

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 542.973:541.183;546.831;621-128.284;543.424

ИЗУЧЕНИЕ Fe- И Ni-СОДЕРЖАЩИХ ЛИГНИНОВ МЕТОДАМИ
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ
И РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

© 2020 г. О. П. Ткаченко^а, А. Л. Тарасов^а, И. В. Мишин^а, Л. М. Кустов^{а,б,*}

^аРоссийская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: lmkustov@mail.ru

Поступила в редакцию 10.06.2019 г.

После доработки 10.06.2019 г.

Принята к публикации 03.09.2019 г.

Спектральными методами (DRIFTS с использованием адсорбции СО и РФА) исследовано электронное и фазовое состояние Fe и Ni в катализаторах, нанесенных на гидролизный лигнин и лигносульфанат натрия. Установлено присутствие на поверхности катионов железа и никеля, а также нульвалентных центров железа и металлических частиц никеля размером около 7 нм.

Ключевые слова: лигнин, железо, никель, катализаторы, ИК-спектроскопия, монооксид углерода, рентгенофазовый анализ

DOI: 10.31857/S0044453720040214

Лигнин — один из основных компонентов древесины — является сложным природным сополимером ароматической и алифатической природы с нерегулярной структурой, содержащим большое количество функциональных групп. Лигнин и лигнинные продукты, такие как лигносульфонаты, нашли широкое применение не только как прекурсор при получении углеродных сорбентов [1], но и как источник получения чистого СО при газификации углеродсодержащих материалов с добавками как переходных, так и непереходных элементов [2–7]. В нашей недавней работе [8] было обнаружено влияние природы металлов (Cu, Ni и Fe) на активность катализаторов, в реакции конверсии углеродного носителя в СО с участием СО₂ (обратная реакция Будуара). Целью этой работы был поиск пути повышения конверсии СО₂ в присутствии металл-содержащих углеродных катализаторов при температурах ниже 1000°C. В других наших работах, помимо утилизации СО₂, предлагалась утилизация лигнина путем его конверсии в синтез-газ [9] и ароматические соединения [10].

Данная работа посвящена исследованию Ni- и Fe-содержащих образцов лигнина некоторыми физико-химическими методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе изучены пять железо-содержащих и два никель-содержащих образцов:

– 10% Fe³⁺/лигнин гидролизный (Биосорб) и 5% Fe²⁺/лигнин гидролизный (Биосорб), полученные пропиткой водными растворами Fe(NO₃)₃ или Fe(NO₃)₂, соответственно, и высушенные при 120°C;

– 10% Fe³⁺/лигнин гидролизный после высушивания при 120°C и обработки в токе паров C₂H₅OH при 400°C;

– тот же образец, восстановленный в токе H₂ при 400°C;

– 10% Fe³⁺/лигносульфонат Na технический (Котласский ЦБК), высушенный при 120°C после пропитки водным раствором Fe(NO₃)₃;

– 10% Ni/лигнин гидролизный (Биосорб), высушенный при 120°C после пропитки водным раствором Ni(NO₃)₂, и тот же образец после высушивания, обработанный в токе H₂ при 400°C.

ИК-спектры диффузного отражения (DRIFTS) регистрировали при комнатной температуре на спектрометре NICOLET “Protege” 460, оснащенный разработанной в ИОХ им. Н.Д. Зелинского приставкой диффузного отражения, в интервале 6000–400 см⁻¹ с шагом 4 см⁻¹. Для удовлетворительного соотношения сигнал/шум накапливали 500 спектров. Фон в геометрии

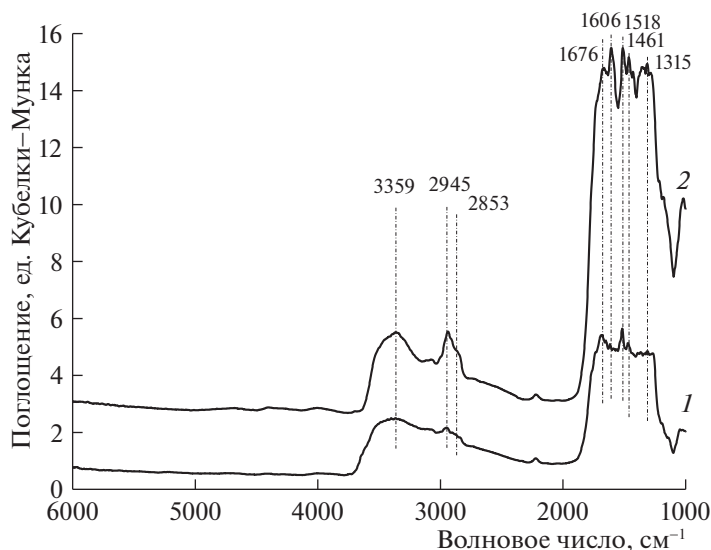


Рис. 1. ИК-спектры диффузного отражения высушенного образца 5%Fe²⁺/лигнин гидролизный: 1 – исходный, 2 – после обработки в вакууме при 150°C.

DRIFTS измеряли относительно дегидратированного в вакууме и запаянного в ампулу порошка CaF₂. В качестве молекулы-теста на состояние нанесенных компонентов использовали монооксид углерода. СО адсорбировали при комнатной температуре при равновесном давлении 10–15 мм Hg. Десорбцию СО проводили при 20°C в вакууме. Спектры адсорбированного СО представляли в виде разницы между записанными после и до адсорбции молекулы-теста. Перед измерением спектров образцы подвергали вакуумной обработке в течение 2 ч при температуре 150°C (высушенные образцы) или 400°C (образцы после обработки).

Рентгеновский анализ порошков проводили на дифрактометре DRON 3М в следующем режиме: Cu K α излучение (30 кВ, 30 мА), Ni фильтр, сканирование в области 10–60° (2 θ) со скоростью 1° (2 θ)/мин. Расчет размера кристаллитов проводили по формуле Дебая–Шеррера по уширению максимума при 44.5° (2 θ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 сопоставлены ИК-спектры диффузного отражения в широком диапазоне, зарегистрированные на высушенном образце 5%Fe²⁺/лигнин гидролизный (до и после обработки в вакууме). В обоих спектрах наблюдается широкая полоса с максимумом около 3360 см⁻¹, характеризующая возмущенные водородной связью гидроксильные группы [11, 12]. Полосы поглощения при 2945 и 2853 см⁻¹ принадлежат валентным колебаниям С–Н-связи в СН₂- и СН₃-группах, полоса при 1676 см⁻¹ характеризует де-

формационные С–Н-колебания, а полосы при 1606, 1518 и 1461 см⁻¹ – валентные колебания С–С-связи в ароматическом кольце [13, 14].

На рис. 2 сопоставлены ИК-спектры диффузного отражения в широком диапазоне, зарегистрированные на высушенном и обработанном при 400°C в парах C₂H₅ОН образце 10%Fe³⁺/лигнин гидролизный (до и после обработки в вакууме). Видно, что после обработки образца при 400°C в парах этилового спирта количество водородно-связанных гидроксильных групп резко уменьшается. Вместе с ними исчезают полосы валентных колебаний в СН₃ группах. В спектрах остаются полосы валентных колебаний в СН-группах (3044 см⁻¹), в СН₂-группах (2932 см⁻¹) и все полосы ниже 1700 см⁻¹.

При адсорбции СО на исходном высушенном образце 10%Fe³⁺/лигнин гидролизный в спектре не обнаружено полос в районе валентных колебаний С≡О связи. В то же время, на этом же образце после его обработки в парах этанола в спектре наблюдаются две малоинтенсивные полосы (рис. 3).

Полосу при 2176 см⁻¹ можно отнести к валентным колебаниям связи в молекулах СО, адсорбированных на катионах двухвалентного железа, а полосу 2123 см⁻¹ – либо к более сильно восстановленным катионам железа, либо к двухвалентным катионам железа в другом окружении [12, 15]. Одним словом, обработка при 400°C в парах этанола приводит к частичному восстановлению железа.

На рис. 4 представлена дифрактограмма этого образца, на которой были обнаружены только ре-

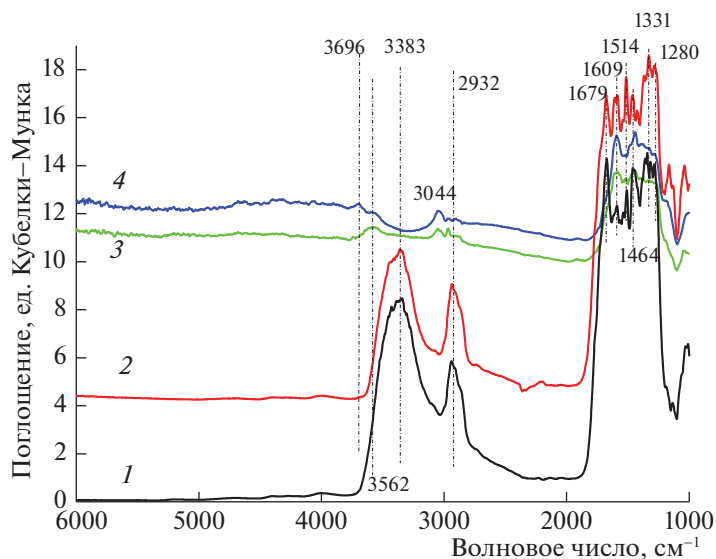


Рис. 2. ИК-спектры диффузного отражения высушенного образца 10%Fe³⁺/лигнин гидролизный: 1 – исходный, 2 – после обработки в вакууме при 150°C, 3 – обработан в парах C₂H₅OH при 400°C, 4 – обработан в парах C₂H₅OH и в вакууме при 400°C.

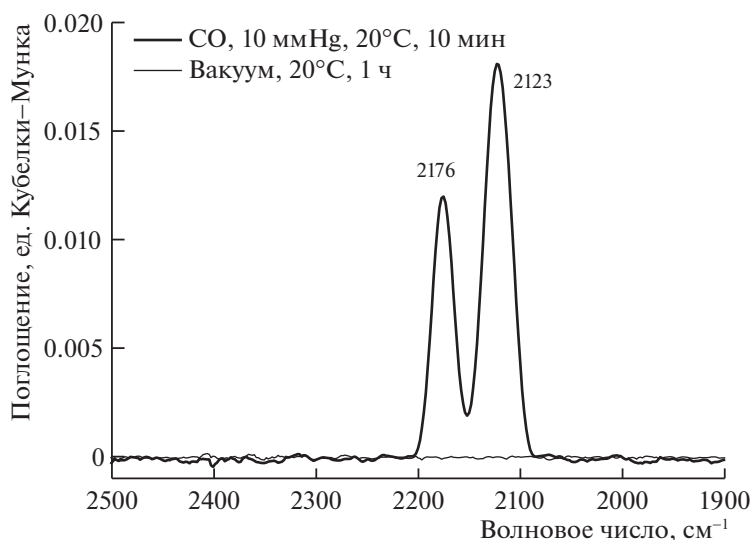


Рис. 3. DRIFT-CO спектры высушенного и обработанного парами этанола образца 10%Fe³⁺/лигнин гидролизный.

флексы от кварца, который всегда присутствует в лигнинах.

На рис. 5 сопоставлены ИК-спектры диффузного отражения в широком диапазоне, зарегистрированные на высушенном и обработанном при 400°C в токе H₂ образце 10%Fe³⁺/лигносульфанат Na (до и после обработки в вакууме). В спектре образца без вакуумной обработки присутствует полоса поглощения адсорбированной воды при 5205 см⁻¹. В обоих спектрах высушенного образца наблюдается широкая полоса около 3530 см⁻¹, характеризующая возмущенные водо-

родной связью гидроксильные группы [11, 12]. Полосы поглощения при 2960 и 2882 см⁻¹ принадлежат валентным колебаниям С–Н связи в CH₂ и CH₃ группах, полоса при 1683 см⁻¹ характеризует деформационные С–Н колебания, а полосы при 1524 и 1461 см⁻¹ – валентные колебания С–С-связи в ароматическом кольце [13, 14].

На рис. 5 также видно, что после обработки образца в токе H₂ при 400°C количество водородно-связанных гидроксильных групп резко снижается. Общая интенсивность спектра значительно уменьшается.

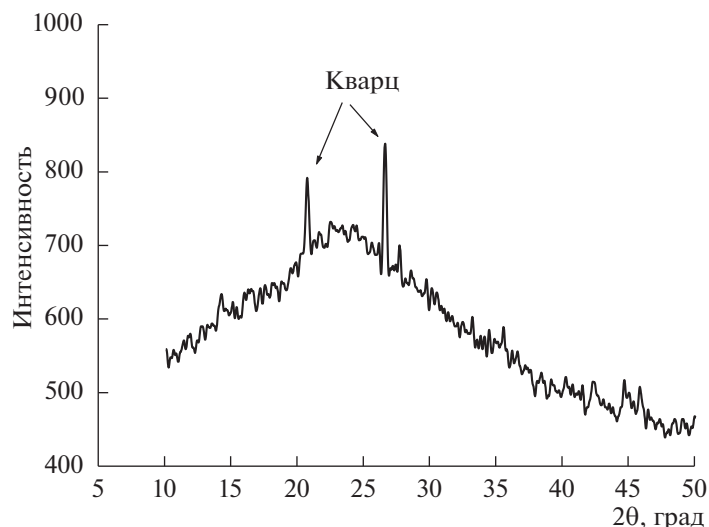


Рис. 4. Дифрактограмма высушенного и обработанного парами этанола образца 10%Fe³⁺/лигнин гидролизный.

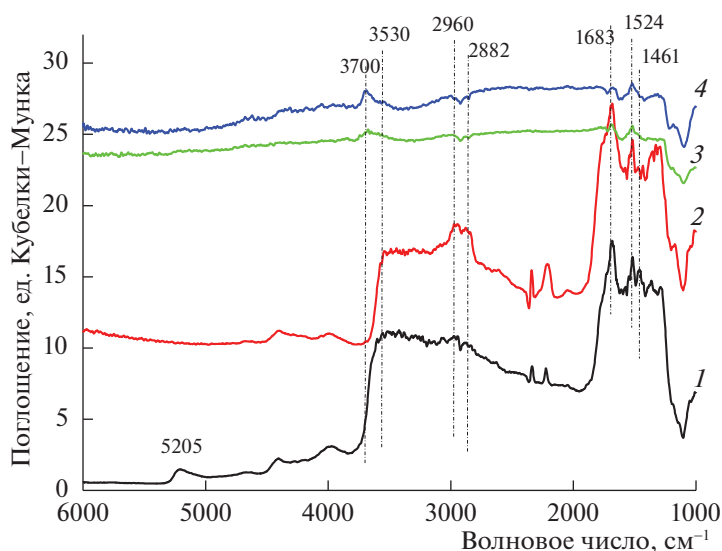


Рис. 5. ИК-спектры диффузного отражения высушенного образца 10%Fe³⁺/лигносульфонат Na: 1 – исходный, 2 – после обработки в вакууме при 150°C, 3 – обработан в токе H₂ при 400°C, 4 – обработан в токе H₂ и в вакууме при 400°C.

При адсорбции СО на исходном высушенном и вакуумированном образце 10%Fe³⁺/лигносульфонат Na в спектре в районе валентных колебаний С≡О полос не обнаружено. При адсорбции СО на восстановленном в H₂ образце в спектре наблюдаются три малоинтенсивные полосы (рис. 6).

Полосу при 2140 см⁻¹ можно отнести к валентным колебаниям связи в молекулах СО, адсорбированным на катионах двухвалентного железа, полосу при 2081 см⁻¹ – на одновалентных катионах железа, а полосу при 1932 см⁻¹ – на частицах металлического железа.

Таким образом, обработка при 400°C в токе H₂ приводит к более полному восстановлению железа, нанесенного на лигносульфонат Na, чем обработка при той же температуре в парах этанола железного образца, нанесенного на лигнин гидролизный.

На рис. 7 сопоставлены ИК-спектры диффузного отражения в широком диапазоне, зарегистрированные на высушенном и обработанном в H₂ образцах 10%Ni²⁺/лигнин гидролизный (до и после обработки в вакууме). В обоих спектрах высушенного образца (1 и 2) и восстановленного в H₂ (3) наблюдается широкая полоса около

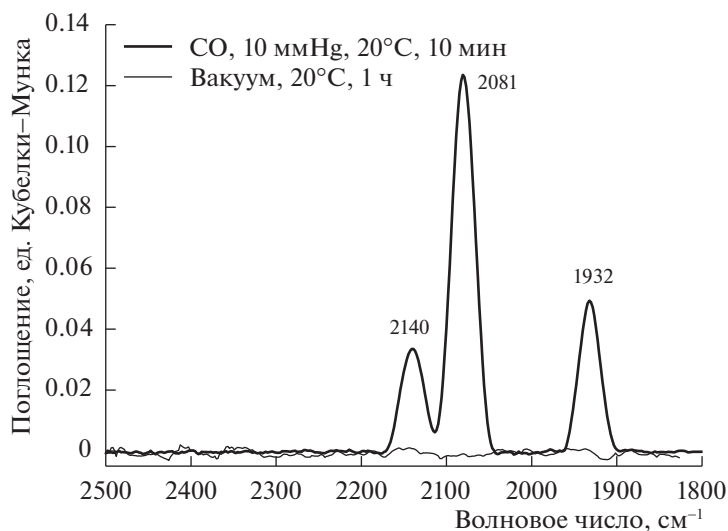


Рис. 6. DRIFT-CO-спектры образца 10%Fe³⁺/лигносульфонат Na, обработанного в H₂ при 400°C.

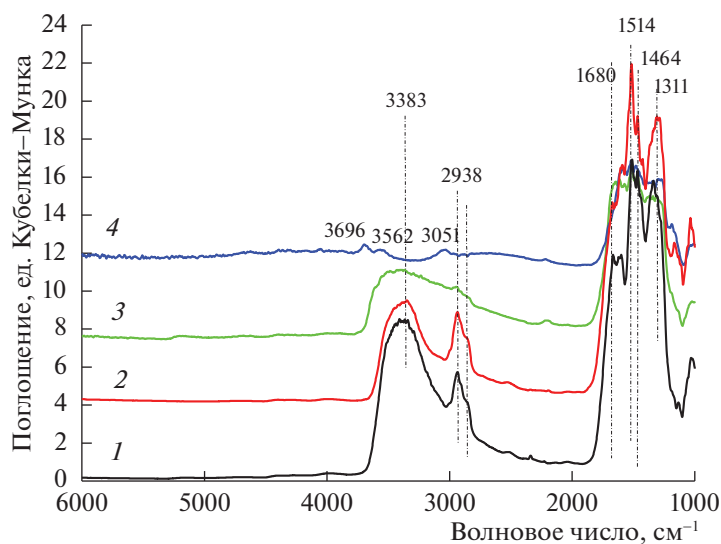


Рис. 7. ИК-спектры диффузного отражения высушенного образца 10%Ni²⁺/лигнин гидролизный: 1 – исходный, 2 – после обработки в вакууме при 150°C, 3 – после обработки при 400°C в токе H₂, 4 – после обработки в токе H₂ и в вакууме при 400°C.

3383 см⁻¹ характеризующая возмущенные водородной связью гидроксильные группы [11, 12]. Полоса при 3051 см⁻¹ принадлежит валентным колебаниям в СН-группе. Полосы поглощения при 2938 и 2869 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям С–Н-связи в СН₂- и СН₃-группах, полоса при 1680 см⁻¹ характеризует деформационные С–Н-колебания, а полосы при 1514 и 1464 см⁻¹ – валентные колебания С–С-связи в ароматическом кольце [13, 14]. После обработки восстановленного образца в вакууме при 400°C (4) его отражательная способность резко падает.

При адсорбции СО на исходном высушенном образце 10%Ni²⁺/лигнин гидролизный в спектре в районе валентных колебаний С≡О полос не обнаружено. В отличие от этого на восстановленном образце удалось обнаружить карбонилы никеля (рис. 8). При адсорбции СО на восстановленном образце 10%Ni²⁺/лигнин гидролизный наблюдается полоса при 2039 см⁻¹, интенсивность которой возрастает в процессе выдержки и резко уменьшается при вакуумировании при комнатной температуре. Эта полоса характеризует линейный карбонил на металлическом никеле (Ni⁰-СО) [12, 15].

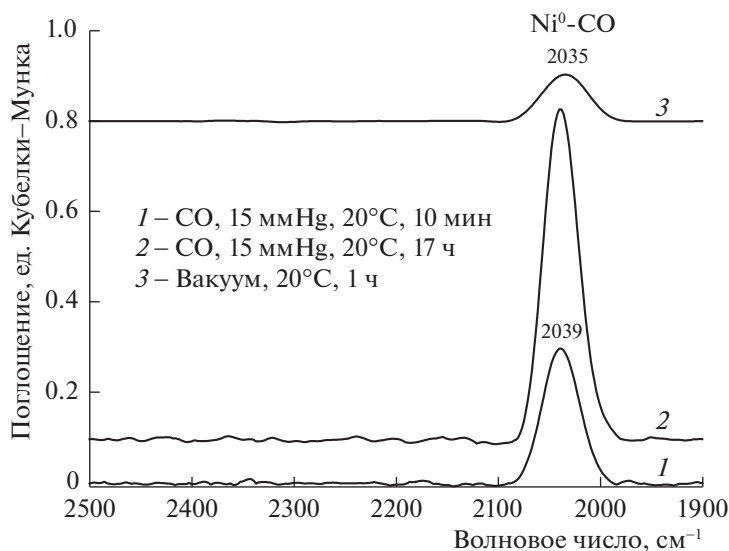


Рис. 8. DRIFT-CO-спектры высушенного и восстановленного образца 10% Ni²⁺/лигнин гидролизный.

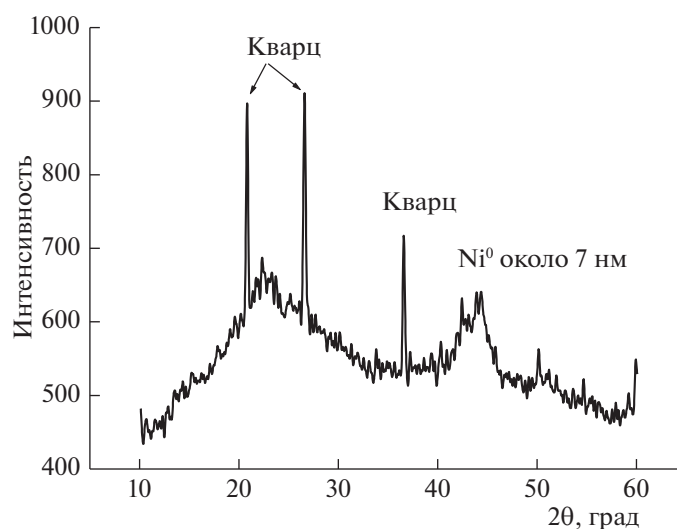


Рис. 9. Дифрактограмма высушенного и восстановленного в H₂ образца 10% Ni²⁺/лигнин гидролизный.

Этот образец был изучен также методом рентгеновской дифракции. На рис. 9 представлена дифрактограмма восстановленного Ni-содержащего образца. Из данных РФА видно присутствие кварца в гидролизном лигнине и частиц металлического никеля размером около 7 нм.

Таким образом, лигнин способен стабилизировать наночастицы металлов, что в дальнейшем будет использовано в конверсии лигнина в ценные продукты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-24182).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Симонова В.В., Шендрик Т.Г., Кузнецов Б.Н. // Журн. Сибирского федерального ун-та. Химия. 2010. Т. 4. С. 340.
2. Otae I. // Catal. Today. 2006. V. 116. P. 33.
3. Курбатова Н.Н., Эльман А.Р., Бухаркина Т.В. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. С. 753.
4. Дейнеко И.П. // Химия растительного сырья. 2012. Т. 1. С. 5.
5. Chemical Modification, Properties and Usage of Lignin / Ed. by T.Q. Hu. New York, 2002. 291 p.
6. Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites / Ed. by A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal. Taylor & Francis. 2005. 875 p.

7. *Furusawa T., Sato T.* // Int. J. Hydrogen Energy. 1997. V. 32. P. 699.
8. *Tarasov A.L., Kostyukhin E.M., Kustov L.M.* // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 530.
9. *Кустов Л.М., Тарасов А.Л.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2015. Т. 64. С. 2963.
10. *Кустов Л.М., Тарасов А.Л., Белецкая И.П.* // Журн. орган. химии. 2015. Т. 51. С. 1711.
11. Методы исследования древесины и ее производных / Под ред. Н.Г. Базарновой Барнаул, 2002. 160 с.
12. *Davydov A.A.* // Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces. Wiley Intersci. Publ. 2003. 466 p.
13. *Беллами Л.* // Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1990. 590 с.
14. *Судакова И.Г., Кузнецов Б.Н., Гарынцева Н.В., Королькова И.В.* // Химия растительного сырья. 2010. Т. 3. С. 55.
15. *Hadjivanov K.I., Vayssilov G.N.* // Adv. Catal. 2002. V. 47. P. 307.