



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ЦЕЛУЛОЗА, ХАРТИЯ И ПОЛИГРАФИЯ”

инж. Теменужка Христова Радойкова

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

ПОЛУЧАВАНЕ, ИЗСЛЕДВАНЕ И ПРИЛОЖЕНИЕ НА НИСКОМОЛЕКУЛНИ ФЕНОЛНИ СЪЕДИНЕНИЯ ОТ РАСТИТЕЛНА БИОМАСА

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност

„Технология, механизация и автоматизация на лесохимичните производства”

Научни ръководители: Проф. д-тн инж. Санчи Ненкова

Доц. д-р инж. Кирил Станулов

Научно жури:

1. Доц. д-р Иво Вълчев
2. Проф. д-тн Санчи Ненкова
3. Доц. д-р Красимир Савов
4. Доц. д-р Станка Недева
5. Доц. д-р Тодор Паличев

София, 2011

Дисертационният труд е написан на 122 страници и съдържа 9 схеми, 55 фигури и 23 таблици. Цитирани са 138 източника. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата не съответстват на тези в дисертацията.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Целулоза, хартия и полиграфия”, състояло се на 21.06.2011г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 24.10.2011г. от 14 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

ВЪВЕДЕНИЕ

Съвременната химическа индустрия се базира на изкопаемите горива - въглища, нефт и природен газ и тъй като запасите от тях са ограничени, една от основните задачи на промишлеността е пълното, многостранно и възможно най-ефективно оползотворяване на суровините и материалите.

Химичното преработване на дървесината до целеви продукти като целулоза и монозахари е свързано с отделяне на около една трета от нея под формата на лигнинов компонент като отпадък. С нарастване на интереса към биоетанолното производство от растителни субстрати отново възниква въпроса за оползотворяването на основния отпадък –лигнина. Благодарение на особеностите на своята химична структура той представлява потенциален източник за ценни продукти, с възможности за приложение в много и различни области.

Получаването на продукти с приложна значимост от отпадъчни дървесни материали, съдържащи лигнин има редица екологични предимства. След отстраняването на оловните антидетонационни добавки за бензини широка употреба получиха кислородсъдържащите високооктанови добавки т. нар. оксигенати, към които принадлежи и биоетанолът. Основно предимство на биогоривата и оксигенатите е понижаване на емисиите от CO_x и NO_x , в сравнение с получените от нефта горива. Един от най-използваните в момента оксигенати - метил-третичен бутилов етер (МТБЕ) е с превъзходни високооктанови характеристики, но с висока летливост и разтворимост във вода и ниска биоразложимост, водещи до замърсяване на въздуха и подпочвените води. За повишаване химическата стабилност на горивата широко приложение намират фенолни съединения с обемисти групи като заместители в ароматното ядро. В този аспект лигнинът, съдържащ се в отпадните дървесни материали е подходящ източник за получаване на такива съединения.

В този аспект, целта на настоящата дисертационна работа е получаването на нискомолекулни фенолни съединения от растителна биомаса (технически хидролизен лигнин, дървесина и дървесни кори) и изследване възможността за приложението им като добавки за повишаване на химичната стабилност на автомобилни бензини.

Във връзка с изпълнението на поставената цел са определени и следните основни задачи:

1. Установяване на оптималните условията за провеждане на алкална хидролиза на растителна биомаса (технически хидролизен лигнин, дървесина и дървесни кори) и постигане на по-висок добив от НМФС.
2. Разработване на метод за изолиране на получените нискомолекулни фенолни съединения (НМФС) и идентифицирането им.
3. Етерификация на получените НМФС с цел използването им като антидетонационна добавка за бензин.
4. Изследване на антиокислителните свойства на получените НМФС и възможността за използването им като инхибитори на окисление.

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ

ТХЛ – Технически хидролизен лигнин;
ААХЛ – Алкалноактивиран хидролизен лигнин;
ТХПЗ – Труднохидролизуеми полизахариди;
х.м.- Хидромодул;
МТБЕ – Метилтретичен бутилов етер;
ОЧ – Октаново число;
АРС- Антирадикална сила;
ДРРН• - радикал -1,1-дифенил-2-пиерилхидразил;
Gu – Гваяцил (3-метокси-4-хидроксифенил);
Sy – Сиригил (3,5-диметокси-4-хидроксифенил);
ДМС – Диметилсулфат;
НМФС – Нискомолекулни фенолни съединения;
R% – Степен на екстракция;
GC-MS анализ – Газхроматографски-Масспектрометричен анализ;
ИЧ – Инфрачервена спектроскопия;
R• – Алкилов радикал;
ROO• – Пероксиден радикал;
ROOH – Хидропероксид;
InH – Инхибитор на окислението;
Оксигенати – Високооктанови кислородсъдържащи компоненти;

ИЗПОЛЗВАНИ ТРИВИАЛНИ НАИМЕНОВАНИЯ

Антрахинон – атрацен-9,10 дион
Сиригил – 2,6-диметоксифенол;
Гваякол – 2-метоксифенол;
Сиригилев алдехид – 4-хидрокси-3,5 диметоксибензалдехид;
Ванилин –4-хидрокси-3-метоксибензалдехид;
Ванилинова киселина – 4-хидрокси-3-метоксибензоена киселина;
Евгенол – 2-метокси-4-(проп-2-енил)фенол;
Пропилевгенол – 4-алил-2-бутоксифенол;
Катехол – 2-хидроксифенол;
4-метилгваякол – 2-метокси-4-метилфенол;
4-винилфенол – 4-етенилфенол;
4-винилгваякол – 4-етенил-2-метоксифенол;
Хомованилин – 4-етил-2-метоксифенол;
Йонол – 2, 6 ди-трет-бутил-4-метилфенол;
Тетралин – 1,2,3,4-тетрахидронафтален;

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ И ОБСЪЖДАНЕ НА РЕЗУЛТАТИТЕ

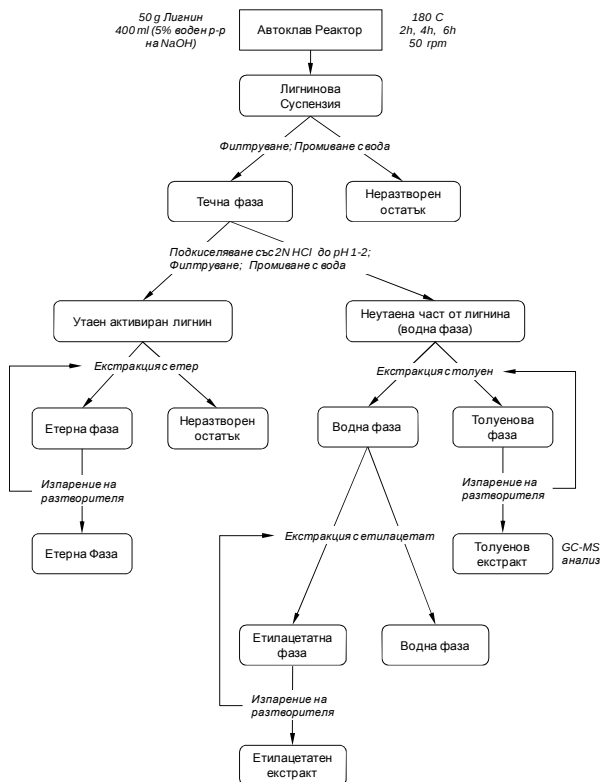
1. АЛКАЛНА ХИДРОЛИЗА НА РАСТИТЕЛНА БИОМАСА

Методика на експеримента

Принципната схема на процеса за получаване на нискомолекулни фенолни съединения (НМФС) от растителна биомаса (ТХЛ, кори от топола и тополова дървесина) е показана на фигура 1 [129].

Резултатите за количествата на хидролизни продукти, представени в този раздел са изчислени на базата на 5 еднакви експеримента за всеки вид суровина, като стандартното отклонението е в рамките на 6 % от средната стойност.

Алкалната хидролиза на стърготините от тополова дървесина бе проведена в присъствието на катализатор антрахинон в количество 0,5 тегл% спрямо суровината, с цел да намали количеството на деструктирани захари в алкалния лигнинов разтвор, а също така да спомогне за по-бързо разкъсване на β -стерните връзки в лигнина.



Фиг. 1. Принципна схема за получаване на нискомолекулни фенолни съединения от лигнин.

Таблица 1. Влияние на продължителността на алкална деструкция и концентрацията на NaOH върху добива на лигнинови продукти (температура 180°C, хидромодел 1:8)

Продължителност на алкална деструкция [h]	Концентрация на NaOH [%]	Неразтворен остатък	Разтворен ТХЛ	Разтворен ТХЛ					
				Утаен активиран лигнин		Неутаена част във водната фаза		Толуенов екстракт от водна фаза	
				[%] от изходния лигнин	[%] от разтворената	[%] от изходния лигнин	[%] от разтворената	[%] от изходния лигнин	[%] от разтворената
2	3	63.21	36.79	26.41	71.79	10.38	28.21	0.32	0.87
	5	33.62	66.38	53.80	81.05	12.58	18.95	0.46	0.69
	7	28.70	71.30	54.80	76.86	16.50	23.14	0.49	0.69
4	3	47.21	52.79	34.78	65.88	18.01	34.12	0.66	1.25
	5	7.09	92.91	71.15	76.58	21.76	23.42	0.76	0.82
	7	6.17	93.83	71.35	76.04	22.48	23.96	0.82	0.87
6	3	43.14	56.86	35.83	63.01	21.03	36.99	0.86	1.51
	5	5.13	94.87	73.07	77.02	21.80	22.98	1.11	1.17
	7	4.47	95.53	73.12	76.54	22.41	23.46	1.15	1.20

Таблица 2. Влияние на хидромодела при алкалното обработване на ТХЛ (температура 180°C, 5% NaOH, продължителност 6 h)

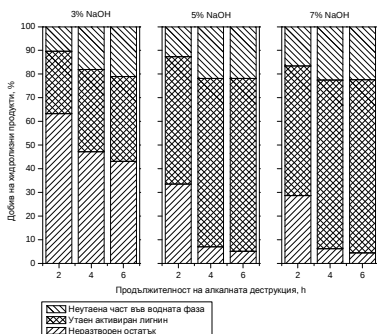
Хидромодел	Неразтворен остатък	Разтворен ТХЛ	Разтворен ТХЛ					
			Утаен активиран Лигнин		Неутаена част във водната фаза		Толуенов екстракт от водна фаза	
			[%] от изходния лигнин	[%] от разтворената	[%] от изходния лигнин	[%] от разтворената	[%] от изходния лигнин	[%] от разтворената
1:6	14.34	85.66	66.22	77.31	19.44	22.69	1.00	1.17
1:8	5.13	94.87	73.07	77.02	21.80	22.98	1.11	1.17
1:10	5.02	94.98	72.92	76.77	22.06	23.23	1.33	1.40

Провежда се трикратна екстракция на получената при обработването неутаена част от лигнина при съотношение толуен/водна фаза 1:5. Това съотношение органична: водна фаза бе определено от нас като оптимално. Получените екстракти са анализирани на газ-хроматографски/мас-спектрометричен анализ (GC-MS).

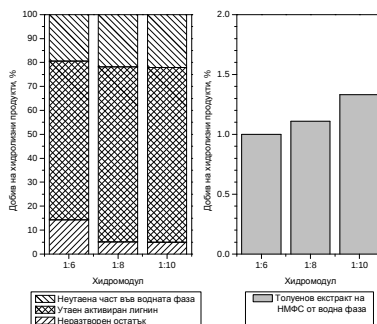
Резултати на експеримента

1.1. Алкална хидролиза на технически хидролизен лигнин

Проследено бе влиянието на някои фактори върху добива на лигнинови продукти в тава число и НМФС от ТХЛ като: концентрация на NaOH, хидромодул и продължителност на процеса (фиг.2- 4, табл. 1, 2).



Фиг. 2. Добив на лигнинови продукти от ТХЛ при различни условия



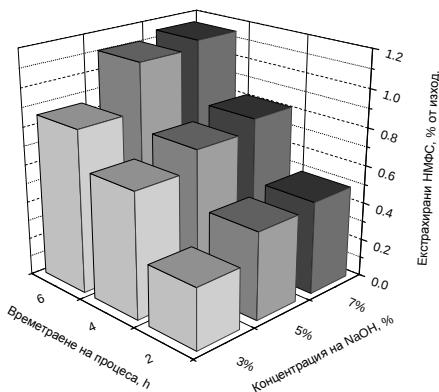
Фиг.3. Влияние на хидромодула 5% NaOH; 6 h

Представените резултати показват, че с увеличаване на концентрацията на NaOH от 3 на 5% драстично се повишава разтворимостта на лигнина, а в следствие и добива на утаен активиран лигнин при еднакви други условия. При шестчасовото обработване с 3% NaOH неразтвореният остатък е 43% от изходния лигнин, докато при 5 и 7% NaOH (табл. 1) е около 5% от изходния ТХЛ. Нашите изследвания показаха, че добивът на ААХЛ се влияе най-силно от концентрацията на натриевата основа. Количеството на утаен ААХЛ, получен при еднаква продължителност на процеса нараства двойно с увеличаване на концентрацията на основата от 3 на 5%. Докато при последващото увеличение на 7% NaOH количеството на полученият ААХЛ се запазва същото, а именно около 73% от изходния лигнин за 6 часово обработване.

Продължителността на процеса също оказва съществено влияние върху разтворимостта на ТХЛ и добива на ААХЛ. При повишаване на продължителността от 2 на 4 часа се наблюдава по-значително повишение на разтворимостта, съответно от 66% разтворена част от ТХЛ при 2 часа тя нараства до 93% за 4 часа и 95% за 6

часа (за 5 % NaOH и х. м 1:8). Количеството на утаен ААХЛ, получен при 2 часа е 54%, при 4 часа- 71% и при 6 часа достига 73% от изходния ТХЛ.

Повишението на хидромодулът от 1:6 на 1:8 повишава разтворимостта на ТХЛ с около 10%, докато последващото повишаване на 1:10 практически не оказва влияние върху разтворимостта на ТХЛ и върху добива на утаен активиран лигнин. Въпреки това запазване на количествата от хидролизни продукти, повишението на хидромодула води до повишаване на добива на НМФС.



Фигура 4. Влияние на различните фактори върху добива на НМФС от ТХЛ.

Проба	ТХП [%] от пробата
Изходен ТХЛ	24,23
Утаен активиран лигнин, 4h	1,69
Утаен активиран лигнин, 6h	4,22
Неразтворен остатък, 4h	27,65
Неразтворен остатък, 6h	32,78

Таблица 3. Съдържание на ТХПЗ в отделните лигнинови фракции

От проведените изследвания се установи, че повишаването и на трите фактора (време, хидромодул и концентрация на NaOH) води до повишаване на количеството разтворен ТХЛ, като добива както на алкално активиран хидролизен лигнин, така и на нискомолекулни фенолни съединения се повишава. Установи се, че най-голямо влияние върху добива на НМФС оказва продължителността на процеса. Най-висок добив на НМФС от технически хидролизен лигнин бе получен при следните условия: продължителност 6 часа, 5% NaOH и х.м- 1:10, при което добивът на НМФС е 1.33% от изходния ТХЛ.

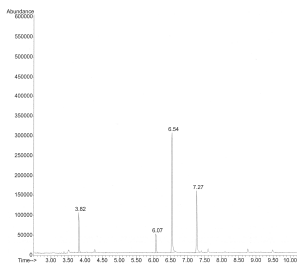
Нашите изследвания потвърдиха научните данни, че 5%-ния разтвор на NaOH е най-подходящ за обработване на ТХЛ с цел получаване на ААХЛ, тъй като повишаването на концентрацията на NaOH на 7% почти не променя количеството на ААХЛ при продължителност на процеса 6 часа (табл.1, фиг.2).

В таблица 3 са представени данните за съдържанието на ТХПЗ в изходния лигнин, в неразтворения остатък и в утаения активиран лигнин, получени при 4 и 6 часовата деструкция.

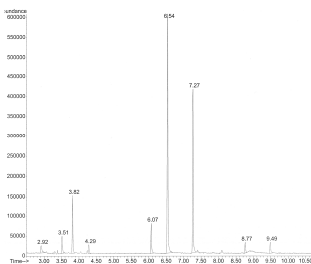
Установи се, че полученият активиран лигнин е освободен от труднохидролизуемите полизахариди (ТХП), съдържащи се в изходния. Основна част от тези полизахариди са деструктурирани и се намират в неутаената водна част. Неразтвореният остатък, получен при хидролизата съдържа труднохидролизуеми полизахариди 30% и здраво свързан с тях лигнин. Утаеният ААХЛ е с по-висока реакционна способност от изходния хидролизен лигнин [76, 131] и може да бъде

използван за получаване на азобагрила [74], за модифициране на дървесина [75] или като пълнител в каучуковата промишленост [132].

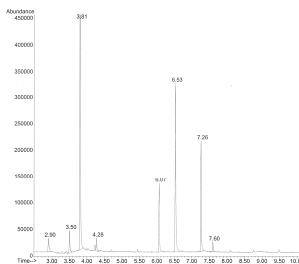
На Фиг. 5, 6 и 7 са показани хроматограмите на получените при различна продължителност на процеса екстракти. Данните от проведения GC-MS анализ са показани в Таблица 4.



Фиг. 5 НМФС от ТХЛ
5% NaOH; х.м - 1:8; 2 h



Фиг. 6 НМФС от ТХЛ
5% NaOH; х.м - 1:8; 4 h



Фиг. 7 НМФС от ТХЛ
5% NaOH; х.м - 1:8; 6 h

Таблица 4. Идентифицирани мономерни съединения (5% NaOH , х.м- 1:8)

Съединение	Алкално обработване 2h		Алкално обработване 4h		Алкално обработване 6h	
	Време на задържане, min	Площ, %	Време на задържане, min	Площ, %	Време на задържане, min	Площ, %
Фенол	-	-	2.91	2.49	2.91	2.01
*	-	-	3.51	3.18	3.51	2.59
2-метоксифенол	3.82	14.68	3.82	9.00	3.81	56.80
*	-	-	4.29	1.58	4.28	1.43
2,6-диметоксифенол	6.07	7.77	6.07	5.00	6.07	6.68
4-хидрокси-3-метоксифенил метоксибензалдехид (ванилин)	6.54	51.41	6.54	45.08	6.53	18.48
1-[4-хидрокси-3-метоксифенил] етанон	7.27	26.14	7.27	29.06	7.26	10.96
*	-	-	-	-	7.60	1.05
4-хидрокси-3,5-диметоксифенил метоксибензалдехид (сирингилов алдехид)	-	-	8.77	2.15	-	-
1-[4-хидрокси-3,5-диметоксифенил] етанон	-	-	9.49	2.46	-	-

* неидентифицирани съединения.

Проведените изследвания показват, че основните продукти получени при хидролизата на ТХЛ са: 2-метоксифенол, 2,6-диметоксифенол, ванилин и 1-(4-хидрокси-3-метоксифенил) етанон. Основна част от тях са съединения, съдържащи една метоксилна група, тъй като изходният ТХЛ е получен от преработване на иглолистна дървесина, в която основните мономерни звена са от гваяцилов тип.

От данните за състава на толуеновите екстракти, получени при алкално обработване на ТХЛ става ясно, че по-малката продължителност води не само до по-нисък добив на НМФС (табл. 1), но и до разлика в състава на получените екстракти. При 2 и 4 часовото обработване основните продукти са 4-хидрокси-3-метоксибензалдехид (ванилин), съответно – 51.41% и 45.08% от получените НМФС и 1-(4-хидрокси-3-метоксифенил) етанон – 26.14 и 29.04%. Това вероятно се дължи на факта, че намаленото време на обработване не е достатъчно за деструкция до метоксифеноли. При шест часовото обработване основните продукти са 2-метоксифенол (56.8%) и 2,6-диметоксифенол (18.48%).

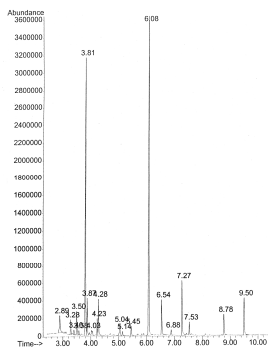
На фиг. 8 и 9 са показани примерни хроматограми на екстракти, получените от ТХЛ от смесен тип дървесина при различни условия. Данните от проведения GC-MS анализ са представени в Таблица 5.

Както се вижда от представените резултати основните съединения получени при шест-часовата хидролиза на ТХЛ са 2-метоксифенол и 2,6- диметоксифенол. Количеството на тези съединения варира в отделните изследвания, поради разлика в произхода на изходният ТХЛ.

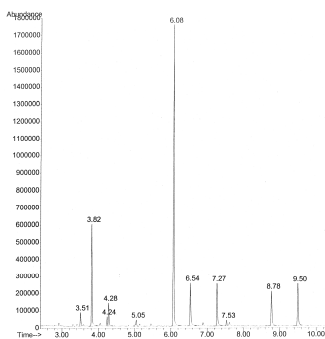
Таблица 5. Идентифицирани мономерни съединения от ТХЛ

Съединение	ТХЛ, 6h, 5%NaOH, х.м -1:10		ТХЛ, 6h, 7%NaOH, х.м -1:8	
	Време на задържане, min	Площ, %	Време на задържане, min	Площ, %
Фенол	2.91	2.93	-	-
*	3.50	2.37	3.51	1.94
2-метоксифенол	3.81	29.31	3.82	15.03
*	-	-	4.24	1.20
*	4.28	3.73	4.29	3.55
*	5.04	1.62	5.05	1.32
*	5.45	1.13	-	-
2,6-диметоксифенол	6.08	37.47	6.08	44.48
4-хидрокси-3-метоксибензалдехид (ванилин)	6.54	4.58	6.55	7.93
*	6.88	0.62	-	-
1-[4-хидрокси-3-метоксифенил] етанон	7.27	6.40	7.27	7.95
*	7.53	1.35	7.54	0.88
4-хидрокси-3,5-диметоксифенил (сирингилов алдехид)	8.78	2.97	8.77	6.89
1-[4-хидрокси-3,5-диметоксифенил] етанон	9.50	5.52	9.50	8.83

* неидентифицирани съединения.



Фиг. 8. НМФС от ТХЛ
6h; 5% NaOH; х.м -1:10



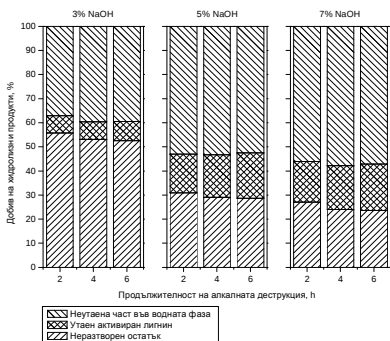
Фиг. 9. НМФС от ТХЛ
6h; 7% NaOH; х.м - 1:8

1.2. Алкална хидролиза на кори от топола

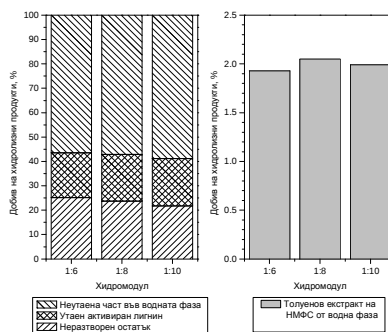
Химичният състав на използваните в изследванията кори от топола и тополова дървесина е определен [133] и представен в табл. 6.

Таблица 6. Химичен състав на кори от топола и тополова дървесина

Проба от топола	Съдържание на: %		
	Пентозани	Целулоза	Лигнин
Кори	20.10	35.80	37.22
Дървесина	18.50	43.85	25.20



Фиг. 10. Добив на хидролизни продукти
от тополови кори
180°C; х.м. 1:8



Фиг. 11. Влияние на хидромодула
7% NaOH; 6 h

Резултатите, представени на фиг. 10 и 11 и в таблици 7 и 8 показваха, че с увеличаване на концентрацията на NaOH от 3 на 5%, се повишава значително деструкцията на компонентите на корите, а също така и количеството на

Таблица 7. Влияние на продължителността на алкална хидролиза и концентрацията на NaOH върху добива на хидролизни продукти от кори от тополя. (температура 180°С, хидромодул 1:8)

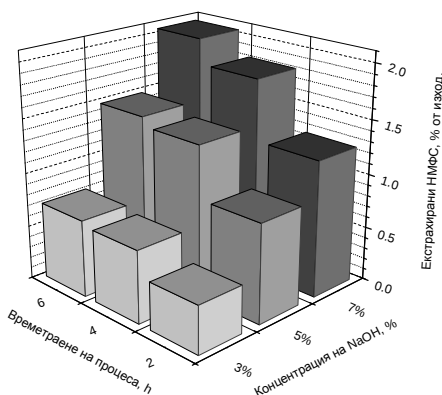
Продължителност на алкална деструкция [h]	Концентрация на NaOH [%]	Неразтворен остатък	Разтворена част	Разтворена част					
				Утаен лигнин		Неутаена част във водната фаза		Толуенов екстракт от водна фаза	
				[%] от изходните кори	[%] от разтворената част	[%] от изходните кори	[%] от разтворената част	[%] от изходните кори	[%] от разтворената част
2	3	55.78	44.22	7.12	16.10	37.10	83.90	0.44	1.00
	5	30.91	69.09	16.05	23.23	53.04	76.77	0.91	1.32
	7	27.03	72.97	16.97	23.26	56.00	76.74	1.26	1.73
4	3	53.12	46.88	7.32	15.61	39.56	84.39	0.67	1.43
	5	28.98	71.02	17.79	25.05	53.23	74.95	1.40	1.97
	7	24.05	75.95	18.15	23.90	57.80	76.10	1.82	2.40
6	3	52.60	47.40	7.91	16.69	39.49	83.31	0.71	1.50
	5	28.65	71.35	18.80	26.35	52.55	73.65	1.48	2.07
	7	23.65	76.35	19.25	25.21	57.10	74.79	2.05	2.69

Таблица 8. Влияние на хидромодула върху добива на хидролизни продукти от кори от тополя (температура 180°С, 7% NaOH, продължителност 6 h)

Хидромодул	Неразтворен остатък	Разтворена част	Разтворена част					
			Утаен лигнин		Неутаена част във водната фаза		Толуенов екстракт от водна фаза	
			[%] от изходните кори	[%] от разтворената част	[%] от изходните кори	[%] от разтворената част	[%] от изходните кори	[%] от разтворената част
1:6	25.24	74.76	18.31	24.49	56.45	75.51	1.93	2.58
1:8	23.65	76.35	19.25	25.21	57.10	74.79	2.05	2.69
1:10	21.75	78.25	19.42	24.82	58.83	75.18	1.99	2.54

разтворения, и след това утаен лигнин. Като макар и в по-малка степен, тази тенденция се запазва и при последващото повишаване на концентрацията на 7% NaOH. Количеството на утаен лигнин от кори нараства повече от 2 пъти при повишаване на концентрацията от 3 на 5%. При повишаване на продължителността на процеса при еднакви други условия леко се повишава разтворимостта на корите, а също така и количеството на утаения лигнин. При 4 и 6 часа и концентрация на основата 5 и 7% количествата на разтворената част, неразтворения остатък и утаения лигнин са сходни, но добивът на НМФС продължава да нараства.

Установено бе, че при шест часовото обработване и концентрация на NaOH от 7%, хидроמודулът не влияе съществено върху добива на НМФС от кори. Получените стойности за добив на НМФС от кори на топола са сходни, но ние не препоръчваме използването на по-нисък хидроמודул от 1:8, за да се осигури подходяща течна реакционна среда.

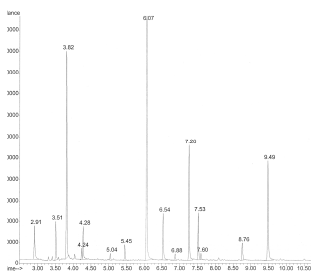


Фигура 12. Влияние на различните фактори върху добива на НМФС от кори от топола

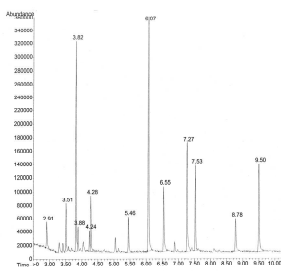
От проведените изследвания се установи, че повишаването на продължителността на процеса и на концентрацията на NaOH води до повишаване на количеството нискомолекулни фенолни съединения. Отново при промяна на продължителността от 2 на 4 часа добивът на НМФС се увеличава в по-голяма степен, отколкото при последващото увеличение на 6 часа. При промяна на концентрацията на NaOH от 3 на 5% при еднакви други условия, количеството на НМФС се увеличава двойно, като тази тенденция продължава и при последващото повишаване на 7% (фигура 12).

Най-висок добив на НМФС от кори бе получен с 7% NaOH в продължение на 6 часа и хидроמודул 1:8, като добива на НМФС е 2.05% от изходните кори.

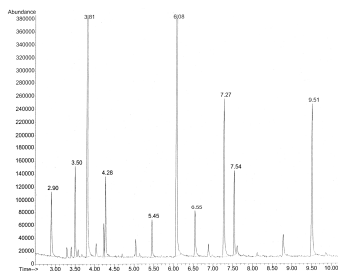
На фигури 13, 14 и 15 са показани хроматограмите на толуенови екстракти, получени от разтворената част след алкално обработване на тополови кори при различни условия.



Фиг. 13. НМФС от кори
4h; 5% NaOH; х.м. - 1:8



Фиг. 14. НМФС от кори
6h; 7% NaOH; х.м - 1:10



Фиг. 15. НМФС от кори
6h; 5% NaOH; х.м. - 1:8

Таблица 9. Идентифицирани съединения от кори от топола.

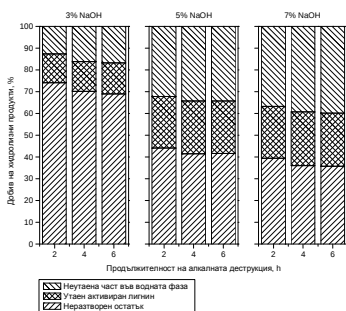
Съединение	Време на задържа-не, min	5% NaOH 4h х.м. 1:8	7% NaOH 6h х.м. 1:10	5% NaOH 6h х.м. 1:8
		Площ, %	Площ, %	Площ, %
Фенол	2.91	3.85	2.58	3.47
*	3.51	3.03	3.63	3.93
2-метоксифенол	3.82	16.44	15.86	23.93
*	-	-	1.95	4.03
*	4.24	0.81	1.39	-
*	4.28	2.86	4.51	-
*	5.05	0.53	-	-
4-етил-2-метоксифенол	5.45	1.42	3.17	2.07
2,6-диметоксифенол	6.07	37.84	29.38	36.71
4-хидрокси-3-метоксибензалдехид (ванилин)	6.53	4.48	6.67	2.92
4-хидрокси-3-метоксибензоена киселина; (ванилинова киселина)	6.88	0.64	-	-
1-[4-хидрокси-3-метоксифенил] етанон	7.26	10.21	10.52	8.83
*	7.52	3.97	6.71	4.20
*	7.60	0.72	-	-
4-хидрокси-3,5-диметоксибензалдехид (сирингилов алдехид)	8.76	1.92	3.59	-
1-[4-хидрокси-3,5-диметоксифенил] етанон	9.49	11.28	10.04	9.91

* неидентифицирани съединения.

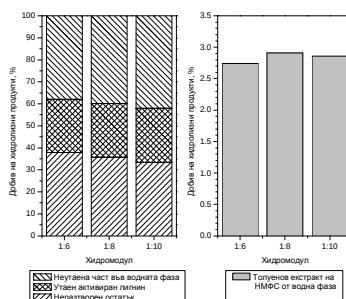
Основните продукти получени при хидролизата на кори от топола са: 2-метоксифенол, 2,6-диметоксифенол, 1-(4-хидрокси-3-метоксифенил) етанон и 1-[4-хидрокси-3,5-диметоксифенил] етанон. При всички изследвания въпреки слабото вариране, количеството на 2,6-диметоксифенол е значително по-високо (30-38% от получените НМФС) от количеството на 2-метоксифенол (около 16-24%). Това се дължи на факта, че е обработвана кора от широколистна дървесина, в която преобладава лигнин със сиригилни звена.

1.3. Алкална хидролиза на тополова дървесина

Количествата на продуктите, получени при алкалната деструкция на стърготини от топола са представени в табл.10. Влиянието на изследваните фактори върху добива на хидролизни продукти в това число и НМФС е представено графично на фигури 16, 17 и 18.



Фиг. 16. Добив на хидролизни продукти от тополова дървесина 180°C; х.м- 1:8; антрахинон 0,5%



Фигура 17. Влияние на хидромодела 7% NaOH; 6 h; 0,5% антрахинон

Проведените експерименти показаха, че както и при разгледаните по-рано суровинни материали (ТХЛ и кори от топола) с увеличаване на концентрацията на NaOH от 3 на 5% се повишава значително деструкцията на компонентите на дървесината, а също така и количеството на разтворения, и след това утаен лигнин. Като макар и в доста по-малка степен, тази тенденция се запазва и при последващото повишаване на концентрацията на 7% NaOH. Количеството на утаен лигнин от тополова дървесина нараства значително при повишаване на концентрацията от 3 на 5%, докато при следващото повишаване на 7% добива на утаен лигнин почти не се променя.

При увеличаване на продължителността на процеса от 2 на 4 часа деструкцията на компонентите на дървесината леко се повишава (при еднакви други условия), и при 6 часа количеството разтворената част и на утаеният лигнин започва да се понижава. Вероятна причина за това е протичането на кондензационни реакции в лигнина. Близките стойности за добива на хидролизни продукти при различна продължителност на процеса вероятно се

Таблица 10. Влияние на продължителността на алкална деструкция и концентрацията на NaOH върху добива на хидролизни продукти от тополова дървесина (температура 180°C, хидромодел 1:8, антрахинон 0,5%)

Продължителност на алкална деструкция [h]	Концентрация на NaOH [%]	Неразтворен остатък	Разтворена част	Разтворена част									
				Утаен лигнин				Неутраена част във водната фаза				Толуенов екстракт от водна фаза	
				[%] от изходната дървесина	[%] от изходната дървесина	[%] от разтворената част	[%] от изходната дървесина	[%] от изходната дървесина	[%] от разтворената част	[%] от изходната дървесина	[%] от разтворената част		
2	3	74.17	25.83	13.23	51.22	12.60	48.76	0.76	2.94				
	5	44.15	55.85	23.63	42.31	32.22	57.69	1.58	2.83				
	7	39.41	60.59	23.80	39.28	36.79	60.72	2.19	3.61				
4	3	70.24	29.76	13.60	45.70	16.16	54.29	1.07	3.60				
	5	41.50	58.50	24.34	41.61	34.16	58.39	1.94	3.32				
	7	36.12	63.88	24.61	38.53	39.27	61.47	2.52	3.94				
6	3	69.10	30.90	14.16	45.83	16.74	54.20	1.23	3.98				
	5	41.64	58.36	24.12	41.33	34.24	58.66	2.24	3.84				
	7	35.77	64.23	24.42	38.02	39.81	61.97	2.91	4.53				

Таблица 11. Влияние на хидромодела върху добива на хидролизни продукти от тополова дървесина (температура 180°C, 7% NaOH, продължителност 6 h, антрахинон 0,5%)

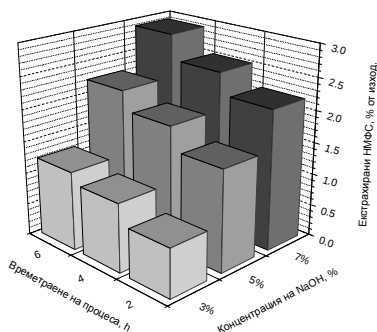
Хидромодел	Неразтворен остатък	Разтворена част	Разтворена част					
			Утаен лигнин		Неутаена част във водната фаза		Толуенов екстракт от водна фаза	
			[%] от изходната дървесина	[%] от разтворената част	[%] от изходната дървесина	[%] от разтворената част	[%] от изходната дървесина	[%] от разтворената част
1:6	37.89	62.11	24.18	38.93	37.93	61.07	2.74	4.41
1:8	35.77	64.23	24.42	38.02	39.81	61.98	2.91	4.53
1:10	33.44	66.56	24.59	36.94	41.97	63.06	2.86	4.29

дължи на действието на катализатора антрахинон, който спомага за отделянето на по-голямо количество лигнин, съдържащ се в дървесината, запазвайки целулозната част от деструкция.

Към компонентите на неутаената водна част са включени освен продукти от деструкцията на лигнина и продукти от деструкцията на хемицелулозите.

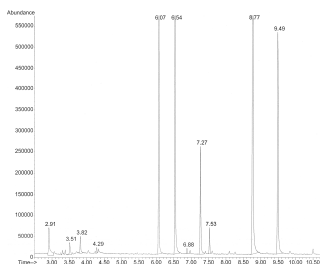
Установено бе, че при шест часовото обработване и концентрация на NaOH - 7%, хидромодулът не влияе съществено върху добива на хидролизни продукти. При вариране на хидромодула са получени сходно количеството НМФС от дървесина.

Макар че, при различната продължителност стойностите за хидролизираната част от дървесината и утаен лигнин почти не се променят, повишаването на продължителността на процеса както и концентрация на NaOH води до повишаване на количеството нискомолекулни фенолни съединения. При повишаване на концентрацията на NaOH от 3 на 5% при еднакви други условия, количеството на НМФС нараства два пъти, като тази тенденция продължава и при последващото повишаване на 7% NaOH.

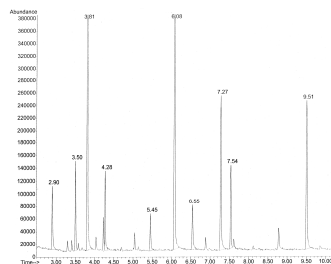


Фиг. 18. Влияние на различните фактори върху добива на НМФС от тополова дървесина

Най-висок добив на НМФС бе получен при обработване на тополова дървесина с 7% NaOH в продължение на 6 часа и хидромодул- 1:8, като добива на НМФС е 2.91% от изходната дървесина.



Фиг. 19. НМФС от тополова дървесина
5% NaOH; х.м. - 1:8; 2h



Фиг. 20. НМФС от тополова дървесина
5% NaOH; х.м. - 1:8; 6h

Съставът на екстрактите, получени при обработването на тополова дървесина са показани на фигури 19 и 20. Данните от хроматограмите са представени в табл. 12.

Таблица 12. Идентифицирани съединения от тополова дървесина.

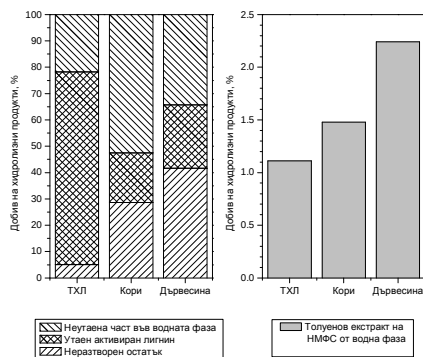
Съединение	Дървесина, 2h		Дървесина, 6h	
	Време на задържане, min	Площ, %	Време на задържане, min	Площ, %
Фенол	2.91	2.58	2.91	3.21
*	3.51	0.86	3.51	3.64
2-метоксифенол	3.82	0.94	3.81	23.11
*	4.29	0.26	4.28	4.23
4-етил-2-метоксифенол	-	-	5.46	1.03
2,6-диметоксифенол	6.08	13.75	6.08	38.04
4-хидрокси-3-метоксибензалдехид (ванилин)	6.54	20.74	6.55	3.01
4-хидрокси-3-метоксибензоена киселина; (ванилинова киселина)	6.88	0.28	-	-
1-[4-хидрокси-3-метоксифенил] етанон	7.27	5.70	7.27	8.74
*	7.53	1.23	7.54	4.18
4-хидрокси-3,5-диметоксибензалдехид (сирингилов алдехид)	8.77	39.50	8.78	0.76
1-[4-хидрокси-3,5-диметоксифенил] етанон	9.49	14.16	9.51	10.05

* неидентифицирани съединения.

От показаните резултати се вижда, че при обработване на дървесината в продължение на 2 часа води до получаването на 39.50 % сирингилов алдехид, на ванилин 20.74% и на 14.16% 1-[4-хидрокси-3,5 диметоксифенил] етанон, този състав вероятно се дължи на късото време на обработване, аналогично на резултатите, получени за ТХЛ. При продължителност на процеса 6 часа основните НМФС са 2-метоксифенол (23.11%) и 2,6-диметоксифенол (38.04). Едно сравнение на продуктите, получени при хидролиза на тополова дървесина, кори от топола и ТХЛ е представено в табл.13 и фигура 21.

Таблица 13. Количество на продуктите, получени при алкално обработване (продължителност 6 h, 5% NaOH, х.м. -1:8 и температура 180°C).

Суровина	Неразт. остатък	Разт. част	Разтворена част					
			Утаен лигнин		Неутаена част във водната фаза		Толуенов екстракт от водна фаза	
	[%] от изход. суровина	[%] от изход. суровина	[%] от изход. суровина	[%] от разт. част	[%] от изход. суровина	[%] от разт. част	[%] от изход. суровина	[%] от разт. част
ТХЛ	5.13	94.87	73.07	77.02	21.80	22.98	1.11	1.17
Кори	28.65	71.35	18.80	26.35	52.55	73.65	1.48	2.07
Дървесина	41.64	58.36	24.12	41.33	34.24	58.66	2.24	3.84



Фиг.21. Продукти, получени при хидролиза на растителна биомаса (180°C; 6h; 5% NaOH; х.м. - 1:8)

От проведените изследвания се установи, че въпреки по-високото съдържание на лигнин в корите (37.40%), в сравнение с дървесината (24.70%) при хидролиза на дървесината по-голяма част от съдържащия се в нея лигнин се разтваря и добивът на НМФС е по-висок от този при корите. Това вероятно се дължи на добавения към дървесината катализатор антрахинон, който спомага не само за предпазване на полизахаридите от деструкция, но и за деструкция на лигнина и откъсване на фрагменти от него като НМФС, а също и на факта, че лигнинът в корите е по-кондензиран. В резултат на което, добивът на НМФС от чиста дървесина е 2.23 % от изх.суровина, а от кори 1.48 % от изх.суровина. Прави впечатление по-ниският добив на НМФС при хидролиза на ТХЛ - 1.11% от изх.суровина при еднакви условия на процеса. Това вероятно се дължи на значително по-кондензираната структура на ТХЛ. Доказателство, за което е и факта, че при хидролиза на дървесината и дървесните кори се получават в по-голямо количество мономерни феноли като: фенол, 4-етил-2-метоксифенол, вероятно и други неидентифицирани фенолни съединения, излизаци на хроматограмата преди 2,6-диметоксифенола. (фиг. 13-15 и 20, табл. 9 и 12).

Нашите изследвания върху алкалната хидролиза на различни типове растителна биомаса (ТХЛ, дървесина и дървесни кори) показаха едно и също поведение при промяна на параметрите на процеса. А именно, с повишаване на продължителността на процеса и концентрацията на NaOH се повишава и добива на НМФС. Това се дължи на по-голямата степен на деструкция, която настъпва в лигниновата макромолекула.

ЕКСТРАКЦИЯ НА НИСКОМОЛЕКУЛНИ ФЕНОЛНИ СЪЕДИНЕНИЯ

1.4. Определяне на оптималните параметри за екстракция на НМФС от водната фаза с толуен

Степента на екстракция ($R\%$) на органични съединения в редица случаи зависи както от рН на водната фаза, така и от броя на проведените екстракции [136] затова представляваше интерес да се проследи тяхното влияние върху екстрахирането на нискомолекулните фенолни съединения, получени при алкалната деструкция на ТХЛ.

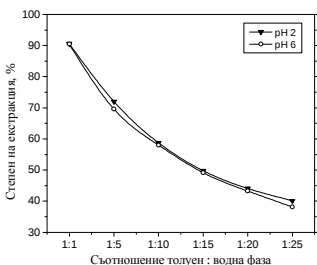
Методика на експеримента

Проведена бе еднократна екстракция с 10.00 ml толуен от разтвори, съдържащи 0.10 ml 2-метоксифенол при обем на водната фаза - 10, 50, 100, 150, 200, 250 ml (рН 2 и рН 6, респективно). Беше проведена и трикратна екстракция на 0.10 ml 2-метоксифенол с 10.00 ml толуен при обем на водната фаза 50, съответно 100 ml (рН 2, рН 6). Всички екстракции бяха с продължителност 2 min. За еталон беше използван разтвор на 0.10 ml 2-метоксифенол (Merck) в 10.00 ml толуен. Съдържанието на 2- метоксифенол (% от площите) в получените екстракти и в еталона бе определено чрез газ-хроматографски анализ. Извършена бе статистическа обработка на данните от отделните екстракции.

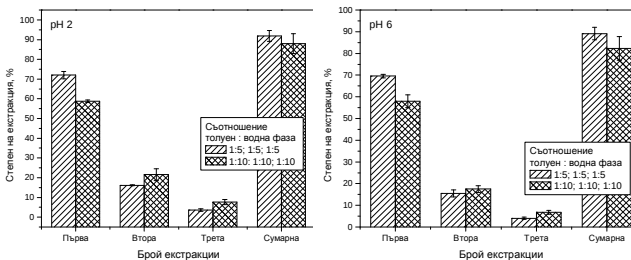
Резултати на експеримента

На фигура 22, табл.14 са представени резултатите от проведената еднократна екстракция. На Фигура 23, табл. 15 са представени резултатите от проведените трикратни екстракции при съотношение органична фаза : водна фаза

- 1:5; 1:5; 1:5 при рН 2 и рН 6.
- 1:10; 1:10; 1:10 при рН 2 и рН 6



Фиг. 22. Еднократна екстракция



Фиг. 23. Трикратна екстракция

Табл. 14. Еднократна екстракция при рН 2 и рН 6 на водната фаза

Съотношение толуен : водна фаза	рН 2	рН 6
	R, %	R, %
1:1	90.56 ± 1.73	90.45 ± 1.66
1:5	72.02 ± 1.91	69.59 ± 0.77
1:10	58.76 ± 0.68	58.00 ± 2.94
1:15	49.78 ± 0.82	49.16 ± 1.46
1:20	44.11 ± 2.70	43.26 ± 2.54
1:25	40.16 ± 5.89	38.12 ± 0.76

Очевидно е, че рН на водната фаза в интервала 2-6 не оказва съществено влияние върху степента на екстракция.

Табл. 15. Трикратна екстракция

Екстракция	Съотношение толуен : водна фаза 1:5; 1:5; 1:5		Съотношение толуен : водна фаза 1:10; 1:10; 1:10	
	R, % при рН 2	R, % при рН 6	R, % при рН 2	R, % при рН 6
първа	72.02 ± 1.91	69.59 ± 0.77	58.76 ± 0.68	58.00 ± 2.94
втора	16.21 ± 0.23	15.49 ± 1.59	21.54 ± 3.03	17.53 ± 1.58
трета	3.62 ± 0.68	4.08 ± 0.51	7.65 ± 1.25	6.80 ± 0.89
сумарно	91.85 ± 2.82	89.16 ± 2.87	87.95 ± 4.96	82.33 ± 5.41

При еднократната екстракция на 2-метоксифенол от моделни разтвори при съотношение органична фаза : водна фаза 1:1, степента на екстракция е 90.56 ± 1.73 (рН 2) докато при трикратното екстрахиране и съотношение на фазите 1:5; 1:5; 1:5 се постига - 91.85 ± 2.82 (рН 2). С оглед на по-нисък разход на толуен се препоръчва трикратна екстракция (съотношение на фазите 1:5; 1:5; 1:5) на фенолните съединения, получени от деструкцията на лигнин. Тъй като рН на водната фаза след деструкцията на лигнина е ~ 2.0 , не се налага предварителна корекция.

1.5. Допълнителни екстракции

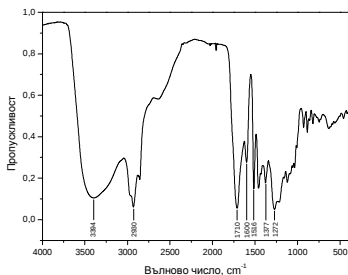
Методика на експеримента

Тъй като задачата е свързана с получаването на полезни нискомолекулни продукти от лигнин, интерес представляваше да се установи състава на нискомолекулните продукти, получени при хидролизата, оставащи във водната фаза след екстракцията с толуен. Двукратна екстракция с етилацетат при съотношение органична : водна фаза - 1:5 бе проведена на водната фаза, отделена след екстракцията с толуен (кори от топлола, 180°C, 4 часа, 5% NaOH, х.м- 1:8). А също така и да се изследва възможността за получаването на НМФС чрез твърдо-фазна екстракция на ААХЛ. Тя бе проведена в апарат на Соклет в продължение на 24 часа.

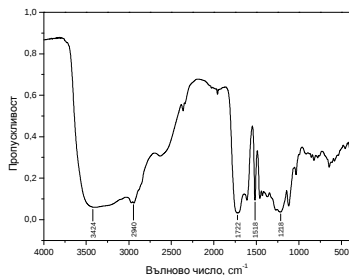
Получените екстракти, след отстраняването на разтворителя на вакуум изпарител, бяха изследвани на FT-IR спектрофотометър Bruker Equinox 55 (фиг.24, 25).

Резултати на експеримента

Количеството на продуктите от проведената екстракция на ААХЛ с етер е 8,16% от изходната суровина, а на тази с етилацетат -5,12% от изходните кори.



Фиг.24. ИЧ-спектр на продуктите, изолирани чрез Сокслет екстракция с етер



Фиг. 25. ИЧ-спектр на продуктите от водната фаза, изолирани с етилацетат

В ИЧ спектъра на получения етеров екстракт се наблюдава широка, разлята ивица в интервала $3700 \div 3100 \text{ cm}^{-1}$, с неясно оформен максимум при 3394.6 cm^{-1} , която показва наличието на голям брой ОН групи, свързани помежду си чрез различни по сила водородни връзки. Някои от тези ОН групи би могло да са фенолни. Ивиците при 1600 cm^{-1} , 1516 cm^{-1} и 1450 cm^{-1} характеризират наличието на ароматни съединения. При 1711.5 cm^{-1} се появява ивица, дължаща се на валентни колебания на $\text{C}=\text{O}$ връзката. Фактът, че тази ивица е сравнително сложна и максимумът е при около 1710 cm^{-1} ни дава основание да смятаме, че основна част от карбонилните групи са включени в ароматни киселини, а друга част в естери или ароматни кетони. Широката ивица в интервала $2700\text{--}2400 \text{ cm}^{-1}$, която е характеристична за наличие на карбоксилни киселини, чиито ОН групи са свързани с много здрави водородни връзки, потвърждава предположението ни, че има много голямо количество извлечени киселини. Между $3000\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$ се забелязва ивица, свързана с валентни колебания на връзка C-H в CH_2 и CH_3 групи от алкилови радикали. На деформационните колебания на CH_3 и CH_2 групи се дължи ивицата при $1459,9$ и при $1377,9$ (само CH_3). Ивицата при $1271\text{--}1218 \text{ cm}^{-1}$ се дължи на валентни колебания на CO връзка в етери и естери.

ИЧ спектъра на екстракта, получен от водната фаза с етилацетат е сходен с етеровия екстракт. Прави впечатление, че съотношението на ивиците при $\sim 1271 \text{ cm}^{-1}$ и 1218 cm^{-1} са различни, което се дължи на различни по вид карбонилни съединения в двата екстракта. Вероятно основна част от извлечените съединения са фенолкарбонови киселини и флавоноиди, получени от екстрактивните вещества в корите [88-90].

2. ПРИЛОЖЕНИЕ НА ПОЛУЧЕНИТЕ НИСКОМОЛЕКУЛНИ ФЕНОЛНИ СЪЕДИНЕНИЯ

2.1. Етерификация на НМФС и изследване на антидетонационния им ефект

С цел получаване на по-високооктанови добавки за бензини, проби, съдържащи нискомолекулни съединения, получени от лигнин (с маса 0.15 g, фиг. 26, табл. 17) бяха етерифицирани по два метода - с метилиодид (CH_3I) и с диметилсулфат (ДМС).

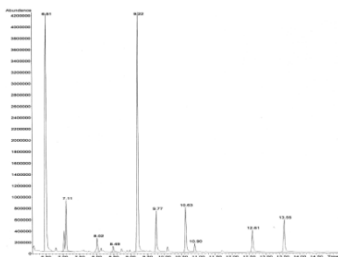
Резултати на експеримента

Съставът на изходната проба, подложена на етерификация, както и на продуктите получени по двата метода са представени на фигури 26-28 и в табл.16.

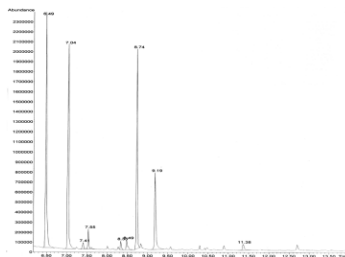
Таблица 16. Идентифицирани съединения преди и след етерификация на НМФС.

Съединение	Изходна проба		След етерификация с CH_3I		След етерификация с $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	
	Време на задържане min	Площ %	Време на задържане min	Площ %	Време на задържане min	Площ %
2-метоксифенол	6.51	37.78	6.49	29.87	6.48	18.97
1,2-диметоксibenzen	-	-	7.04	28.69	7.05	34.22
*	7.11	7.70	-	-	-	-
*	-	-	7.41	0.98	-	-
3,5-диметоксифенол	-	-	7.55	2.44	7.55	1.84
*	8.02	2.04	-	-	-	-
*	-	-	8.35	0.99	-	-
4-етил-2-метоксифенол	8.49	0.92	8.49	1.57	-	-
1,2,3-триметоксibenzen	-	-	8.74	22.45	8.75	27.40
2,6-диметоксифенол	9.22	28.67	9.19	11.67	9.20	6.56
4-хидрокси-3-метоксibenzenалдехид	9.76	5.42	-	-	-	-
3,4-диметоксibenzenалдехид	-	-	-	-	10.48	2.22
1-[4-хидрокси-3-метокси фенил] Етанон	10.63	6.78	-	-	-	-
*	10.90	1.18	-	-	-	-
1-[3,4-диметоксифенил] Етанон	-	-	11.38	1.34	11.38	3.77
*	-	-	-	-	11.81	1.55
*	12.61	3.80	-	-	-	-
*	-	-	-	-	12.73	3.47
*	13.55	5.71	-	-	-	-

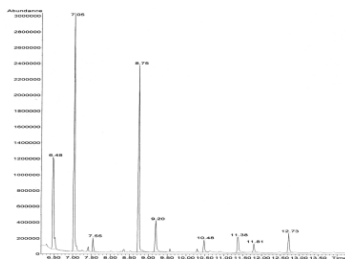
* неидентифицирани съединения.



Фиг. 26. НМФС от лигнин



Фиг.27. След етерификацията с метилиодид.



Фиг.28. След етерификацията с диметилсулфат.

Изходната проба, получена от ТХЛ съдържа основно 2-метоксифенол (38%) и 2,6 диметоксифенол (29%). В резултат от проведената етерификация с метилиодид и диметилсулфат се получават съответните им етерифицирани производни- 1,2 диметоксибензен и 1,2,3 триметоксибензен. Проведените изследвания показаха, че степента на етерификация на 2-метоксифенол и 2,6-диметоксифенол до съответните метоксибензени е по-висока при метода, използващ диметилсулфат. При прилагане на метилиодид като метилиращ агент възникват затруднения, свързани с ниската му температура на кипене. Като при метода с ДМС количеството на нереагирал 2-метоксифенол е 19% от пробата, а на 2,6 диметоксифенол- 7%. В изходната проба се съдържат и 5% ванилин (3-хидрокси-4-метоксибензалдехид), част от който се преобразува в 3,4-диметоксибензалдехид.

Изследване на антидетонационният ефект на получените НМФС от лигнин върху бензинови смеси

Методика на експеримента

Получените след етерификация съединения, както и изходните лигнинови съединения, разтворени в 20 ml толуен бяха използвани като 4% добавка към базов бензин с октаново число 92,2. Октановото число на бензиновите смеси бе определено по изследователския метод съгласно ISO 5164:2005.

Резултати на експеримента

Таблица 17. Октаново число

Добавка	Октаново Число
Без добавка*	92.2
Фенолни съединения, получени от лигнин. (0.15 g в 20ml толуен)	92.8
Етерификацирани с CH_3I лигнинови продукти (0.14 g в 20ml толуен)	93.0
Етерификацирани с $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ лигнинови продукти (0.15 g в 20ml толуен)	93.0

* Базов бензин

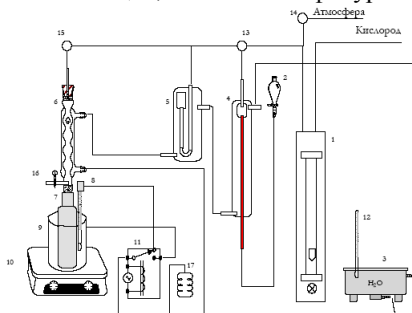
Данните от изследванията показват, че детонационната стабилност на бензините не се влияят съществено от химическата природа на фенолните съединения и техните производни и като цяло остава висока.

2.3.2. Изследване на антиокислителния ефект на получените НМФС

2.3.2.1. Окисление на течен парафин

Методика на експеримента

Антиокислителният ефект на получените от лигнин метоксифеноли е изследван чрез измерване на кислородната абсорбция от окислявания продукт в лабораторна манометрична инсталация, показана на фигура 29.



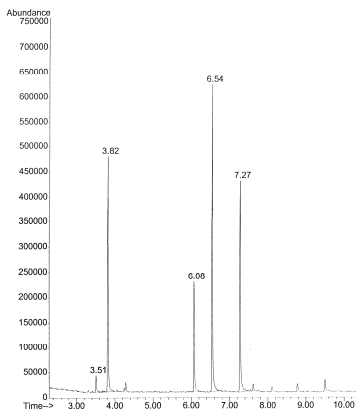
Фигура 29. Схема на манометрична инсталация за течнофазно окисление

Антиокислителното действие на получените от лигнин метоксифенолни съединения бе сравнен с ефекта на използвания в практиката инхибитор- йонол (2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенол). За целта при аналогични условия бе окислена проба течен парафин, съдържаща 10 ppm йонол.

Киселинното число на окислените проби от течен парафин, както и на неокислен парафин бе определено по БДС ISO 6618:2005.

Резултати на експеримента

Съставът на сместа от фенолни съединения, използвана като антиокислителна добавка е показан на фигура 30, табл. 18.



Фиг.30. Газхроматограма на получената от лигнин смес

Съединение	ТХЛ, (6h, 5%NaOH, х.м -1:8)	
	Време на задържане, min	Площ, %
Неиден. съединение	3.51	2.01
2-метоксифенол	3.82	24.62
2,6-диметоксифенол	6.08	12.37
4-хидрокси-3-метоксибензалдехид (ванилин)	6.55	34.90
1-[4-хидрокси-3-метоскифенил] етанол	7.27	26.10

Таблица 18. Идентифицирани мономерни съединения.

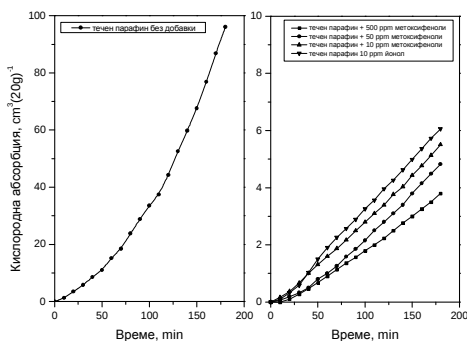
Кинетиката на поглъщане на кислород от изследваните проби е представена на фигура 31.

Кинетиката на окисление показва силен инхибиращ ефект на метоксифенолите, който е сравним с този на йонола.

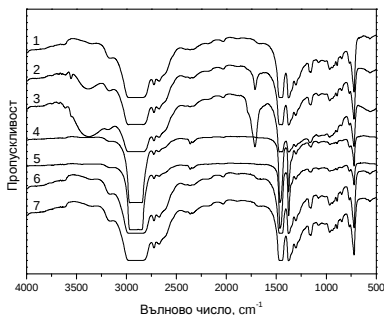
Тези данни бяха потвърдени от анализа на киселинно число (табл. 19) и от инфраспектралните изследвания на окислените проби (фиг. 32).

Таблица 19. Киселинно число на изследваните проби

Проба		Киселинно число, mg KOH g ⁻¹
1	неоокислен парафин	0.31
2	окислен при 120°C без добавка	1.24
3	окислен при 140°C без добавка	3.78
4	окислен при 120°C с добавка 10 ppm йонол	0.31
5	окислен при 120°C с добавка 10 ppm метоксифеноли	0.32
6	окислен при 120°C с добавка 50 ppm метоксифеноли	0.31
7	окислен при 120°C с добавка 500 ppm метоксифеноли	0.29



Фиг. 31. Кинетични криви на окисление на пробите от течен парафин, 120°C



Фиг. 32. ИЧ-спектри на окислените проби течен парафин

Спектрите на пробите с добавка на метоксифеноли са абсолютно идентични със спектъра на пробата от неокислен течен парафин и не се наблюдава ивица характерната за протичане на окислителен процес. Наблюдават се характерните ивици за масла с алифатен характер ивица и интензивен пик при $722,7 \text{ cm}^{-1}$, показващ наличието на дълга парафинова верига с $\text{CH}_2 > 5$.

В спектъра на пробата от течен парафин, окислен при 120°C без добавка се наблюдава слабо интензивна ивица с добре оформен максимум при $3554,2 \text{ cm}^{-1}$, която може да се отнесе към валентни колебания на -ОН групи със слаби водородни връзки (групите са далече една от друга). Наблюдава се широка интензивна ивица при $3383,3 \text{ cm}^{-1}$, характерна за валентни колебания на -ОН групи с по-силни водородни връзки. При $1712,8 \text{ cm}^{-1}$ има ивица със среден интензитет, която е характерна за продукти от окисление, дължаща се на валентни колебания на карбонилни групи.

Спектърът на проба от течен парафин, окислен при 140°C без добавка съдържа същите ивици, както на окисления при 120°C, но със значително по-голям интензитет. Ивицата при $1713,9 \text{ cm}^{-1}$ е сложна, което е резултат от наличието на различни по вид карбонилни съединения. Наблюдава се едно общо повдигане на поглъщането в интервала $1200 - 850 \text{ cm}^{-1}$, което може да се обясни с наличието на недобре оформени ивици на колебания на C-O връзки в получените от окислението продукти.

ИЧ-спектралните характеристики на всички проби, както и експерименталните резултати, получени при изследването на кислородната абсорбция от течен парафин потвърждават силния антиокислителен ефект на метоксифенолите.

За установяване вида на кислородсъдържащите продукти, получени при окисление на течен парафин без добавка при температура 140°C, пробата бе изследвана чрез GC-MS анализ. Въз основа на проведените изследвания се установи, че са образувани основно алдехиди, естери, кетони и карбоксилни киселини. Това потвърждава протичането на верижно - радикалов механизъм на

окисление. ИЧ-спектралните изследвания на пробите, съдържащи добавки от метоксифеноли доказват липсата на такива продукти на окисление.

Определяне индукционен период на бензин

Методика на експеримента

В качеството на стандартен показател за химична стабилност на бензините се използва индукционен период на окислението (БДС EN ISO 7536: 2001).

Същността на метода се състои в окисление на бензин в кислородна бомба с налягане 0,7 МПа при температура 100°C. За индукционен период се приема времето, до което кислородното налягане в бомбата не се намали с повече от 15 кПа. Грешката на метода е 5% от средноаритметичната стойност на два последователни експеримента.

На апарат NORMALAB ANALIS, NPI 420 е изследван индукционния период на базов бензин, съдържащ различно количество добавка от метоксифеноли (25, 75 и 200 ppm). Тъй като използваният автомобилен бензин А95 е с висок индукционен период към него бе добавен инициатор на окислението - дикумил пероксид (0,1g /100ml бензин). Получената смес е използвана в изследването като базов бензин.

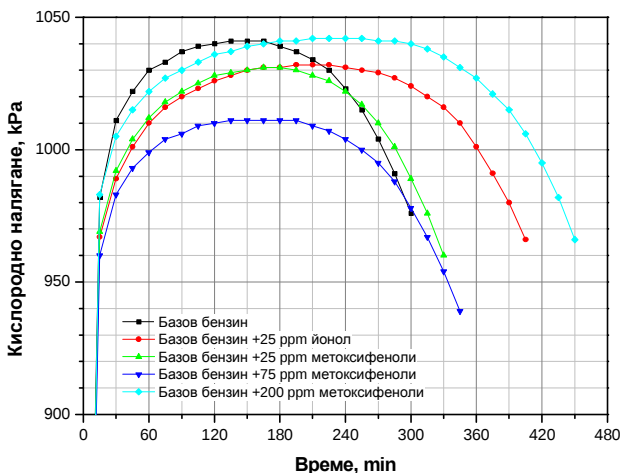
Антиокислителното действие на получените от кори метоксифенолни съединения бе сравнено с ефекта на използвания в практиката инхибитор - йонол (2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенол). За целта бе определен индукционният период на базов бензин, съдържащ 25 ppm йонол.

Видът и съдържанието на продуктите от окислението бе определен чрез ИЧ-спектроскопия на FT-IR спектрофотометър Bruker Equinox 55 (фиг. 35).

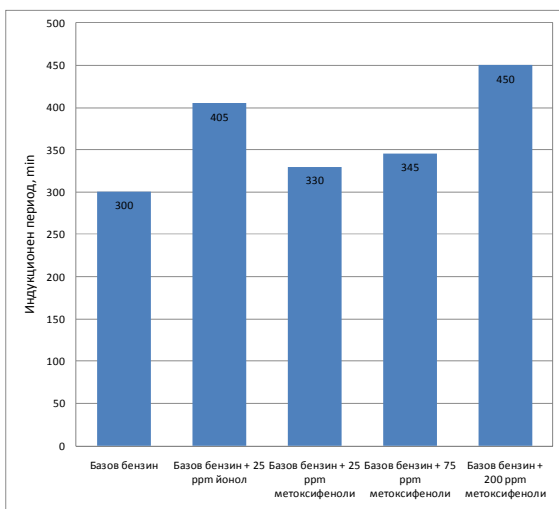
Резултати на експеримента

Данните за индукционния период на бензин с добавки от метоксифеноли са представени на фиг.33 и 34. Наблюдава се увеличение в индукционния период с увеличение на концентрацията на метоксифеноли, т.е доказва се инхибиращият им ефект. Най-висок ефект е постигнат с концентрация на метоксифеноли 200ppm.

Както се вижда от представените данни, индукционният период на използвания базов бензин е 300 min., следва базов бензин с добавени 25 ppm метоксифеноли - 330 min.; базов бензин с 75 ppm метоксифеноли - 345 min. Пробата базов бензин с 25 ppm йонол показва индукционен период 405 min., а с най-висок период е пробата базов бензин с добавени 200 ppm метоксифеноли – 450 мин.



Фиг.33. Кинетични криви на окисление на бензин
(Базов бензин - Автомобилен бензин А95 + дикумил пероксид)

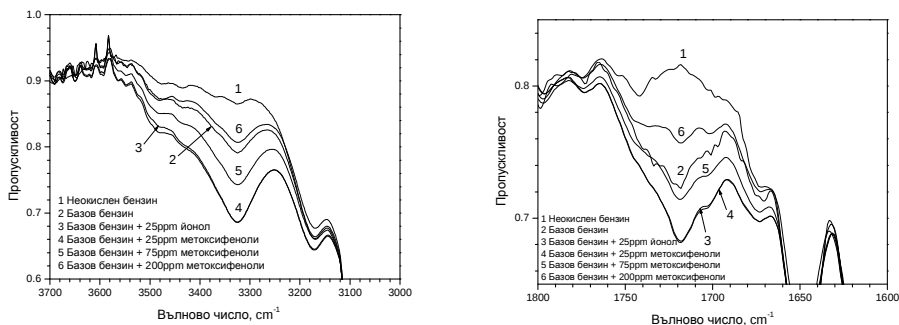


Фиг.34. Индукционен период на бензин

Този ефект е потвърден от ИЧ- спектрите (фиг. 35). Кинетиката на окисление показва силен инхибиращ ефект на метоксифенолите, който е сравним с този на йонола.

Анализът на ИЧ спектрите на окислените проби показва наличието на характерните ивици за протичане на окислителен процес (1719 cm^{-1} -

карбонилни групи и 3380 cm^{-1} - хидроксилни групи). Спектрите на пробите с добавки от 25 ppm метоксифеноли и 25 ppm йонол са абсолютно идентични, което предполага сходен механизъм на действие и на двата инхибитора. Тези проби са с най-висока степен на окисление. Окислената проба, съдържаща 200 ppm метоксифеноли показва най-ниска степен на окисление.



Фиг. 35. Характеристични ивици на окисление
 Хидроксилни групи- 3380 cm^{-1} Карбонилни групи- 1719 cm^{-1}

ИЗВОДИ

Въз основа на проведените изследвания, свързани с получаване, изследване и приложение на нискомолекулни фенолни съединения от растителна биомаса, могат да се направят следните изводи:

1. Проведени са изследвания по алкална деструкция на растителна биомаса с цел получаване на НМФС. Установени са оптималните параметри на процеса:

- При ТХЛ - температура 180°C, продължителност 6 часа, 5% NaOH и х.м- 1:10;
- При кори от топола - температура 180°C, продължителност 6 часа, 7% NaOH и х.м- 1:8;
- При тополова дървесина - 180°C, продължителност 6 часа, 7% NaOH и х.м- 1:8; в присъствие на добавка от антрахинон.

2. Установено е, че въпреки разнообразието от фенолни компоненти, основните съединения, получени при деструкция на ТХЛ са: 2-метоксифенол, 2,6-диметоксифенол, ванилин и 1-(4-хидрокси-3-метоксифенил)етанон. При хидролиза на тополовата дървесина и кори отново 2-метоксифенол и 2,6-диметоксифенол са основните компоненти, като съдържанието на 2,6-диметоксифенол е двойно по-високо, което се дължи на факта, че е използвана широколистна дървесина.

3. При еднакви условия на процеса най-нисък добив на НМФС от изследваните растителни биомаси е получен от ТХЛ, а най-висок от тополова дървесина. Това се обяснява с факта, че лигнинът в дървесината не е включен в кондензирани и трудно достъпни за реагентите структури, както е при корите и ТХЛ.

4. Установени са оптималните условия за екстракция на получените при алкалната хидролиза на лигнин НМФС - трикратното екстрахиране и съотношение на фазите (органична : водна) -1:5 при рН 2. Постигнатата степен на екстракция е 92%. Тъй като рН на водната фаза след деструкцията на лигнина е ~2.0 не се налага предварителна корекция.

5. За пръв път е изследвана детонационната стабилност на автомобилни бензини в присъствието на фенолни съединения, получени от лигнин и техни метоксипроизводни. Установено е, че химическата природа на съединенията и начина на метоксилирането им не влияе върху изследователското октаново число на бензините, което запазва високи стойности.

6. Чрез течнотазово окисление на течен парафин, масспектрални и ИЧ- изследвания е доказано, че НМФС притежават силен антиокислителен ефект с радикало-верижан механизъм на действие.

7. Получените от деструкцията на лигнин метоксифеноли, за първи път са използвани като антиокислителни добавки за автомобилни бензини. В условия на инициирано окисление е установено, че в концентрация 200ppm метоксифенолите увеличават индукционния период на бензините от 300 мин. на 450 мин.

ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. Проведено е сравнително изследване на алкална хидролиза на различна растителна биомаса (ТХЛ, дървесина и дървесни кори) с цел получаване на нискомолекулни фенолни съединения при умерени температури. Определени са най-подходящите условия за процеса.

2. Получени са нови данни за състава на неутаената част от алкалното обработване на ТХЛ, проведено с цел повишаване на реакционната му способност. За първи път са охарактеризирани НМФС, получени при алкална хидролиза на дървесни кори и дървесина.

3. За първи път е изследвано поведението на получените от лигнин съединения като 2-метоксифенол, 2,6-диметоксифенол, ванилин, 1-(4-хидрокси-3-метоксифенил) етанон и други при добавянето им към въглеводородни смеси (течен парафин и автомобилен бензин).

4. За първи път е установено и доказано, че получените от лигнин НМФС могат да се използват като добавки за повишаване на химичната стабилност на автомобилни бензини.

Списък на научните публикации, включени в дисертационния труд

1. Nenkova S., **Vasileva T.**, Stanulov K., Production of low molecular phenolic compounds from technical hydrolysis lignin, *J Univ Chem Technol Met (Sofia)*, 39, (2), 163-170 (2004).
2. **Vasileva T.**, Nenkova S., Stanulov K., Obtaining of Phenolic Compounds through Alkaline Depolymerization of Technical Hydrolysis Lignin, *Cellulose Chem. Technol.*, 41 (7-8), 379-384 (2007).
3. **Vasileva T.**, Stanulov K., Nenkova S., Phenolic antioxidants for fuels, *J Univ Chem Technol Met (Sofia)*, 43 (1) 65-68 (2008).
4. Nenkova S., **Vasileva T.**, Stanulov K., Production of low molecular phenolic compounds from technical hydrolysis lignin and wood biomass, *Chemical Natural Compounds*, 44, 2, 182-185, 2008; published in *Khimiya Prirodnykh Soedinenii*, 2, 144–146, (2008).

Участия в научни форуми

1. С. Ненкова, **Т. Василева**, К. Станулов, Екстракция на фенолни съединения, получени при деполимеризация на лигнин, Научна конференция – “60 години катедра Неорганична химия”, 11 ноември 2005, ХТМУ, София.
2. S. Nenkova, **T. Vasileva**, K. Stanulov, Production of phenol compounds by alkaline treatment of technical hydrolysis lignin and wood biomass, “5th International conference of the Chemical Societies of the South-East European countries, book of abstracts, Vol. 1, 227, Ohrid, September 10-14, 2006.
3. С. Ненкова, **Т. Василева**, К. Станулов, Получаване на фенолни съединения чрез алкално обработване на дървесна биомаса, IV Научна постерна сесия за студенти, докторанти и млади преподаватели и учени, ХТМУ, 2007г.
4. **T.Vasileva**, S.Nenkova, K.Stanulov, Obtaining of phenolic compounds trough alkaline treatment of technical hydrolysis lignin, 60 years Department of Physical Chemistry, Scientific conference, UCTM, November 2007.
5. **T.Vasileva**, K.Stanulov, S.Nenkova, Phenolic antioxidants for fuels, 60 years Department of Physical Chemistry, Scientific conference, UCTM, November 2007.

Участия в договори към Министерството на Образованието и Науката, фонд “Научни Изследвания”

1. Участие в договор № X-1410/2004, на тема: “Изследване на сорбционните свойства на лигниновлакнести композити за комплексно почистване на води” с ръководител проф. дтн. Санчи Ненкова

Участия в договори към НИС при ХТМУ

1. Участие в договор № 10127 (Получаване на кислородсъдържащи добавки за автомобилни бензини от лигнин, с ръководител ст.н.с.Ист.д-р Христина Рафаилова Иванова) към НИС при ХТМУ-София, 2004 год.
2. Участие в договор № 10247 (Получаване на нискомолекулни фенолни продукти от хидролизен лигнин с антидетонационни свойства)с ръководител ст.н.с.Ист.д-р Христина Рафаилова Иванова) към НИС при ХТМУ-София, 2006 год.
3. Участие в договор № 10350 (Получаване на антиокислителни добавки за горива от лигнин и дървесни кори) с ръководител ст.н.с.Ист.д-р Христина Рафаилова Иванова) към НИС при ХТМУ-София, 2007 год.

Забелязани цитати:

Nenkova S., **Vasileva T.**, Stanulov K., Production of low molecular phenolic compounds from technical hydrolysis lignin, *J Univ Chem Technol Met (Sofia)*, 39, (2), 163-170 (2004).

1. Monica Ek, KTH, The Status of applied Lignin Research, 2005, p.67, 70, 71.

Nenkova S., **Vasileva T.**, Stanulov K., Production of low molecular phenolic compounds from technical hydrolysis lignin and wood biomass, *Chemical Natural Compounds*, 44, 2, 182-185, 2008; published in *Khimiya Prirodnikh Soedinenii*, 2, 144-146, 2008.

1. Macala GS, Matson TD, Johnson CL, et al, Hydrogen Transfer from Supercritical methanol over a Solid Base Catalyst, *Chemsuschem*, V.2, iss.3, p.215-217, 2009.

2. Zakzeski J., Bruijninx PCA, Jonderius Al, *Chemical reviews*, 110, 6, 3552-3559, 2010.

3. Guo, Z., Wang, S., Gu, Y., Xu, G., Li, X., Luo, Z., Separation characteristics of biomass pyrolysis oil in molecular distillation, *Separation and Purification Technology*, 76, 1, 52-57, 2010.

4. Zhongshun Yuan, Shuna Cheng, Mathew Leitch, Chunbao (Charles) Xu, Hydrolytic degradation of alkaline lignin in hot-compressed water and ethanol, *Bioresource Technology*, 101, 9308-9313, 2010.

5. Pandey, M.P., Kim, C.S., *Chemical Engineering and Technology, Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods* V.34, 1, 29-41, 2011.

