

УДК 541.128.34 : 547.113 : 662.62/74

© 1990 г.

## МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ В ХИМИИ ТВЕРДОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

*Кузнецов Б. Н.*

Рассмотрено применение комплексов металлов в процессах превращения твердого органического сырья. Приведены данные об использовании металлокомплексных катализаторов для получения из угля и растительной биомассы органических соединений, синтетических топлив, целлюлозы и ее производных.

Библиография — 81 ссылка.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |      |
|---|------|
| I. Введение . . . . .   | 2021 |
| II. Особенности каталитических превращений твердого органического сырья . . . . . | 2022 |
| III. Синтез органических соединений из угля и биомассы . . . . .                  | 2024 |
| IV. Получение целлюлозы из древесины . . . . .                                    | 2026 |
| V. Получение синтетических топлив . . . . .                                       | 2028 |

### I. ВВЕДЕНИЕ

Основными источниками природного органического сырья являются нефть, природный газ, уголь, горючие сланцы и растительная биомасса. В настоящее время мировая добыча нефти и природного газа приближается к максимально возможной и в недалеком будущем начнет снижаться. Для преодоления нехватки нефтяного сырья в промышленно развитых странах планируется производить синтетические углеводородные топлива из ископаемых углей, запасы которых намного превышают запасы нефти и газа. Путем химической переработки угля можно получать практически все важнейшие продукты нефтехимии. Наиболее перспективны два направления получения синтетических топлив и химических продуктов из угля: ожигание и газификация. Образующиеся при этом жидкие и газообразные продукты подвергают дальнейшей переработке в моторные топлива и в ценные органические вещества.

Постоянно возобновляемым источником органического сырья является биомасса растений. В процессе фотосинтеза на планете ежегодно образуется около 200 млрд. т биомассы, что намного превышает мировую добычу ископаемых органических топлив. Процессы химической переработки древесины преследуют, как правило, две основные цели: выделение отдельных компонентов древесины (например, целлюлозы) или деполимеризацию древесного вещества с получением более низкомолекулярных продуктов (например, сахаров и фурфурола). Из первичных продуктов растительного происхождения можно получить не только весь набор соединений, которые синтезируются на основе нефти, но и целый ряд уникальных продуктов, например, биологически активных веществ. Перспективным является получение из растительной биомассы синтетических жидких и газообразных топлив.

Большинство применяемых способов химической конверсии угля и биомассы по эффективности уступают нефтехимическим процессам. Твердое органическое сырье труднее поддается переработке в низкомолекулярные продукты, чем нефть, и это требует более жестких условий для проведения реакций. С целью интенсификации процессов переработки угля и биомассы все шире используют катализаторы, разработанные

первоначально для превращения жидкого и газообразного органического сырья [1—2]. Однако возможности традиционного катализа в этой области ограничены трудностью обеспечения достаточно полного контакта твердого сырья с катализатором. В этой связи целесообразно использовать жидкие каталитические системы, способные проникать в поры твердого органического реагента. Многие реакции, протекающие при химических превращениях угля и растительной биомассы, включают, наряду с гетеролитическими, и гомолитические стадии. Для ускорения последних может быть использован широкий круг металлокомплексных катализаторов или растворенных бифункциональных каталитических систем. Имеется немало примеров эффективного использования металлокомплексных катализаторов для ускорения и повышения избирательности синтеза органических соединений из угля и древесины, а также для усовершенствования процессов получения синтетических топлив. Введение металлокомплексов в поры органического сырья или их закрепление на поверхности также все более широко применяют для осуществления процессов энергохимической переработки твердых топлив (газификация, пиролиз, ожигание). При этом металлокомплексы часто выступают в качестве предшественников высокодисперсных частиц, формирующихся при повышенных температурах.

В настоящем обзоре рассмотрены некоторые аспекты применения металлокомплексных катализаторов в химии твердого органического сырья и сделана попытка систематизации полученных за последние 5—8 лет экспериментальных данных в этой нетрадиционной области катализа.

## **II. ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТВЕРДОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ**

Применение катализаторов для осуществления конверсии твердого органического сырья имеет ряд особенностей по сравнению с традиционными процессами переработки жидких и газообразных продуктов [3]. При технологической реализации каталитических процессов переработки твердого топлива необходимо учитывать особенности состава и структуры последнего.

### **1. Состав и реакционная способность углей и древесины**

В соответствии с общепринятыми представлениями, органическая масса угля состоит из конденсированных ароматических ядер, связанных между собой посредством боковых алифатических группировок, которые включают в свой состав атомы углерода, водорода, кислорода, серы, азота [4, 5]. Кислородсодержащие группы способствуют образованию связей между органическими и неорганическими составляющими угля. Такие группы имеются в фенолах, спиртах, эфирах, карбоновых кислотах и карбонильных соединениях. Наиболее подробно изучена структура витринитовой составляющей углей, аморфная макромолекулярная решетка которой состоит из ряда стабильных кластерных единиц или агрегатов, связанных между собой относительно непрочными мостиками из алифатических атомов углерода или эфирными мостиками, а также слабыми водородными либо донорно-акцепторными связями.

В целом природные угли имеют значительно более сложный химический состав, чем нефти. Молекулярные группы, входящие в состав угля, в большей степени сшиты между собой посредством химических связей. Целью химической переработки углей является их деполимеризация с получением низкомолекулярных продуктов, желательно однородного состава. Превращение угля в более привычные для химика индивидуальные органические соединения достигается термической обработкой и воздействием различных реагентов. При этом в первую очередь разрушаются наиболее слабые алифатические цепочки, связывающие конденсированные ароматические структуры, и донорно-акцепторные связи.

Древесная биомасса состоит в основном из целлюлозы (40—50%), лигнина (16—33%) и гемицеллюз (15—30%). Оставшаяся небольшая часть — это экстрагируемые вещества и неорганические компоненты [6]. Наиболее ценное вещество древесины — целлюлоза — является линейным полисахаридом, построенным из звеньев  $C_6H_{10}O_5$ , связанных между собой 1—4 гликозидными мостиками. Гемицеллюзы представляют собой полисахариды с более короткими цепочками, построенными из звеньев  $C_5H_8O_4$ . Лигнин менее реакционноспособен, чем целлюлоза и гемицеллюзы. Из всех компонентов древесины он наиболее близок по своему составу и свойствам к бурым углям. Ароматические структуры лигнина включают, как полагают, комбинацию фенилпропановых структурных единиц, связанных эфирными или углерод-углеродными связями.

Особенности структуры, строения и реакционную способность компонентов, составляющих уголь и биомассу, необходимо учитывать при выборе оптимальных приемов введения катализаторов в твердое органическое сырье.

## 2. Области применения металлокомплексного катализа

Целесообразно выделить следующие направления в использовании металлокомплексов для осуществления каталитических превращений твердого органического сырья: катализ растворенными металлокомплексами, введенными в поры органического вещества; катализ металлокомплексами, закрепленными на поверхности твердого реагента; катализ высокодисперсными частицами или кластерами, образующимися при распаде металлокомплексов, введенных в сырье или закрепленных на его поверхности.

Возможные области применения растворенных металлокомплексов ограничены порогом их термической устойчивости (в большинстве случаев 150—200° С). Механизм каталитического превращения может включать стадию адсорбции металлокомплекса на реакционноспособных участках поверхности твердого органического сырья. Каталитические реакции могут также протекать в растворах, где металлокомплексы ускоряют превращения продуктов термической фрагментации угля или компонентов биомассы.

Если катализатор ускоряет конверсию жидких или газообразных составляющих реакционной смеси, не взаимодействуя при этом с твердым сырьем, может реализоваться нетрадиционный маршрут протекания каталитического процесса. Каталитические превращения такого типа, являющиеся примером опосредованного катализа, все более широко используются в процессах переработки угля и растительного сырья.

Наилучшего контакта сырья с катализатором можно достичь, связывая каталитически активные металлокомплексы с поверхностными реакционноспособными группами угля и древесины, такими как фенольные, кислотные, альдегидные, лактоновые группы. Все они входят в состав целлюлозы, лигнина и прочих компонентов древесины, что открывает широкие возможности для равномерного распределения каталитически активных соединений в твердом сырье.

Методы химического закрепления металлокомплексов на поверхности оксидных и полимерных носителей хорошо отработаны [7—9]. Имеются также сведения о фиксации различных соединений переходных металлов целлюлозными материалами. Так, катионы по своей способности сорбироваться целлюлозой образуют следующий ряд:  $Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$  [10]. Максимальная сорбционная способность катионов  $Cd^{2+}$  обусловлена его сильной поляризуемостью. В кислой среде обменная адсорбция катионов возрастает за счет их связывания группами  $COOH$  и  $SO_3H$ . Реакционноспособные кислород-содержащие группы (типа кислотных и фенольных) могут быть получены в больших концентрациях и на поверхности углей, за счет специальной активирующей обработки.

Веденные в сырье металлокомплексы не только сами являются катализаторами различных превращений угля и биомассы, но и могут пре-

вращаться в другие каталитически активные соединения в результате термических и химических воздействий. Так, термически нестойкие соединения могут при нагревании на воздухе или в инертной атмосфере давать оксидные или металлические частицы. Обработкой щелочью можно получать гидроксидные или оксидные соединения. В качестве примера формирования металлических кластеров в структуре целлюлозы можно сослаться на работу [11], в которой для введения атомов нульвалентного металла целлюлозу растворяли в медно-аммиачном растворе и последний экстрагировали в водный раствор щелочи. Затем целлюлозу, содержащую до 16% ионов  $Cu^{2+}$ , восстанавливали дитионатом натрия или гидразином; в результате образовывались атомы  $Cu^0$ , связанные с матрицей целлюлозы координационными связями. Последующая обработка медьсодержащей целлюлозы растворами, содержащими катионы металлов с более низким электрохимическим потенциалом ( $PtCl_2$ ,  $PdCl_2$ ,  $H_2PtCl_6$ ), позволяет частично заменить медь на атомы другого металла.

### III. СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ УГЛЯ И БИОМАССЫ

Общее количество известных в настоящее время продуктов переработки древесины превышает 2500. Это — сахара, этиловый спирт, фурфурол, левоглюказон, ксилит, многоатомные спирты, фенольные производные, органические кислоты, углеводороды парафинового ряда, биологически активные соединения и другие продукты. Многие из них образуются в процессах гидролиза, окисления и пиролиза твердого органического сырья.

Химические вещества, получаемые из угля и растительной биомассы, со временем могут заменить многие продукты нефтехимического синтеза.

#### 1. Гидролиз целлюлозосодержащих продуктов

Процесс гидролиза целлюлозосодержащих продуктов, используемый для получения сахаров и фурфурола, включает множество разнообразных реакций, большинство из которых протекает по гетеролитическому механизму. Традиционными катализаторами гетеролитических реакций являются кислоты и основания. Для получения фурфурола необходимо обеспечить протекание гидролиза пентозанов и дегидратации образующихся пентоз.

В качестве катализаторов дегидратации пентоз до фурфурола могут выступать соединения переходных металлов [12]. Некоторые из них, например соли хрома, в 10—15 раз активнее серной кислоты. Комбинированное использование минеральных кислот вместе с соединениями металлов в ряде случаев способствует как ускорению процесса образования фурфурола, так и повышению его выхода.

Каталитическая активность металлокомплексных катализаторов объясняется образованием комплексных соединений металла — сахар, что приводит к ослаблению внутримолекулярных связей в пентозанах вследствие поляризующего действия катиона [12]. Каталитическая активность металлокомплексов возрастает с увеличением заряда катиона металла, т. е. с ростом его поляризующего действия. Немаловажное значение имеет и природа лигандов, поскольку в условиях реакции металлокомплексы могут подвергаться частичному гидролизу. При этом анионы могут образовывать соответствующие кислоты, которые в свою очередь, способны влиять на скорость расщепления полисахаридов и дегидратации моносахаридов.

Применяя каталитическое воздействие, можно направить превращение растительного сырья по новым маршрутам. Так, в процессе обработки древесины осины в токе водяного пара при 200—400°C в присутствии некоторых соединений переходных металлов (например, железа) удалось получить левоглюкозон с выходом до 5 вес. % на исходное сырье

[13]. Данное соединение является перспективным для получения ценных веществ, применяемых в парфюмерии, медицине, пищевой промышленности.

## 2. Окисление и пиролиз твердого органического сырья

При введении металлокомплексов в твердое органическое сырье часто происходит связывание катионов металлов с функциональными группами, входящими в состав твердого топлива. Один и тот же ион металла в составе гуммата может повышать устойчивость субстрата к деструкции, а в сочетании с фенолят-ионами способствовать процессам распада. Таким образом, появляется возможность управления процессами термохимических превращений угля и биомассы путем избирательного введения катионов металлов-катализаторов в функциональные группы твердого сырья.

Имеются примеры влияния введенных в уголь соединений переходных металлов на процесс каталитической конверсии углей в алифатические поликарбоновые кислоты [14]. Введение ионов железа, марганца, меди, а также вольфраматов и молибдатов металлов ускоряет реакцию окисления лигнина древесины пероксидом водорода, протекающую в кислой среде с разрушением ароматических колец и образованием щавелевой, малоновой, уксусной и муравьиной кислот [15]. Окисление лигнина ускоряется под действием каталитической системы ферри-ферроцианид калия; причем каталитический эффект зависит от потенциала окислительно-восстановительной системы [17, 18].

Кatalитическое действие хлорида меди проявлялось в возрастании скорости окислительного аммонолиза лигнина, осуществляемого в водной среде или метаноле при температуре 127°С [16].

Некоторые металлокомплексные катализаторы позволяют повысить выход летучих органических соединений, образующихся в процессе пиролиза древесины. Так, введение хлористого марганца в лиственную древесину увеличивает в процессе пиролиза водяным паром выход лево-глюкозана до 10—13,4 вес. % от веса абсолютно сухой древесины [19].

## 3. Превращения соединений угольного и древесного происхождения

Органические вещества растительного и угольного происхождения находят широкое применение в народном хозяйстве. В последнее время для их переработки все шире используют каталитические процессы. Одними из наиболее важных продуктов превращения моносахаридов являются фурфурол и его производные.

Эффективными катализаторами получения фурфурола дегидратацией 2—5% -ного водного раствора лентоз выступают закрепленные на полимерном носителе комплексы циркония [20]. Использование в качестве катализатора ванадилпорфиринового комплекса позволяет повысить выход 5-оксиметилфурфурола в процессе конверсии водного раствора сахарозы при 90—100°С [21]. Для получения оксиметилфурфурола из сахаров и глюкозы используют также цирконийхлоридный катализатор [21]. В присутствии титансульфатного катализатора на полимерном носителе конверсия ксилозы в фурфурол достигает 87% [22]. Имеются сведения об использовании в реакции дегидратации ксилозы титанпорфириновых комплексов, иммобилизованных в полимерном геле [23].

Для переработки целлюзосодержащих отходов предложено применять в качестве катализаторов хлориды металлов [24]. Это позволяет в мягких условиях гидролизовать часть целлюлозы до глюкозы, а оставшуюся часть превратить в древесный уголь.

Превращения таких реакционноспособных соединений, получаемых из растительного сырья, как ксилит (пятиатомный спирт), левоглюкозан (содержит напряженный ангидроцикл и три реакционноспособные OH-группы), диоксанорборнен (содержит ангидроцикл и кратную

связь углерод—углерод) также катализируются растворенными и гетерогенизованными металлокомплексами.

Ценные продукты малотоннажной химии получают также при катализитической переработке экстрактивных веществ. Применение катализаторов открывает новые возможности для синтеза пиретроидов, феромонов, фунгицидов и других биологически активных веществ из летучих монотерпеноидов, содержащихся в скипидарах, а также в эфирных маслах, получаемых из коры и зелени хвойных пород древесины.

Важным направлением в синтезе органических продуктов из твердого органического сырья является каталитическая переработка смесиmonoоксида углерода и водорода, образующейся при газификации угля или биомассы. На гетерогенных катализаторах Фишера—Тропша преимущественно образуются сложные углеводородные смеси [25].

Применение металлокомплексных катализаторов позволяет осуществлять многие реакции синтеза индивидуальных органических соединений, основанные на взаимодействии CO с молекулярным водородом и другими субстратами — метанолом, формальдегидом, олефинами, диенами, ацетиленами, аллильными и хлорзамещенными соединениями.

Проблемы металлокомплексного катализа в процессах переработки синтез-газа детально рассмотрены в монографии [26]. Применяемые в этой области катализаторы нового типа, а именно карбонильные кластеры переходных металлов, нанесенные на оксидные подложки, обеспечивают получение с высокой селективностью индивидуальных углеводородов (в частности, олефинов C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>) при умеренных температурах. При использовании нанесенных на силикагель железных и железокобальтовых кластеров селективность образования этилена или пропилена достигает 90% [27].

#### IV. ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ

##### 1. Делигнификация древесины с целью получения целлюлозы

Делигнификация древесины — процесс, заключающийся в удалении лигнина из лигноцеллюлозного материала под действием химических реагентов [28]. Делигнификацию древесного сырья используют для получения целлюлоз, широко применяемых в промышленности, особенно в производстве бумаги и химических волокон.

Полученные данные свидетельствуют о протекании гетеролитических и радикальных реакций при делигнификации. Это позволило более целенаправленно подойти к подбору катализаторов этого процесса. Наиболее подробно в данном процессе исследованы катализаторы окислительно-восстановительного типа на основе антрахинона и его производных [29].

В последнее время возрос интерес к применению металлокомплексных катализаторов для интенсификации процесса получения целлюлозы. С целью замены дефицитного антрахинона в качестве катализаторов используют комплексы кобальта, марганца, меди, железа и хрома с органическими лигандами [30]. Изучение превращений соединений, моделирующих лиггин, показало, что комплексы кобальта и железа с мезотетра-*n*-сульфонилпорфириновыми группами в большей степени способствуют ускорению разрыва β-эфирных связей и повышению выхода гвяякола, чем антрахинон [30]. Степень делигнификации древесины при сульфатном и сульфитном способах получения целлюлозы возрастает при введении в раствор 0,005—0,025% молибдена, входящего в состав молибденсодержащих соединений [31].

Разрабатываются новые методы окислительной делигнификации растительного сырья в среде, содержащей едкий натр или соду: кислородно-щелочной или кислородно-содовой делигнификации [29]. Они основаны на способности лигнина древесины переходить под влиянием окислителей в растворимые соединения с разрушением лигноуглеводных связей

Наиболее дешевым и экологически чистым реагентом для окисления лигнина является молекулярный кислород. Окисление органических соединений молекулярным кислородом — это хорошо исследованная область катализа. Подбор катализаторов для этого процесса не представляет сложности [32]. Важно при этом предохранить от деструкции целлюлозу. Последнее обстоятельство требует разработки рациональных способов введения катализаторов в древесное сырье, использования ингибиторов, препятствующих окислению целлюлозы, и подбора оптимальных условий процесса.

Примером использования металлокомплексных катализаторов в процессе кислородно-щелочной делигнификации может служить увеличение в 2—3 раза скорости делигнификации древесины в присутствии каталических количеств комплексов переходных металлов с *o*-фенантролином (0,1—0,3% от массы абсолютно сухой древесины). Такие комплексы образуются в результате взаимодействия *o*-фенантролина с металлами переменной валентности, содержащимися в реакционной смеси [33].

Катализическая активность ионов переходных металлов может изменяться в процессе кислородно-щелочной делигнификации вследствие изменения состава реакционной смеси. По этой причине введение MnCl<sub>2</sub> на начальном этапе ускоряет деструкцию полисахаридов древесины. Если же хлористый марганец вводят на некоторой последующей стадии, то выход целлюлозы возрастает (на 0,8—4,1%) и повышается качество ее волокон [34].

В присутствии ферроцианид-ионов и добавок, предотвращающих деструкцию целлюлозы (спирт, амины, эфиры), выход целлюлозы, как продукта кислородной делигнификации лигноцеллюлозного материала в водной среде при 65° С и pH 10—14, повышается [35]. Некоторые катализаторы, например оксианионы вольфрама и молибдена, способствуют делигнификации древесины пероксидом водорода. При этом процесс можно осуществлять в сравнительно мягких условиях. Так, делигнификация пероксидом водорода еловых опилок в присутствии вольфрамовой кислоты (2% от массы абсолютно сухой древесины) проводят при 95° С [36].

Имеются примеры эффективного применения металлокомплексных катализаторов в процессе отбелки целлюлозы, хотя их роль не всегда окончательно ясна. Селективность делигнификации целлюлозы при кислородно-щелочной отбелке возрастает в присутствии комплексов молибдена и вольфрама, вводимых в количестве 0,001% от массы волокна [37]. Максимальный эффект достигается при использовании этих катализаторов совместно с такими стабилизаторами, как уротропин, триэтаноламин, тринатрийfosфат.

Комплекс Co<sup>2+</sup> с основанием Шиффа (N,N'-бис-салицилиденэтилендиамином) ускоряет процессы делигнификации и отбелки буковой древесины [38], причем эффективность его действия растет с понижением основности среды. При кислородно-щелочной отбелке происходит окислительная деструкция высокомолекулярной части лигнина до фрагментов, растворимых в отбелочном растворе. Оптимальным является такое количество катализатора, когда содержание кобальта составляет 0,1% от массы лигнина. Наиболее стабилен в условиях кислородно-щелочной делигнификации древесины кобальт-бис-(3-салицилиденаминопропил)-амин [39].

Соединения некоторых переходных металлов (например, титана, ванадия) ускоряют пероксидную делигнификацию и отбелку лигноцеллюлозных материалов, одновременно препятствуя окислительной деструкции целлюлозной составляющей растительного сырья [40]. В присутствии ионов вольфрама, молибдена и хрома улучшается качество получаемой целлюлозы [41].

Катализаторы могут оказывать положительное действие и на процессы некислородной отбелки целлюлозы. Так, при катализе ионами Cu<sup>2+</sup> (0,1—0,3%) процесса гипохлоритной отбелки натронной целлюлозы энергия активации протекающих реакций снижается [42].

## 2. Получение производных целлюлозы

Каталитические процессы все более широко применяют для химического модифицирования целлюлозы с целью синтеза ее разнообразных производных. С участием катализаторов кислотно-основного типа и металлокомплексных систем осуществляют этерификацию и другие превращения OH-групп целлюлозы, а также получают привитые сополимеры.

Окислительно-восстановительная система  $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ , в которой ионы  $\text{Fe}^{2+}$  связаны с COOH-группами целлюлозы, инициирует прививку к целлюлозе различных мономеров винилацетата, метил-5-винилтетразола, N-диметилкарбоксиметиламмонийэтилметакрилатбромида) [43, 44]. Механизм получения привитых полимеров с использованием системы  $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$  предусматривает на первом этапе окисление пероксидом водорода ионов  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  [45]. Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  способствуют развитию окислительных процессов в целлюлозе, снижению степени ее полимеризации, уменьшению количества COOH-групп и значительному накоплению карбонильных групп. Основное количество привитого полимера образуется на следующей стадии, которая инициируется системой  $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$  — восстановитель. Роль восстановителя могут играть карбонильные группы целлюлозы, образующиеся на начальном этапе процесса. Дополнительное введение восстановителей (например, гидроксиамина, гидразина) позволяет исключить развитие деструктивных процессов на первой стадии сополимеризации.

При обработке целлюлозы спирто-бензольным раствором  $\text{KMnO}_4$  образуются прочно связанные с целлюлозой комплексы  $\text{Mn}^{3+}$  [46]. Образование связей C—O—Mn ослабляет связь углерод—кислород, что приводит к появлению неспаренных электронов на атомах углерода в положениях 1, 2 и 3 ангидроглюкозного звена целлюлозы. Свободные радикалы, возникающие за счет наличия неспаренного электрона на атомах C(2) и C(3) способны инициировать прививку различных соединений на атоме C(1) — инициируют реакцию блоксополимеризации этих соединений.

Ионы  $\text{Ce}^{4+}$  катализируют прививку к целлюлозе акрилонитрила, стирола, винилфторида, винилиденфторида, метилметакрилата, этилакрилата, акриламида, смеси стирол — метилметакрилат [47—49]. В присутствии ацетилацетоната  $\text{V}^{5+}$  осуществляется прививка к целлюлозе метилметакрилата [50]. Использование окислительно-восстановительной системы  $\text{V}^{5+}$  — ксантовенат целлюлозы позволяет реализовать непрерывный метод получения модифицированного вискозного волокна, содержащего одновременно четвертичные аммониевые и карбоксильные группы [51].

Имеются сведения [52] о получении привитых сополимеров целлюлозы с акриловой кислотой и об осуществлении прививки 4-винилпиридина на целлюлозу в присутствии ионов  $\text{Co}^{3+}$ . Для получения производных целлюлозы с привитым лактоном применяют катализаторы полимеризации, в частности тетраметиллиттан [53]. Каталитическим окислением целлюлозы в присутствии  $\text{RuCl}_3$  получают оксицеллюлозу с высоким содержанием карбоксильных и карбонильных групп [54], причем в кислой среде реакция протекает с высокой скоростью уже при  $20^\circ \text{C}$  без заметной деструкции целлюлозы.

## V. ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ТОПЛИВ

### 1. Ожигжение угля

К настоящему времени наиболее подробно исследованы гетерогенные катализаторы ожигания угля [55]. Однако имеется и достаточно много примеров эффективного использования для этой цели гомогенных металлокомплексных каталитических систем.

Сформировалось два основных направления в использовании растворенных каталитических систем для осуществления таких процессов. Одно из них связано с поиском низкотемпературных растворенных ката-

лизаторов. Другое основано на применении растворов каталитически активных соединений в качестве предшественников катализаторов, образующихся вследствие распада исходных веществ при температурах выше порога их термической устойчивости. Следует отметить, что не всегда удается провести четкую границу между этими вариантами из-за недостатка информации о состоянии применяемых катализаторов.

Для гидрогенизации каменного угля в мягких условиях предложено применять растворенные комплексы родия с фосфиновыми или аминовыми лигандами (например,  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{Rh}_2(\text{HCOO})_2(\text{dipy})\text{Cl}_2$ ), а также каталитические системы, состоящие из солей родия и добавок трифенилфосфина [56]. Высокую активность в процессах гидрогенизации угля проявляют растворенные каталитические системы, получаемые взаимодействием  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{Ni}(\text{COOH})_2$  с алюминийорганическим соединением, обработанные  $\text{H}_2$  [57].

При температуре  $400^\circ\text{C}$  и давлении водорода 13,5 МПа конверсия бурого угля в присутствии указанных катализаторов составляет 90%. При повышенных температуре и давлении достигается высокая степень сжижения угля в присутствии растворимых в реакционной смеси металлоорганических комплексов кобальта [58].

Наибольший интерес с практической точки зрения представляют дешевые железные катализаторы гидрогенизации угля. Исследовано влияние состава соединений железа и способов их введения в уголь на процесс образования жидких продуктов. Катионы железа, введенные в угольное вещество методом ионного обмена, не уступают по своей каталитической способности промышленным алюмокобальтмолибденовым катализаторам гидрогенизации бурых углей [59].

При взаимодействии каменных углей с солями железа в условиях синтеза ферроцена образуются соединения железа, устойчивые к действию кислот и щелочей [60]. Данные ЯМР и ИК-спектроскопии, сравнение модельных веществ, анализ литературных данных позволили сделать вывод о том, что железо при взаимодействии с углем образует  $\pi$ -комpleksы типа ферроцена.

Имеются сведения о том, что конверсия бурого угля при  $450^\circ\text{C}$  возрастает в присутствии ферроценового комплекса железа, ацетата, ацетилацетоната, хлорида и пентакарбонила железа [61]. Наибольшую активность проявляет пентакарбонильный комплекс железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  [62]. Жидкий при обычной температуре он легко смешивается с органическими растворителями, глубоко проникает в поры угля, а при  $300^\circ\text{C}$  разлагается о образованием высокодисперсного металлического железа. Каталитическое действие пентакарбонила железа, а также карбонилов молибдена и вольфрама усиливается при их использовании вместе с элементарной серой. В этих случаях в ходе реакции образуются высокодисперсные частицы сульфидов металлов, которые более активны в ожигании углей, чем сами металлы.

С экономической точки зрения предпочтительнее использовать для ожигания угля взамен дорогостоящего  $\text{H}_2$  смесь  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ . Этот процесс может ускоряться оксиационами некоторых переходных металлов [63]. В процессе ожигания угля при  $400^\circ\text{C}$  комплексы вольфрама, молибдена, хрома и марганца в высших степенях окисления восстанавливаются, образуя нерастворимые в воде соединения, что позволяет выводить каталитически активный металл из раствора. Предполагается, что в присутствии  $\text{CO}$  образуются металкарбоновые кислоты, которые затем разлагаются до гидрида металла и  $\text{CO}_2$ . Гидриды металлов восстанавливают уголь или реагируют с  $\text{H}_2\text{O}$  с выделением  $\text{H}_2$ .

## 2. Ожигание растительной биомассы

Высокое содержание кислорода в растительной биомассе делает нерациональным применение  $\text{H}_2$  в процессах ожигания, так как большое количество его расходуется на удаление кислорода в виде  $\text{H}_2\text{O}$ . Тем не менее есть примеры использования гетерогенных и гомогенных ката-

лизаторов в процессах гидрогенизации древесины и ее основных компонентов молекулярным водородом. Так, в присутствии растворенных катализических систем на основе соединений железа, молибдена, кобальта, меди степень конверсии целлюлозы достигает 93% при температурах 250—350°C и начальном давлении H<sub>2</sub> около 5 МПа [64]. Образуются, в основном, водорастворимые органические соединения и газообразные продукты, среди которых преобладают CO и CO<sub>2</sub>. Одновременно протекают конкурирующие реакции гидролиза, пиролиза и гидрирования целлюлозы. При 250°C преобладает пиролиз, с повышением температуры до 300°C начинает превалировать гидрирование, а при 350°C — дегидрирование и обугливание целлюлозы. Наилучшими гидрирующими катализаторами при всех температурах являются молибдаты. Минимальное потребление H<sub>2</sub> достигается при использовании хлоридных катализаторов — CuCl<sub>2</sub> и FeCl<sub>3</sub>.

В присутствии растворителей, обладающих Н-донорными свойствами, ожигание древесного сырья происходит без участия H<sub>2</sub>. Применение в качестве растворенных катализаторов таких соединений, как CoCl<sub>3</sub> и CuCl<sub>3</sub>, позволяет перевести целлюлозу в растворимые продукты в водной или водно-органической среде [65].

В последние годы интенсивно исследуются каталитические процессы ожигания биомассы в водной среде под действием монооксида углерода и синтез-газа. Использование более дешевого по сравнению с водородом CO позволяет удалять кислород биомассы в виде CO<sub>2</sub>. Кatalитический эффект при использовании в качестве восстановителя монооксида углерода достигается за счет образования формиатов металлов, являющихся восстанавливающими агентами. Практически полной конверсии древесины в воде (до 99% в расчете на сухую беззольную массу) удается достичь путем ее пропитки растворами Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O или Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и последующей выдержки при 350—420°C под давлением синтез-газа 10,5—36,4 МПа [66]. Выход жидких продуктов составляет 75%. Катализаторами процесса являются также соединения никеля. Так, при добавлении NiCO<sub>3</sub> к суспензии древесных опилок в воде конверсия древесины возрастает в 3 раза [67].

### 3. Термохимические превращения твердых топлив

В высокотемпературных процессах каталитического пиролиза и газификации угля и биомассы металлокомплексы используют на стадии формирования каталитически активных поверхностных соединений или высокодисперсных частиц активного компонента.

Исследовано влияние катализаторов на выход и пористую структуру древесного угля при пиролизе древесины и ее компонентов. Применение обладающих кислотными свойствами хлоридов металлов, например TiCl<sub>4</sub>, CrCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, увеличивает в 10 раз скорость пиролиза гемицеллюлоз и целлюлозы, снижает температуру деструкции древесины на 100—150° и увеличивает выход угля в 1,5 раза [68, 69]. Предполагают, что катализаторы этого типа ускоряют реакцию дегидратации. Образующиеся соединения, содержащие альдегидные группы, конденсируются в высокомолекулярные вещества, что в конечном счете приводит к повышению выхода древесного угля.

Определенную информацию о процессах, протекающих при каталитическом пиролизе древесины, дает исследование термических превращений металлокомплексов целлюлоз [70]. На активную роль ионов молибдена в реакциях конденсации частично деструктурированных фрагментов целлюлозы указывают результаты, полученные при воздействии высоких температур на молибденодержащую гидратцеллюлозу. В процессе пиролиза железосодержащей целлюлозы вначале происходит декарбоксилирование карбоксилат-ионов с одновременным восстановлением катионов Fe<sup>2+</sup> до металла. На следующем этапе высокодисперсные включения железа окисляются до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что сопровождается существенной потерей органической массы.

Каталитический пиролиз может быть использован для получения металлсодержащих углеродистых сорбентов. В процессе пиролиза древесины, пропитанной соединениями железа, кобальта, никеля и меди, образуются сорбенты, которые имеют пористую угольную структуру с вкраплением металлических частиц [71]. При термическом разложении замещенной катионами  $\text{Fe}^{3+}$  монокарбоксицеллюлозы получаются высокодисперсные оксиды, сохраняющие как бы решетку исходного волокна [72].

Превращение твердого углеродного сырья в газообразные продукты различного состава происходит при его термообработке в среде кислорода, водяного пара, диоксида углерода или водорода. Воздействие некоторых катализаторов позволяет ускорить процесс газификации или понизить его температуру при сохранении высокой скорости и, что не менее важно, регулировать состав образующегося газа.

Для введения катализаторов в состав древесного угля осуществляли ионный обмен реакционных групп древесины на соединения металлов, после чего модифицированную древесину подвергали пиролизу [73]. Катализаторы газификации древесного угля диоксидом углерода при  $800^{\circ}\text{C}$  по активности располагаются в следующий ряд:



Ионообменный кобальтовый катализатор проявляет очень высокую активность. Например, древесный уголь полностью газифицируется  $\text{CO}_2$  при  $600^{\circ}\text{C}$  всего за 5 мин.

Важную роль в каталитической газификации твердого топлива играют поверхностные комплексы переходных металлов. В одной из работ в качестве модельных объектов исследования применяли технический углерод, углеродное волокно и графит, содержащие поверхностные соединения титана, ванадия и хрома типа  $\text{C}-\text{O}-\text{M}$  [74]. Прививка к поверхности твердого материала комплексов переходных металлов позволяет на два порядка повысить скорость газификации, снизить температуру и энергию активации реакции.

С целью изучения активности железных катализаторов в процессах газификации углеродных материалов водяным паром и водородом соединения железа вводили в углеродную подложку путем пропитки ее соответствующими водными растворами или посредством ионного обмена. Как предполагают, в ходе реакции поверхностные металлокомплексы восстанавливаются, образуя высокодисперсные частицы, которые эффективно катализируют процесс газификации при температурах выше  $700^{\circ}\text{C}$  [75].

При использовании для газификации углеродистых материалов двухкомпонентных каталитических систем, включающих переходный и щелочной металлы, наблюдаются эффекты синергизма. В процессах газификации угля водяным паром при  $700$ — $800^{\circ}\text{C}$  максимальной активностью обладают системы  $\text{Na}[\text{HFe}(\text{CO})_4]$  и смесь  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  [76]. Гидротетракарбонилферрат натрия ускоряет газификацию углерода водяным паром при  $700^{\circ}\text{C}$  в 4,5 раза [77]. Для сравнения отметим, что увеличение скорости некатализитической газификации в 6 раз требует повышения температуры от  $700$  до  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Наблюдаемый эффект неаддитивного возрастания активности смешанной системы объясняют тем, что щелочные металлы облегчают стадию восстановления оксидов железа углеродом, которая лимитирует процесс в целом. Имеются сведения о том, что ацетилацетонатные комплексы железа и никеля проявляют себя как катализаторы процесса, а  $\text{K}_2\text{CO}_3$  способствует увеличению поверхности углеродного материала в процессе газификации [78].

Специфика газификации твердого топлива заключается в том, что углерод в условиях реакции является не только одним из реагирующих компонентов, но и носителем для катализатора. Имеются сведения о формировании интеркаляционных соединений металла в процессе термообработки при повышенных температурах [79]. Предполагают [80],

что металл-углеродные комплексы включения могут играть роль катализических центров в реакциях газификации. В начале они не доступны для газифицирующего агента, но оказываются в максимальной степени вовлечеными в процесс при степени конверсии углерода до 80%. Образование металл-углеродных комплексов предотвращает также испарение нанесенных соединений металла в ходе термоподготовки; активными они становятся после выгорания значительной части углеродного материала.

Вполне возможно, что механизм каталитической газификации биомассы включает в качестве основных стадий взаимодействие катиона металла-катализатора с поверхностными фенольными, спиртовыми и кислотными группами органической матрицы и последующий термический распад образовавшихся поверхностных металлокомплексов [81].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов Б. Н./Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1987. Вып. 4. С. 117.
2. Кузнецов Б. Н., Кузнецова С. А./Химия древесины. 1988. № 5. С. 3.
3. Кузнецов Б. Н. Органический катализ. Ч. 2. Катализ в процессах химической переработки угля и биомассы: Уч. пособие. Красноярск, 1988. 88 с.
4. Саранчук В. И., Айруни А. Т., Ковалев К. Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. Киев: Наук. думка, 1988. 191 с.
5. Русьинова Н. Д., Попов В. К., Бутакова В. И. и др./Структура и свойства углей в ряду метаморфизма. Киев: Наук. думка, 1985. С. 66.
6. Химия древесины/Под ред. Г. И. Иванова; пер. с фин. М.: Химия, 1982. 400 с.
7. Yermakov Yu. I., Kuznetsov B. N., Zhakharov V. A. Catalysis by supported complexes. Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier, 1981. 522 р.
8. Лисичкин Г. В., Юффа А. Я. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. М.: Химия, 1981. 160 с.
9. Помогайло А. Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988. 303 с.
10. Недеевичева М., Иванова Н., Англова В./Целлюлоза и хартия. 1982. Т. 13. С. 21.
11. Gada K. F./J. Inclus. Phenom. 1987. V. 5. P. 265.
12. Морозов Е. Ф. Производство фурфурола. Вопросы катализа и новые виды катализаторов. М.: Лесная пром-сть, 1988. 198 с.
13. Кузнецов Б. Н., Слащинин Г. А., Ефремов А. А. и др./Перспективы развития малотоннажной химии: Тез. докл. Красноярск, СТИ, 1989. С. 65.
14. Tyrlit S. K./Wiad. Chem. 1985. V. 39. Р. 615.
15. Латош М. В., Алексеев А. Д., Резников В. М./Химия древесины. 1980. № 2. С. 43.
16. Дейнеко И. П., Балин Н. Б./Там же. 1981. № 5. С. 53.
17. Гвоздев В. Н., Плавко Б. Р., Чупка Э. И./Химия природ. соединений. 1983. С. 223.
18. А. с. 833979 СССР//Б. И. 1981. № 20. С. 17.
19. Gray M. R., Corcoran W. H., Gavales G. R./Ind. and Eng. Chem. Proc. Des. and Dev. 1985. V. 24. Р. 645.
20. А. с. 1209692 СССР//Б. И. 1986. № 5. С. 31.
21. А. с. 1351932 СССР//Б. И. 1987. № 42. С. 7.
22. А. с. 1351649 СССР//Б. И. 1987. № 42. С. 21.
23. Погапов Г. П., Крупенский В. И., Алиева М. И./Изв. вузов. 1987. Т. 30. № 12. С. 26.
24. Пат. 4318710 США//РЖХим. 1983. 1П17П.
25. Химические вещества из угля./Под ред. Ю. М. Фальбе, М.: Химия, 1980. 615 с.
26. Шелдон Р. А. Химические продукты на основе синтез-газа. М.: Химия, 1987. 248 с.
27. Kuznetsov B. N., Kovalischuk V. I./Proc. Int. Symp. on Catalysis «The use of metal complexes in the preparation of catalysts». Quebec (Canada), 1988. Prepr. D4.
28. Никитин В. М. Теоретические основы делигнификации. М.: Лесная пром-сть, 1981. 296 с.
29. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина. Химия. Ультраструктура. Реакции. М.: Лесная пром-сть, 1988. 512 с.
30. Wright L. I., Fullerton J. I./J. Wood Chem. and Technol. 1984. V. 4. Р. 61.
31. Пат. 4414060 США//РЖХим. 1984. 15T3005П.
32. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983. 304 с.
33. Онохин С. А., Гермер Э. И., Бутько Ю. Г./Химия древесины. 1982. № 3. С. 26.
34. А. с. 887666 СССР//Б. И. 1981. № 45. С. 15.
35. Пат. 4622100 США//РЖХим. 1987. 15Ф24П.
36. Дейнеко И. П., Логинова Н. М./Химия древесины. 1986. № 3. С. 48.
37. Чарина Л. Е., Ермолинский В. Г., Акин Г. Л./V Всесоюз. конф. по химии и физике целлюлозы: Тез. докл. Ташкент, 1982. Ч. 3. С. 12.
38. Fiserova M., Korinek V., Polcin I. et al./Vysk. pr. odboru par. a celul. 1983. Т. 28. С. 2.
39. Meguro S., Imamura H./J. Jap. Wood Res. Soc. 1989. V. 35. P. 261.
40. Пат. 4410397 США//РЖХим. 1984. 15T3012П.
41. Пат. 4427490 США//РЖХим. 1984. 20T3020П.
42. El-Tarabousli M. A., Mansour I. A. S., Silim M. K./Afinidad. 1984. V. 41. P. 427.

43. Матвеева О. Н., Гольбрайх Л. С., Калмыкова Т. Х. и др.//Химия древесины. 1983. № 1. С. 74.
44. Graczuk T.//Prz. pap. 1983. V. 39. P. 175.
45. Виландберг П. В., Курлянкина В. И., Иншаков М. Д.//V Всесоюз. конф. по химии и физике целлюлозы. Тез. докл. Ташкент, 1982. Ч. 3. С. 137.
46. Wang R., Gao I.//Celluloid Chem. Technol. 1986. V. 26. P. 327.
47. El-Shinawy N., Nada Abd-Alla M., El-Kalyonbi S.//Ibid. 1986. V. 26. P. 333.
48. Okielmen F. E., Idehei K. I.//Macromol. Chem. Rapid Commun. 1987. V. 8. P. 193.
49. Hecker de Carvalho L., Rudin A.//J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. P. 2921.
50. Lenka S., Nayak P. L., Tripathy A. K.//J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. P. 2725.
51. Пенежик М. А., Тхань Ле Чай//V Всесоюз. конф. по химии и физике целлюлозы: Тез. докл. Ташкент, 1982. Ч. 2. С. 51.
52. Хамракулов Г., Курлянкина В. И., Молотков В. А. и др.//Узб. хим. журн. 1984. № 2. С. 17.
53. Заявка 61-37814 Япония//РЖХим. 1987. 1Ф27П.
54. Daneault C., Kokta B., Cheradame H.//J. Wood Chem. and Technol. 1983. V. 3. P. 459.
55. Химические вещества из угля//Под ред. Ю. Фальбе. М.: Химия, 1984. 614 с.
56. Пат. 132873 ПНР//РЖХим. 1986. 24П175П.
57. Watanabe Y., Yamada O., Fujita K. et al.//Fuel. 1984. V. 63. P. 752.
58. Wilson B. L., Charles A., Jackson K.//Fuel. 1988. V. 67. P. 437.
59. Suzuki T., Yamada O., Fujita K. et al.//Pan-Pacif. Synfuels Conf. Tokyo, 1982. V. 1. P. 255.
60. Хрипунов С. В., Ксенофонтов В. Г. Синтез металлокомплексных соединений углей в реакции образования ферроцена//Рукопись деп. в ВИНИТИ 12.01.88, № 147—В 88.
61. Watanabe Y., Yamada O., Fujita K. et al.//Fuel. 1984. V. 63. P. 752.
62. Suzuki T., Yamada O., Fujita K. et al.//Ibid. 1984. V. 63. P. 1706.
63. Ross D. S., Nguyen G. C., Hum G. P.//Ibid. 1984. V. 63. P. 1211.
64. Vasilekos M. P., Barreiros M. I., Merde I.//Ind. Eng. Chem. Proc. Des. and Dev. 1984. V. 23. P. 755.
65. Miller J. J., Fellovos S. K.//Fuel. 1985. V. 64. P. 1246.
66. Tsithileya M.//Energy (Gr. Br.). 1985. V. 10. P. 581.
67. Заявка 60-262888 Япония//РЖХим. 1987. 2П110П.
68. Гулько Н. В., Снопко Г. В., Ермоленко И. Н.//Химия древесины. 1988. № 2. С. 89.
69. Сафонова А. М., Лукомская О. А., Ермоленко И. Н.//Там же. 1988. № 2. С. 92.
70. Гулько Н. В., Ермоленко И. Н., Люблинер И. П.//V Всесоюз. конф. по химии и физике целлюлозы: Тез. докл. Ташкент, 1982. С. 90.
71. Чубарь Т. В., Высоцкая В. Н., Химченко Ю. И. и др.//Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. С. 243.
72. Башмаков И. А., Соловьев Л. В., Капуцкий Ф. Н. и др.//IX Всесоюз. совещ. по термическому анализу. Ужгород, 1985; Тез. докл. Киев, 1985. С. 232.
73. Degroot W. F., Shafiraden F.//Fuel. 1984. V. 63. P. 210.
74. Краснобрыжий А. В., Малков А. А., Смирнов Е. П. и др.//V Всесоюз. конф. «Горение органического топлива»: Тез. докл. Новосибирск, ИТФ СО АН СССР, 1985. Ч. 1. С. 114.
75. Hermann G., Huttinger K. J.//Fuel. 1986. V. 65. P. 1410.
76. Suzuki T., Nakajima S., Yamauchi A. et al.//J. Fuel Soc. Jap. 1988. V. 67. N 2. P. 106.
77. Suzuki T., Mishima M., Aurai J. et al.//Ibid. 1986. V. 65. N 2. P. 123.
78. Marsh H., Watson R. F., Edwards I. A. S. et al.//Proc. Intern. Conf. Coal Sci. Sydney, 1985. P. 293.
79. Pullen J. R. Catalytic Coal Gasification IEA Coal Research Report, No INCTIS/TR-26. London, 1984. 56 p.
80. Molijn J. A., Cerpontain M. B., Kapteijn F.//Fuel. 1984. V. 63. P. 1171.
81. Dellanay F., Tysoe W. T., Heinemann H. et al.//Carbon. 1984. V. 22. P. 401.

Институт химии природного  
органического сырья  
СО АН СССР