

УДК 621.762.34

Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials Based on Tungsten Carbide for One-Pot Hydrolysis-Hydrogenolysis of Cellulose Into Ethylene Glycol and 1,2-Propylene Glycol

**Nikolay V. Gromov^{a,b}, Aleksandr A. Zhdanok^c,
Tatiana B. Medvedeva^a, Ivan A. Lukoyanov^{a,b},
Vladimir A. Poluboyarov^{b,c}, Oxana P. Taran^{*a,d,e},
Valentin N. Parmon^a and Maria N. Timofeeva^{a,b}**

*^aBoreskov Institute of Catalysis SB RAS
5 Lavrentiev, Novosibirsk, 630090, Russia*

*^bNovosibirsk State Technical University
20 Karl Marx, Novosibirsk, 630073, Russia*

*^cInstitute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS
18 Kutateladze Str., Novosibirsk, 630090, Russia*

*^dInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

*^eSiberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

Received 04.02.2019, received in revised form 27.03.2019, accepted 11.05.2019

Catalytic systems based on tungsten carbide (W_nC) containing mainly W_2C were obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis from a mechanochemically activated mixture of tungsten oxide, metallic magnesium, carbon black and $CaCO_3$. The phase composition of the formed materials was shown to depend on the amount of $CaCO_3$. The catalytic properties of the materials were tested in the hydrolysis-hydrogenation of cellulose to ethylene glycol (EG) and 1,2-propylene glycol (PG). It was established that in the presence of W_nC the main products of the reaction were EG and PG with a ratio of PG/EG – 1.5-1.8. The deposition of nickel nanoparticles on the W_nC surface increased the reaction rate and product yields. The maximum total yield of diols was 47.1 mol. %.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, tungsten carbide, nickel, cellulose, hydrolysis-hydrogenation, ethylene glycol, 1,2-propylene glycol.

Citation: Gromov N.V., Zhdanok A.A., Medvedeva T.B., Lukoyanov I.A., Poluboyarov V.A., Taran O.P., Parmon V.N., Timofeeva M.N. Self-propagating high-temperature synthesis of materials based on tungsten carbide for one-pot hydrolysis-hydrogenolysis of cellulose into ethylene glycol and 1,2-propylene glycol, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2019, 12(2), 269-281. DOI: 10.17516/1998-2836-0125.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов на основе карбида вольфрама для одностадийного процесса гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы в этиленгликоль и 1,2-пропиленгликоль

**Н.В. Громов^{а,б}, А.А. Жданок^в,
Т.Б. Медведева^а, И.А. Лукоянов^{а,б}, В.А. Полубояров^{б,в},
О.П. Таран^{а,г,д}, В.Н. Пармон^а, М.Н. Тимофеева^{а,б}**

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

^бНовосибирский государственный технический университет
Россия, 630073, Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20

^вИнститут химии твердого тела и механохимии СО АН
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

^гИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24

^дСибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из смеси оксида вольфрама, металлического магния, технического углерода и CaCO_3 с использованием механохимической обработки получены каталитические системы на основе карбида вольфрама (W_nC), содержащие преимущественно W_2C . Показано, что фазовый состав образующихся материалов зависит от количества CaCO_3 . Каталитические свойства полученных материалов исследованы в реакции гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы до низших полиолов (этиленгликоль (ЭГ) и 1,2-пропиленгликоль (ПГ)). Установлено, что в присутствии W_nC основными продуктами реакции являются ЭГ и ПГ с соотношением ПГ/ЭГ – 1,5-1,8. Нанесение наночастиц никеля на поверхность W_nC материалов повышает скорость реакции и выход целевых продуктов. Максимальный суммарный выход диолов составил 47,1 мол. %.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, карбид вольфрама, никель, целлюлоза, гидролиз-гидрогенолиз, этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль.

Введение

Этиленгликоль (ЭГ) и 1,2-пропиленгликоль (1,2-ПГ) – важные химические соединения, широко используемые в синтезе сложных полиэфиров. В настоящее время потребление гликолей составляет примерно 30 млн т в год и увеличивается со скоростью 5 % в год [1]. В основном ЭГ и 1,2-ПГ получают из пропилена и этилена [2], однако из-за уменьшения запасов такого сырья все больше внимания привлекает синтез гликолей из возобновляемой растительной биомассы.

Наиболее перспективным сырьем для получения низших гликолей является целлюлоза – основной компонент лигноцеллюлозной растительной биомассы. Экономически и экологически привлекательным методом превращения целлюлозы в низшие полиолы представляется одностадийный процесс гидролиза-гидрогенолиза в присутствии бифункциональных катализаторов (рис. 1). В ходе этого процесса целлюлоза гидролизуется с образованием глюкозы, а глюкоза частично изомеризуется во фруктозу, моносахариды после ретроальдольного расщепления на C2-C4 углеводы ([4+2], [3+3] и т.д.) и их последующего гидрирования образуют ЭГ и 1,2-ПГ.

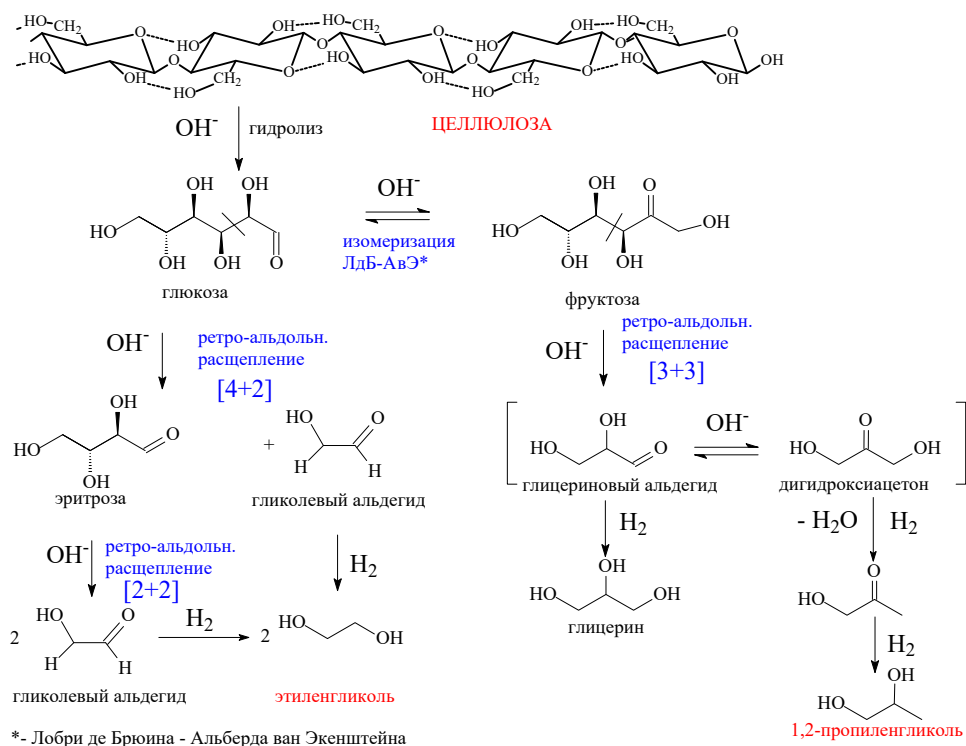


Рис. 1. Реакция гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы с образованием гликолей

Fig. 1. The pathway of hydrolysis-hydrogenolysis of cellulose to glycols

В литературе уже имеются примеры получения низших полиолов (ЭГ и 1,2-ПГ) из целлюлозы в присутствии различных W-содержащих каталитических систем [3-7]. Наибольший выход ЭГ был получен в случае применения каталитических систем на основе карбида вольфрама [8-11]. Так, применение карбида вольфрама, нанесенного на активированный уголь (30 %W₂C/AC) позволяет получать ЭГ с выходом 27,4 % [8] (табл. 1). Введение в эту каталитическую систему наночастиц никеля позволило повысить выход ЭГ до 44-73 %. Изменяя дисперсность наночастиц никеля и химическое состояние вольфрамовых центров, можно варьировать селективность процесса по ЭГ и 1,2-ПГ. Максимальный выход ЭГ (73 %) с небольшим выходом 1,2-ПГ (8,5 %) был получен в присутствии 10 %Ni-30 %W₂C/AC.

Использование растительного сырья, богатого фруктозой, дает возможность получать 1,2-ПГ в качестве основного продукта. Так, в работе [12] было показано, что при использовании в качестве субстрата клетчатки, выделенной из корня топинамбура и содержащей инулин, процесс гидролиза-гидрогенолиза в присутствии W₂C/AC и Ni-W₂C/AC дает в основном 1,2-ПГ (табл. 1). Причина смены основного продукта в том, что инулин является полимером фруктозы, из которой и образуется 1,2-ПГ (рис. 1).

Отметим, что в одностадийном процессе гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы, используя катализатор, состоящий из смеси 50%-ного WO₃/Al₂O₃ и АУ, также можно получать 1,2-ПГ с

Таблица 1. Сравнение каталитических свойств изученных в данной работе каталитических систем с системами, описанными в литературе

Table 1. Comparison of the catalytic properties of the catalytic systems investigated at the present work and ones shown in the literature

№	Катализатор	Условия реакции ^б	Выход ЭГ (%)	Выход 1,2-ПГ (%)	(1,2-ПГ+ГЛ)/ЭГ	Ссылка
1	CW-2	245 °С, 50 атм H ₂ , 300 мин	11,5	18,0	1,61	Данная работа
2	1 %Ni/CW-2	245 °С, 50 атм H ₂ , 300 мин	16,8	28,3/2,0 ^а	1,80 ^а	Данная работа
3	W ₂ C/AC	245 °С, 60 атм H ₂ , 30 мин	27,9	5,6	0,20	[9]
4	Ni-W ₂ C/AC	245 °С, 60 атм H ₂ , 30 мин	61,0	7,6	0,12	[9]
5	W ₂ C/AC	245 °С, 60 атм H ₂ , 80 мин ^б	1,6	3,1/1,6 ^а	2,94	[12]
6	1 %Ni-20 %W ₂ C/AC	245 °С, 60 атм H ₂ , 80 мин ^б	11,5	33,2/5,8 ^а	3,39	[12]
7	2 %Ni-20 %W ₂ C/AC	245 °С, 60 атм H ₂ , 80 мин ^б	11,2	33,5/8,8	3,78	[12]
8	4 %Ni-20 %W ₂ C/AC	245 °С, 60 атм H ₂ , 80 мин ^б	14,1	38,5/9,3	3,39	[12]
9	2 %Ni-30 %W ₂ C/AC	245 °С, 60 атм H ₂ , 80 мин ^б	8,3	26,4/4,2	3,69	[12]
10	Ni-W/TiO ₂	245 °С, 60 атм H ₂ , 30 мин	36,8	1,5	0,04	[17]
11	Ni-W/SBA-15	245 °С, 60 атм H ₂ , 30 мин	36,8	2,0	0,05	[17]
12	Raney Ni-H ₂ WO ₄	245 °С, 60 атм H ₂ , 30 мин	65,4	3,3	0,05	[18]
13	Ni/ZnO ₂	245 °С, 60 атм H ₂ , 120 мин	19,1	34,4	1,80	[19]
14	20Ni-26ZnO/CNT ^в	245 °С, 60 атм H ₂ , 90 мин	32,8	15,2/14,4 ^а	0,90 ^а	[20]
15	20Ni-46ZnO/CNT ^в	245 °С, 60 атм H ₂ , 90 мин	31,3	14,0/12,4 ^а	0,84 ^а	[20]

^а Образуется 1,2-ПГ и ГЛ. ^б Реакция проведена с использованием целлюлозы. ^в Реакция проведена с использованием клетчатки, выделенной из корня топинамбура и содержащей инулин. ^г CNT – Углеродные нанотрубки (Carbon nanotubes)

селективностью 40,9 % при конверсии целлюлозы 21,2 % [7]. К сожалению, вопрос регулирования селективности обсуждаемого одностадийного процесса по этим двум важным гликолям до сих пор мало рассматривался в литературе.

В данной работе изучены каталитические свойства систем на основе карбида вольфрама W_2C в одностадийном процессе гидролиз-гидрогенолиза активированной микрокристаллической целлюлозы в низшие полиолы (ЭГ и ПГ). Акцент в работе сделан на выяснение основных причин, влияющих на скорость и селективность процесса. Традиционно карбид вольфрама получают при температурах выше 1500 °С, что приводит к высоким затратам энергии, энергоэффективности и трудоемкости его получения. Традиционные методы дают грубодисперсный карбид вольфрама, малоприспособленный для использования в качестве катализаторов. Высокодисперсный W_2C может быть получен механохимическим методом из смеси углерода и оксида вольфрама в присутствии Mg, Al, Zn в качестве восстановителей [13]. Недостатком данного метода является необходимость длительной механохимической активации (30-60 мин) при ускорении в искусственном поле тяжести 60 g. Согласно данным работы [14], карбид вольфрама (W_2C) образуется в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) карбида вольфрама (WC) в качестве побочного продукта. В данной работе для получения карбида вольфрама (W_2C) нами был использован комбинированный метод, основанный на сочетании механохимической активации и СВС. Применение комбинированного метода позволяет снизить время механохимической активации реакционной смеси и затраты энергии.

Экспериментальная часть

Реактивы и материалы

В работе без предварительной очистки в качестве стандартов для ВЭЖХ использовались следующие химические реактивы: D-фруктоза (Sigma-Aldrich), D-манноза (Sigma-Aldrich), D-глюкоза (Реахим, Москва), глицерин (99,9 %, Acros), этиленгликоль (99,0 %, Acros), пропиленгликоль (99,5 %, Acros), изосорбид (99,9 %, Acros). В качестве субстрата взята микрокристаллическая целлюлоза (фракция < 0,10 мм, ЗАО Вектон, Санкт-Петербург). Аргон (99,998 %, ГОСТ 10157-70, ОАО Сибтехгаз, Новосибирск, Россия) применен в качестве инертного газа в реакторе, а водород (ГОСТ Р 51673-2000) – в качестве восстановителя. Вода, очищенная на установке Milli-Q (Millipore, Франция), использовалась для приготовления всех катализаторов и растворов.

Приготовление катализаторов

Для синтеза катализаторов использовали магний (ЗАО «Вектон») и технический углерод № 234 (ЗАО Карбон). WO_3 был получен прокаливанием паравольфрамата аммония при 700 °С в течение 5 ч.

Синтез материалов на основе карбида вольфрама состоял из следующих стадий: (а) приготовление экзотермической смеси смешением WO_3 , Mg, технического углерода, $CaCO_3$ в необходимых количествах; (б) активация приготовленной экзотермической смеси в планетарной мельнице-активаторе АГО-2 в течение 1 мин (масса загружаемого материала \approx 20 г, стальные шары диаметром 5 мм, масса шаров 200 г, ускорение в искусственном поле тяжести 60 g); (в) термообработка смеси в режиме горения. Условия синтеза и характеристики об-

Таблица 2. Условия синтеза и фазовый состав материалов на основе карбида вольфрама

Table 2. Conditions of synthesis and phase composition of the materials based on tungsten carbide

Образец	Условия синтеза				Фазовый состав продукта	
	Mg/WO ₃ (моль/моль)	W/C (моль/моль)	CaCO ₃ (масс. %)	W (масс. %)	W/W ₂ C	W ₂ C/WC
CW-1	3/1	1/2	10	0	0,8	30
CW-2	3/1	1/2	0	50	5	30
CW-3	3/1	1/4	10	0	1,4	14
CW-4	3/1	1/4	5	0	1,3	7,4

разцов приведены в табл. 2. Очистка полученного продукта горения от побочных продуктов (оксидов магния и кальция) включала в себя (а) обработку 10%-ным раствором щавелевой кислоты до их полного удаления; (б) промывку водой до нейтральной реакции промывных вод; (в) сушку целевого продукта до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре и при 100 °С в течение 3 ч.

Ni-содержащие катализаторы Ni/CW-2 с содержанием никеля 1 и 3 мас. % были приготовлены нанесением Ni(NO₃)₂ из водного раствора методом пропитки по влагоемкости с последующей сушкой на воздухе и восстановлением в токе водорода при 400 °С в течение 3 ч.

Физико-химические методы исследования целлюлозы и катализаторов

Активацию целлюлозы проводили в планетарной мельнице дискретного действия «Pulverizette 5» («Fristch», Idar-Oberstein, Германия [15]) в течение 40 мин. Объем барабана 0,25 дм³, масса загружаемой целлюлозы 15 г, диаметр шаров 20 мм, количество шаров 7 шт., потребляемая мощность 1,5 кВт, ускорение в искусственном поле тяжести 22 g.

Дифрактограммы целлюлозы и были получены на порошковом дифрактометре X'TRA (Thermo, Швейцария, вертикальный гониометр $\theta/2\theta$ -геометрии, фокусировки по методу Брэгга-Брентано, точечный полупроводниковый детектор). Источником излучения является рентгеновская трубка с медным анодом, средняя длина волны излучения $\text{CuK}\alpha = 0,15418$ нм. Ток генератора 35 мА, напряжение 35 кВ (мощность 1,225 кВт).

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.

Поверхностную кислотность образцов ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$, точка нулевого заряда) определяли методом массового титрования (методом Зеренсена-де Брюина) [16]. Измерение осуществляли на комбинированном pH-метре/кондуктометре Mettler Toledo Multi S47. Основные результаты приведены в табл. 3.

Каталитические эксперименты

Одностадийный процесс гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы проводили в автоклаве из нержавеющей стали объемом 150 мл (ИК СО РАН) при 245 °С и давлении водорода 50 атм

Таблица 3. Одностадийный процесс гидролиза-водородного распада целлюлозы в присутствии систем на основе карбида вольфрама^а

Table 3. One-pot hydrolysis-hydrogenolysis of cellulose in the presence of the catalytic systems based on tungsten carbide

	pH _{ТНЗ} ^б	Время (мин)	Выход (%)			(1,2-ПГ+ГЛ)/ЭГ (моль/моль)	ΣВыход (%)
			ЭГ	1,2-ПГ	ГЛ		
CW-1	5,36	60	5,1	4,3	1,7	1,18	11,1
		300	9,2	15,1	0,0	1,64	24,3
		360	10,1	16,4	0,0	1,62	26,5
CW-2	4,97	60	5,0	4,9	1,1	1,20	11,0
		300	11,5	17,7	0,0	1,54	29,2
		360	11,5	18,5	0,0	1,61	30,0
1 %Ni/ CW-2	9,32	60	7,5	12,6	0,5	1,75	20,6
		300	16,8	28,3	2,0	1,80	47,1
		360	16,3	27,4	1,5	1,77	45,2
3 %Ni/ CW-2	9,67	60	7,8	13,7	1,1	1,90	22,6
		300	16,2	26,0	2,0	1,73	44,2
		360	14,5	22,8	1,7	1,69	39,0
CW-3	4,12	60	7,1	4,3	1,2	0,77	12,6
		300	9,6	15,1	0,0	1,57	24,7
		360	9,7	15,4	0,0	1,59	25,1
CW-4	4,42	60	6,4	6,1	0,9	1,09	13,4
		300	9,0	15,4	0,0	1,71	24,4
		360	9,5	15,1	0,0	1,59	24,6

^а Условия эксперимента: 0,5 г целлюлозы, 0,5 г катализатора, 0,04 г Ca(OH)₂ в 50 мл воды, давление водорода 50 атм, 245 °С. ^б pH_{ТНЗ} – точка нулевого заряда образца на основе карбида вольфрама.

(суммарное давление в субкритических условиях 100 атм) при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой (1000 об/мин). В реактор загружали 50 мл воды, 0,5 г активированной целлюлозы, 0,5 г катализатора и 0,04 г Ca(OH)₂. Реактор закрывали, удаляли кислород 6-кратным промыванием системы аргоном, затем напускали водород до 50 атм и начинали нагрев реакционной смеси. Момент достижения необходимой температуры служил началом отсчета времени эксперимента. В ходе реакции через определенные интервалы времени отбирали пробы реакционной смеси для анализа методами ВЭЖХ и анализа общего органического углерода (ООУ).

ВЭЖХ-анализ проводили на хроматографе Shimadzu Prominence LC-20, оборудованном рефрактометрическим и диодноматричным детекторами. Анализ на сахара и многоатомные спирты проводили на колонке Rezex ROA-Organic Acids (Phenomenex, 300 мм·5,0 мм), термостатированной при 40 °С. В качестве элюента использовали подаваемый со скоростью 0,6 мл/мин 1,25 мМ водный раствор серной кислоты. Определение ООУ проводили на анализаторе углерода multi N/C 2100 s (Analytik Jena).

Выходы продуктов одностадийного процесса гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы рассчитывали в мольных процентах (%) по формуле

$$Y_{\text{прод}} = \frac{C_{\text{прод}} V}{N_c \left(\frac{m_{\text{целл}}}{M_{\text{глю}}} \right)} \cdot 100 \%,$$

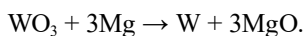
где $Y_{\text{прод}}$ – выход продукта; $C_{\text{прод}}$ – концентрация продукта (моль л⁻¹); V – объем реакционной смеси (л); N_c – коэффициент, учитывающий мольное соотношение углерода между продуктом и остатком глюкозы в целлюлозе; $m_{\text{целл}}$ – масса целлюлозы (г); $M_{\text{глю}}$ – молярная масса остатка глюкозы в целлюлозе (162 г·моль⁻¹).

Результаты и их обсуждение

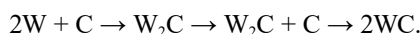
Синтез материалов на основе карбида вольфрама

Материалы на основе карбида вольфрама (W_nC), содержащие преимущественно W_2C , были получены методом СВС из смеси W , WO_3 , Mg , технического углерода и $CaCO_3$ с использованием предварительной механохимической обработки в течение 1 мин. Условия синтеза материалов (образцы $CW-n$) приведены в табл. 2. СВС происходит во всех перечисленных в таблице смесях. Отметим, что при использовании смеси WO_3 , Mg и технического углерода контролировать реакцию и выход целевого карбида W_2C крайне сложно из-за высокой скорости реакции и образования W в качестве основного продукта с небольшим содержанием W_2C (<5 %). Введение в смесь вольфрама или карбоната кальция позволяет снизить скорость горения и повысить выход карбида вольфрама W_2C .

Фазовый состав получаемых продуктов был исследован методом рентгенофазового анализа. На рентгенограммах (рис. 2) всех полученных образцов отсутствуют рефлексы, характерные для WO_3 ($2\Theta = 23,49, 24,23, 29,37$ и $35,29^\circ$), и присутствуют рефлексы, относящиеся к металлическому вольфраму ($2\Theta = 40,26$ и $58,27^\circ$). Это указывает на полное протекание реакции восстановления оксида вольфрама металлическим магнием:



Кроме того, в рентгенограммах наблюдаются рефлексы карбидов вольфрама WC ($2\Theta = 31,58$ и $48,42^\circ$) и W_2C ($2\Theta = 34,52, 38,03$ и $39,57^\circ$). Наличие небольших количеств WC объясняется протекающими в системе последовательными реакциями:



Фазовый состав материалов зависит от количества введенных добавок. Введение в исходную смесь как металлического вольфрама, так и $CaCO_3$ позволяет получать W_2C . Отношение интенсивностей рефлексов $I_{39,57}/I_{48,42}$ (W_2C/WC) в обоих случаях (табл. 2, образцы $CW-1$ и $CW-2$) равно 30. Однако величина отношения $I_{40,26}/I_{39,57}$ в образце $CW-2$ выше, чем в образце $CW-1$, что указывает на неполное превращение вольфрама в W_2C .

Исследование влияния содержания $CaCO_3$ в исходной реакционной смеси (WO_3 , Mg и технический углерод) на фазовый состав продукта показало слабую зависимость отношения W/W_2C ($I_{40,26}/I_{39,57}$) (табл. 2, образцы $CW-3$ и $CW-4$) от этого фактора. Наибольшее влияние

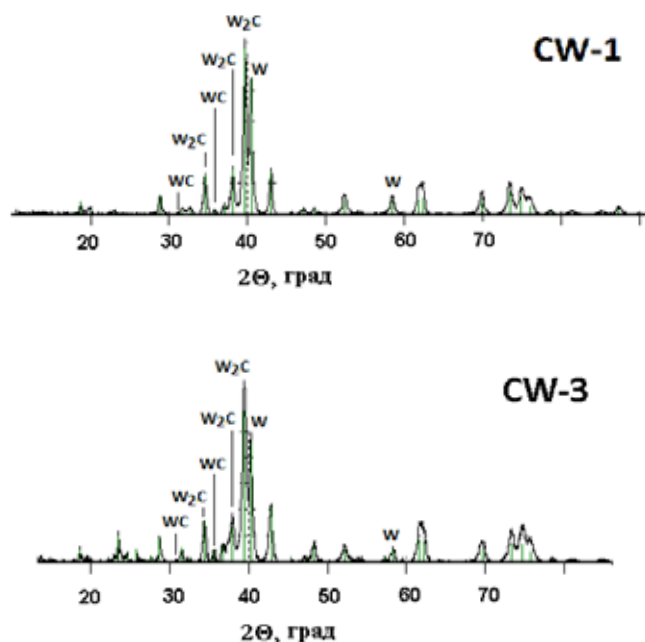


Рис. 2. Рентгенограммы образцов CW-1 и CW-3

Fig. 2. X-ray patterns of CW-1 and CW-3 samples

CaCO_3 оказывал на отношение $\text{W}_2\text{C}/\text{WC}$. В образце CW-3, содержащем 10 мас. % CaCO_3 , отношение $\text{W}_2\text{C}/\text{WC}$ выше ($I_{39,57}/I_{48,42} = 14$) почти в 2 раза, чем в образце CW-4, содержащем 5 мас. % CaCO_3 ($I_{39,57}/I_{48,42} = 7,4$).

Каталитические свойства материалов на основе карбида вольфрама

Каталитические свойства полученных систем на основе карбида вольфрама были исследованы в реакции гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы в низшие полиолы. Реакцию проводили при температуре 245 °С, давлении водорода 50 атм, концентрациях микрокристаллической целлюлозы и катализатора 10 г/л и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,8 г/л. Основными продуктами реакции были ЭГ и 1,2-ПГ (табл. 3). Кроме того, в жидкой фазе был обнаружен в небольшом количестве глицерин (ГЛ). Отметим, что указанные продукты не наблюдались без введения в реакционную систему $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а основными продуктами были глюкоза, сорбитол и маннитол. Это свидетельствует о важной роли реакции ретроальдольного расщепления, катализируемой основаниями, в данном случае $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в суммарном процессе гидрогенолиза сахаров.

Типичные кинетические кривые накопления продуктов в ходе реакции в присутствии CW-2 показаны на рис. 3а. Выход основных продуктов реакции ЭГ и 1,2-ПГ непрерывно возрастал во времени, а выход ГЛ через 60 мин после начала реакции снижался. На рис. 3б показана зависимость выхода ГЛ через 60 мин реакции от соотношения $\text{W}_2\text{C}/\text{WC}$ в катализаторе. Хорошо прослеживается тенденция роста выхода ГЛ с увеличением этого соотношения. Это может указывать на важную роль W_2C в процессе гидрирования 1,3-дигидроксиацетона и глицеральдегида (рис. 1). Интересно, что скорость исчезновения ГЛ в растворе снижается с увеличением количества W_2C в катализаторе. Вероятно, кристаллическая структура W_2C в большей степени

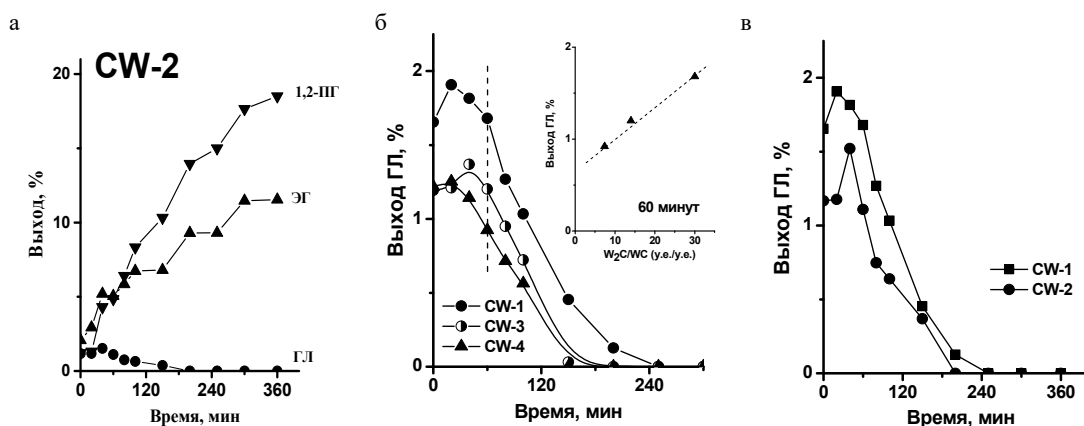


Рис. 3. Кинетика накопления ЭГ, 1,2-ПГ и ГЛ в ходе реакции в присутствии систем на основе карбида вольфрама

Fig. 3. Kinetic curves of EG, 1,2-PG and GL formation in the presence of the catalysts based on tungsten carbide

благоприятна для адсорбции 1,3-дигидроксиацетона и, соответственно, для его последующей дегидратации и гидрирования, чем для адсорбции и гидрирования глицеральдегида.

Кроме того, выход ГЛ определяется и содержанием W в катализаторе. На рис. 3в показана кинетика расходования ГЛ в ходе реакции в присутствии CW-1 и CW-2 образцов с примерно одинаковым отношением W_2C/WC . Видно, что ГЛ расходуется быстрее в присутствии CW-2, в котором W содержится больше ($W/W_2C = 5$), чем в присутствии CW-1 ($W/W_2C = 0,8$). Стоит отметить и тот факт, что в присутствии CW-2 суммарный выход всех продуктов (ЭГ, 1,2-ПГ и ГЛ) выше, чем в присутствии CW-1 (табл. 3). Все это может указывать на влияние вольфрама на процессы гидрирования образующихся интермедиатов. Таким образом, среди изученных вольфрамсодержащих систем максимальный выход низших полиолов (ЭГ и 1,2-ПГ) наблюдается в присутствии CW-2 (30,0 % за 360 мин).

Для проверки возможности повышения выхода низших полиолов на основе образца CW-2 были приготовлены катализаторы, содержащие наночастицы никеля с содержанием 1 и 3 масс. %. Основные результаты исследования каталитических свойств 1 %Ni/CW-2 и 3 %Ni/CW-2 приведены в табл. 3. Как и в присутствии CW-2, основными продуктами реакции оказались ЭГ, 1,2-ПГ и ГЛ. Как видно из полученных данных, введение наночастиц никеля в целом позволяет повысить выход продуктов примерно в 1,5 раза. Прежде всего, это можно объяснить изменением природы и/или концентрации кислотно-основных центров носителя в результате закрепления наночастиц никеля на поверхности CW-2. Поверхностная кислотность катализаторов ($pH_{ТНЗ}$), измеренная методом массового титрования, существенно уменьшилась для 1 %Ni/CW-2 (9,32) и 3 %Ni/CW-2 (9,67) по сравнению с носителем CW-2 (4,97). Формирование основных центров в 1 %Ni/CW-2 и 3 %Ni/CW-2, очевидно, повышает скорость процессов ретроальдольного расщепления (рис. 1).

Кинетические кривые накопления продуктов в ходе реакции в присутствии 1 %Ni/CW-2 показаны на рис. 4. Корреляции между выходом продуктов и временем проведения реакции аналогичны корреляциям, наблюдаемым в присутствии CW-2 (рис. 3а). Однако скорость накопле-

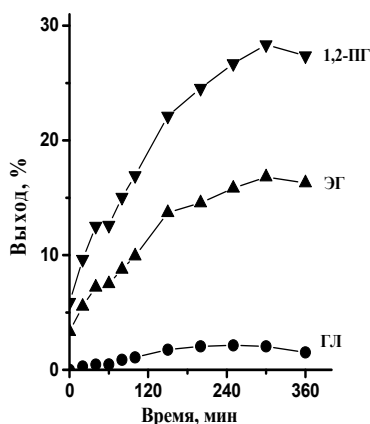


Рис 4. Кинетика накопления ЭГ, 1,2-ПГ и ГЛ в ходе реакции в присутствии катализатора 1 %Ni/CW-2

Fig. 4. Kinetic curves of EG, 1,2-PG and GL formation in the presence of 1 %Ni/CW-2 catalyst

ния и расходования ГЛ существенно снижается, что, вероятно, связано с влиянием наночастиц никеля на процессы гидрирования интермедиатов.

Влияние наночастиц никеля в Ni/CW-2 катализаторах на процессы гидрирования также указывает и на характер изменения во времени соотношения (1,2-ПГ+ГЛ)/ЭГ (табл. 3). Величина отношения (1,2-ПГ+ГЛ)/ЭГ в присутствии CW-1, CW-2, CW-3 и CW-4 систем растет в ходе реакции, тогда как в присутствии Ni/CW-2 катализаторов это отношение практически не меняется. Рост величины (1,2-ПГ+ГЛ)/ЭГ, вероятно, связан с «активацией» ионов вольфрама в ходе реакции. Стоит отметить, что в присутствии CW-2 соотношение (1,2-ПГ+ГЛ)/ЭГ через 360 мин реакции (1,61) очень близко к величине, наблюдаемой в присутствии 1 %Ni/CW-2 и 3 %Ni/CW-2 (1,77 и 1,69).

Выход продуктов реакции также зависит от количества закрепленного никеля на поверхности CW-2 (табл. 3). Максимальный выход наблюдается для катализатора 1 %Ni/CW-2. В его присутствии через 300 мин суммарный выход низших полиолов составил 47,1 %, а соотношение (1,2-ПГ+ГЛ)/ЭГ – 1,80. Снижение выхода продуктов реакции, по-видимому, связано с укрупнением металлических частиц при увеличении количества никеля в образце.

Интересно сравнить полученные результаты с данными для вольфрам- и никельсодержащих систем, представленных в литературе. Как видно из данных табл. 1, выход 1,2-ПГ и ЭГ и соотношение (1,2-ПГ+ГЛ)/ЭГ во многом зависят от химической природы и структуры носителя. В присутствии WC-2, в котором W_2C находится на поверхности W, основным продуктом является 1,2-ПГ (табл. 3, № 1). В присутствии каталитической системы W_2C/AC (табл. 3, № 3), в которой W_2C находится на поверхности активированного угля, в основном образуется ЭГ. Исходя из структурных данных для каталитических систем, можно предположить, что адсорбция и изомеризация моносахарида на поверхности образца CW-2 приводят к образованию фруктозы, которая в дальнейшем превращается в 1,2-ПГ (рис. 1). В то же время структура и наличие большого количества кислородсодержащих групп различной химической природы на поверхности активированного угля способствуют адсорбции и изомеризации моносахарида предпочтительно в форме глюкозы, которая в дальнейшем превращается в ЭГ (рис. 1). Сравне-

ние каталитических характеристик 1 %Ni/WC-2 со свойствами различных никельсодержащих систем также указывает на роль носителя в адсорбции моносахарида и его последующих превращениях.

Заключение

Разработан новый метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза карбидов вольфрама карбидов вольфрама из смеси оксида вольфрама, металлического магния, технического углерода и CaCO_3 с использованием предварительной механохимической обработки, позволяющий стабилизировать фазу карбида вольфрама W_2C , каталитически активную в реакции гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы, в низшие диолы (этиленгликоль и 1,2-пропиленгликоль). Наибольшую активность в указанном процессе показал образец с фазовым соотношением $\text{W}/\text{W}_2\text{C} = 5$ и $\text{W}_2\text{C}/\text{WC} = 30$, в присутствии которого удалось получить этилен- и пропиленгликоли с выходами 11,5 и 18,5 мол. % соответственно.

Приготовлены катализаторы, содержащие высокодисперсный никель, закрепленный на карбиде вольфрама в количестве 1 и 3 мас. %. Показано, что нанесение никеля увеличивает активность катализатора и выходы целевых продуктов. 1 %Ni/CW-2, позволяет получать этилен- и пропиленгликоли с максимальными выходами до 16,3 и 28,3 мол. % соответственно.

Важным достижением работы является получение пропиленгликоля в качестве основного продукта.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 17-03-01142).

Список литературы

1. Pang J., Zheng M., Sun R., Wang A., Wang X., Zhang T. Synthesis of ethylene glycol and terephthalic acid from biomass for producing PET. *Green Chem.* 2016. Vol. 18. P. 342-359.
2. Yue H., Zhao Y., Ma X., Gong J. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications. *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41, P. 4218-4244.
3. Zheng M.Y., Wang A.Q., Ji N., Pang J.F., Wang X.D., Zhang T. Transition metal-tungsten bimetallic catalysts for the conversion of cellulose into ethylene glycol. *ChemSusChem* 2010. Vol. 3, P. 63-66.
4. Zhang Y., Wang A., Zhang T. A new 3D mesoporous carbon replicated from commercial silica as a catalyst support for direct conversion of cellulose into ethylene glycol. *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46, P. 862-864.
5. Li N., Zheng Y., Wei L., Teng H., Zhou J. Metal nanoparticles supported on WO_3 nanosheets for highly selective hydrogenolysis of cellulose to ethylene glycol. *Green Chem.* 2017. Vol. 19, P. 682-691.
6. Hamdy M.S., Eissa M.A., Keshk S.M.A.S. New catalyst with multiple active sites for selective hydrogenolysis of cellulose to ethylene glycol. *Green Chem.* 2017. Vol. 19, P. 5144-5151.
7. Liu Y., Luo C., Liu H. Tungsten trioxide promoted selective conversion of cellulose into propylene glycol and ethylene glycol on a ruthenium catalyst. *Angew. Chem.Int. Ed.* 2012. Vol. 51, P. 3249-3253.

8. Ji N., Zheng M., Wang, A., Zhang T., Chen J.G. Nickel-promoted tungsten carbide catalysts for cellulose conversion: Effect of preparation methods. *ChemSusChem* 2012. Vol. 5, P. 939-944.
9. Ji N., Zhang T. Zheng M.Y., Wang A.Q., Wang H., Wang X.P., Chen J.G. Direct Catalytic Conversion of Cellulose into Ethylene Glycol Using Nickel-Promoted Tungsten Carbide Catalysts. *Angew Chem Int Ed.* 2008. Vol. 47, P. 8510-8513.
10. Ji N., Zhang T., Zheng M.Y., Wang A.Q., Wang H., Wang X.D., Shu Y.Y., Stottleyer A.L. Catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol over supported carbide catalysts. *J. G. Chem. Catal. Today.* 2009. Vol. 147, P. 77-85.
11. Ooms R., Dusselier M., Geboers J.A., de Beeck B.O., Verhaeven R., Gobechiya E., Martens J.A., Redl A., Sels B.F. Conversion of sugars to ethylene glycol with nickel tungsten carbide in a fed-batch reactor: high productivity and reaction network elucidation. *Green Chem.* 2014. Vol. 16, P. 695-707.
12. Zhou L., Wang A., Li C., Zheng M., Zhang T. Selective Production of 1,2-Propylene Glycol from Jerusalem Artichoke Tuber using Ni-W₂C/AC Catalysts. *ChemSusChem.* 2012. Vol. 5, P. 932-938.
13. Патент 2 388 689 РФ. Молчанов В.В., Гойдин В.В. Способ получения карбида вольфрама W₂C. Оpubл. 10.05.2010. [Patent 2 388 689 RU. Molchanov V.V., Goiding V.V., Synthesis of tungsten carbide W₂C. Publ. Data 10.05.2010 (In Russ.)]
14. Патент 2200128 РФ. Боровинская И.П., Вершинников В.И., Гозиян А.В., Игнатьева Т.И., Маржанов А.Г. Способ получения карбида вольфрама и карбид вольфрама, полученный этим способом. Оpubл. 10.03.2003. [Patent 2200128 RU. Borovinskaya I.P., Vershinnikov V.I., Goziyan A.V., Ignatieva T.I., Marzhanov A.G. Synthesis of tungsten carbide and tungsten carbide synthesized this method. Publ. Data 10.03.2003 (In Russ.)]
15. Klaus W., Nolze G. Powder cell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Crystallogr.* 1996. Vol. 29, P. 301-303.
16. Иконникова К.В. Теория и практика pH-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 85 с. [Ikonnikova K.V. Theory and practice of pH-metric determination of acid-base properties of the surface of solids: a tutorial. Tomsk: Publishing House of Tomsk Polytechnic University, 2011. 85 p. (In Russ.)]
17. Zheng M.-Y., Wang A.-Q., Ji N., Pang J.-F., Wang X.-D., Zhang T. Transition metal–tungsten bimetallic catalysts for the conversion of cellulose into ethylene glycol. *ChemSusChem* 2010. Vol. 3, P. 63-66.
18. Tai Z.J., Zhang J.Y., Wang A.Q., Pang J.F., Zheng M.Y., Zhang T. Catalytic Conversion of Cellulose to Ethylene Glycol over a Low-Cost Binary Catalyst of Raney Ni and Tungstic Acid. *ChemSusChem* 2013. Vol. 6, P. 652-658.
19. Wang X.C., Meng L.Q., Wu F., Jiang Y.J., Wang L., Mu X.D. Efficient conversion of microcrystalline cellulose to 1,2-alkanediols over supported Ni catalysts. *Green Chem.* 2012. Vol. 14, P. 758-765.
20. Liland I.S. One-pot conversion of cellulose to ethylene glycol and propylene glycol over nickel zinc oxide catalysts with CNT support. *Master's thesis.* Trondheim: Publishing House of Norwegian University of Science and Technology, 2013. 160 с.