

**ГИДРОЛИЗ-ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СОРБИТОЛ В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ
БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Ru-ГПК/ZrO₂ И Ru-ГПК/Nb₂O₅**

Д.В. Толстихина, В.Е. Русаков, Т.Б. Медведева

Научный руководитель: профессор, д.х.н. О.П. Таран

Институт катализа им. Борескова СО РАН,

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

Новосибирский государственный технический университет,

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

E-mail: daradasha@mail.ru

**HYDROLYSIS-HYDROGENATION OF CELLULOSE TO SORBITOL IN THE PRESENCE OF
SOLID BIFUNCTIONAL Ru-HPA/ZrO₂ AND Ru-HPA/Nb₂O₅ CATALYSTS**

D.V. Tolstikhina, V.E. Rusakov, T.B. Medvedeva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.P. Taran

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk,

Ac. Lavrentiev av., 5, 630090

Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk,

Karl Marx av., 20, 630073

E-mail: daradasha@mail.ru

Abstract. *The hydrolysis-hydrogenation is one of the most perspective ways of cellulose processing to valuable sorbitol product. It is widely used in the food and pharmaceutical industries as a sweetener and seems to be a perspective platform molecule for the chemical industry. The aim of the present work was the development of solid bifunctional (acid-reductive) catalyst based on Ru-HPA/ZrO₂ and Ru-HPA/Nb₂O₅ for the production of sorbitol from inedible cellulose. Four samples of 3%Ru-HPA/ZrO₂ and Ru-HPA/Nb₂O₅ differed from each other by the support calcination temperature (450 °C and 550 °C) were prepared and characterized by N₂ absorption, TEM, IR, AES. High stability of the catalysts under the reaction conditions was demonstrated. The catalysts were tested in the hydrolysis-hydrogenation of microcrystalline cellulose to sorbitol under 180 °C and 50 bar of H₂. HPLC analysis demonstrated for sorbitol to be the main reaction product. Mannitol and negligible amount of glucose were also formed. 5-Hydroxymethylfurfural hydrolysis product was found in the presence of a support without metal. The maximal yield of sorbitol equal to 49% was reached over 3%Ru-HPA/ZrO₂ calcinated at 550 °C.*

Введение. Сорбитол - многоатомный спирт, широко применяемый в пищевой и фармацевтической промышленности как сахарозаменитель (пищевая добавка E420) и являющийся перспективной для промышленности молекулой-платформой (platform molecule) для получения ряда ценных химических соединений (изосорбит, сорбитан, пропилен- и этиленгликоли, глицерол, молочная кислота). Перспективной областью исследований, направленной на поиск новых эффективных способов получения сорбитола, расширяющих сырьевую базу его производства, представляется разработка одностадийного "one-pot" получения многоатомного спирта из целлюлозы в присутствии твердых

бифункциональных катализаторов, несущих кислотные (для гидролиза целлюлозы в глюкозу) и восстановительные (для превращения глюкозы в сорбитол) центры [1]. На сегодняшний день считается общепринятым, что для гидролиза высокоэффективными являются кислотные катализаторы, а для восстановления - наночастицы металлического Ru [2].

Целью данного исследования стала разработка твердого бифункционального катализатора для процесса гидролиза-восстановления целлюлозы в сорбитол на основе высокодисперсного рутения, нанесенного на твердые кислые оксидные носители, несущие гетерополиоксометаллаты: Ru-ГПК/ZrO₂ и Ru-ГПК/Nb₂O₅.

Материалы и методы исследования. Кислотные носители катализатора состава ГПК/ZrO₂ и ГПК/Nb₂O₅ были приготовлены путем пропитки оксидов гетерополикислотой H₃PW₁₂O₄₀·xH₂O с последующей прокалкой на воздухе при 450 °C и 550 °C в течение 3 ч. После чего 3%Ru наносили на носитель осаждением из водного раствора RuCl₃ и восстанавливали при 250 °C. Разработанные катализаторы исследованы рядом физико-химических методов анализа (ИК, адсорбция N₂, ПЭМ, АЭС). Реакцию гидролиза-восстановления целлюлозы проводили в автоклаве в гидротермальных условиях (180 °C, давление H₂ 50 атм) в течение 7 часов. По ходу реакции отбирались аликвоты, для анализа реакционных смесей методом ВЭЖХ.

Результаты. Текстурные характеристики кислотных носителей ГПК/Nb₂O₅, ГПК/ZrO₂ и катализаторов 3%Ru-ГПК/Nb₂O₅ и 3%Ru-ГПК/ZrO₂ были получены методом низкотемпературной адсорбции азота (таблица 1). Согласно полученным данным, после нанесения ГПК и рутения на носитель (ZrO₂, Nb₂O₅) удельная поверхность и объем микропор снижаются, а средний диаметр пор возрастает. Согласно данным ИК, в спектрах обоих носителей, прокаленных при 450 °C и 550 °C, исчезают полосы, относящиеся к Кеггиновской структуре, что свидетельствует о разложении ГПК и образовании полиоксометаллатов. Результаты ПЭМ показали, что рутений находится в катализаторах в высокодисперсном состоянии в виде наночастиц с узким распределением по размерам (0,7–1,4 нм). С увеличением температуры прокаливания от 450 °C до 550 °C увеличивается средний размер частиц рутения. Данные АЭС свидетельствуют о высокой стабильности катализаторов в реакционных условиях.

Анализ реакционной смеси методом ВЭЖХ выявил, что в присутствии как 3%Ru-ГПК/Nb₂O₅, так и 3%Ru-ГПК/ZrO₂ катализаторов основным продуктом реакции является сорбитол. Побочный продукт реакции маннитол. Во всех случаях не было зафиксировано образование 5-гидроксиметилфурфурола, являющегося побочным продуктом превращения глюкозы в присутствии кислотного носителя. Отметим также, что в присутствии бифункциональных катализаторов зафиксированы только следовые количества промежуточных продуктов - глюкозы и целлобиозы. Селективность образования сорбитола в присутствии 3%Ru-ГПК/ZrO₂ находится в диапазоне 79–83%, и увеличивается с повышением температуры прокаливания носителя от 450 °C до 550 °C. Выходы основного продукта составили 41% и 49%, соответственно. Бифункциональные катализаторы Ru-ГПК/ZrO₂ демонстрируют более высокую каталитическую активность, чем Ru-ГПК/Nb₂O₅. Значения выходов сорбитола в присутствии катализаторов 3%Ru-ГПК/Nb₂O₅ (450 °C и 550 °C), ниже на 16% и 13%, соответственно, по сравнению с 3%Ru-ГПК/ZrO₂ (450 °C и 550 °C). Одновременно наблюдалось снижение селективности образования побочного продукта маннитола с 15% до 11% в присутствии 3%Ru-ГПК/ZrO₂ и с 23% до 11% в присутствии 3%Ru-ГПК/Nb₂O₅. Конверсия целлюлозы, рассчитанная по концентрации общего

органического углерода в растворе, уменьшается с увеличением температуры прокаливания носителя, как для катализаторов на оксиде ниобия, так и для катализаторов на оксиде циркония.

Таблица 1

Текстуальные характеристики образцов катализаторов, размер наночастиц Ru, выходы продуктов реакции и селективность их образования в процессе гидролиза-восстановления целлюлозы

Катализатор	S_{Σ} , м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$D_{\text{пор}}$, нм	D_{Ru} , нм	Сорбитол		Маннитол		Глюкоза	
					S, %	Y, %	S, %	Y, %	S, %	Y, %
ZrO ₂	204	0,146	32	–	–	–	–	–	16	1
ГПК/ZrO ₂ (450 °С)	112	0,117	40	–	–	–	–	–	21	3
ГПК/ZrO ₂ (550 °С)	93	0,106	43	–	–	–	–	–	16	2
3%Ru-ГПК/ZrO ₂ (450 °С)	55	0,051	37	0,7	79	41	15	8	3	2
3%Ru-ГПК/ZrO ₂ (550 °С)	36	0,051	58	0,9	83	49	13	8	2	1
Nb ₂ O ₅	226	0,195	31	–	–	–	–	–	33	4
ГПК/Nb ₂ O ₅ (450 °С)	72	0,079	34	–	–	–	–	–	29	4
ГПК/Nb ₂ O ₅ (550 °С)	35	0,066	48	–	–	–	–	–	26	5
3%Ru-ГПК/Nb ₂ O ₅ (450 °С)	65	0,065	39	0,9	66	25	23	9	5	<1
3%Ru-ГПК/Nb ₂ O ₅ (550 °С)	41	0,061	60	1,2	85	36	11	5	1	<1

S_{Σ} – удельная поверхность катализатора; V_{Σ} – суммарный объем пор; $D_{\text{пор}}$ – диаметр пор; D_{Ru} – размер частиц Ru; S – селективность образования продукта; Y – выход продукта.

Заключение. В работе приготовлены, исследованы физико-химическими методами анализа (адсорбция азота, ПЭМ, ИК, АЭС) и испытаны в процессе гидролиза-восстановления целлюлозы в сорбитол катализаторы состава 3%Ru-ГПК/ZrO₂ и 3%Ru-ГПК/Nb₂O₅. Установлено, что металл на поверхности находится в виде наночастиц. Все катализаторы обладают высокой стабильностью в реакционной среде. Показано, что среди изученных систем оптимальным является катализатор 3%Ru-ГПК/ZrO₂, прокаленный при 550 °С. В присутствии такого катализатора удается достигать 49% выхода сорбитола (селективность образования 83%).

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Программы фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН (V.46.4.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van Putten, R.-J., Van der Waal, J. C., De Jong, E., et al. Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources // Chemical Reviews. – 2013. – V. 113. – N 3. – P. 1499–1597.
2. Fukuoka A., Dhepe P. L. Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – V. 45. – P. 5161–5163.