

УДК 544.473:66.015

**НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАГНИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИКОЛЕЙ ПУТЕМ КОНВЕРСИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ****NANOSTRUCTURED MAGNETIC CATALYST TO PRODUCE GLYCOLS
BY CONVERSION OF CELLULOSE**

©Синицына П. В.

*Тверской государственной технической университет**г. Тверь, Россия, polinkasinicina@mail.ru*

©Sinitsyna P.

*Tver State Technical University**Tver, Russia, polinkasinicina@mail.ru*

©Манаенков О. В.

*канд. хим. наук**Тверской государственной технической университет**г. Тверь, Россия, ovman@yandex.ru*

©Manaenkov O.

*PhD, Tver State Technical University**Tver, Russia, ovman@yandex.ru*

Аннотация. В рамках данной работы показана эффективность использования рутениевых катализаторов на основе магнитных наночастиц (МНЧ) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$. Полученные результаты, а также возможность отделения катализатора посредством внешнего магнитного поля позволяют говорить о перспективности использования исследуемой каталитической системы в процессе конверсии целлюлозы в гликоли — ценное сырье для химической промышленности.

Abstract. As part of this study demonstrated the efficiency of the use of ruthenium catalysts on the base of magnetic nanoparticles (MNP) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$. The results, as well as the possibility of separation of the catalyst by means of an external magnetic field allow us to speak about the perspectives of the study of the catalytic system in cellulose conversion process in glycol — a valuable raw material for the chemical industry.

Ключевые слова: целлюлоза, гидрогенолиз, этиленгликоль, пропиленгликоль, магнитные наночастицы.

Keywords: cellulose, hydrogenolysis, ethylene glycol, propylene glycol, magnetic nanoparticles.

Магнитные наночастицы (МНЧ) наряду с другими видами наночастиц, являются предметом активного и всестороннего изучения в физике, химии, биологии и медицине [1]. Как и любые другие виды наночастиц, в наноразмерном состоянии они проявляют ряд необычных свойств, связанных с проявлением квантово-размерных эффектов, например: суперпарамагнетизм, большой магнитокалорический эффект, повышенная намагниченность и магнитная анизотропия, которыми можно управлять с помощью внешнего магнита. Важно, что эти свойства проявляются только в присутствии магнитного поля, а при его удалении они исчезают.

Нанокатализаторы, занимая промежуточное положение между гомогенными и гетерогенными катализаторами и обладая высоким соотношением площади поверхности к объему, являются перспективной альтернативой традиционным катализаторам. Существенное повышение каталитической активности, селективности и стабильности может быть реализовано путем варьирования размера, морфологии, формы, состава и электронной структуры таких частиц [2]. МНЧ подвергаются функционализации и служат подложкой для формирования каталитических комплексов, обладающих уникальными каталитическими свойствами за счет большой площади поверхности и, как следствие, увеличенного числа активных центров [3]. За счет легкого отделения от реакционной массы посредством приложенного внешнего магнитного поля катализаторы на основе МНЧ имеют важное преимущество.

Целлюлоза оценивается как один из перспективных видов возобновляемых ресурсов. Вследствие наличия в составе целлюлозы большого количества гидроксильных групп, наиболее «удобным» способом ее конверсии является процесс гидрогенолиза до образования гликолей, таких как этиленгликоль (ЭГ), пропиленгликоль (ПГ). Данные гликоли являются важным сырьем 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) [4].

Целью данной работы является исследование процесса гидрогенолиза микрокристаллической целлюлозы в среде субкритической воды в присутствии Ru-содержащего катализатора на основе магнитных наночастиц оксида железа — 5% Ru-Fe₃O₄-SiO₂, подбор оптимальных условий процесса, обеспечивающих максимальный выход ЭГ и ПГ.

Эксперименты проводили в стальном реакторе высокого давления PARR 4843 (Parr Instrument, США) объемом 50 см³ (Рисунок). В колбу реактора в определенном соотношении загружали микрокристаллическую целлюлозу, катализатор и 30 мл дистиллированной воды. Для удаления воздуха реактор трижды продували водородом под давлением, после чего включали нагрев и перемешивание (≈ 100 об./мин) для предотвращения образования локальных зон перегрева и насыщения поверхности катализатора водородом.

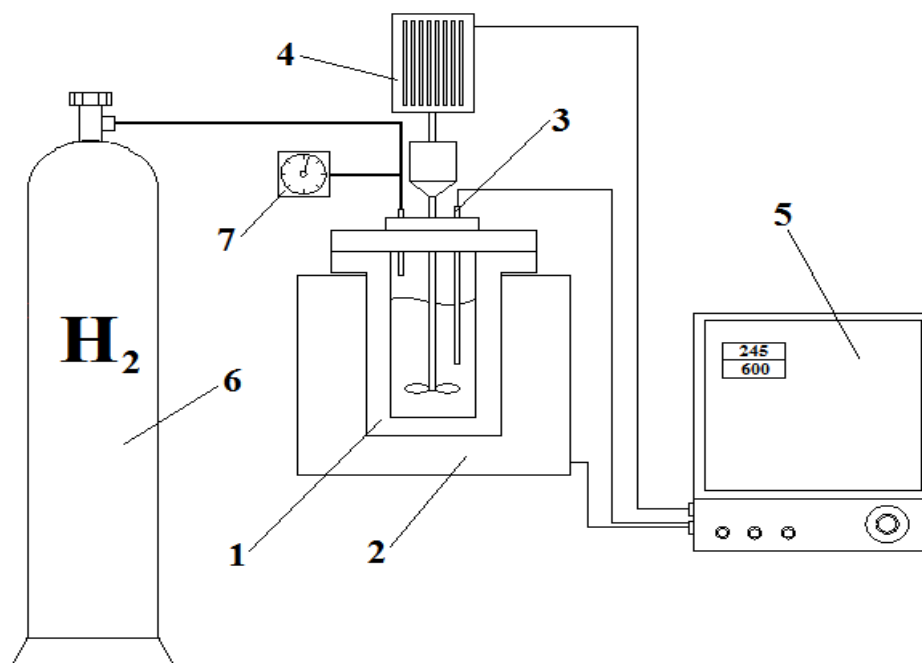


Рисунок. Лабораторная установка для процесса гидролитического гидрирования целлюлозы:

- 1 — реактор высокого давления; 2 — нагреватель; 3 — термопара; 4 — привод мешалки;
- 5 — блок управления; 6 — баллон с водородом; 7 — манометр.

Стабильность катализатора 5% Ru-Fe₃O₄-SiO₂ была проверена в трех последовательных реакциях (Таблица). По окончании каждой реакции, катализатор отделяли от реакционной массы посредством неодимового магнита, добавляли к нему свежую порцию целлюлозы, дистиллированной воды и навеску Ca(OH)₂ в качестве крекирующего агента.

Таблица.

КОНВЕРСИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ (X) И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПО ГЛИКОЛЯМ
ПРИ ПОВТОРНОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КАТАЛИЗАТОРА 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂.

Цикл	X, %	Селективность, %	
		этиленгликоль	пропиленгликоль
1	100	19,1	20,9
2	100	18,8	20,4
3	100	18,7	20,6

Условия реакции: 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂; 0,1167 ммоль Ru на 1 г целлюлозы; 30 мл H₂O; 255 °C; P(H₂) 60 бар; 50 мин; 0,195 ммоль Ca(OH)₂ на 1 моль целлюлозы.

Как видно из полученных результатов, катализатор стабилен в гидротермальных условиях процесса. Во всех трех рабочих циклах конверсия целлюлозы достигла 100%, селективности по ЭГ и ПГ изменялись в пределах погрешности измерений около значений 19% и 20%, соответственно.

Особым преимуществом является легкость отделения катализатора от жидкой фазы катализата внешним магнитным полем, что облегчает его повторное использование. В целом, результаты исследования подтверждают перспективы использования магнитноотделяемых катализаторов в процессах переработки биомассы в сырье для химической и топливной промышленности.

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

Список литературы: / References:

1. Fang C., Zhang M. Multifunctional magnetic nanoparticles for medical imaging applications. J. Mater. Chem, 2009, v. 19, pp. 6258–6266.
2. Medeirosa S. F. et al. Stimuli-responsive magnetic particles for biomedical applications. Intern. J. Pharmaceut, 2011, v. 403, pp. 139–161.
3. Bronstein L. M., Shifrina Z. B. Dendrimers as Encapsulating, Stabilizing, or Directing Agents for Inorganic Nanoparticles. Chem. Rev, 2011, no. 111, pp. 5301–5344.
4. Yue H. et al. Conversion of cellulose. Chemical Society Reviews, 2012, v. 11, pp. 4218–4244.

Работа поступила
в редакцию 15.07.2016 г.

Принята к публикации
18.07.2016 г.