

УДК 676.017.2

**Влияние механической и химической активации
микrokристаллической целлюлозы
на ее строение и реакционную способность
в гидролизе с твердым кислотным
катализатором SBA-15**

**Б.Н. Кузнецов^{а,б*}, О.В. Яценкова^а,
А.И. Чудина^а, А.М. Скрипников^а,
С.А. Козлова^а, Н.В. Гарынцева^а, Н.В. Чесноков^{а,б}**
*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН,
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 24
^бСибирский федеральный университет,
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Received 04.10.2013, received in revised form 22.11.2013, accepted 15.01.2014

Изучено влияние различных способов активации микrokристаллической целлюлозы (МКЦ) на ее строение и реакционную способность в реакции гидролиза при температуре 150 °С в присутствии кислотно-модифицированного катализатора SBA-15. Наиболее высокие значения конверсии целлюлозы (70–82 % мас.) и выхода глюкозы (27–37,5 % мас.) достигнуты при гидролизе МКЦ после ее размола в шаровой мельнице, а также после механической активации в АГО-2 МКЦ, обработанной раствором щелочи с мочевиной. Эти способы активации снижают степень полимеризации МКЦ и индекс ее кристалличности.

Ключевые слова: микrokристаллическая целлюлоза, активация, механическая, химическая, каталитический гидролиз, SBA-15, глюкоза.

Введение

Целлюлоза является основным компонентом лигноцеллюлозной биомассы, кислотным гидролизом которой получают такие ценные химические соединения, как глюкоза, фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол и левулиновая кислота, растворимые олигосахариды и др. [1, 2].

Процессы гидролиза целлюлозы традиционно осуществляются с использованием катализаторов на основе минеральных кислот. В промышленных процессах гидролиза целлюлозно-

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: inm@icct.ru, Yatsenkova@icct.ru

го сырья применяют преимущественно серную кислоту [3]. Недостатки применения серно-кислотного катализатора связаны с токсичностью и коррозионной активностью H_2SO_4 , а также с проблемами ее регенерации [4].

В настоящее время интенсивно исследуются возможности применения в реакциях гидролиза целлюлозы взамен коррозионно-активных и экологически опасных минеральных кислот, твердых кислотных катализаторов, таких как кислые цеолиты [5], сульфатированный углерод [6], мезопористые силикаты, модифицированные сульфоновыми кислотами [7–9]. Во многих работах было показано, что замена растворимых кислотных катализаторов на твердые позволяет решать проблему отделения продуктов реакции от катализатора и обеспечивать его многократное использование [10–17].

Однако при гетерогенно-каталитическом гидролизе целлюлозы трудно обеспечить эффективный контакт твердого катализатора с твердым реагентом. В этой связи особый интерес представляет разработка способов перевода целлюлозы в растворимое или наноразмерное состояние. Решение задачи получения растворов целлюлозы, пригодных для каталитической переработки, осложнено не только весьма ограниченным количеством растворителей, способных перевести целлюлозу в растворимое состояние, но и их отравляющим действием на катализатор. К настоящему времени имеются только немногочисленные примеры гетерогенно-каталитического гидролиза растворенной целлюлозы [18, 19]. Проблеме активации целлюлозы для повышения ее реакционной способности в кислотном гидролизе за счет снижения степени ее полимеризации и кристалличности посвящено гораздо больше публикаций [20–23].

Повышение эффективности процесса гидролиза целлюлозы может достигаться путем ее механической и химической активации. При этом возрастает реакционная способность целлюлозы в гидролизе и увеличивается селективность по основному целевому продукту – глюкозе.

В настоящей работе сопоставлено влияние механических, химических и комбинированных способов активации микрокристаллической целлюлозы на ее структуру и реакционную способность в гидролизе в присутствии кислотного-модифицированного мезопористого катализатора SBA-15.

Экспериментальная часть

Характеристика исходных материалов

В работе использовали микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) марки Vivapur®101 со средней степенью полимеризации 350, степенью кристалличности 0,75.

В качестве катализатора гидролиза целлюлозы применяли мезопористый материал SBA-15, модифицированный внедрением в его структуру групп $-SO_3H$ методом соконденсации [24]. Мезопористый SiO_2 (SBA-15) предварительно сушили в течение 3 ч при температуре 120 °С. Растворяли 4 г триблоксополимера Pluronic P123 при комнатной температуре в 125 г HCl 1,9 М и выдерживали при перемешивании в течение 45 мин до добавления 3-меркаптопропилтриметоксисилана (МРТМС). После нагревания до 40 °С добавляли смесь 37 ммоль (7,7 г) тетраэтоксисилана (ТЕОС) и 10 % мас. МРТМС относительно ТЕОС. Реакционную смесь перемешивали в течение 20 ч при 40 °С. Далее в том же сосуде проводилась гидротермальная обработка в течение 48 ч при 80 °С в статических условиях. Затем продукт фильтровали и высушивали

Таблица 1. Текстурные характеристики модифицированного SBA-15

Исходный и модифицированный материал	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$\langle d \rangle_{\text{пор}}$, нм
Исходный SBA-15	550	0,82	5,9
Кислотно-модифицированный SBA-15, полученный методом соконденсации	370	0,20	2,0

на воздухе. Поскольку в состав органической части органосиликатного композита входили меркаптопропильные фрагменты, удаление органической части путем окислительного отжига было невозможно. Для удаления ПАВ использовали экстракционный метод.

Удаление ПАВ из образцов осуществляли кипячением в этаноле в течение 24 ч при соотношении твердое–жидкость 1:100. Полученный продукт отфильтровывали и сушили на воздухе. Окисление SH-групп до SO₃H проводили обработкой 1 г образца SBA15, модифицированного МРТМС, 50 мл 30 % пероксида водорода при перемешивании в течение 48 ч при комнатной температуре.

Текстурные свойства модифицированного образца были исследованы методом низкотемпературной адсорбции N₂ на установке ASAP-2420 (Micrometricitics, США) при T=98 К в интервале относительных давлений (p/p₀) 0,06–0,99 с шагом 0,015. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели BET в интервале p/p₀ 0,06–0,25, внутренний объем пор – по методу «Single point BET» и распределение пор по размерам получали по уравнению изотермы BJH.

В результате прививки функциональных групп наблюдается закономерное уменьшение площади удельной поверхности и размера пор по сравнению с исходным SBA-15 (табл. 1), а микропористая часть SBA-15 после функционализации исчезает.

Общее содержание функциональной прививки на модифицированных образцах SBA-15 определяли на термическом анализаторе SDT Q600 (TA Instruments, США). Вес образцов составлял около 5 мг, интервал съёмки – 40-900 °С, скорость нагрева – 20 °С/мин.

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

Активация целлюлозы

Использовали следующие механические и химические способы активирования целлюлозы: размол в шаровой мельнице, обработка водными растворами щелочи и мочевины без размола, размол МКЦ, обработанной водными растворами щелочь+мочевина.

Размол МКЦ осуществляли в шаровой мельнице КМ-1 в течение 24 ч. Химическую активацию целлюлозы водными растворами щелочи и мочевины проводили при температуре минус 2 °С, гидромодуле 30 в течение 16 ч. Комбинированный метод включал предварительную химическую обработку МКЦ водными растворами щелочь+мочевина в течение 16 ч и последующую активацию целлюлозы в планетарной мельнице АГО-2 при ускорении 60g в течение 30 мин в среде воды при гидромодуле (ГМ) 12 и в отсутствие воды. Для химической обработки целлюлозы использовали водно-щелочные растворяющие системы состава (в % мас.): 6 % NaOH – 4 %(NH₂)₂CO и 4,2 % LiOH – 12 % (NH₂)₂CO по аналогии с работами [25, 26].

Анализ активированной целлюлозы

Рентгенограммы образцов МКЦ получали с применением дифрактометра PANalytical X'Pert Pro с излучением Cu-K α ($\lambda=0,154$ нм). Съемку дифрактограмм осуществляли в интервале углов 2θ от 5 до 70 ° с шагом 0,01 °. Индекс кристалличности целлюлозы рассчитывали как отношение суммы площадей пиков кристаллической целлюлозы к суммарной площади всех пиков в соответствии с методикой, описанной в [27].

Информация о строении и размерах частиц активированной целлюлозы получена с использованием растрового электронного микроскопа «ТМ-1000 НІТАСНІ».

Степень полимеризации (СП) целлюлозы определяли в железовиннонатриевом комплексе в соответствии с ГОСТ 25438-82 на капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-3 по методике, изложенной в работе [28].

Кислотный гидролиз целлюлозы

Гидролиз активированной МКЦ осуществляли при температуре 150 °С во вращающемся стальном автоклаве с внутренней фторопластовой пробиркой объемом 35 мл, помещенном в металлический воздушный термостат. Скорость вращения автоклава составляла 11 об/мин. Навеску целлюлозы в количестве 0,45 г и катализатор помещали в пробирку и заливали дистиллированной водой. По истечении заданного времени реактор охлаждали и отфильтровывали негидролизованную целлюлозу и катализатор на воронке Бюхнера на бумажном фильтре под вакуумом, промывали водой и высушивали в сушильном шкафу при температуре 103 °С. Конверсию целлюлозы определяли весовым методом с точностью $\pm 2-3$ %.

Анализ гидролизатов целлюлозы

Индивидуальный состав и содержание моносахаров в гидролизатах исследовали хроматографическим методом с применением газового хроматографа «VARIAN-450 GC» с пламенно-ионизационным детектором. Использовали капиллярную колонку VF- 624ms длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм. Условия хроматографирования: газ-носитель – гелий; температура инжектора 250 °С; начальная температура термостата колонки 50 °С (5 мин), подъем температуры до 180 °С со скоростью 10 °С/мин, выдержка при 180 °С 37 мин. Температура детектора 280 °С. Продолжительность хроматографического разделения моносахаридов составляла 55 мин. Для регистрации выхода олигосахаридов после 55 мин анализа температуру термостата поднимали до 250 °С (10 °С/мин) и выдерживали колонку при данной температуре 30 мин. Общее время анализа при этом составляло 92 мин.

Проба гидролизата подвергалась дериватизации с образованием триметилсилильных производных. В круглодонную колбу емкостью 15 см³ вносили пробу нейтрализованного гидролизата, содержащего около 10 мг сахаров и 4 мг сорбита (раствор сорбита готовили ранее: 1,0000 г сорбита в 25 мл дистиллированной воды). Полученный раствор упаривали досуха при температуре 40-42 °С. Для удаления следов воды к упаренной пробе дважды добавляли по 1 мл спиртотолуольной смеси (4:1), которую также удаляли упариванием. К сухому остатку прибавляли 1 мл свежеперегнанного сухого пиридина. Если анализируемая проба плохо растворялась, колбу нагревали на водяной бане при температуре 75-85 °С в течение 2-3 мин. Для установления устойчивого равновесия между таутомерными формами моносахаридов раствор

пробы упаренного гидролизата в пиридине выдерживали в течение 12-20 ч. Затем к раствору добавляли 0,3 мл гексаметилдисилазана и 0,15 мл триметилхлорсилана. Колбу закрывали пробкой, энергично встряхивали 30 с и при комнатной температуре выдерживали реакционную смесь в течение 10 мин. При добавлении триметилхлорсилана раствор мутнел из-за выпадения в осадок хлористого аммония. Пиридин упаривали из реакционной смеси при помощи водоструйного насоса при температуре 40 °С. Затем в колбу вносили 1 мл н-гексана, отфильтровывали полученный раствор через конусообразную стеклянную воронку с бумажным фильтром и подвергали хроматографированию [29].

Полученная хроматограмма включает пики всех содержащихся в пробе гидролизата таутомеров моносахаридов. Идентификацию пиков проводили, пользуясь ранее установленными для данных условий хроматографирования значениями времен удерживания таутомерных форм моносахаридов. Рассчитывали отношение суммы площадей характеристических пиков моносахарида к площади пика внутреннего стандарта ($S_i/S_{ст}$). По этим соотношениям с помощью градуировочного графика находили массу каждого моносахарида в пробе гидролизата (градуировочные графики для эталонных растворов моносахаридов строили ранее).

В качестве стандартов для анализа использовали следующие моносахара: глюкоза кристаллическая гидратная (ГОСТ 975-88), D-ксилоза 142080.1208 (Panreac), D-манноза 373195,1208 (Panreac), D-сорбит (Panreac).

Результаты и обсуждение

Влияние активации МКЦ на ее строение

В ходе проведенных исследований установлено, что наиболее существенные структурные изменения целлюлозы наблюдаются при ее механической активации. Как следует из рентгенографических данных, механический размол целлюлозы в шаровой мельнице «КМ-1» в течение 24 ч приводит к частичной аморфизации кристаллической структуры целлюлозы (рис. 1). В результате резко уменьшился размер кристаллитов, пики слились и образовались размытые

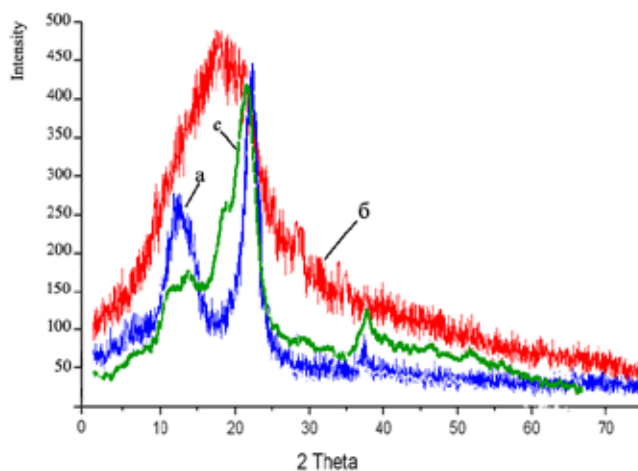


Рис. 1. Рентгенограммы целлюлозы Vivapur®101: а – до размола в шаровой мельнице; б – после размола в течение 24 ч; с – после мехобработки в АГО-2 МКЦ, обработанной водным раствором LiOH+мочевина

дифракционные пики в области $10\text{--}30^\circ$ и $35\text{--}40^\circ 2\theta$, соответствующие целлюлозе нерегулярного строения.

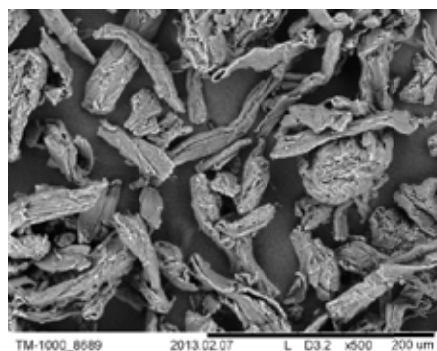
Обработка целлюлозы водным раствором LiOH+мочевина по методу [26] с последующим сухим размолотом в мельнице-активаторе АГО-2 в течение 30 мин привела к уменьшению интенсивности и увеличению ширины пиков с индексами 101, $10\bar{1}$, 002 (рис. 1, линия с). Как известно, ширина рентгеновских дифракционных линий зависит от размеров областей кристалличности (областей когерентного рассеяния): чем больше размер этих областей, тем меньше ширина пика на рентгенограмме [27]. Рассчитанные из дифрактограмм индексы кристалличности исходной и активированной МКЦ приведены в табл. 2.

Сухая механоактивация микрокристаллической целлюлозы в шаровой мельнице в течение 24 ч позволяет уменьшить степень ее полимеризации (СП) с 350 до 185, а индекс кристалличности, по данным РФА, снижается до 0,35.

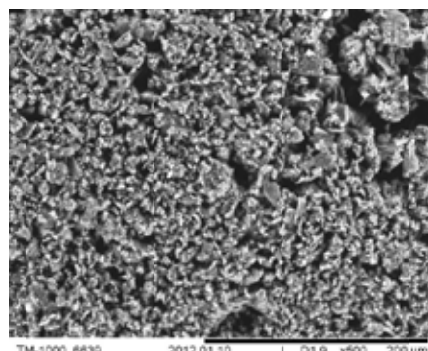
Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) установлено, что структура МКЦ после размолта в шаровой мельнице становится более мелкодисперсной и однородной, а средний размер частиц уменьшился с 60–70 до 10–15 мкм (рис. 2).

Таблица 2. Характеристики активированной МКЦ

Образец	Способы активации МКЦ Vivapur®101	Степень полимеризации	Индекс кристалличности
1	Исходная МКЦ Vivapur®101	350	0,75
2	Обработка в шаровой мельнице 24 ч	185	0,35
3	Обработка водным раствором NaOH+(NH ₂) ₂ CO 16 ч	172	0,70
4	Обработка водным раствором LiOH+(NH ₂) ₂ CO 16 ч	156	0,69
5	Образец 3, активация в АГО-2 30 мин в воде при ГМ=12	119	0,76
6	Образец 4, активация в АГО-2 30 мин в воде при ГМ=12	62	0,78
7	Образец 3 (сухой размол в АГО-2 30 мин)	135	0,62
8	Образец 4 (сухой размол в АГО-2 30 мин)	101	0,60



а



б

Рис. 2. РЭМ-изображения целлюлозы Vivapur®101: а – до размолта в шаровой мельнице; б – после размолта в течение 24 ч

Активация МКЦ комбинированными методами сопровождается образованием водорастворимых продуктов и снижением средней степени ее полимеризации. Из данных в табл. 2 следует, что для снижения СП целлюлозы наиболее пригодны водные растворы на основе гидроксида лития. После обработки МКЦ растворами 4,2 %LiOH+12 % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и 6 %NaOH+4 % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ при температуре минус 2 °С в течение 16 ч степень ее полимеризации снижается до 156 и 172 соответственно, а в результате последующей мехобработки в АГО-2 в присутствии воды СП МКЦ снижается до 62 и 119 соответственно. Активация растворяющими системами на основе гидроксида лития наиболее эффективно снижает степень упорядоченности кристаллической решетки целлюлозы I. Нерастворившаяся часть целлюлозы имеет структуру целлюлозы II, что проявляется на дифрактограмме уширенным пиком при 2 θ , равном 22°.

Кислотно-каталитический гидролиз активированной МКЦ

Подбор условий гетерогенно-каталитического гидролиза целлюлозы осуществляли на образце неактивированной МКЦ. В соответствии с литературными данными [6, 11, 17, 30] была выбрана температура гидролиза 150 °С. Установлено, что при изменении отношения жидкое : твердое (гидромодуль процесса гидролиза) с 16 до 48 не происходит существенного увеличения конверсии целлюлозы и выход глюкозы составляет 2-3 % мас. (рис. 3а). Для дальнейших исследований был выбран гидромодуль 24.

Из литературы известно [11, 30], что в реакциях гидролиза целлюлозы с твердыми кислотными катализаторами масса катализатора обычно равна начальной массе целлюлозы или даже превышает ее [16, 31]. Увеличение массы катализатора с 0,15 до 0,45 г, при начальном содержании целлюлозы 0,45 г в водной суспензии повышает конверсию целлюлозы с 19,7 до 39,6 % мас. и содержание глюкозы в гидролизате с 2,3 до 5 % мас. (рис. 3 б). В дальнейших исследованиях использовали навеску катализатора 0,45 г.

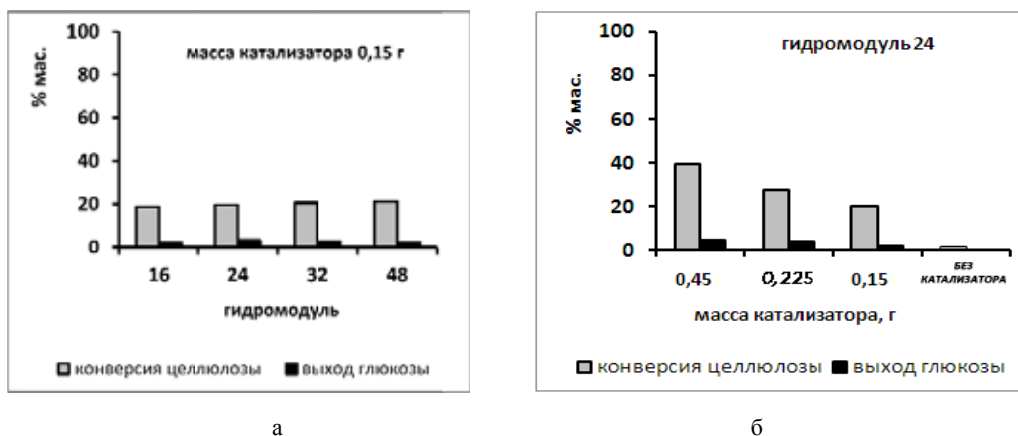


Рис. 3. Влияние гидромодуля (а) и массы катализатора (б) на конверсию неактивированной МКЦ и выход глюкозы в реакции гидролиза в присутствии кислотно-модифицированного SBA-15 (масса целлюлозы 0,45 г, температура реакции 150 °С, продолжительность 3 ч)

Следует отметить, что в отсутствие катализатора гидролиз целлюлозы в воде при температуре 150 °С и продолжительности 3-24 ч практически не происходит (рис. 3б), что хорошо согласуется с литературными данными [31].

При гидролизе неактивированной МКЦ в течение 24 ч в присутствии модифицированного SBA-15 степень конверсии достигает 66 % мас., однако выход глюкозы составляет только 8,1 % мас. (рис. 4а). В этих условиях каталитический гидролиз размолотой в шаровой мельнице МКЦ дает 100%-ную конверсию, причем гидролизат содержит 42 % мас. глюкозы (рис. 4б). Таким образом, для селективного гидролиза МКЦ до глюкозы очевидна необходимость применения предварительной активации МКЦ с целью разрушения ее кристаллической структуры.

Из данных, представленных на рис. 5, следует, что наиболее высокой реакционной способностью в процессе гетерогенно-каталитического гидролиза обладает МКЦ, обработанная в шаровой мельнице в течение 24 ч, а также МКЦ, активированная смесью LiOH + мочевины или NaOH + мочевины с последующим сухим размолом в АГО-2 (методы 2, 7 и 8). В результате этих активирующих обработок конверсия целлюлозы после гидролиза составляет 70–82 % мас., а содержание глюкозы в гидролизатах варьирует от 27 до 37,5 % мас.

При гидролизе исходной МКЦ, а также целлюлозы, активированной в воде методами 3 и 4, максимальная конверсия составляет 41,0–51,7 % мас., а содержание глюкозы в гидролизатах 5,2–15,3 % мас., вследствие низкой реакционной способности плотно упакованной кристаллической структуры целлюлозы. Обработка целлюлозы водными растворами щелочь+мочевина с последующей ее активацией в АГО-2 в среде воды (методы 5 и 6) способствует переходу в раствор водорастворимых продуктов, образующихся из аморфной части целлюлозы, что снижает выход глюкозы при гидролизе. Активация МКЦ методами 2, 7 и 8, существенно снижающая СП и степень кристалличности целлюлозы, увеличивает ее реакционную способность, что проявляется в повышении конверсии целлюлозы и выхода глюкозы.

Типичные хроматограммы гидролизатов из активированной целлюлозы представлены на рис. 6. Полученные хроматограммы включают пики всех содержащихся в пробе гидролизата таутомеров моносахаридов.

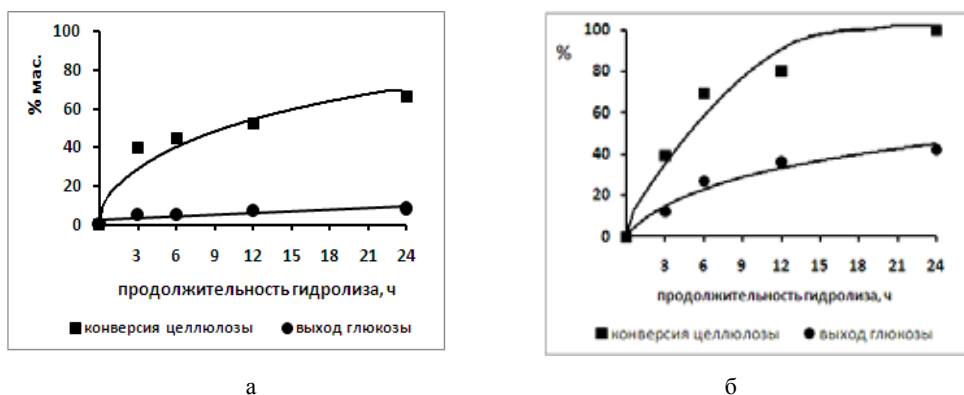


Рис. 4. Влияние продолжительности гидролиза неактивированной МКЦ (а) и размолотой МКЦ (б) в присутствии кислотно-модифицированного катализатора SBA-15 на конверсию целлюлозы и выход глюкозы (масса целлюлозы 0,45 г, катализатора 0,45 г, температура реакции 150 °С, гидромодуль 24)

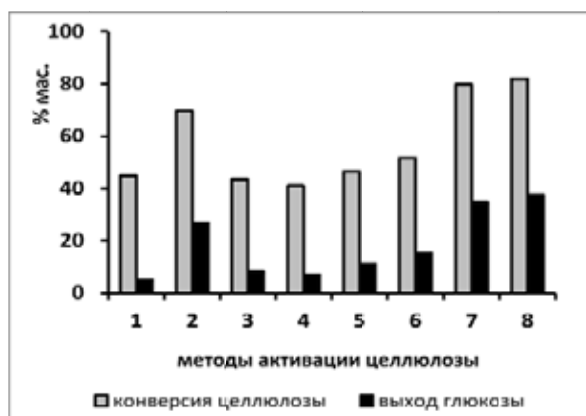


Рис. 5. Влияние методов активации МКЦ на ее конверсию и выход глюкозы при температуре 150 °С в присутствии кислотного-модифицированного SBA-15 (масса целлюлозы 0,45 г, катализатора 0,45 г, продолжительность 6 ч, гидромодуль 24): **1** – исходная МКЦ, **2** – сухая мехобработка (24 ч), **3** – обработка раствором LiOH + мочевины, **4** – раствором NaOH + мочевины, **5** – раствором LiOH + мочевины + мехобработка в среде воды, **6** – раствором NaOH + мочевины + мехобработка в среде воды, **7** – раствором LiOH + мочевины + сухая мехобработка, **8** – раствором NaOH + мочевины + сухая мехобработка

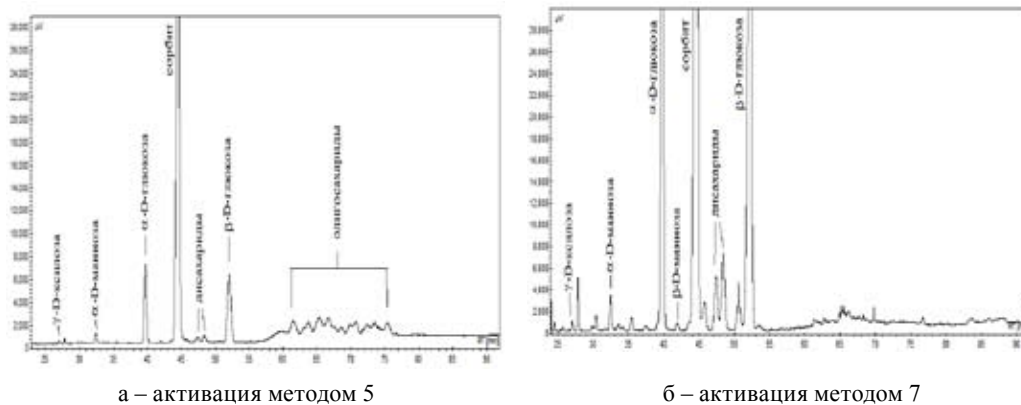


Рис. 6. Хроматограммы гидролизатов активированной МКЦ (температура гидролиза 150 °С, масса целлюлозы 0,45 г, катализатора SBA-15 0,45 г, продолжительность 6 ч, гидромодуль 24)

Таким образом, механическая активация МКЦ методами 2, 7 и 8 увеличивает ее реакционную способность в гетерогенно-каталитическом гидролизе вследствие разупорядочивания кристаллической структуры и снижения степени полимеризации целлюлозы. Положительное влияние активирующих обработок проявляется в повышении конверсии МКЦ и выхода глюкозы.

Заключение

Изучено влияние различных способов активации микрокристаллической целлюлозы на ее реакционную способность в реакции гидролиза при 150 °С в присутствии твердого кислотного-модифицированного катализатора SBA-15.

Установлено, что использование таких способов активации МКЦ, как механический размол в шаровой мельнице и обработка МКЦ водным раствором щелочь+мочевина с последующим сухим размолем в мельнице-активаторе АГО-2, значительно увеличивает конверсию целлюлозы (до 70–82 % мас.) и выход глюкозы (до 27–37,5 % мас.) при температуре 150 °С и продолжительности гидролиза 6 ч.

Эти способы активации позволяют достичь существенного разупорядочивания кристаллической структуры МКЦ и снижения степени полимеризации целлюлозы.

Список литературы

1. Zhou C-H., Xia X., Lin C-X. et al. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. *Critical Review Chem. Soc. Rev.* 2011. 40. P. 5588-5617.
2. Geboers J. A., Vande Vyver S., Ooms R. et al. Chemocatalytic conversion of cellulose: opportunities, advances and pitfalls *Catal. Sci. Technol.* 2011. 1. P. 714-726.
3. Холькин, Ю.И. Технология гидролизных производств. М.: Лесная промышленность, 1989. 496 с.
4. Wyman C.E. ed. 1996. Handbook on Bioethanol: Production and Utilization. Applied Energy Technology Series. Washington, DC: Taylor & Francis. 424 p.
5. Fukuoka A., Dhepe P.L. Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols *Angew Chem Int Ed.* 2006. Vol. 45 (31). P. 5161-5163.
6. Onda A., Ochi T., Yanagisawa K. Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts *Green Chem.* 2008. 10(10). 1033–1037.
7. Nakajima, K., Okamura, M., Kondo et al. Amorphous Carbon Bearing Sulfonic Acid Groups in Mesoporous Silica as a Selective Catalyst *Chem. Mater.* 2009. 21. P. 186-193.
8. Bootsma, J. A., Shanks B. H. Cellobiose Hydrolysis Using Organic- Inorganic Hybrid Mesoporous Silica Catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2007, 327. P. 44-51.
9. Dhepe, P.L., Ohashi, M., Inagaki, S. et al. Hydrolysis of sugars catalyzed by water-tolerant sulfonated mesoporous silicas *Catalysis Letters.* 2005. Vol. 102. P. 163-169.
10. Degirmenci V., Uner D., Cinlar B. et al. Sulfated Zirconia Modified SBA-15 Catalysts for Cellobiose Hydrolysis *Catalysis Letters.* 2011. Vol. 141. P. 33-42.
11. Takagaki A., Nishimura M., Nishimura S. et al. Hydrolysis of Sugars Using Magnetic Silica Nanoparticles with Sulfonic Acid Groups *Chem. Lett.* 2011. Vol. 40. P. 1195-1197.
12. Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant synthesis of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures *J. Am. Chem. Soc.* 1998. 120. P. 6024–6036.
13. Zhao D.Y., Feng J.L., Huo Q.S. et al. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores *Science.* 1998. Vol. 279. P. 548-552.
14. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates *J Am Chem Soc.* 1992. Vol. 114. P. 10834-10843.
15. Du Y.C., Sun Y.Y., Di Y. et al. *J Porous Mater.* 2006. 13:163.
16. Sukanuma S., Nakajima K., Kitano M. et al. Hydrolysis of Cellulose by Amorphous Carbon Bearing SO₃H, COOH and OH Groups *J. Am. Chem. Soc.* 2008. 130. P.12787-12793.

17. Pang J., Wang A., Zheng M. et al. Hydrolysis of cellulose into glucose over carbon sulfonated at elevated temperatures *Chem. Commun.* 2010. 46. P. 6935-6937.
18. Rinaldi R., Palkovits R., Schuth F. Depolymerization of cellulose using solid catalysts in ionic liquids *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. 47. P.8047-8050.
19. Rinaldi, R., Meine, N., V. Stein, J. Which Controls the Depolymerization of Cellulose in Ionic Liquids: The Solid Acid Catalyst or Cellulose? *Chem Sus Chem.* 2010. 3. P. 266-276.
20. Fan L.T., Gharpuray M.M., Lee Y.H. *Cellulose Hydrolysis, Springer-Verlag*, 1987. 198 p.
21. Hilgert, J., Meine, N., Rinaldi, R., Schüth, F. Mechanocatalytic depolymerization of cellulose combined with hydrogenolysis as a highly efficient pathway to sugar alcohols *Energy & Environmental Science.* 2013. 6. P. 92-96.
22. Hua-yu Hu, Yan-meng Chen, Yan-juan Zhang. A comparative analysis of crystal structure changes in mechanically activated natural cellulose and cellulose laurate produced by mechanical activation-strengthened solid phase synthesis *J. Chem. Pharm. Res.* 2013. 5(12). P.129-134.
23. Carrasquillo-Flores, R., Kåldström, M., Schüth, F. Mechanocatalytic depolymerization of dry (ligno)cellulose as an entry process for high-yield production of furfurals *ACS Catalysis*, 2013. 3. P. 993–997.
24. Aguado J., Arsuaga J.M., Arencibia A. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2008. 109:513.
25. Ying Wang, Yulin Deng The Kinetics of Cellulose Dissolution in Sodium Hydroxide Solution at Low Temperatures *Biotechnology and Bioengineering.* 2009. Vol. 102. № 5. April 1. P. 1398-1405
26. Jie Cai, Lina Zhang Rapid Dissolution of Cellulose in LiOH/Urea and NaOH/Urea Aqueous Solutions *Macromol. Biosci.* 2005. 5. 539–548.
27. Park S., Baker J.O., Himmer M. E., Parina P. A., Johnso D. K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulose performance *Biothechnology for fuels.* 2010. V. 3. P. 10-20.
28. Bassem B. Hallac, Arthur J. Ragauskas. Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 2011. 5. P. 215–225.
29. Ruiz-Matute A.I., Hernandez-Hernandez O., Rodriguez-Sanchez S., Sanz M.L., Martinez-Castro I. Derivatization of carbohydrates for GC and GC–MS analyses *J. Chromatogr. B.* 2011. V. 879. P. 1226-1240.
30. S Van de Vyver., Peng L., Geboers J. et al. Sulfonated silica/carbon nanocomposites as novel catalysts for hydrolysis of cellulose to glucose *Green Chem.* 2010. 12. P. 1560-1563.
31. Wang H., Zhang C., He H. et al. Glucose production from hydrolysis of cellulose over a novel silica catalyst under hydrothermal conditions *J Environmental Sci*, 2012. 24(3). P. 473-478.

Influence of Mechanical and Chemical Activation of Microcrystalline Cellulose on its Structure and Reaction Ability in Hydrolysis Over Solid Acid Catalyst SBA-15

**Boris N. Kuznetsov^{a,b},
Olga V. Yatsenkova^a, Anna I. Chudina^a,
Andrei M. Skripnikov^a, Svetlana A. Kozlova^a,
Natalya V. Garyntseva^a and Nikolai V. Chesnokov^{a,b}**
*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
50-24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia
^bSiberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

Influence of different methods of microcrystalline cellulose (MCC) activation on its structure and reaction ability in hydrolysis reaction at 150 °C over acid-modified catalyst SBA-15 was studied. The most high cellulose conversion (70–82 % wt.) and glucose yield (27.0–37.5 % wt.) were achieved for MCC treated in ball-mill and for MCC activated in AGO-2 after treatment by water solution of alkali with urea. These activation methods reduce the degree of cellulose polymerization and its crystallinity index.

Keywords: microcrystalline cellulose, activation, mechanical, chemical, catalytic hydrolysis, SBA-15, glucose.
