

На правах рукописи



Скрипников Андрей Михайлович

**ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ БИОМАССЫ ДРЕВЕСИНЫ
БЕРЕЗЫ НА ЦЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСТРАКЦИОННЫХ И
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Красноярск – 2024

Работа выполнена в Институте химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель: **Кузнецов Борис Николаевич**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Базарнова Наталья Григорьевна**
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», заведующий кафедрой органической химии Института химии и химико-фармацевтических технологий

Булчевский Евгений Анатольевич
кандидат химических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», декан химического факультета

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет»

Защита состоится «8» октября 2024 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета 24.1.228.04, созданного на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-зал ИХХТ СО РАН (e-mail: dissovet@icct.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии и химической технологии СО РАН, <http://www.icct.ru>.

Автореферат разослан « ____ » июля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.228.04,
доктор химических наук



Бурмакина Галина Вениаминовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

Древесная биомасса является возобновляемым растительным сырьем с огромным ресурсным потенциалом. Россия занимает первое место в мире по запасам древесины. Лесные ресурсы представлены деловой (сосна, лиственница, ель), низкосортной (береза, осина), некондиционной древесиной (переспелая, пораженная вредителями и пожарами) и древесными отходами. Древесина состоит из трех основных компонентов: целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. Наиболее востребованным является целлюлозный компонент древесины, используемый для производства целлюлозы, эфиров целлюлозы, химических волокон, глюкозы, биоэтанола и многих других востребованных химических продуктов. Среди лиственных пород деревьев в России первое место по площади произрастания занимает береза. Особенностью химического состава древесины березы является высокое содержание гемицеллюлоз (до 30 %), преимущественно состоящих из ксилана. Гидролизом ксилана можно получить ксилозу, а на ее основе - фурфурол, ксилит и другие ценные химические продукты.

В традиционных процессах гидролиза древесных полисахаридов используют коррозионно-активные минеральные кислоты, такие как H_2SO_4 , HCl , HF , что создает технологические и экологические проблемы. Применение твердых кислотных катализаторов вместо токсичных и коррозионно-активных растворов минеральных кислот позволяет решить задачу разделения катализатора и продуктов гидролиза полисахаридов, а также обеспечить экологическую безопасность процессов.

Актуальные направления исследований в области химических превращений древесины ориентированы на разработку новых эффективных и экологически безопасных методов, обеспечивающих переработку всех основных компонентов древесной биомассы (целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин) в ценные химические продукты.

Цель работы. Установление состава и строения востребованных химических веществ (ксилана, ксилозы, целлюлозы, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфуrolа, этаноллигнина, энтеросорбентов), полученных новым методом экстракционно-каталитического фракционирования биомассы древесины березы.

Для достижения данной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработать новый экстракционно-каталитический метод фракционирования биомассы древесины березы с получением ксилана, ксилозы, целлюлозы, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфурола и энтеросорбентов.

2. Определить оптимальные условия гидролиза гемицеллюлоз древесины березы до ксилозы в присутствии растворенного и твердого кислотных катализаторов.

3. Установить влияние природы твердых кислотных катализаторов на их активность в процессе гидролиза целлюлозы березы до глюкозы и 5-гидроксиметилфурфурола.

4. Установить состав и строение продуктов экстракционно-каталитического фракционирования биомассы древесины березы с использованием физико-химических исследований и химических методов анализа.

Научная новизна.

Впервые разработан новый экстракционно-каталитический метод фракционирования биомассы древесины березы на востребованные химические продукты из полисахаридов (ксилоза, глюкоза, 5-гидроксиметилфурфурол) и энтеросорбенты из лигнина.

Проведена оптимизация основных стадий экстракционно-каталитического фракционирования древесной биомассы: экстракционного выделения ксилана, целлюлозы, лигнина и кислотно-каталитической конверсии полисахаридов до ксилозы, глюкозы и 5-гидроксиметилфурфурола в присутствии твердых кислотных катализаторов.

Установлены состав и строение полученных продуктов с использованием химических и физико-химических методов исследования.

Практическая значимость. Полученные результаты по разработке нового метода экстракционно-каталитического фракционирования древесины березы могут найти применение в производстве востребованных химических продуктов из возобновляемых ресурсов – низкосортной древесины и древесных отходов, что позволит повысить рентабельность лесопромышленных предприятий и снизить загрязнение окружающей среды.

Методология и методы исследования. Состав и строение полученных химических веществ установлены физико-химическими (газовая хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, ИК-спектроскопия, 2D и ³¹P ЯМР-спектроскопия, гельпроникающая

хроматография, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия) исследованиями и химическими методами анализа.

Положения, выносимые на защиту:

1. Новый метод экстракционно-каталитического фракционирования биомассы древесины березы с получением ксилана, ксилозы, целлюлозы, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфула и энтеросорбентов.

2. Влияние природы кислотных катализаторов на выход продуктов гидролиза гемицеллюлоз древесины березы.

3. Влияние природы твердых кислотных катализаторов на конверсию целлюлозы березы до глюкозы и 5-гидроксиметилфурфула.

4. Физико-химические и химические исследования состава и строения продуктов экстракционно-каталитического фракционирования биомассы древесины березы.

Степень достоверности результатов. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, обоснованы экспериментальными данными, полученными в работе с применением современных физико-химических методов (газовой хроматографии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, ИК-спектроскопии, 2D и ³¹P ЯМР-спектроскопии, гельпроникающей хроматографии, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии), не противоречат известным положениям физической химии и базируются на воспроизводимых результатах.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в получении результатов, в разработке планов и задач исследований, в проведении экспериментальной работы, в обработке полученных результатов и в подготовке публикаций.

Публикации. Материалы диссертационной работы полностью отражены в публикациях автора. По теме диссертации опубликовано 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных материалов диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук.

Апробация работы. Результаты, изложенные в работе, докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: II Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (Самара, 2014), VI Всероссийская конференция с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2014), III Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (Нижний Новгород, 2017), XVII Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2023).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 101 странице, содержит 30 рисунков, 14 таблиц. Полный список цитируемой литературы включает 161 источник.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, ее вклад в развитие современных подходов к каталитической переработке древесной биомассы в востребованные химические продукты.

В первой главе – литературном обзоре - приведены сведения о составе и строении древесины и ее компонентов. Рассмотрены современные подходы к переработке древесной биомассы с использованием кислотно-каталитических и экстракционных процессов.

Во второй главе приведены сведения об используемых исходных материалах, катализаторах, реагентах, методиках каталитической переработки древесных полисахаридов и физико-химических методах исследования и анализа полученных продуктов.

В качестве исходного сырья использовали древесину березы повислой (*Betula pendula*), произрастающую в окрестностях г. Красноярск. Содержание основных компонентов древесины березы (мас. %): целлюлоза – 47,3; гемицеллюлозы – 28,5; лигнин – 19,0; экстрактивные вещества – 4,9; зола – 0,3.

Выделение ксилана из древесины березы проводили 4% водным раствором гидроксида натрия в течение 6 ч, затем нейтрализовали раствором уксусной кислоты и ксилан осаждали 96 % этанолом.

Фракционирование древесины березы, не содержащей гемицеллюлоз, на целлюлозу и этаноллигнин проводили обработкой 60 % этанолом в реакторе автоклавного типа при температурах 150-210 °С.

Численную оптимизацию экстракционного фракционирования древесины березы, не содержащей гемицеллюлоз, осуществляли с применением пакета прикладных программ Statgraphics Centurion XVI, блок DOE (Design of Experiment).

В процессах гидролиза древесных полисахаридов использовали твердые кислотные катализаторы – мезопористый силикатный материал SBA-15 с привитыми SO₃H-группами, кислотно-модифицированный мезопористый графитоподобный углеродный материал Сибунит, кислотные бинарные оксиды В₂О₃-Аl₂О₃, сульфированный тетрафторэтилен Nafion[®]

NR50 и макропористая ионообменная смола Amberlyst-15 dry на основе сополимера стирола и дивинилбензола.

Гидролиз ксилана осуществляли при температурах от 100 до 150 °С во вращающемся стальном автоклаве с внутренней фторопластовой пробиркой объемом 35 мл, со скоростью перемешивания 11 об/мин.

Механоактивацию целлюлозы проводили в планетарной мельнице АГО-2 в течение 30 мин.

Гидролиз механоактивированной целлюлозы осуществляли при температурах от 150 до 215 °С в реакторе автоклавного типа Hastelloy C-276 (Autoclave Engineers, USA), при перемешивании.

Энтеросорбенты получали обработкой этаноллигнина 0,4 % раствором NaHCO_3 при комнатной температуре, либо водой при 80-95 °С в течение 15-30 мин при гидромодуле 20.

Полученные продукты анализировали физико-химическими и химическими методами анализа.

ИК-спектры гемицеллюлоз, целлюлозы и этаноллигнина регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра Tensor 27 (фирма Bruker, Германия) в области 4000-400 cm^{-1} .

Рентгенограммы целлюлозы снимали с использованием дифрактометра PANalytical X'Pert Pro с излучением $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154$ нм).

Изучение морфологии поверхности твердых образцов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа TM-1000 (Hitachi, Япония), оснащенного приставкой энергодисперсионного анализатора SwiftED3000 (Oxford Instruments Analytical Ltd), с ускоряющим напряжением 15 кV, разрешением 30 мкм.

ЯМР спектры гемицеллюлоз и этаноллигнина регистрировали при 25 °С с использованием спектрометра Bruker AVANCE III 600 MHz.

Молекулярно-массовые характеристики этаноллигнина определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с использованием хроматографа Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC System с тройным детектированием: рефрактометром, вискозиметром и светорассеянием.

Компонентный состав твердых продуктов древесины березы определяли химическими методами. Содержание целлюлозы определяли методом Кюршнера. Содержание лигнина – гидролизом образца серной кислотой (72 мас. %) при 20 °С в течение 2,5 ч с последующим разбавлением раствора водой и кипячением в течение 1 ч. Содержание гемицеллюлоз

определяли гидролизом образца древесины 2 мас. % HCl при 100 °С в течение 3 ч.

Количественный анализ продуктов гидролиза полисахаридов проводили с использованием методов газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографий на приборах Varian 450GC с пламенно-ионизационным детектором и «Милихром А-02» с УФ-детектором.

В третьей главе изложены и обсуждены результаты исследований по фракционированию биомассы древесины березы на востребованные химические продукты с использованием экстракционных и каталитических процессов

Разработанный метод экстракционно-каталитического фракционирования включает следующие стадии (рисунок 1): экстракционное выделение ксилана обработкой древесины 4 % NaOH при 25 °С, гидролиз ксилана в ксилозу при 130 °С в присутствии твердого кислотного катализатора Amberlyst-15, выделение этанолигнина обработкой лигноцеллюлозы 60 % этанолом при 190 °С, кислотной конверсии целлюлозы в глюкозу в присутствии твердого кислотного катализатора SBA-15 при температуре 150 °С или в смесь глюкозы и 5-гидроксиметилфурфуrolа (5-ГМФ) в присутствии твердого кислотного катализатора $V_2O_5-Al_2O_3$ при температуре 215 °С и получение энтеросорбентов обработкой этанолигнина 0,4 % $NaHCO_3$ при 25 °С или водой при 95 °С.

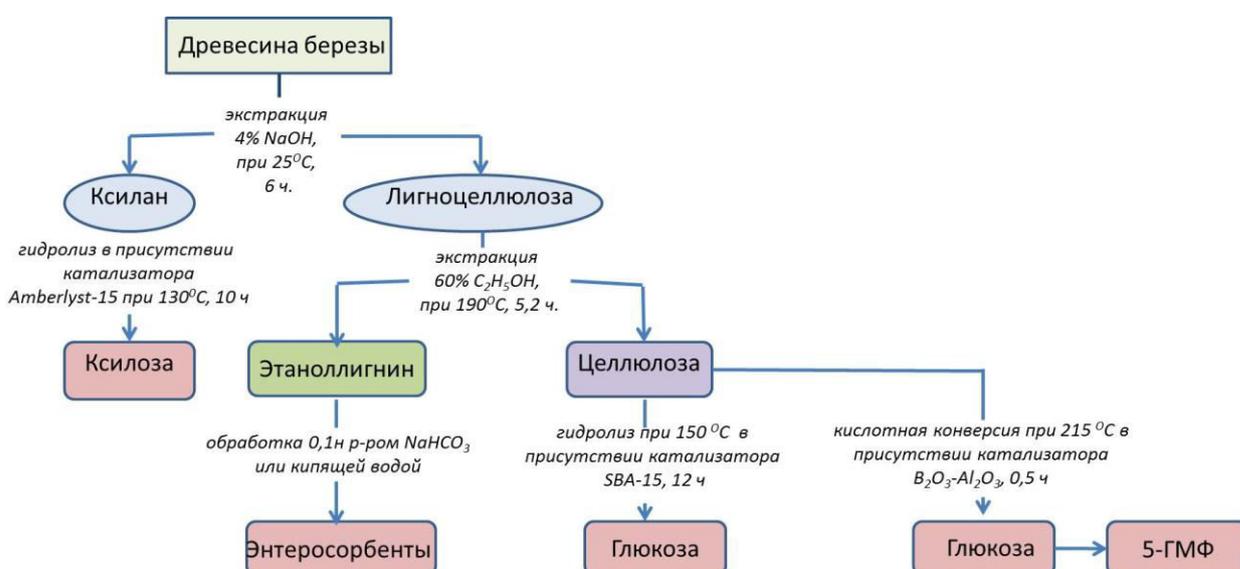


Рисунок 1 – Схема фракционирования биомассы древесины березы на востребованные продукты с использованием экстракционных и каталитических процессов

В дальнейшем приведены и обсуждены результаты исследований по оптимизации отдельных стадий экстракционно-каталитического фракционирования биомассы древесины березы на востребованные химические вещества, определению состава и строения получаемых продуктов с использованием физико-химических и химических методов анализа.

Выделение ксилана из древесины березы

Путем экстракции древесины березы раствором щелочи 4 % NaOH при 25 °С в течение 6 ч. и последующего осаждения этанолом выделен ксилан с выходом 23,0 % от массы абсолютно сухой древесины (80,7 % от массы гемицеллюлоз в древесине).

Выделенный ксилан был охарактеризован методами ИК-спектроскопии и 2D ЯМР-спектроскопии. ИК-спектр ксилана аналогичен спектру коммерческого ксилана древесины березы (рисунок 2). В нем присутствуют полосы поглощения гликозидной связи С-О-С при 1044 см⁻¹ и полосы поглощения С-С, С-О, и С-ОН связей при 1166, 923 и 895 см⁻¹, соответственно. Полоса поглощения при 3427 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям О-Н групп ксилана, вовлеченных в водородные связи, а полоса при 2927 см⁻¹ относится к валентным колебаниям С-Н связей. Полосы при 1579 и 1410 см⁻¹ относятся к симметричным колебаниям -СОО группы глюконовой кислоты.

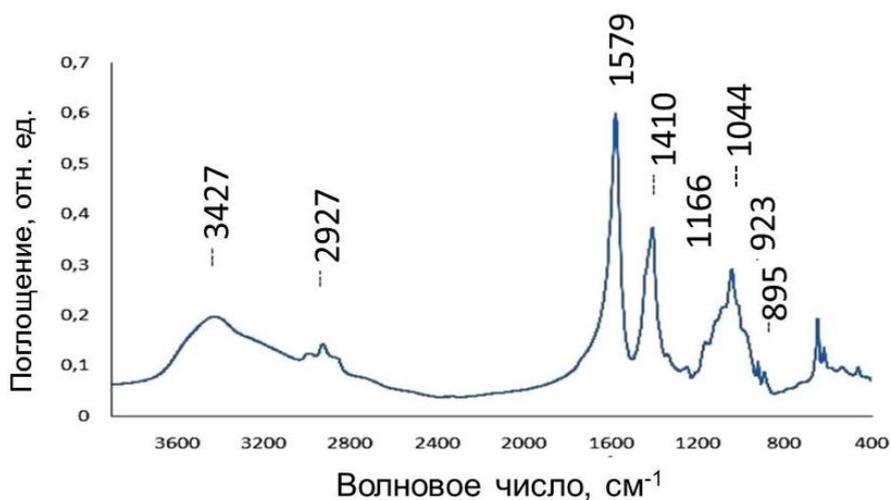


Рисунок 2 - ИК- спектр ксилана, выделенного из древесины березы

2D ЯМР спектр ксилана древесины березы (рисунок 3) аналогичен спектру коммерческого ксилана. На присутствие метильной группы 4-О-метил-D-глюкуроновой кислоты указывают сигналы при 58,6 / 3,35 м.д.

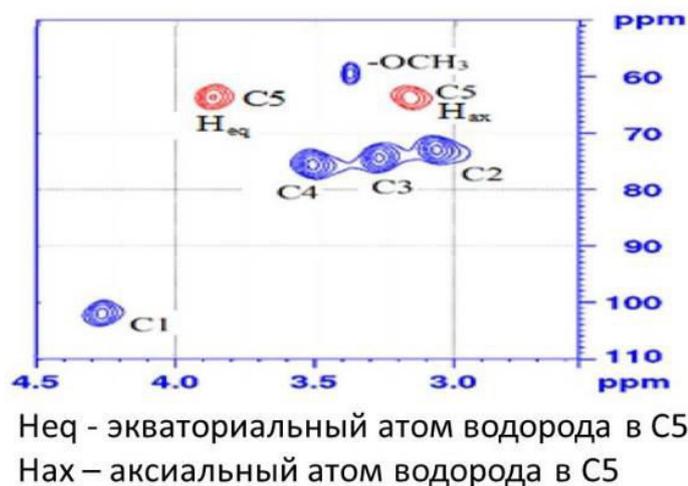


Рисунок 3 - 2D ЯМР спектр ксилана, выделенного из древесины березы

Таким образом, щелочной экстракцией древесины березы был получен ксилан с выходом 23 % от массы абсолютно сухой древесины и лигноцеллюлозный продукт с выходом 67,5 % от массы абсолютно сухой древесины. Лигноцеллюлозный продукт имеет следующий состав (мас. %): целлюлоза — 65,7; лигнин — 28,1 и гемицеллюлозы — 5,2.

Экстракционное фракционирование лигноцеллюлозы березы на целлюлозу и этаноллигнин

Фракционирование древесины березы, не содержащей гемицеллюлоз (лигноцеллюлозы) осуществляли обработкой древесины этанолом при повышенной температуре. Проведена экспериментальная и числовая оптимизация процесса фракционирования при вариации температуры (150 °С, 190 °С и 210 °С) и продолжительности (от 3 до 5 ч) обработки. При численной оптимизации процесса в качестве независимых параметров были выбраны: X_1 – температура процесса, °С; X_2 – продолжительность, ч. Для оптимизации выбраны следующие выходные параметры: Y_1 – выход целлюлозы, мас. %; Y_2 – выход этаноллигнина, мас. %; Y_3 - содержание остаточного лигнина в целлюлозе, мас. %. Фиксированные параметры - гидромодуль 10 и состав водно-этанольной смеси (60:40).

Рассчитанные оптимальные условия процесса экстракционного фракционирования древесины березы на этаноллигнин и целлюлозу хорошо согласуются с экспериментальными данными и составляют: температура процесса 190 °С, продолжительность 5,2 ч (рисунок 4). В этих условиях получен с выходом 52,3 мас. % качественный целлюлозный продукт, содержащий 93,3 мас. % целлюлозы и 3,4 мас. % лигнина, а также этаноллигнин с выходом 15,6 мас. %.

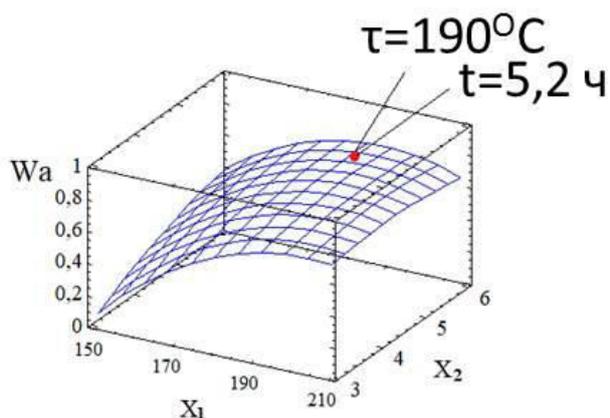


Рисунок 4 - Поверхность отклика обобщенного параметра (Wa) для оптимизации процесса экстрактивного фракционирования лигноцеллюлозы березы: X_1 – продолжительность экстракции, X_2 – температура процесса экстракции

Полученные образцы целлюлозы и этаноллигнина были охарактеризованы с помощью физико-химических и химических методов анализа. По данным химического анализа, выделенной в оптимальных условиях образец содержит 93,3 мас. % целлюлозы, 4,2 мас. % гемицеллюлоз и 3,4 мас. % лигнина. В ИК-спектре образца полученной целлюлозы отсутствуют полосы поглощения в области 1700 - 1740 см^{-1} , соответствующие ацетил или уроновым эфирным группам гемицеллюлоз и полосы поглощения, характерные для фенилпропановых структурных единиц лигнина (1605 – 1593, 1515 – 1495 и 1470 – 1460 см^{-1}), что подтверждает незначительное содержание этих биополимеров в образце (рисунок 5).

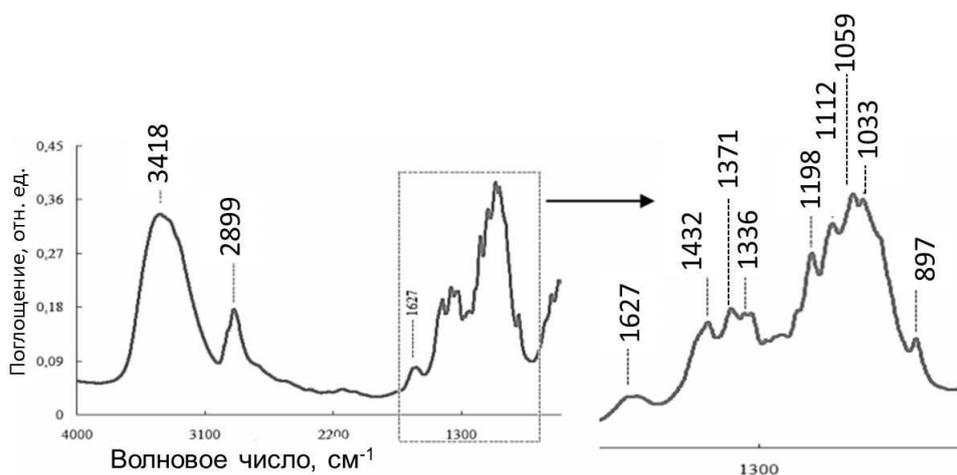


Рисунок 5 - ИК-спектр целлюлозы из древесины березы

На дифрактограмме образца целлюлозы присутствуют максимумы в области углов 2θ : $15,2^\circ$, $16,2^\circ$, $22,5^\circ$, $34,6^\circ$, относящиеся к отражению от плоскостей 110, 101, 002 и 040 кристаллической решетки, характерной для структурной модификации целлюлозы I. Индекс кристалличности целлюлозы равен 0,68, а средний размер кристаллитов составляет 2,3 нм.

Морфология целлюлозы была охарактеризована методом сканирующей электронной микроскопии. Как следует из рисунка 6, целлюлоза состоит из рыхлых коротких волокон со множеством изломов и надрывов. Наблюдается раскрытие пор в целлюлозе и частичное разделение на фибриллы, вероятно в результате удаления лигнина и гемицеллюлоз.

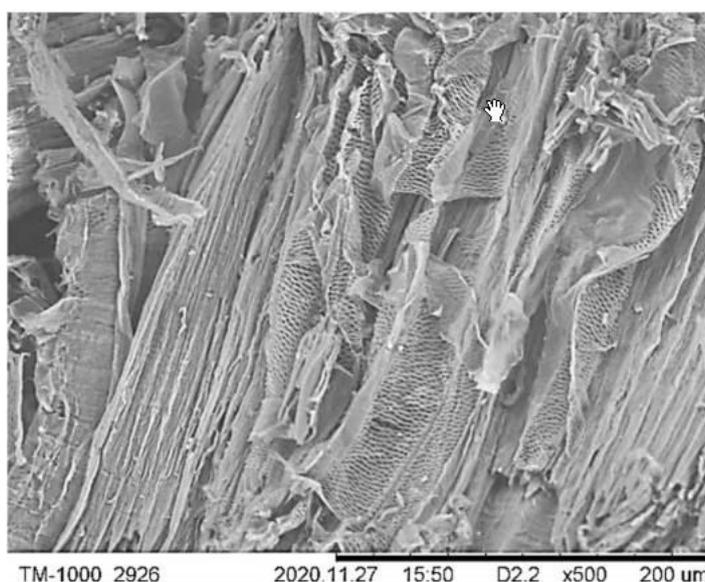


Рисунок 6 - СЭМ-изображение образца целлюлозы из древесины березы

Наличие коротких и дефектных волокон в выделенной целлюлозе березы осложняет её использование в традиционных процессах получения волокнистых целлюлозных материалов. Однако эта целлюлоза может применяться для химической переработки в ценные мономерные соединения: глюкозу, левулиновую кислоту, 5-гидроксиметилфурфурол, биоэтанол и другие востребованные соединения.

Выделенный этаноллигнин березы представляет собой светло-коричневый тонкодисперсный порошок с удельным весом 1,42 г/см³. Определенная методом БЭТ удельная площадь поверхности образца этаноллигнина составляет 42 м²/г, общий объем пор 0,12 см³/г, средний диаметр пор 3,2 нм.

Методом гельпроникающей хроматографии установлено, что этаноллигнин березы относится к низкомолекулярным лигнинам, его среднечисловая молекулярная масса составляет 750 Да, а средневесовая – 1625 Да. Степень его полидисперсности, равная 2,17, указывает на достаточно высокую однородность молекулярно-массового распределения лигнина.

ИК-спектр этаноллигнина березы содержит полосы поглощения, характерные для лигнина гваяцил-сирингильного типа (рисунок 7). Широкая полоса с максимумом при 3457 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям –ОН групп, вовлеченным в межмолекулярные водородные связи. Полосы поглощения при 2936 см⁻¹ и 2844 см⁻¹ относятся к ассиметричным и симметричным валентным колебаниям С–Н связи в метильных группах. Полоса при 1710 см⁻¹ относится к карбоксильным группам. Скелетным колебаниям ароматического кольца соответствуют полосы поглощения при 1593, 1512, 1461 и 1422 см⁻¹. Полоса при 834 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям связей С–Н в положениях 2 и 6 сирингильного кольца.

Гидроксильные функциональные группы в этаноллигнине были идентифицированы методом ³¹P-ЯМР спектроскопии. Для дериватизации применяли фосфорилирующий агент 2-хлор-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксафосфолан. В качестве внутреннего стандарта использовали циклогексанол.

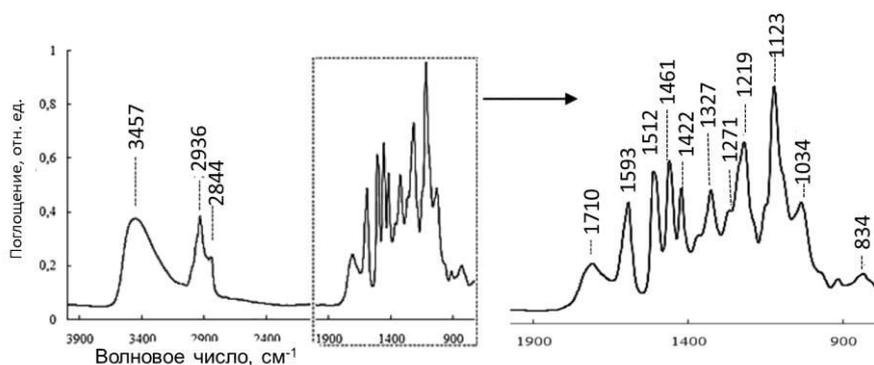


Рисунок 7 - ИК-спектр этанолигнина, выделенного из древесины березы

Как следует из приведенных в таблице 1 данных, содержание различных типов гидроксильных групп в этанолигнине возрастает в следующей последовательности: карбоксильные < алифатические < фенольные.

Таблица 1 - Области интеграции, используемые для ^{31}P -ЯМР анализа этанолигнина и содержание в нем гидроксильных групп.

Гидроксильные функциональные группы	δ ^{31}P -ЯМР, м.д.	Содержание, ммоль/г
Алифатические	150,0 – 145,5	1,8547
Циклогексанол (внутренний стандарт)	144,7 – 145,5	–
Фенольные	136,6 – 144,7	3,5753
Карбоксильные	133,6 – 136,6	0,5936

Наличие достаточно развитой пористой структуры и высокое содержание гидроксильных групп позволяет использовать этанолигнин для получения сорбционных материалов.

Кислотно-каталитическая конверсия полисахаридов древесины березы

Кислотным гидролизом древесных полисахаридов получают востребованные моносахариды, а из них фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол, левулиновую кислоту, полиолы и другие ценные химические соединения.

Гидролиз гемицеллюлоз древесины березы до ксилозы

Отличительной особенностью химического состава древесины березы является большое содержание гемицеллюлоз, состоящих преимущественно

из ксилана, гидролизом которого получают востребованный моносахарид ксилозу.

В процессе гидролиза ксилана, полученного экстракцией древесины березы 4% раствором щелочи, в качестве твердого кислотного катализатора использовали Amberlyst-15.

Для подбора оптимальных условий гидролиза ксилана, обеспечивающих максимальный выход ксилозы, варьировали температуру (110-150 °С) и продолжительность процесса (1-12 ч).

Установлено, что твердый кислотный катализатор Amberlyst-15 активен в гидролизе ксилана при температуре 130 °С. При продолжительности процесса 10 ч выход ксилозы достигает 62 мас. %. При температуре гидролиза ксилана 150 °С в присутствии катализатора Amberlyst-15 выход ксилозы за 12 ч не превышает 60 мас. %. Однако при этом заметно (до 6 мас. %) возрастает выход фурфурола в гидролизате.

При гидролизе ксилана в присутствии 1% H_2SO_4 высокий выход ксилозы (70 мас. %) достигается за 4 ч при температуре 110 °С.

Таким образом, использование твердого кислотного катализатора Amberlyst-15 в процессе гидролиза ксилана при температуре 130°С позволяет получить ксилозу с выходом до 62 мас. %, при минимальном образовании фурфурола. Почти такой же выход ксилозы (70 мас.%) получен в присутствии 1% H_2SO_4 при температуре 110 °С. Газохроматографический анализ полученных гидролизатов показал, что они преимущественно содержат ксилозу (97,8 отн. %) и незначительные количества арабинозы (0,9 отн.%) и глюкозы (1,3 отн.%).

Полученные результаты показывают возможность замены токсичного и коррозионно-активного сернокислотного катализатора на экологически безопасный твердый катализатор Amberlyst-15.

Влияние природы твердых кислотных катализаторов на гидролиз целлюлозы до глюкозы

Глюкоза, получаемая кислотным гидролизом целлюлозы, представляет собой ключевое соединение, на основе которого может быть получен широкий ассортимент востребованных химических продуктов, включая биоэтанол, который является альтернативой ископаемых моторных топлив.

В процессе гидролиза целлюлозы твердые кислотные катализаторы являются альтернативой токсичным минеральным кислотам. Преимущества их использования заключаются в повышении экологической безопасности

процесса, отсутствии коррозионной активности и дополнительных затрат на выделения из реакционной среды.

Установлено влияние природы твердых кислотно-модифицированных катализаторов (мезопористые катализаторы на основе углерода Сибунит и силиката SBA-15 и сульфированный тетрафторэтилен Nafion[®] N551PW) на их активность в гидролизе целлюлозы до глюкозы (рисунок 8).

Максимальная конверсия целлюлозы (80,1 мас. %) и высокий выход глюкозы (36,1 мас. %) достигается в присутствии кислотномодифицированного катализатора SBA-15 содержащего SO₃H-группы при продолжительности гидролиза 12 ч. Наличие кислотных карбоксильных групп на поверхности модифицированного окислительной обработкой твердого катализатора Сибунит обеспечивает невысокую конверсию целлюлозы (16-19 мас. %) и выход глюкозы не превышает 5-8 мас. % при температуре гидролиза 150 °С. Аналогичные показатели наблюдались и в случае коммерческого катализатора Nafion[®] N551PW.

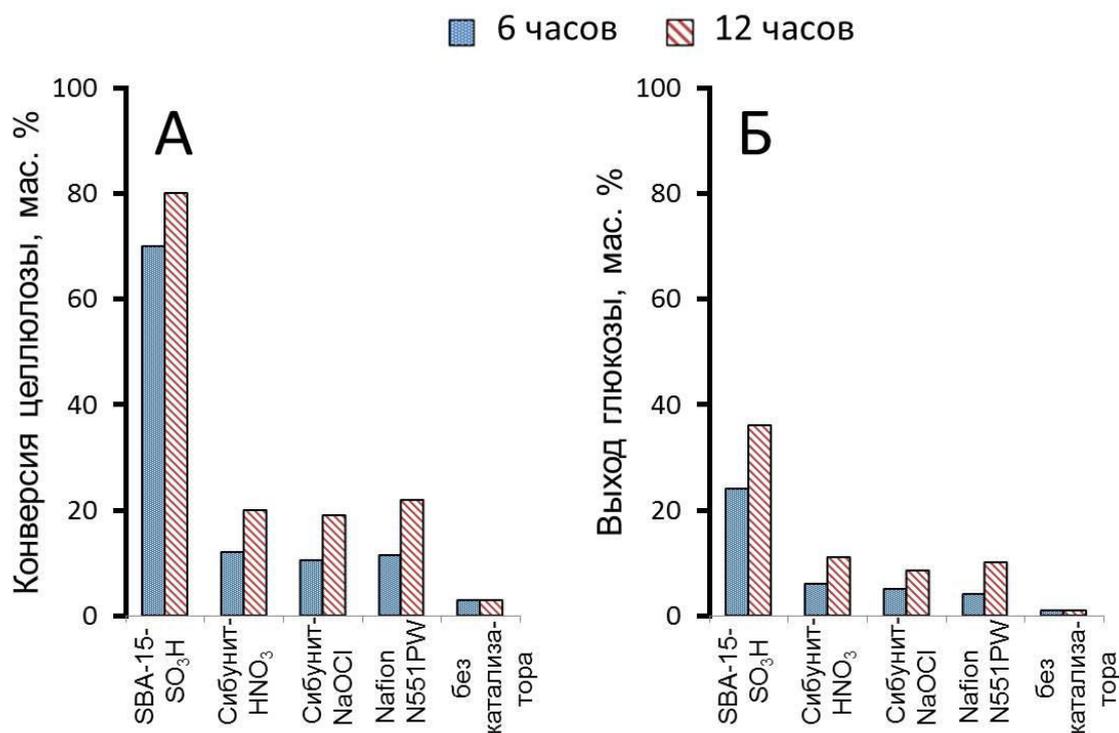


Рисунок 8 - Влияние природы твердых кислотных катализаторов на конверсию целлюлозы (А) и выход глюкозы (Б) при температуре 150 °С и продолжительности 6 и 12 ч (целлюлоза - 0,45 г, катализатор - 0,45 г, H₂O - 11 мл)

Установлено, что, при температуре 150 °С и продолжительности гидролиза 12 ч конверсия целлюлозы снижается в следующем ряду твердых катализаторов: SBA-15 (80 мас. %) > Nafion[®] N551PW (22 мас. %) > Сибунит (16–19 мас. %) > без катализатора (8,2 мас. %). Установлено, что катализаторы на основе кислотного-модифицированного Сибунита способны работать без снижения каталитической активности в течение 18 ч.

Таким образом, в процессе выполненных исследований показана возможность замены коррозионно-активного сернокислотного катализатора на экологически безопасные твердые катализаторы в процессе кислотной конверсии целлюлозы в глюкозу.

Кислотная конверсия целлюлозы до 5-гидроксиметилфурфура в присутствии твердого катализатора $B_2O_3-Al_2O_3$

Катализаторы на основе Al_2O_3 , модифицированного оксидом бора ранее не использовались в процессах кислотной конверсии целлюлозы. Известно, что модифицирование оксида алюминия добавками 20 % B_2O_3 приводит к повышению его удельной поверхности, объема пор и концентрации кислотных групп.

Нами установлено, что совместная механическая обработка в планетарной мельнице АГО-2 (30 мин.) целлюлозы и катализатора $B_2O_3-Al_2O_3$ уменьшает размер частиц катализатора и способствует их равномерному распределению по поверхности целлюлозы (рисунок 9).

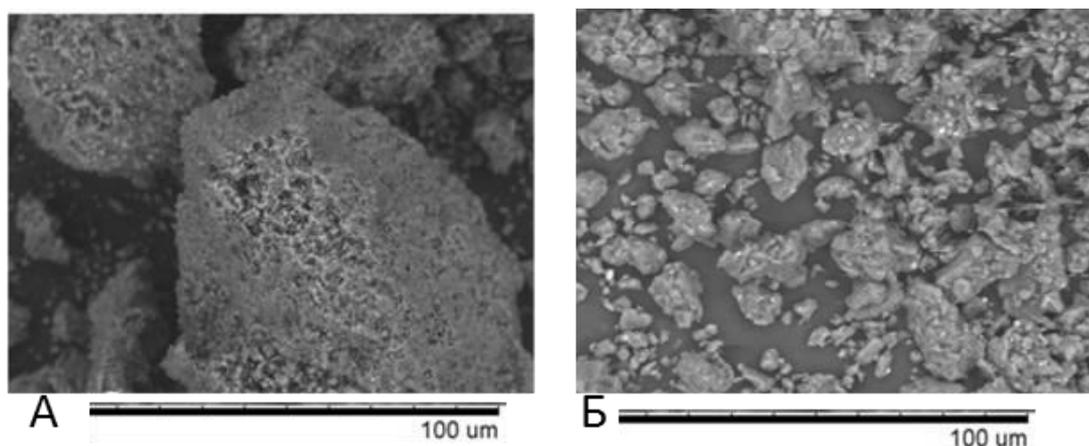


Рисунок 9- СЭМ изображение образцов исходного катализатора $B_2O_3-Al_2O_3$ (А) и механоактивированной смеси катализатора и целлюлозы (Б)

При некаталитическом гидролизе целлюлозы при 180 °С в течение 7 ч глюкоза не образуется. В этих условиях в присутствии катализатора B_2O_3-

Al_2O_3 возрастает конверсия целлюлозы, а также выход глюкозы, олигосахаридов и 5-гидроксиметилфурфуола.

Механоактивация смеси целлюлозы и катализатора увеличивает конверсию целлюлозы в процессе ее гидролиза при температуре 180 °С более чем в 3 раза (с 13 % до 39,4 мас. %) по сравнению с неактивированной смесью целлюлозы и катализатора.

Увеличение температуры гидролиза целлюлозы до 215 °С увеличивает конверсию целлюлозы и значительно повышает выход 5-ГМФ (до 18,2 масс. %) (таблица 2).

Таблица 2 – Влияние температуры и продолжительности гидролиза целлюлозы в присутствии катализатора $V_2O_5-Al_2O_3$ на выход глюкозы и 5-ГМФ

Температура, °С	Продолжительность, ч	Выход, мас. %	
		Глюкоза	5-ГМФ
180	1	15,4	4,8
	3	13,7	14,2
	5	12,8	16,3
215	0,5	5,4	18,2
	1	1,4	15,5
	3	0,7	11,6

Таким образом, катализатор $V_2O_5-Al_2O_3$ ускоряет конверсию целлюлозы в глюкозу и 5-ГМФ и ингибирует дальнейшее превращение 5-ГМФ в левулиновую кислоту.

Обнаружено, что после второго каталитического цикла (10 ч) выход продуктов гидролиза немного снижается по сравнению с первым циклом (5 ч). Однако первоначальная активность катализатора практически полностью восстанавливается после его промывки водой. Вероятной причиной снижения выхода глюкозы и 5-ГМФ в процессе гидролиза целлюлозы является адсорбция олигосахаридов на поверхности катализатора.

В результате выполненного исследования установлена возможность получения 5-ГМФ с высоким выходом (до 18,2 масс. %) при гидролизе целлюлозы древесины березы в присутствии экологически безопасного твердого катализатора $V_2O_5-Al_2O_3$ при температуре 215 °С и продолжительности 0,5 ч.

Получение энтеросорбентов из этаноллигнина.

Выделенный из древесины березы этаноллигнин не содержит серу, имеет низкую зольность и высокое содержание кислородсодержащих функциональных групп, что делает его привлекательным для получения энтеросорбентов. Удаление нежелательных примесей из этаноллигнина осуществляли двумя способами - обработкой водным раствором 0,4 % NaHCO_3 или кипящей водой. Выход энтеросорбентов при обработке NaHCO_3 составил 85,8 % от массы исходного этаноллигнина, при обработке кипящей водой - 90,4 мас. %.

Полученные энтеросорбенты отличаются высокой сорбционной активностью по отношению к йоду, метиленовому синему (МС) и желатину (таблица 3). Они превосходят коммерческий энтеросорбент «Полифепан» по сорбции метиленового синего в 1,5 – 2,5 раза, по сорбции желатина – в 1,5 раза. Оба образца энтеросорбентов удовлетворяют требованиям фармакопеи на содержание водорастворимых веществ и золы.

Таблица 3 - Сорбционные характеристики сорбентов, полученных из этаноллигнина древесины березы

Энтеросорбент из этаноллигнина	Сорбция маркеров		
	I_2 , %	МС, мг/г	Желатин, мг/г
Получен обработкой 0,4 % NaHCO_3	45,4	99,4	198,5
Получен обработкой кипящей водой	39,8	75,6	174,3
Коммерческий энтеросорбент «Полифепан»	38,7	44,0	115,0

С учетом результатов выполненного исследования предложено осуществлять фракционирование древесины березы путем интеграции процессов экстракционного извлечения ксилана, его каталитического гидролиза в ксилозу, экстракционного фракционирования не содержащей геммицеллюлоз древесины на целлюлозу и этаноллигнин, каталитической конверсии целлюлозы в глюкозу или в 5-ГМФ и получения энтеросорбентов из этаноллигнина.

Данные о выходе полученных продуктов приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Выход востребованных химических продуктов при экстракционно-каталитическом фракционировании древесины березы

Продукт	Выход, мас. % *
Ксилан	23,0
Ксилоза	14,3
Целлюлоза	35,3
Глюкоза	12,7
5-ГМФ	6,4
Энтеросорбенты	9,0-9,5

* - от абсолютно сухой древесины

Продукты, полученные экстракционно-каталитическим фракционированием биомассы древесины березы востребованы в химической промышленности, медицине, ветеринарии и других областях.

Выводы

1. Впервые разработан новый экстракционно-каталитический метод фракционирования биомассы древесины березы с получением ксилана, ксилозы, целлюлозы, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфурола и энтеросорбентов, основанный на интеграции процессов экстракционного выделения ксилана 4 % NaOH при 25 °С, целлюлозы и этаноллигнина 60 % C₂H₅OH при 190 °С, каталитического гидролиза ксилана в ксилозу в присутствии твердого кислотного катализатора Amberlyst-15 при 130 °С, каталитической конверсии целлюлозы в глюкозу или 5-гидроксиметилфурфурол в присутствии твердого кислотного катализатора SBA-15 или твердого кислотного катализатора В₂О₃-Аl₂О₃ при 150 °С и 215 °С соответственно и получения энтеросорбентов обработкой этаноллигнина 0,4 % NaHCO₃ при 25 °С или водой при 95 °С.

2. Установлены оптимальные условия гидролиза, выделенного из древесины березы, ксилана до ксилозы в присутствии твердого кислотного катализатора Amberlyst-15. Полученные результаты демонстрируют возможность применения в процессе гидролиза ксилана экологически безопасного твердого катализатора Amberlyst-15 вместо токсичного и коррозионно-активного сернокислотного катализатора.

3. Установлено, что в процессе гидролиза целлюлозы до глюкозы при температуре 150 °С эффективность действия твердых кислотных катализаторов возрастает в следующем ряду: Сибунит < Nafion[®]N551PW < SBA-15. Хотя катализатор SBA-15, содержащий SO₃H-группы, проявляет более высокую активность, чем катализатор на основе кислотномодифицированного углеродного материала Сибунит и катализатор

Nafion[®]N551PW, однако менее устойчив к дезактивации в процессе гидролиза целлюлозы.

4. Впервые установлена возможность использования твердого кислотного катализатора $B_2O_3-Al_2O_3$ для повышения выхода 5-гидроксиметилфурфуrolа при конверсии целлюлозы березы в водной среде при 215 °С. Использование механической активации смеси целлюлоза-катализатор при оптимальных условиях процесса (температура 215 °С, продолжительность 0,5 ч) позволяет получить 5-гидроксиметилфурфуrol с выходом 18,2 % от массы целлюлозы благодаря значительному снижению скорости его дальнейшей конверсии в левоулиновую кислоту. Наблюдаемое снижение активности катализатора в процессе гидролиза вероятно обусловлено адсорбцией олигосахаридов на его поверхности, однако первоначальная активность полностью восстанавливается после промывки катализатора водой.

5. С использованием методов ГХ, ВЭЖХ, ИКС, 2D и ³¹P ЯМР-спектроскопии, ГПХ, РФА, СЭМ и химического анализа установлен состав и строение продуктов экстракционно-каталитического фракционирования биомассы древесины березы: ксилана, ксилозы, целлюлозы, глюкозы, 5-гидроксиметилфурфуrolа, этаноллигина, энтеросорбентов. Продукты экстракционно-каталитического фракционирования древесины березы по физико-химическим характеристикам соответствуют образцам, полученными традиционными методами. Энтеросорбенты из этаноллигина березы по сорбционной способности превышают коммерческие, производимые из гидролизного лигнина.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Chudina A.I., Garyntseva N.V., Kazachenko A.S., **Skripnikov A.M.**, Malyar Y.N., Ivanov I.P. Fractionation of birch wood biomass into valuable chemicals by the extraction and catalytic processes // Biomass Conversion and Biorefinery. - 2022. - V. 14. - P. 2341-2355.

2. Tarabanko N.V., Baryshnikov S.V., Kazachenko A.S., Miroshnikova A.V., **Skripnikov A.M.**, Lavrenov A.V., Taran O.P., Kuznetsov B.N. Hydrothermal hydrolysis of microcrystalline cellulose from birch wood catalyzed by $Al_2O_3-B_2O_3$ mixed oxides // Wood Science and Technology. - 2022. - V. 56. - N. 2. - P. 437-457.

3. Kuznetsov B.N., Garyntseva N.V., Sudakova I.G., **Skripnikov A.M.**, Pestunov A.V. Heterogeneous Catalytic Fractionation of Birch-Wood Biomass In

to a Microcrystalline Cellulose, Xylose and Enterosorbents // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. - 2022. - V. 48. - N. 7. - P. 1476–1485.

4. Яценкова О.В., Чудина А.И., **Скрипников А.М.**, Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Влияние концентрации сернокислотного катализатора на гидролиз гемицеллюлоз древесины березы // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. - 2015. - Т. 2. - №. 8. - С. 211-221.

5. Yatsenkova O.V., Chudina A.I., Kozlova S.A., **Skripnikov A.M.**, Taran O.P., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Influence of nature of acid solid catalysts on their activity in the hydrolysis of sucrose and cellulose // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2014. - V. 2. – N. 7. - P. 226-235.

Тезисы докладов

1. Юдина А.П., Скрипников А.М., Кузнецов Б.Н. Экстракционно-каталитическое фракционирование древесины березы на ценные химические продукты // XVII Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации», 04-08 декабря 2023 г., Новосибирск, Россия, 2024. – С. 278-282.

2. Кузнецов Б.Н., Гарынцева Н.В., Судакова И.Г., Яценкова О.В., Шарыпов В.И., Скрипников А.М. Оптимизация интегрированных процессов каталитической переработки низкосортной древесины // III Российский конгресс по катализу «РОССКАТАЛИЗ», 22-26 мая 2017 г., Нижний Новгород, Россия, 2017. – С. 200-201.

3. Яценкова О.В., Скрипников А.М., Береговцова Н.Г., Кузнецов Б.Н. Оптимизация процесса получения из древесины березы глюкозных гидролизатов для синтеза биоэтанола с применением сернокислотного катализатора // III Российский конгресс по катализу «РОССКАТАЛИЗ», 22-26 мая 2017 г., Нижний Новгород, Россия, 2017. – С. 534-535.

4. Яценкова О.В., Чудина А.И., Скрипников А. М., Гарынцева Н.В., Кузнецов Б.Н. Исследование влияния комбинированных методов активации целлюлозы на ее реакционную способность в кислотно-каталитическом гидролизе // VI Всероссийская конференция с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», 22-24 апреля 2014 г., Барнаул, Россия, 2014. – С. 29-32.

5. Яценкова О.В., Скрипников А.М., Чудина А.И., Новикова С.А., Таран О.П., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Влияние природы твердых кислотных катализаторов на их активность в гидролизе сахарозы и микрокристаллической целлюлозы // II Российский конгресс по катализу «РОССКАТАЛИЗ», 02-05 октября 2014 г., Самара, 2014. – С. 165.