

На правах рукописи



Громов Николай Владимирович

**Каталитические методы переработки целлюлозы в
водной среде в ценные химические вещества**

02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: Таран Оксана Павловна
доктор химических наук, профессор РАН

Официальные оппоненты: Тарабанько Валерий Евгеньевич
доктор химических наук, профессор
заведующий лабораторией
Института химии и химической технологии
СО РАН

Шульц Эльвира Эдуардовна
доктор химических наук, профессор
заведующая лабораторией
Новосибирского института органической
химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Тверской государственный
технический университет»

Защита состоится "12" октября 2016 г. в 14 часов на заседании
диссертационного совета Д003.012.01 при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения РАН по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр.
Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа СО
РАН и на сайте института <http://catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"25" июля 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н., профессор РАН



О.Н. Мартянов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Целлюлоза, являясь основным компонентом растительной биомассы, представляется перспективным сырьем для производства ценных химических соединений альтернативным ископаемым ресурсам. Преимущества целлюлозы заключаются в её возобновляемости, а также возможности преодоления проблемы парникового эффекта, вызванного эмиссией CO_2 в нефтехимических и химических процессах за счет фиксации углекислого газа при производстве биомассы.

Особый интерес представляет поиск каталитических технологий одностадийного «one-pot» получения целевых продуктов напрямую из целлюлозы, исключая стадии выделения и очистки полупродуктов. Одностадийная организация процесса делает возможным получение из целлюлозы путем гидролиза-дегидратации 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ), который включен в список «platform molecules» и является одним из перспективных источников сырья для производства полимерных материалов, смол, растворителей, фунгицидов, а также биотоплив. В настоящее время 5-ГМФ получают из углеводов пищевого назначения (фруктозы, глюкозы, сахарозы, крахмала), что создает серьезную конкуренцию между пищевым и непищевым направлениями их использования. Отсутствие широкой базы дешевых ресурсов, а также применение сложных и многостадийных технологий получения 5-ГМФ ведет к высокой стоимости и низкой доступности этого соединения для промышленной переработки.

Другое перспективное химическое соединение – муравьиная кислота (МК) – продукт гидролиза-окисления целлюлозы. МК применяется в качестве консервирующего и антибактериального агента, как растворитель в некоторых химических реакциях. Она может быть использована как восстановитель или источник водорода в различных химических процессах, в том числе и производстве биотоплив.

Первой стадией, необходимой для получения и 5-ГМФ, и МК, является гидролиз целлюлозы до глюкозы, перспектива развития которого связана с разработкой твердых катализаторов гидролиза. Предложен ряд каталитических систем для гидролитических превращений целлюлозы, например катализаторы на основе углерода, оксидов, цеолитов, ионообменных смол. Для гидролиза-окисления целлюлозы в МК, напротив, перспективным представляется использование растворимых бифункциональных ванадийсодержащих ГПК катализаторов, обладающих как кислотными, так и окислительно-восстановительными свойствами.

Однако опубликованные к настоящему времени литературные данные об использовании катализаторов в превращении целлюлозы, зачастую противоречат друг другу. Предложенные катализаторы проявляют невысокую активность и/или стабильность. Необходимо отметить, что число работ, посвященных возможности получения 5-ГМФ или МК из целлюлозы в результате «one-pot» процесса, крайне мало.

Цель работы – поиск и разработка эффективных многофункциональных катализаторов, а также одностадийных каталитических процессов (гидролиза-дегидратации, гидролиза-окисления) на их основе для переработки целлюлозы в ценные химические вещества (глюкоза, 5-ГМФ, муравьиная кислота).

Направления исследований.

1) Исследование процесса гидролиза-окисления целлюлозы в присутствии растворимых ГПК катализаторов, отличающихся по кислотности и содержанию ванадия, с варьированием параметров проведения процесса для выявления взаимосвязи каталитической активности и состава ГПК, оптимизации условий проведения процесса.

2) Синтез и физико-химические исследования твердых кислотных катализаторов для процесса гидролиза-дегидратации целлюлозы в глюкозу и

5-ГМФ на основе модифицированного углеродного материала Сибунит, а также $\text{NbO}_x/\text{ZrO}_2$.

3) Исследование каталитической активности углеродных и оксидных катализаторов в процессе гидролиза-дегидратации целлюлозы в статическом и проточном реакторах, изучение стабильности катализаторов, оптимизация параметров процесса и выбор оптимального состава катализаторов.

4) Экспериментальные исследования кинетики и механизма процесса гидролиза-дегидратации целлюлозы в присутствии твердых кислотных катализаторов, включающие: идентификацию основных интермедиатов, исследование их превращений и изучение кинетики отдельных стадий с определением констант скорости, а также построение схемы процесса и математическое моделирование кинетики процесса.

Научная новизна. Полученные при выполнении данной работы результаты обладают высокой степенью научной новизны.

Впервые проведено систематическое исследование процесса получения муравьиной кислоты из целлюлозы в присутствии ванадийсодержащих ГПК катализаторов, в том числе изучено влияние состава катализаторов и параметров осуществления процесса на выход целевого продукта, определена энергия активации, выявлена линейная зависимость скорости от кислотности среды. Получен выход МК из целлюлозы (66%), превышающий все опубликованные к настоящему времени результаты.

Катализатор типа $\text{NbO}_x/\text{ZrO}_2$ впервые использован для гидролиза-дегидратации активированной микрокристаллической целлюлозы, осуществляемого в чистой воде. Достигнуты выходы глюкозы и 5-ГМФ, составившие 22 и 16 %, соответственно. Изучено влияние добавки оксида ниобия на каталитическую активность разрабатываемого катализатора, выявившее ключевую роль олигомерных NbO_x структур в активности катализаторов.

Углеродный катализатор на основе модифицированного материала серии Сибунит впервые применен в качестве катализатора процесса гидролиза-дегидратации целлюлозы. Установлено, что в присутствии модифицированного сульфированием и/или окислением Сибунита достигаются выходы глюкозы до 74% (в проточном реакторе), а 5-ГМФ до 21% (в стационарном реакторе), что заметно превышает показатели углеродных каталитических систем, описанных в литературе. Впервые проведено систематическое исследование взаимосвязи активности в процессе гидролиз-дегидратации и способа активации углеродного материала.

Исследования кинетики и механизма процесса гидролиза-дегидратации целлюлозы в присутствии твердых кислотных катализаторов, включающие идентификацию интермедиатов, изучение кинетики отдельных стадий с определением констант скорости, построение схемы процесса из 17 стадий и математическое моделирование кинетики также проведены впервые.

Практическая значимость. Полученные в работе результаты являются частью мировых усилий, направленных на создание энерго- и ресурсоэффективных комплексных подходов к безотходной переработке растительной биомассы, в частности ее основного компонента – целлюлозы, рассматриваемой как основная альтернатива ископаемому сырью.

Показана перспективность процесса гидролиза-окисления целлюлозы для производства удобного в хранении восстановителя – МК, которая может использоваться для восстановительной переработки компонентов растительной биомассы в биотоплива.

Разработанные гетерогенные каталитические системы (модифицированный Сибунит и $\text{NbO}_x/\text{ZrO}_2$) позволяют получать в чистой воде из целлюлозы глюкозу, а также 5-ГМФ – перспективное соединение, стоимость которого может достигать 10 000 \$ за тонну, с высокими выходами до 74 и 22 %, соответственно.

Полученные кинетические данные о процессе гидролиза-дегидратации целлюлозы в присутствии твердых катализаторов позволят оптимизировать рассматриваемый процесс и могут быть использованы для его масштабирования.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Взаимосвязь между составом Mo-V-P ГПК и их каталитическими свойствами в процессе гидролиза-окисления целлюлозы в муравьиную кислоту. Оптимизированные условия процесса.

2. Твердые NbO_x/ZrO_2 катализаторы для гидролиза-дегидратации целлюлозы, позволяющие получать одновременно глюкозу и 5-ГМФ в чистой воде.

3. Методы модификации УМ Сибунит для получения углеродных катализаторов для гидролиза-дегидратации целлюлозы в глюкозу и 5-ГМФ.

4. Механизм процесса гидролиза-дегидратации целлюлозы в присутствии твердых катализаторов и его математическая модель.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на российских и международных конференциях, в числе которых 1-ая Французская конференция по катализу (Фрежюс, Франция, 2016), 16-ый Международный конгресс по катализу (Пекин, Китай, 2016), Международный симпозиум по переработке биомассы (Тайбей, Тайвань, 2016), Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Самара, 2014), XI и XII Европейские конгрессы по катализу (Лион, Франция, 2013 и Казань, 2015), 14-ый Европейский конгресс по сверхкритическим флюидам (Марсель, Франция, 2014), а также на 2-х Российско-Французских рабочих совещаниях в рамках Российско-Французского международного объединения «Катализ для переработки биомассы» (Красноярск, 2014; Страсбург, Франция, 2015).

Основной материал диссертации изложен в 4 статьях в рецензируемых зарубежных и российских, в том числе переводных, журналах и в 14 тезисах докладов. Получен 1 патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 155 страницах, содержит 35 рисунков, 13 таблиц, 13 схем и 273 библиографические ссылки.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования.

Первая глава диссертации представляет обзор литературы и состоит из нескольких разделов. Первый раздел посвящен субстрату – целлюлозе, ее структуре и свойствам, содержанию в растительной биомассе. Рассмотрены физические и химические методы активации целлюлозы. Во втором разделе приводится обзор литературы о получении муравьиной кислоты методами каталитического окисления сахаров и гидролиза-окисления целлюлозы и биомассы в присутствии Mo-V-P ГПК. Рассмотрены механизмы окисления сахаров до муравьиной кислоты (МК). Третий раздел посвящен переработке целлюлозы методами гидролиза и гидролиза-дегидратации. Изложены данные о превращениях целлюлозы в суб/сверхкритической воде, о растворимых и твердых катализаторах таких процессов. Рассмотрены предложенные механизмы гидролиза и дегидратации, а также основные кинетические модели, используемые для описания превращений целлюлозы.

Во **второй главе** диссертации приведены сведения об использованных в работе реактивах и оборудовании, методах анализа органических субстратов и продуктов реакции (ВЭЖХ, ООУ, УФ-вид спектроскопия), методиках определения физико-химическими методами характеристик растворимых и твердых катализаторов (ЯМР, ПЭМ, РФЭС, РФА, ЭСДО, рентгенофлуоресцентный анализ, адсорбция N₂, титрование с NaOH) и экспериментальных методиках. В частности описаны методики гидролиза-окисления целлюлозы в муравьиную кислоту в статическом реакторе и гидролиза-дегидратации полисахарида в глюкозу и 5-ГМФ на установках

статического и проточного типов. Катализаторы были приготовлены в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН: растворы Мо-V-P гетерополикислот (ГПК) – в Группе катализаторов и процессов на основе гетерополикислот д.х.н. Жижиной Е. Г. и Родиковой Ю. А., оксидные ($\text{NbO}_x/\text{ZrO}_2$) – в Группе темплатного синтеза к.х.н. Пархомчук Е. В. и Семейкиной В. С. Углеродные катализаторы приготовлены соискателем на основе углеродного материала Сибунит® (ИППУ СО РАН, г. Омск).

В **третьей главе** представлены результаты исследования процесса гидролиза-окисления активированной микрокристаллической целлюлозы в МК в присутствии растворимых Мо-V-P ГПК катализаторов состава: ГПК-2 – $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$, Со-ГПК-2 – $\text{Co}_{0,6}\text{H}_{3,8}\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$, ГПК-6 – $\text{H}_{11}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_6\text{O}_{40}$, ГПК-10 – $\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{40}$. Эксперименты проведены в атмосфере газовой смеси $\text{O}_2/\text{N}_2 = 1/4$ (искусственный воздух).

ВЭЖХ анализ реакционной смеси показал, что муравьиная кислота – основной продукт процесса. Кроме нее наблюдается образование небольших количеств глюкозы, органических кислот: уксусной, яблочной, гликолевой, молочной и леулиновой, а также формальдегида (< 5%).

Оптимизацию параметров

процесса (температура, состав газовой фазы и давление) проводили в присутствии раствора катализатора СоГПК-2. Эксперименты при различных температурах (130, 140, 150 и 180 °С) в аэробной атмосфере (давлении 10 атм) показали, что оптимальной является температура 150 °С, при которой выход муравьиной кислоты оказался выше, чем при других температурах (42% за 5 часов, Рис. 1). Увеличение температуры процесса до 180 °С ведет к

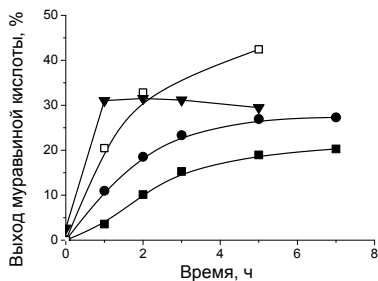


Рис. 1. Кинетические кривые образования МК при ■ – 130 °С, ● – 140 °С, ◻ – 150 °С, ▼ – 180 °С. Целлюлоза 10 г·л⁻¹, катализатор Со-ГПК-2 10 ммоль·л⁻¹, давление газа 10 атм.

деструкции муравьиной кислоты. Определена наблюдаемая энергия активации процесса – 78 кДж·моль⁻¹.

Установлено, что в ходе процесса необходима окислительная атмосфера, чтобы реокислять центры окисления Мо-V-P ГПК до (V⁵⁺), которые восстанавливаются в ходе процесса до (V⁴⁺) и прекращают работу. В инертной атмосфере (Ar) в растворе катализатора Со-ГПК-2 (6 ч, 150 °С) выход муравьиной кислоты составил всего 6%, а выход глюкозы – 8%.

Изучение влияния давления искусственного воздуха на наблюдаемую кинетику процесса проведено при 10, 20 и 50 атм и 150 °С. Обнаружено, что на начальном участке кинетической кривой давление не влияет на скорость выделения МК. Однако давление (различное содержание кислорода в автоклаве) сказывалось на конечном выходе МК.

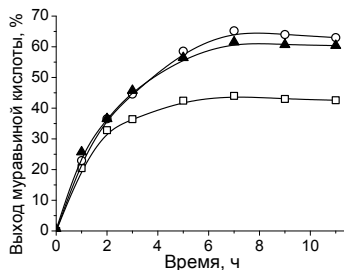


Рис. 2. Кинетические кривые образования МК при давлении искусственного воздуха ○ – 50 атм, ▲ – 20 атм, ■ – 10 атм. Целлюлоза 10 г·л⁻¹, катализатор Со-ГПК-2 10 ммоль·л⁻¹, 150 °С.

Образование муравьиной кислоты останавливается через 5 ч при 10 атм, а при 20 и 50 атм – через 7 ч (Рис. 2). Состав продуктов далее не меняется. Наибольший выход МК был получен при 20 атм и составил 66%. Полная конверсия целлюлозы после 7 ч подтверждена исследованием реакционных растворов на наличие твердых частиц после экспериментов. После достижения максимальных выходов концентрации МК падали незначительно, свидетельствуя о её достаточной стабильности при 150 °С.

Оптимизация **состава катализатора** проведена в оптимальных условиях (150°С, 20 атм). Влияние кислотности ГПК изучено при постоянной концентрации атомов ванадия в растворе (20 ммоль·л⁻¹). Обнаружена линейная зависимость начальной скорости процесса от количества ионов водорода. Выходы, начальная скорость процесса и кислотность убывают в

ряду ГПК-2 > Со-ГПК-2 > ГПК-6 > ГПК-10, т.е. максимальную скорость реакции обеспечивают наиболее кислые растворы ГПК.

Влияние содержания ванадия на кинетику процесса изучалось в присутствии катализатора Со-ГПК-2 при постоянном $\text{pH} = 1.5$. Концентрацию ванадия варьировали в диапазоне от 1 до 20 $\text{ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$ (соотношение глюкоза : V от 60 : 1 до 3 : 1). При снижении концентрации ванадия от 20 до 10 $\text{ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$ кинетические кривые накопления МК практически совпадают (Рис. 3), что подтверждает лимитирование процесса гидролизом (эксперименты проводились при одинаковом pH). При дальнейшем снижении концентрации ванадия до 2 и 1 $\text{ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$ наблюдается снижение начальной скорости и выходов МК. Конечный выход целевого продукта снижается с 58 до 23%.

Можно заключить, что при концентрации ванадия меньше 10 $\text{ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$ происходит смена лимитирующей стадии процесса и суммарная скорость определяется скоростью окисления. Предложен механизм гидролиза-окисления сахаров, катализируемого V-содержащими ГПК и протекающего через связывание VO_2^+ с соседними гидроксильными группами в молекуле углеводов, в том числе и полисахарида, с последующим разрывом С-С связи.

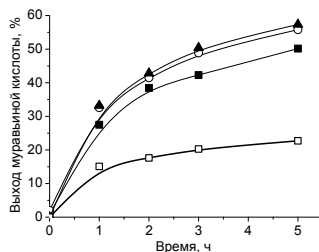


Рис. 3. Кинетические кривые образования МК в растворе катализатора Со-ГПК-2 при различных $[V]$: □ – 1 $\text{ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$, ■ – 2 $\text{ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$, ○ – 10 $\text{ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$, ▲ – 20 $\text{ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$. Целлюлоза 10 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$, давление воздуха 20 атм, 150 °С, $\text{pH} 1.5$.

В четвертой главе обсуждаются результаты изучения процесса гидролиза-дегидратации активированной микрокристаллической целлюлозы в глюкозу и 5-ГМФ.

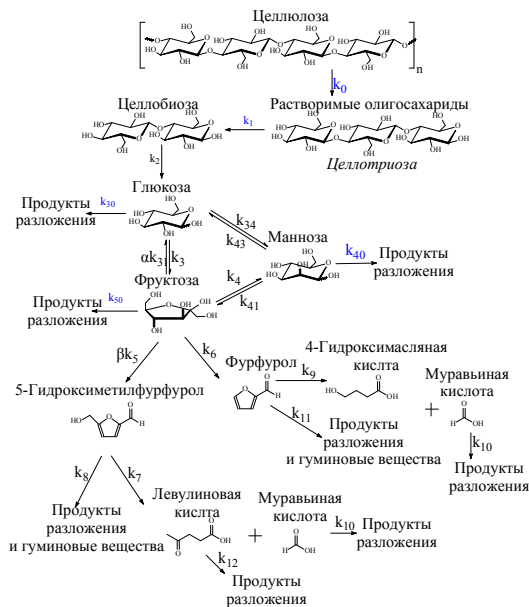
В первом разделе главы представлены результаты **исследования оксидных катализаторов $\text{NbO}_x/\text{ZrO}_2$** , представляющих собой массивный

оксид циркония с содержанием Nb в образцах 0.5, 1.1 и 2.8%. Катализаторы до и после реакции исследованы набором физико-химических методов анализа (АЭС-ИСП, РФА, адсорбция N₂), показавших их исключительную стабильность в условиях реакции и гидротермальных условиях до 300 °С.

Табл. 1. Результаты испытания катализаторов NbO_x/ZrO₂ в гидролизе-дегидратации целлюлозы. Целлюлоза и катализатор 10 г·л⁻¹, 45 мл, 180 °С, 10 атм. (Ar), 1500 об·мин⁻¹, время реакции 5 часов.

Катализатор	A ₀ , моль·л ⁻¹ · с ⁻¹ ·10 ⁶	TOF, с ⁻¹ ·10 ⁷	pH реакционной смеси		Выходы продуктов	
			до	после	Глюкоза Y, %	5-ГМФ Y, %
холостой	0.2	-	5.5	n.d.	7.0	0.0
ZrO ₂	2.3	2.8	4.5	2.7	12.7	13.3
0.5%Nb/ZrO ₂	1.1	1.4	4.0	3.0	12.9	12.9
1.1%Nb/ZrO ₂	4.0	4.8	3.6	2.8	21.3	16.3
2.8%Nb/ZrO ₂	4.3	5.2	3.6	2.7	22.0	16.1

Схема 1



Эксперименты проведены в статическом реакторе (автоклаве) при температуре 180 °С в инертной атмосфере (Ar) (Табл. 1). Основными продуктами оказались глюкоза и 5-ГМФ. Зафиксировано образование фруктозы, муравьиной и леулиновой кислот и фурфуrolа в небольших количествах (1-2.5%, Схема 1). В отсутствие катализаторов выход глюкозы был крайне низким

(7.0% за 5 часов реакции), а образования 5-ГМФ не наблюдалось. Установлен ряд активности: 0.5%Nb/ZrO₂ < ZrO₂ < 1.1%Nb/ZrO₂ ~ 2.8%Nb/ZrO₂. Максимальные выходы глюкозы и 5-ГМФ в присутствии чистого оксида

циркония без ниобия составили 12.7 и 13.3%, соответственно. При нанесении на катализатор ниобия в количестве 0.5% наблюдается почти двукратное уменьшение активности (падение начальной скорости A_0 и TOF), несмотря на увеличение кислотности реакционной среды по сравнению с опытом с ZrO_2 . Увеличение содержания ниобия до 1.1 и 2.8% ведет к двукратному увеличению выходов целевых продуктов глюкозы и 5-ГМФ по сравнению с опытом с немодифицированным ZrO_2 . Изменения активности оксидных катализаторов объяснены следующим образом. Оксид циркония представляет собой бифункциональный катализатор, активность которого определяется взаимодействием на поверхности кислотных и основных центров. Уменьшение каталитической активности 0.5%Nb/ ZrO_2 по сравнению с ZrO_2 , несмотря на меньшее pH среды, объясняется присутствием изолированных кластеров NbO_4 , которые пространственно изолируют кислотные и основные центры на оксиде циркония. Согласно ЭСДО, при содержании Nb 1.1-2.8% формируются полимерные структуры NbO_x (NbO_6). Возникающие в таком случае кислотные центры увеличивают каталитическую активность.

Второй раздел четвертой главы посвящен **исследованию активности углеродных катализаторов на основе Сибунита** в гидролизе-дегидратации механически активированной целлюлозы в статическом (автоклав) и проточном трубчатом реакторах. В работе использованы три серии катализаторов: Сибунит, сульфированный концентрированной серной кислотой при 80, 150, 200 и 250 °C 10 часов (образцы C-S80, C-S150, C-S200 и C-S250), Сибунит, окисленный влажным воздухом при 450 °C (C-O) или 23% и 32% растворами азотной кислоты при 90 °C (C-N23 и C-N32), Сибунит полученный дополнительным сульфированием окисленных углей при 200 °C (C-O-S200, C-N32-S200 и C-N23-S200).

Методом адсорбции N_2 установлено (Табл. 2), что сульфирование при температуре 250 °C, в отличие от обработки при 200 °C и ниже, приводит к значительному уменьшению площади поверхности ($S_{БЭТ}$) и объема мезопор

($V_{\text{мезопор}}$) из-за сильного разрушения текстуры углеродного материала. Методы окисления и окисления-сульфирования также приводят к частичному разрушению структуры углерода. Уменьшение поверхности и объема пор наблюдается в ряду $C > C-O > C-O-S200 > C-N32 > C-N23 > C-N23-S200 > C-N32-S200$. Содержание кислотных групп (Табл. 2) в сульфированных образцах растет с увеличением температуры сульфирования. Содержание кислотных групп повышается в 3–15 раз по сравнению с исходным Сибунитом ($0.042 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$). Максимальное количество кислотных групп ($0.62 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$) содержит образец C-S250. Количество кислотных групп после окисления варьируется от 0.28 до $0.36 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-2}$, а после последующего сульфирования возрастает до $0.49 - 0.51 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-2}$. В целом можно заключить, что общее содержание кислотных групп в окисленных образцах сопоставимо, а в окисленных-сульфированных в 1.5-2 выше по сравнению с сульфированным образцом Сибунита C-S150.

Табл. 2. *Текстурные характеристики катализаторов на основе Сибунита, определенные методом низкотемпературной адсорбции N_2 , содержание кислотных групп на поверхности измерено обратным титрованием с NaOH, весовые доли атомов серы (в виде сульфогрупп) и кислорода на поверхности по данным РФЭС.*

Катализатор	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{мезопор}}, \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$C_{\text{кисл. групп}}, \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	Доля элемента, %	
				S	O
C	379	0.213	0.042	0	5.02
C-S80	344	0.200	0.14	0.14	5.28
C-S150	360	0.222	0.32	0.25	6.81
C-S200	400	0.240	0.40	0.15	8.34
C-S250	221	0.069	0.62	0.11	8.63
C-O	348	0.33	0.28	0	6.38
C-N32	320	0.27	0.36	0	6.97
C-N23	306	0.22	0.33	-	-
C-O-S200	343	0.30	0.49	0.08	8.47
C-N32-S200	290	0.27	0.51	0.06	8.27
C-N23-S200	299	0.23	0.49	-	-

Методом РФЭС установлено, что кислотные катализаторы на основе Сибунита являются сильно окисленными и содержат кислород- и серосодержащие кислотные группы. При температурах сульфирования выше

150 °С одновременно происходит окисление поверхности Сибунита серной кислотой, приводящее к формированию на поверхности кислотных групп. Окисление угля влажным воздухом формирует на поверхности меньше кислородосодержащих частиц по сравнению с обработкой азотной кислотой. При сульфировании окисленных образцов при 200 °С количество нанесенных сульфогрупп в 1.9-2.7 раз меньше по сравнению с образцом С-S200. Эти результаты позволяют заключить, что чем выше кислотность поверхности Сибунита, тем меньше закрепляется на ней сульфогрупп.

Исследование стабильности серосодержащих катализаторов на примере С-S200 и С-О-S200 методом рентгенофлуоресцентного анализа показало, что катализаторы стабильны в гидротермальной среде до 200 °С, а в более жестких условиях (до 300 °С) наблюдается вымывание серы.

Испытания углеродных катализаторов в гидролизе-дегидратации механически активированной целлюлозы **в статическом реакторе** проведены при 180 °С в атмосфере аргона. Основными продуктами процесса оказались 5-ГМФ и глюкоза. Зафиксированы промежуточные и побочные продукты (целлобиоза, фруктоза, манноза, фурфурол) (Схема 1). В холостом опыте в чистой воде выход глюкозы составил 7%. Образование других продуктов, в том числе 5-ГМФ, не наблюдалось. В присутствии углеродных катализаторов выходы глюкозы и 5-ГМФ находятся в интервалах 9-42% и 12-20%, соответственно. В присутствии образца С-S200 были получены максимальные выходы глюкозы и 5-ГМФ, которые составили 45.9 и 21.5% после 2 и 5 часов реакции, соответственно.

Суммарная кислотность, а не степень сульфирования является определяющим фактором активности углеродного катализатора. В ряду образцов С-S80 < С-S150 < С-S200 активность возрастает с увеличением кислотности. Морфология оказывает существенное влияние на активность. Скорость заметно снижается при уменьшении $S_{БЭТ}$ ниже 300 м²·г⁻¹. Содержащие наибольшее количество кислотных групп, но имеющие низкую

величину $S_{БЭГ}$ образцы C-S250, C-N32-S200 и C-N23-S200 показали невысокую активность. Окисление поверхности влажной воздушной смесью позволяет наносить на поверхность угля более активные кислотные группы или комбинации групп, чем сульфирование или окисление HNO_3 . Образцы C-O и C-O-S200, обладая суммарной кислотностью близкой к C-S150, оказались активнее этого сульфированного катализатора. Сульфирование окисленной углеродной поверхности происходит неэффективно. Окисленные-сульфированные катализаторы в статическом реакторе демонстрируют меньшую активность по сравнению с окисленными катализаторами.

Исследование **активности углеродных катализаторов** в гидролизе-дегидратации активированной целлюлозы также проведено **в проточном реакторе**. Оптимальные условия испытаний, определенные экспериментально, – 200 °С, давление воды 250 атм, остановка потока 20 минут, скорость потока 0.5 мл·мин⁻¹.

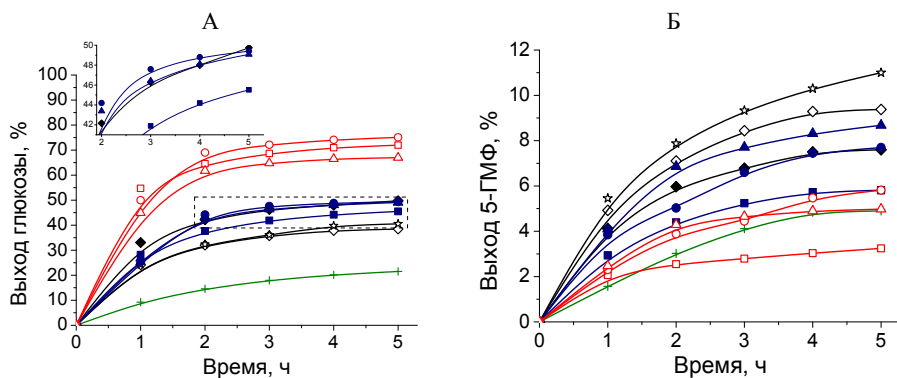


Рис. 4. Кинетические кривые накопления глюкозы (А) и 5-ГМФ (Б) в гидролизе-дегидратации целлюлозы в присутствии катализаторов на основе Сибунита в проточном реакторе. Целлюлоза 0.25 г, катализатор 0.2 г, 200 °С, 250 атм., скорость потока 0.5 мл·мин⁻¹, время эксперимента 5 часов. + – C, ◊ – C-S80, ☆ – C-S150, ◆ – C-S200, ■ – C-O, □ – C-O-S200, ● – C-N32, ○ – C-N32-S200, ▲ – C-N23, △ – C-N23-S20.

По активности в реакции гидролиза (в образовании глюкозы) углеродные катализаторы разделяются на три группы (Рис. 4 А). В группе с

самой низкой активностью находится немодифицированный Сибунит. Его каталитическая активность лишь несколько выше активности воды (выходы глюкозы и 5-ГМФ 20 и 4.8%, соответственно). Во вторую группу попадают сульфированные и окисленные катализаторы. Для сульфированных образцов наблюдается рост выходов $C-S150 < C-S200$. Активность окисленных катализаторов близка к активности сульфированных углей $C-S150$ и $C-S200$. Активность в образовании глюкозы образца $C-O$ оказалась наибольшей, хотя он обладает наименьшей кислотностью. Эти результаты подтверждают выводы, полученные для статического реактора. Окисленные-сульфированные катализаторы, составляющие третью группу по активности, оказались в 1.5-2 раза активнее и окисленных, и сульфированных катализаторов, что согласуется с их большей общей кислотностью. Наибольший выход глюкозы в проточном реакторе получен в присутствии катализатора $C-N32-S200$ (74%). В проточном реакторе суммарные выходы 5-ГМФ крайне низки и составляют 2-10%, что свидетельствует о низкой скорости дегидратация глюкозы, которая не успевает произойти с высоким выходом за время контакта 20 минут. В дегидратации более активны сульфированные угли, а их активность убывает в ряду: $C-S150 > C-S80 > C-S200$ (Рис. 4 Б). Интересно, что наиболее активен $C-S150$, содержащий наибольшее количество кислотных сульфогрупп согласно РФЭС. Окисленные-сульфированные угли менее активны в дегидратации глюкозы по сравнению с окисленными углями.

На гидролизатах, содержащих 5-ГМФ, продемонстрирована возможность выделения этого продукта в чистом виде методом экстракции. Наиболее перспективные экстрактивные системы – метилизобутилкетон и изобутанол – позволяют выделять до 98 и 83% 5-ГМФ, соответственно.

С перспективным образцом углеродного катализатора $C-S200$ **проведены кинетические исследования превращений основных интермедиатов и продуктов процесса** – целлобиозы, глюкозы, маннозы,

фруктозы, 5-ГМФ, фурфурола в статическом и проточном реакторах (Схема 1). Из кинетических кривых, спрямляющихся в полулогарифмических координатах (первый наблюдаемый порядок реакции), определены константы скоростей реакций гидролиза-дегидратации целлюлозы. Константы, оценка которых невозможна по экспериментальным данным (k_0 , k_1 , k_{30} , k_{40} , k_{50}), определены путем подбора. Установлено, что растворение целлюлозы и превращение глюкозы во фруктозу медленные стадии (лимитирующие), а гидролиз и превращение фруктозы быстрые реакции. Превращение сахаров в 5-ГМФ и фурфурол – необратимо.

На основании схемы процесса (Схема 1) разработана 17-стадийная

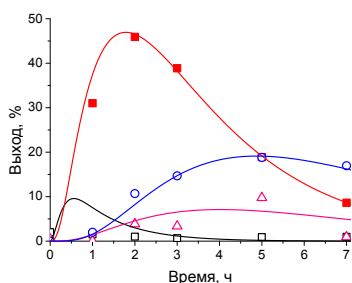


Рис. 5. Кинетики превращения основных интермедиатов гидролиза-дегидратации целлюлозы (\square - целлюлоза, \blacksquare - глюкоза, \circ - 5-ГМФ, \triangle - манноза,) в сравнении с смоделированными кинетическими кривыми (сплошные линии). Целл и катализатор $10 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, 45 мл, $180 \text{ }^\circ\text{C}$, 10 атм. (Ar), $1500 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$, время реакции 7 часов.

кинетическая модель. Составлена система дифференциальных уравнений для **моделирования кинетических кривых**, которая была разрешена с помощью программного обеспечения Mathcad 15.0. Разработанная кинетическая модель описывает процесс гидролиза-дегидратации целлюлозы, а также превращения интермедиатов исследуемого процесса не только качественно, но и количественно с хорошей точностью (Рис. 5).

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведенные систематические исследования одностадийного каталитического процесса гидролиза-окисления целлюлозы в присутствии Р-Мо-V гетерополиокислот в качестве бифункциональных катализаторов в водной среде позволили установить следующие закономерности.

- Обнаружена возможность получения муравьиной кислоты из целлюлозы с высокими выходами (до 66%).
- Найдены оптимальные условия реакции: 150-160 °С, окислительная атмосфера (20% O₂ и 80% N₂). Давление не влияет на начальную скорость процесса.
- Определена энергия активации гидролиза-окисления целлюлозы 83 кДж·моль⁻¹.
- Установлено, что максимальную скорость реакции обеспечивают наиболее кислые растворы ГПК, скорости реакции линейно зависят от концентрации H⁺ и более сложно от содержания ванадия.
- Предложен механизм гидролиза-окисления сахаров, катализируемого V-содержащими ГПК и протекающего через связывание VO₂⁺ с соседними гидроксильными группами в молекуле углеводов, в том числе и полисахарида, с последующим разрывом С-С связи.

2. Обнаружена высокая каталитическая активность твердых катализаторов NbO_x/ZrO₂ в процессе гидролиза-дегидратации целлюлозы в глюкозу и 5-ГМФ в чистой воде. В результате исследования катализаторов физико-химическими методами и их каталитических испытаний установлено следующее.

- Показано, что максимальные выходы глюкозы и 5-ГМФ (22 и 16%) достигаются в присутствии катализатора 2.8%Nb/ZrO₂.
- Показана исключительная стабильность катализаторов в гидротермальных условиях до 300 °С.
- Найден ряд активности катализаторов: 0.5%Nb/ZrO₂ < ZrO₂ < 1.1%Nb/ZrO₂ ~ 2.8%Nb/ZrO₂.
- Установлено увеличение активности катализаторов из-за появления Бренстедовской кислотности при образовании полимерных структур NbO_x.

3. Разработаны твердые кислотные катализаторы на основе углеродного материала Сибунит-4 для процесса гидролиза-дегидратации целлюлозы в

глюкозу и 5-ГМФ в водной среде. Систематическое исследование влияния способа активации углеродного катализатора (сульфирование, окисление, окисление-сульфирование) на морфологию и химию его поверхности, а также каталитические свойства показало следующее.

- Обнаружено, что основными продуктами реакции на твердых кислотных углеродных катализаторах являются глюкоза и 5-гидроксиметилфурфурол. Показана возможность их получения с высокими выходами: до 74% глюкозы в проточном реакторе; до 21% 5-ГМФ в статическом реакторе.

- Сульфирование углеродного катализатора формирует на поверхности кислородсодержащие и сульфогруппы. Общее количество кислотных групп увеличивается с ростом температуры сульфирования (от 80 до 250 °С). Повышение температуры выше 200 °С приводит к разрушению структуры Сибунита и падению площади удельной поверхности.

- Количества кислородсодержащих кислотных групп при окислении Сибунита (влажным воздухом и HNO_3) и сульфировании при 150°С сопоставимы. Сульфирование окисленных катализаторов малоэффективно в закреплении сульфогрупп, но повышает содержание каталитически активных кислородсодержащих кислотных центров и приводит к разрушению структуры углеродного катализатора.

- Активность катализаторов возрастает с увеличением общей кислотности и уменьшается при разрушении структуры Сибунита. Найдены оптимальные каталитические системы: для получения глюкозы – окисленный-сульфированный Сибунит; для 5-ГМФ – Сибунит, сульфированный при 150-200°С, Сибунит, окисленный влажным воздухом.

- Продемонстрирована возможность эффективного выделения 5-ГМФ из гидролизатов экстракцией метилизобутилкетонам или изобутанолом.

4. Впервые проведено исследование кинетики гидролиза-дегидратации целлюлозы в присутствии твердого кислотного углеродного катализатора в статическом и проточном реакторах. Получены следующие результаты.

- Изучены кинетические закономерности отдельных стадий. Найдены первый наблюдаемый порядок для всех стадий, константы скорости отдельных стадий.
- Установлено лимитирование процесса стадиями растворения целлюлозы и перегруппировки глюкозы во фруктозу.
- Установлен гетерогенный каталитический механизм для суммарного процесса.
- Предложена общая схема процесса, включающая стадии растворения целлюлозы, гидролиза олигосахаридов, изомеризации глюкозы во фруктозу, дегидратации фруктозы в 5-ГМФ, ряд стадий деструкции интермедиатов и продуктов, а также полимеризации 5-ГМФ.
- Разработана 17-стадийная кинетическая модель процесса, позволяющая качественно и количественно описывать экспериментальные данные для статического реактора с хорошей точностью.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В РАБОТАХ:

1. Пат. 2583953 Российская Федерация, МПК C07D 307/40, C07D 307/42. Способ получения 5-гидроксиметилфурфуrolа / *Громов Н.В., Таран О.П., Аюпов А.Б., Пармон В.Н.*; заявитель и патентообладатель ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. - опубл. 10.05.16, Бюл. №13. - 6 с.
2. *Громов, Н.В., Таран, О.П., Яценко, Д.А., Аюпов, А.Б., Loppinet-Serani, A., Aumonier, C., Агабеков, В.Е.* Разработка сульфированных катализаторов на основе графитоподобного углеродного материала Сибунит для гидролиза целлюлозы // Журнал СФУ. Химия. – 2014. - Т. 7. – №1. – С. 87-99.
3. *Громов, Н.В., Аюпов, А.Б., Амони, С., Агабеков, В.Е., Таран, О.П.* Разработка твердых кислотных катализаторов на основе углеродного материала Сибунит для получения 5-гидроксиметилфурфуrolа из целлюлозы // Журнал СФУ. Химия. – 2014. – Т. 7. – №4. – С. 596-608.
4. *Громов, Н.В., Таран, О.П., Сорокина, К.Н., Мищенко, Т.И., Утанди, Ш. Пармон, В.Н.* Методы одностадийной переработки полисахаридных компонентов лигноцеллюлозной биомассы (целлюлозы и гемицеллюлоз) в ценные продукты (1). Методы активации биомассы // Катализ в промышленности. 2016. - Т. 16. - №1. – С. 74-83.
5. *Gromov, N.V., Taran, O.P., Delidovich, I.V., Pestunov, A.V., Rodikova, Yu.A., Zhizhina, E.G., Parmon V.N.* Hydrolytic Oxidation of Cellulose to Formic Acid in

the Presence of Heteropoly Acid Catalysts for Efficient Processing of Lignocellulosic Biomass // *Catalysis Today*. – DOI: 10.1016/j.cattod.2016.03.030.

6. *Громов Н.В., Пестунов А.В.* Гидролитическое окисление целлюлозы в муравьиную кислоту в присутствии гетерополикислотных катализаторов для рациональной переработки лигноцеллюлозной биомассы // XIV Всероссийская научно-техническая конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука. Промышленность. Оборона» (НПО-2013) – Новосибирск, 2013. – С.494–496.

7. *Громов Н.В., Пестунов А.В.* Получение муравьиной кислоты из целлюлозы в присутствии гетерополикислотных катализаторов для рациональной переработки лигноцеллюлозной биомассы // Экологическое образование и природопользование в инновационном развитии региона – Красноярск, 2013. – С.58-61.

8. *Gromov, N.V., Taran, O.P., Zhizhina, E.G., Rodikova, Yu.A., Parmon, V.N.* The one-pot hydrolytic oxidation of cellulose to formic acid at the presence of homogeneous P-Mo-V heteropoly acid catalysts // XI European Congress on Catalysis, Lyon, France, September 1-9, 2013. S6-T6-DS20-05. P. 104.

9. *Taran, O., Gromov, N., Zhizhina, E., Rodikova, Yu., Parmon, V.* Selective catalytic conversion of cellulose into formic acid via one-pot hydrolytic oxidation using P-Mo-V heteropoly acid, 6 Asia-Pacific Congress of Catalysis, October 13-17, 2013, Taipei, Taiwan. Poster presentation.

10. *Loppinet-Serani, A., Gromov, N., Taran, O.* The production of bio-based chemical compounds (oligomers & small organic molecules) in sub- and supercritical water from lignocellulosic biomass // The 14th European Meeting on Supercritical Fluids, Marseille, France, May 18-21 2014. GC2. P. 240.

11. *Taran, O.P., Громов, Н.В., Пархомчук, Е.В., Семейкина, В.С., Loppinet-Serani, A., Aymonier, C., Агабеков, В.Е., Пармон, В.Н.* Твердые кислотные катализаторы на основе углерода и оксида циркония для переработки целлюлозы в глюкозу и 5-ГМФ. II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 2-5 октября 2014 г., Самара, Россия, Т.1, С3 УД-09, С. 138.

12. *Громов, Н.В., Таран, О.П., Пестунов, А.В., Пармон, В.Н.* Получение 5-ГМФ из целлюлозы в присутствии твердых кислотных катализаторов на основе углерода // Тез. докл. IV Международной научно-практической конференции "Фундаментальные и прикладные науки сегодня". Секция "Химические науки". 20-21 октября 2014 г. - North Charleston, США, 2014. - Т. 2. - С. 211-214.

13. *Taran, O.P., Gromov, N.V., Loppinet-Serani, A., Aymonier, C., Parmon, V.N.* Mesoporous catalysts based on sulfonated carbon Sibunite for hydrothermal hydrolysis of cellulose. CAMURE-9 & ISMR-8; Lyon-France 7-10 December 2014, BIO3-OR-01.

14. *Gromov, N.V., Semeikina, V. S., Taran, O. P., Parkhomchuk, E.V., Aymonier, C., Parmon, V. N.* Development of solid acid catalysts based on carbon and metal

oxides for conversion of cellulose into 5-HMF // IV International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design. From Molecular to Industrial Level”, Kazan, Russia, September 5-6, 2015. FP-6. P. 75.

15. *Gromov, N.V., Taran, O.P., Aymonier, C., Parmon, V.N.* Conversion of Cellulose into 5-Hydroxymethylfurfural over Solid Acid Catalysts Based on Sibunit Carbon Material // XII European Congress on Catalysis, Kazan, Russia, August 30 - September 4, 2015. DS1-1. P. 423.

16. *Taran, O.P., Gromov, N.V., Zhizhina, E.G., Rodikova, Yu.A., Parmon, V.N.* The Selective Oxidation of Polysaccharides to Formic Acid at the Presence of P-Mo-V Heteropoly Acid Catalysts. The Mechanism of Reaction // XII European Congress on Catalysis, Kazan, Russia, August 30 - September 4, 2015. ISO-OP21. P. 489.

17. *Gromov, N.V., Kolinko, P.A., Taran, O.P., Aymonier, C., Parmon, V.N.,* Cellulose Transformation to Glucose and 5-HMF over Sibunit Carbon and $\text{NbO}_x/\text{ZrO}_2$ Solid Acid Catalysts. Process Kinetic Modelin // 1st French Conference on Catalysis, Frejus, France, May 23-27, 2016. PBBP-6.

18. *Taran, O.P., Gromov, N.V., Kolinko, P.A., Aymonier, C., Parmon, V.N.,* 5-Hydroxymethylfurfural and Glucose Production from Cellulose over Solid Acid Catalysts. Kinetic Study and Mechanism Insights // International Symposium on Catalytic Conversions of Biomass, Taipei, Taiwan, 27-30 June, OP-12.

19. *Gromov, N.V., Taran, O.P., Kolinko, P.A., Aymonier, C., Parmon, V.N.,* Glucose and 5-hydroxymethylfurfural production from microcrystalline cellulose over solid acid catalysts based on Sibunit carbon material and $\text{NbO}_x/\text{ZrO}_2$ kinetic modeling //The 16th International Congress on Catalysis “Catalysis for the Sustainable Development of the World”, Beijing, China, July 3-8, 2016, PF171.

ГРОМОВ Николай Владимирович

Каталитические методы переработки целлюлозы в водной среде в ценные химические вещества

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 20.07.2016. Заказ № 37. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в Издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>