Journal of Siberian Federal University. Chemistry 3 (2012 5) 251-260
~ ~ ~

УДК 54-16, 67.08

Термическая конверсия щелочного лигнина древесины осины в этаноле в присутствии сульфатированных катализаторов на основе диоксида циркония

В.И. Шарыпов[а], Н.Г. Береговцова[а], С.В. Барышников[а], О.П. Таран[б], А.В. Лавренов[в], Л.И. Гришечко[а], В.Е. Агабеков[г], Б.Н. Кузнецов[а]

[а] Институт химии и химической технологии СО РАН, Россия 660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 24,
[б] Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5
[в] Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Россия 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54,
[г] Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Беларусь 220141, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 36 [1]

Received 10.09.2012, received in revised form 17.09.2012, accepted 24.09.2012

Исследовано влияние сульфатированных катализаторов ZrO_2 и ZrO_2–Al_2O_3 на термическую конверсию щелочного лигнина древесины осины в этаноле при 400 °С и состав образующихся продуктов. Установлено, что сульфатированные ZrO_2-содержащие катализаторы увеличивают в 1,4–1,5 раза степень превращения лигнина в жидкие и газообразные продукты. При этом резко возрастает выход этанолрастворимой фракции жидких продуктов, выкипающей выше 180 °С, увеличивается содержание в жидких продуктах 1,1-диэтоксиэтана при существенном снижении содержания фенола и его производных.

Ключевые слова: щелочной лигнин, термическая конверсия, этанол, катализаторы, сульфатированные ZrO_2 и ZrO_2–Al_2O_3, жидкие продукты.

Введение

Одним из основных компонентов биомассы является лигнин, содержание которого в древесине достигает 33 мас. %. В последнее время усиливается интерес к исследованию процессов его термической конверсии в вещества с относительно невысокой молекулярной

* Corresponding author E-mail address: inm@icct.ru
1 © Siberian Federal University. All rights reserved

массой, которые рассматриваются в качестве альтернативы продуктам нефтехимического синтеза [1–4].

Эффективная деполимеризация лигнина может быть осуществлена путем его термической конверсии в низших алифатических спиртах. При этом спирты могут алкилировать продукты термической фрагментации лигнина, предотвращая вторичные реакции их превращения в высокомолекулярные вещества [5–7].

Изучено влияние разнообразных катализаторов в процессах термического превращения лигнинов и индивидуальных соединений, моделирующих их структурные фрагменты [1, 2, 8–16]. Установлено, что твердые катализаторы кислотного типа увеличивают степень конверсии лигнина и влияют на состав образующихся жидких продуктов [8–11]. Заметную активность в различных процессах термического превращения лигнина проявляют катализаторы, включающие в свой состав ZrO_2 [12–16]. В частности, использование катализатора ZrO_2 в процессе термоконверсии лигнина в среде сверхкритической воды приводило к резкому увеличению выхода метана и водорода [12]. Катализатор ZrO_2–Al_2O_3–FeO_X ускорял реакции разложения мономеров и димеров лигнина в среде водяного пара [13]. В процессе пиролиза жидких продуктов из лигнина на катализаторе ZrO_2–FeO_X с высокой селективностью протекает превращение метоксифенолов в фенол, крезол и алкилфенолы [14].

В настоящей работе исследовано влияние сульфатированных катализаторов, содержащих диоксид циркония на выход и состав жидких продуктов, образующихся в процессе термической конверсии в среде этанола щелочного лигнина, выделенного из древесины осины.

Экспериментальная часть

В работе использовали щелочной лигнин, выделенный из древесины осины по модифицированной методике [17]. Элементный состав исследуемых образцов лигнина определяли с помощью анализатора HCNS-0 EA FLASHTM1112. Лигнин, высушенный при 100 °C до влажности < 1 мас. %, имел следующий элементный состав (мас. %): C – 61,9; O – 31,9; H – 5,5.

Для испытания были выбраны следующие катализаторы: сульфатированный диоксид циркония, сульфатированный диоксид циркония на Al_2O_3. Характеристики катализаторов приведены в табл. 1.

Термическое растворение лигнина проводили во вращающемся автоклаве ёмкостью 0,25 л. В автоклав загружали 4 г лигнина, 0,5 г катализатора, измельченных до размера частиц < 0,1 мм, и 30 мл этанола. После загрузки автоклав герметично закрывали и продували десятикратным количеством аргона для удаления воздуха. Затем автоклав нагревали со скоростью 6 °C/мин до 400 °C и выдерживали при этой температуре 1 ч. За начало процесса считали момент достижения заданной температуры. Рабочее давление в автоклаве изменялось в зависимости от типа используемого катализатора в интервале 13,2–26,0 МПа. Эти условия были оптимальными для термической конверсии щелочного лигнина осины в среде этанола в отсутствие катализаторов [7].

После завершения эксперимента и охлаждения автоклава до комнатной температуры объём образовавшихся газообразных продуктов измеряли в газометре, состав газа определяли с использованием хроматографа ЛХМ-80 с детектором-катарометром. Разделение CO и CH_4

Таблица 1. Характеристики используемых катализаторов

Катализатор	Состав катализатора	Удельная поверхность и объем пор*
Сульфатированный ZrO_2	Содержание SO_4^{-2} – 5,9 мас. %, остальное ZrO_2	110 м^2/г 0,09 см^3/г
Сульфатированный ZrO_2– Al_2O_3	Содержание SO_4^{-2} – 3,1 мас. %, ZrO_2 – 29,1 мас. %, Al_2O_3 – 67,8 мас. %	202 м^2/г 0,48 см^3/г

* Определены по низкотемпературной адсорбции аргона

осуществляли на набивной колонке длиной 2 м с носителем цеолит CaA 5A° при температуре 25 °C в изотермическом режиме. Для определения CO_2 и углеводородных газов C_2–C_3 использовали набивную колонку длиной 2 м с носителем «Porapak-Q» в режиме программирования температуры в интервале 50–150 °C (скорость подъема температуры 20 °C/мин). В качестве газа-носителя использовали водород при скорости подачи 35–40 см^3/мин.

Содержимое автоклава количественно разгружали вымыванием спиртом и переносили на фильтр. Отфильтрованный твёрдый продукт экстрагировали этанолом. Из фильтрата отбирали аликвотную часть для исследования состава жидких продуктов. Далее остаток на фильтре экстрагировали последовательно гексаном и бензолом. Выход экстракта, выкипающего при температурах выше 180 °C, определяли весовым методом после удаления растворителя. Фильтр с твердым остатком высушивали до воздушно-сухого состояния и взвешивали. По разности массы твердого остатка и загружаемого образца рассчитывали степень конверсии лигнина в жидкие и газообразные продукты. Выход продуктов, выкипающих до 180 °C, определяли по разности: степень конверсии лигнина – (выход экстрактов, выкипающих при температурах выше 180 °C + выход газообразных продуктов).

Аликвотную часть образующихся жидких продуктов анализировали методом хромато-масс-спектрометрии 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 длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм при программировании температуры в интервале 40-250 °C (скорость подъема температуры 3 °C/мин).

Результаты и обсуждения

Предварительно было исследовано влияние сульфатированных катализаторов ZrO_2 и ZrO_2–Al_2O_3 на термическую конверсию этанола в отсутствие лигнина при 400 °C и рабочем давлении 13,2 МПа. Показано, что катализаторы ускоряют реакции конверсии этанола в жидкие и газообразные продукты. Газообразные продукты конверсии этанола состоят в основном из оксидов углерода, этилена и этана. В значительно меньшем количестве (менее 5 об. %) в них содержались метан, пропилен и пропан. Катализаторы увеличивают выход газообразных продуктов в 1,8–2,0 (до 9,8 мас. % в опытах с сульфатированным катализатором ZrO_2). По данным хромато-масс-спектрометрии, жидкие продукты превращения этанола содержат преимущественно кислородсодержащие соединения, в том числе: 2-бутанол – 27,8 %, этилацетат – 25,4 %, 1,1-диэтоксиэтан – 12,2 % (табл. 2).

Таблица 2. Состав жидких продуктов превращения этанола в присутствии сульфатированного катализатора ZrO_2 при 400 °С и 13,2 МПа

Соединение	Содержание, %*
Алифатические спирты, в том числе:	49,5
2-бутанол	27,8
1-бутанол	11,6
1,3-бутадиен-1-ол	1,8
2-гексанол	7,4
Кетоны, в том числе:	3,7
2-гексанон	3,7
Сложные эфиры, в том числе:	28,2
этилацетат	25,4
1-метилэтиловый эфир уксусной кислоты	1,9
этиловый эфир гексановой кислоты	0,9
Простые эфиры, в том числе:	12,2
1,1-диэтоксиэтан	12,2
Карбоновые кислоты, в том числе:	6,4
уксусная кислота	6,4

* % от суммы площадей всех пиков.

Таблица 3. Влияние катализаторов на термическую конверсию щелочного лигнина в этаноле при 400 °С и 13,2 МПа

Катализатор	Степень конверсии лигнина, мас. %	Выход продуктов, % на массу лигнина				
		Раствор-имые в гексане	Раствор-имые в бензоле	Растворимые в этаноле		Газооб-разные
				Фракция <180 °С	Фракция > 180 °С	
Сульфатированный ZrO_2	67	0,6	1,0	36,4	16,8	46,4
Сульфатированный ZrO_2*	75	0,8	1,3	37,3	23,4	40,2
Сульфатированный ZrO_2–Al_2O_3	72	0,5	1,0	39,9	18,4	53,3
Отсутствует	49	0,1	0,1	27,4	9,2	22,8

* Рабочее давление в автоклаве 26 МПа.

Данные по влиянию катализаторов на показатели процесса термической конверсии лигнина в этаноле приведены в табл. 3.

Установлено, что применение сульфатированных катализаторов на основе ZrO_2 приводит к значительному (в 1,5 раза) увеличению степени превращения лигнина в жидкие и газообразные продукты (табл. 3). При этом в 1,8–2,0 раза увеличивается выход этанолрастворимой фракции жидких продуктов, выкипающей выше 180 °С.

Таблица 4. Влияние катализаторов на выход газообразных продуктов в процессе термоконверсии лигнина в этаноле при 400 °С и 13,2 МПа

Катализатор	Выход, % мас.					
	CO	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	сумма
Отсутствует	0,1	0,9	0,1	0,3	0,9	2,3
Сульфатированный ZrO_2	1,0	2,1	0,6	0,9	2,9	7,5
Сульфатированный ZrO_2– Al_2O_3	1,6	3,5	0,9	1,5	5,1	12,6

В присутствии катализаторов также наблюдается резкое (в 3–5 раз) увеличение выхода газообразных продуктов, содержащих оксиды углерода, метан, этилен, этан и незначительные количества пропилена, пропана, бутилена, бутана и изобутана (табл. 4). Высокое содержание в газообразных продуктах этилена и этана (52 % от массы газов) свидетельствует в пользу того, что они образуются из этанола.

Жидкие продукты некаталитического процесса термоконверсии лигнина в этаноле более чем на 72 % состоят из фенолов, среди которых преобладают 2-этил-6-метилфенол (14,64 %), 3,5-диэтилфенол (10,87 %), 2-метокси-4-пропилфенол (6,35 %), 2-метилфенол (5,01 %), 2,6-диметилфенол (4,84 %), фенол (4,81 %), 2-метокси-5-метилфенол (4,01 %), 4-этил-5-метоксифенол (3,51 %) (табл. 5). Высокое содержание этилзамещенных фенолов (52 % от общего количества фенолов) и сложных эфиров позволяет предположить, что они образуются в процессе алкилирования этанолом лигнина и продуктов его деполимеризации. Протекание реакции алкилирования лигнина низшими алифатическими спиртами отмечалось ранее в ряде работ [5, 6]. Следует отметить низкое содержание метоксифенолов в образующихся продуктах, что связано с интенсификацией реакций разложения метоксифенолов при температуре 400 °С.

Использование катализаторов приводит к существенному изменению состава образующихся жидких продуктов (табл. 6, 7). Содержание фенолов снижается в 3 раза в присутствии сульфатированного катализатора ZrO_2–Al_2O_3 и в 4,6 раза – при использовании сульфатированного ZrO_2. При этом увеличивается выход алифатических спиртов, преимущественно бутанолов. Их содержание достигает 18,92 % в случае сульфатированного ZrO_2–Al_2O_3 и 8,92 % для сульфатированного ZrO_2. Резко увеличивается содержание 1,1-диэтоксиэтана, которое достигает 43,41 % при использовании сульфатированного ZrO_2. Известно, что 1,1-диэтоксиэтан может быть применен в качестве оксигенатной добавки к автомобильным топливам, обеспечивающим фазовую стабильность при длительном контакте с водой и повышающим детонационную стойкость автомобильных топлив [18].

Очевидно, что наблюдаемые изменения состава жидких продуктов связаны с воздействием изученных катализаторов на термохимические превращения как лигнина, так и этанола.

Таблица 5. Состав жидких продуктов термической конверсии щелочного лигнина в этаноле при 400 °С и 13,2 МПа в отсутствие катализатора

Соединение	Содер-жание	Соединение	Содер-жание
Карбоновые кислоты, в том числе:	0,64	этиловый эфир октановой кислоты	0,86
уксусная кислота	0,10	этиловый эфир нонановой кислоты	0,36
бутановая кислота	0,54	диметиловый эфир декандиовой	
Парафины, в том числе:	1,77	кислоты	0,76
тетрадекан	0,21	этиловый эфир гексадекановой	0,30
нонадекан	0,80	кислоты	
6-метилоктадекан	0,44	**Производные бензола**, в том числе:	5,76
9-гексилгептадекан	0,32	толуол	0,33
Алифатические спирты, в том		4-изопропилбензол	0,34
числе:	9,03	1-метокси-4-метил-2-	
бутан-2-ол	7,97	изопропилбензол	1,19
бутан-1-ол	0,62	1,4-диметокси-2-метилбензол	1,31
бут-2-ен-2-ол	0,05	1-бутил-4-метоксибензол	2,59
пентан-2-ол	0,39	**Фенолы**, в том числе:	72,66
Кетоны, в том числе:	3,05	фенол	4,81
пентанон-2	0,91	2-метилфенол	5,01
пент-3-ен-2-он	0,09	3-этилфенол	1,10
гексанон-2	0,22	2,6-диметилфенол	4,84
4-метилгексанон-2	0,35	2-метоксифенол	1,21
2-этилциклопентанон	0,28	2-этил-6-метилфенол	14,64
2,3-диметилциклопент-2-ен-1-он	1,11	2,4,6-триметилфенол	3,08
4-этил-4-метилциклогекс-2-ен-1-он	0,09	3,5-диэтилфенол	10,87
Альдегиды, в том числе:	0,31	2-метокси-5-метилфенол	4,01
2-метилциклопенткарбоксальдегид	0,31	2-этил-4,5-диметилфенол	2,17
Простые эфиры, в том числе:	1,47	2-изобутилфенол	0,99
1,1-диэтоксиэтан	1,47	4-метилбензол-1,2-диол	0,73
Сложные эфиры, в том числе:	5,52	2,6-диметилбензол-1,4-диол	1,88
Этиловый эфир пропановой кислоты	0,39	2-метил-6-пропилфенол	0,84
Этиловый эфир бутановой кислоты	0,32	4-этилбензол-1,3-диол	0,50
2-метилпропиловый эфир уксусной	0,01	2,3,5,6-тетраметилфенол	0,55
кислоты		2-метокси-4-пропилфенол	6,35
Метиловый эфир муравьиной	1,11	2-этил-5*n*-пропилфенол	1,91
кислоты		4-этил-5-метоксифенол	3,51
Этиловый эфир гексановой	0,38	4-пропилбензол-1,3-диол	1,03
кислоты		2,6-диизопропилфенол	1,66
Этиловый эфир гептановой кислоты	0,60	2-метоксиметил-3,6-диметилфенол	0,64
Метиловый эфир октановой кислоты	0,39		

Таблица 6. Состав жидких продуктов термической конверсии щелочного лигнина в этаноле при 400 °С и 13,2 МПа в присутствии сульфатированного катализатора ZrO_2–Al_2O_3 (% от суммы площадей детектируемых веществ)

Соединение	Содер-жание	Соединение	Содер-жание
Алифатические спирты, в том числе:	25,22	**Производные бензола**, в том	5,82
бутан-1-ол	18,92	числе:	
3-метилбутан-2-ол	0,37	1-этил-3-метилбензол	0,34
гексан-2-ол	5,93	1,4-диметокси-2-метил-бензол	1,30
Кетоны, в том числе:	0,39	3,4-диметокситолуол	1,91
3-изопропилциклопент-2-ен-1-он	0,39	1,4-диметокси-2,3-диметилбензол	2,27
Альдегиды, в том числе:	3,79	**Фенолы**, в том числе:	24,75
пропаналь	1,32	фенол	1,28
1,3,4-триметилциклогекс-1-ен-1-	1,87	2-метилфенол	1,76
карбоксальдегид		2-этилфенол	1,66
2,6,6-триметилциклогекс-1-ен-1-	0,60	2,5-диметилфенол	1,22
ацетальдегид		2-этил-5-метилфенол	2,31
Простые эфиры, в том числе:	33,35	3,4,5-триметилфенол	1,93
1,1-диэтоксиэтан	33,35	2,6-диметилбензол-1,4-диол	0,85
Сложные эфиры, в том числе:	6,64	2,5-диэтилфенол	1,85
этиловый эфир пропановой	3,01	2-метил-5-изопропилфенол	0,56
кислоты		4-этилбензол-1,3-диол	0,55
1-метиловый эфир муравьиной	0,62	2-метокси-4-этилфенол	0,68
кислоты		2,5-диизопропилфенол	1,13
этиловый эфир гексановой	0,54	2-изобутил-5-метилфенол	0,96
кислоты		3-метокси-2,5,6-триметилфенол	2,98
этиловый эфир гексадекановой	1,32	2-(1-метил-2-бутенил)-4-	0,93
кислоты		метоксифенол	
диметиловый эфир бутановой кислоты	1,15	3-изобутилфенол	4,10

Таблица 7. Состав жидких продуктов термической конверсии щелочного лигнина в этаноле при 400 °С и 13,2 МПа в присутствии сульфатированного катализатора ZrO_2 (% от суммы площадей детектируемых веществ)

Соединение	Содер-жание	Соединение	Содер-жание
1	2	3	4
Алифатические спирты, в	14,33	этиловый эфир гексановой	0,32
том числе:		кислоты	
пропан-1-ол	2,09	**Производные бензола**, в том	7,79
бутан-1-ол	9,65	числе:	
3-метилбутан-2-ол	0,21	2-метокси-4-метил-1-	0,18
пентан-1-ол	1,09	изопропилбензол	
2-метилбутан-1-ол	0,06	4-этил-1,2-диметоксибензол	1,73

Продолжение табл. 7

1	2	3	4
пентан-1-ол	0,08	4-изопропилбензол	0,89
гексан-2-ол	0,73	2-метокси-4-метилбензол	0,27
Кетоны, в том числе:	1,48	1,4-диметокси-2,3-	1,52
пентанон-2	0,53	диметилбензол	
3-метилпентанон-2	0,17	2,5-диизопропилметоксибензол	1,92
гексанон-3	0,07	2,2-диметил-4-этоксибензол	1,28
гексанон-2	0,71	**Фенолы**, в том числе:	15,98
Альдегиды, в том числе:	4,32	фенол	0,68
2-бутеналь	0,28	2-метилфенол	1,03
2-метилпропаналь	2,09	2-этилфенол	1,20
1,3,4-триметилциклогекс-1-ен-	1,60	2-изопропилфенол	0,35
1-карбоксальдегид		2-этил-6-метилфенол	0,78
2-метил-3-метиленцикло-	0,35	3-метил-5-изопропилфенол	0,51
метанкарбоксальдегид		2,4,6-триметилфенол	0,17
Простые эфиры, в том числе:	43,64	2,5-диэтилфенол	1,69
диэтоксиметан	0,23	4-изопропил-1-метилфенол	0,18
1,1-диэтоксиэтан	43,41	2,6-диметилбензол-1,4-диол	0,62
Сложные эфиры, в том числе:	13,38	2-метокси-4-метилфенол	0,75
метиловый эфир уксусной		3-метокси-5-изобутилфенол	2,48
кислоты	0,35	2,6-диизопропилфенол	2,44
этиловый эфир уксусной кислоты	11,23	2-метокси-5-изопропилфенол	1,03
этиловый эфир пропановой		3-метокси-2,5,6-триметилфенол	1,51
кислоты	0,67	2-метил-4-метоксифенол	0,56
этиловый эфир бутановой кислоты	0,81		

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований НАН Беларуси и СО РАН (проект 24) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН V.40 (проект 3.8).

Список литературы

1. Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H., Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review // Energy & Fuels. 2006. V.20. P. 848–889.

2. Zakzeski J., Bruijnincx P.C.A., Jongerius A.L., Weckhuysen B.M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals // Chem. Rev. 2010. V.110. P. 3552–3599.

3. Amen-Chen C., Pakdel H., Roy C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review // Bioresource Technology. 2001. V.79. P.277–299.

4. Demirbas A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals // Energy Convers. Manage. 2001. V.42. P.1357–1378.

5. Kleinert M., Barth T. Towards a Lignincellulosic Biorefinery: Direct One-Step Conversion of Lignin to Hydrogen-Enriched Biofuel // Energy & Fuels. 2008. №22. P. 1371–1379.

6. Kleinert M., Barth T. Phenols from lignin // Chemical Engineering and Technology. 2008. V.31. C. 736 –745.

7. Шарыпов В.И., Гришечко Л.И., Тарасова Л.С., Барышников С.В., Селзард А., Кузнецов Б.Н. // Журнал Сиб. федер. ун-та. 2011. Т. 4. №3. С.221-232.

8. Mullen Ch.A., Boateng A.A. Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources. // Fuel Processing Technology. 2010. V.91. P.1446 – 1458.

9. Maa Z., Troussarda E., Bokhovena J.A. Controlling the selectivity to chemicals from lignin via catalytic fast pyrolysis // Applied Catalysis A: General. 2012. V.423–424. P.130 – 136.

1. Ibanez M., Valle B., Bilbao J., Gayubo A.G., Castano P. Effect of operating conditions on the coke nature and HZSM-5 catalysts deactivation in the transformation of crude bio-oil into hydrocarbons // Catalysis Today. 2012. V.195. P.106 – 113.

10. Adjaye J.D., Bakhshi N.N. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts // Fuel Processing Technology. 1995. V.45. P.161–183.

11. Watanabe M., Inomata H., Osada M., Sato T., Adschiri T., Arai K. Catalytic effects of NaOH and ZrO_2 for partial oxidative gasification of n-hexadecane and lignin in supercritical water // Fuel. 2003. V.82. P.545.

12. Yoshikawa T., Na-Ranong D., Tago T., Masuda T. Oxidative cracking of aromatic compounds related to lignin constituents with steam using ZrO_2–Al_2O_3–FeOX catalyst // Journal of the Japan Petroleum Institute. 2010. V.53. P.178–183.

13. Funai S., Satoh Y., Satoh Y., Tajima K., Tago T., Masuda T. Development of a new conversion process consisting of hydrothermal treatment and catalytic reaction using ZrO2–FeOX catalyst to convert fermentation residue into useful chemicals // Topics in Catalysis. 2010. V.53. P.654–658.

14. Na-Ranong D., Yuangsawad R., Tago T., Masuda T. Recovery of useful chemicals from oil palm shell-derived oil using zirconia supporting iron oxide catalysts // Korean Journal of Chemical Engineering. 2008. V.25. P.426–430.

15. Masuda T., Kondo Y., Miwa M., Shimotori T., Mukai S.R., Hashimoto K., Takano M., Kawasaki S., Yoshida S. Recovery of useful hydrocarbons from oil palm waste using ZrO2 supporting FeOOH catalyst // Chemical Engineering Science. 2001. V.56. P.897–904.

16. Shamsuri A.A., Abdullah D. K. Isolation and characterization of lignin from rubber wood in ionic liquid medium // Modern Applied Science. 2010. V.4. №11. P. 19-27.

17. Хуснутдинов И.Ш., Ахметзянов А.М., Гаврилов В.И., Заббаров Р.Р., Ханова А.Г. Исследование 1,1-диэтоксиэтана как компонента дизельного топлива // Химия и химическая технология. 2009. Т.52. Вып. 11. С.119 – 122.

Thermal Conversion of Alkali Lignin of Aspen Wood in Ethanol in the Presence of Sulfated Catalysts Based on Zirconium Dioxide

Victor I. Sharypov[a], Natalia G. Beregovtsova[a], Sergei V. Baryshnikov[a], Oxana P. Taran[b], Alexandr V. Lavrenov[c], Ludmila I. Grishechko[a], Vladimir E. Agabekov[d] and Boris N. Kuznetsov[a]

[a] *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, 50-24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

[b] *Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 5 pr. Lavrentieva, Novosibirsk, 630090 Russia*

[c] *Institute of Hydrocarbon Processing SB RAS, 54 Neftezavodskay, Omsk, 644040 Russia*

[d] *Institute of Chemistry of New Materials NAS of Belarus, 36 Fr. Skaryna Str., Minsk, 220141 Republic of Belarus*

The influence of sulfated catalysts ZrO_2 and ZrO_2–Al_2O_3 on thermal conversion of alkaline lignin from aspen wood and on composition of obtained products was studied. Sulfated ZrO_2-containing catalysts increase by 1.4–1.5 times the degree of lignin conversion to liquid and gaseous products. At the same time they increase dramatically the yield of ethanol-soluble fraction with b.p. higher 180 °C and the content of 1,1 diethoxyethane along with significant reducing the content of phenol and its derivatives in this liquid fraction.

Keywords: alkaline lignin, thermal conversion, ethanol, catalysts, sulfated ZrO_2 and ZrO_2–Al_2O_3, liquid products.