

Конверсия этанолигнина древесины сосны в среде сверхкритического этанола в присутствии катализаторов на основе боратсодержащего оксида алюминия

В.И. Шарыпов^а, Н.Г. Береговцова^а, С.В. Барышников^а, А.В. Мирошникова^а,
А.В. Лавренов^б, Б.Н. Кузнецов^{а,в}

^а *Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24,
e-mail: sharypov@icct.ru*

^б *Институт проблем переработки углеводов СО РАН, Россия,
644040, Омск, ул. 5-я Кордная, 2*

^в *Сибирский федеральный университет, Россия, 660041, Красноярск, пр.Свободный, 79*

Аннотация

Изучено влияние температуры на конверсию этанолигнина древесины сосны в сверхкритическом этаноле, на выход и состав образующихся продуктов. В отсутствие катализаторов максимальный выход жидких продуктов термопревращения этанолигнина (60 мас.%) получен при температуре 300°C. По данным хромато-масс-спектрометрии, растворимые в этаноле продукты представлены в основном фенолами, метоксифенолами и этиловыми эфирами карбоновых кислот. Повышение температуры конверсии этанолигнина до 400°C интенсифицирует превращение жидких продуктов в твердые и газообразные вещества и приводит к уменьшению содержания в жидких продуктах метоксифенолов в 3 раза и сложных эфиров карбоновых кислот в 2 раза.

Использование катализаторов на основе боратсодержащего оксида алюминия в процессе конверсии этанолигнина в сверхкритическом этаноле при 300°C способствует увеличению выхода жидких продуктов, выкипающих до 180 °C в 3,4-3,6 раза и выхода метоксифенолов в 1,4-1,7 раза, по сравнению с некаталитическим процессом.

Ключевые слова: *этаноллигнин сосны, сверхкритический этанол, конверсия, боратсодержащие катализаторы, жидкие продукты, состав.*

Введение

В настоящее время лигнины, образующиеся в традиционных процессах переработки лигноцеллюлозного сырья не находят широкого практического применения, хотя могут использоваться в качестве возобновляемого сырья для получения биотоплив и продуктов с высокой добавочной стоимостью [1]. Разрабатываемые новые процессы комплексной переработки лигноцеллюлозной биомассы предполагают фракционирование

сырья на основные компоненты в качестве ключевой стадии [2-4]. С этой целью используются методы каталитического окисления лигноцеллюлозной биомассы кислородом [2], пероксидом водорода [3] и восстановление водородом [4], основанные на удалении лигнина из сырья. Известным методом выделения лигнина также является экстракция лигноцеллюлозного сырья легкокипящими органическими растворителями, либо их смесями с водой при температурах 180-200°C [5-7]. Получаемые органосольвентные лигнины, в отличие от традиционных технических, не содержат серу, снижающую эффективность термокаталитической переработки и имеют высокую реакционную способность в интервале температур 250-350°C.

Дальнейшая трансформация органосольвентных лигнинов в химические соединения с низкой молекулярной массой может быть эффективно осуществлена методами термического превращения в среде низших алифатических спиртов, находящихся в сверхкритическом состоянии. В процессе терморастворения спирты не только экстрагируют продукты термической фрагментации лигнина, но и способны их алкилировать, предотвращая вторичные реакции конденсации продуктов [8]. Спирты могут являться источником активного водорода, что позволяет осуществлять реакции гидрирования и гидрогенолиза образующихся низкомолекулярных продуктов термопревращения лигнина [9]. Перспективным растворителем для этой цели является этанол [10-12]. Он не токсичен, относительно дешев и может быть получен из лигноцеллюлозного сырья в достаточном количестве с использованием существующих в настоящее время промышленных технологий.

Использование в качестве катализаторов высококремнеземных цеолитов или оксидов ряда металлов, нанесенных на кислотные подложки, позволяет интенсифицировать процессы деполимеризации лигнина с увеличением выхода жидких продуктов [13-16]. В современных процессах переработки нефтяного сырья широко применяют твердые кислотные и полифункциональные катализаторы на основе оксида алюминия, модифицированного кислородными соединениями бора [17-18]. Катализаторы на основе боратсодержащего оксида алюминия проявляют высокую стабильность в окислительных и восстановительных средах, легко регенерируются. Показано, что высокие значения величины удельной поверхности и объема пор для системы $B_2O_3-Al_2O_3$ достигаются при массовой доле B_2O_3 20 мас.%, при этом количество кислотных центров возрастает в 1,7 раза, по сравнению с немодифицированным $\gamma - Al_2O_3$ [17].

В настоящей работе проведено исследование влияния температуры процесса и катализаторов на основе боратсодержащего оксида алюминия $B_2O_3-Al_2O_3$ (BA-20) и

NiO/BA-20 на выход и состав продуктов, получаемых в процессе термопревращения этанолигнина сосны в среде сверхкритического этанола.

Экспериментальная часть

Материалы

Этаноллигнин выделяли из древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*), содержащей (% в расчете на массу абсолютно сухой древесины): 47,6 – целлюлозы; 28,0 – лигнина; 16,5 – гемицеллюлоз; 7,6 – экстрактивных веществ; 0,3 – золы. Воздушно-сухие опилки древесины сосны (влажность 3,6 мас.%) измельчали на вибростенде ВР-2. Извлечение этанолигнина из древесины сосны осуществляли экстракцией смесью этанол-вода и последующим осаждением холодной водой по методике [19]. Его выход составил 9,8 мас.%, что соответствует 36,7 мас.% от содержания лигнина Класона в исходной древесине сосны.

В качестве катализаторов были выбраны образцы боратсодержащего оксида алюминия $B_2O_3-Al_2O_3$ (BA-20) и никельсодержащего $B_2O_3-Al_2O_3$ (NiO/BA-20), синтезированные в Институте проблем переработки углеводов СО РАН (г.Омск) [17]. Их состав и характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики используемых катализаторов*

Катализатор	Состав катализаторов, мас.%	Суд.пов. м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$\langle d \rangle$, Å
BA-20	B_2O_3 18,8; Al_2O_3 81,2	185	0,44	0,005	96
NiO/BA-20	NiO 5,0	167	0,35	0,006	85

* Суд.пов – площадь удельной поверхности по BET, V_{Σ} – суммарный объем пор, $V_{\text{микро}}$ – объем микропор, $\langle d \rangle$ – средний размер пор.

Термопревращение этанолигнина сосны в сверхкритическом этаноле

Термическое превращение лигнина в сверхкритическом этаноле проводили в реакторе Autoclave Engineers (USA) объемом 100 мл. В реактор загружали 3 г лигнина, 0,3 г катализатора и 30 мл этанола. Затем реактор трижды продували инертным газом для удаления воздуха, устанавливали заданную температуру. Реакцию проводили при постоянном перемешивании в инертной атмосфере. В исследуемом интервале температур 250-400°C рабочее давление в реакторе изменялось, в зависимости от используемого катализатора, от 6,3 до 7,6 МПа.

После окончания эксперимента газообразные продукты собирали в газометре и анализировали методом газовой хроматографии. Реактор количественно разгружали вымыванием этанолом, полученную смесь жидких и твердых продуктов разделяли фильтрованием. Твердый продукт экстрагировали этанолом до тех пор, пока растворитель не становился бесцветным, затем экстракт объединяли с фильтратом и отбирали аликвоту для исследования ее методом хромато-масс-спектрометрии (ГЖХ-МС). Этанол отгоняли, продукт доводили до постоянной массы сушкой под вакуумом (1 мм рт. ст.) при комнатной температуре и определяли выход жидких продуктов, кипящих выше 180°C весовым методом. Выход жидких продуктов, кипящих до 180°C, определяли по разности между потерей веса древесины и суммарным весом жидких продуктов, кипящих выше 180°C и газообразных продуктов. Выход твердого остатка определяли весовым методом после его высушивания под вакуумом (1 мм рт. ст.). Конверсию лигнина рассчитывали по формуле:

$$\text{конверсия лигнина} = \frac{\text{масса лигнина (г)} + \text{масса катализатора (г)} - \text{масса твердого остатка (г)}}{\text{органическая масса лигнина(г)}} \times 100\%$$

Исследование термических свойств этаноллигнина

Термические свойства лигнина изучали с использованием синхронного термоанализатора STA-449C Jupiter, совмещенного с масс-спектрометром QMS 403C Aeolos. Использовался платина /платино-родиевый держатель (TG – DST сенсор типа S) в сочетании с корундовыми (Al₂O₃) тиглями с проколотыми крышками. Образец массой (8,5±0,2) мг подвергался нагреванию от 40 до 800°C со скоростью 10°C/мин в динамической атмосфере аргона со скоростью потока 40 мл/мин.

Элементный состав этаноллигнина и твердых продуктов его термопревращения в сверхкритическом этаноле определяли с использованием анализатора HCNS-O EA FLASH TM 1112 фирмы «Thermo Quest».

Газообразные продукты анализировали на хроматографе «Кристалл-2000», снабженном детектором по теплопроводности. Разделение CO и CH₄ осуществляли в изотермическом режиме при 60°C на набивной колонке с цеолитом NaX, разделение CO₂ и углеводородов проводили на колонке Porapak QP.

Аликвотную часть жидких продуктов анализировали методом ГЖХ-МС с использованием хроматографа Agilent 7890A, снабженного детектором селективных масс Agilent 7000A 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 прибора NIST MS Search 2.0. Для количественного определения фенольных соединений в анализируемых продуктах была проведена калибровка хроматографа Agilent 7890A, снабженного детектором селективных масс Agilent 7000A Triple Quad с использованием смесей стандартных соединений: фенол, гваякол, ванилин, сирингол, сиреневый альдегид. В качестве внутреннего стандарта использовали фенантрен.

Результаты и обсуждение

Термоконверсия этаноллигнина сосны в суперкритическом этаноле

Методом термогравиметрии установлено, что термическое разложение этаноллигнина сосны протекает в одну стадию, которая проявляется на дифференциальной кривой потери массы в виде интенсивного пика с максимумом при 403,7°C (рис.1). Скорость разложения лигнина в точке максимума кривой потери массы при 403,7°C составляет 3,7 мас.%/мин., степень конверсии – 40 мас.% при 403,7°C и 65 мас.% при достижении температуры 800°C.

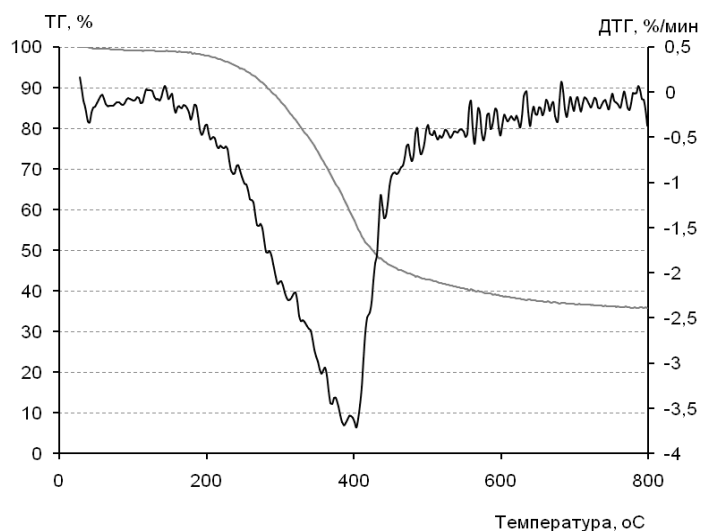


Рис.1. Интегральная (ТГ) и дифференциальная (ДТГ) кривые потери массы этаноллигнина сосны.

Влияние температуры процесса на показатели термических превращений этаноллигнина сосны в среде сверхкритического этанола без катализатора приведено на рисунке 2. Максимальные величины его конверсии в жидкие и газообразные продукты (74 мас.%) и выхода этанолрастворимых продуктов (60 мас.%) получены при 300°C. Подъем температуры до 400°C сопровождается увеличением выхода газообразных продуктов,

твердого остатка и снижением выхода этанолрастворимых продуктов. Одновременно, в газообразных продуктах увеличивается выход оксидов углерода в 8 – 10 раз, метана в 6 раз, углеводородных газов $C_2 - C_4$ в 4,6 раза (Табл.2).

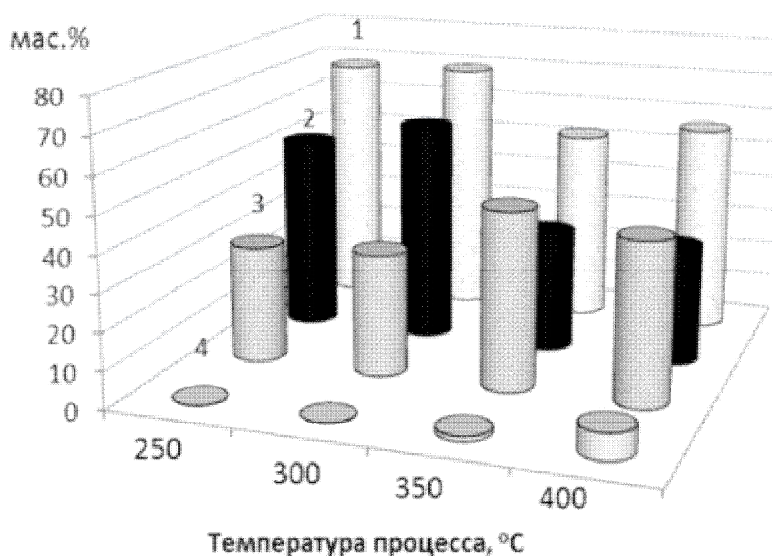


Рис.2. Влияние температуры процесса термопревращения этаноллигнина сосны в сверхкритическом этаноле на конверсию (1), выход жидких этанолрастворимых (2), твердых (3) и газообразных продуктов превращения лигнина (4).

Таблица 2

Влияние температуры процесса на выход газообразных продуктов конверсии этаноллигнина сосны

Температура, °С	Выход газообразных продуктов, мас.%			
	CO	CO ₂	CH ₄	Остальные углеводородные газы*
250	<0,1	<0,1	<0,1	н.о.**
300	<0,1	<0,1	<0,1	н.о
350	0,2	0,4	0,5	0,2
400	1,0	0,8	0,6	4,6

* - алканы и алкены $C_2 - C_4$;

** - не обнаружено.

В таблице 3 представлены результаты исследования элементного состава этаноллигнина сосны и твердых продуктов его термопревращения в среде сверхкритического этанола при варьировании температуры процесса. Как следует из полученных результатов,

Таблица 3

Результаты элементного анализа этаноллигнина и твердых продуктов его конверсии в среде сверхкритического этанола, полученных при разных температурах процесса

Исследуемый продукт	Содержание элементов, мас.%			Атомные отношения	
	C ^{дат}	H ^{дат}	O ^{дат}	H/C	O/C
Исходный лигнин	73,0	6,6	20,4	1,08	0,21
Твердый продукт, 250 °С	64,6	4,6	30,8	0,85	0,36
Твердый продукт, 300 °С	71,4	4,6	24,0	0,77	0,25
Твердый продукт, 350 °С	75,2	3,8	21,0	0,61	0,21

Твердый продукт, 400 °С	81,9	3,7	14,4	0,54	0,13
-------------------------	------	-----	------	------	------

с ростом температуры в составе твердых продуктов увеличивается содержание углерода и уменьшается количество кислорода (табл.3). Эти результаты показывают, что повышение температуры промотирует процессы карбонизации твердых продуктов.

По данным ГЖХ-МС (табл.4), растворимые в этаноле продукты термопревращения этаноллигнина состоят из сложной смеси соединений, относящихся к различным классам органических веществ, представленных в основном фенолами, метоксифенолами, этиловыми эфирами карбоновых кислот и производными абиетиновой кислоты. Повышение температуры процесса термопревращения до 400°С приводит к уменьшению содержания в них метоксифенолов в 3 раза и сложных эфиров карбоновых кислот в 2 раза.

Таблица 4

Состав продуктов превращения этаноллигнина сосны в сверхкритическом этаноле при разных температурах (отн.%)*

RT	Соединение	250°С	300°С	350°С	400°С
15,279	1,4-диэтилбензол	1,8	<0,1	0,17	0,38
17,665	4-метилфенол (р-крезол)	0	0	0,5	2,6
18,004	2-метоксифенол (гваякол)	1,7	4,3	7,2	0,4
20,209	3,4-диметилфенол	0	0	1,8	6,2
20,861	3-этилфенол	0	0	0,3	2,6
21,621	2-метокси-4-метилфенол (4-метилгваякол)	7,2	8,9	11,2	0,6
21,729	этиловый эфир октановой кислоты	0,4	0,5	0,8	0,6
22,749	2-(1-метилэтил)-фенол	0	0	0,1	2,4
23,056	3-(1-метилэтил)-фенол	0	0	0,6	1,2
23,717	2,3,6-триметилфенол	0	0	0,8	3,4
24,215	2-метокси-4-этилфенол (4-этилгваякол)	2,7	5,5	7,9	1,2
24,688	этиловый эфир нонановой кислоты	0,3	0,2	1,5	2,3
25,507	2-этил-4,5-диметилфенол	0	0	0,3	0,9
26,131	не идентифицировано	0	0	0	3,1
26,695	2-метокси-4-пропилфенол (4-пропилгваякол)	3,7	5,9	2,7	<0,1
30,574	4-(1,1-диметилэтил)1,2-бензолдиол	0	0	0,34	1,7
32,143	диэтиловый эфир октандиовой кислоты (диэтилсуберат)	1,0	0,7	0,6	<0,1
32,218	этиловый эфир 4-гидрокси-3-метокси бензойной кислоты (этилваниллат)	1,3	0,6	0	0
33,704	4-гидрокси-3-метокси-бензол уксусная кислота	1,6	0,9	0	0
34,432	не идентифицировано	6,3	3,7	3,6	1,4
40,887	этиловый эфир гексадекановой кислоты	4,6	2,9	2,8	1,9
42,357	2,5-диметилфенантрен	0	0	1,2	3,4
42,812	дегидро 4-эпиабигеталь	1,2	0,4	0	0,9
43,898	этиловый эфир гептадекановой кислоты	0,3	0,7	0,9	1,4
45,39	метиловый эфир 7,10,13-	1,1	0	0	0

	эйкозатриетиновой кислоты				
46,441	этиловый эфир 9,12-октадекадиеновой кислоты	13,1	9,8	2,9	0,8
47,565	этиловый эфир октадекановой кислоты	4,6	3,2	3,5	2,9
48,283	1-метил-7-(1-метилэтил)фенантрен	1,3	5,6	11,2	20,5
53,476	1-(7-гидрокси-5-метокси-2,2-диметил-2Н-бензопиран-6-ил) этанон	0	1,0	1,9	2,9
54,348	этилгомованиллат	6,3	8,5	0,7	<0,1
55,358	этиловый эфир дегидроабиединовой кислоты	16,5	23,7	9,4	2,4
58,129	не идентифицировано	0	2	0,6	0,3
62,772	дегидроабиединовая кислота	3,7	1,3	0,3	<0,1

* % от суммы площадей всех пиков.

Влияние катализаторов на основе боратсодержащего оксида алюминия на конверсию этанолигнина сосны в сверхкритическом этаноле

Полученные результаты показали, что использование катализаторов на основе боратсодержащего оксида алюминия в процессе термического превращения этанолигнина сосны при 300 °С не оказывает значительного влияния на его конверсию (рис.3). В их присутствии существенно снижается образование жидких продуктов, выкипающих выше 180°С, с 59 мас.% в некаталитическом эксперименте до 45 и 48 мас.% в опытах с ВА-20 и NiO/ВА-20, соответственно. Основной эффект заключается в резком увеличении в 3,4-3,6 раза выхода продуктов, выкипающих до 180°С. В присутствии этих катализаторов, выход газообразных продуктов из лигнина незначителен.

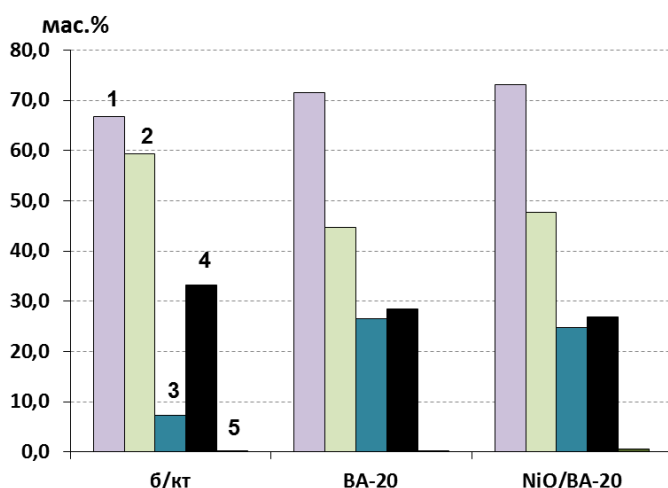


Рис.3. Влияние катализаторов на конверсию (1) и выход жидких, выкипающих выше 180°С (2), выкипающих до 180°С (3), твердых (4) и газообразных (5) продуктов превращения этанолигнина сосны в сверхкритическом этаноле при 300°С.

По данным количественного исследования растворимых в этаноле жидких продуктов термопревращения этанолигнина сосны методом ГЖХ-МС, использование катализаторов на основе боратсодержащего оксида алюминия в процессе термопревращения этанолигнина сосны приводит к увеличению содержания в них

метоксифенолов в 1,4-1,7 раза (табл.5). Максимальный выход метоксифенолов получен в присутствии катализатора ВА-20 (рис.4).

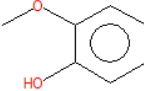
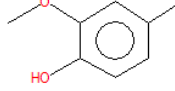
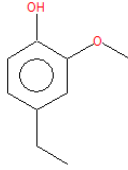
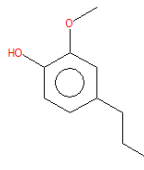
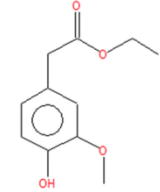
Таблица 5

Состав фенольной фракции, полученной конверсией этанолигнина сосны в сверхкритическом этаноле при 300°C в присутствии катализаторов

RT	Соединение	Содержание, (мас.%)		
		б/кт	ВА-20	NiO/ВА-20
18,004	2-метоксифенол (гваякол)	0,74	1,49	0,95
21,621	2-метокси-4-метилфенол (4-метилгваякол, р-креозол)	1,54	2,34	2,08
24,215	2-метокси-4-этилфенол (4-этилгваякол)	0,95	1,87	1,59
26,695	2-метокси-4-пропилфенол (4-пропилгваякол)	1,04	2,33	2,08
28,856	2-метокси-4-(1-пропенил) фенол (4-пропенилгваякол)	0,03	0,04	0,22
30,891	1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-2-пропанон (гваяцилацетон)	0,10	0,24	0,21
32,218	этиловый эфир 4-гидрокси-3-метокси бензойной кислоты (этил ваниллат)	0,08	0,44	0,28
33,704	4-гидрокси-3-метокси-бензол уксусная кислота	0,14	0,16	0,11
54,348	этил 4-гидрокси-3-метоксифенил ацетат (этилгомованиллат)	1,53	1,63	1,21
	Суммарное содержание	6,15	10,54	8,73

Таблица 6

Содержание мономерных метоксифенолов в составе фенольной фракции продуктов конверсии этанолигнина сосны в сверхкритическом этаноле при 300°C в присутствии катализатора ВА-20.

Соединение					
2-метокси-фенол (гваякол)	2-метокси-4-метилфенол (4-метилгваякол)	2-метокси-4-этилфенол (4-этилгваякол)	2-метокси-4-пропил-фенол (4-пропилгваякол)	этил4-гидрокси-3-метокси-фенил ацетат (этилгомованиллат)	
Состав, мас.%	1,49	2,34	1,87	2,33	1,63

Заключение

Установлено, что в процессе конверсии этаноллигнина сосны в сверхкритическом этаноле отсутствие катализаторов максимальный выход жидких продуктов, растворимых в этаноле, достигается при температуре 300°C.

Растворимые в этаноле продукты превращения этаноллигнина при 300°C представлены в основном фенолами, метоксифенолами и этиловыми эфирами карбоновых кислот. Повышение температуры конверсии этаноллигнина до 400°C приводит к росту выхода твердых и газообразных продуктов, к снижению выхода этанолрастворимых продуктов и уменьшению относительного содержания в них метоксифенолов в 3 раза и сложных эфиров карбоновых кислот в 2 раза.

Использование катализаторов на основе боратсодержащего оксида алюминия в процессе термического термопревращения этаноллигнина сосны при температуре 300°C приводит к увеличению в 3,4-3,6 раза выхода продуктов, выкипающих до 180°C и увеличению в 1,4-1,7 раза выхода метоксифенолов, по сравнению с некаталитическим процессом.

Список литературы

1. Demirbas A. Progress and recent trends in biofuels. *Prog. Energy Combust.* 2007. V. 33. №1. P.1–18.
2. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Skiba E.A., Tarabanko N.E., Chelbina Y.V., Baybakova O.V., Kuznetsov B.N., Djakovitch L. Processing Pine Wood into Vanillin and Glucose by Sequential Catalytic Oxidation and Enzymatic Hydrolysis. *Journal of Wood Chemistry and Technology.* 2017. V.37. P.43–51.
3. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Yatsenkova O.V., Sharypov V.I., Garyntseva N.V., Ivanchenko N.M., Yakovlev V.A. Green catalytic valorization of hardwood biomass into valuable chemicals with the use of solid catalysts. *Wood Sci. Technol.* 2017. V. 51. P.1189 – 1208.
4. Van den Bosch S., Schutyser W., Vanholme R., Driessen T., Koelewijn S.-F., Renders T., De Meester B., Huijgen W.J.J., Dehaen W., Courtin C.M., Lagrain B., Boerjanbc W., Sels B.F. Reductive lignocellulose fractionation into soluble lignin-derived phenolic monomers and dimers and processable carbohydrate pulps. *Energy Environ. Sci.* 2015. V. 8. P. 1748-1763.
5. Rabemanolontsoa H., Saka S. Various pretreatments of lignocellulosics. *Bioresour. Technol.* 2016. V.199. P.83-91.

6. Zhang K., Pei Z., Wang D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemical: A review. *Bioresour. Technol.* 2016. V.199. P.21-33.
7. Huijgen W.J.J., Smit A.T., De Wild P.J., Den Uil H. Fractionation of wheat straw by prehydrolysis, organosolv delignification and enzymatic hydrolysis for production of sugars and lignin. *Bioresour. Technol.* 2012. V.114. P.389–398.
8. Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Chesnokov N.V., Beregovtsova N.G., Baryshnikov S.V., Lavrenov A.V., Vosmerikov A.V., Agabekov V.E. Lignin Conversion in Supercritical Ethanol in the Presence of Solid Acid Catalysts. *Kinetika I Kataliz.* 2015. V. 56. № 4. P. 436-444.
9. Macala G.S., Matson T.D., Johnson C.L., Lewis R.S., Iretskii A.V., Ford P.C. Hydrogen transfer from supercritical methanol over a solid base catalyst: a model for lignin depolymerization. *Chem. Sus. Chem.* 2009. V.2. P. 215-217.
10. Kim J.Y., Oh Sh., Hwang H., Cho T., Choi I.-G., Choi J.W. Effects of various reaction parameters on solvolytical depolymerization of lignin in sub- and supercritical ethanol. *Chemosphere.* 2013. V.93. P.1755–1764.
11. Løhre C., Barth T., Kleinert M. The effect of solvent and input material pretreatment on product yield and composition of bio-oils from lignin solvolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2016. V.119. P.208-216.
12. Huang X., Koranyi T.I., Boot M.D., Hensen E.J. Catalytic Depolymerization of Lignin in Supercritical Ethanol. *Chem. Sus. Chem.* 2014. V.7. P.2276 – 2288.
13. Kim J.Y., Park J., Hwang H., Kim J.K., Song K., Choi J.W. Catalytic depolymerization of lignin macromolecule to alkylated phenols over various metal catalysts in supercritical tert-butanol. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2015. V.113. P.99-106.
14. Wang H., Tucker M., Ji Y. Recent development in chemical depolymerization of lignin: A review. *Journal of Applied Chemistry.* 2013. P.1-9.
15. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Кузнецов Б.Н., Восмери́ков А.В., Таран О.П., Агабеков В.Е. Термическая конверсия лигни́на древеси́ны осины в этаноле в присутствии цеолитных катализаторов. *Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия.* 2013. Т.3 № 6. С. 241-250. (Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Baryshnikov S.V., Kuznetsov B.N., Vosmerikov A.V., Taran O.P., Agabekov V.E. Thermal conversion of aspen wood lignin in ethanol in the presence of zeolite catalysts. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* 2013. V.3. № 6. P. 241-250.)
16. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Мирошников А.В., Кузнецов Б.Н. Изучение состава и термических превращений этано́ллигни́на, выделенного из древеси́ны осины. *Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия.* 2016. Т.9.

- № 3. С.296-307. (Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Baryshnikov S.V., Miroshnikova A.V., Kuznetsov B.N. Study of composition and thermal properties of ethanollignin isolated from aspen wood. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2016. V.9. № 3. P.296-307.)
17. Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Карпова Т.Р., Моисеенко М.А., Михайлова М.С., Чумаченко Ю.А., Скорплюк А.А., Гуляева Т.И., Арбузов А.Б., Леонтьева Н.Н., Дроздов В.А. Синтез, строение и свойства боратсодержащих оксидных катализаторов для процессов нефтехимии и синтеза компонентов моторных топлив. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2011. Т. 19. С. 87-95. (Lavrenov A.V., Buluchevsky E.A., Karpova T.R., Moiseenko M.A., Mikhailova M.S., Chumachenko Yu.A., Skorplyuk A.A., Gulyaeva T.I., Arbuzov A.B.N., Leont'eva N.N., Drozdov V.A. Synthesis, structure and properties of borate-containing oxide catalysts for petrochemical processes and synthesis of motor fuel components. *Chemistry for Sustainable Development*. 2011. V. 19. P. 87-95).
18. Ламберов А.А., Ситникова Е.Ю., Гильмуллин Р.Р., Сидоров Н.А. Влияние добавки оксида бора на структуру и активность алюмооксидного катализатора скелетной изомеризации н-бутиленов. *Катализ в промышленности*. 2010. № 3. С. 55-62. (Lamberov A.A., Sitnikova E.Yu., Gilmullin R.R., Sidorov N.A. Effect of boron oxide additives on the structure and activity of alumina catalyst for skeletal isomerization of n-butylene. *Catalysis in industry*. 2010. № 3. P. 55-62.)
19. Arato C., Kendall Pye E., Gjennestad G. The Lignol Approach to Biorefining of Woody Biomass to Produce Ethanol and Chemicals in Applied Biochemistry and Biotechnology. *Human Press Inc*. 2005. V. 121–124.

Подписи к рисункам

Рис.1. Интегральная (ТГ) и дифференциальная (ДТГ) кривые потери массы этаноллигнина сосны.

Рис.2. Влияние температуры процесса термопревращения этаноллигнина сосны в сверхкритическом этаноле на конверсию (1), выход жидких этанолрастворимых (2), твердых (3) и газообразных продуктов превращения лигнина (4).

Рис.3. Влияние катализаторов на конверсию (1) и выход жидких, выкипающих выше 180°C (2), выкипающих до 180°C (3), твердых (4) и газообразных (5) продуктов превращения этаноллигнина сосны в сверхкритическом этаноле при 300°C.

Figure captions

Fig.1. Integral (TG) and differential (DTG) thermogravimetric curves of the weight loss of pine ethanol-lignin.

Fig.2. The influence of the temperature on the conversion (1) and on the yield of ethanol-soluble liquids (2), solids (3), gases products (4) of the pine ethanol-lignin conversion in supercritical ethanol.

Fig.3. The influence of the catalysts on the conversion (1) and the yield of the liquid products boiling above 180 °C (2), boiling up to 180 °C (3), solids (4) and gases (5) products of the pine ethanol-lignin conversion in supercritical ethanol at 300 °C.

Conversion of ethanol-lignin from pine wood in a supercritical ethanol in the presence of borate-containing alumina catalysts

Victor I. Sharypov^a, Natalia G. Beregovtsova^a, Sergei V. Baryshnikov^a, Angelina V. Miroshnikova^a, Alexandr V. Lavrenov^b, Boris N. Kuznetsov^{a,c}

^a *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”, 50/24, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia, e-mail: sharypov@icct.ru*

^b *Institute of Hydrocarbons Processing, SB RAS, 2, 5th Kordnaya, Omsk, 644040, Russia*

^c *Siberian Federal University, 79, Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

The influence of temperature on the conversion of ethanol-lignin in supercritical ethanol and on the yield and composition of the products formed was studied. In the absence of catalysts, the highest yield (60 wt.%) of liquid products of thermal conversion of ethanol-lignin was obtained at the temperature of 300 °C. According to GC-MS data, the ethanol-soluble products mainly consist of phenols, methoxyphenols and ethyl esters of carboxylic acids. The increase of the temperature of ethanol-lignin conversion to 400 °C intensifies the transformation of liquid ethanol-soluble products into solid and gaseous substances and leads to a decrease in ethanol-soluble products the content of methoxyphenols by 3 times and of carboxylic acid esters by 2 times.

The use of catalysts, based on borate-containing alumina in the process of ethanol-lignin conversion in a supercritical ethanol at the temperature 300 °C increases the yield of products, boiling up to 180 °C by 3,4-3,6 times and rises the yield of methoxyphenols by 1,4-1,7 times in comparison with a non-catalytic process.

Key words: *pine ethanol-lignin, supercritical ethanol, conversion, borate-containing catalysts, liquid products, composition.*