

КИНЕТИКА ГИДРОГЕНОЛИЗА ГЛЮКОЗЫ В ПРИСУТСТВИИ МАГНИТНООТДЕЛЯЕМОГО ПОЛИМЕРНОГО КАТАЛИЗАТОРА

**О.В. Манаенков, Ю.Ю. Косивцов, О.В. Кислица, Е.А. Раткевич,
В.Г. Матвеева**

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

В данной работе приводятся результаты исследования кинетики реакции гидрогенолиза глюкозы до этилен- и пропиленгликоля – как части общего процесса каталитической трансформации целлюлозы в гликоли в присутствии Ru-содержащих гетерогенных катализаторов. В качестве последнего в работе был использован разработанный ранее катализатор на полимерной основе 3 % Ru-Fe₃O₄/СПС, обладающий магнитными свойствами. В ходе исследования получено формальное описание кинетики гидрогенолиза глюкозы, предложена математическая модель реакции гидрогенолиза глюкозы до гликолей в присутствии синтезированного катализатора, произведена оценка параметров математической модели.

Ключевые слова: глюкоза, гидрогенолиз, магнитный катализатор, сверхсшитый полистирол, гликоли, математическое моделирование, кинетика реакции.

Целлюлоза – основной компонент растительной биомассы, которому, в перспективе, отводится роль основного источника сырья для производства необходимых химических веществ и топлива. Сегодня существует множество методов конверсии целлюлозы в широкий спектр соединений с высокой добавочной стоимостью [1, 2], в частности, в гликоли [3].

Гликоли – важнейшее сырье для многих отраслей современной промышленности. Этиленгликоль (ЭГ) и пропиленгликоль (ПГ) в больших объемах используются для производства лекарственных веществ, ПАВ, антифризов, смазок, растворителей, топлива, синтеза полиэфирных волокон и смол [4, 5]. ЭГ и ПГ могут быть получены в условиях одного реактора гидрогенолизом целлюлозы в присутствии гетерогенных катализаторов [6, 7]. На рис. 1 приведена общая схема образования гликолей в ходе данного процесса [8]. Согласно схеме, глюкоза, образующаяся при гидролизе в субкритической воде целлюлозы, подвергается реакциям ретроальдольного распада и изомеризации до фруктозы, которая также далее распадается по ретроальдольному пути. Образовавшиеся продукты через ряд

последовательных реакций, в том числе, гидрирования, гидродеоксигенирования и др., превращаются в гликоли.

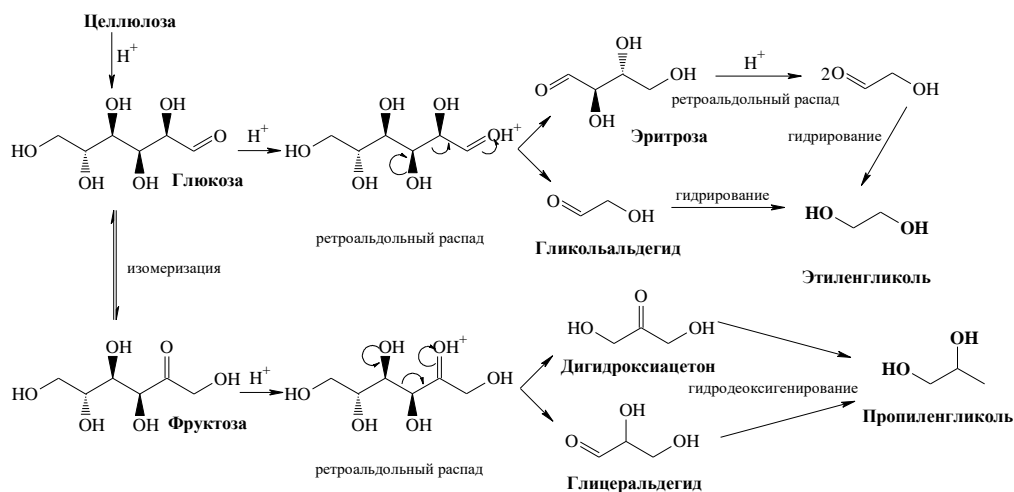


Рис. 1. Схема образования ЭГ и ПГ в процессе гидрогенолиза целлюлозы

В процессах гидрогенолиза целлюлозы до гликолей наиболее активными считаются Ru-содержащие каталитические системы [9, 10].

В последнее десятилетие особое внимание исследователей привлекли катализаторы с магнитными свойствами, которые позволяют значительно упростить процесс их извлечения из реакционной массы, что приводит к экономии энергии и катализатора и снижению себестоимости целевого продукта [11]. Как правило, в качестве носителей катализаторов используются неорганические материалы, такие как углеродные композиты и оксиды [12]. С другой стороны, в этом качестве всё большее внимание привлекают полимерные материалы, такие как поливинилпирролидон [13], основным недостатком которого является его термическая нестабильность, что ограничивает возможности его использования в высокотемпературных процессах.

Сверхсшитый полистирол (СПС) – один из первых примеров термостойких полимерных пористых материалов, использованных для синтеза каталитических систем путем иммобилизации наночастиц благородных металлов (Pt, Pd, Ru и др.) [14, 15]. СПС характеризуется иерархической поровой структурой, что позволяет формировать каталитически активную металлосодержащую фазу в мезопорах носителя и использовать ее в процессах органического синтеза. В частности, в своей ранней работе мы синтезировали рутениевые катализаторы, которые показали высокую активность в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы до гекситов [16].

Число исследований, посвящённых исследованию процессов гидролитического гидрирования и гидрогенолиза целлюлозы, достаточно велико. Вместе с тем, лишь в небольшой части работ затрагивается тема кинетики этих процессов, особенно, гидрогенолиза целлюлозы до гликолей. Во многом это связано с большим количеством реакций, протекающих одновременно на поверхности катализатора, включающих гидролиз, гидрирование, ретроальдольную конденсацию, эимеризацию и др. [17].

В данной работе экспериментальные данные, полученные в ходе исследования процесса гидрогенолиза целлюлозы и её мономера (глюкозы) в присутствии синтезированного нами ранее магнитноотделяемого катализатора нового типа на основе СПС (3 % Ru-Fe₃O₄/СПС) [18], были использованы для формального описания кинетики реакции гидрогенолиза глюкозы до ЭГ и ПГ – как части общего процесса каталитической трансформации целлюлозы в гликоли. Была предложена математическая модель реакции и произведена оценка её параметров.

Экспериментальная часть

В работе использовались: микрокристаллическая целлюлоза (степень кристалличности 75-80 % ООО «ХимМедСервис», Россия); СПС марки Macronet MN270 (Purolite Int., U.K.); водород газообразный чистый (высший сорт); рутений (IV) гидроксотрихлорид чистый (ОАО «Аурат»). Все остальные реагенты имели квалификацию не ниже ч.д.а.

Катализатор 3 % Ru-Fe₃O₄/СПС MN270 синтезировали по методике, ранее подробно описанной в работе [18]. Синтез катализатора состоял из двух этапов. На первом этапе в порах СПС посредством термического разложения хлорида железа в инертной атмосфере формировали наночастицы магнетита (Fe₃O₄). Далее, на втором этапе, полученный носитель, уже обладающий магнитными свойствами, использовался для синтеза Ru-содержащего композита. Для этого порошок Fe₃O₄/СПС MN270 пропитывали по влагеёмкости раствором Ru(OH)₃Cl в комплексном растворителе вода/метанол/тетрагидрофуран (1/1/4 об.). Порошок высушивали, обрабатывали горячей водой, 0,2 н. раствором NaOH, 25 % раствором H₂O₂. Восстанавливали катализатор в токе H₂ в течение 2 ч при 300 °С.

Подробное описание методов исследования, использовавшиеся для характеристики синтезированного катализатора, указаны в работе [18].

Для математических расчётов использовали пакет программ Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск) [19].

Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены значения удельной поверхности исходных образцов СПС, Fe₃O₄/СПС и Ru-содержащего катализатора на их основе.

Таблица 1

Результаты исследования образцов методом низкотемпературной адсорбции азота

№	Образец	S _{БЭТ} , м ² /г	S _л , м ² /г	S _t , м ² /г
1	СПС MN270	1075	1191	265 ¹ ; 807 ²
2	Fe ₃ O ₄ /СПС MN270	450	480	160 ¹ ; 289 ²
3	3 % Ru-Fe ₃ O ₄ /СПС MN270	364	392	175 ¹ ; 189 ²

¹) удельная площадь поверхность по расчету модели t-график; ²) удельная площадь поверхности микропор; S_л – удельная площадь поверхности (модель Ленгмюра); S_{БЭТ} – удельная площадь поверхности (модель БЭТ); S_t – удельная площадь поверхности (t-график).

Очевидно, что существенное влияние на удельную площадь поверхности оказывает введение в матрицу СПС наночастиц магнетита и наночастиц, содержащих рутений. Предположение, что их формирование происходит в основном на поверхности полимера и в устьях пор, что приводит закупорке последних и, как следствие, уменьшению удельной площади поверхности, было подтверждено результатами ПЭМ (рис. 2, 3).

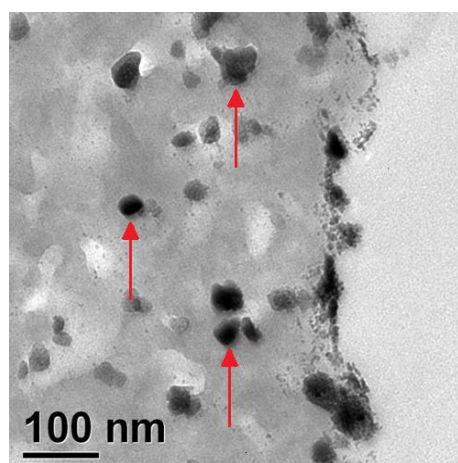


Рис. 2. Наночастицы магнетита (Fe₃O₄/СПС MN270)

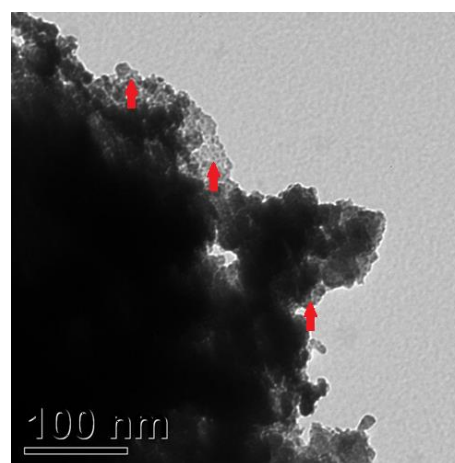


Рис. 3. Ru-содержащие наночастицы (3% Ru-Fe₃O₄/СПС MN270)

Показано, что формирование Fe₃O₄ и Ru-содержащих наночастиц действительно происходит в основном на поверхности, в устьях пор

полимерной матрицы СПС. При этом размер частиц магнетита составляет 40 ± 5 нм, а размер Ru-содержащих НЧ – $2,0 \pm 0,5$ нм.

В ходе исследования магнитных свойств 3 % Ru-Fe₃O₄/СПС MN270 было показано, что экспериментальные образцы обладают в пять раз большей намагниченностью насыщения ($4,5 \pm 0,5$ э.м.с./г), чем катализаторы, разработанные нами ранее [3], что делает новый катализатор более технологичным и удобным в использовании за счёт его быстрого и эффективного отделения от реакционной смеси внешним магнитным полем.

Магнетитовая природа магнитных наночастиц была также подтверждена методом порошковой рентгеновской дифракции. Дифрактограмма Fe₃O₄/СПС MN270 (рис. 4) содержит набор чётких брэгговских отражений, интенсивность и положение которых типичны для магнетита.

По данным РФА содержание рутения в катализаторе составляет 2,7 %, железа – 19,7 %. Таким образом, можно заключить, что разработанная методика позволяет синтезировать катализаторы с заданным содержанием рутения.

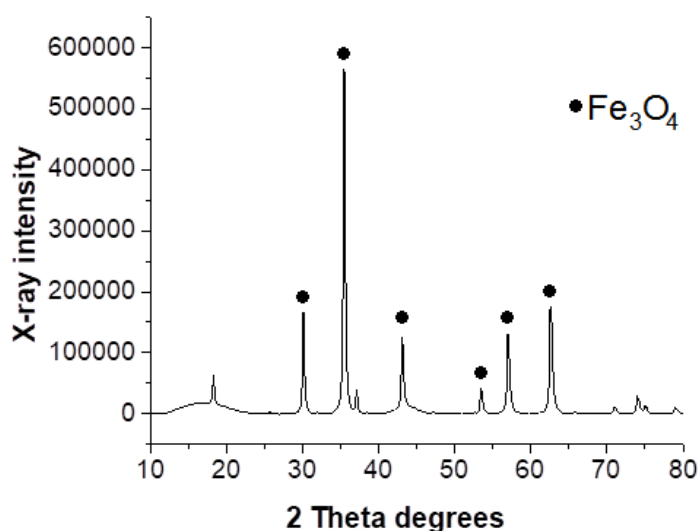


Рис. 4. Дифрактограмма образца Fe₃O₄/СПС MN270

Тестирование 3 % Ru-Fe₃O₄/СПС в реакции гидронолиза целлюлозы до гликолей проводили в ранее определённых оптимальных условиях [18]: 255 °С; 60 бар H₂; 50 мин; 0,3 г целлюлозы; 0,07 г катализатора; 30 мл H₂O; 0,07 г Ca(OH)₂ (0,195 моль Ca(OH)₂ на 1 моль целлюлозы). Полученные результаты приведены в таблице 2. Катализатор стабилен в гидротермальных условиях реакции, легко отделяется от катализата внешним магнитным полем.

Таблица 2

Селективность (S) и производительность (A_k) по гликолям катализатора 3 % Ru-Fe₃O₄/СПС MN270

S, %		A_k , как отношение массы гликоля к массе Ru в час, ч ⁻¹	
ЭГ	ПГ	ЭГ	ПГ
22,6	20,0	39,12	34,62

Полученные в данном исследовании экспериментальные результаты позволили провести математическое моделирование процесса и предложить формальную кинетическую модель гидрогенолиза глюкозы (моносахарида целлюлозы) до гликолей в присутствии магнитноотделяемого катализатора 3 % Ru-Fe₃O₄/СПС MN270. Быстрый гидролиз целлюлозы при температурах 250 - 260 °С (конверсия целлюлозы достигала значения 100 % за 17-20 минут) и наличие в данный период времени реакции в катализате некоторых количеств глюкозы позволило предположить, что лимитирующей стадией процесса конверсии целлюлозы в гликоли является стадия гидрогенолиза глюкозы. В связи с чем, были проведены аналогичные эксперименты, в которых в качестве субстрата использовалась чистая глюкоза.

Фактором, определяющим химическое поведение молекулы сахаров, а также многоатомных спиртов, является наличие в их структуре большого количества гидроксильных групп. Вследствие индукционного эффекта, ОН-группы обедняют электронную плотность связей С-С, что приводит к образованию на атомах углерода дробного положительного заряда, который способствует облегчению нуклеофильной атаки молекулы и сравнительной лёгкости разрыва связей С-С. Причём наиболее ослабленной оказывается центральная часть молекулы [20]. С учётом данного обстоятельства, можно предположить, что гидрогенолиз глюкозы и сорбита (продукта её гидрирования) будет протекать с образованием С₃ соединений. В частности, глицерина и пропиленгликоля, которые действительно в значительных количествах наблюдаются в жидкой фазе катализата. Процесс гидрогенолиза целлюлозы до этилен- и пропиленгликоля состоит из нескольких стадий: гидролиз целлюлозы, гидрирование глюкозы, гидрогенолиз С₆ соединений до более мелких фрагментов и т.д. [21]. В исследуемом диапазоне температур глюкоза достаточно быстро гидрируется до сорбита; на начальных этапах реакции наблюдается накопление этого спирта до значительных количеств, что также обусловлено тем, что при высоких температурах сорбит стабильнее глюкозы, что может

объясняться, в том числе, его химической структурой (отсутствие ослабляющего связи С-С σ, π -сопряжения, возникающего в результате енолизации глюкозы).

С целью подбора адекватной кинетической модели, удовлетворительно описывающей экспериментальные данные, были проанализированы различные пути протекания реакции гидрогенолиза глюкозы до гликолей, и предложена следующая схема реакций (рис. 5).

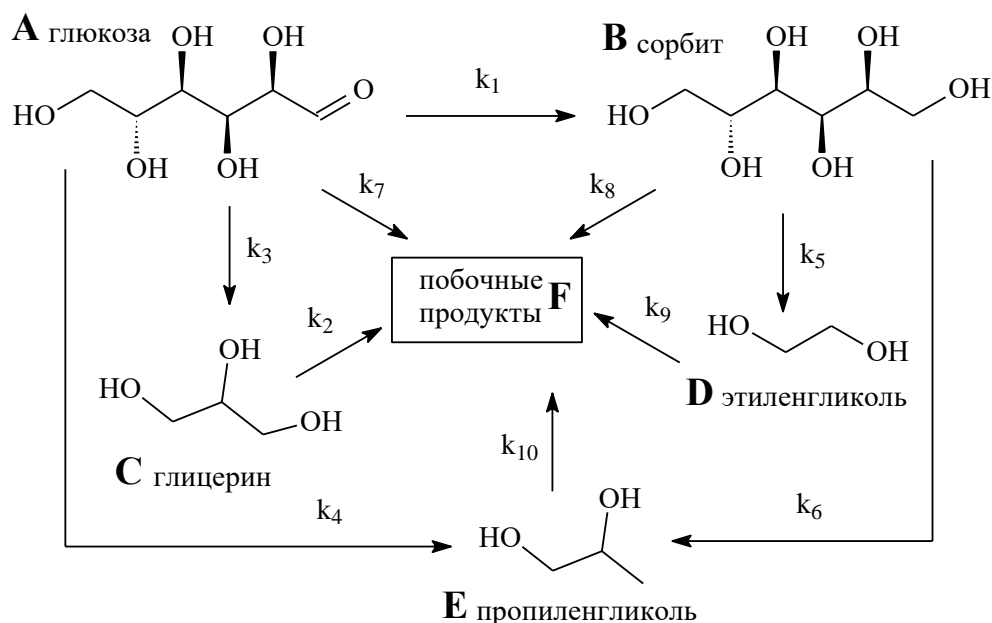


Рис. 5. Схема гидрогенолиза глюкозы до гликолей в присутствии магнитного катализатора 3 % Ru-Fe₃O₄/СПС MN270

При исследовании кинетики гетерогенных каталитических реакций важным является исключение из общей картины процесса внешнедиффузионных ограничений на границах раздела газообразной, жидкой и твёрдой фаз. Для этого была получена зависимость времени полупревращения ($\tau_{0,5}$) глюкозы от режима перемешивания (рис. 6а), которая показала, что при режимах, соответствующих 600-650 оборотам пропеллерной мешалки в минуту, $\tau_{0,5}$ становится величиной постоянной, что свидетельствует о протекании реакции в кинетической области. Согласно теории гетерогенного катализа [22, 23], скорость гетерогенной каталитической реакции в кинетической области пропорциональна нагрузке на катализатор $q = C_0/C_{кат.}$, где C_0 – концентрация субстрата, $C_{кат.}$ – концентрация катализатора. Результаты экспериментов показали, что зависимость времени полупревращения глюкозы от нагрузки на катализатор имеет линейный характер, как и зависимость $\ln(\tau_{0,5}) - \ln(q)$, показанная на рис. 6б. В таком случае, для построения кинетической

модели можно использовать параметр θ (приведённое время), равный отношению τ/q , где τ – время реакции.

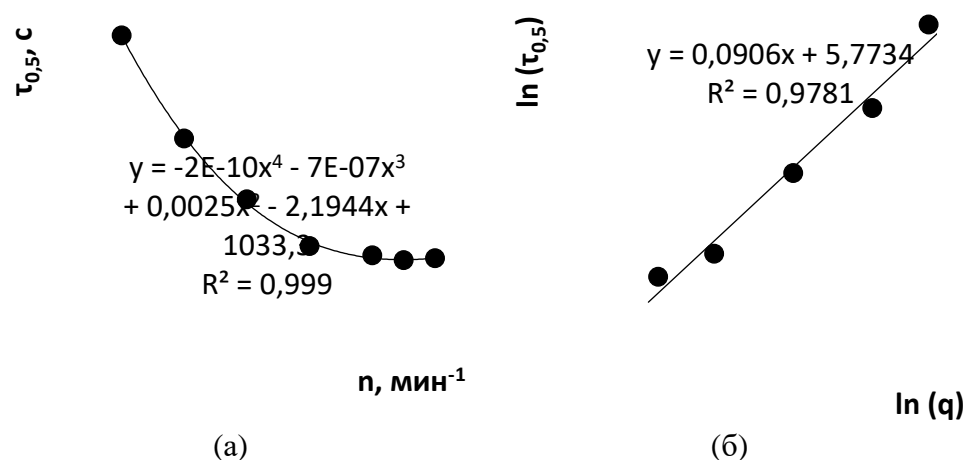


Рис. 6. Зависимость времени полупревращения глюкозы от числа оборотов мешалки (а); зависимость $\ln(\tau_{0,5})$ от $\ln(q)$ для процесса гидрогенолиза глюкозы (б)

Для обобщения экспериментальных данных, полученных при различных значениях нагрузки на катализатор (q), был совершён переход к безразмерным концентрациям глюкозы и продуктам её гидрогенолиза: $X_i = C_i/C_0$, где C_i – текущая концентрация продукта, моль/л; C_0 – текущая концентрация глюкозы, моль/л.

Приведенные к такому виду экспериментальные данные были представлены в виде семейства кривых в координатах $X_i \sim \theta$. Таким образом, математическое описание экспериментальных данных после перехода к безразмерным концентрациям X_i можно представить в виде системы дифференциальных уравнений вида:

$$(dX_A/d\theta) = -k_1[A] - k_3[A] - k_4[A] - k_7[A]$$

$$(dX_B/d\theta) = k_1[A] - k_5[B] - k_6[B] - k_8[B]$$

$$(dX_C/d\theta) = k_3[A] - k_2[C]$$

$$(dX_D/d\theta) = k_5[B] - k_9[D]$$

$$(dX_E/d\theta) = k_4[A] + k_6[B] - k_{10}[E]$$

$$(dX_F/d\theta) = k_7[A] + k_8[B] + k_2[C] + k_9[D] + k_{10}[E],$$

где $(dX_i/d\theta)$ – скорость реакции при единичной начальной концентрации субстрата $C_0 = 1$ моль/л и единичной концентрации катализатора $C_{кат.} = 1$ моль/л.

Обратная задача была решена явным интегральным методом с использованием пакета программ новосибирского Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Расчётные данные сравнивались с полученными экспериментально. По значению среднеквадратичного отклонения (СКО) из нескольких возможных вариантов систем

дифференциальных уравнений была выбрана математическая модель, наиболее адекватно описывающая экспериментально полученные данные (рис. 7). Данная модель предполагает отсутствие адсорбционных (или координационных) взаимодействий в исследуемой системе.

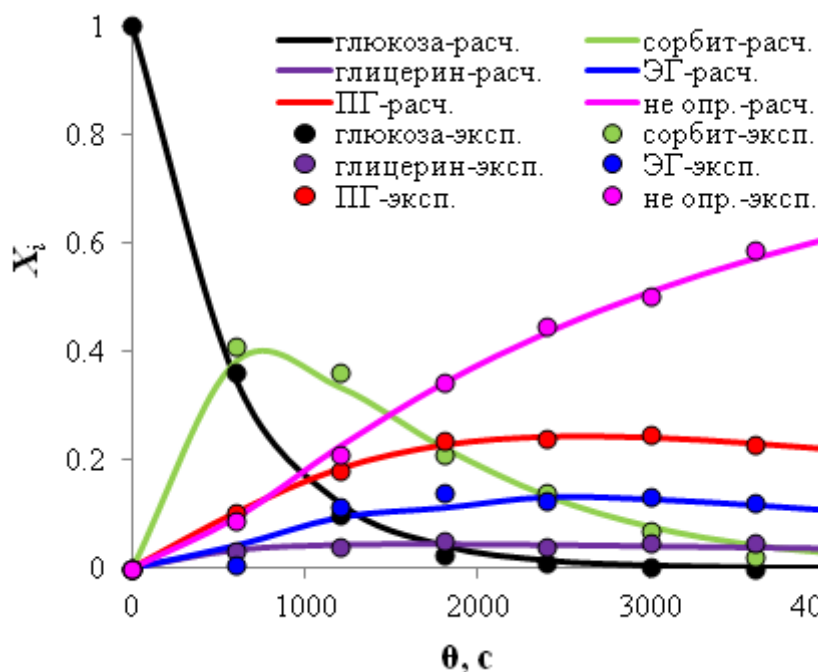


Рис. 7. Зависимость $X_i \sim \theta$ для гидрогенолиза глюкозы на катализаторе 3 % Ru-Fe₃O₄/СПС MN270

Расчётные значения параметров модели приведены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты решения обратной задачи для кинетической модели гидрогенолиза глюкозы

Параметр, (моль/моль) _n ·с ⁻¹	Значение	Параметр, (моль/моль) _n ·с ⁻¹	Значение
k_1	$1,47 \pm 0,07 \cdot 10^{-3}$	k_6	$3,41 \pm 0,17 \cdot 10^{-4}$
k_2	$1,14 \pm 0,06 \cdot 10^{-4}$	k_7	$4,55 \pm 0,23 \cdot 10^{-5}$
k_3	$9,72 \pm 0,49 \cdot 10^{-5}$	k_8	$4,35 \pm 0,22 \cdot 10^{-4}$
k_4	$1,45 \pm 0,07 \cdot 10^{-4}$	k_9	$2,81 \pm 0,14 \cdot 10^{-4}$
k_5	$2,90 \pm 0,14 \cdot 10^{-4}$	k_{10}	$1,61 \pm 0,08 \cdot 10^{-4}$
Среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от расчетных: $1,30 \cdot 10^{-2}$			

Таким образом, полученная модель является формальным описанием кинетики гидрогенолиза глюкозы на катализаторе 3 % Ru-

Fe₃O₄/СПС MN270.

Заключение

Разработан метод синтеза магнитноотделяемого катализатора 3 % Ru-Fe₃O₄/СПС MN270. Использование этого катализатора в процессе гидрогенолиза микрокристаллической целлюлозы в субкритической воде при 255 °С, давлении водорода 60 бар за 50 минут обеспечивает селективность по ПГ и ЭГ 20,0 и 22,6 %, соответственно, при 100 % конверсии целлюлозы. Катализатор устойчив в гидротермальных условиях процесса; он легко отделяется от жидкой фазы внешним магнитным полем и может быть использован повторно.

Магнитноотделяемый катализатор на полимерной основе характеризуется лучшими магнитными свойствами, по сравнению с ранее синтезированными катализаторами на основе SiO₂, что делает его более технологичным и удобным в использовании.

Получено формальное описание кинетики гидрогенолиза глюкозы – одного из этапов каталитической конверсии целлюлозы в гликоли. Предложена математическая модель реакции гидрогенолиза глюкозы до гликолей в присутствии синтезированного катализатора. Произведена оценка параметров математической модели.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки эффективных технологий трансформации природных полисахаридов в химикаты и биотопливо.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (20-08-00079).

Список литературы

1. Xin H., Hu X., Cai Ch., Wang H., Zhu Ch., Li S., Xiu Zh., Zhang X., Liu Q., Ma L. // *Frontiers in Chemistry*. 2020. V. 8. 333. P. 1–20.
2. Binder J.B., Raines R.T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131 (5). P. 1979–1985.
3. Manaenkov O., Mann J., Kislitza O., Losovyj Y., Stein B., Morgan D., Pink M., Lependina O., Shifrina Z., Matveeva V., Sulman E., Bronstein L., 2016.// *ACS Appl. Mater. Interfaces*. V. 8. P. 21285–21293.
4. Mounquengui-Diallo M., Sadier A., Noly E., Da Silva Perez D., Pinel C., Perret N., Besson M. // *Catalysts*. 2019. V. 9. P. 740.
5. Yue H., Zhao Y., Ma X., Gong J. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. N 11. P. 4218–4244.
6. Zheng M., Pang J., Sun R., Wang A., Zhang T. // *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 1939–1954.
7. Gu M., Shen Zh., Yang L., Dong W., Kong L., Zhang W., Peng B.-Yu, Zhang Y. // *Catalysts. Scientific Reports*. 2019. V. 9. P. 11938.
8. Rinaldi R. *Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization*. RSC Publishing, 2014. 310 p.

9. Ribeiro L.S., Orfao J.J.M., Pereira M.F.R. // *Bioresource Technology*. 2018. V. 263. P. 402–409.
10. Guo X., Guan J., Li B., Wang X., Mu X., Liu H. // *Scientific Reports*. 2015. V. 5(1). P. 16451–16460.
11. Shifrina Z.B., Bronstein L.M. // *Frontiers in Chemistry*. 2018. V 6. Article 298. P. 1–6.
12. García-Sancho C., Luque R. // *Catalysts*. 2021. V. 11. P. 649.
13. Axet M.R., Philippot K. // *American Chemical Society*. 2020. V. 120 (2). P.1085–1145.
14. Tan L., B. Tan. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 3322.
15. Shifrina Z.B., Matveeva V.G., Bronstein L.M. // *Chem. Rev.* 2020. V. 120, P. 1350–1396.
16. 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. // *Catal. Today*. 2017. V. 280. P. 45–50.
17. Marcel S., Conrad Zh.Z. [Green Chemistry and Sustainable Technology] Reaction Pathways and Mechanisms in Thermocatalytic Biomass Conversion I // Mechanism and Kinetic Analysis of the Hydrogenolysis of Cellulose to Polyols. 2016. Chapter 9. P. 227–260.
18. Манаенков О.В., Кислица О.В., Раткевич Е.А., Сульман М.Г. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 59–63.
19. Ермакова А., Анিকেев В.И., Гудков А.В., Бобрин А.С. // *Теор. основы хим. технологии*. 1995. Т. 29. Вып. 1. С. 61–70.
20. Надиров Н.К., Слуцкий Р.Л. Каталитическое гидрирование и гидрогенолиз углеводов. М., Химия, 1976. 192 с.
21. Tajvidi K., Hausoul P.J.C., Palkovits R. // *ChemSusChem*. 2014. V.7. P. 1311–1317.
22. Schlögl R. Heterogeneous Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* 2015. V. 54(11). P. 3465–3520.
23. Barbato M., Bruno C. Heterogeneous Catalysis: Theory, Models and Applications. *Molecular Physics and Hypersonic Flows*. 1996. P. 139–160.

Об авторах:

МАНАЕНКОВ Олег Викторович – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической университет, e-mail: ovman@yandex.ru

КОСИВЦОВ Юрий Юрьевич – доктор технических наук, профессор кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической университет, e-mail: kosivtsov@science.tver.ru

КИСЛИЦА Ольга Витальевна – кандидат химических наук, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической университет, e-mail: kislitza@yandex.ru

РАТКЕВИЧ Екатерина Алексеевна – аспирант, кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической

университет,, e-mail: soloha26@yandex.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна –доктор химических наук, профессор кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет,, e-mail: valen-matveeva@yandex.ru

KINETICS OF GLUCOSE HYDROGENOLYSIS IN THE PRESENCE OF A MAGNETICALLY RECOVERABLE POLYMERIC CATALYST

O.V. Manaenkov, Yu.Yu. Kosivtsov, O.V. Kislitsa, E.A. Ratkevich, V.G. Matveeva

Tver State Technical University, Tver

This paper presents the results of studying the kinetics of the hydrogenolysis reaction of glucose to ethylene and propylene glycol as part of the overall catalytic transformation of cellulose into glycols in the presence of Ru-containing heterogeneous catalysts. As the latter, we used a previously developed polymer-based catalyst 3% Ru-Fe₃O₄/HPS, which has magnetic properties. In the course of the study, a formal description of the kinetics of glucose hydrogenolysis was obtained, a mathematical model of the reaction of glucose hydrogenolysis to glycols in the presence of a synthesized catalyst was proposed, and the parameters of the mathematical model were estimated..

Key words: glucose, hydrogenolysis, magnetic catalyst, hypercrosslinked polystyrene, glycols, mathematical modeling, reaction kinetics.