

УДК 544.47

**ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНОЛИЗА
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ В ПРИСУТСТВИИ Ru–СОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ НОВОГО ТИПА****PHYSICAL AND CHEMICAL RESEARCH OF HYDROGENOLYSIS CELLULOSE
IN SUBCRITICAL WATER USING Ru–CONTAINING CATALYSTS NEW TYPE**

©Филатова А. Е.

Тверской государственный технический университет

г. Тверь, Россия, afilatowa@mail.ru

©Filatova A.

Tver State Technical University

Tver, Russia, afilatowa@mail.ru

Аннотация. В работе были подобраны оптимальные параметры проведения реакции гидрогенолиза целлюлозы: температура 205 °С, парциальное давление водорода 60 бар, время реакции 60 мин., соотношение Ru/целлюлоза (ммоль Ru в составе композита на 1 г целлюлозы) 0,042/1, процентное содержание рутения в композите 3% (масс.). При данных условиях конверсия целлюлозы составила 64,0%, селективность по сорбиту 43,5%. Кроме того, были синтезированы Ru–содержащие катализаторы. Полученные катализаторы были исследованы с использованием широкого спектра физико–химических исследований. Кроме того, была предложена схема протекания реакции гидрогенолиза целлюлозы в субкритической воде с использованием Ru–содержащих катализаторов. А также была подобрана математическая модель данного процесса наиболее адекватно его описывающая. На основании выбранной модели были рассчитаны константы скорости для данной реакции.

Abstract. The most appropriate parameters of the reaction of hydrogenolysis of cellulose: the temperature of 205 °C, a partial hydrogen pressure of 60 bar, reaction time 60 min, the ratio Ru/cellulose (mmol Ru in the composition of the composite per 1 g of cellulose) 0.042/1, the percentage content of ruthenium in the composite is 3% (mass.). Under these conditions, the conversion of cellulose amounted to 64.0%, the selectivity to sorbitol 43.5%. In addition, were synthesized Ru–containing catalysts. The obtained catalysts were investigated using a wide range of physical and chemical research. In addition, a scheme of the reaction of hydrogenolysis of cellulose in subcritical water using a Ru–containing catalysts. As well as were chosen the mathematical model of this process most adequately describing it. On the basis of the selected model were calculated the rate constants for this reaction.

Ключевые слова: сверхсшитый полистирол, гидрогенолиз целлюлозы, конверсия, селективность, гексаолы, многоатомные спирты.

Keywords: high cross–linked polystyrene, cellulose hydrogenolysis, conversion, selectivity, hexitol polyols.

Введение

Многоатомные спирты являются веществами, крайне востребованными во многих отраслях современной промышленности. В частности, химической, пищевой, парфюмерной, медицинской и топливной отраслях. Гексаолы и пентаолы широко применяют для производства ПАВ, лаков, синтетических смол, олифы, пищевых добавок, витамина С. Низшие полиспирты используют в качестве сырья для производства различных растворителей, смазочных материалов, жидкого топлива, лекарственных препаратов,

эмульгаторов, антифризов, ПАВ и синтеза полиэфирных смол и волокон. Таким образом, наиболее актуальной проблемой современной промышленности является разработка новых, эффективных и экологически безопасных способов производства многоатомных спиртов из растительной биомассы. В данной работе предложен способ получения многоатомных спиртов путем одностадийного процесса гидрогенолиза целлюлозы в присутствии гетерогенных металлосодержащих катализаторов. Использование данного процесса в промышленности позволит избежать проблем связанных с истощением запасов углеводородных ископаемых. Данный процесс известен достаточно давно, при этом в литературе практически отсутствуют исследования, направленные на изучение его физико-химических основ.

Целлюлоза — является возобновляемым и наиболее распространенным природным биополимером. В природе ежегодно синтезируется большое количество целлюлозы, основная часть которой комбинирована с гемицеллюлозой и лигнином в клеточных стенках растений [1]. Использование целлюлозы в качестве сырья в процессе гидрогенолиза до многоатомных спиртов, обусловлено наличием в ней большого числа гидроксильных групп.

Целью данной работы является изучение физико-химических основ процесса гидрогенолиза целлюлозы до многоатомных спиртов в среде субкритической воды в присутствии металлосодержащих гетерогенных катализаторов нового типа.

Экспериментальная часть

В работе для исследования гидрогенолиза целлюлозы применяли катализатор на основе сверхсшитого полистирола, который является нанопористым полимерным материалом, характеризуется узким распределением пор по размерам, большой внутренней поверхностью, обладающий высокими сорбционными свойствами и способностью набухать практически в любых жидких средах.

Кроме того, были проведены исследования данного процесса с использованием сверхсшитого полистирола трех различных марок. Марки MN 270 без функциональных групп и его функционализированные аналоги — MN 100 (содержащий аминогруппы) и MN 500 (содержащий сульфогруппы).

Были синтезированы рутений содержащие катализаторы для процесса гидрогенолиза целлюлозы. Суть методики отражена на Рисунке 1.



Рисунок 1. Синтез Ru-содержащих катализаторов.

Гидрогенолиз целлюлозы до многоатомных спиртов в среде субкритической воды проводили в стальном реакторе высокого давления *PARR 4843 (USA)* объемом 50 см³. В реактор загружали микрокристаллическую целлюлозу, *Ru*-содержащий катализатор, дистиллированную воду. Реактор трижды продували водородом под давлением, затем выставляли рабочее давление водорода, включали нагрев и пропеллерную мешалку. Частоту оборотов мешалки выставляли равную 100 оборотам в минуту, а по достижении рабочей температуры количество оборотов увеличивали до 600 об./мин. Данный момент являлся точкой отсчета времени проводимого эксперимента. После завершения эксперимента катализатор и негидролизованную целлюлозу отделяли фильтрованием.

Полученный катализат анализировали на высокоэффективном жидкостном хроматографе *UltiMate 3000 (Dionex, США)*. Данный метод позволил провести количественное определение продуктов гидрогенолиза целлюлозы. На Рисунке 2. представлена типичная хроматограмма анализа жидкой фазы.

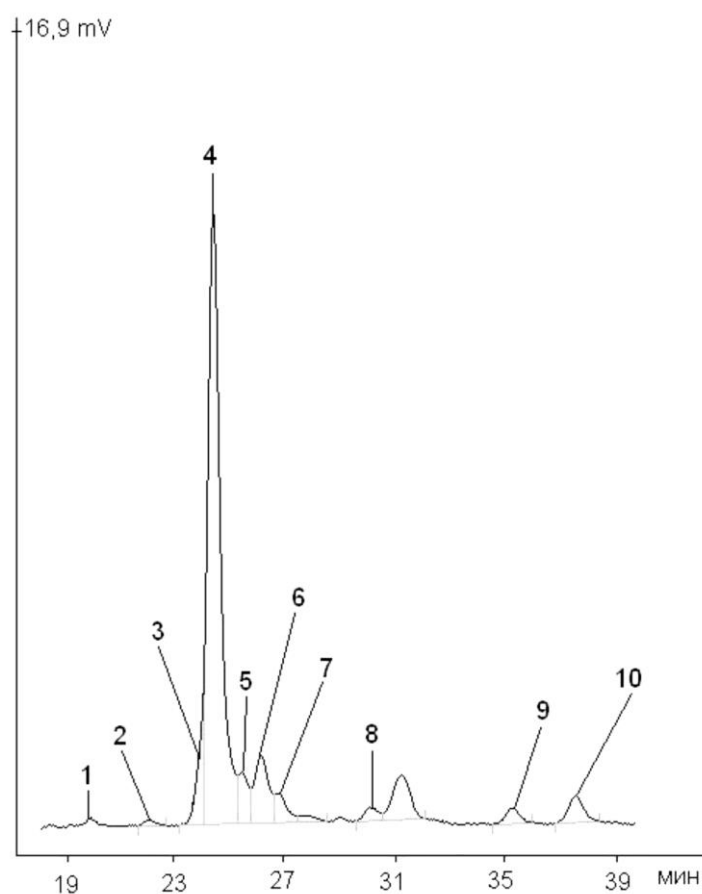


Рисунок 2. Хроматограмма анализа продуктов гидрогенолиза целлюлозы, при следующих условиях реакции: $T=478$ К, $p_{H_2}=60$ бар, $V_{H_2O}=30$ мл, 3% *Ru*/СПС MN 270, $\tau=60$ мин, частота перемешивания 600 об/мин, 1 — целлобиоза, 2 — глюкоза, 3 — маннит, 4 — сорбит, 5 — 1,4-сорбитан, 6 — ксилит, 7 — эритрит, 8 — глицерин, 9 — этиленгликоль, 10 — пропиленгликоль.

В работе был проведен подбор оптимальных условий протекания реакции гидрогенолиза целлюлозы в многоатомные спирты. Кроме того, были проведены исследования влияния этих условий на процесс гидрогенолиза целлюлозы. На основании проведенных исследований были выбраны оптимальные условия протекания реакции: 205 °С, 60 минут, 600 об/мин, 60 бар H_2 , соотношение *Ru*/целлюлоза равно 0,042/1.

Были проведены физико-химические исследования предлагаемой каталитической системы: термогравиметрический анализ носителей для предложенного катализатора, рентген фотоэлектронной анализ и исследование катализаторов методом ИК-спектроскопии.

Обсуждение результатов

В работе было проведено исследование влияния температуры на протекание реакции гидронолиза целлюлозы. Полученные результаты представлены на гистограмме (Рисунок 3).

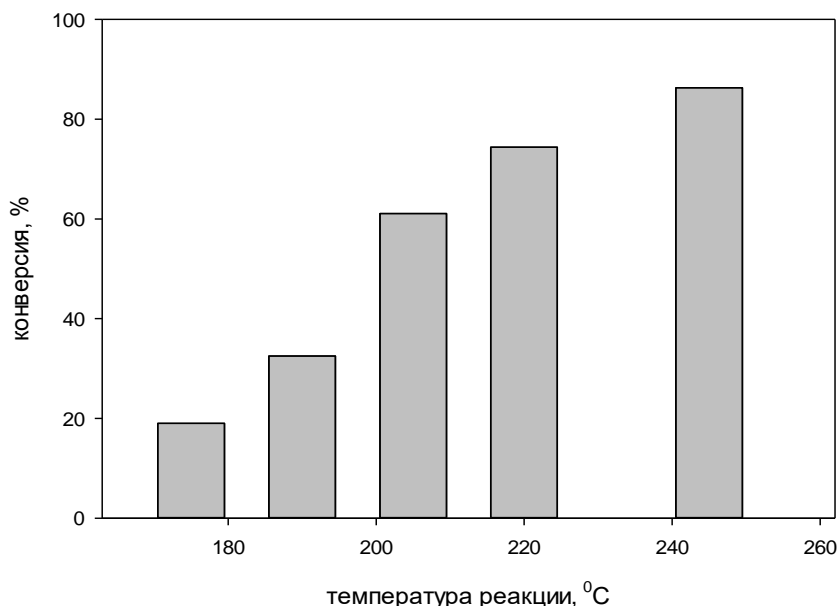


Рисунок 3. Зависимость конверсии целлюлозы от температуры проведения процесса.

Из представленной гистограммы видно, что с увеличением температуры процесса происходит увеличение конверсии целлюлозы с 19% до 86,3%. По-видимому, это обусловлено увеличением количества ионов H_3O^+ и OH^- в воде с увеличением температуры до 235 °C. Кроме того, были проведены исследования зависимости селективности полученных продуктов от температуры (Рисунок 4).

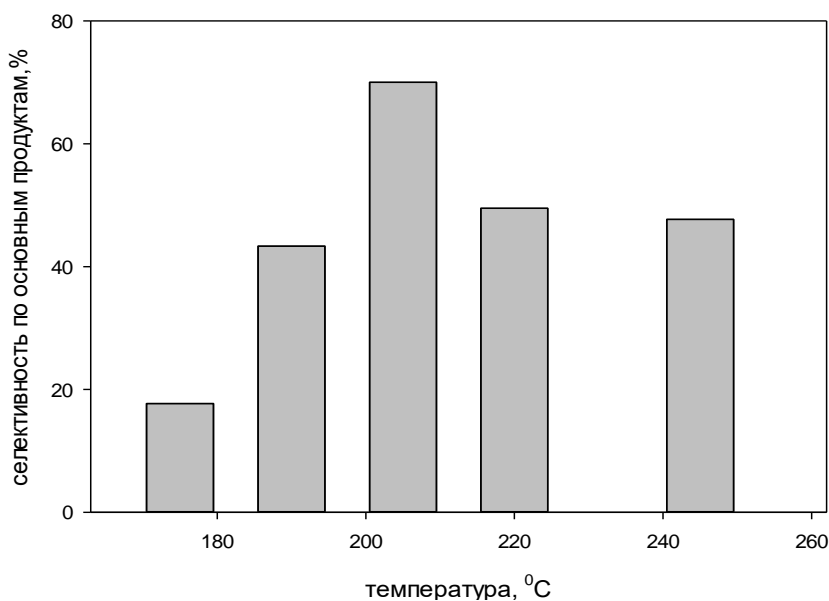


Рисунок 4. Зависимость селективности продуктов от температуры реакции гидронолиза целлюлозы.

Таблица 1.

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА
НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ И КОНВЕРСИЮ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

| Давление, бар | Конверсия, % | Селективность, % | |
|---|--------------|------------------|--------|
| | | Сорбит | Маннит |
| 40 | 39,6 | 22,1 | 5,7 |
| 60 | 64 | 43,5 | 3,7 |
| 80 | 49 | 41,6 | 5,7 |
| 100 | 41,9 | 35 | 6 |
| 120 | 39 | 23,3 | 6,1 |
| * 205 °С, 30 мл воды, 600 мин. ⁻¹ , 60 мин., 3% Ru/СПС MN 270. | | | |

В ходе работы также исследовалось влияние времени процесса. На основании полученных данных было показано, что за 60 минут достигаются максимальные значения селективности по гексаолам. Меньшее время процесса не обеспечивает достаточной степени конверсии целлюлозы. Увеличение времени процесса приводит к росту конверсии с одновременным снижением селективности, обусловленное гидрогенолизом гексаолов.

Были проведены исследования влияния процентного содержания рутения в катализаторе. Максимальным значением выхода гексаолов характеризуется катализатор с трехпроцентным содержанием рутения. При проведении опытов без катализатора образовывались растворы бурой окраски, обусловленной наличием продуктов температурной деструкции глюкозы.

При исследовании влияния соотношения количеств рутения в составе композита и целлюлозы было показано, что максимальный выход гексаолов соответствует соотношению 0,042 ммоль Ru в составе катализатора на 1 г целлюлозы.

Было проведено исследование влияния типа СПС. Катализатор на основе сульфированного СПС марки MN 500 непригоден для использования в данном процессе. Несколько лучший результат показал катализатор на СПС марки MN 100 с аминогруппами. Промышленный катализатор 3,0% Ru/C оказался также малоэффективным — суммарный выход гексаолов оказался равным 19,6%. Наилучшим оказался 3,0% Ru/СПС MN 270. Данный катализатор характеризуется максимальным выходом гексаолов. Поэтому все дальнейшие исследования проводились с использованием этого катализатора.

Кроме того, был проведен ряд экспериментов, которые показали высокую стабильность катализатора при его пятикратном использовании.

Результаты термогравиметрического анализа (Рисунок 5) показали, что СПС MN 270 и СПС MN 100 при температуре около 450 °С начинают интенсивно разрушаться. При этом разрушение СПС марки MN 100 происходит быстрее, чем MN 270. СПС MN 500 характеризуется низкой термоустойчивостью. Деструкция полимера начинается уже при температуре близкой к 100 °С.

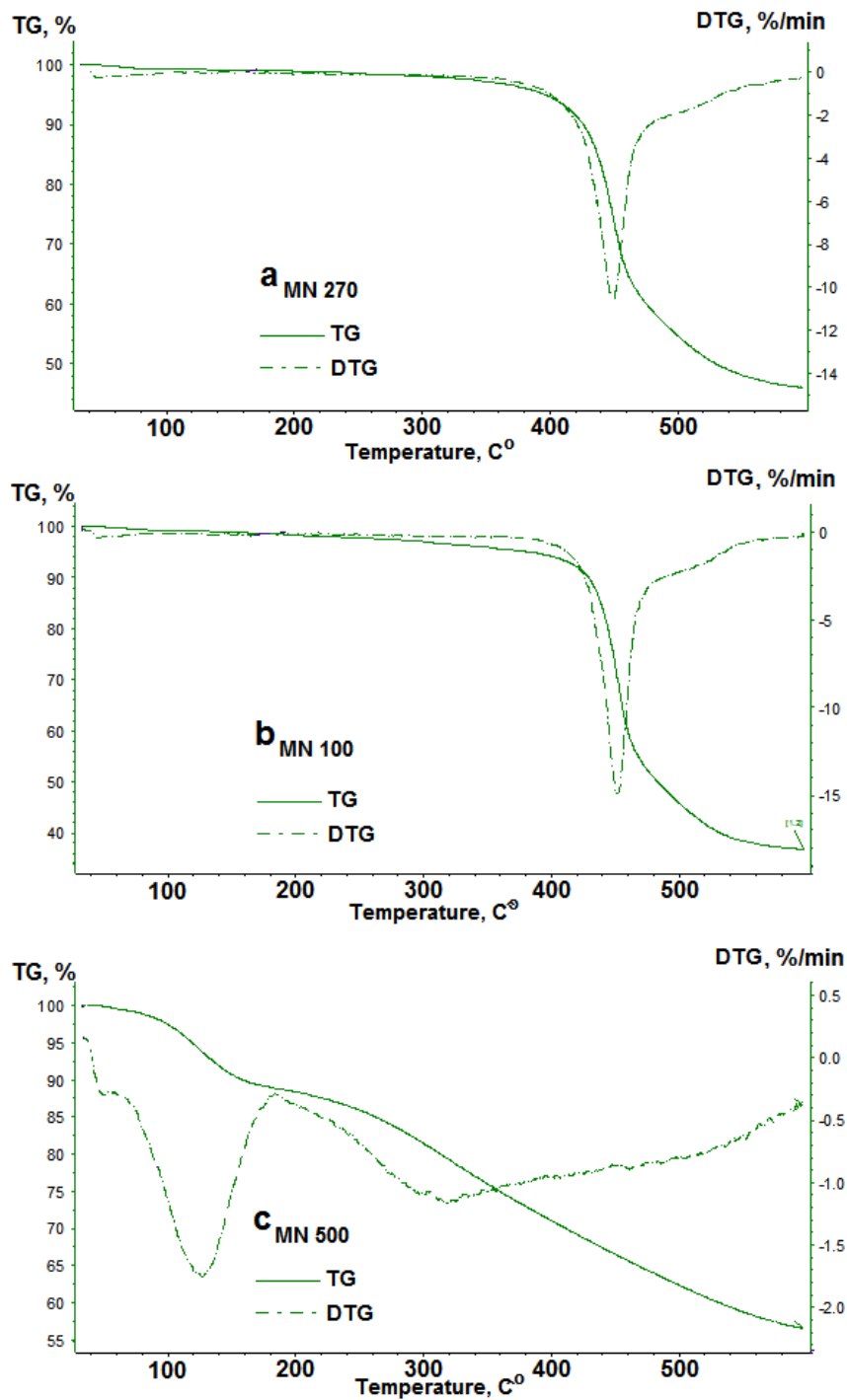


Рисунок 5. Результаты термогравиметрического анализа СПС MN 270 (а), MN 100 (б) и MN500 (в).

Исследования ИК–спектроскопии (Рисунок 6) показали, что полученные спектры (Рисунок 6) находятся в соответствии со спектром сверхсшитого полистирола, представленного в литературных данных [2, 3]. Сравнение ИК–спектров не восстановленного и восстановленного катализаторов еще раз подтверждает стабильность носителя.

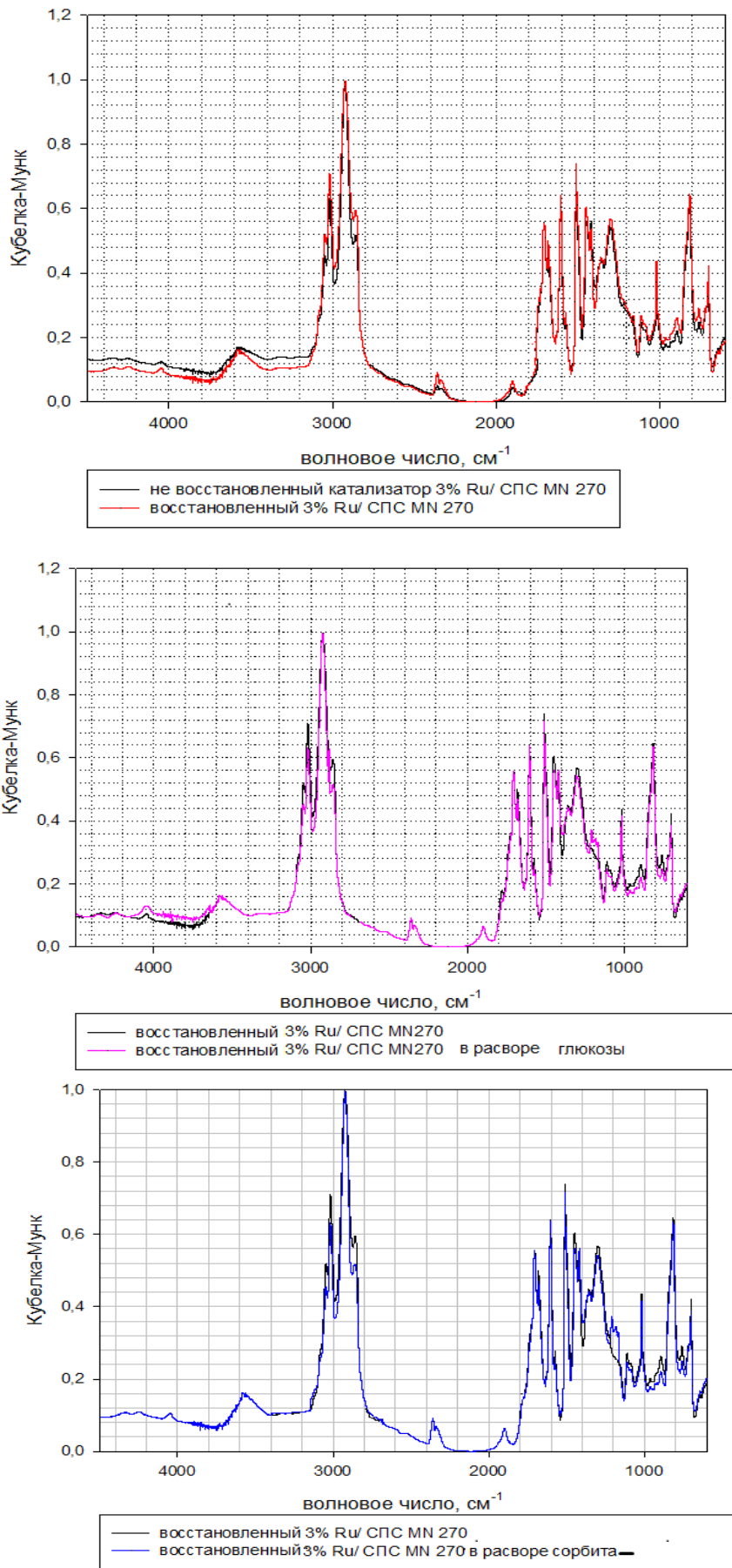


Рисунок 6. ИК-Фурье спектры Ru-содержащего катализатора.

Были проведены исследования используемого катализатора методом рентген фотоэлектронной спектроскопии (Таблица 2).

Таблица 2.

СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ОТРАБОТАННОГО И ВОССТАНОВЛЕННОГО КОМПОЗИТОВ

| Состав поверхности, % ат | | |
|--------------------------|-----------------|--------------|
| | Восстановленный | Отработанный |
| C | 86,8 | 79,4 |
| Ru | 2,8 | 2,3 |
| O | 9,8 | 18,3 |
| Cl | 0,6 | 0 |

На основании анализа продуктов реакции методом жидкофазной хроматографии была предложена схема реакции гидрогенолиза целлюлозы (Рисунок 7).

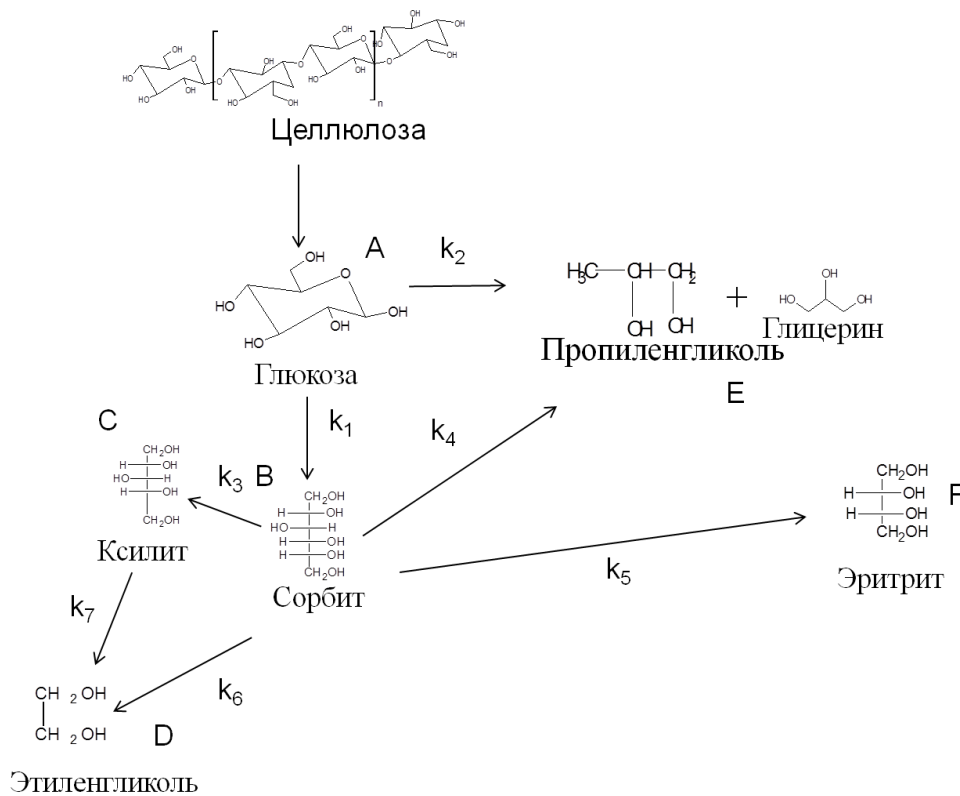


Рисунок 7. Схема реакции гидрогенолиза целлюлозы.

Предварительное изучение механизма процесса показало, что лимитирующей стадией всего процесса является стадия гидрогенолиза глюкозы. Для подбора адекватной кинетической модели, удовлетворительно описывающей экспериментальные данные, были проанализированы различные пути протекания реакции, а также были рассчитаны математические модели. На основании выбранной математической модели были рассчитаны константы скорости реакции гидрогенолиза целлюлозы, представленные в Таблице 3.

Таблица 3

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ДЛЯ РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

| k_1 (моль/моль) $n \times c^{-1}$ | k_2 (моль/моль) $n \times c^{-1}$ | k_3 (моль/моль) $n \times c^{-1}$ | k_4 (моль/моль) $n \times c^{-1}$ | k_5 (моль/моль) $n \times c^{-1}$ | k_6 (моль/моль) $n \times c^{-1}$ | k_7 (моль/моль) $n \times c^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,103 | $2,08 \times 10^{-2}$ | $8,62 \times 10^{-3}$ | $1,88 \times 10^{-3}$ | $1,24 \times 10^{-3}$ | $1,33 \times 10^{-3}$ | $4,13 \times 10^{-2}$ |
| $\sigma = 2,6 \times 10^{-2}$ — среднее квадратичное отклонение экспериментальных данных от расчетных | | | | | | |

Выводы

Были выбраны наиболее оптимальные параметры реакции гидрогенолиза целлюлозы: выбран носитель СПС MN 270 для катализатора, температура 205 °С, парциальное давление водорода 60 бар, время процесса 60 мин, соотношение Ru/целлюлоза 0,042/1 ммоль/г, выбрано процентное содержание металла в композите 3% Ru/СПС. Были проведены физико-химические исследования используемых катализаторов: ик-спектроскопия, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, высокоэффективная жидкостная хроматография, термогравиметрический анализ. Данные исследования подтвердили целесообразность использования выбранного носителя для катализатора, а так же подтвердили стабильность используемого катализатора. А так же на основании проведенных исследований был предложен механизм протекания реакции гидрогенолиза целлюлозы в среде субкритической воды в присутствии композита Ru/СПС MN 270. Подобрана адекватная кинетическая модель для процесса гидрогенолиза целлюлозы. Были проведены эксперименты, подтверждающие стабильность используемого композита. Результаты показали, что после трехкратного использования композита не происходит вымывания активных центров металла.

Работа была выполнена в рамках реализации научно-технических проектов, финансируемых РФФИ (гранты № 15-38-20345), РГНФ (грант 15-13-20015), ФЦП 4 «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (соглашение № 14.586.21.0024).

Список литературы: / References:

1. Yang P., Kobayashi H., Fukuoka A. Recent Developments in the Catalytic Conversion of Cellulose into Valuable Chemicals. Chinese Journal of Catalysis, 2011, v. 32, no. 5, pp. 716–722.
2. Pastukhov A. V., Tsyurupa M. P., Davankov V. A. Hypercrosslinked Polystyrene: A Polymer in a Non-Classical Physical State. Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1999, no. 37, pp. 2324–2333.
3. Buyi L., Su F., Luo H., Liang L., Tan B. Hypercrosslinked microporous polymer networks for effective removal of toxic metal ions from water. Microporous and Mesoporous Materials, 2011, no. 138, pp. 207–214.

*Работа поступила
в редакцию 20.09.2016 г.*

*Принята к публикации
23.09.2016 г.*