

УДК 541.128; 547.458.84

ПЕРЕРАБОТКА ЛИГНИНА В ЭНЕРГОНОСИТЕЛИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2019 г. П. А. Жарова^{1*}, А. В. Чистяков^{1,2}, С. В. Лесин²,
Г. И. Константинов¹, О. В. Арапова¹, М. В. Цодиков^{1,2}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва, Россия

²Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 30.11.2018;

после доработки 17.01.2019;

принята в печать 21.01.2019

В настоящей работе установлено, что нанесение солей железа (ацетилацетонат железа) на лигнин в крайне низких концентрациях, составляющих 0.1 мас.%, приводит к резкому увеличению поглощающей способности лигнином СВЧ-излучения при его мощности 1 кВт и превращению лигнина в водородсодержащий газ при степени извлечения водорода, достигающей 90% в расчете на водород, входящий в состав лигнина. Установлено, что нанесение металлов (Fe и Ni) на лигнин дает возможность направленно изменять селективность процесса его деструкции под воздействием СВЧ-излучения и, следовательно, классифицировать процесс как плазменно-каталитический. Полученные результаты позволяют минимизировать количество используемого катализатора и предложить эффективный путь производства водорода из отходов лигнина.

Ключевые слова: лигнин, железо, никель, СВЧ-излучение, водород, катализ.

DOI: 10.1134/S0207401X19060104

ВВЕДЕНИЕ

Одной из приоритетных задач в области нефтехимии и энергетики является разработка эффективных подходов к получению водорода и синтез-газа как наиболее экологически чистых энергоносителей. Переработка углеводородного сырья в водород и синтез-газ относится к стратегически важным промышленным производствам основных энергоносителей во всех развитых странах мира.

Лигнин — природный полимер, состоящий из фенилпропановых структур. Он является строительным материалом клеток и волокон растений. В древесине различных пород содержание лигнина варьируется от 20 до 40% [1]. Ежегодно за рубежом образуется порядка 70 млн т отходов лигнина, главным образом крафт-лигнина, являющегося побочным продуктом производства целлюлозы [2, 3]. Следует особо отметить, что серосодержащий лигнин (к которому относится крафт-лигнин) не поддается переработке, в результате чего накапливаются его значительные количества. Только на территории РФ накоплено более 95 млн т лигнина в качестве отходов ЦБК [3].

С точки зрения химической индустрии лигнин является перспективным сырьем для производства широкого ряда ароматических соединений,

которые могут быть использованы в качестве компонентов топлив либо ценных химических соединений. В настоящее время разработка эффективной технологии переработки лигнина — одна из наиболее важных проблем, стоящих перед человечеством, с точки зрения устойчивого развития и глобальной экономики. Научным сообществом прорабатывается несколько основных каналов утилизации лигнина, таких как: пиролиз и газификация, направленные на получение водородсодержащего газа и биомасла, гидрогенолиз для производства индивидуальных ароматических соединений и окисление, продуктами которого являются оксиды углерода, ароматические и алифатические спирты [4].

В рамках развития технологии пиролиза и газификации лигнина особое место занимает применение СВЧ-излучения, которое является источником энергии и одновременно инициирует поляризацию и переполаризацию функциональных групп молекул субстрата, что приводит к интенсификации разрыва полимерных структур лигнина [5]. Непосредственно лигнин имеет низкое значение тангенса угла диэлектрических потерь 0.15–0.25 и, как следствие, обладает крайне низкой способностью к поглощению СВЧ-излучения [6]. Вследствие этого для инициирования

процесса крекинга лигнина необходимо применять излучение высокой мощности ~6 кВт [7] либо использовать катализаторы, обладающие способностью к поглощению волн СВЧ-диапазона [8–10]. В качестве таких материалов используются материалы на основе углерода [8] либо смешанных оксидов металлов [9, 10]. Недостатком используемых систем являются их сложность приготовления и высокое содержание в реакционной массе (20 мас.% и более), а также невозможность их регенерации в активное состояние [11].

В настоящей работе предложен способ модификации лигнина солями железа с целью увеличения его способности поглощать СВЧ-излучение. Проведен сравнительный анализ процесса конверсии лигнина под действием СВЧ-излучения с нанесенными частицами в случаях добавления углеродного поглотителя электромагнитных волн и конвективного нагрева.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве реагента использовали крафт-лигнин, полученный на Кировском деревоперерабатывающем заводе. Состав исходного лигнина, определенный с использованием С,Н,N,S-анализа на приборе С,Н,N,S-OEA1108-ELEMENTAL ANALYZER с хроматографическим окончанием (хроматографическая фаза ПРОПА-Q-10, газ-носитель – He, детектор – катарометр), был следующим (мас.%): С – 58.1, Н – 5.4, Al – 1.2, Si – 3.1, Са – 0.6, Fe – 0.8, Mg – 0.04, S – 1.2, N – 0.2, О – 28.9, остальные – 0.5 (содержание каждого компонента менее 0.05%).

В качестве поглотителя СВЧ-излучения в реактор добавляли газовый уголь сферической формы (ГУС) с диаметром гранул 2–3 мм. Характеристики углеродного материала ГУС следующие: зольность (A^d) – 14%, общий объем пор (V_2) – 1.52 см³/г, объем сорбирующих пор (V_s) – 0.52 см³/г, объем макропор (V_{ma}) – 1.00 см³/г.

Нанесение металлов на лигнин осуществляли методом пропитки по влагоемкости. В качестве исходных солей для нанесения использовали ацетат железа Fe(OAc)₃ (Aldrich, 97%) и ацетат Ni(OAc)₂ · 4H₂O (Aldrich, 98%). Соли наносили из водных растворов, влагоемкость лигнина по воде составляла 4 см³/г. Влажный лигнин сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч и в сушильном шкафу при температуре 110°C в течение 2 ч.

Также методом пропитки были приготовлены комбинированные образцы, содержащие 1.5%Ni + 0.5%Fe и 0.1%Fe + 1.5%Ni, в которых нанесение металлов проходило в две стадии. На первой стадии были нанесены 1.5%Ni и 0.1%Fe с последующей сушкой. На второй стадии на металлосодержащий

лигнин наносились 0.5%Fe и 1.5%Ni, после чего образцы также подвергались сушке.

Фактическое содержание металла в приготовленных образцах определяли с помощью атомной абсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрометре серии iCE 3000 фирмы “Thermo Scientific” (Швейцария). Относительная погрешность измерения содержания металлов методом ААС равна ±1%.

Опыты по конверсии лигнина проводились на установке по генерации СВЧ-излучения, представленной на рис. 1. В качестве источника СВЧ использовали применяющийся в бытовых микроволновых печах магнетрон М-140 мощностью 1 кВт, генерирующий излучение с частотой (2.45 ± 0.05) ГГц и плотностью тока 100–150 мА. Питание цепи анода магнетрона осуществляется с помощью однополупериодного выпрямителя с удвоением напряжения; блок питается от сети переменного тока напряжением 220 В (50 Гц). Напряжение на первичной обмотке высоковольтного трансформатора регулируется с помощью лабораторного автотрансформатора, что позволяет управлять уровнем генерируемой мощности в широких пределах. Мощность подаваемого излучения варьировали с помощью регулятора изменения плотности тока. В блоке питания магнетрона предусмотрено автоматическое выключение напряжения анода в случае отклонения от задаваемых принудительно режимов технологического процесса и самопроизвольного нарушения установленного режима питания магнетрона по цепи анода. Для измерения температуры реакционной зоны использовалась вольфрам-рениевая термopара, которая устанавливалась в карман реактора на полувьоте реакционной зоны. Индуцированная СВЧ температура при заданной плотности тока поддерживалась с помощью автоматического регулятора включения магнетрона.

Для исследования реакции превращения лигнина был использован кварцевый реактор 4 (рис. 1) проточного типа объемом 15 см³, который был установлен на керамической подложке 3 по направлению движения электромагнитных волн, генерируемых магнетроном 1. На выходе из реактора остаточное излучение поглощалось водой в камере 6. В типовом эксперименте в нижнюю часть реактора с образцами лигнина подавали СО₂ со скоростью 60 см³/мин при индуцированной температуре 700–750°C. При достижении рабочего режима начинался отбор продуктов разложения, продолжавшийся до окончания опыта. Время экспозиции в рабочем режиме во всех экспериментах составляло 10 мин.

Для сравнения эффективностей воздействия СВЧ и традиционного термического нагрева использовали установку, снабженную печью конвективного нагрева. Схема установки представлена на рис. 2.

Опыты по конверсии лигнина при конвективном нагреве проводились в кварцевом реакторе, который помещали в печь, нагретую до 750 или 800 °С при подаче CO₂ с расходом 60 см³/мин и выдерживали режим в течение 15 мин. Газообразные продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии в режиме “on-line”.

Количественный анализ углеводородных газов C₁–C₅ проводили на хроматографе Кристалл-4000 (детектор – ПИД, расход газа-носителя He – 70 см³/мин, температура термостата – 120 °С, давление – 1.65 МПа, хроматографическая колонка HP-PLLOT/Al₂O₃ – 50 м × 0.32 мм). Количественный анализ CO, CO₂ и H₂ проводили на хроматографе Кристаллюкс-4000 М (детектор – ДТП, расход газа-носителя Ar (ОСЧ) – 30 мл/мин, колонка СКТ – 150 × 0.4 см, температура термостата – 130 °С). Количественный состав жидких органических продуктов реакции определяли методом газожидкостной хроматографии на Varian 3600 (колонка: Хромтэк SE-30 – 0.25 мм × 25 м, D_f = 0.3 мкм, температурный режим – 50 °С (5 мин), 10 °/мин, 280 °С).

Изучение состава смеси жидких продуктов реакции проводили на хромато-масс-спектрометре Thermo Focus DSQ II (капиллярная колонка Varian VF-5ms, длина – 30 м, внутренний диаметр – 0.25 мм, толщина фазы – 0.25, энергия ионизации – 70 эВ, температура источника – 230 °С, сканирование в диапазоне 10–400 Да со скоростью 2 скан/с, разрешение единичное по всему диапазону масс). Для идентификации компонентов использовали референсные масс-спектры, представленные в базе данных NIST/EPA/NIH 17.

Для оценки параметров конверсии при СВЧ-излучении использовали приведенные ниже формулы.

Конверсия органической части лигнина (%)

$$x = \frac{m_{\text{исх}} - m_{\text{ост}}}{m_{\text{исх}} - m_{\text{неорг}} - m_{\text{Ni}}} \cdot 100\%,$$

где $m_{\text{исх}}$ – масса исходного лигнина; $m_{\text{ост}}$ – твердый остаток, полученный после риформинга; $m_{\text{неорг}}$ – масса неорганических примесей; m_{Ni} – масса нанесенного никеля.

Конверсия лигнина по водороду (%)

$$x_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2(\text{исх})} - m_{\text{H}_2(\text{ост})}}{m_{\text{H}_2(\text{исх})}} \cdot 100\%,$$

где $m_{\text{H}_2(\text{исх})}$ и $m_{\text{H}_2(\text{ост})}$ – масса водорода в исходном лигнине и твердом остатке соответственно.

Селективность по синтез-газу (%)

$$S_{\text{H}_2+\text{CO}} = \frac{v_{\text{H}_2} + v_{\text{CO}}}{v_{\text{H}_2} + v_{\text{CO}} + v_{\text{CH}_4} + v_{\text{C}_2-\text{C}_4}} \cdot 100\%,$$

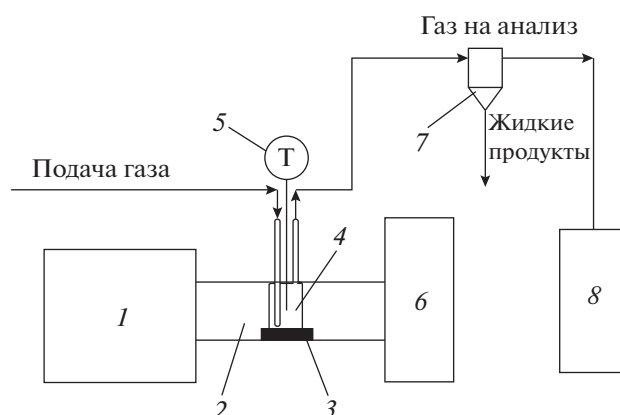


Рис. 1. Принципиальная схема установки по переработке лигнина под действием СВЧ-излучения: 1 – магнетрон и блок питания, 2 – волновод, 3 – поглощающая керамика, 4 – кварцевый реактор, 5 – термopара, 6 – камера поглощения остаточного СВЧ-излучения, 7 – охлаждаемый сепаратор, 8 – газовый хроматограф.

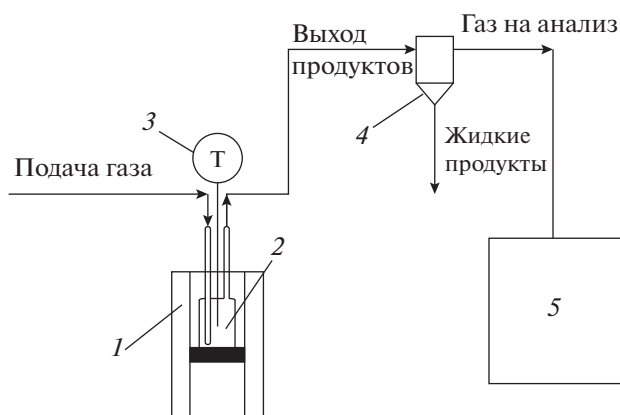


Рис. 2. Схема экспериментальной установки конвективного нагрева: 1 – радиальная печь конвективного нагрева, 2 – кварцевый реактор, 3 – регулятор температуры, 4 – охлаждаемый сепаратор, 5 – хроматограф.

где v_{H_2} , v_{CO} , v_{CH_4} , $v_{\text{C}_2-\text{C}_4}$ – мольные доли водорода, монооксида углерода, метана и углеводородов C₂–C₄ соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Динамика нагрева различных образцов, подвергнутых СВЧ-излучению, представлена на рис. 3. Как видно из этого рисунка, исходный лигнин не обладает достаточным уровнем поглощения СВЧ-излучения, в связи с чем его превращение осуществляли в смеси с углеродным адсорбентом.

В атмосфере углекислого газа немодифицированный лигнин в присутствии углеродного материала ГУС при СВЧ-облучении превращается во

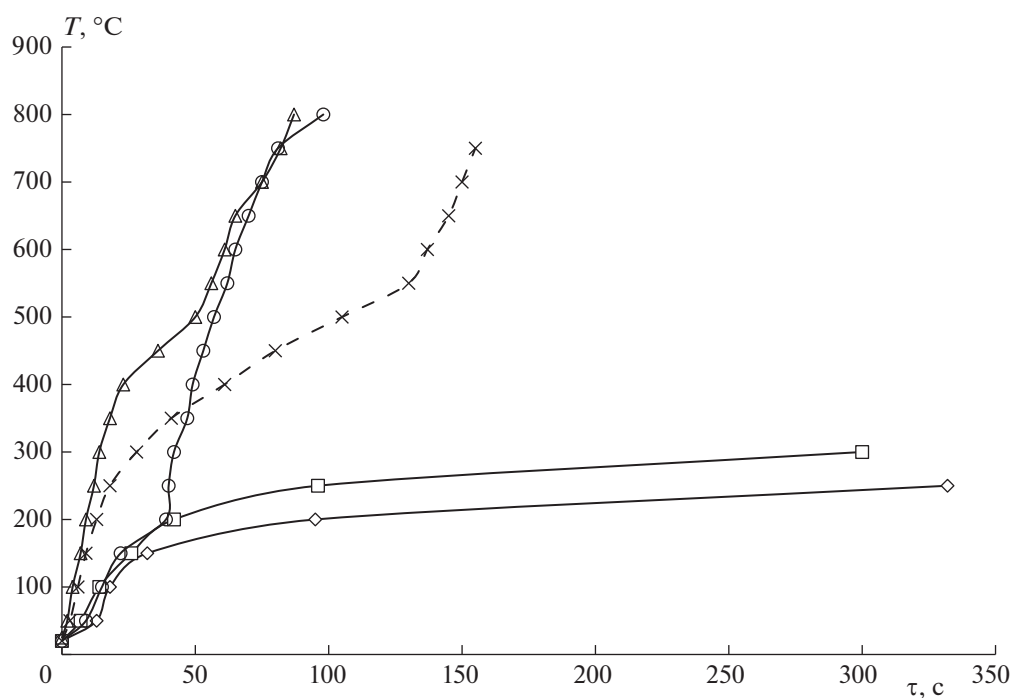


Рис 3. Динамика нагрева образцов лигнина: $\diamond$ — лигнин, $\square$ — лигнин + 1.45%Ni, $\times$ — лигнин + сорбет + 1.45%Ni, $\circ$ — лигнин + 0.1%Fe, $\triangle$ — лигнин + 0.1%Fe + 1.45%Ni.

фракции жидких углеводородов и воды, газообразных продуктов и твердого остатка. Как показали данные хромато-масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии, фракция жидких углеводородов состоит преимущественно из фенильных, гваяцильных и ванилиновых производных, что наблюдается в большинстве работ по деструкции лигнина [12].

Газообразные продукты представлены главным образом водородом и монооксидом углерода, селективность образования которых составляет 36.8%, а также легкими углеводородами C_1 – C_4 (табл. 1).

Твердый остаток согласно данным ИК- и КР-спектроскопии представляет собой несовершенные графитоподобные и полифениленоксидные

Таблица 1. Материальный баланс конверсии лигнина

№ опыта	Доля активных компонентов, мас. %	Газовая среда	Жидкий продукт, мас. %	Газообразные продукты, мас. %	Твердый остаток, мас. %	Степень извлечения водорода, %	H_2/CO
Лигнин + ГУС, СВЧ-воздействие							
1	0	CO_2	22.1	23.5	54.4	75.5	0.6
2	0	Ar	41.7	13.3	45.0	77.1	1.4
Лигнин + катализатор + ГУС, СВЧ-воздействие							
3	1.45Ni	CO_2	8.3	48.5	43.1	85.6	1.0
4	1.45Ni	Ar	37.4	14.3	48.3	82.3	0.8
Лигнин + катализатор, СВЧ-воздействие							
5	0.1Fe	Ar	3.2	56.8	40.0	88.6	0.9
6	0.1Fe	CO_2	3.5	54.2	42.3	87.7	0.8
7	0.1Fe + 1.5Ni	CO_2	3.3	56.4	40.3	90.0	0.8
Конвективный нагрев							
8	0	CO_2	38.9	19.3	41.8	83.5	0.2
9	1.5Ni	CO_2	39.9	16.3	43.9	86.6	0.5

Таблица 2. Состав газообразных продуктов конверсии лигнина

№ опыта	Активный компонент, мас.%	Среда	Состав газообразных продуктов, мольн. %			
			H ₂	CO	CH ₄	C ₂ –C ₄
Лигнин + ГУС, СВЧ-воздействие						
1	0	CO ₂	26.2	46.3	23.9	3.5
2	0	Ar	50.8	27.8	19.6	1.8
Лигнин + катализатор + ГУС, СВЧ-воздействие						
3	1.45	CO ₂	43.4	45.0	10.3	1.4
4	1.45	Ar	42.9	32.9	21.4	2.7
Лигнин + катализатор, СВЧ-воздействие						
6	0.1Fe	Ar	35.4	39.5	19.0	6.0
5	0.1Fe	CO ₂	35.4	45.6	15.3	3.8
7	0.1Fe + 1.5Ni	CO ₂	39.9	51.1	7.7	1.3
Конвективный нагрев						
8	0	CO ₂	12.3	56.4	28.4	3.0
9	1.5Ni	CO ₂	25.5	49.1	23.0	2.4

структуры. Степень извлечения водорода составляет 75.5%, при этом мольное отношение H₂/CO равно 0.6. Замена газовой среды диоксида углерода на аргон приводит к увеличению выхода жидких продуктов с 22.1 до 41.7% и уменьшению выхода газообразных продуктов на 10%. При воздействии СВЧ-излучения на механическую смесь лигнина с углеродным сорбентом плазма загорается в порах сорбента, откуда тепловая энергия распространяется на весь объем реактора. Фактически при такой организации процесса лигнин превращается при средней температуре реактора, составляющей 700–750 °С, что аналогично организации процесса в режиме конвективного нагрева.

Нанесение на лигнин ацетата никеля не привело к увеличению его поглощающей способности СВЧ-излучения, поэтому для проведения экспериментов к лигнину был добавлен углеродный сорбент (опыты №№ 3, 4). Нанесение никеля увеличивает степень извлечения водорода до 82–86%; при этом наблюдается резкое изменение селективности процесса при использовании в качестве газовой среды диоксида углерода или аргона. В среде аргона выходы жидких и газообразных продуктов идентичны полученным при деструкции немодифицированного лигнина в среде аргона. При использовании в качестве газа-элюента диоксида углерода наблюдаются резкое уменьшение выхода жидких продуктов до 8.3% и увеличение селективности образования синтез-газа до 73% при мольном отношении водорода к оксиду углерода, равном единице. Наблюдаемое увеличение выхода водородсодержащего газа, вероятно, объясняется каталитическим действием никеля, который интенсифицирует процесс взаимодей-

ствия лигнина и жидких продуктов его деструкции (гваяцильных, фенильных и ванилиновых производных) с диоксидом углерода, что и приводит к увеличению выхода синтез-газа.

Нанесение небольшого количества железа (0.1 мас.%) на лигнин привело к резкому росту его поглощающей способности СВЧ-излучения, что видно из кривых скорости роста температуры (рис. 3) и превращения лигнина в отсутствие углеродного материала. Модифицирование лигнина железом при СВЧ-излучении приводит к уменьшению выхода фракции жидких углеводородов до 3% и увеличению выхода газообразных продуктов (табл. 1, 2). Выходы жидких и газообразных продуктов, полученные в ходе деструкции лигнина, модифицированного железом, в среде аргона и диоксида углерода, идентичны, что свидетельствует о высокой интенсивности процесса при иницировании плазмы непосредственно в теле лигнина. Однако по сравнению с аргоном в среде диоксида углерода наблюдаются увеличение селективности образования синтез-газа с 64 до 72% и пропорциональное уменьшение селективности образования легких углеводородов. То есть легкие углеводороды подвергаются фактически углекислотному риформингу в условиях эксперимента.

С целью увеличения глубины переработки лигнина и степени извлечения водорода был использован комбинированный способ: на лигнин, содержащий 0.1% железа, было нанесено 1.45 мас.% никеля. Каталитические тесты показали увеличение степени извлечения водорода до 90%, выхода водорода — до 22.5 мас.% и соотношения H₂/CO —

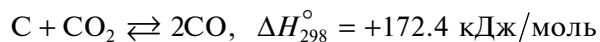
до единицы. Выход твердого остатка остался практически неизменным (табл. 1).

При модифицировании лигнина железом последний начинает поглощать СВЧ-излучение, и плазма зарождается непосредственно в теле лигнина, т.е. эффект от СВЧ-облучения становится максимальным. Можно предположить, что на никель- и железосодержащих центрах подвергаются риформингу концевые метоксигруппы и образующиеся из лигнина газообразные органические молекулы, идентифицированные при конвективном нагреве. При этом возрастание степени конверсии и выхода синтез-газа в присутствии никельсодержащих центров в среде CO_2 по сравнению с показателями, полученными при генерировании плазмы на немодифицированном лигнине, а также на лигнине, модифицированном никелем, в среде Ar , указывают на плазменно-каталитический характер протекания углекислотного риформинга.

Сравнение степеней конверсии модифицированного и исходного лигнина в условиях СВЧ-стимулирования и конвективного нагрева показывает, что выход твердого остатка в обоих случаях практически неизменен, т.е. глубина переработки лигнина не зависит от механизма передачи энергии. Однако наблюдается существенное изменение селективности образования жидких и газообразных продуктов. При конвективном нагреве выход жидких органических продуктов увеличивается до 40%. Последние, так же как и в случае СВЧ-воздействия, представлены фенильными, гваяцильными и ванилиновыми производными [13]. Выход водорода для модифицированного Ni и исходного лигнина составляет 4.2 и 2.4 мас.% соответственно. При конвективном нагреве выход CO для исходного лигнина и лигнина, модифицированного никелем, составляет 8–11 мас.%, что соответствует выходу оксида углерода при конверсии немодифицированного лигнина в условиях СВЧ-стимулирования. Стоит заметить, что нанесение на лигнин никеля или железа в условиях СВЧ-облучения приводит к резкому росту выхода CO до 20–30 мас.%, по всей вероятности, в результате интенсификации взаимодействия углекислоты с продуктами дегидрирования лигнина. Полученный результат указывает на плазменно-каталитический характер протекания углекислотного риформинга лигнина при СВЧ-облучении.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что роль углеродного материала ГУС заключается в преобразовании энергии электромагнитных волн в тепловую энергию (табл. 1, 2, опыты №№ 1, 2, 8). Плазма зажигается внутри сорбента, а следовательно, внутри сорбента возникают горячие точки (локальный перегрев). От горячих точек тепло распространяется на весь объем реактора, т.е. лигнин фактически

превращается при средней температуре реактора 700°C . При этой температуре эндотермическая реакция Будуара



протекает медленно (опыт № 2). При введении в систему “внешнего” CO_2 (опыт № 1), вероятно, сдвигается равновесие в сторону образования CO . Выход CO увеличивается с 3 до 11% при $T = \text{const}$ в среде аргона и углекислого газа соответственно.

Состав и количество полученных продуктов при конверсии немодифицированного лигнина в смеси с ГУС идентичны полученным в ходе конвективного нагрева (опыт № 8). То есть вероятная природа и движущая сила химических процессов одинаковы.

При нанесении на лигнин никеля (опыты №№ 3, 4, 9) в ходе его конверсии образуется углеродный остаток, обогащенный металлом. Никель на остаточном углероде понижает энергию активации реакции Будуара, что не влияет на положение равновесия, но приводит к его скорейшему достижению. Поэтому при нанесении никеля на лигнин в среде аргона наблюдается незначительное увеличение выхода CO , а в среде CO_2 выход увеличивается в разы. Разница в выходе CO для опытов № 3 и № 9 обусловлена, вероятно, тем, что в условиях СВЧ-излучения и конвективного нагрева температурный градиент в реакторе различный. То есть при внесении катализатора температурные колебания в небольшом диапазоне оказывают значительно большее влияние на выход продуктов, чем в некаталитическом эксперименте.

Нанесение железа инициирует зарождение плазмы в объеме лигнина (опыты №№ 5, 6, 7). То есть внутри субстрата температура значительно превосходит температуру, определяемую в реакторе. Увеличение температуры приводит к смещению равновесия реакции Будуара в сторону образования CO . Сравнение опытов № 5 и № 6 показывает, что выход CO в них примерно равный, так как монооксид углерода образуется главным образом за счет кислорода, входящего в структуру лигнина, и лишь немного (на ~2%) — за счет подаваемого в реактор диоксида углерода. При внесении никеля (эксп. 7) выход CO увеличивается еще на 4%, вероятно, за счет каталитического действия никеля. Можно даже предположить, что в условиях реакции выход CO , равный 29% (опыт № 7), близок к равновесному.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как было показано в работах [14–16], при СВЧ-воздействии, приводящем к генерированию плазмы, доминирует разрыв C-H -связи органиче-

ских субстратов, что полностью подтверждается и в случае лигнина. Этим объясняется возрастание селективности в образовании водородсодержащего газа. Таким образом, главное различие режимов конвективного нагрева и СВЧ-воздействия заключается в изменении селективности процесса, которая может быть направлена в сторону образования жидких органических субстратов при конвективном нагреве и в сторону образования водородсодержащего газа в случае СВЧ-воздействия.

Никель катализирует реакцию Будуара с участием поверхностного углерода лигнина, образуемого в ходе его дегидрирования, что, в свою очередь, приводит к увеличению выхода оксида углерода и снятию диффузионных затруднений на пути ионизированного газа к непрореагировавшему остатку лигнина. При нанесении железа на лигнин меняется химизм деструкции лигнина — увеличивается степень извлечения водорода, образование СО происходит за счет внутреннего (своего) кислорода лигнина, а не за счет вводимого СО₂. Причина этого — зарождение плазмы и образование горячих точек происходит в теле лигнина, поэтому истинная температура его деструкции выше, чем при использовании сорбента, где плазма зарождается в теле сорбента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации проектной части государственного задания (соглашение о предоставлении субсидии № 14.613.21.0073 от 23.10.2017, уникальный номер: RFMEFI61317X0073).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rowell R.M., Pettersen R., Han J.S. et al. Handbook of wood chemistry and wood composites. Boca Raton. Fla.: CRC Press, 2005. P. 9.
2. Liu W.-J., Jiang H., Yu H.-Q. // Green Chem. 2015. V. 17. P. 4888.
3. Rabinovich M.L. // Proc. 2nd Nordic Wood Biorefinery Conference. Helsinki, Finland, 2009. P. 111.
4. Hu T.Q. Chemical Modification, properties, and usage of lignin. N.Y.: Springer, 2002.
5. Подиков М.В., Передерий М.А., Карасева М.С. и др. // Рос. нанотехнологии. 2007. Т. 1. № 1–2. С. 153.
6. Buttress A.J., Binner E.P., Palade C.Y. et al. // Chem. Eng. J. 2016. V. 283. P. 215.
7. Robinson J., Dodds C., Stavrinides A. et al. // Energy Fuels. 2015. V. 29. P. 1701.
8. Bu Q., Lei H., Wang L. et al. // Bioresour. Technol. 2014. V. 162. P. 142.
9. Fan L., Chen P., Zhang Y. et al. // Ibid. 2017. V. 225. P. 199.
10. Liu S., Xie Q., Zhang B. et al. // Ibid. 2016. V. 204. P. 164.
11. Yunpu W., Leilei D., Liangliang F. et al. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2016. V. 119 P. 104.
12. Mushtaq F., Mat R., Ani F.N. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2014. V. 39. P. 555.
13. Collard F.X., Blin J. // Ibid. 2014. V. 38. P. 594.
14. Арапова О.В., Бондаренко Г.Н., Чистяков А.В. и др. // ЖФХ. 2017. № 9. С. 1520.
15. Подиков М.В., Передерий М.А., Чистяков А.В. и др. // Химия твердого топлива. 2012. № 2. С. 55.
16. Подиков М.В., Передерий М.А., Карасева М.С. и др. // Научные технологии. 2007. Т. 8. № 4. С. 58.