

На правах рукописи



ФИЛАТОВА Анастасия Евгеньевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА
ГИДРОГЕНОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

ТВЕРЬ – 2016

Работа выполнена на кафедре Биотехнологии и химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной технической университет».

Научный руководитель: **Сульман Эсфирь Михайловна**
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой Биотехнологии и химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной технической университет»

Официальные оппоненты: **Кустов Леонид Модестович**
доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией «Разработки и исследования полифункциональных катализаторов» Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Ведущая организация: **Мурзин Дмитрий Юрьевич**
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой промышленной химии и химического инжиниринга, Университет Або Академи, Турку, Финляндия
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Защита состоится «23» июня 2016 г. В 15 часов 00 мин на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.263.02 при ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35, ауд.226.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Володарского, 44а; и на сайте «ТвГУ» <http://dissertations.tversu.ru/>.

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Ученый секретарь совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.263.02,
кандидат химических наук, доцент



М.А. Феофанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы и общая характеристика работы.

Полиспирты C_2 - C_6 являются веществами, крайне востребованными во многих отраслях современных химической, пищевой, парфюмерной, медицинской и топливной промышленности. В частности, гексаолы (сорбит, маннит), пентаолы (ксилит) широко используются в производстве ПАВ, синтетических смол, лаков, олифы, витамина С, пищевых продуктов. Низшие полиспирты (пропиленгликоль, этиленгликоль) являются важнейшим сырьём для производства лекарственных препаратов, жидкого топлива, эмульгаторов, ПАВ, антифризов, смазочных материалов и растворителей, а также для синтеза полиэфирных волокон и смол.

В настоящее время усилия многих научных коллективов сосредоточены на разработке новых, эффективных и экологически безопасных способов получения полиспиртов из растительной биомассы, в первую очередь, из целлюлозы. Огромные природные возобновляемые запасы данного биополимера способны полностью удовлетворить потребности современной промышленности в полиспиртах, что особенно актуально с учётом перспективы постепенного истощения запасов углеводородных ископаемых.

Одностадийный гидрогенолиз целлюлозы до полиспиртов (*one-pot* процесс), в присутствии гетерогенных металлосодержащих композитов известен достаточно давно, однако в литературе практически отсутствуют исследования, направленные на изучение его физико-химических основ. Очевидно, что результаты таких исследований могут способствовать повышению эффективности конверсии целлюлозы, стать фундаментальной основой новых, усовершенствованных технологий переработки целлюлозной биомассы в ценные химикаты. Немаловажным фактором также является эффективность используемого металлосодержащего композита. Результаты многочисленных исследований показывают, что наиболее перспективными являются композиты, содержащие рутений, однако вопрос оптимальной подложки остаётся пока открытым. В данной диссертационной работе для гидрогенолиза целлюлозы предлагается использовать Ru-содержащий композит на основе сверхсшитого полистирола (СПС), демонстрирующий высокую активность в процессах гидрирования и гидрогенолиза.

Вышеперечисленные обстоятельства определяют актуальность исследований, направленных на изучение физико-химических основ процесса гидрогенолиза целлюлозы в среде субкритической воды в присутствии Ru-содержащего композита на основе СПС.

Работа была выполнена в рамках реализации научно-технических проектов, финансируемых РФФИ (гранты № 15-38-20345), РНФ (грант 15-13-20015), ФЦП

«Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (соглашение № 14.586.21.0024).

Цель работы. Работа направлена на исследование физико-химических основ процесса гидрогенолиза микрокристаллической целлюлозы до полиспиртов в среде субкритической воды с использованием рутенийсодержащих композитов на основе сверхсшитого полистирола.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- разработка методики синтеза оптимальных Ru-содержащих композитов на основе полимерной матрицы СПС, обладающих высокой эффективностью в процессе гидрогенолиза целлюлозы;
- разработка методики гидрогенолиза микрокристаллической целлюлозы до полиспиртов в реакторе высокого давления в среде субкритической воды с использованием оптимальных Ru-содержащих композитов;
- исследование влияния параметров процесса на конверсию целлюлозы и селективность по основным продуктам гидрогенолиза и подбор оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход гексаолов;
- проведение физико-химических исследований оптимальных Ru-содержащих композитов, в частности, методами низкотемпературной адсорбции азота, РФЭС, ИК-спектроскопии, ПЭМ и др., определение стабильности композитов в условиях неоднократного использования;
- исследование кинетики процесса гидрогенолиза микрокристаллической целлюлозы в присутствии оптимальных Ru-содержащих композитов;
- предложение гипотезы механизма протекания реакции гидрогенолиза целлюлозы до полиспиртов, подбор адекватной кинетической модели и расчёт её параметров.

Научная новизна и практическая значимость.

Впервые изучены физико-химические основы и кинетические аспекты процесса гидрогенолиза целлюлозы с использованием рутенийсодержащего композита на основе СПС в среде субкритической воды. Изучено влияние таких параметров, как температура, время процесса, парциальное давление водорода, режим перемешивания, тип композита, соотношение Ru/целлюлоза, на конверсию целлюлозы и селективность по основным продуктам. Найдены оптимальные условия проведения процесса.

Изучен механизм протекания процесса гидрогенолиза целлюлозы, а так же подобрана оптимальная кинетическая модель. Научная новизна подтверждается патентом РФ на изобретение “Способ каталитической конверсии целлюлозы в

гекситолы” № 2497800. Практическая значимость научной работы подтверждена присуждением в 2012 г. гранта Фонда Бортника по программе «У.М.Н.И.К.», государственный контракт № 11706р /17152.

Личный вклад автора. Автором лично выполнены все эксперименты, приведенные в диссертации, по изучению физико-химических основ гидрогенолиза целлюлозы. Автор освоил методики и принимал участие в проведении таких методов анализа, как просвечивающая электронная микроскопия, ИК-Фурье спектроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофотоэлектронная спектроскопия.

В постановке задачи, анализе и обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций автор принимал непосредственное участие вместе с научным руководителем. Работа выполнена на кафедре Биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались на следующих конференциях: Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых: Республиканской научно-практической конференции молодых ученых «Наука. Образование. Молодежь» (Алма-Ата, Казахстан, 2012), II Всероссийской научной школе-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (Томск, 2012), Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2013» (Москва, 2013), 6^{ой} Генеральной ассамблее по проекту Polycat (Тверь, 2013), 10^{ом} Конгрессе по прикладному катализу в тонком химическом синтезе SAFC 10 (Турку, Финляндия, 2013), 23^{ей} Конференции Североамериканского Каталитического Общества (Луисвилл, США, 2013), XI Международной конференции EuropaCat XI (Лион, Франция, 2013), XXI Каргинские чтения с международным участием (Тверь, 2014), VI Международная конференция Российского химического общества им. Д.И. Менделеева (Москва, 2014), XII Международная конференция EuropaCat XII (Казань, 2015), VIII Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации» (Зеленоградск, 2015), VI Всероссийская Молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии–2015» (Москва, 2015) и др.

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 41 печатная работа, в том числе 19 статей, 8 из которых в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 21 тезис конференций и получен патент РФ на изобретение “Способ каталитической конверсии целлюлозы в гекситолы” № 2497800.

Структура и объем диссертации

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы. Общий объем работы 126 страниц. В диссертации 19 таблиц, 42 рисунка и 24 формулы. Список литературы включает наименования работ отечественных и зарубежных авторов (113).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность работы, научная новизна и практическая значимость.

В первой главе «Литературный обзор» проведен анализ существующих способов переработки целлюлозы в различные промышленно значимые химические вещества. Особое внимание уделено реакционным средам и каталитическим контактам, используемым в настоящее время для проведения реакции гидролитического гидрирования целлюлозы в полиспирты. Проанализированы работы посвященные кинетике исследуемого процесса. Сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе “Методы и методики” представлена методика синтеза рутениевых композитов, полученных путем пропитки СПС раствором гидроксихлорида рутения ($\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$) с последующим восстановлением водородом. Приведены экспериментальная установка, включающая реактор высокого давления PARR 4843 и разработанная методика проведения процесса гидрогенолиза микрокристаллической целлюлозы. Представлены методы для анализа жидкой и газовой фаз, а именно высокоэффективной жидкостной хроматографии, газовой хроматографии, хроматомасс-спектрометрии. Изложены физико-химические методы, использующиеся для исследования Ru-содержащих композитов: рентгенофлуоресцентного анализа, низкотемпературной адсорбции азота, термогравиметрии, рентгенофотоэлектронной спектроскопии, ИК-Фурье спектроскопии. Приведены характеристики использованного в диссертационной работе сырья и материалов.

Третья глава посвящена исследованию физико-химических основ гидрогенолиза целлюлозы в полиспирты в субкритической воде. В ходе диссертационного исследования была проведена оценка влияния на процесс гидрогенолиза целлюлозы следующих параметров: температуры процесса, парциального давления водорода, времени проведения процесса, режима перемешивания, содержания рутения в композите, соотношения Ru/целлюлоза.

Эффективность гидрогенолиза целлюлозы оценивалась по значениям её конверсии и селективности по основным продуктам (сорбиту, манниту, ксилиту, пропиленгликолю, этиленгликолю, глицерину). Для исследования физико-

химических особенностей данного процесса были проведены эксперименты и по гидрогенолизу основных продуктов при аналогичных условиях.

Для изучения влияния температуры на процесс гидрогенолиза целлюлозы эксперименты проводили в диапазоне температур от 448 до 507 К. Было показано, что зависимость конверсии целлюлозы от температуры имеет линейный характер (рисунок 1).

В интервале температур от 448 до 478 К селективность по гексаолам увеличивается и достигает 43.5 % по сорбиту, затем в интервале температур от 478 К до 508 К селективность снижается до 23.7 %. Это обусловлено увеличением скорости гидрогенолиза с образованием низших полиолов. Наибольшее значение селективности по гексаолам (43.5 % по сорбиту и 3.7 % по манниту) было получено

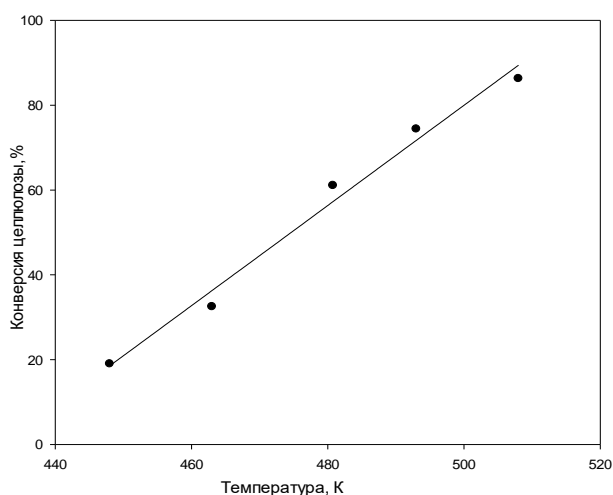


Рисунок 1 – Зависимость конверсии целлюлозы от температуры: 60 МПа H_2 , 30 мл воды, 600 об/мин, 5 мин, 3 % Ru/СПС MN 270; соотношение 0.042/1 (ммоль Ru /на 1 г целлюлозы).

составила 64 %, а селективность по сорбиту 43.5 % (таблица 1). При более низком давлении конверсия и селективность составляют 39.6% и 22.1% соответственно. С увеличением парциального давления водорода свыше 6-ти МПа конверсия целлюлозы уменьшается и при 12 МПа она принимает минимальное значение 39 %. По-видимому, это обусловлено тем, что при высоком давлении поры рутенийсодержащего композита в основном занимают молекулы газа, закрывая тем самым активные центры для субстрата. Селективность по сорбиту также снижается с повышением парциального давления и при 12 МПа составляет 23.3 %.

при температуре процесса 478 К. Изменение величины парциального давления сильно влияет на количество водорода присутствующего во время проведения процесса в жидкой фазе, а так же на степень его адсорбции на поверхности рутенийсодержащего композита. Давление варьировалось в интервале от 4 до 12 МПа. Из полученных результатов, видно, что оптимальным значением для проведения гидрогенолиза целлюлозы является давление равное 6 МПа, при этом конверсия

Таблица 1 – Зависимость конверсии целлюлозы (X) и селективности по основным продуктам от парциального давления водорода

| Давление, МПа | X, % | Селективность, % | | | | | | | | | |
|---------------|------|------------------|-----|-------|------|-----|-----|-----|------|-------|-----|
| | | С | М | 1.4-С | К | Э | Г | ПГ | ЭГ | Метан | н/п |
| 4 | 39.6 | 22.1 | 5.7 | 9.8 | 10.6 | 4.9 | 7.5 | 9.7 | 9.9 | 10.9 | 8.9 |
| 6 | 64 | 43.5 | 3.7 | 5.5 | 8.4 | 3.2 | 5.5 | 4.4 | 9.3 | 8.0 | 8.5 |
| 8 | 49 | 41.6 | 5.7 | 3.5 | 8.3 | 4.1 | 5.0 | 5.5 | 9.2 | 8.1 | 9.0 |
| 10 | 41.9 | 35 | 6 | 4.3 | 9.2 | 5.3 | 5.6 | 6.2 | 9.7 | 9.2 | 9.5 |
| 12 | 39 | 23.3 | 6.1 | 6.5 | 9.8 | 5.5 | 7.3 | 8.8 | 10.2 | 12.7 | 9.8 |

* 478 К, 30 мл воды, 60 мин, 3 % Ru/СПС MN 270; соотношение 0.042/1 (ммоль Ru /на 1 г целлюлозы), 600 мин⁻¹; С– сорбит, М– маннит, 1.4-С – 1.4-сорбитан, К – ксилит, Э – эритрит, Г – глицерол, ПГ – пропиленгликоль, ЭГ – этиленгликоль.

При подборе оптимального времени процесса гидрогенолиза целлюлозы необходимо учитывать то, что при нагреве реакционной смеси до рабочей температуры уже проходит процесс гидролиза целлюлозы до глюкозы и ее гидрирование до сорбита. Для исследования влияния времени на процесс конверсии целлюлозы был проведен ряд экспериментов с разной длительностью: 0, 10, 30, 60, 90 и 120 мин. Полученные данные представлены в таблице 2. Время 0 минут соответствует началу процесса после нагрева до оптимальной температуры.

Результаты показывают, что с увеличением времени реакции конверсия и селективность возрастают и достигают максимальных значений (64% и 43.5% соответственно) при 60-ти минутах. Более длительное проведение процесса (> 60 минут) приводит к снижению селективности по сорбиту и увеличению количества других продуктов реакции (таблица 2).

Таблица 2 – Зависимость конверсии целлюлозы и селективности по основным продуктам от времени процесса.

| Время, мин | X, % | Селективность, % | | | | | | | | |
|------------|------|------------------|-----|-------|-----|-----|-----|-----|------|-------|
| | | С | М | 1.4-С | К | Э | Г | ПГ | ЭГ | Метан |
| 0 | 41.3 | 32.8 | 4.9 | 5.3 | 9.4 | 2.8 | 7.5 | 6.6 | 10.9 | 12 |
| 10 | 53.5 | 37.6 | 4.1 | 6.3 | 8.5 | 3.8 | 7.1 | 6.2 | 10.2 | 8.9 |
| 30 | 57.6 | 42.7 | 4.4 | 6.5 | 8.2 | 2.9 | 4.3 | 4.2 | 8.8 | 9.7 |
| 60 | 64 | 43.5 | 3.7 | 5.5 | 8.4 | 3.2 | 5.5 | 4.4 | 9.3 | 8.0 |
| 90 | 61 | 38.7 | 3.3 | 5.7 | 8.9 | 3.8 | 6.8 | 5.4 | 9.8 | 8.4 |
| 120 | 68.7 | 33.0 | 3.2 | 6.7 | 9.8 | 3.9 | 7.6 | 6.3 | 11.1 | 9.0 |

* 478 К, 30 мл воды, 600 мин⁻¹, pH₂=6 МПа, 3 % Ru/СПС MN 270; соотношение 0.042/1 (ммоль Ru /на 1 г целлюлозы), С– сорбит, М– маннит, 1.4-С – 1.4-сорбитан, К – ксилит, Э – эритрит, Г – глицерол, ПГ – пропиленгликоль, ЭГ – этиленгликоль.

При подборе оптимального содержания рутения были проведены эксперименты с композитами, содержащими 0,5, 1, 2 и 3 % Ru. С уменьшением содержания металла в композите происходило снижение селективности по сорбиту в процессе гидрогенолиза целлюлозы. Выбрано оптимальное содержание рутения в композите равное 3 % (таблица 3)

Эксперименты без использования композита показали, что в данном случае конверсия целлюлозы уменьшается до 49,6 %, а селективность по гексаолам значительно падает и не превышает 1 %. Такие значения конверсии и селективности указывают на то, что в присутствии рутенийсодержащего композита целлюлоза подвергается гидрогенолизу, а без композита, только гидролизу.

Таблица 3 – Зависимость конверсии целлюлозы и селективности по сорбиту от содержания металла в композите

| Содержание Ru в композите, % | Конверсия целлюлозы, % | Селективность по сорбиту, % |
|--|------------------------|-----------------------------|
| 5 | 68.3 | 34.5 |
| 3 | 64.0 | 43.5 |
| 2 | 64.2 | 41.1 |
| 1 | 66.3 | 38.8 |
| 0.5 | 55.1 | 8.8 |
| Без композита | 49.7 | 0.8 |
| 478 К, 6 МПа Н ₂ , 30 мл воды, 0.042 ммоль Ru на 1 г целлюлозы, 60 мин, 600 мин ⁻¹ | | |

Для исследования влияния типа носителя активной фазы были проведены эксперименты с различными видами СПС: MN 270 без функциональных групп, MN 100 с аминогруппами и MN 500, содержащий сульфогруппы. Наибольшую селективность по сорбиту (43,5% при конверсии 64,0%) позволяет получить композит на основе СПС MN 270. В свою очередь композит на основе СПС MN 500 проявляет низкую селективность (1,3% при конверсии 60,7%), что, вероятно, обусловлено отравлением композита серой. Применение композита на основе СПС MN 100 позволяет получить селективность по сорбиту не более 10,2 %, при этом конверсия составляет 64,6 %. Сравнение 3 % Ru/СПС MN 270 с композитом Ru/C 3% (J. Matthey, Materials Technology, U.K.) показало, что промышленный образец проявляет более низкую селективность по сорбиту (19,6% при конверсии 65,9%).

Соотношение количества рутения и субстрата варьировали в интервале значений от 0,021/1 до 0,084/1 (ммоль Ru /на 1 г целлюлозы). Наиболее оптимальным соотношением является 0,042/1, обеспечивая селективность по сорбиту 43,5% при

конверсии целлюлозы 64.0%. При соотношении 0.084/1 значительно уменьшается выход гексаолов (до 2.6% при конверсии целлюлозы 65.2%) и соответственно увеличивается количество образования сопутствующих продуктов (пентаолов, тетраолов и низших полиолов). Анализ продуктов реакции показал, что с уменьшением значения соотношения до 0.021/1 обнаруживаются продукты деструкции глюкозы и селективность по сорбиту составляет 13.2% при конверсии целлюлозы 63.2%. Это, вероятно, обусловлено недостаточным количеством используемого рутенийсодержащего композита.

Исследование стабильности композита 3 % Ru/СПС MN 270 показало, что после пятикратного использования в процессе гидрогенолиза целлюлозы активность и селективность практически не изменяются. Методом рентгенфлуоресцентного анализа было установлено, что после пятикратного использования 3 % Ru/СПС MN 270 количество содержащегося в нем рутения не изменилось, то есть вымывания активной фазы композита не происходит.

Исследования композитов с помощью ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием проводили в диапазоне 4500-600 см⁻¹, позволяющие оценить адсорбцию глюкозы и сорбита на рутенийсодержащем композите. Изучали восстановленный и не восстановленный водородом образцы 3 % Ru/СПС MN 270.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что условия восстановления композитов не оказывают влияния на адсорбцию реагентов и адсорбция глюкозы незначительна.

Было проведено исследование используемых композитов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Математическое моделирование 3d подуровня рутения показало, что для исследуемых образцов основные состояния рутения - RuO₂·nH₂O и RuO₂. При этом, количество RuO₂ увеличивается для композита, отработанного в процессе гидрогенолиза целлюлозы, что вероятно, обусловлено удалением кристаллизационной воды из кристаллогидрата оксида рутения.

Одним из немаловажных свойств композитов является величина площади удельной поверхности и пористости. Расчет этих величины используемого композита, был проведен по данным изотерм адсорбции-десорбции (таблица 4). Как видно из данных таблицы 4, площадь удельной поверхности исходного СПС MN 270 больше, чем 3 % Ru/СПС MN 270. Это обусловлено формированием рутенийсодержащих частиц в порах полимерной матрицы.

Таблица 4 – Удельная площадь поверхности используемых композитов

| № | Образец | Удельная площадь поверхности | | |
|---|-------------------|------------------------------|--|--|
| | | Модель Ленгмюра | Модель БЭТ | t-график |
| | | $S_L, \text{ м}^2/\text{г}$ | $S_{\text{ВЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$ | $S_t, \text{ м}^2/\text{г}$ |
| 1 | СПС MN 270 | 1362.0 | 1255.0 | 252.0 ¹⁾ , 1036.0 ²⁾ 1288.0 ³⁾ |
| 2 | 3 % Ru/СПС MN 270 | 921.4 | 839.1 | 157.5 ¹⁾ , 699.2 ²⁾ 840.0 ³⁾ |

¹⁾ – удельная площадь поверхность по расчету модели t-график; ²⁾ – удельная площадь поверхности микропор; ³⁾ – общая удельная площадь поверхности; S_L - удельная площадь поверхности (модель Ленгмюра); $S_{\text{ВЭТ}}$ – удельная площадь поверхности (модель БЭТ); t – удельная площадь поверхности (t-график).

При обработке полученных данных с использованием модели БЭТ было получено абсолютное распределение пор в зависимости от их диаметра (рисунок 2). Из полученных данных видно, что в случае исходного образца СПС MN 270 наибольший вклад в общий объем пор вносят поры диаметром 4 нм. Вероятно, что формирование рутенийсодержащих частиц происходит именно в этих порах, т.к. средний диаметр частиц составляет 1.4 ± 0.3 нм по данным ПЭМ.

Проведен термогравиметрический анализ СПС MN 270, MN 100, MN 500.

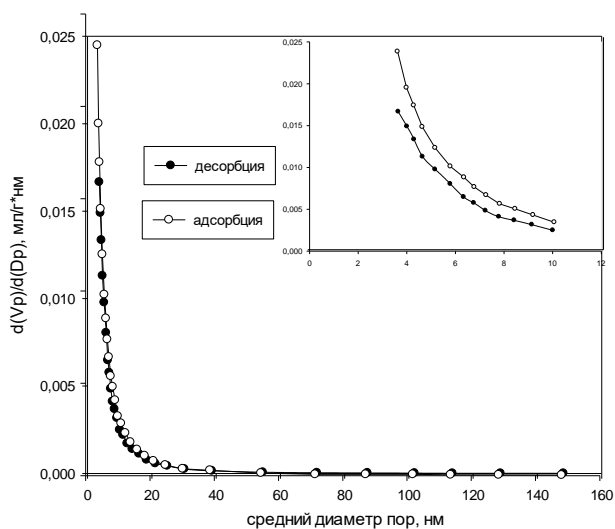


Рисунок 2 - Распределение объема пор в зависимости от их размера для образца СПС MN 270

Интенсивное, многостадийное, связанное, вероятно с разрывом метиленовых сшивок разрушение СПС MN 270 начинается при температуре около 723 К. Этой температуре соответствует максимальная скорость потери массы полимера – 10 %/мин. Итоговая потеря массы составила приблизительно 55 %. Эти факты говорят о возможности восстановления газообразным водородом рутенийсодержащего композита на основе СПС MN 270 при температуре 573 К.

Похожая картина наблюдается в случае СПС MN 100. Интенсивное разрушение полимера также начинается при температуре 723 К. Максимальная скорость потери массы в данном случае больше и составляет 15 %/мин. Разрушение СПС MN 100

происходит быстрее и связано, по всей видимости, с удалением NH_2 -групп. Итоговая потеря массы составила 45 %.

СПС MN 500 характеризуется наименьшей термоустойчивостью. При нагревании происходит быстрая и постоянная потеря массы полимера. Деструкция начинается уже при температуре < 373 К. В диапазоне $373 - 523$ К происходит десульфирование полимера и дальнейшее разрушение SO_3H -групп при > 523 К. Итоговая потеря массы была максимальной по сравнению с остальными образцами и составила примерно 58 %. Эти факты говорят о невозможности использования композитов на основе сульфированного СПС в процессе гидрогенолиза целлюлозы.

Для выдвижения гипотезы механизма гидролитического гидрирования учитывался тот факт, что процесс проходит в две стадии: гидролиза целлюлозы до глюкозы и ее последующего гидрогенолиза до полиолов. Экспериментально было показано, что лимитирующей стадией всего процесса является гидрогенолиз глюкозы и изучалась кинетика именно этой стадии.

Для изучения кинетики процесса гидрогенолиза глюкозы были проведены эксперименты с варьированием следующих параметров: время реакции, парциальное давление водорода и температура. Построена зависимость $\ln k$ от $\ln P$ (рисунок 3) и рассчитан порядок реакции по водороду равный 0.028. Таким образом, можно принять, что порядок по водороду псевдонулевой. Такой порядок реакции говорит, о том, что парциальное давление водорода не влияет на протекание процесса гидрогенолиза глюкозы. Это обусловлено избыточным количеством водорода, присутствующим в реакции.

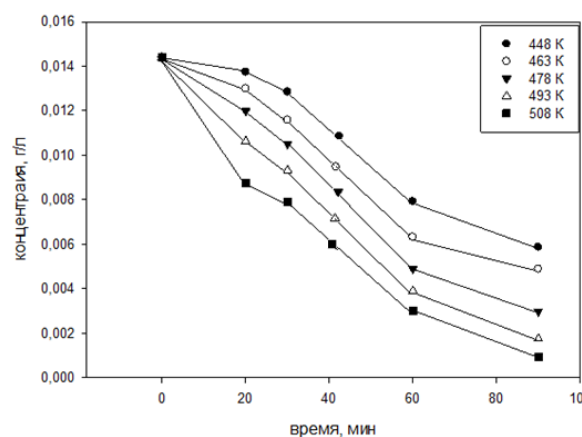
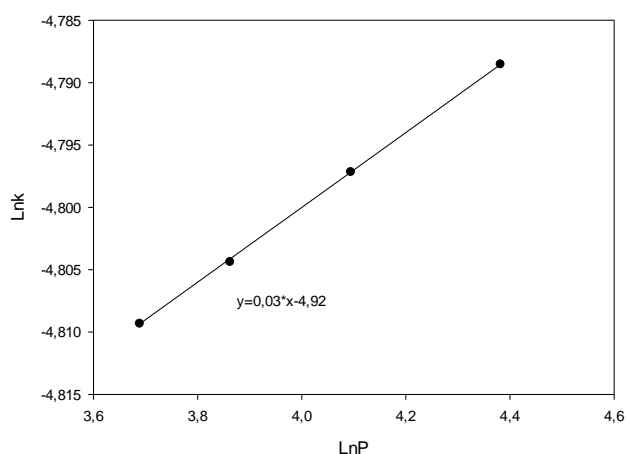


Рисунок 4 – Зависимость

Рисунок 3 - Зависимость $\ln k$ от $\ln P$ при варьировании давления

изменения концентрации глюкозы от времени процесса при различных температурах

Получены кинетические зависимости изменения концентрации глюкозы от времени при различных температурах процесса гидрогенолиза глюкозы (рисунок 5). Как видно из представленных зависимостей, процесс гидрогенолиза глюкозы проходит наиболее интенсивно при температуре 508 К. Для оценки изменения скорости расходования субстрата была выбрана степень конверсии глюкозы на момент времени в 300 с. На основании представленных данных была рассчитана кажущаяся энергия активации равная 45 ± 5 кДж/(моль·К).

Для подбора кинетической модели, удовлетворительно описывающей экспериментальные данные, были проанализированы различные пути протекания реакции. Дополнительно исследовались процессы гидрогенолиза чистых веществ: сорбита, ксилита, эритрита, этиленгликоля, глицерина и пропиленгликоля. На основе экспериментальных данных были предложены возможные пути превращений и схема гидрогенолиза целлюлозы (рисунок 5).

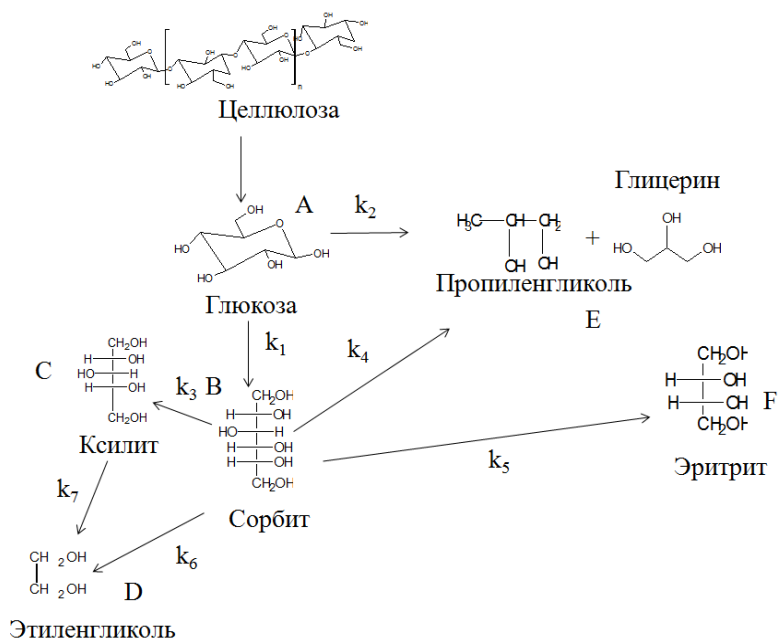


Рисунок 5 - Схема гидрогенолиза целлюлозы на рутенийсодержащих композитах.

Формальное кинетическое описание схемы процесса, представленной на рисунке 5, приводит к системе уравнений (1-6):

$$W_A = \frac{-K_1[A] - K_2[A]}{Z} \quad (1)$$

$$W_B = \frac{K_1[A] - K_3[B] - K_4[B] - K_5[B] - K_6[B]}{Z} \quad (2)$$

$$W_C = \frac{K_3[B] - K_7[C]}{Z} \quad (3)$$

$$W_D = \frac{K_6[B] + K_7[C]}{Z} \quad (4)$$

$$W_E = \frac{K_2[A] + K_4[B]}{Z} \quad (5)$$

$$W_F = \frac{K_3[B]}{Z} \quad (6)$$

где W_i - скорость реакции гидрогенолиза при единичной начальной концентрации субстрата $C_0 = 1$ моль/л и единичной концентрации компонента $C_k = 1$ моль/л, Z – знаменатель кинетического уравнения, отражающий адсорбцию реагентов на твердой фазе

Варьируя правые части уравнений (знаменатели), было составлено несколько математических моделей, представленных в диссертации (таблица 3.8 диссертации). Решение обратной задачи и проверка адекватности уравнений модели проводилось явным интегральным методом.

Кинетическая модель, наилучшим образом описывающая экспериментальные данные предполагает отсутствие адсорбционных (или координационных) взаимодействий. Таким образом, можно предположить, что на поверхности композита при протекании реакции гидрогенолиза глюкозы не происходит адсорбции субстрата, что подтверждается результатами ИК-спектроскопического исследования.

Таблица 5 - Кинетические параметры гидрогенолиза глюкозы

| Температура, К | K (моль/моль) ⁿ ·с ⁻¹ | $E_{каж.}$ кДж/моль | K_0 |
|------------------------------|---|---------------------|----------------------|
| 478 | 0.102713 | 45±5 | 8.92·10 ⁶ |
| *478 | 0.103125 | 45±5 | 8.67·10 ⁶ |
| *-расчетные данные по модели | | | |

Для вычисления параметров уравнения Аррениуса были рассчитаны кинетические параметры гидрогенолиза глюкозы. Расчеты были проведены для различных температур на основании

выбранной модели и экспериментальных данных. Константа скорости (K , (моль/моль)ⁿ·с⁻¹), предэкспоненциальный множитель (K_0) и кажущаяся энергия активации ($E_{каж.}$ кДж/моль), рассчитанные на основании температурной зависимости, совпадают с результатами решения обратной задачи, что еще раз подтверждает правильность выбора кинетической модели (таблица 5).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана методика синтеза Ru-содержащего композита для процесса гидрогенолиза целлюлозы до полиспиртов на основе нефункционализированного СПС марки MN 270.

2. Разработана методика гидрогенолиза целлюлозы в реакторе высокого давления в условиях субкритической воды в присутствии оптимального композита - 3 % Ru/СПС MN 270.

3. Исследовано влияние параметров процесса гидрогенолиза целлюлозы на селективность по основным продуктам – сорбиту, манниту, ксилиту, эритриту, глицеролу, этилен- и пропиленгликолю. Определены оптимальные условия, обеспечивающие максимальную селективность по гексаолам: температура 478 К, парциальное давление водорода 6 МПа, время процесса 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 %.

4. Исследована кинетика процесса гидрогенолиза целлюлозы в субкритической воде. Сформулирована гипотеза механизма протекания реакции гидрогенолиза целлюлозы в среде субкритической воды в присутствии композита 3 % Ru/СПС MN 270.

5. Подобрана адекватная кинетическая модель процесса гидрогенолиза целлюлозы. Рассчитаны кинетические параметры для подобранной модели: энергия активации $E_{\text{каж}} = 45$ кДж/моль, предэкспоненциальный множитель $K_0 = 8.92 \cdot 10^6$, константа скорости реакции $K = 0.102713$ (моль/моль)·с⁻¹. На основании экспериментальных данных был определен порядок реакции по водороду близкий к 0. Физико-химические исследования, проведенные в диссертационной работе подтвердили обоснованность предложенного механизма реакции.

6. Проведены физико-химические исследования оптимального рутенийсодержащего композита. В частности, было показано, что используемый композит обладает развитой удельной площадью поверхности (840 м²/г), узким распределением пор по размерам, а также характеризуется малыми размерами частиц активной фазы. Определен состав поверхности используемых композитов. Показана стабильность рутенийсодержащего композита – его пятикратное использование в реакции гидрогенолиза не привело к изменению активности.

7. По результатам проведенных исследований получен патент РФ на изобретение “Способ каталитической конверсии целлюлозы в гекситолы” № 2497800.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах рекомендованных ВАК РФ

1. Филатова А.Е., Сульман Э.М., Матвеева В.Г., Манаенков О.В., Кислица О.В., Долуда В.Ю., Сидоров А.И. Конверсия целлюлозы в многоатомные спирты в

субкритической воде. «Сверхкритические флюиды: Теория и Практика». Том 10. № 3. 2015. С. 16-25.

2. Филатова А.Е., Макеева О.Ю., Манаенков О.В., Кислица О.В., Долуда В.Ю., Сидоров А.И., Матвеева В.Г., Сульман Э.М. Ru-содержащие катализаторы на полимерной основе для конверсии целлюлозы в полиолы. Катализ в промышленности. 2014. № 2. С. 65 – 72.

3. A.E. Filatova, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, O. V. Manaenkov, O.Yu. Makeeva, O.V. Kislitza, A. I. Sidorov, V.Yu. Doluda, M.G. Sulman Ru-Containing Polymeric Catalysts for Cellulose Conversion to Polyols. Topics in Catalysis. 2014. Volume 57. Issue 17 – 20. P. 1476 – 1482.

4. Филатова А.Е., Макеева О.Ю., Манаенков О.В., Сульман М.Г., Сидоров А.И., Матвеева В.Г. Способ переработки целлюлозы в сырье для химической и топливной промышленности. Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2013. Выпуск 15. С. 152 – 161.

5. Филатова А.Е., Макеева О.Ю., Манаенков О.В., Сульман М.Г., Сидоров А.И., Быков А.В., Матвеева В.Г., Григорьев М.Е., Сульман Э.М. Катализаторы на основе сверхсшитого полистирола для процесса конверсии целлюлозы в полиолы. Научно-технический вестник Поволжья. 2012. № 6. С. 54 – 58.

6. Филатова А.Е., Макеева О.Ю., Манаенков О.В., Сульман М.Г., Сульман Э.М., Торозова А.С., Кислица О.В. Конверсия целлюлозы в среде субкритической воды в присутствии гетерогенных катализаторов гидрирования. Научно-технический вестник Поволжья. 2012. № 5. С. 59 – 63.

7. Филатова А.Е., Кислица О.В., Манаенков О.В., Матвеева В.Г., Долуда В.Ю., Сульман Э.М., Сидоров А.И., Шумилов В.В., Лебедева М.Б., Ребров Е.В. Гидролитическое гидрирование целлюлозы с использованием полимерных катализаторов. Научно-технический вестник Поволжья. 2015. № 5. С. 67 – 69.

8. Филатова А.Е., Макеева О.Ю., Манаенков О.В., Долуда В.Ю., Сульман Э.М., Сидоров А.И. Новый тип Ru-содержащего катализатора для процесса гидролитического гидрирования целлюлозы. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 8. С. 97 – 101.

*Основные работы, опубликованные в центральной печати, материалах
общероссийских и международных конференций.*

9. Филатова А.Е., Сульман Э.М., Матвеева В.Г., Манаенков О.В., Кислица О.В., Долуда В.Ю., Сидоров А.И. Гидролитическое гидрирование целлюлозы в среде субкритической воды. «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации»: тезисы докл. VIII науч.-практич. конф. с междунар.

участием (Зеленоградск, Калининградская обл., 14-19 сентября 2015 г.). – УД-7. – 3 стр.

10. Филатова А.Е., Манаенков О.В., Макеева О.Ю., Цуркан И.И. Гидрогенолиз целлюлозы в горячей воде под давлением с использованием Ru-содержащего полимерного катализатора. Сборник научных трудов магистрантов и аспирантов. Выпуск 2-й. Тверь: ТвГТУ, 2012. С. 96 – 99.

11. Филатова А.Е., Манаенков О.В., Макеева О.Ю., Цуркан И.И., Цуркан Г.Г., Сульман Э.М. Каталитическая конверсия целлюлозы в полиолы с использованием Ru-содержащего полимерного катализатора. Катализ: от науки к промышленности: сборник трудов II Всероссийской научной школы-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» / Томский государственный университет. – Томск: Изд-во «Иван Федоров», 2012. С. 172-174.

12. Филатова А.Е., Манаенков О. В., Макеева О.Ю., Цуркан И.И., Цуркан Г.Г. Прямая конверсия целлюлозы в полиолы с использованием катализаторов на основе сверхсшитого полистирола. Сборник научных трудов магистрантов и аспирантов. Выпуск 3-й. Тверь: ТвГТУ, 2013. С. 90 – 93.

13. Филатова А.Е., Кислица О.В., Манаенков О. В., Макеева О.Ю., Сульман М.Г., Сидоров А.И., Матвеева В.Г. Экологически чистый способ переработки целлюлозы в сырьё для химической и топливной промышленности. Экология и жизнь: сборник статей XXIV Международной научно-практической конференции. – Пенза: Приволжский Дом знаний, 2013. – С. 85 – 87.

14. Filatova A.E., Sulman E.M., Matveeva V.G., Manaenkov O. V., Kislitsa O.V., Doluda V.Yu., Sidorov A.I., Sulman M.G. Hydrolytic hydrogenation of cellulose in subcritical water. European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP), 21-24 October 2015, Athens, Greece. Conference program and Book of Abstracts. C2-11. P. 118.

15. Филатова А.Е., Манаенков О. В., Кислица О.В., Гидролитическое гидрирование целлюлозы с использованием высокоэффективных катализаторов на основе сверхсшитого полистирола. Полифункциональные химические материалы и технологии: Материалы Международной научной конференции. 21–22 мая 2015 г. / под ред. Ю.Г. Слижова. – Томск: Издательский Дом ТГУ, 2015. – Том 3. С. 66 – 69.

16. Филатова А.Е., Гаврилова А.С., Манаенков О. В. Исследование влияния ультразвукового воздействия на микрокристаллическую целлюлозу. Вестник Тверского государственного технического университета: научный журнал. Тверь: Тверской государственный технический университет, 2015. № 1 (27). С. 60 – 66.

17. Filatova A.E., Matveeva V.G., Manaenkov O. V., Sulman E.M., Kislitsa O.V., Sidorov A.I., Doluda V.Yu., Sulman M.G. Cellulose hydrolytic hydrogenation in subcritical

water with the use of the new type of the catalysts. WSEAS TRANSACTIONS on BIOLOGY and BIOMEDICINE, Volume 12, 2015. P. 51- 61.

18. Filatova A.E., Matveeva V.G., Sulman E.M., Manaenkov O. V., Kislitza O.V., Sidorov A.I., Doluda V.Yu., Sulman M.G. Cellulose conversion to polyols with Ru-containing polymeric catalysts. Recent Advances in Environment, Ecosystems and Development: proceedings of the 13th International Conference on Environment, Ecosystems and Development (EED'15) (Kuala Lumpur, Malaysia, April 23-25, 2015). – P. 108-114.

19. Filatova A.E., Makeeva O.Yu., Kislitza O.V., Doluda V.Yu., Sidorov A.I., Matveeva V.G., Sulman E.M. Ru-containing catalysts on polymer supports for converting cellulose into polyols. Catalysis in Industry. 2014. 6 (2). P. 150 – 157.

Патент

20. Патент РФ на изобретение № 2497800, МПК C07C31/26, C07H3/06, C07C29/70, B01J23/46. Способ каталитической конверсии целлюлозы в гекситолы. Филатова А.Е., Макеева О.Ю., Манаенков О.В., Сульман Э.М., Сульман М.Г., Сидоров А.И., Цуркан И.И., Цуркан Г.Г., Кислица О.В. - № 2012143179/04; заявл. 09.10.2012; опубл. 10.11.2013 Бюл. № 31.