

УДК 544.472.2; 547.458.8

Development of Solid Acid Catalysts Based on Sibunit Carbon Material for Cellulose Transformation into 5-hydroxymethylfurfural

**Nikolai V. Gromov^{a,b,c}, Artem B. Ayupov^a, Cyril Aymonier^b,
Vladimir E. Agabekov^d and Oxana P. Taran^{a,e*}**

^a*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS*

5 pr. Lavrentieva, Novosibirsk, 630090, Russia

^b*Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, CNRS
ICMCB, UPR 9048, 87, av. du Dr Schweitzer, Pessac, 33608, France*

^c*Universite Bordeaux*

1, ICMCB UPR 9048, Pessac, 33600, France

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

^e*Novosibirsk State Technical University*

20 pr. K. Marx, Novosibirsk, 630092, Russia

Received 04.11.2014, received in revised form 14.11.2014, accepted 24.12.2014

Solid acid catalysts based on graphite-like carbon material "Sibunit-4" have been developed to be utilized in the one-pot process of 5-hydroxymethylfurfural production from cellulose using oxidation and subsequent oxidation-sulfonation methods. The samples of oxidized carbon have been produced via oxidation of the carbon's surface by water solutions of nitric acid or by wet air mixture; for oxidized-sulfonated samples to be produced oxidized carbons have been additionally sulfonated in fuming sulfuric acid at 200 °C. The catalysts developed have been investigated by methods of low-temperature nitrogen absorption and titration with NaOH and also tested in the one-pot hydrolysis-dehydration of mechanically activated cellulose under hydrothermal conditions of 180 °C. The total amount of acidic groups (sulfo, carboxyl, lactone, and phenolic) for oxidized samples is comparable and for the oxidized-sulfonated is 1.5-2 times higher than the amount of acid groups in the sibunit sulfonated at 200 °C. The activity of the catalysts with respect to sulfonated samples at 150 °C and 200 °C is comparable. The yields of 5-HMF and glucose ranges of 17-20% and 38-42%, respectively.

Keywords: catalysis, cellulose, sibunit, oxidation, sulfonation, hydrolysis, glucose, 5-hydroxymethylfurfural.

Разработка твердых кислотных катализаторов на основе углеродного материала Сибунит для получения 5-гидроксиметилфурфуrolа из целлюлозы

**Н.В. Громов^{а,б,в}, А.Б. Аюпов^а, С. Амони^б,
В.Е. Агабеков^г, О.П. Таран^{а,д}**

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

^бИнститут химии конденсированной материи
Бордо Национального центра научных исследований (ИХКМБ НЦНИ),
UPR 9048, проспект доктора Швейцера, 87, Пессак, 33608, Франция

^вУниверситет Бордо, ИХКМБ,
UPR 9048, Пессак, 33600, Франция

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

^дНовосибирский государственный технический университет
Россия, 630092, Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20

Твердые кислотные катализаторы для одностадийного процесса получения 5-гидроксиметилфурфуrolа (5-ГМФ) из целлюлозы приготовлены на основе графитоподобного углеродного материала «Сибунит-4» методами окисления и последовательного окисления и сульфирования. Образцы окисленного сибунита получали путем окисления водными растворами азотной кислоты или влажной воздушной смесью. Для получения окисленных-сульфированных образцов окисленные угли сульфировали в дымящейся серной кислоте при 200 °С. Катализаторы исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, кислотно-основного титрования NaOH и испытывали в одностадийном процессе гидролиза-дегидратации мехактивированной целлюлозы в гидротермальных условиях при 180 °С. Общее содержание кислотных групп (сульфо-, карбоксильных, лактонных и фенольных) для окисленных образцов сопоставимо, а для окисленных-сульфированных превышает в 1,5-2 раза количество кислотных групп сибунита, сульфированного при 200 °С. Активность катализаторов сопоставима с образцами, сульфированными при 150 и 200 °С. Выходы 5-ГМФ и глюкозы варьируются в пределах 17-20 и 38-42 % соответственно.

Ключевые слова: катализ, целлюлоза, сибунит, окисление, сульфирование, гидролиз, глюкоза, 5-гидроксиметилфурфуrol.

Введение

5-Гидроксиметилфурфуrol (5-ГМФ) входит в число наиболее перспективных химических соединений, так называемых молекул-платформ (platform molecules), получаемых из возобнов-

ляемых ресурсов [1-4], так как может быть использован в качестве исходного сырья в целом ряде отраслей промышленности: в производстве пищевых добавок, полимерных материалов, пластмасс, фармацевтике и производстве биотоплив [5, 6]. 5-ГМФ в настоящее время синтезируют путем дегидратации гексозных (содержащих шесть атомов углерода) моносахаридов [6-8], в основном глюкозы и фруктозы, получаемых, в свою очередь, из сахарозы и крахмала. В качестве катализаторов процессов гидролиза сахарозы и крахмала используются либо растворы сильных минеральных кислот, либо ферментативные катализаторы [9-13]. Дегидратацию моносахаридов в 5-ГМФ проводят также в присутствии сильных минеральных кислот, используемых в качестве катализаторов в двухфазных системах, содержащих органические растворители, или в ионных жидкостях в присутствии хлоридов некоторых металлов как катализаторов [14]. Использование в качестве исходного сырья сахаридов, имеющих ценное пищевое и кормовое значение, применение многостадийных процессов, а также коррозионно-активных кислотных или дорогостоящих ферментативных катализаторов ведет к существенному удорожанию целевого продукта. Так, в настоящее время стоимость 5-ГМФ, в зависимости от чистоты, составляет от 100 до 1000 долларов США за килограмм. Поэтому поиск новых способов его получения из непищевого сырья является важной задачей.

Непищевой полисахарид целлюлоза (полимер глюкозы) является одним из основных компонентов (до 60 %) перспективного возобновляемого лигноцеллюлозного сырья [15, 16] и может быть использован в качестве альтернативного источника получения 5-ГМФ. Применение одностадийных one-pot-процессов, а также использование нерастворимых твердых кислотных катализаторов, позволяющих облегчить стадию отделения целевого продукта от катализатора и уменьшить количество сточных вод, дадут возможность преодолеть недостатки существующих методов получения 5-ГМФ.

Среди широкого ряда твердых кислотных каталитических систем катализаторы на основе углеродных материалов представляются наиболее перспективными, поскольку позволяют получать из целлюлозы глюкозу с достаточно высокими выходами (до 60 %) и высокой селективностью [17-26]. К сожалению, авторы указанных работ не уделяли должного внимания возможности получения 5-ГМФ из целлюлозы в присутствии углеродных катализаторов, хотя все стадии процесса превращения целлюлозы в 5-ГМФ – гидролиз целлюлозы в глюкозу, перегруппировка глюкозы во фруктозу и дегидратация фруктозы в 5-ГМФ – происходят под действием кислотных катализаторов, что свидетельствует о целесообразности проведения указанных процессов в одностадийном one-pot-варианте без выделения промежуточных продуктов.

Чистые углеродные материалы обладают низкой кислотностью, поэтому их подвергают обработке окислителями для закрепления на поверхности сильных кислотных групп. Условия обработки углей (температура, время контакта и концентрация окислителя) оказывают существенное влияние на свойства полученных катализаторов. Например, увеличение температуры обработки серной кислотой ведет, с одной стороны, к росту содержания сульфогрупп и, как следствие, к росту активности катализаторов. С другой стороны, при более высоких температурах происходит разрушение текстуры активированных углей, обусловленное процессами глубокого окисления углерода [25]. Следовательно, для каждого конкретного типа углеродного материала необходимо подбирать оптимальные методы и условия обработки. В нашей работе образцы катализаторов были приготовлены на основе графитоподобного углеродного мате-

риала «Сибунит-4», обладающего достаточно развитой поверхностью, термической стабильностью и высокой механической прочностью [27, 28].

Целью данной работы являлась разработка на основе сибунита стабильных, высокоактивных твердых кислотных катализаторов получения 5-ГМФ из целлюлозы. Для этого нами проведено сравнительное исследование влияния различных методов обработки поверхности сибунита (обработка азотной кислотой, влажной воздушной смесью, серной кислотой) на активность и селективность полученных катализаторов в обсуждаемом одностадийном процессе в гидротермальных условиях.

Материалы и методы

В данной работе без предварительной очистки в качестве стандартов ВЭЖХ анализа использовались следующие химические реактивы марки «чда»: H_2SO_4 (Криохим), NaOH (Рангас), 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) взят в качестве инертного газа в реакторе. Воду, очищенную на установке Milli-Q (Millipore, Франция), применяли для приготовления всех катализаторов и растворов.

Во всех опытах использовали механически активированную целлюлозу (размер частиц 5 ± 4 мкм – по данным оптической микроскопии, степень кристалличности 30 % – по данным РФА), полученную путем механической активации коммерческой микрокристаллической целлюлозы (фракция < 0,10 мм, ЗАО «Вектон», Санкт-Петербург) в планетарной мельнице «Активатор-4М», (ЗАО «Активатор» г. Новосибирск, Россия) по методике, описанной в нашей предыдущей статье [29].

Для приготовления всех углеродных катализаторов использовали мезопористый графитоподобный углеродный материал «Сибунит-4» (Институт проблем переработки углеводов, г. Омск), предварительно тщательно промытый горячей деионизированной водой для удаления возможных примесей металлов и высушенный в токе аргона при 150 °С. Сибунит измельчали в фарфоровой ступке и отбирали фракцию с размером углеродных частиц 250–500 мкм.

Для приготовления окисленных образцов сибунит окисляли азотной кислотой или влажной воздушной смесью.

Образцы сибунита, окисленные азотной кислотой, готовились по методике, разработанной по материалам работы [30]. Навеску сибунита 25 г помещали в колбу с обратным холодильником, добавляли 75 мл водного раствора азотной кислоты (23 об.% или 35 об.% HNO_3). Смесью нагревали на водяной бане при температуре 90 °С в течение 2 ч. Полученные образцы катализаторов несколько раз промывали горячей деионизированной водой до отсутствия в промывных водах следов нитрат-ионов, наличие которых определяли в реакции с дифенилсульфонатом натрия по методике ГОСТ 23268.9-78.

Для приготовления образца, окисленного влажным воздухом 50 г углеродного материала «Сибунит-4» засыпали в кварцевую ячейку, которую помещали в печь, и продували аргоном в течение 0,5 ч. Затем в ячейку подавали поток газовой смеси 20 об.% O_2 в N_2 , которую насыщали

парами воды пропуская её через сатуратор, термостатируемый при 90 °С. Начинали нагрев печи. Окисление проводили в течение 4 ч при 450 °С [31].

Образцы Сибунита после окисления сушили при 160 °С в токе аргона.

Приготовление окисленных-сульфированных образцов сибунита проводили путем дополнительной обработки окисленных образцов дымящейся серной кислотой в оптимальных условиях, подобранных в нашей работе [29], при 200 °С 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 все образцы катализаторов 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 N₂ при -204 °С 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.

Суммарную концентрацию сильных кислотных групп: фенольных, лактонных, карбоксильных и сульфогрупп – на поверхности определяли кислотно-основным титрованием гидроксидом натрия [32, 33]. Для этого образец угля (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 титрованием 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 в атмосфере аргона в автоклаве высокого давления (Autoclave Engineers, USA) при интенсивном перемешивании (1500 об/мин). Содержания целлюлозы и катализатора составляли 10 г/л. Навески целлюлозы и катализатора помещали в реактор, добавляли 45 мл воды, реактор закрывали, продували аргоном для удаления воздуха 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, 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. Анализ на сахара проводился на колонке Rezex RPM-Monosaccharide Pb²⁺ (Phenomenex, 300 мм * 5,0 мм), термостатированной при 70 °С; для анализа кислот использовали колонку Rezex ROA-Organic Acids (Phenomenex, 300 мм * 5,0 мм), термостатированную при 40 °С. В качестве элюентов применяли подаваемую со скоростью 0,6 мл/мин деионизированную воду, приготовленную на установке Milli-Q (Millipore, Франция), или 1,25 мМ водного раствора серной кислоты.

Результаты и обсуждение

Для гидролиза целлюлозы используют разнообразные углеродные материалы, например пиролитический углерод [17-19], активированный уголь [23-25], углеродные нанотрубки [26]. Однако общим свойством углеродных материалов является недостаточная кислотность поверхности, что делает невозможным их применение для деполимеризации такого химически устойчивого полисахарида, как целлюлоза. Поэтому угли дополнительно модифицируют с целью создания на поверхности сильных кислотных групп. Одним из самых распространенных методов модификации является сульфирование – обработка углеродного материала в концентрированной или дымящейся серной кислоте [17, 18, 20, 23, 25]. Примеров использования других методов обработки поверхности углей для получения эффективных катализаторов гидролиза целлюлозы значительно меньше. Так, авторы работы [25] применяли азотную кислоту для окисления поверхности, кроме того, были протестированы угольные катализаторы, последовательно обработанные азотной и серной кислотами. Необходимо отметить, что сульфированные углеродные материалы могут проявлять достаточно высокую стабильность по отношению к вымыванию активного компонента сульфогрупп с поверхности углей. В [24] было определено содержание серы в реакционной смеси после реакции, которое составило менее 0,03 ммоль/л, что соответствует незначительному вымыванию $-SO_3H$ в реакционную среду (менее 0,7 % исходного содержания серы в катализаторе).

В нашей работе для исследования влияния различных методов обработки на свойства полученных катализаторов выбраны три метода модификации сибунита: окисление азотной кислотой, окисление влажной воздушной смесью, сульфирование дымящейся серной кислотой. Подробно исследование влияния условий сульфирования сибунита серной кислотой на свойства получаемых катализаторов описано в нашей предыдущей работе [29], в которой найдена оптимальная температура сульфирования, составляющая 200 °С. Обработка сибунита серной кислотой при данной температуре позволяет нанести на поверхность достаточно большое количество кислотных групп без существенного разрушения структуры углеродного материала, причем полученный катализатор проявил наиболее высокую каталитическую активность. Методы окисления сибунита азотной кислотой и влажной воздушной смесью выбраны на основе результатов наших предыдущих исследований [31, 34], показавших, что такая обработка позволяет нанести на поверхность сибунита большое количество сильных кислотных групп (карбокисильных, фенольных и лактонных) с наименьшими изменениями морфологии материала. Полученные окисленные образцы дополнительно сульфировались при 200 °С для закрепления на поверхности сульфогрупп.

Таким образом были приготовлены две серии катализаторов. Первая серия – окисленные образцы сибунита: 23 и 32 % растворами азотной кислоты и влажным воздухом (С-N23, С-N32 и С-О соответственно). Вторая серия – окисленные и сульфированные катализаторы, полученные дополнительным сульфированием окисленных образцов (С-N23-S200, С-N32-S200 и С-О-S200).

Исследование полученных катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота показало, что все методы окисления и последующего сульфирования ведут к частичному разрушению структуры углерода. Окисление влажным воздухом оказалось наиболее щадящим методом по отношению к сохранению структуры материала (табл. 1). В целом уменьшение по-

Таблица 1. Текстурные характеристики образцов материала «Сибунит-4», по данным низкотемпературной адсорбции N₂ и концентрации кислотных групп в образцах, определенные методом кислотно-основного титрования гидроксидом натрия

Образец ¹	S _{ВЕТ} , М ² /Г	V _{мезопор} , см ³ /Г	C _{кисл. групп} , ММОЛЬ/Г	C _{кисл. групп} ·10 ⁻⁴ , ММОЛЬ/М ²	
C-O	348	0.33	0.28	8.0	
C-N-32	320	0.27	0.36	11.2	
C-N-23	306	0.22	0.33	10.8	
C-O-S200	343	0.30	0.49	14.3	
C-N-32-S200	290	0.27	0.51	17.6	
C-N-23-S200	299	0.23	0.49	16.4	
C	379	0.21	0.042	1.0	[29]
C-S150	360	0.222	0.32	8.8	[29]
C-S200	400	0.240	0.40	10.0	[29]

¹ Список катализаторов:

C-O – «Сибунит-4», окисленный влажной воздушной смесью при 420 °С,

C-N32 – «Сибунит-4», окисленный 32 % v/v раствором азотной кислоты при 90 °С,

C-N23 – «Сибунит-4», окисленный 23 % v/v раствором азотной кислоты при 90 °С,

C-O-S200 – «Сибунит-4», последовательно окисленный влажной воздушной смесью при 420 °С и сульфированный дымящейся серной кислотой при 200 °С,

C-N32-S200 – «Сибунит-4», последовательно окисленный 32 % v/v раствором азотной кислоты при 90 °С и сульфированный дымящейся серной кислотой при 200 °С,

C-N23-S200 – «Сибунит-4», последовательно окисленный 23 % v/v раствором азотной кислоты при 90 °С и сульфированный дымящейся серной кислотой при 200 °С,

C – чистый нессульфированный «Сибунит-4»,

C-S150 – «Сибунит-4», сульфированный при 150 °С,

C-S200 – «Сибунит-4», сульфированный при 200 °С

верхности и объема пор наблюдается в ряду C-O > C-O-S200 > C-N32 > C-N23 > C-N23-S200 > C-N32-S200. То есть дополнительное сульфирование приводит к более сильному разрушению углеродного материала по сравнению с отдельными процедурами окисления и сульфирования (табл. 1 и [29]).

Титрование образцов гидроксидом натрия показало, что число кислотных групп после окисления варьируется от 8·10⁻⁴ до 11,2·10⁻⁴ ммоль/м², а после последующего сульфирования возрастает до 14,3·10⁻⁴ – 17,6·10⁻⁴ ммоль/м². В целом можно заключить, что общее содержание кислотных групп в окисленных образцах сопоставимо, а в окисленных-сульфированных в 1,5-2 выше по сравнению с сульфированным образцом сибунита C-S200 (Табл. 1).

Для исследования активности синтезированных катализаторов в качестве субстрата была использована микрокристаллическая целлюлоза, предварительно размолотая для разрушения кристаллической структуры в планетарной мельнице в течение 10 мин до частиц размером 5±4 мкм аналогично нашей предыдущей работе [29]. Эксперименты проводились в автоклаве при температуре 180 °С в атмосфере аргона. Анализ проб реакционных смесей, отобранных в ходе реакции и после её завершения, проведенный методом ВЭЖХ, показал образование целого ряда соединений. Основными продуктами процесса оказались 5-ГМФ и глюкоза; промежуточными – целлобиоза и фруктоза; побочным – манноза. Кроме того, обнаружено образование небольших количеств муравьиной и левоулиновой кислот, образующихся в результате разру-

Таблица 2. Выходы продуктов реакции деполимеризации целлюлозы в присутствии твердых углеродных катализаторов. Условия реакции: концентрация целлюлозы и катализатора 10 г/л, объем реакционной смеси 45 мл, T = 180 °С, атмосфера Ar, максимальное время реакции 5 ч

Образец	Максимальные выходы основных продуктов и время их достижения				Выход продуктов по окончании реакции, %							
	Глюкоза		5-ГМФ		Целлобиоза	Глюкоза	Фруктоза	Манноза	5-ГМФ	Муравьиная кислота	Левулиновая кислота	
	Выход, %	t, ч	Выход, %	t, ч								
C-O	40.7	3	17.8	5	3.1	27.4	1.1	8.4	17.8	1.6	1.1	
C-N32	38.6	2	20.3	5	1.1	22.3	0.1	2.8	20.3	1.2	0.0	
C-N23	40.0	2	18.0	5	0.6	23.7	0.4	7.7	18.0	1.7	0.0	
C-O-S200	43.7	2	17.2	5	0.0	34.5	0.5	6.6	17.2	1.3	1.6	
C-N32-S200	42.8	3	17.6	5	1.1	31.9	0.0	4.8	17.6	1.2	4.6	
C-N23-S200	42.6	3	15.9	5	2.9	15.3	0.0	7.6	15.9	2.5	0.6	
C	0.0	5	0.0	5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
C-S150	33.5	2	17.0	5	1.2	23.5	3.6	4.0	17.0	0.0	0.0	
C-S200	45.9	2	21.5	5	1.0	18.9	6.0	9.7	21.5	0.0	0.0	

шения 5-ГМФ в реакционной среде, с максимальными выходами порядка 1-2,5 % и до 4,5 % соответственно во всех опытах (Табл. 2).

Образование зафиксированных методом ВЭЖХ соединений возможно по реакциям, представленным на общепринятой общей схеме превращений целлюлозы в водной среде в присутствии кислотных катализаторов, показанной на рис. 1 [35, 36]. Во-первых, происходит гидролиз целлюлозы с образованием олигосахаридов; во-вторых, гидролиз олигосахаридов до глюкозы; в-третьих, изомеризация глюкозы во фруктозу и маннозу по реакции Лобри де Брюйна-Альдерда ван Экенштейна; в-четвертых, дегидратация фруктозы с образованием 5-ГМФ либо фурфурола и формальдегида. И, наконец, в присутствии тех же кислотных катализаторов возможна гидратация 5-ГМФ с образованием левулиновой и муравьиной кислот. Отметим, что в присутствии растворенных кислотных катализаторов левулиновая кислота является основным продуктом реакции, а 5-ГМФ не накапливается в системе [29]. Полученные нами достаточно высокие выходы 5-ГМФ при значительно меньших выходах левулиновой кислоты могут свидетельствовать о принципиально ином механизме гидролиза целлюлозы в присутствии твердых кислотных углеродных катализаторов по сравнению с растворимыми кислотами. Мы полагаем, что на углеродных катализаторах возможна адсорбция глюкозы и/или олигосахаридов. Тогда последующие их превращения происходят уже на поверхности катализатора, что приводит к стабилизации 5-ГМФ, являющегося более гидрофобным соединением, чем левулиновая и муравьиная кислоты.

Все исследованные катализаторы проявили достаточно высокую активность в процессе деполимеризации целлюлозы, особенно по сравнению с необработанным сибунитом, показавшим нулевую активность. Для образцов сибунита, окисленных разными методами, существен-

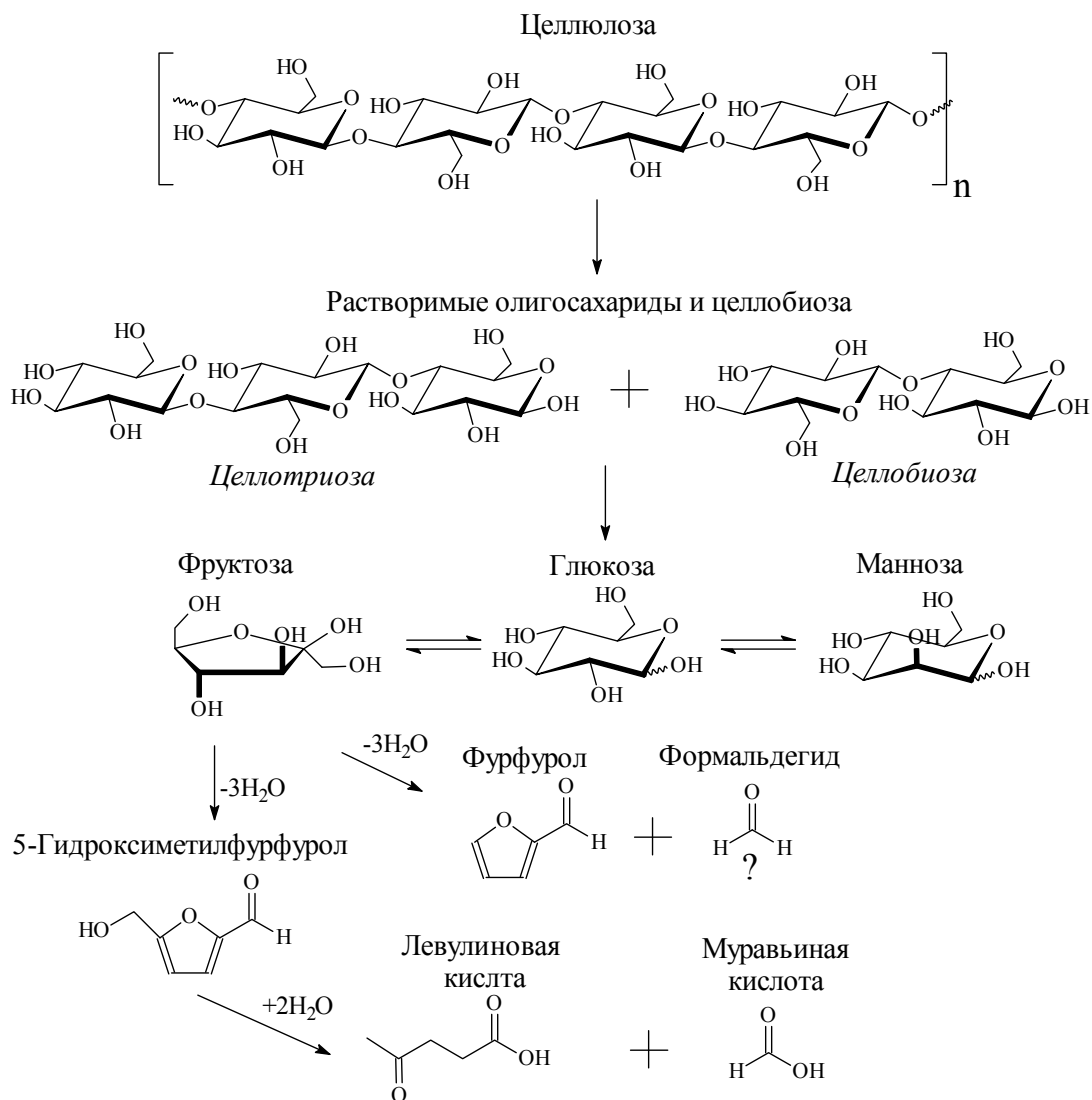


Рис. 1. Общая схема превращения целлюлозы в 5-ГМФ [35, 36]. (Знаком “?” отмечены вещества, образующиеся по литературным данным, но нефиксированные в экспериментах, проведенных в данной работе)

ная разница выходов целевого продукта 5-ГМФ и глюкозы не была зафиксирована, что можно объяснить сопоставимым количеством кислотных групп на их поверхности (табл. 1). Однако приблизительно такие же выходы глюкозы и 5-ГМФ были зафиксированы и для окисленных-сульфированных образцов, несмотря на то что общее содержание кислотных групп на поверхности в данных образцах в среднем в 1,5 раза больше, чем в окисленных катализаторах. В среднем величина выходов 5-ГМФ и глюкозы разнонаправленно колебалась в интервале 17-20 и 38-42 % соответственно (табл. 2).

Сравнение активности исследованных окисленных и окисленных-сульфированных катализаторов с образцами сибунита, сульфированного при различных температурах, показало, что активность катализаторов, представленных в данной работе, находится в диапазоне между

образцами сибунита, сульфированного при 150 и 200 °С (табл. 2). Полученные нами результаты согласуются с литературными данными. Так, в работе [25] была выявлена незначительная (1,6 %) разность выходов глюкозы в присутствии наиболее активного угля, сульфированного при 250 °С, и образца угля, последовательно окисленного азотной кислотой и сульфированного при той же температуре.

Максимальный выход (20,3 %) 5-ГМФ получен в присутствии образца С-N32, окисленного 32 %-ной азотной кислотой. Максимальный выход глюкозы (43,7 %) – в присутствии катализатора С-О-S200, окисленного влажным воздухом и сульфированного. Однако эти результаты не превысили результатов, полученных для катализатора С-S200, сульфированного при 200 °С, которые составили 21,5 и 45,9 % для 5-ГМФ и глюкозы соответственно.

Таким образом, сделать однозначный вывод о влиянии природы окислителя на свойства полученных окисленных катализаторов нам не удалось. Для объяснения отсутствия влияния сульфирования окисленных катализаторов на их активность, несмотря на заметное увеличение количества кислотных групп, необходимы дополнительные исследования. В частности, требуется более детальное изучение химического состава функциональных групп в составе катализатора и определение их влияния на каталитическую активность и селективность углеродных материалов. Поскольку в изучаемом нами сложном *one-pot*-процессе одновременно происходит несколько реакций, катализируемых кислотными центрами катализатора, то активность того или иного центра в конкретной реакции может быть различной. Кроме того, возможно существенное влияние адсорбции интермедиатов на поверхностных группах на суммарную скорость и селективность процесса. Так, например, авторами работ [20, 21] было проведено исследование роли кислотных групп различной природы: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ в процессе гидролиза целлюлозы и установлено, что $-\text{OH}$ группа играет существенную роль в адсорбции растворимых олигосахаридов через образование водородных связей между гидроксильной группой на поверхности углерода и кислородом β -1,4-гликозидной связи. А гидролиз, по-видимому, осуществляется на поверхности катализатора кислотными центрами бренстедовского типа $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{COOH}$.

Заключение

Проведено исследование, направленное на создание высокоактивных и селективных твердых кислотных катализаторов синтеза из целлюлозы 5-ГМФ, являющегося ценным химическим соединением. Катализаторы разрабатывались на основе мезопористого графитоподобного материала «Сибунит-4», отличающегося высокой прочностью. С целью определения оптимального метода создания поверхностных кислотных групп сибунит окисляли азотной кислотой или влажной воздушной смесью, а также дополнительно сульфировали дымящейся серной кислотой. Полученные катализаторы исследованы методами низкотемпературной адсорбции N_2 и кислотно-основного титрования гидроксидом натрия, а их каталитические свойства протестированы в процессе одностадийной деполимеризации механически активированной микрокристаллической целлюлозы. Полученные результаты сравнивали с результатами тестирования сульфированного сибунита [29].

Все методы окислительной обработки углеродного материала, использованные в данной работе, ведут к его разрушению, а дополнительное сульфирование усиливает разрушения ма-

териала. Общее содержание сильных кислотных групп (сульфо-, карбоксильных, лактонных и фенольных) для окисленных образцов сопоставимо, а для окисленных-сульфированных превышает в 1,5-2 раза количество кислотных групп наиболее перспективного сульфированного при 200 °С сибунита.

Результаты тестирования показали активность катализаторов, сопоставимую между собой и по отношению к образцам, сульфированным при 150 и 200 °С. Величина выходов 5-ГМФ и глюкозы варьируется в пределах 17-20 и 38-42 % соответственно. Для объяснения наблюдаемых результатов необходимо проведение дополнительных исследований, направленных на выявление механизма исследуемого процесса и идентификацию в нем роли кислотных групп различной химической природы.

Финансовая поддержка исследований частично осуществлялась Российским фондом фундаментальных исследований (Грант 12-03-93116-НЦНИЛ_а), Интеграционным проектом СО РАН-НАН Беларуси № 24, 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. Werpy T., Peterson G. Top Value Added Chemicals From Biomass. Volume I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. / Отчет по заказу Министерства энергетики США - 2004. Режим доступа: <http://www.energy.gov/eere/bioenergy/downloads/top-value-added-chemicals-biomass-volume-i-results-screening-potential>
2. Пат. 8772515 В2 США, МПК С07D307/48. Method to convert biomass to 5-(hydroxymethyl)-furfural (HMF) and furfural using lactones, furans, and pyrans as solvents / Dumesic J.A. et. al.; заявитель и патентобладатель Wisconsin Alumni Research Foundation. - опубл. 08.07.2014.
3. Gallezot P. Conversion of biomass to selected chemical products // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 1538-1558.
4. Rubin E. M. Genomics of cellulosic biofuels // Nature. 2008. V. 454. P. 841-845.
5. Thananathanachon, T. Rauchfuss T.B. Efficient Production of the Liquid Fuel 2,5-Dimethylfuran from Fructose Using Formic Acid as a Reagent // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. N 37. P. 6616-6618.
6. Пат. 2363698 С1 Российская Федерация, МПК С07D307/46. Способ получения 5-гидроксиметилфурфуrola / Тарабанько В.Е., Смирнова М.А., Черняк М.Ю.; заявитель и патентобладатель Институт химии и химической технологии СО РАН. – опубл. 10.08.2009.
7. Пат. 4339387 США, МПК С07D307/46. Process For Manufacturing 5-Hydroxymethylfurfural / Flèche G., et.al.; заявитель и патентобладатель Roquette Frères SA. – опубл. 13.07.82.
8. Pagán-Torres Y.J., Wang T., Gallo J.M.R., Shanks B.H., Dumesic J.A. Production of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose Using a Combination of Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Water in a Biphasic Reactor with an Alkylphenol Solvent // ACS Catal. 2012. V. 2. N 6. P. 930-934.
9. 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.

10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. Zakrzewska M. E., Bogel-Lukasik E., Bogel-Lukasik R. // *Chemical Reviews.* 2011. V. 111. P. 397-417.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
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. Kitano M., Yamaguchi D., Suganuma S., Nakajima K., Kato H., Hayashi S., Hara M. Adsorption-Enhanced Hydrolysis of β -1,4-Glucan on Graphene-Based Amorphous Carbon Bearing SO₃H, COOH, and OH Groups // *Langmuir Journal.* 2009. V. 25 P. 5068–5075.
22. Nakajima K., Hara M. Amorphous Carbon with SO₃H Groups as a Solid Brønsted Acid Catalyst // *ACS Catal.* 2012. V. 2. P. 1296–1304.
23. Onda A., Ochi T., Yanaqisawa K. Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts // *Green Chem.* 2008. V. 10. P. 1033–1037.
24. 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.
25. 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.
26. Liu Z., Fu X., Tang Sh., Cheng Y., Zhu L., Xing L., Wang J., Xue L. Sulfonated magnetic carbon nanotube arrays as effective solid acid catalysts for the hydrolyses of polysaccharides in crop stalks // *Catalysis Communications.* 2014. V. 56. P. 1–4.
27. Patent US 4978649 United States of America, Porous carbonaceous material / Surovikin V. F., Plaxin G. V., Likhobolov 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, pp. 295-306.

29. Громов Н.В., Таран О.П., Яценко Д.А., Аюпов А.Б., Лоппине-Серани А., Амони С., Агабеков В.Е. Разработка сульфированных катализаторов на основе графитоподобного углеродного материала сибунит для гидролиза целлюлозы // *Журнал СФУ «Химия»*. 2014 (7). Т. 1. С. 87-99.

30. Кузин И.А., Страшко Б.К. Получение и исследование ионообменных свойств окисленных углей // *ЖПХ* – 1966. – Т. 39. – С. 603-608.

31. Taran O.P., Descorme C., Polyanskaya E.M., Ayusheev A.B., Besson M., Parmon V.N. Sibunit Based Catalytic Materials for the Deep Oxidation of Organic Ecotoxicants in Aqueous Solutions. III: Wet Air Oxidation of Phenol over Oxidized Carbon and Ru/C Catalysts // *Catalysis in Industry*. 2013. V. 5. N. 2. P. 164–174.

32. Boehm H. P. Chemical Identification of Surface Groups // *Adv. Catal.* 1966. V. 16. P. 179-274.

33. 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.

34. Полянская Е.М. Исследование катализаторов на основе наноразмерных углеродных материалов в реакциях глубокого жидкофазного окисления органических субстратов кислородом и пероксидом водорода: Дис. канд. хим. наук: 02.00.15 / Е.М. Полянская. Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН. – Новосибирск, 2011. – 79,80 с.

35. Klinger D., Vogel H. Influence of process parameters on the hydrothermal decomposition and oxidation of glucose in sub- and supercritical water // *The J. of Supercritical Fluids*. 2010. V. 55. P. 259-270.

36. Sasaki M., Kabyemela B., Malaluan R., Hirose S., Takeda N., Adschiri T., Arai K. Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water // *Journal of Supercritical Fluids*. 1998. V. 13. P. 261-268.