

# Гидрирование этанолигнина и древесины пихты водородом в среде сверхкритического этанола в присутствии бифункционального катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub>

С.В. Барышников<sup>а</sup>, А.С. Казаченко<sup>а</sup>, А.В. Мирошникова<sup>а</sup>, А.В. Лавренов<sup>б</sup>, О.П. Таран<sup>а,в</sup>,  
Ю.Н. Маляр<sup>а,в</sup>, Л. Дьякович<sup>г</sup>, Б.Н. Кузнецов<sup>а,в</sup>.

<sup>а</sup> *Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24,  
e-mail: [inm@icct.ru](mailto:inm@icct.ru)*

<sup>б</sup> *Институт проблем переработки углеводов СО РАН, Россия, 644040, Омск,  
5-я Кордная, 2*

<sup>в</sup> *Сибирский федеральный университет, Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79  
<sup>г</sup> IRCELYON, 2 av. Albert Einstein, Lyon, F-69626 Villeurbanne Cedex (France)*

## Аннотация

Установлено влияние бифункционального катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> на выход и состав продуктов гидрирования древесины пихты и этанолигнина пихты в среде сверхкритического этанола при температуре 250°C. Катализатор Pt/ZrO<sub>2</sub> увеличивает степень превращения этанолигнина с 86,0 до 99,4 мас.%, выход жидких продуктов – с 75,0 до 90,0 мас.%, а также уменьшает выход твердого остатка с 14,0 до 0,6 мас.% и выход газов на 1,4 мас.%. В процессе гидрирования древесины пихты катализатор Pt/ZrO<sub>2</sub> повышает степень превращения древесины пихты с 52,0 до 65,7 мас.%, выход жидких продуктов – с 31,0 до 38,1 мас.%, а также увеличивает степень деполимеризации с одновременным увеличением содержания мономерных соединений в продуктах каталитического гидрирования. В присутствии катализатора содержание целлюлозы в твердом продукте процесса каталитического гидрирования древесины возрастает до 77,1 мас.%, а содержание лигнина и гемицеллюлоз уменьшается, соответственно до 21,7 мас.% и 1,7 мас.%. Таким образом, применение катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> в процессе гидрирования древесины пихты в сверхкритическом этаноле позволяет осуществить восстановительное фракционирование биомассы с получением твердого продукта с высоким содержанием целлюлозы, а также жидких и газообразных продуктов из лигнина и гемицеллюлоз. Установлено, что полисахариды древесной биомассы затрудняют восстановительную деполимеризацию нативного лигнина по сравнению с деполимеризацией выделенного этанолигнина.

*Ключевые слова:* древесина пихты, этаноллигнин, катализатор, Pt/ZrO<sub>2</sub>, сверхкритический этанол, гидрирование.

## **Введение**

Древесная биомасса является широко распространенным возобновляемым источником органического сырья. Перспективные технологии комплексной переработки древесины основаны на предварительном фракционировании ее биомассы на основные структурные компоненты: целлюлозу, лигнин и гемицеллюлозы [1]. Одним из эффективных методов выделения лигнина является экстракция лигноцеллюлозных материалов легкокипящими органическими растворителями либо их смесями с водой (метод органосольвентной варки) [2, 3]. Получаемые органосольвентные лигнины, не содержат серу и имеют более высокую реакционную способность, по сравнению с традиционными техническими лигнинами [4, 5].

Преобразование органосольвентных лигнинов в низкомолекулярные соединения может быть эффективно осуществлено методом термического растворения в среде низших алифатических спиртов, находящихся в сверхкритическом состоянии. Подходящим для этого процесса растворителем является этанол [6, 7]. Он дешев, экологичен и может быть получен из любого лигноцеллюлозного сырья в достаточном количестве с использованием, существующих промышленных технологий. В процессе терморастворения спирты экстрагируют продукты термической фрагментации лигнина, одновременно алкилируя и восстанавливая интермедиаы, снижая вклад вторичных реакций их конденсации [8, 9].

Каталитическое гидрирование лигнинов водородом в присутствии твердых катализаторов Ru/C [3, 10], Pt/C [11, 12], Rh/C [13], ZnPd/C [14], Ni/C [15] сопровождается ростом степени их конденсации и увеличением выхода мономерных и димерных фенольных продуктов, по сравнению с некаталитическим терморастворением лигнинов в алифатических спиртах [10-15]. В процессах восстановительного каталитического фракционирования лигноцеллюлозного сырья в алифатических спиртах выделение лигнина одновременно сопровождается его деполимеризацией и реакциями стабилизации с образованием жидких низкомолекулярных продуктов и твердого карбогидратного остатка [13, 16, 17]. Наиболее высокой эффективностью в процессах восстановительной деполимеризации лигнина отличаются бифункциональные катализаторы, сохраняющие кислотные и металлические активные центры [18].

В данной работе проведено исследование процессов гидрирования древесины и этаноллигнина пихты в присутствии бифункционального катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> с целью

установления влияния катализатора, а также углеводных компонентов на деполимеризацию лигнина, выходы жидких, твердых и газообразных продуктов.

## **Экспериментальная часть**

### ***Подготовка образцов древесины пихты***

В работе использовали древесину пихты, содержащую (% в расчете на массу абсолютно сухой древесины): 45,7 – целлюлозы; 25,3 – лигнина; 17,7 – гемицеллюлоз; 6,2 – экстрактивных веществ; 0,5 – золы. Древесину измельчали до размеров частиц менее 1 мм и последовательно обессмоливали петролейным эфиром и ацетоном (в соответствии со стандартным методом ANSI/ASTM D 1105), затем высушивали при 80 °С до влажности менее 1 мас. %.

Обессмоленные воздушно-сухие опилки древесины измельчали на вибростенде ВР-2. Извлечение этаноллигнина из древесины осуществляли экстракцией смесью этанол-вода при температуре 185°С и последующим осаждением холодной водой по методике [19].

### ***Методика получения катализаторов***

Катализаторы сульфатированный диоксид циркония и Pt/ZrO<sub>2</sub> полученные в Институте проблем переработки углеводородов СО РАН (г. Омск) были приготовлены по методике [20]. Гидроксид циркония получали медленным осаждением из водного раствора 1М ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с молярным избытком NH<sub>4</sub>OH. Осадок сушили при 120 °С и обрабатывали 2М раствором серной кислоты. Полученный сульфатированный материал сушили при 120 °С и прокаливали при 650 °С в потоке воздуха. Для приготовления бифункционального катализатора носитель пропитывали раствором H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> из расчета достижения 1 мас. % платины в образце катализатора. После нанесения платины образец сушили при 120 °С и прокаливали при 450 °С в токе воздуха. Сульфатированный диоксид циркония характеризуется содержанием: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 5,9 мас. %, остальное ZrO<sub>2</sub>, S<sub>БЭТ</sub> = 110 м<sup>2</sup>/г, V<sub>пор</sub> = 0,09 см<sup>3</sup>/г.

### ***Гидрирование этаноллигнина и древесины пихты***

Процесс гидрирования исследовали в автоклаве ChemRe SYStem R-201 (Корея) объемом 300 мл. В реактор загружали 50 мл этанола, 5,0 г субстрата и 0,5 г катализатора. Затем автоклав герметично закрывали и продували аргоном для удаления воздуха. Подавали водород, начальное давление которого составляло 4 МПа. Реакцию проводили при постоянном перемешивании со скоростью 800 об/мин при температуре 250°С в течение 3 ч. Рабочее давление в реакторе составляло 9.0 МПа. После охлаждения реакционной смеси до

комнатной температуры газообразные продукты собирали в газометр, измеряли их объем и устанавливали состав методом газовой хроматографии (ГХ). Затем продукты реакции количественно выгружали из автоклава вымыванием этанолом, полученную смесь жидких и твердых продуктов разделяли фильтрованием.

В экспериментах с древесиной твердый продукт промывали этанолом до тех пор, пока растворитель не становился бесцветным (рис. 1). Из жидкого продукта удаляли растворитель на роторном испарителе, продукт доводили до постоянной массы сушкой под вакуумом (1 мм рт. ст.) при комнатной температуре и определяли выход жидких продуктов по формуле 1 (мас.%):

$$\text{Выход жидких продуктов} = \frac{\text{масса жидких продуктов (г)}}{\text{масса исходной навески древесины (г)}} \times 100\% \quad 1)$$

После экстракции твердый продукт высушивали до постоянной массы при 80 °С, затем экстрагировали его водой в Сокслете в течение 2 ч. Твердый продукт сушили при температуре 80 °С до постоянного веса.

Выход твердого продукта рассчитывали по формуле 2 (мас.%):

$$\begin{aligned} \text{Выход твердого продукт} \\ = \frac{\text{масса тв. продукта после экстракции водой (г)} - \text{масса катализатора (г)}}{\text{масса исходной навески древесины (г)}} \times 100\% \quad 2) \end{aligned}$$

Суммарный выход газообразных продуктов рассчитывали по формуле 3 (мас.%):

$$\text{Выход газов} = \frac{\text{масса газообразных продуктов (г)}}{\text{масса исходной навески древесины (г)}} \times 100\% \quad (3)$$

Степень превращения древесины рассчитывали по формуле 4 (мас.%):

$$\begin{aligned} \text{Степень превращения древесины} \\ = \frac{\text{масса исх. навески древ. (г)} + \text{масса кат. (г)} - \text{масса тв. остатка после экстр. водой (г)}}{\text{масса исх. навески древесины (г)}} \times 100\% \quad (4) \end{aligned}$$

В экспериментах с этанолигнином твердый продукт экстрагировали этанолом в аппарате Сокслета до тех пор, пока растворитель не становился бесцветным. Из жидкого продукта удаляли растворитель на роторном испарителе, продукт доводили до постоянной массы сушкой под вакуумом (1 мм рт. ст.) при комнатной температуре и определяли выход жидких продуктов по формуле 5 (мас.%):

$$\text{Выход жидких продуктов} = \frac{\text{масса жидких продуктов (г)}}{\text{органическая масса лигнина (г)}} \times 100\% \quad 5)$$

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

$$\text{Выход твердого продукта} = \frac{\text{масса твердого продукта (г)} - \text{масса катализатора (г)}}{\text{органическая масса лигнина (г)}} \times 100\% \quad (6)$$

Суммарный выход газообразных продуктов рассчитывали по формуле 7 (мас.%):

$$\text{Выход газов} = \frac{\text{масса газообразных продуктов (г)}}{\text{органическая масса лигнина (г)}} \times 100\% \quad (7)$$

Степень превращения лигнина рассчитывали по формуле 8 (мас.%):

$$\text{Конверсия лигнина} = \frac{\text{масса лигнина (г)} + \text{масса катализатора (г)} - \text{масса твердого остатка (г)}}{\text{органическая масса лигнина(г)}} \times 100\% \quad (8)$$

#### *Исследование продуктов гидрирования древесины пихты.*

Состав газообразных продуктов термпревращения древесины пихты в сверхкритическом этаноле 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 СО и СН<sub>4</sub> использовали колонку с цеолитом NaX (3 м × 2 мм) в изотермическом режиме при температуре 60 °С. Анализ СО<sub>2</sub> и углеводородных газов проводили на колонке с Porapak Q в режиме: 1 мин – 60°C и далее повышение температуры до 180°C со скоростью 10°C/мин.

Твердый продукт анализировали на содержание гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина. Содержание остаточного лигнина в твердом продукте устанавливали с использованием 72% серной кислоты в модификации Комарова [21], гемицеллюлоз – гидролизом 2% соляной кислоты по методу Макэна и Шоорли [22].

Молекулярно-массовое распределение образцов жидких продуктов определяли с помощью метода гелепроникающей хроматографии с использованием хроматографа Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC System с тройным детектированием: рефрактометром (RI), вискозиметром (VS) и светорассеянием (LS). Разделение проводили на колонке PLgel Mixed-E с использованием в качестве подвижной фазы тетрагидрофурана, стабилизированного 250 ppm бутилгидрокситолуола. Калибровка колонки осуществлялась с использованием полидисперсных стандартов полистирола (Agilent, США) Скорость подачи элюента 1 мл/мин, объемом 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.

Элементный состав древесины, жидких и твердых продуктов ее превращения определяли с использованием анализатора HCNS-O EAFLAS HTM 1112 («Thermo Quest»)

## Результаты и обсуждение

### *Каталитическое гидрирование этанолигнина пихты в сверхкритическом этаноле*

В процессе некаталитического гидрирования этанолигнина в сверхкритическом этаноле при температуре 250°C его конверсия составила 86 мас.% от исходного лигнина, выход жидких продуктов – 75 мас.%, твердого продукта – 14 мас.% (табл.1) . В присутствии катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> конверсия этанолигнина возросла до 99,4 мас.%, выход жидких продуктов – до 90 мас.%, а твердого остатка уменьшился до 0,6 мас.%. Известно [23], что металлические центры катализатора в атмосфере водорода способствуют стабилизации низкомолекулярных продуктов. Это приводит к подавлению реакций реполимеризации активных интермедиатов и, как следствие, к увеличению выхода низкомолекулярных продуктов и резкому падению выхода твердого остатка.

Таблица 1. Конверсия и выход продуктов гидрирования этанолигнина пихты в сверхкритическом этаноле при 250°C

Table 1. Conversion and yield of products of abies ethanol lignin hydrogenation in supercritical ethanol at 250°C

Катализатор	Конверсия, мас. %	Выход жидких продуктов, мас. %	Выход твердых продуктов, мас. %	Выход газов, мас. %
Отсутствует	86,0	75,0	14,0	4,7
Pt/ZrO <sub>2</sub>	99,4	90,0	0,6	3,3

Основные компоненты газообразных продуктов - это оксиды углерода и метан, которые образуются в результате протекания реакций декарбонилирования, декарбоксилирования и крекинга [24]. В присутствии катализатора их выход примерно в полтора раза выше, по сравнению с некаталитическим процессом, однако катализатор слабо влияет на соотношение CO, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> (рис. 1).

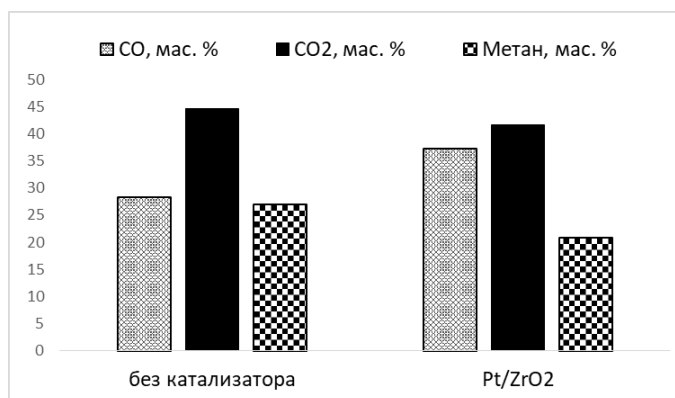


Рис. 1. Состав газообразных продуктов процесса каталитического гидрирования этаноллигнина пихты в сверхкритическом этаноле при 250°C

Fig. 1. The composition of the gaseous products of the process of catalytic hydrogenation of abies ethanol lignin in supercritical ethanol at 250°C

### *Каталитическое гидрирование древесины пихты в сверхкритическом этаноле*

Лигноцеллюлозная биомасса имеет сложную структуру, сформированную из трех основных биополимеров: целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз [1]. Влияние полисахаридных компонентов на термокatalитическую деполимеризацию лигнина мало исследовано до настоящего времени. Нами сопоставлены особенности восстановительной деполимеризации выделенной из древесины пихты этаноллигнина и нативного лигнина пихты в присутствии бифункционального катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub>.

В процессе некаталитического гидрирования древесины пихты в сверхкритическом этаноле при температуре 250°C ее конверсия составила 52 мас.%, выход жидких продуктов – 31 мас.%, твердого продукта – 48 мас.%, газов - 4,8 мас.%.

В присутствии катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> конверсия древесины возросла до 65,7 мас.%, выход жидких продуктов – до 38,1 мас.%, газов – до 6,8 мас. %, а выход твердого продукта уменьшился до 34,3 мас.% (табл.2). В процессе каталитического гидрирования древесины пихты наблюдалась значительно более высокая концентрация паров воды в газовой фазе, по сравнению с некаталитическим процессом, что, вероятно, обусловлено протеканием реакций дегидратации углеводов и их производных на кислотных центрах катализатора.

Таблица 2. Конверсия и выход продуктов гидрирования древесины пихты в сверхкритическом этаноле при 250°C

Table 2. Conversion and yield of products of abies wood hydrogenation in supercritical ethanol at 250°C

Катализатор	Конверсия, мас, %	Выход жидкой фракции, мас, %	Выход твердой фракции, мас, %	Выход газов, мас, %
Без катализ.	52,0	31,0	48,0	4,8
Pt/ZrO <sub>2</sub>	65,7	38,1	34,3	6,8

Анализ газовой фракции продуктов превращения древесины пихты показал, что катализатор Pt/ZrO<sub>2</sub> повышает выход газов, и значительно изменяет соотношение CO, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> (рис.2). Резкое увеличение выхода монооксида и диоксида углерода, очевидно, свидетельствует об интенсификации реакции декарбонилирования и декарбоксилирования в присутствии бифункционального катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub>.

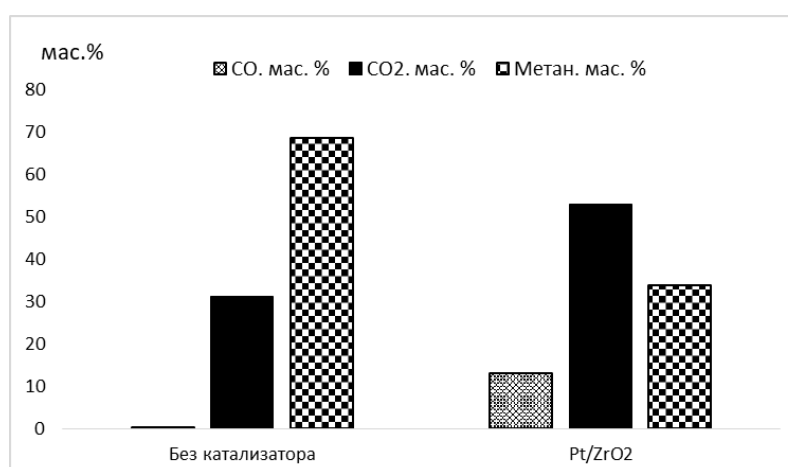


Рис. 2. Состав газообразных продуктов каталитического гидрирования древесины пихты в сверхкритическом этаноле при 250°С

Fig. 2. Composition of the gaseous products of the catalytic hydrogenation of abies wood in supercritical ethanol at 250°C

По данным химического анализа, твердый остаток процесса некаталитического гидрирования древесины пихты содержит 66,5 мас.% целлюлозы и лигнина 30,5 мас.%. В присутствии катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> содержание целлюлозы в твердом продукте возросло до 77,1 мас. %, а лигнина снизилось до 21,2 мас.% (рис.3).



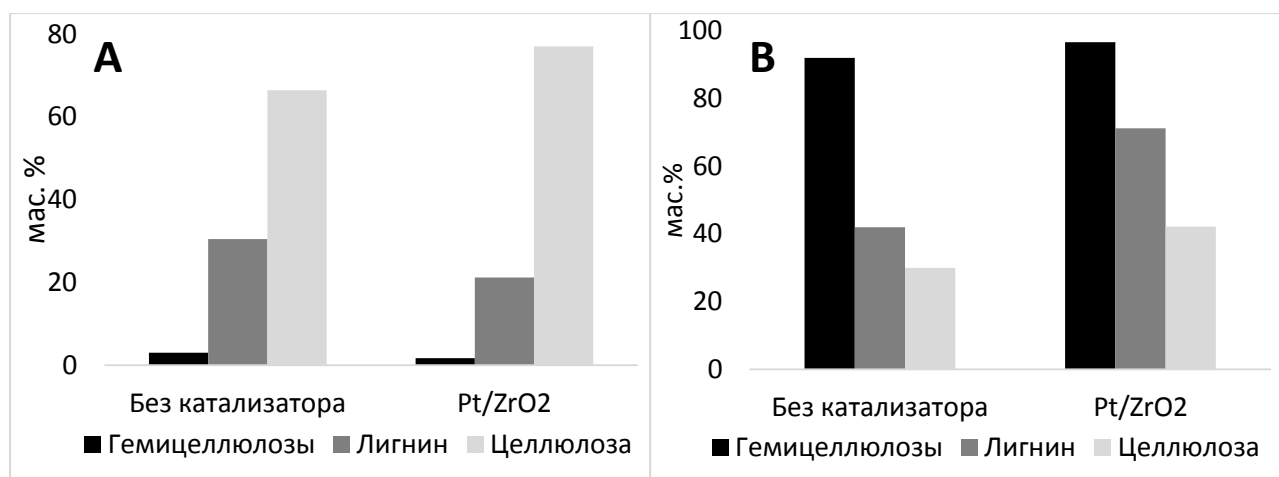


Рисунок 3. Состав твердого продукта (А) и конверсия (В) структурных компонентов древесины пихты

Fig. 3. Composition of solid product (A) and the conversion (B) of structural components of abies wood

Твердые продукты процесса гидрирования содержат лишь небольшие количества гемицеллюлоз (1,7-3,0 мас.%).

Как следует из данных элементного анализа при гидрировании древесины пихты в присутствии катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> интенсифицируются реакции деоксигинации, приводящие к снижению содержания кислорода в жидких продуктах гидрирования (табл.3).

Таблица 3. Данные элементного анализа исходной древесины пихты, твердых и жидких продуктов гидрирования древесины пихты в сверхкритическом этаноле при 250°С

Table 3. Data of elemental analysis of the initial abies wood, solid and liquid products of abies wood hydrogenation in supercritical ethanol at 250°С

Образец	С, мас.%	Н, мас.%	О, мас.%
Исходная древесина пихты	48,51	5,73	45,76
Целлюлоза (расчет)	44,40	6,20	49,40
Жидкие продукты некаталитического гидрирования	62,00	7,31	30,69
Жидкие продукты гидрирования в присутствии катализатора Pt/ZrO <sub>2</sub>	64,02	7,99	27,99
Твердый продукт некаталитического гидрирования	53,64	5,47	40,89
Твердый продукт гидрирования в присутствии катализатора Pt/ZrO <sub>2</sub>	52,46	5,67	41,87

Исходя из полученных результатов элементного анализа (табл. 3) можно заключить, что наблюдается перераспределение кислородсодержащих соединений между жидкими и

твердыми продуктами при некаталитическом и каталитическом гидрировании древесины. Основной вклад в содержание кислорода в древесине вносит целлюлоза, содержание которой в твердых продуктах некаталитического и каталитического гидрирования составило 66.5 и 77.1 мас.%, соответственно (рис. 3). Содержание кислорода в жидких продуктах образующихся преимущественно деполимеризацией лигнина ниже, чем в твердых лигноцеллюлозных продуктах. В присутствии катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> снижается содержание кислорода и увеличивается содержание водорода в жидких продуктах по сравнению с жидкими продуктами некаталитического гидрирования древесины. Результаты выполненного исследования показали, что выделенный из древесины пихты этаноллигнин легче подвергается восстановительной деполимеризации в среде суперкритического этанола, чем нативный лигнин пихты.

Находящиеся в составе древесины углеводные компоненты химически связаны с нативным лигнином, что препятствует его растворению в среде этанола. В связи с этим существенно снижается конверсия нативного лигнина в жидкие продукты по сравнению с выделенным этаноллигнином.

Также было проведено исследование жидких продуктов гидрирования древесины пихты методом гелепроникающей хроматографии. Установлено, что в отсутствие катализатора происходит деструкция древесных полимеров с образованием соединений со среднемолекулярной молекулярной массой ( $M_w$ ) 1211 г/моль и полидисперсностью 2.285. При внесении в процесс гидрирования катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> происходит уменьшение молекулярной массы жидких продуктов ( $M_w$ ) до 793 г/моль и полидисперсности до 1.756. По сравнению с некаталитическим процессом в присутствии катализатора происходит более глубокий процесс деполимеризации, что выражается в сильном смещении кривой молекулярно-массового распределения в сторону более низких молекулярных масс. Для обоих жидких продуктов характерны общие пики с ММ ~416 г/моль и ~672 г/моль, вероятно соответствующие ди- и тримерам лигнина. Однако отличительной особенностью кривой ММР продуктов каталитической переработки является пик с ММ ~185 г/моль, свидетельствующий о большом количестве мономерных соединений (рис. 2).

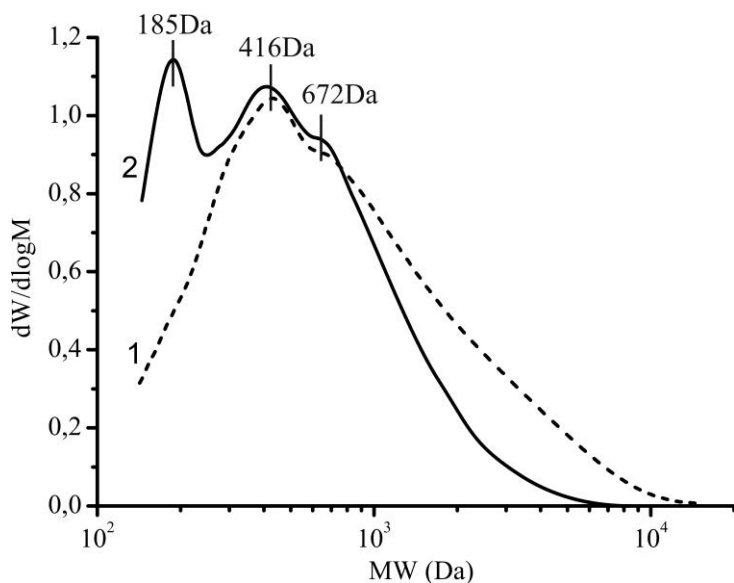


Рис. 2. Кривые молекулярно-массового распределения жидких продуктов, полученных при гидрировании древесины пихты: 1 – без катализатора, 2 – Pt/ZrO<sub>2</sub>

### **Заключение**

Сопоставлены особенности восстановительной деполимеризации в среде сверхкритического этанола при 250°C выделенного из древесины пихты этаноллигнина и нативного лигнина пихты в присутствии бифункционального катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub>.

В процессе некаталитического гидрирования конверсия этаноллигнина составляет 85 мас.%, выход жидких продуктов – 75 мас.%, твердого продукта – 14 мас.%. В присутствии катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> степень превращения этаноллигнина возрастает до 99,4 мас.%, выход жидких продуктов – до 90 мас.%, а выход твердых продуктов снижается до 0,6 мас.%.

В процессе некаталитического гидрирования древесины пихты её конверсия составила 52 мас.%, выход жидких продуктов - 31 мас.%, твердого продукта – 48 мас.%, газов – 4,8 мас.%. В присутствии катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> конверсия древесины выросла до 65,7 мас.%, выход жидких продуктов – до 38,2 мас.%, газов – до 6,8 мас.%, а выход твердого продукта уменьшился до 34,3 мас.%.

Твердый продукт каталитического гидрирования древесины содержит 77,1 мас.% целлюлозы, 21,2 мас.% лигнина и 1,7 мас.% гемицеллюлоз.

Под действием катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> снижается содержание кислорода и увеличивается содержание водорода в жидких продуктах по сравнению с жидкими продуктами некаталитического гидрирования древесины.

Обнаружено, что карбогидратные компоненты древесной биомассы затрудняют восстановительную деполимеризацию нативного лигнина по сравнению с деполимеризацией выделенного этанолигнина.

Методом ГПХ установлено, что в процессе каталитического гидрирования древесины пихты значительно интенсифицируется процесс деполимеризации и значительно возрастает доля мономерных продуктов гидрирования лигнина. При этом среднечисловая молекулярная масса соединений, входящих в состав продуктов снижается с 1211 г/моль до 793 г/моль, а полидисперсность с 2.285 до 1.756.

Установлено, что применение катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> в процессе гидрирования древесины пихты позволяет осуществить восстановительное фракционирование древесной биомассы на лигноцеллюлозный продукт с высоким содержанием целлюлозы, жидкие и газообразные продукты из лигнина и гемицеллюлоз.

### **Благодарности**

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 18-53-16001 НЦНИЛ\_а) в рамках Международного научного объединения «Биомасса» между Францией и Россией и базового проекта № 0356-2016-0505 (V.46.4.2).

### **Список литературы:**

1. Schutyser W., Renders T., Van den Bosch S., Koelewijn S. F., Beckham G. T., Sels B. F. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chemical Society Reviews*. 2018. Vol. 47(3), P. 852-908.
2. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Yatsenkova O.V., Sharypov V.I., Garyntseva N.V., Ivanchenko N.M., V.A. Y. Green catalytic valorization of hardwood biomass into valuable chemicals with the use of solid catalysts. *Wood Sci. Technol.* 2017. Vol. 51, P. 1189–1208.
3. 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., Sels B. F. Reductive lignocellulose fractionation into soluble lignin-derived phenolic monomers and dimers and processable carbohydrate pulps. *Energy & Environmental Science*. 2015. Vol. 8(6), P. 1748-1763.
4. Zhang K., Pei Z. J., Wang D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: A review. *Bioresource technology*. 2015. Vol. 199.

5. 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. *Bioresource Technology*. 2012. Vol. 114, P. 389-398.
6. 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.
7. 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. 2051-2051.
8. 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. 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. *ChemSusChem*. 2009. Vol. 2(3), P. 215-217.
10. Van den Bosch S., Schutyser W., Koelewijn S. F., Renders T., Courtin C. M., Sels B. F. Tuning the lignin oil OH-content with Ru and Pd catalysts during lignin hydrogenolysis on birch wood. *Chemical Communications*. 2015. Vol. 51(67), P. 13158-13161.
11. Li C., Zheng M., Wang A., Zhang T. One-pot catalytic hydrocracking of raw woody biomass into chemicals over supported carbide catalysts: simultaneous conversion of cellulose, hemicellulose and lignin. *Energy & Environmental Science*. 2012. Vol. 5(4), P. 6383-6390.
12. Yan N., Zhao C., Dyson P. J., Wang C., Liu L.-t., Kou Y. Selective Degradation of Wood Lignin over Noble-Metal Catalysts in a Two-Step Process. *ChemSusChem*. 2008. Vol. 1(7), P. 626-629.
13. 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., Abu-Omar M. M. A synergistic biorefinery based on catalytic conversion of lignin prior to cellulose starting from lignocellulosic biomass. *Green Chemistry*. 2015. Vol. 17(3), P. 1492-1499.
14. Klein I., Marcum C., Kenttämaa H., Abu-Omar M. M. Mechanistic investigation of the Zn/Pd/C catalyzed cleavage and hydrodeoxygenation of lignin. *Green Chemistry*. 2016. Vol. 18(8), P. 2399-2405.
15. Song Q., Wang F., Cai J., Wang Y., Zhang J., Yu W., Xu J. Lignin depolymerization (LDP) in alcohol over nickel-based catalysts via a fragmentation–hydrogenolysis process. *Energy & Environmental Science*. 2013. Vol. 6(3), P. 994-1007.

16. Torr K. M., van de Pas D. J., Cazeils E., Suckling I. D. Mild hydrogenolysis of in-situ and isolated *Pinus radiata* lignins. *Bioresource Technology*. 2011. Vol. 102(16), P. 7608-7611.
17. Zhang K., Li H., Xiao L.-P., Wang B., Sun R.-C., Song G. Sequential utilization of bamboo biomass through reductive catalytic fractionation of lignin. *Bioresource Technology*. 2019. Vol. 285, P. 121335.
18. Li H., Fang Z., Smith R. L., Yang S. Efficient valorization of biomass to biofuels with bifunctional solid catalytic materials. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2016. Vol. 55, P. 98-194.
19. Quesada-Medina J., Cremades F., Olivares Carrillo P. Organosolv extraction of lignin from hydrolyzed almond shells and application of the  $\delta$ -value theory. *Bioresource technology*. 2010. Vol. 101, P. 8252-8260.
20. Лавренов А. В., Басова И. А., Казаков М. О., Финевич В. П., Бельская О. Б., Булучевский Е. А., Дуплякин В. К. Катализаторы на основе анион-модифицированных оксидов металлов для получения экологически чистых компонентов моторных топлив. *Рос. хим. ж.* . 2007. Vol. LI(4), P. 75-84.
21. Sluiter J. B., Ruiz R. O., Scarlata C. J., Sluiter A. D., Templeton D. W. Compositional Analysis of Lignocellulosic Feedstocks. 1. Review and Description of Methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2010. Vol. 58(16), P. 9043-9053.
22. E. Sjöström, Alén R. *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag*. 1999.
23. Renders T., Van den Bossche G., Vangeel T., Van Aelst K., Sels B. Reductive catalytic fractionation: state of the art of the lignin-first biorefinery. *Current Opinion in Biotechnology*. 2019. Vol. 56, P. 193-201.
24. Rinaldi R., Jastrzebski R., Clough M. T., Ralph J., Kennema M., Bruijninx P. C. A., Weckhuysen B. M. Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*. 2016. Vol. 55(29), P. 8164-8215.

## **Hydrogenation of wood and abies ethanolignin with hydrogen in supercritical ethanol in the presence of a sulfated catalyst Pt / ZrO<sub>2</sub>**

A.S. Kazachenko<sup>a</sup>, S.V. Baryshnikov<sup>a</sup>, A.V. Miroshnikova<sup>a</sup>, , A.V. Lavrenov<sup>b</sup>, O.P. Taran<sup>a,c</sup>, L. Djacovich,<sup>d</sup> B.N. Kuznetsov<sup>a,c</sup>.

<sup>a</sup> *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FIC "Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS", Russia, 660036, Krasnoyarsk, Akademgorodok, 50/24,  
e-mail: [inm@icct.ru](mailto:inm@icct.ru)*

<sup>b</sup> *Institute of Hydrocarbon Processing SB RAS, Russia, 644040, Omsk, 5th Kordnaya, 2*

<sup>c</sup> *Siberian Federal University, Russia, 660041, Krasnoyarsk, Svobodny, 79*

<sup>d</sup> *IRCELYON, 2 av. Albert Einstein, Lyon, F-69626 Villeurbanne Cedex (France)*

The effect of the Pt/ZrO<sub>2</sub> catalyst on the yield and composition of products in the processes of hydrogenation of abies wood and abies ethanol lignin in supercritical ethanol was studied at a temperature of 250°C. In the presence of a Pt/ZrO<sub>2</sub> catalyst, the degree of conversion of ethanol lignin increases from 86.0 to 99.4 wt.%, The yield of liquid products from 75,0 to 90,0 wt.%, The gas yield decreases by 1.4 wt.%, And the yield of solid products is reduced from 14,0 to 0.6 wt.%. The Pt/ZrO<sub>2</sub> catalyst increases the conversion of abies wood by 13,7 wt.%, The yield of liquid products is 7,1 wt.%, the yield of volatile (up to 100 ° C) is 5.8 wt.%, The yield of water-soluble compounds decreased by 0.8%. In the presence of a catalyst, the cellulose content in the solid product increases to 77,1 wt.%, while reducing the lignin content to 21,7 wt.%. The content of hemicelluloses in solid products does not exceed 3,0 wt.%. Thus, the use of the Pt/ZrO<sub>2</sub> catalyst in the process of hydrogenation of abies wood makes it possible to carry out reductive fractionation of wood biomass into a solid product with a high content of cellulose, liquid and gaseous products from lignin, hemicelluloses, and partially from cellulose.