

УДК 548.75+539.23+578.742+548.0:535

## ГИДРОГЕНОЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ RU-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

П.В. Сеницына<sup>1</sup>, О.В. Манаенков<sup>1</sup>, Л.М. Бронштейн<sup>2</sup>,  
О.В. Кислица<sup>1</sup>, Э.М. Сульман<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственной технической университет

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
г. Москва

Представлены результаты исследования процесса гидрогенолиза микрокристаллической целлюлозы в среде субкритической воды в присутствии Ru-содержащего катализатора на основе магнитных наночастиц оксида железа (МНЧ) - 4 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>. Было показано, что при использовании данного катализатора селективность по пропиленгликолю составляет 23%, по этиленгликолю – 14% при 100%-ной конверсии целлюлозы. Данные результаты, а также возможность отделения катализатора посредством внешнего магнитного поля позволяют говорить о перспективности использования исследуемой каталитической системы в процессах конверсии целлюлозы в низшие полиолы – ценное сырьё для химического синтеза.

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

Целлюлоза – полимер с формулой (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>. Представляет собой полисахарид – главную составную часть клеточных оболочек всех высших растений.

На сегодняшний день ведутся разработки новых способов конверсии целлюлозной биомассы. Одним из перспективных способов переработки целлюлозы является её гидрогенолиз в субкритической воде (100 – 374 °С) под давлением водорода в присутствии гетерогенных катализаторов гидрирования [1].

Большое количество гидроксильных групп в составе целлюлозы обуславливает наиболее оптимальный путь её конверсии – конверсию в полиолы. Для этого целлюлозу подвергают гидролизу до глюкозы, которая в присутствии катализаторов гидрируется с образованием сорбитола, маннитола и некоторого количества полиолов C<sub>2</sub> – C<sub>5</sub>. При температурах более 240 °С глюкоза и данные полиолы подвергаются интенсивному гидрогенолизу с образованием в конечном итоге низших полиолов – этилен- и пропиленгликоля [2]. Схема гидрогенолиза представлена на рис. 1.

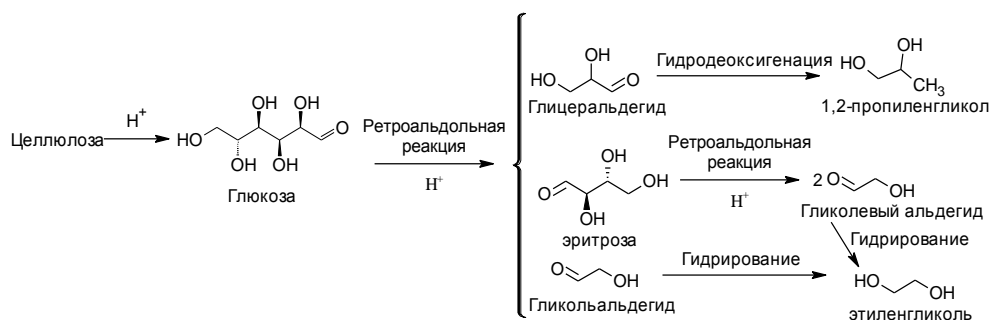


Рис. 1. Схема гидрогенолиза целлюлозы до этилен- и пропиленгликоля

В данной работе для процесса гидрогенолиза целлюлозы впервые предложен магнитноразделяемый Ru-содержащий катализатор на основе наночастиц оксида железа. Данные катализаторы сочетают в себе высокую эффективность, обусловленную их физико-химическими характеристиками (большой удельной площадью поверхности, наноразмерными частицами активной фазы и пр.), и возможность упрощённого отделения от катализатора посредством внешнего магнитного поля [3].

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

Синтез МНЧ состоял из нескольких стадий: к раствору 2 г Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, растворенного в 10 мл этанола, добавляли 2.5 г силикагеля. Смесь перемешивали в течение 12 часов на воздухе с последующим выпариванием этанола. Образец сушили в вакуумной печи при комнатной температуре в течение минимум 2 часов. Полученный образец загружали в две фарфоровые лодочки и нагревали в кварцевой трубке в трубчатой печи в атмосфере аргона до 250 °С со скоростью нагрева 2 °С/мин.

Для приготовления рутениевого катализатора использовали 0.495 г ацетилацетоната рутения Ru(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, растворенного в 10 мл тетрагидрофурана (ТГФ) и смешивали с Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>, полученным в предыдущем шаге. Затем образец наносили на две фарфоровые лодочки, нагревали в трубчатой печи в атмосфере аргона при 300 °С со скоростью нагрева 2 °С/мин. После этого полученный продукт остывал при комнатной температуре. Диоксид кремния является наиболее распространенным неорганическим покрытием для МНЧ, поскольку с большой легкостью взаимодействует с МНЧ. Большинство МНЧ синтезируют в органических растворителях с использованием гидрофобных стабилизирующих реагентов, что приводит к хорошей диспергируемости в органических растворителях и плохим дисперсионным свойствам

в экологически безопасных водных средах [4]. Диоксид кремния, используемый в качестве защитной оболочки, улучшает растворимость в воде МНЧ. Катализатор восстанавливали в атмосфере газообразного водорода в течение 2 часов при температуре 300 °С.

Для проведения экспериментов была использована микрокристаллическая целлюлоза со степенью кристалличности 75 – 80 % и влажностью 2.0 % (ХимМедСервис, Россия). Конверсию целлюлозы в полиолы осуществляли в среде субкритической воды при следующих условиях: температура 200 – 260 °С, парциальное давление водорода 4 – 10 МПа, время процесса 5 – 60 мин.

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 60 атм, после чего включали нагрев и перемешивание ≈ 100 об/мин. После достижения 205 °С обороты мешалки повышали до 600 об/мин. Этот момент служил началом отсчёта времени эксперимента. По окончании опыта катализатор и негидролизованную целлюлозу отделяли фильтрованием.

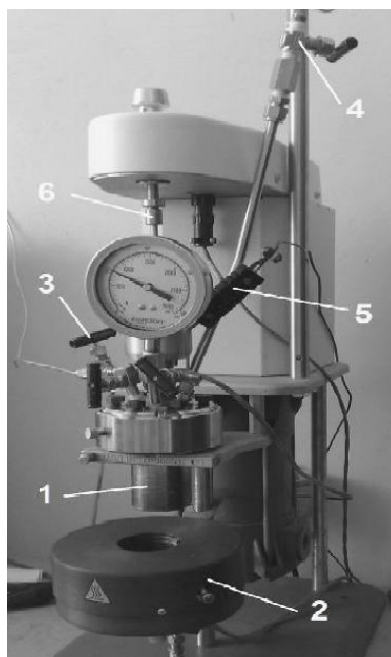


Рис. 2. Реактор PARR 4843 (Parr Instrument, USA):  
1 – металлическая колба; 2 – электронагреватель; 3 – вентиль для подвода водорода; 4 – вентиль сброса водорода; 5 – термомпара; 6 – мешалка

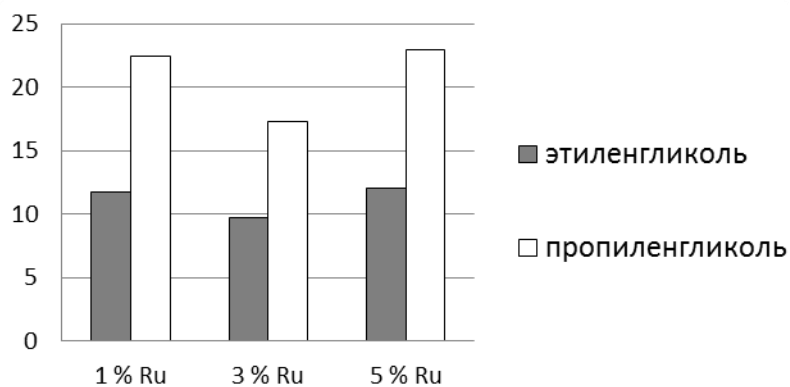


Рис. 3. Зависимость селективности по ЭГ и ПГ от различного содержания Ru-катализатора

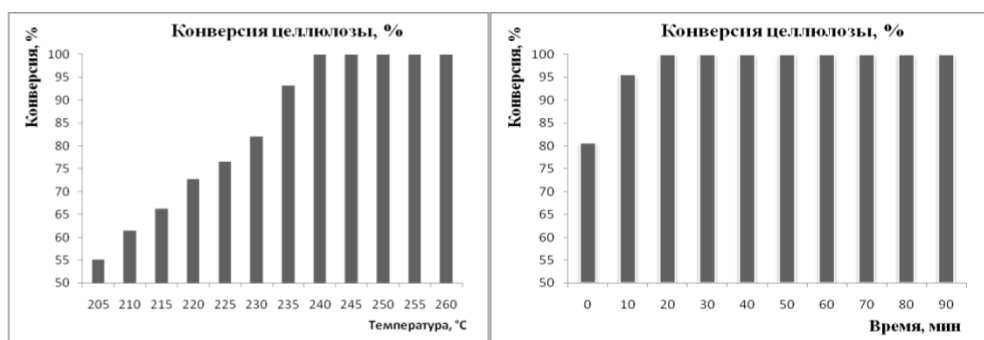


Рис. 4. Зависимость степени конверсии целлюлозы: а) от температуры, б) от времени процесса

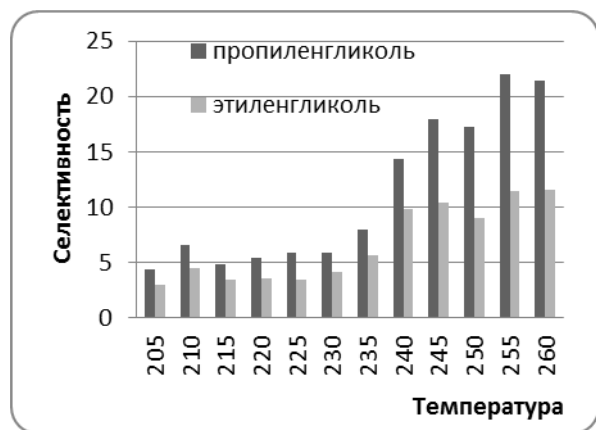


Рис. 5 – Зависимость селективности по ЭГ и ПГ от температуры

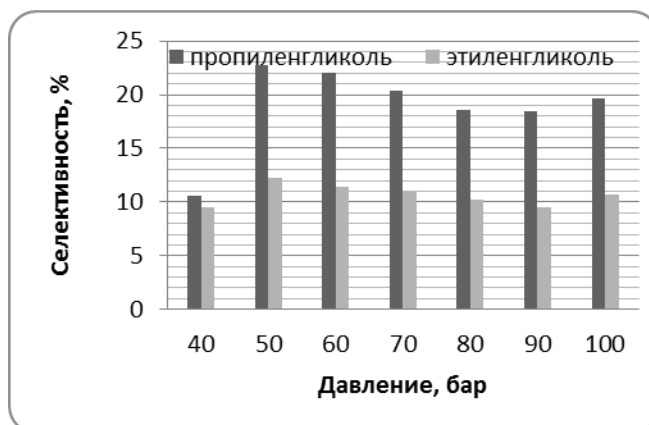


Рис. 6 Зависимость селективности по ЭГ, ПГ от давления водорода

Кроме того, рассмотрено влияние процентного содержания Ru-содержащих катализаторов на селективность по целевым продуктам, где оптимальным параметром является содержание 5% Ru (рис. 3). Таким образом, при температуре 240 °С и времени 20 минут, происходит полная степень конверсии целлюлозы (рис. 4).

В ходе работы было изучено влияние на селективность по ЭГ и ПГ таких параметров процесса как температура, парциальное давление водорода, время реакции. На рис. 5 приведена температурная зависимость. Показано, что оптимальной температурой является значение 255 °С.

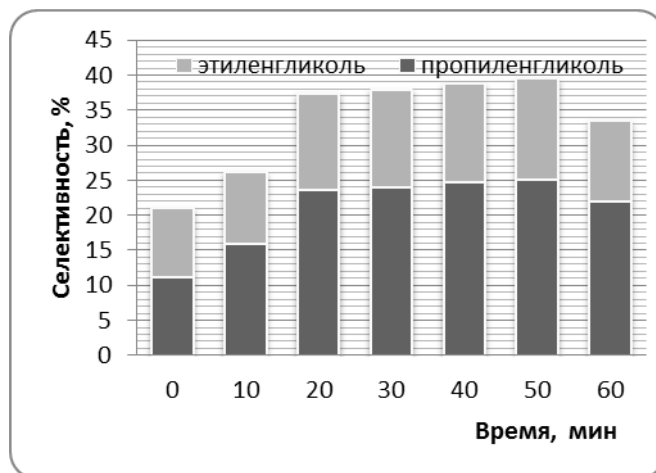


Рис. 7. Зависимость селективности по ЭГ и ПГ от времени процесса

Оптимальным значением парциального давления водорода было признано значение 60 бар (рис. 6). Меньшие значения, при практически равной селективности по ЭГ и ПГ, характеризуются образованием растворов с бурой окраской, обусловленной наличием продуктов температурной деструкции глюкозы, которая не успевает полностью гидрироваться до сорбитола при давлениях ниже 55 – 60 бар. Очевидно, что оптимальной длительностью процесса является 50 минут (рис. 7). Меньшего времени недостаточно для полного гидрогенолиза полиолов C<sub>6</sub> – C<sub>5</sub>, в результате которого образуются ЭГ и ПГ. Больше время процесса приводит к снижению селективности по целевым продуктам, которая может быть обусловлена дальнейшим разрушением диолов. Таким образом, в результате проведенного исследования были подобраны оптимальные условия процесса гидрогенолиза целлюлозы до ЭГ и ПГ с использованием катализатора на основе МНЧ (4 % 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.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-08-00455).

#### Список литературы

1. Wang D., Astruc D. // *Molecules*, ISSN, 1420-3049.
2. Манаенков О.В., Макеева О.Ю., Филатова А.Е., Сульман М.Г., и др. // Научно-технический вестник Поволжья. 2012. № 6. С. 54 – 58.
3. Manaenkov O.V., Matveeva V.G., Sulman E.M., Filatova A.E., et all // *Topics in Catalysis*. 2014. Volume 57. Issue 17 – 20. P. 1476 – 1482.
4. Манаенков О.В., Долуда В.Ю., Филатова А.Е., Макеева О.Ю., и др. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 8. С. 97 – 101.

#### CELLULOSE HYDROGENOLYSIS USING RU-CONTAINING CATALYSTS ON THE BASE OF MAGNETIC NANOPARTICLES

**P.V. Sinitsyna<sup>1</sup>, O.V. Manaenkov<sup>1</sup>, L.M. Bronsteins<sup>2</sup>, O.V. Kislitza<sup>1</sup>, E.M. Sulman<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>A.N. Nesmeyanov Institute of Elementoorganic Compounds, Moscow

In this work the results of microcrystalline cellulose hydrogenolysis process in subcritical water in the presence of Ru-containing catalyst on the base of magnetic nanoparticles of iron oxide 4% Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> are presented. It was shown that while using such catalyst the selectivity regarding propyleneglycol was 23%, regarding ethyleneglycol – 14% at 100% cellulose conversion. The results presented in the paper as well as the possibility of catalyst separation by external mag-

netic field allow proposing the perspectives of using the investigated catalytic system in the processes of cellulose conversion to lower polyoles.

**Key words:** *cellulose, hydrogenolysis, ethyleneglycol, propyleneglycol, magnetic catalysts.*

*Об авторах:*

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

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)

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

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – доктор химических наук, заведующая кафедрой биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета, e-mail: [sulman@online.tver.ru](mailto:sulman@online.tver.ru)