

На правах рукописи



Мирошникова Ангелина Викторовна

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ
ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДРЕВЕСНЫХ ЭТАНОЛЛИГНИНОВ И
ДРЕВЕСИНЫ В СРЕДЕ ЭТАНОЛА**

1.4.4 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Красноярск - 2022

Работа выполнена в Институте химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель: **Кузнецов Борис Николаевич**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Долуда Валентин Юрьевич**
доктор химических наук, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации

Громов Николай Владимирович
кандидат химических наук, ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», старший научный сотрудник отдела нетрадиционных каталитических процессов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Защита состоится 04 октября 2022 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.1.228.04, созданного на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-зал ИХХТ СО РАН (e-mail: dissovet@icct.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии и химической технологии СО РАН, <http://www.icct.ru>.

Автореферат разослан « ____ » июля 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.228.04,
доктор химических наук



Бурмакина Галина Вениаминовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Лигноцеллюлозная биомасса, к которой относится древесина, является экологически безопасным, возобновляемым ресурсом для производства ценных химических веществ и жидких топлив. Основными структурными компонентами древесной биомассы являются целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин. В настоящее время в промышленных технологиях используется целлюлозный компонент древесины, а лигнин остается крупнотоннажным отходом, который частично утилизируется сжиганием для получения тепловой энергии. Новые перспективные методы получения целлюлозы основаны на использовании органических растворителей. Образующиеся при этом органосольвентные лигнины не содержат серы и обладают более высокой реакционной способностью по сравнению с традиционными техническими лигнинами. Это делает актуальной разработку каталитических методов деполимеризации органосольвентного лигнина с получением фенольных и ароматических соединений. Эффективность процессов каталитической деполимеризации лигнинов возрастает при использовании алифатических спиртов, которые выступают в качестве растворителя и восстановителя. Актуальной задачей является подбор эффективных катализаторов и условий восстановительной деполимеризации лигнина в мономерные фенольные соединения и создания на этой основе новых подходов к комплексной переработке всех основных компонентов древесной биомассы в ценные химические продукты.

Цель работы - разработка новых методов каталитической деполимеризации древесных этаноллигнинов и древесины хвойных и лиственных пород в среде этанола, изучение состава и строения полученных химических продуктов.

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

1. Определить оптимальные условия осуществления термических превращений этаноллигнинов хвойных и лиственных пород деревьев в среде этанола в интервале температур 250-400 °С на выход жидких, твердых и газообразных продуктов.
2. Установить влияние твердых кислотных и бифункциональных катализаторов на выход продуктов каталитических превращений этаноллигнинов и древесины хвойных и лиственных пород в среде этанола при температурах 250-350 °С.
3. Исследовать влияние бифункциональных Ni, Ru, Pt - содержащих катализаторов на выход продуктов гидрирования этаноллигнинов и древесины хвойных и лиственных пород в среде этанола при температурах 200-250 °С.
4. Изучить состав и строение продуктов термических и каталитических превращений древесных этаноллигнинов и древесины хвойных и лиственных пород с помощью физико-химических и химических методов анализа.

5. Разработать новый метод экстракционно-каталитического фракционирования биомассы древесины березы на ксилан, метоксифенолы и микрокристаллическую целлюлозу.

Научная новизна. Впервые установлено значительное (до 2-х раз) увеличение выхода жидких углеводородных продуктов и содержания в них метоксифенолов при использовании бифункциональных Ru, Pt и Ni – содержащих катализаторов в процессах термической конверсии древесных этаноллигнинов и древесины хвойных и лиственных пород в среде этанола при температуре 250-300 °С. Наиболее высокие выходы жидких продуктов и мономерных метоксифенолов достигнуты в процессах гидрирования водородом этаноллигнина (93 мас.% и 10 мас.%) и древесины осины (90 мас.% и 50 мас.%) при температуре 250 °С в присутствии бифункциональных катализаторов Pt/ZrO₂ и Ru/углерод.

Разработан новый метод фракционирования биомассы древесины березы на ксилан, метоксифенолы и микрокристаллическую целлюлозу, основанный на интеграции процессов щелочной экстракции ксилана из древесины и гидрирования водородом лигноцеллюлозного продукта в среде этанола при 225 °С в присутствии катализатора Ru/углерод.

Практическая значимость. Разработанные методы каталитической деполимеризации лигнинов в среде этанола могут быть использованы для утилизации лигнина и древесных отходов с получением ценных химических продуктов, включая целлюлозу, ксилан и компоненты моторных топлив.

Методология и методы исследования. Состав и строение полученных химических продуктов установлены физико-химическими (хромато-масс-спектрометрия, гельпроникающая хроматография, газовая хроматография, ИК-спектроскопия, дифрактометрия, элементный анализ) и химическими методами.

Положения, выносимые на защиту:

1. Термические превращения этаноллигнинов и нативных лигнинов хвойной и лиственной древесины в среде этанола.

2. Каталитические превращения этаноллигнинов хвойной и лиственной древесины в среде этанола в присутствии кислотных и бифункциональных катализаторов.

3. Гидрирование этаноллигнинов хвойной и лиственной древесины в среде этанола в присутствии бифункциональных Ru, Pt, Ni -содержащих катализаторов.

4. Гидрирование хвойной и лиственной древесины водородом и муравьиной кислотой в среде этанола в присутствии бифункциональных Ru, Pt, Ni -содержащих катализаторов.

5. Физико-химические исследования состава и строения жидких, твердых и газообразных продуктов термической и каталитической конверсии этанолигнинов и нативных лигнинов древесины.

6. Новый метод экстракционно-каталитического фракционирования древесины березы на ксилан, метоксифенолы и микрокристаллическую целлюлозу.

Степень достоверности результатов. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, обоснованы экспериментальными данными, полученными в работе с применением современных физико-химических методов (хромато-масс-спектрометрии, гельпроникающей хроматографии, газовой хроматографии, ИК-спектроскопии, дифрактометрии), не противоречат известным положениям физической химии и базируются на воспроизводимых результатах и тщательно обоснованных выводах.

Апробация работы. Результаты, изложенные в работе, докладывались и обсуждались на следующих международных и российских научных конференциях: Всероссийская научно-практическая конференция «Лесной и химический комплекс-проблемы и решения» (Красноярск, 2016), VI Всероссийская конференция с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2017), Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (Нижний Новгород, 2017; Казань, 2021), Школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы» (Новосибирск, 2017; Красноярск, 2019), XXXI Международная научно-техническая конференция "Реактив-2018", (Минск, 2018), XI международная конференция «Механизмы каталитических реакций» (Сочи, 2019), V международная конференция «Катализ для возобновляемых ресурсов: Топливо, энергия, химикаты» (Агиос Николаос, Греция 2019), VI Всероссийская научная молодёжная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2020).

Работа выполнена в соответствии с планами НИР ИХХТ СО РАН:

- проект ГЗ АААА-А17-117021310218-7 «Комплексная переработка возобновляемого органического сырья, включая древесные отходы, с получением химических веществ, биотоплив и функциональных материалов, востребованных для космических приложений, а также в медицине, пищевой и химической промышленности, сельском хозяйстве, энергетике и охране окружающей среды»;

- проект ГЗ 121031500209-6 «Исследования механизмов каталитических реакций в водной и водно-органической средах, реакционной способности и физико-химических свойств веществ из природного органического сырья с применением комплекса экспериментальных и теоретических методов»;

- грант РФ №16-13-10326 (AAAA-A16-116051810087-2);
- грант РФ №21-13-00250 (121051100083-4);
- грант РФФИ № 18-53-16001 (AAAA-A18-118042890009-6).

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в получении результатов, в разработке планов и задач исследований, в проведении экспериментальной работы, в обработке полученных результатов и в подготовке публикаций.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных материалов диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы из 190 наименований. Работа изложена на 121 странице, содержит 45 рисунков, 35 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, связанной с решением проблемы утилизации лигнина с использованием новых методов его термокаталитической деполимеризации в ценные химические продукты.

В первой главе рассмотрены литературные данные о строении лигнинов, способах их выделения из лигноцеллюлозной биомассы, о методах термической и каталитической деполимеризации лигнинов и восстановительному каталитическому фракционированию лигноцеллюлозной биомассы.

Во второй главе приведены сведения об исходных материалах и используемых катализаторах, методиках выделения этаноллигнинов, их термической и каталитической деполимеризации, об использованных физико-химических методах исследования жидких, твердых и газообразных продуктов.

В качестве исходного сырья использовали древесину осины обыкновенной (*Populus tremula*), сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*), лиственницы (*Larix sibirica*), пихты (*Abies sibirica*), березы (*Betula pendula*).

Для исследований выбраны следующие катализаторы: образцы боратсодержащего оксида алюминия $B_2O_3-Al_2O_3$ (BA-20), никельсодержащего $B_2O_3-Al_2O_3$ (NiO/BA-20) и сульфатированного диоксида циркония Pt/ZrO₂ синтезированные в Центре новых химических технологий ИК СО РАН (г. Омск). Состав катализатора BA-20 (мас.%): B_2O_3 - 18,8; Al_2O_3 - 81,2. Площадь поверхности ($S_{в\text{ет}}$) - 185,0 м²/г, суммарный объем пор ($V_{\text{пор}}$) - 0,44 см³/г, средний размер пор $\langle d \rangle$ - 96 Å. Состав катализатора NiO/BA-20 (мас.%): NiO - 5. $S_{в\text{ет}}$ - 167,0 м²/г, $V_{\text{пор}}$ - 0,35 см³/г, $\langle d \rangle$ - 85 Å. Сульфатированный диоксид циркония содержит SO_4^{2-} - 5,9 мас.%, остальное ZrO₂, $S_{б\text{эт}}$ - 110 м²/г, $V_{\text{пор}}$ - 0,09 см³/г.

Катализаторы NiCu/SiO₂ и NiCuMo/SiO₂, приготовленные в ФИЦ Институте катализа Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск). Катализатор NiCu/SiO₂ состоит из (мас.%): Ni – 56; Cu – 8,2; Si – 18,2. (S_{ВЕТ}) - 174,6 м²/г, V_{пор} - 0,21 см³/г, <d> – 48 Å. Катализатор NiCuMo/SiO₂-1 содержит (мас.%): Ni – 49; Cu – 7,1; Mo- 8,8; Si – 15,8. S_{ВЕТ} - 115,0 м²/г, (V_{пор}) - 0,22 см³/г, <d> – 83 Å. Состав катализатора NiCuMo/SiO₂-2 (мас.%): Ni – 46; Cu – 6,7; Mo- 11,7; Si – 15,0. S_{ВЕТ} - 109 м²/г, V_{пор} - 0,23 см³/г, <d> – 83 Å.

Ru/углерод на графитоподобном углеродном носителе Сибунит (фракция 56–96 мкм). S_{ВЕТ} - 341 м²/г, V_{пор} – 0,50 см³/г, <d> Ru – 1,13 ± 0,01 нм, рН_(тнз) 6,89 (точки нулевого заряда), дисперсность частиц Ru (D_{Ru}) – 0,94.

Выделение этанолигнинов осуществляли путем обработки древесины этанолом при температуре 190 °С в течение 3 часов. Процесс термического превращения лигнинов и древесины изучали в автоклавном реакторе в среде этанола в интервале температур 225-400 °С в течение 1-6 часов.

Схема переработки древесины и лигнина, а также анализа продуктов представлена на рисунке 1.



Рисунок 1 - Схема переработки древесины и лигнина, а также анализа продуктов

Этаноллигнины охарактеризованы методом ИК-спектроскопии в области длин волн 400–4000 см⁻¹ с помощью ИК-Фурье спектрометра Vector 22.

Элементный состав продуктов определяли с использованием анализатора HCNS-O EA FLASH TM 1112 фирмы «Thermo Quest».

Термические свойства лигнина изучали с помощью синхронного термоанализатора STA – 449C Jupiter, совмещенного с масс-спектрометром QMS 403C Aëolos.

Жидкие продукты термопревращений лигнина анализировали методом ГХ-МС, с использованием хроматографа Agilent 7890А, снабженного детектором селективных масс Agilent 7000А Triple Quad, при регистрации полного ионного тока. Разделение продуктов осуществляли на капиллярной колонке HP-5MS при программировании температуры в

интервале 40-250°C. Идентификацию проводили с использованием базы данных NIST MS Search 2.0.

Средневесовую (M_w), среднечисловую (M_n) молекулярные массы и полидисперсность (PD) образцов этанолигнина и жидких продуктов его превращения определяли методом гельпроникающей хроматографии (ГПХ) с использованием хроматографа Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC System с тройным детектированием: рефрактометром (RI), вискозиметром (VS) и светорассеянием (LS). Обработку данных выполняли с использованием программного обеспечения Agilent GPC/SEC MDS. Молекулярные массы (M_n , M_w и PD) определяли по калибровочной кривой, полученной с использованием полидисперсных стандартов полистирола.

Состав газообразных продуктов определяли методом ГХ на хроматографе «Кристалл 2000 М» («Хроматек», Россия) с детектором по теплопроводности.

Твердый остаток анализировали на содержание гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина. Содержание лигнина в целлюлозном продукте устанавливали методом Класона в модификации Комарова с использованием гидролиза 72%-ной серной кислотой. Содержание гемицеллюлоз – по методу Макэна и Шоорли гидролизом 2%-ной соляной кислотой. Содержание целлюлозы рассчитывали по разности массы твердого остатка и суммарного содержания гемицеллюлоз и лигнина.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием спектрометра PANalytical X'Pert Pro (PANalytical, Нидерланды) с $CuK\alpha$ -излучением ($\lambda = 0,54$ нм). Анализ проводили в диапазоне углов $4\ 2\theta = 5^\circ - 70^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ на порошковом образце в кювете диаметром 2,5 см.

В третьей главе представлены результаты исследования процессов термической и термокаталитической деполимеризации этанолигнинов и нативных лигнинов хвойной и лиственной древесины.

Термические превращения этанолигнинов древесины в среде этанола

Изучены термические превращения в среде этанола этанолигнинов, выделенных из древесины сосны и осины, и состав образующихся продуктов. Наиболее высокие выходы жидких продуктов достигнуты при термопревращении этанолигнинов сосны (60,0 мас.%) и осины (42,7 мас.%) при температуре 300 °С (рис.2). Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению выхода жидких и увеличению выхода твердого продуктов.

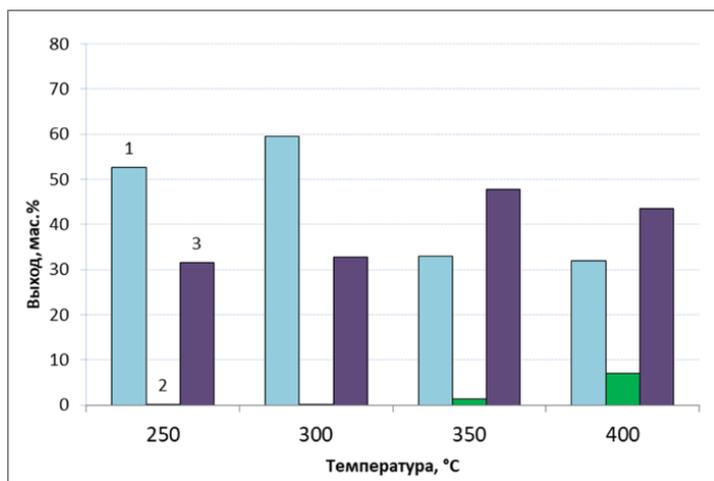


Рисунок 2 - Влияние температуры термопревращения этанолигнина сосны в этаноле на выход жидких (1), твердых (2) и газообразных (3) продуктов.

С увеличением температуры до 400 °С в составе жидких продуктов термопревращения этанолигнина сосны и осины возрастает содержание производных фенола, а содержание сложных эфиров карбоновых кислот снижается. При термопревращении этанолигнина осины увеличение температуры процесса сопровождается значительным ростом относительного содержания алкилпроизводных бензола. Содержание метоксифенолов при этом изменяются незначительно, тогда как в случае этанолигнина сосны наблюдается резкое снижение содержания метоксифенолов при повышении температуры.

С ростом температуры до 400 °С возрастает выход газообразных продуктов термопревращения этанолигнинов. В случае этанолигнина осины их выход в 2,5 раза больше (17,5 мас.%), чем в случае этанолигнина сосны (7,0 мас.%). Причем в газообразных продуктах термопревращения этанолигнина осины преобладают оксиды углерода, а в случае этанолигнина сосны - углеводородные C₂ – C₄ газы.

Таким образом, в зависимости от типа лигнина (хвойной или лиственной древесины) состав жидких продуктов различается по природе и содержанию мономерных компонентов. Наиболее высокий выход жидких продуктов достигается при температуре термопревращения этанолигнинов 300 °С.

Каталитические превращения этанолигнинов древесины

Для интенсификации термических превращений этанолигнина сосны в среде этанола использовали кислотные катализаторы на основе оксидов бора и алюминия, разработанные в центре новых химических технологий ИК СО РАН.

Катализаторы V₂O₃-Al₂O₃ и NiO/V₂O₃-Al₂O₃ резко (более, чем в 3 раза) повышают выход легкокипящих жидких продуктов в процессе конверсии этанолигнина сосны в этаноле при 300 °С. Выход газообразных продуктов в присутствии этих катализаторов незначителен (рис.3).

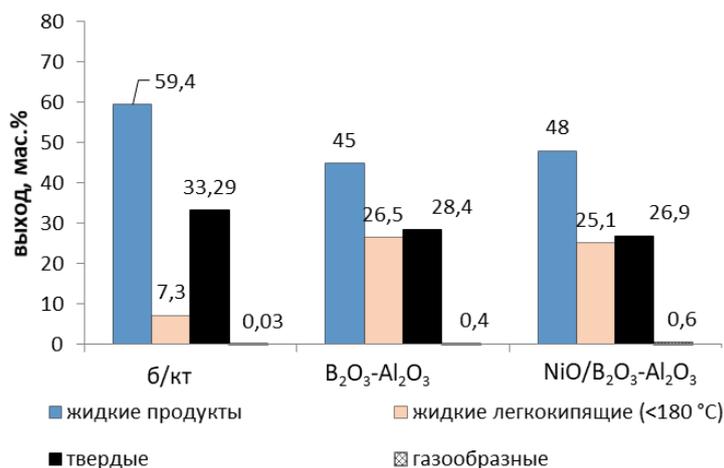


Рисунок 3 - Влияние катализаторов на выход продуктов превращения этанолигнина сосны в этаноле при 300°C

По данным ГХ-МС эти катализаторы увеличивают в 1,4-1,7 раза содержание метоксифенолов в жидких продуктах термопревращения этанолигнина сосны, в составе жидких продуктов преобладает 4-этилгваякол и 4-пропилгваякол (рис.4). Наиболее высокое содержание мономерных соединений наблюдается при использовании катализатора V₂O₃-Al₂O₃.

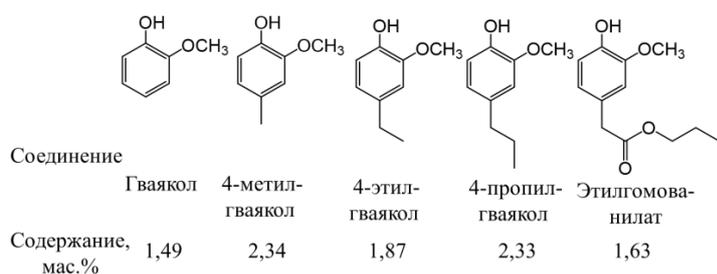


Рисунок 4 - Содержание мономерных метоксифенолов (на массу лигнина) в составе жидких продуктов конверсии этанолигнина сосны в этаноле при 300 °C в присутствии катализатора V₂O₃-Al₂O₃

Катализаторы NiCu/SiO₂ и NiCuMo/SiO₂ были разработаны в ИК СО РАН для процесса гидродеоксигенирования бионефти. Они ускоряют реакции деоксигенирования гваякола и гидрирования ароматического кольца. Активность этих катализаторов была изучена в процессе термического превращения этанолигнина сосны в этаноле в интервале температур 300-350 °C. Установлено, что наиболее высокий выход жидких продуктов (83,5 мас.%) достигается при температуре 300 °C в присутствии катализатора NiCuMo/SiO₂, а при температуре 350 °C этанолигнин в основном превращается в жидкие и газообразные продукты, а выход твердого остатка не превышает 1 мас.% (табл.1).

Таблица 1 - Выходы продуктов термического и термокаталитического превращения этанолигнина сосны в этаноле.

Т, °С	Катализатор	Выход продуктов, мас. %		
		жидкие	твердые	Газообразные**
250	б/кт	68,2	29,5	0,1
	NiCu/SiO ₂	68,9	27,1	0,6
	NiCuMo/SiO ₂	69,4	26,3	0,4
300	б/кт	63,4	31,8	0,3
	NiCu/SiO ₂	78,0	15,8	7,0
	NiCuMo/SiO ₂	83,5	7,9	6,0
	NiCu/SiO ₂ *	75,5	14,5	7,3
350	NiCuMo/SiO ₂ -1*	80,9	9,7	7,0
	б/кт	51,1	44,7	2,4
	NiCu/SiO ₂	80,6	1,0	11,5
	NiCuMo/SiO ₂ -1	82,5	0,8	10,7

*Регенерированный катализатор

** - CO + CO₂ + CH₄

По данным гель-проникающей хроматографии (рис.5) наиболее высокое содержание низкомолекулярных соединений наблюдается в жидких продуктах термопревращения этанолигнина при 300 °С в присутствии катализатора NiCuMo/SiO₂. На кривых ММР жидких продуктов, полученных при температуре 350 °С наблюдается только один интенсивный пик, относящегося к димерам. Это указывает на протекание вторичных превращений и полимеризацию мономерных продуктов при повышении температуры процесса термоконверсии этанолигнина.

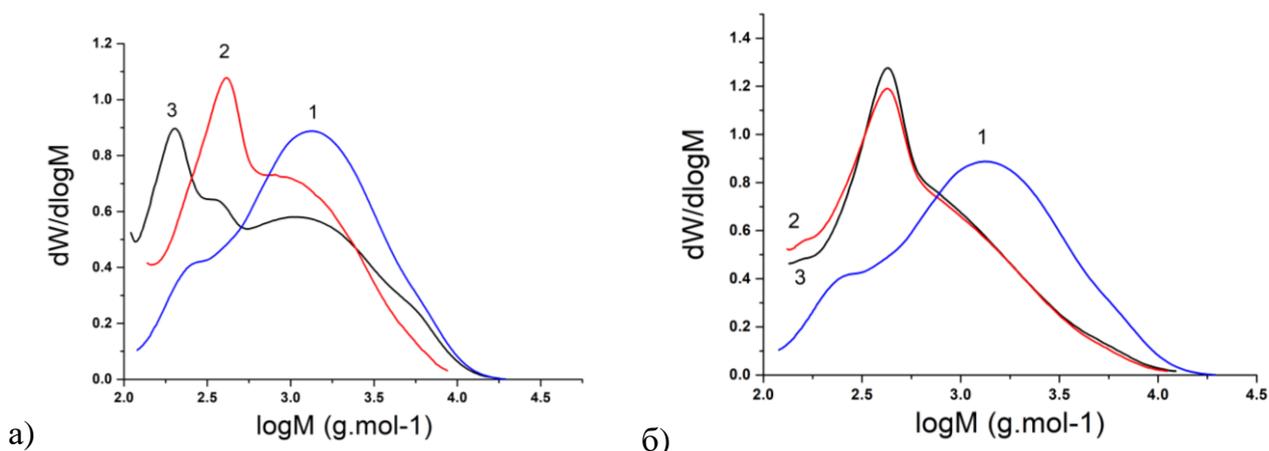


Рисунок 5 - Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения для образцов исходного этанолигнина сосны (1) и жидких продуктов, полученных при 300 °С (а) и 350 °С (б) в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂ (2) и NiCuMo/SiO₂-1 (3).

Кроме того, повышение температуры конверсии этанолигнина до 350 °С приводит ко вторичному превращению образующихся метоксифенолов (гваякол, метилгваякол,

этилгваякол, пропилгваякол), в широкий набор алкилпроизводных фенола, катехина и бензола.

Существенное увеличение содержания алкилфенолов (до 4,58 мас.%) в жидких продуктах конверсии этанолигнина при 350 °С наблюдается в присутствии катализатора с пониженным содержанием молибдена 8,8 мас.%, тогда как в случае катализатора, содержащего 11,7 мас.% молибдена, в жидких продуктах возрастает содержание алкилпроизводных катехинов (до 1,36 мас.%) при одновременном снижении алкилфенолов (до 0,08 мас.%). Можно предположить, что при пониженном содержании Мо преобладает реакция деметоксилирования, а при повышенном - реакция деметилирования метоксифенолов.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что температура реакции, природа и содержание активных компонентов катализаторов оказывают существенное влияние на состав мономерных продуктов деполимеризации древесных этанолигнинов в среде этанола.

Каталитическое гидрирование этанолигнинов древесины в среде этанола

Изучено влияние бифункциональных катализаторов Ru/углерод, Pt/ZrO₂, NiCuMo/SiO₂ на выход и состав жидких, твердых и газообразных продуктов гидрирования этанолигнина осины и пихты водородом в среде этанола при 250 °С. Катализатор Pt/ZrO₂ повышает выход жидких продуктов гидрирования до 93 мас.% (рис.6), причем в их составе преобладают алкилпроизводные метоксифенолов – пропилгваякол и пропилсирингол (табл.4). Использование катализаторов Ru/углерод и Pt/ZrO₂ в процессе гидрирования этанолигнина осины при 250 °С позволяет увеличить выход этих соединений в 2-3 раза, по сравнению с некаталитическим процессом (табл.2).

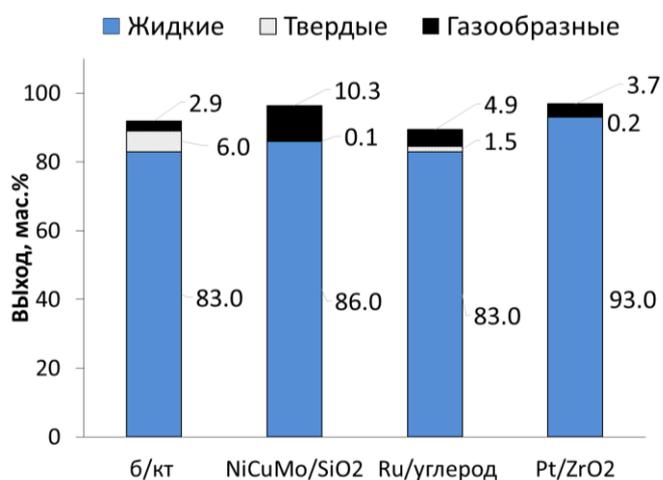


Рисунок 6 - Влияние природы катализатора на выход продуктов гидрирования этанолигнина осины (250 °С, 9 МПа, 3 ч).

Таблица 2 - Фенольные соединения, образующихся в процессе гидрирования этанолигнина осины в присутствии бифункциональных катализаторов (250 °С, 9 МПа, 3 ч).

RT	Мономеры	выход, мас.%*			
		б/кт	NiCuMo/SiO ₂	Ru/C	Pt/ZrO ₂
18.13	Гваякол	0,2	0,2	0,2	0,1
21.74	Метилгваякол	0,3	<0,1	0,1	0,2
24.38	Этилгваякол	0,4	0,5	0,6	0,4
26.45	Сирингол	0,4	0,5	0,4	0,2
26.82	Пропилгваякол	0,8	1,3	1,8	2,4
28.97	Метилсирингол	0,8	0,9	0,3	0,2
30.93	Этилсирингол	0,7	0,9	0,7	0,4
32.88	Пропилсирингол	2,1	2,8	2,5	5,0
34.25	Пропенилсирингол	0,1	0,2	0,2	0,1
	Суммарный выход	6,1	8,2	7,7	10,0

*-на массу лигнина, %

В процессе гидрирования этанолигнина пихты в этаноле при температуре 250°С с катализатором Pt/ZrO₂ выход жидких продуктов достигал 90 мас.%, а выход твердого остатка составил меньше 1 мас.% (табл.3).

Таблица 3 - Выход продуктов гидрирования этанолигнина пихты в среде этанола при 250°С (3 ч).

Катализатор	Выходы, мас.%		
	жидких продуктов	твердых продуктов	газов
Отсутствует	75,0	14,0	4,7
Pt/ZrO ₂	90,0	0,6	3,3

Таким образом использование бифункциональных катализаторов в процессах гидрирования этанолигнинов способствует повышению выхода жидких и мономерных продуктов. Катализатор Pt/ZrO₂ с достичь наиболее высоких выходов жидкого продукта до 90 мас.%. Катализатор NiCuMo/SiO₂ способствует образованию жидких продуктов с наименьшей молекулярной массой.

Каталитическое гидрирование биомассы древесины в среде этанола

С целью комплексной переработки всех компонентов древесной биомассы применяются методы ее каталитического фракционирования, основанные на её гидрировании или терморазложению в сверхкритических флюидах, например в этаноле.

Изучена термоконверсия древесины лиственницы в среде этанола при 250 °С в присутствии рутениевого катализатора 3%Ru/углерод. Установлено, что катализатор увеличивает конверсию всех основных компонентов древесной биомассы (рис.7а). При

этом возрастает выход жидких, водорастворимых и газообразных продуктов, а выход твердого остатка снижается, по сравнению с некаталитическим процессом (рис.7б).

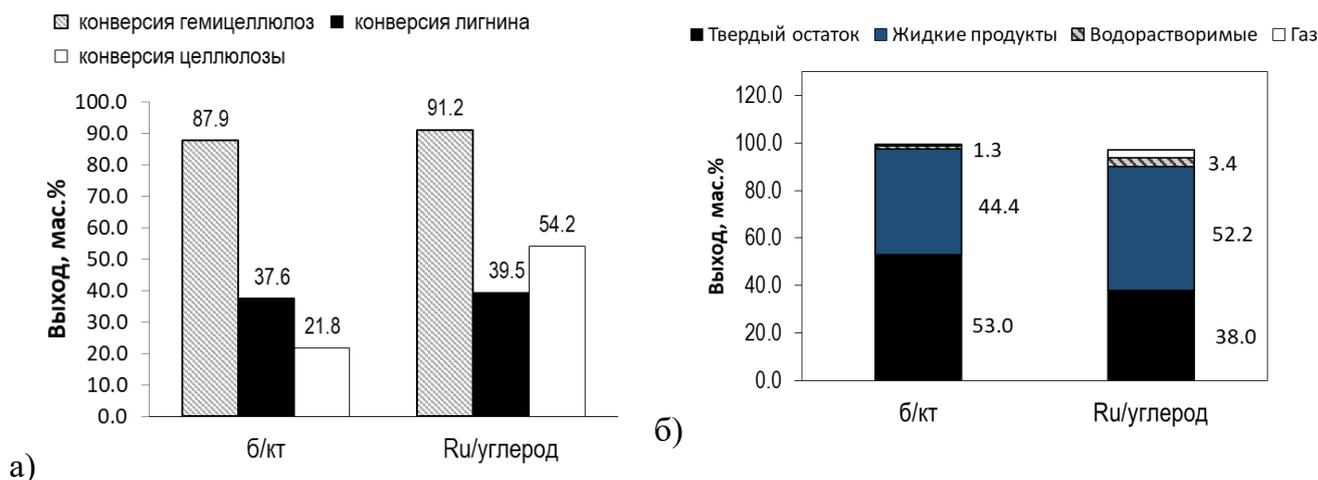


Рисунок 7 - Влияние катализатора Ru/углерод на конверсию основных компонентов а) и выход продуктов б) в процессе термопревращения древесины лиственницы в этаноле при 250 °С

Применение рутениевого катализатора приводит к увеличению содержания метоксифенолов в жидких продуктах более чем в 2 раза и к снижению содержания димерных продуктов в 4,9 раза. Также в жидких продуктах существенно уменьшается содержание фурфурола, спиртов, кетонов и других продуктов превращения полисахаридов.

Результаты исследование влияния природы донора водорода (этанол, газообразный водород, муравьиная кислота) на выход и состав продуктов превращения древесины лиственницы в присутствии рутениевого катализатора показали, что использование водорода повышает выход жидких продуктов до 58,7 мас.%, а содержание в них метоксифенолов до 73,1 отн.%. При использовании муравьиной кислоты в качестве донора водорода выход жидких продуктов уменьшается до 40,5 мас.%, а метоксифенолов возрастает до 63,8 отн.%, по сравнению с применением водорода. Таким образом, в присутствии бифункционального катализатора Ru/углерод можно осуществлять эффективную восстановительную деполимеризацию биомассы древесины лиственницы в среде этанола в присутствии как водорода, так и муравьиной кислоты.

В процессе гидрирования древесины осины в этаноле при 250 °С сопоставлены каталитические свойства бифункциональных катализаторов NiCuMo/SiO₂, Ru/углерод и Pt/ZrO₂ (табл.6).

Основными мономерными соединениями в составе жидких продуктов гидрирования древесины осины являются пропилсирингол и пропилгваякол. При использовании катализатора Pt/ZrO₂ их выходы достигают 24,5% и 16,7% от массы лигнина,

соответственно (табл.4). В присутствии катализаторов Ru/углерод и Pt/ZrO₂ суммарный выход алкильных производных метоксифенолов составляет, соответственно 49,9 и 50,4% от массы лигнина в древесине.

Таблица 4 - Состав и выход индивидуальных соединений, образующихся в процессе каталитического гидрирования древесины осины в присутствии бифункциональных катализаторов (250 °С, 9 МПа, 3 ч).

RT	Соединение	Выход, мас%*			
		б/кт	NiCuMo/SiO ₂	Ru/углерод	Pt/ZrO ₂
14.19	Фенол	1,0	0,5	0,7	1,5
24.38	Этилгваякол	0,6	3,0	1,2	1,0
26.45	Сирингол	2,3	0,5	0,8	0,7
26.82	Пропилгваякол	0,4	2,8	15,6	16,7
27.92	Пропенилгваякол	1,0	0,1	0,2	0,3
30.93	Этилсирингол	0,8	4,9	2,5	2,2
32.89	Пропилсирингол	0,8	8,4	25,6	24,5
33.86	Сиреневый альдегид	1,0	5,4	2,7	2,7
34.98	Пропенилсирингол	2,2	0,0	0,5	0,7
Всего мономеров, мас.%		10.5	26,3	49,9	50,4

*-на массу лигнина, %

Пропилгваякол может получаться при гидрировании кетонов Хибберта, которые образуются при ацидолизе эфирных β—О—4-связей в присутствии катализатора, содержащего кислотные центры (рис.8).

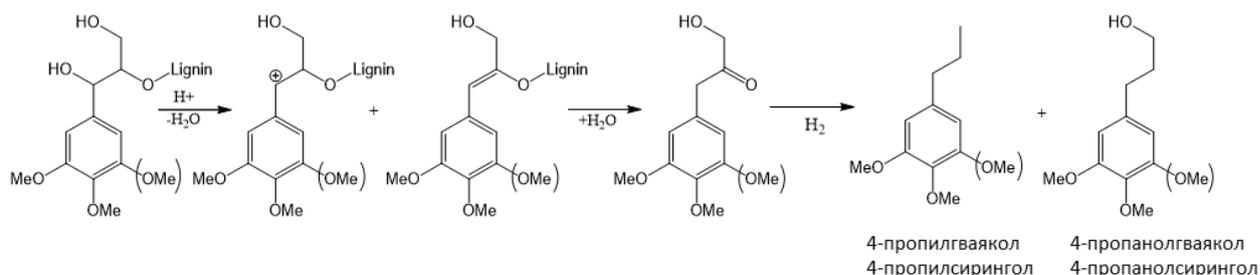


Рисунок 8 - Схема расщепления β-О-4-связей лигнина и гидрирования промежуточных соединений в присутствии бифункционального рутениевого катализатора

По данным химического анализа, твердый остаток некаталитического гидрирования древесины содержит 68,6 мас.% целлюлозы и 28,7 мас.% лигнина (табл. 5). Катализаторы увеличивают содержание целлюлозы в твердом остатке до 76,8 мас.% (NiCuMo/SiO₂) до 77,3 мас.% (Ru/углерод) и до 82,2 мас.% (Pt/ZrO₂). В то же время содержание лигнина в твердом остатке снижается до минимального значения 15,9 мас.% (табл. 5). В присутствии катализатора Pt/ZrO₂. Содержание гемицеллюлозы в твердом остатке не превышает 2,7 мас.%.

Таблица 5 - Состав твердых продуктов, образующихся в процессе каталитического гидрирования древесины осины (250 ° С, 9 МПа, 3 ч).

Катализатор	Состав твердых продуктов, мас. %		
	Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы
Без катализатора	68,6	28,7	2,7
NiCuMo/SiO ₂	76,8	20,9	2,3
Ru/углерод	77,3	20,1	2,6
Pt/ZrO ₂	82,2	15,9	1,9

Выход газообразных продуктов некаталитического гидрогенолиза древесины осины, представленных CO₂, CO и CH₄ составляет 3,1 мас.%. В присутствии катализаторов выход газообразных продуктов возрастает до 18,5 мас.% (рис.9).

Фракционирование биомассы древесины березы на ксилан, метоксифенолы и микрокристаллическую целлюлозу

Среди лиственных пород деревьев, произрастающих в Российской Федерации, наиболее распространена береза, в древесине которой содержится до 30 мас.% гемицеллюлоз.

По результатам выполненного исследования предложен новый подход к фракционированию биомассы древесины березы, основанный на интеграции процессов удаления гемицеллюлоз в виде ксилозы при кислотной обработке древесины и в виде ксилана – при щелочной обработке и последующего каталитического гидрирования лигноцеллюлозного продукта (Рис. 9).



Рисунок 9 - Схема комплексной переработки древесины березы

Кислотная предобработка древесины оказывает более существенное влияние на выход и состав продуктов её каталитического гидрирования, чем щелочная предобработка. При этом наиболее высокий выход мономерных метоксифенолов (24,5 мас.%) достигается при гидрировании древесины, обработанной щелочью.

Газообразные продукты гидрирования исходной и предобработанной древесины березы содержат, преимущественно, диоксид углерода. Увеличение выхода CO вероятно связано с интенсификацией кислотно-катализируемого гидролиза сложноэфирных связей между фрагментами лигнина. Образующиеся при этом кетоны могут подвергаться декарбонилрованию на металлических центрах катализатора с выделением CO.

Высокий выход ксилана (до 82,0% мас. от содержания гемицеллюлоз в древесине березы) достигнут при экстракции древесины 4% NaOH при температуре 25°C и продолжительности 6 часов.

Наиболее высокий выход целлюлозного продукта (49 мас.% от обработанной древесины) достигнут при каталитическом гидрировании древесины березы, подвергнутой кислотной предобработке. Его состав (мас.%): целлюлоза 95.0, лигнин 3.8, гемицеллюлозы 1.2. Полученный целлюлозный продукт имеет индекс кристалличности (ИК) 0.74 и по своему составу и строению он соответствует коммерческой микрокристаллической целлюлозе (МКЦ). Данное значение было рассчитано из дифрактограммы образца твердого продукта гидрирования древесины березы, представленного на рисунке 10.

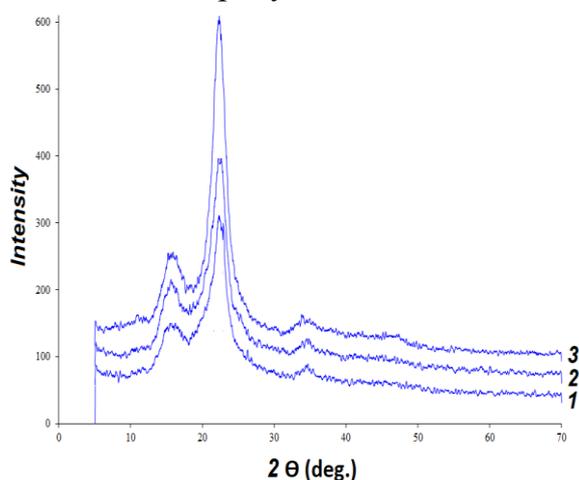


Рисунок 10 – Дифрактограммы образцов твердых продуктов каталитического гидрирования древесины березы: исходной (1); после щелочной обработки (2); после кислотной обработки (3)

Благодаря таким свойствам МКЦ, как нетоксичность, биоразлагаемость, высокая механическая прочность и биосовместимость, этот материал широко используется в медицине, а также в фармацевтической, пищевой, химической, и других областях промышленности. Ксилоза применяется в качестве заменителя лимонной кислоты, в микробиологической промышленности для получения ксилита и фурфурола.

Метоксифенолы используются в химической промышленности, для получения присадок и компонентов моторных топлив.

ВЫВОДЫ

1. Определены оптимальные условия протекания термических превращений этанолигнинов хвойной (сосна) и лиственной (осина) древесины в среде этанола в интервале температур 250-400 °С. С увеличением температуры конверсии с 250 до 300 °С возрастает выход метоксифенолов при одновременном снижении выхода сложных эфиров. Максимальные выходы жидких продуктов наблюдаются при конверсии этанолигнина сосны (60 мас.%) при температуре 300 °С.

2. Впервые установлено значительное (до 2-х раз) увеличение выхода жидких продуктов при использовании твердых кислотных и бифункциональных катализаторов $\text{NiO}/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, NiCu/SiO_2 $\text{NiCuMo}/\text{SiO}_2$ в процессах конверсии этанолигнинов хвойной и лиственной древесины в среде этанола при температуре 300 °С. Катализаторы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO}/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (более чем в 3 раза) повышают выход легкокипящих жидких продуктов (<180 °С). Наиболее высокий выход жидких продуктов (83,5 мас.%) с повышенным содержанием мономерных метоксифенолов достигается в присутствии катализатора $\text{NiCuMo}/\text{SiO}_2$.

3. Показано, что использование Pt/ZrO_2 катализатора приводит к наиболее высоким выходам (до 90 мас.%) жидких продуктов гидрирования водородом этанолигнинов лиственной (осина) и хвойной (пихта) древесины в среде этанола при 250 °С, в составе которых преобладают алкилпроизводные метоксифенолов – пропилсирингол и пропилгваякол.

4. Установлено влияние природы бифункциональных катализаторов ($\text{Ru}/\text{углерод}$, Pt/ZrO_2 и $\text{NiCuMo}/\text{SiO}_2$) и природы восстановителей (водород, муравьиная кислота, этанол) на конверсию основных компонентов древесины лиственных (осины) и хвойных (лиственницы) пород в среде этанола при 250 °С. В присутствии катализатора $\text{Ru}/\text{углерод}$ достигается наибольший суммарный выход метоксифенолов для древесины осины (около 50 мас.% от массы лигнина). При гидрировании водородом древесины лиственницы получен наиболее высокий выход жидких продуктов (58.7 мас.%), содержащих до 73 отн.% метоксифенолов.

5. Разработан новый метод фракционирования биомассы древесины березы на ксилан, замещенные метоксифенолы и микрокристаллическую целлюлозу, основанный на интеграции процессов щелочной экстракции ксилана из древесины и гидрирования водородом лигноцеллюлозного продукта в среде этанола при 225 °С в присутствии бифункционального катализатора $\text{Ru}/\text{углерод}$.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Kuznetsov B.N., Baryshnikov S.V., **Miroshnikova A.V.**, Kazachenko A.S., Malyar Y.N., Skripnikov A.M., Taran O.P. Fractionation of Birch Wood by Integrating Alkaline–Acid Treatments and Hydrogenation in Ethanol over a Bifunctional Ruthenium Catalyst // Catalysts. – 2021. – Vol. 11. – P. 1362.

2. Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Baryshnikov S.V., **Miroshnikova A.V.**, Yakovlev V.A., Lavrenov A.V, Djakovitch L. Catalytic hydrogenolysis of native and organosolv lignins of aspen wood to liquid products in supercritical ethanol medium // Catalysis Today. – 2021. – Vol. 379. – P.114-123.

3. **Мирошникова А.В.**, Казаченко А.С., Кузнецов Б.Н., Таран О.П. Восстановительное каталитическое фракционирование лигноцеллюлозной биомассы: новый перспективный метод ее комплексной переработки // Катализ в промышленности. – 2021. – Т. 21 (6). – С.425-443.

4. **Мирошникова А.В.**, Барышников С.В., Маляр Ю.Н., Яковлев В.А., Таран О.П., Дьякович Л., Кузнецов Б.Н. Деполимеризация этаноллигнина древесины сосны в среде сверхкритического этанола в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂ и NiCuMo/SiO₂ // Журнал СФУ. Химия. – 2020. – Т. 13 (2). – С. 247-259.

5. Таран О.П., Шарыпов В.И., Барышников С.В., Береговцова Н.Г., **Мирошникова А.В.**, Казаченко А.С., Сычев В.В., Кузнецов Б.Н. Восстановительное фракционирование древесины лиственницы в среде сверхкритического этанола в присутствии бифункционального катализатора Ru/углерод и доноров водорода // Катализ в промышленности. – 2020. – Т.20 (2). – С.127-139.

6. Барышников С.В., **Мирошникова А.В.**, Казаченко А.С., Маляр, Ю.Н. Таран О.П., Лавренов А.В. Дьякович Л., Кузнецов Б.Н. Гидрирование древесины и этаноллигнина пихты водородом в среде сверхкритического этанола в присутствии бифункционального катализатора Pt/ZrO₂ // Журнал СФУ. Химия. – 2019. – Т. 12 (4). – С. 550-561.

7. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., **Мирошникова А.В.**, Таран О.П., Лавренов А.В., Кузнецов Б.Н. Гидрирование этаноллигнина древесины

лиственницы в среде сверхкритического этанола в присутствии сульфатированных катализаторов ZrO_2 и Pt/ZrO_2 // Журнал СФУ. Химия. 2018. – Т. 11 (4). – С. 593-603.

8. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., **Мирошникова А.В.**, Лавренов А.В., Кузнецов Б.Н. Конверсия этаноллигнина древесины сосны в среде сверхкритического этанола в присутствии катализаторов на основе боратсодержащего оксида алюминия // Журнал СФУ. Химия. –2018. – Т. 11 (1). – С. 81-92.

9. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., **Мирошникова А.В.**, Кузнецов Б.Н. Изучение состава и термических превращений этаноллигнина, выделенного из древесины осины // Журнал СФУ. Химия. – 2016. – Т. 9 (3). – С. 296-307.

Тезисы докладов

1. Мирошникова А.В., Барышников С.В., Маляр Ю.Н., Таран О.П., Кузнецов Б.Н., Яковлев В.А. Деполимеризация органосольVENTных лигнинов сосны и осины в присутствии Ni-содержащих катализаторов // IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 20-25 сентября 2021 г., Казань, Россия, 2021. - С. 349-350.

2. Мирошникова А.В., Шарыпов В.И., Барышников С.В., Маляр Ю.Н., Яковлев В.А., Таран О.П., Кузнецов Б.Н. Деполимеризация этаноллигнина древесины сосны в среде сверхкритического этанола в присутствии катализаторов $NiCu/SiO_2$ и $NiCuMo/SiO_2$. VI Всероссийская научная молодёжная школа-конф // «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», 18-20 мая 2020 г., Омск, Россия, 2021. - С.91-92.

3. Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Miroshnikova A.V., Yakovlev V.A., Djakovitch L. Catalytic processing of native and organosolv lignins of aspen-wood to liquid biofuels in supercritical ethanol // V международная конференция «Катализ для возобновляемых ресурсов: Топливо, энергия, химикаты» / V International Conference Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals 2-6 сентября, 2019 г., Агиос Николаос, Греция, 2019. - С. 53-54.

4. Beregovtsova N.G., Baryshnikov S.V., Miroshnikova A.V., Sharypov V.I., Lavrenov A.V., Kuznetsov B.N. Influence of Borate-Containing Alumina Catalysts on the Conversion of Ethanol-Lignin from Pine Wood in a Supercritical Ethanol // XI международная конференция “Механизмы каталитических реакций” / XI International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions, 7-11 Октября, 2019., Сочи, Россия, 2019. - С. 338-339.

5. Мирошникова А.В., Шарыпов В.И., Барышников С.В., Таран О.П., Лавренов А.В., Кузнецов Б.Н. Гидрирование этаноллигнина древесины лиственницы в среде

сверхкритического этанола в присутствии сульфатированных катализаторов $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt/SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы», 1-4 октября 2019 г., Красноярск, Россия, 2019. - С. 29.

6. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Казаченко А.С., Мирошникова А.В., Пестунов А.В., Кузнецов Б.Н., Лавренов А.В., Дьякович Л. Каталитическая конверсия лигнина древесины лиственницы в среде сверхкритического этанола // XXXI Международная научно-техническая конференция "Реактив-2018" 2-4 октября 2018 г., Минск Беларусь, 2018.- С. 54.

7. Мирошникова А.В. Термическая деполимеризация органосольвентных лигнинов в сверхкритических спиртах в присутствии никельсодержащих катализаторов// Школа молодых ученых // «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы» 13-15 ноября. – 2017 г., Новосибирск, Россия, 2017. - 45-46 С.

8. Шарыпов В.И., Кузнецов Б.Н., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Яковлев В.А., Мирошникова А.В. Термическая конверсия ацетонлигнина в сверхкритическом бутаноле в присутствии катализаторов NiCuMo/SiO_2 III Российский конгресс по катализу «Роскатализ-2017», 22 - 26 мая 2017 г., Нижний Новгород, Россия, 2017.- С. 530-531.

9. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Яковлев В.А., Мирошникова А.В., Кузнецов Б.Н. Исследование термической конверсии органосольвентных лигнинов в сверхкритических спиртах в присутствии катализаторов NiCuMo/SiO_2 . // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VI Всероссийской конференции / под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. – 24–28 апреля 2017 г., Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2017. – 423 С. 49-51.

10. Мирошникова А.В., Шарыпов В.И., Барышников С.В., Кузнецов Б.Н. Исследование термического растворения ацетонлигнина в сверхкритическом бутаноле в присутствии твердых полиметаллических катализаторов. Сб. тр. Всероссийской научно-практической конференции // «Лесной и химический комплексы-проблемы и решения». ФГБОУ СибГАУ. 9 декабря 2016 г., Красноярск. 2016. -С. 195-198.

Автор выражает благодарность сотрудникам ИХХТ СО РАН С.В. Барышникову, А.С. Казаченко, А.М. Скрипникову, В.В. Сычеву, Ю.Н. Маляру за оказанную помощь в проведении экспериментальной работы, а также сотрудникам Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН за помощь в проведении физико-химических исследований. Яковлеву В.А. и Лавренову А.В. – за предоставление образцов катализаторов.