

УДК 54-16, 67.08

Восстановительное фракционирование древесины лиственницы в среде сверхкритического этанола. Влияние катализатора Ru/C и донора водорода

В.И. Шарыпов^{а,б}, С.В. Барышников^а, Н.Г. Береговцова^а, А.В. Мирошникова^а,
А.С. Казаченко^а, О.П. Таран^{а,б}, Б.Н. Кузнецов^{а,б}

^а *Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24,*

^б *Сибирский федеральный университет, Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*
e-mail: sharypov@icct.ru

Реферат

Реализованные в промышленности технологии химической переработки древесины направлены на получение целевых продуктов, преимущественно, целлюлозы. При этом лигнин остается крупнотоннажным отходом. Современные подходы к комплексной переработке лигноцеллюлозной биомассы основаны на ее предварительном каталитическом фракционировании на основные компоненты с последующим получением из них целевых продуктов. В работе проведено исследование процесса восстановительного каталитического фракционирования древесины лиственницы в среде сверхкритического этанола с целью установить влияние параметров процесса (температура, присутствие катализатора 3%Ru/Сибунит, донор водорода (этанол, H₂, муравьиная кислота) на выходы и состав продуктов.

Показано, что гемицеллюлозы древесины эффективно (около 95 мас %) растворяются в этаноле при 250 °С. Использование водорода в присутствии катализатора позволяет увеличить конверсию лигнина до 61 мас % при сохранении 47 мас.% целлюлозы в твердом остатке. Максимальная конверсии лигнина 67 мас % достигнута с муравьиной кислотой, однако в этих условиях происходит нежелательное растворение целлюлозы (конверсия 66 мас %). Основными продуктами превращения лигнина на катализаторе являются пропилгваякол и пропенилгваякол. В жидких продуктах, полученных с этанолом и муравьиной кислотой в качестве восстановителей, содержание пропенилгваякола достигает 36 отн.% и 33 отн.%, в

продуктах, полученных с применением водорода содержание пропилгваякола увеличивается до 33 отн.%.

Ключевые слова: древесина лиственницы, восстановительное фракционирование, сверхкритический этанол, водород, муравьиная кислота, катализатор, Ru/C, пропенилгваякол, пропилгваякол

Введение

Лигноцеллюлозная биомасса рассматривается в качестве перспективного возобновляемого, экологически безопасного сырья для получения веществ, традиционно производимых из ископаемых углеводородов. Основными структурными компонентами биомассы являются целлюлоза (40-50 мас.%), гемицеллюлозы (20-30 мас.%) и лигнин (20-30 мас.%) [1]. В настоящее время только целлюлоза полностью перерабатывается в востребованные продукты, в меньшей степени перерабатываются гемицеллюлозы. Лигнин остается крупнотоннажным отходом, который только частично утилизируется сжиганием для получения тепловой энергии.

Современным направлением развиваемым ведущими лабораториями мира является разработка подходов к комплексной переработке лигноцеллюлозной биомассы, основанных на ее предварительном каталитическом фракционировании на основные компоненты [2-4]. В ходе фракционирования нативный лигнин и гемицеллюлозы деполимеризуются с образованием мономерных соединений, димеров и олигомеров. Одновременно осуществляется восстановительная стабилизация наиболее реакционноспособных промежуточных продуктов, которая предотвращает их повторную полимеризацию. Получаемые низкомолекулярные вещества, потенциально перспективные для использования в качестве сырья для получения востребованных продуктов, могут быть легко выделены из реакционной смеси. Целлюлозный остаток сохраняет свою структуру и может быть переработан ферментативным гидролизом [5-7] или химическими методами [8-10].

Фракционирование биомассы осуществляют в присутствии твердых катализаторов, содержащих Ni, Cu, а также металлы платиновой группы (Ru и Pd), закрепленные на различных носителях при 160 – 250 °С в органических растворителях или их смесях с водой. В качестве носителей для катализаторов необходимо использовать устойчивые в реакционной среде мезопористые материалы, обеспечивающие эффективный транспорт реагентов к активному центру катализатора. В работах [11, 12] предложено использовать бифункциональные катализаторы, содержащих наноразмерные частицы Ru и Ni, закрепленные на мезопористом углеродном носителе Сибунит, модифицированном кислородсодержащими группами, для

процесса каталитического гидрогенолиза органосольвентного лигнина березы в среде сверхкритического этанола. Показано, что присутствие в реакционной среде таких катализаторов, приводит к увеличению выхода жидких продуктов и уменьшению выходов газа и кокса. Использование углеродного носителя с высокой концентрацией кислотных центров увеличивает выход продуктов гидрогенолиза лигнина.

Обычно в качестве органических растворителей используются низшие алифатические спирты. Известно, что эффективное растворение и деполимеризация достигается в низших алифатических спиртах, находящихся в сверхкритическом состоянии [13]. Выбор спиртов обусловлен тем, что значения их критических температур ниже, либо близки к области оптимальных температур растворения и термической деполимеризации лигнина.

Фракционирование может осуществляться без использования восстановителя [6, 14, 15], под давлением водорода [2, 8, 10], а также в среде водородо-донорных растворителей [5, 8, 10]. Вместе с тем, алифатические спирты могут выступать источником водорода [16], что позволяет в присутствии катализаторов осуществлять гидрогенолиз и гидрирование ароматических фрагментов макромолекул нативного лигнина.

Выходы мономерных соединений лигнина существенно зависят от типа фракционируемой древесины. Как правило, они выше для лиственной древесины и составляют до 50% и существенно ниже для древесины хвойных пород [8]. Это объясняется меньшим содержанием в структуре нативных лигнинов хвойной древесины β -O-4-связей эфирных, легко расщепляющихся в условиях фракционирования древесины [2]. Однако для восточных регионов России, в частности Сибири, характерно большее распространение хвойных пород деревьев. Лиственница сибирская распространена в северных районах Сибири.

В настоящей работе проведено систематическое исследование процесса восстановительного каталитического фракционирования древесины лиственницы в среде до- и сверхкритического этанола. Цель настоящей работы – установить влияние таких важных параметров процесса как температура, присутствие катализатора 3%Ru/Сибунит, используемый донор водорода (этанол, газообразный водород, муравьиная кислота) на выходы и состав продуктов фракционирования древесины.

Экспериментальная часть

Подготовка образцов древесины лиственницы

В работе использовали древесину лиственницы, содержащую (% в расчете на массу абсолютно сухой древесины): 41,2 – целлюлозы; 28,1 – лигнина; 26,4 – гемицеллюлоз; 3,5 – экстрактивных веществ; 0,8 – золы. Воздушно сухую древесину измельчали до частиц размером менее 1 мм и механически активировали в планетарной мельнице-активаторе АГО-2 в течение 30 мин при ускорении мелящих тел 60 g.

Приготовление катализатора 3%Ru/C

Катализатор 3%Ru/C готовили на основе окисленного углеродного материала Сибунит-4®, полученного в Центре новых каталитических технологий ФИЦ Институт катализа СО РАН. Для увеличения содержания кислотных групп носителя, механически измельченные гранулы Сибунита-4 (фракция 0.56-0.094 мкм) окисляли в течение 4 ч при 450 °С в токе искусственного воздуха ($O_2/N_2=1/5$), насыщенного парами воды [17].

Катализатор готовили методом пропитки по влагоемкости углеродного носителя водным раствором нитразилнитрата рутения [18]. Для приготовления катализатора, содержащего 3%Ru, использовали 1,5%-й раствор нитразилнитрата. Восстановление рутения водородом проводили при 300 °С в течение 120 мин. Затем катализаторы пассивировали в токе газовой смеси 1 % кислорода в аргоне при комнатной температуре в течение 30 мин [11].

Удельная поверхность ($S_{\text{ВЕТ}}$) катализатора – 368 м²/г, объем пор – 0,54 см³/г, средний диаметр пор – 5,9 нм, средний размер частиц Ru – 1,0 нм.

Фракционирование древесины лиственницы в среде до- и сверхкритического этанола

Процесс термического и термокаталитического фракционирования древесины лиственницы, проводили в автоклаве ChemRe SYStem R-201 (Корея) объемом 300 мл изготовленном из хастелоя С-276. В реактор загружали 50 мл этанола, 5,0 г древесины и 0,5 г катализатора (для реакции в присутствии катализатора). Затем реактор закрывали и продували аргоном 3 раза для удаления воздуха. Реакцию проводили при постоянном перемешивании со

скоростью 800 об/мин, в интервале температур 180 - 250 °С в течение 1 часа, рабочее давление в реакторе изменялось от 6,2 до 10,8 МПа. После завершения реакции газообразные продукты собирали в газометр и измеряли их объем. Автоклав количественно разгружали вымыванием этанолом, полученную смесь жидких и твердых продуктов разделяли фильтрованием. Твердый продукт экстрагировали этанолом. Этанольный экстракт объединяли с фильтратом и отбирали аликвотную часть для исследования методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Из этанольного экстракта удаляли основную часть растворителя на роторном испарителе, остаток доводили до постоянной массы сушкой под вакуумом (1 мм рт. ст.) при комнатной температуре и определяли выход жидких продуктов ($Y_{ж}$) по формуле (мас.%):

$$Y_{ж} = \frac{m_{ж}}{m_{д}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $m_{ж}$ – масса этанолрастворимых жидких продуктов, г; $m_{д}$ – масса исходной навески древесины, г.

После экстракции этанолом твердый остаток высушивали до постоянной массы при 80 °С. Затем водорастворимые вещества, для определения их выхода, экстрагировали из твердого остатка водой в аппарате Сокслета в течение 2 часов. Твердый остаток сушили при температуре 80 °С до постоянного веса. Конверсию древесины ($\chi_{д}$), выходы водорастворимых веществ ($Y_{в}$), твердого остатка ($Y_{то}$) и газообразных продуктов ($Y_{г}$) рассчитывали по формулам 2-5 (мас.%):

$$Y_{в} = \frac{m_{то1} - m_{то2}}{m_{д}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

$$Y_{то} = \frac{m_{то2} - m_{кт}}{m_{д}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

$$Y_{г} = \frac{m_{г}}{m_{д}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

$$\chi_{д} = \frac{m_{д} + m_{кт} - m_{то2}}{m_{д}} \cdot 100\% \quad (5)$$

где $m_{то1}$ - масса твердого остатка после экстракции этанолом, г; $m_{то2}$ - масса твердого остатка после экстракции водой, г; $m_{кт}$ – масса катализатора, г; $m_{г}$ – масса газообразных продуктов, г. $m_{д}$ – масса исходной навески древесины, г.

Восстановительное фракционирование древесины лиственницы среде сверхкритического этанола

Процесс гидрирования древесины лиственницы водородом или водорододонорным агентом - муравьиной кислотой (МК), проводили в среде сверхкритического этанола при 250°C в том же реакторе. В реактор загружали 50 мл этанола, 5,0 г древесины и 0,5 г катализатора. Затем реактор герметично закрывали и трижды продували аргоном для удаления воздуха. Для проведения реакции гидрирования водородом в реактор подавали водород, начальное давление которого составляло 4 МПа. Для проведения реакции гидрирования МК к реакционной смеси добавляли 0,065М МК. Реакцию проводили при постоянном перемешивании в течение 1 часа, рабочее давление в реакторе изменялось в зависимости от условий процесса от 6,9 до 9,5 МПа. Методика обработки полученных продуктов реакции аналогична описанной выше.

Исследование продуктов фракционирования древесины лиственницы

Жидкие этанолрастворимые продукты термопревращения и гидрирования древесины лиственницы анализировали методом ГХ-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 NIST MS Search 2.0.

Состав газообразных продуктов термопревращения древесины лиственницы определяли методом ГХ на хроматографе «Кристалл 2000 М» («Хроматек», Россия) с детектором по теплопроводности. Газ-носитель гелий (расход 15 мл/мин), температура детектора 170 °С. Для анализа CO и CH₄ использовали колонку с цеолитом NaX (3м*2 мм) термостатируемую в изотермическом режиме при 60 °С. Анализ CO₂ и углеводородных газов проводили на колонке с Porapak Q в градиентном температурном режиме: 1 мин – 60 °С и далее повышение температуры до 180 °С со скоростью 10 °С/мин.

Твердый остаток анализировали на содержание гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина. Содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте устанавливали по Класону в

модификации Комарова с использованием 72%-ной серной кислоты [19], содержание гемицеллюлоз – гидролизом 2%-ной соляной кислотой по методу Макэна и Шоорли [20]. Содержание целлюлоз рассчитывали по разности.

Конверсии гемицеллюлоз (χ_g), целлюлозы ($\chi_{ц}$) и лигнина (χ_l) рассчитывали по формулам рассчитывали по формулам 6-8(мас.%)::

$$\chi_g = \frac{m_{гд} - m_{гто2}}{m_{гд}} \cdot 100\% \quad (6)$$

$$\chi_l = \frac{m_{лд} - m_{лто2}}{m_{лд}} \cdot 100\% \quad (7)$$

$$\chi_{ц} = \frac{m_{цд} - m_{цто2}}{m_{цд}} \cdot 100\% \quad (8)$$

где $m_{гд}$ и $m_{гто2}$ – масса гемицеллюлоз в навеске исходной древесины и в твердом остатке после экстракции водой, г; $m_{лд}$ и $m_{лто2}$ – масса лигнина в навеске исходной древесины и в твердом остатке после экстракции водой, г; $m_{цд}$ и $m_{цто2}$ – масса целлюлозы в навеске исходной древесины и в твердом остатке после экстракции водой.

Результаты и обсуждение

Влияние температуры и рутениевого катализатора на выход продуктов фракционирования древесины лиственницы в среде до- и сверхкритического этанола без восстановителя

Исследование процесса фракционирования древесины лиственницы в среде этанола без катализатора и водорода проведено в интервале температур 180-250 °С. С ростом температуры конверсия древесины лиственницы увеличилась в 1,8 раза и достигла 47 мас.% при 250 °С (рис.1). При этой температуре давление в реакторе составило 6,5 МПа, что превышает значения критических параметров для этанола (6,3 МПа, 240 °С). Анализ твердого остатка после реакции на содержание основных компонентов древесины (целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина) показал, что наиболее эффективно выходят в раствор и деполимеризуются гемицеллюлозы, их конверсия достигла 87,9 мас.% при температуре реакции 250 °С. Самым устойчивым компонентом древесины является целлюлоза. До температуры 200 °С ее конверсии не

наблюдалась. При температуре 250 °С ее конверсия составила 21,8 мас.%. Конверсия лигнина при повышении температуры от 180 до 250 °С изменилась не столь существенно (от 34,0 до 39,2 мас.%).

Основным продуктом, образующимся при термическом фракционировании древесины лиственницы во всем интервале исследуемых температур, оказался твердый остаток (рис.2). При повышении температуры реакции до 250 °С выход жидких продуктов, экстрагируемых этанолом увеличился в 2,8 раза, а выход водорастворимых продуктов уменьшился в 8,0 раз, по сравнению с выходом этих продуктов при 180 °С. Для дальнейших исследований была выбрана температура 250 °С.

Использование катализатора 3%Ru/C в процессе фракционирования древесины лиственницы при 250 °С, привело к существенному увеличению конверсии древесины и всех её основных компонентов (Рис.1). Одновременно вырос выходов жидких и водорастворимых продуктов, а также газов. Выход твердого остатка снизился на 15%, по сравнению с экспериментом без катализатора (Рис.2).

Влияние катализатора на процесс восстановительного фракционирования древесины лиственницы в среде сверхкритического этанола

Каталитическое разложение муравьиной кислоты протекает по двум маршрутам: 1) до CO₂ и водорода; 2) до CO и воды [21]. Поэтому предварительно проведено исследование возможности превращения муравьиной кислоты в сверхкритическом этаноле в газообразные продукты (табл.1). В отсутствие катализатора суммарный выход газообразных продуктов был невысоким – 12,8 мас.%. В присутствии рутениевого катализатора выход газообразных продуктов резко возрос до 116,5 мас.%. Основными газообразными продуктами являются оксиды углерода и метан. Кроме того, были обнаружены бутан и, в следовых количествах, этан и этилен. Выходы водорода и воды мы не анализировали, но их можно оценить как эквимолярные выходам CO₂ и CO (2,6 и 26,3 мас.%, соответственно). С учетом выходов водорода и воды суммарный выход газов существенно превысит количество использованной муравьиной кислоты и составит около 145 мас.%. Углеводороды, очевидно, образуются с участием этанола. Однако суммарный выход продуктов каталитического разложения МК, тоже

превышает 100%, поэтому можно полагать, что в условиях реакции протекает выделение оксидов углерода из этанола и продуктов его взаимодействия с МК.

В некаталитических экспериментах фракционирование древесины с водородом в среде сверхкритического этанола приводит к резкому увеличению конверсии целлюлозы, более чем в 2 раза по сравнению с процессом без водорода (рис.3). Конверсия древесины и лигнина увеличивается менее значительно. В процессе фракционирования с муравьиной кислотой наблюдается ещё более существенное увеличение конверсии всех основных компонентов древесины, что, очевидно, вызвано каталитическим действием протонов выделяющихся при гидролизе МК на гидролиз полисахаридов и лигнина. В этом эксперименте были получены высокие значения конверсий целлюлозы 69,1 мас.% и лигнина 61,4 мас.%, что примерно в 1,5 раза выше, чем при гидрировании водородом (рис.3).

В процессе фракционирования с водородом в присутствии рутениевого катализатора конверсия древесины увеличивается до 68,2 мас.%. Одновременно растёт конверсия целлюлозы в 1,6 раза (до 69,1 мас.%) и лигнина (от 43,5 мас.% без катализатора, до 60,8 мас.% с катализатором). В процессе гидрирования водородо-донорным агентом – МК, катализатор не оказывает существенного влияния на конверсию древесины и гемицеллюлоз, которые изменялись в пределах 75,2-75,6 и 95,5-95,0 мас.%, соответственно. Использование катализатора приводит к небольшому снижению конверсии целлюлозы с 69,1 до 66,4 мас.% и увеличению конверсии лигнина с 61,4 до 66,4 мас.% (рис.3). Это, очевидно, обусловлено уменьшением концентрации МК в реакционной среде в результате её участия в реакциях гидрирования первичных продуктов гидролиза компонентов древесины и/или разложения на катализаторе на H_2/CO_2 и H_2O/CO [21].

Основным продуктом восстановительного фракционирования древесины лиственницы являются жидкие продукты - этанолрастворимые вещества. В отсутствие катализатора их выход составил 53,7 мас.% при фракционировании с водородом и 57,7 мас.% с МК (рис.4). В процессе фракционирования древесины с использованием МК выход газообразных продуктов составил 7,0 мас.%, водорастворимых 5,2 мас.%, что в 2,5 раза выше, чем при фракционировании газообразным водородом (рис.4). Это, как обсуждалось выше, обусловлено участием протонов МК в процессах гидролиза полимерных компонентов древесины в качестве катализатора и разложением МК до газообразных продуктов.

Использование рутениевого катализатора в процессе восстановительного фракционирования древесины с газообразным водородом и МК оказывает разнонаправленное влияние на выход жидких продуктов. В процессе фракционирования с водородом выход жидких продуктов увеличился до 58,7 мас.%. В процессе фракционирования с использованием МК выход жидких продуктов уменьшился до 40,5 мас.%. Наиболее существенное влияние способ фракционирования оказывает на выход газообразных продуктов. При фракционировании с водородом использование катализатора приводит к увеличению их выхода с 4,8 мас.% в отсутствие катализатора до 7,5 мас.%. При фракционировании с МК выход газов увеличивается в 2,7 раза до 57,3 мас.%. По данным ГХ основным компонентом газообразных продуктов при использовании МК является СО, и СО₂. Их содержание составило в экспериментах с МК в присутствии катализатора 1,0 и 48,3 мас.%, соответственно. Это свидетельствует о том, что в присутствии катализатора происходит разложение муравьиной кислоты на СО, СО₂, Н₂О и Н₂ [21, 22].

Состав жидких продуктов фракционирования древесины лиственницы

Сравнительное исследование состава жидких продуктов фракционирования древесины в сверхкритическом этаноле при 250 ° без катализатора и в его присутствии проведено методом ГХ-МС. Основными этанолрастворимыми продуктами превращения лигнина, идентифицированными в составе жидких продуктов, оказались мономерные метоксифенолы – производные гваякола (метилгваякол, этилгваякол, пропилгваякол и пропенилгваякол) и димеры метоксифенолов. Кроме производных фенолов в составе жидких продуктов, полученных при восстановительном фракционировании древесины обнаружены продукты превращения сахаров, входящих в состав полисахаридов древесины, - производные фурфурола (фурфуриловый спирт; дифурфуриловый эфир), метиловые эфиры окси- и гидроксикислот этиловый эфир молочной кислоты, этиловый эфир леулиновой кислоты, спирты и кетоны (1-гидрокси-2-пропанон, 3-гидрокси, 2-бутанон, пропиленликоль, 2,4-диметил-3-пентанол).

Применение рутениевого катализатора привело к увеличению содержания метоксифенолов в жидких продуктах более чем в 2 раза (табл.2, рис.3), при увеличении

содержания пропилгваякола в 2,6 раза. Относительное содержание димерных продуктов уменьшилось в 4,9 раза. Существенно уменьшилось относительное содержание производных фурфурола, спиртов и кетонов, а также других продуктов превращения полисахаридов, очевидно, в результате существенного увеличения выхода продуктов деполимеризации лигнина. Кроме того, в жидких продуктах наблюдался в качестве основного компонента пропилгваякол (14,7 отн.%), который в продуктах, полученных в экспериментах без катализатора, присутствовал в следовых количествах. Обычно, образование этих веществ с высокой селективностью наблюдается в процессах каталитического фракционирования древесины с использованием как молекулярного водорода в качестве восстановителя [8, 9, 23], так и водородно-донорного растворителя [6].

Источником водорода в процессах фракционирования древесины без использования газообразного водорода могут выступать низшие алифатические спирты [14, 24]. Так, в процессе превращения древесины березы в среде метанола, этанола и этиленгликоля при температуре 200 °С, продолжительности 6 часов, давлении аргона 2 атм и в присутствии катализатора Ni/C были получены с высокой селективностью пропилгваякол и пропилсирингол. Использование газообразного водорода в этих процессах практически не влияло на конверсию нативного лигнина. Этот факт позволил авторам сделать вывод о том, что спирты могут выступать источником активной формы водорода, который был подтвержден экспериментами с изотопозамещенными спиртами [14]. В нашей работе, очевидно, этанол тоже участвовал в реакциях гидрирования как источник водорода, но время реакции (1 час) оказалось недостаточным для более глубокого протекания процессов восстановления интермедиатов до пропилгваякола.

Исследован, состав жидких продуктов, образующихся при гидрировании молекулярным водородом и водородо-донорным агентом МК древесины лиственницы в среде сверхкритического этанола без катализатора и на катализаторе 3%Ru/C. По данным ГХ-МС наиболее высокое суммарное содержание в составе жидких продуктов гидрирования древесины лиственницы определено для мономерных метоксифенолов (табл.3). В этой группе веществ наиболее высокое содержание установлено для пропилгваякола, пропенилгваякола и этилгваякола.

Использование катализатора приводит к увеличению суммарного выхода метоксифенолов от 51,0 до 73,1 отн.%, при гидрировании водородом и от 45,7 до 63,8 отн.% при гидрировании МК. В процессе гидрирования водородом в присутствии катализатора происходит резкое увеличение содержания пропилгваякола от 1,0 отн.% до 32,5 отн.%, содержание пропенилгваякола не меняется и составляет 15,0-15,5 отн.%. В процессе гидрирования древесины МК увеличивается содержание пропилгваякола от 0,8 до 16,0 отн.% и пропенилгваякола от 12,0 до 33,4 отн.% (рис.6,7).

Кроме производных фенолов в составе жидких продуктов, полученных при восстановительном фракционировании древесины обнаружены продукты превращения сахаров, входящих в состав полисахаридов древесины, – производные фурфурола и эфиры гидрокси- и оксикислот. Среди них наибольшее содержание установлено для следующих соединений: фурфуриловый спирт; дифурфуриловый эфир, этиловый эфир молочной кислоты, этиловый эфир левулиновой кислоты. В экспериментах с МК как без катализатора, так и в каталитических, наблюдаются заметно более высокие содержания указанных продуктов превращения полисахаридов. Причем если выходы производных фурфурола более заметно повышаются в присутствии катализатора (~ 2,4 раза), то выходы эфиров кислот в его отсутствие (~ 1,6 раза). Такой результат, очевидно, обусловлен каталитическим действием МК на процессы гидролиза полисахаридов и дальнейших кислотно-катализируемых превращений образующихся сахаров (дегидратация до фурфуранов и далее до оксикислот). В присутствии металлических катализаторов возможна восстановительная стабилизация активных промежуточных продуктов превращения фурфуранов как от дальнейшей кислотно-катализируемой дегидратации с образованием оксикислот, так и от полимеризации с образованием гуминов.

Полученные результаты показывают, что эффективное восстановительное фракционирование древесины лиственницы может быть осуществлено в среде сверхкритического этанола в присутствии рутениевого катализатора как в присутствии водорода, так и с использованием муравьиной кислоты в качестве донора водорода. Применение бифункционального катализатора Ru/C на углеродном материале, содержащем кислотные группы, позволяет существенно увеличить относительное содержание

алкилгваяколов в составе жидких этанолрастворимых продуктов реакции, и, в особенности, пропилгваякола.

Для объяснения этого результата необходимо рассмотреть механизм действия используемого бифункционального катализатора. Первой стадией каталитической деполимеризации нативного лигнина древесины в присутствии катализатора содержащего кислотные центры на поверхности носителя, а также муравьиной кислоты как катализатора, по-видимому, является ацидолиз β -O-4- эфирных связей, который может протекать по двум направлениям (нужен рисунок). Первое направление, приводит к образованию в качестве основных продуктов кетонов Хибберта ($R-CO-CO-CH_3$, $R-CH_2-CO-CH_3$ и $R-CH(OC_2H_5)-CO-CH_3$, $R-CO-CH(OC_2H_5)-CH_3$, где R-остаток гваяцилпропана) [25]. Второе направление, удаление молекулы формальдегида от промежуточного карбкатиона с получением, в значительно меньшем количестве, C_2 – фрагментов [26] Как кетоны Хибберта, так и C_2 кетоны нестабильны в условиях фракционирования древесины и подвергаются реакциям реполимеризации. Однако в присутствии металлических катализаторов кетоны Хибберта гидрируются водородом и/или МК с образованием, в зависимости от используемого катализатора и условий реакции, пропенил- и/или пропилгваякола неспособных к вторичной полимеризации [27]. C_2 кетоны в тех же условиях, очевидно, могут гидрироваться до этилгваякола, также неактивного к реакции реполимеризации.

В этом контексте, возможны две причины образования пропилгваякоал в качестве основного продукта восстановительной деполимеризации нативного лигнина. Во-первых, содержание пропилгваякола может повышаться в результате гидрирования пропенилгваякола. Во-вторых, пропилгваякол может образовываться сразу при гидрировании кетонов Хибберта. В пользу второй гипотезы свидетельствует тот факт, что содержание пропенилгваякола в эксперименте с катализатором также увеличивается. Кроме того, в работе [28] было показано, что Ru-содержащие катализаторы способствуют образованию пропилметоксифенолов.

Заключение

В работе исследован процесс восстановительного фракционирования древесины лиственницы в среде сверхкритического этанола при 250 °С. Изучено влияние восстановителя

(этанол, водород и муравьиная кислота) и бифункционального катализатора 3%Ru/C на основе мезопористого графитоподобного углеродного материала Сибинит-4, модифицированного кислородсодержащими группами, на конверсию древесины и её основных компонентов (гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина), выходы жидких, твердых и газообразных продуктов, а также состав жидких продуктов.

Гемицеллюлозы древесины лиственницы эффективно растворяются в сверхкритическом этаноле. В экспериментах с этанолом как восстановителем их конверсия составила 88-91 мас. %, а в присутствии водорода и муравьиной кислоты превысила 95 мас. %.

Использование катализатора без дополнительного восстановителя приводит к заметному повышению конверсий древесины и целлюлозы, за счёт гидролиза полисахарида на кислотных центрах; небольшому увеличению конверсии лигнина, по-видимому, за счет восстановления этанолом интермедиатов на металлических центрах. Применение водорода позволяет существенно повысить конверсии древесины, целлюлозы и лигнина, а также увеличить выход жидких, водорастворимых и газообразных продуктов при одновременном уменьшении выхода твердых продуктов. Максимальная конверсия лигнина составила 61 мас. %, при сохранении 47 мас.% целлюлозы в твердом остатке и выходе жидких продуктов 59 мас.%.

Муравьиная кислота участвует в процесс не только как восстановитель, но и как катализатор гидролиза целлюлозы и ацидолиза лигнина, увеличивая их конверсию, а также суммарную конверсию древесины, что приводит к уменьшению выходов твердого продукта и увеличению выходов газов и водорастворимых продуктов. Максимальная конверсия лигнина (67 мас.%) достигнута для эксперимента с муравьиной кислотой в присутствии катализатора. Однако в этих условиях происходит нежелательное растворение целлюлозы (конверсия 66 мас %), увеличение выхода газообразных и снижение выхода жидких продуктов.

Жидкие продукты, по данным ГХ-МС, представлены в основном метоксифенолами из лигнина (пропилгваякол, пропенилгваякол, этилгваякол, метилгваякол, димеры метоксифенолов). Кроме того, обнаружены продукты превращения сахаров, входящих в состав полисахаридов древесины, – производные фурфурола (фурфуриловый спирт, дифурфуриловый эфир), этиловые эфиры молочной и леволиновой кислот, спирты и кетоны (1-гидрокси-2-пропанон, 3-гидрокси-2-бутанон, пропиленликоль, 2,4-диметил-3-пентанол).

Применение водорода и муравьиной кислоты в качестве восстановителей приводит к увеличению содержания метоксифенолов в жидких продуктах. В присутствии катализатора содержание мономерных метоксифенолов увеличивается ещё более существенно, а основными компонентами жидких продуктов становятся 4-пропенилгваякол и 4-пропилгваякол. Максимальное содержание 4-пропенилгваякола (36 и 33 отн.%) наблюдалось в экспериментах с этанолом и муравьиной кислотой в качестве восстановителей, соответственно. Максимальное содержание 4-пропилгваякола (33 отн.%) в жидких продуктах получено в каталитическом эксперименте с использованием водорода, очевидно, благодаря эффективному гидрированию 4-пропенилгваякола.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта РНФ №.

Reductive fractionation of larch wood in supercritical ethanol. Effect of Ru/C catalyst and hydrogen donor

Victor I. Sharypov^{*a,b}, Sergey V. Baryshnykov^a, Natalia G. Beregovtsova^a,
Angelina V. Miroshnikova^a, Alexander S. Kazachenko^a, Andrey M. Skripnikov^a, Oxana P. Taran^{a,b}
and Boris N. Kuznetsov^{a,b}

^a *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”, 50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

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

Abstract

Keywords:

Список литературы

1. Kamm B., Gruber P.R. and Kamm M., *WileyVCH. Weinheim* 2006, vol. 2, p. 1-40.
2. Schutyser, W., Renders, T., Van den Bosch, S., Koelewijn, S. F., Beckham, G. T. and Sels, B. F., *Chemical Society Reviews*, 2018, vol. 47, no. 3, p. 852-908.
3. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Skiba E.A., Tarabanko N.E., Chelbina Y.V., Baybakova O.V., Kuznetsov B.N. and Djakovitch L., *Wood Chemistry and Technology* 2017, vol. 37, p. 43–51.
4. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Yatsenkova O.V., Sharypov V.I., Garyntseva N.V., Ivanchenko N.M. and Yakovlev V.A., *Wood Sci. Technol.* , 2017, vol. 51, p. 1189–1208.
5. Ferrini, P. and Rinaldi, R., *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, vol. 53, no. 33, p. 8634-8639.
6. Galkin, M. V., Smit, A. T., Subbotina, E., Artemenko, K. A., Bergquist, J., Huijgen, W. J. J. and Samec, J. S. M., *ChemSusChem*, 2016, vol. 9, no. 23, p. 3280-3287.
7. Parsell, T., Yohe, S., Degenstein, J., Jarrell, T., Klein, I., Gencer, E., Hewetson, B., Hurt, M., Kim, J. I., Choudhari, H., Saha, B., Meilan, R., Mosier, N., Ribeiro, F., Delgass, W. N., Chapple, C., Kenttämaa, H. I., Agrawal, R. and Abu-Omar, M. M., *Green Chemistry*, 2015, vol. 17, no. 3, p. 1492-1499.
8. 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., Boerjan, W. and Sels, B. F., *Energy & Environmental Science*, 2015, vol. 8, no. 6, p. 1748-1763.
9. Renders, T., Schutyser, W., Van den Bosch, S., Koelewijn, S.-F., Vangeel, T., Courtin, C. and Sels, B., *Influence of Acidic (H3PO4) and Alkaline (NaOH) Additives on the Catalytic Reductive Fractionation of Lignocellulose*, 2016.

10. Luo, H., Klein, I., Jiang, Y., Zhu, H., Liu, B., I. Kenttamaa, H. and Abu-Omar, M., *Total Utilization of Miscanthus Biomass, Lignin and Carbohydrates, Using Earth Abundant Nickel Catalyst*, 2016.
11. Чикунов А.С., Шашков М.В., Пестунов А.В., Казаченко А.С., Мищенко Т.И. and Таран О.П., *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*, 2018, vol. 1, no. 11, p. 131-150.
12. Аюшеев А.Б., Афиногенова И.И., Мищенко Т.И., Шашков М.В., Сашкина К.А., Семейкина В.С., Пархомчук Е.В. and О.П., Т., *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*, 2016, vol. 3, p. 353-370.
13. Tekin, K., Hao, N., Karagöz, S. and Jonas Ragauskas, A., *Ethanol: A Promising Green Solvent for the Deconstruction of Lignocellulose*, 2018.
14. Song, Q., Wang, F., Cai, J., Wang, Y., Zhang, J., Yu, W. and Xu, J., *Energy & Environmental Science*, 2013, vol. 6, no. 3, p. 994-1007.
15. Galkin, M. V. and Samec, J. S. M., *ChemSusChem*, 2014, vol. 7, no. 8, p. 2154-2158.
16. Macala, G. S., Matson, T. D., Johnson, C. L., Lewis, R. S., Iretskii, A. V. and Ford, P. C., *ChemSusChem*, 2009, vol. 2, no. 3, p. 215-217.
17. Таран О.П., Полянская Е.М., Огородникова О.Л., Descorme Claude, Besson Michèle and В.Н., П., *Катализ в промышленности*, 2010, vol. 6, p. 48-54.
18. Таран О.П., Descorme С., Полянская Е.М., Аюшеев А.Б., Besson M. and В.Н., П., *Катализ в промышленности*, 2013, vol. 13, no. 1, p. 40-50.
19. Sluiter, J. B., Ruiz, R. O., Scarlata, C. J., Sluiter, A. D. and Templeton, D. W., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, vol. 58, no. 16, p. 9043-9053.
20. Sjoostroom E. and Alern R., *Springer, Berlin.*, 1999.
21. Bulushev, D. A. and Ross, J. R. H., *ChemSusChem*, 2018, vol. 11, no. 5, p. 821-836.
22. Oregui, M., Gandarias, I., Arias, P. L. and Barth, T., *ChemSusChem*, 2016, vol. 10, p. 754-766.
23. Schutyser, W., Van den Bosch, S., Renders, T., De Boe, T., Koelewijn, S. F., Dewaele, A., Ennaert, T., Verkinderen, O., Goderis, B., Courtin, C. M. and Sels, B. F., *Green Chemistry*, 2015, vol. 17, no. 11, p. 5035-5045.
24. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Мирошникова А.В., Лавренов А.В. and Кузнецов Б.Н., *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*, 2018, vol. 1, no. 11, p. 81-92.
25. Э., Б. Ф., *Химия лигнина*, Лесная промышленность, М., 1964.
26. Sun, Z., Fridrich, B., Santi, A., Elangovan, S. and Barta, K., *Chemical Reviews*, 2018, vol. 118.
27. Agarwal, A., Rana, M. and Park, J.-H., *Fuel Processing Technology*, 2018, vol. 181, p. 115-132.
28. Van den Bosch, S., Schutyser, W., Koelewijn, S.-F., Renders, T., Courtin, C. and Sels, B., *Tuning the lignin oil OH-content with Ru and Pd catalysts during lignin hydrogenolysis on birch wood*, 2015.