

УДК 54-16, 67.08

ГИДРИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ СОСНЫ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ЭТАНОЛЕ С Ir И Pd-Ir КАТАЛИЗАТОРАМИ

© *А.С. Казаченко^{1,2*}, Р.В. Борисов^{1,2}, А.В. Мирошникова^{1,2}, С.В. Барышников¹, О.С. Селезнева¹, А.М. Скрипников^{1,2}*

¹ *Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», ул. Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036, Россия, leo_lion_leo@mail.ru*

² *Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041, Россия*

Гидротермальным методом по ранее разработанной методике синтезированы иридий и палладий-иридиевые катализаторы на углеродных нанотрубках. Исследовано влияние катализаторов на выход и состав продуктов гидрирования древесины сосны, полученных в сверхкритическом этаноле. Установлено влияние иридиевых и иридий-палладиевых катализаторов в процессе гидрирования древесины сосны. Использование иридий-палладиевых катализаторов в процессе гидрирования древесины сосны приводит к увеличению ее конверсии на 8 мас.%, выхода жидких продуктов – на 11 мас.%, при одновременном снижении выхода твердых продуктов – на 8 мас.% и газообразных продуктов – 3 мас.%. В присутствии катализаторов в процессе гидрирования древесины сосны идет увеличение выхода мономерных метоксифенолов до 22.0 мас.%.

Ключевые слова: гидрирование, сосна, палладий, иридий, углеродные нанотрубки, восстановительное каталитическое фракционирование.

Для цитирования: Казаченко А.С., Борисов Р.В., Мирошникова А.В., Барышников С.В., Селезнева О.С., Скрипников А.М. Гидрирование древесины сосны в сверхкритическом этаноле с Ir и Pd-Ir катализаторами // Химия растительного сырья. 2024. №4. С. 380–388. DOI: 10.14258/jcpr.20240415086.

Введение

Лигноцеллюлозная биомасса является возобновляемым альтернативным сырьем и практически неисчерпаемым ресурсом для получения ценных химических веществ [1]. В последние десятилетия процессы преобразования биомассы в возобновляемое топливо привлекают большое внимание из-за сокращения запасов сырой нефти, возросшего спроса на топливо во всем мире и растущей обеспокоенности по поводу климата и использования энергоносителей на основе ископаемого топлива [2, 3]. В отличие от запасов ископаемого топлива биомасса считается обильным, устойчивым и углеродно-нейтральным возобновляемым энергетическим ресурсом для производства биотоплив и большого количества ценных веществ и материалов [4].

Восстановительное каталитическое фракционирование (ВКФ) является относительно новым направлением в переработке растительной биомассы [5]. Этот подход позволяет объединить фракционирование лигноцеллюлозной биомассы, каталитическую деполимеризацию лигнина и стабилизацию низкомолекулярных продуктов [6]. ВКФ осуществляется в присутствии катализаторов на основе платиноидов или переходных металлов, закрепленных на устойчивых носителях в среде алифатических спиртов. Продуктом ВКФ биомассы является «лигниновая нефть», содержащая продукты деполимеризации лигнина и гемицеллюлоз, а целлюлоза остается в твердом остатке [7]. В процессе ВКФ спирты не только растворяют, но и восстанавливают промежуточные продукты термической фрагментации лигнина, снижая выходы продуктов реакций реполимеризации. Проведение ВКФ в спиртах в атмосфере водорода существенно увеличивает выход мономерных продуктов, по сравнению с фракционированием биомассы только в спиртах. Преимуществом метода

* Автор, с которым следует вести переписку.

ВКФ кроме одностадийности является получение с большим выходом определенного набора фенольных мономеров из лигнина, таких как пропил-, пропени- и пропанозамещенных метоксифенолов.

Наибольшей эффективностью в процессах восстановительной деполимеризации лигнина обладают бифункциональные катализаторы, содержащие кислотные и металлические активные центры, такие как Pt/C, Ni/C, Ru/C [8–10]. Использование в качестве подложки катализатора углеродных материалов имеет некоторые преимущества: они достаточно устойчивы в агрессивных кислотных и щелочных средах, а также имеют достаточно высокую площадь поверхности [11]. Среди этих носителей углеродные нанотрубки (УНТ) имеют низкую микропористость; поэтому каталитический процесс происходит на внешней, легкодоступной поверхности, и субстрат не должен диффундировать в поры [12].

Кроме того, один из важных параметров, которым должен обладать катализатор, – это стабильность в процессе гидрирования, которое проводят при повышенных температурах. Следует ожидать, что иридиевые и палладий-иридиевые катализаторы, нанесенные на углеродные нанотрубки (таунит), приготовленные гидротермальным методом, смогут преодолеть этот недостаток.

Цель данной работы – получение иридий и палладий-иридиевых катализаторов гидротермальным методом и исследование их в процессе восстановительного каталитического фракционирования древесины сосны.

Экспериментальная часть

Методика получения катализатора. В данной работе использовали: гексахлороиридат (IV) калия (синтезирован по методике, описанной в работе [13]); хлорид тетраамминпалладия (II) (синтезирован по методике [14]); соляная кислота – «ос.ч. 20-4»; тетрагидридоборат натрия – «х.ч»; гидроксид калия – «х.ч», аммиак водный «ос.ч. 23-5»; деионизованная вода, подготовленная с использованием системы очистки воды Direct-Q3 (Millipore, США).

Синтез катализаторов проводили в титановых автоклавах с фторопластовыми вкладышами, при температуре 180 °С.

Нанесение платиновых металлов осуществляли гидротермальным способом на углеродный материал на основе нанотрубок (УНТ) [14]. Углеродные носители предварительно обрабатывали в среде 0.05 М КОН при температуре 180 °С в течение 60 мин.

Методика гидротермального приготовления катализаторов Ir/C и Ir-Pd/C детально описана в работе [12]. В автоклав помещали навеску углеродного носителя (1г), добавляли свежеприготовленный раствор гексахлороиридата (IV) калия, полученный растворением заданной навески соли в деионизованной воде и 10.0 мл 1М раствора гидроксида калия. Навеску восстановителя (тетрагидридобората натрия) помещали в чашечку, размещенную на внутренней поверхности крышки автоклава. Автоклав герметизировали и нагревали в воздушном термостате в вертикальном положении в течение 40 мин до 180°С. После прогрева включали перемешивание, обеспечивая смешение фаз. По истечении 15 мин автоклав охлаждали проточной водой и вскрывали. Осадок в виде порошка черного цвета многократно промывали горячей дистиллированной водой, отделяя на центрифуге CR4000 (Centurion Scientific, UK) в течение 15 мин при 4000 об./мин. Материал сушили в условиях вакуума при температуре 80 °С.

Для получения биметаллического катализатора на ранее приготовленный материал Ir/C наносили палладий путем разложения хлорида тетраамминпалладия (II) в автоклаве [12]. Во фторопластовый реактор помещали навеску материала Ir/C, добавляли заданное количество хлорида тетраамминпалладия (II), заливали 20 см³ 0.05 М раствора КОН и герметизировали систему. В течение 15 мин проводили перемешивание при 25 °С, после чего автоклав помещали в нагретый до 180 °С термостат на 120 мин с постоянным перемешиванием. После эксперимента автоклав вскрывали, твердую фазу многократно промывали горячей деионизованной водой и сушили при 80 °С в условиях вакуума. Состав полученных катализаторов представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав полученных катализаторов

№ образца	Состав		
	Носитель	Ir, масс. %	Pd, масс. %
1	УНТ	5.0	–
2	УНТ	4.8	4.8

Методика гидрирования древесины березы и сосны. Процесс гидрирования осуществляли в автоклаве ChemRe SYStem R-201 (Корея) объемом 300 мл. В реактор загружали 60 мл этанола, 3.0 г субстрата и 0.3 г катализатора. Затем автоклав герметично закрывали и продували аргоном для удаления воздуха. Подавали водород, начальное давление которого составляло 4 МПа. Реакцию проводили при постоянном перемешивании со скоростью 1000 об./мин при температуре 250 °С в течение 3 ч. Скорость подъема температуры составляла 10 °С/мин, время выхода на требуемую температуру – 20–25 мин. Рабочее давление в реакторе составляло 10.0 МПа. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры газообразные продукты собирали в газометр, измеряли их объем и устанавливали состав методом газовой хроматографии. Затем продукты реакции количественно выгружали из автоклава вымыванием этанолом, полученную смесь жидких и твердых продуктов разделяли фильтрованием.

Твердый продукт промывали этанолом до тех пор, пока растворитель не становился бесцветным. Из жидкого продукта удаляли растворитель на ротационном испарителе, продукт доводили до постоянной массы сушкой под вакуумом (1 мм рт. ст.) при комнатной температуре. Выход жидких продуктов (α_1), выход твердого продукта (α_2), суммарный выход газообразных продуктов (α_3) и конверсию древесины (χ_d) определяли по формулам (1)–(4):

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

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

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

$$\chi_d = \frac{m_{исх}(z) + m_{кт}(z) - m_{тв}(z)}{m_{исх}(z)} \cdot 100\%, \quad (4)$$

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

Исследование продуктов гидрирования древесины березы и сосны. Состав газообразных продуктов древесины березы и сосны в сверхкритическом этаноле определяли методом ГХ на хроматографе «Кристалл 2000 М» («Хроматек», Россия) с детектором по теплопроводности. Газ-носитель гелий (расход – 15 мл/мин). Температура детектора – 170 °С. Для анализа CO и CH₄ использовали колонку с цеолитом NaX (3 м × 2 мм) в изотермическом режиме при температуре 60 °С. Анализ CO₂ 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.

Твердый продукт гидрирования древесины березы и сосны анализировали на содержание гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина. Содержание остаточного лигнина в твердом продукте устанавливали с использованием гидролиза 72% серной кислотой по методу Комарова [15], а содержание гемицеллюлозы – методом газовой хроматографии (ГХ) полученных гидролизатов [16]. Содержание и состав моносахаридов в гидролизатах определяли методом ГХ с использованием газового хроматографа VARIAN-450 GC с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонки ВФ-624мс длиной 30 м и внутренним диаметром 0.32 мм. Условия хроматографии: газ-носитель – гелий, температура инжектора – 250 °С, начальная температура колонки – 50 °С (5 мин), повышение температуры до 180 °С со скоростью 10 °С/мин, выдержка при 180 °С в течение 37 мин. Перед анализом гидролизат дериватизировали по методике [17] с получением триметилсилильных производных. В качестве внутреннего стандарта использовали сорбит. Пики идентифицировали по времени удерживания таутомерных форм моносахаридов. Целлюлозу определяли в твердых продуктах гидрирования льняной костры азотно-спиртовым методом (Кюршнера-Хоффера) [15].

Жидкие этанолрастворимые продукты некаталитического и каталитического гидрирования древесины сосны анализировали методом ГХ-МС с использованием хроматографа Agilent 7890А, снабженного

детектором селективных масс Agilent 7000A Triple Quad, 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 количественного определения выхода мономерных соединений использовали стандартные вещества, такие как гваякол, сириггол, 2-метокси-4-метилфенол, изоэвгенол, 4-этилгваякол, 4-аллил-2,6-диметоксифенол (Sigma-Aldrich), этилпальмитат (Tokyo Chem. Ind.). В качестве внутреннего стандарта использовали фенантрен.

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

Результаты и обсуждение

Особенности строения и структуры катализаторов подробно рассмотрены в работе [12]. В настоящей работе типичный катализатор Ir-Pd/УНТ, полученный последовательным восстановлением комплексных соединений иридия и палладия в гидротермальных условиях, был охарактеризован методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 1).

Углеродные нанотрубки имеют диаметр 40–70 нм и покрыты частицами платиновых металлов, имеющих сферическую форму. Частицы иридия имеют диаметр 4–8 нм, а палладия – от 10 до 40 нм. Далее данный катализатор был исследован в процессе восстановительного каталитического фракционирования древесины сосны.

Согласно данным, представленным в таблице 2, использование катализаторов приводит к снижению выхода газообразных продуктов (выход не превышает 3 мас.%) и увеличению выхода жидкого продукта до 56 мас.% при использовании биметаллического катализатора Pd-Ir-таунит. При использовании этого катализатора наблюдается снижение твердого продукта (41.3 мас.%) по сравнению с некаталитическим экспериментом (49.5 мас.%) и экспериментом с использованием монометаллического иридиевого катализатора, что говорит о вероятно большей активности биметаллического катализатора.

Результаты химического анализа (табл. 3) также подтверждают, что биметаллический катализатор Pd-Ir-таунит обладает большей каталитической активностью, что видно по выходам лигнина в твердом продукте. При использовании этого катализатора наблюдается наименьшее содержание лигнина (9.8 мас.%) в твердом продукте, при этом выявлено наиболее высокое содержание целлюлозы, составляющее 88 мас.%.

Согласно данным, представленным на рисунке 2, при гидрировании древесины сосны в случае каталитического и некаталитического процесса наблюдается высокая конверсия гемицеллюлоз (более 97 мас.%), что обусловлено низкой термической стабильностью галактоглоукоманнана – основного компонента гемицеллюлоз сосны [18]. Использование иридиевого катализатора повышает конверсию лигнина на 20 мас.%, тогда как применение палладий-иридиевого катализатора повышает конверсию лигнина на 35 мас.% в сравнении с некаталитическим экспериментом. Следует отметить, что использование катализаторов приводит к уменьшению конверсии целлюлозы на 3 и 6 мас.% для иридиевого и палладий-иридиевого катализатора соответственно.

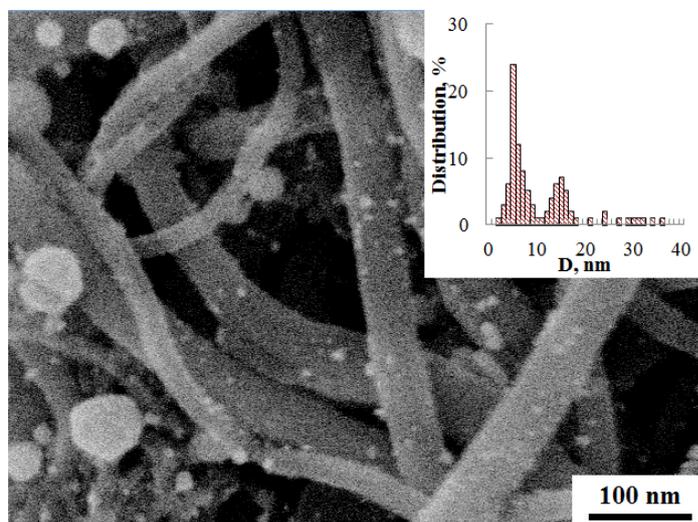


Рис. 1. СЭМ-изображение катализатора Ir-Pd-УНТ (4.8% масс. Ir, 4.8% масс. Pd)

Согласно данным, приведенным на рисунке 3, состав газообразных продуктов гидрирования древесины сосны состоит в основном из монооксида и диоксида углерода и метана. Использование катализаторов приводит к изменению соотношения между основными компонентами газообразных продуктов. Так, использование иридиевых и палладий-иридиевых катализаторов приводит к уменьшению содержания монооксида углерода и увеличению метана в газообразных продуктах гидрирования древесины сосны.

Результаты элементного анализа состава исходной древесины сосны и продуктов ее гидрирования приведены в таблице 4. Жидкие продукты каталитического гидрирования древесины сосны содержат меньше кислорода и больше водорода по сравнению с жидкими продуктами некаталитического гидрирования. Все это указывает на протекание процесса каталитической гидродеоксигенации лигнина, приводящей к образованию мономерных и димерных продуктов из лигнина [5, 19, 20]. Присутствие катализатора в реакционной среде интенсифицирует процессы гидродеоксигенации.

Таблица 2. Результаты некаталитического и каталитического гидрирования древесины сосны в сверхкритическом этаноле при 250 °С, 3 ч, P_{H2} = 10.0 МПа

Катализатор	Конверсия, мас.%	Выход продуктов, мас.%		Выход газов, мас.%			
		жидких	твердых	СО	СО ₂	СН ₄	Сумма
Без катализатора	50.5	44.9	49.5	2.4	2.8	0.4	5.6
Pd-Ir-таунит	58.7	55.9	41.3	0.8	1.4	0.6	2.8
Ir-таунит	47.5	46.2	52.5	0.3	0.9	0.1	1.3

Таблица 3. Химический состав твердых продуктов гидрирования образцов древесины сосны в сверхкритическом этаноле при 250 °С, 3 ч, P_{H2} = 10.0 МПа

Образец	Состав твердого продукта, мас.%		
	ГЦ	Лигнин	Целлюлоза
б/к	4.2	25.5	70.3
Pd-Ir-таунит	2.0	9.8	88.2
Ir-таунит	3.1	12.6	84.3

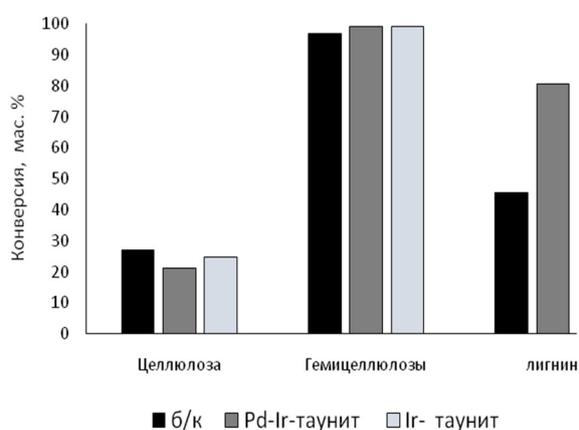


Рис. 2. Конверсия структурных компонентов древесины сосны в процессе гидрирования в сверхкритическом этаноле при 250 °С

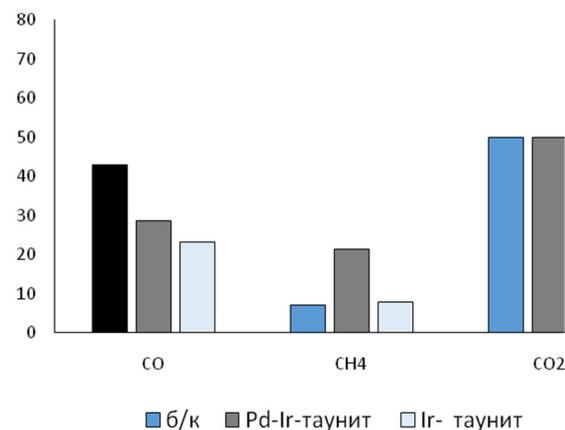


Рис. 3. Состав газообразных продуктов гидрирования древесины сосны в сверхкритическом этаноле при 250 °С, 3 ч, P_{H2} = 10.0 МПа

Таблица 4. Элементный состав жидких продуктов гидрирования образцов древесины сосны в сверхкритическом этаноле при 250 °С, 3 ч, P_{H2} = 10.0 МПа

Образец	С, мас.%	Н, мас.%	О, мас.%
Исходная сосна	49.2	6.0	44.8
Гидрирование б/к	62.1	7.2	30.7
Pd-Ir-таунит	63.2	7.7	29.1
Ir-таунит	62.8	7.5	29.7

Использование иридиевых и иридий-палладиевых катализаторов в процессе гидрирования древесины сосны в сверхкритическом этаноле приводит увеличению выходов мономерных метоксифенолов (табл. 5). При гидрировании древесины сосны основными монофенольными компонентами являются 4-пропенилгваякол и 4-пропилгваякол. При гидрировании в отсутствие катализатора преобладает 4-пропенилгваякол (6.4 мас.%). Использование катализаторов приводит к насыщению двойной связи 4-пропенилгваякола, что вызывает увеличение выходов 4-пропилгваякола (до 14 мас.%). Кроме того, использование катализаторов ведет к промотированию разрыва реакционноспособных β -O-4 и C-C связей, что создает общее увеличение выходов монофенольных компонентов [21]. Хроматограмма ГХ-МС этанолрастворимых жидких продуктов гидрирования древесины сосны с катализатором Ir/таунит, полученных при температуре при 250 °С и продолжительности 3 ч, представлена на рисунке 4.

Максимальный выход мономерных метоксифенолов (до 22 мас.%) наблюдается при использовании палладий-иридиевого катализатора. Известно, что биметаллические системы обладают большей каталитической активностью за счет синергетического эффекта [22]. Например, биметаллический катализатор Pd/Zn/C продемонстрировал высокую эффективность в деполимеризации нативного лигнина древесины тополя в среде метанола и способствовал образованию 4-пропилгваякола и 4-пропилсирингола как основных продуктов, обеспечивая общий выход мономеров 54 мас.% [22].

Помимо мономерных метоксифенолов из лигнина в жидком продукте были обнаружены соединения, образующиеся из углеводной части древесины. Их групповой состав представлен в таблице 6. В присутствии катализаторов основными соединениями являются фуранпроизводные компоненты (2-фуранметанол, тетрагидро-2-фуранметанол, 2,5-диметилфуран и т.п.).

Таблица 5. Выход мономерных соединений в жидких продуктах гидрирования древесины сосны в сверхкритическом этаноле при 250 °С, 3 ч, $P_{H_2} = 10.0$ МПа

Соединение	Содержание, мас.%*		
	б/кт	Ir-таунит	Pd-Ir-таунит
4-пропенилгваякол	6.4	2.8	4.5
4-пропилгваякол	1.7	11.3	14.4
4-пропилсирингол	–	–	0.1
4-этилсирингол	–	0.1	0.3
4-пропанолсирингол	–	0.1	0.2
Остальные метоксифенолы	0.7	1.2	2.1
Итого	8.8	15.5	21.6

- На массу лигнина Класона

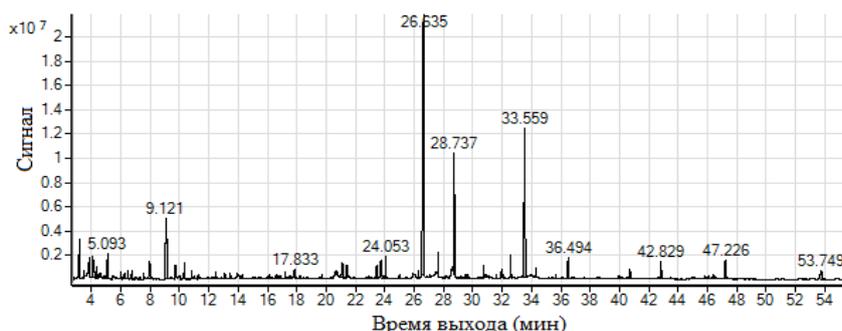


Рис. 4. Хроматограмма ГХ-МС этанолрастворимых жидких продуктов гидрирования древесины сосны с катализатором Ir/таунит

Таблица 6. Групповой состав жидких продуктов гидрирования образцов древесины сосны в сверхкритическом этаноле

Наименование	Содержание, мас.%*		
	б/к	Ir- таунит	Pd-Ir-таунит
Производные фурана	–	9.6	15.8
Спирты, кетоны	1.7	1.0	0.8
Эфиры карбоновых кислот	1.0	–	0.8
Остальные	0.8	1.3	2.8
Всего	3.5	11.9	20.2

* На массу углеводной части древесины.

Заключение

Проведены испытания полученных в гидротермальной среде катализаторов Ir и – Pd-Ir, нанесенных на УНТ таунит. Показано, что биметаллической катализатор Pd-Ir-таунит обладает большей активностью по сравнению с монометаллическим катализатором.

С использованием этого катализатора выход мономерных меткосифенолов из лигнина достигает 22 мас.%, при этом основным мономером является 4-пропилгваякол с выходом до 14 мас.%. Кроме того, с использованием Pd-Ir-таунит достигается высокий выход фурановых производных до 16 мас.%.

Этот катализатор не оказывает существенного влияния на конверсию целлюлозы и гемицеллюлоз, но приводит к увеличению конверсии лигниновой составляющей биомассы.

Таким образом, было продемонстрировано, что биметаллический Pd-Ir-содержащий катализатор, нанесенный на УНТ таунит, может быть использован в процессе восстановительного каталитического фракционирования биомассы.

Финансирование

Работа выполнена в рамках бюджетного плана № 0287-2021-0017 Института химии и химической технологии СО РАН с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Jindal M., Uniyal P., Thallada B. Reductive catalytic fractionation as a novel pretreatment/lignin-first approach for lignocellulosic biomass valorization: A review // *Bioresource Technology*. 2023. Vol. 385. 129396.
2. Zhang Y. et al. Production of jet and diesel biofuels from renewable lignocellulosic biomass // *Applied Energy*. 2015. Vol. 150. Pp. 128–137.
3. Zhang X. et al. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbon fuel over supported Ni-based catalysts // *Applied Energy*. 2018. Vol. 227. Pp. 73–79.
4. Oh S., Ahn S.-H., Choi J.W. Effect of Different Zeolite Supported Bifunctional Catalysts for Hydrodeoxygenation of Waste Wood Bio-oil // *Journal of the Korean Wood Science and Technology*. 2019. Vol. 47(3). Pp. 344–359.
5. Miroshnikova A.V. et al. Reductive Catalytic Fractionation of Lignocellulosic Biomass: A New Promising Method for Its Complex Processing // *Catalysis in Industry*. 2022. Vol. 14(2). Pp. 231–250.
6. Kuznetsov B.N. et al. Fractionation of Birch Wood by Integrating Alkaline-Acid Treatments and Hydrogenation in Ethanol over a Bifunctional Ruthenium Catalyst // *Catalysts*, 2021. Vol. 11. 1362. <https://doi.org/10.3390/catal11111362>.
7. Li Y. et al. Hydrogen-Transfer Reductive Catalytic Fractionation of Lignocellulose: High Monomeric Yield with Switchable Selectivity // *Angewandte Chemie International Edition*. 2023. Vol. 62(32). e202307116.
8. Van den Bosch S. et al. Tuning the lignin oil OH-content with Ru and Pd catalysts during lignin hydrogenolysis on birch wood // *Chemical Communications*. 2015. Vol. 51(67). Pp. 13158–13161.
9. Zhang K. et al. Sequential utilization of bamboo biomass through reductive catalytic fractionation of lignin // *Bioresource Technology*. 2019. Vol. 285. 121335.
10. Van den Bosch S. et al. Reductive lignocellulose fractionation into soluble lignin-derived phenolic monomers and dimers and processable carbohydrate pulps // *Energy & Environmental Science*. 2015. Vol. 8(6). Pp. 1748–1763.
11. Shah A.A. et al. The Role of Catalysts in Biomass Hydrothermal Liquefaction and Biocrude Upgrading // *Processes*. 2022. Vol. 10. 207. <https://doi.org/10.3390/pr10020207>.
12. Borisov R.V. et al. Hydrothermal synthesis of Ir and Ir-Pd nanoparticles on carbon nanotubes // *Russian Chemical Bulletin*. 2022. Vol. 71(6). Pp. 1164–1172.
13. Borisov R.V. et al. Characterization of Metallic Iridium Nanoparticles Synthesized under Hydrothermal Conditions // *Inorganic Materials*. 2022. Vol. 58(2). Pp. 215–222.
14. Borisov R.V., Belousov O.V., Zhizhaev A.M. Synthesis of Pd, Pt, and Pd–Pt Nanoparticles on Carbon Nanotubes under Hydrothermal Autoclave Conditions // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020. Vol. 65(10). Pp. 1623–1629.
15. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1991. 321 с.
16. Sjöström E., Alén R. *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1999.

17. Ruiz-Matute A.I. et al. Derivatization of carbohydrates for GC and GC-MS analyses // *Journal of Chromatography B*. 2011. Vol. 879(17). Pp. 1226–1240.
18. Werner K., Pommer L., Broström M. Thermal decomposition of hemicelluloses // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2014. Vol. 110. Pp. 130–137.
19. Schutyser W. et al. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading // *Chemical Society Reviews*. 2018. Vol. 47(3). Pp. 852–908.
20. Chikunov A.S. et al. Hydrogenolysis of birch ethanol-lignin in supercritical ethanol over Ru and Ni catalysts bifunctional supported on oxidized carbon // *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2018. Vol. 11(1). Pp. 131–150.
21. Taran O.P. et al. Reductive Catalytic Fractionation of Spruce Wood over Ru/C Bifunctional Catalyst in the Medium of Ethanol and Molecular Hydrogen // *Catalysts*. 2022. Vol. 12. 1384. <https://doi.org/10.3390/catal12111384>.
22. Parsell T. et al. A synergistic biorefinery based on catalytic conversion of lignin prior to cellulose starting from lignocellulosic biomass // *Green Chemistry*. 2015. Vol. 17(3). Pp. 1492–1499.

Поступила в редакцию 19 апреля 2024 г.

После переработки 29 мая 2024 г.

Принята к публикации 4 октября 2024 г.

Kazachenko A.S.^{1,2*}, Borisov R.V.^{1,2}, Miroshnikova A.V.^{1,2}, Baryshnikov S.V.¹, Selezneva O.S.¹, Skripnikov A.M.^{1,2}
HYDROGENATION OF PINE WOOD IN SUPERCRITICAL ETHANOL WITH IR AND Pd-Ir CATALYSTS

¹ Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS", Akademgorodok st., 50/24, Krasnoyarsk, 660036, Russia, leo_lion_leo@mail.ru

² Siberian Federal University, Svobodny ave., 79, Krasnoyarsk, 660041, Russia

Iridium and palladium-iridium catalysts on carbon nanotubes were obtained by the hydrothermal method. The effect of the resulting catalysts on the yield and composition of pine wood hydrogenation products obtained in supercritical ethanol was studied. The influence of iridium and iridium-palladium catalysts in the process of hydrogenation of pine wood has been established. The use of iridium-palladium catalysts in the process of hydrogenation of pine wood leads to an increase in its conversion by 8 wt.%, the yield of liquid products by 11 wt.%, while reducing the yield of solid products by 8 wt.% and gaseous products by 3 wt.%. In the presence of catalysts during the hydrogenation of pine wood, the yield of monomeric methoxyphenols increases to 22.0 wt.%.

Keywords: hydrogenation, pine, Palladium, iridium, carbon nanotubes, reductive catalytic fractionation.

For citing: Kazachenko A.S., Borisov R.V., Miroshnikova A.V., Baryshnikov S.V., Selezneva O.S., Skripnikov A.M. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2024, no. 4, pp. 380–388. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20240415086.

References

1. Jindal M., Uniyal P., Thallada B. *Bioresource Technology*, 2023, vol. 385, 129396.
2. Zhang Y. et al. *Applied Energy*, 2015, vol. 150, pp. 128–137.
3. Zhang X. et al. *Applied Energy*, 2018, vol. 227, pp. 73–79.
4. Oh S., Ahn S.-H., Choi J.W. *Journal of the Korean Wood Science and Technology*, 2019, vol. 47(3), pp. 344–359.
5. Miroshnikova A.V. et al. *Catalysis in Industry*, 2022, vol. 14(2), pp. 231–250.
6. Kuznetsov B.N. et al. *Catalysts*, 2021, vol. 11, 1362. <https://doi.org/10.3390/catal11111362>.
7. Li Y. et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, vol. 62(32), e202307116.
8. Van den Bosch S. et al. *Chemical Communications*, 2015, vol. 51(67), pp. 13158–13161.
9. Zhang K. et al. *Bioresource Technology*, 2019, vol. 285, 121335.
10. Van den Bosch S. et al. *Energy & Environmental Science*, 2015, vol. 8(6), pp. 1748–1763.
11. Shah A.A. et al. *Processes*, 2022, vol. 10, 207. <https://doi.org/10.3390/pr10020207>.
12. Borisov R.V. et al. *Russian Chemical Bulletin*, 2022, vol. 71(6), pp. 1164–1172.
13. Borisov R.V. et al. *Inorganic Materials*, 2022, vol. 58(2), pp. 215–222.
14. Borisov R.V., Belousov O.V., Zhizhaev A.M. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, vol. 65(10), pp. 1623–1629.

* Corresponding author.

15. Obolenskaya A.V., Yel'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy: uchebnoye posobiye dlya vuzov*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose: a textbook for universities]. Moscow, 1991, 320 p. (in Russ.).
16. Sjöström E., Alén R. *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1999.
17. Ruiz-Matute A.I. et al. *Journal of Chromatography B*, 2011, vol. 879(17), pp. 1226–1240.
18. Werner K., Pommer L., Broström M. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, vol. 110, pp. 130–137.
19. Schutyser W. et al. *Chemical Society Reviews*, 2018, vol. 47(3), pp. 852–908.
20. Chikunov A.S. et al. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2018, vol. 11(1), pp. 131–150.
21. Taran O.P. et al. *Catalysts*, 2022, vol. 12, 1384. <https://doi.org/10.3390/catal12111384>.
22. Parsell T. et al. *Green Chemistry*, 2015, vol. 17(3), pp. 1492–1499.

Received April 19, 2024

Revised May 29, 2024

Accepted October 4, 2024

Сведения об авторах

Казаченко Александр Сергеевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии природного органического сырья, leo_lion_leo@mail.ru

Борисов Роман Владимирович – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории гидрометаллургических процессов, roma_boris@list.ru

Мирошникова Ангелина Викторовна – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химии природного органического сырья, miroshnikova35@gmail.com

Барышников Сергей Викторович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии природного органического сырья, leo_lion_leo@mail.ru

Селезнева Ольга Сергеевна – аспирант, инженер лаборатории химии природного органического сырья, olihgff@gmail.com

Скрипников Андрей Михайлович – младший научный сотрудник лаборатории химии природного органического сырья, and-skripnikov@yandex.ru

Information about authors

Kazachenko Aleksandr Sergeevich – candidate of chemical sciences, Senior Researcher, Laboratory of Chemistry of Natural Organic Raw Materials, leo_lion_leo@mail.ru

Borisov Roman Vladimirovich – candidate of chemical sciences, Researcher, Laboratory of Hydrometallurgical Processes, roma_boris@list.ru

Miroshnikova Angelina Viktorovna – candidate of chemical sciences, Researcher, Laboratory of Chemistry of Natural Organic Raw Materials, miroshnikova35@gmail.com

Baryshnikov Sergey Viktorovich – candidate of chemical sciences, Senior Researcher, Laboratory of Chemistry of Natural Organic Raw Materials, leo_lion_leo@mail.ru

Selezneva Olga Sergeevna – Postgraduate Student, Engineer, Laboratory of Chemistry of Natural Organic Raw Materials, olihgff@gmail.com

Skripnikov Andrey Mikhailovich – Junior Researcher, Laboratory of Chemistry of Natural Organic Raw Materials, and-skripnikov@yandex.ru