

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

А.Е. Филатова, Е.И. Шиманская, А.М. Сульман, О.В. Гребенникова

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

Создание высокоэффективных каталитических систем для промышленных процессов тесно связано с активным развитием современной химии. Повышение эффективности катализаторов возможно обеспечить путем направленного формирования частиц металлов, проявляющих высокую каталитическую активность. В связи с этим, актуальными являются проблемы получения каталитических систем с обеспечением контроля над размером металлосодержащих частиц; стабилизации частиц полимерами; изучения физико-химических свойств таких катализаторов; исследования кинетики реакции и установления особенностей механизмов протекания процессов тонкого органического синтеза на полученных системах. Использование катализаторов на основе благородных металлов позволяет увеличить селективность и скорость промышленно-значимых процессов химической технологии. Среди каталитических процессов, одним из важных в практическом и теоретическом отношении является конверсия целлюлозы в гликоли. В настоящее время все большее внимание в научной и промышленной областях уделяется работам, направленным на разработку эффективных методов конверсии растительной биомассы в сырье для химической и топливной промышленности, в частности в этилен- и пропиленгликоль.

Ключевые слова: *сверхсшитый полистирол, целлюлоза, лигнин.*

В последние несколько десятилетий подробно изучены процедуры и процессы конверсии целлюлозы. Усилия многих научных коллективов сосредоточены на разработке новых, эффективных и экологически безопасных способов получения полиспиртов из растительной биомассы, в первую очередь, из целлюлозы. Прямой гидрогенолиз целлюлозы позволяет получить низкомолекулярные (C₂-C₃) - полиолы, такие как этиленгликоль (ЭГ), 1,2-пропиленгликоль (1,2-ПГ) и гликоль (ГЛ), которые являются основой химических веществ и прекурсоров в синтезе топлива, сложных полиэфиров и других добавок [1]. В 2006 году Fukuoka и другие разработали одностадийную каталитическую реакцию селективной конверсии целлюлозы в гекситолы [2]. В этом процессе реакция гидролиза целлюлозы проходила одновременно с реакцией гидрирования глюкозы в присутствии катализатора Pt / Al₂O₃, что позволило достигнуть высокой конверсии.

Более того, использование твердого катализатора и воды в качестве реакционной среды позволили сделать процесс экологически чистым.

Механизм гидрогенолиза целлюлозы в полиолы на бифункциональных катализаторах был построен на трех основных реакциях [3]. Во-первых, кислота катализирует гидролиз целлюлозы до водорастворимой глюкозы и олигосахаридов (расщепление связей С-О). Затем, олигосахариды и глюкоза подвергаются расщеплению связей С-С с образованием гликолевого альдегида. Далее, происходит гидрирование гликолевого альдегида с помощью катализатора на основе переходного металла, которое позволяет получить целевые продукты (ЭГ, ПГ, ГЛ). Ранее был описан процесс гидрогенолиза целлюлозы с использованием катализаторов на основе металлов Ni, W, Ru, Pt, Pd и Cu [4-6]. Кроме того, для каждой реакции описанной выше требовалась отдельная каталитическая система, что приводило к высоким затратам на технологические процессы и к снижению выхода целевых продуктов [7, 8]. Стоит отметить, что при использовании катализаторов на основе W_2C с нанесенным Ni или без него в качестве продукта реакции был получен этиленгликоль (EG), а не гекситолы [9]. По-видимому, такой выход ЭГ (75%), обусловлен высокой эффективностью вольфрама при разрыве С-С связей в глюкозе [9].

Создание ультрафункциональных катализаторов является наиболее перспективным направлением исследований. Создание таких катализаторов позволит упростить процесс гидрогенолиза целлюлозы и сделать его одностадийным.

Методы и методики

Были проведены эксперименты по переработке растительной биомассы, содержащей целлюлозу и отдельно ряд опытов с целлюлозосодержащей биомассой. Кроме того эксперименты проводили, как с рутениевым катализатором на основе свёрхсшитого полистирола, так и с палладиевыми катализаторами на свёрхсшитом полистироле. Рутениевый катализатор использовали для переработки целлюлозы, а палладиевый катализатор применяли в процессе переработки лигнина.

Реакцию конверсии целлюлозы проводили в одноячеечном стальном реакторе высокого давления PARR 4843 (USA) объемом 50 см³.

В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода, при субкритических условиях. Эксперименты проводились в присутствии рутениевого катализатора на основе полимерной матрицы свёрхсшитого полистирола различных марок MN 100, MN 270, MN 500 (Purolite Ltd, UK). Реакцию проводили при следующих условиях: 205 °С, 60 минут, 6 МПа H₂, 600 об/мин, соотношения Ru/ целлюлоза 0,042/1. Были выбраны наиболее оптимальные параметры реакции гидрогенолиза целлюлозы: выбран носитель СПС MN 270 для катализатора,

температура 205 °С, парциальное давление водорода 60 бар, время процесса 60 мин, соотношение Ru/целлюлоза 0.042/1 ммоль/г, выбрано процентное содержание металла в композите 3 % Ru/СПС. Кроме того было проведено предварительное изучение реакции конверсии целлюлозы которое показало, что лимитирующей стадией всего процесса является стадия гидрогенолиза глюкозы. В связи с этим, проводили кинетические эксперименты с чистой глюкозой при варьировании времени реакции: 0, 10, 30, 60 и 90 минут.

Были выбраны наиболее оптимальные параметры реакции гидрогенолиза целлюлозы: выбран носитель СПС MN 270 для катализатора, температура 205 °С, парциальное давление водорода 60 бар, время процесса 60 мин, соотношение Ru/целлюлоза 0.042/1 ммоль/г, выбрано процентное содержание металла в композите 3 % Ru/СПС.

Кроме того, были проведены исследования переработки растительной биомассы содержащий лигнин. Был проведен процесс гидрогенолиза нативного лигнина и лигнина, обработанного биотехнологическим методом.

Процесс гидрогенолиза проводился в шестиячеечном реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System в среде водорода. Условия для сравнения каталитических систем были следующие: время процесса 2 часа, температура- 300 °с, парциальное давление водорода-3 МПа, интенсивность перемешивания 1500 оборотов/мин. Конверсия субстрата рассчитывалась в конце реакции на основе разности начальной массы субстрата и сухой массы остатка.

Перед процессом гидрогенолиза было проведено выделение лигнина из опилок хвойных пород двумя способами: 1) модифицированным уксуснокислым методом с использованием щелочи. Навеску опилок древесины 1 г помещали в коническую колбу на 500 мл и обрабатывали раствором состава: 49, 4 г (CH₃COOH) + 31, 18 г (H₂O₂) + 4, 17 (H₂SO₄). Затем нагревали в термостате до 24 – 25 °С 2, 5 часа при периодическом перемешивании. Далее в реакционную смесь добавляли 200 мл NaOH 2н. Смесь слабо кипятили 1 ч на электрической плитке с обратным холодильником, затем оставили на сутки, для оседания частиц уксуснокислотного лигнина. Фильтровали на следующий день на бумажном фильтре, высушенном до постоянной массы (m5). Фильтровали сначала без отсоса. Отстоявшуюся жидкость сливали на фильтр, а затем переносили осадок с помощью горячей воды, добавляемой малыми порциями (промывка). Как только фильтрование замедлилось, подключали водоструйный насос. Осадок на фильтре не должен быть сухим. Конец промывки устанавливают следующим образом: каплю жидкости, стекающей с фильтра капают на фильтровальную бумагу с добавлением метилового оранжевого. Промывка закончена если индикатор не изменил цвет. Далее жидкость полностью отсасывают.

Фильтрат сушили в сушильном шкафу при температуре 103 ± 2 °С до постоянной массы (m_6). Расчет массовой доли уксуснокислотного лигнина проводили следующим образом из массы фильтра с лигнином вынетали массу пустого фильтра, делили на массу обессмоленной навески и умножали на коэффициент 0,9 и на 100%. Получили следующие данные m_1 (CH_3COOH) = 49, 4 г , m_2 (H_2O_2) = 31, 18 г , m_3 H_2SO_4) = 4, 17 г , m_4 (опилок) = 1, 0224 г , m_5 (пустого фильтра) = 0,6360 г , m_6 (фильтра после высушивания) = 0, 9511 г. Массовая доля уксуснокислого лигнина 29.6%

2) модифицированным уксуснокислым методом с использованием воды Навеску опилок древесины 1 г помещали в баночку на 50 мл с притёртой крышкой и обрабатывали раствором состава: 49, 4 г (CH_3COOH) + 31, 18 г (H_2O_2) + 4, 17 (H_2SO_4) . Затем нагревали в термостате до 24 – 25 °С 2,5 часа при периодическом перемешивании. Далее реакцию смесь переносили в коническую колбу на 500 мл, промывали 200 мл дистиллированной водой. Далее как в пункте 1. Массовая доля уксуснокислого лигнина 45.2%. Варьировались следующие условия: время процесса 2-5 часов, температура- 200-400 °с, парциальное давление водорода-0,5 -3 МПа, интенсивность перемешивания 1000 – 2000 оборотов/мин. Конверсия субстрата рассчитывалась в конце реакции на основе разности начальной массы субстрата и сухой массы остатка.

Выделенный лигнин выдерживали в течение 7 дней в растворе, содержащем 0.005 г пероксида водорода, 0.5 мл H_2O_2 и 30 мл воды

Результаты и обсуждения

Процесс гидрогенолиза целлюлозы состоит из двух основных стадий: гидролиза целлюлозы до глюкозы и ее гидрогенолиза до полиолов. Предварительные исследования показали, что лимитирующей стадией всего процесса является стадия гидрогенолиза глюкозы. Рассматривая вопросы механизма гидрогенолиза глюкозы и полиолов необходимо учитывать облегчение разрыва связей С–С из-за наличия большого числа гидроксильных групп. При температурах 190 - 220 °С начинает интенсивно идти гидрогенолиз С–С связей глюкозы с образованием заметных количеств глицерола и гликолей. Однако в условиях процесса (205 °С, 6 МПа H_2) основная часть образующейся глюкозы гидрируется до сорбитола.

Сорбит в данных условиях более устойчив к гидрогенолизу по сравнению с глюкозой, что может объясняться, в том числе, его химической структурой (отсутствие ослабляющего связи С–С σ , π -сопряжения, возникающего в результате енолизации глюкозы). Поэтому в указанных условиях сорбит является основным продуктом процесса.

В реактор загружали микрокристаллическую целлюлозу, катализатор и 30 мл дистиллированной воды. Реактор трижды продували

водородом под давлением, после чего включали нагрев и перемешивание (≈ 100 об/мин) для предотвращения образования локальных зон перегрева и насыщения поверхности катализатора водородом. После достижения $205\text{ }^\circ\text{C}$ частоту вращения мешалки увеличивали до 600 об/мин. Этот момент служил началом отсчета времени эксперимента. После завершения опыта катализатор и негидролизованную целлюлозу отделяли фильтрованием. Далее реакционную смесь отправляли на анализ для определения количества полученных продуктов.

Анализ полученного катализата проводили на высокоэффективном жидкостном хроматографе UltiMate 3000 (Dionex, США). Качественное определение веществ получаемых в реакции конверсии целлюлозы проводили на хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

Были выбраны наиболее оптимальные параметры реакции гидрогенолиза целлюлозы: выбран носитель СПС MN 270 для катализатора, температура $205\text{ }^\circ\text{C}$, парциальное давление водорода 60 бар, время процесса 60 мин, соотношение Ru/целлюлоза 0.042/1 ммоль/г, выбрано процентное содержание металла в композите 3 % Ru/СПС.

При подборе оптимального содержания рутения были проведены эксперименты с катализаторами, содержащими 0.5, 1, 2 и 3 % Ru. С уменьшением содержания металла в катализаторе происходило снижение селективности по сорбиту в процессе гидрогенолиза целлюлозы. Выбрано оптимальное содержание рутения в катализаторе равное 3 % (таблица 1)

Эксперименты без использования катализатора показали, что в данном случае конверсия целлюлозы уменьшается до 49.6 %, а селективность по гексаолам значительно падает и не превышает 1 %. Такие значения конверсии и селективности указывают на то, что в присутствии рутений содержащего катализатора целлюлоза подвергается гидрогенолизу, а без катализатора, только гидролизу.

Таблица 1. Зависимость конверсии целлюлозы и селективности по сорбиту от содержания металла в катализаторе

Содержание Ru в катализаторе, %	Конверсия целлюлозы, %	Селективность по сорбиту, %
5	68.3	34.5
3	64.0	43.5
2	64.2	41.1
1	66.3	38.8
0.5	55.1	8.8
Без катализатора	49.7	0.8
205 °C, 6 МПа H ₂ , 30 мл воды, 0.042 ммоль Ru на 1 г целлюлозы, 60 мин, 600 мин ⁻¹		

Для исследования влияния типа носителя активной фазы были проведены эксперименты с различными видами СПС: MN 270 без функциональных групп, MN 100 с аминогруппами и MN 500, содержащий сульфогруппы. Наибольшую селективность по сорбиту (43.5% при конверсии 64.0%) позволяет получить катализатор на основе СПС MN 270. В свою очередь катализатор на основе СПС MN 500 проявляет низкую селективность (1.3% при конверсии 60.7%), что, вероятно, обусловлено отравлением катализатора серой. Применение катализатора на основе СПС MN 100 позволяет получить селективность по сорбиту не более 10.2 %, при этом конверсия составляет 64.6 %. Сравнение 3 % Ru/СПС MN 270 с катализатором Ru/C 3% (J. Matthey, Materials Technology, U.K.) показало, что промышленный образец проявляет более низкую селективность по сорбиту (19.6% при конверсии 65.9%).

Исследование стабильности композита 3 % Ru/СПС MN 270 показало, что после пятикратного использования в процессе гидрогенолиза целлюлозы активность и селективность практически не изменяются. Методом рентгенфлуоресцентного анализа было установлено, что после пятикратного использования 3 % Ru/СПС MN 270 количество содержащегося в нем рутения не изменилось, то есть вымывания активной фазы катализатора не происходит.

Результаты по переработке лигнина показали, что с повышением давления водорода при температуре 300 °С до 3 МПа увеличивается выход непредельных углеводородов, при давлении в 0,5 МПа увеличивается количество аренов, при давлении 1 МПа уменьшается количество алканов, при давлении 1,5 МПа также увеличивается количество аренов, а при давлении 2,5 МПа уменьшается количество аренов, увеличивается количество алканов, однако не настолько, чтобы это было выгодно с экономической точки зрения, в связи с тем, что увеличение давления водорода требует больших затрат

Были проведены эксперименты при интенсивности перемешивания 1000, 1200, 1500, 1700, 2000 об/мин. Как и в случае с катализатором на основе платины, оптимальной скоростью перемешивания является 1500 оборотов в минуту, так как после этого влияние перемешивания на скорость процесса постепенно снижается, при этом устранены диффузионные торможения.

При исследовании температуры было установлено, что повышение температуры влияет на увеличение скорости реакции и снижение селективности, но и на уменьшение содержания ароматических углеводородов, таким образом, но увеличение температуры также приводит к возрастанию затрат на процесс

Катализатор на основе СПС, напротив, показал более высокую активность при гидрогенолизе лигнина в 2-пропанол, что позволило достичь почти 40% конверсии через 2 часа. Катализаторы на основе СПС

обеспечивают высокую активность за счет высокой площади поверхности и предотвращения агрегации частиц активной фазы в ходе реакции. Анализ состава продукта показал, что в присутствии катализатора на основе оксида алюминия деполимеризация приводит к образованию 2-фенокси-1-фенилэтанола, гваяцилглицерина- β -гваяцилэфира, дифенилового эфира и др. Фенольных соединений не наблюдалось, и было получено незначительное количество ароматических соединений (главным образом бензола и толуола). Суммарная селективность к ароматическим веществам не превышала 10 %.

При исследовании катализаторов на основе СПС, содержащих различное количество металла, было найдено оптимальное содержание металла – 3%.

Использование катализатора на основе СПС привело к образованию фенольных и ароматических соединений. Максимальная селективность к фенолам (около 30 %) наблюдалась в течение 1,5 ч процесса, однако конверсия лигнина не превышала 10 %. Дальнейшее проведение гидрогенолиза приводило к снижению выхода фенола и образованию бензола за счет гидродеоксигенирующей активности палладия. Окончательная селективность по отношению к бензолу составила 36 %.

В результате обработки лигнина раствором пероксидазы хрена повышается выход алканов и аренов, понижается выход нафтенов и непредельных соединений.

Заключение

Были определены наиболее оптимальные параметры реакции гидрогенолиза целлюлозы: выбран носитель СПС MN 270 для катализатора, температура 205 °С, парциальное давление водорода 60 бар, время процесса 60 мин, соотношение Ru/целлюлоза 0.042/1 ммоль/г, выбрано процентное содержание металла в композите 3 % Ru/СПС. Кроме того, была доказана стабильность используемого катализатора. Результаты показали, что после трехкратного использования катализатора не происходит вымывания активных центров металла.

На основании проведенных исследований гидрогенолиза лигнина были выбраны два катализатора, которые при гидрогенолизе позволяют получить смесь, наиболее близкую по составу к керосину. Данные катализаторы дают большее количество алканов, алкенов и нафтенов, меньшее количество аренов. Это 3%Ru/СПС и 3%Pt/СПС. В результате обработки лигнина раствором пероксидазы хрена повышается выход алканов и аренов, понижается выход нафтенов и непредельных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-4300.2022.1.3).

Список литературы:

1. Liu Y., Luo C., and Liu H. C., // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. № 124. P. 3303–3307.
2. Fukuoka A., Dhepe P. L., // *Angew. Chem.* 2006. №118. P. 5285–5287.
3. Wang A. Q. and Zhang T. // *Acc. Chem. Res.* 2013. №46. P. 1377–1386.
4. Liu Q.Y., Liao Y.H., Wang T.J., Cai C.L., Zhang Q., Tsubaki N., and Ma L.L. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. №53 P. 12655–12664.
5. Liu C.W., Zhang C.H., Liu K.K., Wang Y., Fan G.X., Sun S.K., Xu J., Zhu Y.L., and Li Y.W. // *Biomass Bioenergy* 2015. №72. P. 189–199.
6. Xiao Z.H., Jin S.H., Pang M., and Liang C.H. // *Green Chem.* 2013. №15. P. 891–895.
7. Denard C.A., Hartwig J.F., and Zhao H.M. // *ACS Catal.* 2013. №3. P. 2856–2864.
8. Zhang J. Y., Hou B. L., Wang A.Q., Li Z.L., Wang H., and Zhang T. // *AIChE J.* 2015. №61. P. 224–238.
9. Ji N., Zhang T., Zheng M.Y., Wang A.Q., Wang H, Wang X.D., J. G. // *Chen, Angew. Chem.* 2008. №120. P. 8638 - 8641.

Об авторах:

ФИЛАТОВА Анастасия Евгеньевна – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, email: afilatowa@mail.ru

ШИМАНСКАЯ Елена Игоревна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, email: shimanskaya-tstu@yandex.ru

СУЛЬМАН Александрина Михайловна – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, email: alexsulman@mail.ru

ГРЕБЕННИКОВА Ольга Валентиновна – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, email: olechkamatveeva@mail.ru

CATALYSTS BASED ON HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE FOR PROCESSING PLANT BIOMASS

A.E. Filatova, E.I. Shimanskaya, A.M. Sulman, O.V. Grebennikova

Tver State Technical University, Tver

The creation of highly efficient catalytic systems for industrial processes is closely connected with the active development of modern chemistry. It is possible to increase the efficiency of catalysts by directional formation of metal particles exhibiting high catalytic activity. In this regard, the problems of obtaining catalytic systems with control over the size of metal-containing particles; stabilization of particles by polymers; studying the physico-chemical properties of such catalysts are relevant; studies of reaction kinetics and determination of the features of the mechanisms of the processes of fine organic synthesis on the obtained systems. The use of noble metal-based catalysts makes it possible to increase the selectivity and speed of industrially significant chemical technology processes. Among the catalytic processes, one of the most important in practical and theoretical terms is the conversion of cellulose into glycols. Currently, more and more attention in the scientific and industrial fields is being paid to the work aimed at developing effective methods of converting plant biomass into raw materials for the chemical and fuel industries, in particular into ethylene and propylene glycol.

Keywords: hypercrosslinked polystyrene, cellulose, lignin.