

EDN: NSCNSN

УДК 544.472.2; 547.458.8

The Effect of Catalyst V/zeolite KN-30 on Formic Acid Yield in the Process of Oxidative Hydrolysis of Hemicellulose Oligosaccharides Obtained by Hydrothermal Treatment of Aspen Wood

**Sergei V. Baryshnikov^a,
Valery M. Kirilets^a, Valentin V. Sychev^{a, b},
Yuriy A. Trotsky^a, Anatoly M. Zhizhaev^a,
Yaroslav I. Ageev^a and Boris N. Kuznetsov^{*a, b}**

*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^bSiberian Federal University

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 23.01.2025, received in revised form 10.02.2025, accepted 25.02.2025

Abstract. The effect of the catalyst V/zeolite KN-30 on the formic acid yield in the process of oxidative hydrolysis of dissolved hemicellulose oligosaccharides obtained by hydrothermal treatment of aspen wood at 180 °C was established. The catalyst obtained by impregnation of ZSM-type zeolite KN-30 with NaVO₃ was characterized using the methods of SEM, XRD, BET and temperature-programmed desorption of ammonia. Under optimal conditions of the process of oxidative hydrolysis of hemicellulose oligosaccharides (150 °C, air pressure 3MPa, time 3 h) the yield of formic acid was 43 mas.% (in non-catalytic process 1.5 mas.%). The catalyst activity in the process of oxidative hydrolysis of oligosaccharides at 150 °C change little over 5 catalytic cycles and formic acid yield was decreased by 7 mas.% after 20 hours of operation.

Keywords: aspen wood, hydrothermal treatment, soluble oligosaccharides, oxidative hydrolysis, V/KN-30 zeolite catalyst, formic acid.

Acknowledgements. The study was carried out within the framework of the state assignment for the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC Krasnoyarsk Scientific Center of SB

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

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

RAS, Budget Project FWES-2021–0017. The work used the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the FRC Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS.

Citation: Baryshnikov S. V., Kirilets V. M., Sychev V. V., Trotsky Yu. A., Zhizhaev A. M., Ageev Ya. I., Kuznetsov B. N. The Effect of Catalyst V/zeolite KN-30 on Formic Acid Yield in the Process of Oxidative Hydrolysis of Hemicellulose Oligosaccharides Obtained by Hydrothermal Treatment of Aspen Wood. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(1), 123–134. EDN: NSCNSN



Влияние катализатора V/цеолит КН-30 на выход муравьиной кислоты в процессе окислительного гидролиза гемицеллюлозных олигосахаридов, полученных гидротермальной обработкой древесины осины

**С. В. Барышников^а, В. М. Кирилец^а,
В. В. Сычев^{а, б}, Ю. А. Троцкий^а,
А. М. Жижаяев^а, Я. И. Агеев^а, Б. Н. Кузнецов^{а, б}**

*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»*

Российская Федерация, Красноярск

*^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Установлено влияние гетерогенного катализатора V/цеолит КН-30 на выход муравьиной кислоты в процессе окислительного гидролиза растворённых гемицеллюлозных олигосахаридов, полученных гидротермальной обработкой древесины осины при 180 °С. Катализатор, полученный пропиткой цеолита NaVO_3 , был охарактеризован с использованием методов СЭМ, РФА, БЭТ и термопрограммированной десорбции аммиака. При оптимальных условиях процесса окислительного гидролиза гемицеллюлозных олигосахаридов (150 °С, давление воздуха 3МПа, продолжительность 3 часа) выход муравьиной кислоты составил 43 мас.% (в некаталитическом процессе 1,5 мас.%). Активность катализатора в процессе окислительного гидролиза олигосахаридов при 150 °С мало изменялась в течение 5 каталитических циклов и выход муравьиной кислоты снизился на 7 % мас. после 20 часов его работы.

Ключевые слова: древесина осины, гидротермальная обработка, растворимые олигосахариды, окислительный гидролиз, катализатор V/цеолит КН-30, муравьиная кислота.

Благодарности. Работа выполнена в рамках Государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН, проект FWES-2021–0017. В исследовании использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Барышников С. В., Кирилец В. М., Сычев В. В., Троцкий Ю. А., Жижаев А. М., Агеев Я. И., Кузнецов Б. Н. Влияние катализатора V/цеолит КН-30 на выход муравьиной кислоты в процессе окислительного гидролиза гемицеллюлозных олигосахаридов, полученных гидротермальной обработкой древесины осины. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(1). С. 123–134. EDN: NSCNSN

Введение

Растительная биомасса является возобновляемым сырьем для производства ценных химических соединений с высокой добавленной стоимостью [1]. Использование биомассы вместо ископаемых топлив позволяет снизить выбросы парникового газа CO₂, поскольку он поглощается при выращивании биомассы.

С целью повышения эффективности технологий получения химических соединений из биомассы разрабатываются одностадийные каталитические процессы, позволяющие исключить стадии выделения и очистки полупродуктов. Одним из примеров таких процессов является получение муравьиной кислоты (МК) из дешевого целлюлозосодержащего сырья в мягких условиях с использованием легко регенерируемых недорогих гетерогенных катализаторов. В настоящее время МК производят карбонилированием метанола, в присутствии гомогенных катализаторов.

Муравьиная кислота применяется в качестве консервирующего и антибактериального агента в фармацевтической промышленности, эффективного антиобледенительного средства, как донор водорода в различных химических процессах [2]. Весьма перспективным представляется использование муравьиной кислоты в качестве так называемого жидкого органического носителя водорода (ЖОНВ).

Для получения муравьиной кислоты разрабатываются каталитические процессы гидролиза-окисления гемицеллюлоз, целлюлозы, древесины и другого растительного сырья [3–4]. Известными бифункциональными катализаторами конверсии полисахаридов в МК являются растворы ванадийсодержащих гетерополиокислот, обладающие как кислотными, так и окислительными свойствами. В работе [5] в качестве субстратов для получения МК использовали солому пшеницы и жом сахарной свеклы. В присутствии растворенного катализатора H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ при температуре 180 °С выход МК достигал 51 мас.%. Хотя растворы Mo-V-P-содержащих гетерополиокислот (ГПК) являются эффективными бифункциональными катализаторами процессов гидролиза-окисления полисахаридов в МК, до настоящего времени отсутствуют промышленные процессы, основанные на их использовании. Это обусловлено высокой стоимостью получения ГПК и сложностью их выделения из реакционной среды для повторного использования.

Указанные недостатки можно устранить путем использования гетерогенных катализаторов. Их применение в процессах окислительного гидролиза растворимых полисахаридов, например гемицеллюлоз, устраняет проблему выделения катализатора. Экологически чистым процессом выделения гемицеллюлоз из лигноцеллюлозной биомассы является их экстракция горячей водой (гидротермальная обработка) [6–7].

В литературе имеется лишь ограниченное число публикаций, посвящённых получению муравьиной кислоты из углеводов биомассы с использованием гетерогенных катализаторов [8–9]. В отличие от растворенных ванадийсодержащих гетерополиоксидов, катализаторы, приготовленные пропиткой кислотного носителя солями ванадия, не дороги, более просты в приготовлении, легко отделяются от продуктов реакции. Гетерогенные ванадийсодержащие катализаторы на цеолитной подложке типа ZSM ранее для процессов гидролиза-окисления растительного сырья не применялись.

В настоящей работе показана возможность использования бифункционального ванадиевого катализатора, приготовленного пропиткой метаванадатом натрия цеолита типа ZSM (КН-30), для получения муравьиной кислоты путем окислительного гидролиза растворимых гемицеллюлозных сахаридов, образующихся при гидротермальной обработке древесины осины при 180 °С.

Материалы и методы

Подготовка образцов древесины осины

В работе использовали древесину осины, содержащую (% в расчете на массу абсолютно сухой древесины): 46,3 – целлюлозы; 21,5 – лигнина; 24,1 – гемицеллюлоз; 7,9 – экстрактивных веществ; 0,2 – золы. Древесину измельчали до размеров частиц менее 1 мм на мельнице РМ-120 («Вибротехника», РФ) и последовательно обессмоливали петролейным эфиром и ацетоном (в соответствии со стандартным методом ANSI/ASTM D 1105), затем высушивали при 80 °С до постоянной массы. Определение химического состава опилок обработанной и необработанной древесины осины проводили по стандартным методикам [10].

Гидротермальная обработка древесины осины

Выделение растворимых сахаридов из древесины осины проводили в автоклавном реакторе объемом 3 литра при температуре 180 °С. В реактор загружали 100 г древесных опилок и 2000 мл воды опрессовывали и нагревали до установленной температуры со скоростью 8 °С в минуту. После выдержки в течение 5 минут реактор охлаждали до комнатной температуры и выгружали его содержимое в воронку Бюхнера. Твердый лигноцеллюлозный остаток после фильтрации и промывки водой сушили до постоянной массы и брали пробу на химический анализ. Отфильтрованный гидролизат соединяли с промывочными водами и определяли содержание сахаридов методом ВЭЖХ.

Каталитическое окисление водорастворимых продуктов гидролиза гемицеллюлозных сахаридов

Схема проведения экспериментов показана на рис. 1.

В реактор автоклавного типа объемом 150 мл загружали катализатор из расчета 25 мас.% от массы сахаридов (500 мг), растворенных в 50 мл дистиллированной воды. Реактор опрессовывали и устанавливали начальное давление воздуха в реакторе 3,0 МПа. Затем реактор нагревали до 120–180 °С и проводили процесс в течение 3–5 часов при скорости перемешивания реакционной смеси 1200 об/мин. Скорость подъема температуры составляла 10 °С/мин.

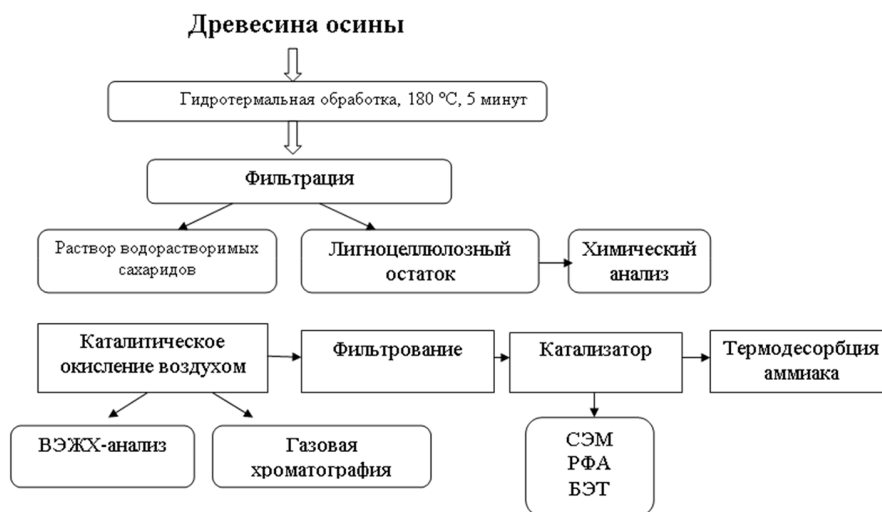


Рис. 1. Схема проведения экспериментов по окислению растворимых гемицеллюлозных сахаридов древесины осины в присутствии катализатора V/цеолит КН-30

Fig. 1. The scheme of experiments on soluble aspen wood hemicellulose saccharides oxidation in the presence of catalyst V/KN-30 zeolite

Рабочее давление в реакторе составляло 4,0–7,5 МПа. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры газообразные продукты собирали в газометр, измеряли их объем и определяли состав методом газовой хроматографии. Реакционный раствор и катализатор количественно выгружали из автоклава на бумажный фильтр для отделения катализатора. Из реакционного раствора отбирали аликвотную пробу для определения выхода муравьиной кислоты и других продуктов.

Приготовление и исследование катализатора V/цеолит КН-30

Для окисления гемицеллюлозных водорастворимых сахаридов, выделенных из древесины осины, использован бифункциональный катализатор V/KN-30. Содержание ванадия в катализаторе 7 мас.%. В качестве носителя ванадия использовался цеолит марки КН-30 в Н-форме, производства Новосибирского завода химических концентратов по ТУ 2177–011–07622236–2008 (SiO_2 90,0–97,6 % мас.; Al_2O_3 1,4–2,7 % мас.).

Катализатор готовили методом пропитки, в качестве прекурсора ванадия использовали NaVO_3 (метаванадат натрия, особо чистый, 99 %, Sisco Research Laboratories). Метаванадат натрия растворяли в дистиллированной воде при нагревании (80 °С). Предварительно высушенный (4 ч при 160 °С) носитель КН-30 пропитывали водным раствором NaVO_3 при постоянном перемешивании в течение 12 часов. После завершения пропитки избыток воды удаляли упариванием на водяной бане при постоянном перемешивании. Пропитанный метаванадатом натрия КН-30 сушили 4 ч при 160 °С (скорость нагрева 10 °С/мин) и прокаливали на воздухе при 500 °С 5 ч (скорость нагрева 10 °С/мин).

Исследования морфологии катализатора и распределения ванадия по его поверхности проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TM4000 (Hitachi, Япония) со встроенным энергодисперсионным спектрометром (Bruker, Германия) и системой об-

работки спектров Quantax 75. Ускоряющее напряжение 20 кВ. Изображения получены в обратно отраженных электронах. Концентрации элементов определяли с использованием сухого кремниевого дрейфового детектора с Пельтье охлаждением (разрешение по энергии 137 эВ). Исследования методом РФА проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 (Буревестник, Россия) в диапазоне брэгговских углов 5–70 град. Излучение $Cu_{K\alpha}$, скорость сканирования 1 град/мин, накопление в точке 1 с. Расшифровку дифрактограмм проводили с использованием базы данных порошковых дифракционных спектров PDF2.

Термопрограммируемую десорбцию аммиака проводили с использованием прибора Ghemisorb 2750 (Mikromeritics, USA).

Удельную поверхность образцов определяли по методу БЭТ с помощью газо-адсорбционного анализатора TriStar 11 (3020) (Mikromeritics, USA). Удельная поверхность рассчитывалась из изотермы сорбции паров азота при температуре $-196\text{ }^\circ\text{C}$ и P/P_0 в интервале 0,05–0,30.

Оценку кислотности катализатора проводили с использованием термопрограммируемой десорбции аммиака по методике [11].

Методы анализа продуктов окисления сахаридов

Концентрации органических кислот, фурфурола, 5-ГМФ определяли методом ВЭЖХ-хроматографии на приборе Милихром А-02 («ЭкоНова», Россия), оснащенном УФ-детектором (регистрация при $\lambda = 190, 210, 230, 260$ нм) и хроматографической колонкой «Диасфер-250-ПА», 5 мкм, 2×75 мм («ЭкоНова», Россия), элюент: А – H_2O , Б – 85 % 0.075M $LiClO_4$, 15 % ACN. градиентное элюирование с 10 до 40 % Б, 20 время анализа 20 минут, скорость потока – мкл/мин. – А – H_2O , Б – 85 % 0.075M $LiClO_4$, 15 % ACN. Углеводы анализировали с помощью ВЭЖХ (Agilent® 1260 Infinity II, RID, колонка Rezex® «RPM–Monosaccharide» $7,8 \times 300$ мм; температура колонки $70\text{ }^\circ\text{C}$, температура детектора $40\text{ }^\circ\text{C}$, поток 600 мкл мин/мин, элюент – деионизированная вода).

Газообразные продукты определяли с помощью газовой хроматографии на газовом хроматографе «Кристалл-5000» (производство Хроматэк, РФ) на колонке Porapak-Q ($100\text{--}120$ меш, $3,05\text{ м} \times 3,175\text{ мм}$) и пламенно-ионизационном детекторе.

Результаты и обсуждение

Исследование характеристик катализатора V/цеолит КН-30

Кислотные свойства катализатора V/цеолит КН-30 исследовали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака. На кривой термодесорбции аммиака исходного цеолита КН-30 присутствует пик с $T_{\max} = 199\text{ }^\circ\text{C}$. (рис. 2), который соответствует Бренstedовским слабо-кислотным центрам-ионам водорода гидроксильных групп, выступающих донорами водорода (тип-I) [11]. Второй пик с $T_{\max} = 397\text{ }^\circ\text{C}$, относится преимущественно к сильным Бренstedовским и электроноакцепторным Льюисовским кислотным центрам (тип-II) [11].

Результаты оценки площадей под кривой ТПД указывают на то, что в цеолите концентрация слабых кислотных центров больше, чем сильных кислотных центров. Сравнение ТПД-спектров аммиака для образцов цеолита КН-30 и катализатора V/цеолит КН-30 показывает, что характер распределения кислотных центров в цеолите сохраняется и после нанесения ванадия, но увеличивается их общая концентрация (табл. 1).

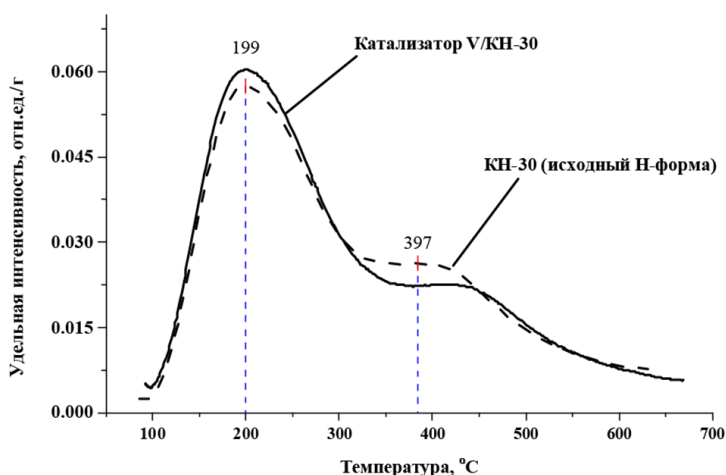


Рис. 2. Кривые термодесорбции аммиака для образцов цеолита KN-30 и катализатора V/KN-30

Fig. 2. Thermal desorption curves of ammonia for the samples of zeolite KN-30 and catalyst V/KN-30

При нанесении 7 мас.% ванадия на цеолит KN-30 площадь поверхности и средний диаметр и объем пор немного уменьшаются (табл. 1). Рентгенограмма катализатора V/цеолита KN-30 свидетельствует об аморфном состоянии нанесенного ванадия в цеолитной подложке.

По данным сканирующей электронной микроскопии, на поверхности катализатора V/цеолит KN-30 присутствуют агломерированные частицы размером 1–5 мкм (рис. 3). Карта распределения ванадия по выделенной области на поверхности катализатора (рис. 3б) указывает на равномерное распределение ванадийсодержащих частиц.

В целом результаты выполненного исследования указывают на то, что катализатор V/цеолит KN-30, полученный пропиткой NaVO_3 цеолита KN-30, имеет равномерное, достаточно дисперсное распределение ванадия и обладает кислотностью Льюиса и Бренстеда.

Каталитические свойства V/цеолит KN-30 в окислении сахаридов

Эффективность действия приготовленного ванадиевого катализатора, предварительно оценивали в реакциях окисления модельных соединений, таких как ксилоза, глюкоза и ксилан.

Таблица 1. Текстуальные и кислотные характеристики образцов цеолита KN-30 и катализатора V/цеолит KN-30

Table 1. Textural and acidic characteristics of zeolite KN-30 and catalyst V/KN-30 zeolite samples

Образец	Количество кислотных центров, мкмоль/г			Средний диаметр пор, Å	$S_{\text{уд}}$ (БЕТ), $\text{м}^2/\text{г}$	V_{pore} , $\text{см}^3/\text{г}$
	I	II	сумма			
Цеолит KN-30	331	127	458	3,472	294	0,36
Катализатор V/цеолит KN-30	343	129	472	3,023	291	0,30

I – центры Бренстеда

II – центры Льюиса

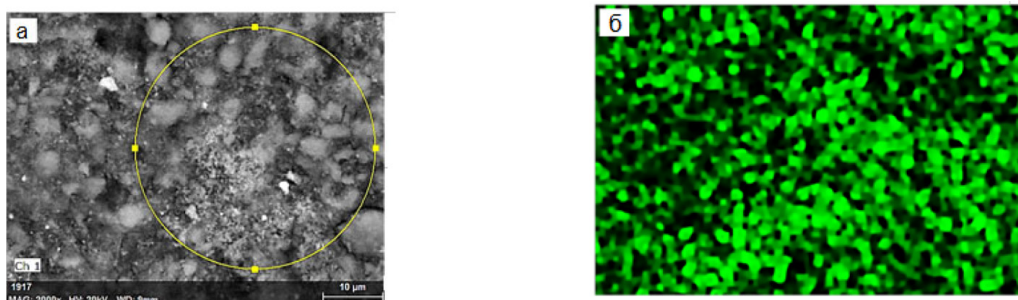


Рис. 3. СЭМ-изображение поверхности катализатора V/цеолит КН-30 (а) и карта распределения ванадия по выделенной области (б)

Fig. 3. SEM image of the V/KN-30 zeolite catalyst surface (a) and vanadium distribution map of the selected area (b)

Катализатор показал высокую эффективность в окислении этих соединений до муравьиной кислоты при температуре 150 °С. Максимальный выход МК (56,5 % мас.) был получен при каталитическом окислении ксилозы.

Для получения МК предложено использовать в качестве доступного и недорогого субстрата раствор сахаридов, полученных экологически безопасным методом – гидротермальной деполимеризацией гемицеллюлоз древесины осины при температуре 180 °С, гидромодуле 20 и продолжительности 5 мин. Предварительные опыты показали, что при увеличении продолжительности гидротермальной обработки до 10–60 минут происходит заметное снижение содержания сахаридов в растворе и увеличение содержания растворенного лигнина.

Методами ВЭЖХ и ГПХ установлено, что в выбранных условиях гидротермальной обработки гемицеллюлозные полисахариды деполимеризуются с преимущественным образованием олигомерных сахаридов (табл. 2).

Как следует из приведенных в табл. 3 данных, в процессе гидротермальной обработки из древесины удаляется 23,5 % мас. гемицеллюлоз.

Данные о влиянии температуры на выход продуктов окисления гемицеллюлозных олигосахаридов в присутствии катализатора V/цеолит КН-30 приведены в табл. 4.

Очевидно, кислотные центры катализатора V/цеолит КН-30 осуществляют деполимеризации гемицеллюлозных олигосахаридов до моносахаридов. Затем моносахариды

Таблица 2. Состав и относительное содержание водорастворимых продуктов гидротермальной обработки древесины осины при 180 °С

Table 2. The composition and relative content of water-soluble products of hydrothermal treatment of aspen wood at 180 °С

Содержание, % отн. *					
ксилоза	арабиноза	манноза	галактоза	глюкоза	высокомолекулярные фрагменты и олигомерные сахариды
2,3	0,8	0,6	0,5	0,5	91,3

*- масса всех водорастворимых продуктов принята за 100 %.

Таблица 3. Химический состав древесины осины до и после гидротермальной обработки

Table 3. Chemical composition of aspen wood before and after hydrothermal treatment

Условия обработки древесины	Выход, % *	Химический состав, % *		
		Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы
Исходная	-	50,2	23,2	26,3
После гидролитической обработки	75,3**	65,6**	31,4**	2,8**

*-от массы абсолютно сухой древесины; **- от массы обработанной древесины.

Таблица 4. Выход продуктов окисления гемицеллюлозных олигосахаридов в присутствии катализатора V/цеолит КН-30 при различных температурах (продолжительность окисления 5 часов и начальное давление воздуха 3,0 Мпа)

Table 4. The yield of hemicellulose oligosaccharides oxidation products in the presence of catalyst V/KN-30 zeolite at different temperatures (oxidation duration 5 hours and initial air pressure 3.0 MPa)

Катализатор	Выход, мас.%					
	HCOOH	CO ₂	Другие побочные продукты	Уксусная кислота	Манноза, ксилоза	Олигосахариды
Температура 120 °С						
б/к	0,8	1,0	1,2	следы	0,2	96,0
V/цеолит КН-30	15,4	14,2	4,8	0,8	5,4	59,4
Температура 150 °С						
б/к	1,5	1,3	0,7	0,6	0,4	95,5
V/цеолит КН-30	43,0	32,6	5,7	1,1	отс.	2,4
Температура 180 °С						
б/к	1,3	80,6	6,8	2,8	следы	4,5
V/цеолит КН-30	18,6	63,7	7,3	3,5	отс.	отс.

окисляются на металлических центрах катализатора преимущественно до муравьиной кислоты.

Анализ компонентов реакционной смеси методом ВЭЖХ показал, что при некаталитической конверсии олигосахаридов МК образуется с низким выходом во всем диапазоне температур (табл. 4). В более жестких условиях (180 °С, 5 часов) резко возрастал выход CO₂ и происходила интенсивная деполимеризация олигосахаридов. В присутствии катализатора выход МК существенно возрастал при всех температурах по сравнению с некаталитическим процессом. Максимальный выход МК (43 мас.%) был достигнут при 150 °С в течение 3 часов. Этот выход МК ниже, чем при использовании V-содержащих гетерополикислот [4, 5], но больше, чем в случае гомогенного катализатора метаванадата натрия [12]. Повышение температуры каталитического процесса до 180 °С приводит к снижению выхода МК до 18,6 мас.%. Основным продуктом при этой температуре являлся CO₂, образующийся с выходом 64 мас.%.

При температуре процесса 120 °С кинетическая кривая накопления муравьиной кислоты имеет S-образную форму, чего не наблюдается при более высоких температурах (рис 4а). Такое ускорение реакции можно объяснить явлением автокатализа. При температуре 150 °С кинети-

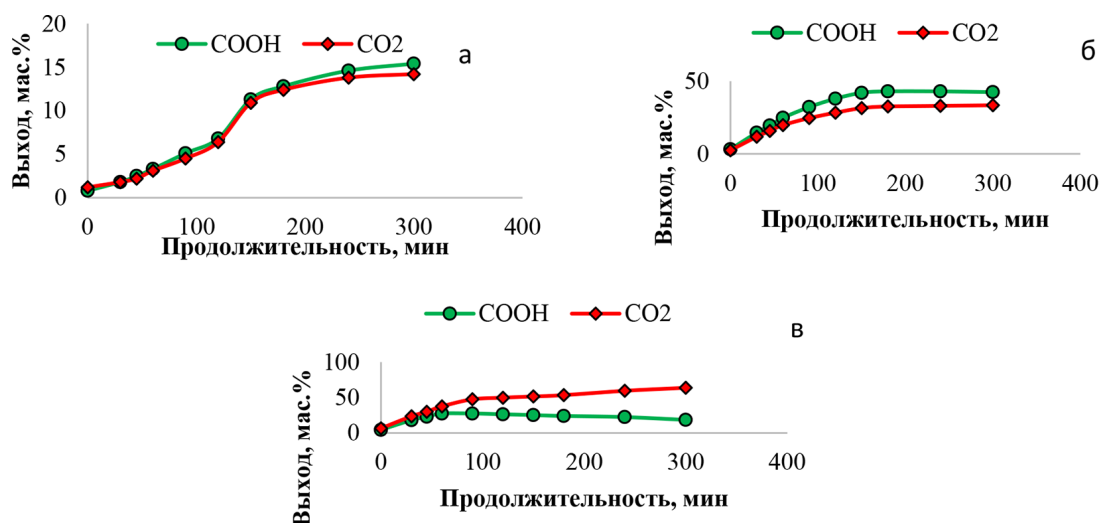


Рис. 4. Кинетические кривые накопления МК и CO₂ в процессе гидролиза-окисления гемицеллюлозных олигосахаридов в присутствии катализатора V/цеолит KN-30 при температурах 120 °С (а), 150 °С (б) и 180 °С (в)

Fig. 4. Kinetic curves of FA and CO₂ accumulation in the process of hydrolysis-oxidation of hemicellulose oligosaccharides in the presence of catalyst V/zeolite KN-30 at temperatures of 120 °C (a), 150 °C (б) and 180 °C (в)

ческие кривые накопления муравьиной кислоты и углекислого газа имели близкий профиль, а селективности по МК и CO₂ достигали 43 мас.% и 57 мас.% соответственно (рис. 4б). Кривые накопления муравьиной кислоты и CO₂ при температуре 180 °С имеют аналогичный профиль до 60 минут, а затем кривая накопления CO₂ снижается (рис. 4в).

Из полученных кинетических зависимостей накопления муравьиной кислоты были рассчитаны начальные скорости процесса (табл. 5).

Из графика зависимости начальной скорости процесса от температуры в аррениусовых координатах рассчитана наблюдаемая энергия активации (E_a) образования МК, которая составила 83,5 кДж/моль. Полученное значение энергии активации близко к значению энергии активации процессов гидролиза-окисления ксилана (82 кДж/моль) и целлюлозы (78 кДж/моль) для катализатора Co_{0,6}H_{3,8}PmO₁₀V₂O₄₀ [13].

Возможный механизм образования МК при окислении углеводов в кислых водных растворах метаванадата натрия предложен в работах [14–15]. В кислом водном растворе NaVO₃

Таблица 5. Начальные скорости образования МК при различных температурах каталитического процесса гидролиза-окисления гемицеллюлозных олигосахаридов

Table 5. Initial rates of FA formation at different temperatures of the catalytic process of hydrolysis-oxidation of hemicellulose oligosaccharides

Температура процесса, °С	Начальная скорость образования МК, моль/л*с
120	$2,6 \times 10^{-6}$
150	$9,1 \times 10^{-6}$
180	$13,9 \times 10^{-6}$

образуются ионы $\text{VO}_2^+(\text{V})$, которые при взаимодействии с углеводным субстратом восстанавливаются кислородом до $\text{VO}_2(\text{IV})$ с образованием МК и CO_2 . Восстановленный ванадий (IV) снова окисляется кислородом до $\text{VO}_2^+(\text{V})$, и каталитический цикл повторяется.

При оценке стабильности работы катализатора было установлено, что снижение выхода МК не превышало 4 мас.% после пяти каталитических циклов (рис. 1 дополнительных материалов). Однако к седьмому каталитическому циклу выход МК снизился на 7 мас.%. По данным СЭМ снижение активности может быть связано с ростом размера ванадийсодержащих частиц до 80 мкм на поверхности отработанного катализатора (рис. 2 дополнительных материалов).

Образующаяся в процессе окислительного гидролиза гемицеллюлозных олигосахаридов муравьиная кислота легко отделялась от водного раствора методом экстракции диметиловым эфиром по методике [14].

Заключение

Путем пропитки метаванадатом натрия цеолита КН-30 типа ZSM приготовлен бифункциональный катализатор, содержащий 7 % мас. ванадия. По данным методов СЭМ, РФА, БЭТ и ТДП аммиака катализатор имеет равномерное, дисперсное распределение ванадия на носителе и обладает достаточной высокой кислотностью Льюиса и Бренстеда.

Установлены оптимальные условия синтеза муравьиной кислоты с высоким выходом (43 мас.%) при окислительном гидролизе олигосахаридов из гемицеллюлоз осины в присутствии бифункционального катализатора V/цеолит КН-30. Максимальный выход МК и минимальный выход побочных продуктов достигается при температуре 150 °С, начальном давлении воздуха 3,0 МПа и продолжительности процесса 3 часа. Активность катализатора снижается на 7 % после 20 часов его эксплуатации, вероятно, в результате частичной агломерации частиц нанесенного ванадия.

Дополнительные материалы / Application



Список литературы / References

- [1] Fernandez-Rodríguez J., Erdocia X., Alriols M. G., Labidi J. Techno-economic analysis of different integrated biorefinery scenarios using lignocellulosic waste streams as source for phenolic alcohols production. *Journal of Cleaner Production* 2021. 285. 124829.
- [2] Liu X., Li S., Liu Y., Cao Y. Formic acid: A versatile renewable reagent for green and sustainable chemical synthesis. *Chinese Journal of Catalysis* 2015. 36(9). 1461–1475.
- [3] Wölfel R., Taccardi N., Bösmann A., Wasserscheid P. Selective catalytic conversion of biobased carbohydrates to formic acid using molecular oxygen. *Green Chemistry* 2011. 13(10), 2759–2763.
- [4] Gromov N. V., Medvedeva T. B., Rodikova Y. A., Pestunov A. V., Zhizhina E. G., Taran O. P. The production of formic acid from polysaccharides and biomass via one-pot hydrolysis-oxidation in the

presence of Mo-VP heteropoly acid catalyst. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2018. 11(1). 56–71.

[5] Zhang J., Sun M., Liu X., Han Y. Catalytic oxidative conversion of cellulosic biomass to formic acid and acetic acid with exceptionally high yields. *Catalysis Today* 2014. 233. 77–82.

[6] Krogell J., Korotkova E., Eränen K., Pranovich A., Salmi T., Murzin D., Willför S. Intensification of hemicellulose hot-water extraction from spruce wood in a batch extractor – Effects of wood particle size. *Bioresource Technology* 2013. 143. 212–220.

[7] Sukhbaatar B., Hassan E. B., Kim M., Steele P., Ingram L. Optimization of hot-compressed water pretreatment of bagasse and characterization of extracted hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers* 2014. 101, 196–202.

[8] Chen Y., Yang Y., Liu X., Shi X., Wang C., Zhong H., Jin F. Sustainable production of formic acid and acetic acid from biomass. *Molecular Catalysis* 2023. 545. 113199.

[9] Hou Y., Niu M., Wu W. Catalytic oxidation of biomass to formic acid using O₂ as an oxidant. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2020. 59(39). 16899–16910.

[10] Sjöström E., Alén R. Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking. *Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag*, 1999. 90.

[11] Yushchenko V. Calculation of the acidity spectra of catalysts based on thermoprogrammed desorption of ammonia. *Journal of Physical Chemistry* 1997. 71(4), 628.

[12] Wang W., Niu M., Hou Y., Wu W., Liu Z., Liu Q., Ren S., Marsh K. N. Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates to formic acid using molecular oxygen. *Green Chemistry* 2014. 16(5), 2614–2618.

[13] Gromov N. V., Taran O. P., Delidovich I. V., Pestunov A. V., Rodikova Y. A., Yatsenko D. A., Zhizhina E. G., Parmon V. N. Hydrolytic oxidation of cellulose to formic acid in the presence of Mo-V-P heteropoly acid catalysts. *Catalysis Today* 2016. 278, 74–8.

[14] Wang W. H., Niu M. G., Hou Y. C., Wu W. Z., Liu Z. Y., Liu Q. Y., Ren S. H., Marsh K. N. Catalytic Conversion of Biomass Derived Carbohydrates to Formic Acid Using Molecular Oxygen. *Green Chem* 2014. 16. 2614–2618.

[15] Niu M. G., Hou Y. C., Ren S. H., Wu W. Z., Marsh K. N. Conversion of Wheat Straw into Formic Acid in NaVO₃-H₂SO₄ Aqueous Solution with Molecular Oxygen. *Green Chem* 2015. 17(1). 453–459