

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.476.2

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ Fe И Ni  
В ПРОЦЕССЕ УГЛЕКИСЛОТНОГО РИФОРМИНГА ЛИГНИНА:  
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2019 г. О. В. Арапова<sup>а,\*</sup>, Г. Н. Бондаренко<sup>а</sup>, М. В. Цодиков<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва, Россия

\* e-mail: arapova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 25.10.2018 г.

После доработки 25.10.2018 г.

Принята к публикации 20.11.2018 г.

Методом колебательной спектроскопии изучены структурные изменения лигнина, поверхность которого была модифицирована наноразмерными никель- и железосодержащими частицами, в процессе углекислотного риформинга (УР), стимулированного микроволновым излучением. Показано, что в условиях конвективного нагрева, ванилиновая кислота превращается в синтез-газ, если созданы условия ее существования в мономерной форме. Нанесенные металлосодержащие компоненты оказывают существенные изменения на структурные характеристики лигнина. С использованием внутреннего стандарта найдено, что никель, нанесенный на поверхность лигнина из водного раствора ацетатной соли, взаимодействует с поверхностными альдегидными группами, окисляя их в карбоксилатные. In situ в каталитической ячейке ИК-спектрометра, показано, что в присутствии наноразмерных никельсодержащих частиц в среде CO<sub>2</sub> при конвективном нагреве разложение лигнина приводит к образованию ванилиновых производных (кислота и спирт), которые прочно удерживаются на поверхности за счет водородного связывания. Наноразмерные частицы железа, нанесенные на поверхность из ацетилацетонатного комплекса, координируются прочно на алкокси-группах лигнина. При конвективном нагреве в среде CO<sub>2</sub> органическая масса лигнина подвергается разложению с образованием легких продуктов (углеводородов и оксигенатов).

*Ключевые слова:* лигнин, железо, углекислотный риформинг лигнина, ИК-спектроскопия, микроволновое излучение

DOI: 10.1134/S0044453719070021

Эффективные методы переработки лигнина являются в настоящее время актуальной задачей, поскольку лигнин остается основным и пока мало перерабатываемым отходом целлюлозно-бумажной промышленности [1, 2]. Трудность промышленной переработки лигнина обусловлена сложностью его природы, многовариантностью структурных звеньев и связей между ними, а также нестойкостью этого природного полимера, необратимо меняющего свойства в результате химического или термического воздействия [3–6].

С другой стороны, лигнин является возобновляемым природным источником ароматических углеводородов [7], которые могут быть использованы в качестве компонентов моторных топлив или продуктов нефтехимии. Интерес к получению ценных продуктов из лигнина не ослабевает, вследствие чего появляется множество работ по использованию для разложения лигнина реакций каталитического гидролиза и крекинга, восстановления и окисления [3–6, 8]. В работе [9], посвященной изучению реакций окисления лигни-

на с использованием модельных соединений было показано, что полиоксометаллаты обладают высокой избирательностью по отношению к лигнину. В работе установлено, что степень превращения фенольных соединений в 10 раз выше, чем нефенольных, независимо от типа применяемой окислительной системы. Это дает основание полагать, что основную роль в реакциях окисления играют соединения со свободным фенольным гидроксилом.

Настоящая работа является логическим продолжением наших работ по переработке лигнина, содержащего высокодисперсные частицы никеля, обладающие способностью к поглощению микроволнового излучения (МВИ) и, как следствие, генерированию плазмы непосредственно в порах субстрата, что приводит к существенной интенсификации процесса углекислотного риформинга (УР) лигнина с образованием синтез-газа [10–13]. Методом высокотемпературной ИК-спектроскопии in situ было показано, что при нагревании лигнина в высокотемпературной

ячейке ИК-Фурье спектрометра на его поверхности образуется смесь ванилиновой кислоты и ванилинового спирта, которые прочно удерживаются на поверхности лигнина вплоть до 450°C. Было высказано предположение о том, что образующиеся ванилиновые производные являются продуктами первой стадии риформинга лигнина с последующим образованием синтез-газа [14]. Кроме того, представляло интерес исследовать методами ИК-спектроскопии влияние природы металла, введенного в лигнин, на эффективность и селективность превращения лигнина в условиях микроволнового излучения и конвективного нагрева. Поэтому в отличие от работы [14], в которой исследование ИК-спектров проводили для лигнина с введенными в него высокодисперсными частицами никеля, в настоящей работе представлены результаты по сравнительному изучению взаимодействия нанесенных наноразмерных частиц железа и никеля с функциональными группами лигнина и формирования промежуточных соединений при термическом воздействии *in situ* в ячейке ИК-Фурье спектрометра.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Использованные реагенты.** Лигнин (смешанный древесного происхождения Кировской области). Состав, мас. %: С – 58.1, Н – 5.4, Al – 1.2, Si – 3.1, Са – 0.6, Fe – 0.8, Mg – 0.04, S – 1.2, N – 0.2, O – 28.9, остальные – 0.5 (содержание каждого компонента менее 0.05%). Реагенты, растворители и газы: толуол (Sigma-Aldrich, 99%); Ni(OAc)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (Aldrich, 98%); фольга Ni (Sigma-Aldrich, 99.99%); Fe(acac)<sub>3</sub> (Aldrich); ванилиновая кислота (Sigma-Aldrich, 97%); Ar и He (ОСЧ, 99.99%).

Железосодержащие компоненты на поверхности лигнина формировали путем нанесения солей металлов из растворов и дисперсных частиц никеля в растворе толуола, полученных методом металлопарового синтеза (МПС), описанного в [15].

При нанесении железосодержащих частиц использовали раствор ацетилацетоната железа Fe(acac)<sub>3</sub> в этиловом спирте. Методика нанесения подробно описана в [11, 12]. Таким образом, для исследования были взяты: исходный лигнин (образец 1), железосодержащие образцы, полученные при нанесении Fe(acac)<sub>3</sub> и содержащие 0.1; 0.5; 1.5; и 2.0% Fe (образцы 2, 3, 4 и 5 соответственно). Образец 6, содержащий 2.78% Fe, нанесенного из коллоидного раствора металлических частиц в толуоле, полученных методом МПС.

**Методика проведения углекислотного риформинга лигнина, стимулированного МВИ.** Эксперименты по углекислотному риформингу образцов железосодержащего лигнина проводили на лабораторной установке, состоящей из магнетрона, волновода, кварцевого реактора и камеры погло-

щения остаточного излучения [11, 12]. В ходе проведения экспериментов через реактор пропускали углекислый газ или аргон со скоростью 60 мл/мин, время облучения составляло 10 мин при инициированной микроволновым излучением средней температуре реактора 700–800°C. Газообразные продукты реакции анализировали *on-line* методом газовой хроматографии на хроматографе Кристаллюкс-4000М. Анализ углеродородной части проводили с использованием насадочной колонки 1.5 м, заполненной гранулами (0.5 мм) α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с 15% нанесенной фазы сквалан с использованием пламенно-ионизационного детектора (ПИД) и He в качестве элюента. Содержание H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO и CO<sub>2</sub> определяли на насадочной колонке, заполненной углеродной фазой марки СКТ, в качестве элюента использовали Ag и детектор по теплопроводности.

**ИК-спектральные исследования.** ИК-спектры образцов лигнина получали в режиме пропускания для образцов в виде таблеток, прессованных с KBr (IFS-66v/sBruker, разрешение 2 см<sup>-1</sup>, скан. 30, диапазон 400–4000 см<sup>-1</sup>), в режиме отражения с поверхности (ATR) (кристалл Ge, скан. 100 разрешение 2 см<sup>-1</sup>, диапазон 600–4000 см<sup>-1</sup>) на ИК-микроскопе HYPERION 2000. Высокотемпературные ИК-спектры диффузного отражения *in situ* получали с использованием высокотемпературной ячейки PIKE Diffus IR, сопряженной с ИК-Фурье-спектрометром VERTEX-70. Спектры регистрировали в непрерывном режиме в температурном интервале 20–450°C, (194 сканирования/спектр) с разрешением 2 см<sup>-1</sup> в диапазоне 600–4000 см<sup>-1</sup>. Регистрацию спектров проводили для образца порошка ванилиновой кислоты, перетертого с бромистым калием, порошка лигнина в токе аргона или CO<sub>2</sub>, т.е. в условиях приближенных к эксперименту риформинга.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Исследование термического превращения ванилиновой кислоты методом высокотемпературной ИК-спектроскопии in situ*

Ванилиновые производные (кислота и спирт) были идентифицированы методом высокотемпературной ИК-спектроскопии диффузного отражения *in situ* (ИКДО) на поверхности лигнина при нагревании его в высокотемпературной ячейке спектрометра [14]. Количество образующихся на поверхности лигнина ванилиновых производных и их состав зависели от условий проведения эксперимента (температура, присутствие в составе лигнина частиц никеля и способ его нанесения, атмосфера при нагреве: аргон или диоксид углерода). Было показано, что ванилиновые производные, образующиеся из лигнина, легко сорбируются на стенках ячейки, на специально вне-

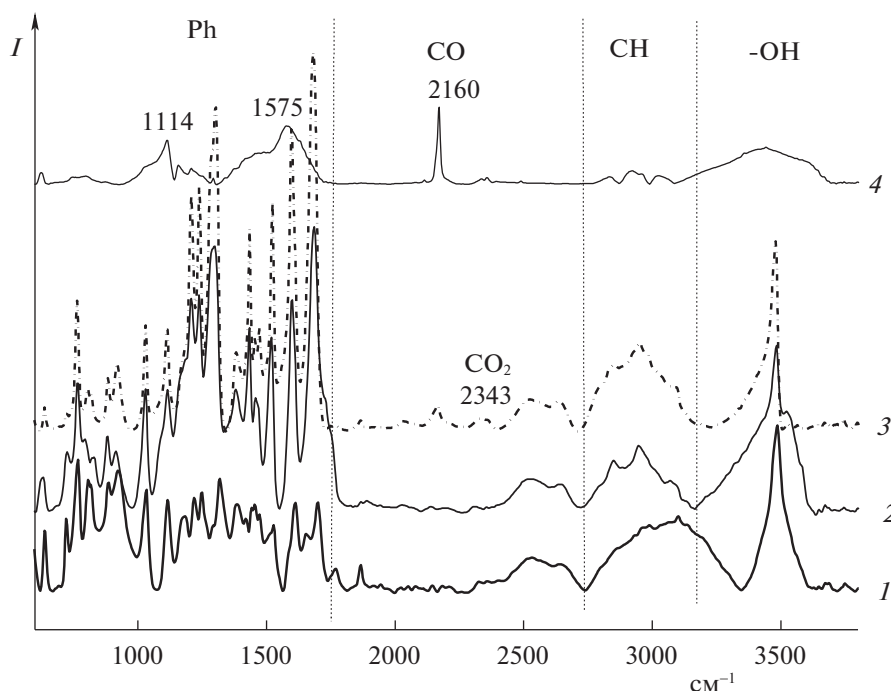


Рис. 1. ИКДО-спектры ванилиновой кислоты в аргоне: 1 – 20°C, 2 – 200°C, 3 – 340°C, 4 – 25°C после остывания.

сенный в кюветное отделение спектрометра угольный сорбент, а на поверхности термически обработанного лигнина остаются даже при температуре 450°C. При этом никаких признаков присутствия синтез-газа в ИКДО спектрах поверхности лигнина не наблюдалось, хотя основным продуктом превращения лигнина под влиянием МВИ является именно синтез-газ [11–13]. Представляло интерес исследовать термическое разложение ванилиновой кислоты методом ИКДО.

На рис. 1 представлены ИКДО спектры ванилиновой кислоты (ВК), зарегистрированные при различной температуре в токе аргона. Спектр при комнатной температуре отражает все функциональные группы ВК: интенсивная полоса 3474  $\text{cm}^{-1}$  относится к валентным колебаниям фенольной ОН-группы. Широкая расщепленная полоса в области 3350–2750  $\text{cm}^{-1}$  указывает на наложение широкой полосы от ассоциированных карбоксилатной и фенольной –ОН-групп и полос валентных колебаний связей С–Н в группах –CH<sub>2</sub>–, –ОСН<sub>3</sub> и СН в ароматическом кольце. Широкие полосы в области 2525–2644  $\text{cm}^{-1}$  вместе с длинноволновым сдвигом полосы от валентных колебаний связи С=О до 1690  $\text{cm}^{-1}$  подчеркивают существование ВК в виде димера через карбоксильную группу [16]. Малая интенсивность полос от связей С–О в области 1300–1100  $\text{cm}^{-1}$ , сильное расщепление этих полос и полос валентных колебаний связи С–С в ароматическом кольце (1500–1600  $\text{cm}^{-1}$ ) также являются

следствием проявления достаточно сильной межмолекулярной ассоциации между заместителями в ароматическом кольце ВК.

При нагревании ВК (рис. 1, спектры 2, 3) происходит существенное увеличение интенсивности и снятие расщепления полос в области 1100–1600  $\text{cm}^{-1}$ , что вызвано разрушением значительного количества наиболее слабых межмолекулярных водородных связей при нагревании. В частности, ассоциация между ОН-фенольными и карбоксилатными группами снимается и в области валентных колебаний связей СН появляются три четкие полосы 2843, 2946  $\text{cm}^{-1}$  от метильных и метиленовых групп и 3070  $\text{cm}^{-1}$  от связей СН в три-замещенном ароматическом кольце. Димерная структура ВК через карбоксилатную группу сохраняется, поскольку в спектре хорошо проявляются две четкие полосы 2525 и 2644  $\text{cm}^{-1}$ , при этом структура димера меняется, т.к. полоса от связи С=О смещается до 1683  $\text{cm}^{-1}$ . При 340°C в спектре ВК появляются две новые слабые полосы 2160 и 2343  $\text{cm}^{-1}$ , которые можно отнести к валентным колебаниям связей С=О, соответственно, в оксиде и диоксиде углерода. Дальнейшее повышение температуры приводит к росту интенсивности полосы 2160  $\text{cm}^{-1}$ , все другие полосы от ВК и CO<sub>2</sub> постепенно падают по интенсивности. В спектре образца, прокаленного при 450°C в течение 10 мин и затем охлажденного до комнатной температуры в токе аргона (спектр 4, рис. 1) отсутствуют все полосы, характеризующие ВК,

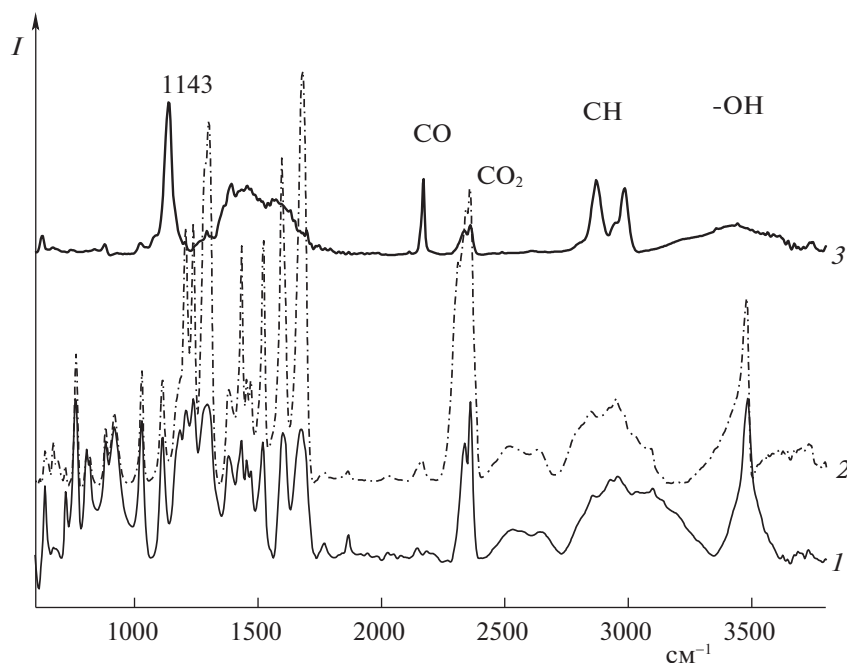


Рис. 2. ИКДО-спектры ванилиновой кислоты в токе  $\text{CO}_2$ : 1 –  $20^\circ\text{C}$ , 2 –  $420^\circ\text{C}$ , 3 –  $25^\circ\text{C}$  после остывания.

наиболее интенсивно проявляется полоса  $2160\text{ см}^{-1}$  от  $\text{CO}$ , адсорбированного на поверхности бромистого калия с твердыми остатками продукта термического разложения ВК. Можно полагать, что в составе продукта термического разложения ВК присутствуют в очень небольшом количестве ароматические кольца (полосы  $1575$  и  $3031\text{ см}^{-1}$ ), метокси-группы (полосы  $1114$ ,  $2843$ ,  $2946\text{ см}^{-1}$ ), широкая полоса с максимумом при  $3435\text{ см}^{-1}$  скорее всего связана с адсорбированной на поверхности водой. Данный эксперимент однозначно показывает, что ВК в условиях термического нагрева может разлагаться с образованием синтез-газа. Следует отметить, что выделившийся при этом водород нельзя зафиксировать методом ИКС. Разложение ВК до синтез-газа происходит только в мономерных молекулах и затруднено высокой склонностью к межмолекулярной ассоциации. Поэтому в спектрах ИКДО лигнина фиксировались интенсивные полосы ванилиновых производных, прочно адсорбированных на поверхности лигнина даже при температуре  $450^\circ\text{C}$ , а полосы монооксида углерода не проявлялись.

Аналогично выглядят ИКДО спектры ВК, зарегистрированные при различных температурах в токе  $\text{CO}_2$  (рис. 2). Также при температуре выше  $350^\circ\text{C}$  начинают появляться полосы от монооксида углерода ( $2160\text{ см}^{-1}$ ). Полосы от димера ВК через карбоксилатную группу ( $2525$  и  $2644\text{ см}^{-1}$ ) сохраняются в спектре до  $420^\circ\text{C}$ , а затем при более высоких температурах интенсивность этих полос

падает вместе с падением интенсивностей всех остальных полос, характеризующих ИК-спектр ВК.

На рис. 3 представлено сравнение спектров продуктов термического разложения ВК в токе аргона и диоксида углерода. Видно, что полосы, характеризующие ВК в спектрах, отсутствуют, а полоса от монооксида углерода  $2160\text{ см}^{-1}$ , адсорбированного на поверхности остывших до комнатной температуры образцов имеет примерно равную интенсивность. В задачу данного исследования не входила идентификация твердых продуктов термического разложения ВК, однако можно констатировать, что кроме оксидов углерода и, по всей видимости, водорода в твердых продуктах термического разложения ВК присутствуют ароматические скорее всего конденсированные кольца (полосы  $1575\text{ см}^{-1}$  от сопряженных связей  $\text{C}=\text{C}$ , полосы в области  $720\text{--}850\text{ см}^{-1}$  от деформационных и в области  $3000\text{--}3040\text{ см}^{-1}$  от валентных колебаний связей  $\text{C}-\text{H}$  в ароматических кольцах) и алифатические группы  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$  (полосы в области  $2970\text{--}2890$  и  $1360\text{--}1470\text{ см}^{-1}$ ), связанные между собой простыми эфирными связями (интенсивные полосы в области  $1110\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ ). Можно отметить, что относительное содержание ароматики и алифатики в этих образцах существенно зависит от условий термической обработки: в токе аргона продукт термообработки содержит больше ароматики, а в продукте, полученном при нагревании в токе  $\text{CO}_2$  преобладают алифатические простые эфиры.

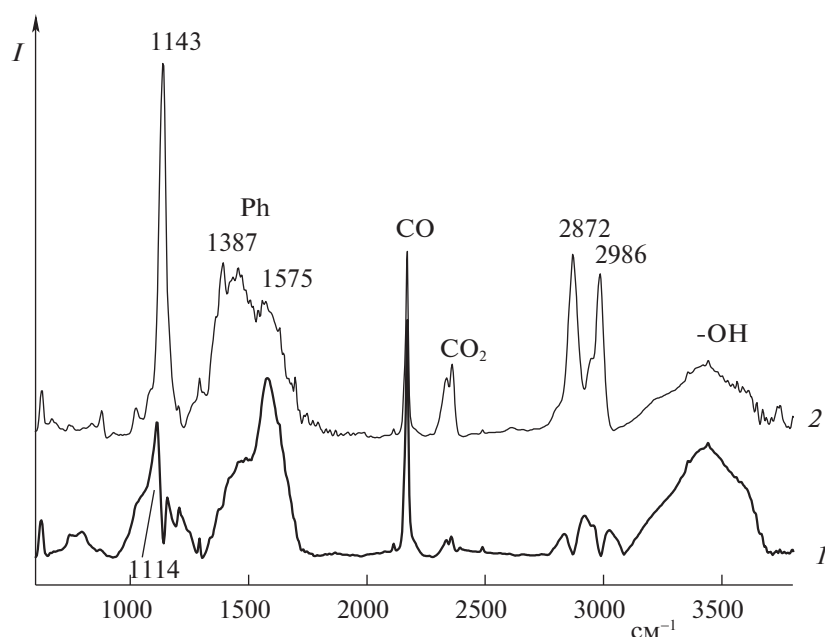


Рис. 3. Спектры ИКДО продуктов прокаливания ванилиновой кислоты: 1 – в аргоне, 2 – в  $\text{CO}_2$ .

*Углекислотный риформинг лигнина, содержащего высокодисперсные частицы железа*

Сводные данные по составу и выходу газообразных продуктов, конверсии лигнина, потере его массы и селективности в образовании синтез-газа при МВИ и конвективном нагреве для различных лигнинов содержащих материалов приведены в табл. 1.

Сравнение данных табл. 1 с данными по УР в условиях МВИ для лигнина, содержащего Ni [13], показывают очень близкие результаты (конверсия органической массы лигнина  $\alpha(\text{RH})$ , селек-

тивность по синтез-газу  $S_{\text{H}_2+\text{CO}}$ ) для экспериментов с 1.5 мас. % металла в составе лигнина. С другой стороны содержание Ni менее 1% в составе лигнина, практически не повышала конверсию лигнина по сравнению с конверсией лигнина, не содержащего металл. Содержание Fe 0.1 и 0.5% (эксперименты 2 и 3 в табл. 1) показывают достаточно эффективное образование продуктов в ходе УР лигнина при МВИ. Исследование ИК-спектров образцов лигнина после внесения в него ацетилацетоната железа и после УР позволяет выяснить влияние природы металла и предыстории образца на структурные изменения в ходе превра-

**Таблица 1.** Конверсия и удельный выход продуктов УР лигнина (№ 1), Fe-содержащих образцов лигнина (№ 2–5), полученных нанесением из ацетилацетоната железа, и Fe-содержащего образца № 6, полученного нанесением из коллоидного раствора железа

№	Fe, мас. %	$w(\text{H}_2)$ , $\text{см}^3/(\text{г мин})$	$w(\text{CO})$ , $\text{см}^3/(\text{г мин})$	$w(\text{CH}_4)$ , $\text{см}^3/(\text{г мин})$	$w(\text{C}_2-\text{C}_4)$ , $\text{см}^3/(\text{г мин})$	$\alpha(\text{H}_2)$ , %	$\alpha(\text{RH})$ , %	$S_{\text{H}_2+\text{CO}}$ , %
Микроволновое излучение								
1	–	9.2	16.2	8.4	1.2	75.5	48.6	72.5
2	0.1	31.3	40.3	13.5	3.3	87.7	61.6	80.9
3	0.5	36.4	35.0	11.4	2.4	78.5	60.5	83.9
4	1.5	40.5	52.0	9.8	1.6	78.2	60.0	89.0
5	2.0	55.6	63.0	7.3	1.0	88.7	63.8	93.4
6	2.78 (МПС)	47.2	53.7	8.2	1.2	83.2	62.6	91.4
Конвективный нагрев								
1	–	1.6	7.5	3.8	0.4	83.5	62.1	38.0
4	1.5	2.6	4.0	3.2	0.2	84.3	51.7	35.0

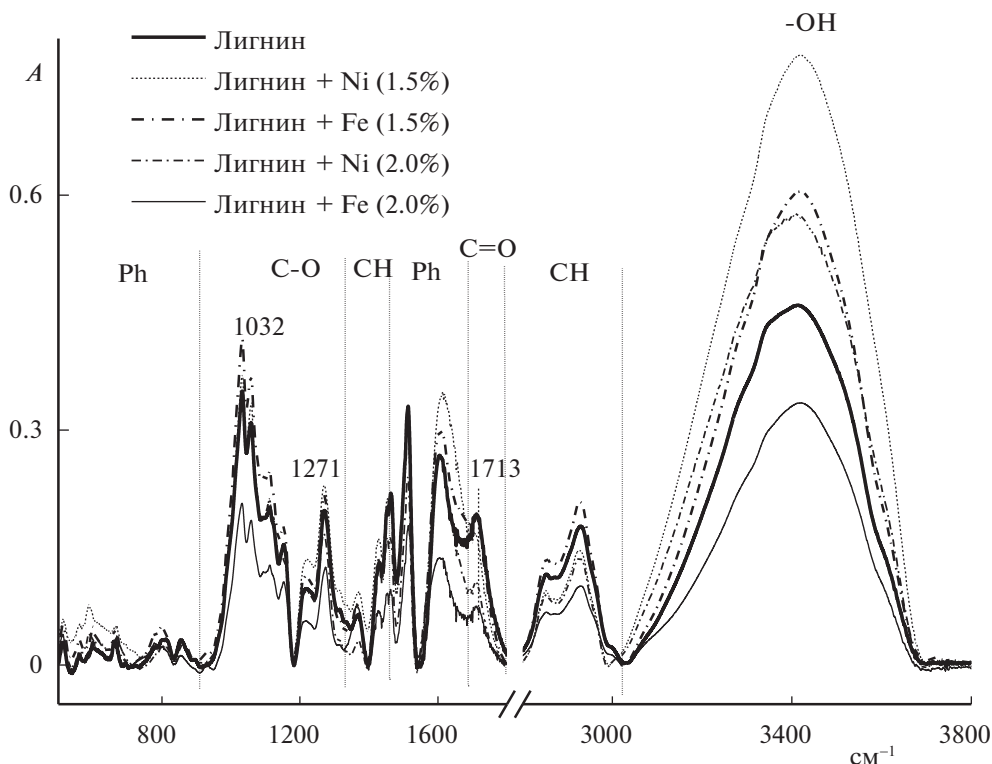


Рис. 4. ИК-спектры поглощения лигнина с различным содержанием солей металлов.

щения лигнина в синтез-газ при его риформинге в ходе МВИ [10–12].

На рис. 4 представлены ИК-спектры поглощения образцов лигнина с содержанием (1.5% и 2.0 мас. %) металла солей никеля (ацетат) и железа (ацетилацетонат) в сравнении со спектром чистого лигнина. Все спектры приведены к одинаковым базовым линиям и отнормированы по полосе  $2120\text{ см}^{-1}$  от нитрильных групп внутреннего стандарта – феррицианида калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , аналогично тому, как это было выполнено в работе [14]. При такой обработке спектров интенсивность отдельных полос ИК-спектра пропорциональна содержанию функциональных групп в составе лигнина, к которым относится данная полоса.

Качественно все спектры рис. 1 идентичны и хорошо описывают все функциональные группы в составе лигнина, спектральные области поглощения которых отмечены на рис. 4. Но относительные интенсивности отдельных полос сильно меняются в зависимости от природы металла и его содержания в образце. Рост интенсивности полос валентных колебаний связей обычно происходит при увеличении поляризации этих связей [17]. Сравнивая спектры лигнина с 1.5% содержанием соли металлов (рис. 4), можно видеть, что введение в состав лигнина никелевых и железных солей приводит к поляризации связей в разных

функциональных группах лигнина: соль никеля приводит к повышению интенсивности полос от связей  $\text{O}-\text{Ph}-\text{OH}$  (полосы в области  $1230-1400$ ,  $1604$  и  $3500\text{ см}^{-1}$ ), в то время как соль железа в большей мере поляризует связи  $\text{O}-\text{Alk}-\text{OH}$  (полосы в области  $1030-1100$ ,  $2840-2970$  и  $3500\text{ см}^{-1}$ ). Причем под влиянием никелевых солей происходит значительно больший рост интенсивностей полос особенно от связей  $-\text{OH}$ . Кроме того, как обсуждалось в [14], введение никеля в лигнин приводит к окислению альдегидных групп в составе лигнина и превращению их в кислотные группы, что сопровождается смещением и падением интенсивности полосы  $1713\text{ см}^{-1}$ . В спектрах лигнина, содержащего 1.5% железа, полоса от  $\text{C}=\text{O}$  в альдегидной группе лигнина совпадает и по положению и по интенсивности с такой полосой в спектре чистого лигнина. Введение 2.0% никеля в лигнин сопровождается незначительным понижением интенсивности, а 2.0% железа в лигнине приводит к очень значительному уменьшению интенсивности практически всех полос поглощения лигнина. Из этих данных можно заключить, что в образцы лигнина с 1.5% содержанием металлов оказываются наиболее подготовленными к риформингу, поскольку именно в этих образцах связи  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}$  и  $\text{C}-\text{C}$  сильно поляризованы, причем присутствие никеля способствует разложению лигнина с выделением более



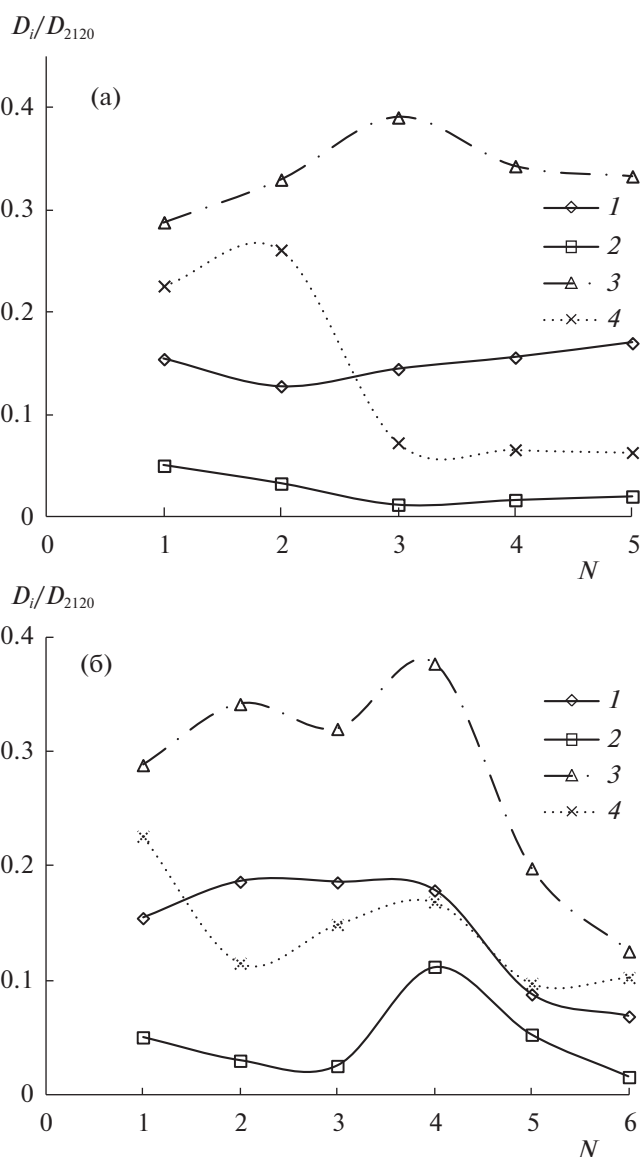
тяжелых ароматических соединений, тогда как под влиянием железа активируются в большей мере алкильные фрагменты лигнина и следует ожидать в продуктах разложения более легких соединений. Повышение содержания металлов до 2.0% приводит к частичному разложению лигнина, причем в присутствии железа это происходит существенно эффективнее, чем в присутствии никеля.

Более наглядно это демонстрируют диаграммы, представленные на рис. 5 и в табл. 2. Диаграммы строились по данным нормированных по внутреннему стандарту ИК-спектров поглощения образцов лигнина с металлами до и после УР, в табл. 2 приведено процентное содержание, сохранившихся функциональных групп лигнина после УР, рассчитанное по относительным интенсивностям отдельных полос спектров.

Анализ данных, представленных на диаграммах и в таблице, показывает, что превращение лигнина, содержащего частицы металла, под влиянием МВИ проходит достаточно глубоко по сравнению с лигнином, не содержащим металла. При этом природа металла оказывает существенное влияние на механизм протекания риформинга, поскольку состав остающихся в твердом остатке функциональных групп в образцах содержащих никель сильно отличается от такого же состава в образцах с железом. На диаграммах хорошо видно, как резко уменьшается содержание и ароматических и алифатических групп в лигнине при введении в него железа более 2 мас. %, введение соли никеля не приводит к такому эффекту. Причем это не связано с природой аниона при металле, поскольку образцы с нанесенными металлическими частицами из коллоидного раствора, полученного методом МПС, (№ 4 для никеля и № 6 для железа) не содержали солей металлов.

При этом диаграммы на рис. 5 отчетливо показывают, что введение 2.0% соли железа и особенно металлического железа из коллоидного органического раствора, полученного МПС (эксперимент б), приводит к значительному уменьшению содержания как ароматических, так и алифатических функциональных групп лигнина, в то время как при внесении в лигнин никеля такого явления не наблюдается. Возможно, это связано с протеканием окислительных процессов в лигнине под влиянием железа, легко вступающего в окислительно-восстановительные процессы.

Высокая конверсия лигнина в ходе УР-образцов с малым (0.1–0.5%) содержанием железа по сравнению с аналогичными никельсодержащими образцами, можно объяснить анализом спектральных данных, представленных на рис. 6. В спектрах образцов с малым количеством соли металла (рис. 6), как и в образцах с более высоким содержанием лигнина (1.5%, рис. 4) прослежива-



**Рис. 5.** Диаграммы изменения относительных интенсивностей полос валентных колебаний связей СН в алифатических группах лигнина ( $2930\text{ см}^{-1}$ ): 1 – до превращения, 2 – после превращения при МВИ; и скелетных колебаний ароматических колец лигнина ( $1604\text{ см}^{-1}$ ): 3 – до превращения, 4 – после превращения при МВИ. а – лигнин с добавками частиц Ni, б – лигнин с добавками частиц Fe.

ется одинаковая тенденция увеличения интенсивности отдельных полос при внесении в лигнин соли металла. При этом отчетливо просматривается эффект поляризации ароматических связей (полосы  $1604\text{ см}^{-1}$ ) под влиянием никеля и алифатических (полосы  $2840\text{--}2970\text{ см}^{-1}$ ,  $1360\text{--}1440\text{ см}^{-1}$ ,  $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ ) – под влиянием железа. После риформинга в спектрах образцов с разными металлами также прослеживается существенное различие. В спектре образца с никелем

**Таблица 2.** Содержание разных функциональных групп в составе сухого остатка после УК риформинга различных образцов лигнина

№ эксп. на диагр. рис. 5	Образец	Состав функциональных групп в продукте УР лигнина (%)				
		C=O (1713 см <sup>-1</sup> )	C–O–Ph (1214 см <sup>-1</sup> )	C–O–Alk (1058 см <sup>-1</sup> )	Ph (1604 см <sup>-1</sup> )	–CH <sub>2</sub> –, –CH <sub>3</sub> (2852 см <sup>-1</sup> )
1	Лигнин	25	77	45	78	31
Лигнин + Fe (%)						
2	0.1	12	27	26	34	18
3	0.5	15	52	37	47	14
4	1.5	12	49	32	45	9
5	2.0	20	66	47	49	65
6	2.78 (МПС)	32	98.5	66	82	29
Лигнин + Ni (%)						
2	1.0	26	184	58		
3	1.5	4.5	68 (32)	23	18	10
4	2.0	1.0	66	28	19	12
5	1.5 (МПС)	6	77	18	19	18

полосы от ароматических колец и алкильных групп падают по интенсивности в среднем на 40–50%, но при этом возникают новые полосы с достаточно высокой интенсивностью в области поглощения связей Ph–O (1180–1300 см<sup>-1</sup>). В спектре образца с железом все полосы падают по интенсивности более чем на 60%, и только в области 1040 см<sup>-1</sup> возникает новая достаточно интенсивная полоса от простой эфирной связи Alk–O. Из этих данных следует, что конверсия лигнина в образцах с железом существенно выше, чем в образцах с никелем, при этом в образце с железом значительно утрачиваются как алкильные, так и ароматические группы лигнина и возникают новые простые алкильные эфиры. В образце с никелем алкильные группы тоже в значительной степени утрачиваются, а фенильные группы претерпевают перегруппировки с возникновением новых замещенных эфиров со связями Ph–O.

*Исследование конвективного нагрева лигнина, содержащего микродисперсные частицы железа методом ИКДО*

Исследование спектров ИКДО для образцов лигнина, содержащего никель, показало, что при конвективном нагреве этих образцов происходит разложение лигнина с образованием ванилиновых производных (кислота и спирт), которые прочно удерживаются на поверхности лигнина за счет водородного связывания [14]. Спектры ИКДО всех образцов с частицами железа были зарегистрированы в тех же условиях, что и никельсодержащие образцы, описанные в [14]. Ни в одном из образцов лигнина, пропитанных комплексом

железа, спектры которых регистрировались в температурном диапазоне 20–450°C, в токе аргона и в токе углекислого газа, не было обнаружено спектральных признаков ванилиновых производных. На рис. 7 и 8 представлены спектры ИКДО образцов Fe-лигнин, зарегистрированные при различных температурах в токе CO<sub>2</sub> и Ar в сравнении со спектром ИКДО Ni-лигнин при 450°C в токе CO<sub>2</sub>. В спектрах ИКДО Fe-содержащих образцов лигнина по мере повышения температуры происходит заметное падение всех полос спектра и при 450°C интенсивность спектра составляет не более 40% от интенсивности в спектре образца при комнатной температуре. Для сравнения на рисунке приведен спектр Ni-содержащего образца, зарегистрированного в тех же условиях при 450°C, в котором наблюдаются очень интенсивные полосы от смеси ванилиновой кислоты и ванилинового спирта, удерживаемых на поверхности лигнина за счет ассоциации с оставшимися в лигнине полярными функциональными группами. Эти данные также демонстрируют различные маршруты реакции разложения лигнина, содержащего железо или никель, при конвективном нагреве. Очевидно, что частицы железа в составе лигнина способствуют образованию легких углеводородов и/или оксигенатов, неспособных к прочной адсорбции на поверхности лигнина и легко уносимых газом среды (аргоном или углекислым газом) (рис. 7 и 8). С другой стороны, на никельсодержащем лигнине в этих условиях образуются ванилиновые производные, которые, как было показано в первом разделе настоящей статьи, способны формировать прочные ассоциации между собой и с функциональными группами



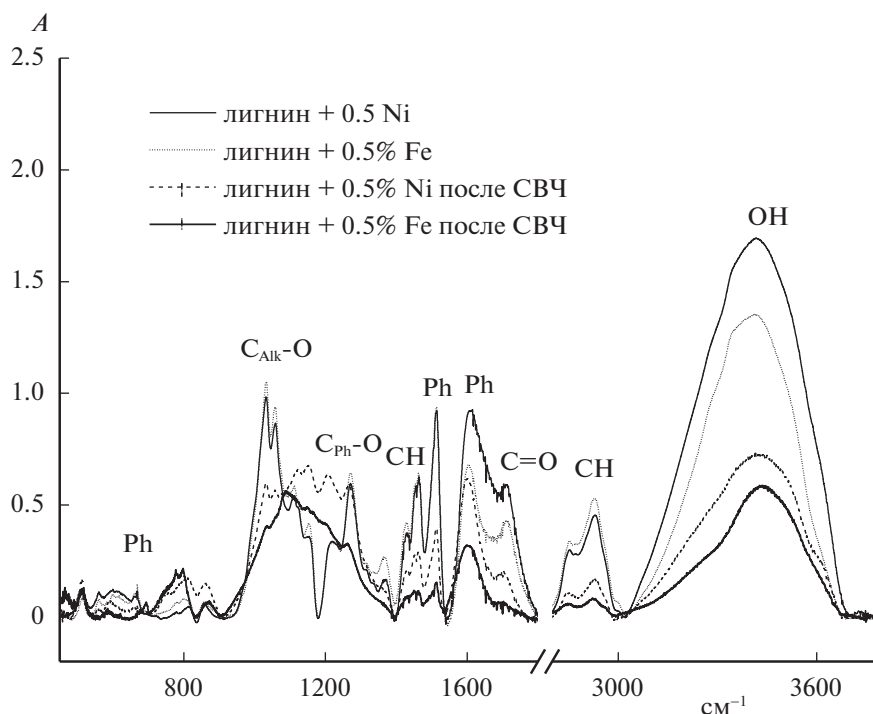


Рис. 6. ИК-спектры лигнина с малым содержанием солей железа и никеля до и после УР.

лигнина. Достаточно жесткие температурные условия и тем более условия МВИ способствуют переходу ванилиновых производных в мономерную форму, переходя при этом в газовую фазу они легко разлагаются с образованием синтез-газа.

Исследование фазового состава и зарядового состояния железа методами магнитных измерений, мессбауэровской спектроскопии и ПЭМ показали, что частицы железа при нанесении из ацетилацетонатного комплекса представляют собой, преимущественно, парамагнитные частицы оксида железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ) с размером не более 1–2 нм, а из коллоидного органического раствора металлического железа – суперпарамагнитные частицы оксида железа несколько большего размера 3–4 нм [11]. В процессе риформинга, стимулированного МВ-излучением, частицы железа, нанесенные из коллоидного раствора, представляют частицы  $\sim\text{Fe}_2\text{O}_3$ , гомогенно распределенные на поверхности органического остатка с узким распределением по размерам  $\sim 5\text{--}6$  нм. Железосодержащие частицы, полученные путем нанесения  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , в процессе риформинга при микроволновом излучении представлены в виде двух модификаций: частицы с конфигурацией ядро–оболочка и наноразмерные частицы ферримагнитного гамма оксида железа. Первый тип железосодержащих частиц с размером 5–6 нм представляет собой частицы гамма оксида железа, покрытые тонкой пленкой нестехиометриче-

ского карбида  $\text{Fe-C}_n$  с размером, не превышающим 2 нм. При этом увеличение количества нанесенного железа от 0.1 до 2.0% приводит к увеличению относительной концентрации частиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и снижению концентрации частиц с конфигурацией ядро–оболочка. Увеличение глубины превращения органической массы лигнина в синтез-газ симбатно возрастает с повышением количества нанесенного железа, независимо от метода нанесения [11, 12].

Полученные в настоящей работе результаты позволяют предположить, что формирование наноразмерных частиц оксида железа как в среде Ag так и в среде  $\text{CO}_2$ , связано со взаимодействием ионов железа с поверхностными атомами кислорода и углерода лигнина с формированием наноразмерных частиц оксида железа. На характер такого взаимодействия указывают два фактора: первый заключается в образовании суперпарамагнитных частиц оксида железа; второй – стабилизация частиц на поверхности, обладающих устойчивостью к агломерации при протекании процесса углекислотного риформинга, при котором наблюдается достаточно глубокое превращение органической массы.

Из полученных в данной работе результатов можно однозначно утверждать, что образование синтез-газа из лигнина в условиях УР под влиянием МВИ протекает по различным маршрутам и с образованием различных интермедиатов в зави-

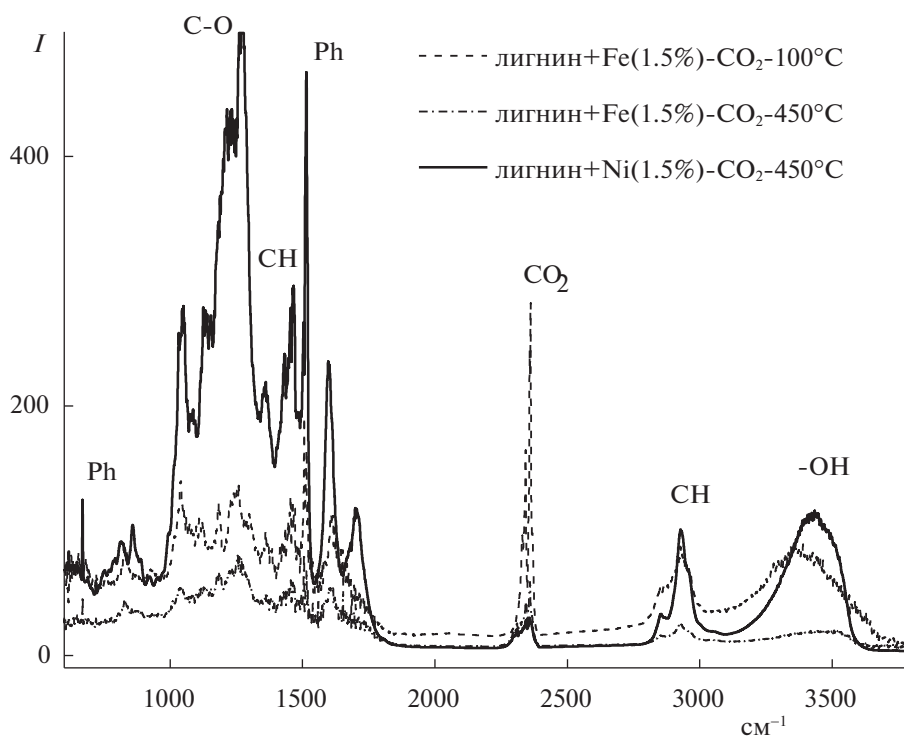


Рис. 7. Спектры ИКДО образцов Fe-лигнин, зарегистрированные при разных температурах в токе CO<sub>2</sub> в сравнении со спектром ИКДО Ni-лигнин при 450°C в токе CO<sub>2</sub>.

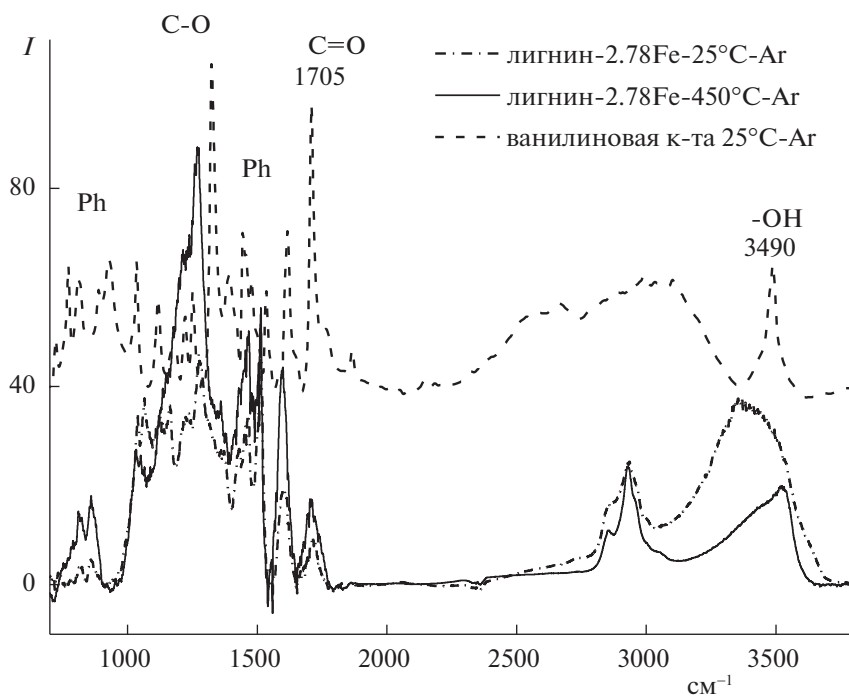


Рис. 8. Спектры ИКДО образцов Fe-лигнин, зарегистрированные в токе Ar при температурах 25 и 450°C.

симости от природы металла, внесенного в лигнин.

Таким образом, из полученных в данной работе результатов можно однозначно утверждать, что образование синтез-газа из лигнина в условиях УР под влиянием МВИ протекает по различным маршрутам и с образованием различных интермедиатов в зависимости от природы металла, внесенного в лигнин. Наноразмерные частицы никеля, внесенные в лигнин, в большей мере активируют ароматические фрагменты структурных единиц лигнина, что приводит к разложению лигнина с образованием ванилиновых производных (кислота и спирт), которые прочно удерживаются на поверхности лигнина за счет водородного связывания. В условиях МВИ водородные связи, удерживающие ванилиновые производные на поверхности лигнина разрушаются, и происходит УР с образованием синтез-газа. В присутствии наноразмерных частиц железа в составе лигнина интермедиаты в виде ванилиновых производных не реализуются на поверхности лигнина, при этом происходит активация концевых алкильных и алкокси-групп в составе лигнина, что способствует образованию легких продуктов (углеводородов и оксигенатов), которые в условиях МВИ с высокой эффективностью превращаются в синтез-газ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 16-29-106-63).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rubio M.A., Rodriguez De R.J., Roque D.P. et al. // Appl. Energy. 2011. Т. 88. № 3. С. 630.
2. Zhou C.-H., Xia X., Lin C.-X., Shen D. // Chem. Soc. Rev. 2011. Т. 40. С. 5588.
3. Stoklosa R.J., Hodge D.B. // BioEnergy Res. 2015. № 8. С. 1224.
4. Toledano A., Serrano L., Garcia A. et al. // Chem. Eng. J. 2010. № 157. С. 93.
5. Mussatto S.I., Fernandes M., Roberto I.C. // Carbohydr. Polym. 2007. № 70. С. 218.
6. Patwardhan P.R., Brown R.C., Shanks B.H. // ChemSusChem. 2011. № 4. С. 1629.
7. Azadi P., Inderwildi O.R., Farnood R., King D.A. // Renew. Sustainable Energy Rev. 2013. V. 21. P. 506.
8. Zakzeski J., Bruijninx P.C.A., Jongerijs A.L., Weckhuysen B.M. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 3552.
9. Gaspar A., Evtuguin D.V., Pascoal N.C. // Proceedings of 12th ISWPC. Wisconsin. 2003. V. 2. P. 83.
10. Арапова О.В., Цодиков М.В., Чистяков А.В. и др. // Докл. АН. 2017. Т. 475. № 4. С. 405.
11. Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A. et al. // J. Nanopart. Res. 2018. Т. 20. № 3. P. 1.
12. Tsodikov M.V., Ellert O.G., Arapova O.V. et al. // Chem. Eng. Trans. 2018. V. 65. P. 367.
13. Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A. et al. // Chem. Eng. J. 2017. № 309. P. 628.
14. Арапова О.В., Бондаренко Г.Н., Чистяков А.В., Цодиков М.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 9. С. 1520.
15. Vasil'kov A. Yu., Naumkin D.A., Belyakova O.A. et al. // Mendeleev Commun. 2016. № 26. С. 187.
16. Вест В. Применение спектроскопии в химии. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
17. Свeрдлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.И. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, главная редакция физико-математической литературы, 1970.