

# КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНОЛИЗА ГЛЮКОЗЫ ДО ЭТИЛЕН- И ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ



Манаенков О.В., Раткевич Е.А., Кислица О.В.

Тверской государственной технической университет, кафедра биотехнологии, химии и стандартизации, Тверь

[ovman@yandex.ru](mailto:ovman@yandex.ru)

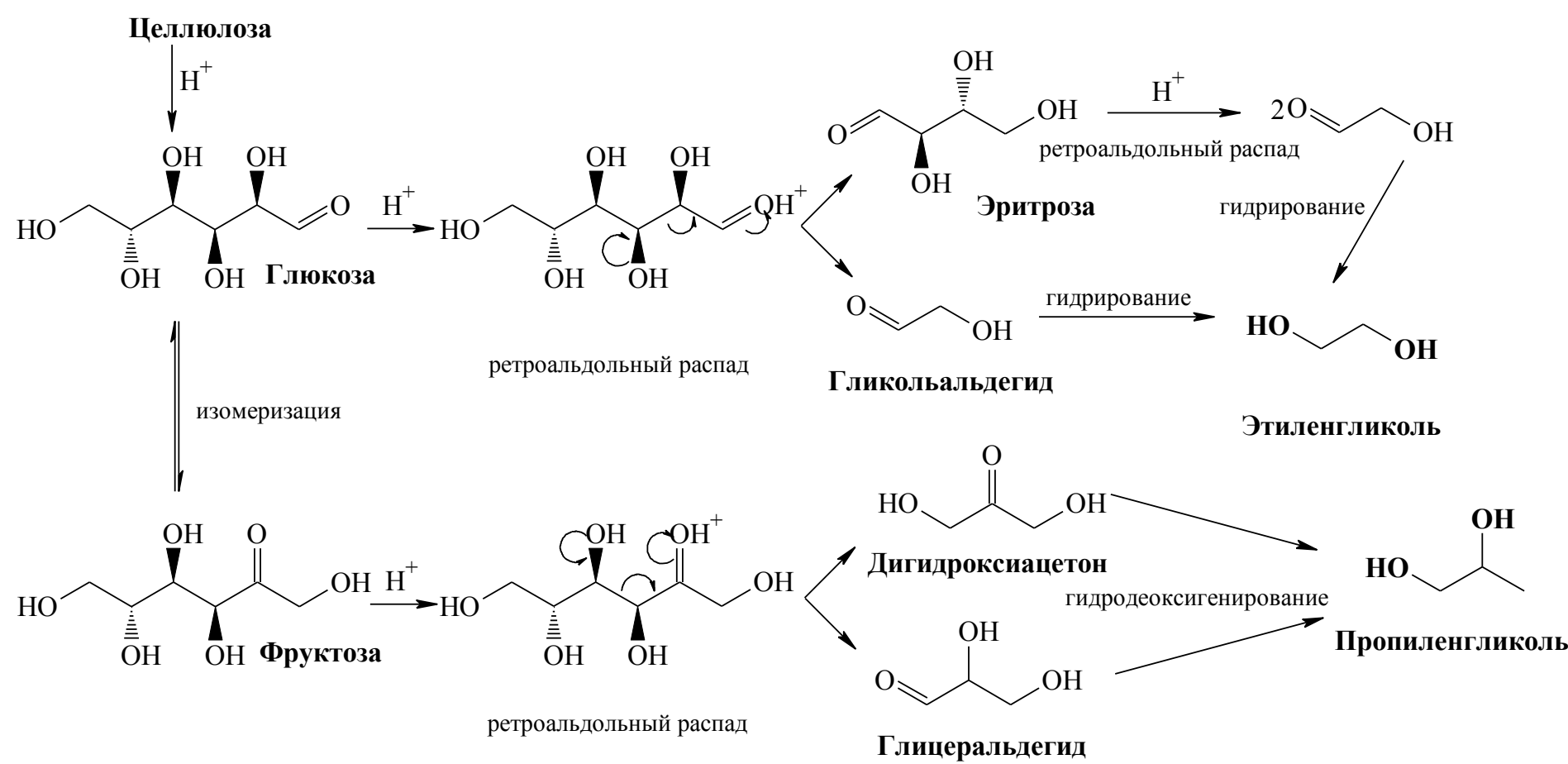


Рис.1 Каталитическая конверсия целлюлозы в этилен- и пропиленгликоль.

**Гликоли** – важнейшее сырье для многих отраслей современной промышленности. Этиленгликоль (ЭГ) и пропиленгликоль (ПГ) могут быть получены в условиях одного реактора гидрогенолизом целлюлозы в присутствии гетерогенных катализаторов (рис. 1).

В данной работе экспериментальные данные, полученные в ходе исследования процесса гидрогенолиза целлюлозы и её мономера (глюкозы) в присутствии магнитноотделяемого катализатора 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/СПС, были использованы для формального описания кинетики реакции гидрогенолиза глюкозы до ЭГ и ПГ – как части общего процесса каталитической трансформации целлюлозы в гликоли. Предложена математическая модель реакции и произведена оценка её параметров.

Синтез катализатора состоял из двух этапов. На первом этапе в порах СПС посредством термического разложения хлорида железа в инертной атмосфере формировали наночастицы магнетита (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Далее, на втором этапе, полученный носитель, уже обладающий магнитными свойствами, использовался для синтеза Ru-содержащего композита. Для этого порошок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/СПС MN270 пропитывали по влагеёмкости раствором Ru(OH)<sub>3</sub>Cl в комплексном растворителе вода/метанол/тетрагидрофуран (1/1/4 об.). Порошок высушивали, обрабатывали горячей водой, 0,2 н. раствором NaOH, 25 % раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Восстанавливали катализатор в токе H<sub>2</sub> в течение 2 ч при 300 °С.

№	Образец	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	S <sub>л</sub> , м <sup>2</sup> /г	S <sub>t</sub> , м <sup>2</sup> /г
1	СПС MN270	1075	1191	265 <sup>1</sup> ; 807 <sup>2</sup>
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /СПС MN270	450	480	160 <sup>1</sup> ; 289 <sup>2</sup>
3	3 % Ru-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /СПС MN270	364	392	175 <sup>1</sup> ; 189 <sup>2</sup>

1) удельная площадь поверхность по расчету модели t-график; 2) удельная площадь поверхности микропор; S<sub>л</sub> – удельная площадь поверхности (модель Ленгмюра); S<sub>БЭТ</sub> – удельная площадь поверхности (модель БЭТ); S<sub>t</sub> – удельная площадь поверхности (t-график).

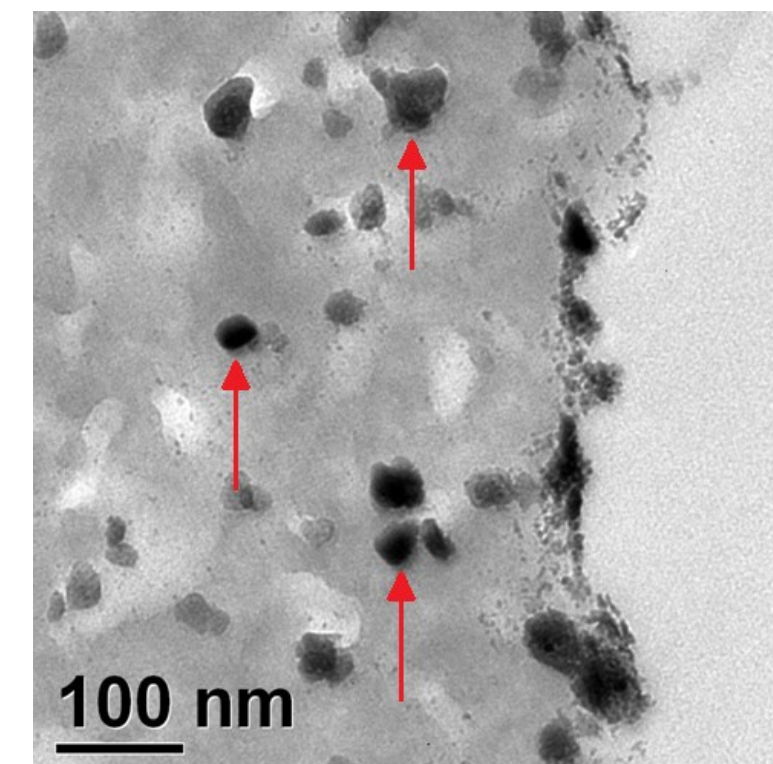


Рис.2 Наночастицы (НЧ) магнетита (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/СПС MN270).

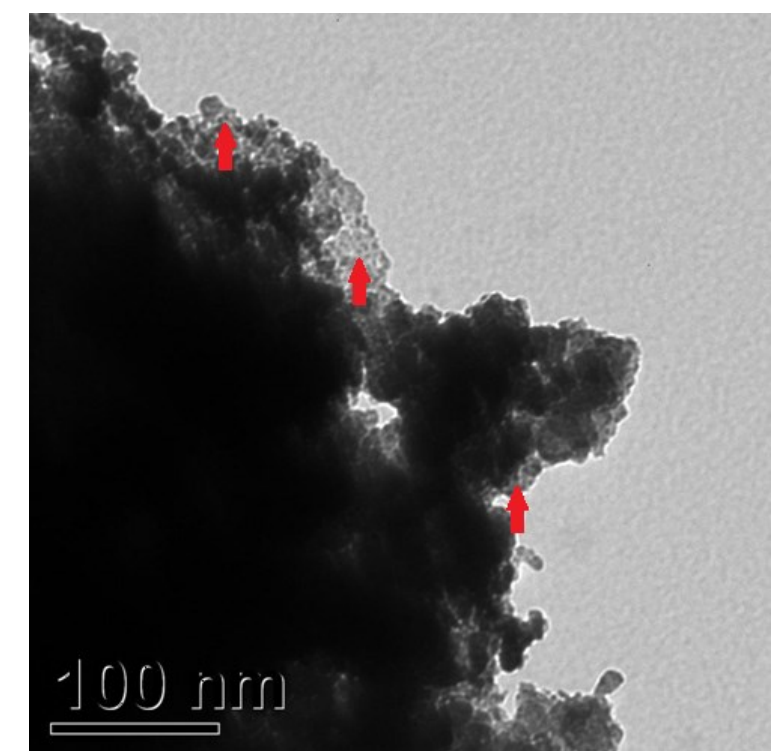


Рис.3 Ru-содержащие НЧ (3% Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/СПС MN270).

Тестирование 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/СПС проводили при условиях: 255 °С; 60 бар H<sub>2</sub>; 50 мин; 0,3 г целлюлозы; 0,07 г катализатора; 30 мл H<sub>2</sub>O; 0,07 г Ca(OH)<sub>2</sub> (0,195 моль Ca(OH)<sub>2</sub> на 1 моль целлюлозы). Катализатор стабилен в гидротермальных условиях реакции, легко отделяется от катализата внешним магнитным полем.

С целью подбора адекватной кинетической модели, удовлетворительно описывающей экспериментальные данные, были проанализированы различные пути протекания реакции гидрогенолиза глюкозы до гликолей, и предложена следующая схема реакций (рис. 4).

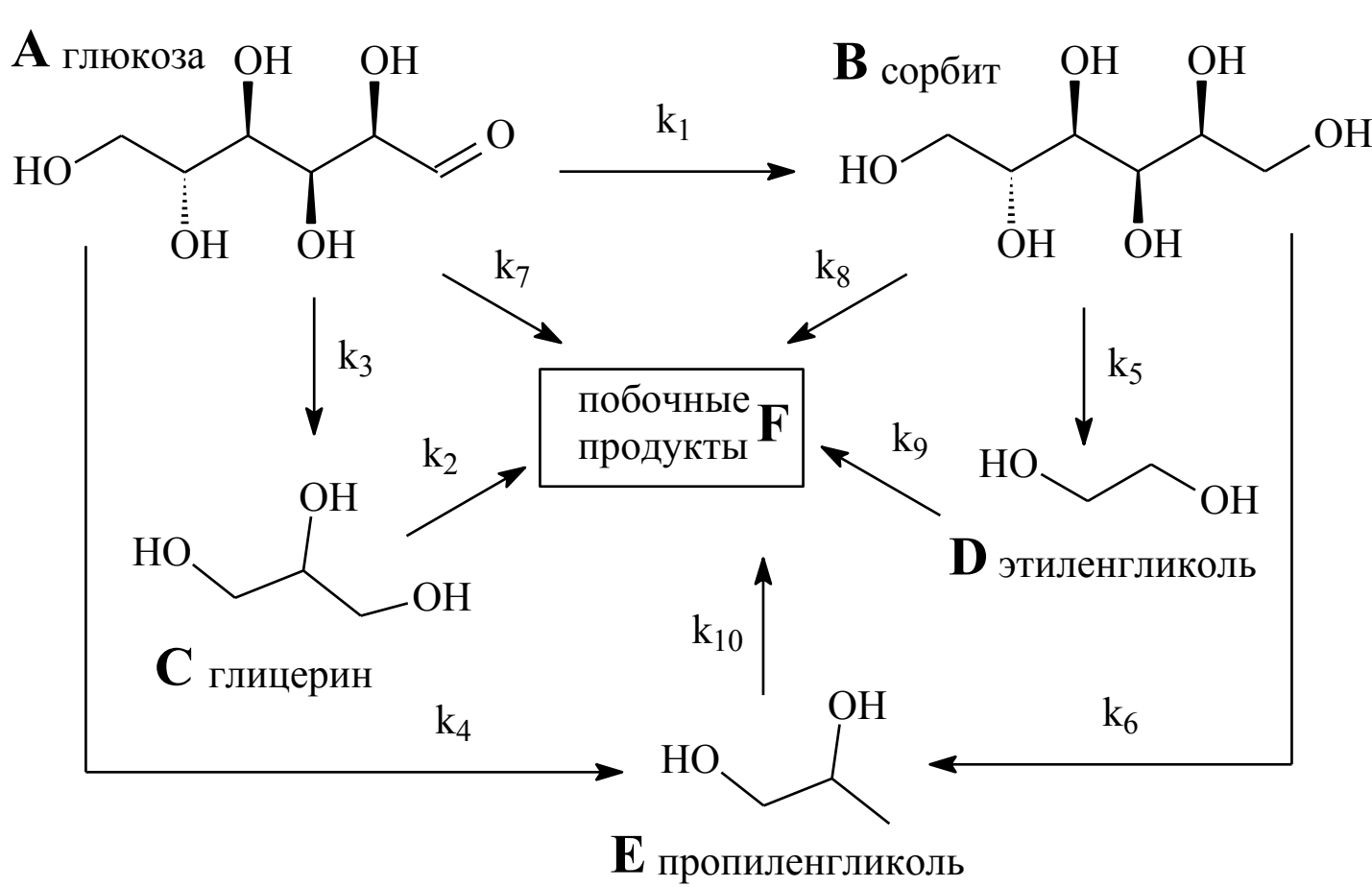


Рис.4 Схема гидрогенолиза глюкозы.

Согласно теории гетерогенного катализа, скорость гетерогенной каталитической реакции в кинетической области пропорциональна нагрузке на катализатор  $q = C_0/C_{кат}$ , где  $C_0$  – концентрация субстрата,  $C_{кат}$  – концентрация катализатора. Результаты экспериментов показали, что зависимость времени полупревращения глюкозы от нагрузки на катализатор имеет линейный характер, как и зависимость  $\ln(\tau_{0,5}) - \ln(q)$ , показанная на рис. 5. В таком случае, для построения кинетической модели можно использовать параметр  $\theta$  (приведённое время), равный отношению  $\tau/q$ , где  $\tau$  – время реакции.

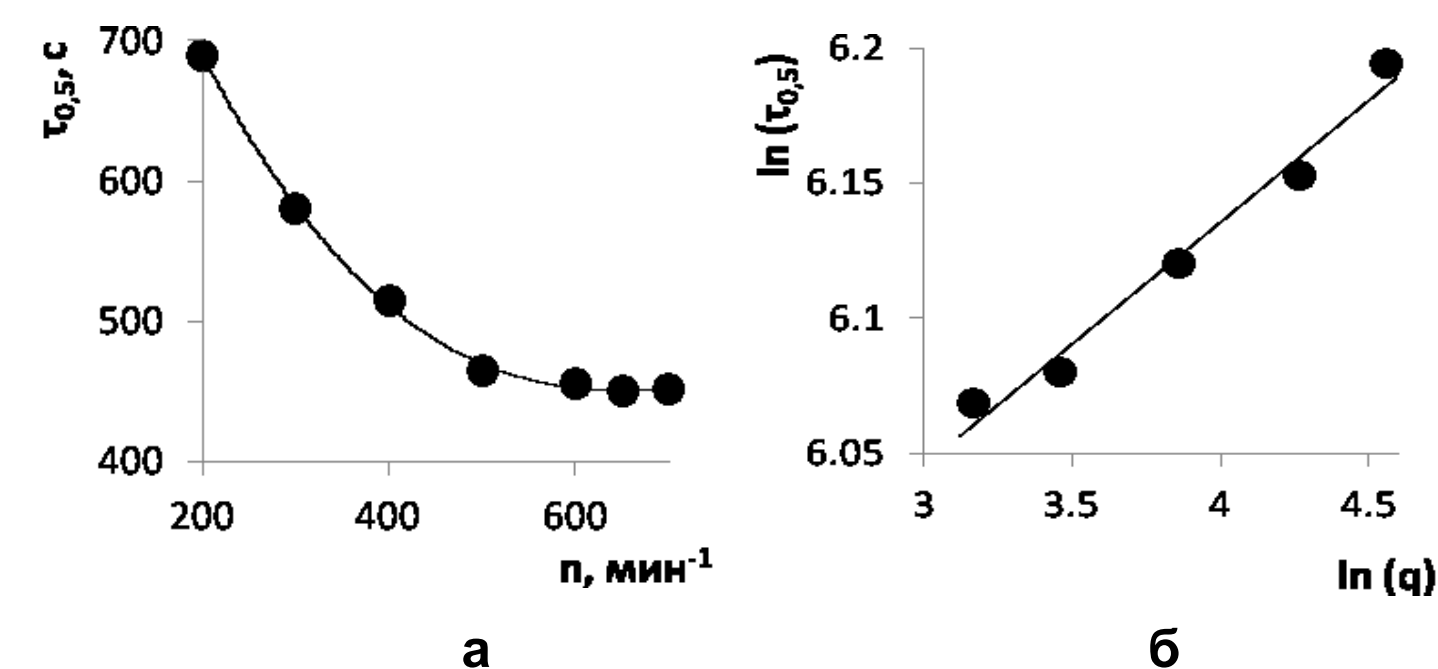


Рис.5 Зависимость времени полупревращения глюкозы от числа оборотов мешалки (а); зависимость  $\ln(\tau_{0,5})$  от  $\ln(q)$  для процесса зенолиза глюкозы (б).

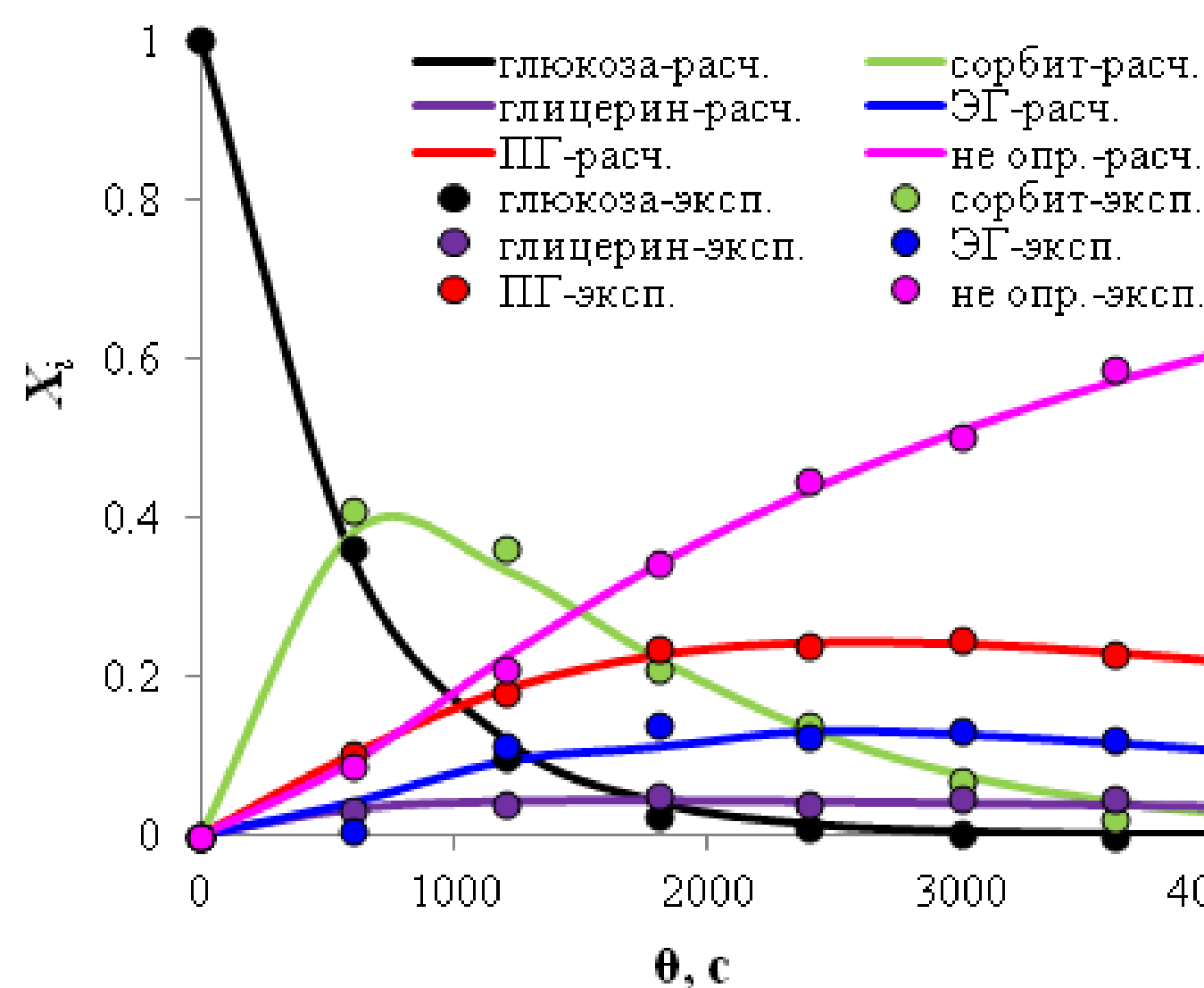


Рис.6 Зависимость  $X_i \sim \theta$  для гидрогенолиза глюкозы на катализаторе 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/СПС MN270.

**Получено формальное описание кинетики гидрогенолиза глюкозы – одного из этапов каталитической конверсии целлюлозы в гликоли. Предложена математическая модель реакции гидрогенолиза глюкозы до гликолей в присутствии синтезированного катализатора. Произведена оценка параметров математической модели.**

Параметр, (моль/моль) <sub>н.с</sub> <sup>-1</sup>	Значение	Параметр, (моль/моль) <sub>н.с</sub> <sup>-1</sup>	Значение
$k_1$	$1,47 \pm 0,07 \cdot 10^{-3}$	$k_6$	$3,41 \pm 0,17 \cdot 10^{-4}$
$k_2$	$1,14 \pm 0,06 \cdot 10^{-4}$	$k_7$	$4,55 \pm 0,23 \cdot 10^{-5}$
$k_3$	$9,72 \pm 0,49 \cdot 10^{-5}$	$k_8$	$4,35 \pm 0,22 \cdot 10^{-4}$
$k_4$	$1,45 \pm 0,07 \cdot 10^{-4}$	$k_9$	$2,81 \pm 0,14 \cdot 10^{-4}$
$k_5$	$2,90 \pm 0,14 \cdot 10^{-4}$	$k_{10}$	$1,61 \pm 0,08 \cdot 10^{-4}$

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от расчетных:  $1,30 \cdot 10^{-2}$