

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ КАТАЛИЗАТОРА НА ПРОЦЕСС ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

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

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

В настоящее время усилия многих научных коллективов сосредоточены на разработке новых, эффективных и экологически безопасных способов получения полиспиртов из растительной биомассы, в первую очередь, из целлюлозы. Огромные природные возобновляемые запасы данного биополимера способны полностью удовлетворить потребности современной промышленности в полиспиртах, что особенно актуально с учётом перспективы постепенного истощения запасов углеводородных ископаемых. Одностадийный гидрогенолиз целлюлозы до полиспиртов (one-pot процесс), в присутствии гетерогенных металлосодержащих катализаторов известен достаточно давно, однако до сих пор остается немаловажным фактором эффективность используемого металлосодержащего катализатора. Результаты многочисленных исследований показывают, что наиболее перспективными являются катализаторы, содержащие рутений, однако вопрос оптимальной подложки остаётся пока открытым. В данной работе проводятся исследования направленные на изучение влияние физико-химических свойств подложки на процесс гидрогенолиза целлюлозы.

Ключевые слова: *целлюлоза, гексаолы, катализатор, сверхсшитый полиспирол, рутений, растительная биомасса.*

В настоящее время усилия многих научных коллективов сосредоточены на разработке новых, эффективных и экологически безопасных способов получения полиспиртов из растительной биомассы, в первую очередь, из целлюлозы. В исследованиях проведенных ранее рассматривают процесс гидролитического гидрирования целлюлозы до изосорбида с использованием Ru, Pt, Pd катализаторов на активированном угле в кислотной среде с использованием HCl и H₂SO₄ [1] В статье [1] процесс гидролитического гидрирования проводили при температуре 235 °С, под давлением водорода, а время реакции составляло 60 минут, при этом была достигнута 100 % конверсия целлюлозы. При этом был получен низкий выход изосорбида около 35-50%. В статье [2] авторы использовали Ru / NbOPO₄-PH₂ катализаторы, которые позволили получить больший выход продуктов около 56,7%.

В работе [3] процесс гидролитического гидрирования проводили при более жестких условиях. Реакцию проводили в безвоздушной среде, в присутствии газообразного водорода, реакционное время составляло 24 часа, при этом реакцию проводили с постоянным перешиванием при температуре 100 °С [3]. Были проведены исследования с использованием гетерополикислот в сочетании с окислительно-восстановительными катализаторами при температуре 300 °С при этом выход продуктов составил 63% [4]. Коллектив исследователей в своей работе [5] использовал бифункциональные катализаторы на основе фосфатов ниобия, которые были получены поверхностным гидротермальным методом. Полученные катализаторы применяли для прямого превращения целлюлозы в изосорбид в водных средах. Выход изосорбида составил 47% при температуре 200 °С, при этом длительность реакции составила 24 часа при 3 МПа в атмосфере H₂. Авторы так же показали, что Ni/NbOPO₄ бифункциональный катализатор сохраняет большую часть своей активности после пяти последовательных циклов с незначительным снижением выхода изосорбида до 44%. Кроме того, ими был предложен возможный механизм реакции. В работе [6] проводят реакцию получения изосорбида путем дегидратации сорбита в присутствии катализаторов на цеолите, при этом получают выход конечного продукта равный 41%. Авторы работы [7] осуществляют синтез изосорбида из целлюлозы путем кислотно-катализируемого гидролиза целлюлозы с последующим гидрированием глюкозы до сорбита и дальнейшей дегидратацией до сорбитов. Дегидратация сорбита до изосорбида проходила при 200 °С, подвергая катализаторы гидрирования жестким условиям реакции в одностадийном процессе. К сожалению, одностадийные условия, по-видимому, облегчают дезактивацию катализаторов гидрирования, тем самым препятствуя их эффективной рециркуляции из-за производства нерастворимых побочных продуктов, спекания металлических частиц и выщелачивания.

Результаты многочисленных исследований показывают, что наиболее перспективными являются катализаторы, содержащие рутений, однако вопрос оптимальной подложки остаётся пока открытым. В данной работе проводятся исследования направленные на изучение влияние физико-химических свойств подложки на процесс гидрогенолиза целлюлозы.

Для решения данной задачи был проведен процесс гидрогенолиза целлюлозы в субкритической воде. Использование субкритической воды позволило проводить данный процесс в одну стадию. Отличительной чертой данного способа переработки, является возможность использования непищевой целлюлозы в качестве сырья для производства полиспиртов что, в свою очередь, позволит сократить использование сельскохозяйственной продукции. Проведение реакции в

среде субкритической воды способствует увеличению скорости реакции гидрогенолиза и повышению эффективности процесса. Это обусловлено кислотными свойствами воды, которыми она обладает в субкритических условиях. Также для увеличения скорости реакции гидрогенолиза использовали рутений содержащий катализатор на основе сверхсшитого полистирола (СПС), который обладает высокой активностью в данном процессе.

Методики

В качестве подложки композита 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 промывают водой и сушат в вакууме. Подготовленный СПС пропитывают водным раствором гидроксихлорида рутения ($\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$) в комплексном растворителем тетрагидрофуран + метанол + вода в соотношении 4:1:1 при комнатной температуре. Катализатор просушивают при температуре 70 °С, пропитывают растворами NaOH и H_2O_2 при температуре 80 °С. После чего катализатор промывают водой, чтобы избавиться от хлорид-анионов в промывных водах. Далее промытый катализатор подвергают сушке при температуре 85 °С и хранят на воздухе. Перед применением катализатор восстанавливают в среде водорода при атмосферном давлении и средней температуре около 300 °С в течение 2 часов, затем возможно хранение на воздухе. Размер фракции частиц катализатора контролировали просеиванием исходного измельченного носителя через сито с размером ячеек 60 мкм.

Процесс гидрогенолиза целлюлозы в среде субкритической воды с Ru/ СПС проводили при температуре 205 °С, парциальном давлении водорода 60 атм, время проведения процесса составляло 60 мин. Были проведены физико-химические исследования полимерной матрицы используемых катализаторов для выявления влияния свойств матрицы на протекание процесса гидрогенолиза целлюлозы в субкритической воде.

Результаты

Были выбраны три типа полимерной матрицы СПС MN 270, MN 100, MN500: СПС не имеющий функциональных групп (MN 270), СПС содержащий сульфогруппы (MN 500) и СПС функционализированный аминогруппами (MN 100). Проводили термогравиметрическое исследование этих марок. В результате проведенного анализа было определено, что разрушение СПС MN 270 начинается при температуре около 450 °С, вероятно, это обусловлено разрывом метиленовых швов СПС. Данной температуре соответствует максимальная скорость потери массы полимером – 10 %/мин. Итоговая потеря массы составила

приблизительно 55 %. Полученные результаты говорят, о возможности восстановления катализатора на основе СПС MN 270 газообразным водородом при температуре 300 °С. Подобная картина наблюдается и для СПС MN 100. Интенсивное разрушение полимера аналогично начинается при температуре 450 °С. При этом потеря массы составляет 15 %/мин. Происходящее разрушение СПС MN 100 вероятно, обусловлено удалением NH₂-групп. Итоговая потеря массы для СПС MN 100 составляет 45 %. СПС MN 500 обладает наименьшей термоустойчивостью. Деструкция начинается при температуре < 100 °С. В диапазоне 100 – 250 °С происходит десульфуризация полимера и дальнейшее разрушение SO₃H-групп при > 250 °С. Итоговая потеря массы была примерно 58 %. Эти факты говорят о невозможности использования катализатора на основе сульфированного СПС в процессе гидрогенолиза целлюлозы.

Так же проводили исследования направленные на определение влияния типа носителя на процесс гидрогенолиза целлюлозы. Для этого 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). Различные результаты обусловлены морфологическими и структурными свойствами катализаторов, а так же разной удельной площадью поверхности пор.

Таблица

Влияние типа катализатора на конверсию целлюлозы

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
205 °С, 60 атм H ₂ , 30 мл воды, 600 мин ⁻¹ , 60 мин, 0.042 ммоль Ru на 1 г целлюлозы		

Заключение

Результаты проведенных исследований, показали, что наибольшую активность проявляет катализатор на основе СПС MN 270. В свою очередь катализатор на основе СПС MN 500 проявляет значительно низкую активность, что обусловлено отравлением катализатора элементарной серой, которая образуется при восстановлении катализатора водородом. Использование катализатора

на основе СПС MN 270 дает возможность получить более высокий выход гексаолов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта УМНИК № 16434ГУ/2021 от 28.05.2021.

Список литературы

- 1 Guanfeng Liang, Chaoyong Wu, Limin He, Jun Ming, Haiyang Cheng, Linhai Zhuo and Fengyu Zhao//Green. Chem. 2011. V. 13. P. 839-842.
- 2 Jinxu Xi, Yu Zhang, Daqian Ding, Qineng Xia, Jianjian Wang, Xiaohui Liu, Guanzhong Lu, Yanqin Wang// Applied Catalysis A General, 2014. V. 469. P. 108–115.
- 3 By Rafael Menegassi de Almeida, Jianrong Li, Christian Nederlof, Paul O. Connor, Michiel Makkee, and Jacob A. Moulijn// ChemSusChem. 2010. V. 3. P. 325-328.
- 4 Op de Beeck B, Geboers J, Van de Vyver S, Van Lishout J, Snelders J, Huijgen WJ, Courtin CM, Jacobs PA, Sels BF// ChemSusChem. 2013. 3. 399.
- 5 Minyao He, Jiaying Guo, Xincheng Wang, Yongji Song, ShanShan Liu, Hong Wang, Cuiqing Li// New J. Chem. 2020. V. 44. P.10292-10299.
- 6 Sangmin Jeong, Ki-Joon Jeon, Young-Kwon Park, Byung-Joo Kim, Kyong-Hwan Chung, Sang-Chul Jung// Catalysts. 2020. V. 10(2). P. 148.
- 7 Isaline Bonnin, Raphaël Mereau, Thierry Tassaing, Karine De Oliveira Vigier, Beilstein J. // Org. Chem. 2020. V. 16. P.1713-1721.

Об авторах:

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

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

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

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

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

INFLUENCE OF THE PROPERTIES OF THE POLYMER MATRIX OF THE CATALYST ON THE PROCESSING OF PLANT BIOMASS

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

Tver State Technical University, Tver

Currently, the efforts of many research teams are focused on the development of new, effective and environmentally friendly methods for obtaining poly-alcohols from plant biomass, primarily from cellulose. Huge natural renewable reserves of this biopolymer are able to fully meet the needs of modern industry in poly-alcohols, which is especially important given the prospect of gradual depletion of hydrocarbon reserves. Single-stage hydrogenolysis of cellulose to poly alcohols (one-pot process) in the presence of heterogeneous metal-containing catalysts has been known for a long time, but the efficiency of the metal-containing catalyst used still remains an important factor. The results of numerous studies show that catalysts containing ruthenium are the most promising, but the question of the optimal substrate remains open for now. In this paper, studies are conducted aimed at studying the influence of the physicochemical properties of the substrate on the process of cellulose hydrogenolysis.

Keywords: *cellulose, hexaols, hypercrosslinked polystyrene, ruthenium, catalyst support, plant biomass.*

Дата поступления в редакцию: 10.01.2023.

Дата принятия в печать: 17.02.2023.