115. – № 3. – P. 432-439.

161. *Kraiwattanawong K.* Preparation of carbon cryogels from wattle tannin and furfural / K. Kraiwattanawong, S.R. Mukai, H. Tamon, A.W. Lothongkum // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2007. – V. 98. – № 1-3. – P. 258-266.
162. *Szczurek A.* The use of tannin to prepare carbon gels. Part II. Carbon cryogels / A. Szczurek, G. Amaral-Labat, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard // *Carbon.* – 2011. – V. 49. – № 8. – P. 2785-2794.
163. *Szczurek A.* The use of tannin to prepare carbon gels. Part I: Carbon aerogels / A. Szczurek, G. Amaral-Labat, V. Fierro, A. Pizzi, E. Masson, A. Celzard // *Carbon.* – 2011. – V. 49. – № 8. – P. 2773-2784.
164. *Szczurek A.* Structure and electrochemical capacitance of carbon cryogels derived from phenol–formaldehyde resins / A. Szczurek, K. Jurewicz, G. Amaral-Labat, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard // *Carbon.* – 2010. – V. 48. – № 13. – P. 3874-3883.
165. *Szczurek A.* Bimodal activated carbons derived from resorcinol-formaldehyde cryogels / A. Szczurek, G. Amaral-Labat, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard // *Science And Technology Of Advancedmaterials.* – 2011. – V. 12. – № 3. – P. 1-12.

Résumé

Cette thèse décrit le développement de procédés utilisables pour valoriser des extraits de bois afin de préparer : (1) des combustibles (hydrocarbures) liquides ; (2) des matériaux poreux avec des applications potentielles dans les domaines de l'énergie et l'environnement, notamment isolation thermique, catalyse, piégeage et séparation de micropolluants. Les extraits de bois en question sont des lignines, associées ou non à des tannins. Les deux types de matériaux sont actuellement peu valorisés, et l'on montre qu'ils peuvent être source de valeur ajoutée au travers des procédés rapportés dans ce mémoire.

Summary

The present thesis describes the development of processes which can be used for valorizing wood extracts in the aim of preparing: (1) liquid (hydrocarbon) fuels; (2) porous materials with potential energy and environmental applications, namely thermal insulation, catalysis, abatement or separation of micropollutants. The wood extracts in question are lignins, associated or not with tannins. Both kinds of materials are presently poorly valorized, and it is shown here that they can lead to high added-value products through the processes reported in this PhD dissertation.