
КАТАЛІТИЧНИЙ ПІРОЛІЗ ЛІГНОЦЕЛЮЛОЗНОЇ БІОМАСИ ТА ЇЇ МОДЕЛЬНИХ ФЕНОЛЬНИХ КОМПОНЕНТІВ НА ПОВЕРХНІ НАНОРОЗМІРНИХ ОКСИДІВ

*Т.В. Кулик, Н.С. Настасієнко, Б.Б. Паляниця,
К.С. Кулик, М.Т. Картель*

<https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.444.241>

Розвиток технології піролізу із застосуванням нанокаталізаторів для конверсії біомаси є одним з найбільш перспективних підходів у галузі виробництва біопалива, олеохімікатів та напівпродуктів для промислового органічного синтезу [1, 2], що дозволить виробляти широкий асортимент полігамної продукції з доступної недорогої лігноцелюлозної біомаси, джерелом якої можуть бути відходи сільськогосподарської [3], паперової [4] та харчової промисловості [5]. Вартість виробництва такої продукції може бути знижена завдяки застосуванню технологій каталітичного піролізу та використанню відновлюваної нехарчової сировини. Крім того, технології, засновані на гетерогенному каталізі не вимагають утилізації небезпечних розчинників і характеризуються меншим споживанням енергії, оскільки каталітичні реакції відбуваються за значно нижчих температур [1, 6].

Дешевим джерелом нехарчових сировинних ресурсів можуть бути відходи виробництва ріпакової олії. Насіння ріпаку містить 48—52 % олії, яку використовують для харчових цілей, у косметичці, хімічній та фармацевтичній промисловості, а також для виробництва біопалива [7]. За хімічною природою олія ріпаку — це суміш складних ефірів гліцеролу і жирних кислот, головним чином пальмітинової, стеаринової, олеїнової, лінолевої та ліноленової [7]. Провідними світовими виробниками ріпаку сьогодні є Китай, Канада та Індія. В Україні в останні роки виробництво ріпаку сягало 2,2 млн т [8]. За 2016/2017 рік на світовий ринок було поставлено 1,2 млн т ріпаку. Зростання експорту ріпаку свідчить про стабільно високий рівень попиту на нього у світі [9].

Україна на сьогодні залишається переважно постачальником сировини [10]. Тому постає необхідність забезпечення переробки ріпаку в межах держави для створення продукції з більшою доданою вартістю [10]. Відходи виробництва ріпакової олії, зокрема шрот і макуха, крім використання як кормів для худоби, також можуть слугувати сировиною для конверсії в цін-

ні хімікати. Ріпакова макуха (РМ) є джерелом великої кількості біологічно активних сполук. Вона містить від 30—42 % білка, який має підвищену кількість метіоніну та цистину, а також значну кількість лізину і дещо меншу триптофану [11]. Вміст ліпідів у РМ становить 7,5—7,2 %, причому до їх складу входять такі поліненасичені жирні кислоти, як олеїнова (13,25 %), лінолева (7,33 %) та ліноленова (3,62 %) [11]. Вуглеводний склад РМ формують цукроза, глюкоза та фруктоза [11].

У насінні ріпаку представлено ряд фенольних сполук, вміст яких може сягати 8 %. Серед них є й вільні фенольні кислоти, загальна кількість яких у ріпаковому шроті становить 0,2—12,8 г/кг [12]. Однією з них є ферулова кислота (ФК) [12], яка має високі антиоксидантні властивості [13] та внаслідок цього — великий потенціал для застосування в медицині і косметології [14, 15]. ФК часто трапляється серед продуктів попередньої переробки лігноцелюлозної сировини [16, 17]. Вона може утворюватися з лігніну [16], який є потенційним джерелом великої кількості ароматичних сполук [18]. Зважаючи на складну будову лігніну та відсутність повних знань про механізми, які мають місце при його переробці, ФК може слугувати модельним компонентом [19] при дослідженні каталітичних перетворень біомаси, багатой на лігнін.

Тому дослідження каталітичних термічних перетворень лігноцелюлозної біомаси та ФК, як модельної компоненти лігноцелюлози, є важливими для розроблення екологічно чистих та економічно обґрунтованих технологій виробництва великого спектру цінних ароматичних сполук.

Експериментальна частина

Матеріали. Нанорозмірний CeO_2 (99,5 %, $S_{\text{Ar}} = 71 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{av}} \approx 15\text{—}30 \text{ нм}$, Alfa Aesar), попередньо прогрітий при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год. Нанорозмірні оксидні матеріали SiO_2 , ($S_{\text{Ar}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{av}} \approx 9,6 \text{ нм}$), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ($S_{\text{Ar}} = 207 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{av}} \approx 11,4 \text{ нм}$, 1,2 % Al_2O_3 , кількість атомів алюмінію в поверхневому шарі становила 6,2 %) та $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ($S_{\text{Ar}} = 156 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{av}} \approx 20,6 \text{ нм}$, 14 % TiO_2 , кількість атомів титану в поверхневому шарі становила 7,8 %) [20], синтезовані на дослідно-експериментальному заводі Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйко НАН України (м. Калуш, Україна). Високодисперсні кремнезему (SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) були прогріті при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 годин для видалення адсорбованих органічних речовин. Низку нанокомпозитів $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ з різним вмістом наночастинок діоксиду церію на поверхні кремнезему від 6 до 24 % — SiCe1 ($S_{\text{Ar}} = 265 \text{ м}^2/\text{г}$, 6,6 % CeO_2 , середній розмір нанокристалів CeO_2 $d_{\text{av}} \approx 5 \text{ нм}$), SiCe2 ($S_{\text{Ar}} = 230 \text{ м}^2/\text{г}$, 12,3 % CeO_2 , $d_{\text{av}} \approx 5 \text{ нм}$), SiCe4 ($S_{\text{Ar}} = 225 \text{ м}^2/\text{г}$, 23,3 % CeO_2 , $d_{\text{av}} \approx 5 \text{ нм}$) було синтезовано методом молекулярного нашарування з використанням високодисперсного кремнезему та ацетилацетонату церію ($[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}]_3\text{Ce}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) [21].

Ріпакову макуху (*Camelina Sativa*) було використано як зразок лігноцелюлозної сировини з високим вмістом тригліцеридів, за модельний компонент лігніну взято ферулову кислоту (99,5 %, Alfa Aesar).

Для дослідження було одержано механічні суміші біомаси з нанорозмірними оксидами (SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ і $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) та нанокompозитами ($\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$). Зразки отримано механохімічною активацією двома способами: 1) перетиранням наважок в агатовій ступці; 2) перемішуванням наважок у шаровому млині протягом 5 хв.

Серію зразків ФК/ CeO_2 з концентраціями ФК 0,1; 0,3; 0,6; 0,9 та 1,2 ммоль/г одержано просочуванням наважки CeO_2 (масою 100 мг) розчином кислоти ($V = 2$ мл) відповідної концентрації в етанолі (96 %). Отримані суспензії перемішували і сушили на відкритому повітрі за кімнатної температури.

Методи. ІЧ-спектри одержано за допомогою приладу з фур'є-перетворенням Thermo Nicolet NEXUS у режимі дифузного відбиття. Роздільна здатність становила 4 см^{-1} , швидкість сканування $0,5 \text{ см/с}$. Для ІЧ-спектроскопічних досліджень зразки CeO_2 та ФК/ CeO_2 змішували з KBr у співвідношенні 1:10. Чисту ФК змішували з KBr у співвідношенні 1:100.

ТПД МС-експеримент виконували на монополюсному мас-спектрометрі MX-7304A (Суми, Україна) з іонізацією електронами, переобладнаному для проведення термодесорбційних вимірювань. Зразок масою 10—20 мг поміщали в кварцмолібденову ампулу і відкачували за кімнатної температури до тиску $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ Па. Швидкість програмованого лінійного нагріву становила $0,17 \text{ }^\circ\text{C/с}$. Нагрівання проводили від кімнатної температури до $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Реєстрація мас-спектрів здійснювали в діапазоні 1—210 а.о.м.

Результати та їх обговорення

Дослідження піролізу лігноцелюлозної біомаси (РМ). З метою оцінки каталітичної конверсії РМ в присутності нанорозмірних оксидів з різною природою активних центрів поверхні було проведено порівняльний аналіз P/T кривих (рис. 1). Виявилося, що за ефективністю конверсії біомаси в леткі продукти, досліджені оксиди можна розмістити в такий ряд: $\text{SiO}_2 > \text{TiO}_2/\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 > \text{CeO}_2/\text{SiO}_2$. Таке порівняння є можливим, оскільки наважки зразків для ТПД МС досліджень бралися однакові.

Було досліджено зразки нанокompозитів $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ з різним вмістом наночастинок діоксиду церію, від 6 до 23 %, на поверхні кремнезему (CeSi , CeSi_2 , CeSi_4). Виявилося, що зразок з найвищим вмістом діоксиду церію спричиняє більш ефективну конверсію біомаси в температурному діапазоні 300—400 $^\circ\text{C}$. Порівняння інтегральних інтенсивностей під P/T -кривими, наведеними на рис. 1, показує значно вищу ефективність конверсії в леткі про-

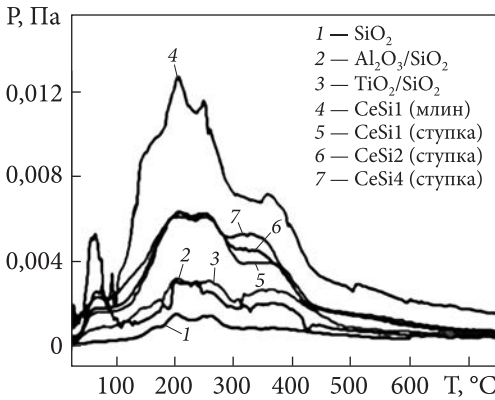


Рис. 1. P/T-криві механічних сумішей *Camelina sativa* з SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$; P – тиск летких продуктів піролізу; T – температура піролізу

дукти для зразка, який одержано за допомогою використання шарового млина, порівняно зі зразками, які розтирали в агатовій ступці.

Відомо, що жирні кислоти та тригліцериди в умовах каталітичного піролізу можуть перетворюватися

в довголанцюгові кетени за схемою, наведеною на рис. 2, та кетони за схемою, представленою на рис. 3 [22]. Було проведено порівняння ТПД-кривих для іону з m/z 55 ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}^+-\text{H}$), який є найбільш інтенсивним фрагментним іоном в мас-спектрах кетенів (рис. 2), одержаних під дією електронів [22], і може свідчити про утворення кетенів з тригліцеридів жирних кислот (рис. 4a). Це порівняння вказує на дещо вищу інтенсивність піку на ТПД-кривій у разі перебігу процесу піролізу на поверхні $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ порівняно з перебігом на поверхні інших досліджених оксидів (SiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) (рис. 4a).

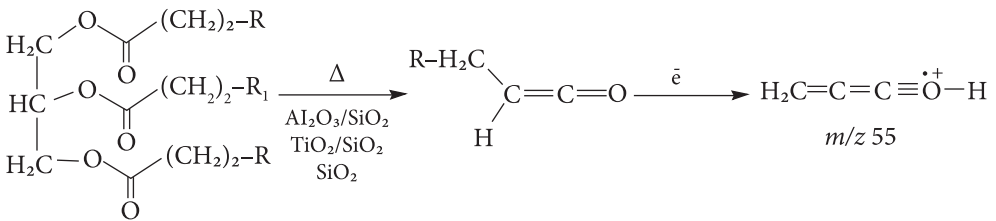


Рис. 2. Схема кетенізації тригліцеридів з утворенням кетенів та структура найбільш інтенсивного фрагментного іону з m/z 55 в мас-спектрах довголанцюгових кетенів, одержаних під дією електронів

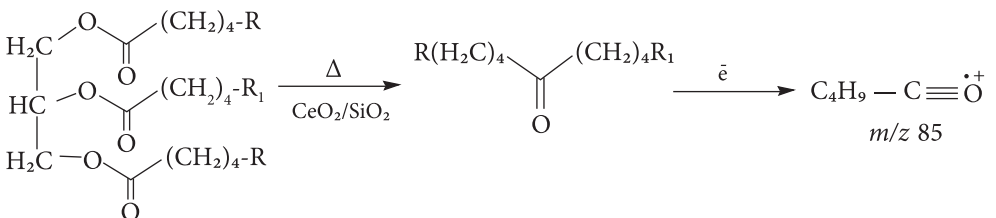


Рис. 3. Схема кетонізації тригліцеридів з утворенням кетонів та структура найбільш інтенсивного фрагментного іону з m/z 85 в мас-спектрах довголанцюгових кетонів, одержаних під дією електронів

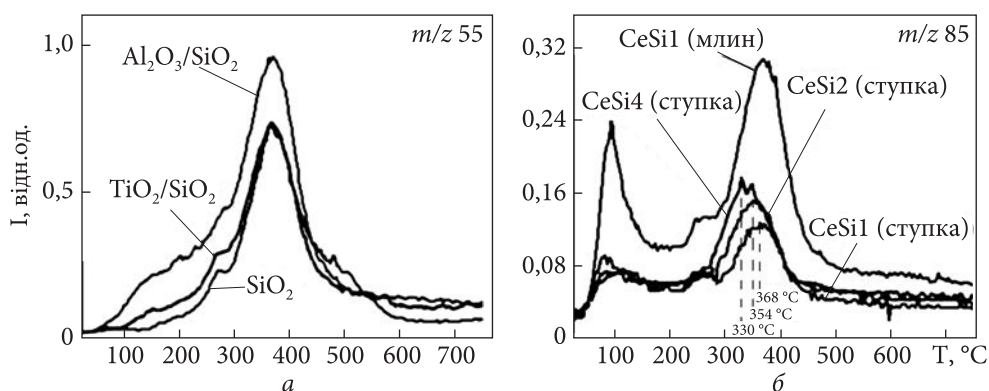


Рис. 4. Піроліз механічних сумішей *Camelina sativa*: *a* — з SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ та $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (ТПД-криві для іону з m/z 55, який характеризує десорбцію кетенів); *б* — з $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$, 0,3 ммоль/г (ТПД-криві для іону з m/z 85, який характеризує десорбцію кетенів)

У роботі було досліджено вплив вмісту наночастинок діоксиду церію в нанокompозиті на ефективність конверсії біомаси в кетони. Було проаналізовано ТПД-криві для іону з m/z 85 ($\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}=\text{O}^+$), який є одним з найбільш інтенсивних фрагментних іонів в мас-спектрах довголанцюгових кетенів, одержаних під дією електронів [22] (схема на рис. 3, рис. 4б). Виявилось, що зі збільшенням в нанокompозиті концентрації наночастинок CeO_2 від 6 до 23 % спостерігається зміщення температури максимальної швидкості конверсії на ~ 38 °C в низькотемпературну область. Отже, енергія активації процесу кетонізації зменшується зі збільшенням концентрації наночастинок CeO_2 . Крім того, слід зазначити, що спостерігається також зростання інтенсивності піків із збільшенням концентрації наночастинок у композиті.

Аналіз P/T -кривих показав, що механохімічна активація за допомогою шарового млина підвищує ефективність конверсії нативної біомаси порівняно з таким способом, як розтирання в агатовій ступці. Це також підтверджується аналізом ТПД-кривих для іону з m/z 85 (рис. 4б): інтенсивність піку для іона з m/z 85 є найвищою для зразка CeSi1 , одержаного за допомогою шарового млина. При цьому температура максимальної швидкості десорбції T_{max} не зміщується, а залишається такою самою, як і для зразка CeSi1 , одержаного розтиранням в агатовій ступці. Це свідчить про те, що механохімічна активація за допомогою шарового млина не впливає на енергію активації цього процесу, а, ймовірно, лише дозволяє збільшити площу контакту компонентів біомаси з поверхнею каталізатора. Внаслідок цього зростає інтенсивність піків на ТПД-кривих, які відповідають десорбції продуктів конверсії, зокрема продуктів кетонізації.

Зважаючи на дані термогравіметричного аналізу зразків РМ на поверхні нанорозмірних оксидів (рис. 5), нанокompозити $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ є найбільш ефек-

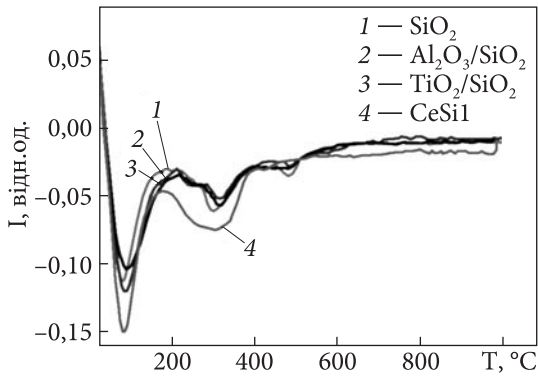


Рис. 5. ДТГ-криві для зразків механічних сумішей *Camelina sativa* з SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ та CeSi1

тивними каталізаторами конверсії рослинної біомаси з досліджених оксидів.

З отриманих даних можна зробити висновок, що $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ та $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ можна розглядати як потенційні каталізатори для конверсії рослинної

біомаси за допомогою реакцій кетенізації та кетонізації, відповідно. Відходи виробництва рослинних олій з високим вмістом тригліцеридів і, зокрема, макуха рапсу, може бути дешевою сировинною базою для виробництва довголанцюгових кетенів та кетонів. Це свідчить про перспективність розроблення технологій каталітичної кетенізації відходів виробництва рослинних олій (макух та шротів) з використанням каталізаторів на основі алюмокремнеземів. З другого боку, перспективним видається розроблення технологій каталітичної кетонізації за допомогою каталізаторів на основі діоксиду церію.

Дослідження комплексів ФК на поверхні CeO_2 та їх термічних перетворень. Для того, щоб визначити, за участі яких активних груп відбува-

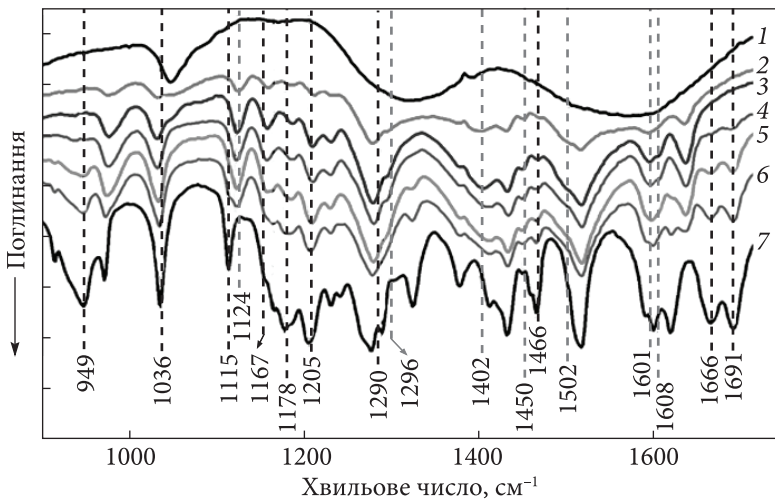


Рис. 6. ІЧ-спектри вихідного CeO_2 (1), зразків ФК/ CeO_2 з різною концентрацією ФК на поверхні (0,1 ммоль/г (2), 0,3 ммоль/г (3), 0,6 ммоль/г (4), 0,9 ммоль/г (5), 1,2 ммоль/г (6)) та чистої ФК (7)

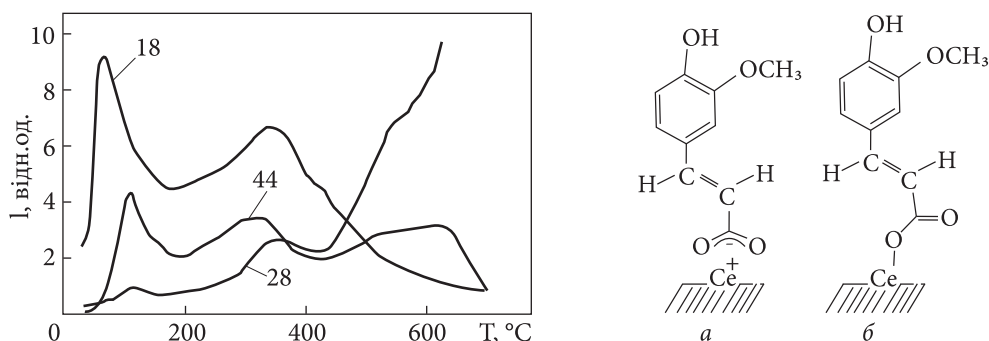


Рис. 7. Структура поверхневих комплексів ФК, зв'язаних з поверхнею за участі карбоксильної групи: бідентатний хелатний (а) та монодентатний (б)

Рис. 8. ТПД-криві для іонів з m/z 18, 28, 44, отримані при термолізі ФК/ CeO_2

ється взаємодія ферулової кислоти з поверхнею CeO_2 , було проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження деяких зразків ФК/ CeO_2 . З рис. 6 видно, що смуги 1036 cm^{-1} ($\nu_s(\text{C—O—CH}_3)$) та 1205 cm^{-1} ($\nu_{as}(\text{C—O—CH}_3)$) [23, 24] для зразків ФК/ CeO_2 зміщені до 1034 cm^{-1} і 1211 cm^{-1} відповідно. Смуги 1115 та 1178 cm^{-1} , які пов'язані з коливаннями CH_3 [23], у спектрах ФК/ CeO_2 зникають. Натомість з'являється нова смуга при 1124 cm^{-1} . Також значно зменшується інтенсивність поглинань при 1466 cm^{-1} (βCH_3) [23, 25] (рис. 6). Ці дані вказують на участь метокси-групи ФК у взаємодії кислоти з оксидом.

Про взаємодію ароматичної OH -групи ФК з CeO_2 свідчить відсутність смуг 1167 cm^{-1} $\beta(\text{OH})_{\text{ар}}$ [23], 1290 cm^{-1} ($\nu(\text{C—O}_{\text{ар}})$) [23] та поява нової смуги при 1296 cm^{-1} . Отже, спектри ФК/ CeO_2 містять ознаки взаємодії ФК з поверхнею CeO_2 як через метокси-групу, так і через фенольну групу.

З аналізу отриманих даних (рис. 6) виявлено утворення поверхневих комплексів ФК за участі карбоксильної групи. Зокрема, для зразків ФК/ CeO_2 з'являються нові смуги поглинання при 1402 cm^{-1} ($\nu(\text{C—O})$) та $\sim 1608 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C=O})$). Оскільки $\Delta\nu = \nu(\text{C=O}) - \nu(\text{C—O}) = 206 \text{ cm}^{-1}$, ці смуги можуть бути пов'язані з утворенням монодентатних карбоксилатних комплексів [26] (рис. 7). Хоча слід зауважити, що смуга близько 1608 cm^{-1} для ФК/ CeO_2 накладається з поглинаннями ароматичного кільця $\nu(\text{C—C})$ (1601 cm^{-1}). Нові смуги, які з'являються при 1450 cm^{-1} ($\nu_s(\text{COO}^-)$) та 1502 cm^{-1} ($\nu_{as}(\text{COO}^-)$), свідчать про утворення бідентатних хелатних комплексів ($\Delta\nu = 52 \text{ cm}^{-1}$) [26] (рис. 7). Водночас, для зразків ФК/ CeO_2 ($0,1 \dots 0,6$ ммоль/г) зникає поглинання при 1666 і 1691 cm^{-1} ($\nu(\text{C=O})$) [23] та δCOH (949 cm^{-1}) [25]. Наявність цих та інших смуг, характерних для чистої ФК, у спектрах ФК/ CeO_2 з більшою концентрацією кислоти ($0,9$ — $1,2$ ммоль/г) зумовлена утворенням на поверхні оксиду асоціатів ФК. Це підтверджується появою для цих зразків смуги поглинання в області 2400 cm^{-1} , яке відповідає $\nu(\text{OH})$ димерів ФК

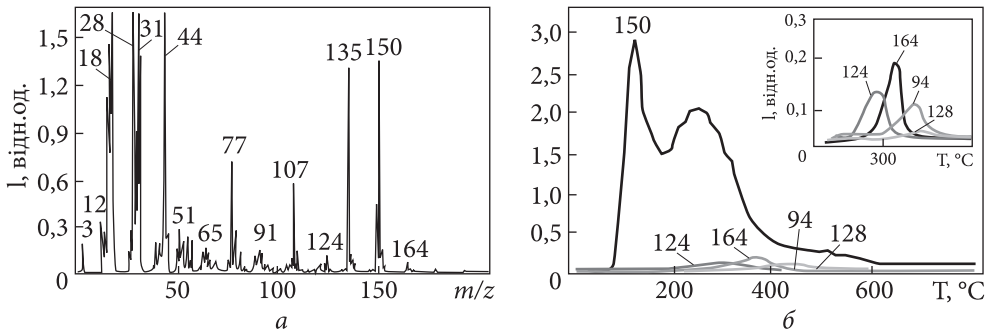


Рис. 9. Мас-спектр, отриманий при термолізі ФК на поверхні CeO_2 за температури $280\text{ }^\circ\text{C}$ (а); ТПД-криві для іонів з m/z 94, 124, 128, 150, 164, отримані при термолізі ФК/ CeO_2 (б), вставка відповідає ТПД-кривим для іонів з m/z 94, 124, 128, 164

[25]. Нова смуга при 1637 cm^{-1} у спектрах ФК/ CeO_2 , ймовірно, відповідає коливанням $\nu(\text{C}=\text{C})$, поверхневих комплексів кислоти.

Результати дослідження зразків ФК/ CeO_2 методом ТПД МС свідчать, що термічний розклад ФК відбувається в діапазоні $55\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ та супроводжується активними процесами дегідратації, декарбонілювання та декарбоксілювання (рис. 8, 9).

Основними продуктами розкладу є 3-метокси-4-вінілфенол (МВФ) (m/z 150, $100\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$), гваякол (М.м. = 124 Да, m/z 124, $T_{\text{макс}} \approx 262\text{ }^\circ\text{C}$), кумарова кислота (М.м. = 164 Да, m/z 164, $T_{\text{макс}} \approx 334\text{ }^\circ\text{C}$) та гідроксибензол (М.м. = 94 Да, m/z 94, $T_{\text{макс}} \approx 400\text{ }^\circ\text{C}$) (рис. 9). Сполука МВФ (m/z 150) утворюється в результаті декарбоксілювання поверхневих комплексів ФК. ТПД-крива для МВФ має два максимуми (110 і $220\text{ }^\circ\text{C}$) (рис. 9б). Перший з цих максимумів, ймовірно, пов'язаний з розкладом монодентатних комплексів або асоціатів ФК (рис. 10, 11), про наявність яких свідчать ІЧ-спектроскопічні дані.

Другий максимум, ймовірно, зумовлений трансформацією карбоксилатних комплексів (рис. 12). Відомо, що максимум інтенсивності процесу утворення МВФ при розкладі чистої ФК в атмосфері повітря спостерігається при $280\text{ }^\circ\text{C}$ [27], а в умовах термодесорбційного експерименту — при $\sim 480\text{ }^\circ\text{C}$ [28]. Отже, з використанням CeO_2 , як каталізатора, температура утворення МВФ істотно знижується.

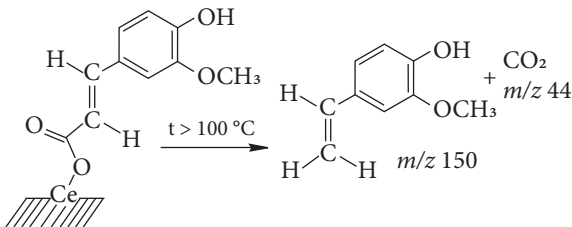


Рис. 10. Схема декарбоксілювання монодентатних комплексів ФК

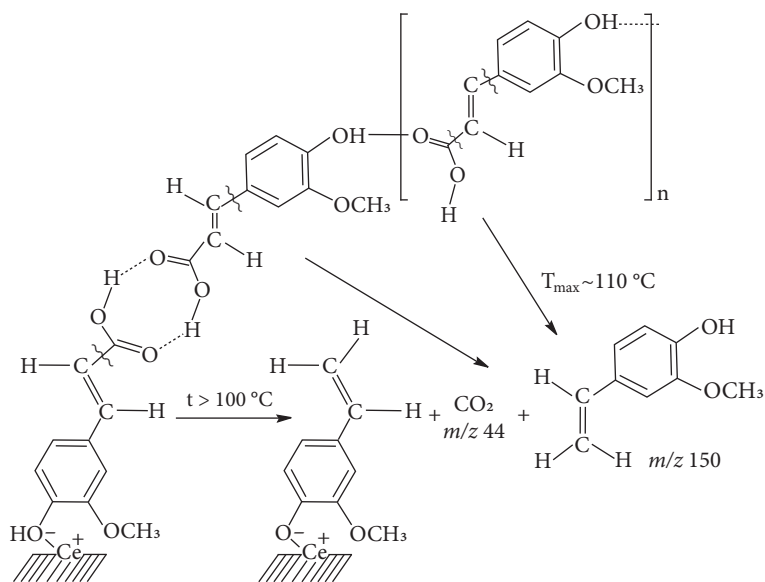


Рис. 11. Схема термоперетворення асоціатів ферулової кислоти на поверхні нанорозмірного CeO₂ з утворенням вінілгваяколу (*m/z* 150)

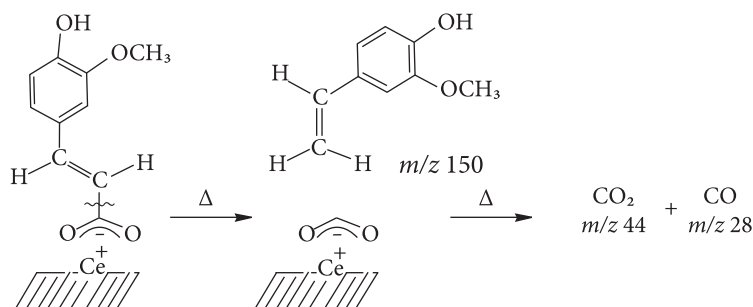


Рис. 12. Схема термоперетворення бідентатного хелатного комплексу ферулової кислоти на поверхні нанорозмірного діоксиду церію

Руйнування комплексів ФК, сформованих на поверхні CeO₂ за участі ароматичного ліганду кислоти, супроводжувалося утворенням гваяколу, гідроксибензолу, кумарової кислоти або метил-вінілгваяколу (*m/z* 164, $T_{\text{макс}} \approx 334$ °C). Зокрема, термоперетворення молекул ФК, зв'язаних з поверхнею оксиду через OH_{ар}-групу, в умовах ТПД МС-дослідження можуть приводити до утворення гваяколу (*m/z* 124, $T_{\text{макс}} \approx 262$ °C) (рис. 13). Імовірно, такі комплекси розкладаються без розриву зв'язку Ph—ОН, оскільки у гваяколу та інших похідних фенолу він дуже міцний [29]. Піроліз комплексів ФК, зв'язаних через метоксильну групу, може спричинювати утворення

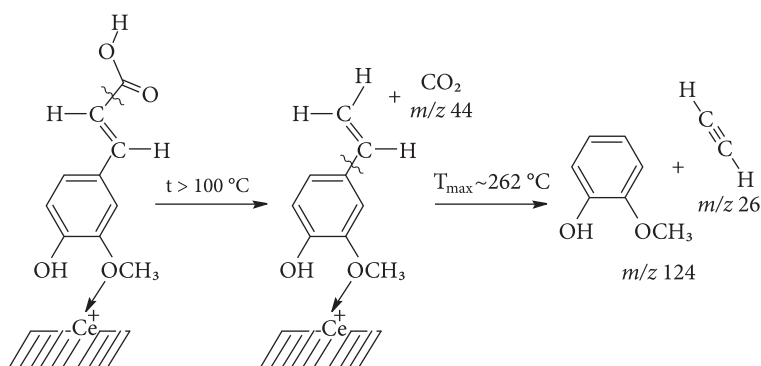


Рис. 13. Схема утворення гваяколу (m/z 124)

кумарової кислоти (m/z 164, $T_{\text{макс}} \approx 334$ °C) (рис. 14). Крім того, не можна виключати, що наявність ТПД-піку для m/z 164 може бути зумовлена процесами метилування ароматичного кільця (рис. 15), з утворенням метильованого вінілгваяколу.

Утворення гідроксибензолу (m/z 94) (рис. 9б) близько $T_{\text{макс}} \approx 400$ °C, на нашу думку, є наслідком руйнування комплексів ФК, сформованих при одночасній взаємодії HO- та CH_3O -груп ароматичного кільця з поверхнею CeO_2 (рис. 16). За такою схемою розкладаються подібні комплекси кавової кислоти на поверхнях високодисперсного кремнезему [30] та нанорозмірного CeO_2 [31].

За вищих температур було зареєстровано десорбцію таких сполук, як нафталін (C_{10}H_8 , m/z 128, $T_{\text{макс}} \approx 445$ °C) (рис. 9б) та акілнафталіни ($\text{C}_{11}\text{H}_{10}$, m/z 142, 141, $T_{\text{макс}} \approx 417$ °C). Інтенсивність їх десорбції низька. Утворення акілнафталінів може бути результатом перебігу процесів трансалкілування на поверхні CeO_2 . Утворення ароматичних і конденсованих ароматичних

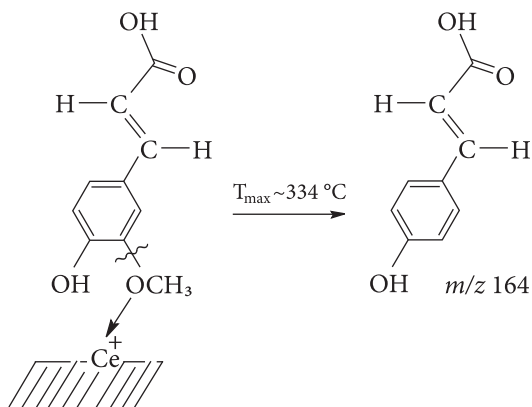


Рис. 14. Схема утворення кумарової кислоти

сполук спостерігали також при піролізі кавової кислоти на поверхні SiO_2 та CeO_2 . Однак при піролізі цинамової кислоти на поверхні кремнезему ці продукти не було зареєстровано [32], очевидно, через відсутність у її структурі фенольних гідроксильних груп. Це свідчить, що їх утворення відбувається внаслідок перетворень комплексів, зв'язаних з оксидом через активні групи ароматичного ядра.

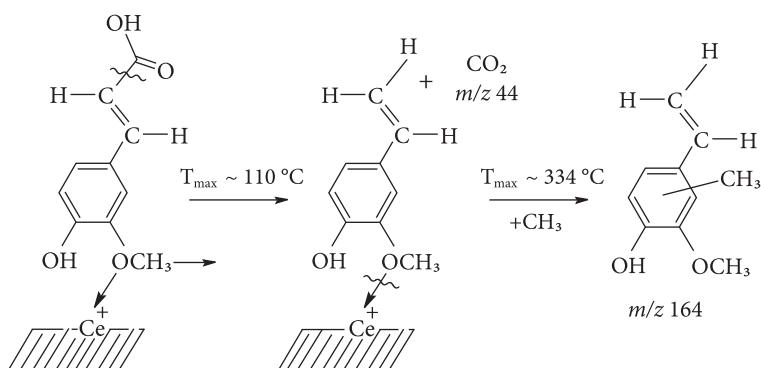


Рис. 15. Схема утворення метил-вінілгваяколу ($m/z\ 164$)

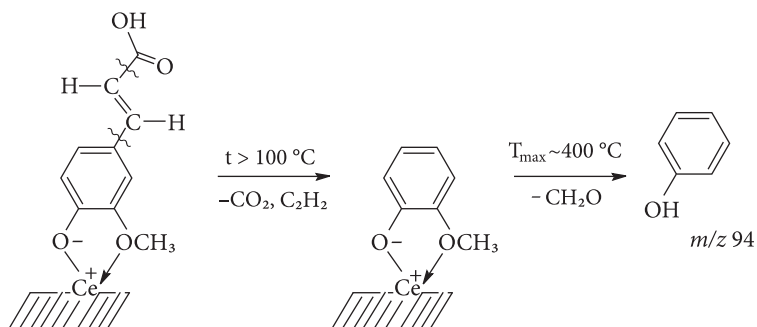


Рис. 16. Схема утворення гідроксибензолу ($m/z\ 94$)

Отже, дослідження кінетики каталітичного піролізу РМ за допомогою ТПД МС і ДТГ/ДТА/ТГ, а також аналіз даних ІЧ-спектроскопії показали, що закономірності, встановлені для реакцій кетенізації та кетонізації аліфатичних кислот, спостерігаються також і для процесів каталітичного піролізу лігноцелюлозної біомаси багатой на тригліцериди. Зокрема, реакційна здатність нанорозмірних оксидів у процесах конверсії біомаси в кетени зростає в такому самому порядку, який спостерігався раніше, в разі піролізу валеріанової кислоти [22]: $\text{SiO}_2 > \text{TiO}_2/\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Найбільш ефективним каталізатором у процесах конверсії біомаси в кетени виявився наноккомпозит $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ з найвищим вмістом наночастинок CeO_2 (23,3 %).

ІЧ-спектроскопічні дослідження ФК на поверхні CeO_2 свідчать про те, що взаємодія кислоти з оксидом відбувається за участю активних груп ароматичного ядра та карбоксильних груп. При цьому, крім формування бідентатних комплексів, можливе також утворення і монодентатних комплексів. На основі даних ТПД МС виявлено, що каталітичний піроліз ФК супроводжується активними процесами дегідратації, декарбонілювання

та декарбоксілювання. Взаємодія ФК з CeO_2 сприяє значному зниженню температури утворення 3-метокси-4-вінілфенолу, яке відбувається внаслідок термоперетворень монодентатних комплексів та асоціатів ФК, а також бідентатних хелатних карбоксилатних комплексів. Результатом трансформації комплексів, зв'язаних за участі фенольних та метокси-груп ароматичного ядра, було утворення гваяколу, кумарової кислоти та гідроксибензолу. Виявлено, що піроліз ФК супроводжується алкілуванням поверхні катализатора. В незначній кількості зареєстровано продукти конденсованих ароматичних вуглеводнів — нафталін (m/z 128, 115) та алкілнафталіни (m/z 142, 141).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Mandal S., Bandyopadhyay, R., Das A.K. Thermo-catalytic process for conversion of lignocellulosic biomass to fuels and chemicals: a review. *Int. J. Petrochem. Sci. Eng.* 2018. Vol. 3, No. 2. P. 58—69.
2. Kabir G., Hameed B.H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2017. Vol. 70. P. 945—967.
3. Moraes M.S.A., Tomasini D., da Silva J.M., Machado M.E., Krause L.C., Zini C.A., Caramão E. Chromatographic Methods Applied to the Characterization of Bio-Oil from the Pyrolysis of Agro-Industrial Biomasses. In: Jacob-Lopes E. (ed.) *Frontiers in Bioenergy and Biofuels.* IntechOpen, 2017. P. 71—116.
4. Charusiri W. Fast pyrolysis of residues from paper mill industry to bio-oil and value chemicals: optimization studies. *Energy Procedia.* 2015. Vol. 74. P. 933—941.
5. Bertero M., García J.R., Falco M., Sedran U., Mahmud K.N., Ariffin S.J., Zakaria Z.A. Pyrolysis Products from Residues of Palm Oil Industry. In: Zakaria Z. (ed.) *Sustainable Technologies for the Management of Agricultural Wastes.* Singapore: Springer, 2018. P. 7—24.
6. Kabakci S.B., Hacıbektaşoğlu Ş. Catalytic pyrolysis of biomass. In: Samer M. (ed.) *Pyrolysis.* IntechOpen, 2017. P. 167—197.
7. Сахно Л.О., Остапчук А.М., Ключко В.В., Кучук М.В. Жирнокислотний склад насіння ріпаку з трансеном СYP11A1 цитохрому P450SCC. *Біотехнологія.* 2012. Т. 5, № 5. С. 27—33.
8. Кернасюк Ю. Ринок ріпаку: основні тренди й тенденції. *Економічний гектар.* 28.08.2018. <http://agro-business.com.ua/agro/ekonomichniy-hektar/item/11295-rynok-ripaku-osnovni-trendy-i-tendentsii.html>
9. Маслак О. Перспективи вирощування та реалізації ріпаку. *Економічний гектар.* 01.07.2016. <http://agro-business.com.ua/agro/ekonomichniy-hektar/item/7935-perspektyvy-vyroshchuvannya-ta-realizatsii-ripaku.html>.
10. Токарчук Д.М. Сучасний стан, ефективність та перспективи виробництва ріпаку в ЄС та в Україні. *Агросвіт.* 2015. Т. 13. С. 19—23.
11. Круль В.О. Аналіз харчової цінності ріпаку та продуктів його переробки як перспективної сировини для харчової промисловості. *Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі.* 2012. Вип. 2. С. 375—382.

12. Волощенко Т.О., Ластовецька А.В. Глюкозинолати та фенольні речовини в максі сучасних сортів ріпаку. В кн.: Перспективи розвитку м'ясної, молочної та олійно-жирової галузей у контексті євроінтеграції: матер. IV Міжнар. наук.-техн. конф. (24—25 березня 2015, Київ.). Київ: НУХТ, 2015. С. 148—150.

13. Cuvelier M.E., Richard H., Berset C. Antioxidative activity and phenolic composition of pilot-plant and commercial extracts of sage and rosemary. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1996. Vol. 73, No. 5. P. 645—652.

14. Srinivasan M., Sudheer A., Menon V. Ferulic acid: Therapeutic potential through its antioxidant property. *J. Clin. Biochem. Nutr.* 2007. Vol. 12. P. 2533—2545.

15. Lin Fu-H., Lin J.-Yi., Gupta R.D., Tournas J.A., Burch J.A., Selim M.A., Monteiro-Riviere N. A., Grichnik J.M., Zielinski J., Pinnell S.R. Ferulic Acid Stabilizes a Solution of Vitamins C and E and Doubles its Photoprotection of Skin. *J. Invest. Derm.* 2005. Vol. 125, No. 4. P. 826—832.

16. Karp E.M., Nimlos S.T., Deutch S., Salvachua D., Cywar R.M., Beckham G.T. Quantification of acidic compounds in complex biomass-derived streams. *Green Chem.* 2016. Vol. 17. P. 1—11.

17. Isikgor F.H., Becer C.R. Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Platform for Production of Bio-Based Chemicals and Polymers. *Polym.Chem.* 2015. Vol. 6, No. 25. P. 4497—4559.

18. Zakzeski J., Bruijninx P.C., Jongerijs A.L., Weckhuysen B.M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chemical Reviews.* 2010. Vol. 110, No. 6. P. 3552—3599.

19. Linger J.G., Vardon D.R., Guarnieri M.T., Karp E.M., Hunsinger G.B., Franden M.A., Beckham G.T. Lignin valorization through integrated biological funneling and chemical catalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences.* 2014. Vol. 111, No. 33. P. 12013—12018.

20. Gun'ko V.M., Blitz J.P., Gude K., Zarko V.I., Goncharuk E.V., Nychiporuk Y.M., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Osovskii V.D., Ptushinskii Y.G., Mishchuk O.A., Pakhovchishin S.V., Gorbik P.P. Surface structure and properties of mixed fumed oxides. *J. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 314. P. 119—130.

21. Borysenko M.V., Kulyk K.S., Ignatovych M.V., Poddenezhny E. N., Boiko A.A., Dobrodey A.O. Sol-gel synthesis of silica-glasses doped with nanoparticle of cerium oxide. In: Shpak A.P., Gorbyk P.P. (eds.). *Nanomaterials and Supramolecular Structures*. Dordrecht: Springer, 2009. P. 227—233.

22. Kulyk K., Palianytsia B., Alexander J.D., Azizova L., Borysenko M., Kartel M., Kulik T. Kinetics of Valeric Acid Ketonization and Ketenization in Catalytic Pyrolysis on Nanosized SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. *ChemPhysChem.* 2017. Vol. 18, No. 14. P. 1943—1955.

23. Sebastian S., Sundaraganesan N., Manoharan S. Molecular structure, spectroscopic studies and first-order molecular hyperpolarizabilities of ferulic acid by density functional study. *Spectrochimica Acta A.* 2009. Vol. 74. P. 312—323.

24. Ferrer E.G., Salinas M.V., Correa M.J., Vrdoljak F., Williams P.A.M. ALP Inhibitors: Vanadyl(IV) Complexes of Ferulic and Cinnamic Acid. *Zeitschrift für Naturforschung B.* 2005. Vol. 60, No. 3. P. 305—311.

25. Nakanishi K. *Infrared Adsorption Spectroscopy. Practical*. San Francisco: Holden Day, 1962, 216 p.

26. Palacios E.G., Juares-Lopes G., Monhemius A.J. Infrared spectroscopy of metal carboxylates: II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solutions. *Hydrometallurgy*. 2004. Vol. 72. P. 139—148.

27. Fiddler W., Parker W.E., Wasserman A.E., Doerr R.C. Thermal Decomposition of Ferulic Acid. *J. Agr. Food Chem.* 1967. Vol. 1, No. 5. P. 757—761.

28. Kulik T.V., Barvinchenko V.N., Palyanytsya B.B., Lipkovska N.A., Dudik O.O. Thermal transformations of biologically active derivatives of cinnamic acid by TPD MS investigation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2011. Vol. 90, No. 2. P. 219—223.

29. Schimming S.M., LaMont O.D., Koenig M., Rogers A.K., D'Amico A.D., Yung M.M., Sievers C. Hydrodeoxygenation of guaiacol over ceria—zirconia catalysts. *ChemSusChem*. Vol. 8, No. 12. P. 2073—2083.

30. Kulik T.V., Lipkovska N.O., Barvinchenko V.M., Palyanytsya B.B., Kazakova O.A., Dudik O.O., Menyhárd A., László K. Thermal transformation of bioactive caffeic acid on fumed silica seen by UV-spectroscopy, thermogravimetric analysis, temperature programmed desorption mass spectrometry and quantum chemical methods. *J. Colloid. Interface Sci.* 2016. Vol. 470. P. 132—141.

31. Nastasiienko N., Palianytsia B., Kartel M., Larsson M., Kulik T. Thermal Transformation of Caffeic Acid on the Nanoceria Surface Studied by Temperature Programmed Desorption Mass-Spectrometry, Thermogravimetric Analysis and FT-IR Spectroscopy. *Colloid. and Interf.* 2019. Vol. 3, No. 1. P. 1—34.

32. Kulik T.V., Barvinchenko V.N., Palyanitsa B.B., Smirnova O.V., Pogorelyi V.K., Chuiko A.A. A desorption mass spectrometry study of the interaction of cinnamic acid with a silica surface. *Russ. J. Phys. Chem.* 2007. Vol. 8. P. 83—90.