

**ГИДРОЛИЗ-ГИДРОГЕНОЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ И ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО
Ru И ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ**

Д.В. Толстихина^{1,2}, Т.Б. Медведева¹, Н.В. Громов^{1,2}

Научный руководитель: профессор, д.х.н. О.П. Таран^{1,2}

¹Институт катализа им. Борескова СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

²Новосибирский государственный технический университет,

Россия, г.Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, 630073

E-mail – daradasha@mail.ru

**CELLULOSE HYDROLYSIS-HYDROGENOLYSIS TO ETHYLENEGLYCOL
AND PROPYLENEGLYCOL OVER Ru AND HETEROPOLYACID CATALYSTS**

D.V. Tolstikhina^{1,2}, T.B. Medvedeva¹, N.V. Gromov^{1,2}

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.P. Taran^{1,2}

¹Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, Ac. Lavrentiev av., 5, 630090

²Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, Karl Marx av., 20, 630073

E-mail– daradasha@mail.ru

Abstract. Ethylene and propylene glycols (EG and PG) are widely used in industry to produce cooling systems and other valuable chemical products. But PG is non-toxic, therefore it is used in industries where EG can not be used: pharmaceutical, food, etc. This polyols produced by "one-pot" method, which is one of the promising and effective methods for producing alcohols from cellulose under harsh conditions.

The purpose of this study was to determine the optimal composition of the solid bifunctional catalyst and the conditions of its preparation for the hydrolysis-hydrogenolysis of cellulose. Catalysts are Ru-HPA/ZrO₂, Ru-HPA/Nb₂O₅ and Ru/CsHPK.

As a result of the study, the most promising catalyst system is 1%Ru/Cs_{3.5}H_{0.5}SiW₁₂O₄₀. In the presence of 1%Ru/CsHPA, the yield of 25% EG and 11% PG was detected (EG and PG selectivity is 60 and 27%). The activity of the catalysts was studied in the presence of Ca(OH)₂.

Введение. Многоатомные спирты этилен- и пропиленгликоли (ЭГ и ПГ) широко применяются в промышленности как компоненты автомобильных антифризов и тормозных жидкостей, в производстве полимеров [1]. Основным источником получения ЭГ и ПГ выступают ископаемые источники сырья, постепенное истощение которых делает необходимым поиск альтернативных способов производства гликолей. В данной работе ЭГ и ПГ предлагается получать из целлюлозы – основного компонента возобновляемого экологически чистого растительного сырья – одностадийным «one-pot» методом, который является одним из перспективных и эффективных способов получения спиртов из целлюлозы. Каталитическое превращение целлюлозы в ЭГ и ПГ состоит из двух последовательных стадий: 1) гидролиза полисахарида в глюкозу и 2) гидрогенолиза глюкозы в ЭГ и ПГ, осуществление которых требует применения бифункциональных катализаторов. Гетерополикислоты в виде твердых цезиевых

солей и систем (CsГПК), нанесенных на оксиды (ГПК/ ZrO_2 и ГПК/ Nb_2O_5), представляются перспективными кислотными катализаторами «зеленой химии», а высокодисперсный металлический рутений – перспективный катализатор восстановления [2]. Цель данного исследования заключалась в определении оптимального состава твердого бифункционального катализатора для процесса гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы в ЭГ и ПГ на основе высокодисперсного рутения, нанесенного на твердые кислые оксидные носители, несущие гетерополиоксометаллаты: Ru-ГПК/ ZrO_2 и Ru-ГПК/ Nb_2O_5 , а так же на основе рутения, нанесенного на цезиевые соли гетерополикислоты: Ru/CsГПК.

Материалы и методы исследования. Приготовление кислотных носителей каталитических систем состава ГПК/ ZrO_2 и ГПК/ Nb_2O_5 проводилось путем пропитки оксидов циркония и ниобия (ZrO_2 , Nb_2O_5) фосфорновольфрамовой гетерополикислотой $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$. Далее носители прокаливали при $550^\circ C$ в течение 3ч. Из водного раствора $RuCl_3$ методом осаждения наносили 3%Ru, и далее в токе водорода восстанавливали при температуре $250^\circ C$. Для приготовления цезийсодержащих носителей добавляли стехиометрическое количество CsCl к кремнийвольфрамовой кислоте $H_4SiW_{12}O_{40}$. Далее методом пропитки по влагежности был нанесен рутений. Для подтверждения состава и строения полученных каталитических систем применялись физико-химические методы анализа катализаторов (ИК, адсорбция N_2 , ПЭМ, АЭС).

Процесс гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы проводили в автоклаве из нержавеющей стали в гидротермальных условиях при температуре $245^\circ C$, под давлением газа водорода H_2 - 50 атм (суммарное давление – 100 атм), с добавлением 0.013 М $Ca(OH)_2$ (для увеличения выхода искомым продуктам). Продолжительность реакции составляла 150 минут. Из автоклава отбирались пробы реакционной смеси в 0, 20, 40, 60, 100 и 150 мин реакции для проведения анализа методами ВЭЖХ и ООУ.

Результаты. Методом низкотемпературной адсорбции N_2 (таблица 1) определены текстурные характеристики кислотных носителей (ГПК/ ZrO_2 , ГПК/ Nb_2O_5 и CsГПК) и каталитических систем на основе рутения (3%Ru-ГПК/ ZrO_2 , 3%Ru-ГПК/ Nb_2O_5 и 1 и 3%Ru/CsГПК). Согласно полученным данным нанесение рутения на CsГПК приводит к снижению удельной поверхности со 180 до 121-122 m^2/g и к уменьшению суммарного объема пор (с 0.113 до 0.082-0.083 cm^3/g), что указывает на адсорбцию частиц рутения. Катализаторы 3%Ru-ГПК/ ZrO_2 и 3%Ru-ГПК/ Nb_2O_5 представляют собой макропористые системы с незначительным объемом микропор. Для катализаторов на основе оксидов циркония наблюдается уменьшение удельной поверхности и увеличение суммарного объема пор. При нанесении ГПК и металлического рутения на Nb_2O_5 происходит увеличение этих двух показателей.

При нанесении рутения на поверхность цезиевых солей ГПК полосы поглощения ИК-спектров не изменяются, что указывает на сохранение структуры гетерополианиона (ГПА) в ходе приготовления бифункционального катализатора. В ИК-спектрах при нанесении ГПК на ZrO_2 и Nb_2O_5 так же происходит незначительный распад ГПА, однако при последующем прокаливании носителей полосы, относящиеся к Кеггинской структуре, исчезают, что свидетельствует о ее разрушении, и появлении оксидов вольфрама. Образование фазы WO_3 дополнительно подтверждено методом РФА. При нанесении рутения изменения состояния носителя не обнаружены.

Согласно результатам анализа ПЭМ металл находится в высокодисперсном состоянии. Размеры наночастиц Ru на поверхности ГПК-содержащих носителей оказались равны 1.14 и 1.20 нм для

катализаторов 1%Ru/CsГПК и 3%Ru/CsГПК, соответственно. Средний размер наночастиц рутения на поверхности ГПК/Nb₂O₅ и ГПК/ZrO₂ составляет 1.14 и 1.46 нм соответственно.

Аликвоты, содержащие образцы реакционных смесей, были исследованы методом ВЭЖХ, который установил, что основными продуктами реакции являются ЭГ и ПГ. Основной побочный продукт реакции – сорбитол. Среди испытанных катализаторов гидролиза-гидрогенолиза системы на основе рутения, нанесенного на цезиевые соли ГПК, оказались наиболее активными.

Таблица 1

Текстульные характеристики образцов, размер наночастиц Ru, выходы продуктов реакции, время наилучшего выхода и селективность их образования в процессе гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы

Катализатор	S _Σ , м ² /г	V _Σ , см ³ /г	D _{пор} , нм	D _{Ru} , нм	ЭГ			ПГ			Сорбитол		
					t, мин	S, %	Y, %	t, мин	S, %	Y, %	t, мин	S, %	Y, %
Cs _{3.5} H _{0.5} SiW ₁₂ O ₄₀	180	0.113	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1%Ru/CsГПК	122	0.082	–	1.14	150	72	26	150	20	11	80	2.6	2.8
3%Ru/CsГПК	121	0.083	–	1.20	150	69	21	150	19	8.7	80	2.4	2.2
ZrO ₂	148	0.118	32	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3%Ru-ГПК/ZrO ₂	50	0.144	115	1.14	80	–	2	100	–	0.8	–	–	–
Nb ₂ O ₅	22	0.022	40	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3%Ru-ГПК/Nb ₂ O ₅	26	0.071	109	1.46	150	–	1.5	150	–	0.7	–	–	–

S_Σ – удельная поверхность катализатора; V_Σ – суммарный объем пор; D_{пор} – диаметр пор; D_{Ru} – размер частиц Ru; S – селективность образования продукта; Y – выход продукта, (мин) – время наилучшего выхода.

Заключение. Для процесса гидролиза-гидрогенолиза впервые применены катализаторы на основе 1) цезиевых ГПК Ru/CsГПК и 2) систем Ru-ГПК, закрепленные на поверхности оксидов, Ru-ГПК/Nb₂O₅ и Ru-ГПК/ZrO₂. В присутствии 1%Ru/CsГПК обнаружен выход 25% ЭГ и 11% ПГ, (селективность образования ЭГ и ПГ 60 и 27%, соответственно). Меньшую активность показывает катализатор 3%Ru/CsГПК по сравнению с 1%Ru/CsГПК (выходы ЭГ и ПГ 20 и 9%, соответственно), что связано с уменьшением количества брэнстедовских кислотных центров на поверхности носителя. Системы на основе Nb₂O₅ и ZrO₂ оказались не активными в процессе гидролиза-гидрогенолиза. В результате исследования наиболее перспективной каталитической системой является 1%Ru/Cs_{3.5}H_{0.5}SiW₁₂O₄₀.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-03-01142) и Программы фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН (V.46.4.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Besson M., Gallezot P., Pinel C. Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts // Chemical reviews. – 2013. – Т. 114. – №. 3. – С. 1827-1870.
2. Fukuoka A., Dhepe P. L. Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – V. 45. – P. 5161 –5163.