

УДК 544.47

ТЕРМИЧЕСКОЕ И ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В 1,4-ДИОКСАНЕ<sup>§</sup>© 2023 г. Н. А. Боброва<sup>1,2</sup>, А. Е. Коклин<sup>1</sup>, Т. В. Богдан<sup>1,2</sup>, И. И. Мишанин<sup>1,2</sup>, В. И. Богдан<sup>1,\*</sup>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 C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> и спиртов C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub>, 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].

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 C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub> в газовой фазе за счет расщепления арил-алкильных связей [7, 8].

<sup>§</sup> Работа представлена в тематический выпуск “Гетерогенный катализ и защита окружающей среды”.

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

<sup>2</sup> 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

**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 <sup>a</sup>	Продукты	Содержание продуктов, мг л <sup>-1</sup>		
		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	—

<sup>a</sup> 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.

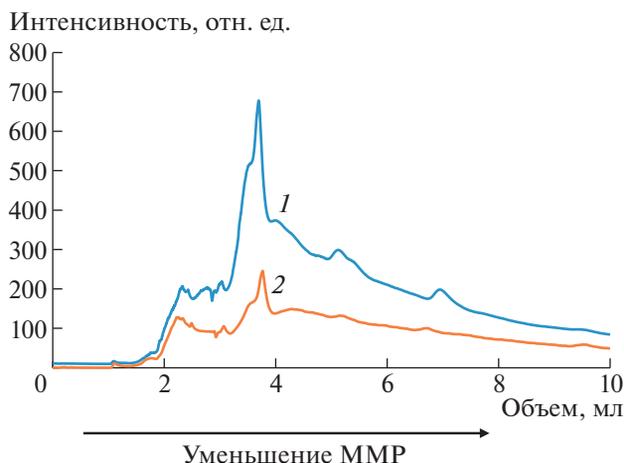
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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<sup>-1</sup>. 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  $600 \text{ об. мин}^{-1}$  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  $25^\circ\text{C}$  на спектрометре Bruker Avance-II 600 MHz (Bruker Corporation, Германия) на рабочих частотах 600 МГц ( $^1\text{H}$ ) и 150 МГц ( $^{13}\text{C}$ ); число сканов – 100000. Ширина спектров составляла 5 тыс. и 26 тыс. Гц в  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -измерениях соответственно. 2D ЯМР-спектры регистрировались по методике  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  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  $80^\circ\text{C}$  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 <sup>a</sup>	
Термический пиролиз	$68.6 \pm 0.5$	$7.0 \pm 0.1$	24.4	$\text{C}_9\text{H}_{11.0}\text{O}_{2.4}$
Каталитическое гидрирование	$71.2 \pm 0.9$	$7.8 \pm 0.2$	21.0	$\text{C}_9\text{H}_{11.8}\text{O}_{1.9}$

<sup>a</sup> 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 <sub>4</sub>	85.1	95.3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	14.8	4.5
CO	0	0.2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> , 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<sup>-1</sup> (в раствор переходит 22 мас. % от загрузки лигнина), что меньше по сравнению с экстракцией в водной фазе (12–15 г л<sup>-1</sup>) [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-

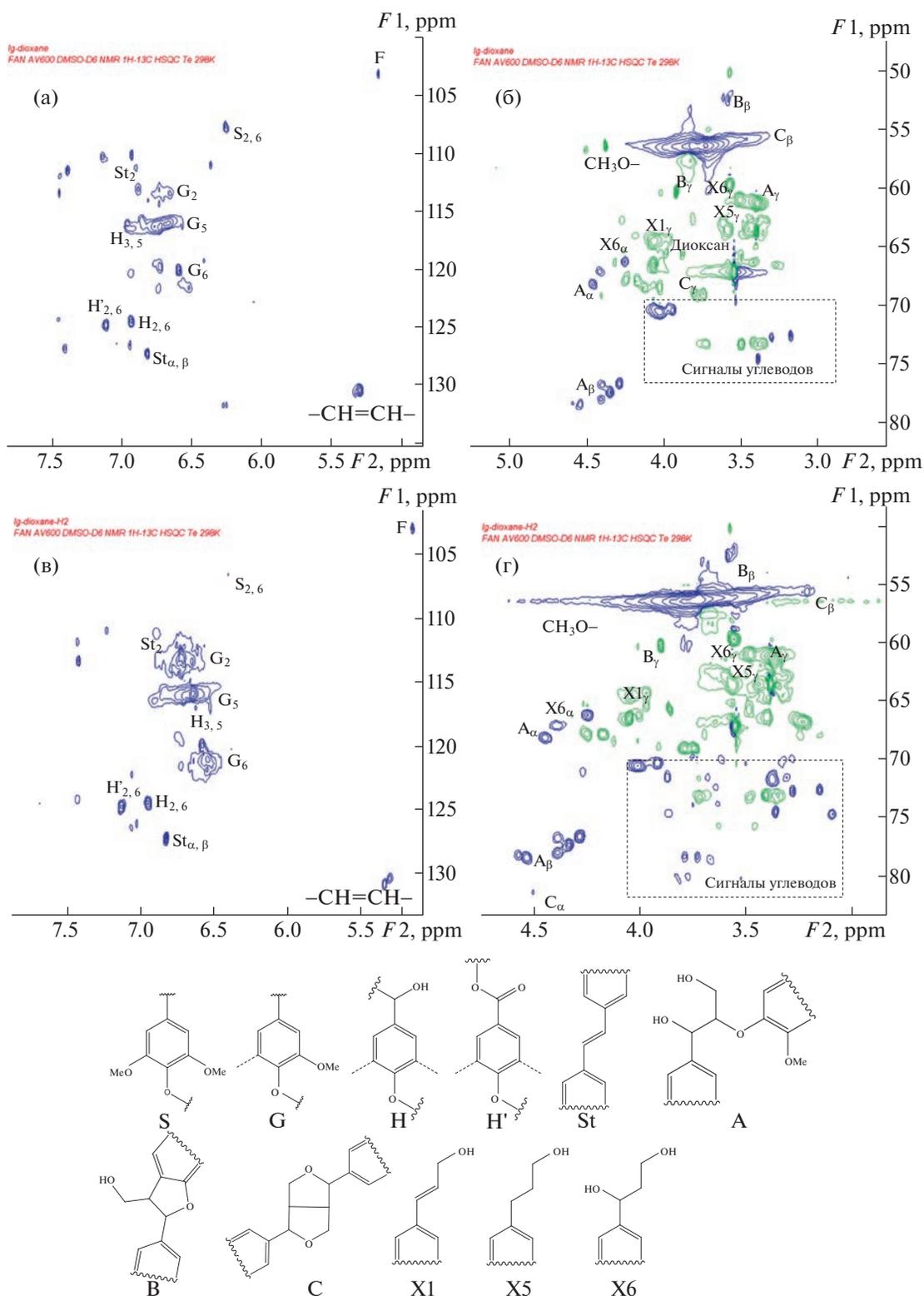
полимеризации лигнина со значительным выходом мономерных алкилгваяколов. Об этом свидетельствуют данные ВЭЖХ продуктов пиролиза лигнина в диоксане и его гидрогенизата на Ru/C-катализаторе (рис. 1, табл. 1).

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 [<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C] 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 –  $\beta$ -арилловый эфир [ $\beta$ -O-4], B – фенолкупаран [ $\beta$ -5,  $\alpha$ -O-4], C – резинол [ $\beta$ - $\beta$ ,  $\alpha$ -O- $\gamma$ ], 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  $A_\alpha$  и  $A_\beta$ , однозначно определяют наличие  $\beta$ -O-4-связи арилового эфира. Сигналы, отмеченные как В, указывают на присутствие связи  $\alpha$ -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., Semikolevov V.A., Likholobov 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<sup>a,b</sup>, A. E. Koklin<sup>a</sup>, T. V. Bogdan<sup>a,b</sup>, I. I. Mishanin<sup>a,b</sup>, and V. I. Bogdan<sup>a,#</sup>**

<sup>a</sup> *N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>b</sup> *Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup> *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 C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> gas hydrocarbons and C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub> 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