

УДК 544.478-03+542.06  
AGRIS T01

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/49/02>

## КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ГИДРОГЕНОЛИЗ ЩЕЛОЧНОГО ЛИГНИНА С ПОЛУЧЕНИЕМ БИОТОПЛИВА

©Шиманская Е. И., SPIN-код: 7173-4212, канд. хим. наук, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия, [shimanskaya-tstu@yandex.ru](mailto:shimanskaya-tstu@yandex.ru)

©Гребенникова О. В., SPIN-код: 2995-9094, канд. хим. наук, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия, [omatveevatstu@mail.ru](mailto:omatveevatstu@mail.ru)

©Сульман А. М., SPIN-код: 6520-1380, Тверской государственный технический университет г. Тверь, Россия, [alexsulman@mail.ru](mailto:alexsulman@mail.ru)

## CATALYTIC HYDROGENOLYSIS OF ALKALINE LIGNIN WITH A PRODUCTION OF BIOFUEL

©Shimanskaya E., SPIN-code: 7173-4212, Ph.D., Tver State Technical University, Tver, Russia, [shimanskaya-tstu@yandex.ru](mailto:shimanskaya-tstu@yandex.ru)

©Grebennikova O., SPIN-code: 2995-9094, Ph.D., Tver State Technical University, Tver, Russia, [omatveevatstu@mail.ru](mailto:omatveevatstu@mail.ru)

©Sulman A., SPIN-code: 6520-1380, Tver State Technical University, Tver, Russia, [alexsulman@mail.ru](mailto:alexsulman@mail.ru)

*Аннотация.* Синтезированные 5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 5% Pd/СПС были использованы при гидрогенолизе лигнина в присутствии растворителя донора водорода — пропанола-2 для получения компонентов жидких топлив. Установлено, что применение Pd-содержащих катализаторов на основе оксида алюминия позволяет получать фенольные соединения, в то время как в присутствии катализаторов на основе полимерной матрицы из гиперсшитого полистирола основными продуктами являются циклоалканы. Кроме того, исследование процесса гидрогенолиза показало, что при использовании пропанола-2 в качестве растворителя в основном наблюдается образование ароматических соединений, тогда как в водной среде достигается высокий выход фенолов.

*Abstract.* Synthesized 5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 5% Pd/ATP were used in the hydrogenolysis of lignin in the presence of a solvent of a hydrogen donor, propanol-2, to obtain liquid fuel components. It has been established that the use of Pd-containing alumina-based catalysts makes it possible to obtain phenolic compounds, while in the presence of catalysts based on a polymer matrix from hyperastained polystyrene, the main products are cycloalkanes. In addition, the study of the hydrogenolysis process showed that when using propanol-2 as a solvent, the formation of aromatic compounds is mainly observed, while in the aqueous medium a high yield of phenols is achieved.

*Ключевые слова:* лигнин, гидрогенолиз, катализатор, биотопливо.

*Keywords:* lignin, hydrogenolysis, catalyst, biofuel.

### Введение

Лигнин очень трудно перерабатывается из-за его сложной природы и нестабильности, заключающейся в необратимых изменениях свойств полимера при термической или химической обработке. В настоящее время лигнин используется в качестве низкосортного котельного топлива [1]. Однако химическая структура лигнина предполагает, что он может

быть хорошим источником химических веществ, если разбить его на низкомолекулярные единицы [2]. На основании обзора литературы можно сделать вывод, что большинство исследований основано на гидрогенолизе модельных лигниновых соединений; однако процесс деполимеризации лигнина является более сложным и не описывается механизмами деполимеризации модельных соединений. Современные исследования по переработке лигнина сосредоточены на его термической деструкции (т. е. медленном и быстром пиролизе и газификации) [3]. Наряду с использованием горючих газообразных продуктов термические методы приводят к образованию так называемых бионефтей, т. е. сложных смесей, содержащих фенольные производные, ароматические углеводороды, олефины и др. Однако прямое использование биомасла невозможно из-за высокого содержания кислорода и свойств топлива (плотность, зольность, теплотворная способность) [4]. В настоящее время растет интерес к комбинированным процессам превращения лигнина в жидкое топливо [5–6]. С целью повышения конверсии субстрата и выхода важных химических соединений разработаны новые методы синтеза каталитических систем, активных и стабильных как в процессе сольволиза, так и в процессе гидрирования. Гидрогенолиз — это очень хорошо известная реакция, в которой расщепляются углерод–углеродные или углерод–гетероатомные связи, обычно в присутствии гомогенного или гетерогенного катализатора. Эти процессы эффективно используются для снижения содержания кислорода в лигноцеллюлозных компонентах и их производных. Восстановительную валоризацию лигноцеллюлозной биомассы и ее относительных молекулярных производных обычно проводят в присутствии растворителя для ограничения термического разложения. Как следствие, из-за хорошо известной плохой растворимости  $H_2$  в большинстве растворителей, процессы гидрогенолиза требуют прямого использования молекулярного водорода при высоком давлении со всеми сопутствующими проблемами, которые это влечет за собой, включая покупку, транспортировку, дорогостоящую инфраструктуру и угрозы безопасности. Простые органические молекулы обеспечивают приемлемую зеленую альтернативу непосредственному использованию молекулярного  $H_2$  в процессах восстановления. Каталитический гидрогенолиз использует производные молекулы растворителя Н-донора для предотвращения проблем безопасности с водородом высокого давления и взрывчатым газом [7]. В 2012 г. Ринальди и его коллеги впервые сообщили об использовании биметаллического катализатора RANEY® Ni в Н-транспортных реакциях модельных молекул лигнина. В качестве реакционного растворителя и источника водорода использовали 2-пропанол и исследовали 32 модельных субстрата при температурах от 80 до 120 °С в течение 3 ч Ni-катализатор RANEY® демонстрирует высокую производительность в условиях гидрогенолиза и хорошую стабильность при регенерации [8–9]. В связи с тем, что большая часть исследований направлена на переработку модельных соединений лигнина, процесс каталитической конверсии лигнина, выделенного из растительного сырья, является важной задачей. В данной работе предлагается использовать катализаторы на основе палладия, нанесенные на различные носители, поскольку палладий показал себя активным и селективным катализатором в процессах гидрирования.

#### *Материал и методы исследования*

##### *Получение Pd катализатора*

Сверхсшитый полистирол (СПС) или  $Al_2O_3$  со средним размером частиц 80 мкм предварительно промывали водой и ацетоном и сушили в вакууме. Затем его обрабатывали раствором рассчитанного количества (5 мас.% металла) металлического предшественника тетрагидропалладата натрия в комплексном растворителе ТГФ-метанол-вода при комнатной

температуре в течение 10 мин. Затем полученные катализаторы сушили в течение 40 мин при 80 °С и промывали водным раствором гидрокарбоната натрия и водой до отсутствия реакции на хлорид-анион в промывочных водах. Промытые катализаторы сушили в течение 90 мин при 80 °С и восстанавливали при 300 °С с водородом в течение 3 ч.

#### *Процесс гидрогенолиза лигнина в пропанол-2*

Экстракцию щелочного лигнина из хвойных опилок проводили в лабораторных условиях после предварительного гидролиза гемицеллюлозы. Затем остаток кипятили в 2н растворе NaOH в течение 3 ч, затем фильтровали на воронке Бюхнера и сушили при температуре 102 °С. Процесс гидрогенолиза выделенного лигнина проводили в шестиячечном реакторе, что позволяет проводить параллельно шесть экспериментов при различных условиях. Сначала в ячейку вводили 1 г лигнина, 30 мл растворителя и расчетное количество катализатора. Затем реактор герметизировали и продували сначала азотом, а затем водородом путем последовательного открытия и закрытия клапанов. Затем устанавливали необходимое рабочее давление водорода и температуру. Процесс проводили при непрерывном перемешивании (1700 об/мин). Интенсивное перемешивание позволяет исключить влияние внешних факторов на исследуемый процесс. Эксперимент проводился в течение 2 ч при следующих условиях: температура 300 °С, парциальное давление H<sub>2</sub> 3 МПа, отбор проб производился каждые 30 мин.

#### *Анализ жидкой фазы*

Образцы жидкой фазы отбирали во всех экспериментах каждые 30 мин. Анализ образцов проводили с использованием хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Продолжительность анализа составляла 25 мин.

### *Результаты и обсуждение*

#### *Гидрогенолиз лигнина с использованием синтезированных каталитических систем*

Процесс гидрогенолиза лигнина с использованием каталитических систем проводили в пропанол-2. Результаты процесса представлены в Таблице 1.

Таблица 1.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ГИДРОГЕНОЛИЗА ЛИГНИНА

<i>Катализатор</i>	<i>Относительная скорость при 20% конверсии, мин<sup>-1</sup></i>	<i>Селективность, %</i>	<i>Конверсия лигнина после 3 ч, %</i>
5%-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0042	9,4 <sup>a</sup> 0 <sup>b</sup>	18,7
5%-Pd/HPS	0,0083	36,0 <sup>a</sup> 10,5 <sup>b</sup>	37,5

<sup>a</sup> по ароматическим углеводородам;

<sup>b</sup> по фенолам.

При исследовании каталитической системы на основе оксида алюминия не было получено значимых химических соединений, более 20% конверсии не наблюдалось в течение трех часов, а фенольных соединений обнаружено не было. Хотя катализатор на основе оксида алюминия показал образование ароматических соединений, выход бензола наблюдался менее 10%.

Катализатор на основе СПС, напротив, показал высокую активность в гидрогенолизе лигнина в пропанол-2, что позволило достичь почти 40% конверсии через 3 ч. Катализатор приводил к образованию фенольных и ароматических соединений. Максимальная селективность к фенолам (около 30%) наблюдалась в течение 1,5 ч процесса, однако

конверсия лигнина не превышала 10%. Дальнейшее проведение гидрогенолиза приводило к снижению выхода фенола и образованию бензола за счет гидродеоксигенирующей активности палладия. Было установлено, что конечная селективность по бензолу составляет 36%.

#### Результаты определения характеристик катализатора

Физико–химические исследования синтезированных каталитических систем были проведены (Таблица 2). При исследовании площади поверхности каталитических систем, синтезированных пропиткой, наблюдалось значительное уменьшение площади поверхности (и в частности площади микропор). Это может быть связано с закупоркой пор металлосодержащими частицами во время синтеза.

Таблица 2.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК КАТАЛИЗАТОРОВ

Катализатор	SBET, м <sup>2</sup> /г	St-plot, м <sup>2</sup> /г	Энергия связи, эВ	Состояние металла
HPS	1370	900* 450**	—	—
5%-Pd/СПС	705,0	75* 630**	335,0 (77,5%) 337,4 (22,5%)	Pd(0) PdO
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	108	85* 24**	—	—
5%-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	86	32* 57**		Pd(0) PdO

\*площадь макропор;

\*\*площадь микропор;

\*\*\* синтезированный гидротермальным методом.

#### Заключение

Изучен гидрогенолиз лигнина, выделенного щелочным методом из опилок хвойных пород в присутствии Pd-содержащих катализаторов. Эксперименты показали, что Pd-содержащий катализатор, нанесенный на СПС, показал высокую эффективность в превращении лигнина, что позволило получить ароматические соединения. Максимальная конверсия лигнина (50%) и выход бензола (34%) были получены в среде пропанол-2 при использовании 5% катализатора Pd/СПС.

*Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда (грант 18-79-00303) и Российского фонда фундаментальных исследований (Грант 18-08-00609 А).*

#### Список литературы:

1. Huber G. W., Iborra S., Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering // Chemical reviews. 2006. V. 106. №9. P. 4044-4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
2. Kamm B., Kamm M. Principles of biorefineries // Applied microbiology and biotechnology. 2004. V. 64. №2. P. 137-145. <https://doi.org/10.1007/s00253-003-1537-7>
3. Bodwell G. J. Extraordinary Transformations to Achieve the Synthesis of Remarkable Aromatic Compounds // The Chemical Record. 2014. V. 14. №3. P. 547-567. <https://doi.org/10.1002/tcr.201402034>

4. Bulushev D. A., Ross J. R. H. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: a review // *Catalysis today*. 2011. V. 171. №1. P. 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.005>
5. Horáček J., Homola F., Kubičková I., Kubička D. Lignin to liquids over sulfided catalysts // *Catalysis Today*. 2012. V. 179. №1. P. 191-198. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.06.031>
6. Saidi M., Rahimpour M. R., Raeissi S. Upgrading process of 4-methylanisole as a lignin-derived bio-oil catalyzed by Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Kinetic investigation and reaction network development // *Energy & Fuels*. 2015. V. 29. №5. P. 3335-3344. <https://doi.org/10.1021/ef5029284>
7. Espro C., Gumina B., Szumelda T., Paone E., Mauriello F. Catalytic transfer hydrogenolysis as an effective tool for the reductive upgrading of cellulose, hemicellulose, lignin, and their derived molecules // *Catalysts*. 2018. V. 8. №8. P. 313. <https://doi.org/10.3390/catal8080313>
8. Wang X., Rinaldi R. A route for lignin and bio-oil conversion: dehydroxylation of phenols into arenes by catalytic tandem reactions // *Angewandte Chemie International Edition*. 2013. V. 52. №44. P. 11499-11503. <https://doi.org/10.1002/anie.201304776>
9. Kennema M., de Castro I. B. D., Meemken F., Rinaldi R. Liquid-phase H-transfer from 2-propanol to phenol on Raney Ni: Surface processes and inhibition // *ACS Catalysis*. 2017. V. 7. №4. P. 2437-2445. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03201>
10. Sapunov V. N., Stepacheva A. A., Sulman E. M., Wärnå J., Mäki-Arvela P., Sulman M. G., ... Matveeva V. G. Stearic acid hydrodeoxygenation over Pd nanoparticles embedded in mesoporous hypercrosslinked polystyrene // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017. V. 46. P. 426-435. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.11.013>

#### References:

1. Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical reviews*, 106(9), 4044-4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
2. Kamm, B., & Kamm, M. (2004). Principles of biorefineries. *Applied microbiology and biotechnology*, 64(2), 137-145. <https://doi.org/10.1007/s00253-003-1537-7>
3. Bodwell, G. J. (2014). Extraordinary Transformations to Achieve the Synthesis of Remarkable Aromatic Compounds. *The Chemical Record*, 14(3), 547-567. <https://doi.org/10.1002/tcr.201402034>
4. Bulushev, D. A., & Ross, J. R. (2011). Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: a review. *Catalysis today*, 171(1), 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.005>
5. Horáček, J., Homola, F., Kubičková, I., & Kubička, D. (2012). Lignin to liquids over sulfided catalysts. *Catalysis Today*, 179(1), 191-198. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.06.031>
6. Saidi, M., Rahimpour, M. R., & Raeissi, S. (2015). Upgrading process of 4-methylanisole as a lignin-derived bio-oil catalyzed by Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Kinetic investigation and reaction network development. *Energy & Fuels*, 29(5), 3335-3344. <https://doi.org/10.1021/ef5029284>
7. Espro, C., Gumina, B., Szumelda, T., Paone, E., & Mauriello, F. (2018). Catalytic transfer hydrogenolysis as an effective tool for the reductive upgrading of cellulose, hemicellulose, lignin, and their derived molecules. *Catalysts*, 8(8), 313. <https://doi.org/10.3390/catal8080313>
8. Wang, X., & Rinaldi, R. (2013). A route for lignin and bio-oil conversion: dehydroxylation of phenols into arenes by catalytic tandem reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(44), 11499-11503. <https://doi.org/10.1002/anie.201304776>

9. Kennema, M., de Castro, I. B. D., Meemken, F., & Rinaldi, R. (2017). Liquid-phase H-transfer from 2-propanol to phenol on Raney Ni: Surface processes and inhibition. *ACS Catalysis*, 7(4), 2437-2445. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03201>

10. Sapunov, V. N., Stepacheva, A. A., Sulman, E. M., Wärnå, J., Mäki-Arvela, P., Sulman, M. G., ... & Matveeva, V. G. (2017). Stearic acid hydrodeoxygenation over Pd nanoparticles embedded in mesoporous hypercrosslinked polystyrene. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 46, 426-435. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.11.013>

Работа поступила  
в редакцию 20.11.2019 г.

Принята к публикации  
25.11.2019 г.

---

Ссылка для цитирования:

Шиманская Е. И., Гребенникова О. В., Сульман А. М. Каталитический гидронолиз щелочного лигнина с получением биотоплива // Бюллетень науки и практики. 2019. Т. 5. №12. С. 20-25. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/49/02>

Cite as (APA):

Shimanskaya, E., Grebennikova, O., & Sulman, A. (2019). Catalytic Hydrogenolysis of Alkaline Lignin With a Production of Biofuel. *Bulletin of Science and Practice*, 5(12), 20-25. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/49/02> (in Russian).