

РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ СОВРЕМЕННОЙ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ КОНВЕРСИИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ В ИЗОСОРБИД

А.Е. Филатова, Е.В. Ожимкова, А.М. Сульман, Е.М. Губская

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

Данная статья посвящена обзору разработок научных основ современной ресурсосберегающей технологии конверсии растительной биомассы в изосорбид. В статье проведен анализ литературных источников, позволяющий сделать вывод о современных исследованиях, направленных на изучение процесса конверсии растительной биомассы. Кроме того, на основании обзора можно говорить о том что изосорбид является наиболее перспективным продуктом конверсии растительной биомассы

Ключевые слова: целлюлоза, каталитическая конверсия целлюлозы, изосорбид, синтез изосорбида из биомассы.

Чаще всего сырье, которое используют на производстве происходит из не возобновляемых источников природных ресурсов. А непосредственное развитие современной химической промышленности определяется проблемами экологии. Данные факторы подводят к поиску новых альтернативных источников возобновляемого сырья, а также к развитию более экологичных способов его переработки.

Целлюлоза, которая является самой распространенной и легкодоступной органической структурой в природе, является тем самым возобновляемым источником сырья для химического производства. Ее содержание высоко в древесине и специальных культурах растений, но наиболее целесообразно использование целлюлозы из отходов деревообрабатывающих заводов.

Одним из перспективных продуктов конверсии целлюлозы является изосорбид. Изосорбид – это многоатомный спирт, который имеет широкое применение во многих областях промышленности как универсальный химический промежуточный полимер. Его используют при производстве разнообразных лекарственных средств, полимеров и химикатов. А производство его из натуральной целлюлозы является перспективной разработкой для синтеза полиамидов и биоразлагаемых полимеров, например, биоразлагаемого пластика, который разлагается под действием микроорганизмов на углекислый газ, метан, воду, биомассу и разнообразные неорганические соединения.

Так, получение изосорбида из растительного сырья позволяет решить вопросы экологии и нехватку сырья. Поэтому, получение

изосорбида из растительной биомассы путем ее конверсии, является перспективным направлением развития химической промышленности.

Наиболее эффективным путем внедрения химико-технологического процесса конверсии целлюлозы в промышленность является проведение физико-химических исследований и выполнение на их основе соответствующих кинетических расчетов. В результате таких расчетов возможно прогнозирование протекания процесса превращения целлюлозы до конечного продукта – изосорбида, а также стандартизация такого процесса для внедрения его в производство.

Такой переход от изучения кинетики реакций к промышленному внедрению возможно осуществить с помощью моделирования. Для моделирования процесса необходимы наиболее подробные и точные кинетические данные. Таким образом, для создания основ технологии производства изосорбида, путем каталитической конверсии целлюлозы, в ходе проекта будут проведены всевозможные кинетические и физико-химические исследования, в результате которых будет возможно построение предположений о механизмах и продуктах реакции.

В рамках предполагаемого проекта будут проведены исследования физико-химических основ процесса превращения целлюлозы до изосорбида с использованием современных катализаторов на основе полимерных матриц с включением в них Ru, Pt, Ni и мультиметаллических частиц.

В исследованиях, которые были проведены ранее, рассматривают процесс гидрирования целлюлозы до изосорбида с использованием Ru/C, Pt/C, Pd/C катализаторов в кислой среде с использованием соляной и серной кислот. В статье [9] гидролитическое гидрирование проводилось при температуре 508K, и под давлением водорода на протяжении 1 часа. В данном случае конверсия целлюлозы составила 100%. Несмотря на это, выход изосорбида составил всего 35-50%.

В другой статье [10] были использованы Ru/NbOPO₄-PH₂ катализаторы, использование которых увеличило выход изосорбида до 56,7%.

В одном из исследований были проведены реакции с помощью гетерополикислот в сочетании с окислительно-восстановительными катализаторами при температуре около 300°C. В результате реакции выход конечного продукта составил 63% [12].

Альтернативная работа [13] была проведена с использованием бифункциональных катализаторов на основе фосфатов ниобия, которые получили поверхностным гидротермальным методом, и были использованы для прямого превращения целлюлозы в изосорбид в водных условиях. В данном случае масса изосорбида составила 47%. Реакцию проводили при температуре 200°C в течении 24 ч, и давлении 3 Мпа в атмосфере водорода. Также в результате проделанной работы был сделан вывод, что Ni/NbOPO₄ бифункциональный катализатор

сохраняет большую часть своей активности даже после пяти последовательных запусков с небольшими снижениями выхода изосорбида примерно на 44%.

Также существуют работы, в которых предполагается производство изосорбида из сорбита механизмом дегидратации с внедрением кислотного катализатора на цеолите. Выход конечного продукта в этом случае составляет 41% [14].

В работе [15] получение изосорбида из целлюлозы осуществляли методом кислотно-катализируемого гидролиза целлюлозы с последующим гидрированием $C_6H_{12}O_6$ до сорбита и последующей дегидратацией до изосорбида. Данная реакция протекала при $200^{\circ}C$, а катализаторы гидрирования подвергались жестким условиям реакции в одностадийном процессе. По-видимому, одностадийные условия сильно облегчают дезактивацию катализаторов гидрирования, что препятствует их эффективной рециркуляции. Это происходит из-за образования в процессе реакции нерастворимых побочных продуктов, спекания металлических частиц и выщелачивания.

Из всех вышеперечисленных исследований следует, что катализатор Ru/C был наиболее активен в процессе гидрирования. А для увеличения выхода конечного продукта использовали двухступенчатый процесс.

Не менее важным параметром является сила кислотности используемого кислотного катализатора. Потому как если сильно увеличена, то происходит образование побочных нежелательных продуктов, которые сильно снижают выход изосорбида.

Еще одним важным фактором при проведении реакции является характер используемого сырья. Так, например, большинство исследований производства изосорбида проводилось из чистой целлюлозы и сахаров. Синтез изосорбида из лигноцеллюлозной биомассы мало изучен. Можно только предположить, что содержание лигнина будет отрицательно сказываться на активность катализатора, потому проведение дополнительных исследований условий реакций и разработка катализаторов, способных переносить присутствие лигнина в биомассе должно быть дополнительно изучено.

Список литературы

1. Okkerse C., van Bekkum H. // Green Chemistry. 1999. V. 1. P.107-114.
2. Roper H. // Starch|Stärke. 2002. V. 54. Is. 3-4. P. 89-99.
3. Clarke M.A., Edye L.A., Eggleston G. // Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry. 1997. V. 52. P. 441-470.
4. Gallezot P. // Catalysis Today. 2007. V. 121. P. 76-91.
5. Lichtenthaler F.W. // Acc. Chem. Res. 2002. V. 35. P. 728-736.

6. Lichtenthaler F.W. // Carbohydrates as Organic Raw Materials, Ullmann's Encycl. Ind. Chem. 6th Ed. 2002. 262p.
7. Bozell J.J. // ACS Symposium. 2001. Series 784. P. 262.
8. Krassig H A. // Yverdon: Gordon and Breach Science Publishers, 1993. 26 p.
9. Liang G., Wu C., He L., Ming J., Cheng H., Zhuo L., Zhao F. // Green Chemistry. 2011. V. 13. P. 839-842.
10. Xi J., Zhang Y., Ding D., Xia Q., Wang J., Liu X., Lu G., Wang Y. // Applied Catalysis A General. 2014. V. 1. P.108–115.
11. Menegassi de Almeida R., Li J., Nederlof C., Connor P.O., Makkee M., Moulijn J.A. // ChemSusChem. 2010. V. 3. P. 289-381.
12. 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. V. 6. Is.3. P.399-412.
13. He [M.](#), Guo [J.](#), Wang [X.](#), Song [Y.](#), Liu [S.](#), Wang [H.](#), Li [C.](#) // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 10292-10299.
14. Jeong S., Jeon K.-J., Park Y.-K., Kim B.-J., Chung K.-H., Jung S.-C. // Catalysts. 2020. V. 10. Is. 2. P. 148-156.
15. Bonnin I., Mereau R., Tassaing T., De Oliveira Vigier K. // Org. Chem. 2020. V. 16. P. 1713-1721.

Об авторах:

ФИЛАТОВА Анастасия Евгеньевна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии химии и стандартизации Тверской государственной технической университет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, e-mail: afilatowa@mail.ru

ОЖИМКОВА Елена Владимировна – доцент кафедры биотехнологии химии и стандартизации Тверской государственной технической университет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22,

СУЛЬМАН Александрина Михайловна – кандидат химических наук, преподаватель кафедры биотехнологии химии и стандартизации Тверской государственной технической университет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, e-mail: alexsulman@mail.ru

ГУБСКАЯ Елена Мечиславовна – студентка, Тверской государственной технической университет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, e-mail: helenatroya729@gmail.com

**DEVELOPMENT OF THE SCIENTIFIC BASIS OF MODERN
RESOURCE-SAVING TECHNOLOGY FOR THE CONVERSION OF
PLANT BIOMASS INTO ISOSORBIDE**

A.E. Filatova, E.V. Ozhimkova, A.M. Sulman, E.M. Gubskaya

Tver State Technical University, Tver

This article is devoted to the review of the development of the scientific foundations of the modern resource-saving technology for the conversion of plant biomass into isosorbide. The article analyzes the literature sources, which allows us to draw a conclusion about modern research aimed at studying the process of conversion of plant biomass. In addition, based on the review, it can be said that isosorbide is the most promising product of the conversion of plant biomass.

Keywords: *cellulose, catalytic conversion of cellulose, isosorbide, synthesis of isosorbide from biomass.*