

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОДНОРЕАКТОРНОГО ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.Е. Филатова, А.М. Сульман, Е.И. Шиманская,  
М.А. Монжаренко, О.В. Гребенникова

*Тверской государственной технической университет, г. Тверь*

Полиолы являются веществами, крайне востребованными во многих отраслях современных химической, пищевой, парфюмерной, медицинской и топливной промышленности. Их широко используют в производстве ПАВ, синтетических смол, лаков, олифы, витамина С, пищевых продуктов. В настоящее время усилия многих научных коллективов сосредоточены на разработке новых, эффективных и экологически безопасных способов получения полиолов из растительной биомассы, в первую очередь, из целлюлозы. Огромные природные возобновляемые запасы данного биополимера способны полностью удовлетворить потребности современной промышленности в полиспиртах, что особенно актуально с учётом перспективы постепенного истощения запасов углеводородных ископаемых.

Одностадийный процесс конверсии целлюлозы до полиспиртов (*one-pot* процесс), в присутствии гетерогенных металлосодержащих катализаторов известен достаточно давно, однако в литературе практически отсутствуют исследования, направленные на изучение его физико-химических основ и кинетики. Очевидно, что результаты таких исследований могут способствовать повышению эффективности процесса конверсии целлюлозы, стать фундаментальной основой новых, усовершенствованных технологий переработки целлюлозной биомассы в ценные химикаты.

**Ключевые слова:** *целлюлоза, полиолы, кинетика, сверхсшитый полситирол, рутений.*

Целлюлоза – самая распространённая органическая структура в природе. Как сырьё целлюлоза характеризуется возобновляемостью и доступностью. Источниками её, помимо древесины и специальных культур растений (хлопчатник, мискантус китайский и др.) могут быть отходы деревообрабатывающих предприятий и т.п., что, в свою очередь, может решить некоторые задачи экологического характера [1].

Механизм конверсии целлюлозы в полиолы на бифункциональных катализаторах был построен на трех основных реакциях [2]. Во-первых, кислота катализирует гидролиз целлюлозы до водорастворимой глюкозы и олигосахаридов (расщепление связей С–О). Затем, олигосахариды и глюкоза подвергаются расщеплению связей С–С с образованием гликолевого альдегида. Далее, происходит

гидрирование гликолевого альдегида с помощью катализатора на основе переходного металла, которое позволяет получить целевые продукты: этиленгликоль (ЭГ), пропиленгликоль (ПГ), глицерол (ГЛ). Ранее был описан процесс гидрогенолиза целлюлозы с использованием катализаторов на основе металлов Ni, W, Ru, Pt, Pd и Cu [3-5]. Кроме того, для каждой реакции описанной выше требовалась отдельная каталитическая система, что приводило к высоким затратам на технологические процессы и к снижению выхода целевых продуктов [6,7]. Стоит отметить, что при использовании катализатора на основе W<sub>2</sub>C с нанесенным Ni или без него в качестве продукта реакции был получен этиленгликоль (EG), а не гекситолы [8-11]. По-видимому, такой выход ЭГ (75%), обусловлен высокой эффективностью вольфрама при разрыве C–C связей в глюкозе [11]. Одностадийный гидрогенолиз целлюлозы до полиспиртов (one-pot процесс), в присутствии гетерогенных металлосодержащих композитов известен достаточно давно, однако проведение этого процесса с использованием традиционных металлических катализаторов не позволяет получать высокие выходы целевых продуктов [12,13]. Zhang и другие в работах [11,14] описывают разработанные катализаторы для селективного получения ЭГ. Было показано, что при использовании катализаторов на основе вольфрама конверсия целлюлозы достигала 100%, а выход ЭГ 75%. Авторы работы [15] изучили влияние мольного состава Ni / W / SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов на конверсию целлюлозы в полиолы. В исследованиях проведенных в работе [16] был рассмотрен процесс гидролитического гидрирования целлюлозы до изосорбида с использованием Ru/C, Pt/C, Pd/C катализаторов в кислотной среде с использованием таких кислот как HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Процесс гидролитического гидрирования проводили при температуре 508 К под давлением водорода в течении 60 минут, при этом конверсия целлюлозы составляла 100%. Однако авторы статьи [16] получили небольшой выход изосорбида, около 35-50%. В статье [17] авторы использовали Ru / NbOPO<sub>4</sub>-PH<sub>2</sub> катализаторы, которые позволили получить больший выход продуктов около 56,7%. Так же были проведены исследования данного процесса в достаточно жестких условиях (время процесса 24 часа с непрерывным перемешиванием 700 об/мин. с предварительной продувкой азотом, затем процесс проходит в среде водорода при температуре 100 °C) [18].

Коллективом ученых было проведено исследование двухстадийного процесса конверсии целлюлозы в изосорбид с использованием Ru катализаторов нового типа [19]. Авторы работы предварительно проводили кислотную и сульфидирующую обработку используемых катализаторов. Что позволило повысить кислотность и гидрофильность используемого носителя. В качестве носителя был использован активированный уголь. Было проведено сравнение

промышленного катализатора на активированном угле и катализатора на активированном угле предварительно подвергшемся кислотной и сульфидной обработке. Полученные результаты показали, что катализаторы на обработанном носителе наиболее устойчивые и позволяют получить выход изосорбита 56-57 %.

Из всех исследований ясно, что Ru/C был наиболее активным катализатором в реакции гидрирования. Одним из важных параметров проведения процесса является сила кислотности используемого катализатора. Для деполимеризации целлюлозы до глюкозы и обезвоживания сорбита до изосорбида требуется соответствующая кислотность. Если кислотность слишком высока, образуются побочные продукты, снижающие выход изосорбида. Еще одним важным фактором является характер используемого сырья. Таким образом, большинство синтезов изосорбидов происходит из чистой целлюлозы и сахаров в качестве субстратов, таких как микрокристаллическая целлюлоза и глюкоза, в то время как исследования, описывающие синтез изосорбидов из лигнинсодержащих целлюлозных субстратов, немногочисленны. Присутствие лигнина может быть вредным для активности катализаторов. Следовательно, кинетика проведения реакции конверсии целлюлозы, должна быть дополнительно изучена.

#### **Методы и методики**

В качестве носителя катализатора был использован сверхсшитый полистирол марки MN 270. Для СПС характерна высокая пористость и высокие сорбционные свойства, на которых происходит активное превращение субстратов, обусловленное их быстрым концентрированием в фазе сорбента. Поскольку СПС способен набухать в любых растворителях, доступ к каталитическим центрам обеспечивается практически для всех реакционных сред [20].

Перед использованием СПС промывали, а затем подвергали вакуумной сушке. Далее промытый и высушенный СПС пропитывают водным раствором гидроксихлорида рутения ( $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ ) в комплексном растворителе тетрагидрофуран + метанол + вода в соотношении 4:1:1 при комнатной температуре. Затем просушивают при температуре 70 °С и пропитывают растворами NaOH и  $\text{H}_2\text{O}_2$  при температуре 80 °С. Далее полученный катализатор промывали водой до исчезновения реакции на хлорид-анионы в промывных водах. Промытый катализатор высушивается при температуре 85 °С и хранится на воздухе. Перед использованием полученный катализатор восстанавливают в среде водорода при атмосферном давлении и средней температуре около 300 °С в течение 2 часов.

Размер фракции частиц катализатора контролировали просеиванием исходного измельченного носителя через сито с размером ячеек 60 мкм.

Реакцию конверсии растительной биомассы проводили в одноячеечном стальном реакторе высокого давления PARR 4843 (USA) объемом 50 см<sup>3</sup>. В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода, при субкритических условиях. Эксперименты проводились в присутствии рутениевого катализатора на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола различных марок MN 100, MN 270, MN 500 (Puro-lite Ltd, UK). Реакцию проводили при следующих условиях: 205 °С, 60 минут, парциальное давление водорода 6 МПа, 600 об/мин, соотношения Ru/целлюлоза 0,042/1. Были проведены исследования влияния типа СПС на реакцию конверсии растительной биомассы.

Были проведены исследования влияния парциального давления водорода на процесс конверсии целлюлозы. Давление варьировали в диапазоне от 40 до 120 атм.

Кроме того были проведены исследования влияния температуры на процесс конверсии целлюлозы. Эксперименты проводили при следующих значениях температуры: 175 °С, 190 °С, 205 °С, 220 °С и 234 °С.

Исследование механизма гидролитического гидрирования проводили с чистой глюкозой при различном времени реакции. Данное допущение было сделано вследствие того, что стадия гидролиза целлюлозы не является лимитирующей, поэтому эту стадию не рассматривали. Исследования проводились при следующих временах реакции: 0 мин, 10 мин, 30 мин, 60 мин и 90 мин.

### **Результаты и обсуждения**

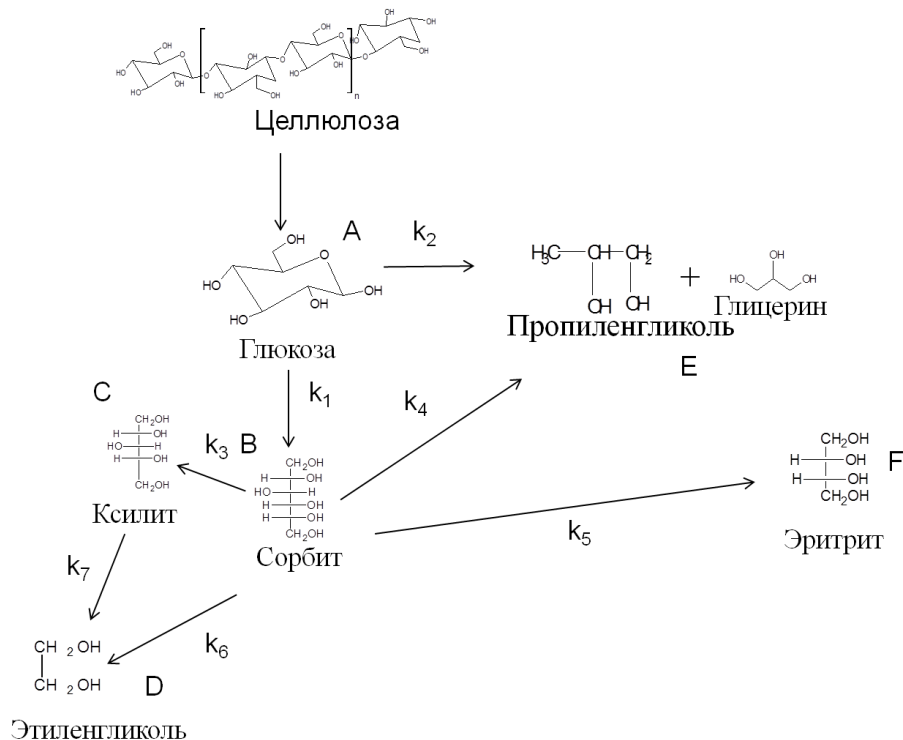
Полученный анализ продуктов реакции методом жидкофазной хроматографии показал, что конверсия глюкозы идет с образованием таких продуктов как: сорбит, ксилит, эритрит, этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин.

Полученные данные исследования влияния парциального давления водорода на процесс конверсии целлюлозы показали, что при давлении в 60 атм селективность по продуктам достигает максимального значения и равна 47.2 %. С увеличением парциального давления до 120 атм селективность по продуктам падает до 29.1 %, а при уменьшении до 40 атм достигается минимальное значение селективности – 28.1 %.

В ходе исследования влияния температуры наблюдали увеличение конверсии с 19 % до 86.3 % при подъеме температуры от 175 до 234 соответственно. Наблюдаемая зависимость объясняется тем, что при увеличении температуры повышается концентрация ионов H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> в воде.

Исследовались процессы конверсии чистых веществ: сорбита, ксилита, эритрита, этиленгликоля, глицерина и пропиленгликоля. На основании этого были исследованы возможные пути превращений и

взаимодействий этих веществ и их продуктов. Результаты представлены в работе [21]. На основании экспериментальных данных был предложен механизм конверсии глюкозы. Как было сказано ранее стадией гидролиза целлюлозы можно пренебречь. Это обусловлено тем, что при анализе продуктов конверсии целлюлозы хроматографический анализ показывает наличие избытка глюкозы.



#### Механизм гидрогенолиза глюкозы на рутений содержащих композитах

Где  $k_1$  – константа скорости реакции глюкоза→сорбит;  
 $k_2$ – константа скорости реакции глюкоза→пропиленгликоль+глицерин;  
 $k_3$ – константа скорости реакции сорбит→ксилит;  
 $k_4$ – константа скорости реакции сорбит→пропиленгликоль+глицерин;  
 $k_5$ – константа скорости реакции сорбит→эритрит;  
 $k_6$ – константа скорости реакции сорбит→этиленгликоль;  
 $k_7$ – константа скорости реакции ксилит→этиленгликоль.

Для обобщения экспериментальных данных, полученных при различных значениях нагрузки на композит  $q$ , целесообразно провести

переход к безразмерным концентрациям субстрата и продукта (формула 1):

$$X_i = C_i/C_0 \quad (1)$$

где  $i = 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7$  для субстрата и продукта, соответственно,  $C_i$  – текущая концентрация продукта, моль/л;  $C_0$  – текущая концентрация субстрата, моль/л.

Методом обратного интегрирования было рассчитано несколько математических моделей. Была подобрана математическая модель, в которой экспериментальные точки хорошо согласуются с расчетной кривой. Такая математическая модель удовлетворительно описывает кинетику гидрогенолиза глюкозы. Таким образом, полученная модель является формальным описанием кинетики конверсии глюкозы на катализаторе 3% Ru/СПС.

Была выбрана модель (формула 2):

$$\begin{aligned} W_A &= -K_1[A] - K_2[A] \\ W_B &= K_1[A] - K_3[B] - K_4[B] - K_5[B] - K_6[B] \\ W_C &= K_3[B] - K_7[C] \\ W_D &= K_6[B] + K_7[C] \\ W_E &= K_2[A] + K_4[B] \\ W_F &= K_5[B] \end{aligned} \quad (2)$$

На основании подобранной модели можно предположить о том, что на поверхности катализатора при протекании реакции конверсии глюкозы не происходит адсорбции субстрата и адсорбции одного из продуктов реакции (а именно сорбита).

Такая математическая модель удовлетворительно описывает кинетику конверсии глюкозы. Таким образом, полученная модель является формальным описанием кинетики конверсии глюкозы на катализаторе 3% Ru/СПС MN 270. На основании этой модели можно предположить о том, что на поверхности катализатора при протекании реакции конверсии глюкозы не происходит адсорбции субстрата.

### Заключение

В ходе проведенных исследований был предложен механизм протекания реакции конверсии целлюлозы в среде субкритической воды в присутствии катализатора Ru/СПС MN 270. Подобрана адекватная кинетическая модель для процесса конверсии целлюлозы. Были проведены исследования влияния температуры на протекание процесса, а так же влияние величины парциального давления. На основании экспериментальных данных был определен порядок реакции по водороду  $n=0$ . Такой порядок обусловлен избыточным давлением водорода, но при этом с увеличением давления происходит снижение конверсии реакции, что обусловлено блокировкой активных центров катализатора

молекулами водорода. При уменьшении величины парциального давления значительного изменения конверсии и селективности не наблюдается. Таким образом снижение парциального давления не влияет на протекание процесса. Это обусловлено избыточным количеством водорода присутствующем в реакции.

Результаты проведенных исследований показали, что при температурах и давлениях ниже и выше оптимальных значений, не происходит увеличения селективности к образованию целевых продуктов. В первом случае это может быть объяснено увеличением интенсивности конверсии глюкозы, во втором случае – гидрогенолиза сорбита. На основании проведенных исследований можно предположить, что на поверхности катализатора при протекании реакции конверсии глюкозы не происходит адсорбции субстрата.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-4300.2022.1.3).

### Список литературы

- 1 Krassig H A. Cellulose: Structure Accessibility and Reactivity// Science Publishers. 26. 1993.
- 2 Wang A. Q., Zhang T. // Acc. Chem. Res. 2013. V. 46. P. 1377-1386.
- 3 Liu Q. Y., Liao Y. H., Wang T. J., Cai C. L., Zhang Q., Tsubaki N., Ma L. L.// Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 12655-12664.
- 4 Liu C. W., Zhang C. H., Liu K. K., Wang Y., Fan G. X., Sun S. K., Xu J., Zhu Y. L., Li Y. W. // Biomass Bioenergy. 2015. V. 72. P. 189-199.
- 5 Xiao Z. H., Jin S. H., Pang M., Liang C. H. // Green Chem. 2013. V. 15. P. 891-895.
- 6 Denard C. A., Hartwig J. F., Zhao H. M. // ACS Catal. 2013. V. 3. P. 2856-2864.
- 7 Zhang J. Y., Hou B. L., Wang A. Q., Li Z. L., Wang H., Zhang T. // AIChE J. 2015.V. 61. P. 224-238.
- 8 Ji N., Zhang T., Zheng M. Y., Wang A. Q., Wang H., Wang X. D., Chen J. G. // Angew. Chem. 2008. V. 120. P. 8638-8641.
- 9 Ji N., Zhang T., Zheng M., Wang A., Wang H., Wang X., Shu Yu., Stottlemeyer A. L., Chen J. G. Catalysis Today. 2009. V. 147. №2. P. 77-85. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.03.012.
- 10 Zhang Y., Wang A., Zhang T. // Chemical Communications. 2010. V. 46. №6. P. 862-864. DOI: 10.1039/B919182H.
- 11 Zheng M. Y., Wang A. Q., Ji N., Pang J. F., Wang X. D., Zhang T. // ChemSusChem. 2010. V. 3, №1. P. 63-66. DOI: 10.1002/cssc.200900197.
- 12 Matveeva V. G., Sulman E. M., Manaenkov O. V., Filatova A. E., Kislitza O. V., Sidorov A. I., Doluda V. Y., Sulman M. G., Rebrov E. V. // Catalysis Today. 2017. V. 280. P. 45-50.
- 13 Манаенков О.В., Филатова А.Е., Макеева О.Ю., Кислица О.В., Долуда В.Ю., Сидоров А.И., Матвеева В.Г., Сульман Э.М., // Катализ в промышленности. 2014. №2. С. 65- 72

- 14 Ji N., Zheng M. Y., Wang A. Q., Zhang T., Chen J. G. // *ChemSusChem*. 2012. V. 5. P. 939-944.
- 15 Beak I. G., You S. J., Park E. D. // *Bioresour. Technol.* 2012. V. 114. P. 684-690.
- 16 Guanfeng Liang, Chaoyong Wu, Limin He, Jun Ming, Haiyang Cheng, Linhai Zhuo and Fengyu Zhao // *Green. Chem.* 2011. V. 13. P. 839-842.
- 17 Jinxi Xi, Yu Zhang, Daqian Ding, Qineng Xia, Jianjian Wang, Xiaohui Liu, Guanzhong Lu, Yanqin Wang // *Applied Catalysis A General*, 2014. 01. P. 108–115.
- 18 By Rafael Menegassi de Almeida, Jianrong Li, Christian Nederlof, Paul O. Connor, Michiel Makkee, and Jacob A. Moulijn, // *ChemSusChem*, 2010. V. 3. P. 289-381.
- 19 Keski­väli J., Rautiainen Sari // *Green Chem.* 2017. V. 19. P. 4563-4570.
- 20 Григорьев М.Е. // дис. канд. хим. наук. Тверь. 2012. 135с.
- 21 Филатова А.Е. Физико-химические основы процесса гидрогенолиза целлюлозы // дис. канд. хим. наук. Тверь. 2016. 115с.

*Об авторах:*

ФИЛАТОВА Анастасия Евгеньевна – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail:afilatowa@mail.ru

ШИМАНСКАЯ Елена Игоревна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail:shimanskaya-tstu@yandex.ru

СУЛЬМАН Александрина Михайловна – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail:alexsulman@mail.ru

ГРЕБЕННИКОВА Ольга Валентиновна – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail:olechkamatveeva@mail.ru

МОНЖАРЕНКО Маргарита Александровна – аспирант 2 года обучения, кафедра Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: monzharenko.rita@yandex.ru



## **STUDY OF THE KINETICS OF A ONE-POT REACTOR CELLULOSE CONVERSION PROCESS**

**A.E. Filatova., A.M. Sulman, E.I. Shimanskaya,  
M.A. Monzharenko, O.V. Grebennikova**

*Tver State Technical University, Tver*

Polyols are substances that are extremely in demand in many branches of modern chemical, food, perfume, medical and fuel industries. They are widely used in the production of surfactants, synthetic resins, lacquers, drying oil, vitamin C, food products. Currently, the efforts of many research teams are focused on the development of new, effective and environmentally friendly methods for obtaining polyols from plant biomass, primarily from cellulose. Huge natural renewable reserves of this biopolymer are able to fully meet the needs of modern industry in poly-alcohols, which is especially important given the prospect of gradual depletion of hydrocarbon reserves.

The one-pot process of converting cellulose to poly-alcohols in the presence of heterogeneous metal-containing catalysts has been known for a long time, but there are practically no studies in the literature aimed at studying its physico-chemical bases and kinetics. It is obvious that the results of such studies can contribute to improving the efficiency of the cellulose conversion process, become the fundamental basis of new, improved technologies for processing cellulose biomass into valuable chemicals.

**Keywords:** *cellulose, polyols, kinetics, hypercrosslinked polystyrene, ruthenium, catalyst support.*