

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

А.Е. Филатова^{1,2}, А.М. Сульман¹, Е.И. Шиманская¹,
О.В. Гребенникова¹

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»,
г. Тверь

²ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Одной из наиболее значимых проблем является обеспечение сырьевой базы для производства химических веществ необходимых для замены продуктов нефтехимического синтеза и получения более 2500 ценных химических веществ, которые возможно получить из непищевой растительной биомассы. Открытие и исследование новых и эффективных путей переработки растительной биомассы в топливо и химикаты является одной из наиболее актуальных проблем, рассматриваемых в области гетерогенного катализа. Таким образом, каталитическая переработка растительной биомассы позволит расширить сырьевую базу для производства большого количества химических веществ, используемых не только в топливной промышленности, но и в пищевой, фармацевтической. А поиск новых каталитических систем, позволит получить высокий выход целевых продуктов и обеспечить экологичность производства.

Ключевые слова: целлюлоза, полиспирты, катализатор, бифункциональные катализаторы, рутений, растительная биомасса, активные центры.

В настоящее время усилия многих научных коллективов сосредоточены на разработке новых, эффективных и экологически безопасных способов получения полиспиртов из растительной биомассы. Биомасса представляет собой перспективный, экономически выгодный и возобновляемый источник сырья, который при этом является безвредным для окружающей среды. Лигноцеллюлозная биомасса может быть разделена на целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин. Наличие лигнина в растительной биомассе усложняет процесс каталитической переработки. Кроме того, не маловажную роль в выходе и составе целевых продуктов имеет выбор подходящего растворителя, катализаторов и условий реакции.

Состав непищевой растительной биомассы

Растительная биомасса как ресурс достаточно сложна по своей природе и для переработки ее в пригодную для использования форму требуется один или несколько этапов конверсии. Биомасса доступна по низкой цене, и между лигноцеллюлозной биомассой и источником пищи нет конкуренции. Тремя основными компонентами лигноцеллюлозной биомассы являются гемицеллюлоза, состоящая из пятиуглеродных сахарных полимеров (20-35%), целлюлоза, которая состоит из шестиуглеродных глюкозных полимеров (35-50%) и лигнин, состоящий из полимеров ароматических соединений (10-25%) [1].

Гемицеллюлоза достаточно легко гидролизуется при мягких условиях протекания реакции, благодаря низкой степени полимеризации. Целлюлоза является полимером с прямой цепью и деполимеризуется в глюкозу, которая в дальнейшем разлагается на полезные химические вещества и топливо. Конверсия целлюлозы и гемицеллюлозы включает в себя сходные реакции, при этом в результате получают разные продукты. Лигнин представляет собой аморфный полимер, обладающий ароматическими свойствами. Поведение каждого из этих компонентов в процессе переработки отличается друг от друга и зависит от температуры, скорости нагрева и чистоты. Гемицеллюлоза и лигнин могут влиять на конверсию целлюлозы, но не будут влиять друг на друга. [1].

Каталитическая конверсия растительной биомассы

Проведение процесса каталитической конверсии растительной биомассы, не содержащей лигнин, позволяет получать широкий спектр продуктов, используемых в топливной и химической промышленности. Подбор среды каталитической реакции, а также выбор катализатора позволит исследовать все аспекты проведения данной реакции, а также подобрать более экологически чистый способ переработки и наиболее экономически выгодный. Что позволит расширить сырьевую базу, а также избежать экологической катастрофы.

Требования к катализаторам для конверсии биомассы отличаются от требований, предъявляемых в нефтяной промышленности. Это обусловлено тем, что в составе нефтяного сырья наблюдается нехватка кислорода, в то время как в составе растительной биомассы присутствует большое количество кислорода. Следовательно, при переработке нефтяного сырья используют катализаторы богатые функциональными группами, в то время как при переработке растительной биомассы необходимо применять катализаторы без функциональных групп. Это связано с тем, что молекулы биомассы имеют очень порочное строение, которое усложняет массоперенос при гетерогенном катализе. Таким образом, термические процессы не селективны, в то время как химические процессы ~~ее~~ селективны, такие как дегидратация, гидрогенолиз, декарбонилирование и декарбонилирование. Кроме того,

катализатор влияет на скорость конверсии и селективность продуктов, но при этом в ходе процесса теряет свою активность. В литературе представлено достаточно большое количество работ в которых было протестировано много катализаторов для конверсии биомассы, но лишь немногие из них оказались подходящими с точки зрения стабильности, селективности и возможности повторного использования. Большинство катализаторов тестируются на модельных компонентах, и проблема появляется при использовании настоящего сырья с примесями. Биметаллические катализаторы являются перспективными, поскольку свойства катализатора могут быть изменены для работы с реальным сырьем [2].

В реакциях переработки растительной биомассы, таких как олигомеризация, альдольная конденсация и кетонизация, используются кислотные или металлоксидные катализаторы, тогда как для риформинга, гидрогенолиза, гидрогенизации и окисления используются биметаллические катализаторы. Применение биметаллических катализаторов более перспективно, чем монометаллических это обусловлено их повышенной каталитической активностью, высокой селективностью и повышенной стабильностью. В случае простой переработки вся биомасса подвергается термохимическим процессам, таким как газификация, пиролиз и т.д. Переработка растительной биомассы биологическим способом подразумевает применение микроорганизмов (ферменты, бактерии). Вышеупомянутые технологии могут использоваться независимо или совместно. Выбор способа переработки будет зависеть от многих факторов, таких как тип исходного сырья, целевые продукты, доступный объем и готовность технологии. Кроме того, обработка, транспортировка и хранение биомассы являются сложными, а иногда и более дорогостоящими, что делает весь процесс неэкономичным. Таким образом, при выборе подходящего процесса переработки биомассы необходимо учитывать все факторы.

Использование гетерогенных катализаторов в реакции конверсии растительной биомассы позволяет добиться высоких результатов. Применение nano размерных катализаторов позволяет варьировать их пористость и химические свойства, при этом в ходе реакции достигается высокая селективность процесса, а также возможность повторного использования [3]. Применение таких катализаторов приводит к улучшению взаимодействия между активными центрами и реагирующими молекулами. Пористость твердого катализатора является важным свойством, которое может влиять на селективность продукта. Широко используемыми пористыми катализаторами для конверсии растительной биомассы являются цеолиты и диоксид кремния. Применение монополярных катализаторов приводит к ограничению массопереноса, как следствие снижается селективность и конверсия, при этом в ходе процесса происходит его дезактивация. , дезактивации

катализатора и низкой конверсии. Таким образом в настоящее время использование многопористых катализаторов (микро, мезо и макро) предпочтительнее.

Кроме того, стоит отметить, что катализаторы используемые в реакции конверсии растительной биомассы должны обладать высокой температурной стабильностью, поскольку реакции осуществляют в газовой фазе при высокой температуре, и устойчивые к воздействию относительно неполярных соединений, поскольку основой химической промышленности являются углеводороды. На основании всего вышесказанного стоит обратить внимание на катализаторы из неорганических оксидных материалов, которые отвечают этим требованиям.

Стоит отметить, что немало важным является выбор растворителя для проведения реакции. Ионные жидкости являются перспективными растворителями не только для переработки лигноцеллюлозных материалов. В нескольких статьях сообщалось, что ионные жидкости являются интересными растворителями для производства биодизеля, [4-6]. Несмотря на широкие возможности, открываемые ионными жидкостями в области каталитической переработки растительной биомассы, извлечение и повторное использование ионных жидкостей — в непрерывном процессе — является трудноосуществимым [7]. Докритическая вода ($T < 374$ °C и при достаточном давлении для поддержания ее в жидком состоянии)[8] и сверхкритическая вода ($T > 374$ °C и $p > 22,05$ МПа) также являются интересными реакционными средами для преобразования лигноцеллюлозной биомассы[9,10].

Реакции, катализируемые цеолитами и оксидами, составляют, соответственно, около 40 и 30% всех кислотно-щелочных катализируемых процессов [10]. Несмотря на популярность цеолитов как кислотных катализаторов для данных химических процессов, существует серьезная проблема, обусловленная тем, что при каталитической переработке биомассы в ее структуре встречаются гораздо более крупные и объемные частицы, которые не могут получить доступ к микропорам цеолита.

Как было сказано ранее растительная биомасса в отличие от нефтесодержащего сырья обогащена кислородом, снижение содержания кислорода в ней возможно с помощью трех типов реакций — дегидратации, гидрогенолиза и гидрирования. Из этих превращений только гидрирование не является реакцией, катализируемой кислотой, что указывает на важность кислотного катализа. Первичная стадия, гидролиз лигноцеллюлозных материалов, который также катализируется кислотой, существенно не изменяет соотношения O / C и H / C. Данная реакция является первой в цепочке реакций конверсии биомассы.

В нефтяной и нефтехимической промышленности твердые катализаторы обычно используются при газофазных или жидкофазных превращениях углеводородов, где реакционная среда обычно неполярна [11]. В этих случаях химический состав и “внутренняя” прочность центров непосредственно определяются природой кислотных или основных центров, находящихся на внешних или внутренних поверхностях. Обычно кислотные центры на поверхностях представляют собой сильно поляризованные гидроксильные группы, действующие как H^+ -доноры (кислота Бренстеда), или координационно ненасыщенные катионные центры, которые оставляют M^+ открытым для взаимодействия в качестве акцептора электронной пары (кислота Льюиса). В случае основных центров слабосвязанные гидроксильные (OH^-) или оксидные группы ($M-[O^{2-}]-M$ и $M-O^-$) отвечают за основность материалов [12].

Кислотно-щелочная природа поверхности сильно изменяется, в полярных жидкостях. В этом случае происходит несколько сложных реакций с участием поверхностных групп и полярных молекул растворителя [13]. Молекулы полярного растворителя, например, воды, бутанола, кетонов или других, занимают координационно ненасыщенные участки (участки кислоты Льюиса). Полученные поверхностные группы и уже существующие поверхностные гидроксильные группы могут затем ионизироваться в виде кислот Бренстеда или оснований, что приводит к изменению реакционной способности участков поверхности по отношению к субстрату. [13]. Реакции могут протекать как на поверхности катализатора так и в реакционной среде. Это может объяснить относительно высокие выходы глюкозы и водорастворимых побочных продуктов, наблюдаемые при гидролизе целлюлозы, катализируемой цеолитом β и ZSM-5 в воде, по сравнению с материалами с большими порами, такими как сульфированный цирконий, активированной уголь функционализированный сульфогруппой ($AC-SO_3H$) и Amberlyst 15 (рис. 1) [14].

Гетерогенные катализаторы предпочтительнее гомогенных из-за простоты разделения, возможности повторного использования, устойчивости к влаге и термостабильности. Чтобы сделать процесс конверсии биомассы более энергоэффективным, важную роль могут сыграть многофункциональные катализаторы с достаточным количеством кислотных, щелочных и окислительно-восстановительных центров. Таким образом предлагается обсудить многофункциональные катализаторы, обладающие такими свойствами и которые могут быть применены для конверсии биомассы. Многофункциональные катализаторы позволяют сократить количество энергоемких стадий в общем процессе, тем самым повышая эффективность процесса.

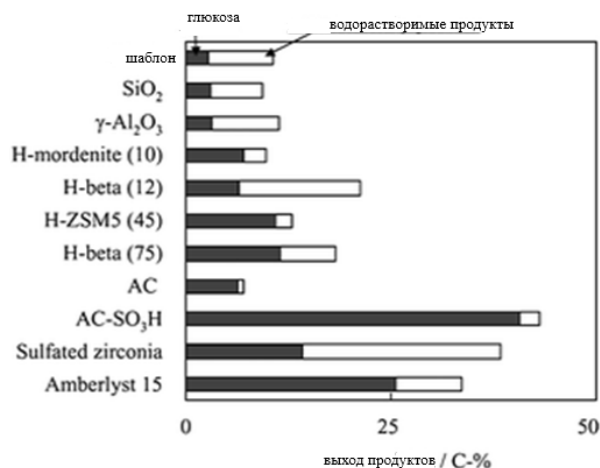


Рис. 1. Гидролиз целлюлозы с использованием различных катализаторов

Катализаторы из углеродных материалов обладают высокой площадью поверхности, регулируемой пористостью и более высокой гидрофобностью. Однако выход при использовании углеродных катализаторов, таких как CNT и графен, невелик, а стоимость производства высока, что ограничивает их применение.

Широко используемым углеродным катализатором является активированный уголь. Он в основном используется в качестве материала-носителя для гетерогенных катализаторов, таких как Ru/C и Pd/C, в процессе восстановительного каталитического фракционирования для разделения целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина [15].

Углеродный материал служит отличной подложкой для активных фаз катализатора. Одним из таких примеров являются ионные жидкости (ILs), нанесенные на сульфированный катализатор на основе углерода. Высокий выход (47-65%) 5-гидроксиметилфурфуrolа был получен при взаимодействии инулина при 100°C в течение 60 мин с использованием ILs, нанесенного на углеродный материал. Ожидается, что катализаторы на основе углерода будут работать наравне со своими обычными аналогами. Чтобы убедиться в этом, были приготовлены четыре сульфированных катализатора на основе аморфного углерода из d-ксилозы, целлюлозы, лигнина, целлюлозы и древесины и сравнены с катионной смолой, HZSM-5, сульфатированный диоксид циркония и Amberlyst-15. Все четыре катализатора на основе углерода проявили подобную каталитическую активность по сравнению с обычными твердокислотными катализаторами [16]. В другом исследовании углеродный катализатор, полученный путем гидротермальной карбонизации, использовался для этерификации олеиновой кислоты, а также для дегидратации ксилозы до фурфуrolа. Твердая кислота с самой

высокой кислотностью (WH-PTSA-220) показала максимальную каталитическую активность, тогда как катализатор, приготовленный при высокой температуре (WH-PTSA-240), показал благоприятную возможность повторного использования [17]. Одно реакторный каталитический синтез, разработанный группой Sels, превращает кристаллическую целлюлозу в простые алканы с использованием модифицированного Ru/C катализатора [18]. Сообщается, что серия биметаллических нанокатализаторов на углеродной основе (PtMn/C, PtFe/C, PtNi/C, PtZn/C и т.д.) используется для эффективного окислительного превращения глицерина в глицериновую кислоту. 91% глицерина был преобразован в течение 8 ч при 60°C с выходом 50% глицериновой кислоты. Углеродный носитель выбран из-за его инертного поведения в кислой среде [19].

Одно из направлений каталитической переработки растительной биомассы, это использование в качестве носителя активной фазы металлоорганических каркасов (MOF). MOF обладают цеолитоподобной структурой и являются потенциальной альтернативой цеолитам, а также катализаторам на основе оксидов металлов. MOF являются высококристаллическими и обладают необходимыми кислотными, щелочными и окислительно-восстановительными свойствами. Это также может обеспечить иммобилизацию функциональных групп, таких как $-SO_3H$ и $-NH_2$, а также наночастиц металлов, таких как Ru, Pd, Cu и т.д. MOF обладают мезопористой структурой и являются легко настраиваемыми материалами с точки зрения размера пор и закрепления активных фаз. В литературе сообщается примерно о 20 000 MOF, но не все они могут быть пригодны для реакции конверсии биомассы. Для переработки биомассы пригодны только MOF с определенной степенью термической, химической и водной стабильности. Например, MOF на основе карбоксилата цинка показали плохую водостойкость и не подходят, в то время как соединения типа MIL (MIL101-Cr, MIL-53Al-NH₂, UiO-66) обладают более высокой водостойкостью [20]. MOF также использовались в качестве активной фазы катализатора, носителя катализатора. MOF являются адаптируемыми и дают возможность вводить кислотные, щелочные или обе функциональные группы, а также металлоактивные центры. Это свойство MOF делает их идеальным материалом для использования в качестве бифункционального катализатора.

Сорбит является важным химическим веществом и широко используется в медицине и косметологии, а также в качестве сырья для производства водорода и алканов. Сорбит может быть получен гидрированием целлюлозы, а также гидролизом целлобиозы. Обе реакции могут быть катализированы с помощью бифункционального катализатора, нанесенного на MOF, т.е. Ru-PTA/MIL-100(Cr). Важным фактором для превращения целлюлозы и целлобиозы было соотношение

активных кислотных центров (nA) к числу поверхностных атомов Ru (nRu). Оптимальное соотношение двух каталитических активностей для максимальной конверсии составляло $8,84 < (nA/nRu) < 12,90$. Рутений (Ru) способствовал реакции гидрирования, а PTA/MIL-100 (Cr) был активен в реакциях гидролиза. Хотя выщелачивание металла было незначительным (0,006%), активность катализатора значительно снизилась. Выход сорбита для свежих катализаторов составил 95,1%. и снизился до 8,5%, когда катализатор был повторно использован для реакции. Потеря активности была объяснена отравлением катализатора нерастворимыми субстратами [21]. Таким образом, ожидается, что катализаторы MOF могли бы служить в качестве новых катализаторов для обогащения биомассы за счет двойной функциональности металл/кислота, но нуждаются в улучшении стабильности катализатора. Синхронизированный эффект взаимодействия металла и кислоты в присутствии экологически чистого растворителя станет ключом к каталитическому процессу.

Заключение

В данной статье были изложены различные аспекты переработки растительной биомассы в полезные химические вещества, обладающие свойствами, аналогичными тем, которые получают из продуктов нефтехимии. Были рассмотрены различные катализаторы с различной степенью эффективности и возможностью повторного использования. Представлены преимущества и недостатки таких катализаторов. Стоит отметить, что все исследования, которые были рассмотрены проводились с лабораторным сырьем, при использовании реальной растительной биомассы их эффективность, как правило падает. По этой причине доступно не так много технологий переработки растительной биомассы в ценные химикаты.

Таким образом актуальной проблемой остается поиск эффективного катализатора необходимого для успешного проведения реакции конверсии растительной биомассы в ценные химические вещества.

Список литературы

1. Pant K. K. et al. (eds.)// Springer Nature Switzerland AG. 2021. p. 237.
2. Alonso D.M., Wettstein S.G., Dumesic J.A. // Chem. Soc. Rev., 2012. V.41. p. 8075–8098.
3. Wang D., Astruc D.// Chem. Soc. Rev., 2017. V. 46. p. 816–854.
4. Gamba M., Lapis A. A. M. and Dupont J.// Adv. Synth. Catal., 2008. V. 350. P. 160.
5. Wu Q., Chen H., Han M., Wang D. and Wang J.// Ind. Eng. Chem. Res., 2007. V. 46, p. 7955.
6. Abbott A. P., Cullis P. M., Gibson M. J., Harris R. C. and Raven E.// Green Chem. 2007. V.9. p. 868.

7. Zhu S. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2008. V. 83, p. 777.
8. Kritzer P. // *J. Supercrit. Fluids.* 2004. V. 29, p. 1.
9. Osada M., Sato T., Watanabe M., Shirai M. and Arai K. // *Combust. Sci. Technol.* 2006. V. 178. p. 537.
10. Savage P. E., Gopalan S., Mizan T. I., Martino C. J. and Brock E. E. // *AIChE J.* 1995. V. 41. p.1723.
11. Busc G. // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. p. 5366.
12. Hattori H. // *Chem. Rev.*, 1995. V. 95, p. 537.
13. Kasprzyk-Hordern B. // *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2004. V. 110. p. 19.
14. Onda A., Ochi T. and Yanagisawa K. // *Green Chem.*, 2008. V. 10. p. 1033.
15. Sudarsanam P., Zhong R., Van Den Bosch S., Coman S.M. // *Chem Soc Rev*, 2018. V. 47. p. 8349–8402.
16. Kang S., Ye J., Zhang Y., Chang J. // *RSC Adv*, 2013. V. 3. p. 7360–7366.
17. Laohapornchaiphon J., Smith CB, Smith SM // *Chem Asian J.*, 2017, V. 12, p. 3178–3186.
18. Op De Beeck B., Dusselier M., Geboers J., Holsbeek J., Morr e E., Oswald S. et. Al. // *Energ. Environ. Sci.*, 2015. V. 8. p. 230–240.
19. Dou J., Zhang B., Liu H., Hong J., Yin S., Huang Y. et. Al. // *Appl. Catal. Environ.* 2016. V. 180. p. 78–85.
20. Herbst A., Janiak C. // *Crst. Eng. Comm.* 2017. V. 19, p. 4092–4117.
21. Chen J., Wang S., Huang J., Chen L., Ma L., Huang X. // *ChemSusChem*, 2013. V. 6. p. 1545–1555.

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); доцент кафедры биохимии и биотехнологии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: afiletowa@mail.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

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

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

CATALYTIC PROCESSING OF PLANT BIOMASS

A.E. Filatova^{1,2}, A.M. Sulman¹, E.I. Shimanskaya¹,
O.V. Grebennikova¹

¹ Tver State Technical University, Tver

² Tver State University, Tver

One of the most significant problems is the provision of a raw material base for the production of chemicals necessary to replace petrochemical synthesis products and obtain more than 2,500 valuable chemicals that can be obtained from non-food plant biomass. The discovery and research of new and effective ways of processing plant biomass into fuels and chemicals is one of the most pressing problems considered in the field of heterogeneous catalysis. Thus, the catalytic processing of plant biomass will expand the raw material base for the production of a large number of chemicals used not only in the fuel industry, but also in the food and pharmaceutical industries. And the search for new catalytic systems will allow to obtain a high yield of target products and ensure environmental friendliness of production.

Keywords: *cellulose, poly alcohols, catalyst, bifunctional catalysts, ruthenium, plant biomass, active centers.*

Дата поступления в редакцию: 17.04.2024.

Дата принятия в печать: 22.04.2024.