

ДВУХСТАДИЙНАЯ ТЕРМИЧЕСКАЯ И ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО *n*-ГЕКСАНА

Н.А. Боброва — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия. ORCID 0000-0001-7898-8977. Эл. почта: nat.bobrowa@yandex.ru

А.Е. Коклин — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. ORCID 0000-0002-1304-2408. Эл. почта: koklin@ioc.ac.ru

Т.В. Богдан — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия; Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. ORCID 0000-0002-1078-1141. Эл. почта: chemist2014@yandex.ru

Н.В. Машенко — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. Эл. почта: mnv2405@yandex.ru

А.М. Коротаева — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. Эл. почта: korotaevaanastasiya@gmail.com

С.Э. Богородский — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. Эл. почта: bogens2@mail.ru

В.И. Богдан — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. ORCID 0000-0001-9716-1748. Эл. почта: vibogdan@gmail.com (для переписки)

© 2024 г. Поступила в редакцию 23.01.2024 г. Прошла рецензирование 12.02.2024 г. Принята к публикации 12.02.2024 г.

Переработку гидролизного лигнина в среде сверхкритического *n*-гексана осуществляли в две стадии: 1) термическая обработка лигнина в автоклаве при 250 °С и 15 МПа в среде аргона; 2) гидрирование раствора полученных на первой стадии продуктов при 250 °С и 9,0 МПа в присутствии катализатора Ru/C. Полученные на первой и второй стадиях продукты анализировали методами высокоэффективной жидкостной хроматографии, гель-проникающей хроматографии и газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии и элементного анализа. На первой стадии степень деполимеризации составила 17 %; перешедшие в раствор в результате деполимеризации моно- и олигомерные фрагменты лигнина имеют молекулярно-массовое распределение (ММР) в пределах от 65 Да до 270 кДа. Определен состав мономеров в продуктах деполимеризации первой стадии: моно-, ди-, три- и тетраалкилпроизводные бензола (2,8 мас. %), гваякол и его 4-алкилпроизводные (0,6 мас. %), в том числе кониферилловый спирт (0,06 мас. %). На второй стадии происходят следующие процессы: 1) деполимеризация олигомеров до мономеров; 2) гидрирование мономерных фенолов в оксо- и алкилпроизводные циклогексана; 3) образование газовых продуктов (преимущественно метана, 95 об. %) вследствие каталитического гидрокрекинга растворителя.

К л ю ч е в ы е с л о в а: гидролизный лигнин, деполимеризация, *n*-гексан, сверхкритические условия, катализатор Ru/C, гидрирование.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных компонентов возобновляемого природного сырья является лигнин — нерегулярный полимер растительного происхождения [1],

который может быть использован для получения различных платформенных молекул, таких как фенолы, спирты, эфиры, углеводороды [2–7]. Эти вещества могут быть использованы в различных отраслях промышленности, включая производство биотоплива [8]. Кроме того, лигнин применяют в медицинских целях как энтеросорбент, он обладает биосовместимостью, антиоксидантными и антибактериальными свойствами, способен защищать от воздействия УФ-излучения [9, 10]. Эти свойства позволяют использовать лигнин как биоактивный композит в тканевой инженерии [11] и для регенерации костной ткани [12]. Продукты переработки лигнина используют для получения пищевых добавок, углеродных волокон, гидрогелей и других материалов [13–14]. В целом, исследования в области химии лигнина и его переработки актуальны, так как они могут способствовать эффективному использованию возобновляемых ресурсов и созданию новых продуктов.

Основное ограничение широкомасштабного использования лигнина связано с его высокой химической стабильностью. Процессы переработки лигнина с целью получения платформенных молекул являются многоступенчатыми, включают пиролиз, термическую и каталитическую деполимеризацию с использованием воды и/или органических растворителей в суб- и сверхкритическом (СК) состоянии [15, 16]. Преимущества проведения процессов в СК-условиях обусловлены высокой теплопроводностью и растворяющей способностью СК-флюидов (СКФ), что обеспечивает полную взаимную смешиваемость реагентов и высокую скорость диффузии растворенных веществ [23–25]. Среди различных методов экстракции, СК-флюидная экстракция является одной из наиболее часто используемых в аналитических и препаративных целях [26–28].

Использование СКФ в гетерогенном катализе способствует растворению продуктов уплотнения и удалению их с поверхности катализаторов, что продлевает время жизни последних. В СК-состоянии углеводороды смешиваются в любых пропорциях с молекулярным водородом, что ускоряет гетерогенно-каталитические процессы гидрирования. Преимущество использования углеводородного растворителя с низкой температурой кипения в качестве реакционной среды состоит в том, что его можно легко отделить от продуктов реакции путем дистилляции. *n*-Гексан имеет температуру кипения 69,8 °С. Относительно низкие критические параметры *n*-гексана (234,4 °С и 3,03 МПа [29]) позволяют использовать его как среду для проведения реакций в СК-условиях и как реагент: насыщенные углеводороды в присутствии соответствующих катализаторов могут играть роль эффективных доноров водорода [30].

Разрыв С–С- и С–О-связей в полимерной молекуле лигнина приводит к образованию широкого спектра фенольных продуктов. Разрыв арил–алкильных связей способствует образованию легких углеводородов, таких как метан, этан и пропан. С целью совершенствования методов переработки лигнина в ценные химические вещества мы ранее исследовали трансформацию малых молекул, содержащих функциональные фрагменты лигнина [31, 32], а также проводили деполимеризацию лигнина в суб- и сверхкритической воде [17–20] с использованием органических растворителей [21] и смешанных водно-органических сред [33], в том числе в присутствии катализаторов [17, 20, 21].

В настоящей работе исследован двухстадийный процесс трансформации гидролизного лигнина в СК-*n*-гексане, включающий термическую деполимеризацию и последующее гидрирование раствора продуктов деполимеризации

молекулярным водородом в присутствии нанесенного на углеродный носитель рутениевого (Ru/C) катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве субстрата лигнина для исследования использовали медицинский препарат «Полифепан» (энтеросорбент — тщательно очищенный гидролизный лигнин; содержание лигнина не менее 90 %, производство «Сайнтек», Россия) в форме порошка.

В работе использовали катализатор Ru/C (содержание рутения 10 мас. %), полученный методом пропитки по влагоемкости носителя — углеродного материала сибунита [34] (коммерческий продукт; производитель — Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск, Россия) со средним диаметром гранул 1,5—1,8 мм. Перед использованием носитель подвергали окислительной обработке по ранее описанной методике [21]. Подготовленный носитель пропитывали водным раствором гидроксотрихлорида рутения $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ (производитель «Красцветмет», Россия, массовая доля рутения 20,81 %); образец высушивали на воздухе при 80 °С и перед каталитическими экспериментами восстанавливали в потоке водорода при 400 °С. Эксперименты проводили в две стадии: 1) обработка лигнина в автоклаве в *n*-гексане в атмосфере аргона при 250 °С и 15 МПа; 2) последующая обработка полученного раствора молекулярным водородом при 250 °С и 9 МПа в присутствии катализатора Ru/C. Продукты после каждой стадии отбирали и анализировали.

На первой стадии в автоклав (объем 600 мл, нержавеющая сталь марки SS 316, Parr Instrument Company, США) помещали 15 г лигнина и 350 мл *n*-гексана. Автоклав продували и заполняли аргоном до давления 4,0 МПа при 25 °С. Суспензию лигнина в *n*-гексане прогревали при 250 °С и 15,3 МПа в течение 4 ч в атмосфере аргона при перемешивании со скоростью 600 об/мин. В полученный после проведения первой стадии и отделения фильтрацией непрореагировавшего лигнина раствор вносили 1 г катализатора Ru/C. Затем автоклав несколько раз продували аргоном и заполняли водородом до давления 3,0 МПа при 25 °С. После нагрева автоклава до температуры 250 °С давление в нем составляло 9,0 МПа. При данных параметрах проводили гидрирование в течение 4 ч при перемешивании со скоростью 600 об/мин.

С целью определения состава продуктов каталитического превращения растворителя (*n*-гексана) в присутствии водорода (в условиях проведения второй стадии) был проведен холостой эксперимент, без загрузки лигнина.

Степень деполимеризации лигнина рассчитывали по формуле

$$X = 100 \cdot (m_0 - m_{\text{т.о.}}) / m_0, \quad (1)$$

где X — степень деполимеризации, %; m_0 — масса загруженного в автоклав лигнина, г; $m_{\text{т.о.}}$ — масса отфильтрованного твердого остатка, г.

Элементный анализ на содержание углерода, водорода и кислорода в образцах проведен на приборе Leco TruSpec Micro (Leco, США). Для анализа отбирали 15 мл раствора после первой и второй стадий, которые высушивали на воздухе до получения твердого остатка. Анализ остатка включает три стадии: продувка, сжигание и собственно анализ. Во время продувки из образца были удалены примеси атмосферных газов. На второй стадии образец продували кислородом в горячей печи для достижения быстрого и полного сжигания. Анализировали состав газов,

образовавшихся в процессе сжигания. Углерод определяли по его содержанию в CO_2 , водород — в парах воды. Точность определения составила $\pm 0,5$ мас. % по углероду и ± 1 мас. % по водороду. Содержание кислорода (в мас. %) рассчитывали путем вычитания из общей массы образца массы углерода и водорода.

Продукты деполимеризации лигнина, перешедшие в раствор, анализировали методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), гелепроникающей хроматографии (ГПХ), газовой хроматографии и газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Методом ВЭЖХ определяли количество перешедших в раствор ароматических продуктов (производных бензола, моно- и олиголигнолов) на основании сигнала от бензольных колец, входящих в их состав. Также анализ, произведенный этим методом, показывает глубину гидрирования продуктов деполимеризации после второй стадии трансформации, о чем можно судить по уменьшению сигнала от ароматических колец.

По данным ГПХ определяли молекулярно-массовое распределение (ММР) продуктов деполимеризации, перешедших в раствор.

Анализ методами ВЭЖХ и ГПХ проводили на хроматографе Waters 600-MS с УФ-детектором Lambda-Max Model 481 LC Spectrophotometer с длиной волны 290 нм. При анализе методом ВЭЖХ использована колонка Phenomenex Luna C18(2); элюент — смесь вода/ацетонитрил с соотношением 1 : 1, скорость подачи элюента — 0,5 мл/мин. Анализ методом ГПХ вели на колонке PSS MCX analytical 1000A (диаметр 8 мм, длина 300 мм, размер частиц 5 мкм, паспортный рабочий диапазон 0,2—110 кДа), элюент — 0,05 М водный раствор NaNO_3 , скорость подачи элюента 1 мл/мин.

Состав низкомолекулярных продуктов превращения лигнина и их концентрацию определяли с помощью метода ГХ-МС. Анализ жидкой фазы проводили на хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000-2 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Thermo TR-5ms. Массовую долю каждого отдельного продукта деполимеризации рассчитывали по отношению к количеству деполимеризованного лигнина по формулам:

$$C_m = C_{\text{PhOH}} \cdot S_m / S_{\text{PhOH}}, \quad (2)$$

$$w(\text{мас. \%}) = 100 \cdot C_m / C_{\text{lg}}, \quad (3)$$

где C_m — концентрация продукта, г/л; C_{PhOH} — концентрация фенола, г/л; S_m — площадь пика продукта, S_{PhOH} — площадь пика фенола, C_{lg} — общая концентрация всех растворимых продуктов деполимеризации лигнина (г/л), рассчитанная по формуле:

$$C_{\text{lg}} = (m_0 - m_{\text{т.о.}}) / V, \quad (4)$$

где m_0 — начальная масса лигнина, г; $m_{\text{т.о.}}$ — масса сухого твердого остатка после термической деполимеризации, г; V — объем *n*-гексана, л.

Идентификацию продуктов проводили на хромато-масс-спектрометре Thermo Scientific Focus GC — DSQ II с использованием капиллярной колонки Thermo TR-5ms.

Анализ газовой фазы осуществляли на хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000-2 с детектором по теплопроводности (ДТП) и насадочными колонками СаА и Рогарак Q через 18 ч после остывания автоклава до комнатной температуры. Долю газовых продуктов второй стадии каталитической конверсии лигнина в *n*-гексане

определяли как отношение массы углерода в углеводородах C_1-C_5 ($m_{C,газ}$) к общей массе углерода растворителя и растворенных продуктов ($m_{C,жидк}$):

$$\omega(C) = (m_{C,газ}) / (m_{C,жидк}) \cdot 100 \%. \quad (5)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Раствор, полученный после первой стадии — термической обработки в среде сверхкритического *n*-гексана — имеет коричневый цвет, что свидетельствует о значительной деполимеризации гидролизного лигнина. Степень деполимеризации составила 17 %, что соответствует общей концентрации лигнолов (моно- и олигомеров) 7 мг/мл. Сигнал, регистрируемый УФ-детектором ВЭЖХ (рис. 1), дают бензольные кольца, входящие в состав продуктов деполимеризации.

Данные ГПХ (рис. 2) показывают широкое ММР (от 65 Да до 270 кДа) растворимых продуктов деполимеризации, полученных на первой стадии. Максимум на кривой ГПХ при 28 кДа соответствует продукту, который состоит из примерно 19 фенилпропановых единиц лигнина.

Обработка водородом раствора, полученного на первой стадии, в присутствии катализатора Ru/C приводит к более глубокой деполимеризации лигнина. О дальнейших превращениях в ходе каталитического гидрирования можно судить по обесцвечиванию раствора лигнина после проведения второй стадии. Данные ВЭЖХ показывают глубину гидрирования: количество бензольных

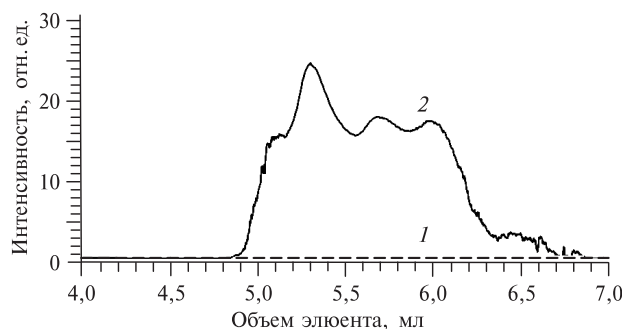


Рис. 1. ВЭЖХ: хроматограммы растворов, образующихся в результате обработки гидролизного лигнина в *n*-гексанае:

1 — после первой стадии термической деполимеризации при 250 °С и 15,3 МПа; 2 — после гидрирования в присутствии катализатора Ru/C растворимых продуктов, образующихся на 1-й стадии

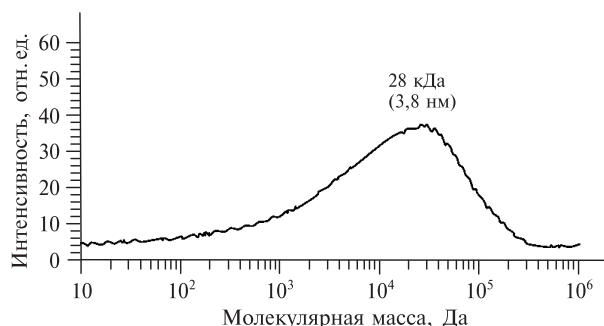


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение растворимых продуктов деполимеризации лигнина в среде *n*-гексана при 250 °С и 15 МПа, полученное методом ГПХ

Таблица 1

Элементный состав продуктов превращения гидролизного лигнина в <i>n</i>-гексане				
Образец*	Содержание, мас. %			Брутто-формула
	С	Н	О	
1-я стадия	75	10	15	C ₉ H ₁₂ O ₂
2-я стадия	78	12	10	C ₉ H ₁₄ O ₁

* 1-я стадия — образец после первой стадии обработки при 250 °С и 15,3 МПа; 2-я стадия — образец после гидрирования раствора, полученного на первой стадии, в присутствии катализатора Ru/C при 250 °С и 9,0 МПа.

** Брутто-формула рассчитана на фенилпропановую единицу C₉ [35].

колец уменьшается ниже предела обнаружения УФ-детектора, что и приводит к отсутствию сигнала на хроматограмме (см. рис. 1, кривая 2).

В таблице 1 представлен элементный состав продуктов первой и второй стадий трансформации лигнина. Брутто-формула рассчитывалась на состав мономерного звена — фенилпропановую единицу C₉ — как это предлагается в работе [35]. Содержание водорода и кислорода определяли по соотношению С/Н и С/О. Соотношение Н/С после стадии каталитического гидрирования на 13 % увеличивается по сравнению с первой стадией, что свидетельствует о процессах гидрирования ароматических циклов и насыщении кратных связей. Также после стадии гидрирования существенно уменьшается количество кислорода в продуктах (после гидрирования отношение О/С составляет 0,13, а до гидрирования — 0,2), что указывает на протекание реакций деоксигенирования.

В результате трансформации лигнина происходит расщепление арильных С—О- и алифатических С—С-связей фенольных фрагментов с образованием смеси продуктов (табл. 2, рис. 3).

Таблица 2

Доля веществ (мас. %) в продуктах обработки гидролизного лигнина в гексане*			
Группа*	Продукты	1 стадия	2 стадия
А	Толуол	0,04	0,00
	Диметилбензол	1,02	0,00
	Триметилбензол	0,86	0,24
	Тетраметилбензол	0,65	0,00
	Диэтилбензол	0,20	0,73
	Диметилстирол	0,04	0,00
	Гваякол	0,25	0,10
	2-Метокси-4-метил-фенол	0,10	0,10
	2-Метокси-4-этил-фенол	0,06	0,07
	2-Метокси-4-пропил-фенол	0,03	0,00
	2-Метокси-4-(1-пропенил)-фенол	0,14	0,00
	1-(4-Гидрокси-3-метокси-фенил)-этанон	0,00	0,29

Окончание таблицы 2

Группа*	Продукты	1 стадия	2 стадия
А	2-Метокси-5-гидроксибензальдегид	0,03	0,00
	Кониферилловый спирт	0,06	0,05
	Метилтетралин	0,06	0,07
	Винилнафталин	0,04	0,00
	Диметилнафталин	0,02	0,00
	Тетрагидрофурфуриловый спирт	0,18	0,28
	Сумма	3,77	1,92
Б, В	Метилциклогексан	0,00	0,32
	Диметилциклогексан	0,00	2,81
	Триметилциклогексан	0,00	0,23
	Метилэтилциклогексан	0,00	1,28
	Диэтилциклогексан	0,00	1,20
	Циклогексанол	0,00	0,51
	Этилциклогексанол	0,00	0,21
	1,2-Дигидрокси-4-метил-циклогексан	0,00	0,34
	Пропенилциклогексанон	0,00	0,08
	Бициклогексил	0,00	0,48
	Сумма	0,00	7,45

* 1-я стадия — в растворе после термической деполимеризации при 250 °С и 15,3 МПа; 2-я стадия — после гидрирования раствора продуктов первой стадии в присутствии катализатора Ru/C при 250 °С и 9,0 МПа.

* Группа А — мономерные продукты деполимеризации гидролизного лигнина; группы Б, В — продукты гидрогенолиза и гидрирования лигнолов.

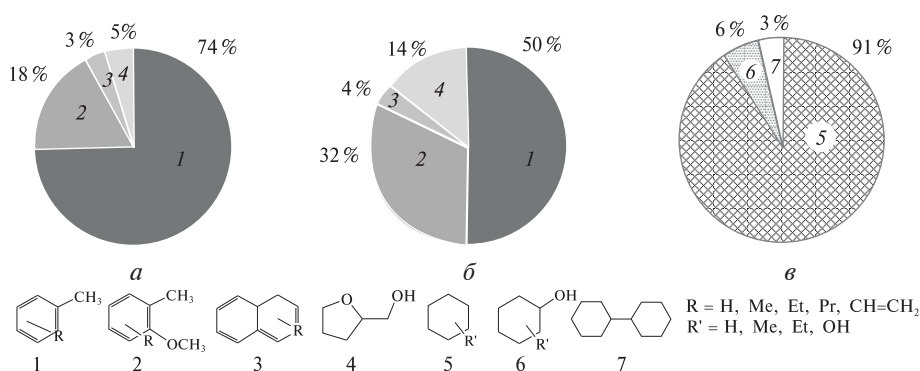


Рис. 3. Состав продуктов деполимеризации гидролизного лигнина:

a — в растворе после первой стадии деполимеризации при 250 °С и 15,3 МПа в *n*-гексане; *б*, *в* — после гидрирования в присутствии катализатора Ru/C при 250 °С и 9,0 МПа (*в* — продукты гидрогенолиза и гидрирования лигнолов)

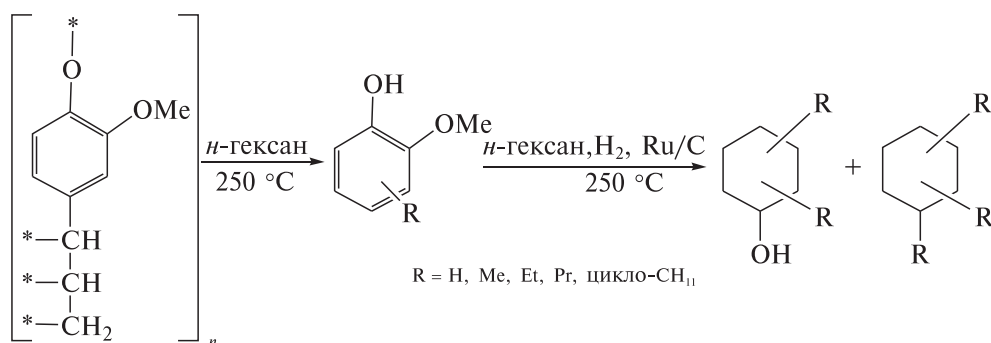


Рис. 4. Схема образования производных циклогексана в ходе двухстадийной обработки полимерной молекулы лигнина в сверхкритическом *n*-гексане

После первой стадии термической деполимеризации лигнина в *n*-гексане преимущественно образуются ароматические мономеры (гваякол, алкилгваяколы, алкилбензолы, тетрагидрофурфуриловый спирт. Основные продукты второй стадии — алкилциклогексаны (при полном их отсутствии до гидрирования). В продуктах после гидрирования отсутствуют моно-, ди- и триметилбензолы, диметилстирол и нафталины. Получению циклогексана при превращениях лигнина на различных катализаторах в литературе уделяется большой интерес [36—40], однако часто в продуктах не удается избавиться от ароматических компонентов (бензола и его производных) [38—39]. В продуктах после гидрирования в полтора раза возрастает концентрация тетрагидрофурфурилового спирта и диэтилбензола, среди продуктов трансформации появляется 1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-этанон. Это указывает на то, что в присутствии катализатора Ru/C легко проходит гидрирование и деоксиметилирование гваякола, что согласуется с данными элементного анализа и ВЭЖХ (см. табл. 1 и рис. 1).

Полученные данные позволяют построить схему образования производных циклогексана в виде двухстадийного превращения гидролизного лигнина в сверхкритическом *n*-гексане (рис. 4).

В процессе гидрирования также образуются газообразные продукты. С целью определения источника их образования на второй стадии, проведен холостой эксперимент гидрирования *n*-гексана без лигнина. В обоих случаях анализ газовой фазы (см. табл. 3) показал наличие метана и насыщенных углеводородов C₂—C₅. В холостом эксперименте отсутствуют циклические углеводороды. В эксперименте с лигнином среди продуктов присутствуют циклические углеводороды (метилциклопентан, циклогексанол), в следовых количествах обнаружены пропанол, бутанол, метилацетат. Образование нафтенных и их гидроксипроизводных (например, метилциклопентана и циклогексанола) происходит в результате гидрирования мономерных лигнолов.

В обоих случаях доля углерода в газовых продуктах при каталитической трансформации составляет менее 1 мас. % от общего углерода продуктов деполимеризации и растворителя и основным продуктом газификации является метан. Также несколько отличается распределение легких углеводородов в газовой фазе при гидрировании раствора лигнина и при проведении холостого эксперимента. Основным направлением конверсии чистого *n*-гексана является гидрогенолиз. Углеводородов C₂—C₅ в холостом эксперименте заметно больше, а метана несколько меньше, нежели в присутствии продуктов первой стадии. Небольшое увеличение выхода метана при конверсии продуктов термической

Таблица 3

Концентрации легких углеводородов (в об.%) в газовой фазе и доля углерода в газовых продуктах (мас.%) после второй стадии обработки лигнина (каталитического гидрирования) и при проведении холостого эксперимента

Продукты	Вторая стадия обработки	Холостой эксперимент
CH ₄	94,9	82,6
C ₂ H ₆	2,6	11,8
C ₃ H ₈	1,0	2,5
C ₄ H ₁₀	0,4	1,2
C ₅ H ₁₂	0,3	1,9
Метилциклопентан	0,5	—
Циклогексанол	0,2	—
C ₇ H ₁₆	0,1	—
ω(C), мас. %	0,3	0,8

деполимеризации в *n*-гексане по сравнению с холостым экспериментом обусловлено вкладом реакции деметоксилирования производных гваякола. Уменьшение содержания углеводородов C₂—C₅ при конверсии лигнина в гексане, вероятно, происходит вследствие вторичных реакций алкилирования продуктов конверсии лигнина в *n*-гексане. Этими же процессами объясняется значительное увеличение количества диэтилбензола после стадии гидрирования (см. табл. 2). Таким образом, газообразные продукты C₁—C₅ в условиях эксперимента при 250 °С образуются в основном за счет конверсии растворителя, то есть газификации лигнолов не происходит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обработка гидролизного лигнина в сверхкритическом *n*-гексане в течение 4 ч при 250 °С и 15 МПа приводит к образованию раствора, содержащего продукты деполимеризации с широким ММР. Степень деполимеризации составляет 17 %. Среди мономеров преобладают производные гваякола и моно-, ди- и три алкил-замещенные бензола. В последующем гидрировании раствора в присутствии катализатора Ru/C при 250 °С и 9 МПа происходят следующие процессы:

- деполимеризация олигомеров лигнина до мономеров;
- гидрирование и деоксигенирование мономерных фенолов в производные циклогексана;
- образование газообразных продуктов (алканы C₁—C₅) вследствие гидрогенолиза растворителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun R. C. // ChemSusChem. 2020. Vol. 13. No 17. P. 4385. DOI: 10.1002/cssc.202001324
2. Vázquez-Garay F., Carrillo-Varela I., Vidal C., Reyes-Contreras P., Faccini M., Mendonça R. T. // Sustainability. 2021. Vol. 13. No 5. P. 2697. DOI: 10.3390/su13052697

3. Poveda-Giraldo J.A., Solarte-Toro J.C., Alzate C.A.C. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2021. Vol. 138. 110688. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110688
4. Sun Z., Fridrich B., de Santi A., Elangovan S., Barta K. // Chemical Reviews. 2018. Vol. 118. No 2. P. 614. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00588
5. Yoo C.G., Meng X., Pu Y., Ragauskas A.J. // Bioresource technology. 2020. Vol. 301. 122784. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.122784
6. Wang H., Pu Y., Ragauskas A., Yang B. // Bioresource technology. 2019. Vol. 271. P. 449. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.09.072
7. Sethupathy S., Morales G.M., Gao L., Wang H., Yang B., Jiang J., Zhu D. // Bioresource Technology. 2022. Vol. 347. 126696. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.126696
8. Battin-Leclerc F., Delort N., Meziane I., Herbinet O., Sang Y., Li Y. // Catalysis Today. 2023. Vol. 408. P. 150. DOI: 10.1016/j.cattod.2022.06.006
9. Sugiarto S., Leow Y., Tan C. L., Wang G., Kai D. // Bioactive Materials. 2022. Vol. 8. P. 71. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2021.06.023
10. Liu Y., Wang X., Wu Q., Pei W., Teo M.J., Chen Z.S., Huang C. // Intern. J. Biological Macromolecules. 2022. Vol. 222. P. 994. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.09.267
11. Guo B., Ma P.X. // Biomacromolecules. 2018. Vol. 19. No 6. P. 17642. DOI: 10.1021/acs.biomac.8b00276
12. Zheng L., Yu P., Zhang Y., Wang P., Yan W., Guo B., Jiang Q. // Intern. J. Biological Macromolecules. 2021. Vol. 176. P. 13. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.01.103
13. Yu O., Kim K.H. // Applied Sciences. 2020. Vol. 10. No 13. 4626. DOI: 10.3390/app10134626
14. Farhat W., Venditti R., Mignard N., Taha M., Becquart F., Ayoub A. // Intern. J. Biological Macromolecules. 2017. Vol. 104. P. 564. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.06.037
15. Patil V., Adhikari S., Cross P., Jahromi H. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2020. Vol. 133. 110359. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110359
16. Wang X., Zhou J., Li H., Sun G. // Advanced Materials Research, 2013. Vol. 821. P. 1126. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.821-822.1126
17. Koklin A.E., Bobrova N.A., Bogdan T.V., Mishanin I.I., Bogdan Vol. I // Molecules. 2022. Vol. 27. No 5. 1494. DOI: 10.3390/molecules27051494
18. Боброва Н.А., Мишанин И.И., Коклин А.Е. и Богдан В.И. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2021. Т. 16. № 3. С. 194. DOI: 10.34984/SCFTP.2021.16.3.002
19. Bogdan T.V., Bobrova N.A., Koklin A.E., Mishanin I.I., Odintsova E.G., Antipova M.L., Bogdan V.I. // J. Molecular Liquids. 2023. Vol. 383. 122030. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.122030
20. Боброва Н.А., Богдан Т.В., Мишанин И.И., Коклин А.Е., Мащенко Н.В., Смирнов А.В., Фирсов Д.А., Богдан В.И. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72. № 9. С. 2235. DOI: 10.1007/s11172-023-4020-x
21. Боброва Н.А., Коклин А.Е., Богдан Т.В., Мишанин И.И., Богдан В.И. // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2023. Т. 509. № 1. С. 51. DOI: 10.31857/S2686953522600490
22. Limarta S.O., Ha J.M., Park Y.K., Lee H., Suh D.J., Jae J. // J. industrial and engineering chemistry. 2018. Vol. 57. P. 45. DOI: 10.1016/j.jiec.2017.08.006
23. Herrero M., Mendiola J. A., Cifuentes A., Ibanez E. // J. Chromatographya. 2010. Vol. 1217. No 16. P. 2495. DOI: 10.1016/j.chroma.2009.12.019
24. Галкин А.А., Лунин В.В. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 24. DOI: /10.1070/RC2005v074n01ABEH001167
25. Алексеев Е.С., Алентьев А.Ю., Бажанов И.А., Белова А.С., Богдан В.И., Богдан Т.В., Быстрова А.В., Гафарова Э.Р., Голубева Е.Н., Гребеник Е.А., Громов О.И., Даванков В.А., Злотин С.Г., Капомба Б.С., Киселев М.Г., Кононович Ю.Н., Курьянова А.С., Лажко А.Э., Липина М.М., Лунин В.В., Любимов С.Е., Мартыанов О.Н., Мишанин И.И., Музафаров А.М., Нестеров Н.С., Николаев А.Ю., Опарин Р.Д., Паренаго О.П., Паренаго О.О., Покусаева Я.А., Ронова И.А., Соловьева А.Б., Темников М.Н., Тимашев П.С., Турова О.В., Филатова Е.В., Филиппов А.А., Чибиряев А.М., Шалыгин А.С. // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 12. С. 1337. DOI: 10.1070/RCR4932
26. Ивахнов А.Д., Селиванова Н.В., Красикова А.А., Ставрианиди А.Н., Гусакова М.А., Боголицын К.Г. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2022. Т. 17. № 2. С. 24. DOI: 10.34984/SCFTP.2022.17.2.001

27. Мазанов С.В., Куагу Ж.-М., Ункпатэн Д.Д., Фонкоу М.Д., Усманов Р.А., Зарипов З.И., Гумеров Ф.М., Шаповалов Ю.А. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2022. Т. 17. № 1. С. 76. DOI: 10.34984/SCFTP.2022.17.1.006
28. Костенко М.О., Устинович К.Б., Синёв М.Ю., Паренаго О.О., Барановская В.Б. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2022. Т. 17. № 1. С. 3. DOI: 10.34984/SCFTP.2022.17.1.001
29. Grigoryev V.A., Rastorguyev Y.L., Gerasimov A.A., Kurumov D.S., Plotnikov S.A. // *Intern. J. Thermophys.* 1988. Vol. 9. P. 439. DOI: 10.1007/BF00513082
30. Xu C., Hamilton S., Mallik A., Ghosh M. // *Energy & fuels*. 2007. Vol. 21. No 6. P. 34908. DOI: 10.1021/ef700459s
31. Bogdan V.I., Koklin A.E., Kalenchuk A.N., Maschenko N.V., Bogdan T.V., Kustov L.M. // *Biomass and Bioenergy*. 2020. Vol. 143. 105849. DOI: 10.1016/j.biombioe.2020.105849
32. Bogdan V.I., Koklin A.E., Bogdan T.V., Mishanin I.I., Kalenchuk A.N., Laptinskaya T.V., Kustov L.M. // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2020. Vol. 45. No 55. P. 30178. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.086.
33. Толкачев Н.Н., Коклин А.Е., Липтинская Т.В., Лунин В.В., Богдан В.И. // *Известия Академии наук, Серия химическая*, 2019. Т. 68. № 8. С. 1613. DOI: 10.1007/s11172-019-2600-6
34. Yermakov Y.I., Surovikin V.F., Plaksin G.V., Semikolenov V.A., Likholobov V.A., Chuvilin L.V., Bogdanov S.V. // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1987. Vol. 33. P. 435. DOI: 10.1007/BF02128102
35. Hu Z., Du X., Liu J., Chang H., Jameel H. // *J. Wood Chemistry and Technology*. 2016. V. 36. No 6. P. 432. DOI: 1080/02773813.2016.1214732
36. Gundekari S., Kumar Karmee S. // *ChemistrySelect*. 2021. Vol. 6. No 7. P. 1715. DOI: 10.1002/slct.202003098
37. Wang X., Rinaldi R. // *Catalysis Today*. 2016. Vol. 269. P. 48. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.11.047
38. Liu Q., Bai Y., Chen H., Chen M., Sang Y., Wu K., Ma Z., Ma Y., Li Y. // *Bioresource Technology*. 2021. Vol. 323. 124634. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124634
39. Lu M., Du H., Wei B., Zhu J., Li M., Shan Y., Shen J., Song C. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017. Vol. 56. No 42. P. 12070. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b02569
40. Yang Y., Gilbert A., Xu C.C. // *Applied Catalysis A: General*. 2009. Vol. 360. No 2. P. 242. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.03.027

TWO-STAGE THERMAL AND HETEROGENEOUS CATALYTIC TRANSFORMATION OF HYDROLYSIS LIGNIN IN SUPERCRITICAL *n*-HEXANE

N.A. Bobrova — N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; M.V. Lomonosov Moscow State University, department of chemistry, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0001-7898-8977

A.E. Koklin — N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID 0000-0002-1304-2408. E-mail: koklin@ioc.ac.ru

T.V. Bogdan — M.V. Lomonosov Moscow State University, department of chemistry, Moscow, Russia; N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID 0000-0002-1078-1141. E-mail: chemist2014@yandex.ru

N.V. Mashchenko — N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. E-mail: mnv2405@yandex.ru

A.M. Korotaeva — N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. E-mail: korotaevaanastasia@gmail.com

S.E. Bogorodskiy — N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. E-mail: bogens2@mail.ru

V.I. Bogdan — N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID 0000-0001-9716-1748. E-mail: vibogdan@gmail.com
(for correspondence)

Depolymerization of hydrolysis lignin in supercritical *n*-hexane medium was carried out in two stages: 1) lignin treatment in an autoclave at 250 °C and 15 MPa; 2) hydrogenation of the solution obtained in the first stage at 250 °C and 9 MPa on a Ru/C catalyst. The products of the first and second stages were analyzed by HPLC, GPC, gas chromatography, chromatography-mass spectrometry, and elemental analysis. At the first stage, the degree of depolymerization was 17 %, the mono- and oligomeric fragments of lignin that passed into solution as a result of depolymerization have an MMD from 65 Da to 270 kDa. Monomer composition of the solution: mono-, di-, tri- and tetraalkyl derivatives of benzene (2.8 wt. %), guaiacol and its alkyl derivatives (0.6 wt. %), including coniferyl alcohol (0.06 wt. %). At the second stage of transformation the following processes occur: 1) depolymerization of oligomers to monomers; 2) hydrogenation of monomeric phenols to derivatives of cyclohexane and its oxo derivatives; 3) formation of gas products, mainly methane (95 vol. %), as a result of hydrocracking of the solvent.

Key words: hydrolysis lignin, depolymerization, *n*-hexane, supercritical conditions, hydrogenation, Ru/C.

REFERENCES

1. Sun R.C. // ChemSusChem. 2020. Vol. 13. No 17. P. 4385. DOI: 10.1002/cssc.202001324.
2. Vázquez-Garay F., Carrillo-Varela I., Vidal C., Reyes-Contreras P., Faccini M., Mendonça R.T. // Sustainability. 2021. Vol. 13. No 5. P. 2697. DOI: 10.3390/su13052697
3. Poveda-Giraldo J.A., Solarte-Toro J.C., Alzate C.A.C. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2021. Vol. 138. 110688. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110688
4. Sun Z., Fridrich B., de Santi A., Elangovan S., Barta K. // Chem. Reviews. 2018. Vol. 118, No 2. P. 614. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00588
5. Yoo C.G., Meng X., Pu Y., Ragauskas A.J. // Bioresource technology. 2020. Vol. 301. 122784. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.122784
6. Wang H., Pu Y., Ragauskas A., Yang B. // Bioresource technology. 2019. Vol. 271. P. 449. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.09.072
7. Sethupathy S., Morales G.M., Gao L., Wang H., Yang B., Jiang J., Zhu D. // Bioresource Technology. 2022. Vol. 347. 126696. DOI: 10.1016/j.biortech.2022.126696
8. Battin-Leclerc F., Delort N., Meziane I., Herbinet O., Sang Y., Li Y. // Catalysis Today. 2023. Vol. 408. P. 150. DOI: 10.1016/j.cattod.2022.06.006
9. Sugiarto S., Leow Y., Tan C.L., Wang G., Kai D. // Bioactive Materials. 2022. Vol. 8. P. 71. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2021.06.023
10. Liu Y., Wang X., Wu Q., Pei W., Teo M.J., Chen Z.S., Huang C. // Intern. J. Biological Macromolecules. 2022. Vol. 222. P. 994. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.09.267
11. Guo B., Ma P.X. // Biomacromolecules. 2018. Vol. 19. No 6. P. 17642. DOI: 10.1021/acs.biomac.8b00276
12. Zheng L., Yu P., Zhang Y., Wang P., Yan W., Guo B., Jiang Q. // Intern. J. Biological Macromolecules. 2021. Vol. 176. P. 13. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.01.103
13. Yu O., Kim K.H. // Applied Sciences. 2020. Vol. 10. No 13. 4626. DOI: 10.3390/app10134626
14. Farhat W., Venditti R., Mignard N., Taha M., Becquart F., Ayoub A. // Intern. J. Biological Macromolecules. 2017. Vol. 104. P. 564. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.06.037
15. Patil V., Adhikari S., Cross P., Jahromi H. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2020. Vol.133. 110359. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110359
16. Wang X., Zhou J., Li H., Sun G. // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 821. P. 1126. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.821-822.1126
17. Koklin A.E., Bobrova N.A., Bogdan T.V., Mishanin I.I., Bogdan Vol. I // Molecules. 2022. Vol. 27. No 5. 1494. DOI: 10.3390/molecules27051494
18. Bobrova N.A., Bogdan T.V., Mishanin I.I., Bogdan V.I. // Russ. J. Phys. Chem B. 2022. Vol. 16. No 7. P. 1200. DOI:10.1134/S199079312207003X

19. Bogdan T.V., Bobrova N.A., Koklin A.E., Mishanin I.I., Odintsova E.G., Antipova M.L., Bogdan V.I. // *J. Molecular Liquids*. 2023. Vol. 383. 122030. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.122030
20. Bobrova N.A., Bogdan T.V., Mishanin I.I., Koklin A.E., Mashchenko N.V., Smirnov A.V., Firsov D.A., Bogdan V.I. // *Russ. Chem. Bulletin*. 2023. Vol. 72. No 9. P. 2235. DOI: 10.1007/s11172-023-4020-x
21. Bobrova N.A., Koklin A.E., Bogdan T.V., Mishanin I.I., Bogdan V.I. // *Doklady Physical Chemistry*. 2023. Vol. 509. No 1. P. 51. DOI: 10.1134/S0012501623600110
22. Limarta S.O., Ha J.M., Park Y.K., Lee H., Suh D.J., Jae J. // *J. industrial and engineering chemistry*. 2018. Vol. 57. P. 45. DOI: 10.1016/j.jiec.2017.08.006
23. Herrero M., Mendiola J. A., Cifuentes A., Ibanez E. // *J. Chromatographya*. 2010. Vol. 1217. No 16. P. 2495. DOI: 10.1016/j.chroma.2009.12.019
24. Galkin A.A., Lunin V.V. // *Russ. Chem. Reviews*. 2005. Vol. 74. No 1. P. 21. DOI: 10.1070/RC2005v074n01ABEH001167.
25. Alekseev E.S., Alentiev A.Y., Belova A.S., Bogdan V.I., Bogdan T.V., Bystrova A.V., Gafarova E.R., Golubeva E.N., Grebenik E.A., Gromov O.I., Davankov V.A., Zlotin S.G., Kiselev M.G., Koklin A.E., Kononevich Yu.N., Lazhko A.E., Lunin V.V., Lyubimov S.E., Martyanov O.N., Mishanin I.I., Muzafarov A.M., Nesterov N.S., Nikolaev A.Yu., Oparin R.D., Parenago O.O., Parenago O.P., Pokusaeva Ya.A., Ronova I.A., Solovieva A.B., Temnikov M.N., Timashev P.S., Turova O.V., Filatova E.V., Philippov A.A., Chibiryayev A.M., Shalygin A.S. // *Russ. Chem. Reviews*. 2020. Vol. 89. No. 12. P. 1337. DOI: 10.1070/RCR4932
26. Ivakhnov A.D., Selivanova N.V., Krasikova A.A., Stavrianidi A.N., Gusakova M.A., Bogolitsyn K.G. // *Russ. J. Phys. Chem B*. 2022. Vol. 16. No 8. P. 1354. DOI: 10.1134/S1990793122080097
27. Mazanov S.V., Kouagou Z.M., Hounkpatin D.D., Fonkou M.D., Usmanov R.A., Zaripov Z.I., Gumerov F. M., Shapovalov Y.A. // *Russ. J. Phys. Chem B*. 2022. Vol. 16. No 8. P. 13473. DOI: 10.1134/S1990793122080127
28. Kostenko M.O., Ustinovich K.B., Sinev M.Y., Parenago O.O., Baranovskaya V.B. // *Russ. J. Phys. Chem B*. 2022. Vol. 16. No 8. P. 13057. DOI: 10.1134/S1990793122080103
29. Grigoryev B.A., Rastorguyev Y.L., Gerasimov A.A., Kurumov D.S., Plotnikov S.A. // *Intern. J. thermophysics*. 1988. Vol. 9. P. 439. DOI: 10.1007/BF00513082
30. Xu C., Hamilton S., Mallik A., Ghosh M. // *Energy & fuels*. 2007. Vol. 21. No 6. P. 34908. DOI: 10.1021/ef700459s
31. Bogdan V.I., Koklin A.E., Kalenchuk A.N., Maschenko N.V., Bogdan T.V., Kustov L.M. // *Biomass and Bioenergy*. 2020. Vol. 143. 105849. DOI: 10.1016/j.biombioe.2020.105849
32. Bogdan V.I., Koklin A.E., Bogdan T.V., Mishanin I.I., Kalenchuk A.N., Laptinskaya T.V., Kustov L.M. // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2020. Vol. 45. No 55. P. 30178. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.086.
33. Tolkachev N.N., Koklin A.E., Laptinskaya T.V., Lunin V.V., Bogdan V.I. // *Russ. Chemical Bulletin*. 2019. Vol. 68. P. 1613. DOI: 10.1007/s11172-019-2600-6
34. Yermakov Y.I., Surovikin V.F., Plaksin G.V., Semikolenov V.A., Likholobov V.A., Chuvilin L.V., Bogdanov S.V. // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1987. Vol. 33. P. 435. DOI: 10.1007/BF02128102
35. Hu Z., Du X., Liu J., Chang H., Jameel H. // *J. Wood Chemistry and Technology*. 2016. V. 36. No 6. P. 432. DOI: 1080/02773813.2016.1214732
36. Gundekari S., Kumar Karmee S. // *ChemistrySelect*. 2021. Vol. 6. No 7. P. 1715. DOI: 10.1002/slct.202003098
37. Wang X., Rinaldi R. // *Catalysis Today*. 2016. Vol. 269. P. 48. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.11.047
38. Liu Q., Bai Y., Chen H., Chen M., Sang Y., Wu K., Ma Z., Ma Y., Li Y. // *Bioresource Technology*. 2021. Vol. 323. 124634. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124634
39. Lu M., Du H., Wei B., Zhu J., Li M., Shan Y., Shen J., Song C. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017. Vol. 56. No 42. P. 12070. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b02569
40. Yang Y., Gilbert A., Xu C.C. // *Applied Catalysis A: General*. 2009. Vol. 360. No 2. P. 242. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.03.027