

УДК 662.754; 542.97

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛИГНИНА В СРЕДЕ ПРОПАНОЛА-2

© 2024 г. А. А. Степачёва^{a, *}, Е. Д. Терешина^a, А. А. Тарасова^a, М. В. Акинчиц^a,
Е. А. Ершова^a, С. Д. Емельянова^a, В. Г. Матвеева^a, М. Г. Сульман^a

^aФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет,
наб. Афанасия Никитина, 22, Тверь, 170026 Россия

*e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

Поступила в редакцию 25.08.2024 г.

После доработки 16.10.2024 г.

Принята к публикации 23.10.2024 г.

Лигнин – крупнотоннажный отход переработки лигноцеллюлозной биомассы – является перспективным сырьем для получения продуктов с высокой добавленной ценностью. Процессы деполимеризации лигнина приводят к образованию кислородсодержащих продуктов – производных фенола. Так как деполимеризация лигнина включает множество реакций, в том числе превращение мономеров, целью настоящей работы было исследование процессов превращения фенола, анизола, гваякола, сирингола, эвгенола, гидрохинона и п-этилфенола при их каталитической конверсии как в виде индивидуальных компонентов, так и в смеси. Изучение путей превращения мономеров лигнина проводили в среде пропанола-2 в присутствии катализатора Ni–Ru/SiO₂@HPS при варьировании условий процесса. Анализ состава продуктов конверсии мономеров лигнина показал, что основными путями их превращения являются гидрирование ароматического кольца, деоксигенация и гидрирование образующихся ароматических углеводородов. Обнаружено, что скорость расщепления компонентов при конверсии смеси ниже, чем для индивидуальных субстратов. Изучено влияние температуры процесса и парциального давления водорода на конверсию смеси субстратов. В качестве целевых продуктов превращения мономеров лигнина выбраны ароматические углеводороды. Определены оптимальные условия конверсии смеси субстратов с точки зрения скорости процесса и селективности по ароматическим углеводородам – температура 280°C, парциальное давление водорода 3.0 МПа.

Ключевые слова: лигнин, деполимеризация, гидрогенолиз, монофенолы, пропанол-2

DOI: 10.31857/S0453881124040078, **EDN:** RHUOVL

ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области получения топлив и продуктов с высокой добавленной стоимостью из возобновляемого сырья привлекают все большее внимание. Применение возобновляемых источников позволяет сократить зависимость от ископаемого сырья, что особенно критично для территорий, удаленных от основных месторождений, снизить выбросы парниковых газов, а также эффективно реализовать потенциал биомассы отходов [1–4]. К возобновляемому сырью относятся лигноцеллюлозная биомасса, в состав которой входят лигнин (15–30%), целлюлоза (35–50%) и гемицеллюлозы (20–35%). Если целлюлоза и гемицеллюлозы широко используются в промышленности, в частности в целлюлозно-бумажном производстве, при получении глюкозы и ксилозы,

спиртов и т.д., то лигнин в основном позиционируется как многотоннажный отход [5–7].

На сегодняшний день интерес к промышленному применению лигнина неуклонно растет. Если в 2021 г. рынок лигнина оценивался в 734.1 млн долларов США, в 2023 г. эта цифра возросла до 836.8 млн. По различным прогнозам к 2032 г. рынок лигнина составит более 1 млрд долларов. При этом около 59% всего используемого лигнина применяется в виде макромолекул. 41% занимают продукты деполимеризации природного полимера – фенолы и ароматические соединения [8].

Лигнин представляет собой аморфный трехмерный разветвленный полимер, состоящий из ароматических колец, соединенных боковыми цепями метокси- и гидроксипропильных групп.

Полимерная структура лигнина содержит остатки п-кумарового, синапового и кониферилового спиртов, которые представляют собой гидроксифениловые, сиригиловые и гваяциловые единицы, соединенные связями β -O-4, σ -O-4, 4-O-5, 5-5, β -5, β -1 и β - β . Содержание монолигнолов (структурных единиц) варьируется в зависимости от сырья, из которого выделяют лигнин. Например, в лигнине, выделенном из древесины лиственных пород, практически нет остатков п-кумарового спирта, а сиригиловые и гваяциловые фрагменты представлены примерно в равном количестве (50–75 и 25–50% соответственно). В древесине хвойных пород в большем количестве присутствуют остатки кониферилового спирта (90–95%), а гидроксифениловые и сиригиловые фрагменты обнаруживаются в следовых количествах: 0.5–3.4 и 0–1% соответственно). В лигнине, полученном из травянистых растений, содержание монолигнолов варьируется от 10–25% для гидроксифенильных единиц, 25–50% для сиригиловых фрагментов и 25–50% для гваяциловых фрагментов [9–11].

Процессы деполимеризации лигнина и превращения продуктов деполимеризации привлекают все большее внимание исследовательских групп. Основные исследования сосредоточены на поиске эффективных и экономически целесообразных методов деполимеризации лигнина. К таким методам можно отнести окислительную деполимеризацию [12–16], ферментативную и микробную деполимеризацию [16–22], а также ожигение в нейтральной или восстановительной средах. Последний метод включает гидротермальное [16, 23–28] и сольвотермальное [16, 29–31] ожигение. Хотя гидротермальное ожигение признается одним из наиболее эффективных методов деполимеризации лигнина, поскольку вода считается более безопасным и экологичным растворителем, большинство лигнинов плохо растворяется в водной среде, что затрудняет процесс. Низкомолекулярные спирты используют для извлечения лигнина и в последние годы все чаще – для деполимеризации. Такие соединения эффективно растворяют молекулы полимера, имеют низкую стоимость, легко отделяются от реакционной среды и могут быть получены из возобновляемого сырья.

Спирты в деполимеризации лигнина применяют в нескольких возможных технологиях:

- 1) как самостоятельный реагент;
- 2) в совокупности с водородом;

- 3) совместно с муравьиной кислотой;
- 4) с окислительными агентами.

В первом варианте деполимеризация лигнина в спиртах осуществляется некаталитически (при температуре 200–400°C) и в присутствии катализаторов, что позволяет снизить температуру процесса до 200–300°C, а также использовать спирты как донор водорода [31–36]. Сольвотермальную деполимеризацию лигнина с применением газообразного водорода характеризует одновременным протеканием процессов сольволиза, гидрогенолиза и гидродеоксигенации. Активный водород стабилизирует промежуточные продукты, предотвращая реполимеризацию. Как правило, такая технология дает возможность получить высокий выход мономеров без формирования углеродного остатка. Гидрогенолиз лигнина в спиртовой среде проводится при давлении водорода 2–3 МПа, температуре 180–300°C в присутствии катализаторов на основе благородных или переходных металлов [37–39]. Использование смесей спиртов и муравьиной кислоты в деполимеризации лигнина было предложено с целью замены газообразного водорода на водород, образующийся *in situ* вследствие разложения муравьиной кислоты. Однако данная технология пока не выдерживает конкуренции с классическим гидрогенолизом, так как приводит к снижению выхода мономеров, а также алкилированию продуктов [40, 41]. Окислительная деполимеризация лигнина в среде спиртов в присутствии кислорода, озона или пероксида водорода осуществляется при температурах ниже 200°C и позволяет получать ароматические мономеры с альдегидными, кислотными и эфирными группами [42–44]. Тем не менее, восстановительная деполимеризация лигнина остается основным методом для производства ценных ароматических соединений.

В нашей недавней работе [45] был изучен процесс деполимеризации лигнина в среде пропанола-2 в присутствии катализатора Ni–Ru/SiO₂@HPS. Катализатор был приготовлен методом осаждения гидроксидов никеля и рутения в среде субкритической воды на носителе SiO₂@HPS с последующим переводом гидроксидов в оксиды путем термического разложения. Фаза оксида кремния на полимерном носителе (сверхшитом полистироле) была получена нанесением тетраэтоксисилана на полимер в среде субкритической воды с последующей термической обработкой при температуре 300°C. Такой катализатор характеризуется высокой площадью удельной поверхности (~630 м²/г)

и высокой кислотностью (~940 мкмоль/г). Кремнийсодержащая фаза носителя представлена высокодисперсным оксидом кремния с тридимитовой структурой, а металлсодержащая фаза катализатора – смесью оксидов никеля(II) и рутения(IV).

В работе [45] была доказана эффективность каталитического гидрогенолиза лигнина, в ходе которого достигается высокий выход монофенольных соединений (более 42%) при практически полной (>95%) конверсии субстрата. Так как наряду с деполимеризацией в сольвотермальном ожигении протекают гидрогенолиз и деоксигенация, целью представленной работы является изучение процессов каталитического превращения основных мономеров (фенола, анизол, гваякола, сирингола, эвгенола, п-этилфенола, гидрохинона), образующихся при деполимеризации Крафт лигнина, в спиртовом растворителе. Эксперименты проводили в присутствии катализатора Ni–Ru/SiO₂@HPS, использовавшегося в гидрогенолизе лигнина. При исследовании превращения индивидуальных компонентов на основании анализа состава реакционной смеси предложены схемы протекания процессов конверсии фенольных соединений. Поскольку наиболее ценными продуктами конверсии фенолов являются ароматические соединения, в настоящей работе бензол и толуол выбраны в качестве целевых. Изучено влияние условий конверсии (температура и парциальное давление водорода) на скорость расходования мономеров лигнина и селективность по целевым продуктам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор Ni–Ru/SiO₂@HPS готовили согласно процедуре, описанной в [45]. Для синтеза катализатора использовали фракцию сверхсшитого полистирола MN-100 (“Purolite Int. Ltd.”, Великобритания) с размером гранул менее 80 мкм с удельной площадью поверхности 790 м²/г. 3-Аминопропилтриэтоксисилан (“Sigma Aldrich”, США) применяли в качестве прекурсора кремнийсодержащей фазы для формирования носителя SiO₂@HPS. Нанесение активной фазы проводили методом пропитки носителя раствором ацетатов никеля и рутения (“Аурат”, Россия) в комплексном растворителе, содержащем тетрагидрофуран, метанол и дистиллированную воду в соотношении 5 : 1 : 3. Катализатор предварительно восстанавливали в токе водорода при 300°C в течение 3 ч.

Эксперименты по изучению процессов превращения основных продуктов деполимеризации лигнина осуществляли в реакторе высокого давления Parr Series 5000 Multiple Reactor System (“Parr Instrument”, США), оснащенном магнитной мешалкой с максимальной частотой вращения 2000 об/мин. Для исследований использовали индивидуальные субстраты и смесь, состоящую из фенола, анизол, гваякола, сирингола, эвгенола, п-этилфенола, гидрохинона (“Sigma Aldrich”, США), с соотношением компонентов, близким к полученному при деполимеризации лигнина [45]. Эксперименты проводили в диапазоне температур 260–300°C при парциальном давлении водорода 0–5 МПа в среде пропанола-2 (“Реахим”, Россия). Пробы жидкой фазы отбирали с помощью микрокапилляра. Объем пробы не превышал 15 мкл.

Анализ жидкой фазы выполняли с применением газового хроматографа GC-2010 (“Shimadzu”, Япония) и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (“Shimadzu”, Япония) на хроматографической колонке HP-1MS длиной 30 м и диаметром 0.25 мм. Условия хроматографирования: начальную температуру колонки 120°C выдерживали в течение 5 мин, затем температуру поднимали до 250°C со скоростью 5°C/мин и выдерживали в течение 5 мин; газ-носитель – гелий (объемная скорость – 20.8 мл/с, давление – 253.5 кПа); температура инжектора – 280°C, температура источника ионов – 260°C, ионизация электронным ударом. Для количественной оценки проводили калибровку по реагентам и основным продуктам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Превращение индивидуальных компонентов

Для изучения процессов превращения индивидуальных компонентов, образующихся при деполимеризации лигнина, были проведены эксперименты в присутствии катализатора Ni–Ru/SiO₂@HPS при следующих условиях: температура процесса – 280°C, соотношение субстрата к катализатору – 10 моль субстрата/г металла, парциальное давление водорода – 3.0 МПа. Кривые расходования субстратов и образования продуктов во времени приведены на рис. 1, 2.

Для фенола наблюдается присутствие в реакционной смеси продуктов деоксигенации (бензола), гидрирования ароматического кольца (циклогексанол, циклогексен, циклогексан, циклогексанон) (рис. 1а). В начале процесса

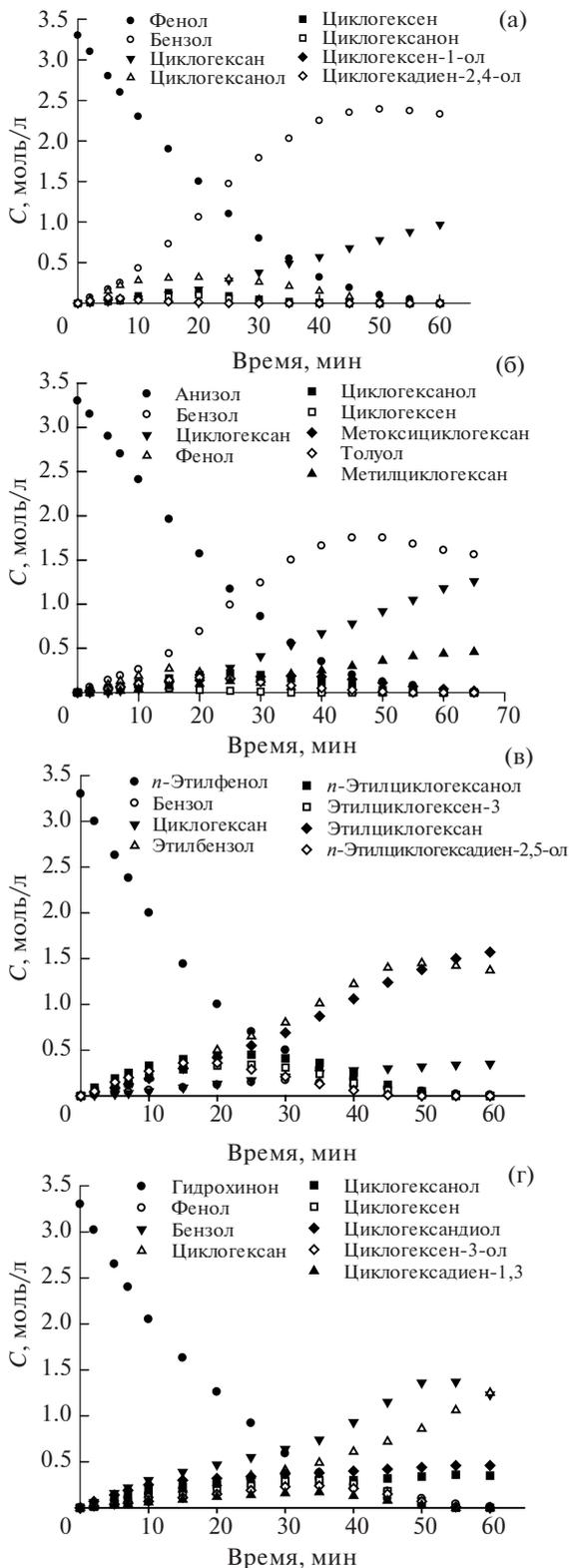


Рис. 1. Кинетические кривые расходования субстратов и накопления продуктов при конверсии фенола (а), анизола (б), п-этилфенола (в) и гидрохинона (г) в присутствии катализатора Ni–Ru/SiO₂@HPS. Условия процесса: температура – 280°C, соотношение субстрата к катализатору – 10 моль субстрата/г металла, парциальное давление водорода – 3.0 МПа.

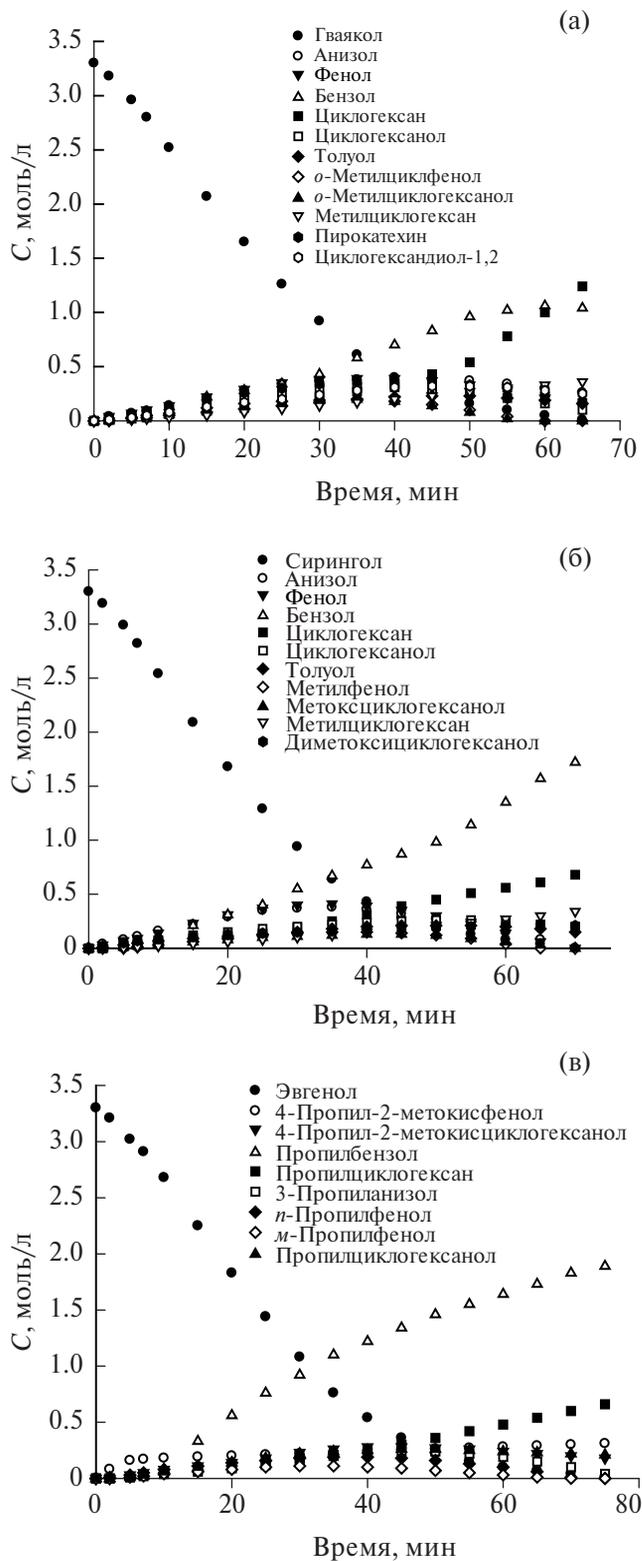


Рис. 2. Кинетические кривые расходования субстратов и накопления продуктов при конверсии гваякола (а), сирингола (б) и эвгенола (в) в присутствии катализатора Ni–Ru/SiO₂@HPS. Условия процесса: температура – 280°C, соотношение субстрата к катализатору – 10 моль субстрата/г металла, парциальное давление водорода – 3.0 МПа.

происходит преимущественное накопление бензола — продукта прямой деоксигенации, а также циклогексанола — продукта гидрирования ароматического кольца. При увеличении времени процесса образуются циклогексен и циклогексан. Первый появляется в результате дегидратации циклогексанола, второй — при одновременном протекании гидрирования бензола, деоксигенации циклогексанола и гидрирования циклогексена. Также в реакционной смеси присутствуют циклогексанон и продукты частичного гидриро-

вания фенола. При дальнейшем увеличении времени реакции основными продуктами становятся бензол и циклогексан. Максимум накопления бензола наблюдается на 50-й минуте эксперимента. Конечным продуктом превращения фенола является циклогексан.

При исследовании процессов превращения анизола (рис. 1б) отмечено накопление бензола, фенола, метоксициклогексана, циклогексанола и толуола на первых минутах эксперимента, что свидетельствует о протекании деметоксилиро-

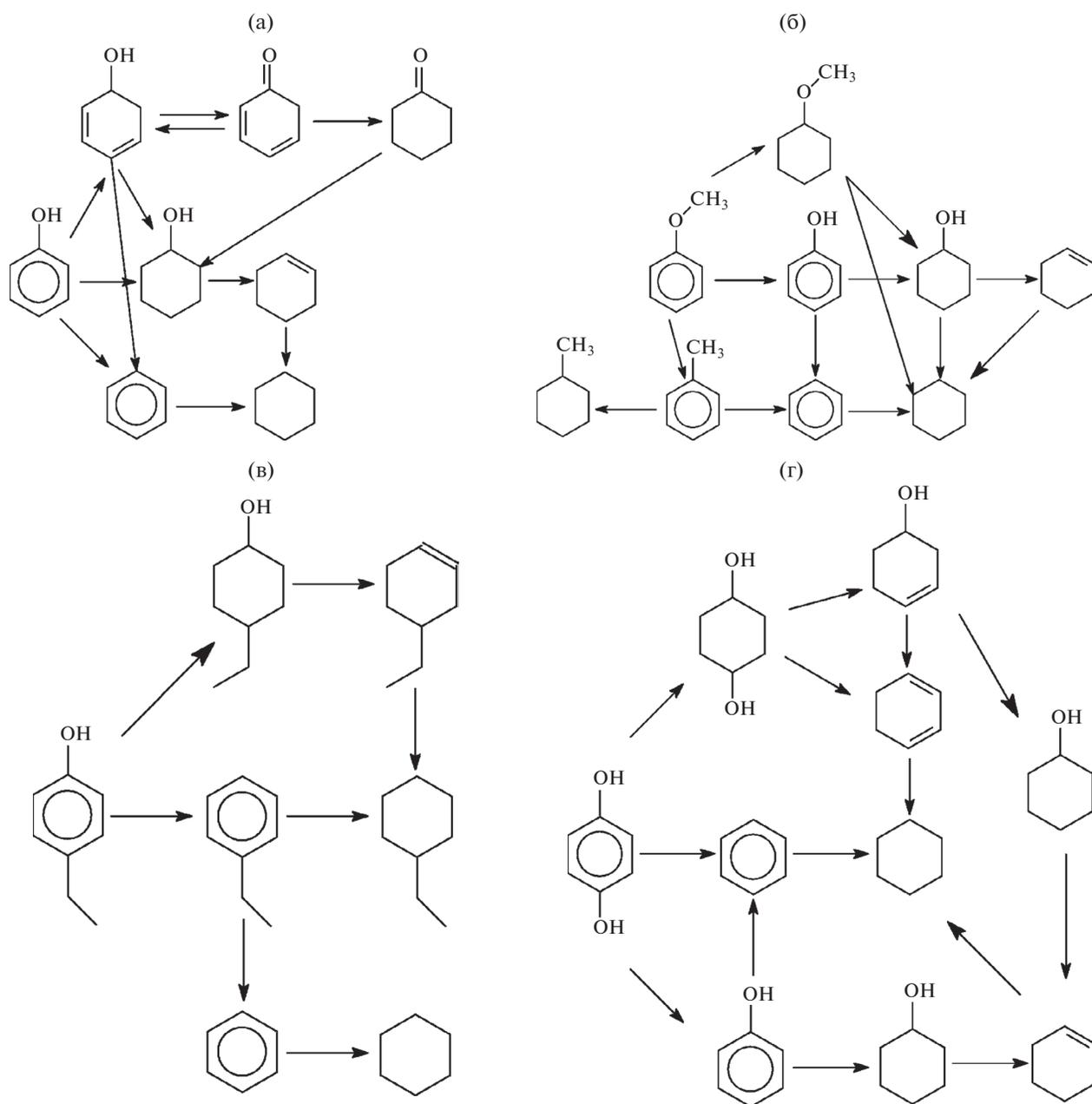


Схема 1. Пути превращения мономеров деполимеризации лигнина: фенола (а), анизола (б), *p*-этилфенола (в) и гидрохинона (г).

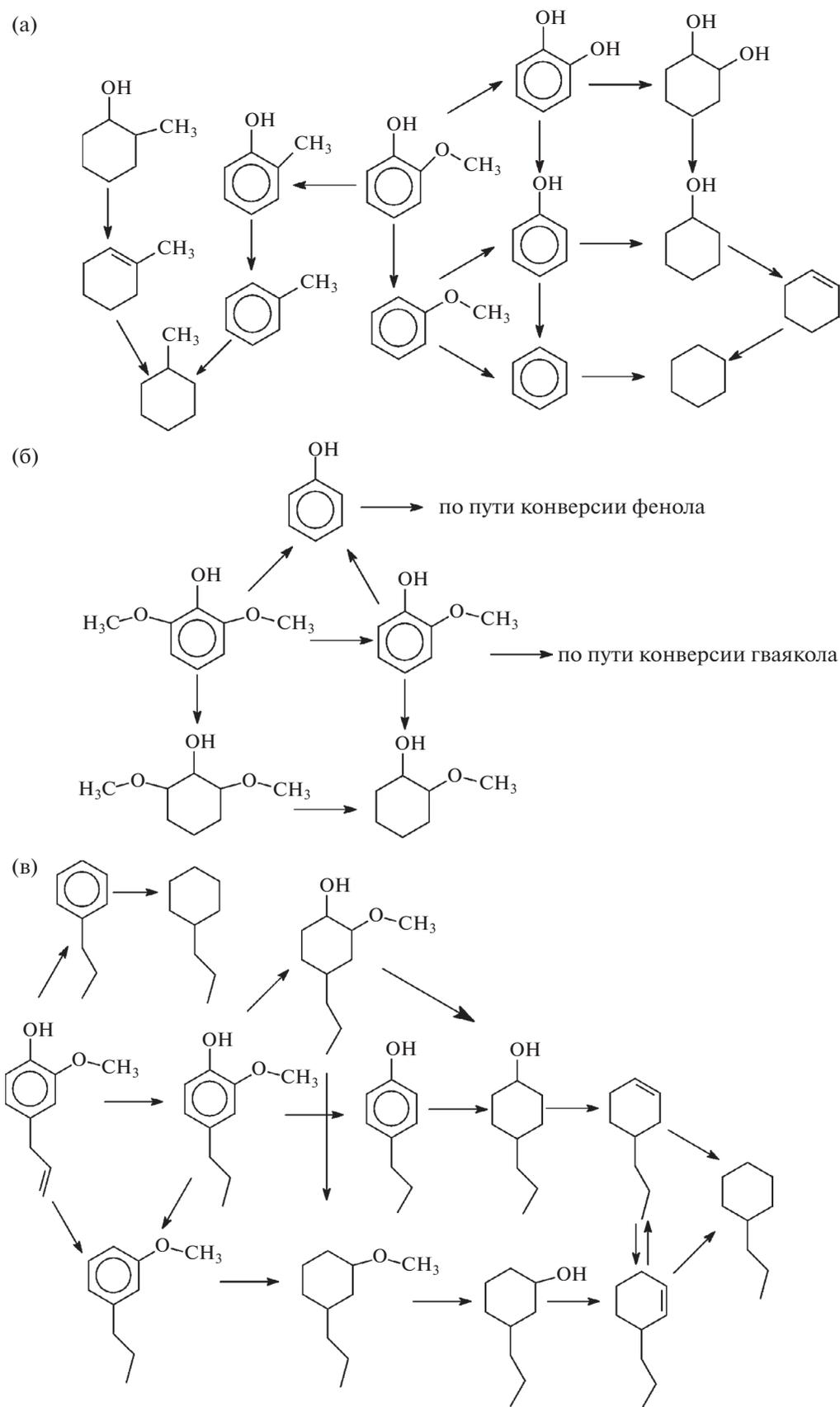


Схема 2. Пути превращения мономеров деполимеризации лигнина: гваякола (а), сирингола (б) и эвгенола (в).

вания, деоксигенации и гидрирования ароматического кольца, причем процессы деметоксилирования и деметилирования преобладают. При увеличении времени процесса в реакционной смеси обнаружены бензол как продукт прямой деоксигенации, циклогексан и метилциклогексан как конечные продукты превращения бензола и толуола. Максимальный выход толуола наблюдается на 20-й минуте эксперимента, бензола – на 45-й минуте.

При превращении *p*-этилфенола (рис. 1в) в основном протекают деоксигенация и гидрирование с образованием этилбензола и *p*-этилциклогексанола соответственно. Увеличение времени процесса характеризуется накоплением этилциклогексана в реакционной смеси. Для гидрохинона (рис. 1г) отмечено образование бензола и 1,4-циклогександиола на первых минутах эксперимента, также в реакционной смеси присутствуют фенол и циклогексанол. При увеличении времени реакции наблюдается накопление бензола и циклогексана, а также циклогексанола и циклогександиола.

При превращении гваякола (рис. 2а) основными реакциями являются деоксигенация, деметилирование и деметоксилирование с образованием фенола, пирокатехина, анизола, а также *o*-метилфенола. В дальнейшем в реакционной смеси обнаруживаются продукты гидрирования и деоксигенации указанных соединений. При полной конверсии субстрата наиболее значимые продукты превращения гваякола – это бензол, толуол, циклогексан и метилциклогексан с преобладанием циклогексана. Превращение сириногола (рис. 2б) осуществляется в основном теми же путями, что и для гваякола.

Эвгенол (рис. 2в) на первых минутах подвергается гидрированию с появлением 4-пропил-2-метокси-фенола. Дальнейшими реакциями являются деоксигенация или деметоксилирование, а также гидрирование ароматического кольца с образованием 3-пропилметоксибензола, *p*- и *m*-пропилфенола и 4-пропил-2-метоксициклогексанола соответственно. По истечении 70 мин в реакционной смеси присутствуют пропилбензол, пропилциклогексан, пропилциклогексанол. Финальный продукт превращения эвгенола – пропилциклогексан. Также нужно отметить образование гваякола, анизола и фенола в незначительных количествах, что указывает на возможное dealкилирование эвгенола.

На основании полученных данных пути превращения фенольных соединений деполимеризи-

зации лигнина могут быть представлены в виде схем 1 и 2. В целом предложенные схемы соответствуют литературным данным по деоксигенации компонентов бионефти [46–50].

По начальным линейным участкам полученных кинетических кривых были рассчитаны приведенные скорости расходования субстратов (уравнение (1)). Их значения, а также величины суммарной селективности по ароматическим соединениям, найденные по уравнению (2), представлены в табл. 1.

$$W_n = \frac{n_0 - n_\tau}{m_{\text{Me}} \cdot \tau}, \quad (1)$$

$$S_{\text{арены}} = \frac{\sum n_{\text{арены}}}{\sum n_{\text{продукты}}} \cdot 100, \quad (2)$$

где W_n – приведенная скорость, моль_{субстрата} Г_{Ме}⁻¹ мин⁻¹; n_0 – исходное количество субстрата, моль; n_τ – количество субстрата через время τ , моль; τ – промежуток времени линейного расходования субстрата, мин; m_{Me} – масса металла-катализатора, г; $n_{\text{арены}}$ – количество образовавшихся ароматических углеводородов, моль; $n_{\text{продукты}}$ – количество образовавшихся продуктов, моль.

Таблица 1. Скорости расходования продуктов деполимеризации лигнина в присутствии катализатора Ni–Ru/SiO₂@HPS*

Компонент	W_n , моль _{субстрата} Г _{Ме} ⁻¹ мин ⁻¹	$S_{\text{арены}}$, мол. %**
Индивидуальные субстраты		
Фенол	0.25	70.6
Анизол	0.24	47.3
<i>p</i> -Этилфенол	0.36	41.8
Гидрохинон	0.29	41.5
Гваякол	0.24	32.3
Сириногол	0.24	56.7
Эвгенол	0.22	57.4
Смесь субстратов		
Фенол	0.36	53.8
Анизол	0.24	
<i>p</i> -Этилфенол	0.32	
Гидрохинон	0.30	
Гваякол	0.22	
Сириногол	0.22	
Эвгенол	0.18	

*Условия процесса: температура – 280°C, соотношение субстрата к катализатору – 10 моль субстрата/г металла, парциальное давление водорода – 3.0 Мпа.

**При конверсии 100%.

Самая высокая скорость расходования субстрата наблюдается для фенола, *p*-этилфенола и гидрохинона, а самая низкая – для эвгенола. Конверсия анизол, гваякола и сириногола протекает с одинаковой скоростью. Подобное соотношение скоростей связано с реакционной способностью соединений, то есть компоненты, не содержащие метоксигруппу, легче подвергаются последующим превращениям. Что касается селективности по ароматическим соединениям, было обнаружено, что фенол, анизол, сиринол и эвгенол легче вступают в деоксигенацию, нежели в процессы гидрирования ароматического кольца.

Превращение смеси продуктов деполимеризации лигнина

Представленные вещества являются конкурентными субстратами и могут оказывать влияние на пути их дальнейшего превращения. Была изучена конверсия смеси компонентов, близкой по составу продуктам деполимеризации лигнина и содержащей 9 мас. % фенола, 13 мас. % анизол, 27 мас. % гваякола, 21 мас. % сириногола, 19 мас. % эвгенола, 5 мас. % *p*-этилфенола и 7 мас. % гидрохинона. Процесс осуществляли при условиях, указанных выше. Кривые расходования субстратов во времени представлены на рис. 3. Для оценки влияния субстратов друг на друга были рассчитаны приведенные скорости их расходования и проведено сравнение с аналогичными показателями для индивидуальных компонентов (табл. 1). Как можно отметить, превращение компонентов в смеси характеризуется меньшей

скоростью, что можно объяснить их конкуренцией за активные центры катализатора. При этом можно отметить незначительное увеличение скорости конверсии фенола и гидрохинона. Анализ катализатора показал образование олигомерных продуктов как результата взаимодействия компонентов смеси между собой. Таким образом, при конверсии смеси мономеров лигнина отсутствует синергетический эффект. Поскольку целевыми продуктами конверсии фенольных субстратов являются ароматические углеводороды, была рассчитана их суммарная селективность образования по достижении полного превращения всех субстратов (табл. 1). Можно отметить, что при совместной конверсии фенольных субстратов селективность по аренам оказывается выше по сравнению с таковой в случае отдельных компонентов. Конкурирование субстратов за активные центры катализатора, а также процессы олигомеризации предположительно препятствуют адсорбции ароматических продуктов и их дальнейшему гидрированию.

Исследовано влияние условий (температуры и парциального давления водорода) на процессы совместного превращения мономеров лигнина. Полученные результаты представлены в табл. 2. Среднюю приведенную скорость процесса рассчитывали исходя из начального содержания компонентов в смеси. При повышении температуры от 260 до 300°C этот показатель закономерно увеличивается от 0.17 до 0.33 моль_{субстрата} г_{Ме}⁻¹ мин⁻¹. Селективность по ароматическим углеводородам проходит через максимум при 280°C. Средняя энергия активации процесса составляет 41 кДж/моль. Согласно результатам анализа, при температуре 260°C в реакционной смеси присутствуют продукты гидрирования ароматического кольца субстратов. Также протекает частичное деметоксилирование с образованием преимущественно фенола и анизол. Селективность по циклогексанолам составляет 24 мол. %, по фенолу – 12 мол. %, по анизолу – 14 мол. %. При повышении температуры до 270°C в реакционной смеси увеличивается количество продуктов деоксигенации, однако также возрастает и селективность по циклогексанолам (до 32 мол. %). При температуре выше 280°C в основном образуются циклические углеводороды, селективность по которым при 300°C равна 51 мол. %. Селективность по циклогексанолам составляет 11 мол. %. С ростом температуры процесса в реакционной смеси увеличивается содержание олигомеров.

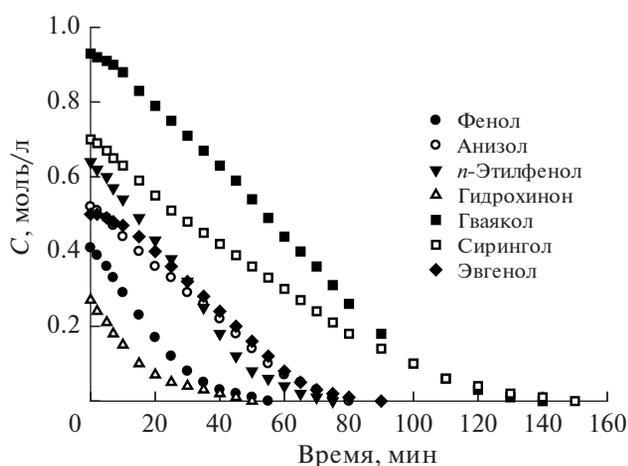


Рис. 3. Кривые расходования смеси продуктов деполимеризации лигнина во времени в присутствии катализатора Ni–Ru/SiO₂@HPS. Условия процесса: температура – 280°C, соотношение субстрата к катализатору – 10 моль субстрата/г металла, парциальное давление водорода – 3.0 МПа.

Таблица 2. Влияние температуры и парциального давления водорода на превращение продуктов деполимеризации лигнина в присутствии катализатора Ni–Ru/SiO₂@HPS*

№	Параметр		$W_{\text{ср}}$, моль _{субстрата} Г _{Ме} ⁻¹ мин ⁻¹	$S_{\text{арены}}$, мол. %*
	давление, МПа	температура, °С		
1	3.0	260	0.17	43.2
2		270	0.21	50.6
3		280	0.24	53.8
4		290	0.28	46.4
5		300	0.33	31.6
6	0	280	0.06	97.2
7	1		0.12	95.4
8	2		0.18	72.2
9	3		0.24	53.8
10	4		0.29	44.2
11	5		0.35	37.6

*Соотношение субстрата к катализатору – 10 моль субстрата/г металла.

**При конверсии 100%.

Были проведены эксперименты без добавления газообразного водорода в реакционную смесь. В этом случае отмечается преимущественная деоксигенация с образованием аренов, однако скорость расходования субстратов оказывается довольно мала. Кроме того, не наблюдается образования циклических углеводородов, а продукты гидрирования ароматического кольца присутствуют в небольших количествах. Добавление водорода в газообразную среду приводит как к росту скорости превращения продуктов деполимеризации лигнина, так и к изменению соотношения скоростей протекающих реакций. Так, при давлении водорода 1.0–2.0 МПа увеличивается количество циклогексанолов. Повышение парциального давления водорода от 3.0 до 5.0 МПа способствует возрастанию содержания циклических углеводородов как продуктов гидрирования аренов и деоксигенации циклогексанолов. Нужно отметить, что присутствие газообразного водорода в реакционной смеси ингибирует процессы олигомеризации. Таким образом, выбранные в работе [45] условия деполимеризации лигнина (температура 280°C, парциальное давление водорода 3.0 МПа) оказались также оптимальными и для превращения продуктов деполимеризации с точки зрения образования ароматических углеводородов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование позволило определить основные пути превращения продуктов деполимеризации лигнина в среде пропанола-2 при

использовании катализатора Ni–Ru/SiO₂@HPS. Изученные субстраты подвергаются реакциям гидрирования ароматического кольца и деоксигенации. При конверсии смеси продуктов деполимеризации лигнина превалирует процесс деоксигенации. Конкуренция субстратов за активные центры катализатора ингибирует дальнейшее гидрирование образующихся ароматических углеводородов, тем самым повышая селективность их формирования. Скорости расходования субстратов в смеси снижаются по сравнению с таковыми для индивидуальных субстратов. Помимо процессов гидрирования и деоксигенации наблюдается частичная олигомеризация мономеров лигнина. Было изучено влияние условий проведения процесса на конверсию смеси продуктов деполимеризации лигнина. При температуре 280°C и парциальном давлении водорода 3.0 МПа селективность образования ароматических углеводородов составила около 54 мол. % при средней скорости расходования субстратов 0.24 моль_{субстрата} Г_{Ме}⁻¹ мин⁻¹. Стоит отметить, что полученные значения скорости расходования фенольных соединений оказались сопоставимы с данными, представленными в литературе для процессов, протекающих при более высоких температурах (300–350°C). Селективность по аренам в присутствии Ni–Ru/SiO₂@HPS оказалась выше, чем при использовании никелевых катализаторов на классических оксидных носителях, однако ниже, чем в случае рутениевых катализаторов на инертных носителях (активированный уголь, сверхсшитый полистирол).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 22-79-10096).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yan P., Wang H., Liao Y., Wang C. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2023. V. 178. P. Art. 113219.
2. Jing Y., Guo Y., Xia Q., Liu X., Wang Y. // *Chem.* 2019. V. 5. № 10. P. 2520.
3. Stocker M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. № 48. P. 9200.
4. Sun Z., Bottari G., Afanasenko A., Stuart M.C.A., Deuss P.J., Fridrich B., Barta K. // *Nature Catal.* 2018. V. 1. P. 82.
5. Передерий С. // *ЛесПромИнформ.* 2021. Т. 157. № 3. С. 108.
6. Симонова В.В., Шендрик Т.Г., Кузнецов Б.Н. // *Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия.* 2010. Т. 4. № 3. С. 340.
7. Gillet S., Aguedo M., Petitjean L., Morais A.R.C., da Costa Lopes A.M., Lukasik R.M., Anastas P.T. // *Green Chem.* 2017. V. 19. P. 4200.
8. Размер рынка лигнина, доля. Прогнозный отчет, 2024-2032. <https://www.gminsights.com/ru/industry-analysis/lignin-market>
9. Jing Y., Dong L., Guo Y., Liu X., Wang Y. // *ChemSusChem.* 2019. V. 13. № 17. P. 4181.
10. Schutyser W., Renders T., Van den Bosch S., Koelewijn S.F., Beckman G.T., Sels B.F. // *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. P. 852.
11. Карманов А.П., Монаков Ю.Б. // *Успехи химии.* 2003. Т. 72. № 8. С. 797.
12. Ninomiya K., Ochiai K., Eguchi M., Kuroda K., Tsuge Y., Ogino C., Taima T., Takahashi K. // *Ind. Crops Prod.* 2018. V. 111. P. 457.
13. Wan Z., Zhang H., Niu M., Guo Y., Li H. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2024. V. 272. Part 1. Art. 132922.
14. Mukesh C., Huang G., Qin H., Liu Y., Ji X. // *Biomass & Bioenergy.* 2024. V. 188. Art. 107305.
15. Lian P., Liu S., Ma Z., Wang X., Han Y. // *Ind. Crops Prod.* 2024. V. 212. Art. 118376.
16. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2018. Т. 26. С. 305.
17. Bhatia S.K., Gurav R., Choi T.R., Han Y.H., Park Y.L., Park J.Y., Jung H.R., Yang S.Y., Song H.S., Kim S.H., Choi K.Y., Yang U.H. // *Biores. Technol.* 2019. V. 289. Art. 121704.
18. Hou S., Shen B., Zhang D., Li R., Xu X., Wang K., Lai C., Yong Q. // *Biores. Technol.* 2022. V. 362. P. 127825.
19. Knezevic A., Milovanovic I., Stajic M., Loncar N., Brceski I., Vukojevic J., Cilerdzic J. // *Biores. Technol.* 2013. V. 138. P. 117.
20. Liu E., Segato F., Prade R.A., Wilkins M.R. // *Biores. Technol.* 2021. V. 338. Art. 125564.
21. Долгоносов Б.М., Губернаторова Т.Н. *Механизмы и кинетика деструкции органического вещества в водной среде.* Москва: URSS. 2011. 208 с.
22. Феофилова Е.П., Мысякина И.С. // *Прикладная биохимия и микробиология.* 2016. Т. 52. № 6. С. 559.
23. Ильясов С.Г., Черкашин В.А., Сакович Г.В. // *Химия растительного сырья.* 2013. Т. 4. С. 21.
24. Арапова О.В., Чистяков А.В., Цодиков М.В., Моисеев И.И. // *Нефтехимия.* 2020. Т. 60. № 3. С. 251.
25. Куликова М.В., Крылова А.Ю., Крысанова К.О., Куликов А.Б., Максимов А.Л. // *Наногетерогенный катализ.* 2023. Т. 8. № 1. С. 3.
26. Perez E., Abad-Fernandez N., Lourencon T., Balakshin M., Sixta H., Cocero M.J. // *Biomass & Bioenergy.* 2022. V. 163. Art. 106536.
27. Patil V., Adhikari S., Cross P., Jahromi H. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. V. 133. Art. 110359.
28. Akiya N., Savage P.E. // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. № 8. P. 2725.
29. Hu J., Zhang S., Xiao R., Jiang X., Wang Y., Sun Y., Lu P. // *Biores. Technol.* 2019. V. 279. P. 228.
30. Kong X., Liu C., Xu W., Han Y., Fan Y., Lei M., Li M., Xiao R. // *Fuel Proces. Technol.* 2021. V. 218. Art. 106869.
31. Shen D., Liu N., Dong C., Xiao R., Gu S. // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 270. P. 641.
32. Kim J.Y., Oh S., Hwang H., Cho T.S., Choi I.G., Choi J.W. // *Chemosphere.* 2013. V. 93. № 9. P. 1755.
33. Nielsen J.B., Jensen A., Madsen L.R., Larsen F.H., Felby C., Jensen A.D. // *Energy & Fuels.* 2017. V. 31. № 7. P. 7223.
34. Huang X., Koranyi T.I., Boot M.D., Hensen E.J.M. // *Green Chem.* 2015. V. 17. P. 7359.
35. Phongpreecha T., Christy K.F., Singh S.K., Hao P., Hodge D.B. // *Biores. Technol.* 2020. V. 316. Art. 123907.
36. Jiang B., Hu J., Qiao Y., Jiang X., Lu P. // *Energy & Fuels.* 2019. V. 33. P. 8786.
37. Sang Y., Wu Q., Liu Q., Bai Y., Chen H., Li Y. // *Energy & Fuels.* 2021. V. 35. № 1. P. 519.
38. Yang X., Feng M., Choi J.S., Meyer H.M., Yang B. // *Fuel.* 2019. V. 244. P. 528.
39. Shu R., Xu Y., Ma L., Zhang Q., Wang C., Chen Y. // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 338. P. 457.

40. Kristianto I., Limarta S.O., Lee H., Ha J.M., Suh D.J., Jae J. // *Biores. Technol.* 2017. V. 234. P. 424.
41. Huang S., Mahmood N., Zhang Y., Tymchyshyn M., Yuan Z., Xu C.C. // *Fuel.* 2017. V. 209. P. 579.
42. Li L., Kong J., Zhang H., Liu S., Zheng Q., Zhang Y., Ma H., He H., Long J., Li X. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2020. V. 279. № 15. Art. 119343.
43. Deng W., Zhang H., Wu X., Li R., Zhang Q., Wang Y. // *Green Chem.* 2015. V. 17. P. 5009.
44. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Kazachenko A.S., Smirnova M.A., Chelbina Y.V., Kosivtsov Y., Golubkov V.A. // *Catalysts.* 2023. V. 13. № 12. P. 1490.
45. Stepacheva A.A., Manaenkov O.V., Markova M.E., Sidorov A.I., Bykov A.V., Sulman M.G., Kiwi-Minsker L. // *Catalysts.* 2023. V. 13. № 5. P. 856.
46. Chen H.-Y.T., Pacchioni G. // *ChemCatChem.* 2016. V. 8. P. 2492.
47. Kirkwood K., Jackson S.D. // *Top. Catal.* 2021. V. 64. P. 934.
48. Peters J.E., Carpenter J.R., Dayton D.C. // *Energy & Fuels.* 2015. V. 2. P. 909.
49. Venkatesan K., Krishna J.V.J., Anjana S., Selyam P., Vinu R. // *Catal. Commun.* 2021. V. 148. Art. 106164.
50. Li X., Liu J., Zhang J., Liu B., Ma W., Wang C., Chen G. // *Cellulose.* 2019. V. 26. P. 8301.

Reaction Ways of Lignin Monomer Conversion in Propanol-2

A. A. Stepacheva^{1, *}, E. D. Tereshina¹, A. A. Tarasova¹, M. V. Akinchits¹, E. A. Ershova¹,
S. D. Emelyanova¹, V. G. Matveeva¹, M. G. Sulman¹

¹Tver State Technical University, A. Nikitin str., 22, Tver, 170026 Russia

*e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

Lignin, a large-scale waste from the processing of lignocellulose biomass, is a promising raw material to obtain products with high added value. The processes of lignin depolymerization lead to the formation of oxygen-containing compounds, a.i. phenol derivatives. Since the depolymerization of lignin involves many reactions, including the conversion of monomers, the purpose of this work is to study the ways of conversion of phenol, anisole, guaiacol, syringol, eugenol, hydroquinone, and p-ethylphenol both as individual components and in a mixture during its catalytic processing. The experiments were carried out in the medium of propanol-2 in the presence of Ni–Ru/SiO₂@HPS catalyst varying the process conditions. The composition of the products of conversion lignin monomers was studied. The main ways of the transformation of monophenols were found to be hydrogenation of the aromatic ring, deoxygenation and hydrogenation of the resulting aromatic hydrocarbons. The rate of component consumption during the conversion of the mixture was found to be lower than that for the individual substrates. A study of the process temperature and the partial pressure of hydrogen on the conversion of a mixture of substrates was carried out. Aromatic hydrocarbons were chosen as target products in this work. The optimal conditions for the conversion of a mixture of substrates in terms of process rate and selectivity to aromatic hydrocarbons were estimated to be a temperature of 280°C, a partial pressure of hydrogen 3.0 MPa.

Keywords: lignin, depolymerization, hydrogrnolysis, monophenols, propanol-2

FUNDING

The work is financially supported by the Russian Science Foundation (project 22-79-10096).