

УДК 544.478-03

ПУТИ ПОЛНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КОМПОНЕНТОВ БИОМАССЫ

THE FULL CATALYTIC PROCESSING OF BIOMASS COMPONENTS

©Филатова А. Е.

канд. хим. наук

Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия, afilatowa@mail.ru

©Filatova A.

Ph.D., Tver State Technical University
Tver, Russia, afilatowa@mail.ru

©Шиманская Е. И.

канд. хим. наук

Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия, shimanskaya-tstu@yandex.ru

©Shimanskaya E.

Ph.D., Tver State Technical University
Tver, Russia, shimanskaya-tstu@yandex.ru

©Сулман М. Г.

д-р хим. наук, ORCID 0000-0001-7980-800X,
Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия, sulmanmikhail@yandex.ru

©Sulman M.

Dr. habil., ORCID 0000-0001-7980-800X,
Tver State Technical University
Tver, Russia, sulmanmikhail@yandex.ru

©Гакипова Д. В.

Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия, fenil13@ya.ru

©Gakipova D.

Tver State Technical University
Tver, Russia, fenil13@ya.ru

Аннотация. В данной работе приводятся данные по гидрогенолизу компонентов растительной биомассы с получением ценных химических веществ. Исследования направлены на поиск эффективной каталитической системы, позволяющей получать высокие степени конверсии субстрата с высокой селективностью при переработке всех компонентов биомассы. На основании экспериментальных данных можно сделать вывод о том, каталитическая система 3%Ru/MN270 является активной в процессах гидрогенолиза лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы, а соответственно может быть использована в комплексной переработке биомассы. Каталитическая система также является стабильной — пятикратное использование в реакции гидрогенолиза не привело к изменению активности.

Abstract. In this work, experimental studies aimed at the study of the hydrogenolysis of components of plant biomass with the production of a valuable chemical substances have been

conducted. Research aimed at finding of effective catalytic system allows to obtain a high degree of conversion of the substrate with high selectivity in the processing of all components of the biomass. On the basis of experimental data it can be concluded that 3% Ru/MN270 catalyst is active in the hydrogenolysis of lignin, cellulose and hemicellulose, and it can be used in a complex processing of biomass. The catalytic system is also stable — the five-time use in the reaction of hydrogenolysis did not lead to the change of activity.

Ключевые слова: лигнин, целлюлоза, гемицеллюлоза, сверхсшитый полистирол, гидрогенолиз.

Keywords: lignin, cellulose, hemicellulose, hypercrosslinked polystyrene, hydrogenolysis.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке эффективных методов конверсии растительной биомассы в сырье для химической и топливной промышленности [1]. Лигноцеллюлозная биомасса состоит из трех основных компонентов: целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин. Целлюлоза является линейным полимером глюкозы, состоящей из частей с кристаллической структурой и частей с аморфной структурой, это линейный, гетероцепной, стереорегулярный полимер (полисахарид), цепь которого построена из звеньев ангидро- β -D-глюкопиранозы, соединенных ацетальными (гликозидными) связями: 1→4 [поли (1→4)- β -D-глюкопиранозил-D-глюкопираноза] (Рисунок 1) [2], в то время как гемицеллюлоза является аморфным, гетерогенно разветвленным полимером пентозы и гексозы, в основном, ксилозы, арабинозы, маннозы, галактозы и глюкозы — это нецеллюлозный полисахарид, являющийся структурными компонентами клеточной стенки. В состав различных растений обычно входит несколько различающихся по строению гемицеллюлоз. На Рисунке 2 представлен ксилан. Лигнин является аморфным и сильно разветвленным полимером из фенолпропановых звеньев, которые могут составлять до 40% от сухого веса биомассы [3]. Основным продуктом гидрогенолиза целлюлозы является сорбит [4–6], гемицеллюлозы — этиленгликоль, лигнина — фенолы и их производные [7].

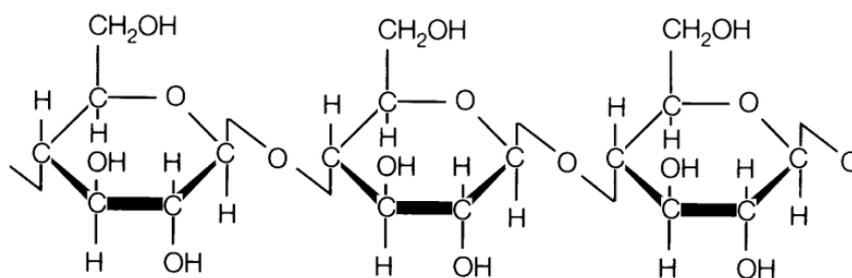


Рисунок 1. Строение целлюлозы

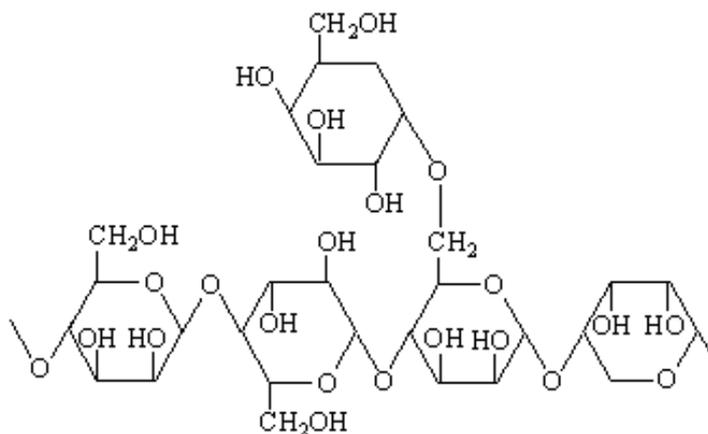


Рисунок 2. Строение ксилана

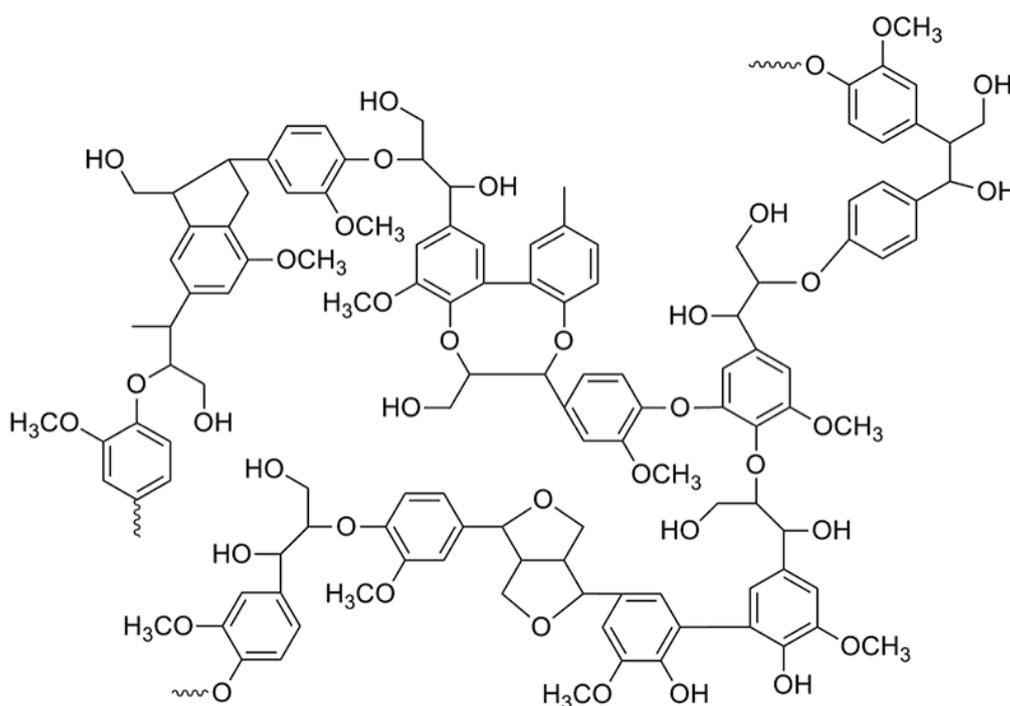


Рисунок 3. Схематичное строение лигнина

Одним из актуальных направлений в данной области является поиск каталитических систем для данных процессов [8].

Экспериментальная часть

Процесс гидрогенолиза проводили в стальном реакторе высокого давления PARR 4843 (Parr Instrument, США) объемом 50 см³. В колбу реактора в определенном соотношении загружали субстрат (0,1–0,3 г), необходимое количество катализатора (0,05–0,09 г) и 30 мл растворителя. Для удаления воздуха реактор трижды продували азотом под давлением, после чего включали нагрев и по достижении реакционной температуры (220–280 °С) в реактор

подавали водород под рабочим давлением (от 40 до 80 бар). Этот момент служит началом отсчета времени эксперимента. Реакцию проводили при постоянном перемешивании (до 1500 об./мин) для предотвращения образования локальных зон перегрева и насыщения поверхности катализатора водородом. Реакцию проводили с использованием 3% Ru/ MN 270 [9]. Анализ полученного катализата проводили на высокоэффективном жидкостном хроматографе UltiMate 3000 (Dionex, США). Качественное определение веществ получаемых в реакции конверсии целлюлозы проводили на хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

Приготовление катализатора

Катализатор 3%Ru/MN270 синтезировали методом пропитки СПС марки MN270 (Purolite Inc., Великобритания) по влагоемкости водным раствором прекурсора (Ru(OH)Cl₃) при комнатной температуре в смеси растворителей: тетрагидрофуран–метанол–вода в соотношении 4:1:1. Затем катализатор высушивали при температуре 70 °С и обрабатывали смесью NaOH и пероксида водорода при температуре 80 °С. Далее катализатор промывали водой до исчезновения реакции на хлорид–анионы в промывных водах и высушивали при 85 °С. Затем катализатор восстанавливали в токе водорода при атмосферном давлении и температуре около 300 °С в течение 2 часов.

Гидрогенолиз целлюлозы

Процесс гидрогенолиза целлюлозы состоит из двух основных стадий: гидролиза целлюлозы до глюкозы и ее гидрогенолиза до полиолов. Предварительные исследования показали, что лимитирующей стадией всего процесса является стадия гидрогенолиза глюкозы. Рассматривая вопросы механизма гидрогенолиза глюкозы и полиолов необходимо учитывать облегчение разрыва связей С–С из-за наличия большого числа гидроксильных групп. При температурах 190–220 °С начинает интенсивно идти гидрогенолиз С–С связей глюкозы с образованием заметных количеств глицерола и гликолей. Однако в условиях процесса (205 °С, 6 МПа Н₂) основная часть образующейся глюкозы гидрируется до сорбитола.

Сорбит в данных условиях более устойчив к гидрогенолизу по сравнению с глюкозой, что может объясняться, в том числе, его химической структурой (отсутствие ослабляющего связи С–С σ , π -сопряжения, возникающего в результате енолизации глюкозы). Поэтому в указанных условиях сорбит является основным продуктом процесса.

В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода, реакция проводилась в субкритических условиях. Реакцию проводили при следующих условиях: 205 °С, 60 минут, 6 МПа Н₂, 600 об/мин, соотношения Ru/ целлюлоза 0.042/1. Была достигнута 38.8% селективность по сорбиту при 64% конверсии целлюлозы.

Гидрогенолиз гемицеллюлозы

Гемицеллюлоза (ксилан) является перспективным источником получения этиленгликоля (ЭГ) и пропиленгликоля (ПГ). ПГ и ЭГ являются важным сырьем и широко используются в производстве лекарственных препаратов, жидкого топлива, эмульгаторов, ПАВ, антифризов, смазочных материалов и растворителей, а также для синтеза полиэфирных волокон и смол, например, поли(этилентерефталата) и поли(этиленнафталата). Реакцию гидрогенолиза ксилана проводили при следующих условиях: 240 °С; парциальное давление водорода: 50 бар; время реакции: 60 минут; интенсивность перемешивания: 600 оборотов пропеллерной мешалки в минуту; масса навески ксилана: 0,3 г; масса катализатора: 0,07 г. В присутствии 3%Ru/MN270 при данных условиях составила 100%. Продуктами реакции гидрогенолиза гемицеллюлозы являются сорбит, маннит, ксилит, глицерин, эритрит,

глюкоза, целлобиоза, этиленгликоль, пропиленгликоль. На основании анализа реакционной смеси было установлено, что основными продуктами являются сорбит, пропиленгликоль и этиленгликоль. При 100% конверсии гемицеллюлозы были получены селективности по основным продуктам 40%, 35% и 25% соответственно (сорбит, пропиленгликоль, этиленгликоль). Эффективность катализаторов оценивали по числу активности катализатора, определяемой как г продукта (этиленгликоля (ЭГ) или пропиленгликоля (ПГ)) на г катализатора в час. Числа активности составили: по ЭГ $1,35 \text{ ч}^{-1}$, и по ПГ $0,41 \text{ ч}^{-1}$.

Гидрогенолиз лигнина

Благодаря химическому составу и структуре, лигнин можно рассматривать как перспективное, возобновляемое сырье для производства алкилароматических и насыщенных углеводородов, которые могут быть использованы в качестве компонентов моторных топлив. Процесс проводили при следующих условиях: температура $300 \text{ }^\circ\text{C}$, парциальное давление водорода 4 МПа, соотношение субстрат/катализатор 20/1. В качестве растворителя использовали изопропанол. В качестве основных продуктов этом образуются в большом количестве производные фенола, которые могут быть использованы в качестве альтернативного топлива.

Стабильность каталитической системы

Исследование стабильности композита 3%Ru/MN270 показало, что после пятикратного использования в процессах гидрогенолиза целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина активность и селективность практически не изменяются. Методом рентгенфлуоресцентного анализа было установлено, что после пятикратного использования 3%Ru/MN270 количество содержащегося в нем рутения не изменилось, то есть вымывания активной фазы катализатора не происходит.

Заключение

На основании экспериментальных данных можно сделать вывод о том, каталитическая система 3%Ru/MN270 является активной в процессах гидрогенолиза лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы, а соответственно может быть использована в комплексной переработке биомассы. Каталитическая система также является стабильной — пятикратное использование в реакции гидрогенолиза не привело к изменению активности. Переработка растительной биомассы с использованием каталитических систем с помощью процесса гидрогенолиза является самым перспективным путем из всех существующих в настоящее время.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований в рамках проекта 15-08-00245 А.

Список литературы:

1. Ma J., Yu W., Wang M., Jia X., Lu F., Xu J. Advances in selective catalytic transformation of polyols to value added chemicals // Chinese Journal of Catalysis. 2013. V. 34. P. 492-507.
2. Hendriks A. T. W. M., Zeeman G. Pretreatments to enhance the digestability of lignocellulosic materials // Bioresour. Technol. 2007. V. 100. P. 10-18.
3. Effendi, A., Gerhauser H., Bridgwater A. V. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: a review // Renewable and sustainable energy reviews. 2008. V. 12. №8. P. 2092-2116. DOI: 10.1016/j.rser.2007.04.008.

4. Verendel J. J., Church T. L., Andersson P. G. Catalytic One-Pot Production of Small Organics from Polysaccharides // *Synthesis*. 2011. №11. P. 1649-1677.

5. Zheng, M., Pang, J., Wang, A., Zhang, T. One-pot catalytic conversion of cellulose to ethylene glycol and other chemicals: from fundamental discovery to potential commercialization // *Chin. J. Catal.* 2014. V. 35. P. 602-613. DOI: 10.1016/S1872-2067(14)60013-9.

6. Xiao Z. H., Jin S. H., Pang M., Liang C. H. Conversion of highly concentrated cellulose to 1,2-propanediol and ethylene glycol over highly efficient CuCr catalysts // *Green Chem.* 2013. V. 15. P. 891-895. DOI: 10.1039/C3GC40134K.

7. Fuente-Hernandez A., Corcos P.-O., Beauchet R., Lavoie J.-M. Biofuels and Co-Products Out of Hemicelluloses. Chapter 1 // *Liquid, Gaseous and Solid Biofuels - Conversion Techniques*. InTech, 2013. DOI: 10.5772/52645.

8. Li C., Zheng M., Wang A., Zhang T. One-pot catalytic hydrocracking of raw woody biomass into chemicals over supported carbide catalysts: simultaneous conversion of cellulose, hemicellulose and lignin // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 6383-6390. DOI: 10.1039/C1EE02684D.

9. Терентьева Э. П., Удовенко Н. К., Павлова Е. А., Алиев Р. Г. Основы химии целлюлозы и древесины: учебно-методическое пособие. СПб.: СПбГУ РП, 2010. 23 с.

References:

1. Ma, J., Yu, W., Wang, M., Jia, X., Lu, F., & Xu, J. (2013). Advances in selective catalytic transformation of polyols to value added chemicals. *Chinese Journal of Catalysis*, 34, 492-507

2. Hendriks, A. T. W. M., & Zeeman, G. (2007). Pretreatments to enhance the digestability of ligneocellulosic materials. *Bioresour. Technol.*, 100, 10-18.

3. Effendi, A., Gerhauser, H., & Bridgwater, A. V. (2008). Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: a review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 12, (8), 2092-2116. doi:10.1016/j.rser.2007.04.008

4. Verendel, J. J., Church, T. L., & Andersson, P. G. (2011). Catalytic One-Pot Production of Small Organics from Polysaccharides. *Synthesis*, (11), 1649-1677.

5. Zheng, M., Pang, J., Wang, A., & Zhang, T. (2014). One-pot catalytic conversion of cellulose to ethylene glycol and other chemicals: from fundamental discovery to potential commercialization. *Chin. J. Catal.* 35, 602-613. doi:org/ 10.1016/S1872-2067(14)60013-9

6. Xiao, Z. H., Jin, S. H., Pang, M., & Liang, C. H. (2013) Conversion of highly concentrated cellulose to 1,2-propanediol and ethylene glycol over highly efficient CuCr catalysts. *Green Chem.*, V. 15. 891-895. doi:10.1039/C3GC40134K

7. Fuente-Hernandez, A., Corcos, P.-O., Beauchet, R., & Lavoie, J.-M. (March 20, 2013). Biofuels and Co-Products Out of Hemicelluloses. Chapter 1. *Liquid, Gaseous and Solid Biofuels - Conversion Techniques*. InTech. doi:10.5772/52645

8. Li, C., Zheng, M., Wang, A., Zhang, T. (2012). One-pot catalytic hydrocracking of raw woody biomass into chemicals over supported carbide catalysts: simultaneous conversion of cellulose, hemicellulose and lignin. *Energy Environ. Sci.*, 5, 6383-6390. doi:10.1039/C1EE02684D

9. Terentieva, E. P., Udoenko, N. K., Pavlova, E. A., & Aliev, R. G. (2010). Fundamentals of chemistry of cellulose and wood: a teaching aid. St. Petersburg, SPbU RP, 23. (in Russian).

Работа поступила
в редакцию 23.11.2017 г.

Принята к публикации
28.11.2017 г.

Ссылка для цитирования:

Филатова А. Е., Шиманская Е. И., Сульман М. Г., Гакипова Д. В. Пути полной каталитической переработки компонентов биомассы // Бюллетень науки и практики. Электрон. журн. 2017. №12 (25). С. 50-56. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/filatova-shimanskaya-1> (дата обращения 15.12.2017).

Cite as (APA):

Filatova, A., Shimanskaya, E., Sulman, M., & Gakipova, D. (2017). The full catalytic processing of biomass components. *Bulletin of Science and Practice*, (12), 50-56