

УДК 544.47

ТЕРМИЧЕСКОЕ И ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В 1,4-ДИОКСАНЕ[§]© 2023 г. Н. А. Боброва^{1,2}, А. Е. Коклин¹, Т. В. Богдан^{1,2}, И. И. Мишанин^{1,2}, В. И. Богдан^{1,*}Поступило 08.07.2022 г.
После доработки 21.10.2022 г.
Принято к публикации 01.11.2022 г.

Изучены пиролитическая трансформация гидролизного лигнина в 1,4-диоксане при температуре 250°C и давлении 13.0 МПа и последующее гидрирование продуктов на катализаторе Ru/C при температуре 250°C и давлении 10.0 МПа в автоклаве. Установлено, что при термическом пиролизе гидролизного лигнина с 1,4-диоксаном и при каталитическом гидрировании продуктов пиролиза происходит расщепление С–О-, С–С-связей и образование смеси продуктов: растворимых фенолпроизводных олигомеров и мономеров, продуктов их гидрогенолиза и гидрирования, а также смеси газовых углеводородов C₁–C₅ и спиртов C₂–C₅, простых эфиров, – образующихся, в основном, в реакционных условиях при деструкции растворителя – 1,4-диоксана.

Ключевые слова: лигнин, деполимеризация, 1,4-диоксан, Ru/C, лигнолы, алкилфенолы, гидрогенолиз, пиролиз, 2D ЯМР, гидрирование

DOI: 10.31857/S2686953522600490, EDN: OVDBPW

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время биомасса рассматривается как возобновляемый источник сырья для получения биотоплива и ценных химических соединений: фенолов, спиртов, эфиров, углеводородов. Одним из компонентов возобновляемого природного сырья является лигнин – нерегулярный полимер растительного происхождения [1–3]. Лигнин обладает множеством полезных свойств. Биосовместимость, антиоксидантные, антибактериальные и “анти-УФ”-свойства лигнина позволяют рассматривать его как перспективный биоматериал для медицинских целей [4]. Кроме того, соединения на основе лигнина применяются для получения пищевых добавок, углеродных волокон, адсорбентов тяжелых металлов и токсичных соединений, гидрогелей, ПАВ и т.д. [5].

[§] Работа представлена в тематический выпуск “Гетерогенный катализ и защита окружающей среды”.

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Химический факультет, 119991 Москва, Россия

*E-mail: bogdan@ioc.ac.ru

В связи с огромным интересом к использованию возобновляемых ресурсов исследование структуры лигнина и методов его переработки, рассмотрение фундаментальных и практических основ его трансформации в ценные химические вещества являются актуальными.

Высокая химическая стабильность лигнина существенно ограничивает его применение, и разработка путей деполимеризации лигнина для целей его последующего использования особенно важна. Наиболее изученным методом деполимеризации лигнина является пиролиз в бескислородной среде с катализаторами или без них [6]. Выделяют первичный пиролиз при температурах от 200 до 400°C, когда в основном идут реакции расщепления эфирных связей, и вторичный пиролиз, когда преобладают радикальные реакции. Конечные продукты пиролиза представляют собой смесь олигомерных и мономерных фенолов, а также газообразных соединений: водорода, метана, этана и других газов. Гидрирование водных растворов гидролизного лигнина на Ru/C-катализаторе приводит к деполимеризации лигнина посредством гидрогенолиза с образованием фенольных мономеров (гваякол, ванилин и др.) и олигомеров в жидкой фазе и метана и углеводородов C₂–C₅ в газовой фазе за счет расщепления арил-алкильных связей [7, 8].

Таблица 1. Продукты превращения гидролизного лигнина в 1,4-диоксане при 250°C и 13.0 МПа, состав гидрогенизатов лигнина в диоксане и 1,4-диоксана на катализаторе Ru/C при 250°C и 10.0 МПа

Группа ^a	Продукты	Содержание продуктов, мг л ⁻¹		
		Термический пиролиз	Каталитический гидрогенолиз и гидрирование	Каталитический гидрогенолиз 1,4-диоксана
1	Метилэтиловый эфир	248	98	1842
	Этанол	7	190	1512
	Пропанол-1	23	40	404
	Бутанол-1	16	9	49
	Пентандиол-1,3	20	27	158
	Бутановая кислота	149	42	158
	Суммарно	463	406	4123
2	Кониферилловый спирт	5	0	—
	2-Метокси-4-пропенилфенол	31	7	—
	2-Метокси-4-пропилфенол	5	49	—
	2-Метокси-4-этилфенол	8	40	—
	2-Метокси-4-метилфенол	11	29	—
	Метилгваяцилкетон	14	18	—
	Ванилин	31	6	—
	2-Метоксифенол (гваякол)	34	18	—
	Метилфенилкетон	4	30	—
	4-Метилфенол	0	14	—
	Пропенилбензол	2	13	—
	1-Метилнафталин	14	18	—
	Дигидроксибензол	3	0	—
	Суммарно	162	242	—
3	Циклогексанол	0	81	—
	2-Метоксициклогексанол	0	9	—
	Суммарно	0	90	—

^a Группа 1 – продукты превращения диоксана; группа 2 – мономерные продукты деполимеризации гидролизного лигнина; группа 3 – продукты гидрогенолиза и гидрирования лигнолов.

С целью совершенствования методов переработки лигнина в ценные химические вещества в настоящей работе исследован термический пиролиз гидролизного лигнина в апротонном растворителе – 1,4-диоксане – с последующей конверсией продуктов пиролиза молекулярным водородом на Ru/C-катализаторе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования в качестве субстрата лигнина использовали медицинский препарат “Полифепан” (энтеросорбент, тщательно очищенный гидролизный лигнин, не менее 90%, производство “Сайнтек”, Россия) в форме порошка.

Эксперименты проводили в 2 стадии: 1) термический пиролиз суспензии лигнина в 1,4-диок-

сане; 2) последующая трансформация продуктов термического пиролиза в диоксане молекулярным водородом на катализаторе Ru/C.

На первой стадии в автоклав (объем 600 мл, Parr Instrument Company, США) помещали 15 г лигнина и 350 мл 1,4-диоксана. Реактор продували и опрессовывали аргоном под давлением 4.0 МПа при 25°C. Термический пиролиз проводили при 250°C и 13.0 МПа в течение 4 ч при перемешивании со скоростью 600 об. мин⁻¹. Полученную смесь отфильтровывали от непрореагировавшего лигнина и в фильтрат вносили 1 г катализатора Ru/C. Автоклав несколько раз продували аргоном и опрессовывали водородом при 25°C и 3.0 МПа. При достижении температуры реакции 250°C общее давление в автоклаве поднималось до 10.0 МПа. При данных параметрах

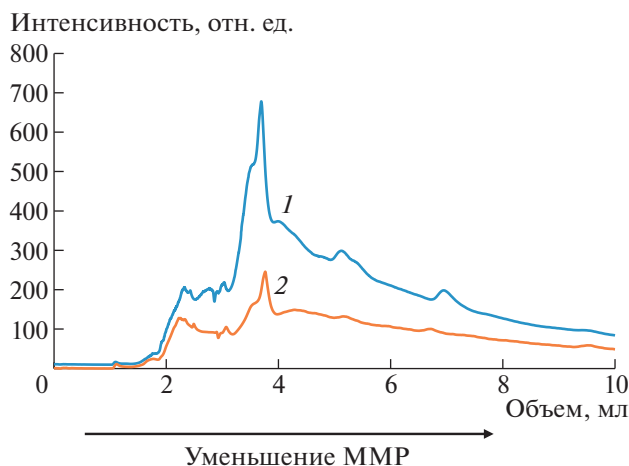


Рис. 1. ВЭЖХ-хроматограммы растворов продуктов гидролизного лигнина в диоксане после термического пиролиза (1) и после каталитического гидрирования водородом на Ru/C (2). ММР – молекулярно-массовое распределение [11].

проводили гидрирование со скоростью перемещения 600 об. мин^{-1} в течение 4 ч.

Продукты реакции анализировали методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), газовой хроматографии и газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Анализ методом ВЭЖХ проводили на хроматографе Waters 600-MS (США) с использованием колонки Phenomenex Luna C18(2) (США) и УФ-детектора Lambda-Max Model 481 LC Spectrophotometer (длина волны 290 нм, Waters Corporation, США), элюент – смесь вода : ацетонитрил = 1 : 1.

Газовую фазу анализировали на хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000-2 (Россия) с детектором по теплопроводности и насадочными колонками СаА (Россия) и Rogarak Q. Жидкую фазу анализировали на хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000-2 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Thermo TR-5MS (США). Идентификацию продуктов проводили на хромато-масс-спектрометре Thermo Scientific Focus GC-DSQ II (США) с использованием капиллярной колонки Thermo TR-5MS.

Элементный анализ (CHNS) образцов лигнина проведен на приборе Leco TruSpec Micro (Leco, США).

Для получения двумерных спектров ЯМР образцы массой 80 мг экстрагированного диоксаном гидролизного лигнина и высушенного катализатора после гидрирования растворяли в 0.6 мл $\text{DMSO-}d_6$ и загружали в ампулы диаметром 5 мм; спектры регистрировали при 25°C на спектрометре Bruker Avance-II 600 MHz (Bruker Corporation, Германия) на рабочих частотах 600 МГц (^1H) и 150 МГц (^{13}C); число сканов – 100 000. Ширина спектров составляла 5 тыс. и 26 тыс. Гц в ^1H - и ^{13}C -измерениях соответственно. 2D ЯМР-спектры регистрировались по методике ^1H - ^{13}C HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation).

В работе использовали катализатор Ru/C (содержание рутения 10 мас. %), полученный методом пропитки по влагоемкости. В качестве носителя использовали коммерческий углеродный материал Сибунит [9], произведенный Институтом проблем переработки углеводородов СО РАН (Омск, Россия) со средним диаметром гранул 1.5–1.8 мм. Перед использованием носитель подвергали окислительной обработке в соответствии с методикой [10]. Подготовленный таким образом носитель пропитывали водным раствором гидроксихлорида рутения $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$, затем образец высушивали на воздухе при 80°C и перед ката-

Таблица 2. Элементный анализ продуктов термического пиролиза лигнина в 1,4-диоксане и гидрирования водородом на Ru/C-катализаторе

Образец	Содержание <i>c</i> , %			Брутто-формула
	C	H	O ^a	
Термический пиролиз	68.6 ± 0.5	7.0 ± 0.1	24.4	$\text{C}_9\text{H}_{11.0}\text{O}_{2.4}$
Каталитическое гидрирование	71.2 ± 0.9	7.8 ± 0.2	21.0	$\text{C}_9\text{H}_{11.8}\text{O}_{1.9}$

^a Рассчитано по формуле $c(\text{O}) = 100 - c(\text{C}) - c(\text{H})$.

Таблица 3. Распределение продуктов (об. %) в газовой фазе при гидрировании продуктов термического пиролиза гидролизного лигнина в диоксане и чистого диоксана при температуре 250°C и 10.0 МПа

Продукт	Каталитический гидронолиз и гидрирование	Каталитический гидронолиз 1,4-диоксана
CH ₄	85.1	95.3
C ₂ H ₆	14.8	4.5
CO	0	0.2
C ₃ H ₈ , <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ , C ₅ H ₁₂ , этанол, метилэтиловый эфир, диэтиловый эфир	0.1	0

литическими испытаниями восстанавливали в потоке водорода при 400°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные по трансформации экстракта гидролизного лигнина в диоксане свидетельствуют о значительной деполимеризации лигнина при 250°C и 13.0 МПа (табл. 1). Общая концентрация раствора мономеров и олигомеров деполимеризованного лигнина в диоксане составила 9.5 г л⁻¹ (в раствор переходит 22 мас. % от загрузки лигнина), что меньше по сравнению с экстракцией в водной фазе (12–15 г л⁻¹) [11]. Следует отметить, что в реакционных условиях (250–300°C, 10.0–15.0 МПа) происходила значительная деструкция растворителя – 1,4-диоксана (табл. 1). Качественный состав продуктов превращения диоксана идентичен для термического пиролиза диоксана, продуктов крекинга лигнина в диоксане и гидрогенизации лигнина в диоксане на катализаторе Ru/C. Однако каталитическая конверсия чистого диоксана значительно превышает деструкцию растворителя в присутствии субстрата.

Гидролизный лигнин при обработке апротонным растворителем 1,4-диоксаном претерпевает деполимеризацию с образованием олигомерных фрагментов и мономеров лигнина. Как следует из представленных в табл. 1 данных, основной лигнол растительного сырья – кониферилловый спирт – обнаружен только в случае термического пиролиза гидролизного лигнина в диоксане. В наибольшем количестве образуются алкилфенолы гваяцильного ряда: гваякол, ванилин и пропенилгваякол. Гидроконверсия этого раствора на катализаторе Ru/C приводит к более глубокой де-

полимеризации лигнина со значительным выходом мономерных алкилгваяколов. Об этом свидетельствуют данные ВЭЖХ продуктов пиролиза лигнина в диоксане и его гидрогенизата на Ru/C-катализаторе (рис. 1, табл. 1).

При каталитическом гидронолизе снижается общее количество олигомерных фрагментов лигнина в сторону образования ароматических мономеров и их последующего гидрирования. При гидрировании молекулярным водородом в присутствии катализатора Ru/C насыщается ароматическое ядро гваякола с образованием циклогексанола и метоксициклогексанола. Следует отметить, что основным продуктом гидрирования лигнина является циклогексанол при полном отсутствии фенола в продуктах деполимеризации лигнина. Это свидетельствует о легкости деоксиметилирования гваякола в присутствии катализатора.

Элементный анализ продуктов термического пиролиза лигнина в диоксане и гидрирования водородом на Ru/C представлен в табл. 2. Брутто-формула продуктов деструкции лигнина в диоксане соответствует двухсвязанному мономеру лигнина – кониферилловому спирту. При гидрировании лигниновых фрагментов на Ru/C-катализаторе увеличивается соотношение Н/С вследствие частичного гидрирования ароматических циклов фенолов, ненасыщенных связей пропильного радикала. Также уменьшается количество кислорода в результате реакций деоксигенирования.

Наряду с жидкофазными продуктами формируются газообразные смеси. Качественный состав газовых продуктов превращения лигнина в диоксане и чистого диоксана на Ru/C-катализаторе в целом одинаковый (табл. 3). Однако в условиях каталитического гидрирования газовые продукты образуются за счет превращения лигнина и растворителя – 1,4-диоксана. Следует отметить, что вклад конверсии 1,4-диоксана в газовые продукты значительно превышает вклад от превращения лигнина.

Естественно полагать, что продукты трансформации лигнина являются отражением структуры и мономерного состава природного полимера. Для исследования структуры лигнина до и после гидрирования применяли 2D [¹H-¹³C] HSQC ЯМР-спектроскопию. Данный метод считается одним из наиболее содержательных и применяется для определения основных мономерных единиц и структурных фрагментов лигнина. На рис. 2 представлены ЯМР-спектры гидролизного лигнина до и после гидрирования в диоксане при температуре 250°C. Интерпретацию кросс-сигналов HSQC в спектрах 2D ЯМР проводили на основании литературных данных [12–14]. В области δC/δH 107–128/6.3–7.5 м. д. идентифицированы

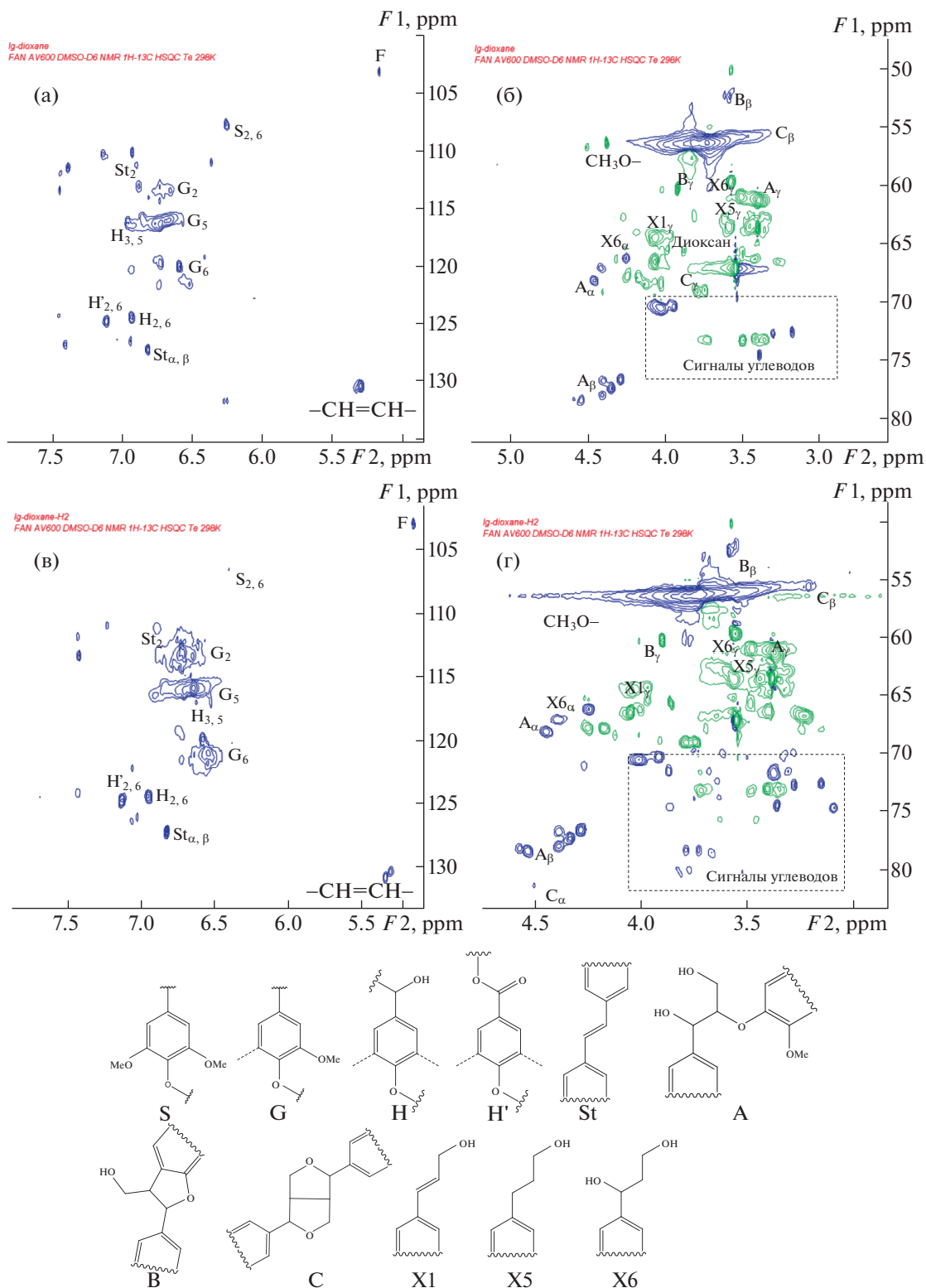


Рис. 2. 2D ЯМР-спектры $[^1\text{H}-^{13}\text{C}]$ HSQC лигнина до (а, б) и после (в, г) гидрирования в 1,4-диоксане; область сигналов ароматических атомов (а, в) и алифатических кислородсодержащих атомов (б, г). Основные структурные единицы и фрагменты лигнина: S – сиригильные, G – гваяцильные, H – *n*-кумаровые единицы, St – стильбены, A – β -арильный эфир [β -O-4], B – фенолкупаран [β -5, α -O-4], C – резинол [β - β , α -O- γ], X1 – коричный спирт, X5 – дигидрокоричный спирт, X6 – арилпропан-1,3-диол.

сигналы, соответствующие ароматическим атомам в структурах гваякола, *n*-кумарана и сирингила. Малая интенсивность сигналов сирингильных единиц (на уровне шума) свидетельствует о следовых количествах данного блока. В области $\delta\text{C}/\delta\text{H}$ 128–132/5.0–5.5 м. д. наблюдаются два интенсивных сигнала, отнесенных к двойным связям. На наличие фенилгликозидной связи в исследуемом образце указывает сигнал в области $\delta\text{C}/\delta\text{H}$ 103/5.2 м. д. Наиболее выраженные сигналы в ЯМР-спектре $\delta\text{C}/\delta\text{H}$ 50–85/2.9–4.7 м. д. соответствуют ароматическим метоксигруппам. Химические сдвиги в областях, указанных как A_α и A_β , однозначно определяют наличие β -O-4-связи арилового эфира. Сигналы, отмеченные как В, указывают на присутствие связи α -O-4, формирующей структуру фенилкумарана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Трансформация гидролизного лигнина в апротонном растворителе 1,4-диоксане при 250°C и 13.0 МПа свидетельствует о значительной деполимеризации лигнина. Основными продуктами такой обработки являются ароматические мономеры лигнина – гваякол и ряд алкилфенолов. Последующее гидрирование при температуре 250°C и давлении 10.0 МПа водородом на Ru/C-катализаторе приводит к расщеплению C–O- и C–C-связей и образованию смеси продуктов: растворимых фенолпроизводных олигомеров и мономеров, продуктов их гидрогенолиза и гидрирования. Анализ структуры продуктов пиролиза и каталитического гидрогенолиза методом 2D ЯМР-спектроскопии показал, что биополимер содержит все три основные мономерные единицы лигнина (сирингиловый, кумариловый и конифериловый спирты). В сопоставлении с литературными данными [1] результаты исследования продуктов термической и каталитической конверсии лигнина в 1,4-диоксане методом 2D ЯМР-спектроскопии позволяют полагать, что субстраты представляют собой олигомерные фрагменты протолигнина и в означенных процессах не претерпевают заметных превращений. Использованный растворитель 1,4-диоксан подвержен значительной деструкции в условиях термического и каталитического пиролиза, что приводит к увеличению концентрации легких углеводородов C_1 – C_6 , спиртов ряда C_2 – C_5 и простых эфиров. Термический пиролиз гидролизного лигнина в апротонном растворителе 1,4-диоксане, по сравнению с водой [7], позволяет проводить как более глубокую деполимеризацию лигнина в низкомолекулярные продукты, так и более щадящую – в ценные мономеры: ванилин, этил-, пропилгваяколы. Также при каталитической гидрогенизации в диоксане выход циклогексанола в несколько раз выше.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголицын К.Г., Лунин В.В., Косяков Д.С., Карманов А.П., Скребец Т.Э., Попова Н.Р., Малков А.В., Горбова Н.С., Пряхин А.Н., Шкаев А.Н., Иванченко Н.Л. Физическая химия лигнина. М.: Академкнига, 2010. 492 с.
2. Benson T.J., Daggolu P.R., Hernandez R.A., Lui S., White M.G. // *Adv. Catal.* 2013. V. 56. P. 187–353. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-420173-6.00003-6>
3. Lam E., Luong J.H.T. // *ACS Catalysis.* 2014. V. 4. № 10. P. 3393–3410. <https://doi.org/10.1021/cs5008393>
4. Sugiarto S., Leow Y., Tan C.L., Wang G., Kai D. // *Bioactive Mater.* 2022. V. 8. P. 71–94. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.06.023>
5. Sethupathy S., Morales G.M., Gao L., Wang H., Yang B., Jiang J., Sun J., Zhu D. // *Bioresour. Technol.* 2022. V. 347. 126696. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126696>
6. Zhou N., Thilakarathna W.P.D.W., He Q.S., Rupasinghe H.P.V. // *Front. Energy Res.* 2022. V. 9. 758744. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.758744>
7. Koklin A.E., Bobrova N.A., Bogdan T.V., Mishanin I.I., Bogdan V.I. // *Molecules.* 2022. V. 27. № 5. 1494. <https://doi.org/10.3390/molecules27051494>
8. Limarta S.O., Ha J.M., Park Y.K., Lee H., Suh D.J., Jae J. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018. V. 57. P. 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.006>
9. Yermakov Y.I., Surovikin V.F., Plaksin G.V., Semikolev V.A., Likhobobov V.A., Chuvilin L.V., Bogdanov S.V. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1987. V. 33. P. 435–440. <https://doi.org/10.1007/BF02128102>
10. Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. № 12. P. 6191–6196. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.121>
11. Толкачев Н.Н., Коклин А.Е., Лаптинская Т.В., Лунин В.В., Богдан В.И. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. Т. 68. № 8. С. 1613–1620.
12. Ralph J., Lundquist K., Brunow G., Lu F., Kim H., Schatz P.F., Marita J.M., Hatfield R.D., Ralph S.A., Christensen J.H., Boerjan W. // *Phytochem. Rev.* 2004. V. 3. P. 29–60. <https://doi.org/10.1023/B:PHYT.0000047809.65444.a4>
13. Balakshin M., Capanema E., Gracz H., Chang H., Planeta H.J. // *Planta.* 2011. V. 233. P. 1097–1110. <https://doi.org/10.1007/s00425-011-1359-2>
14. Боброва Н.А., Мишанин И.И., Коклин А.Е., Богдан В.И. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика.* 2021. Т. 16. № 3. С. 19–24. <https://doi.org/10.34984/SCFTP.2021.16.3.002>

THERMAL AND HETEROGENEOUS CATALYTIC CONVERSION OF HYDROLYSIS LIGNIN IN 1,4-DIOXANE

N. A. Bobrova^{a,b}, A. E. Koklin^a, T. V. Bogdan^{a,b}, I. I. Mishanin^{a,b}, and V. I. Bogdan^{a,#}

^a *N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

^b *Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: bogdan@ioc.ac.ru*

The transformation of hydrolytic lignin in 1,4-dioxane at a temperature of 250°C and a pressure of 13.0 MPa and the subsequent hydrogenation of thermal pyrolysis products on a Ru/C catalyst at a temperature of 250°C and a pressure of 10.0 MPa in an autoclave were studied. It has been established that the interaction of hydrolytic lignin with 1,4-dioxane and its catalytic hydrogenation leads to the splitting of C–O and C–C bonds with the formation of a mixture of products: soluble phenol-derivative oligomers and monomers, products of their hydrogenolysis and hydrogenation, as well as a mixture of C₁–C₅ gas hydrocarbons and C₂–C₅ alcohols, ethers – formed mainly under reaction conditions during the destruction of the solvent – 1,4-dioxane.

Keywords: lignin, 2D NMR structure, depolymerization, hydrogenation, Ru/C, 1,4-dioxane