

УДК 54-16, 67.08

## ГИДРИРОВАНИЕ ЭТАНОЛЛИГНИНА ДРЕВЕСИНЫ ПИХТЫ ВОДОРОДОМ В СРЕДЕ ЭТАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА NiCuMo/SiO<sub>2</sub>

© *Б.Н. Кузнецов<sup>1,2\*</sup>, А.В. Мирошникова<sup>1,2</sup>, А.С. Казаченко<sup>1,2</sup>, С.В. Барышников<sup>1</sup>, Ю.Н. Маляр<sup>1,2</sup>,  
А.М. Скрипников<sup>1,2</sup>, О.Ю. Фетисова<sup>1</sup>, В.А. Яковлев<sup>3</sup>, О.П. Таран<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> *Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,  
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: bnk@icct.ru*

<sup>2</sup> *Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск,  
660041 (Россия)*

<sup>3</sup> *Институт катализа СО РАН, пр. Ак. Лаврентьева, 5, Новосибирск,  
630090 (Россия)*

В развитие исследований по каталитической конверсии лигнина в жидкие углеводороды установлено влияние бифункционального катализатора NiCuMo/SiO<sub>2</sub> на выход и состав продуктов гидрирования этаноллигнина древесины пихты в среде этанола. Методом термогравиметрического анализа установлено, что основное терморазложение этаноллигнина пихты происходит в интервале от 260 до 600 °С и максимальная скорость его термической деструкции (3.9%/мин.) достигается при 398.3 °С. При температуре 250 °С катализатор увеличивает выход жидких продуктов с 75.0 до 88.0 мас.% и уменьшает выход твердого остатка с 14.0 до 0.6 мас.%. Суммарный выход фенольных соединений при некаталитическом гидрировании не превышает 4.5 мас.%. Бифункциональный никельсодержащий катализатор увеличивает в два раза (до 9.2 мас.%) выход жидких фенольных продуктов, среди которых преобладают димеры и 4-пропилгваякол. В присутствии катализатора молекулярно-массовое распределение жидких продуктов гидрирования этаноллигнина смещается в низкомолекулярную область, вследствие увеличения содержания в жидких продуктах димерных и мономерных фенольных соединений.

*Ключевые слова:* этаноллигнин пихты, гидрирование, среда этанола, катализатор, NiCuMo/SiO<sub>2</sub>, фенольные соединения.

*Данное исследование было выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-13-00250.*

### **Введение**

Возобновляемая лигноцеллюлозная биомасса, в частности древесина, является альтернативой традицион-

---

*Кузнецов Борис Николаевич* – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии природного органического сырья, профессор кафедры органической и аналитической химии, e-mail: bnk@icct.ru

*Мирошникова Ангелина Викторовна* – младший научный сотрудник лаборатории химии природного органического сырья, ассистент кафедры органической и аналитической химии, e-mail: miroshnikova.av@icct.krasn.ru

*Казаченко Александр Сергеевич* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии природного органического сырья, доцент кафедры органической и аналитической химии, e-mail: leo\_lion\_leo@mail.ru

*Окончание на С. 90.*

ному нефтяному сырью при получении разнообразных химических продуктов [1, 2]. Сложные состав и структура древесной биомассы, состоящей из трех основных компонентов – целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз [3] затрудняют ее химическую переработку в востребованные химические соединения [4].

Традиционные промышленные технологии ориентированы на переработку только целлюлозной составляющей древесной биомассы [3]. Однако лигнин является одним из основных компонентов биомассы и потенциальным источником ценных ароматических веществ [5, 6].

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

Технические лигнины, образующиеся в традиционных процессах переработки лигноцеллюлозного сырья, не находят широкого практического применения. Сложность химической переработки технических лигнинов обусловлена их низкой реакционной способностью из-за высокой степени полимеризации и наличия серы.

Перспективные экологически безопасные процессы получения целлюлозы основаны на делигнификации древесины с использованием органических или водно-органических растворителей. При этом образуются органосольвентные лигнины, которые не содержат серу и имеют повышенную реакционную способность [7]. Последующая деполимеризация органосольвентных лигнинов в среде низших сверхкритических спиртов позволяет получать фенольные и ароматические соединения с низкой молекулярной массой [8].

Процессы восстановительной деполимеризации лигнина в среде водорода или восстанавливающего агента эффективно осуществляются в присутствии твердых бифункциональных катализаторов на основе переходных металлов, нанесенных на содержащие кислотные группы оксидные ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ) или углеродные подложки, [9–13]. Благодаря высокой каталитической эффективности в реакциях гидрирования никель является одним из наиболее популярных металлов, используемых в процессе гидрогенолиза лигнина [13, 14]. Биметаллические катализаторы Ni-M (M=Ru, Rh и Pt) показали хорошую активность в деполимеризации органосольвентного лигнина древесины березы и обеспечивали выход фенольных мономеров до 6.8% [15]. Катализатор NiCuMo/SiO<sub>2</sub>, разработанный для процесса гидродеоксигенирования бионефти проявлял высокую активность в процессах гидродеоксигенирования гваякола, являющегося структурным звеном лигнина хвойных пород [16].

Ранее нами было показано, что катализатор NiCuMo/SiO<sub>2</sub> увеличивал более чем в 2 раза выход жидких продуктов в процессе конверсии ацетонлигнина древесины осины и этаноллигнина древесины сосны в среде водородно-донорных растворителей (бутанол, этанол) при температуре 300 °C [17, 18].

В данной работе изучено влияние бифункционального катализатора NiCuMo/SiO<sub>2</sub> на выход и состав жидких, твердых и газообразных продуктов гидрирования этаноллигнина древесины пихты водородом в среде этанола при температуре 250 °C.

### Экспериментальная часть

*Выделение этаноллигнина древесины пихты.* Для выделения этаноллигнина использовали древесину пихты, заготовленную в окрестностях г. Красноярска состава (% в расчете на массу абсолютно сухой древесины): 45.7 – целлюлозы; 25.3 – лигнина; 17.7 – гемицеллюлоз; 6.2 – экстрактивных веществ; 0.5 – золы.

Выделение этаноллигнина из обессмоленной петролейным эфиром, а затем ацетоном (в соответствии со стандартным методом ANSI/ASTM D 1105) древесины осуществляли путем экстракции смесью этанол/вода (60/40%мас.) при температуре 185 °C в течение 3 ч и последующего осаждения холодной водой по модифицированной методике [19] без использования серной кислоты в качестве катализатора. Выход этаноллигнина составил 11% от массы древесины.

*Приготовление катализатора.* Катализатор NiCuMo/SiO<sub>2</sub> готовили золь-гель методом, аналогично [20]. Состав катализатора Ni – 46 мас.%, Cu – 6.7 мас.%, Mo – 11.7 мас.%, Si – 15.0 мас.%. Его удельная площадь поверхности – 109 м<sup>2</sup>/г, общий объем пор – 0.23 см<sup>3</sup>/г [18].

*Гидрирование этаноллигнина древесины пихты.* Процесс гидрирования осуществляли в автоклаве ChemReSYStem R-201 (Корея) объемом 300 мл по методике, описанной в работе [8].

Выход жидких ( $\alpha_1$ ), твердых ( $\alpha_2$ ) и газообразных продуктов ( $\alpha_3$ ) определяли по формулам 1–3:

---

*Барышников Сергей Викторович* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии природного органического сырья, e-mail: bsv2861@mail.ru

*Маляр Юрий Николаевич* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов, доцент кафедры органической и аналитической химии, e-mail: yumalyar@gmail.com

*Скрипников Андрей Михайлович* – младший научный сотрудник лаборатории химии природного органического сырья, ассистент кафедры органической и аналитической химии, e-mail: and-skrpnikov@yandex.ru

*Фетисова Ольга Юрьевна* – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования материалов, e-mail: fou1978@mail.ru

*Яковлев Вадим Анатольевич* – доктор химических наук, руководитель инженерингового центра, e-mail: yakovlev@catalysis.ru

*Таран Оксана Павловна* – доктор химических наук, профессор, директор, заведующий кафедрой органической и аналитической химии, e-mail: ohanap@catalysis.ru, taran.op@icct.krasn.ru

$$\alpha_1 = \frac{m_{ж}(z)}{m_{исх}(z)} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$\alpha_2 = \frac{m_{газ}(z) - m_{кт}(z)}{m_{исх}(z)} \cdot 100\%, \quad (2)$$

$$\alpha_3 = \frac{m_{тв}(z)}{m_{исх}(z)} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где  $m_{ж}$  – масса жидких продуктов (г),  $m_{исх}$  – масса исходного образца (г),  $m_{кт}$  – масса катализатора (г),  $m_{газ}$  – масса газообразных продуктов (г),  $m_{тв}$  – масса твердого остатка.

*Исследование продуктов гидрирования этанолигнина.* Растворимые в этаноле жидкие продукты гидрирования этанолигнина пихты анализировали методом ГХ-МС с использованием хроматографа Agilent 7890A, снабженного детектором селективных масс Agilent 7000A TripleQuad, при регистрации полного ионного тока. Разделение продуктов осуществляли на капиллярной колонке HP-5MS при программировании температуры в интервале 40–250 °С. Идентификацию проводили с использованием базы данных прибора NIST MS Search 2.0. Для количественной оценки выхода мономерных соединений использовали стандартные вещества, такие как фенол, гваякол, ванилин, сиреневый альдегид, 4-метилфенол, пропилгваякол, сирингол, метилсирингол, аллилсирингол. В качестве внутреннего стандарта использовали фенантрен.

Молекулярно-массовое распределение образцов жидких продуктов гидрирования определяли с помощью метода гелепроникающей хроматографии с использованием хроматографа Agilent 1260 InfinityII Multi-Detector GPC/SEC System с рефрактометрическим детектированием при 658 нм. Разделение проводили на колонке PLgelMixed-E с использованием в качестве подвижной фазы тетрагидрофурана, стабилизированного 250 ppm бутилгидрокситолуола. Калибровки колонки осуществляли с использованием полидисперсных стандартов полистирола (Agilent, США) и мономерных фенольных соединений. Сбор и обработку данных выполняли с использованием программного обеспечения Agilent GPC/SEC MDS.

Состав газообразных продуктов термопревращения этанолигнина пихты 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. Анализ CO и CH<sub>4</sub> осуществляли на колонке с цеолитом NaX (3 м × 2 мм) в изотермическом режиме при температуре 60 °С. Анализ CO<sub>2</sub> и углеводородных газов проводили на колонке с Porapak Q в режиме: 1 мин – 60 °С и далее повышение температуры до 180 °С со скоростью 10 °С/мин.

### **Результаты и обсуждение**

Термохимические свойства этанолигнина пихты исследовали методом неізотермического термогравиметрического (ТГ/ДТГ) анализа в среде аргона в интервале температур 30–800 °С.

Кривая термогравиметрического (ТГ) и дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) этанолигнина пихты представлена на рисунке 1. Как видно из приведенных данных, разложение происходит в широком диапазоне температур, так как различные функциональные группы в его структуре имеют разную термическую устойчивость и их расщепление происходит при разных температурах.

В интервале температур 30–180 °С регистрируемая потеря веса (ТГ) составила менее 1% и связана с потерей влаги и адсорбированных газов. Терморазложение лигнина начинается после 200 °С и практически завершается при 600 °С. Выход углеродных продуктов постепенно снижается с повышением температуры до 700 °С и далее остается почти постоянным.

Кривые изменения скорости термического разложения этанолигнина пихты (ДТГ) представлены одним широким пиком. Основное терморазложение этанолигнина происходит в интервале от 260 до 600 °С. При температурах выше 400 °С начинается формирование коксового остатка вследствие ароматизации структуры лигнина [21]. На заключительной стадии пиролиза (при 800 °С) потеря массы этанолигнина пихты составила 63.8%. В диапазоне температур 230–260 °С происходит расщепление пропановых боковых цепей лигнина, с образованием метил-, этил- и винил-производных гваякола. Также при температурах ≤310 °С разрыву подвергаются эфирные связи, которые имеют низкую термическую стабильность [21].

Максимальная скорость термической деструкции этанолигнина пихты достигается при 398,3 °С и составляет 3,9%/мин. В интервале температур 350–400 °С происходит разрушение основных структурных фрагментов лигнина (гваяцильных и сиригильных) и вторичный крекинг образовавшихся продуктов с получением соединений фенольного типа с различной молекулярной массой. Выход последних возрастает с повышением температуры терморазложения лигнина [21, 22]. При термическом разложении лигнина протекают конкурирующие реакции деполимеризации с образованием ароматических продуктов с более низкой молекулярной массой, реакции сшивки ароматических соединений и их карбонизации [21, 23]. В интервале температур 450–600 °С наблюдается значительное снижение скорости убыли массы.

По результатам исследования термохимических свойств этанолигнина пихты для процесса его гидрирования была выбрана температура 250 °С, при которой начинается интенсивная термодеструкция лигнина. В процессе гидрирования этанолигнина в этаноле в присутствии катализатора NiCuMo/SiO<sub>2</sub> по сравнению с некаталитическим экспериментом, выход жидких продуктов возрастает с 75 до 88 мас.%. Одновременно снижается выход твердого продукта с 14 до 0,4 мас.% (табл. 1). Наблюдаемые закономерности можно объяснить тем, что металлические центры катализаторов способствуют стабилизации низкомолекулярных продуктов деполимеризации лигнина в атмосфере водорода [24].

Ранее нами было показано, что при гидрировании этанолигнина пихты в присутствии бифункциональных катализаторов на основе благородных металлов Ru/C [25] и Pt/ZrO<sub>2</sub> [26] в аналогичных условиях (250 °С, 3 ч, H<sub>2</sub> 4 МПа) выходы жидких продуктов достигали 85 и 90 мас.% соответственно. В данной работе аналогичный выход жидких продуктов (88 мас.%) получен в присутствии более дешевого катализатора NiCuMo/SiO<sub>2</sub>, не содержащего благородных металлов.

Катализатор NiCuMo/SiO<sub>2</sub> повышает общий выход газов и изменяет их состав по сравнению с некаталитическим процессом (табл. 1). Резкое увеличение выхода СО свидетельствует об интенсификации реакции декарбонилирования при гидрогенолизе лигнина в присутствии никельсодержащего катализатора.

По данным гель-проникающей хроматографии (рис. 2), в составе жидких продуктов некаталитического гидрирования этанолигнина пихты преобладают олигомеры лигнина с достаточно большой молекулярной массой (от 1000 до 10000 кДа). Катализатор NiCuMo/SiO<sub>2</sub> значительно изменяет профиль кривой ГПХ в области олигомеров, вследствие интенсификации процессов деполимеризации лигнина с образованием димерных и мономерных соединений.

На кривой ГПХ жидких продуктов каталитического гидрогенолиза этанолигнина наблюдается возрастание интенсивности в области димерных соединений и относительно слабое увеличение интенсивности в области мономеров. Количественные характеристики молекулярно-массового распределения жидких продуктов некаталитического и каталитического гидрогенолиза этанолигнина пихты представлены в таблице 2.

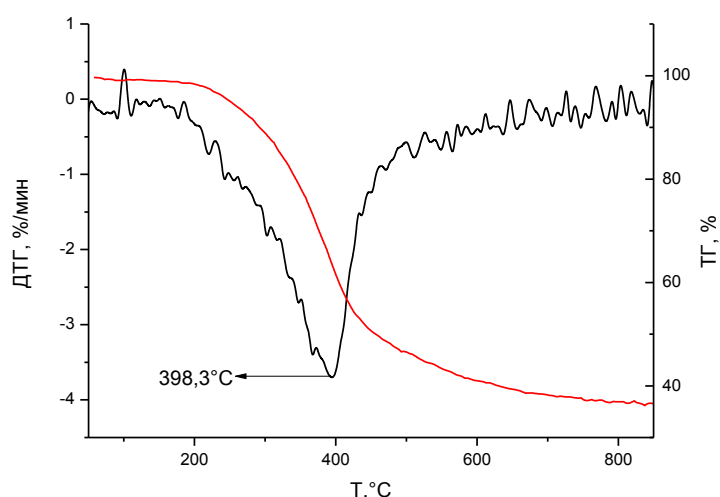


Рис. 1. Кривые ТГ/ДТГ образца этанолигнина пихты

Таблица 1. Гидрирование этанолигнина пихты в этаноле при 250 °С

Катализатор	Выход жидких продуктов, мас. %	Выход твердых продуктов, мас. %	Выход газов, мас. %			
			СО	СО <sub>2</sub>	СН <sub>4</sub>	Сумма
Отсутствует	75,0	14,0	1,3	2,2	1,2	4,7
NiCuMo/SiO <sub>2</sub>	88,0	0,4	4,8	2,8	1,8	9,4

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики жидких продуктов гидронолиза этаноллигнина пихты (250 °С, 10 МПа, 3 ч)

Катализатор	Mn (Da)	Mw(Da)	PD
Отсутствует	670	1680	2.51
NiCuMo/SiO <sub>2</sub>	550	1580	2.88

Молекулярно-массовое распределение жидких продуктов некаталитического гидронолиза этаноллигнина характеризуется невысокой степенью полидисперсности (2.51) и средневесовой молекулярной массой Mw 1680 Da, что свидетельствует о низкой степени деполимеризации этаноллигнина. Контуры кривых ГПХ жидких продуктов каталитического и некаталитического гидрирования этаноллигнина отличаются. Катализатор способствует увеличению содержания в жидких продуктах димерных и мономерных соединений при сохранении части олигомеров, что приводит к увеличению полидисперсности до 2,88. Полученные результаты согласуются с ранее опубликованными работами, посвященными деполимеризации лигнинов на Ni-содержащих катализаторах: Ni-Fe (Mw 1700 Da, PD 2.52) [27], Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Mw 1797 Da, PD 1.60) [28]. Однако максимальную эффективность катализаторы на основе никеля проявляют в процессах гидронолиза древесины осины [8] и березы [13], в которых смещение кривой молекулярно-массового распределения жидких продуктов в низкомолекулярную область выражено гораздо сильнее.

Анализ состава жидких продуктов гидрирования этаноллигнина пихты методом ГХ-МС показал (табл. 3), что в процессе некаталитического гидрирования суммарный выход фенольных производных составляет 4.5 мас.%. Катализатор NiCuMo/SiO<sub>2</sub> увеличивает суммарный выход димерных и мономерных метоксифенолов в 2 раза (до 9.2 мас.%). Увеличение выхода мономеров при гидрировании этаноллигнина в присутствии бифункционального катализатора NiCuMo/SiO<sub>2</sub> можно объяснить интенсификацией разрыва β-O-4 связей лигнина на кислотных центрах катализатора с последующей стабилизацией реакционноспособных интермедиатов на его металлических центрах [29].

В составе жидких продуктов гидрирования этаноллигнина в присутствии катализатора NiCuMo/SiO<sub>2</sub> основным мономерным компонентом является 4-пропилгваякол, содержание которого достигает 2.8 мас.%. Ранее было показано, что при использовании данного катализатора в процессе гидронолиза этаноллигнина древесины осины в аналогичных условиях выход фенольных мономеров достигал 8.4 мас.%, а выход соответствующего основного метоксифенола (4-пропилсирингола) – 2.8 мас.% [8]. Пониженный выход мономерных метоксифенолов, вероятно, связан с тем, что в процессе извлечения этаноллигнина в нем уменьшается содержание реакционноспособных связей β-O-4 и лигнин становится более сконденсированным. Так, в работе [8] установлено, что выход мономеров при гидрировании древесины осины (50 мас.%) в присутствии катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> был в 5 раз выше, чем при гидрировании этаноллигнина осины (10 мас.%).

При гидрировании лигнина водорода на никелевых катализаторах происходит образование пропанолзамещенных метоксифенолов [13, 14]. Однако при использовании в качестве водородно-донорного агента этанола образуются пропилзамещенные метоксифенолы [27]. Выход пропанолсирингола в процессе гидрирования лигнина древесины березы водородом в присутствии катализатора NiAu при 170 °С в водной среде достигал 9.3 мас.% [14].

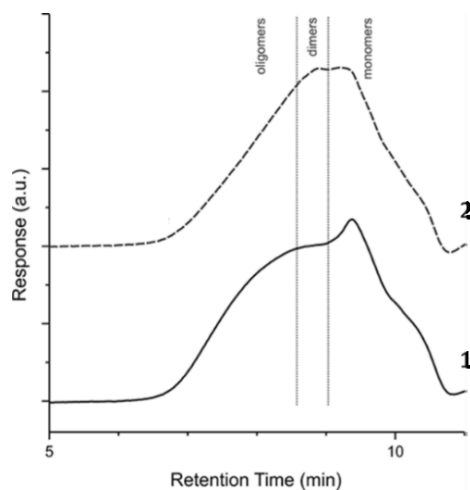








Рис. 2. Гель-проникающие хроматограммы жидких продуктов гидрирования этаноллигнина пихты в среде сверхкритического этанола при температуре 250 °С без катализатора (1) и в присутствии NiCuMo/SiO<sub>2</sub> (2)

Таблица 3. Результаты изучения методом ГХ-МС состава фенольной части жидких продуктов гидрирования этанолигнина пихты в этаноле (250 °С, 3 ч)

RT	Соединение	Структура	Содержание, мас. %*	
			Без катализатора	NiCuMo/SiO <sub>2</sub>
18.2	Гваякол		0.4	0.2
21.7	4-метилгваякол		0.4	0.5
24.3	4-этилгваякол		0.5	0.8
26.8	4-пропилгваякол		0.5	2.8
29.0	4-пропенилгваякол		0.7	0.7
34.0	4-пропанолгваякол		0.3	0.9
Димеры			1.0	2.4
Остальные мономеры			0.7	0.9
Суммарный выход			4.5	9.2

В жидких продуктах гидрирования водородом этанолигнина пихты в присутствии катализатора NiCuMo/SiO<sub>2</sub> содержание 4-пропанолгваякола составляет только 0.9 мас.%. Исследования по деполимеризации лигнинов в присутствии молибденовых катализаторов показали, что мономерные продукты в основном представлены пропенил- и пропилизированными метоксифенолами [30]. Было установлено, что оксиды молибдена более эффективны в гидрогенолизе С-О связей, чем в гидрировании двойной связи [31]. Таким образом, можно предполагать, что находящийся в катализаторе NiCuMo/SiO<sub>2</sub>, оксид молибдена промотирует реакции гидрогенолиза С-О связи в фенилпропановых структурных единицах лигнина, что приводит к образованию 4-пропенилгваякола, который далее гидрируется до 4-пропилгваякола (табл. 3). Наблюдаемое при этом увеличение содержания димеров в составе жидких продуктов, вероятно, обусловлено протеканием реакций реполимеризации образующихся мономеров. На увеличение содержания димеров в жидких продуктах каталитического гидрогенолиза этанолигнина пихты указывают результаты их исследования методом ГПХ.

Таким образом, катализатор NiCuMo/SiO<sub>2</sub> способствует эффективной деполимеризации этанолигнина пихты, обеспечивая высокий выход жидких фенольных продуктов (до 88 мас.%) и увеличивая в их составе содержание мономерных соединений в 2 раза, а содержание 4-пропилгваякола – более чем в 5 раз.

### Заключение

По результатам выполненного методом термогравиметрического анализа исследования термохимических превращений этанолигнина пихты определена оптимальная температура для процесса гидрирования этанолигнина пихты – 250 °С.

Установлено, что применение бифункционального катализатора NiCuMo/SiO<sub>2</sub> в процессе гидрирования этанолигнина пихты в среде этанола при этой температуре позволяет повысить до 88 мас.% выход жидких продуктов, с повышенным содержанием димерных и мономерных фенольных соединений. Основным мономерным компонентом жидких продуктов каталитического гидрирования этанолигнина пихты является 4-пропилгваякол. При этом суммарный выход мономеров и димеров увеличился в 2 раза, а 4-пропилгваякола – более чем в 5 раз по сравнению с некаталитическим процессом. Повышение выхода мономеров в присутствии бифункционального катализатора NiCuMo/SiO<sub>2</sub>, вероятно, происходит за счет интенсификации реакций разрыва β-О-4 связей в лигнине на кислотных центрах Льюиса и гидрирования водородом образовавшихся промежуточных соединений на металлических центрах катализатора. Наблюдаемое увеличение выхода СО и СО<sub>2</sub> в присутствии катализатора свидетельствует об интенсификации реакций деоксигенации структурных фрагментов лигнина. Получаемые метоксифенолы могут быть использованы в качестве компонентов эпоксидных смол [32], топливных присадок [33] и в других областях [34].

*В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.*

**Список литературы**

1. Luterbacher J.S., Martin Alonso D., Dumesic J.A. Targeted chemical upgrading of lignocellulosic biomass to platform molecules // *Green Chemistry*. 2014. Vol. 16. N12. Pp. 4816–4838.
2. Zhao X., Zhou H., Sikarwar V.S., Zhao M., Park A.-H.A., Fennell P.S., Shen L., Fan L.-S. Biomass-based chemical looping technologies: the good, the bad and the future // *Energy & Environmental Science*. 2017. Vol. 10. N9. Pp. 1885–1910.
3. Rowell R.M. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. 2nd edn. CRC. Press: Taylor and Francis Group, 2012. 703 p.
4. Popa V.I. *Pulp Production and Processing: High-Tech Applications*. De Gruyter, Berlin, Boston, 2020. 404 p.
5. Amen-Chen C., Pakdel H., Roy C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: A review // *Bioresource technology*. 2001. Vol. 79. Pp. 277–299.
6. Gazi S. Valorization of Wood Biomass-Lignin via Selective Bond Scission: A Minireview // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. Vol. 257. 117936.
7. Zhang K., Pei Z., Wang D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: A review // *Bioresource Technology*. 2016. Vol. 199. Pp. 21–33.
8. Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Baryshnikov S.V., Miroshnikova A.V., Taran O.P., Yakovlev V.A., Lavrenov A.V., Djakovitch L. Catalytic hydrogenolysis of native and organosolv lignins of aspen wood to liquid products in supercritical ethanol medium // *Catalysis Today*. 2021. Vol. 379. Pp. 114–123.
9. Galkin M.V., Samec J.S.M. Selective Route to 2-Propenyl Aryls Directly from Wood by a Tandem Organosolv and Palladium-Catalysed Transfer Hydrogenolysis // *ChemSusChem*. 2014. Vol. 7. N8. Pp. 2154–2158.
10. Ferrini P., Rinaldi R. Catalytic biorefining of plant biomass to non-pyrolytic lignin bio-oil and carbohydrates through hydrogen transfer reactions // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2014. Vol. 53. N33. Pp. 8634–8639.
11. Dagle V.L., Smith C., Flake M., Albrecht K.O., Gray M.J., Ramasamy K.K., Dagle R.A. Integrated process for the catalytic conversion of biomass-derived syngas into transportation fuels // *Green Chemistry*. 2016. Vol. 18. N7. Pp. 1880–1891.
12. Kuznetsov B.N., Baryshnikov S.V., Miroshnikova A.V., Kazachenko A.S., Malyar Y.N., Skripnikov A.M., Taran O.P. Fractionation of Birch Wood by Integrating Alkaline-Acid Treatments and Hydrogenation in Ethanol over a Bifunctional Ruthenium Catalyst // *Catalysts*. 2021. Vol. 11. N11. P. 1362.
13. Van den Bosch S., Renders T., Kennis S., Koelewijn S.F., Van den Bossche G., Vangeel T., Deneyer A., Depuydt D., Courtin C.M., Thevelein J.M., Schutyser W., Sels B.F. Integrating lignin valorization and bio-ethanol production: on the role of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst pellets during lignin-first fractionation // *Green Chemistry*. 2017. Vol. 19. N14. Pp. 3313–3326.
14. Zhang J., Asakura H., van Rijn J., Yang J., Duchesne P., Zhang B., Chen X., Zhang P., Saeys M., Yan N. Highly efficient, NiAu-catalyzed hydrogenolysis of lignin into phenolic chemicals // *Green Chemistry*. 2014. Vol. 16. N5. Pp. 2432–2437.
15. Zhang J., Teo J., Chen X., Asakura H., Tanaka T., Teramura K., Yan N. A Series of NiM (M = Ru, Rh, and Pd) Bimetallic Catalysts for Effective Lignin Hydrogenolysis in Water // *ACS Catalysis*. 2014. Vol. 4. N5. Pp. 1574–1583.
16. Bykova M.V., Ermakov D.Y., Khromova S.A., Smirnov A.A., Lebedev M.Y., Yakovlev V.A. Stabilized Ni-based catalysts for bio-oil hydrotreatment: Reactivity studies using guaiacol // *Catalysis Today*. 2014. Vol. 220–222. Pp. 21–31.
17. Sharypov V., Kusnetsov B., Yakovlev V., Beregovtsova N., Baryshnikov S. Studying the thermal conversion of acetone lignin in supercritical butanol in the presence of NiCuMo/SiO<sub>2</sub> catalysts // *Catalysis in Industry*. 2017. Vol. 9. Pp. 170–179.
18. Miroshnikova A.V., Baryshnikov S.V., Malyar Y.N., Yakovlev V.A., Taran O.P., Djakovitch L., Kuznetsov B.N. Depolymerization of Pine Ethanol Lignin in the Medium of Supercritical Ethanol in the Presence of Catalysts NiCu/SiO<sub>2</sub> and NiCuMo/SiO<sub>2</sub> // *Siberian Federal University. Chemistry*. 2020. Vol. 13. N2. Pp. 247–259.
19. Quesada-Medina J., López-Cremades F.J., Olivares-Carrillo P. Organosolv extraction of lignin from hydrolyzed almond shells and application of the  $\delta$ -value theory // *Bioresource Technology*. 2010. Vol. 101. N21. Pp. 8252–8260.
20. 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. N2. Pp. 277–288.
21. Brebu M., Vasile C. Thermal degradation of lignin – A Review // *Cellulose Chemistry and Technology*. 2010. Vol. 44. Pp. 353–363.
22. Poletto M. Assessment of the thermal behavior of lignins from softwood and hardwood species // *Maderas. Ciencia y tecnología*. 2017. Vol. 19. Pp. 63–74.
23. Yussuf A., Kawamoto H., Saka S. Thermal reactions of guaiacol and syringol as lignin model aromatic nuclei // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2011. Vol. 92. Pp. 88–98.
24. 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. Pp. 193–201.
25. Казаченко А.С., Барышников С.В., Чудина А.И., Мальяр Ю.Н., Сычев В.В., Таран О.П., Дьякович Л., Кузнецов Б.Н. Гидрирование древесины и этаноллигнина пихты водородом в сверхкритическом этаноле в присутствии бифункционального катализатора Ru/C // *Химия растительного сырья*. 2019. №2. С. 15–26.
26. Baryshnikov S.V., Miroshnikova A.V., Kazachenko A.S., Malyar Yu.N., Taran O.P., Lavrenov A.V., Djakovitch L., Kuznetsov B.N. Hydrogenation of abies wood and ethanol lignin by hydrogen in supercritical ethanol in the presence of bifunctional catalyst Pt/ZrO<sub>2</sub> // *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2019. Vol. 12. N4. Pp. 550–561.

27. Ullah N., Odda A.H., Liang K., Kombo M.A., Sahar S., Ma L.-B., Fang X.-X., Xu A.-W. Metal–acid nanoplate-supported ultrafine Ru nanoclusters for efficient catalytic fractionation of lignin into aromatic alcohols // *Green Chemistry*. 2019. Vol. 21. N10. Pp. 2739–2751.
28. Dou X., Li W., Zhu C., Jiang X. Catalytic waste Kraft lignin hydrodeoxygenation to liquid fuels over a hollow Ni-Fe catalyst // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. Vol. 287. 119975.
29. Totong S., Daorattanachai P., Laosiripojana N., Idem R. Catalytic depolymerization of alkaline lignin to value-added phenolic-based compounds over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst synthesized with a one-step chemical reduction of Ni species using NaBH<sub>4</sub> as the reducing agent // *Fuel Processing Technology*. 2020. Vol. 198. 106248.
30. 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. N3. Pp. 994–1007.
31. Xiao L.-P., Wang S., Li H., Li Z., Shi Z.-J., Xiao L., Sun R.-C., Fang Y., Song G. Catalytic Hydrogenolysis of Lignins into Phenolic Compounds over Carbon Nanotube Supported Molybdenum Oxide // *ACS Catalysis*. 2017. Vol. 7. N11. Pp. 7535–7542.
32. Yang X., Hu X., Yang Z., Wang Q., Zaman A., Huang F., Jiang M. Preparation of single O-methoxyphenol from lignin and related liquor products as reinforcement for epoxy resin // *Renewable Energy*. 2020. Vol. 162. Pp. 1285–1291.
33. Jedrzejczyk M.A., Van den Bosch S., Van Aelst J., Van Aelst K., Kouris P.D., Moalin M., Haenen G.R.M.M., Boot M.D., Hensen E.J.M., Lagrain B., Sels B.F., Bernaerts K.V. Lignin-Based Additives for Improved Thermo-Oxidative Stability of Biolubricants // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2021. Vol. 9. N37. Pp. 12548–12559.
34. ElSohly A.M., MacDonald J.I., Hentzen N.B., Aanei I.L., El Muslemany K.M., Francis M.B. ortho-Methoxyphenols as Convenient Oxidative Bioconjugation Reagents with Application to Site-Selective Heterobifunctional Cross-Linkers // *Journal of the American Chemical Society*. 2017. Vol. 139. N10. Pp. 3767–3773.

*Поступила в редакцию 28 июня 2022 г.*

*После переработки 28 сентября 2022 г.*

*Принята к публикации 5 октября 2022 г.*

**Для цитирования:** Кузнецов Б.Н., Мирошникова А.В., Казаченко А.С., Барышников С.В., Маляр Ю.Н., Скрипников А.М., Фетисова О.Ю., Яковлев В.А, Таран О.П. Гидрирование этаноллигнина древесины пихты водородом в среде этанола в присутствии катализатора NiCuMo/SiO<sub>2</sub> // *Химия растительного сырья*. 2022. №4. С. 89–98. DOI: 10.14258/jcrpm.20220411606.



Kuznetsov B.N.<sup>1,2\*</sup>, Miroshnikova A.V.<sup>1,2</sup>, Kazachenko A.S.<sup>1,2</sup>, Baryshnikov S.V.<sup>1</sup>, Malyar Yu.N.<sup>1,2</sup>, Skripnikov A.M.<sup>1,2</sup>, Fetisova O.Yu.<sup>1</sup>, Yakovlev V.A.<sup>3</sup>, Taran O.P.<sup>1,2</sup> HYDROGENATION OF ABIES WOOD ETHANOL-LIGNIN WITH HYDROGEN IN ETHANOL MEDIUM IN THE PRESENCE OF NiCuMo/SiO<sub>2</sub> CATALYST

<sup>1</sup> Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036 (Russia), e-mail: bnk@icct.ru

<sup>2</sup> Siberian Federal University, pr. Svobodny 79, Krasnoyarsk, 660041 (Russia)

<sup>3</sup> Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, pr. Ac. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 (Russia)

In the development of studies on the catalytic conversion of lignin to liquid hydrocarbons, the effect of the bifunctional NiCuMo/SiO<sub>2</sub> catalyst on the yield and composition of abies wood ethanol-lignin hydrogenation products in ethanol medium at a temperature of 250 °C was established. According to thermogravimetric analysis data the main thermal decomposition of abies wood ethanol-lignin occurs in the range from 260 to 600 °C with the maximum rate of degradation (3.9%/min) at 398.3 °C. The catalyst increases the yield of liquid products from 75.0 to 88.0 wt%, and reduces the yield of solid residue from 14.0 to 0.6 wt%. The total yield of phenolic compounds of non-catalytic hydrogenation does not exceed 4.5 wt%. The bifunctional nickel-containing catalyst increases by two times (up to 9.2 wt.%) the yield of liquid phenolic products, among which dimers and 4-propyl guaiacol predominate. The molecular weight distribution of the liquid products of the catalytic hydrogenation of abies ethanol-lignin shifts to the low molecular weight region due to the increase in the content of dimeric and monomeric phenolic compounds in liquid products. The obtained methoxyphenols can be used as components of epoxy resins, polycarbonates, fuel additives, and in other areas.

**Keywords:** abies wood ethanol-lignin, hydrogenation, ethanol medium, catalyst, NiCuMo/SiO<sub>2</sub>, phenolic compounds.

### Referenses

1. Luterbacher J.S., Martin Alonso D., Dumesic J.A. *Green Chemistry*, 2014, vol. 16, no. 12, pp. 4816–4838.
2. Zhao X., Zhou H., Sikarwar V.S., Zhao M., Park A.-H.A., Fennell P.S., Shen L., Fan L.-S. *Energy & Environmental Science*, 2017, vol. 10, no. 9, pp. 1885–1910.
3. Rowell R.M. *Handbook of wood chemistry and wood composites. 2nd edn.* CRC. Press: Taylor and Francis Group, 2012, 703 p.
4. Popa V.I. *Pulp Production and Processing: High-Tech Applications.* De Gruyter, Berlin, Boston, 2020, 404 p.
5. Amen-Chen C., Pakdel H., Roy C. *Bioresource technology*, 2001, vol. 79, pp. 277–299.
6. Gazi S. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, vol. 257, 117936.
7. Zhang K., Pei Z., Wang D. *Bioresource Technology*, 2016, vol. 199, pp. 21–33.
8. Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Baryshnikov S.V., Miroshnikova A.V., Taran O.P., Yakovlev V.A., Lavrenov A.V., Djakovitch L. *Catalysis Today*, 2021, vol. 379, pp. 114–123.
9. Galkin M.V., Samec J.S.M. *ChemSusChem*, 2014, vol. 7, no. 8, pp. 2154–2158.
10. Ferrini P., Rinaldi R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2014, vol. 53, no. 33, pp. 8634–8639.
11. Dagle V.L., Smith C., Flake M., Albrecht K.O., Gray M.J., Ramasamy K.K., Dagle R.A. *Green Chemistry*, 2016, vol. 18, no. 7, pp. 1880–1891.
12. Kuznetsov B.N., Baryshnikov S.V., Miroshnikova A.V., Kazachenko A.S., Malyar Y.N., Skripnikov A.M., Taran O.P. *Catalysts*, 2021, vol. 11, no. 11, p. 1362.
13. Van den Bosch S., Renders T., Kennis S., Koelewijn S.F., Van den Bossche G., Vangeel T., Deneyer A., Depuydt D., Courtin C.M., Thevelein J.M., Schutyser W., Sels B.F. *Green Chemistry*, 2017, vol. 19, no. 14, pp. 3313–3326.
14. Zhang J., Asakura H., van Rijn J., Yang J., Duchesne P., Zhang B., Chen X., Zhang P., Saeys M., Yan N. *Green Chemistry*, 2014, vol. 16, no. 5, pp. 2432–2437.
15. Zhang J., Teo J., Chen X., Asakura H., Tanaka T., Teramura K., Yan N. *ACS Catalysis*, 2014, vol. 4, no. 5, pp. 1574–1583.
16. Bykova M.V., Ermakov D.Y., Khromova S.A., Smirnov A.A., Lebedev M.Y., Yakovlev V.A. *Catalysis Today*, 2014, vol. 220–222, pp. 21–31.
17. Sharypov V., Kusnetsov B., Yakovlev V., Beregovtsova N., Baryshnikov S. *Catalysis in Industry*, 2017, vol. 9, pp. 170–179.
18. Miroshnikova A.V., Baryshnikov S.V., Malyar Y.N., Yakovlev V.A., Taran O.P., Djakovitch L., Kuznetsov B.N. *Siberian Federal University. Chemistry*, 2020, vol. 13, no. 2, pp. 247–259.
19. Quesada-Medina J., López-Cremades F.J., Olivares-Carrillo P. *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101, no. 21, pp. 8252–8260.
20. Ermakova M.A., Ermakov D.Y. *Applied Catalysis A: General*, 2003, vol. 245, no. 2, pp. 277–288.
21. Brebu M., Vasile C. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2010, vol. 44, pp. 353–363.
22. Poletto M. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 2017, vol. 19, pp. 63–74.
23. Yussuf A., Kawamoto H., Saka S. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, vol. 92, pp. 88–98.
24. Renders T., Van den Bossche G., Vangeel T., Van Aelst K., Sels B. *Current Opinion in Biotechnology*, 2019, vol. 56, pp. 193–201.
25. Kazachenko A.S., Baryshnikov S.V., Chudina A.I., Malyar Yu.N., Sychev V.V., Taran O.P., Djakovitch L., Kuznetsov B.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 2, pp. 15–26. (in Russ.).

\* Corresponding author.

26. Baryshnikov S.V., Miroshnikova A.V., Kazachenko A.S., Malyar Yu.N., Taran O.P., Lavrenov A.V., Djakovitch L., Kuznetsov B.N. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2019, vol. 12, no. 4, pp. 550–561.
27. Ullah N., Odda A.H., Liang K., Kombo M.A., Sahar S., Ma L.-B., Fang X.-X., Xu A.-W. *Green Chemistry*, 2019, vol. 21, no. 10, pp. 2739–2751.
28. Dou X., Li W., Zhu C., Jiang X. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, vol. 287, 119975.
29. Totong S., Daorattanachai P., Laosiripojana N., Idem R. *Fuel Processing Technology*, 2020, vol. 198, 106248.
30. Song Q., Wang F., Cai J., Wang Y., Zhang J., Yu W., Xu J. *Energy & Environmental Science*, 2013, vol. 6, no. 3, pp. 994–1007.
31. Xiao L.-P., Wang S., Li H., Li Z., Shi Z.-J., Xiao L., Sun R.-C., Fang Y., Song G. *ACS Catalysis*, 2017, vol. 7, no. 11, pp. 7535–7542.
32. Yang X., Hu X., Yang Z., Wang Q., Zaman A., Huang F., Jiang M. *Renewable Energy*, 2020, vol. 162, pp. 1285–1291.
33. Jedrzejczyk M.A., Van den Bosch S., Van Aelst J., Van Aelst K., Kouris P.D., Moalin M., Haenen G.R.M.M., Boot M.D., Hensen E.J.M., Lagrain B., Sels B.F., Bernaerts K.V. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, vol. 9, no. 37, pp. 12548–12559.
34. ElSohly A.M., MacDonald J.I., Hentzen N.B., Aanei I.L., El Muslemany K.M., Francis M.B. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, vol. 139, no. 10, pp. 3767–3773.

*Received June 28, 2022*

*Revised September 28, 2022*

*Accepted October 5, 2022*

**For citing:** Kuznetsov B.N., Miroshnikova A.V., Kazachenko A.S., Baryshnikov S.V., Malyar Yu.N., Skripnikov A.M., Fetisova O.Yu., Yakovlev V.A., Taran O.P. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, no. 4, pp. 89–98. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20220411606.