

## Гідроліз біомаси на твердих нанопоруватих гібридних катализаторах на основі гетерополікислот

*Л.В. Головка, Т.В. Ткаченко, Д.В. Молодий, В.А. Поважний,  
О.В. Мельничук, Т.В. Лисуха, В.П. Кухар*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; тел.: (044) 573-25-52*

Синтезовано гібридні нанопоруваті композити типу  $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$  як нові ефективні, екобезпечні й економічні катализатори процесу кислотного гідролізу біомаси. Вивчено їх фізико-хімічні та каталітичні властивості на прикладі гідролізу целюлози і глюкози за гідротермальних умов. Методами ширококутового розсіювання рентгенівського випромінювання та ІЧ-спектроскопії встановлено аморфну структуру нових гібридних матеріалів. Методом термопрограмованої десорбції аміаку підтверджено суперкислотний рівень каталітичних центрів синтезованих катализаторів. У результаті кислотного гідролізу на гібридних катализаторах отримано високий вихід гідроксиметилфурфуролу й похідних фурфуролу, які є перспективними для отримання високоенергетичного біопалива і вже використовуються як добавки до палива.

Останні десятиліття характеризуються бурхливим розвитком технологій виробництва альтернативних видів палива. Виробництво біопалива з біомаси може значно зменшити світову залежність від нафти, тому ця галузь досліджень викликає значний інтерес у багатьох країнах. У світовій практиці широко використовують біопалива різних видів, серед яких визнаним лідером вважається біоетанол [1]. Сировиною для його виробництва найчастіше слугують їстівні ресурси, що породжує проблему гуманітарного характеру [2]. У зв'язку з цим актуальними є ідеї отримання біопалива з відновлюваної неїстівної сировини, найважливіший вид якої – рослинна біомаса [2–4]. Щорічно на планеті синтезується в середньому 170–200 млрд. т сухої речовини рослин, що в перерахунку на нафтовий еквівалент становить близько 70–80 млрд. т [4]. Відходи й рослинна біомаса загалом мають високий потенціал, з точки зору отримання біопалива.

На сьогодні до промислового рівня доведено лише три виробництва в галузі біоенергетики: біогаз, біоетанол і біодизель, хоча проблема рентабельності цих технологій залишається важливою. Існує також доволі добре розроблена технологія хімічного гідролізу всіх видів біомаси (переважно деревини) з отриманням кількох продуктів, зокрема гідролізного етанолу і фурфуролу, але при цьому на кожні 10 л етанолу витрачається 4 кг сірчаної кислоти [5] й абсолютно не вирішена проблема утилізації сірчаної кислоти лігніну. Гідроліз рослинної сировини – найперспективніший метод хімічної переробки деревини, оскільки у поєднанні з біотехнологічними процесами разом із паливом для двигунів внутрішнього згоряння дає можливість отримання також кормових і харчових продуктів, біологіч-

но активних і лікарських засобів, мономерів, синтетичних смол, різноманітних продуктів для технічних потреб.

Традиційно гідроліз деревини проводять концентрованими чи розбавленими мінеральними кислотами, а також з використанням ферментів. Якщо кислотний гідроліз часто проходить за 10 хв, то ферментативний триває не менше як 40 хв [5]. Для вдосконалення процесів гідролізу нині розробляють промислові моделі з використанням комбінованих (механохімічних, механоферментативних) процесів [5].

Целюлоза – одне з найпоширеніших джерел біомаси – стає багатообіцяючою альтернативою вичерпним ресурсам для сталого виробництва хімічних речовин і палива [6, 7], що дає змогу знизити викиди  $CO_2$  в атмосферу, які істотно впливають на глобальне потепління. Целюлоза складається з  $\beta$ -1,4-глікозидного залишку D-глюкози [8], що насамперед може перетворюватись на такий моносахарид, як глюкоза – основу для синтезу різних хімічних речовин, палива, медикаментів, продуктів харчування [9, 10]. А тому гідроліз целюлози в глюкозу з високою селективністю визначається як ключова технологія сьогодення [11]. В останні роки було виконано багато наукових робіт з гідролізу целюлози із застосуванням ферментів [8, 12] і хімічних катализаторів, таких, як гомогенні мінеральні кислоти [8, 13–15], й тверді катализатори для гідрогенолізу [16–18]. Проте ці процеси мають низку істотних недоліків. Використання концентрованих неорганічних кислот ефективне лише за високих температур (170–240 °С). Існують складнощі, пов'язані з проблемою припинення подальшого перетворення мономерів, ризиком корозії, утворенням великих кількостей кислих стічних вод і розділенням кислот.

Очевидними недоліками ферментативного гідролізу є низька активність і висока вартість ферментів, а також проблеми їх виділення.

Останнім часом успішно використовують іонні рідини як чудові розчинники целюлози, що можуть подолати фізичні й біохімічні завади при її гідролізі [19–22]. Однак висока вартість іонних рідин обмежує широкомасштабне застосування цього методу. З урахуванням недоліків описаних вище методів важливе значення має розробка нового, “зеленого”, економічного процесу конверсії целюлози за м’яких умов з високою селективністю. Одним із таких напрямів може стати використання як каталізаторів твердих надкислот. Істотними у цьому процесі є можливість повторного використання і легке видалення твердих кислотних каталізаторів при конверсії біомаси з найменшим впливом на навколишнє середовище [23, 24]. Досліджено можливість потенційного застосування цієї низки твердих кислотних каталізаторів для гідролізу целюлози у вуглеводи [25]. Аморфний вуглець, що містить  $\text{SO}_3\text{H}$ -,  $\text{COOH}$ - і  $\text{OH}$ -групи, теж проявляє високу гідролізу активність (вихід глюкози 10 %) при 373 К протягом 3 год. [26–28]. А. Onda та співавтори [29] під час дослідження твердокислотних каталізаторів гідролізу целюлози з  $\beta$ -1,4-глікозидним зв’язком у глюкозу встановили, що сульфований активований вугільний каталізатор дає надзвичайно високий вихід цукру (40,5 %) із селективністю понад 90 % при 423 К протягом 24 год. Schuth, скориставшись сульфованими смолами при гідролізі целюлози в іонній рідині 1-бутил-3-метилімідазоліохлориді, отримав 28,0 і 12,7 % виходи повністю перетворених цукрів, в той час як на *p*-толуолсульфокислоті й Amberlyst’і 15DRY при 373 К протягом 5 год можна отримати близько 10 і 3 % моно- і дисахариду відповідно [30]. Шаруватий оксид перехідних металів  $\text{HNbMoO}_6$  виявив чудову каталітичну активність під час гідролізу вуглеводів, у тому числі целюлози і крохмалю [31]. Сумарний вихід продуктів (глюкози і целобіозу) оцінено у 8,5 % при гідролізі целюлози. Останнім часом увагу багатьох дослідників привертають гетерополікислоти (ГПК) через властиві їм переваги, такі, як легкість внесення та видалення, можливість багаторазового використання, менша кількість побічних реакцій, сильна брэнстедівська кислотність, що наближається до суперкислотної області, висока рухливість протонів, стабільність і каталітична активність. ГПК оцінюють як екологічно безпечні та економічно доцільні тверді каталізатори [32]. Серед гетерополікислот додеканвольфрамова кислота  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  характеризується особливо сильною кислотністю й класифікована як суперкислота [33]. Її використовують як комерційний каталізатор гідратації олефінів [34].  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  виявляє сильну брэнстедівську кислотність так само ефективно, як

і сірчана кислота.  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  розчинна у воді, здатна повністю віддавати протони, отже вони стають доступними для взаємодії з атомом кисню в етерному зв’язку целюлози. Крім того,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  можна виділити екстракцією діетиловим етером з реакційного розчину для повторного використання. Водночас, водорозчинні сахариди не екстрагуються розчинником. Так можна досягнути розподілу розчинних вуглеводів і каталізатора. Зокрема, автори робіт [35, 36] застосовували цезієву сіль додеканвольфрамової кислоти як твердокислотний каталізатор при гідролізі розчинних дисахаридів і крохмалю.

У цій роботі синтезовано гібридні нанопоруваті композити типу  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  як нові ефективні екобезпечні й економічні каталізатори процесу кислотного гідролізу біомаси з метою отримання важливих хімічних продуктів, зокрема компонентів біопалива. Вивчено фізико-хімічні та каталітичні властивості нових гібридних наноконкомпозитів на прикладі гідролізу целюлози і глюкози за гідротермальних умов.

#### Експериментальна частина

Наноструктуровані силікатні ГПК-композити з контрольованим вмістом  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  і специфічною поруватістю отримано одночасним гідролізом і конденсацією тетраетоксисилану (ТЕОС) з  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  у присутності поверхнево-активного темплату Pluronic P123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ; EO – оксид етилену; PO – оксид пропілену) з подальшою гідротермальною обробкою і видаленням темплату. Схему синтезу твердих сильнокислотних каталізаторів типу  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  наведено на рис. 1.

Для приготування  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /силікат розчиняли P123 ( $3,4 \cdot 10^{-4}$  моль) в етанолі (0,11 моль) за кімнатної температури, ТЕОМ (0,007 моль) – в етанолі (0,038 моль). В іншій посудині потрібну кількість  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  розчиняли у воді (0,16 моль).  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  добавляли в кількості від  $3,73 \cdot 10^{-5}$  до  $7,47 \cdot 10^{-5}$  моль, щоб забезпечити 10–20 %-й вміст  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  у продуктах. Розчин ТЕОС/етанол і водний розчин  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  краплями додавали у розчин P123/етанол за кімнатної темпера-

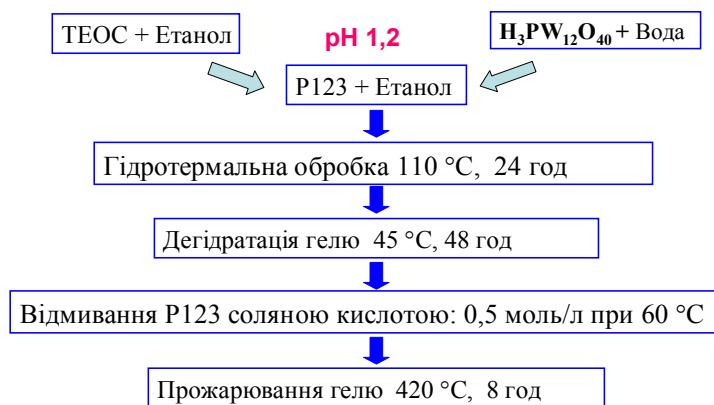


Рис. 1. Схема синтезу каталізаторів типу  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$

Таблиця 1. Структурно-адсорбційні властивості синтезованих матеріалів

Номер зразка	Масова частка $H_3PW_{12}O_{40}$ , %	Пороутворювач	pH	Площа питомої поверхні, $m^2/g$
1	100	—	—	5,5
2	0	P123	$1,2 \pm 0,2$	750
3	10	P123	1,28	680
4	13	P123	1,06	670
5	15	P123	0,5	705
6	15	P123	1,12	630
7	15	P123	1,37	321
8	15	P123	—	465
9	17	P123	1,1	670
10	18	P123	1,4	315
11	20	P123	1,1	650
12	25	P123	1,38	280

тури з перемішуванням протягом усього процесу. Кислотність суміші підтримували на рівні pH  $1,2 \pm 0,2$  за допомогою соляної кислоти (12 моль/л). Після гомогенізації суміші протягом 3 год прозорий розчин піддавали гідротермальній обробці при  $110^\circ C$  впродовж 24 год; швидкість підвищення температури 2 град/хв. Отриманий прозорий водний гель (гідрогель) повільно дегідратували при  $45^\circ C$  у вакуумі протягом 24–48 год до повного формування часточок гелю. Висушений гель послідовно прогрівали по 2 год у вакуумі при 80, 100 і  $120^\circ C$ . Продукт відмивали розбавленим розчином соляної кислоти (0,5 моль/л) при  $60^\circ C$  тричі. Потім висушений порошок прожарювали при  $420^\circ C$  з підвищенням температури 2 град/хв.

Питому поверхню досліджуваних матеріалів визначали газохроматографічним методом за низькотемпературною десорбцією азоту з використанням хроматографа GX-1 (Росія). Рентгенографічні дослідження проводили у відділі фізики полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України. Для експериментів досліджувани матеріали у вигляді дрібнодисперсних порошоків вміщували в кювети з товщиною стінки 0,2–0,3 мм. Криві ширококутового розсіяння рентгенівських променів (ШКР) отримували на дифрактометрі ДРОН-2.0 у випромінюванні мідного анода з нікелевим фільтром у первинному пучку. Інтенсивність розсіяння реєстрували в режимі крокового сканування сцинтиляційного детектора за кутів розсіювання від 3 до  $35^\circ$  ( $q = 3,5 - 31,2 \text{ nm}^{-1}$ , де  $q = 4\pi \sin \theta/\lambda$ ;  $\theta$  – половина кута розсіювання,  $\lambda$  – довжина хвилі використаного рентгенівського випромінювання). Склад каталізаторів підтверджували методом ІЧ-спектроскопії. Спектри знімали на приладі Vertex 70/80 FT-IR Bruker Spectrometer. Кислотні характеристики зразка з масо-

вою часткою 17 %  $H_3PW_{12}O_{40}$  (фракція 0,160–0,056мм) досліджено методом термопрограмованої десорбції аміаку ( $NH_3$ -ТПД) у відділі № 10 ІБОНХ НАН України під керівництвом д-ра хім. наук Л.К. Патриляк.

Кислотний гідроліз біомаси виконували так. У товстостінні ампули ємністю 15 мл вносили наважки целюлози масою 0,29 г і наважки гетерополікислотного каталізатора масою 0,029 г, добавляли  $8,1 \text{ cm}^3$  дистильованої води і ретельно перемішували. В інші ампули вносили наважки глюкози масою 0,162 г і наважки гетерополікислотного каталізатора масою 0,029 г, додавали в кожному ампулу по  $8,1 \text{ cm}^3$  дистильованої води і теж ретельно перемішували. Ампули герметично запаювали, вміщували в піч, яку закривали, нагрівали зразки зі швидкістю 2 град/хв до заданої температури і витримували протягом 5 год.

Перед аналізом із каталізатору відбирали аліквоти по 0,5 мл. До кожної відібраної порції додавали 1 мл метанолу, обробляли ультразвуком протягом 5 хв. Після цього проби центрифугували 15 хв при 4000 об/хв й аналізували верхній шар.

Продукти реакції аналізували на рідинному хроматографі Agilent 1100 LC/MSD SL з ультрафіолетовим детектором і мас-спектрометричним контролем. Розділення виконували на колонці Rapid Resolution HT Cartige 4,6x30 мм, 1,8-Micron, Zorbx SB-C18.

#### Результати досліджень та їх обговорення

Питому поверхню отриманих зразків (3–12) ми порівнювали з чистою кислотою (1) і силікагелем (2) (табл. 1). Як видно з наведених даних, отримані нами матеріали (3–6, 9, 11) за дотримання pH  $\sim 1,2$  мали таку саму питому поверхню, як і каталізатори інших дослідників, отримані з використанням Р 123 за аналогічною методикою [38–41], але вона була нижче, ніж питома поверхня чистого силікагелю без кислоти (2), що може бути зумовлено невеликою питомою поверхнею власне кислоти (1). При отриманні каталізаторів істотну роль відіграє значення pH. Як видно з даних табл. 1, за умов проведення синтезу при pH, близькому до 1,4, питома поверхня зразків (7, 10, 12) зменшувалась майже вдвічі, тобто з цих результатів випливає, що синтези необхідно проводити за кислотності середовища не більше як 1,3.

На рис. 2 наведено профілі термодесорбції аміаку на отриманому каталізаторі з масовою часткою  $H_3PW_{12}O_{40}$  17 % (фракція 0,160–0,056 мм) (1) порівняно зі зразком, отриманим за подібною методикою з масовою часткою  $H_3PW_{12}O_{40}$  10 % (2) [42].

Як бачимо, обидва зразки мають два характерні піки. Перший з інтенсивністю між  $150$ – $300^\circ C$  відповідає десорбції слабкоз'язаного фізично сорбованого аміаку. Широки піки за значно вищої температури свідчать про десорбцію хемосорбованого аміаку. З рис. 2 видно, що зразок (1), отриманий у нашій лабораторії, має дещо

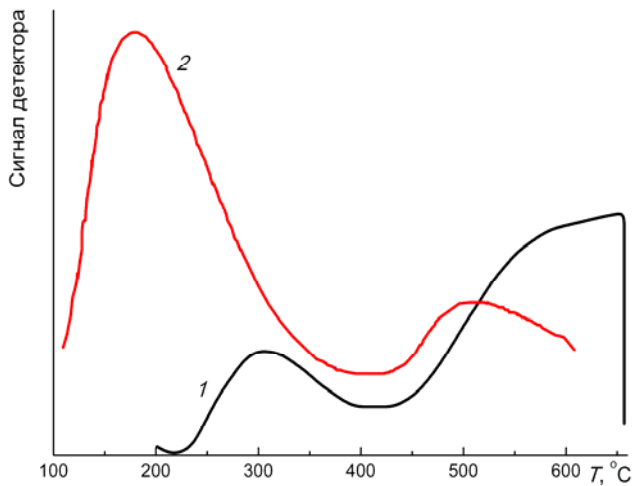


Рис. 2. Спектри ТПД аміаку зразків з масовою часткою  $H_3PW_{12}O_{40}$  17 % (1) і 10 % (2) [42]

вищий вміст сильних кислотних центрів: для нього максимум термодесорбції аміаку зміщений із 500 (рис. 2, 2) до 650 °С (рис. 2, 1).

Енергії активації десорбції ( $E_d$ ) розраховували за методом Цветановича [43], який дає змогу знайти  $E_d$ , лише з одного експерименту з використанням усіх експериментальних точок на ТПД-кривій.

Суть цього методу полягає в розв'язуванні рівняння Полянї-Вігнера (рівняння 1) й апроксимації експериментальної ТПД-кривої теоретичною залежністю (рівняння 2):

$$r'_d = -\frac{d(\theta)}{dt} = \nu \theta^m e^{-\frac{E_d}{RT}} = k'_d \theta^m \quad (1)$$

$$\nu_0 (n_s^{\max})^{m-1} = \nu \quad (2)$$

де  $r'_d$  – швидкість десорбції;  $\theta$  – ступінь заповнення поверхні;  $n_s^{\max}$  – максимальний ступінь заповнення поверхні адсорбатом,  $m$  – кінетичний порядок десорбції,  $k'_d$  – константа швидкості десорбції,  $\nu_0$  – передекспоненційний множник.

Для визначення  $E_d$  за методом Цветановича експериментальний пік ТПД потрібно перевести у відносні координати, нормовані на координати точки максимуму, й апроксимувати залежністю

$$\frac{r'_d}{(r'_d)_M} = e^{-x-I} \quad (3)$$

У лівій частині цього виразу швидкість десорбції нормована на її значення у точці максимуму десорбційного піка, у правій – інтеграл  $I$ , що є функцією  $x$ ;  $x$ , у свою чергу, є функцією  $(T/T_M)$  – відносної температури. Таким чином, залежність (3) є теоретичним рівнянням кривих десорбції для випадку лінійного закону нагрівання у відносних координатах

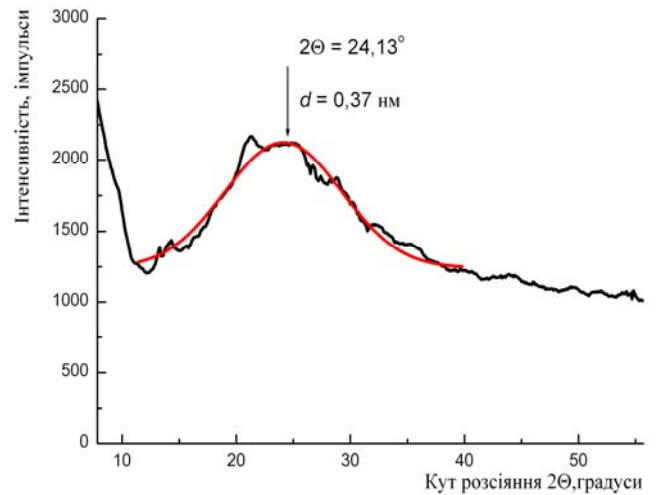


Рис. 3. Рентгенівський спектр зразку з масовою часткою  $H_3PW_{12}O_{40}$  17 %

$$\left( \frac{r_d}{(r_d)_M} \right) - \left( \frac{T}{T_M} \right)$$

У цьому рівнянні

$$\varepsilon = \frac{E_d}{RT_M} \quad (4)$$

Інтеграл  $I$  розраховують чисельно. Для значень  $\varepsilon > 10$ , що справедливо за умов реального експерименту в переважній більшості випадків, використовують таке добре наближення:

$$I = \int_0^x \frac{e^x dx}{\left(1 - \frac{x}{\varepsilon}\right)^2} \approx e^x \left( \frac{T}{T_M} \right)^2 \left[ 1 - \frac{2}{\varepsilon} \left( \frac{T}{T_M} \right) + \frac{6}{\varepsilon^2} \left( \frac{T}{T_M} \right)^2 \right] - \left[ 1 - \frac{2}{\varepsilon} + \frac{6}{\varepsilon^2} \right] \quad (5)$$

Розрахунок ТПД-кривих десорбції аміаку (табл. 2) за методом Цветановича показав, що на всіх кривих досліджених зразків можна виділити по три найінтенсивніші піки термодесорбції.

Дані ширококутового рентгенівського розсіювання ( $2\theta = 5-40^\circ$ ) для катализатора з масовою часткою  $H_3PW_{12}O_{40}$  17 % (рис. 3) вказують на відсутність характерних піків ГПК, але спостерігається інтенсивний пік аморфного розсіювання. Це означає, що ГПК у дрібнодисперсному стані або осіла на поверхню носія, або увійшла в його структуру [42].

Таблиця 2. Енергії активації десорбції аміаку з брестедівських кислотних центрів гібридного катализатора

Температура, °С	Енергія десорбції, Дж/моль	Інтенсивність, у.о.
320	50,44	1,06
545	68,01	1,61
650	134,24	2,43

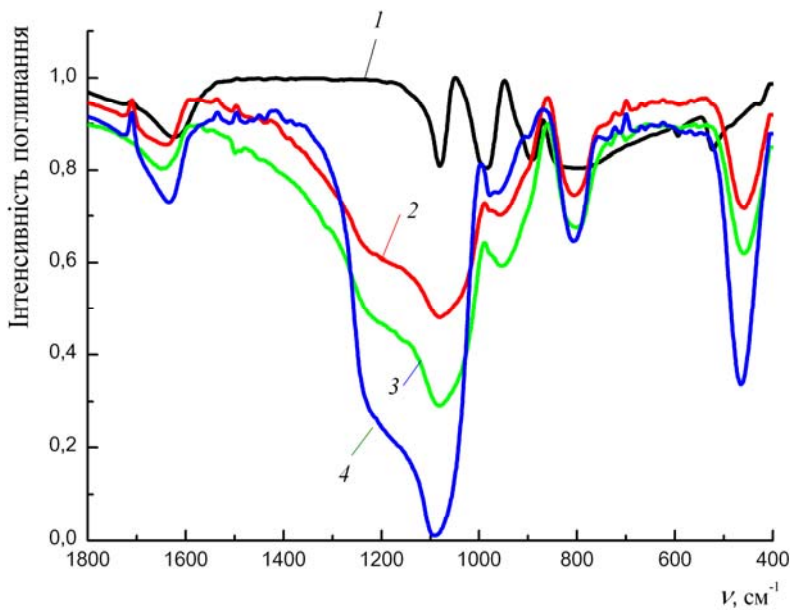


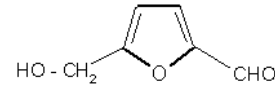
Рис. 4. ІЧ-спектри зразків із чистою  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (1), за її масової частки 17 % (2), 25 % (3), а також чистого нанопоруватого силікагелю (4)

На рис. 4 наведено ІЧ-спектри отриманих гібридних катализаторів із різними масовими частками  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

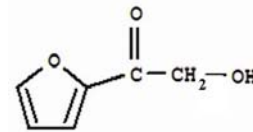
На ІЧ-спектрах чистої ГПК (рис. 4, крива 1) виділяються чотири характерні смуги поглинання валентних коливань атомів у діапазоні  $1080\text{--}760\text{ см}^{-1}$ , що належать до Кеггінівської структури [41, 44]. У нашому випадку смуга поглинання  $1080\text{ см}^{-1}$  відповідає валентним асиметричним коливанням зв'язків P–O, смуги  $994$  і  $892\text{ см}^{-1}$  – валентним коливанням відповідно зв'язків W=O (асиметричним) і W–O–W (симетричним), смуга  $793\text{ см}^{-1}$  – валентним асиметричним коливанням зв'язків W–O–W. Смуги поглинання гібридних катализаторів (рис. 4, криві 2 і 3) помітно ширші порівняно зі смугою чистого нанопоруватого силікагелю без ГПК (рис. 4, крива 4), причому смуги гібридних композитів на ділянці  $1600\text{--}750\text{ см}^{-1}$  розширюються не лише в діапазоні смуг поглинання ГПК, де вони утворюють добре помітні “плечі” на смугах поглинання силікагелю, а й на ділянках  $1600\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ , де смуг ГПК нема. Це може свідчити про сильну взаємодію силікату з дрібнодисперсною ГПК, яка розподілена по всій структурі силікату і модифікує як свою структуру, так і структуру силікату.

На рис. 5 і 6 наведено хроматограми продуктів реа-

кції кислотного гідролізу целюлози і глюкози на синтезованому катализаторі при  $190\text{ }^\circ\text{C}$ . Як видно з цих хроматограм, основним продуктом кислотного гідролізу целюлози є 5-гідроксиметил-2-фурфурол або гідроксиметилфурфурол, що має формулу



(пік А). Його наявність підтверджена мас-спектрометричним аналізом. У значній кількості утворюється також 2-фурилгідроксиметилкетон



(рис. 5, 6, пік В). Із зіставлення площ піків цих похідних фурфуролу видно, що за кислотного гідролізу глюкози утворюється у 1,5 рази більше, ніж целюлози (рис. 5, 6; табл. 3), а вміст ГПК у гібридних катализаторах у межах 10–25 % не так помітно впливає на їх каталітичну активність, хоча оптимум активності знаходиться приблизно за вмісту 17 % ГПК. Ступінь і глибину перетворень орієнтовно оцінювали за співвідношенням інтенсивностей піків А і В та площі широкого піка С (рис. 5, 6). Зі збільшення глибини конверсії глюкози чи целюлози інтенсивність піка А спадає, а піка В – зростає, збільшується також площа широкого піка С.

Встановлено також вплив носія на активність катализатора зіставленням кількості утворених продуктів А і В як на чистій  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , так і на  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  за однакових умов реакції та мас ГПК у чистому вигляді й у структурі силікагелю (табл. 3). Як видно з отриманих даних, активність чистої  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  приблизно у 2,5–3,0 рази нижча, ніж гібридного катализатора з таким самим вмістом цієї кислоти, тобто вплив поверхні носія на активність катализатора в цьому випадку дуже істотний, причому, за дуже значного збільшення виходу цільових продуктів співвідношення між ними практично залишається майже таким самим: 0,7 – для глюкози і приблизно 1,2 – для целюлози.

Отже, в результаті проведених досліджень виявлено значно вищу ефективність використання нано-

Таблиця 3. Зміна виходу продуктів реакції за кислотної конверсії біомаси від типу катализатора

Процес	Катализатор	Інтенсивність піка А, $H_A$	Інтенсивність піка В, $H_B$	$H_A/H_B$	Площа піка С, у.о.
Кислотний гідроліз глюкози	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	215,7	309,1	0,7	108,7
	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	79,4	115,5	0,7	68,0
Кислотний гідроліз целюлози	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$	185,7	145,8	1,3	55,9
	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	54,8	49,1	1,1	64,4



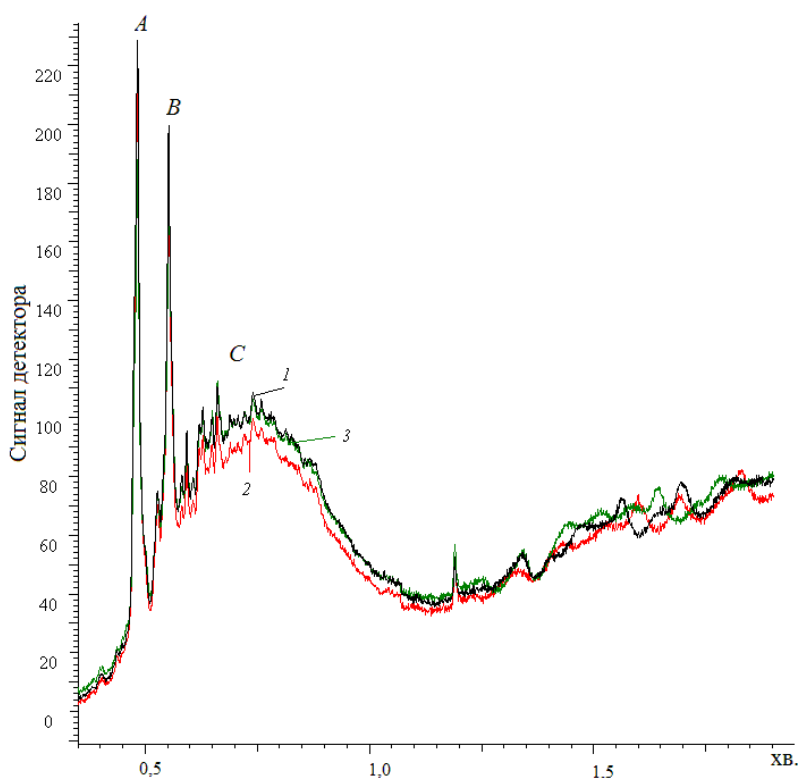


Рис. 5. Хроматограми продуктів реакції кислотного гідролізу целюлози на катализаторах із масовою часткою  $H_3PW_{12}O_{40}$  15 % (1), 17 % (2), 20 % (3)

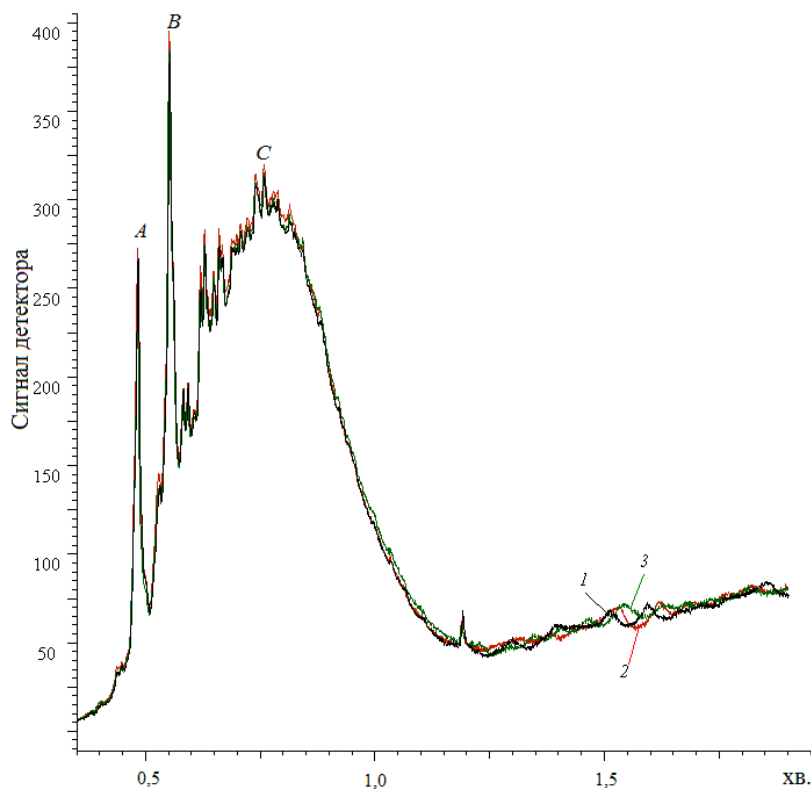


Рис. 6. Хроматограми продуктів реакції кислотного гідролізу глюкози на катализаторах з масовою часткою  $H_3PW_{12}O_{40}$  15 (1), 17 (2), 20 (3) %.

структурованих гібридних катализаторів порівняно з чистою ГПК з одночасним збереженням селективності за цільовими продуктами реакції.

#### Висновки

Золь-гель-методом у присутності поверхнево-активного темплату Pluronic 123 отримано гібридні нанопоруваті катализатори типу  $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$  з питомою поверхнею 650–700  $m^2/g$  і надвисокою силою кислотності. Методом ТПД аміаку підтверджено суперкислотний рівень їх каталітичних центрів (енергія десорбції аміаку при 650 °C становить 134 Дж/моль).

Методами ШКР рентгенівського випромінювання та ІЧ-спектроскопії встановлено аморфну структуру створених гібридних матеріалів із сильною взаємодією силікагелю з дрібнодисперсною ГПК, яка розподілена по всій структурі силікату і модифікує як власну структуру, так і структуру силікату.

Дослідження каталітичної активності отриманих гібридних матеріалів під час кислотного гідролізу целюлози і глюкози показало, що за однакових умов гідролізу целюлози і глюкози на твердих кислотних катализаторах глибина перетворення глюкози значно перевищує конверсію целюлози. Встановлено оптимальну концентрацію  $H_3PW_{12}O_{40}$  у гібридному катализаторі – на рівні 17 %. Каталітична активність гібридних катализаторів  $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$  в 2,5–3,0 рази перевищує активність чистої  $H_3PW_{12}O_4$ . Причому за дуже великого збільшення виходу цільових продуктів співвідношення між ними практично залишається майже таким самим, як у разі використання гібридних катализаторів, так і у випадку чистої ГПК.

У результаті кислотного гідролізу зафіксовано високий вихід гідроксиметилфурфуролу й похідних фурфуролу, які перспективні для отримання високоенергетичного біопалива і вже використовуються як добавки до палива. Нові гетерогенні катализатори є перспективними для процесів отримання компонентів біопалива з відновлюваної сировини.

1. Balat M., *Energy Exploration and Exploitation*, 2007, **25** (3), 195–218.

2. Kumar R., Singh S., Singh O.V., *Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 2008, (35), 377–391.

3. Рахманкулов Д.Л., Вильданов Ф.Ш., Николаева С.В., Денисов С.В., *Башикр. хим. журн.*, 2008, **15** (2), 36–52.
4. Кузнецов В.Н., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е., *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2004, **48** (3), 4–20.
5. Ольховская У., *The Chem. J.*, 2008, (12), 38–42.
6. Huber G.W., Iborra S., Corma A., *Chem. Revs.*, 2006, (106), 4044–4098.
7. Klemm D., Heublein B., Fink H., Bohn A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2005, (44), 3358–3393.
8. Fan L.T., Gharpuray M.M., Lee Y.-H., *Cellulose hydrolysis*, Berlin, Springer, 1987.
9. Chheda J.N., Huber G.W., Dumesic J.A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2007, (46), 7164–7183.
10. Corma A., Iborra S., Velty A., *Chem. Revs.*, 2007, (107), 2411–2502.
11. Farrell A.E., Plevin R.J., Turner B.T. *et al.*, *Science*, 2006, **311**, 506–508.
12. Zhang Y.P., Lynd L.R., *Biotechnol. Bioeng.*, 2004, (88), 797–824.
13. Mok W.S., Antal M.J., Sazbo P. *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, (31), 94–100.
14. Saeman J.F., *Ind. Eng. Chem.*, 1945, (37), 43–52.
15. Torget R.W., Kim J.S., Lee Y.Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, (39), 2817–2825.
16. Fukuoka A., Dhepe P.L., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2006, (45), 5161–5163.
17. Yan N., Zhao C., Luo C., *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2006, (128), 8714–8715.
18. Luo C., Wang S., Liu H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, (46), 7636–7639.
19. Li C.Z., Zhao Z.B.K., *Adv. Synth. Catal.*, 2007, (349), 1847–1850.
20. Fukaya Y., Hayashi K., Wada M., Ohno H., *Green Chem.*, 2008, (10), 44–46.
21. Deguchi S., Tsujii K., Horikoshi K., *Ibid.*, 2008, (10), 623–626.
22. Vitz J., Erdmenger T., Haensch C., Schubert U.S., *Ibid.*, 2009, (11), 417–424.
23. Clark J.H., *Ibid.*, 1999, (1), 1–8.
24. Anastas P.T., Kirchoff M.M., *Accounts Chem. Res.*, 2002, (35), 686–694.
25. Dhepe P.L., Fukuoka A., *Chem. Sus. Chem.*, 2008, (1), 969–975.
26. Suganuma S., Nakajima K., Kitano M. *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2008, (130), 12787–12793.
27. Yamaguchi D., Kitano M., Suganuma S. *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, 2009, (113), 3181–3188.
28. Kitano M., Yamaguchi D., Suganuma S. *et al.*, *Langmuir*, 2009, (25), 5068–5075.
29. Onda A., Ochi T., Yanagisawa K., *Green Chem.*, 2008, (10), 1033–1037.
30. Rinaldi R., Palkovits R., Schuth F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2008, (47), 8047–8050.
31. Takagaki A., Tagusagawa C., Domen K., *Chem. Commun.*, 2008, 5363–5365.
32. Kozhevnikov I.V., *Chem. Revs.*, 1998, (98), 171–198.
33. Cavani F., *Catal. Today*, 1998, (41), 73–86.
34. Lefebvre F., Liu Cai F.X., Auroux A., *J. Mater. Chem.*, 1994, (4), 125–131.
35. Okuhara T., *Chem. Revs.*, 2002, (102), 3641–3666.
36. Shimizu K., Furukawa H., Kobayashi N. *et al.*, *Green Chem.*, 2009, (11), 1627–1632.
37. Бянова Н.Е., Гудакова Г.Б., Карнаухов А.П., *Методы исследования катализаторов и каталитических реакций*, Новосибирск, 1965, Т. 2, 55–78.
38. Guo Y., Li K., Yu X., Clark J.H., *Appl. Catal. B: Environ.*, 2008, (81), 182–191.
39. Li K., Hu J., Li W. *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2009, (19), 8628–8638.
40. Guo Y., Li K., Clark J.H., *Green Chem.*, 2007, (9), 839–841.
41. Newman A.D., Lee A.F., Wilson K., Young N.A., *Catal. Lett.*, 2005, **102** (1–2), 45–50.
42. Yanga L., Qia Y., Yuan X., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2005, (229), 199–205.
43. Cvetanovic R.J., Amenomiya Y.A., *Catal. Revs.*, 1972, (6), 21–49.
44. Aouissi A., Al-Othman Z.A., Al-Anezi H., *Molecules*, 2010, (15), 3319–3328.

Надійшла до редакції 05.11.2012 р.

## Гидролиз биомассы на твердых нанопористых гибридных катализаторах на основе гетерополикислот

*Л.В. Головка, Т.В. Ткаченко, Д.В. Молодой, В.А. Поважный,  
А.В. Мельничук, Т.В. Лысухо, В.П. Кухарь*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094, Киев, ул. Мурманская, 1, тел: (044) 573-25-52*

Синтезированы гибридные нанопористые композиты типа  $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$  в качестве новых эффективных, экологически безопасных и экономичных катализаторов процесса кислотного гидролиза биомассы. Изучены их физико-химические и каталитические свойства на примере гидролиза целлюлозы и глюкозы в гидротермальных условиях. Методами широкоугольного рентгеновского рассеяния и ИК-спектроскопии установлена аморфная структура новых гибридных материалов. Методом термопрограммированной десорбции аммиака доказан суперкислотный уровень каталитических центров синтезированных катализаторов. В результате кислотного гидролиза на гибридных катализаторах получен высокий выход гидроксиметилфурфуrolа и производных фурфуrolа, которые являются перспективными для получения высококалорийного биотоплива и уже используются как добавки к топливу.

## Biomass hydrolysis over nanoporous hybrid catalysts on the base of heteropolyacids

*L.V. Golovko, T.V. Tkachenko, D.V. Molodyy, V.A. Povazhniy,  
A.V. Melnichuk, T.V. Lysukho, V.P. Kukhar*

*Institute of bioorganic chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine,  
1, Murmanska Str., Kyiv 02094, Ukraine; Tel: (044) 573-25-52*

New efficient environmentally appropriate and profit-proved nanoporous hybrid catalysts like  $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$  for biomass acid hydrolysis have been synthesized. Physical-chemical and catalytic properties by the example of cellulose and glucose hydrolysis in hydrothermal conditions have been studied. The structure of new hybrid materials has been identified by wide-angle X-ray scattering and IR-spectroscopy methods. The super level of acidity of catalytic centers of new hybrid materials has been proved by thermo-programmed ammonium desorption method. High yield of hydroxymethylfurfural and furfural derivatives has been obtained by acid hydrolysis. The substances prospect for high-energy biofuel production and are already used as additives to fuel.