

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В ГИДРОЛИЗЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Калашникова Л.В.<sup>1</sup>, Скрипников А.М.<sup>2</sup>,

научный руководитель ст. науч. сотр., канд. хим. наук Яценкова О.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Сибирский федеральный университет*

<sup>2</sup> *Институт химии и химической технологии СО РАН*

В последние годы все активнее реализуется стратегия расширенного использования возобновляемой лигноцеллюлозной биомассы, и в первую очередь – целлюлозы – её основного компонента, для получения ценных химических веществ. Глюкоза, получаемая кислотным гидролизом целлюлозы, относится к числу наиболее востребованных продуктов. Традиционными катализаторами кислотных превращений целлюлозы являются коррозионно-активные и экологически опасные минеральные кислоты  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ . Основными недостатками гомогенных процессов с участием минеральных кислот являются их токсичность и коррозионная активность, а также сложность отделения продуктов реакции и катализатора. Для преодоления указанных недостатков целесообразно использовать твердые кислотные катализаторы.

В настоящей работе изучена возможность использования в процессах гидролиза микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) нетоксичных и коррозионно-малоактивных твердых кислотных катализаторов на основе диоксида кремния (SBA-15) и мезопористого графитоподобного углеродного материала Сибунита. Активность синтезированных катализаторов сопоставлена с активностью промышленного твердого кислотного полимера – сульфированного тетрафторэтилена (Nafion<sup>®</sup>).

В работе использовалась микрокристаллическая целлюлоза Vivapur<sup>®</sup> Type 101, дистиллированная вода ГОСТ 6709–72.

В качестве исходных материалов для приготовления катализаторов использовали мезопористый графитоподобный углеродный материал Сибунит-4 (Новосибирский Институт катализа им. Борескова). Модифицирование мезопористого графитоподобного углеродного материала осуществляли, окисляя Сибунит-4 смесью 20% об.  $O_2$  в  $N_2$  в присутствии паров воды при 450 °С в течение 4 ч; 0,54 М раствором гипохлорита натрия в течение 20 минут при комнатной температуре; 6,5 М раствором азотной кислоты при 110 °С. Образцы, окисленные гипохлоритом натрия и азотной кислотой, многократно промывали водой до pH 5 и сушили 24 ч при 160 °С.

Мезопористый  $SiO_2$  (SBA-15) предварительно сушили в течение 3 часов при температуре 120 °С. Модифицирование SBA-15 проводили внедрением в его структуру групп SH методом соконденсации с 3-меркаптопропилтриметоксисиланом. ПАВ из образцов удаляли кипячением в этаноле в течение 24 часов при соотношении твердое-жидкость 1:100. Полученный продукт отфильтровывали и сушили на воздухе. Окисление SH-групп модифицированного SBA-15 до  $SO_3H$ -групп проводили обработкой 1 г образца в 50 мл 30% перекиси водорода при перемешивании в течение 48 ч при комнатной температуре.

Текстурные свойства модифицированных образцов катализаторов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции  $N_2$  на установке ASAP-2420 (Micrometritics, США). В результате прививки функциональных групп для всех образцов катализаторов наблюдается закономерное уменьшение площадей удельной поверхности и размеров пор по сравнению с исходными Сибунитом и SBA-15 (таблица 1), а микропоры SBA-15 в результате функционализации полностью блокируются.

Таблица 1. Текстульные характеристики модифицированных образцов

Исходный и модифицированный материал	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г	$\langle d \rangle_{\text{пор}}$ , нм
Исходный Сибунит	379	0,63	6,6
Сибунит, модифицированный O <sub>2</sub> в присутствии паров воды	348	0,44	5,1
Сибунит, модифицированный NaOCl	268	0,37	5,5
Сибунит, модифицированный HNO <sub>3</sub>	250	0,41	6,6
Исходный SBA-15	550	0,82	5,9
Кислотномодифицированный SBA-15, полученный методом соконденсации	370	0,20	2,0

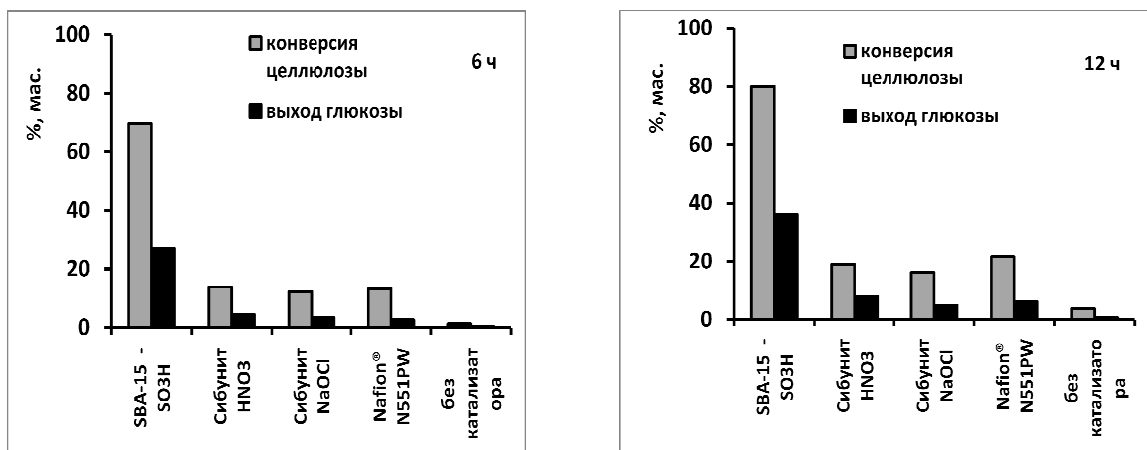
Информация о количестве и природе функциональных групп на поверхности модифицированных Сибунитов была получена методом кислотно-основного титрования основаниями различной силы. Обнаружено, что суммарная удельная концентрация кислотных групп (карбоксильных, лактонных, фенольных, карбонильных) на поверхности углеродных материалов уменьшается в следующем ряду: сибунит, модифицированный HNO<sub>3</sub> (0.77 ммоль/г) > сибунит, модифицированный NaOCl (0.42 ммоль/г) > сибунит, модифицированный O<sub>2</sub> в N<sub>2</sub> в присутствии паров воды (0.36 ммоль/г) > сибунит исходный (0.10 ммоль/г).

Рентгеновскую флуоресцентную спектроскопию (РФС) проводили с использованием спектрометра «Axios Advanced» (PANalytical, Нидерланды). По данным РФС количество привитой серы в составе кислотномодифицированного SBA-15 составляет около 1,6 ммоль/г.

В качестве катализатора сравнения в реакции гидролиза целлюлозы использовали ионно-обменную полимерную мембрану Nafion<sup>®</sup> N551PW (Aldrich) усиленную политетрафторэтиленовым волокном толщиной 0,005 дюйма.

Гидролиз микрокристаллической целлюлозы Vivapur<sup>®</sup> Type 101, предварительно растертой в шаровой мельнице «КМ-1» в течение 24 ч, осуществлялся при температуре 150°C во вращающемся стальном автоклаве с внутренней фторопластовой пробиркой объемом 35 мл. Смесь целлюлозы и твердого катализатора помещали в пробирку и заливали дистиллированной водой. Конверсия целлюлозы определялась весовым методом с точностью ±2-3%. Продукты гидролиза целлюлозы анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе «VARIAN-450 GC» (Нидерланды) с регистрацией на пламенно-ионизационном детекторе. Сахара в составе реакционной смеси предварительно переводились в силоксановые производные. В качестве силирующего реагента использовалась смесь триметилхлорсилана и гексаметилдисилазана в среде пиридина, а в качестве внутреннего стандарта - сорбит.

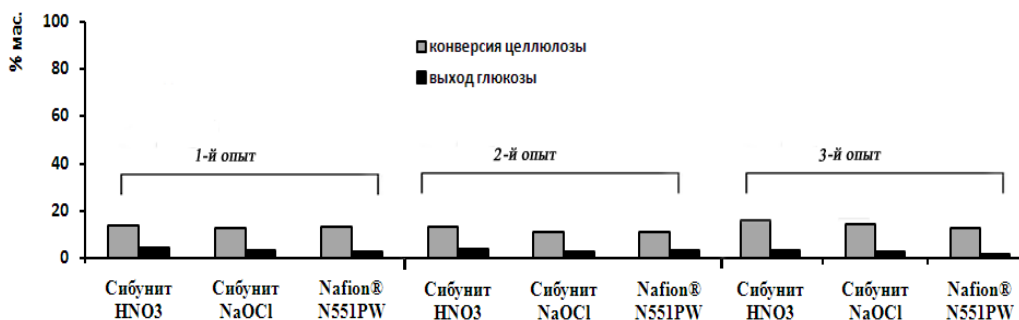
Результаты исследования влияния продолжительности гидролиза на конверсию целлюлозы Vivapur<sup>®</sup> Type 101 и выход глюкозы при температуре 150°C в присутствии модифицированных образцов Сибунита, кислотномодифицированного SBA-15 и Nafion<sup>®</sup> N551PW приведены на рисунке 2.



**Рисунок 2** - Влияние катализаторов на конверсию целлюлозы Vivapur® Type 101 и выход глюкозы при температуре 150°C и продолжительности 6 и 12 ч (масса целлюлозы 0,45 г, катализатора 0,45 г, H<sub>2</sub>O 11 мл)

Максимальная конверсия целлюлозы (80,1% мас.) и высокий выход глюкозы (36,1 % мас.) достигается в течение 12 ч гидролиза в присутствии модифицированного катализатора SBA-15. Вероятно, повышенная каталитическая активность SBA-15 в реакциях гидролиза сахарозы и целлюлозы объясняется присутствием -SO<sub>3</sub>H групп в составе кислотномодифицированного SBA-15 и большей площадью удельной поверхности, по сравнению с модифицированными образцами Сибунита. Наличие карбоксильных, лактонных, фенольных и карбонильных кислотных групп на поверхности образцов Сибунита обеспечивает конверсию целлюлозы в пределах 16-19% мас. и выход глюкозы не более 5-8,2 мас.% при данных условиях гидролиза целлюлозы. Конверсия целлюлозы при гидролизе в таких же условиях в присутствии Nafion® N551PW в течение 12 ч составляет только 21,5 мас.% с выходом глюкозы 6,2 мас.%, что сопоставимо с реакциями в присутствии модифицированных образцов Сибунита.

На рисунке 3 представлены данные об активности и стабильности образцов Сибунита, модифицированных NaOCl и HNO<sub>3</sub>, а также мембраны Nafion® в реакции гидролиза целлюлозы Vivapur® Type 101 при температуре 150°C в трех последовательных циклах. Первый цикл проводился со свежей навеской катализатора, а второй и третий - с катализатором, отделенным от гидролизата и негидролизованного остатка целлюлозы. Каждый раз катализатор отмывали горячей дистиллированной водой после предыдущего опыта. Общая продолжительность работы для каждого катализатора составила 18 ч.



**Рисунок 3** - Стабильность катализаторов в реакции гидролиза целлюлозы Vivapur® Type 101 при температуре 150°C и продолжительности каждого опыта 6 ч (масса целлюлозы 0,45 г, катализатора 0,45 г, H<sub>2</sub>O 11 мл).

Результаты экспериментов показывают, что снижения каталитической активности модифицированных образцов Сибунита в реакции гидролиза целлюлозы при их многократном использовании не происходит. В присутствии Nafion<sup>®</sup> отмечено снижение содержания глюкозы в гидролизате с 2,6 до 1,4 % мас. к третьему циклу.

Наиболее активный из исследованных катализаторов (модифицированный SBA-15) после реакции гидролиза целлюлозы при 150°C в течение 12 ч претерпевает частичные структурные изменения – уменьшается площадь удельной поверхности катализатора и увеличивается количество пор большого диаметра, а также снижается содержание серы (таблица 2). Уменьшение содержания серы у модифицированного SBA-15 после реакции гидролиза целлюлозы может свидетельствовать о частичном высвобождении SO<sub>3</sub>H- групп с поверхности материала и переходе их в раствор сахаров.

Таблица 2. Текстульные характеристики модифицированного SBA-15 до и после гидролиза целлюлозы и содержание серы

Исходный и модифицированный материал	S <sub>вст</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	<d> <sub>пор</sub> , нм	Содержание S, ммоль/г
Кислотномодифицированный SBA-15 до гидролиза целлюлозы	370	0,20	2,0	1,6
Кислотномодифицированный SBA-15 после гидролиза целлюлозы	255	0,19	2,9	0,6

Следует отметить, что без катализатора гидролиз целлюлозы в выбранных условиях практически не происходит – конверсия целлюлозы составляет около 4% мас. за 12 ч. Это хорошо согласуется с литературными данными по некаталитической конверсии целлюлозы (при температуре 160°C и продолжительности 12 ч конверсия не превышает 4,5% мас.).

По результатам работы сопоставлена активность катализаторов на основе кислотномодифицированного SBA-15, модифицированных образцов Сибунита и промышленного кислотного полимера Nafion<sup>®</sup> в гидролизе микрокристаллической целлюлозы при 150 °С. Катализатор SBA-15, содержащий SO<sub>3</sub>H-группы, проявил более высокую активность в гидролизе МКЦ при 150°C, по сравнению с образцами углеродного материала Сибунит, обработанными HNO<sub>3</sub> и NaOCl с целью создания карбоксильных групп. При продолжительности гидролиза 12 часов степень конверсии МКЦ для изученных кислотных катализаторов снижается в ряду: SBA-15 (80,1 % вес.) > Nafion (21,5 % вес.) > Сибунит (16–19 % вес.) > без катализатора (8,2 % вес.). Также была экспериментально подтверждена активность и стабильность модифицированных образцов Сибунита в реакциях гидролиза целлюлозы при трехкратном использовании одной и той же навески катализатора.