

УДК 544.472.2; 547.458.8

**Разработка сульфированных катализаторов
на основе графитоподобного
углеродного материала сибунит
для гидролиза целлюлозы**

Н.В. Громов^{а,б,в*}, О.П. Таран^{а,г},

Д.А. Яценко^а, А.Б. Аюпов^а,

А. Лоппине-Серани^{б,в}, С. Амони^б, В.Е. Агабеков^д

^аИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Россия, 630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 5,

^бИнститут химии конденсированных материалов
Франция, 33608, Пессак, г. Бордо, ИЦНИ,

авеню доктора Швейцера, 87

^вУниверситет Бордо

Франция, 33405, Таланс, бульв. де ла Либерасион, 1, 351

^гНовосибирский государственный технический университет,
Россия, 630092, Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

^дИнститут химии новых материалов НАН Беларуси,
Беларусь, 220141, Минск, ул. Ф. Скорины, 36

Received 26.12.2013, received in revised form 18.01.2014, accepted 10.02.2014

Твердые кислотные катализаторы, предназначенные для переработки целлюлозы в востребованные химические соединения (глюкозу и 5-гидроксиметилфурфурол) в водной среде, готовили на основе графитоподобного углеродного материала «Сибунит-4» методом сульфирования дымящейся серной кислотой при различных температурах с последующей обработкой в воде при 180 °С. Катализаторы исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, кислотно-основного титрования. Изучение активности катализаторов в процессе гидролиза механически активированной микрокристаллической целлюлозы проводили при 180 °С и 1 МПа в инертной атмосфере. Основными продуктами процесса являются глюкоза и 5-гидроксиметилфурфурол с максимальными выходами до 46 и 22 %. Сравнение результатов исследования активности и устойчивости катализаторов показало, что наиболее перспективным является катализатор, сульфированный при 200 °С.

Ключевые слова: целлюлоза, углерод, сульфирование, гидролиз, глюкоза, 5-гидроксиметилфурфурол.

Введение

Постепенное истощение запасов органических полезных ископаемых, которые являются основным сырьем химической промышленности, приводит к необходимости разработки новых процессов получения химических веществ из возобновляемого растительного сырья [1]. Лигноцеллюлозная биомасса представляется перспективным сырьем не только для энергетики и топливной промышленности, но и для производства востребованного и перспективного химического сырья: так называемых *platform molecules*, т.е. базовых молекул-платформ, а именно глюкозы и ряда ее производных, таких как 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), глюконовая, леулиновая, 2,5-фурандикарбоновая кислоты и др. [2-12]. Более того, выращивание биомассы и её использование в промышленности и энергетике позволяет преодолеть проблему парникового эффекта, вызванную накоплением в атмосфере углекислого газа, выделяемого при переработке ископаемого сырья [2-12]. Основным компонентом лигноцеллюлозной биомассы является целлюлоза, содержание которой может достигать 60 % [13-14]. К настоящему времени предложены различные подходы получения *platform molecules* из целлюлозы путем гидролиза в различных условиях и в присутствии различных типов катализаторов (химических и биологических) [15-19]. Кислотный гидролиз в водной среде представляется наиболее перспективным подходом благодаря низкой стоимости растворителя, а также высоким скоростям процессов. Однако применение растворов кислот для гидролиза приводит к уменьшению сроков службы оборудования в результате коррозии, образованию значительных объемов экологически опасных отходов и вызывает трудности в отделении катализатора от реакционной смеси. Использование твердых кислотных катализаторов для гидролиза целлюлозы позволит решить указанные проблемы.

Сравнительные исследования различных типов предложенных на текущий момент твердых кислотных катализаторов гидролиза биополимеров, таких как чистых и сульфатированных оксидов кремния, алюминия и циркония, цеолитов, активированных уголей, показывают, что углеродные материалы проявляют максимальную активность [20-23]. Например, А. Онда и соавторы приводят сравнение широкого ряда твердых кислотных катализаторов. Каталитическая активность сульфированного угля в несколько раз превышает активность других кислотных катализаторов, а выходы глюкозы в присутствии сульфированного углеродного материала достигают 40 % [21, 22]. Важно отметить, что чистый немодифицированный углеродный материал не проявляет существенной активности.

Наиболее распространенным методом увеличения кислотности углеродных материалов признана обработка серной кислотой, позволяющая нанести на поверхность сульфогруппы [20-26]. Условия обработки углей серной кислотой (температура, время контакта и концентрация серной кислоты) оказывают существенное влияние на свойства полученных катализаторов. Например, увеличение температуры сульфирования ведет к росту содержания сульфогрупп на поверхности материала и, как следствие, к росту активности катализаторов. Однако при более высоких температурах происходит разрушению текстуры активированных углей из-за про-

цессов глубокого окисления углерода [23]. Недостаточная механическая прочность, а следовательно, и стабильность активированных углей служат препятствием на пути их практического применения в процессах гидролиза целлюлозы, которые протекают в жестких гидротермальных условиях.

Решением проблемы стабильности может стать разработка кислотных катализаторов на основе графитоподобного мезопористого углеродного материала серии «Сибунит» [27-28]. Благодаря своей достаточно развитой поверхности сибуниты являются хорошими адсорбентами и носителями для катализаторов, а благодаря высокой прочности и мезопористости – весьма подходящими катализаторами для процессов жидкофазного окисления [29-33]. Однако подбор оптимальных параметров сульфирования необходимо проводить для каждого конкретного типа углеродного материала, так как результаты обработки очень зависят от текстурных свойств конкретных типов углеродных материалов.

Целью данной работы была разработка на основе мезопористого графитоподобного углеродного материала серии «Сибунит» («Сибунит-4») стабильных, высокоактивных и селективных по отношению к образованию востребованных органических соединений (глюкозы и 5-ГМФ) твердых кислотных катализаторов гидролиза целлюлозы. Для получения катализаторов, обладающих указанными свойствами, проведен поиск оптимальных условий сульфирования «Сибунита-4», исследованы текстурные и кислотные свойства приготовленных образцов катализаторов, а их каталитические испытания в процессе гидролиза механически активированной целлюлозы.

Материалы и методы

В данной работе без предварительной очистки в качестве стандартов ВЭЖХ анализа использовали следующие химические реактивы марки «чда»: H_2SO_4 (Криохим), NaOH (Panreac), целлюлоза (фракция < 0,10 мм, ЗАО «Вектон», Санкт-Петербург), 5-гидроксиметилфурфурол, D-фруктоза (Sigma-Aldrich), D-манноза (Sigma-Aldrich), D-глюкоза («Реахим», Москва), D-целлобиоза (Alfa Aesar), леулиновая кислота (Acros Organics). Аргон (99,998 %, ГОСТ 10157-70, ОАО «Сибтехгаз», Новосибирск, Россия) применяли в качестве инертного газа в реакторе. Вода, очищенная на установке Milli-Q, (Millipore, Франция), использовалась для приготовления всех растворов.

Активацию целлюлозы проводили в планетарной мельнице «Активатор-4М» (ЗАО «Активатор», г. Новосибирск, Россия). Условия активации: объем барабана 1300 мл, масса целлюлозы 50 г, масса шаров 200 г, диаметр шаров 10 мм, ускорение мелющих тел 75 g, время активации 10 мин.

Измерение размера частиц целлюлозы проводили с помощью оптического микроскопа «Биомед-5» (ООО «Биомед-М», г. Москва, Россия), оснащенного цифровой фотокамерой. Средний диаметр частиц целлюлозы определяли для каждого образца вычислением среднего значения из диаметров около 100 частиц, наблюдаемых на микрофотографиях.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 (Германия) с использованием излучения CuK_{α} ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) при сканировании по точкам с интервалом 0.05° в диапазоне 2θ от 10 до 40° . Дифрактограммы раскладывали на отдельные пики (101, 10 $\bar{1}$, 021, 002, 040 и аморфной целлюлозы) с углами 2θ , равными: 15,2 16,8, 20,6 22,7 34,1 и 21,5

соответственно [34]. Степень кристалличности целлюлозы рассчитывали как отношение суммы площадей пиков кристаллической целлюлозы к суммарной площади всех пиков.

Определение влажности активированной целлюлозы проводили согласно методике ГОСТ 16932-82 (Россия) при температуре 103 ± 2 °С.

Образцы сульфированных кислотных углеродных катализаторов готовили из коммерческого мезопористого углеродного материала «Сибунит-4» (Институт проблем переработки углеводов, г. Омск) путем сульфирования в концентрированной дымящейся серной кислоте по методике, разработанной с использованием материалов работы [23]. Навеску 1 г «Сибунита-4» и 15 мл дымящейся H_2SO_4 помещали в колбу, снабженную обратным холодильником, которую нагревали до требуемой температуры сульфирования. Температуру поддерживали в течение 10 ч. Полученный образец отделяли от серной кислоты декантацией, промывали горячей водой до постоянного значения рН промывных вод и сушили на воздухе. Для удаления плохо закрепленных поверхностных групп образцы обрабатывали в гидротермальной среде при 190 °С и интенсивном перемешивании в течение 3 ч, после чего вновь отмывали до постоянного рН, сушили при 150 °С.

Текстурные характеристики образцов исследовали по изотермам адсорбции N_2 при 77 К на установке ASAP-2400 (Micromeritics, США). Все образцы предварительно дегазировали в вакууме при 130–150 °С. Площадь поверхности рассчитывали по модели БЭТ и уравнению STSA, а также сравнительным методом (в качестве стандарта использовали уголь Cabot BP 280). Распределение пор по размеру оценивали на основании расчетов методами QSDFT и NLDFT.

Концентрации сильных кислотных групп: фенольных, лактонных, карбоксильных и сульфогрупп – на поверхности углеродных катализаторов определяли кислотно-основным титрованием гидроксидом натрия [27, 28]. Для этого углеродный материал (0,5 г) суспендировали в 20 мл 0,2 М раствора гидроксида натрия и выдерживали в течение ночи, затем отфильтровывали. Из раствора отбирали аликвоту 5 мл, которую добавляли к 25 мл 0,1 М HCl, для нейтрализации непрореагировавшей щелочи. Полученный раствор анализировали методом титрования 0,2 М раствором NaOH на автоматическом титраторе АТР-02 («Аквилон», Россия). Проводили три параллельных измерения, а результаты усредняли. Количество кислотных групп на поверхности определяли из разницы между количеством щелочи, израсходованным на холостое измерение и титрование углеродных образцов.

Гидролиз целлюлозы проводили при температуре 180 °С и давлении аргона 1 МПа в автоклаве высокого давления (Autoclave Engineers, USA) при интенсивном перемешивании (1500 об/мин) механической мешалкой типа пропеллер с магнитным приводом. Содержание целлюлозы и катализатора составляло 10 г/л. Навески целлюлозы и катализатора помещали в реактор, добавляли 45 мл воды, реактор закрывали, промывали аргоном 6 раз и начинали нагрев реакционной смеси. После достижения температуры 180 °С (время достижения этой температуры составляет примерно 30 мин.) отбирали нулевую пробу. В ходе реакции из автоклава периодически (через 1, 2, 3 и 5 ч) отбирали пробы реакционной смеси для анализа.

Анализ продуктов реакционной смеси проводили методом ВЭЖХ на хроматографе Shimadzu Prominence LC-20, оборудованном рефрактометрическим и диодноматричным детекторами и колонкой Rezex RPM-Monosaccharide Pb^{2+} (Phenomenex, 300 мм * 7,8 мм), термо-

статированной при 70 °С. Деионизированная вода (Milli-Q) использовалась в качестве элюента и подавалась со скоростью 0,6 мл/мин.

Результаты и обсуждение

Целлюлоза является линейным гомополимером глюкозы, связанной β -1,4-гликозидными связями, со степенью полимеризации до 20000. Между полимерными молекулами образуется множество водородных связей, поэтому целлюлоза представляет собой аморфно-кристаллическое вещество, в котором в продольном направлении наряду со структурами с трехмерным дальним порядком (кристаллитами длиной до 220 нм) сохраняются аморфные области. Благодаря кристаллической структуре целлюлоза химически устойчивое соединение, нерастворимое в воде, что затрудняет её переработку [16]. В процессе переработки целлюлозы методом гидролиза в первую очередь необходимо разрушить ее кристаллическую структуру, для чего требуются довольно жесткие условия проведения процесса (температура 200 °С и выше, большие концентрации кислотных катализаторов и длительное время). Однако предварительная механическая активация целлюлозы, разрушающая кристаллическую структуру, позволяет заметно сократить время реакции каталитического гидролиза и/или снизить температуру и поэтому представляется перспективным методом предобработки целлюлозы [16].

В данной работе была использована микрокристаллическая целлюлоза для хроматографии. Размер частиц целлюлозы по данным микроскопического исследования составил (43 ± 4) мкм (табл. 1). Степень кристалличности данного вида целлюлозы по результатам рентгенофазового анализа равнялась 92 % (рис. 1). Информация о размерах первичных кристаллитов целлюлозы была получена в результате детального исследования рентгенограмм. Ширина пиков 1-10, 110, 012 и 200 составляет от 1,5 до 2,7° по 2θ , что соответствует ОКР по формуле Шеррера [29, 30] от 3 до 6 нм. Ширина пика 004 около 0,7°, что соответствует размеру 13 нм. Таким образом, частицы имеют вытянутую форму в направлении 001.

Механическая активация микрокристаллической целлюлозы была проведена в планетарной мельнице в течение 10 мин. Исследование образцов после механической активации методом оптической микроскопии показало уменьшение размера частиц до 5 ± 4 мкм. На рентгенограмме образца наблюдается размывание и уменьшение интенсивности пиков 1-10, 110, 012, 200 и 004, характерных для кристаллической структуры целлюлозы, и появление аморфного гало при 2θ , равном 21,5° (рис. 1). То есть дифракционная картина образца имеет существенные отличия от рентгенограммы образца по набору, положению и ширине пиков (характер дифракции свойствен «рентгеноаморфным» объектам, ОКР не более 3 нм). Степень кристалличности

Таблица 1. Параметры целлюлозы: средний размер частиц и содержание несвязанной воды

№ п/п	Образец целлюлозы	$\langle d \rangle^*$, мкм	Влажность W, %	Коэффициент сухости $K_{\text{сух}}$
1	Целлюлоза микрокристаллическая	43 ± 4	5,70	0,943
2	Целлюлоза, размолотая в планетарной мельнице	5 ± 4	3,52	0,965

* $\langle d \rangle$ – средний размер частиц целлюлозы.

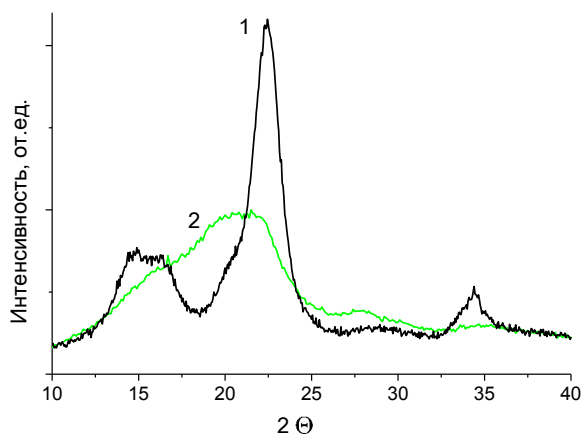


Рис. 1. Рентгенограммы микрокристаллической целлюлозы до (1) и после (2) размола в планетарной мельнице

образца, оцененная по методике [34], составила около 30 %. Таким образом, метод активации микрокристаллической целлюлозы можно признать эффективным.

Известно, что биомасса, в том числе и целлюлоза, содержит в своем составе несвязанную воду, количество которой может достигать достаточно высоких значений, внося существенный вклад в массу навески субстрата и, как следствие, занижая выходы конечных продуктов. Для определения реального содержания твердого субстрата в образцах микрокристаллической и аморфной целлюлозы было проведено определение влажности по стандартной методике (ГОСТ 16932-82). Результаты исследования образцов целлюлозы, представленные в табл. 1, свидетельствуют о том, что при механической активации происходит удаление около половины остаточной воды, возможно, из-за нагревания субстрата в механической мельнице. Выходы продуктов реакции рассчитывались на массу твердого субстрата с учетом определенной влажности образца целлюлозы.

Для приготовления всех катализаторов гидролиза целлюлозы использовалась фракция углеродного материала «Сибунит-4» с размером частиц 56 – 94 мкм. Площадь поверхности исходного немодифицированного углеродного материала, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота, составила 379 м²/г, а содержание кислотных групп, оттитрованных щелочью (фенольных, лактонных и карбоксильных), – 0,042 ммоль г⁻¹ (табл. 2).

Для увеличения кислотности «Сибунита-4» нами было проведено сульфирование углеродного материала дымящейся серной кислотой при различных температурах (80, 150, 200 и 250 °С), образцы обозначены С-S80, С-S150, С-S200, С-S250 соответственно. Нашей задачей было определение оптимальной температуры обработки окислителем, позволяющей закрепить наибольшее количество групп без существенного изменения морфологии угля. Результаты исследования образцов сульфированных углей методом низкотемпературной адсорбции азота (табл. 2) показали, что сульфирование при температурах менее 200 °С включительно не приводит к значительному уменьшению площади поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$). При температуре 250 °С наблюдается уменьшение величины $S_{\text{ВЕТ}}$ на ~30 %, а также более чем трехкратное уменьшение объема мезопор по сравнению с другими сульфированными образцами и исходным сибунитом.

Таблица 2. Текстуальные характеристики образцов «Сибунита-4» по данным низкотемпературной адсорбции N₂ и концентрации кислотных групп на поверхности, определенные методом кислотно-основного титрования

Образец	S _{ВЕТ} , м ² /г	V _{мезопор} , см ³ /г	C _{кисл.групп} , ммоль/г	C _{кисл.групп} , ммоль/м ²
С	379	0.213	0.042	1.0·10 ⁻⁴
С-80	344	0.200	0,14	4.1·10 ⁻⁴
С-150	360	0.222	0.32	8.8·10 ⁻⁴
С-200	400	0.240	0.40	10.0·10 ⁻⁴
С-250	221	0.069	0.62	26.8·10 ⁻⁴

том, что свидетельствует о разрушении текстуры углеродного материала, видимо, в результате схлопывания мезопор.

Для определения суммарного содержания поверхностных фенольных, лактонных, карбоксильных и сульфогрупп было проведено титрование образцов NaOH (табл. 2). Содержание кислотных групп в сульфированных образцах после гидротермальной обработки и отмывки водой увеличивается с увеличением температуры сульфирования и в 3–15 раз превышает содержание кислотных групп в исходном «Сибуните-4». Максимальное количество кислотных групп (0,62 ммоль/г_{катализатора}) содержит С-S250. Концентрации кислотных групп в расчете на площадь поверхности для образцов С-S200 и С-S250 (1,0 и 2,7 мкмоль/м² соответственно) оказались сопоставимы с концентрациями кислотных групп на активированных углях, описанных в литературе (от 1,1 до 2,0 мкмоль/м²) [21-23].

Каталитические свойства приготовленных твердых кислотных катализаторов были исследованы в гидротермальной деполимеризации механически активированной целлюлозы в автоклаве при температуре 180 °С в атмосфере аргона. Анализ реакционных смесей проводили методом ВЭЖХ. Результаты экспериментов приведены в табл. 3, в которой для сравнения показаны выходы продуктов гидролитической переработки целлюлозы в присутствии разбавленной серной кислоты. Эксперименты в присутствии чистого несulfированного сибунита не выявили заметной его каталитической активности. В присутствии всех сульфированных катализаторов основными продуктами реакции являются глюкоза и продукт ее дегидратации 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ). Кинетические кривые накопления целевых продуктов представлены на рис. 2 и рис. 3. Кроме того, на хроматограммах наблюдаются пики целлобиозы, маннозы, фруктозы и фурфурола. Продукты разложения 5-ГМФ в кислой водной среде – левулиновая и муравьиная кислоты – зафиксированы не были. Стабильность образующегося ценного продукта 5-ГМФ в присутствии твердых кислотных катализаторов в отличие от растворимых кислотных катализаторов, в присутствии которых 5-ГМФ быстро разрушается до левулиновой и муравьиной кислот, является весьма важным результатом данной работы (рис. 3). Стабильность 5-ГМФ может свидетельствовать о преимущественно гетерогенном механизме катализа сульфированными углеродными материалами, включающем промежуточные стадии адсорбции субстратов и интермедиатов на поверхности углеродного катализатора. В присутствии образца С-S200 были зафиксированы максимальные выходы глюкозы и 5-ГМФ, которые составили 45,9 и 21,5 % после 2 и 5 ч реакции соответственно (табл. 3). Во всех экспериментах с

Таблица 3. Выходы продуктов гидролитической переработки целлюлозы в присутствии твердых кислотных катализаторов. Условия процесса: масса целлюлозы 450 мг, масса катализатора 450 мг, объем воды 45 мл, перемешивание 1500 об/мин, температура 180 °С

Катализатор*	Глюкоза**		5-ГМФ**		Выходы, %***							
	Выход, %	t, ч	Выход, %	t, ч	Целлобиоза	Глюкоза	Фруктоза	Манноза	5-ГМФ	Фурфурол	Муравьиная к-та	Левулиновая к-та
С	0	5	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
С-S80	12.1	3	9.3	3	0	5.8	0.5	2.6	8.7	0	0	0
С-S150	33.5	2	17.0	5	1.2	23.5	3.6	4.0	17.0	1.5	0	0
С-S200	45.9	2	21.5	5	1.0	18.9	6.0	9.7	21.5	5.9	0	0
С-S250	35.9	2	19.0	5	1.1	26.7	7.5	9.0	19.0	1.4	0	0
H ₂ SO ₄	52.0	0.25	-	-	-	11.4	-	-	-	-	5.4	26.6

*список катализаторов: С – чистый несulfированный сибунит-4; С-S150 – сибунит-4, сульфированный при 150 °С; С-S200 – сибунит-4, сульфированный при 200 °С; С-S250 – сибунит-4, сульфированный при 250 °С; H₂SO₄ – 0,02 М серная кислота.

** Указаны времена достижения максимальных выходов глюкозы и 5-ГМФ соответственно.

*** Указаны выходы продуктов после 5 ч реакции.

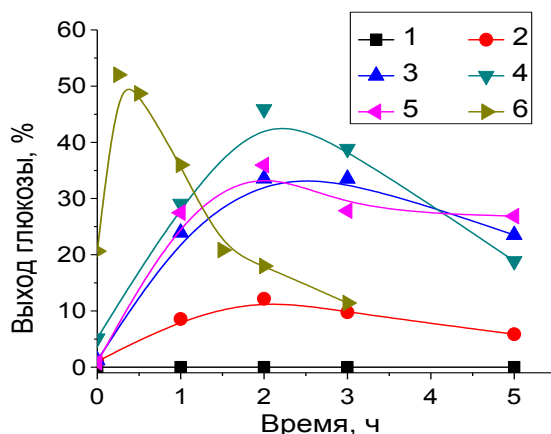


Рис. 2. Кинетические кривые накопления глюкозы в процессе деполимеризации целлюлозы в присутствии катализаторов: С (1), С-S80 (2), С-S150 (3), С-S200 (4), С-S250 (5), 0,02 М H₂SO₄ (6). Условия процесса: масса целлюлозы 450 мг, масса катализатора 450 мг, объем воды 45 мл, перемешивание 1500 об/мин, температура 180 °С

увеличением времени гидролиза с 2 до 5 ч наблюдается снижение выходов глюкозы в несколько раз, что объясняется превращением глюкозы в 5-ГМФ в ходе реакции дегидратации (табл. 3). Интересно отметить, что максимальные выходы целевых продуктов реакции – глюкозы и 5-ГМФ – возрастают при переходе от образца С-S150 к С-S200, что может быть объяснено ростом количества кислотных групп на поверхности. Однако в присутствии катализатора С-S250 выходы меньше, чем в присутствии С-S200, несмотря на заметно более высокую концентрацию

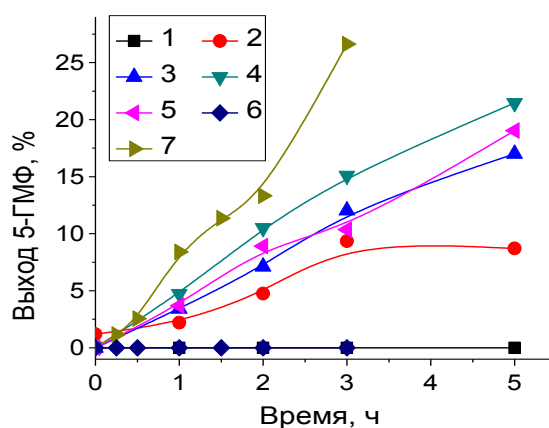


Рис. 3. Кинетические кривые накопления 5-гидроксиметилфурфура в процессе деполимеризации целлюлозы в присутствии катализаторов: С (1), С-S80 (2), С-S150 (3), С-S200 (4), С-S250 (5), 0,02 М H_2SO_4 (6). (7) – кинетическая кривая накопления левулиновой кислоты в присутствии 0,02 М H_2SO_4 . Условия процесса: масса целлюлозы 450 мг, масса катализатора 450 мг, объем воды 45 мл, перемешивание 1500 об/мин, температура 180 °С

кислотных групп на поверхности катализатора С-S250 (табл. 3). Однако для объяснения этого феномена необходимы дополнительные кинетические исследования. Отдельные исследования будут осуществлены для оптимизации условий проведения процесса для получения целевых продуктов (глюкозы и 5-ГМФ).

Сопоставление результатов исследования каталитической активности и стабильности текстуры сульфированных углеродных катализаторов на основе графитоподобного углеродного материала «Сибунит-4» позволяет сделать вывод о том, что среди изученных образцов наиболее перспективным представляется «Сибунит-4», обработанный серной кислотой при 200 °С (образец С-S200), благодаря стабильности текстуры, высокому содержанию кислотных групп и наибольшим выходам целевых продуктов.

Заключение

Проведены исследования, направленные на разработку на основе мезопористого графитоподобного углеродного материала серии «Сибунит» («Сибунит-4») стабильных, высокоактивных и селективных по отношению к востребованным органическим соединениям (глюкоза и 5-ГМФ) твердых кислотных катализаторов гидролиза целлюлозы. Катализаторы, полученные путем сульфирования «Сибунит-4» при различных температурах, и несulfированный углеродный материал изучены методами низкотемпературной адсорбции N_2 и кислотно-основного титрования гидроксидом натрия, их каталитические свойства исследованы в процессе гидролиза механически активированной микрокристаллической целлюлозы.

Обнаружено, что обработка «Сибунит-4» при температуре выше 200 °С ведет к существенному разрушению текстуры материала, при более низких температурах текстура не меняется. Количество кислотных групп на поверхности увеличивается с ростом температуры обработки.

Обнаружена каталитическая активность сульфированных материалов, в то время как чистый углерод не проявил заметной активности в гидролизе целлюлозы. Основными продуктами реакции были глюкоза и 5-гидроксиметилфурфурол. 5-ГМФ в исследованных реакционных условиях стабилен и не подвергается дальнейшему разложению в левулиновую кислоту. Максимальный выход 5-ГМФ составил 21,5 %.

Можно заключить, что среди изученных образцов наиболее перспективным представляется «Сибунит-4», подвергнутый обработке серной кислотой при 200 °С (образец С-S200) благодаря стабильности структуры, высокому содержанию кислотных групп и максимальным выходам целевых продуктов.

Благодарности

Финансовая поддержка исследований частично осуществлялась Российским фондом фундаментальных исследований (грант 12-03-93116-НЦНИЛ_а), грантом Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-1183.2014.3, Российско-французским научным объединением «Биомасса». Н.В. Громов выражает отдельную благодарность посольству Франции в России за аспирантскую стипендию.

Список литературы

1. Okkerse C., van Bekkum H. From fossil to green. // *Green. Chem.* 1999. V. 1. P. 107-114.
2. Chheda J. N., Dumesic J. A. An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates // *Catal. Today.* 2007. V. 123. P. 59-70.
3. Chheda J. N., Huber G. W., Dumesic J. A. Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 7164-7183.
4. Gallezot P. Catalytic Conversion of Biomass: Challenges and Issues // *ChemSusChem.* 2008. V. 1. P. 734-737.
5. Gallezot P. Conversion of biomass to selected chemical products // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 1538-1558.
6. Rubin E. M. Genomics of cellulosic biofuels // *Nature.* 2008. V. 454. P. 841-845.
7. Centi G., Lanzafame P., Perathoner S. Analysis of the alternative routes in the catalytic transformation of lignocellulosic materials // *Catal. Today.* 2011. V. 167. P. 14-30.
8. Ma L., Wang T., Liu Q., Zhang X., Ma W., Zhang Q. A review of thermal-chemical conversion of lignocellulosic biomass in China // *Biotechnology Advances.* 2012. V. 30. P. 859-873.
9. Menon V., Rao M. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept // *Progress in Energy and Combustion Science.* 2012. V. 38. P. 522-550.
10. Wettstein S. G., Alonso D. M., Gürbüz E. I., Dumesic J. A. A roadmap for conversion of lignocellulosic biomass to chemicals and fuels // *Current Opinion in Chemical Engineering.* 2012. V. 1. P. 218-224.
11. Alonso D. M., Bong J. Q., Dumesic J. A. Catalytic conversion of biomass to biofuels // *Green Chemistry.* 2010. V. 12. P. 1493-1513.
12. Weng G., Xu Y., Xu Zh., Tian Zh. Direct conversion of cellulose into hydrogen by aqueous-phase reforming process // *Catalysis Communications.* 2010. V. 11. P. 522-526.

13. Deutschmann R., Dekker R. F. H. From plant biomass to bio-based chemicals: Latest developments in xylan research // *Biotechnology Advances*. 2012. V. 30. P. 1627–1640.
14. Ruppert A. M., Weinberg K., Palkovits R. Hydrogenolysis Goes Bio: From Carbohydrates and Sugar Alcohols to Platform Chemicals // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 2564–2601.
15. Zhang Y. P., Lynd L. R. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: Noncomplexed cellulase systems // *Biotechnol. Bioeng.* 2004. V. 88. P. 797–824.
16. Polysaccharides: structural diversity and functional versatility, second edition, S Dumitriu (ed.) Marcell Dekker, New York, 2005. Polysaccharides. structural diversity and functional versatility. Second edition / Severian Dumitriu – New York: Marcel Dekker, 2005. – p. 41 – 64.
17. Sasaki M., Fang Z., Fukushima Y., Adschiri T., Arai K. Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. V. 39. P. 2883–2890.
18. Zhao Y., Lu W. J., Wang H. T. Supercritical hydrolysis of cellulose for oligosaccharide production in combined technology // *Chemical Eng. J.* 2009. V. 150. P. 411-417.
19. Sinağ A., Gülbay S., Uskan B., Güllü M. Comparative studies of intermediates produced from hydrothermal treatments of sawdust and cellulose // *Journal of Supercritical Fluids*. 2009. V. 50. P. 121–127.
20. Suganuma, S., Nakajima K., Kitano M., Yamaguchi D., Kato H., Hayashi S., Hara M. Hydrolysis of Cellulose by Amorphous Carbon Bearing SO₃H, COOH, and OH Groups // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 12787-12793.
21. Onda A., Ochi T., Yanaqisawa K. Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts // *Green Chem.* 2008. V. 10. P. 1033–1037.
22. Onda A., Ochi T., Yanagisawa K. Hydrolysis of Cellulose Selectively into Glucose Over Sulfonated Activated-Carbon Catalyst Under Hydrothermal Conditions // *Top. Catal.* 2009. V. 52. P. 801-807.
23. Pang J., Wang A., Zheng M., Zhang T. Hydrolysis of cellulose into glucose over carbons sulfonated at elevated temperatures // *Chem. Comm.* 2010. V. 46. P. 6935-6937.
24. Guo H., Qi X., Li L., Smith R. L. Hydrolysis of cellulose over functionalized glucose-derived carbon catalyst in ionic liquid // *Bioresource Technology*. 2012. V. 116. P. 355–359.
25. Dora S., Bhaskar Th., Singh R., Naik D. V., Adhikari D. K. Effective catalytic conversion of cellulose into high yields of methyl glucosides over sulfonated carbon based catalyst // *Bioresource Technology*. 2012. V. 120. P. 318–321.
26. Li S., Gu Zh., Bjornson B. E., Muthukumarappan A. Biochar based solid acid catalyst hydrolyze biomass // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2013. V. 1. P. 1174–1181.
27. Patent US 4978649 United States of America, Porous carbonaceous material / Surovikin V. F., Plaxin G. V., Likholobov V. A., Tiunova L. J. – published on 18.12.1990.
28. Likholobov V. A. in: Centi G., Wichterlová B., A.T. Bell (Eds.), *Catalysis by unique metal ion structures in solid matrices from science to application*. NATO science series. II. Mathematics, Physics and Chemistry, Vol 13, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2001, P. 295-306.
29. Ayusheev A. B., Taran O. P., Seryak I. A., Podyacheva O. Y., Descorme C., Besson M., Kibis L. S., Boronin A. I., Romanenko A. I., Ismagilov Z. R. Parmon V. Ruthenium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers for the catalytic wet air oxidation of phenol // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. V. 146. P. 177-185.

30. Bonarowska M., Pielaszek J., Semikolenov V. A., Karpiński Z. Pd Au/Sibunit Carbon Catalysts: Characterization and Catalytic Activity in Hydrodechlorination of Dichlorodifluoromethane (CFC-12) // *Journal of Catalysis*. 2002. V. 209. N 2. P. 528-538.
31. Dobrynkin N. M., Batygina M. V., Noskov A. S., Tsyrlunikov P. G., Shlyapin D. A., Schegolev V. V., Astrova D. A., Laskin B. M. Catalysts Ru CeO₂/Sibunit for catalytic wet air oxidation of aniline and phenol // *Topics in Catalysis*. 2005. V. 33. N 1-4. P. 69-76.
32. Madsen A. T., Rozmys-Bowicz B., Mäki-Arvela P., Simakova I. L., Eränen K., Murzin D. Y., Fehrmann R. Deactivation in Continuous Deoxygenation of C18-Fatty Feedstock over Pd/Sibunit // *Topics in Catalysis*. 2013. V. 56. N 9-10. P. 714-724.
33. Simakova O. A., Simonov P. A., Romanenko A. V., Simakova I. L. Preparation of Pd/C catalysts via deposition of palladium hydroxide onto Sibunit carbon and their application to partial // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 2008. V. 95. N 1. P. 3-12.
34. Park S., Baker J.O., Himmer M. E., Parina P. A., Johnson D. K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulose performance // *Biotechnology for fuels*. 2010. V. 3. P. 10-20.
35. Boehm H. P. Chemical Identification of Surface Groups // *Adv. Catal.* 1966. V. 16. P. 179-274.
36. Toles C. A., Marshall W. E., Johns M. M. Granular activated carbons from nutshells for the uptake of metals and organic compounds // *Carbon*. 1997. V. 35. P. 1407-1414.
37. Scherrer, P., Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, 1918. 2: p. 98-100.
38. Guinier, A., *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies* 1963: W. H. Freeman and Company.

Development of Sulfonated Catalysts Based on Graphite-Like Carbon Sibunit for Cellulose Hydrolysis

**Nikolay V. Gromov^{a,b,c},
Oxana P. Taran^{a,d}, Dmitriy A. Yatsenko^a,
Artem B. Ayupov^a, Anne Loppinet-Serani^{b,c},
Cyril Aymonier^b and Vladimir E. Agabekov^e**

^a*Boriskov Institute of Catalysis,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
5 Lavrentieva, Novosibirsk, 630090, Russia*

^b*Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux,
CNRS, 87 av. du Dr Schweitzer, 33608, Pessac, France*

^c*Universite Bordeaux
1, 351 Cours de la Liberation, 33405, Talence, France*

^d*Novosibirsk State Technical University,
20 pr. K. Marx, Novosibirsk, 630092, Russia*

^e*Institute of Chemistry of New Materials NAS of Belarus
36 F. Skorina Str., Minsk, 220141, Belarus*

Solid acidic catalysts for the processing of cellulose in the value-added chemical (glucose and 5-hydroxymethylfurfural) in aqueous media were prepared on the basis of graphite-like carbon «Sibunit - 4» using sulfonation by sulfuric acid at different temperatures, followed by treatment in water at 180 °C. Prepared catalysts were characterized by low-temperature nitrogen adsorption and acid-base titration. Testing of catalytic activity in the hydrolysis of the mechanically activated microcrystalline cellulose was carried out at 180 °C and 1 MPa of argon. The main products of the process are glucose and 5-hydroxymethylfurfural with yields up to 46 and 22 mol. %. Comparison of the results of the activity and stability of catalysts showed that the most promising is the catalyst sulfated at 200 °C.

Keywords: cellulose, carbon, sulfonation, hydrolysis, glucose, 5-hydroxymethylfurfural.
