

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.728.7:544.478

DOI 10.26456/vtchem2022.1.1

КОНВЕРСИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ В ВОДЕ: ОБЗОР КАТАЛИЗАТОРОВ

О.В. Манаенков, О.В. Кислица, В.Г. Матвеева

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

Целлюлоза – самый распространённый биополимер на Земле. Данный ресурс возобновляем, не имеет пищевой ценности для человека и ежегодно синтезируется в природе в огромных масштабах, способных полностью удовлетворить потребности в сырье современной химической и топливной промышленности. Благодаря наличию в структуре целлюлозы большого количества гидроксильных групп, одними из самых оптимальных вариантов её конверсии, обладающих высокой атомной эффективностью, являются процессы гидролитического гидрирования до гекситов (сорбита и маннита) и гидрогенолиза до гликолей (этилен- и пропиленгликоля). Оба процесса проводятся в гидротермальных условиях в присутствии катализаторов, эффективность действия которых, в данном случае, определяет эффективность процесса в целом. В данном обзоре рассмотрены наиболее интересные, с нашей точки зрения, каталитические системы для процесса конверсии целлюлозы в гекситы и гликоли, сведения о которых появились в литературе за последние несколько лет.

Ключевые слова: *целлюлоза, гидролитическое гидрирование, гидрогенолиз, гетерогенный катализ, сорбит, маннит, этиленгликоль, пропиленгликоль.*

Ежегодно в природе синтезируется порядка $1,1 \cdot 10^{11}$ тонн лигноцеллюлозы, большая часть которой (30–55 %) представлена целлюлозой [1], оцениваемой как наиболее перспективный возобновляемый источник для производства полифункциональных платформенных соединений, в которых нуждаются современные химическая и топливная промышленности [1, 2]. К настоящему времени предложено множество вариантов прямой каталитической конверсии целлюлозы в широкий спектр ценных веществ от глюкозы [3, 4], гекситов [2, 4, 5], гликолей [2, 6], -гидроксиметилфурфурола [7] до метана [8] и водорода [9].

Наличие в структуре целлюлозы большого количества гидроксильных групп обуславливает оптимальный путь её переработки – конверсию в полиолы посредством гидролитического гидрирования или гидрогенолиза [2]. Оба процесса могут быть осуществлены в

условиях одного реактора (*one-pot*) и состоят из ряда отдельных реакций (рис. 1).

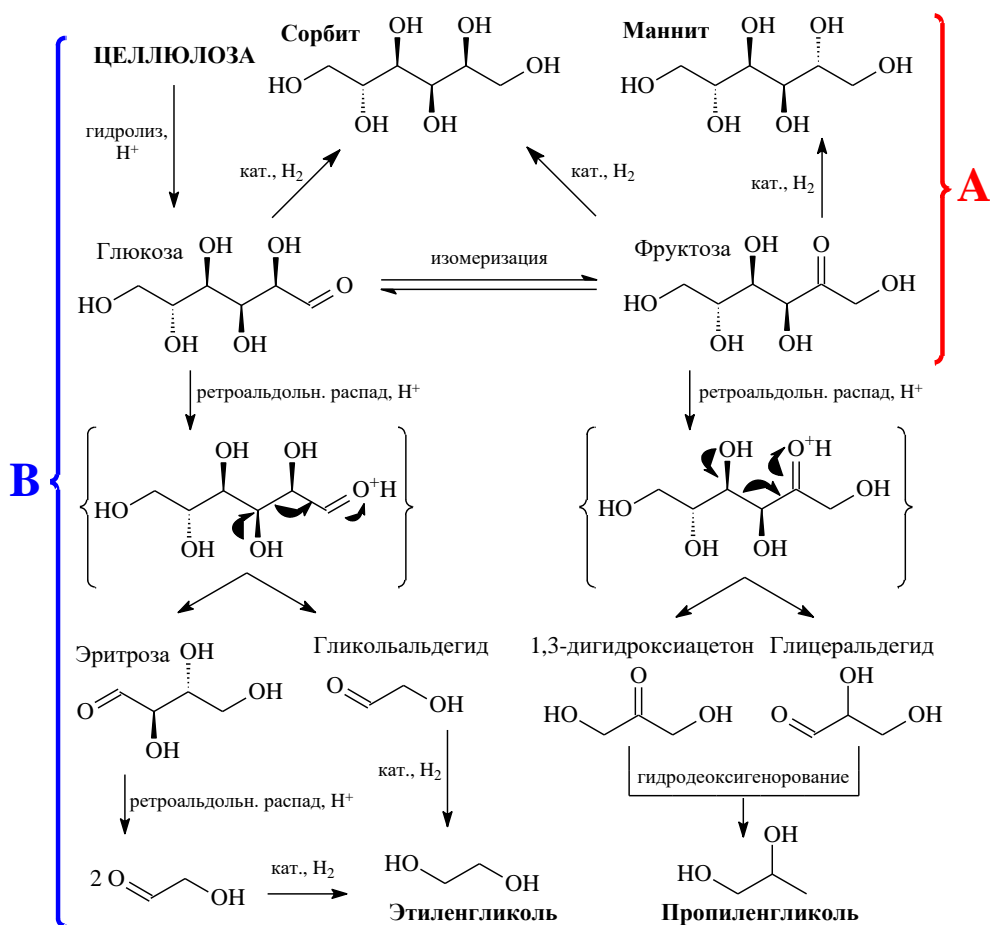


Рис. 1. Схема процессов гидролитического гидрирования (А) и гидрогенолиза целлюлозы (В) до гекситов и гликолей соответственно [10]

Главными продуктами гидролитического гидрирования целлюлозы являются гекситы (сорбит и маннит), продуктами гидрогенолиза – гликоли (этиленгликоль – ЭГ и пропиленгликоль – ПГ). Если исходить с позиций «зелёной» химии, то наиболее подходящей реакционной средой для такого рода процессов является чистая вода в субкритическом состоянии [11]. Она легкодоступна, недорога, нетоксична, и, в силу своих физико-химических свойств, является отличной средой для проведения кислотно- и основнокатализируемых реакций [12, 13].

Ещё в конце 90-х годов Sasaki M. и др. в ходе исследований кинетики растворения и гидролиза целлюлозы в суб- и

сверхкритической воде [14, 15] показали, что в сверхкритической области скорость гидролиза целлюлозы выше скорости термодеструкции глюкозы и других продуктов гидролиза (фруктозы, целлобиозы и др.), в то время как в субкритических условиях скорость деструкции глюкозы значительно превышает скорость гидролиза макромолекул целлюлозы. Таким образом, эффективность процессов гидролитического гидрирования или гидрогенолиза целлюлозы, проводимых в среде субкритической воды, во многом будет определяться активностью катализатора, его способностью быстро и селективно гидрировать гексозы или же провоцировать их распад по ретроальдольному механизму.

В данном обзоре мы рассмотрим самые интересные, с нашей точки зрения, каталитические системы, которые были предложены исследователями для процессов гидролитического гидрирования и гидрогенолиза целлюлозы в гидротермальных условиях за последние несколько лет.

Гидролитическое гидрирование целлюлозы

В недавно проведенном обзоре [16] в одном из выводов авторами указывается, что в процессах каталитической конверсии биомассы, в том числе, конверсии целлюлозы до сахарных спиртов, наибольшей активностью характеризуются катализаторы, содержащие благородные металлы. Рутений обладает максимальной активностью и идет первым в ряду: $Ru \gg Pt \approx Pd \approx Au > Rh > Ir \gg Os$. По этой причине рутений входит в состав большинства каталитических систем, предложенных для процесса гидролитического гидрирования целлюлозы и имеющих наибольший потенциал для практического применения [2, 17]. Таким образом, объектами исследования чаще всего становятся носитель активной фазы и возможность повышения эффективности реакции посредством контроля его свойств. Например, Ribeiro L. и др. [18] изучили влияние природы подложки на процесс прямой конверсии целлюлозы в сорбит. Авторы синтезировали восемь типов Ru-содержащих катализаторов на основе микро-, мезопористых носителей: активированного угля (AC), углеродных нанотрубок (CNT), графита (GIT), графена (GEN), технического углерода P80 (P80), углеродного ксерогеля (XG), оксида алюминия (Al_2O_3) и цеолита (HY), с оптимальным [17] номинальным содержанием Ru 0.4 мас.%. В выводах авторы признаются, что в результате исследования не было установлено какой-либо конкретной связи между активностью катализатора и текстурными характеристиками подложки. Тем не менее, если оценивать их по значению селективности по сорбиту, то наиболее эффективными оказались катализаторы на основе CNT и AC – 60,8 и 59,8 %, соответственно, при 205 °С, 50 бар H_2 , за 1 ч. Конверсия целлюлозы в обоих случаях оказалась близка к 100 %. Важным

условием достижения таких показателей авторы называют предварительное измельчение целлюлозы совместно с катализатором. Наименее эффективным оказался Ru/HY – селективность по сорбиту составила порядка 16 %. Такой результат авторы связывают с возможной дезактивацией цеолита в гидротермальных условиях или с его кислотностью (остальные подложки практически нейтральны).

Вместе с тем, следует отметить, что катализаторы на цеолитах с успехом были использованы некоторыми исследователями для гидролитического гидрирования целлюлозы. Wang H. и др. [19] получили 39.4 %-ный выход гекситов на мезопористом Ru/HZSM-5 при 473 К, 5 МПа H₂ за 10 ч. По утверждению авторов, кислотные центры Брэнстеда и Льюиса на поверхности мезопор, формирующихся после щелочной обработки исходного цеолита ZSM-5, способствуют гидролизу растворимых олигомеров целлюлозы, образующихся при первичном гидролизе её кристаллов. Кроме того, мезопористая структура носителя обеспечивает увеличенную площадь поверхности, лучшую дисперсию наночастиц Ru, что в совокупности позволяет получить сравнительно высокий выход гекситов.

Значительно больший выход гекситов (до 63,6 %) был получен с использованием Ni-содержащих катализаторов на основе цеолита ZSM-5 [20]. В ходе подробного исследования было установлено, что частицы Ni, сформированные на поверхности цеолита, представляют собой мультидвойниковые нанокристаллы, обладающие хорошей способностью к адсорбции CO, а также являющиеся электрон-дефицитными. Сочетание этих качеств обуславливает быстрый процесс адсорбции и активации первичной карбонильной группы глюкозы, которая в дальнейшем легко подвергается воздействию активного водорода. Работа заслуживает определённого интереса, поскольку замена дорогостоящих благородных металлов на дешёвый никель, несомненно, выгодна с экономической точки зрения. Примерно такой же выход гекситов (60 %) был получен на Ni/NCC-ZSM-5 при 240 °С, 4 МПа H₂ за 2,5 ч. [21]. Особенностью данной каталитической системы является то, что синтез цеолита ZSM-5 с мезопористой структурой и активными кислотными центрами был осуществлён с использованием нанокристаллической целлюлозы (NCC) в качестве матрицы, что делает методику синтеза достаточно простой и недорогой. Однако очевидно, что катализатор нуждается в доработке, поскольку является нестабильным в гидротермальных условиях: при втором использовании катализатора выход гекситов снижается до 30 %, при третьем – до 10 %. Резкое ухудшение каталитических свойств авторы связывают с повреждением мезопористой структуры цеолита и агрегацией наночастиц Ni.

Анализ ранних публикаций показывает, что углеродные материалы являются наиболее популярными носителями при синтезе

катализаторов для конверсии целлюлозы, поскольку обладают большой площадью поверхности, соответствующим размером пор, механической и термической стабильностью [18, 22]. Среди недавних сообщений также большое число работ, так или иначе, связано с использованием катализаторов на углеродных материалах (таблица 1). В частности, в работе [22] в качестве подложки использовали сажу марки T-10157, функционализированную обработкой H_2SO_4 (TSu). Катализатор Ru-TSu показал относительно высокую селективность по сорбиту и стабильность при повторном использовании. Ribeiro L. и др. [23] сравнили Ru-содержащие катализаторы на основе модифицированных (с кислотными центрами) и немодифицированных углеродных нанотрубок (УНТ) Nanocyl-3100. Максимальная селективность по сорбиту была получена при использовании катализатора на исходных УНТ, в то время как катализаторы с кислотными центрами снижали селективность на 20 %, несмотря на способность ускорять гидролиз целлюлозы. Микро/мезопористый сульфированный активированный уголь в сочетании с платиновой активной фазой позволил получить суммарный выход гекситов 69,5 % [24]. Интересно, что Ru на той же подложке показал худший результат, вследствие более выраженной реакционной способности в реакции гидрогенолиза гекситов до соединений C_2-C_4 .

Таблица 1

Каталитические характеристики катализаторов на углеродных носителях для процесса конверсии целлюлозы в гекситы

Катализатор	Условия реакции	Выход (η) или селективность (S) по гекситам	Ссылка
Ru-TSu	МСС, 190 °С, 50 бар H_2 , 3 ч	S по сорбиту 40 %	[22]
0,4 % Ru/CNT ₀	МСС изм., 205 °С, 50 бар H_2 , 2 ч	S по сорбиту 70 %	[23]
5 % Pt/AC-SO ₃ H	МСС изм., 180 °С, 2 МПа H_2 , 24 ч	η гекситов 69,5 %	[24]
0,4 % Ru/AG-CNT ₁₂₀₀	МСС изм., 205 °С, 50 бар H_2 , 2 ч	η сорбита 64,1 %	[25]
Ru/CCD-SO ₃ H	МСС изм., 180 °С, 4 МПа H_2 , 10 ч	η сорбита 63,8 %	[26]
Ru-Ni/AC; Ru-Ni/CNT	МСС изм., 205 °С, 50 бар H_2 , 1 ч	η сорбита > 70 %	[27]
МСС – микрокристаллическая целлюлоза, МСС изм. – микрокристаллическая целлюлоза измельчённая.			

Rey-Raap N. и др. [25] предложили весьма интересный и эффективный вид углеродного носителя на основе карбонизатов глюкозы, полученных гидротермальным способом, в комбинации с углеродными нанотрубками (УНТ) Nanocyl-3100. Данные материалы характеризуются развитой площадью поверхности, большой долей микропор и низкой кислотностью поверхности, что, по мнению авторов,

увеличивает дисперсию частиц активной фазы Ru и повышает выход сорбита. Немаловажным является и экономический эффект, т.к. появляется возможность замены дорогостоящих УНТ на более дешёвые карбонизаты, получаемые из биомассы. Похожий подход к удешевлению катализаторов был использован в работе [26]. На катализаторе Ru/CCD-SO₃H, синтезированном на основе сульфированного карбонизата остатков маниоки (CCD), образующихся при производстве крахмала, был получен практически такой же выход сорбита (~ 64 %). Катализатор оказался стабильным в гидротермальных условиях, как минимум, в пяти циклах. В работе [27] для прямой конверсии целлюлозы в сорбит предложен Ru-Ni биметаллические катализаторы на активированном угле и УНТ. Показан промотирующий эффект никеля, обусловленный взаимодействием частиц Ru и Ni на наноуровне. Выход сорбита составил 50–60 % (205 °С, 50 бар H₂, 5 ч), однако может быть повышен до значений > 70 % при предварительном измельчении целлюлозы совместно с Ru-Ni катализатором.

Следует отметить, что углеродные материалы достаточно давно используются в процессах конверсии целлюлозы, и тем интереснее катализаторы на основе носителей других типов. Например, высокоэффективный катализатор на основе оксида меди и подложки CeO₂-ZrO₂ предложен авторами исследования [28]. При гидролитическом гидрировании целлюлозы в нейтральной водной среде (245 °С, 750 PSI H₂, 240 мин) на CuO/CeO₂-ZrO₂ конверсия целлюлозы составила 92 %, селективность по сорбиту – 99,1 %. Катализатор показал стабильность в течение пяти повторных циклов использования. Такие исключительные характеристики катализатора авторы связывают с мезопористой структурой носителя, облегчающей транспортировку реагентов, а также с повышенной гидрирующей способностью Cu-содержащей активной фазы. Нами [29] была исследована возможность использования для конверсии целлюлозы Ru-содержащих катализаторов на основе мезопористой полимерной матрицы сверхсшитого полистирола (СПС) различных марок: MN270, MN100 (NH₂-СПС) и MN500 (SO₃H-СПС). Максимальный выход сорбита ~ 50 % был получен при использовании катализатора 1 % Ru/MN270 (245 °С, 60 бар H₂, 5 мин). Конверсия целлюлозы составила 85 %, при этом её предварительное измельчение не проводилось. Высокая эффективность катализатора обусловлена сочетанием высокой удельной поверхности СПС, узкого распределения пор по размерам и небольших (1,4 ± 0,3 нм) монодисперсных наночастиц Ru. Стабильность катализатора была подтверждена в, как минимум, в трёх циклах использования.

Ещё из исследований, датированных 2000-ными годами известно, что можно значительно повысить выход гекситов посредством предварительной обработки целлюлозы, суть которой сводится к понижению её индекса кристалличности (ИК), либо введением в

систему кислотного катализатора для облегчения гидролиза кристаллов целлюлозы. Из недавних сообщений в этой области можно отметить работу [30], в которой было изучено влияние предварительного измельчения целлюлозы на выход сорбита. За 4 ч обработки в шаровой мельнице ИК целлюлозы снизился с 92 до 23, что позволило получить селективность по сорбиту 50 % при конверсии целлюлозы ~ 90 % (0,4 % Ru/AC, 205 °C, 50 бар H₂, 5 ч), в то время как при использовании необработанной целлюлозы эти значения составили, соответственно, 40 % и 36 %. Более того, при совместном измельчении целлюлозы и катализатора селективность по сорбиту увеличилась почти до 80 %. Тот же подход, но в сочетании с использованием твёрдых кислот (катализаторов гидролиза целлюлозы) был использован в работе [31]. За 2,5 ч при 463 К и 6 МПа H₂ был получен суммарный выход гекситов 90,3 %. В качестве кислотного катализатора использовался аморфный фосфат циркония (ZrP), в качестве катализатора гидрирования – 5 мас.% Ru/C. Целлюлоза подвергалась предварительному измельчению в шаровой мельнице совместно с ZrP, что, по мнению авторов работы, было решающим фактором, определившим высокий выход гекситов.

Гидрогенолиз целлюлозы

ЭГ и ПГ являются ценными веществами, обладающими высоким спросом на рынке. В 2015 году было произведено 23 млн. тонн ЭГ и 1,8 млн. тонн ПГ, а в течение 10-20 ближайших лет прогнозируется ежегодный рост производства этих диолов в среднем на 5 % [6, 32]. Процесс конверсии целлюлозы в ЭГ и ПГ достаточно сложен (рис. 1В) и включает в себя несколько типов реакций: гидролиз, изомеризацию, ретроальдольный распад, гидрирование, гидродеоксигенирование [6, 10]. В этой связи, создание высокоселективной каталитической системы для этого процесса представляется довольно сложной задачей. К настоящему моменту известно, что большой выход гликолей при гидрогенолизе целлюлозы характерен для катализаторов, содержащих соединения вольфрама [6], поэтому он входит в состав большинства каталитических систем, сообщения о которых появились за последние годы (таблица 2). Все эти системы можно условно разделить на два типа: использующиеся в комбинации с катализаторами гидрирования, или же имеющие непосредственно в своём составе активную фазу, катализирующую гидрирование (бифункциональные).

Wang H. с сотр. [33] синтезировали W-содержащий катализатор на основе мезопористого Al₂O₃ (W(x)-MA), который в комбинации с катализатором гидрирования Ru/C (5 %) использовали для гидрогенолиза целлюлозы.

Каталитические характеристики W-содержащих катализаторов для процесса конверсии целлюлозы до гликолей

Катализатор	Условия реакции	X, %	$\eta_{ЭГ}$ ($S_{ЭГ}$), %	$\eta_{ПГ}$ ($S_{ПГ}$), %	Ссылка
W(0.24)-МА + Ru/C (5 %)	МСС, 518 К, 6 МПа H ₂ , 30 мин	43,5	$S_{ЭГ}$ 19,4	$S_{ПГ}$ 3,6	[33]
6 мас.% WO ₃ /C + 3 мас.% Ru/C	МСС, 478 К, 6 МПа H ₂ , 30 мин	62	$S_{ЭГ}$ 55,8	$S_{ПГ}$ 12,3	[34]
1 % Ru/WO ₃	МСС, 240 °С, 4 МПа H ₂ , 2 ч	100	$\eta_{ЭГ}$ 76,3	$\eta_{ПГ}$ 4,3	[35]
1 % Ru/h-WO ₃	МСС, 240 °С, 4 МПа H ₂ , 2 ч	100	$\eta_{ЭГ}$ 77,5	$\eta_{ПГ}$ 4,4	[36]
W/Zr _{30,850} + Ru/C	МСС, 215 °С, 5.2 МПа H ₂ , 1,5 ч	90	$\eta_{ЭГ}$ 58,8	$\eta_{ПГ}$ 4,5	[37]
0,8 % Ru – 30 % W/CNT	МСС изм., 205 °С, 50 бар H ₂ , 3 ч	100	$\eta_{ЭГ}$ 40,0	$\eta_{ПГ}$ 7,2	[38]
5 % Ru – 30 % W ₁₈ O ₄₀ /графен	МСС, 245 °С, 6 МПа H ₂ , 60 мин	100	$\eta_{ЭГ}$ 62,5	$\eta_{ПГ}$ 5,1	[39]
Ru/CG _{HNO3} + W/CG	МСС изм., 205 °С, 50 бар H ₂ , 5 ч	100	$\eta_{ЭГ}$ 48,4	$\eta_{ПГ}$ 0,0	[40]
10 % Ni – 15 % W/SBA-15	МСС, 240 °С, 5 МПа H ₂ , 2 ч	100	$\eta_{ЭГ}$ 61,04	$\eta_{ПГ}$ 5,09	[41]
10 % Ni – 10 % Cu – 15 % W/SBA-15	H ₂ O/изопропанол 7/3 (об./об.), МСС, 230 °С, 2 МПа H ₂ , 5 ч	100	$\eta_{ЭГ}$ 42,2	$\eta_{ПГ}$ 5,2	[42]
10 % Ni – 20 % W/SBA-15 (1,00)	МСС, 518 К, 5 МПа H ₂ , 2 ч	100	$\eta_{ЭГ}$ 64,9	$\eta_{ПГ}$ 6,5	[43]
5 % Ni – 20 % W/SiO ₂ -EEG	МСС, 240 °С, 5 МПа H ₂ , 2 ч	100	$\eta_{ЭГ}$ 63,3	$\eta_{ПГ}$ 4,7	[44]
15 % Ni – 20 % W/SiO ₂ -OH	МСС, 240 °С, 5 МПа H ₂ , 2 ч	100	$\eta_{ЭГ}$ 63,1	$\eta_{ПГ}$ 1,9	[45]
3Ni-15W-3Al	МСС, 503 К, 4 МПа H ₂ , 1,5 ч	100	$S_{ЭГ}$ 76,0	$S_{ПГ}$ 8,3	[46]
30 % Cu – 30 % WO _x /AC + Ni/AC	МСС, 518 К, 4 МПа H ₂ , 120 мин	100	$\eta_{ЭГ}$ 70,5	$\eta_{ПГ}$ 4,5	[47]
30 % NiWB (1:1)/CNTs	МСС, 523 К, 6 МПа, 2 ч	100	$\eta_{ЭГ}$ 57,7	$\eta_{ПГ}$ 4,6	[48]
Ni _{0,3} -W _{0,3} /CNF	МСС, 245 °С, 6 МПа H ₂ , 2 ч	95	$\eta_{ЭГ}$ 33,6	$\eta_{ПГ}$ 7,1	[49]
X – конверсия целлюлозы; $\eta_{ЭГ}$, $\eta_{ПГ}$ – выход ЭГ и ПГ, соответственно; $S_{ЭГ}$, $S_{ПГ}$ – селективность по ЭГ и ПГ, соответственно; МСС – микрокристаллическая целлюлоза, МСС изм. – микрокристаллическая целлюлоза измельчённая.					

Введение W(x)-МА в реакцию позволило увеличить селективность по ЭГ с 3,2 % до 19,4 %, при этом конверсия целлюлозы

практически не изменилась. Авторы делают вывод, что катализаторы W(x)-MA, несмотря на то, что содержат кислотные центры Льюиса и Брэнстеда, не участвуют в деполимеризации целлюлозы, но влияют на итоговое соотношение продуктов реакции.

Более подробно зависимость распределения продуктов гидрогенолиза целлюлозы исследована в работе [34]. Процесс вели в присутствии катализаторов Ru/C и WO₃/C. Показано, что итоговое соотношение продуктов реакции зависит от скоростей конкурирующих реакций конверсии глюкозы (гидрирования, изомеризации, расщепления связей C-C). Проведённый кинетический анализ позволил установить максимально возможную величину соотношения селективностей по ПГ и ЭГ, равную 2,5 и ограниченную, в основном, термодинамическим равновесием между глюкозой и фруктозой. Согласно расчётам, данная величина, при заданных условиях реакции (табл. 2), соответствует максимальному выходу ПГ ~ 71 %. Li N. и др. синтезировали Ru-содержащие катализаторы на основе нанокристаллов WO₃ разной структуры: правильной прямоугольной формы [35], гексагональных наностержней (h-WO₃) и моноклинных нанолитов (m-WO₃) [36]. Физико-химические исследования позволили установить решающее значение поверхностных кислотных центров Льюиса, образующихся при связывании воды на поверхности триоксида вольфрама (WO₃-H₂O), в процессе конверсии целлюлозы в ЭГ. Катализатор, содержащий большее количество кислотных центров, обеспечил максимальный выход ЭГ (табл. 2). К похожим выводам пришли Chai J. и соотр. [37], которые синтезировали серию катализаторов состава WO₃-ZrO₂ (WZr) и использовали их в сочетании с Ru/C для one-pot конверсии целлюлозы. Было показано, что активными каталитическими центрами, на которых происходит расщепление связи C₂-C₃ в молекуле глюкозы, являются частицы W⁵⁺-OH, а образующийся при этом гликольальдегид гидрируется затем на Ru/C до ЭГ. Также обнаружено, что кристаллиты WO₃ легче восстанавливаются до W⁵⁺-OH с увеличением их размеров или при повышении содержания вольфрама на поверхности носителя.

Ribeiro L. и др. [38] синтезировали Ru и W-содержащие моно- и биметаллические катализаторы на УНТ – носителе, хорошо зарекомендовавшем себя в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы. Введение в состав W позволило сместить направление реакции в сторону образования гликолей, а не гекситов. Авторами показан синергетический эффект при совместном действии Ru и W, а также возможность регулирования выхода ЭГ, посредством изменения их весового соотношения. Ещё один эффективный углеродный носитель (графен) был использован для синтеза катализаторов Ru/графен, WO₃/графен и Ru-W₁₈O₄₉/графен [39]. Последний показал наибольший выход ЭГ при полной конверсии целлюлозы, однако испытывает

проблемы со стабильностью вследствие вымывания W-содержащей фазы. Носитель на основе карбонизатов глюкозы, использованный для гидролитического гидрирования [25], был предложен и для реакции гидрогенолиза целлюлозы [40]. Авторы отмечают возможность получения аналогичных выходов ЭГ на этих, более дешёвых, по сравнению с УНТ [38], носителях.

Замена дорогостоящего рутения на недорогие металлы может значительно повысить экономическую привлекательность катализаторов гидрогенолиза. Xiao Z. с сотр. синтезировали мультиметаллические катализаторы на основе мезопористого SiO₂ (SBA-15) состава M-W/SBA-15 (M = Ni, Pd, Zn, Cu) [41 – 43], а также на основе наносфер SiO₂-OH (Ni-W/SiO₂) [44, 45], показавшие хороший выход ЭГ в пределах 40 – 65 % (табл. 2). Исключительно высокая селективность по ЭГ (76 %) была получена с использованием катализатора 3Ni-15W-3Al на основе мезопористого кремнистого материала TUD-1 [46]. Однако стабильность катализатора оказалась неудовлетворительной, т.к. при повторном использовании выщелачивается около 16 % W и 7 % Ni. Тем не менее, данная система, без сомнения, заслуживает внимания и нуждается в улучшении стабильности. Chu D. и соавт. [47] синтезировали Cu⁰-WO_x (2 < x < 3)-содержащий катализатор на AC, который в сочетании с Ni/AC дал выход ЭГ более 70 %. По мнению авторов, соседство на наноуровне Cu⁰ с частицами WO_x приводит к улучшению адсорбции интермедиатов сахаров C₆ на WO_x, где происходит их превращение в C₂-гидроксиальдегид, который далее гидрируется на Ni до ЭГ. Было установлено, что для сбалансированности скоростей расщепления связей C-C и гидрирования, молярное соотношение Ni и W должно находиться в пределах от 1/5 до 1/3.

УНТ и углеродные нановолокна (УНВ) также использовались в качестве подложки для Ni-W-содержащей активной фазы (табл. 2) [48, 49]. Оба катализатора показали хорошую стабильность в течение двух-трёх циклов использования и резкое падение выхода ЭГ при последующем использовании. Однако, для катализатора на УНВ (Ni_{0,3}-W_{0,3}/CNF) показана возможность регенерации с полным восстановлением его прежней активности, что делает его весьма перспективным, несмотря на меньший, по сравнению с другими катализаторами, выход ЭГ.

Кроме W-содержащих катализаторов, за последние 5 лет были предложены и другие каталитические системы для конверсии целлюлозы в гликоли. Yang L. с соавт. [50] синтезировали и охарактеризовали серию катализаторов Pt/CNT. Максимальный выход гликолей 71,4 % (34,3 % ЭГ и 37,1 % ПГ) при 100 %-ной конверсии целлюлозы был получен с применением 1 мас.% Pt/CNT при 240 °С, 2 МПа H₂ за 2 ч. При повторном использовании катализаторов Pt/CNT

наблюдалось укрупнение частиц Pt, и, как следствие, уменьшение выхода ЭГ. Также нестабильным в гидротермальных условиях оказался другой Pt-содержащий катализатор – Pt/BaZrO₃, который в комбинации с растворимой солью CeCl₃·7H₂O дал суммарный выход гликолей 40,9 % [51]. Проблема увеличения частиц активной фазы наблюдалась и в отношении Ru/AC, который в сочетании с фосфорновольфрамовой кислотой (конц. 0,03 мас.%) позволил получить выход ЭГ 53,1 % [52]. Приблизительно такой же результат (селективность по ЭГ 55,5 %) получили Yu S. и др. [53], также комбинируя в реакции гидрогенолиза катализатор Ru/SBA-15 и фосфорновольфрамовую кислоту H₃PW₁₂O₄₀.

Интересные результаты были получены на Sn-содержащих катализаторах. Sun R. с соавт. [54] предложили вариант каталитической системы, селективность которой можно «переключать» с одного диола на другой. В случае комбинации Ni/AC с порошком металлического Sn основным продуктом гидрогенолиза является ЭГ с выходом 57,6 % (518 К, 5 МПа, 95 мин), а при использовании Ni/AC + SnO – ПГ с выходом 32,2 % (ЭГ 22,9 %). Данный результат авторы объясняют активностью SnO, проявляемой не только в реакции ретро-альдольной конденсации глюкозы, но и в изомеризации последней во фруктозу, продуктом гидрогенолиза которой и является ПГ. Xiao Z. и др. [55] наблюдали похожий эффект увеличения выхода ПГ при совместном использовании катализатора 10 % Ni/SBA-15 и нанопорошка Sn (518 К, 5 МПа, 2 ч). Выход ЭГ и ПГ составил 45,9 % и 16,6 %, соответственно. Максимальный выход ЭГ (55,4 %) был получен ими при введении Sn непосредственно в состав катализатора 10 % Ni – 15 % Sn/SBA-15. При этом выход ПГ уменьшился до 11,8 %. Практически одинаковый выход ЭГ и ПГ – 24,3 % и 22,8 %, соответственно, получен с использованием катализатора, обладающего основными свойствами, на основе гидратированного гидроталцита 5 % Cu/H-Mg₃Al₁ при 240 °С, 6 МПа H₂ за 5 ч [56]. Недостатком катализатора оказалась его нестабильность в гидротермальных условиях вследствие вымывания магния. Отличный результат был получен с использованием катализатора Co/CeO_x, также обладающим слабыми основными свойствами [57]. В субкритической воде при температуре 245 °С, 3 МПа H₂ за 6 ч выход ЭГ составил 55,2 %, выход ПГ – 33,9 %, а суммарный выход полиолов 97,3 %. Физико-химические исследования катализатора показали, что взаимодействие между диспергированным Co и подложкой CeO_x приводит к образованию кислотно-основных пар Coⁿ⁺-O_x-Ce³⁺, являющихся главными каталитическими центрами. Авторы считают, что контролируемые кислотно-основные свойства катализатора обеспечивают оптимальный баланс между реакциями гидролиза, ретро-альдольной конденсации, изомеризации и гидрирования, итогом чего является высокий выход диолов.

Новым направлением в создании экономичных и «зелёных» химических технологий является разработка каталитических систем с магнитными свойствами, позволяющими легко отделить катализатор от реакционной массы посредством внешнего магнитного поля [58, 59]. Хотя в литературе встречаются сообщения об использовании магнитноотделяемых катализаторов для гидролиза целлюлозы [60, 61], прямой конверсии целлюлозы в сорбит [62, 63] или гидрогенолиза сорбита в гликоли [65], работы, в которых подобные системы используются для прямой конверсии целлюлозы в ЭГ и ПГ практически отсутствуют. Нами были разработаны магнитноотделяемые катализаторы, содержащие наночастицы Ru в мезопористом $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ с номинальной загрузкой Ru 1, 3 и 5 мас.% [65]. Все три образца показали хорошую активность в реакции гидрогенолиза целлюлозы до ЭГ и ПГ, вне зависимости от содержания рутения. Максимальные значения селективности по ЭГ и ПГ (19 % и 20 %, соответственно) были получены в течение 50 мин при 255 °С, давлении водорода 60 бар, 0,1167 ммоль Ru на 1 г целлюлозы и 0,195 моль $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 1 моль целлюлозы. Конверсия целлюлозы составила 100 %. Катализаторы Ru- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ показали хорошую стабильность, как минимум при трёхкратном использовании, лёгкое отделение от катализата внешним магнитным полем и могут расцениваться как перспективная каталитическая система для промышленного применения в процессах переработки целлюлозной биомассы в химикаты и биотопливо.

Заключение

Проведённый обзор показывает, что в области разработки каталитических систем для *one-pot* процессов гидролитического гидрирования и гидрогенолиза целлюлозы достигнут определённый прогресс. В целом, оценивая направления, которых придерживаются исследователи при разработке новых катализаторов для конверсии целлюлозы, следует отметить следующее:

– наблюдается повсеместный отказ от использования минеральных кислот в качестве сокатализаторов гидролиза целлюлозы. Вместо этого используется её предварительная механохимическая обработка, причём особо эффективным приёмом является совместное измельчение целлюлозы и катализатора;

– процессы конверсии целлюлозных субстратов проводятся в среде чистой субкритической воды, которая нетоксична, недорога и является хорошей средой для кислотно- и основно-катализируемых реакций;

– большинство предложенных каталитических систем являются бифункциональными и способны катализировать не только реакции гидрирования, но и гидролиза, ретроальдольного распада и

изомеризации. Такие системы показывают наилучшие выходы целевых полиолов;

– многие катализаторы созданы по принципу замены дорогостоящих благородных металлов (Ru, Pt и др.) на более дешёвые, в первую очередь Ni, а также Cu, Sn, Co и другие, хотя проблема стабильности таких систем ещё нуждается в решении.

Тем не менее, многие созданные катализаторы обладают хорошими каталитическими характеристиками и стабильностью в гидротермальных условиях, что позволило их успешно протестировать не только в процессе конверсии чистой, модельной микрокристаллической целлюлозы, но и реальных целлюлозосодержащих материалов, таких как вата, хлопок, бумага [66, 67]; древесная лигноцеллюлозная биомасса [67–70]; стебли кукурузы, просо, сахарный тростник и др. [71, 72], что говорит о реальной перспективе создания в будущем многотоннажных производств химикатов и топлива из целлюлозосодержащего сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (20-08-00079).

Список литературы

1. Li G., Liu W., Ye Ch., Li X., Si Ch.-L. // International Journal of Polymer Science. 2018. V. 4. P. 1-21.
2. Li Y., Liao Y., Cao X., Wang T., Ma L., Long J., Liu Q., Xua Y. // Biomass and Bioenergy. 2015. V. 74. P. 148-161.
3. Shrotri A., Kobayashi H., Fukuoka A. // ChemSusChem. 2016. V. 9(11). P. 1299-1303.
4. Shrotri A., Kobayashi H., Fukuoka A. // 2018. V. 51. P. 761-768.
5. Zada B., Chen M., Chen C., Yan L., Xu Q., Li W., Guo Q., Fu Y. // Sci China Chem. 2017. V. 60. P. 1-17.
6. Zheng M., Pang J., Sun R., Wang A., Zhang T. // 2017/ V. 7. P. 1939-1954.
7. Li Z., Su K., Ren J., Yang D., Cheng B., Kim C. K., Yao X. // Green Chem. 2018. V. 20. P. 863-872.
8. Wang H., Zhang C., Liu Q., Zhu Ch., Chen L., Wang Ch., Ma L. // Energy Fuels. 2018. V. 32. P. 11529-11537.
9. Wen G., Xu Y., Xu Zh., Tian Zh. // Catalysis Communications. 2010. V. 11. P. 522-526.
10. Rinaldi R. Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization. RSC Publishing, 2014. 310 p.
11. Shitu A., Izhar S., Tahir T.M. // Global J. Environ. Sci. Manage. 2015. V. 1(3). P. 255-264.
12. Gagić T., Perva-Uzunalić A., Knez Ž., Škerget M. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2018. V. 57 (18). P. 6576-6584.
13. Abaide E.R., Mortari S.R., Ugalde G., Valerio A., Amorim S.M., Di Luccio M., Moreira R.F.P.M., Kuhn R.C., Priamo W.L., Tres M.V., Zabet G.L., Mazutti M.A. // Journal of Cleaner Production. 2019. V. 209. P. 386-397.

14. Sasaki M., Kabyemela B., Malaluan R., Hirose S., Takeda N., Adschiri T., Arai K. // 1998. V. 13. P. 261-268
15. Sasaki M., Fang Z., Fukushima Y., Adschiri T., Arai K. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. V. 39. P. 2883-2890.
16. Makhubela B.C.E., Darkwa J. // *Johnson Matthey Technol. Rev.* 2018. V. 62(1). P. 4-31.
17. Ribeiro L.S., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R. // *Green Process Synth.* 2015. V. 4. P. 71-78.
18. Ribeiro L.S., Delgado J.J., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R. // *Catalysis Today.* 2017. V. 279(2). P. 244-251.
19. Wang H., Zhu X., Liu X., Han J., Ge Q. // *Topics in Catalysis.* 2015. V. 58(10-11). P. 623-632.
20. Liang G., He L., Cheng H., Zhang C., Li X., Fujita Sh., Zhang B., Arai M., Zhao F. // *Journal of Catalysis.* 2015. V. 325. P. 79-86.
21. Zhang B., Li X., Wu Q., Zhang C., Yu Y., Lan M., Wei X., Ying Z., Liu T., Liang G., Zhao F. // *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 3315-3323.
22. Adsuar-García M.D., Flores-Lasluisa J.X., Azar F.Z., Román-Martínez M.C. // *Catalysts.* 2018. V. 8. P. 572-586.
23. Ribeiro L.S., Delgado J.J., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R. // *ChemCatChem.* 2017. V. 9(5). P. 888-896.
24. Lazaridis P.A., Karakoulia S.A., Teodorescu C., Apostol N., Macovei D., Panteli A., Delimitis A., Coman S.M., Parvulescu V.I., Triantafyllidis K.S. // *Applied Catalysis B: Environmental.* 2017. V. 214. P. 1-14.
25. Rey-Raap N., Ribeiro L.S., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L., Pereira M.F.R. // *Applied Catalysis B: Environmental.* 2019. V. 256. P. 117826.
26. Li Z., Liu Y., Liu C., Wu S., Wei W. // *Bioresource Technology.* 2019. V. 274. P. 190-197.
27. Ribeiro L.S., Delgado J.J., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R. // *Applied Catalysis B: Environmental.* 2017. V. 217. P. 265-274.
28. Dar B.A., Khalid S., Wani T.A., Mir M.A., Farooqui M. // *Green and Sustainable Chemistry.* 2015. V. 5. P. 15-24.
29. Matveeva V.G., Sulman E.M., Manaenkov O.V., Filatova A.E., Kislitza O.V., Sidorov A.I., Doluda V.Yu., Sulman M.G., Rebrov E.V. // *Catalysis Today.* 2017. V. 280. P. 45-50.
30. Ribeiro L.S., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R. // *Green Chem.* 2015. V. 17. P. 2973-2980.
31. Liu Q., Tan J., Cai C., Ma L., Wang T. // *BioRes.* 2016. V. 11(1). P. 1843-1854.
32. Pang J., Zheng M., Sun R., Wang A., Wang X., Zhang T. // *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 342-359.
33. Wang H., Guo Y., Zheng D., Han J. // *J. Porous Mater.* 2015. V. 22. P. 919-925.
34. Liu Y., Liu H. // *Catalysis Today.* 2016. V. 45. P. 74-81.
35. Li N., Zheng Y., Wei L., Teng H., Zhou J. // *Green Chem.* 2017. V. 19. P. 682-691.
36. Li N., Ji Z., Wei L., Zheng Y., Shen Q., Ma Q., Tan M., Zhan M., Zhou J. // *Bioresource Technology.* 2018. V. 264. P. 58-65.

37. Chai J., Zhu S., Cen Y., Guo J., Wang J., Fan W. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 8567-8574.
38. Ribeiro L.S., Órfão J., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R. // Cellulose. 2018. V. 25. P. 2259-2272.
39. Zhang K., Yang G., Lyu G., Jia Z., Lucia L.A., Chen J. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 11110-11117.
40. Ribeiro L.S., Rey-Raap N., Figueiredo J.L., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R. // Cellulose. 2019. V. 26(12). P. 7337-7353.
41. Xiao Z., Ge Q., Xing C., Jiang C., Fang S., Ji J., Mao J. // Journal of Energy Chemistry. 2016. V. 25(3). P. 434-444.
42. Xiao Z., Xu Y., Yu H., Mao J., Cai C., Sha R. // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2017. V. 69. 012066.
43. Xiao Z., Mao J., Ji J., Sha R., Fan Y., Xing C. // Journal of Fuel Chemistry and Technology. 2017. V. 45(6). P. 641-650.
44. Xiao Z., Fana Y., Cheng Y., Zhang Q., Ge Q., Sha R., Ji J., Mao J. // Fuel. 2018. V. 215. P. 406-416.
45. Xiao Z., Zhang Q., Chen T., Wang X., Fan Y., Ge Q., Zhai R., Sun R., Ji J., Mao J. // Fuel. 2018. V. 230. P. 332-343.
46. Hamdy M.S., Eissa M.A., Keshk S.A. // Green Chem. 2017. V. 19. P. 5144-5151.
47. Chu D., Zhao C. // Catalysis Today. 2018. V. 10. P. 63-72.
48. Liu H., Qin L., Wang X., Du C., Sun D., Meng X. // Catalysis Communications. 2016. V. 77. P. 47-51.
49. Yang Y., Zhang W., Yang F., Brown D.E., Ren Y., Lee S., Zeng D., Gao Q., Zhang X. // Green Chem. 2016. V. 18. P. 3949-3955.
50. Yang L., Yan X., Wang Q., Wang Q., Xia H. // Carbohydrate Research. 2015. V. 404. P. 87-92.
51. Girard E., Delcroix D., Cabiac A. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 5534-5542.
52. Zhang K., Wu S., Yang H., Yin H.M., Li G. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 77499-77506.
53. Yu S., Cao X., Liu S., Lia L., Wu Q. // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 24857.
54. Sun R., Zheng M., Pang J., Liu X., Wang J., Pan X., Wang A., Wang X., Zhang T. // ACS Catal. 2016. V. 6. P. 191-201.
55. Xiao Z., Mao J., Jiang C., Xing C., Ji J., Cheng Y. // Journal of Renewable and Sustainable Energy. 2017. V. 9. 024703.
56. Xiao Z. // Applied Catalysis A, General. 2017. V. 542. P. 343-349.
57. Li C., Xu G., Li K., Wang C., Zhang Y., Fu Y. // Chem. Commun. 2019. V. 55. P. 7663-7666.
58. Sudarsanam P., Zhong R., Van den Bosch S., Coman S.M., Parvulescu V.I., Sels B.F. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47(22). P. 8349-8402.
59. Liu B., Zhang Z. // ACS Catal. 2016. V. 6(1). P. 326-338.
60. Li X., Li X., Qi W., Shi J., Zhang J., Xu Y., Pang J. // BioResources. 2015. V. 10(4). P. 6720-6729.
61. Zhang F., Fang Z. // Bioresource Technology. 2012. V. 124. P. 440-445.
62. Zhang J., Wu S., Liu Y. // Energy Fuels. 2014. V. 28. P. 424-4246.
63. Kobayashi H., Hosaka Y., Hara K., Feng B., Hirosaki Y., Fukuoka A. // Green Chem. 2014. V. 16(2). P. 637-644.

64. Ye L., Duan X., Lin H., Yuan Y. // *Catalysis Today*. 2012. V. 183(1). P. 65-71.
65. Manaenkov O., Mann J., Kislitza O., Losovyj Y., Stein B., Morgan D., Pink M., Lependina O., Shifrina Z., Matveeva V., Sulman E., Bronstein L. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. V. 8. P. 21285-21293.
66. Ribeiro L.S., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R. // *Bioresour. Technology*. 2017. V. 232. P. 152-158.
67. Ribeiro L.S., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R. // *Bioresour. Technology*. 2018. V. 263. P. 402-409.
68. Xiao Z., Xu Y., Fan Y., Zhang Q., Mao J., Ji J. // *Journal of Chemical Engineering*. 2017. V. 13(1). e2153.
69. Pang J., Zheng M., Li X., Sebastian J., Jiang Y., Zhao Y., Wang A., Zhang T. // *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019. V. 7(1). P. 679-687.
70. Yamaguchi A., Sato O., Mimura N., Shirai M. // *Catalysis Today*. 2016. V. 265. P. 199-202.
71. Li M.-Q., Ma Y.-L., Ma X.-X., Sun Y.-G., Song Z. // *RSC Advances*. 2018. V. 8(20). P. 10907-10913.
72. Liu Q., Zhang T., Liao Y., Cai C., Tan J., Wang T., Ma L. // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017. V. 5(7). P. 5940-5950.

Об авторах:

МАНАЕНКОВ Олег Викторович – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, e-mail: ovman@yandex.ru

КИСЛИЦА Ольга Витальевна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, e-mail: kislitza@yandex.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, e-mail: valen-matveeva@yandex.ru

CONVERSION OF CELLULOSE TO POLYHYDROAL ALCOHOLS IN WATER: A REVIEW OF CATALYSTS

O.V. Manaenkov, O.V. Kislitsa, V.G. Matveeva

Tver State Technical University, Tver

Cellulose is the most abundant biopolymer on Earth. This resource is renewable, has no nutritional value for humans, and is annually synthesized in nature on a huge scale, capable of fully satisfying the needs for raw materials of the modern chemical and fuel industry. Due to the presence of a large number of hydroxyl groups in the cellulose structure, one of the most optimal options for its conversion, which have a high atomic efficiency, are the processes of hydrolytic hydrogenation to hexitols (sorbitol and mannitol) and hydrogenolysis to glycols (ethylene and propylene glycol). Both processes are

carried out under hydrothermal conditions in the presence of catalysts, the effectiveness of which, in this case, determines the efficiency of the process as a whole. In this review, we consider the most interesting, from our point of view, catalytic systems for the conversion of cellulose to hexitols and glycols, information about which has appeared in the literature over the past few years.

Keywords: *cellulose, hydrolytic hydrogenation, hydrogenolysis, heterogeneous catalysis, sorbitol, mannitol, ethylene glycol, propylene glycol.*