

УДК 544.473:661.728

## КОНВЕРСИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ГЛИКОЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

О.В. Манаенков<sup>1</sup>, Л.М. Бронштейн<sup>2</sup>, П.В. Сеницына<sup>1</sup>,  
В.Г. Матвеева<sup>1</sup>, О.В. Кислица<sup>1</sup>, Е.А. Раткевич<sup>1</sup>, Е.С. Морозова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственной технической университет  
*Кафедра биотехнологии и химии*

<sup>2</sup>Институт элементарной органической соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
Москва, группа синтеза полимеров (ГСП)

Изучен процесс гидрогенолиза целлюлозы до низших полиолов (этилен- и пропиленгликоля) в субкритической воде в присутствии Ru-содержащих магнитноотделяемых катализаторов на основе магнитных наночастиц (МНЧ) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

**Ключевые слова:** целлюлоза, гидрогенолиз, этиленгликоль, пропиленгликоль, магнитные катализаторы.

В настоящее время всё большее внимание в научной и промышленной областях уделяется работам, направленным на разработку эффективных методов конверсии растительной биомассы в сырьё для химической и топливной промышленности, в частности в этилен- и пропиленгликоль (ЭГ и ПГ) [1]. Данные диолы являются важным сырьём и широко используются в производстве лекарственных препаратов, жидкого топлива, эмульгаторов, ПАВ, антифризов, смазочных материалов и растворителей, а также для синтеза полиэфирных волокон и смол, например поли(этилентерефталата) и поли(этиленнафталата). ПГ также используется для синтеза молочной кислоты, которая широко применяется в производстве биоразлагаемых полимеров (полилактонов) [1–3]. Следует отметить, что в настоящее время поставки ПГ в России более чем на 99 % обеспечиваются импортом (основной поставщик – Германия). Поскольку современное производство этих гликолей основано на использовании невозобновляемого нефтяного сырья и не отличается экологической чистотой, большое внимание в научном мире уделяется разработке новых эффективных и экологически чистых способов получения ПГ и ЭГ из растительной биомассы, запасы которой возобновляемы и достаточно велики, чтобы полностью покрыть потребности современной химической и топливной промышленности в этих веществах [4; 5].

С этой точки зрения целлюлоза оценивается как один из перспективных видов возобновляемых ресурсов. Вследствие наличия в

составе целлюлозы большого количества гидроксильных групп наиболее «удобным» способом её конверсии является процесс гидрогенолиза до образования низших полиолов (рис. 1) [6].

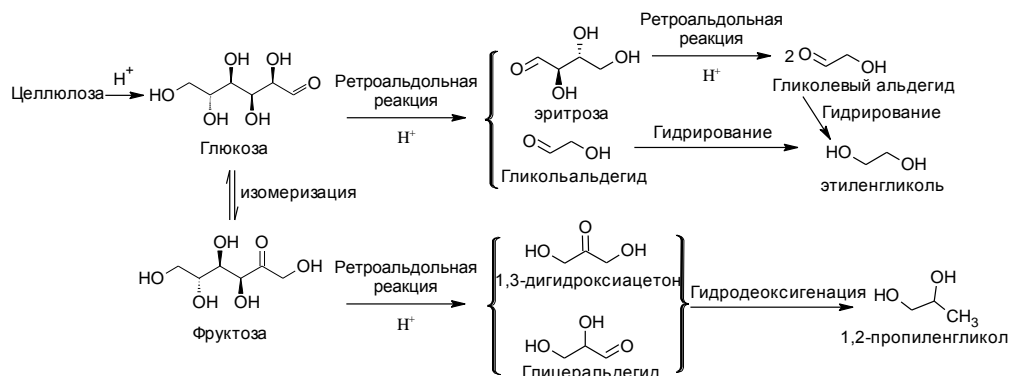


Рис. 1. Схема конверсии целлюлозы в этилен- и пропиленгликоль

Как показывают результаты наших предыдущих исследований [7–9], наиболее активными в процессе гидролитического гидрирования и гидрогенолиза целлюлозы являются Ru-содержащие гетерогенные каталитические системы. При этом вопрос оптимального носителя активной фазы для такого рода процессов, протекающих в гидротермальных условиях, пока открыт.

Новые возможности открывает использование магнитноотделяемых катализаторов на основе магнитных наночастиц (МНЧ) [10]. МНЧ подвергаются функционализации и служат подложкой для формирования каталитических комплексов. Подобные МНЧ обладают уникальными каталитическими свойствами за счёт большой площади поверхности и, как следствие, увеличенного числа активных центров [11; 12]. За счёт лёгкого отделения от реакционной массы посредством внешнего магнитного поля катализаторы на основе МНЧ имеют важное преимущество.

Ru-содержащие магнитноотделяемые катализаторы на основе МНЧ  $Fe_3O_4$  были с успехом использованы в процессе окисления левулиновой кислоты до янтарной кислоты [13]. Авторы отмечают, что данный катализатор обладает высокой активностью, селективностью и легко отделяется от реакционной среды внешним магнитным полем. За счёт своих каталитических свойств данный катализатор позволяет проводить окисление левулиновой кислоты в мягких условиях, без использования оснований и органических растворителей, что, в свою

очередь, делает процесс экологически безопасным. В работе [14] катализатор 5 % Ru/МНЧ был использован, в частности, для гидролиза целлюлозы. Было показано, что катализатор демонстрирует хорошую активность и высокую селективность по глюкозе. В процессе не использовались минеральные кислоты. Авторы акцентируют внимание на том, что данный катализатор оказался стабильным в гидротермальных условиях, легко извлекается и регенерируется.

Цель данной работы – исследование процесса гидрогенолиза целлюлозы в среде субкритической воды в присутствии Ru-содержащего катализатора на основе магнитных наночастиц оксида железа – 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>, подбор оптимальных условий процесса, обеспечивающих максимальный выход гликолей – этилен- и пропиленгликоля.

### **Экспериментальная часть**

Для приготовления катализатора 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> ацетилацетонат рутения, растворенный в тетрагидрофуране (ТГФ), смешивали с МНЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>. Смесь нагревали в трубчатой печи в атмосфере аргона при температуре 300 °С и охлаждали до комнатной температуры. Восстанавливали катализатор в атмосфере газообразного водорода в течение 2 часов при температуре 300 °С.

В работе использовали микрокристаллическую целлюлозу с размерами частиц менее 45 мкм (степень кристалличности 75 – 80 %, влажность ~ 2 %).

Эксперименты проводили в стальном реакторе высокого давления PARR 4843 объемом 50 см<sup>3</sup> (рис. 2). В реактор загружали микрокристаллическую целлюлозу, катализатор и дистиллированную воду. Реактор продували водородом под давлением, после чего включали нагрев и перемешивание ≈ 100 об/мин для предотвращения образования локальных зон перегрева и насыщения поверхности катализатора водородом. После достижения рабочей температуры (205 – 260 °С) обороты мешалки повышали до 600 об/мин. Этот момент служил началом отсчёта времени эксперимента.

Анализ жидкой фазы проводился с помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа UltiMate 3000 (Dionex, США), оснащенного рефрактометрическим детектором. На основе полученных результатов анализа рассчитывалось значение селективности по продуктам – как отношение массы образованного продукта к массе вступившей в реакцию целлюлозы.

Конверсия целлюлозы ( $X$ ) рассчитывалась по формуле:

$$X = (1 - m/m_0) \cdot 100\% \quad , \quad (1)$$

где  $m$  – масса негидролизованной целлюлозы (г);  $m_0$  – начальная масса целлюлозы (г). Отделение катализатора от реакционной смеси после экспериментов осуществляли с помощью внешнего магнитного поля, создаваемого неодимовым магнитом прямоугольной формы. На рис. 3 представлена фотография катализатора после отделения. Характерной является ориентация МНЧ при осаждении по силовым линиям магнитного поля.

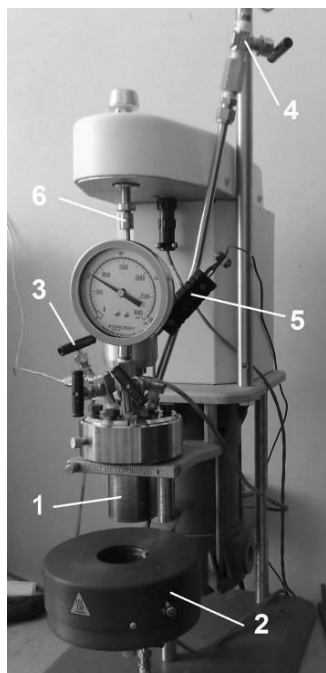


Рис. 2. Реактор PARR 4843 (Parr Instrument, США): 1 – металлическая колба; 2 – электронагреватель; 3 – вентиль для подвода водорода; 4 – вентиль сброса водорода; 5 – термопара; 6 – мешалка



Рис. 3. Катализатор 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> после отделения от реакционной смеси внешним магнитным полем

### **Результаты и обсуждение**

Основными продуктами гидронолиза целлюлозы являются этилен- и пропиленгликоль. Кроме того, в небольших количествах в жидкой фазе присутствуют сорбитол, маннитол, 1,4-сорбитан, ксилитол,

эритритол, глицерол, гексан-1,2,5,6-тетрол и ряд других трудноидентифицируемых продуктов гидрогенолиза.

В ходе работы было исследовано влияние температуры на процесс гидрогенолиза целлюлозы. Эксперименты проводились в диапазоне от 205 до 260 °С с шагом в 5 °С. На рис. 4 приведена зависимость селективности по гликолям от температуры процесса.

Было показано, что максимальное значение селективности по гликолям (ЭГ – 12 %, ПГ – 22 %) наблюдается при 255 °С. На участке 235 – 245 °С отмечается её достаточное резкое возрастание, связанное с интенсивным гидролизом целлюлозы и гидрогенолизом глюкозы, а также образующихся при её гидрировании высших полиолов. Этот факт, в свою очередь, связан со свойствами субкритической воды в данном диапазоне температур. В частности, при 245 °С  $pK_w$  воды имеет минимальное значение (11,2) и соответственно концентрация участвующих в реакции гидролиза ионов  $H_3O^+$  максимальна – примерно в 25 раз выше, чем в воде при нормальных условиях. Такая вода является прекрасной средой для проведения кислотно- и основнокатализируемых реакций. Дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению селективности по ПГ вследствие его гидрогенолиза с образованием, в том числе, этилового спирта и метана. Селективность по ЭГ с ростом температуры увеличивается на десятые доли процента. Конверсия целлюлозы (рис. 5) с увеличением температуры растёт линейно и при 240 °С достигает 100 %.

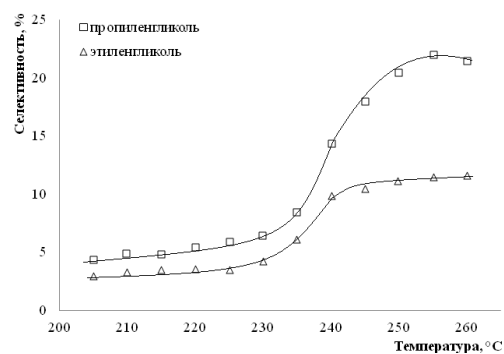


Рис. 4. Зависимость селективности по ЭГ и ПГ от температуры процесса (60 бар  $H_2$ , 60 мин, 600 об/мин, 30 мл  $H_2O$ , 0,1167 ммоль рутения в составе катализатора 5 %  $Ru-Fe_3O_4-SiO_2$  на 1 г целлюлозы)

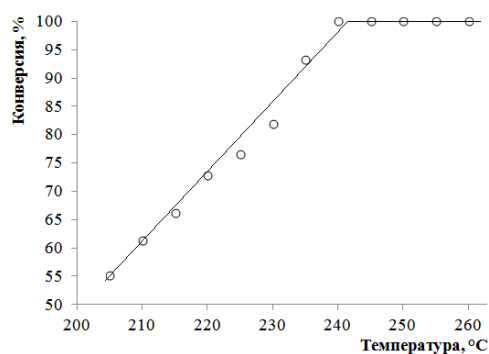


Рис. 5. Зависимость конверсии целлюлозы от температуры

Исследование влияния на процесс гидрогенолиза целлюлозы парциального давления водорода в диапазоне от 40 до 100 бар показало, что оптимальным следует признать значение 60 бар (рис. 6). При давлениях < 50 бар образуются окрашенные в бурый цвет растворы, содержащие продукты температурной деструкции глюкозы, которая не успевает в этих условиях полностью гидрироваться до сорбитола. Начиная от 60 бар селективность по гликолям незначительно, но уменьшается, что особенно характерно для пропиленгликоля. Вызывает интерес наличие минимума в области давлений от 80 до 90 бар, связанное, по всей видимости, с процессами адсорбции-десорбции молекул водорода на поверхности активной фазы катализатора: при определённых давлениях адсорбированный на поверхности водород может препятствовать доступу к активным центрам молекулам субстрата.

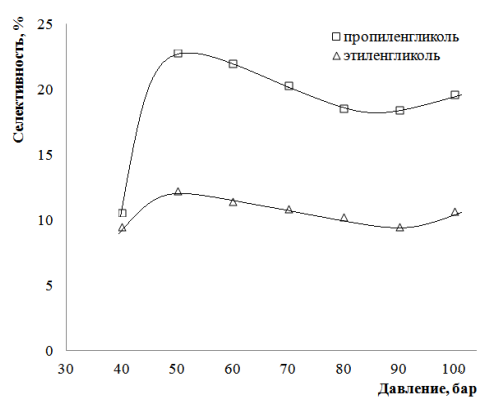


Рис. 6. Зависимость селективности по ЭГ и ПГ от парциального давления водорода (255 °С, 60 мин, 600 об/мин, 30 мл H<sub>2</sub>O, 0,1167 ммоль рутения в составе катализатора 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> на 1 г целлюлозы)

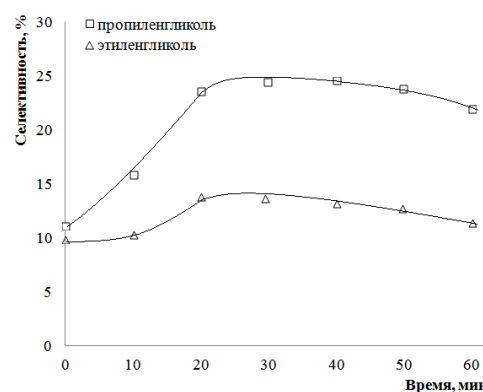


Рис. 7. Зависимость селективности по ЭГ и ПГ от времени процесса (255 °С, 60 бар H<sub>2</sub>, 600 об/мин, 30 мл H<sub>2</sub>O, 0,1167 ммоль рутения в составе катализатора 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> на 1 г целлюлозы)

Исследование влияния времени процесса показало, что уже к 20 минуте значения селективности по ЭГ и ПГ достигают 13 % и 23,5 % соответственно (рис. 7). Однако данное время нельзя признать оптимальным, поскольку в жидкой фазе к данному моменту ещё содержится сравнительно большое количество гекса- и пентаолов, что ухудшает качество конечного продукта. С этой точки зрения оптимальная длительность процесса – 50 минут. За это время

содержание посторонних продуктов снижается до уровня следовых количеств.

Конверсия целлюлозы с течением времени закономерно растёт и к 20 минуте достигает 100 %. К началу эксперимента (ко времени достижения рабочей температуры – 245 °С) конверсия составила 80 %.

С целью оптимизации условий процесса гидрогенолиза целлюлозы и повышения значений селективности по гликолям было исследовано влияние соотношения Ru/целлюлоза (ммоль/г). Было показано, что оптимальным является соотношение 0.1167 ммоль рутения в составе катализатора на 1 г целлюлозы. Значения, большие или меньшие указанного, приводят к заметному снижению селективности.

Таким образом, в результате проведённого исследования были подобраны оптимальные условия гидрогенолиза целлюлозы до низших полиолов в среде субкритической воды в присутствии магнитного катализатора 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>: температура 255 °С, парциальное давление водорода 60 бар, время процесса 50 минут, число оборотов пропеллерной мешалки 600 об/мин, 30 мл H<sub>2</sub>O, 0,1167 ммоль рутения в составе катализатора 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> на 1 г целлюлозы. При этом селективность по ЭГ и ПГ составляет 13 и 23 % соответственно. Конверсия целлюлозы достигает 100 %.

В ходе исследования была показана также принципиальная возможность и перспективность использования магнитноотделяемых катализаторов в процессах переработки целлюлозной биомассы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований в рамках проекта 15-08-00455 А.

### Список литературы

- 1 Ma J., Yu W., Wang M., Jia X. et all // Chinese Journal of Catalysis. 2013. V. 34. P. 492–507.
- 2 Yue H., Zhao Y., Ma X., Gong J. // Chemical Society Reviews. 2012. V. 11, № 41. P. 4218–4244.
- 3 Sun J., Liu H. // Green Chemistry. 2011. V. 13, № 1. P. 135–142.
- 4 Huber G.W., Iborra S., Corma A. // Chem. Rev. 2006. V. 106. P. 4044–4098.
- 5 Murzin D., Simakova I. // Catalysis in Industry. 2011. V. 3. P. 8–40.
- 6 Li C., Zheng M., Wang A., Zhang T. // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 6383–6390.

- 7 Макеева О.Ю., Манаенков О.В., Филатова А.Е., Сульман М.Г. и др. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2013. № 15. С. 152–161.
- 8 Манаенков О.В., Matveeva V.G., Sulman E.M., Filatova A.E. et all // Topics in Catalysis. 2014. V. 57, № 17-20. P. 1476–1482.
- 9 Манаенков О.В., Кислица О.В., Филатова А.Е., Долуда В.Ю. и др. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2015. Т. 10, № 3. С. 16–25.
- 10 Bronstein L.M., Shifrina Z.B. // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 5301–5344.
- 11 Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces. Wieckowski A., Savinova E.R., Vayenas C.G., Dekker M. // Inc.: New York. N. Y. 2003. 970 p.
- 12 Schmid G. Nanoparticles: From Theory to Application. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim. 2004. 434 p.
- 13 Podolean I., Kuncser V., Gheorghe N., Macovei D. et all // Green Chem. 2013. V. 15. P. 3077–3080.
- 14 Podolean I., Negoii A., Candu N., Tudorache M. Et all // Topics in Catalysis. 2014. V. 57, № 17-20. P. 1463–1469.

## CONVERSION OF CELLULOSE TO GLYCOLS USING MAGNETIC CATALYST

**O.V. Manaenkov<sup>1</sup>, L.M. Bronstein<sup>2</sup>, P.V. Sinitzyna<sup>1</sup>, V.G. Matveeva<sup>1</sup>,  
O.V. Kislitza<sup>1</sup>, E.A. Ratkevich<sup>1</sup>, E.S. Morozova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Tver State Technical University

*Department of Biotechnology and Chemistry*

<sup>2</sup> A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds  
of Russian Academy of Sciences

*Team for Polymer Synthesis (TPS)*

In this paper the process of the cellulose hydrogenolysis into lower polyols (ethylene and propylene glycol) in subcritical water with the presence of Ru-containing catalysts based on magnetic nanoparticles (MNPs) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was investigated.

*Keywords: cellulose, hydrogenolysis, ethylene glycol, propylene glycol, magnetic catalysts.*



*Об авторах:*

МАНАЕНКОВ Олег Викторович – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: [ovman@yandex.ru](mailto:ovman@yandex.ru)

БРОНШТЕЙН Людмила Михайловна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник группы синтеза полимеров ИНЭОС РАН, e-mail: [sulman@online.tver.ru](mailto:sulman@online.tver.ru)

СИНИЦЫНА Полина Владимировна – студентка магистратуры кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: [polinkasinicina@mail.ru](mailto:polinkasinicina@mail.ru)

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: [valen-matveeva@yandex.ru](mailto:valen-matveeva@yandex.ru)

КИСЛИЦА Ольга Витальевна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: [kislitza@yandex.ru](mailto:kislitza@yandex.ru)

РАТКЕВИЧ Екатерина Алексеевна – аспирант кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: [soloha26@yandex.ru](mailto:soloha26@yandex.ru)

МОРОЗОВА Екатерина Сергеевна – студентка магистратуры кафедры биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: [katrrin94@gmail.com](mailto:katrrin94@gmail.com)