

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный технический университет»**

На правах рукописи



Раткевич Екатерина Алексеевна

**Магнитный катализатор для конверсии
растительных полисахаридов в полиолы**

1.4.14. Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Тверь - 2022

Работа выполнена на кафедре биотехнологии, химии и стандартизации
ФГБОУ ВО "Тверской государственный технический университет"

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Манаенков Олег Викторович,
доцент кафедры биотехнологии, химии и
стандартизации ФГБОУ ВО "Тверской
государственный технический университет"

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент
Чередниченко Александр Генрихович,
заведующий кафедрой физической и
коллоидной химии ФГАОУ ВО "Российский
университет дружбы народов"

кандидат химических наук, доцент
Голубина Елена Владимировна,
доцент кафедры физической химии
ФГБОУ ВО "Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова"

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки "Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского
отделения Российской академии наук»"

Защита состоится 17 ноября 2022 года в _____ на заседании диссертационного совета
РХТУ.2.6.01 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И.
Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., 9) в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте
https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.01
к.х.н.



М.С. Воронов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Многоатомные спирты являются важным сырьём для ряда отраслей современной промышленности. Области применения гликолей (этилен- (ЭГ) и пропиленгликоля (ПГ)) и маннита включают биотехнологию, производство ПАВ, смазочных материалов, растворителей, антифризов, лекарственных препаратов и др. продуктов. Потребность в этих спиртах значительна, при этом промышленные способы их получения подразумевают использование ценного и/или невозобновляемого углеводородного сырья.

В этой связи актуальной является разработка новых эффективных способов синтеза полиолов из дешёвых и возобновляемых источников, в первую очередь, из растительной биомассы. Например, ЭГ и ПГ могут быть получены гидрогенолизом целлюлозы, маннит – гидролитическим гидрированием инулина. Исследованию данных процессов посвящено достаточно большое количество работ, анализ которых показывает, что важнейшим обстоятельством, определяющим общую эффективность процесса, является подбор оптимального катализатора. В частности, работы наиболее авторитетных в данной области исследователей (Rinaldi R., Kobayashi H., Fukuoka A., Podolean I, Palkovits R. и др.), демонстрируют, что высокую каталитическую активность при конверсии целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина проявляют катализаторы, содержащие металлы платиновой группы, причём наиболее перспективен, с этой точки зрения, рутений.

Степень разработанности темы. В настоящее время процессы с применением магнитных катализаторов являются одной из самых интересных и актуальных тем в химии и химической технологии. Использование высокоактивных частиц на носителях с магнитными свойствами является предметом изучения в академической среде и обуславливает значительный прогресс в области разработки новых, более эффективных каталитических систем и способов переработки растительной биомассы с их использованием. Так, магнитноотделяемые каталитические системы с успехом были использованы в реакциях обмена олефинов, азид-алкинового циклоприсоединения, окисления, гидрирования и др. (Wang D., Rossi L.M., Baig R.B.N. Shylesh S., и др.) Однако число исследований, посвящённых использованию магнитных катализаторов в процессах переработки биомассы, незначительно, и необходимы исследования, направленные на обеспечение полной конверсии исходных субстратов, сокращение количества побочных продуктов и пр. Использование магнитных катализаторов обладает следующим набором преимуществ: быстрота и эффективность отделения катализатора, низкое энергопотребление процесса, повышение технологичности и сокращение временных

затрат, минимизация потерь катализатора, расхода растворителей и образования отходов, упрощение процесса отбора проб и отделения продукта.

Таким образом, можно констатировать, что исследования, направленные на разработку катализаторов с магнитными свойствами для конверсии растительных полисахаридов в полиолы, являются актуальными и имеют научную и практическую значимость.

Работа была выполнена в рамках реализации научно-технических проектов, финансируемых РФФИ (проекты № 15-08-00455 А, 16-08-00401, 18-08-00404, 18-29-06004, 19-08-00414, 20-08-00079), РНФ (проекты № 15-13-20015, 17-19-01408, 19-19-00490).

Цель работы. Разработка новых гетерогенных рутений содержащих катализаторов с магнитными свойствами и исследование их каталитических свойств на примере процессов гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина.

Задачи работы:

- теоретическое обоснование и прогнозирование свойств катализаторов для гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина;
- создание рутений содержащих катализаторов нового типа, обладающих магнитными свойствами;
- проведение кинетических экспериментов и выявление закономерностей изучаемых каталитических превращений;
- проведение физико-химических исследований оптимальных магнитоотделяемых катализаторов;
- определение и оптимизация условий реакций, обеспечивающих максимальный выход основных продуктов конверсии;
- оценка стабильности разработанных катализаторов в гидротермальных условиях процессов;
- математическое моделирование процессов гидрогенолиза глюкозы и фруктозы в присутствии магнитоотделяемого катализатора;
- разработка основ технологий гидрогенолиза целлюлозы до гликолей и гидролитического гидрирования инулина до маннита с использованием новой каталитической системы.

Научная новизна. Впервые для процессов гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина предложены магнитные Ru-содержащие катализаторы на мезопористом оксиде кремния. Разработана методика синтеза магнитных катализаторов с заданными физико-химическими свойствами, проведены их исследования. Разработаны научные основы технологии конверсии целлюлозы и

инулина в полиолы с использованием магнитных катализаторов. Показана стабильность катализаторов в не менее трех последовательных циклах без восстановления. Изучено влияние параметров конверсии (температура, время реакции, парциальное давление водорода, режим перемешивания, соотношение Ru/субстрат и др.) на выход основных продуктов. Определены оптимальные условия процессов.

Теоретическая и практическая значимость. В работе представлена методика синтеза нового катализатора с магнитными свойствами, эффективного для процессов гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина до полиолов, а также предложен способ переработки целлюлозы в гликоли с суммарным выходом до 40 % и инулина в маннит с выходом до 44 %.

Методология и методы исследования. В работе использованы следующие физико-химические методы: высокоэффективный жидкостной хроматографический анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, просвечивающая электронная микроскопия, порошковая рентгеновская дифракция, метод низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе. Технологические параметры ведения процесса определялись на разработанной экспериментальной установке. Предложенная схема реакций была подтверждена путем математического моделирования процесса.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) методика синтеза катализатора $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ с массовым содержанием рутения в 1, 3, 5 %, обладающего магнитными свойствами;
- 2) результаты исследования кинетических закономерностей процессов гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина в присутствии магнитноотделяемого катализатора $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$;
- 3) математические модели гидрогенолиза глюкозы и фруктозы в присутствии магнитноотделяемого катализатора $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов гарантируется их взаимной согласованностью, хорошей сходимостью опытных и расчетных данных, использованием комплекса современных физико-химических методов исследований, обработкой результатов экспериментов с помощью современных информационных средств и программ.

Апробация работы. Положения работы докладывались на XI Конкурсе проектов молодых ученых в рамках международной выставки «Химия-2017» (Экспоцентр, Москва, 2017), Международном молодёжном научном форуме «Ломоносов» в рамках XXIV Международной конференции студентов, аспирантов и

молодых учёных «Ломоносов» (МГУ, Москва, 2017), 8th International IUPAC Symposium «Macro- and Supramolecular Architectures and Materials» (Sochi, 2017), 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level (Moscow, 2018), Конференции «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем», II-й Международный биотехнологический симпозиум "Bio-Asia - 2018" (Барнаул, 2018), XI International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (Sochi, 2019), IV Всероссийском научном симпозиуме (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново–Суздаль, 2019), XI Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» (Архангельск, 2020).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 20 печатных работ, в том числе 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 6 публикаций в изданиях в базах данных WoS и Scopus и 9 тезисов конференций. Получен 1 патент РФ.

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы, 4 приложений. Текст изложен на 211 страницах, включает 30 рисунков, 32 таблицы. Список литературы содержит 218 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, изложены цель и задачи, научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

В первой главе «Литературный обзор» рассмотрены основные технологии переработки растительных полисахаридов в сырье для химической и топливной промышленности. Приведен обзор исследований в области конверсии полисахаридов в полиолы, а также данные о получении, применении, свойствах магнитных катализаторов и их роли в переработке растительных полисахаридов в сырье для малотоннажной химической и фармацевтической промышленности.

Во второй главе «Методы и методики экспериментов и анализов» Описывается методика синтеза катализаторов с магнитными свойствами. Приводятся методики анализа, исследований катализаторов и экспериментов.

В третьей главе «Результаты и их обсуждения» изучены закономерности гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина; определены оптимальные условия проведения процессов; представлены результаты физико-

химических исследований катализаторов, исследована их стабильность в повторных циклах и предложены математические модели процессов гидрогенолиза глюкозы и фруктозы в присутствии магнитноотделяемого катализатора.

В четвертой главе «Обоснование технологической схемы и оборудование» приводятся описания пилотных установок, технологических схем производства катализатора и конверсии полисахаридов, спецификация оборудования, материальные балансы.

Исследование конверсии растительных полисахаридов в полиолы. Для расчетов конверсии и селективности полисахаридов использовалось понятие эквивалента целлюлозы (фрагмент $-C_6H_{10}O_5-$) или инулина (фрагмент $-C_6H_{10}O_5-$). Конверсия рассчитывалась по формуле (1) как отношение числа атомов углерода в субстрате, вступившем в реакцию с образованием растворимых продуктов, к числу атомов углерода в исходном субстрате:

$$X = (n_{Cn0} - n_{Cn}) / n_{Cn0} \times 100 \%, \quad (1)$$

где n_{Cn0} – количество моль углерода в исходном субстрате (полисахариде); n_{Cn} – количество моль углерода в субстрате, не вступившем в реакцию (остатке полисахарида). Значение n_{Cn0} определялось как [масса полисахарида/молекулярная масса мономерного звена] $\times 6$.

Селективность образования продукта (x) по исходному полисахариду (y) рассчитывалась по формуле (2):

$$S = n_{Cnp} / (n_{Cn0} - n_{Cn}) \times 100 \%, \quad (2)$$

где n_{Cnp} – количество моль углерода в продукте реакции.

Выход продуктов рассчитывался по формуле (3):

$$\eta = n_{Cnp} / n_{Cn0} \times 100 \%. \quad (3)$$

Частота оборотов катализатора (TOF) рассчитывалось как отношение массы продукта к массе катализатора в час (4) и как отношение массы продукта к массе Ru в час (5):

$$A_k^{\text{кат}} = \left[\frac{m_{\text{прод}}}{m_{\text{кат}} \cdot \text{ч}} \right] \cdot \text{ч}^{-1}, \quad (4)$$

$$A_k^{\text{Ru}} = \left[\frac{m_{\text{прод}}}{m_{\text{Ru}} \cdot \text{ч}} \right] \cdot \text{ч}^{-1} \quad (5)$$

Случайные погрешности при проведении экспериментов исключались посредством, минимум, двукратного повтора каждого опыта и измерения.

Систематические ошибки оценивались по инструментальным погрешностям используемого оборудования. Итоговая ошибка одного эксперимента была определена значениями, не превышающими 5 %.

Катализатор синтезировался в три этапа: 1) получение магнитной подложки путём смешивания раствора нитрата железа в этаноле с порошком диоксида кремния, высушивания, добавления этиленгликоля и выдерживания в атмосфере аргона при 300 °С в течение 5 ч; 2) получение катализатора путем смешивания раствора ацетилацетоната рутения в тетрагидрофуране с подложкой, высушивания, добавления этиленгликоля и выдерживания в атмосфере аргона при 300 °С в течение 3 ч; 3) восстановление катализатора в токе водорода при 300 °С в течение 3 ч. Были синтезированы образцы с 1 %, 3 % и 5 % содержанием рутения.

В таблице 1 приведены характеристики синтезированных катализаторов. Анализ спектров РФЭС трех случайно выбранных точек показал хорошую однородность элементного состава поверхности (Si, O, Ru, C, Fe). Математическое моделирование спектров высокого разрешения подуровней позволило предположить химическую природу кремний-, железо- и рутенийсодержащих фаз: SiO_2 , FeO , Fe_2O_3 , Ru^0 , RuO_2 .

Таблица 1 – Характеристики катализаторов Ru- Fe_3O_4 - SiO_2

Образец	Сод. Ru на поверхности (РФЭС), вес. %	Содержание Ru в объёме (РФА), вес. %	Размер НЧ Ru, нм
1 % Ru- Fe_3O_4 - SiO_2	1,0	0,9	2,1±0,9
3 % Ru- Fe_3O_4 - SiO_2	6,5	2,9	1,9±0,6
5 % Ru- Fe_3O_4 - SiO_2	14,2	4,0	2,0±0,5

Данные дифракции рентгеновских лучей (рисунок 1 а, б) подтвердили предполагаемый фазовый состав катализатора: аморфный диоксид кремния, наночастицы рутения и кристаллические частицы оксида железа Fe_3O_4 . Согласно данным ПЭМ (рисунок 2) размер наночастиц Fe_3O_4 составил (3,3±0,5) нм.

Кривые намагничивания, полученные при температуре 5 К (рисунок 3а), демонстрируют явление гистерезиса, в то время как при температуре 300 К (рисунок 3б) остаточной намагниченности не наблюдалось, что является характерным свойством для суперпарамагнетиков. Температура блокировки (T_b) составила около 100 К, что также характерно для суперпарамагнитных наночастиц оксида железа (рисунок 3в). Катализатор эффективно отделяется от реакционной среды посредством внешнего магнитного поля.

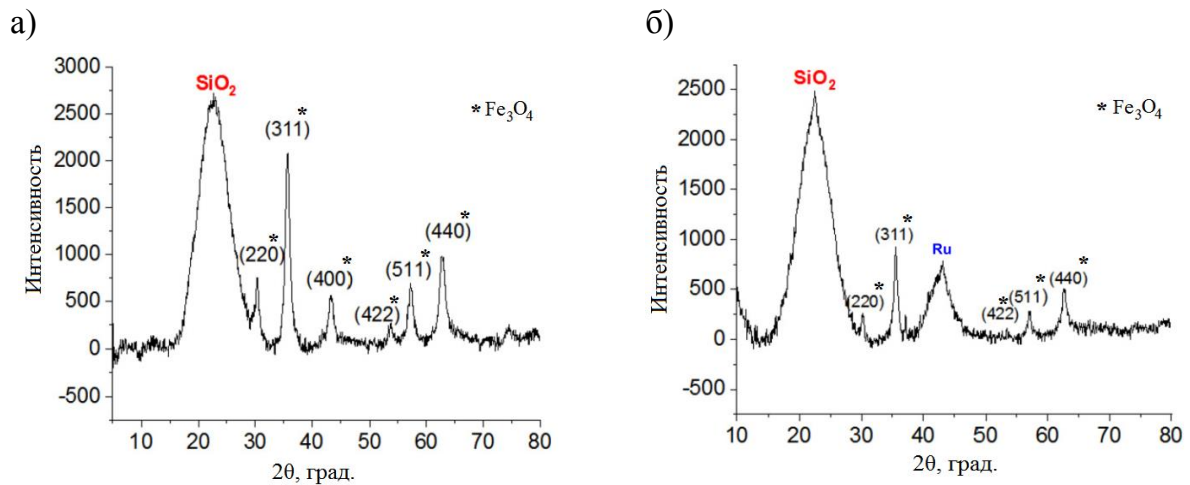


Рисунок 1 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для (а) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ и катализатора 5 % $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ (б)

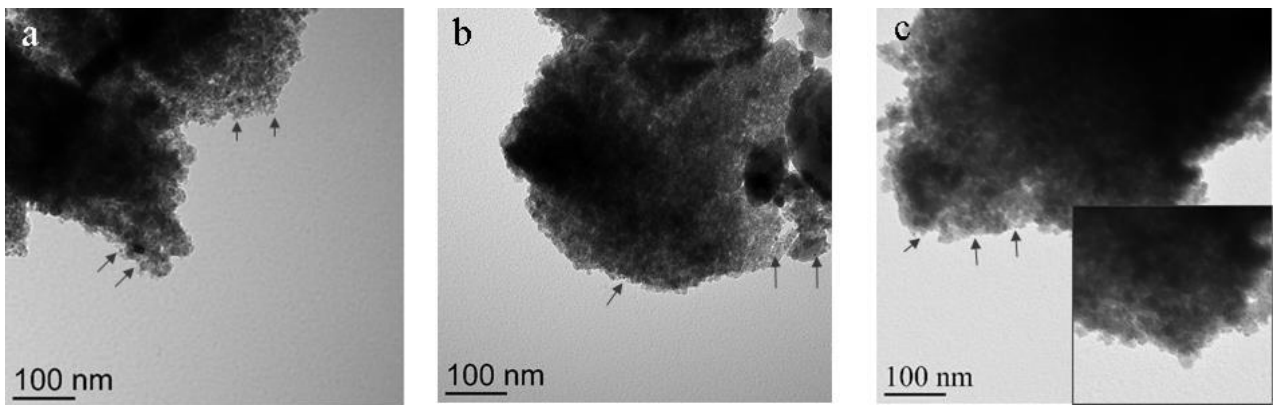


Рисунок 2 – ПЭМ изображение образца 1 % $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ (а), 3 % $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ (б), 5 % $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ и увеличенный фрагмент изображения (с)

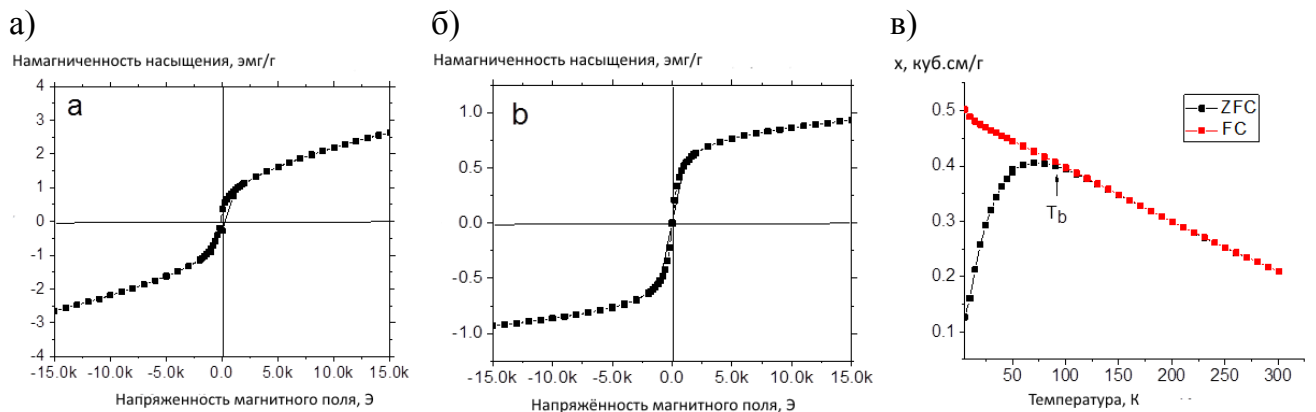


Рисунок 3 – Кривые намагничивания 5 % $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ при 5 К(а) и 300 К(б), ZFC-FC кривые намагничивания катализатора 5 % $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ в магнитном поле напряжённостью 50 кЭ (в)

Определена удельная поверхность образцов по методу БЭТ (таблица 2). Значение площади поверхности микропор по методу «t-графика» подтвердило мезопористость образца. Размеры пор по методу Баррета-Джойнера-Халенды (BJH) находятся в диапазоне 2-12 нм с двумя максимумами: на 5,9 нм и 4,5 нм. Такой размер пор способствует формированию в них наночастиц магнетита и Ru-содержащей активной фазы со средним размером, по данным ПЭМ, 2-3 нм. Распределение пор по размерам для $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ остается почти неизменным по сравнению с исходным SiO_2 , т.е. наночастицы оксида железа перекрывают только мелкие мезопоры.

Таблица 2 - Площадь и объём пор поверхности Ru- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ и исходного SiO_2

Образец	Ru, вес. %	Площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Объём пор, $\text{см}^3/\text{г}$
SiO_2	0	458	0,73
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$	0	304	0,51
1 % Ru- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$	1	298	0,47
3 % Ru- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$	3	291	0,45
5 % Ru- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$	5	280	0,42

Изотермы адсорбции-десорбции N_2 для $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ принадлежат к IV типу (мезопористые материалы). Вид и форма изотерм адсорбции-десорбции N_2 и кривых распределения пор по размерам Ru-содержащих частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ сходны с таковыми для $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$. При увеличении содержания Ru характер пористости не изменяется, а площадь поверхности и объём пор незначительно снижаются, так как Ru-содержащие наночастицы находятся преимущественно снаружи пор, не блокируя их устья.

В результате исследования гидрогенолиза целлюлозы было определено, что максимальная селективность по этиленгликолю и пропиленгликолю (12 % и 23 %) достигается при следующих условиях: температура 255 °C, парциальное давление водорода 60 бар, время процесса 50 минут, соотношение ммоль Ru на 1 г целлюлозы 0,1167/1. В этих условиях конверсия целлюлозы составила 100 %. При добавлении $\text{Ca}(\text{OH})_2$ селективность по ЭГ увеличилась более чем на 7 %. Оптимальное соотношение 0,195 моль $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 1 моль целлюлозы, суммарная селективность по гликолям составила 40 %.

При тестировании образцов магнитных катализаторов с различным (1%, 3% и 5%) содержанием рутения максимальная селективность по ЭГ и ПГ была получена для 5 % Ru- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$. Близкие значения селективности характерны и для 1 % Ru-

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, и 3 % $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$. Катализаторы сравнения показали худшие результаты. Производительность катализатора, рассчитанная по массе Ru, идентична для всех трех образцов магнитных катализаторов (таблица 3). Таким образом, с учётом близких размеров наночастиц Ru (~ 2 нм), можно предположить, что поверхность Ru одинаково доступна на всех образцах.

Таблица 3 – Сравнение производительности катализаторов

Катализатор	$A_k^{\text{кат}}, \text{ч}^{-1}$		$A_k^{\text{Ru}}, \text{ч}^{-1}$	
	ЭГ	ПГ	ЭГ	ПГ
1 % $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$	0,12	0,23	13,39	25,66
3 % $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$	0,36	0,68	13,72	25,69
5 % $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$	0,62	1,18	13,84	27,02
5 % Ru/C	0,30	0,48	6,05	9,66
3 % Ru/MN270	0,22	0,38	7,51	12,71
5 % Ru-SiO_2	0,59	0,84	11,90	16,77
0,1167 ммоль Ru на 1 г целлюлозы, 0.3 г целлюлозы, 30 мл H_2O , 255 °C, $P(\text{H}_2)$ 60 бар, 50 мин, 600 об/мин.				

Исследовано влияние оксида железа процесс: эксперименты с немагнитным образцом катализатора 5 % Ru-SiO_2 показали, что в жидкой фазе после реакции присутствуют гекситы (общая селективность 6,5 %) и другие полиолы $\text{C}_5\text{-C}_4$.

В ходе исследования гидролитического гидрирования инулина с использованием катализатора 5 % $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ было определено, что максимальная селективность по манниту 44,3 % достигается при температуре 150 °C, парциальном давлении водорода 60 бар, времени процесса 45 минут, 0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина. В этих условиях конверсия инулина составляет 100 %.

Катализатор 5 % $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ стабилен при многократном использовании. Катализатор отделяется от раствора продуктов реакции внешним магнитным полем и возвращается в цикл без восстановления.

Математическое моделирование процессов гидрогенолиза глюкозы и фруктозы в присутствии магнитноотделяемого катализатора.

Ряд экспериментов показал, что лимитирующей стадией всего процесса конверсии целлюлозы в гликоли является стадия гидрогенолиза глюкозы. Были проанализированы различные пути протекания реакции гидрогенолиза глюкозы и фруктозы до гликолей, и предложены следующие схемы реакций (рисунок 4).

а)



б)

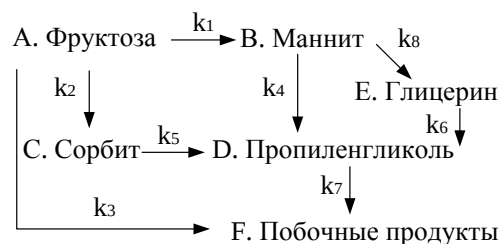
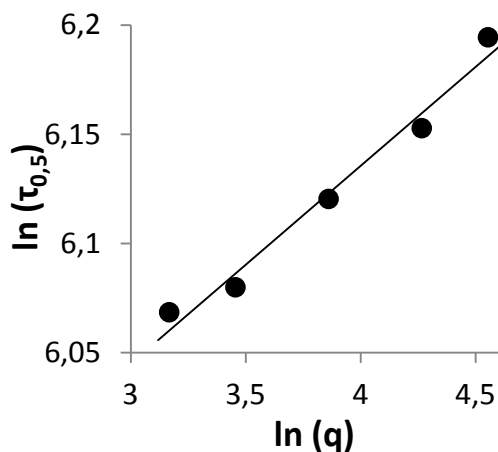


Рисунок 4 – Схемы гидрогенолиза глюкозы (а) и фруктозы (б) до гликолей в присутствии магнитного катализатора 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂

Определено, что при режимах перемешивания, соответствующих 600-650 оборотам мешалки в минуту, время полупревращения моносахаридов ($\tau_{0,5}$) – величина постоянная, т.е. реакции протекают в кинетической области. Согласно теории, скорость гетерогенной каталитической реакции в кинетической области пропорциональна нагрузке на катализатор ($q = C_0/C_{\text{кат.}}$). Было показано, что зависимость $\ln(\tau_{0,5}) - \ln(q)$ имеет линейный характер (рисунок 5), поэтому для дальнейшего построения кинетических моделей использовался параметр θ (приведённое время), равный отношению τ/q .

а)



б)

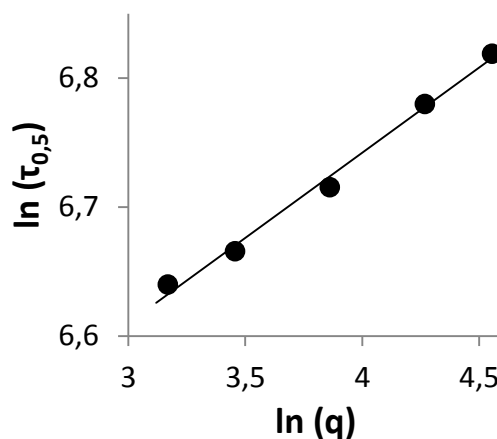


Рисунок 5 – Зависимость $\ln(\tau_{0,5})$ от $\ln(q)$ для процессов гидрогенолиза глюкозы (а) и фруктозы (б)

Для обобщения экспериментальных данных, полученных при различных значениях нагрузки на катализатор (q), был совершён переход к безразмерным концентрациям субстрата и продукта (формула 6):

$$X_i = C_i/C_0, \quad (6)$$

где $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ для субстрата и продукта, соответственно; C_i - текущая концентрация продукта, моль/л; C_0 - текущая концентрация субстрата, моль/л.

Экспериментальные данные были представлены в виде семейства кривых в координатах $X \sim \theta$. Их математическое описание после перехода к безразмерным концентрациям X_i было представлено в виде системы дифференциальных уравнений вида (7) для гидрогенолиза глюкозы и (8) для гидрогенолиза фруктозы.

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_A}{d\theta} = -k_1[A] - k_3[A] - k_4[A] - k_7[A] \\ \frac{dX_B}{d\theta} = k_1[A] - k_5[B] - k_6[B] - k_8[B] \\ \frac{dX_C}{d\theta} = k_3[A] - k_2[C] \\ \frac{dX_D}{d\theta} = k_5[B] - k_9[D] \\ \frac{dX_E}{d\theta} = k_4[A] + k_6[B] - k_{10}[E] \\ \frac{dX_F}{d\theta} = k_7[A] + k_8[B] + k_2[C] + k_9[D] + k_{10}[E] \end{array} \right. \quad (8) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_A}{d\theta} = -k_1[A] - k_2[A] - k_3[A] \\ \frac{dX_B}{d\theta} = k_1[A] - k_4[B] - k_8[B] \\ \frac{dX_C}{d\theta} = k_2[A] - k_5[C] \\ \frac{dX_D}{d\theta} = k_4[B] + k_5[C] + k_6[E] - k_7[D] \\ \frac{dX_E}{d\theta} = k_8[B] - k_6[E] \\ \frac{dX_F}{d\theta} = k_3[A] + k_7[D] \end{array} \right.$$

где $\frac{dX_i}{d\theta}$ - скорость реакции при единичной начальной концентрации субстрата $C_0 = 1$ моль/л и единичной концентрации катализатора $C_k = 1$ моль/л, τ - время процесса, с.

Обратная задача была решена явным интегральным методом с использованием пакета программ Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Расчётные данные сравнивались с экспериментально полученными (рисунок 6).

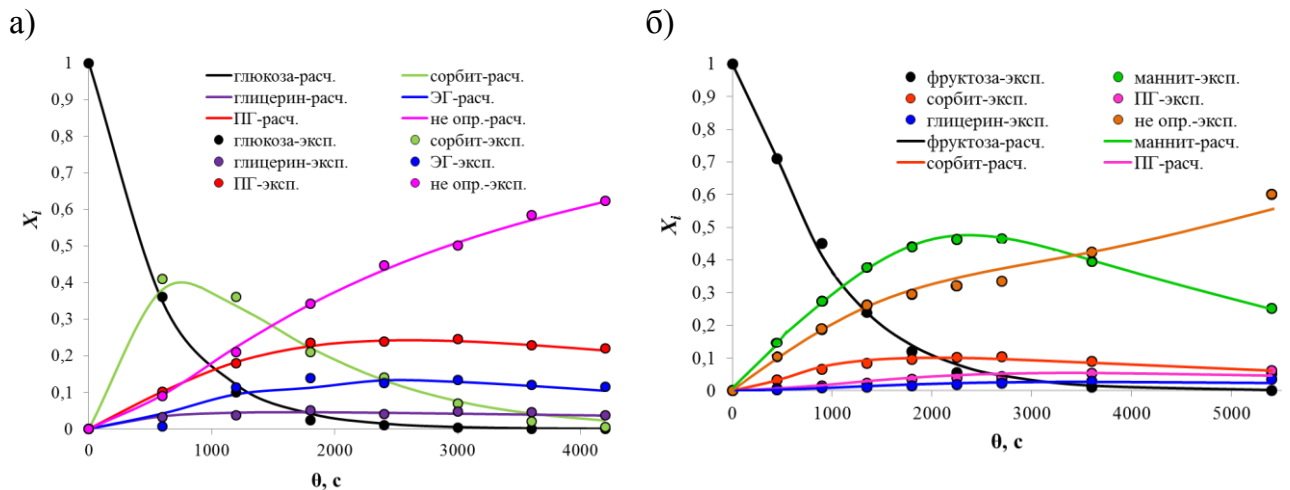


Рисунок 6 – Зависимость $X \sim \theta$ для гидрогенолиза глюкозы (а) и гидрогенолиза фруктозы (б) на катализаторе 5 % Ru/Fe₃O₄-SiO₂

Модели являются формальным описанием кинетики гидрогенолиза глюкозы (а) и фруктозы (б) на катализаторе 5 % Ru/Fe₃O₄-SiO₂. Они предполагают отсутствие

адсорбционных (или координационных) взаимодействий в исследуемой системе. В таблице 4 приведены результаты расчётов.

Таблица 4 - Результаты решения обратной задачи для кинетических моделей

Процесс	Параметр, (моль/моль) _н ·с ⁻¹	Значение	Параметр, (моль/моль) _н ·с ⁻¹	Значение
Гидроге- нолиз глюкозы	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}	$(1,61 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$
	СКО экспериментальных данных от расчетных: $1,30 \cdot 10^{-2}$			
Гидроге- нолиз фруктозы	k_1	$(7,65 \pm 0,38) \cdot 10^{-4}$	k_5	$(1,98 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$
	k_2	$(1,89 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$	k_6	$(9,50 \pm 0,47) \cdot 10^{-4}$
	k_3	$(2,56 \pm 0,13) \cdot 10^{-4}$	k_7	$(1,49 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$
	k_4	$(9,59 \pm 0,48) \cdot 10^{-5}$	k_8	$(6,59 \pm 0,33) \cdot 10^{-5}$
	СКО экспериментальных данных от расчетных: $1,85 \cdot 10^{-2}$			

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Создан новый тип Ru-содержащего катализатора на основе диоксида кремния и наночастиц оксида железа (Ru-Fe₃O₄-SiO₂), обладающего магнитными свойствами, для использования в процессах гидрогенолиза целлюлозы до гликолей и гидролитического гидрирования инулина до маннита.

2) Проведены физико-химические исследования синтезированных катализаторов. В частности, было показано, что:

- образцы катализаторов обладают мезопористой структурой и характеризуются узким распределением пор по размерам с двумя максимумами (5,9 нм и 4,5 нм);

- средний размер Ru-содержащих частиц по результатам ПЭМ равен $(2,0 \pm 0,5)$ нм, а размер частиц магнетита составляет в среднем $(3,3 \pm 0,5)$ нм;

- методом порошковой рентгеновской дифракции подтвержден фазовый состав магнитных частиц, а остаточная намагниченность насыщения катализаторов составляет $(0,9 \pm 0,05)$ эме/г;

- разработанная методика синтеза позволяет получать катализаторы с заданным содержанием активной фазы.

3) Определены оптимальные условия гидрогенолиза целлюлозы, обеспечивающие максимальный выход этилен- и пропиленгликоля: температура 255 °С, парциальное давление водорода 60 бар, время процесса 50 минут, 0,1167 ммоль Ru на 1 г целлюлозы, 0,195 ммоль Ca(OH)₂ на 1 моль целлюлозы. В этих условиях конверсия целлюлозы составила 100 %, выход этилен- и пропиленгликоля 19,1 % и 20,9 % соответственно. Показано, что суммарный выход гликолей с использованием магнитного катализатора приблизительно в 2 раза выше, чем при использовании промышленного катализатора 5 % Ru/C.

4) Определены оптимальные условия гидролитического гидрирования инулина, обеспечивающие максимальный выход маннита: температура 150 °С, парциальное давление водорода 60 бар, время процесса 45 минут, 0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина. В этих условиях конверсия инулина составляет 100 %, селективность по манниту – 44,3 %.

5) Исследована стабильность синтезированных катализаторов в гидротермальных условиях конверсии полисахаридов. Показано, что катализаторы сохраняют свою активность в течение, минимум, трех последовательных циклов и не теряют магнитных свойств.

6) Проведены кинетические эксперименты с использованием синтезированных катализаторов, выявлены закономерности реакций гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина. Предложены схемы реакций, рассчитаны математические модели и определены их параметры.

7) Разработаны основы технологии гидрогенолиза целлюлозы до гликолей (ЭГ и ПГ) и гидролитического гидрирования инулина с получением маннита с использованием Ru-содержащих магнитных катализаторов.

Перспективы дальнейшей разработки темы включают поиск новых подложек для синтеза магнитных катализаторов, повышение их стабильности и селективности, углубление исследований конверсии растительного сырья с использованием магнитных катализаторов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ:

1. Манаенков О.В. Конверсия целлюлозы в гликоли с использованием магнитного катализатора / О.В. Манаенков, Л.М. Бронштейн, П.В. Сеницына, В.Г. Матвеева, О.В. Кислица, Е.С. Морозова, Е.А. Раткевич // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». – 2015. – № 4. – С. 67-75 (БАК)

2. Manaenkov O.V. Magnetically Recoverable Catalysts for Cellulose Conversion into Glycols / O.V. Manaenkov, V.G. Matveeva, P.V. Sinitzyna, E.A. Ratkevich, O.V.

Kislitsa, V.Yu. Doluda, E.M. Sulman, A.I. Sidorov, J.J. Mann, Y. Losovyj, L.M. Bronstein // CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS, – 2016. – VOL. 52. – P. 637-642 (*Scopus*)

3. Манаенков О.В. Магнитоотделяемый Ru-содержащий катализатор для процессов конверсии полисахаридов / О.В. Манаенков, Е.А. Раткевич, О.В. Кислица, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман, Э.М. Сульман // Катализ в промышленности. – 2018. – Т. 18. – № 2. – С. 66-71. DOI: 10.18412/1816-0387-2018-2-66-71 (*BAK*)

4. Manaenkov O.V. Magnetically recoverable catalysts for the conversion of inulin to mannitol / O.V. Manaenkov, E.A. Ratkevich, O.V. Kislitsa, B. Lawson, D.G. Morgan, A.A. Stepacheva, L.M. Bronstein // Energy. – 2018 – Is. 154, – P. 1–6. DOI:10.1016/j.energy.2018.04.103 (*Scopus, Web of Science*)

5. Раткевич Е.А. Гидролитическое гидрирование инулина с использованием магнитоотделяемого Ru-содержащего катализатора / Е.А. Раткевич, О.В. Манаенков, В.Г. Матвеева, О.В. Кислица, Э.М. Сульман // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2018. – Т. 61. – Вып. 7. – С. 76-81 (*BAK, Scopus, Web of Science*)

6. Manaenkov O.V. Magnetically Recoverable Ruthenium-Containing Catalysts for Polysaccharide Conversion / O.V. Manaenkov, E.A. Ratkevich, O.V. Kislitsa, V.G. Matveeva, M.G. Sulman, E.M. Sulman // Catalysis in Industry. – 2018. – Is. 10(3), – P. 251–256. DOI:10.1134/s2070050418030054 (*BAK*)

7. Manaenkov O.V. Ru-Fe₃O₄-containing polymeric catalysts for cellulose hydrogenolysis / O.V. Manaenkov, O.V. Kislitsa, E.A. Ratkevich, V.G. Matveeva, M.G. Sulman, E.M. Sulman // Chemical engineering transactions.– 2019. – Т. 74. – P. 79-84. DOI: 10.3303/CET1974014 (*Scopus*)

8. Манаенков О.В. Магнитоотделяемый полимерный катализатор для гидрогенолиза целлюлозы / О.В. Манаенков, О.В. Кислица, Е.А. Раткевич, М.Г. Сульман // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2020. – Т. 63. – Вып. 2. – С. 59-63 (*BAK, Scopus, Web of Science*)

9. Sulman E. Magnetically recoverable catalysts for cellulose and inulin conversion / E. Sulman, O. Manaenkov, O. Kislitsa, E. Ratkevich, M. Sulman, V. Matveeva // Chemical Engineering Transactions. – 2020. – Is. 81. – P. 1153–1158. DOI: 10.3303/CET2081193 (*Scopus*)

10. Манаенков О.В. Кинетика гидрогенолиза глюкозы в присутствии магнитоотделяемого полимерного катализатора / О.В. Манаенков, Ю.Ю. Косивцов, О.В. Кислица, Е.А. Раткевич, В.Г. Матвеева // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. –2021. – № 4 (46). – С. 37-48. DOI: 10.26456/vtchem2021.4.5 (*BAK*)