

ON THE ISSUE OF THE TRANSFER OF AGRICULTURAL LANDS TO LANDS OF OTHER CATEGORIES

M.A. Kerbunova

***Abstract.** The article examines the essence of agricultural land. It provides information that must be reflected in the application for transfer of land from one category to another. It specifies the methods of transferring agricultural land to other categories and cases of refusal in this procedure. It presents the regulatory framework for the issue under consideration.*

***Keywords:** land plot, land use, agriculture, agricultural land, land category.*

Об авторе:

КЕРБУНОВА Марина Андреевна – магистрант, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», E-mail: marina.kerbunova-98@yandex.ru.

About the author:

KERBUNOVA Marina Andreevna – Master's student, Tver State Technical University, E-mail: marina.kerbunova-98@yandex.ru.

УДК 662.71

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛИГНИНА КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ И АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Е.Б. Кулебакина, Е.Д. Терешина

© Кулебакина Е.Б., Терешина Е.Д., 2024

***Аннотация.** В статье приведены результаты экспериментов по каталитической деполимеризации лигнина. Установлен состав жидкой фазы и подобран наиболее эффективный катализатор. В качестве катализаторов использовались системы, нанесенные на природный углеродный материал – шунгит. Катализаторы показали высокую эффективность в процессе получения фенольных и ароматических соединений.*

Ключевые слова: лигнин, деполимеризация, фенолы, ароматические углеводороды, катализатор.

Лигнин (рис. 1) – сложный (сетчатый) ароматический природный полимер, входящий в состав наземных растений, продукт биосинтеза. Лигнин расположен в клеточных стенках и межклеточном пространстве растений и скрепляет целлюлозные волокна.

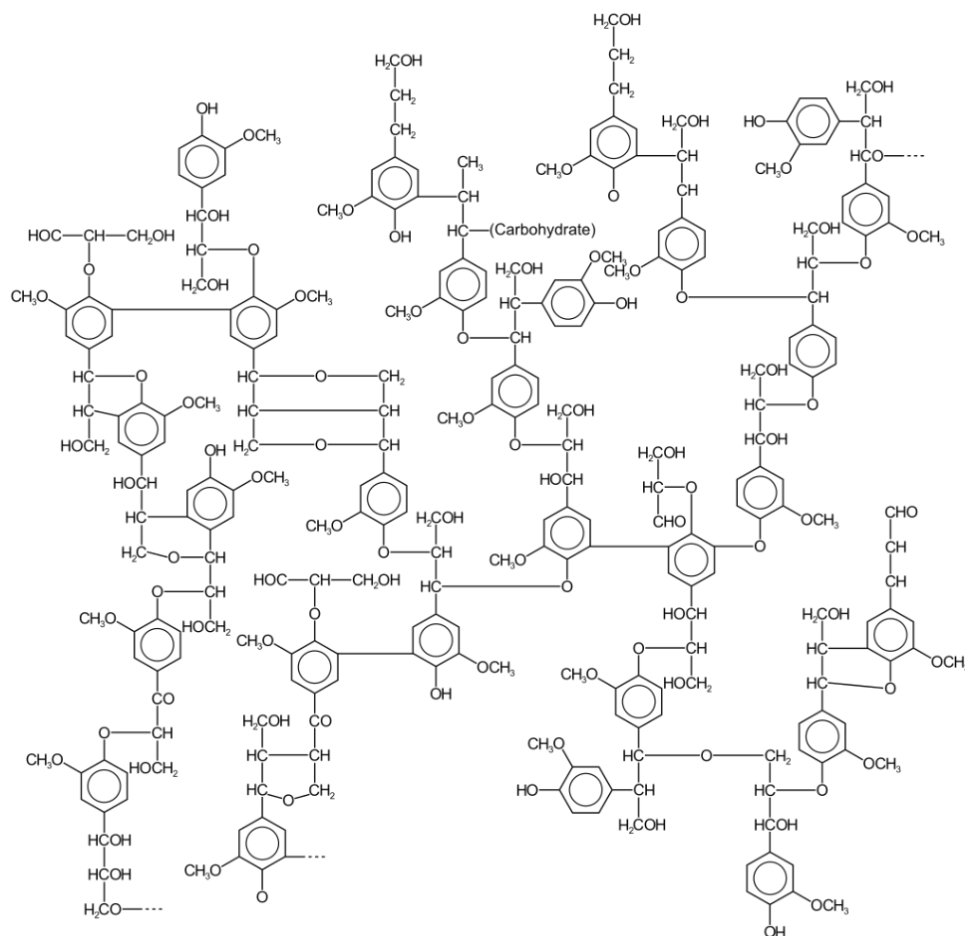


Рис. 1. Возможная молекулярная структура лигнина

Лигнин занимает пространство клеточной стенки растений, заполняя объем вокруг ветвей и цепи гемицеллюлозы и целлюлозы. Он ковалентно связан с гемицеллюлозой, в результате чего составляет лигноцеллюлозную матрицу, а следовательно, и всю итоговую структуру растения. Вместе с гемицеллюлозами лигнин определяет механическую прочность стволов и стеблей, а также обеспечивает герметичность клеточных стенок (для воды и питательных веществ) и благодаря содержащимся в нем красителям определяет цвет одревесневшей ткани [1, 2].

При нормальных условиях лигнин плохо растворяется в воде и органических растворителях. В химических технологиях и в окружающей среде он может участвовать в самых разнообразных химических реакциях и превращениях. Обладает биологической активностью [3, 4].

При повышенном давлении и температуре лигнин, особенно во влажном состоянии, проявляет пластические свойства.

Деполимеризация лигнина осуществлялась в реакторе высокого давления Parr-5000 (Parr Instrument, США). Ячейка реактора объемом 50 мл оснащена магнитной мешалкой, датчиками давления и температуры, штуцерами для подачи газа и отбора проб. Процесс деполимеризации проводился в среде пропанола-2 в присутствии водорода при температуре 250 °С и давлении водорода 3,0 МПа. После нагрева реакционной смеси давление составило 5,9–6,0 МПа. Так как процесс деполимеризации лигнина является каталитическим, в работе были использованы различные катализаторы (табл. 1).

Таблица 1

Удельная площадь поверхности по БЭТ
использованных катализаторов

Обозначение	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$
Шунгит прокаленный	17
5%Ni / шунгит (ацетат)	8
5%Ni / шунгит (нитрат)	10
10%Ni / шунгит (нитрат) восстановленный	9

Анализ реакционной смеси проводился методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Примеры хроматограмм и времена удержания компонентов жидкой фазы представлены в табл. 2 и на рис. 2–5.

Таблица 2

Данные газовой хромато-масс-спектрометрии

№ пика	Вещество	Время выхода, мин
1	2-пропанон (ацетон)	10,098
2	2-пропанол	10,234
3	Бензол	15,050
4	Анизол	24,180
5	6-этил-2-метилдекан	30,965

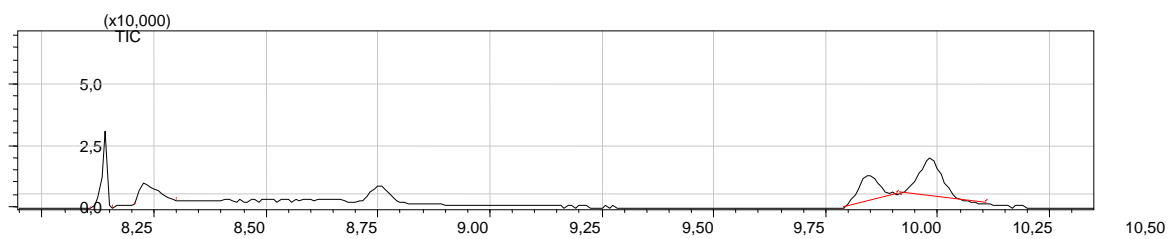


Рис. 2. Пики № 1 и 2

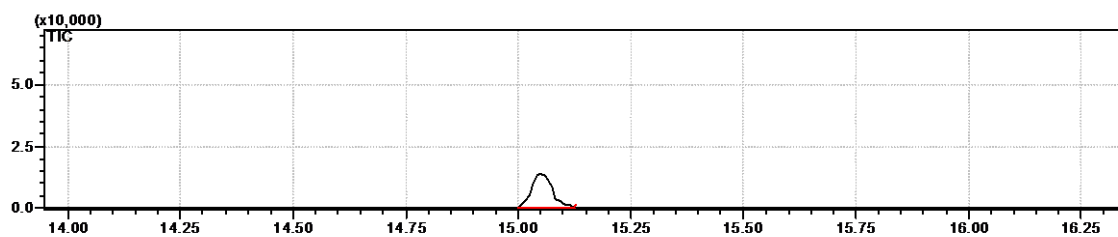


Рис. 3. Пик № 3

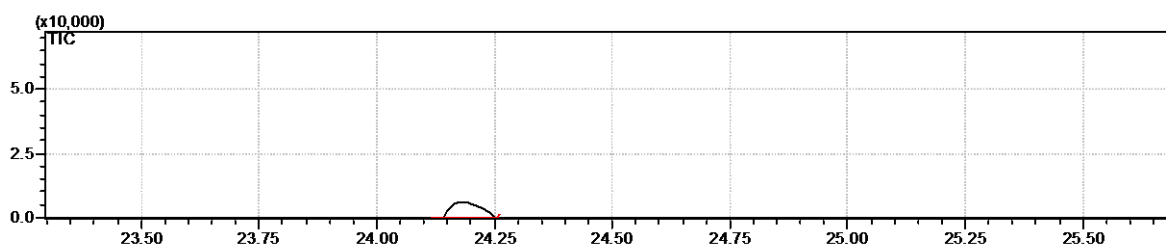


Рис. 4. Пик № 4

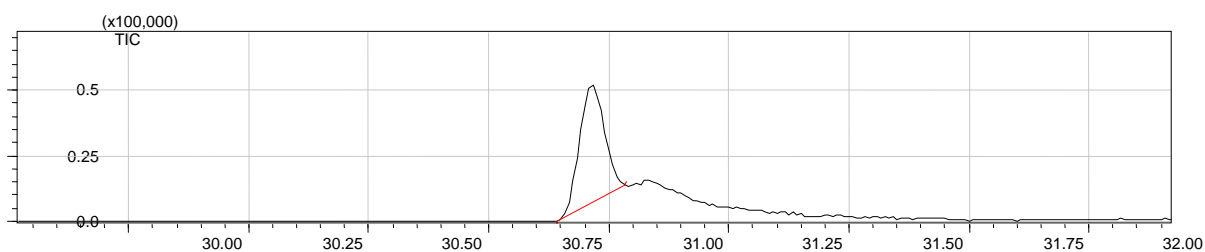


Рис. 5. Пик № 5

Эффективность катализаторов исследовалась по следующим параметрам: конверсии лигнина (1), селективности по фенольным (2) и ароматическим соединениям (3):

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100 \% ; \quad (1)$$

$$S_{\text{фенол}} = \frac{\sum S_{\text{ph}}}{\sum S} \cdot 100 \% ; \quad (2)$$

$$S_{\text{аром}} = \frac{\sum S_{\text{ар}}}{\sum S} \cdot 100 \% , \quad (3)$$

где X – конверсия лигнина, %;

m_0 – начальная масса лигнина, г;

m – масса лигнина после опыта, г;

$S_{\text{фенол}}$ – селективность по фенольным соединениям, %;

$\sum S_{\text{ph}}$ – сумма площадей пиков, относящихся к фенольным соединениям;

$\sum S$ – сумма площадей пиков всех продуктов;

$S_{\text{аром}}$ – селективность по ароматическим соединениям, %;

$\sum S_{\text{ар}}$ – сумма площадей пиков, относящихся к ароматическим соединениям.

Анализ жидкой фазы показал, что при деполимеризации лигнина образуются модифицированные алканы, фенольные и ароматические соединения. При этом в реакционной смеси присутствует пропанол-2, который является растворителем, и ацетон – продукт дегидрирования пропанола-2. Таким образом, растворитель служит не только средой для проведения реакции, но и дополнительным источником водорода. Водород, в свою очередь, расходуется как на разрыв C_{α} -O, O-CH₃, C_{α} -C_β, β-O-4, β-1 и β-5 связей в молекуле лигнина, так и на дальнейшее превращение олиго- и мономеров. Одним из таких превращений может быть процесс деоксигенации фенольных соединений с образованием ароматики.

Результаты экспериментов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Использованные в работе катализаторы и их характеристики

Катализатор	X, %	$S_{\text{фенол}}$, %	$S_{\text{аром}}$, %
Шунгит прокаленный	96	25,1	1,2
5%Ni / шунгит (ацетат)	94	11,3	10,8
5%Ni / шунгит (нитрат)	90	8,2	14,1
10%Ni / шунгит (нитрат) восстановленный	72	5,4	25,3

На основании полученных результатов было выявлено, что носитель (шунгит) обладает высокой каталитической активностью в деполимеризации лигнина. Помимо углерода, он содержит оксиды кремния и алюминия, а также оксиды щелочных, щелочноземельных металлов, оксиды железа и марганца. Эти соединения проявляют кислотно-основные каталитические свойства, которые эффективно участвуют в разрыве С-С и С-О связей. После нанесения никеля активность катализаторов снижается в связи с уменьшением площади их поверхности (см. табл. 1). При этом присутствие никеля катализирует процессы деоксигенации, увеличивая селективность, а следовательно, и повышая выход ароматических соединений (бензола и толуола). Наибольшая конверсия и селективность к фенольным соединениям была отмечена для шунгита. Наибольшая селективность к ароматическим соединениям наблюдалась для восстановленного никельсодержащего катализатора. Однако в связи с достаточно низкой активностью последнего необходимо проводить дальнейшее исследование и модификацию катализаторов с целью увеличения площади поверхности и количества каталитически активных центров. Полученные при деполимеризации лигнина соединения могут в дальнейшем использоваться для различных целей, в частности, в качестве реагентов химического синтеза, топливных присадок и т. д. Результаты работы позволят разработать технологию переработки лигнина и тем самым сократить уровень отходов древесной и бумажной промышленности.

Библиографический список

1. Химия древесины / под ред. Б.Л. Браунинга. М.: Лесная промышленность, 1967. 415 с.
2. Боголицын К.Г., Лунин В.В. Физическая химия лигнина. М.: Академкнига, 2010. 489 с.
3. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 1978. 368 с.
4. Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment / Karagöz S. [et al.] // Fuel. 2005. V. 84. P. 875–884.

CATALYTIC DEPOLYMERIZATION OF LIGNIN FOR PRODUCING PHENOLIC AND AROMATIC COMPOUNDS

E.B. Kulebakina, E.D. Tereshina

***Abstract.** The article presents the results of experiments on catalytic depolymerization of lignin. The composition of the liquid phase was determined and the most effective catalyst was selected. Systems applied to a natural carbon material, shungite, were used as catalysts. The catalysts showed high efficiency in the process of obtaining phenolic and aromatic compounds.*

***Keywords:** lignin, depolymerization, catalyst, phenols, aromatic hydrocarbons, catalyst.*

Об авторе:

КУЛЕБАКИНА Екатерина Борисовна – бакалавр, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: kylebakina73@mail.ru

ТЕРЕШИНА Екатерина Денисовна – бакалавр, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: t3reshinaekaterina@yandex.ru

About the authors:

KULEBAKINA Ekaterina Borisovna – Bachelor's degree, Tver State Technical University, Tver. E-mail: kylebakina73@mail.ru

TERESHINA Ekaterina Denisovna – Bachelor's degree, Tver State Technical University, Tver. E-mail: t3reshinaekaterina@yandex.ru