

Деполимеризация этанолигнина древесины сосны в среде сверхкритического этанола в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂ и NiCuMo/SiO₂

А.В. Мирошникова^а, С.В. Барышников^а, В.И. Шарыпов^{а,б}, Ю.Н. Маляр^{а,б}, В.А. Яковлев^б,
О.П.Таран^{а,б,в}, Б.Н. Кузнецов^{а,б}, Л. Дьякович^г

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

^б *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5*

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

^г *IRCELYON, Lyon, F-69626 Villeurbanne Cedex, France*

Аннотация

Изучен процесс термо-каталитического превращения этанолигнина сосны в сверхкритическом этаноле в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂ и NiCuMo/SiO₂ с различным содержанием молибдена. Состав и структура этанолигнина и продуктов его превращения исследованы методами гелепроникающей хроматографии и элементного анализа.

Максимальный выход жидких продуктов 83,5 мас.% получен при температуре процесса 300 °С в присутствии катализатора NiCuMo/SiO₂ с содержанием молибдена 8,8 мас.%. Увеличение температуры до 400 °С интенсифицирует реакции вторичного превращения жидких продуктов в газ и кокс. При 250 °С катализаторы не оказывают значительного влияния на конверсию этанолигнина. В процессе каталитической конверсии наблюдается полное снижение атомное отношение О/С и Н/С в составе жидких продуктов по сравнению с соответствующими показателями лигнина.

Ключевые слова: этанолигнин сосны, сверхкритический этанол, термочаталитическая конверсия, катализаторы, NiCu/SiO₂, NiCuMo/SiO₂, жидкие продукты.

Введение

Лигноцеллюлозная биомасса является экологически безопасным, возобновляемым ресурсом для производства биотоплив и химических веществ. Лигнин – один из 3-х основных

компонентов растительной биомассы, содержание которого в древесине достигает 30 мас.%, что составляет около 40% ее энергетического потенциала [1-3]. Лигнины хвойных пород содержат более 85 мас.% структур гваяцильного типа с небольшим количеством структур р-гидроксифенильного типа. Лигнины лиственных пород на 70% состоят из структурных компонентов сиригильного типа, а также небольшого количества гваяцильных компонентов [4]. Мономеры лигнина в макромолекуле связаны между собой С-О и С-С связями. Менее устойчивыми являются α -О-4 и β -О-4 связи, их содержание в лигнине хвойной древесины составляет приблизительно 6-8 и 50 мас. %, а в лиственной – 6-8 и 60 мас.%, соответственно [5]. Различие в строении и составе лигнинов оказывает значительное влияние на термические свойства и состав продуктов, образующихся при переработке. Лигнин гваяцильной природы, выделенный из хвойной древесины, более термически устойчив, по сравнению с лигнином сиригильной природы из лиственной древесины [6, 7].

Традиционные процессы, реализованные на предприятиях целлюлозно-бумажной и гидролизной промышленности, позволяют отделить лигнин от полисахаридов (целлюлозы и гемицеллюлоз) в ходе варки в присутствии коррозионно-активных и экологически опасных реагентов. В этих условиях нативный лигнин полимеризуется, взаимодействует с серой и становится устойчивым для дальнейшей переработки в востребованные продукты [8]. Эффективным методом выделения лигнина без использования минеральных кислот и оснований является экстракция лигноцеллюлозных материалов легкокипящими органическими растворителями, либо их смесями с водой в интервале температур 180-200 °С [9]. Получаемые органосольвентные лигнины не содержат серу, имеют невысокую молекулярную массу и более высокую реакционную способность по сравнению с техническими лигнинами. Дальнейшая трансформация органосольвентных лигнинов в химические соединения с низкой молекулярной массой может быть осуществлена методами термического превращения в органических растворителях или в их смесях с водой при температурах 250-400 °С. Использование низших алифатических спиртов, находящихся в сверхкритическом состоянии, позволяет увеличить выход экстрагируемых продуктов из лигнинов [4, 10-13]. Выбор спиртов обусловлен тем, что значения их критических температур ниже, либо близки к оптимальным температурам термической деструкции лигнина. В процессе термического растворения спирты не только экстрагируют продукты термической фрагментации лигнина, но и способны их алкилировать, предотвращая вторичные реакции образования высокомолекулярных веществ [10]. Кроме того, спирты могут служить источником водорода, что позволяет в присутствии катализаторов

осуществлять гидрогенолиз и гидрирование ароматических фрагментов макромолекул лигнина [4, 6, 11-13].

Использование твердых катализаторов на основе металлов платиновой группы (Pd, Ru, Pt), закрепленных на Al_2O_3 , SiO_2 или углеродных носителях позволяет интенсифицировать деполимеризацию лигнина и существенно увеличить выход жидких продуктов [14-16]. Однако для практического применения более перспективны недорогие Ni-содержащие катализаторы.

Для близкого по природе субстрата и условиям проведения процесса гидродеоксигенирования бионефти разработаны биметаллические катализаторы NiCu/SiO₂ с высоким содержанием активного компонента - Ni (37-58 мас.%) [17]. Добавки меди применяли в качестве промотора для снижения температуры восстановления оксида никеля. Показано, что при 320 °С и начальном давлении водорода 17 МПа эти катализаторы ускоряют реакции деоксигенирования гваякола и гидрирования ароматического кольца. Модифицирование катализаторов добавками молибдена приводит к снижению выхода кокса в процессах гидродеоксигенирования гваякола [18].

Ранее нами исследовано термическое превращение ацетонлигнина древесины осины в среде сверхкритического бутанола в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂ [19] и NiCuMo/SiO₂ [20]. Показано, что при температуре процесса 300 °С в присутствии этих катализаторов выход гексанрастворимых продуктов увеличивается до 2,4 раз и в 3,3 раза снижается выход твердого остатка.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование процесса термо-каталитического превращения этаноллигнина сосны в среде сверхкритического этанола в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂ и NiCuMo/SiO₂ (с различным содержанием молибдена) при температурах 300 и 350 °С с целью установления влияния катализатора и его состава, а также температуры процесса на выходы газообразных, жидких, твердых продуктов и состав жидких продуктов.

2. Экспериментальная часть

2.1. Выделение этаноллигнина из древесины сосны

Для получения этаноллигнина использовали древесину сосны сибирской (*Pinus sibirica*) содержащую (% в расчете на массу абсолютно сухой древесины): 47,6 – целлюлозы; 28,0 – лигнина; 16,5 – гемицеллюлоз; 7,6 – экстрактивных веществ; 0,3 – золы. Древесину измельчали на дезинтеграторе РМ-120 роторно-ножевого типа и отбирали фракцию с размером частиц

менее 0,5 мм, содержание которой в измельченной древесине превышало 90 мас.%. Извлечение этанолигнина проводили при температуре 190 °С по методике [21]. Выход этанолигнина составил 9,8 мас.% или 36,7 мас.% от содержания лигнина Класона в исходной древесине сосны.

2.2. Приготовление и исследование катализаторов

Катализаторы NiCu/SiO₂ и NiCuMo/SiO₂, готовили в лабораторных условиях золь-гель методом [22, 23].

Соответствующие количества коммерческого гидрата основного карбоната никеля (II), основного карбоната меди (II) и оксида молибдена (VI) смешивали с необходимым количеством водного раствора аммиака (25% NH₃) и бидистиллированной воды при постоянном перемешивании. Затем полученную суспензию фильтровали, сушили на воздухе в течение ночи при 120 °С и затем прокаливали при 400 °С в течение 4 часов. Полученную смесь оксидов никеля, меди и молибдена фракционировали, фракцию с размером частиц до 2-5 мм пропитывали этилсиликатом (с содержанием SiO₂ 32 мас.%) с последующей сушкой образцов при 120 °С в течение 12 часов и прокаливанием при 500 °С в течение 2 часов. Далее образцы восстанавливали в токе H₂ (30 см³/мин·гкат) при 500 °С в кварцевом реакторе, выдерживали при данной температуре 1 час (H₂ - 15 см³/мин·гкат), после чего охлаждали и пассивировали смесью O₂ (2%)/N₂. В таблице 1 приведен состав образцов катализаторов.

Таблица 1. Характеристики используемых катализаторов*

Катализатор	Состав катализаторов, мас.%				Mo/Ni атомн. отнош.	S _{ВЕТ} , м ² /г	V _Σ , см ³ /г	V _{микро} , см ³ /г	<d> _{пор} , Å
	Ni	Cu	Mo	Si					
NiCu/SiO ₂	56	8,2	-	18,2	-	174,6	0,21	0,01	48
NiCuMo/SiO ₂ - 1	49	7,1	8,8	15,8	0,11	115,0	0,22	0,01	83
NiCuMo/SiO ₂ - 2	46	6,7	11,7	15,0	0,16	109,0	0,23	0,01	83

* S_{ВЕТ} – площадь удельной поверхности по ВЕТ, V_Σ– суммарный объем пор, V_{микро}– объем микропор, <d> – средний размер пор.

Удельную поверхность и объем пор катализаторов измеряли методом равновесной адсорбции азота при 77 К на анализаторе удельной поверхности и пористости “Micromeritics ASAP 2020”.

2.3. Термические и термокаталитические эксперименты в сверхкритическом этаноле

Предварительно проведено исследование термического и термокаталитического превращения этанола без добавления лигнина при 300 и 350 °С в реакторе из сплава хастеллой C-276 Autoclave Engineers (USA) объемом 100 мл. Реакцию осуществляли при постоянном перемешивании (800 об/мин) в инертной атмосфере. В реактор загружали 0,3 г катализатора и 30 мл этанола. Затем его герметично закрывали и трижды продували аргоном для удаления воздуха. Скорость подъема температуры в автоклаве составляла 8°С/мин. За начало процесса принимали момент достижения заданной температуры. Реакцию проводили при постоянном перемешивании со скоростью 800 об/мин в течение 1 часа. Рабочее давление в реакторе 5,2 - 6,4 МПа в зависимости от используемого катализатора.

Термическое и термокаталитическое превращение этаноллигнина в сверхкритическом этаноле изучали в том же реакторе. В реактор загружали 3 г лигнина, 0,3 г катализатора и 30 мл этанола. Процедура проведения эксперимента аналогична процедуре термо-каталитического превращения этанола. Каждый эксперимент проводился трижды. Рабочее давление в реакторе 6,3 - 7,6 МПа в зависимости от используемого катализатора.

После завершения реакции гидрирования и охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры газообразные продукты собирали в газометр, определяли их объем и анализировали методом газовой хроматографии. Затем продукты реакции количественно выгружали из автоклава вымыванием этанолом, полученную суспензию жидких и твердых продуктов реакции фильтровали на бумажном фильтре. Твердый остаток на фильтре экстрагировали этанолом, пока экстрагент не станет прозрачным. Фильтрат объединяли с этанольным экстрактом. Из жидких продуктов отгоняли этанол на роторном испарителе, остаток доводили до постоянной массы сушкой под вакуумом (1 мм рт. ст.) при комнатной температуре. Полученный выход фракции жидких продуктов (Y_l) рассчитывали по формуле 1 (мас.%):

$$Y_l = \frac{m_l(g) - m_{kt}(g)}{m_l} * 100\% \quad (1)$$

Где m_l – масса жидких продуктов, m_l – органическая масса

$$\text{Выход жидких продуктов лигнина} = \frac{\text{масса жидких продуктов (г)}}{\text{органическая масса лигнина (г)}} \times 100\% \quad (г) ,$$

m_{kt} – масса катализатора (г)

Выход твердого остатка (Y_2) определяли после удаления растворителя под вакуумом (1 мм рт. ст.) и высушивания при 80°C до постоянного веса (мас.%):

$$Y_2 = \frac{m_2(g) - m_{kr}(g)}{m_1} * 100\%, \quad 2)$$

Где m_2 – масса твердого остатка.

2.4. Исследование состава и строения этанолигнина и жидких продуктов его превращения

Элементный состав лигнина и жидких продуктов его превращения определяли с использованием анализатора HCNS-O EA FLASH TM 1112 фирмы «Thermo Quest». Этаноллигнин сосны содержит (мас.%): C-73,0; H-6,6; O-20,4; золы-0,2.

Средневесовую (M_w), среднечисловую (M_n) молекулярные массы и полидисперсность (PD) образцов этанолигнина и жидких продуктов его превращения определяли методом гелипроникающей хроматографии (ГПХ) с использованием хроматографа Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC System с тройным детектированием: рефрактометром (RI), вискозиметром (VS) и светорассеянием (LS). Разделение смесей проводили колонке PLgel Mixed-E с использованием в качестве подвижной фазы тетрагидрофурана, стабилизированного 250ppm бутилгидрокситолуола. Калибровку колонки осуществляли с использованием полидисперсных стандартов полистирола (Agilent, США). Скорость подачи элюента – 1 мл/мин, объем вводимой пробы – 100 мкл. Перед анализом образцы растворяли в ТГФ (1 мг/мл) и фильтровали через 0,45 мкм мембранный ПТФЭ-фильтр (Millipore). Сбор и обработку данных выполняли с использованием программного обеспечения Agilent GPC/SEC MDS..

Газообразные продукты превращения лигнина анализировали на хроматографе «Кристалл-2000», снабженном детектором по теплопроводности. Разделение CO и CH₄ осуществляли на набивной колонке длиной 2 м с цеолитом NaX в изотермическом режиме при 60°C. Разделение CO₂ и углеводородов проводили на набивной колонке Porapak QP при программировании температуры от 60 до 180°C со скоростью подъема температуры 10°C/мин.

3. Результаты и обсуждения

3.1. Термические и термokatалитические превращения этанола

Предварительно было проведено исследование термического и термokatалитического превращения сверхкритического этанола в отсутствие лигнина. В отсутствие катализаторов,

даже при температуре 350 °С, наблюдалась низкая конверсия этанола (6 мас.%). В составе газообразных продуктов, в основном, присутствовали этилен и этан, а также в небольших количествах (менее 4 об.%) пропилен и пропан. В присутствии катализаторов конверсия этанола заметно увеличилась. При температуре процесса 300 °С конверсия этанола составила 15 мас.%. Основным направлением превращения этанола в присутствии катализатора NiCu/SiO₂ является образование n-бутанола, в присутствии катализаторов с добавлением молибдена - 1,1-диэтоксиэтана. При увеличении температуры до 350 °С конверсия варьировалась в интервале 21-35 мас.%, в зависимости от типа используемого катализатора. Выходы газообразных продуктов увеличились не существенно (4,0 – 5,6 мас.%). В составе жидких продуктов, в этих условиях детектировано около 25 соединений, доминирующим из которых являлся 1,1-диэтоксиэтан.

3.2. Конверсия этанолигнина в сверхкритическом этаноле

Результаты исследования влияния катализаторов NiCu/SiO₂ и NiCuMo/SiO₂ на выход продуктов термического превращения этанолигнина сосны в сверхкритическом этаноле (табл.2) показали, что при температуре 250 °С катализаторы оказывают незначительное влияние на процесс конверсии лигнина, уменьшая выходы твердых продуктов на 2-3 мас.%. Выход жидких продуктов составил около 68-69 мас.%. Выход газообразных продуктов не превысил 0,6 мас.%.

Таблица 2. Выходы продуктов термического и термокаталитического превращения этанолигнина сосны в сверхкритическом этаноле.

Т, °С	Катализатор	Выход продуктов, мас.%					
		жидкие	твердые	газообразные			
				СО	СО ₂	СН ₄	Сумма
250	б/кт	68,2	29,5	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1
	NiCu/SiO ₂	68,9	27,1	0,3	0,1	0,2	0,6
	NiCuMo/SiO ₂ -1	69,4	26,3	0,2	0,1	0,1	0,4
300	б/кт	63,4	31,8	< 0,1	0,1	0,1	0,3
	NiCu/SiO ₂	78,0	15,8	3,4	1,2	2,4	7,0
	NiCuMo/SiO ₂ -1	83,5	7,9	2,3	1,6	2,1	6,0
	NiCuMo/SiO ₂ -2	83,0	8,9	2,2	1,7	2,0	5,9

	NiCu/SiO ₂ *	75,5	14,5	3,6	0,8	2,9	7,3
	NiCuMo/SiO ₂ -1*	80,9	9,7	3,0	1,3	2,7	7,0
350	б/кт	51,1	44,7	1,0	0,5	0,9	2,4
	NiCu/SiO ₂	80,6	1,0	7,1	1,9	3,5	11,5
	NiCuMo/SiO ₂ -1	82,5	0,8	5,0	2,4	3,3	10,7
	NiCuMo/SiO ₂ -2	77,9	6,3	4,5	2,7	3,0	10,2

*Регенерированный катализатор

При температуре 300°C в присутствии катализатора NiCu/SiO₂ выход жидких продуктов увеличивается с 63,4 мас.% в экспериментах без катализатора до 78 мас.%. Введение Mo в катализатор в количестве 8,8 и 11,7 мас.% приводит к увеличению выхода жидких продуктов до 83 мас.%, что почти на 20 мас.% выше, чем в некаталитическом эксперименте (табл.2). При повторном использовании катализаторов после регенерации существенного снижения выхода жидких продуктов из лигнина не наблюдается. Газообразные продукты конверсии лигнина содержат, в основном, оксиды углерода и метан, что находится в соответствии с данными работы [24, 25]. Выход твердого продукта в присутствии катализаторов уменьшается значительно: для NiCu/SiO₂ – более чем в 2 раза; для Mo-содержащих катализаторов – в 3.5-4.0 раза. Повышение активности NiCu-катализаторов при введении молибдена наблюдалось в работе [23] для реакции гидродеоксигенирования гваякола.

При температуре процесса термопревращения лигнина 350°C в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂ и NiCuMo/SiO₂-1 с содержанием Mo 8,8 мас.%, этаноллигнин сосны практически полностью превращается в жидкие и газообразные продукты, выход твердых продуктов не превышает 1 мас.%. Одновременно несколько снижается выход жидких продуктов, по сравнению с соответствующими показателями, полученными при 300°C, очевидно, в результате их превращения в газы, выходы которых в присутствии катализаторов составили более 10 мас. %. Увеличение содержания Mo в катализаторе NiCuMo/SiO₂ до 11,7 мас.% приводит к снижению выхода жидких продуктов, по-видимому, в результате их вторичной полимеризации, на что указывает увеличение выхода твердого остатка до 6,3 мас.%. Эти процессы могут катализировать кислотные центры, образованные Mo(IV) и (V) находящимся на поверхности катализатора [23].

Дальнейшее увеличение температуры процесса до 400°C приводит к интенсификации реакций превращения жидких продуктов в газ и твердый остаток, выход которых достигает 25 и 49 мас.%, соответственно.

3.3. Исследование жидких продуктов конверсии этаноллигнина сосны методами элементного анализа и ГПХ

Результаты исследования этаноллигнина и этанолрастворимых жидких продуктов его термопревращения методом элементного анализа представлены на рисунке 1. В жидких продуктах наблюдается значительное снижение атомного отношения O/C, по сравнению с соответствующим показателем для исходного этаноллигнина. Кроме того, для веществ, полученных при 350 °С в присутствии катализаторов, наблюдается увеличение атомного отношения H/C. Максимальное его значение 1,42 отмечено для жидких продуктов конверсии лигнина в присутствии катализатора NiCuMo/SiO₂-2. Эти закономерности в изменении состава жидких продуктов связаны с протеканием реакций деоксигенации и гидрирования лигнина и продуктов его деполимеризации в присутствии твердых катализаторов [17]. Источником активного водорода в условиях исследуемого процесса терморазложения лигнина может служить этанол [11, 16].

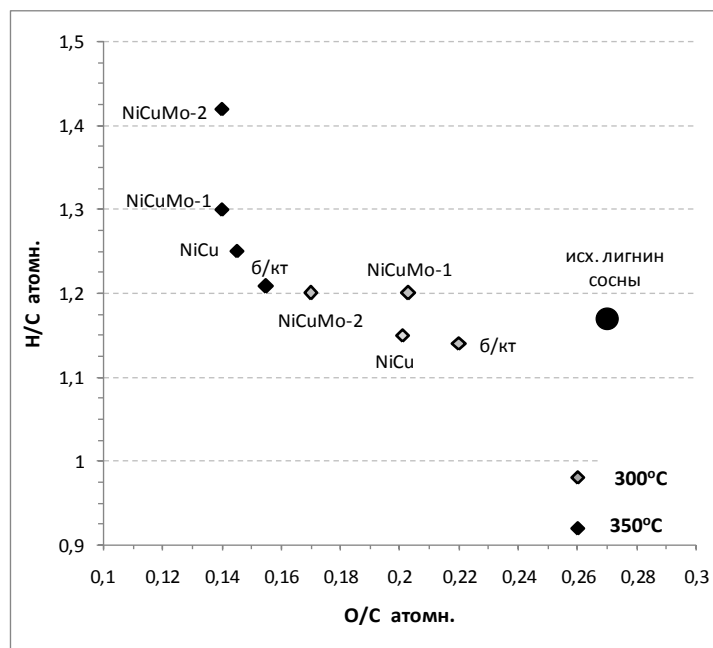


Рис.1. Диаграмма Ван-Кревелена для жидких продуктов, полученных из этаноллигнина сосны при 300 и 350 °С в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂ и NiCuMo/SiO₂ с различным содержанием Mo.

На рисунках 2 и 3 приведены дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения для жидких продуктов, полученных в процессе термопревращения этанолигнина сосны при 300 °С и 350 °С в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂, NiCuMo/SiO₂-1. Для сопоставления приведена дифференциальная кривая для исходного лигнина, характеризующаяся следующими параметрами: среднечисловая молекулярная масса (M_n) 741 Da, средневесовая молекулярная масса (M_w) 1956 Da и полидисперсность (D) 2,64. Данные распределения молекулярной массы представлены от 150 Da, поскольку молекулы с меньшей молекулярной массой лежат за пределами калибровки хроматографической системы.

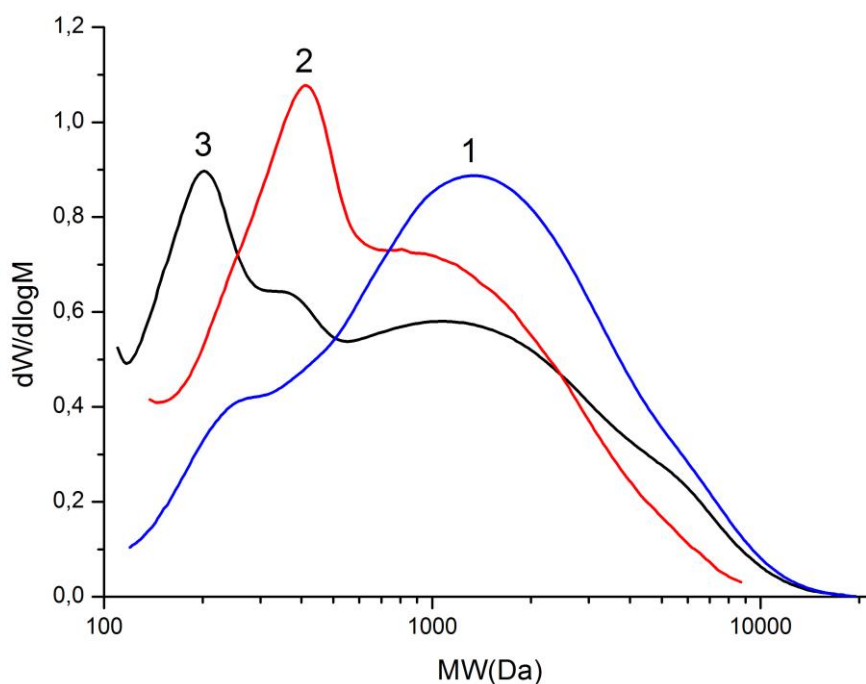


Рис.2. Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения для исходного этанолигнина сосны (1) и жидких продуктов, полученных при 300 °С в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂ (2), катализатора NiCuMo/SiO₂-1 (3).

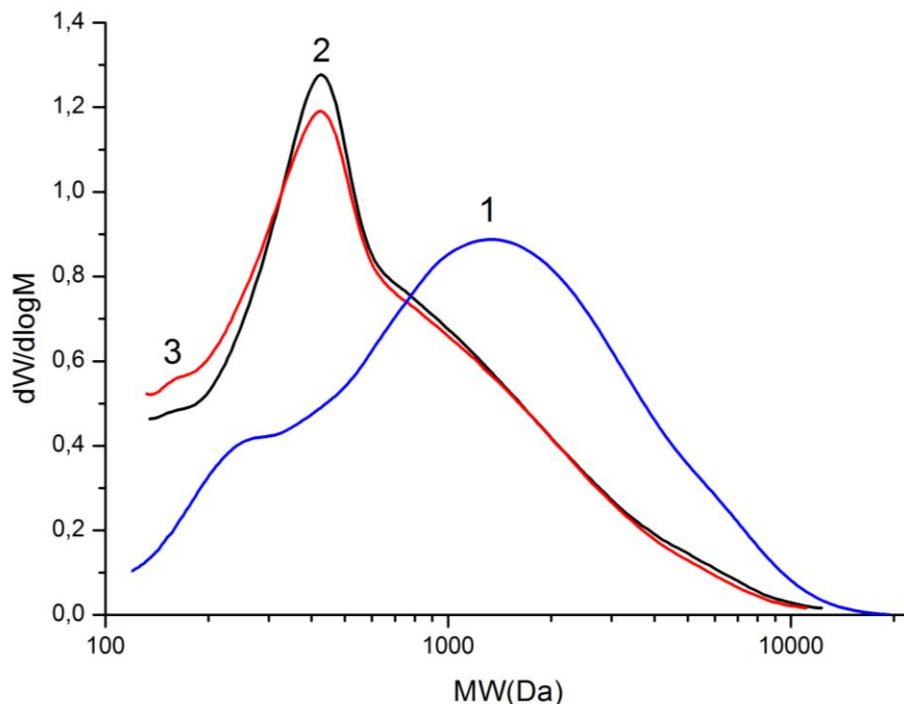


Рис.3. Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения для исходного этанолигнина сосны (1) и жидких продуктов, полученных при 350 °С в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂ (2), катализатора NiCuMo/SiO₂-1 (3).

По сравнению с исходным лигнином в жидких продуктах его термокаталитической конверсии при 300 °С появляются пики с максимумами в областях 160 и 380 Da, относящиеся к гваяцильным мономерам и димерам, соответственно. Это можно объяснить наличием в жидких продуктах веществ с низкой молекулярной массой (рис.2). Наиболее интенсивный пик при 380 Da характерен для жидких продуктов, полученных в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂. Добавки молибдена к катализатору приводят к появлению дополнительного интенсивного пика при 160 Da и снижению интенсивности пика при 380 Da. Эти изменения в молекулярно-массовом распределении можно интерпретировать как снижение молекулярной массы части жидких продуктов, полученных в присутствии катализатора NiCuMo/SiO₂-1. Этот факт указывает на то, что при введении молибдена в состав катализатора реакции деполимеризации этанолигнина происходят более полно с получением большого количества мономерных гваяцильных продуктов.

На дифференциальной кривой молекулярно-массового распределения жидких продуктов, полученных при температуре процесса термopревращения лигнина 350°C в присутствии катализаторов определен только один интенсивный пик с максимумом при 380 Da (рис.3). Наблюдаемые изменения в молекулярно-массовом распределении жидких продуктов, полученных при 300 и 350 °C в присутствии катализатора NiCuMo-1 указывают на интенсификацию процессов вторичного превращения и реполимеризации продуктов с низкой молекулярной массой при повышении температуры процесса до 350 °C.

4. Заключение

В процессе термокаталитического превращения этаноллигнина сосны в сверхкритическом этаноле изучены каталитические свойства катализаторов NiCu/SiO₂ и NiCuMo/SiO₂ с различным содержанием молибдена. Максимальный выход жидких продуктов 83,5 мас.% получен при температуре процесса 300 °C в присутствии NiCuMo/SiO₂ -1 с содержанием Mo 8,8 мас.%. В отсутствие катализаторов в этих условиях выход жидких продуктов составил 63,4 мас.%. Минимальный выход твердого остатка 1 мас.% получен при 350 °C в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂ и NiCuMo/SiO₂-1. Увеличение температуры до 400 °C интенсифицирует реакции вторичного превращения жидких продуктов в газ и кокс. При 250 °C катализаторы не оказывают значительного влияния на конверсию этаноллигнина.

По данным ГХ-МС мономерные вещества, входящие в состав жидких продуктов представлены в основном гваяколом и его алкилпроизводными. Наиболее высокие выходы мономерных веществ получены при температуре процесса 300 °C. В присутствии NiCuMo/SiO₂ -1 их выход составил 12,1 мас.% и в присутствии NiCuMo/SiO₂-2 - 12,7 мас.%, что в 2 раза выше, чем в экспериментах без катализаторов. В ряду мономеров максимальный выход получен для пропилгваякола, 4,0 мас.% с катализатором NiCuMo/SiO₂ -1 и 3,8 мас.% с катализатором NiCuMo/SiO₂-2, что почти в 4 раза выше, чем без катализаторов. Увеличение температуры процесса до 350°C инициирует реакции образования алкил производных фенола, бензола и катехина.

В процессе конверсии этаноллигнина при 300 °C в присутствии NiCuMo/SiO₂ происходит полное разрушение β-O-4', α-O-4 и β-5 связей, что приводит к образованию мономеров и низкомолекулярных олигомеров гваяцильного типа. Одновременно в составе жидких продуктов снижается атомное отношение O/C и H/C по сравнению с

соответствующими показателями для этаноллигнина. Максимальное значение Н/С -1,4 и минимальное О/С – 0,14 получены в присутствии катализатора NiCuMo/SiO₂-2.

Благодарности

Список литературы

1. Zhou C.-H., Xia X., Lin C.-X., Tong D.-S., Beltramini J. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. *Chemical Society Reviews*. 2011. Vol. 40(11), P. 5588-5617.
2. Xu C., Arancon R. A. D., Labidi J., Luque R. Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels. *Chemical Society Reviews*. 2014. Vol. 43(22), P. 7485-7500.
3. Nelson V. Introduction to Renewable Energy. *CRC Press*. 2011, P. 384 p. .
4. Kim J.-Y., Oh S., Hwang H., Cho T.-S., Choi I.-G., Weon Choi J. Effects of various reaction parameters on solvolytical depolymerization of lignin in sub- and supercritical ethanol. *Chemosphere*. 2013. Vol. 93, P. 1755–1764.
5. Pandey M. P., Kim C. S. Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods. *Chemical Engineering & Technology*. 2011. Vol. 34(1), P. 29-41.
6. Galkin M. V., Smit A. T., Subbotina E., Artemenko K. A., Bergquist J., Huijgen W. J. J., Samec J. S. M. Hydrogen-free catalytic fractionation of woody biomass. *ChemSusChem*. 2016. Vol. 9(23), P. 3280-3287.
7. Sun Z., Fridrich B., de Santi A., Elangovan S., Barta K. Bright Side of Lignin Depolymerization: Toward New Platform Chemicals. *Chemical Reviews*. 2018. Vol. 118(2), P. 614-678.
8. Zakzeski J., Bruijninx P. C. A., Jongerius A. L., Weckhuysen B. M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chemical Reviews*. 2010. Vol. 110(6), P. 3552-3599.
9. Zhang K., Pei Z. J., Wang D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: A review. *Bioresour. Technol.* . 2015. Vol. 199, P. 21-33.
10. Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Chesnokov N.V., Beregovtsova N.G., Baryshnikov S.V., Lavrenov A.V., Vosmerikov A.V., V.E. A. Lignin Conversion in Supercritical Ethanol in the Presence of Solid Acid Catalysts. *Kinetika I Kataliz*. 2015. Vol. 56(4), P. 8.
11. 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. *ChemSusChem*. 2009. Vol. 2(3), P. 215-217.
12. 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. Vol. 119, P. 208-216.
13. Huang X., Korányi T. I., Boot M. D., Hensen E. J. M. Catalytic Depolymerization of Lignin in Supercritical Ethanol. *ChemSusChem*. 2014. Vol. 7(8), P. 2276-2288.
14. Ennaert T., Van Aelst J., Dijkmans J., De Clercq R., Schutyser W., Dusselier M., Verboekend D., Sels B. F. Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass. *Chemical Society Reviews*. 2016. Vol. 45(3), P. 584-611.
15. Wang H., Tucker M., Ji Y. Recent Development in Chemical Depolymerization of Lignin: A Review. *Journal of Applied Chemistry*. 2013. Vol. 2013, P. 1-9.
16. Kim J.-Y., Park J., Hwang H., Kim J. K., Kyu Song I., Weon Choi J. Catalytic depolymerization of lignin macromolecule to alkylated phenols over various metal catalysts in

- supercritical tert-butanol. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2014. Vol. 113, P. 99-106.
17. Sturgeon M., O'Brien M., N. Ciesielski P., Katahira R., S. Kruger J., C. Chmely S., Hamlin J., Lawrence K., B. Hunsinger G., Foust T., M. Baldwin R., J. Bidy M., Beckham G. Lignin depolymerisation by nickel supported layered-double hydroxide catalysts. *Green Chemistry*. 2014. Vol. 16(2), P. 824-835
 18. Oregui M., Gandarias I., Miletic N., F. Simonsen S., Kronstad A., Arias P. L., Barth T. Thermocatalytic conversion of lignin in an ethanol/formic acid medium with NiMo catalysts: Role of the metal and acid sites. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. Vol. 217, P. 353-364.
 19. Шарыпов В.И., Кузнецов Б.Н., Яковлев В.А., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Дьякович Л., Пинель К. Состав жидких продуктов конверсии ацетонлигнина в сверхкритическом бутаноле в присутствии катализаторов NiCu/SiO₂. *Журнал сибирского федерального университета. Химия*. 2015. Vol. 8(3), P. 465-475.
 20. Шарыпов В.И., Кузнецов Б.Н., Яковлев В.А., Береговцова Н.Г., С.В. Б. Исследование термической конверсии ацетонлигнина в сверхкритическом бутаноле в присутствии катализаторов NiCuMo/SiO₂. *Катализ в промышленности*. 2017. Vol. 17(1), P. 60-69.
 21. Arato C., Kendall Pye E., Gjennestad G. The Lignol Approach to Biorefining of Woody Biomass to Produce Ethanol and Chemicals. *Applied biochemistry and biotechnology*. 2005. Vol. 123, P. 871-882.
 22. Ermakova M. A., Ermakov D. Y. High-loaded nickel-silica catalysts for hydrogenation, prepared by sol-gel: Route: structure and catalytic behavior. *Applied Catalysis A: General*. 2003. Vol. 245(2), P. 277-288.
 23. Alekseeva M. V., Rekhtina M. A., Lebedev M. Y., Zavarukhin S. G., Kaichev V. V., Venderbosch R. H., Yakovlev V. A. Hydrotreatment of 2-Methoxyphenol over High Ni-Loaded Sol-Gel Catalysts: The Influence of Mo on Catalyst Activity and Reaction Pathways. *ChemistrySelect*. 2018. Vol. 3(18), P. 5153-5164.
 24. Grilc M., Likozar B., Levec J. Simultaneous Liquefaction and Hydrodeoxygenation of Lignocellulosic Biomass over NiMo/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, and Zeolite Y Catalysts in Hydrogen Donor Solvents. *ChemCatChem*. 2016. Vol. 8(1), P. 180-191.
 25. Feng P., Wang H., Lin H., Zheng Y. Selective production of guaiacol from black liquor: Effect of solvents. *Carbon Resources Conversion*. 2019. Vol. 2(1), P. 1-12.