

УДК 544.04.032.7

DOI 10.26456/vtchem2022.3.7

ВЛИЯНИЕ ТИПА НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА НА ПРОТЕКАНИЕ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

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

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

Создание высокоэффективных современных катализаторов для промышленных процессов тесно связано с активным развитием современной химии. Повышение эффективности катализатора можно добиться путем контролируемого формирования частиц активной фазы. На основании этого актуальной проблемой современной химии является поиск и разработка катализаторов с контролируемым формированием металлических частиц, стабилизации частиц активной фазы, проведение физико-химических исследований катализаторов. Использование благородных в качестве активной фазы позволяет увеличить конверсию и селективность промышленных процессов. Одним из наиболее важных каталитических процессов является переработка растительной биомассы в полиолы. Наибольшее внимание в настоящее время в промышленных областях уделяется поиску и разработке наиболее эффективных способов переработки растительной биомассы в присутствии катализаторов в сырье для химической и топливной промышленности, в частности для производства полиолов. Данные вещества являются сырьем для производства лекарственных препаратов, жидкого топлива, эмульгаторов, ПАВ, антифризов, полиэфирных волокон и смол. Большинство используемых катализаторов в настоящее время не позволяют обеспечить высокую селективность и конверсию растительной биомассы.

Ключевые слова: *сверхсшитый полситирол, рутений, носители катализаторов.*

В настоящее время достаточно подробно изучены процессы конверсии растительной биомассы. Многие ученые коллективы сосредоточены на исследовании и разработке новых, высокоэффективных и экологически безопасных способов получения полиолов из растительной биомассы содержащей целлюлозу. Прямой процесс реакции гидрогенолиза целлюлозосодержащей растительной биомассы позволяет получить низкомолекулярные (C_2-C_3) — 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 [2]. Fukuoka и другие в 2006 году разработали одностадийную каталитическую реакцию селективной конверсии целлюлозы в гекситолы [3]. В работе [3] авторы показали, что одновременно протекали две реакции: реакция гидролиза целлюлозы и реакция гидрирования глюкозы в присутствии катализатора Pt / Al₂O₃, что обеспечило высокую конверсию. Проведение процесса с использованием воды в качестве реакционной среды и твердых катализаторов позволило обеспечить экологичность данного процесса. Механизм процесса гидрогенолиза целлюлозы в полиолы на бифункциональных катализаторах в работе [4] построен на трех основных реакциях. В первой реакции проходит гидролиз целлюлозы. Кислота катализирует гидролиз целлюлозы до водорастворимой глюкозы и олигосахаридов (расщепление связей C–O).

Во второй реакции происходит расщепление связей C–C с образованием гликолевого альдегида. Процесс проходит в присутствии катализатора на основе переходного металла, который позволяет получить целевые продукты (ЭГ, ПГ, ГЛ). В работах [5–7] был описан процесс гидрогенолиза целлюлозы в присутствии катализаторов на основе металлов Ni, W, Ru, Pt, Pd и Cu. Недостатком выше описанных реакций является, то, что для каждой необходима отдельная каталитическая система, что привело к высоким затратам на технологические процессы и к снижению выхода целевого продукта [8–9]. Кроме того, при использовании катализатора на основе W₂C с нанесенным Ni или без него в качестве продукта реакции был получен этиленгликоль (ЭГ) [10–13]. Вероятно, такой выход ЭГ (75%), вызван высокой эффективностью вольфрама в процессе разрыва C–C связей в глюкозе [13]. Создание высокоэффективных катализаторов является наиболее перспективным направлением исследований. Это позволит упростить процесс конверсии растительной биомассы и сделать его одностадийным.

Методы и методики

В качестве матрицы для нанокompозитных катализаторов был выбран сверхсшитый полистирол (СПС). Для СПС характерна высокая пористость и высокие сорбционные свойства, в результате чего происходит активное превращение субстратов, обусловленное их быстрым концентрированием в фазе сорбента [14]. Поскольку СПС способен набухать в любых растворителях, доступ к каталитическим центрам обеспечивается практически для всех реакционных сред [15].

В качестве носителя активной фазы катализатора использовали три различных типа СПС: СПС не имеющий функциональных групп (MN 270), СПС содержащий сульфогруппы (MN 500) и СПС функционализированный аминогруппами (MN 100).

Перед использованием СПС промывали, а затем подвергали вакуумной сушке. Далее промытый и высушенный СПС пропитывали водным раствором гидроксихлорида рутения ($\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$) в комплексном растворителе тетрагидрофуран + метанол + вода в соотношении 4:1:1 при комнатной температуре. Затем просушивали при температуре 70 °С и пропитывали растворами NaOH и H_2O_2 при температуре 80 °С. Далее полученный катализатор промывали водой до исчезновения реакции на хлорид-анионы в промывных водах. Промытый катализатор высушивали при температуре 85 °С и хранили на воздухе. Перед использованием полученный катализатор восстанавливали в среде водорода при атмосферном давлении и средней температуре около 300 °С в течение 2 часов.

Размер фракции частиц катализатора контролировали просеиванием исходного измельченного носителя через сито с размером ячеек 60 мкм.

Реакцию конверсии растительной биомассы 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 сверхсшитого полистирола различных марок MN 100, MN 270, MN 500 (Purolite Ltd, UK). Реакцию проводили при следующих условиях: 205 °С, 60 минут, парциальное давление водорода 6 МПа, 600 об/мин, соотношения Ru/ целлюлоза 0,042/1. Были проведены исследования влияния типа СПС на реакцию конверсии растительной биомассы.

Результаты и обсуждения

В работе было проведено термогравиметрическое исследование различных типов носителей для катализаторов СПС MN 270, MN 100, MN500. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

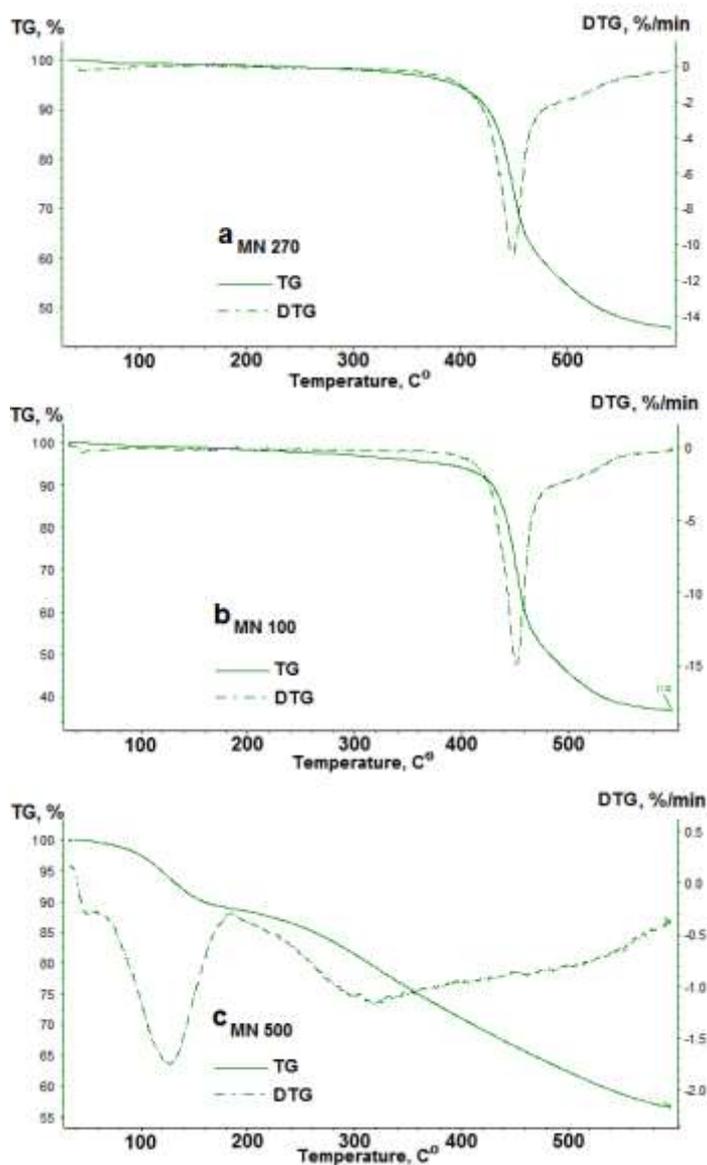


Рис. 1. Результаты термогравиметрического анализа СПС MN 270 (а), MN 100 (б) и MN500 (в)

Как видно из полученных данных интенсивное и многостадийное разрушение СПС MN 270 начинается при температуре около 450 °С связанное, вероятно, с разрывом метиленовых сшивок. Этой температуре соответствует максимальная скорость потери массы полимером – 10 %/мин. Итоговая потеря массы составила приблизительно 55 %. Эти факты говорят о возможности восстановления катализатора на основе СПС MN 270 газообразным водородом при температуре 300 °С.

Подобная ситуация наблюдается в случае СПС MN 100. Интенсивное разрушение полимера начинается при температуре 450 °С. Однако, как видно из представленных результатов, максимальная скорость потери массы в данном случае больше и составляет 15 %/мин. Разрушение СПС MN 100 происходит быстрее и связано, по всей видимости, с удалением NH₂-групп. Итоговая потеря массы составила 45 %.

СПС MN 500 характеризуется наименьшей термоустойчивостью (рисунок 1). При нагревании происходит быстрая и постоянная потеря массы полимера. Деструкция полимера начинается уже при температуре < 100 °С. В диапазоне 100 – 250 °С происходит десульфуризация полимера и дальнейшее разрушение SO₃H-групп при > 250 °С. Итоговая потеря массы была максимальной по сравнению с остальными образцами и составила примерно 58 %. Эти факты говорят о невозможности использования катализаторов на основе сульфированного СПС в процессе конверсии растительной биомассы.

Для исследования влияния типа носителя катализатора на процесс конверсии растительной биомассы были проведены эксперименты с различными видами СПС: MN 270, MN 100 и MN 500. Эффективность типов носителей оценивали по суммарной селективности выходу целевых продуктов конверсии – сорбиту и манниту (таблица). Различие полученных результатов обусловлено морфологическими и структурными свойствами катализаторов, а так же разной удельной площадью поверхности пор.

Таблица
Зависимость конверсии целлюлозы, селективности по сорбиту
от типа катализатора

Катализатор	Конверсия целлюлозы, %	Селективность по сорбиту, %
3 % Ru/СПС MN 270	64.0	43.5
3 % Ru/СПС MN 100	65.1	10.2
3 % Ru/СПС MN 500	60.6	1.0
5 % Ru/C	66.1	19.7
205 °С, 6 МПа H ₂ , 30 мл воды, 600 мин ⁻¹ , 60 мин, 0.042 ммоль Ru на 1 г целлюлозы		

Как видно из полученных данных наибольшую селективность по сорбиту позволяет получить катализатор на основе СПС MN 270. Катализатор на основе СПС MN 500 проявляет значительно более низкую активность, что обусловлено отравлением катализатора элементарной серой, которая образуется при восстановлении композита водородом, а также разложением носителя при температурах реакции и восстановления. Использование катализатора на основе СПС MN 270 дает возможность получить более высокий выход гексаолов по сравнению с промышленным катализатором.

Заключение

В ходе проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1. В ходе проведенного термогравиметрического анализа, было показано, что СПС MN 270 является наиболее устойчивым носителем активной фазы используемого катализатора для реакции конверсии растительной биомассы.
2. Было проведено исследование влияние типа носителя катализатора на процесс конверсии растительной биомассы, которое показало, что наиболее эффективным для процесса является СПС типа MN 270. Наличие же функциональных групп в составе матрицы отравляет используемый катализатор, в связи с чем сильно падает его активность.
3. Были синтезированы катализаторы на различных типах СПС.
4. В ходе работы был подобран оптимальный тип СПС, позволяющий получить наибольшую эффективность процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-79-00052).

Список литературы

1. Binder J. B., Raines R. T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 1979-1985.
2. Liu Y., Luo C., Liu H. C. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. 124. P. 3303-3307.
3. Fukuoka A., Dhepe P. L. // *Angew. Chem.* V. 118. P. 5285-5287.
4. Wang A. Q., Zhang T. // *Acc. Chem. Res.* 2013. V. 46. P. 1377-1386.
5. Liu Q. Y., Liao Y. H., Wang T. J., Cai C. L., Zhang Q., Tsubaki N., Ma L. L. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 12655-12664.
6. Liu C. W., Zhang C. H., Liu K. K., Wang Y., Fan G. X., Sun S. K., Xu J., Zhu Y. L., Li Y. W. // *Biomass Bioenergy.* 2015. V. 72. P. 189-199.
7. Xiao Z. H., Jin S. H., Pang M., Liang C. H. // *Green Chem.* 2013. V. 15. P. 891-895.

8. Denard C. A., Hartwig J. F., Zhao H. M. // ACS Catal. 2013. V. 3. P. 2856-2864.
9. Zhang J. Y., Hou B. L., Wang A. Q., Li Z. L., Wang H., Zhang T // AIChE J. 2015. V. 61. P. 224-238.
10. Ji N., Zhang T., Zheng M. Y., Wang A. Q., Wang H., Wang X. D., Chen J. G. // Angew. Chem. 2008. V. 120. P. 8638-8641.
11. Ji N., Zhang T., Zheng M., Wang A., Wang H., Wang X., Shu Yu., Stottleyer A. L., Chen J. G. // Catalysis Today. 2009. V. 147. №2. P. 77-85. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.03.012.
12. Zhang Y., Wang A., Zhang T // Chemical Communications. 2010. V. 46. №6. P. 862-864. DOI: 10.1039/B919182H.
13. Zheng M. Y., Wang A. Q., Ji N., Pang J. F., Wang X. D., Zhang T. // ChemSusChem. 2010. V. 3. №1. P. 63-66. DOI: 10.1002/cssc.200900197.
14. Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Проскурина Н.А., Пастухов А.В., Павлова Л.А., Даванков В.А. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 9-10. С. 109 – 117.
15. Григорьев М.Е., Матвеева В.Г., Сульман Э.М. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т.53. № 1. С. 54 – 57.

Об авторах:

ФИЛАТОВА Анастасия Евгеньевна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: afilatowa@mail.ru

СУЛЬМАН Александрина Михайловна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: alexsulman@mail.ru

ШИМАНСКАЯ Елена Игоревна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: shimanskaya-tstu@yandex.ru

МОНЖАРЕНКО Маргарита Александровна – аспирант 2 года обучения, кафедра биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: monzharenko.rita@yandex.ru

ГРЕБЕННИКОВА Ольга Валентиновна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: olechkamatveeva@mail.ru

INFLUENCE OF THE TYPE OF CATALYST CARRIER ON THE PROCESS OF CONVERSION OF PLANT BIOMASS

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

Tver State Technical University, Tver

The creation of highly efficient modern catalysts for industrial processes is closely connected with the active development of modern chemistry. An increase in the efficiency of the catalyst can be achieved by controlled formation of active phase particles. Based on this, an urgent problem of modern chemistry is the search and development of catalysts with controlled formation of metal particles, stabilization of active phase particles, conducting physico-chemical studies of catalysts, the use of noble ones as the active phase allows to increase the conversion and selectivity of industrial processes. One of the most important catalytic processes is the processing of plant biomass into polyols. The greatest attention is currently being paid in industrial areas to the search and development of the most effective ways of processing plant biomass in the presence of catalysts in raw materials for the chemical and fuel industries, in particular for the production of polyols. These substances are raw materials for the production of medicines, liquid fuels, emulsifiers, surfactants, antifreeze, polyester fibers and resins. Most of the catalysts currently used do not allow for high selectivity and conversion of plant biomass.

Keywords: *hypercrosslinked polystyrene, ruthenium, catalyst support.*