

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. Мишанин¹, В. И. Богдан^{1,2,*}

Поступило 08.07.2022 г.

После доработки 21.10.2022 г.

Принято к публикации 01.11.2022 г.

Изучена пиролизическая 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 арильных C–O- и алифатических C–C-связей фенольных фрагментов с образованием 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, углеводов. 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 исследования структуры лигнина и методов его переработки, рассмотрения 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 т.п.) и олигомеров в жидкой фазе и метана и углеводородов C₂–C₅ в газовой фазе за счет расщепления арил-алкильных связей [7, 8].

[§] 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