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

На правах рукописи

Paonets2

Раткевич Екатерина Алексеевна

Магнитный катализатор для конверсии растительных полисахаридов в полиолы

1.4.14. Кинетика и катализ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: Манаенков О.В., кандидат химических наук, доцент

Тверь - 2022

Оглавление

Введение	5
1. Литературный обзор	10
1.1 Способы переработки растительной биомассы	10
1.1.1 Конверсия полисахаридов с использованием минеральных кислот	11
1.1.2 Конверсия полисахаридов с использованием гетерополикислот	15
1.1.3 Конверсия полисахаридов с использованием твердых кислот	17
1.1.4 Конверсия полисахаридов в ионных жидкостях	20
1.1.5 Конверсия полисахаридов в среде суб- и сверхкритической воды	23
1.1.6 Гидрогенолиз целлюлозы до гликолей	29
1.1.7 Гидролитическое гидрирование инулина в маннит	31
1.2 Сравнение разработанного варианта технологии получения целевых	
продуктов с существующими альтернативными вариантами	34
1.3 Роль катализаторов с магнитными свойствами	40
1.3.1 Способы получения магнитных наночастиц	43
1.3.2 Применение магнитных катализаторов	48
1.3.3 Применение магнитноотделяемых катализаторов в процессах	
переработки биомассы	53
Выводы	55
2. Методы и методики экспериментов и анализов	57
2.1 Сырье и вспомогательные материалы	57
2.2 Методика приготовления катализаторов	58
2.3 Оборудование и методики проведения экспериментов	59
2.3.1 Лабораторная установка для гидрогенолиза целлюлозы и	
гидролитического гидрирования инулина	59
2.3.2 Методика экспериментов в PARR-реакторе	60
2.3.3 Высокоэффективный жидкостной хроматографический анализ	61
2.4 Физико-химические методы исследования катализаторов	65
3. Результаты и их обсуждение	67

3.1 Исследование процесса гидрогенолиза целлюлозы	67
3.1.1 Влияние температуры на процесс гидрогенолиза целлюлозы	68
3.1.2 Влияние парциального давления водорода на гидрогенолиз цел	ілюлозы 70
3.1.3 Влияние времени на гидрогенолиз целлюлозы	71
3.1.4 Влияние режима перемешивания на гидрогенолиз целлюлозы.	72
3.1.5 Влияние соотношения Ru/целлюлоза и процентного содержани	ия рутения
на процесс гидрогенолиза целлюлозы	73
3.1.6 Влияние гидроксида кальция на селективность по гликолям	75
3.1.7 Исследование производительности катализаторов	76
3.1.8 Влияние оксида железа на образование гликолей	77
3.1.9 Извлечение катализаторов и исследование стабильности	79
3.2 Исследование процесса гидролитического гидрирования инулина.	81
3.2.1 Влияние температуры на процесс гидролитического гидрирова	ния
инулина	81
3.2.2 Влияние времени реакции на процесс гидролитического гидри	рования
инулина	
3.2.3 Влияние парциального давления водорода на процесс гидролит	гического
3.2.3 Влияние парциального давления водорода на процесс гидролит гидрирования инулина	гического 83
 3.2.3 Влияние парциального давления водорода на процесс гидролит гидрирования инулина 3.2.4 Влияние соотношения Ru/инулин и процентного содержания р 	гического 83 утения на
 3.2.3 Влияние парциального давления водорода на процесс гидролит гидрирования инулина. 3.2.4 Влияние соотношения Ru/инулин и процентного содержания р процесс гидролитического гидрирования инулина. 	гического 83 утения на 84
 3.2.3 Влияние парциального давления водорода на процесс гидролит гидрирования инулина. 3.2.4 Влияние соотношения Ru/инулин и процентного содержания р процесс гидролитического гидрирования инулина. 3.2.5 Исследование стабильности катализатора в реакции гидролити 	гического 83 утения на 84 ческого
 3.2.3 Влияние парциального давления водорода на процесс гидролит гидрирования инулина. 3.2.4 Влияние соотношения Ru/инулин и процентного содержания р процесс гидролитического гидрирования инулина. 3.2.5 Исследование стабильности катализатора в реакции гидролити гидрирования инулина. 	гического
 3.2.3 Влияние парциального давления водорода на процесс гидролит гидрирования инулина. 3.2.4 Влияние соотношения Ru/инулин и процентного содержания р процесс гидролитического гидрирования инулина. 3.2.5 Исследование стабильности катализатора в реакции гидролити гидрирования инулина. 3.3 Результаты физико-химических исследований синтезированных 	гического
 3.2.3 Влияние парциального давления водорода на процесс гидролит гидрирования инулина. 3.2.4 Влияние соотношения Ru/инулин и процентного содержания р процесс гидролитического гидрирования инулина. 3.2.5 Исследование стабильности катализатора в реакции гидролити гидрирования инулина. 3.3 Результаты физико-химических исследований синтезированных катализаторов	гического
 3.2.3 Влияние парциального давления водорода на процесс гидролит гидрирования инулина. 3.2.4 Влияние соотношения Ru/инулин и процентного содержания р процесс гидролитического гидрирования инулина. 3.2.5 Исследование стабильности катализатора в реакции гидролити гидрирования инулина. 3.3 Результаты физико-химических исследований синтезированных катализаторов	гического
 3.2.3 Влияние парциального давления водорода на процесс гидролит гидрирования инулина. 3.2.4 Влияние соотношения Ru/инулин и процентного содержания р процесс гидролитического гидрирования инулина. 3.2.5 Исследование стабильности катализатора в реакции гидролити гидрирования инулина. 3.3 Результаты физико-химических исследований синтезированных катализаторов	гического
 3.2.3 Влияние парциального давления водорода на процесс гидролит гидрирования инулина. 3.2.4 Влияние соотношения Ru/инулин и процентного содержания р процесс гидролитического гидрирования инулина. 3.2.5 Исследование стабильности катализатора в реакции гидролити гидрирования инулина. 3.3 Результаты физико-химических исследований синтезированных катализаторов	гического
 3.2.3 Влияние парциального давления водорода на процесс гидролит гидрирования инулина. 3.2.4 Влияние соотношения Ru/инулин и процентного содержания р процесс гидролитического гидрирования инулина. 3.2.5 Исследование стабильности катализатора в реакции гидролити гидрирования инулина. 3.3 Результаты физико-химических исследований синтезированных катализаторов . 3.3.1 Результаты исследований методом рентгеновской фотоэлектро спектроскопии (РФЭС). 3.3.2 Результаты исследований методом порошковой рентгеновской дифракции (XRD). 	гического
 3.2.3 Влияние парциального давления водорода на процесс гидролит гидрирования инулина	гического

3.3.4 Исследование магнитных свойств катализаторов
3.3.5 Определение удельной поверхности и пористости используемых
катализаторов и носителей методом низкотемпературной адсорбции азота 96
3.4 Математическое моделирование процессов гидрогенолиза глюкозы и
фруктозы в присутствии магнитноотделяемого катализатора
4. Обоснование технологической схемы и оборудование 107
4.1 Технологическая схема производства рутений содержащих магнитных
катализаторов и изложение технологического процесса 107
4.2 Расчет материального баланса производства рутенийсодержащих магнитных
катализаторов
4.3 Технологическая схема гидрогенолиза целлюлозы и изложение
технологического процесса
4.4 Технологическая схема гидролитического гидрирования инулина и
изложение технологического процесса 116
4.5 Расчет материального баланса гидрогенолиза целлюлозы 119
4.6 Расчет материального баланса гидролитического гидрирования инулина. 121
Заключение 123
Условные обозначения 125
Список литературы 126
Приложение 1
Приложение 2 173
Приложение 3 174
Приложение 4

Введение

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 важнейшим работ, анализ которых показывает, что 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 обусловливает 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, обеспечение полной конверсии субстратов, направленные на исходных 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 магнитноотделяемого 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 $Ru-Fe_3O_4-SiO_2$ 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 Ru-Fe₃O₄-SiO₂;

3) математические модели гидрогенолиза глюкозы и фруктозы в присутствии магнитноотделяемого катализатора Ru-Fe₃O₄-SiO₂.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов гарантируется их взаимной согласованностью, хорошей сходимостью опытных и расчетных данных, использованием комплекса современных физикохимических 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», ІІ-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.

Структура и объем 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.

1. Литературный обзор

1.1 Способы переработки растительной биомассы

Биомасса - возобновляемый класс материалов, которые являются объектом растущего интереса среди исследователей, стремящихся достигнуть устойчивого развития химической и топливной промышленностей. Биомасса включает, главным образом, целлюлозу (40-50 %), гемицеллюлозу (25-35 %) и лигнин (15-35 %) [1]. По некоторым оценкам, ежегодно синтезируется 10¹⁰ – 10¹¹ тонн целлюлозы, источником которой являются клеточные стенки растений, в т.ч. древесина [2]. Компоненты биомассы перспективны для переработки в сырьё для химической промышленности [3], причём непосредственно для химической переработки возможно использование сырья низкого качества, например, отходов, получаемых В процессе заготовки леса, И пиления или деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности.

На рисунке 1.1 представлена классификация способов переработки биомассы в зависимости от процесса переработки, вида сырья, продуктов на выходе, применения в различных регионах.



Рисунок 1.1 – Способы конверсии биомассы

Прямое сжигание древесины, древесных отходов, твердых городских отходов используется для производства гранул, пеллет и брикетов [4].

Методы пиролиза – термического разложения органических соединений в отсутствие кислорода при температурах от 200°С до 800 °С – позволяют получать из древесного сырья как жидкие, так и газообразные продукты [5]. Температура термического разложения гемицеллюлозы составляет от 220°С до 315 °С, целлюлозы – от 315°С до 400 °С, лигнина от 150°С до 900 °С [6]. Продуктами пиролиза являются смесь высокомолекулярных углеводородов, смол и воды, древесный уголь, газы H₂, CO₂, CO, CH₄, C₂H₆, C₂H₄[7].

Газификация биомассы – сжигание биомассы при температуре от 800°С до 1300 °С в присутствии окислителя (воздух, кислород, углекислый газ, пар) с образованием синтез–газа (моноксид углерода, метан, диоксид углерода, водород, этан, азот, смолы, золы и углистые частицы) [8].

Гидротермальное сжижение – термическое растворение биомассы при высоких температуре и давлении в присутствии органических растворителей – доноров водорода для получения масел, водорастворимых органических соединений и газообразных продуктов [9].

Анаэробная конверсия (сбраживание) биомассы применяется с целью переработки сельскохозяйственных (животноводство) отходов с получением биогаза – смеси метана (от 50 % до 75 %), углекислого газа (от 25 % до 45 %) и попутных газов (водород, кислород, аммиак, сероводород и др.) [10].

Гидролиз полисахаридов проводится в присутствии катализаторов: минеральных концентрированных или разбавленных кислот, твердых кислот и гетерополикислот, металлических катализаторов с различными подложками, в ионных жидкостях, суб- и сверхкритической воде.

1.1.1 Конверсия полисахаридов с использованием минеральных кислот

В качестве катализаторов полного или частичного гидролиза целлюлозы используются водные растворы минеральных кислот. Изменяя основные параметры процесса: время, концентрацию кислоты, температуру, – получают различные по степени полимеризации продукты реакции.

Данный вид гидролиза осуществляется в гомогенной среде. Это обусловлено тем, что целлюлоза и продукты её гидролитической деструкции растворимы в минеральных кислотах.

При высоких температурах возможно частичное разложение моносахаридов с образованием органических кислот. Соответственно, выход сахаров значительно [11]. Промышленным способом снижается получения нано-И микрокристаллической целлюлозы является гидролиз с использованием серной кислоты. Во время кислотного теплового гидролиза биополимеры (например, целлюлоза и гемицеллюлоза) образуют мономеры (например, гексозы и пентозы) и дальнейшие побочные продукты [12]. В зависимости от условий процесса, конверсия этих биополимеров может быть направлена на получение различных веществ, таких как мономеры сахара (например, глюкоза); производные фурфурола (фурфурол и 5-гидроксиметилфурфурол); левулиновая кислота и другие с помощью регидратации, дегидратации и других механизмов [13].

В таблице 1.1 представлены примеры используемых минеральных кислот и соответствующие константы скорости гидролиза целлюлозы.

Кислота	ислота Концентрация Константа скорости гидри k·10 ⁴ , сек ⁻¹	
Серная	Концентрированная	3,2-5,2
Фосфорная	Концентрированная	1,7-1,5.10-2
Соляная	Разбавленная	0,45
Йодистоводородная	Разбавленная	0,44
Бромистоводородная	Разбавленная	0,42
Серная	Разбавленная	0,23
Азотная	Разбавленная	0,103
Фосфорная	Разбавленная	0,051
Муравьиная	Разбавленная	0,032
Уксусная	Разбавленная	0,022

Таблица 1.1 – Минеральные кислоты и константы скорости гидролиза целлюлозы

В работе [14] проводились исследования действия концентрированных кислот на конверсию инулина до 5-гидроксиметилфурфурола (HMF). Эксперименты проводились с серной кислотой (от 96 % до 98 %), левулиновой кислотой (выше 97 %) и муравьиной кислотой (выше 95 %). Наилучшие результаты продемонстрировала серная кислота. Оптимальные условия реакции: температура 170 °C, 0,17 г/мл инулина, концентрация серной кислоты 0,006 М, время реакции 20 минут. При этих условиях выход HMF составил 39,5 вес. %, 51 % молекулярной массы.

Минеральные кислоты могут комбинироваться для уменьшения количества примесей в продуктах реакции, например, сульфатов, для обеспечения термической стабильности. В работе [15] рассмотрено совместное действие серной и соляной кислот в гидролизе целлюлозы. Особенностью кислотного гидролиза целлюлозы является то, что ионы водорода кислоты с легкостью вторгаются в свободные аморфные участки молекулы целлюлозы и разрывают 1,4-гликозидные связи. Таким образом, это приводит к гидролизу именно аморфных участков, в то время как кристаллические части, в силу присущей им компактной структуры, которая предотвращает проникание кислоты, остаются неразрушенными. Таким образом, гидролиз минеральной кислотой может применяться для получения микро- и нанокристаллической целлюлозы с различной степенью кристаллизации. К недостаткам метода относят проблему коррозии оборудования, увеличивающей затраты при производстве, а также наличие большого количества отходов в виде отработанных кислот И необходимости их безопасной утилизации.

Основные этапы получения нанокристаллической целлюлозы включают:

 - гидролиз с использованием сильных кислот целлюлозного материала при строго контролируемых условиях реакции (температура, время, перемешивание, выбор кислоты и ее концентрации, соотношение количества кислоты и целлюлозы);

- разбавление водой для прекращения реакции, чередование промывки и центрифугирования;

- промывка дистиллированной водой для полного удаления свободных молекул кислоты;

- механическая обработка, обычно обработка ультразвуком, для диспергирования нанокристаллов и получения однородной стабильной суспензии;

- возможная концентрация и сушка суспензии с получением твердого порошка нанокристаллической целлюлозы [16].

Регулируя условия процесса, температуру и время, добиваются максимально возможного сокращения появления побочных продуктов, в т.ч. мономеров сахаров, которые загрязняют серную кислоту: присутствие в используемой во время производственного процесса серной кислоте от 5 % до 10 % сахарных мономеров делает её неподходящей для переработки или повторного использования. В настоящее время для удаления подобных примесей в промышленности применяются мембраны и технология ионного обмена [17].

Помимо концентрированной серной кислоты, как правило, используются фосфорная, бромистоводородная, хлористоводородная кислоты [18].

Минеральные кислоты могут использоваться для многостадийной конверсии целлюлозы в ценные продукты, например, гликоли. Авторы [19] продемонстрировали способность вольфрамовой кислоты инициировать разрыв связей С-С для формирования гликольальдегида и затем этиленгликоля. Добавление разбавленной серной кислоты увеличило выход этиленгликоля от 32,6 % до 52,6 % в силу ее воздействия на стадию гидролиза целлюлозы. В последовательной системе реакций конверсии целлюлозы в гликоли первая реакция протекает медленно из-за слабого кислотного катализатора H₂WO₄. Слишком медленный темп реакции шаг гидролиза ограничил бы последующую ретро-альдольную реакцию, приведя к низкому выходу гликольальдегида, но добавление небольшого количества H₂SO₄ привело к значительному увеличению выхода глюкозы, а также гликольальдегида. Увеличение концентрации серной кислоты привело к конверсии глюкозы в гидроксиметилфурфурол и гумины.

Помимо целлюлозы, минеральные кислоты участвуют в гидролизе других полисахаридов. В работе Barclay и соавт. [20] изучался процесс гидролиза

инулина, сахарозы, пуллулана и гликогена. Исследуемые вещества гидролизуются в водной среде при нейтральном pH с образованием олигомеров с цепями меньшей длины, однако при более высоких температурах и в присутствии кислот их гидролиз значительно углубляется до конечной декомпозиции полимера на моносахариды, являющиеся его структурными компонентами.

1.1.2 Конверсия полисахаридов с использованием гетерополикислот

В качестве метода гидролиза целлюлозы необходимо упомянуть гетерополикислот, Протон применение относящихся сверхкислотам. К гетерополикислоты характеризуется повышенной подвижностью, поэтому они применимы в реакциях гидролиза. Гетерополикислота может быть комплексным веществом или смесью веществ [21-22].

Гетерополикислоты широко применяются в качестве катализаторов, например, для конверсии гемицеллюлозы в муравьиную кислоту [23], гидролиза гликогена до глюкозы в сочетании с миклороволновым облучением [24], реакции эстерификации левулиновой кислоты [25], конверсии биомассы в углеводы (глюкоза, фруктоза) интермедиаты (5-гидроксиметилфурфурол, И затем кислоту) [26], 2.3фурфуриловый спирт И левулиновую конверсии диметилбензохинона в парахинон [27].

Гетерополикислоты могут применяться в комбинации с гетерогенными катализаторами. В работе [28] многостадийный процесс конверсии целлюлозы в гликоли реализуется в условиях одного реактора. Основная роль используемых в исследовании коммерческих гетерополикислот – вольфрамофосфорной (ТРА), кремневольфрамовой (STA) и фосфомолибденовой (РМА) кислот – заключалась в ускорении гидролиза целлюлозы. При этом было выявлено, что кислоты способствовали разрыву С-С связей в глюкозе и фруктозе, приводя к образованию этиленгликоля и пропиленгликоля. Более того, рост выхода полиолов зависит от вида кислоты: наибольшую роль в управлении селективной деградации сахаров до С₂ и других ненасыщенных молекул играла именно гетерополикислота, тогда

как рутениевый гетерогенный катализатор гидрирует ненасыщенные комплексы до полиолов. Управление балансом между разрывом связи С-С и гидрированием может определить итоговое распределение конечных продуктов. Однако в большинстве случаев выход этиленгликоля выше, чем полиэтиленгликоля из-за более высокого выхода к глюкозы по сравнению с фруктозой во время основного гидролиза целлюлозы. Катализаторы на основе вольфрама показали наиболее выдающиеся результаты относительно получения этиленгликоля. В процессе конверсии целлюлоза сначала подвергается гидролизу, формируя олигосахариды и глюкозу, которые далее каталитически преобразуются в гликольальдегиды присутствии ретро-альдольным расщеплением В соединений вольфрама, возможно, из-за селективного разрушения С-С связей между α-β атомами углерода.

Также гетерополикислоты позволяют гидролизовать лигнин для последующей конверсии вещества. В работе [29] В ценные фосфорновольфрамовая, кремневольфрамовая, фосфорномолибденовая кислота применялись для предварительной обработки сырой биомассы с целью получения обогащенного целлюлозой материала, который при последующей ферментации позволял получать глюкозу с выходом до 78,9 %. Наилучший результат продемонстрировала кремневольфрамовая кислота при оптимальных условиях: 130 °С, 3 часа и 20 ммоль кислоты.

Авторы [30] использовали гетерополикислоту В синтезе органонеорганического гибрида – композита целлюлозы и кремния. Это относительно новый тип соединений c интересными механическими, оптическими, электрическими и тепловыми свойствами, которые являются результатом синергетики свойств стартовых компонентов и зависят от способа синтеза. В экспериментах использовались гетерополикислоты (H₃PMo₁₂O₄₀, H₄SiW₁₂O₄₀, H₄SiMo₁₂O₄₀, H₃PW₁₂O₄₀) и минеральные кислоты (HCl, HNO₃, H₃PO₄, H₂SO₄). Гибрид целлюлозы и кремния синтезировался золь-гель методом. Наилучшую каталитическую активность продемонстрировала вольфрамофосфорная кислота.

Катализаторы на основе гетерополикислот сохраняют активность до десяти раз в повторных циклах. При этом основным их недостатком остаётся сложность изготовления и продолжительность процесса.

1.1.3 Конверсия полисахаридов с использованием твердых кислот

Процесс деполимеризации целлюлозы с твердыми кислотами имеет ряд преимуществ по сравнению с растворами кислот, для которых необходимо приобретение оборудования, устойчивого к коррозии, а также стоит вопрос разделения катализатора и продуктов реакции.

В настоящее время можно выделить основные группы твердых кислотных катализаторов, применимых для конверсии биомассы в ценное сырье:

- катализаторы на основе углерода с кислотными группами (уголь активированный, пиролитический углерод) [31-32];

- металлсодержащие катализаторы с подложкой из углерода или оксида; обычно используются металлы платиновой группы и Au;

- кислотные центры Бренстеда (-SO₃H), расположенные в полимерных материалах и ионно-обменных смолах [33-34];

- малорастворимые соли гетерополикислот [35];

- цеолиты (HZSM-5, H_β) – каркасные алюмосиликаты кальция и натрия, содержащие кислотные центры Бренстеда и Льюиса;

- водонерастворимые оксиды (ZrO₂, TiO₂, SiO₂), содержащие кислотные центры Бренстеда и Льюиса [36].

Твердые кислотные катализаторы позволяют получать глюкозу [37] фурфурол [38] и гидрокиметилфурфурол [39], микрокристаллическую целлюлозу [40] и другие ценные вещества.

Примером использования твердых катализаторов для гидролиза целлюлозы являются исследования [41-42], в которых были синтезированы сульфированные каменноугольные твердые кислотные катализаторы с активированным углём AC-SO₃H и (хлорметил)полистиролом CP-SO₃H.

Для исследования процессов выщелачивания SO₃H и дезактивации сульфированных каменноугольных твердых кислот, проводились сравнительные испытания образцов катализаторов после гидротермальной обработки. Результаты исследований представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Конверсия целлюлозы и селективность продуктов со свежими катализаторами и после гидротермальной обработки

	Условия подготовки		Конверсия	Селекти	вность, %	SO2H
Катализатор	Температура,	Время,	я, 0/	Глокоза	Другие	
	°C	Ч	70	1 mokosa	продукты	WINDJID/ I
G-TsOH ⁶	180	24	30,9	51,9	15,7	0,68
AC-SO3H ⁶	180	24	34,6	37,3	11,0	0,38
CP-SO3H ⁶	180	24	42,3	14,1	30,3	2,18
G-TsOH ^B	180	24	17,6	51,3	13,3	0,58
AC-SO3H ^B	180	24	22,1	37,0	9,1	0,26
CP-SO3H ^B	180	24	28,9	13.1	28,3	2,13
G-TsOH ^r	180	24	17,1	50,0	12,6	0,57
AC-SO3H ^r	180	24	21,2	36,4	9,3	0,25
CP-SO3H ^r	180	24	27,8	13,1	26,9	2,12

a) условия реакции: 170°С, 12 ч, 0,5 г катализатора, 0,5 г микрокристаллической целлюлозы, 10 мл H₂O;

б) свежий катализатор;

в) свежий катализатор после гидротермальной обработки при 170°С в течение 48 ч;

г) свежий катализатор после гидротермальной обработки при 170°С в течение 60 ч.

Как видно из таблицы, конверсия целлюлозы после гидротермальной обработки снизилась, при этом селективность к глюкозе и другим продуктам практически не изменилась. Чтобы понять причины такой конверсии целлюлозы, было измерено содержание SO₃H в катализаторах титрованием NaOH. Плотность SO₃H уменьшилась, что непосредственно повлияло на конверсию целлюлозы. Таким образом, синтезированные катализаторы теряют активность после гидротермальной обработки вследствие выщелачивания SO₃H.

В целом, катализаторы на основе каменноугольной твердой кислоты эффективны ДЛЯ конверсии биомассы, демонстрируя выход глюкозы с 75% 80 %, однако селективностью ОТ ДО отделение катализатора ОТ негидролизируемых остатков целлюлозы после завершения гидролиза требует дальнейших исследований, так как физические и химические свойства этих катализаторов подобны к этим остаткам [43]. Для решения данной проблемы может быть предложена функционализация катализаторов помощью с парамагнитных групп, упрощающих отделение катализатора.

Твердые кислоты на основе биоугля (древесного угля, образующегося в результате пиролиза биомассы в отсутствии кислорода) являются потенциальной заменой минеральных кислот в гидролизе биомассы, так как они обладают более высокой активностью в гидролизе биомассы и целлюлозы в сравнении, в частности, с серной кислотой при эквивалентных концентрациях [44]. Так же как и серная кислота, катализатор гидролизует гемицеллюлозу биомассы или ксилана гидролизировать биомассы легче, чем OH может целлюлозу ИЛИ микрокристаллическую целлюлозу. Твердые кислоты на основе биоуглерода демонстрируют более высокую скорость гидролиза глюкана и селективность к глюкозе, чем серная кислота. Хотя серная кислота показывает более высокую конверсию при гидролизе гемицеллюлозы, чем твердая кислота, селективность к ксилозе гораздо ниже, чем в получаемых с серной кислотой гидролизатах. Твердая кислота также обеспечивает меньше растворимых комплексов лигнина, чем серная кислота. В итоге, данные биохимическая и термохимическая платформы могут быть объединены для обеспечения комплексного процесса гидролиза биомассы [45].

1.1.4 Конверсия полисахаридов в ионных жидкостях

Ионные жидкости – это органические соли, которые при температурах ниже 100 °С находятся В жидком состоянии. Их использование обусловлено следующими преимуществами: ионные жидкости химически и термически стабильны, не являются горючими, для них характерно низкие вязкость и давление паров. Ионные жидкости в сравнении с распространёнными летучими органическими соединениями считаются более экологичными растворителями [46]. Также ионные жидкости нашли своё применение В качестве стабилизирующих агентов при работе с наночастицами переходных металлов благодаря их большой площади поверхности, возможности поддерживать малый размер наночастиц и не допускать их выщелачивание [47].

Ионные жидкости считаются инновационной средой, отвечающей принципам «зелёной химии»; они используются для различных целей, включая катализируемые кислотами химические процессы, благодаря возможности контролирования их свойств. Сульфат 1-бутил-3-метилмедазолия использовался в реакции качестве растворителя, катализатора И И В гидролиза микрокристаллической целлюлозы с целью получения нанокристаллической целлюлозы, с возможным повторным использованием ионной жидкости; однако, в результате полученная нанокристаллическая целлюлоза показала низкую термическую устойчивость [48].

В работе [49] проводилась конверсия целлюлозы в бионефть с помощью кислых ионных жидкостей 1-(3-пропилсульфон)-3-метилмедазолий хлорид и 1-(4-бутилсульфон)-3-метилмедазолий хлорид в ацетоне при 120 °C в течение 3,5 ч с выходом 25,7 % и 19,3 % соответственно. Ионные жидкости позволили получить хорошо подвергающуюся анализу смесь C_5 - C_{15} частично окисленных фурановых соединений при невысоких температурах.

Пиридиниевые ионные жидкости применялись для конверсии лигноцеллюлозной биомассы в сахара в присутствии металлических солей в качестве катализаторов [50]. Ионные жидкости снизили термическую устойчивость целлюлозы, что послужило преимуществом для работы катализаторов и конверсии целлюлозы в сахара. Оптимальные условия реакции: 4 часа, 120 °C и 12 % катализатора. Среди металлических солей CoCl₂ был идентифицирован как лучший катализатор, продемонстрировавший самый высокий выход сахаров в 78 % при 110 °C в течение 4 ч.

Деполимеризация целлюлозы до левулиновой кислоты катализировалась кислыми ионными жидкостями при гидротермальных условиях [51]. Выход левулиновой кислоты увеличивается до 86,1 % при меньшей загрузке целлюлозы. Увеличение количества целлюлозы в цикле провоцировало образование побочных продуктов, снижающих выход левулиновой кислоты. Продукты реакции отделялись с помощью метилизобутилкетона, а ионная жидкость использовалась в течение пяти циклов без потери активности.

В работе [52] показано эффективное превращение лигноцеллюлозной биомассы в левулиновую кислоту с использованием кислых ионных жидкостей. Были синтезированы дикатионные ионные жидкости, содержащие 1,1-ди(3метилмидазолий-1-ил)бутилен ([$C_4(Mim)_2$]) катион с анионами HSO₄, H₂SO, CH₃SO₃, CF₃SO₃ для конверсии целлюлозы в левулиновую кислоту в условиях одного реактора. Наиболее высокая каталитическая активность была у [C₄(Mim)₂][2(HSO₄)(H₂SO₄)₂]: выход левулиновой кислоты составил 55 % без использования дополнительного катализатора или растворителя при 100 °С в течение 3 ч. Авторы сосредотачивались на ионных жидкостях, подготовленных путем замены аниона брома дикатионной ионной жидкости (1,1-Ди(3-HSO₄. метилмидазолий-1-ил)бромид бутилена) анионом где кислота использовалась в различных молярных отношениях. Использование более высокого молярного отношения HSO₄, чем стехиометрический, было нацелено на обеспечение определенной кислотности итоговой ионной жидкости.

Затем в работе [53] продемонстрированы результаты использования синтезированных ионных жидкостей, включающих катион 1,1-ди(3этилмидазолий-1-ил)бутилен ([$C_4(Mim)_2$]) с анионами [(2HSO₄)(H₂SO₄)_x] (x = 0, 2, 4). Среди них [$C_4(M_{IM})_2$][(HSO₄)(H₂SO₄)₄] имеет более высокую кислотность и

продемонстрировал высокую каталитическую активность в реакции конверсии бамбуковой биомассы в левулиновую кислоту при умеренных условиях: выход в 47,52 % был получен при 100 °C в течение 60 минут с 0,75 мл ионной жидкости.

Кислая ионная жидкость $[C_3SO_3Hmim]HSO_4$ использовалась для конверсии лигноцеллюлозы в левулиновую кислоту в условиях одного реактора с высокой селективностью при гидротермальных условиях [54]. Посредством оптимизации условий реакции был получен выход левулиновой кислоты до 96,6 % молекулярной массы (21,6 % веса) на основе содержания C_6 -сахара в соломе, являвшейся исходным сырьем. Было показано, что кислотность ионной жидкости и способность анионов присоединять водород крайне важна для обеспечения высоких выходов целевого продукта.

К действию ионной жидкости могут быть добавлены дополнительные инструменты, например, в работе [55] исследовано получение левулиновой кислоты из целлюлозы в функционализированных SO₃H ионных жидкостях (SFILs) с обработкой ультразвуком. Выход левулиновой кислоты достиг 55 %. Каталитические свойства SFILs зависят от анионов и уменьшаются в хорошем соответствии с их кислотностью: HSO₄ > CH₃SO₃ > H₂PO₄.

Сочетание катализаторов с ионной жидкостью повышает эффективность процесса. Например, $MnCl_2$ в SO_3H -функционализированных ионных жидкостях является эффективным катализатором для получения 5-гидроксиметилфурфурала и фурфурола из целлюлозы, тогда как левулиновая кислота может быть получена в виде побочного продукта [56]. Также SO_3H -функционализированные ионные жидкости ([C_3SO_3Hmim] HSO_4) эффективны для селективной конверсии целлюлозы в левулиновую кислоту при облучении микроволновым излучением; для количественного определения выхода продуктов реакции ЯМР ионная жидкость выступает в качестве внутреннего стандарта.

1.1.5 Конверсия полисахаридов в среде суб- и сверхкритической воды

Проведение реакций в среде суб- и сверхкритической воды осуществимо изза значительных изменений её свойств и перспективно с точки зрения ухода от использования агрессивных веществ (кислот) и, как следствие, приобретения антикоррозионного оборудования, или дорогих катализаторов или уменьшения их количества, что в целом повышает экологичность процесса и снижает затраты на утилизацию отходов.

В основном, исследования направлены на использование свойств суб- (от 100-150 °C до 300-350 °C) и околокритического фазового состояния воды (соответствует критической точке 373,946 °C и 22,064 МПа), обладающего сходными свойствами, и сверхкритической воды, состояния, которое приобретает вода в условиях выше критической точки (рисунок 1.2) Для воды в сверхкритическом состоянии граница раздела фаз между жидкой водой и равновесным паром пропадает.



Рисунок 1.2 – Фазовая диаграмма воды

Физические параметры плотности и диэлектрическая постоянная для суб- и сверхкритической воды различны: при повышении температуры происходит

жидкой воды увеличение уменьшение плотности И плотности пара, постоянная же уменьшается (таблица диэлектрическая 1.3). Параллельно ослабление водородных происходит уменьшение числа И связей; вода приобретает высокую изотермическую сжимаемость [115].

Увеличение ионного произведения, т.е. концентрации H⁺ и OH⁻ обуславливают свойства горячей воды играть роль катализатора во многих реакциях.

Также особенностью горячей воды является увеличение растворимости в ней газов. Известно, что в обычных условиях при росте температуры растворимость многих газов, как правило, уменьшается; при дальнейшем росте температуры и давления растворимость становится минимальной, а затем начинает увеличиваться. Такая особенность увеличивает диффузию водорода или кислорода на поверхность катализатора, что повышает эффективность осуществляемых реакций.

Параметры	Стандартные условия	Субкритическая вода	Сверхкритическая вода
Температура, °С	25	250	400
Давление, МПа	0,1	5	25
pK _w	14,0	10,7	19,4
Плотность жидкости, г/см ³	0,997	0,80	0,17
Диэлектрическая проницаемость	78,5	27,1	5,9
Удельная теплоёмкость, кДж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹	4,22	4,86	13
Вязкость, мПа·с	0,89	0,11	0,03

Таблица 1.3 – Сравнительная характеристика основных параметров воды

Конверсия целлюлозы в воде в суб- и сверхкритических условиях может проходить ряд стадий: разрыв водородных и гликозидных связей с получением олигомеров и затем мономеров, преобразование и дальнейшее их разрушение до карбоновых кислот, фурановых соединений, газообразных продуктов [58]. Для получения определенных продуктов необходимо варьировать температуру, давление и время реакции [59].

Одним из крупнейших направлений исследований является получение биогаза из биомассы с использованием возможностей горячей воды под давлением [60-61]. В работе [62] проводилась конверсия лигноцеллюлозной биомассы в условиях суб- и сверхкритической воды и с использованием промышленного катализатора никель (II) нитрата гексагидрата [Ni(NO₃)₂·6H₂O]. Температура варьировалась от 300 °С до 500 °С, время реакции 45 минут, соотношение биомассы к воде 1:5 и 1:10. С увеличением температуры рост выхода газа наблюдается независимо от соотношения воды и биомассы. Рост выхода газа при более высокой температуре (400 °C и 500 °C) обусловлен И реакцией реакцией водогазового сдвига парового риформинга В суперкритической воде [63]. С другой стороны, газификация в субкритических условиях (300 °C) привела к относительно более высокому выходу твердого вещества (биоуголь), который постепенно снижался при 400 °С и 500 °С. С увеличением времени реакции возникают вторичные реакции, вызывающие распад высокомолекулярных веществ на газы. Выход биоугля был выше при соотношении биомассы и воды 1:5, чем 1:10, а выход жидкой фазы был ниже при соотношении 1:5 по сравнению с соотношением 1:10. Это обусловлено тем, что при газификации в суперкритической воде с более низким отношением биомассавода реакции сольволиза и гидролиза протекают ограниченно. С увеличением температуры до 400-500 °C возрастает содержание газов в продуктах реакции изболее протекания реакций декарбоксилирования за активного И декарбонилирования глюкозы и олигомеров с образованием комплекса веществ с меньшей молекулярной массой. Максимальный выход водорода наблюдался в присутствии катализатора при 500 °С, соотношении биомасса-вода 1:10, времени реакции 45 минут составил 59 % для сосны и 36 % для соломы пшеницы.

Ослабление водородных связей в суб- и сверхкритической воде позволяет растворить биомассу, т.е. организовать процесс её конверсии в гомогенных

условиях. В работе [64] исследовались условия ожижения скорлупы пальмовых ядер при температуре 330-390 °C, постоянном давлении в 25 МПа, соотношение биомассы к воде 0,2 в течение 30-240 минут. С увеличением времени реакции конверсия повышалась при всех температурах. При более высоких температурах скорость разложения биомассы повышается, наивысшая конверсия в 76,68 % достигалась при 390 °C в течение 240 мин. Выход продуктов реакции, относящихся к биотопливу, при увеличении времени реакции от 30 до 240 мин также постепенно возрастал до 4,05-5,68 мас. % при 330 °C. При 360 °C выход биотоплива увеличивался с 10,62 мас.% до 14,52 мас.%, когда время реакции увеличивалось от 30 до 120 мин, и немного уменьшился до 12.29 мас.%, когда время реакции было дополнительно увеличено до 240 мин, что говорит о протекании вторичных реакций с образованием твердых и газообразных продуктов. Аналогичная ситуация наблюдалась при 390 °C.

В сверхкритических условиях значительно повышается растворимость веществ; так, полная конверсия целлюлозы в воде происходит при температуре свыше 320 °C [65]. При температуре 380 °C и давлении 25 МПа выход целлоолигосахаридов в результате конверсии микрокристаллической целлюлозы достиг 42 % за 0,4 с [66]. Лигнин подвергается быстрому гидролизу и последующей конверсии продуктов гидролиза менее чем за 1 секунду при 350 °C [67].

Комбинация режимов нагрева позволяет чередовать фазовые состояния воды для увеличения эффективности конверсии биомассы. Zhao и coaвт. [68-69] провели гидролиз целлюлозы до гексоз сначала в сверх-, а затем в субкритических условиях. Максимальный выход гексоз составил ($31,5 \pm 1,4$) %, при следующих условиях: концентрация целлюлозы ($3,53 \pm 0,24$) г/мл, сверхкритическая температура 380 °C, сверхкритическое время реакции ($9,70 \pm 0,66$) с, субкритическая температура 240 °C, субкритическое время реакции ($48,49 \pm 3,31$) с [70].

Субкритическая вода, обладая кислотными свойствами, может применяться как альтернатива минеральным кислотам, например, для получения

микрокристаллической целлюлозы из аморфной [71]. При всех условиях реакции 60 (120-200 °C, 8,1-20,3 MΠa, минут) наблюдалось формирование микрокристаллической целлюлозы, однако выходы были ниже результатов опытов с концентрированной серной кислотой. Выход целевого продукта был прямо пропорционален давлению. С другой стороны, температура оказывает пропорционально на стабильность суспензии и обратно влияние прямо пропорционально на прозрачность. Наиболее важным является то, что продукт реакции, полученный в субкритических условиях был химически неотличим от сырой целлюлозы, имел ту же прозрачную структуру и индекс кристалличности.

При повышении температуры до 320 °С происходит разрушение аморфной целлюлозы, кристаллическая структура разрушается при температурах между 320°С и 330°С (25 МПа), при увеличении температуры выше 330°С вся целлюлоза преобразуется в аморфную целлюлозу. Затем, при уменьшении температуры, аморфная целлюлоза преобразуется в более стабильную целлюлозу II [72].

Сочетание свойств суб- и сверхкритической воды с катализаторами повышает эффективность процессов получения ценных продуктов из биомассы. Магаvić, N. и соавт. предложили способ переработки пульпы сахарной свеклы путём гидролиза в субкритической воде в присутствии соляной кислоты. Наилучший результат конверсии в 58,44 % был получен при 150 °C, 25 мин, концентрации HCl в 1 %. Наличие HCl оказало положительное влияние на процесс гидролиза, общее содержание моносахаридов увеличилось до 50 %. Повышение температуры привело к быстрому разрушению моносахаридов и снижению выхода целевых продуктов – мономеров лигноцеллюлозы [73].

Широкое распространение получило сочетание металлсодержащих катализаторов и суб- и сверхкритических условий. При сравнении каталитической активности Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, и Au катализаторов с подложкой из поливинилпирролидона в реакциях гидродезоксигенирования целлюлозы и ксилана в воде при 543 К, 5 МПа H₂, 3 ч продукты реакции были представлены приблизительно одинаково. Максимальная конверсия целлюлозы 70 % была обеспечена рутениевым катализатором в присутствии H₂ с получением, главным

образом, метана и других алканов, выход неопределимых компонентов составил только 5 %. Напротив, остальные металлы обеспечили выход спиртов или кетонов) Следовательно, производных диолов (и И спиртов. глубокую гидродеоксигенацию обеспечил рутениевый одноэтапную целлюлозы катализатор, тогда как другие металлы привели к формированию промежуточных (рисунок 1.3 a). Каталитическая активность продуктов распределилась следующим образом: Ru >> Ir> Rh, Pd, Pt и Au.



Условия реакции: катализатор 5,0 мг, целлюлоза 480 мг, вода 60 мл, H₂ 5 МПа (начальное давление), 18,3 Гц, 543 К, 3 ч

Рисунок 1.3 – Гидродеоксигенация	Рисунок 1.3 – Гидродеоксигенация
целлюлозы	ксилана

Конверсия ксилана (рисунок 1.3 б), главного компонента гемицеллюлозы, была исследована при тех же условиях. Распределение продуктов реакции было подобно наблюдаемому с целлюлозой, при этом количество твердых остатков и неопределенных олигомеров было меньше, чем для целлюлозы (рис. 1.4). Конверсия ксилана до метана составила около 60 % с рутениевым катализатором. Катализаторы с Ir, Pt, Rh, Pd и коллоидным Au обеспечили более высокие суммарные выходы диолов для ксилана, чем полученные из целлюлозы [74].

1.1.6 Гидрогенолиз целлюлозы до гликолей

Конверсия целлюлозы в гликоли возможна благодаря строению и составу целлюлозы. Целлюлоза – линейный полимер глюкозы. Макромолекулы целлюлозы – это длинные цепи без разветвлений, состоящие из звеньев безводной β –D–глюкопиранозы, соединенных гликозидными (ацетальными) связями: 1→4 [поли (1→4)– β –D–глюкопиранозил–D–глюкопираноза]. То есть в каждом мономерном звене целлюлозы есть три свободных гидроксильных группы, что обусловливает оптимальный путь её переработки – конверсию в полиолы посредством гидролитического гидрирования или гидрогенолиза [75].

Как видно из строения макромолекулы целлюлозы (рисунок 1.4), химические реакции могут протекать по двум реакционным центрам: по гликозидной связи: 1-4 между мономерными звеньями и по гидроксильным группам мономерного звена. Поэтому для управления процессом конверсии целлюлозы изучаются условия для обоих процессов. Согласно фундаментальным исследованиям гидрогенолиз целлюлозы позволяет получить широкий круг целевых продуктов. Это обусловлено количеством протекающих химических реакций, каждая из которых напрямую зависит от используемого катализатора (металлов, металлов, кислот, оснований) И условий оксидов реакции. определяющих в том числе термическую деструкцию промежуточных звеньев [76-77].



Рисунок 1.4 – Строение молекулы целлюлозы

На данный момент наиболее распространена следующая схема гидрогенолиза целлюлозы: сначала проходит гидролиз целлюлозы до глюкозы, затем – гидрогенолиз глюкозы до полиолов (рисунок 1.5). Этап гидролиза целлюлозы – это ее разрушение при взаимодействии с водой в определенных условиях (температура, катализаторы), когда происходит разрыв гликозидных связей между звеньями цепи макромолекулы и молекула воды присоединяется по Гидролиз целлюлозы мести разрыва. проходит постепенно, образуются олигосахариды с различным количеством моносахаридных остатков, которые также подвержены гидролитической деструкции. Таким образом, гидролиз целлюлозы может быть полным (до образования глюкозы) или частичным. Параллельно образующаяся глюкоза под давлением водорода и в присутствии катализаторов гидрирования проходит стадии ретро-альдольного распада и гидрирования до этиленгликоля. Часть глюкозы изомеризуется во фруктозу, которая таким же образом образует пропиленгликоль.



Рисунок 1.5 – Схема гидрогенолиза целлюлозы

Для проведения данного процесса в условиях одного реактора необходимо создать баланс воздействия таких существенных факторов как условия реакции, среда реакции, активность и селективность катализатора и т.д. Самой оптимальной реакционной средой для конверсии целлюлозы является горячая вода, причем суб- и сверхкритические состояния воды по-разному воздействуют

на этапы процесса. Согласно исследованиям кинетики растворения и гидролиза целлюлозы в суб- и сверхкритической воде [78-79] было показано, что в сверхкритической области скорость гидролиза целлюлозы выше скорости термической деструкции глюкозы и других продуктов гидролиза (фруктозы, целлобиозы и др.). С другой стороны, в субкритических условиях скорость деструкции глюкозы значительно превышает скорость гидролиза макромолекул целлюлозы. Таким образом, для обеспечения эффективности гидрогенолиза целлюлозы в среде субкритической воды важнейшую роль будет играть катализатор, обладающий высокой активностью и способный быстро и селективно гидрировать гексозы или же провоцировать их распад по ретроальдольному механизму.

1.1.7 Гидролитическое гидрирование инулина в маннит

Инулин – это полифруктозан, линейный полимер фруктозы – является вторым по распространенности неструктурным углеводом после крахмала, он встречается в более чем в 30 000 видов растений, включая зерновые (пшеница, овес, ячмень), овощи (лук, чеснок, артишок, порей, спаржа, салат, цикорий), садовые растения (георгин, тюльпан), луговые травы. В промышленных масштабах инулин получают из корня цикория [80].

Инулин строится из молекул β -D-фруктозы и одной молекулы α -D-глюкозы (число звеньев обычно варьируется от 2 до 60, средняя степень полимеризация составляет 10), которые соединены через (2 \rightarrow 1) гликозидные связи [81].

Инулин водорастворим, при этом водная дисперсия наиболее легко растворяется при нагревании от 40°С до 80 °С. Растворимость в воде в основном зависит от длины цепи инулина: чем больше длина цепи, тем хуже растворимость. Инулин легко гидролизуется в горячих растворах в присутствии кислоты [82].

Инулин широко применяется в пищевой промышленности благодаря нейтральному вкусу (слегка сладкий или совсем не сладкий в зависимости от длины цепи) без какого-либо привкуса или послевкусия, простоте сочетания с

другими ингредиентами, способности образовывать гели, которые улучшают стабильность пен и эмульсий (шоколадные и фруктовые муссы, мороженое, спреды и соусы) и т.д. [80, 83]. Широкий спрос привел к увеличению объемов производства инулина.

Помимо непосредственного применения инулина в составе продуктов питания растет интерес к получению маннита из фруктозы, получаемой в результате гидролиза инулина. Схема конверсии инулина в маннит включает две основных стадии: гидролиз инулина с образованием фруктозы и небольшого количества глюкозы при температуре (120-150) °C и гидрирование фруктозы и глюкозы в присутствии катализаторов гидрирования, под давлением водорода с образованием маннита и сорбита, соответственно (рисунок 1.6). Также происходит изомеризация фруктозы и глюкозы, что напрямую влияет на селективность по полиолам [84].



Рисунок 1.6 – Схема реакции гидролитического гидрирования инулина [87]

Данные процессы могут осуществляться в условиях одного реактора, при этом необходимо учитывать, что гидролиз инулина в субкритической воде протекает относительно быстро, поэтому решающим фактором обеспечения высокой эффективности гидролитического гидрирования является активность катализатора гидрирования. Наиболее активными в гидролитическом гидрировании и гидрогенолизе считаются Ru-содержащие катализаторы [85-86]. Для повышения селективности по манниту в качестве со-катализатора могут быть использованы борат-ионы, образующие аддукты с углеводными ионами, причем в работе [88] было установлено, что преобладает аддукт бета-фуранозной формы углеводов, которая более благоприятна для образования маннита, чем для получения сорбита [89]. Однако введение в процесс дополнительного вещества поднимает вопрос последующего его извлечения из реакционной смеси [90].

Для процессов гидрирования широко распространены никелевые катализаторы (никель Ренея), а том числе для получения полиолов из глюкознофруктозной смеси или глюкозы и фруктозы по отдельности. Недостатками таких катализаторов является выщелачивание никеля и потеря активности. В связи с этим исследования авторов направлены на использование металлов платиновой группы в качестве альтернативных катализаторов гидрирования, обладающих высокой активностью и относительно низкой ценой [91-92].

Так, в работе [93] было проведено обширное исследование активности катализаторов гидрирования с Ru, Pt, Pd, Ni, Raney Ni, Cu на различных подложках в процессе конверсии глюкозы и фруктозы в гекситолы. Было показано, что эффективность процесса в значительной степени зависит от типа катализатора: и природа активного металла, и подложка влияют на конверсию, выход и селективность. Наибольшие значение конверсии моносахарида и выхода обеспечили полиола рутениевые катализаторы, активность металлов расположилась следующим образом: Ru > Pt > Pd > Ni. Кроме того, катализатор с Ru лучше всего проявил себя после ряда числа циклов повторного использования. Таким образом, по сравнению с никелевыми и другими катализаторами рутений содержащие катализаторы обладают самой высокой активностью и наиболее выраженной стабильностью при повторном использовании в реакциях конверсии моносахаридов до полиолов.

1.2 Сравнение разработанного варианта технологии получения целевых продуктов с существующими альтернативными вариантами

Гликоли – химические соединения, которые представляют собой диолы, т.е. содержат две гидроксильные группы. Этиленгликоль (ЭГ) и пропиленгликоль (ПГ) относятся к низшим гликолям, являются прозрачными жидкостями без цвета и запаха, хорошо растворяются в воде и сами являются широко применяемыми растворителями. Они обладают высокой температурой кипения (197,3 °C для ЭГ, 187,4 °C для ПГ) и относительно низкой температурой плавления (минус 12,9 °C для ЭГ, минус 60 °C для ПГ) [94-95]. Благодаря свойствам, дешевизне и доступности ЭГ и ПГ относятся к высокоценным химическим веществам и пользуются очень значительным спросом на рынке. В 2015 г мировое производство ЭГ составило от 21 до 23 млн тонн, а ПГ – 1,8 млн тонн, при этом ожидаемый ежегодный рост рынка на 5 % был подтвержден [96-97].

Этиленгликоль (ЭГ) и пропиленгликоль (ПГ) применяются в качестве растворителей, при производстве лекарственных препаратов, топлива, ПАВ, пластификаторов, антифризов, тормозных жидкостей, смазочных материалов и растворителей [98-99]. ЭГ и ПГ выступают в качестве мономеров для синтеза сложных ненасыщенных полиэфирных смол, простых полиэфиров и полиуретанов [100].

Этиленгликоль также является одним из дешевых исходных материалов для синтеза гликолевой кислоты. В настоящий момент данный способ оценивается как привлекательный для научных исследований альтернативный биотехнологический метод [101].

Пропиленгликоль является более предпочтительным компонентом антифриза, чем этиленгликоль, ввиду его низкого уровня токсичности [102]. Пропиленгликоль также является признанным безопасным для использования в пищевых продуктах, лекарствах и косметике, около 20 % произведенного ПГ используется в данных сферах. ПГ применяется для растворения лекарств, пищевых красителей и ароматизаторов и в качестве увлажняющего компонента в косметике, пищевых продуктах и табаке, так как его высокое сродство к воде может стабилизировать содержание воды в материале [102-103]. ПГ используется в производстве растворов для противообледенительной обработки автомобилей, воздушных и водных судов. Как растворитель ПГ востребован в лакокрасочной и пластмассовой промышленности, в жидких моющих средствах, универсальных чистящих средствах, чернилах и клеях. Он также может использоваться для создания искусственного дыма или тумана для противопожарной подготовки или для театральных постановок [97, 102].

Преимущства использования ПГ также обусловлены минимальными экологическими последствиями, так как ПГ подвержен быстрой биодеградации. Пропиленгликоль может выделяться в окружающую среду в результате промышленных выбросов утилизации потребительских ИЛИ продуктов. Деградация пропиленгликоля в поверхностных водах и почве происходит в аэробных или анаэробных условиях путем химического окисления и переработки микроорганизмами с коротким периодом полураспада (1-5 дней). Незначительные количества ПГ улетучиваются в атмосферу, где также быстро разрушаются в результате фотохимического окисления с периодом полураспада около 1 дня [102, 104].

В настоящее время этилен- и пропиленгликоль производятся в основном из невозобновляемого нефтяного сырья (этилена и пропилена) путем каталитической гидратации окиси этилена и окиси пропилена соответственно. Промышленный способ получения этиленгликоля – гидратация оксида этилена при высоком давлении (10 атм) и температуре (от 190 °C до 200 °C) или при более мягких условиях (от 50 °C до 100 °C, атмосферное давление) в присутствии от 0,1 % до 0,5 % минеральной кислоты (серная, ортофосфорная). Пропиленгликоль получают путём гидратации окиси пропилена (от 160 °C до 200 °C, 1,6 МПа). Отделение целевого гликоля от побочных продуктов проводится в вакууме на ректификационной колонне [104-105].

Проводились исследования по разработке способов каталитического получения ЭГ из угля, но он также является ископаемым углеродным ресурсом [97].

Пропиленгликоль может быть получен из глицерина химическими, термохимическими и биологическими способами. Существуют разработки по многостадийному получению пропиленгликоля с использованием глицерина в качестве сырья путем гидратации и гидрирования через акролеин. Недостатком метода является токсичность акролеина и применение глицерина, который сам по себе является ценным веществом [101].

Интересны исследования по получению ЭГ и ПГ из полиолов – сорбита и ксилита, путем гидрогенолиза в присутствии катализатора. Процесс включает в себя дегидрирование полиолов до гексозных промежуточных соединений (кетогексоза, альдогексоза), их ретро-альдольную конденсацию и гидрирование до гликолей. Авторы использовали катализатор из сплава PdZn, полученный из смеси Pd/ZrO₂ и ZnO для гидрогенолиза сорбита с Mg₃AlO_x в качестве твердого основания. Выход ЭГ и ПГ составил 54,6 % (493 К и 5,0 МПа H₂). Использование ZnO и Mg₃AlO_x в значительной мере повлияли на активность и селективность, в связи с их влиянием на образование сплава PdZn и со способностью твердого основания катализировать процессы ретро-альдольной конденсации [102].

Альтернативным источником оксидов этилена и пропилена является растительная биомасса. Например, их можно эффективно получать из углеводной фракции лигноцеллюлозы путем гидрогенолиза, который обеспечивает расщепление сахаров или сахарных спиртов на С₂ и С₃ фрагменты. Также моносахариды, полисахариды, и даже лигноцеллюлоза может быть превращены В гликоли с участием нескольких стадий непосредственно гидролиза, гидрирования и гидрогенолиза. Данные процессы могут проводиться в условиях одного реактора, что проще и дешевле многореакторных процессов. При этом условия процессов (высокая температура, высокое давление водорода, использование воды в качестве растворителя) задают различные пути реакции, в результате которых получается широкий спектр продуктов [106]. В целом,
использование лигноцеллюлозы для синтеза гликолей может в значительной степени способствовать борьбе с зависимостью от ископаемых энергетических ресурсов и сократить выбросы CO₂. Также особенность данного процесса позволяет приблизиться к принципам «зелёной химии» - высокой эффективности на уровне атомов, так как возможно сохранение всех атомов из биомассы в продуктах реакции [97, 99].

Из растительной биомассы целлюлоза наиболее перспективна ЛЛЯ получения гликолей. Каталитическая конверсия целлюлозы в условиях одного реактора представляет собой комплексную реакционную сеть, включающую ретро-альдольную конденсацию, гидрирование, изомеризацию, гидролиз. дегидрирование, термические побочные реакции и т.д. Помимо ЭГ и ПГ могут быть получены следующие побочные продукты: сорбит, маннит, эритрит, 1,2бутандиол и глицерин и др. В связи с этим необходимо обеспечивать высокую селективность по ЭГ или ПГ путем организации эффективного контроля основных стадий реакции, протекающих с соответствующими скоростями, а также подбора эффективных катализаторов гидрирования [104].

Маннит (C₆H₁₄O₆, 182,17 г/моль) представляет собой 6-углеродный полиол (гекситол), является изомером сорбита и широко встречается в природе. Маннит представляет собой белое твердое порошкообразное или гранулированное вещество, обладает низкой гидрофильностью, сладким прохладным вкусом [93, 107-108].

Данные свойства, низкая калорийность, признание FDA полностью безопасным обуславливает область применения маннита: он используется в фармацевтической, химической и пищевой промышленности, а также в биотехнологии [89]. Маннит применяется для лечения заболеваний головного [109], гексанитрата мозга производства маннита распространенного сосудорасширяющего средства для контроля артериального давления [93], в (E421) И качестве пищевой добавки низкокалорийного подсластителя, подходящего для диабетиков [110], при производстве различных смол, масел, покрытий, ПАВ, взрывчатых веществ, косметики [3]. Так как маннит является

нетоксичным веществом с относительно низкой стоимостью, высокой температурой плавления и высокой теплоаккумулирующей способностью, его также применяют для скрытого аккумулирования тепла [93, 111]. Перечисленные области применения отражают высокий спрос на маннит в самых разнообразных сферах.

Способы получения маннита включают его извлечение из природных источников, биологическое и химическое производство.

Маннит присутствует в природе, включая микроводоросли, морские водоросли, грибы, бактерии и растения. Однако его извлечение из этих источников нецелесообразно в сравнении с промышленными методами [89, 93].

Преимущества биологического производства маннита по сравнению с химическим производством заключаются в том, что последнее предъявляет высокие требования к чистоте субстрата, температуре и давлению, а также выдает множество побочных продуктов. В связи с этим проводятся исследования по получению маннита с помощью бактерий, дрожжей и нитевидных грибов [107].

В настоящее время сахарные спирты в основном получают методом электролитического восстановления или каталитическим гидрированием инвертных сахаров, моносахаридов, сахарозы или крахмала при высоком давлении и высокой температуре, с сорбитом в виде основного побочного продукта [93, 112]. Гидролиз сахарозы позволяет получить смесь глюкозы и фруктозы, впоследствии фруктоза может быть отделена хроматографическим способом. Для получения более высокого выхода маннита используют сиропы с высоким содержанием фруктозы. Кроме того, маннит является побочным продуктом гидрогенолиза глюкозы, так как возможна изомеризация глюкозы во фруктозу [93].

Гетерогенные катализаторы зарекомендовали себя как высокоэффективные применительно к восстановлению моносахаридов в полиолы. Высокую активность демонстрируют такие катализаторы как никель Ренея [93]. Медные катализаторы, например, Cu/ZnO/A₁₂O₃ и Cu/SiO₂ демонтрируют меньшую

активность, при этом добавление бората натрия к реакционной смеси приводило к улучшению селективности по манниту [108].

Однако для удовлетворения требований устойчивого развития производство сахарных спиртов должно проходить без использования продовольственных сахаров, более ценных для пищевого применения [86]. В связи с этим большее значение приобрело развитие методов конверсии несъедобной части растительной биомассы, т.е. непищевых полисахаридов. Маннит может быть получен в 85]. результате гидролитического гидрирования инулина [77, Данный полисахарид не расщепляется в ЖКТ человека, его источниками являются растения, например, Heliánthus tuberósus (от 16 % до 18 %) и Cichorium intybus (до 20 %). Из-за высокого содержания инулина предпочтительным его источником считается Heliánthus tuberósus (также известный как иерусалимский артишок, JA) [113]. Инулин также является перспективным возобновляемым сырьем для получения химикатов с добавленной стоимостью, таких как 5гидроксиметилфурфурал и 2,5-фуранкарбоксальдегид [114].

Преимущества разработанного варианта технологии получения ЭГ, ПГ и маннита экологичны и отвечают принципам «зеленой химии», так как:

1) предлагается использовать возобновляемое сырьё – растительную биомассу (целлюлоза, инулин);

2) в качестве растворителя выбор сделан в пользу воды;

3) отдано предпочтение селективному каталитическому процессу;

4) применяется магнитный катализатор, управляемый внешним магнитным полем, что сокращает затраты на фильтрацию и возвращение катализатора в рецикл;

5) максимальное количество используемого в процессе сырья переводится в конечный продукт;

6) отсутствуют промежуточные продукты.

1.3 Роль катализаторов с магнитными свойствами

Магнитные наночастицы (МНЧ) – перспективный реагент для корреляции неорганических гомогенных катализаторов и катализаторов с органическим компонентом. В состав катализаторов включают, главным образом, ферриты кобальта, никеля, меди и цинка, а также комбинации с Cr, Cd, Mn и иногда некоторые лантаниды. Ферритовые наноматериалы получают, главным образом, методом соосаждения и гидротермальным методом, иногда сонохимически, [115]. методом микроэмульсии И методом плазменного распыления Каталитические процессы с применением ферритовых наночастиц включают восстановление (в особенности, фотокаталитическое), реакции дегидрирования, окисления, алкилирования, С–С связь [116]. Ферритовые нанокатализаторы могут быть легко отделены от реакционных систем и снова использованы несколько циклов почти без потери каталитической активности [117-118].

«Зелёная химия» – это ряд принципов, который уменьшает или устраняет использование или производство опасных веществ при разработке, изготовлении и применении химического продукта. Она поощряет научное сообщество к эффективных способов отделить однородные катализаторы поиску ОТ реакционной среды для их последующей переработки [119]. Использование магнитных наночастиц в качестве эффективной подложки для катализаторов стало предметом интенсивного исследования [120]. Широко распространены двухкомпонентные магнитные наночастицы: железо, никель или кобальт выступают в качестве магнитной составляющей, а основная функция возложена на химическую часть.

Роль катализаторов в современной науке, технологии нельзя переоценить, так как они эффективно влияют на следующие параметры: снижение температуры реакции, увеличение селективности целевых продуктов реакции, а также способствование определенной стереоселективности в случае асимметричного синтеза.

Существует два основных вида катализаторов: гетерогенные (катализатор находится в твердой фазе, и реакция происходит на поверхности) и гомогенные (катализатор находится в той же фазе, что и реагенты) [121].

К преимуществам гетерогенных катализаторов относится более простое отделение их от катализата, однако существует проблема увеличения их площади поверхности, так как от этого напрямую зависит темп реакции. Между тем гомогенные катализаторы могут реагировать очень быстро, но так как они смешиваются с реакционной средой, изъять их из среды реакции затруднительно, и, следовательно, открыт вопрос о сохранении катализатора для повторного использования. Так как катализаторы имеют высокую стоимость, вопросы отделения и их переработки очень актуальны [122-124].

В связи с вышеуказанным применение наночастиц представляет интерес с оптимизации свойств катализаторов, позволяя объединить точки зрения преимущества как гетерогенных, так и гомогенных катализаторов: увеличить удельную площадь поверхности или обеспечить хорошее рассеяние частиц катализатора в реакционной среде, тем самым повысить темп реакции [125]. Также составляющие наночастиц обладают собственными магнитные свойствами, процессы каталитическими влияющими на ход реакции: фотоокисления поверхности наночастиц титана и др. [126]

В зависимости от метода синтеза магнитные наночастицы обладают различной химической структурой, и, как следствие, различными физическими и химическими свойствами.

Ферритовые наночастицы – самые часто используемые магнитные наночастицы. Они представляют собой наночастицы оксида железа и обладают кристаллической структурой, включающей такие минералы как маггемит или магнетит. Их размер обычно не превышает 128 нм и они обладают суперпарамагнитными свойствами; это предотвращает скопление частиц, так как их магнитные свойства проявляются при воздействии внешнего магнитного поля. Ферритовые наночастицы могут модифицироваться ПАВ (сурфактантами), кварцем, силиконами др. для увеличения их стабильности в растворе [115].

Для облегчения функционализации наночастиц их покрывают слоем кварца, который образует ковалентные связи с функционализирющими молекулами. Подобные частицы обладают некоторыми преимуществами, делающими их пригодными для биомедицинского применения: увеличение химической стабильности; малый разброс размеров; выше коллоидная стабильность; магнитный момент может быть настроен по размеру группы наночастиц; (независимо сохранение суперпарамагнитных свойств от размера группы наночастиц) [127].

Металлические обладают более наночастицы высоким магнитным также позволяет моментом, что использовать меньшее ИХ количество. Принципиальным недостатком металлических наночастиц является ИХ способность самовоспламеняться и окисляться. По этой причине их обработка трудна, затруднено образование коллоидных систем, а также они меньше подходят лля биомедицинского применения. В большинстве случаев металлические наночастицы требуют сильного защитного слоя, потому что их высокая чувствительность к воздуху делает их пирофорными [127].

Для нивелирования недостатков магнитные наночастицы должны быть изолированы от каталитических центров (иммобилизованные каталитические комплексы или каталитические наночастицы) использованием углерода (графена) или кварца. Это позволяет достигать двух целей: изоляция наночастиц для предотвращения окисления металла (это обязательно для кобальта и железа), и/или для присоединения функциональных групп на поверхности МНЧ, которое облегчается через sp² углерода графена или силанольных групп кварца [128]. Для это цели применяются ПАВ (сурфактанты), драгоценные металлы, полимеры, а также проводится слабое окисление. Так, например, наночастицы кобальта в присутствии кислорода на своей поверхности образуют антиферромагнитный слой СоО. При этом обработанные наночастицы обладают отличными характеристиками: при покрытии железного или кобальтового магнитного ядра оболочкой более высокой ИЗ графена получаются наночастицы с

намагничиваемостью, стабильностью в кислом и щелочном растворе, а также органических растворителях.

1.3.1 Способы получения магнитных наночастиц

Магнитные наночастицы, используемые в каталитических реакциях, обладают размерами от 2 нм до 100 нм. Их получают, главным образом, методами соосаждения, иногда объединяемыми с простым прокаливанием при высоких температурах; также часто используется гидротермальный метод. Реже применяется метод сгорания за счёт собственного кислорода [129]. Магнитные свойства позволяют нанокатализаторам на основе оксида железа легко отделяться от реакционных смесей и снова использоваться в течение нескольких циклов почти без потери каталитической активности.

В качестве исходного сырья используются стандартные соли переходных металлов (обычно нитраты), хотя некоторые промышленные отходы могут также служить в качестве источника веществ [130].

Размеры наночастиц зависят от природы переходного металла и метода синтеза. Форма наночастиц, свойства легирующих атомов, примеси, площадь поверхности и т.д. могут значительно влиять на каталитическую активность ферритов [131].

Метод соосаждения широко используется для получения ферритовых наночастиц с контролируемыми размерами и магнитными свойствами. Множество исследований показало, что быстрое смешивание обеспечивает непрерывное и значительное соосаждение магнитных частиц. Так, например, в работе [132] продемонстрировано получение магнетита в коллоидном состоянии путем гидролиза.

Соосаждение считается удобным способом синтезировать оксиды железа (Fe₃O₄ или γ -Fe₂O₃) из водных соляных растворов Fe²⁺/Fe³⁺ добавлением основы в условиях инертной атмосферы при комнатной или при повышенной температуре. Размер, форма и состав магнитных наночастиц очень зависят от типа

используемых солей (хлориды, сульфаты, нитраты), отношения Fe²⁺/Fe³⁺, температуры реакции, значения pH и ионной силы среды и степенью смешивания с раствором макрокомпонента [133-134].

Сульфат железа(II)-диаммония $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ и хлорид железа (FeCl₃) использовались в качестве стартовых материалов для синтеза магнитных наночастиц Fe₃O₄ (MHЧ) методом простого соосаждения в щелочной среде [135]. Синтезированные МНЧ Fe₃O₄ использовались в качестве катализатора в окислении бензоина до бензила (90 %) в толуоле при 80 °C. МНЧ Fe₃O₄ одновременно действовал как гетерогенный катализатор и как окислитель. Эксперименты с другими алкогольными основаниями продемонстрировали активность катализатора для окисления нитроалкоголя до нитрокетонов и ее отсутствие с аминоспиртом (80 °C).

Вопрос стабилизации наночастиц может быть решен путём синтеза многослойных наночастиц, имеющих на своей поверхности слой инертного неорганического материала, например, оксида кремния (SiO₂). Подобные магнитные наночастицы не осуществляют межчастичное взаимодействие и не образуют агрегаты, являются функционализированными, как правило, применяются в качестве базы для каталитических веществ, размещаемых на их поверхности [136]. Например, в работе [137] было произведено объединение двух типов наночастиц на основе наносфер из мезопористого кварца с высокой пространственной точности. Многофункциональные степенью (магнитнокаталитические) наноразмерные платформы, в который три нанокомпонента: наночастицы кварца 70 нм в качестве мезопористой подложки, магнетит 7 нм в для сообщения магнитных свойств и Pt 1,5 нм внутри их пор, – обладают высокой каталитической активностью. Магнитные наночастицы были ковалентно соединены с внешней поверхностью мезопористых сфер кварца в умеренным условиях в водной среде, затем мезопористые каналы были заполнены каталитически активными наночастицами Pt. Катализаторы Pt-Fe_xO_y-MCM-41NP были испытаны в реакции гидрирования 4-нитрофенола (4-NP) до 4-аминофенола (4-АР). Эти многофункциональные гибриды обладают высокой каталитической

активностью и могут быть эффективно восстановлены из реакционной смеси с использованием магнитного разделения с незначительной потерей катализатора.

Магнитные наночастицы могут быть получены с помощью образования мицелл. Бифункциональные молекулы, например, ПАВ, имеют как гидрофильную (- COONa), так и гидрофобную (углеводородный фрагмент) группы и обладают свойством самоорганизации с образованием обратных мицелл. Для их получения избыток растворителя, обладающего свойствами неполярности (гексан, толуол), смешивают с небольшой частью воды, помещают в него ПАВ и перемешивают. Микрокапельки воды провоцируют образование вокруг них сфер из молекул ПАВ, развернутых, полярными группами к воде. Интервал размеров получаемых мицелл колеблется в диапазоне от 4 до 18 нм в зависимости от количества воды в неполярном растворителе [138].

Для получения мицелл применяются вещества с одной или двумя углеводородными цепями: в работе [139] с использованием додецилсульфоната натрия были получены наночастицы γ-Fe₂O₃ сферической формы. Также используют бромид / хлорид цетилтриметиламмония, бис (2-этилгексил) сульфосукцинат натрия.

Проблемой обеспечения степени монодисперсности наночастиц является влияние взаимодействий различного характера (ионное, электростатическое и др.). Для обеспечения контроля процессов образования и роста наночастиц используются стабилизаторы и системы, состоящие из двух фаз [140].

Магнитные нанокристаллы небольшого размера могут быть синтезированы путём теплового разложения щелочных металлоорганических комплексов в высококипящих органических растворителях, содержащих стабилизирующие ПАВ.

В работе [141] для синтеза наночастиц гематита α -F₂O₃ использовался ультразвук. Щелочной раствор Fe(OAc)₂ подвергался облучению ультразвуком, сопровождаемым прокаливанием при 900 °C. Каталитическая активность наноразмерного α -Fe₂O₃ и крупного α -Fe₂O₃ катализатора была исследована при окислении фенилметил-сульфида. Размер наночастиц имеет значительное влияние

на каталитическую активность: для наноразмерного α-Fe₂O₃, конверсия фенилметил-сульфида составила 95 % и селективность к сульфоксиду 88 %, для крупных частиц α-Fe₂O₃ конверсия составила 54 %.

При получении магнитных наночастиц применяются различные сурфактанты, например, полиэтиленгликоль различных молекулярных масс [142]. Гидрокид железа, Fe(OH)₃ был получен гомогенным методом химического осаждения с целью использования в качестве предшественника наночастиц гематита α-F₂O₃, которые были получены прокаливанием в присутствии полиэтиленгликоля ПГ 400 и ПГ 4000. ПГ имел непосредственное влияние на размер частицы, а также распределение размера в готовых катализаторах. Результаты ТЕМ продемонстрировали, что размер наночастиц α-F₂O₃ (гематит) был около 5-20 нм и 10-50 нм в присутствии ПГ 400 и ПГ 4000 в качестве сурфактантов, соответственно. Кроме того, в отсутствие сурфактанта размер наночастиц гематита α -F₂O₃ составлял приблизительно 50-100 HM. Каталитический потенциал готовых катализаторов был оценен при окислении бензила и его производных в присутствии йодной кислоты в качестве окислителя. Результаты эксперимента показали, что наиболее высокие конверсия И селективность были получены в присутствии ПГ 4000, обеспечившего наночастицам α-Fe₂O₃ хорошее рассеивание и самый маленький размер.

В [143] работе представлены результаты использования поливинилспиртового волокна, биологически совместимого и нетоксичного полимера, предотвращающего скопление магнитных частиц окиси железа. Водный раствор железа (III) был смешан и рассеян с щелочным раствором виналона. Затем коричневый гель был высушен в открытой мензурке при 85 °С. Два типа магнитных наночастиц оксида железа были получены терморазложением при 400 °C, 500 °C, 600 °C, и 700 °C. Температура прокаливания оказала значительное влияние на природу магнитных наноастиц: нагревание геля до 700 °C привело к формированию наночастиц α-F₂O₃, тогда как нагрев до 400 °C, 500 °C, 600 °C – к формированию только наночастиц γ -F₂O₃.

Гидротермальное синтез – важный химический метод синтеза магнитных наночастиц в растворах, который позволяет осуществлять контроль над их размером и формой [144]. Этот метод является гибким и эффективным и представляет собой термолиз металлсодержащих веществ в высококипящих растворителях и с наличием стабилизаторов. Получаемые магнитные наночастицы обладают значительной вариативностью форм, составов и размеров и являются монодисперсными, благодаря наличию сурфактантов (пары олеиновая кислота/олеиламин, олеиновая кислота/триоктилфосфин оксид, триоктилфосфин/ олеиламин, полиэтиленгликоль/трибутиламин) [145].

Путем выпаривания растворителя и увеличения концентрации наночастиц получают наноструктуры с различным характером упаковки наночастиц в них [146].

Синтез катализатора может выполняться в условиях одного реактора [147]. В качестве полимера покрытия применялся полиэтиленимин. Наночастицы железа были получены термическим разложением Fe(acac)₃ в присутствии полиэтиленимина и при температуре кипения триэтиленгликоля. Затем перед добавлением металла температура была понижена до 60 °C, а после – увеличена до температуры кипения TEG. После координации ионов металла и разложения ацетата палладия при 285 °C, сформировались каталитические наночастицы с покрытием из полиэтиленимина.

Золь-гель метод получения магнитных наночастиц включает две стадии: образование «золя» нанометровых частиц и затем жидкого геля путем конденсации и неорганической полимеризации, обладающего трехмерной металлической оксидной сеткой, причем свойства геля зависят от полученной структуры на стадии золя. С целью повышения плотности кристаллической структуры геля проводится тепловая обработка [148].

С помощью золь-гель метода получают порошки пористых оксидов металлов, обладающих размером частиц до 1 нм [149].

Особенность метода заключается в его применимости для получения нанокомпозитов, включения органических молекул в неорганическую матрицу и

др. В работе [150] был синтезирован катализатор Pd/meso-y-Fe₂O₃ на подложке из мезопористого маггемита с использованием импрегнации и одностадийного зольгель метода. Катализатор применялся в реакции гидрирования нитробензола при 50 °C и 1 атм. Для изучения влияния подложки катализатора сравнивалась его каталитическая активность с Pd/comm-Fe₂O₃, Pd/meso-SiO₂, и Pd/meso-C. Наибольшее число циклов TOF 982 ч⁻¹ у 1 % Pd/meso- у -Fe₂O₃-im. Это обусловлено большой площадью поверхности, размером и объемом пор и подложкой оксида железа.

Золь-гель метод позволяет синтезировать наноструктурированные катализаторы. Оксид циркония ZrO₂ применяется в качестве стабильной подложки для катализаторов из оксида железа (Fe₂O₃-ZrO₂) [151]. Для синтеза наноструктурированного Fe₂O₃–ZrO₂ (18 нм) катализатора был использован зольгель метод с лимонной кислотой, которая является хелатообразующим агентом и играет решающую роль, для Fe₂O₃-ZrO₂ (120 нм) – метод соосаждения. Каталитический потенциал катализаторов был исследован в реакции окисления диметилсульфида в присутствии озона. Результаты эксперимента показали, что темп адсорбции диметилсульфида и окисления выше у наноструктурированного Fe_2O_3 -ZrO₂, высокой что связано с площадью поверхности, узким гранулометрическим составом и высокой концентрацией кислотных групп.

1.3.2 Применение магнитных катализаторов

Область применения магнитных наночастиц в катализе включает синтез нанокатализаторов, биомедицину и тканеспецифичные исследования, магнитно настраиваемые коллоидные фотонные кристаллы, микрогидродинамику, магнитно-резонансную томографию, ядерно-магнитный резонанс, хранение данных, экологию, наножидкости, и оптические фильтры, датчики дефектов и катионные датчики [115].

МНЧ хорошо рассеиваются в реакционных смесях без магнитного поля, обеспечивая большую площадь поверхности. По завершении реакции магнитные

катализаторы могут быть эффективно отделены от раствора продуктов реакции внешним магнитным полем, что избавляет от необходимости отфильтровывать катализатор или центрифугировать смесь [152]. Кроме того, катализаторы могут быть снова использованы в нескольких циклах почти без потери каталитической активности [153].

Катализаторы с магнитными свойствами хорошо зарекомендовали себя в реакциях восстановления, демонстрируя высокую активность, селективность к целевым продуктам, также стабильность и простоту отделения магнитным полем позволяет использовать их до 12 раз [154]. В качестве растворителей, как правило, используется вода, что повышает экологичность процессов.

Продолжаются исследования эффективности магнитно-отделяемых каталитических систем в реакциях гидрирования неорганических [155] и органических веществ [156] в качестве активных центров используются такие металлы как Ag, Pt, Pd, Ru, Co и др.

В качестве подложки используются как углерод, оксиды кварца, так и существующие коммерческие основы, например, полиэтиленимин [157]. Были разработаны Pd- и Ru-содержащие магнитно восстанавливаемые катализаторы, получаемые в условиях одного реактора. Оба вида наночастиц каталитически активных металлов размером ~3 нм были стабилизированы в порах магнетита. Свойства катализатора были изучены в реакции гидрирования 4-нитрофенола до 4-аминофенола с NaBH4. Сходный размер наночастиц катализаторов позволил исключить его влияние на каталитическую активность в сравнении с другими параметрами и исследовать влияние типа металла и количества полиэтиленимина на уровень каталитической активности. Наилучшие условия реакции: 0,7 мг катализатора рассеяли с помощью ультразвука в 2,67 мл H₂O в течение 1 ч, в кювету поместили 300 µL дисперсии катализатора, водный раствор 300 µL NaBH₄ (10^{-1} M) , 2,64 мл H₂O и магнитную мешалку; затем раствор был дегазирован током аргона в течение 30 минут. Большую каталитическую активность показал рутений содержащий катализатор: константа скорости 1,2 мин⁻¹ и число оборотов (TOF) 433,2 мин⁻¹. Это может быть обусловлено стабильностью гидрида рутения,

способствующей поверхностной передачи водорода, и присутствия Ru⁴⁺ на поверхности наночастиц Ru, что облегчило адсорбцию нитро групп; оба фактора увеличили эффективность катализатора. Также катализатор продемонстрировал стабильность в пяти последовательных каталитических циклах после магнитного отделения.

На результат реакции помимо природы используемого металла оказывает влияние размер активных наночастиц. В работе [158] на примере конверсии глицерина была показана возможность управления ходом реакции. Для большего размера частиц Pt ~3,5 нм, главным продуктом реакции оказалась жидкость, 1,2-пропандиол с выходом 12,5 %, конверсия глицерина 34 %. При этом меньшие частицы ~2,2 нм позволили получить в качестве главного продукта водород в выходом 5,5 %.

Магнитные катализаторы эффективны для конверсии полисахаридов: получение глюкозы из целлюлозы и биоэтанола из лигноцеллюлозной биомассы с помощью иммобилизованных на микропористую мембрану энзимов с использованием суперпарамагнитных наночастиц [159], гидрогенолиз сорбитола с конверсией 27,3 % до пропилен- и этиленгликолей с суммарной селективностью 58,9 % (наиболее активен рутениевый катализатор) [160].

В работе [161] синтезировались катализаторы Ni/Al₂O₃, Ce–Ni/Al₂O₃-CP (метод соосаждения) и Ce–Ni/Al₂O₃-DP (адсорбция активного элемента из раствора соединения с этим элементом). Полученные образцы тестировались в реакции гидрогенолиза водной фазы сорбитола для получения гликолей (1,2-пропиленгликоль и этиленгликоль). Условия реакции: сорбитол (30 вес. % водный раствор) 20 мл; 493 К; давление водорода 7,0 МПа; 0,8 г катализатора; 0,1 г Ca(OH)₂; 500 об/мин; от 2 до 8 ч. Ce–Ni/Al₂O₃-DP катализатор быстро потерял активность во время последовательных циклов. Ce–Ni/Al₂O₃-CP катализатор легко был отделен магнитным полем и снова использовался более 10 раз. Также катализатор обладал более высокой термической устойчивостью. Наилучшие условия реакции для работы катализатора Ce–Ni/Al₂O₃-CP: температура 513 К,

давление 7,0 МПа, 12 ч. Конверсия сорбитола в гликоли составила 90 % и селективность к гликолям от 55 % до 60 %.

Катализаторы с магнитными свойствами востребованы в реакциях эффективность причём высокую демонстрируют окисления, как сами наночастицы оксидов железа [162], так и содержащие активный металл. [163], Катализаторы применяются В реакциях окисления пропилена эпоксидирования [164], стирола для эпоксидирования алкенов [165], используются в качестве фотокатализатора [166].

В работе [167] показано, что на процесс окисления спиртов и олефинов до карбонильных соответствующих продуктов существенно влияет размер используемых наночастиц Зависимость оксида железа. конверсии И селективности от размера частиц следующая: нано- γ - F_2O_3 (3-5 нм) > нано- γ - F_2O_3 (20-50 нм) >крупные α - $F_2O_3 >$ крупные γ - F_2O_3 . Самая высокая каталитическая активность наблюдалась у нано-у- F₂O₃ (3-5 нм) с 85 % конверсией и 35 % селективностью. Кроме того, «свободные» нано-у-F₂O₃ использовались в качестве эффективного катализатора в окислении стирола и его производных до альдегидов с использованием H₂O₂ в качестве «зеленого» окислителя.

Катализаторы на основе оксидов железа эффективно выступают как электронодонорные и как электроноакцепторные заместители. Эффективность окисления бензилового спирта катализаторами с подложкой из алюмосиликатов [168] превышает 90 %, тогда как в случае линейных спиртов конверсия была относительно низкой из-за катализируемой кислотой возможной межмолекулярной этерификации между двумя линейными молекулами спирта, прямо конкурирующей с реакцией окисления.

Для стабилизации наночастиц Fe_2O_3 эффективно применение диоксида титана (TiO₂), который имеет высокую химическую стабильность, сильное взаимодействие металл-подложка и кислотно-щелочные свойства [169]. Оксидная плёнка титана (анатаз TiO₂) трех различных морфологий, а именно, наночастицы (NP), нановолокна (NF) и нанотрубки (NT), были подготовлены и использованы в качестве подложек для наночастиц Fe_2O_3 NPs (1 %, 3 %, 5 % и 7 % молекулярной

массы Fe). Данные катализаторы были проверены на окисление жидкой фазы бензилового спирта с различными условиями реакций. Оптимальные условия реакции: 0,05 г катализатора в присутствии 60 ммоль H₂O₂, 100 °C в течение 6 ч. Наилучший результат показал катализатор на основе наночастиц TiO₂ из-за наиболее высокой площади поверхности для взаимодействия.

Катализаторы на основе магнитных наночастиц обладают высокой коллоидной стабильностью и поверхностной активностью, низким гидродинамическим радиусом и высокой намагниченностью. Данные свойства позволяют им использоваться для получения биологически активных веществ [170-171], переработки пищевых отходов для получения биодизеля [172], получении метанола из синтез-газа [173].

Высокая насыщенность намагничивания, хорошая морфология поверхности, однородный гранулометрический состав и превосходная дисперсия магнитных наночастиц позволяет эффективно использовать их для адсорбции молекул ДНК [174], для улавливания органической цели или неорганических молекул В аппарате с непрерывным потоком [175], ДЛЯ обнаружения ароматических аминов [176]. Данные катализаторы подходят для применения в биомедицине и биоинженерии. Также областью их применения может быть создание различных фармацевтических препаратов и промежуточных химикатов [177]. В прошлые десятилетия применение наночастиц оксида железа пустило корни в различных технологических областях, таких как магнитное разделение биомолекул, биодатчики, производство биотоплива, наноустройства И наноадсорбция. Магнитные наночастицы могут быть импрегнированы на поверхность композитных мембран для использования в медицинских целях [178] или на хроматографическую бумагу для совершенствования работы привода и применения их в областях искусственных мышц, мягких роботов, магнитной самосборки и др. [179].

1.3.3 Применение магнитноотделяемых катализаторов в процессах переработки биомассы

Имеются также исследования, посвященные использованию магнитноотделяемых катализаторов в процессах переработки биомассы. В частности, в работе [180] катализатор Ru-MHЧ был использован для гидролиза целлюлозы. Было показано, что катализатор демонстрирует хорошую активность и высокую селективность по глюкозе. За 2 ч при 180 °C конверсия целлюлозы составила 20 %, селективность по глюкозе – 85 %. В процессе не использовались минеральные кислоты. Авторы акцентируют внимание на том, что данный катализатор стабилен в гидротермальных условиях, легко извлекается и регенерируется. По мнению авторов, данный катализатор перспективен для использования в процессах переработки целлюлозной биомассы, содержащей лигнин.

В работе [181] для гидролиза целлюлозы был предложен магнитный катализатор на основе МНЧ Fe₃O₄, покрытых сульфированным углеродом. Катализатор показал хорошую активность. За 12 часов при температуре 140 °C конверсия целлюлозы достигла 48,6 % при селективности по глюкозе 51,2 %. Авторы также отмечают стабильность катализатора и лёгкость его извлечения из реакционной массы.

Авторы исследования [182] для гидролиза целлюлозы использовали твёрдофазный кислотный магнитноотделяемый катализатор, приготовленный на основе целлюлозной биомассы с использованием золь-гель метода. Данный катализатор позволил увеличить выход редуцирующих сахаров на 65 %, по сравнению с традиционными трёрдофазными кислотными катализаторами.

Эффективный гидролиз целлюлозы до глюкозы был проведён с использованием твёрдокислотного катализатора Fe₃O₄-SBA-SO₃H [183]. Авторы работы отмечают лёгкость отделения катализатора от реакционной массы внешним магнитным полем и стабильность катализатора в гидротермальных условиях процесса. Было показано, что в присутствии Fe₃O₄-SBA-SO₃H

целлобиоза гидролизуется в глюкозу с выходом 96 %, в то время как аморфная целлюлоза гидролизуется до глюкозы со средним выходом. Авторы заключают, что магнитный катализатор Fe₃O₄-SBA-SO₃H может быть мощным инструментом для химической конверсии целлюлозы в ценные химические вещества, включая сорбит, гидроксиметилфурфурол, γ-валеролактон и левулиновую кислоту.

Магнитный CaFe₂O₄, катализатор синтезированный прокаливанием гидроксидов, соосаждённых ИЗ водных растворов $Ca(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ И Fe(NO₃)₃·9H₂O, в присутствии мочевины, был также использован в процессе гидролиза целлюлозы [184]. Максимальный выход глюкозы составил 49,8 % при селективности 74,1 %. Катализатор практически не потерял активности после четырёхкратного использования.

Прямая конверсия целлюлозы в сорбит была проведена в присутствии $Ni_{463}Cu_1Al_{182}Fe_{079}$ магнитного катализатора И минимальных количеств минеральных кислот [185]. При температуре 215 °C, парциальном давлении водорода 4 МПа и времени процесса 3 ч выход сорбита составил 68,07 %. Катализатор продемонстрировал хорошую активность после трёх-, четырёхкратного использования.

Выводы

1. Растительная биомасса сохраняет позиции в качестве перспективного возобновляемого источника ценных веществ и энергии так как она является поставщиком простых углеводов – сырья для химической, пищевой и фармацевтической промышленности, при этом наибольший интерес представляет исследование прямой конверсии биомассы в целевой продукт. Так, гидрогенолиз целлюлозы позволяет получить этилен- и пропиленгликоль, а гидролитическое гидрирование инулина – маннит. Данные процессы эффективно проходят в условиях одного реактора в присутствии катализатора и под давлением водорода, что сокращает число этапов производства и соответствующие затраты.

2. Процессы конверсии полисахаридов отличаются разнообразием используемых катализаторов и осложнены рядом проблем: использование минеральных кислот и их комбинации вызывают коррозию оборудования и требует утилизации, гетерополикислоты сложны в изготовлении, твердые кислоты обеспечивают меньшие выходы целевых продуктов, ионные жидкости более экологичны, но для повышения их эффективности необходима комбинация (обработка ультразвуком или СВЧ С другими средствами излучением). Использование субкритической воды представляет практический интерес, так как вода в таком состоянии является оптимальной средой для кислотно- или основнокатализируемых реакций, в ней выше растворимость газов, которые затем эффективнее диффундируют на поверхность гетерогенного катализатора, что, в свою очередь, повышает эффективность осуществляемых реакций.

3. Научное сообщество для конверсии полисахаридов предлагает бифункциональные каталитические системы, которые способны катализировать не только реакции гидрирования, но и гидролиза, ретро-альдольной конденсации и изомеризации. Такие системы показывают наилучшие выходы целевых продуктов, причем наибольшую активность демонстрируют металлы платиновой группы, особенно рутений и платина. 4. Комбинация активного металла с магнитными наночастицами, также обладающими каталитической активностью, позволяет создавать новые каталитические системы, отличающиеся стабильностью в гидротермальных условиях процесса, высокой производительностью и лёгкостью отделения от реакционной массы в случае неполной конверсии сырья и образования большого количества побочных продуктов, а также для повторного использования.

2. Методы и методики экспериментов и анализов

2.1 Сырье и вспомогательные материалы

В исследовании процесса гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина использовались следующие материалы: железа (III) SiO₂ (размер мезопористый частиц 35-75 мкм); рутений (III) нитрат; микрокристаллическая ацетилацетонат $(Ru(acac)_3)$ (Sigma-Aldrich, США); целлюлоза (степень кристалличности 75—80 %, ООО «ХимМедСервис», Россия); инулин из цикория (99 % Sigma-Aldrich, США); вода дистиллированная; водород газообразный чистый; аргон газообразный чистый; этиленгликоль; тетрагидрофуран (ТГФ).

Характеристики материалов представлены в таблице 2.1.

№ п/п	Наименование	Формула	Содержание основного вещества, марка или тип		
Источники металла-катализатора					
1	Железа (III) нитрат нонагидрат	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$	≥ 99.999 %		
2	Рутений (III) ацетилацетонат	$Ru(C_5H_7O_2)_3$	97 %		
3	Мезопористый диоксид кремния	SiO ₂	Размер частиц 35-75 мкм, 750-850 м ² /г		
Растворители					
4	Вода дистиллированная	H ₂ O	ГОСТ 6709-72		
5	Тетрагидрофуран	C ₅ H ₈ O	ГОСТ-29457, 99 %, чда		
6	Этанол	C ₂ H ₅ OH	Aldrich, 95 %		
7	Этиленгликоль	(CH ₂ OH) ₂	Aldrich, 99 %		
Реагенты					
8	Микрокристаллическая				
	целлюлоза (фракция с	$(C_6H_{10}O_5)_n$	ГОСТ-975-88, чда		
	размером частиц < 45 мкм)				
9	Инулин	$(C_6H_{10}O_5)_n$	Aldrich, 99 %		

Вспомогательные реактивы					
10	Азот	N ₂	ГОСТ 9293-74, 99 %		
11	Водород	H ₂	ГОСТ Р 51673-2000, 99.8 %		
12	Аргон	Ar	ГОСТ 10157-2016, 99 %		
13	Воздух	-	-		

2.2 Методика приготовления катализаторов

В типичном эксперименте к раствору 2 г $Fe(NO_3)_3$ в 10 мл этанола добавлялись 2,5 г SiO₂. Смесь перемешивалась в течение 12 ч (до полного испарения этанола), после чего высушивалась при 20 °C в вакуумной печи не менее 2 часов до сохранения постоянного веса.

Высушенный порошок перемешивался шпателем с одновременным добавлением этиленгликоля до полного смачивания. Полученный образец помещался в две фарфоровые лодочки и нагревался в трубчатой печи в атмосфере аргона до температуры 300 °C со скоростью нагрева 2 °C/мин. Образец выдерживался в печи 5 ч и охлаждался до 20 °C.

0,099 г (Ru(acac)₃) растворялся в 2,5 мл ТГФ, смешивался с 0,5 г Fe₃O₄-SiO₂. Суспензия перемешивалась в течение 12 ч (до полного испарения ТГФ), после чего сушилась в вакуумной печи при комнатной температуре (20 °C) не менее 2 ч до сохранения постоянного веса.

Порошкообразный продукт перемешивался шпателем с одновременным добавлением по каплям этиленгликоля до полного смачивания. При этом порошок приобретал бордовую окраску. Полученный образец помещался в две фарфоровые лодочки и нагревался в трубчатой печи в атмосфере аргона до температуры 300 °C со скоростью нагрева 2 °C/мин, выдерживался в печи 3 ч и охлаждался до комнатной температуры. Были синтезированы три вида образцов, содержащие, согласно расчётам, 1 вес.%, 3 вес.% и 5 вес.% Ru, которые были соответственно обозначены как 1 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂, 3 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ и 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂.

Восстановление полученных катализаторов проводилось в токе водорода. Установка для восстановления состояла из рубашки и стеклянной трубы, к которой подсоединены гибким шлангом генератор водорода (ЭЛДИС-130) и азотом. Навеска катализатора, предварительно завернутая подушка с В стекловолокно, помещалась в трубу, которая далее закреплялась в установке, подсоединялась одним концом к газовому шлангу, второй опускалась в воду. Далее катализатор однократно, чтобы удалить кислород, продувался небольшим количеством азота. После чего включался генератор водорода, катализатор продувался водородом, оставался под слабым током водорода, включался нагрев. По достижении температуры 300 °С начинался отсчет времени восстановления – 2 часа. По истечении этого времени генератор водорода и нагрев отключался. Катализатор остужался и хранился в герметичной упаковке при комнатной температуре.

2.3 Оборудование и методики проведения экспериментов

2.3.1 Лабораторная установка для гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина

Эксперименты проводились в стальном реакторе высокого давления (Parr Instrument, США) объемом 50 см³, оборудованном контроллером PARR 4843 и пропеллерной мешалкой (рисунок 2.1). Реактор состоял из металлической колбы объемом 50 см³ для проведения реакции, электрообогревателя, вентиля для подвода водорода, вентиля для сброса водорода, термопары и мешалки. Подвод водорода в реактор осуществлялся по стальной магистрали.



Рисунок 2.1 – Реактор высокого давления PARR 4843

2.3.2 Методика экспериментов в PARR-реакторе

В типичном эксперименте в реактор загружались 0,30 г микрокристаллической целлюлозы / инулина, 0,07 г катализатора и 30 мл дистиллированной воды. Реактор трижды продувался водородом под давлением, после чего создавалось нужное значение парциального давления водорода, включался нагрев и перемешивание (около 100 об/мин) для предотвращения образования локальных зон перегрева и насыщения поверхности катализатора водородом. Давление воорода поддерживалось постянным в течение всего эксперимента.

Последующее увеличение давления за счет давления паров воды не учитывалось.

После достижения рабочей температуры обороты мешалки повышались до 600 об/мин. Этот момент служил началом отсчёта времени эксперимента. После завершения опыта катализатор отделялся от реакционной массы с помощью неодимового магнита.

2.3.3 Высокоэффективный жидкостной хроматографический анализ

Анализ жидкой фазы проводился с помощью жидкостного хроматографа Хроматэк-Кристалл ВЭЖХ 2014, оснащённого рефрактометрическим детектором.

Подготовка пробы заключалась в отделении жидкой фазы по завершении эксперимента либо фильтрованием катализатора и негидролизованного полисахарида, либо отделением катализатора неодимовым магнитом в случае 100 % конверсии (условия установлены экспериментально). Полученный раствор разбавлялся дистиллированной водой до объема 100 мл.

В качестве колонки для разделения катализата на фракции использовалась колонка Reprogel – Н (500х10 мм, число теоретических тарелок 160 000). Температура колонки составляла 25 °C. В качестве элюэнта использовался раствор серной кислоты (9 ммоль) с расходом 0,5 мл/мин и давлением 65 атм. Проба закалывалась дважды. Время одного анализа 60 минут.

На рисунке 2.2 представлена типичная хроматограмма анализа жидкой фазы после проведения эксперимента с целлюлозой. Основными продуктами гидрогенолиза целлюлозы являются этиленгликоль (ЭГ), пропиленгликоль (ПГ) и в значительно меньшем количестве присутствует глицерин. В зависимости от условий процесса в жидкой фазе в виде следовых количеств могут содержаться сорбит, маннит, 1,4-сорбитан, ксилит, эритрит.

Основным продуктом реакции гидролитического гидрирования инулина является маннит (селективность до 44,3 %, в зависимости от условий реакции). Кроме него в катализате присутствуют сорбит (до 15 %); глицерин (до 6,5 %); этиленгликоль (до 4 %), пропиленгликоль (до 5 %) и другие полиолы (рисунок 2.3).



Рисунок 2.2 - Хроматограмма анализа жидкой фазы после гидрогенолиза целлюлозы (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, 600 об/мин)



Рисунок 2.3 - Хроматограмма жидкой фазы после гидролитического гидрирования инулина (0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина; 30 мл H₂O; 150 °C; P(H₂) 60 бар; 45 мин, 600 об/мин)

Для расчетов конверсии и селективности полисахаридов мы использовали понятие эквивалента целлюлозы (фрагмент – $C_6H_{10}O_5$ –) или инулина (фрагмент – $C_6H_{10}O_5$ –). Конверсия полисахаридов (целлюлозы или инулина) рассчитывается по формуле (2.1) и является, по сути, отношением числа атомов углерода в эквиваленте субстрата, вступившем в реакцию с образованием растворимых продуктов, к числу атомов углерода в исходном субстрате:

$$X = (n_{Cn0} - n_{Cn}) / n_{Cn0} \times 100 \%, \tag{2.1}$$

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} и n_{Cn} определяли как соотношение: [*масса полисахарида/молекулярная масса соответствующего фрагмента*]×6. Массой двух концевых атомов водорода в полимерной цепочке полисахарида – пренебрегали.

Учет нерастворимых продуктов проводился следующим образом: по завершении эксперимента нерастворимый осадок и катализатор отделялись фильтром, фильтр высушивался и взвешивался. Согласно проведенным экспериментам 100 % конверсия целлюлозы достигалась при времени реакции от 20 минут. С учетом этих данных в дальнейших экспериментах с условиями, гарантирующими 100 % конверсию целлюлозы, катализатор отделялся внешним магнитным полем, а масса нерастворимого осадка принималась равной нулю.

Селективность образования того или иного продукта (x) по исходному полисахариду (y) рассчитывали по формуле (2.2):

$$S_{\nu}^{\rm X} = n_{Cnp.} / (n_{Cn0} - n_{Cn}) \times 100 \%, \qquad (2.2)$$

где *n*_{*Cnp*} – количество моль углерода в продукте реакции.

Выход продуктов рассчитывается по формуле (2.3):

$$\eta = n_{Cnp.} / n_{Cn0} \times 100 \%.$$
(2.3)

Частота оборотов катализатора (TOF) рассчитывается как отношение массы продукта к массе катализатора в час (2.4) и как отношение массы продукта к массе Ru в час (2.5) [186]:

$$A_k^{\text{KaT}} = \left[\frac{m_{\text{прод}}}{m_{\text{KaT}} \cdot \mathbf{q}}\right] \, \mathbf{q}^{-1} \,, \tag{2.4}$$

$$A_k^{Ru} = \left[\frac{m_{\rm прод}}{m_{Ru} \cdot \mathbf{q}}\right], \, \mathbf{q}^{-1} \tag{2.5}$$

где А^{Ru} и А^{кат} частоты оборотов катализатора и рутения, соответственно.

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

Систематические ошибки оцениваются по инструментальным погрешностям используемого оборудования.

Итоговая ошибка одного эксперимента может быть определена значениями, не превышающими 5 %.

2.4 Физико-химические методы исследования катализаторов

Для исследования физико-химических свойств разработанной каталитической системы применялись следующие методы.

- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) проводилась с помощью PHI Versa Probe II, оснащённого монохроматическим источником рентгеновского излучения Al Kα_{1,2} мощностью 50 Вт. Образцы готовили нанесением капель раствора наночастиц в хлороформе на свежесколотую поверхность кремниевой пластины. Обзорные фотоэлектронные спектры регистрировали при энергии пропускания анализатора 187,85 эВ. Спектры высокого разрешения регистрировали при энергии пропускания анализатора 11,75 эВ. Пятно анализа в точке составляло 200 мкм.

- Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) на рентгеновском аналитическом спектрометре Zeiss Jena VRA-30 проводился для определения содержания Ru.

- Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Метод применялся для определения размера частиц активной фазы, а также их распределения по размерам. Образцы готовили путём помещения капли суспензии на медную сетку, покрытую углеродом. Изображения ПЭМ были получены на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM1010 и обработаны программой ImageJ. Изображения ПЭМ высокого разрешения (ВРЭМ) были получены на просвечивающем электронном микроскопе JEOL 3200FS, оснащённом системой Оxford Instruments INCA EDS.

- Порошковая рентгеновская дифракция (XRD) проводилась на дифрактометре Empyrean от PANalytical с вертикально расположенным q-q гониометром высокого разрешения для исследования структуры катализаторов.

- Исследование магнитных свойств частиц Fe₃O₄-SiO₂ проводилось на магнитометре Quantum Design MPMS XL. Для снятия ZFC-кривых намагниченности образец в желатиновой капсуле охлаждался в нулевом поле (ZFC) (ниже 0,4 Э) до температуры 4,5 К. После этого напряжённость магнитного поля увеличивалась до 50 Э, данные снимались с регулярным шагом температуры

до 300 К. Затем образец охлаждался в магнитном поле напряжённостью 50 кЭ и измерения повторялись с тем же шагом температуры для снятия FC-кривых намагниченности в ненулевом (FC) магнитном поле. Полученные ZFC/FC-кривые намагниченности использовались для определения температуры блокировки (T_b).

- Метод низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics) использовался для определения значений площади пористости и удельной поверхности частиц катализаторов. В качестве подготовки к анализу была произведена дегазация образцов при 100 °C в вакууме.

3. Результаты и их обсуждение

3.1 Исследование процесса гидрогенолиза целлюлозы

Данная диссертационная работа направлена на разработку технологий гидрогенолиза целлюлозы в среде субкритической воды и гидролитического гидрирования инулина с использованием новой рутениевой каталитической системы с магнитными свойствами.

Для достижения поставленной цели было исследовано влияние технологических параметров на ход конверсии полисахаридов, и определены их оптимальные значения, соответствующие максимальному выходу продуктов: гликолей и маннита.

Для процессов гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина было изучено [187]:

- влияние температуры;

- влияние парциального давления водорода;

- влияние времени;

- влияние процентного содержания рутения в катализаторе;

- влияние соотношения количеств субстрата и катализатора;

- каталитическая активность наночастиц магнетита в составе катализатора;

- влияние сокатализатора гидролиза (Ca(OH)₂) на выход целевых продуктов: этилен- и пропиленгликоля;

- стабильность катализатора в гидротермальных условиях.

Эффективность процесса определялась по значениям конверсии полисахарида, селективности и выходу основных продуктов [187].

Гидрогенолиз целлюлозы включает в себя два основных этапа: 1) постепенный гидролиз целлюлозы до олигомеров и глюкозы; 2) гидрогенолиз глюкозы в полиолы. Стадия гидролиза включает разрушение гликозидных связей, разъединение составляющих молекулы полимера и присоединение молекулы воды по месту разрыва и образование олигосахаридов, которые также подвержены гидролитической деструкции. Согласно исследованиям [87] такой

гидролиз не приводит к каким-либо изменениям в кристаллической структуре целлюлозы. Исследование остатков целлюлозы после гидролиза (30 мин, 245 °C) методом рентгеновской дифрактометрии показал, что в даннных условиях гидролиз целлюлозы происходит на поверхности её кристаллов без набухания или растворения, которые приводят к формированию второй кристаллической формы целлюлозы, как это наблюдается в сверхкритических условиях (320 – 400 °C, 250 атм.).

3.1.1 Влияние температуры на процесс гидрогенолиза целлюлозы

Олним важнейших ИЗ условий конверсии микрокристаллической целлюлозы в водной среде является температура реакции, при которой протекает гидролиз. Исследования [188] показывают, что при нагреве воды свыше 200 °С под давлением ее свойства существенно изменяются (рисунок 3.1). Плотность приближается такой субкритической воды к минимальным значениям, соответственно, скорость массообменных процессов растет. С повышением температуры диэлектрическая проницаемость уменьшается, что способствует увеличению растворимости в воде неполярных газов, в частности, водорода.



Рисунок 3.1 – а) Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1), плотности (2) и ионного произведения воды (3) при давлении 24 МПа

При температуре 250 °C значение р K_w чистой воды составляет 10,9 (р K_w = - $log_{10}(K_w)$, где $K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$ – константа диссоциации воды) [189].

В таком воде концентрация ионов гидроксония, так же как и гидроксилов, возрастает в 25 раз, что способствует ускорению кислотно- и основнокатализируемых реакций, в частности, гидролиза микрокристаллической целлюлозы.

Эксперименты подтвердили, что с увеличением температуры конверсия целлюлозы растет, при 240 °C она достигает 100 % за 60 минут. Влияние температуры на селективность по гликолям представлена в таблице 3.1.

Температура процесса t, °С	Селективность по ПГ, %	Селективность по ЭГ, %		
205	4	3		
210	5	3		
215	5	3		
220	5	4		
225	6	4		
230	6	4		
235	8	6		
240	14	10		
245	18	10		
250	19	11		
255	22	11		
260	21	12		
0,1167 ммоль Ru на1 г целлюлозы, 0,3 г целлюлозы, 0,07 г катализатора 5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ ,				

Таблица 3.1 – Селективность по ПГ, ЭГ в зависимости от температуры процесса

Наиболее высокая селективность по ЭГ и ПГ наблюдаются при 255 °С (12 % и 22 %). В температурном диапазоне от 205 °С до 235 °С, селективности по этиленгликолю и пропиленгликолю остаются низкими, в то время как полиолы C_6-C_3 присутствуют в катализате в заметных количествах, что указывает на низкую степень их гидрогенолиза. В частности, при 235 °С селективность по

30 мл H₂O, P(H₂) 60 бар, 600 об/мин

сорбиту составляет 4 %, а селективности по манниту, 1,4-сорбитану, ксилиту и эритриту около 1 %. При температурах выше 255 °C селективность как по ЭГ, так и по ПГ снижается.

Быстрое увеличение селективности по гликолям с ростом температуры в диапазоне от 240 °C до 255 °C объясняется ускорением гидролиза целлюлозы, который, в свою очередь, происходит из-за изменения свойств субкритической воды в интервале температур от 240 °C до 260 °C.

Ускорение процесса гидролиза целлюлозы при 240 °C приводит к увеличению селективности по сорбиту (до 7 %), который образуется при гидрировании глюкозы. Однако, уже от 250 °C до 260 °C за 50 мин сорбит почти полностью подвергается гидрогенолизу, что подтверждается наличием его следовых количеств в катализате.

3.1.2 Влияние парциального давления водорода на гидрогенолиз целлюлозы

Согласно принятой методике экспериментов одним из целевых показателей было парциальное давление водорода, устанавливаемое в начале эксперимента, так как водород принимает непосредственное участие в исследуемых реакциях. Количество водорода в жидкой фазе и степень его адсорбции на поверхности катализатора находятся в заисимости от давления. В ходе исследования влияния парциального давления в диапазоне от 40 до 100 бар водорода на конверсию целлюлозы и селективность по основным продуктам было установлено, что оптимальным следует признать значение 60 бар (таблица 3.2).

При давлениях ниже 50 бар образуются окрашенные в бурый цвет растворы, содержащие продукты температурной деструкции глюкозы, которая не успевает в этих условиях полностью гидрироваться.

Начиная от 60 бар, селективность по гликолям незначительно, но уменьшается, что особенно характерно для пропиленгликоля, что, по всей видимости, может быть связано с процессами адсорбции-десорбции молекул водорода на поверхности активной фазы катализатора - при определённых давлениях адсорбированный на поверхности водород может препятствовать доступу к активным центрам молекулам субстрата.

Таблица 3.2 – Зависимость селективности по ПГ и ЭГ от парциального давления водорода

Парциальное давление водорода Р, бар	Селективность по ПГ, %	Селективность по ЭГ, %		
40	11	10		
50	23	12		
60	22	11		
70	20	11		
80	19	10		
90	18	10		
0,1167 ммоль Ru на1 г целлюлозы, 0,3 г целлюлозы, 0,07 г катализатора 5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ ,				
30 мл H ₂ O, 255 °C, 600 об/мин				

3.1.3 Влияние времени на гидрогенолиз целлюлозы

Исследуемый процесс конверсии целлюлозы включает стадию нагрева реакционной смеси и время после достижения требуемой температуры и до завершения процесса. За начало отсчёта времени эксперимента был выбран момент, когда температура достигала рабочего значения.

В результате изучения зависимости конверсии целлюлозы и селективности по основным продуктам от времени процесса (таблица 3.3) было выявлено, что к моменту начала отсчёта времени при температуре 255 °C конверсия целлюлозы составила 80 %, а жидкая фаза содержала большое количество олигомеров целлюлозы, глюкозу (2 %), сорбит (6 %) и маннит (1 %). Селективность по ЭГ и ПГ составила 10 % и 11 %.

После 20 минут проведенного эксперимента конверсия целлюлозы составила 100 %. Наибольшая селективность по гликолям наблюдалась при времени реакции 30 мин, однако количество полиолов C₆–C₃ было по-прежнему значительным. К 50-той минуте эти спирты уже практически отсутствовали в

реакционной смеси, следовательно, время реакции 50 мин было принято наиболее оптимальным.

Таблица 3.3 – Зависимость конверсии целлюлозы, селективности по сорбиту, ПГ и ЭГ от времени процесса

Время,	Конверсия	Селективность по	Селективность	Селективность
МИН	целлюлозы, %	сорбиту, %	по ПГ, %	по ЭГ, %
0	80,6	6	11	10
10	95,6	4	16	10
20	100	3	24	14
30	100	3	24	13
40	100	2	25	13
50	100	1	23	12
60	100	1	22	11
0,1167 ммоль Ru на 1 г целлюлозы; 0,3 г целлюлозы, 0,07 г катализатора 5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ ,				
30 мл H ₂ O, 255 °C, P(H ₂) 60 бар, 600 об/мин				

3.1.4 Влияние режима перемешивания на гидрогенолиз целлюлозы

При изменении режима перемешивания среды в реакторе наблюдалось изменение селективности по основным продуктам (таблица 3.4). В ходе исследований было показано, что оптимальный режим перемешивания соответствует 600 оборотам пропеллерной мешалки в минуту, что обеспечило максимальную суммарную селективность по гликолям (35 %). Понижение данного параметра приводило к снижению селективности, что может объясняться влиянием внешнедиффузионного торможения [187]. При увеличении скорости перемешивания наблюдалось незначительное снижение селективности к гликолям, вероятно, из-за увеличения скорости их гидрогенолиза.
Перемешивание,	Конверсия	Селективность по ПГ,	Селективность по ЭГ,		
об/мин	целлюлозы, %	%	%		
400	100	17	8		
500	100	21	11		
600	100	23	12		
650	100	22	11		
700	100	21	11		
0,1167 ммоль Ru на1 г целлюлозы; 0,3 г целлюлозы, 0,07 г катализатора 5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ ,					
30 мл H ₂ O, 255 °C, P(H ₂)	60 бар, 50 мин				

Таблица 3.4 – Зависимость конверсии целлюлозы, селективности по ПГ и ЭГ от режима перемешивания

3.1.5 Влияние соотношения Ru/целлюлоза и процентного содержания рутения на процесс гидрогенолиза целлюлозы

Так как процесс конверсии целлюлозы протекает через ряд этапов с получением различных промежуточных продуктов для получения максимального выхода целевых веществ необходимо варьировать все параметры процесса, включая количество катализатора или содержащегося в нём активного металла.

При исследовании влияния соотношения Ru/целлюлоза (ммоль Ru (M = 101, 07) в составе катализатора на 1 г целлюлозы) было показано, что оптимальным является значение 0,1167/1. При этом селективность по ЭГ и ПГ составляет 12 %. и 23 %. При меньших значениях соотношения Ru/целлюлоза в жидкой фазе наблюдается увеличение содержания полиолов C_6 – C_3 при одновременном снижении содержания гликолей. Большие значения соотношения Ru/целлюлоза приводят к уменьшению селективностей по гликолям, особенно по ПГ (на 6 %), что может быть обусловлено, дальнейшим гидрогенолизом ПГ и ЭГ до этанола, метанола и метана.

Для гидрогенолиза целлюлозы были синтезированы образцы магнитных катализаторов с различным содержанием рутения. Кроме того, для сравнения были проведены эксперименты с коммерческим катализатором 5 % Ru/C

(J. Matthey, Materials Technology, U.K.) и катализатором 3 % Ru/CПС MN 270, проявившем высокую эффективность в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы до сорбита [190].

Минимальные значения селективности (таблица 3.5) по ЭГ и ПГ показал 5 % Ru/C – 6 % и 9 % соответственно. Катализатор 3 % Ru/CПС MN 270 продемонстрировал более хорошие результаты, но, тем не менее, селективность по ПГ едва превысила 10 %. ВЭЖХ анализ показал также наличие в жидкой фазе катализата заметных количеств сорбита (селективность 5 %), 1,4-сорбитана (7 %), ксилита (4 %) и эритрита (2 %), чего не наблюдалось при использовании катализаторов другого типа.

Таблица 3.5 – Изменение селективности по ПГ и ЭГ в зависимости от вида и образца катализатора

Образец катализатора	Селективность по ПГ, %	Селективность по ЭГ, %			
1 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	21	11			
2 % Du Fo O SiO	22	12			
5 % Ku-Fe ₃ O ₄ -SIO ₂	23	12			
5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	23	12			
3 % Ru/MN 270	12	7			
5 % Ru/C	9	6			
0,1167 ммоль Ru на 1 г целлюлозы, 30 мл H ₂ O, P(H ₂) 60 бар, 255 °C, 50 мин, 600 об/мин					

При тестировании магнитных катализаторов максимальные значения селективности по ЭГ и ПГ были получены для 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ – 12 и 23 %, соответственно. Близкие значения селективности по ЭГ и ПГ характерны и для 1 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂, и для 3 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂, однако их применение сопряжено с необходимостью использования навесок катализаторов массой, соответственно, в 5 и 1,6 раза большей, что создаёт определённые трудности при отделении таких количеств катализаторов от реакционной массы внешним магнитным полем.

3.1.6 Влияние гидроксида кальция на селективность по гликолям

Согласно литературным данным [191], гидроокиси щелочноземельных металлов (в первую очередь, Ва и Са) обладают большим катализирующим эффектом на процесс гидрогенолиза углеводов. При этом скорость и направление гидрогенолиза определяется, в первую очередь, не основностью (щелочностью) среды, а химической природой гомогенной добавки. Изменение дозировки гидроокисей позволяет получать из углеводов глицерин, пропиленгликоль, молочную кислоту. Важно отметить, что гидрогенолиз моносахаридов и многоатомных спиртов происходит в присутствии системы катализаторов: катализатора гидрирования и гомогенного сокатализатора (или крекирующего агента).

Подобный эффект был подтвержден экспериментами с магнитным катализатором: для гидрогенолиза целлюлозы в присутствии катализатора 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ использовался гидроксид кальция в различных дозировках. В таблице 3.6 представлена зависимость селективности по ЭГ и ПГ от количества Ca(OH)_{2.}

Таблица 3.6 –	Изменение	селективности	по ЭГ	`и ПГ	в зависимости	от количества
Ca(OH) ₂						

Количество Ca(OH) ₂ , моль Ca(OH) ₂ / моль	Селективность по ПГ,	Селективность по ЭГ,
целлюлозы	%	%
0	23	12
0,065	19	14
0,13	17	15
0,195	21	19
0,26	18	16
0,325	18	15
5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ , 0,1167 ммоль Ru на 1 г целли	олозы, 30 мл H ₂ O, P(H ₂)	60 бар, 255 °С, 50 мин,
600 об/мин		

75

Оптимальное соотношение Ca(OH)₂ и целлюлозы составило 0,195 моль Ca(OH)₂ на 1 моль целлюлозы, при таком значении селективность по ЭГ увеличивается более чем на 7 % при прочих равных условиях. При этом конверсия целлюлозы составила 100 %. Несмотря на незначительное снижение селективности по ПГ, суммарная селективность по гликолям в данных условиях составляет 40 %.

3.1.7 Исследование производительности катализаторов

В ходе определения оптимальных условий работы катализаторов была оценена их производительность (частота оборотов - A_k) [186] и значения селективности по гликолям для образцов синтезированных магнитноотделяемых катализаторов. Для сравнения были использованы коммерческий катализатор 5 % Ru/C и рутениевый катализатор, синтезированный на основе сверхсшитого полистирола 3 % Ru/MN270.

В таблице 3.7 представлены числа активности указанных катализаторов, рассчитанные на основе результатов экспериментов, причем числа активности определялись и в отношении к массе катализатора, и в оношении к массе Ru.

Согласно полученным данным, с увеличением содержания Ru в увеличивается производительность, катализаторах ИХ которая превышает значения, полученные для катализаторов 5 % Ru/C и 3 % Ru/MN270. Однако при пересчете числа активности относительно массы Ru в составе катализатора полученные значения оказались идентичными для всех трех магнитных катализаторов. Учитывая, что размеры Ru наночастиц сходны (~ 2 нм), эти данные свидетельствуют о том, что поверхность Ru наночастиц одинаково доступна на всех катализаторах, в том числе, и на 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂, который отличается самым высоким содержанием Ru. Кроме того, производительность, рассчитанная по Ru, в два-три раза выше по сравнению с 5 % Ru/C и 3 % Ru/MN270.

Катализатор	$A_k^{\kappa a \pi}$, ч ⁻¹	A_k^{Ru}	, ч ⁻¹	
Rurumburop	ЭГ	ΠΓ	ЭГ	ПГ	
1 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	0,12	0,23	13,39	25,66	
3 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	0,36	0,68	13,72	25,69	
5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -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	
0,1167 ммоль Ru на 1 г целлюлозы, 0,3 г целлюлозы, 30 мл H ₂ O, 255 °C, P(H ₂) 60 бар, 50 мин.					

Таблица 3.7 – Сравнение производительности катализаторов

Гидрогенолиз целлюлозы в присутствии гетерогенного катализатора является достаточно сложным процессом, учитывая, что в реакционной среде присутствуют два твердых вещества: целлюлоза и катализатор. В условиях субкритической воды происходит гидролиз целлюлозы и растворение его продуктов. Решение вопроса со вторым твердым веществом – катализатором – состоит в уменьшении его количества в среде. Исходя из полученных значений числа активности наиболее перспективным для использования является 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂.

3.1.8 Влияние оксида железа на образование гликолей

Магнитные наночастицы оксида железа, кроме того, что они являются инструментом, оптимизирующим работу с катализатором, обеспечивая магнитные свойства, могут также обладать каталитической активностью. В связи с этим представляют интерес изучение их влияния на процесс гидрогенолиза целлюлозы. Первый этап гидрогенолиза – гидролиз целлюлозы в субкритической воде носит, в целом, некаталитический характер и происходит за счет образования в воде ионов гидроксония при высокой температуре [192]. Основным продуктом гидролиза целлюлозы является глюкоза, которая в отсутствие катализатора карамелизуется с образованием характерно окрашенных бурых растворов. Таким образом, эффективность процесса конверсии целлюлозы

определяется эффективностью катализатора, позволяющего преобразовывать глюкозу в сорбит и другие многоатомные спирты, являющиеся целевыми продуктами.

С целью оценки влияния наночастиц оксида железа на образование гликолей по аналогичной методике был синтезирован катализатор с 5 % Ru-SiO₂. Отличием от получения образца 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ является отсутствие стадии синтеза МНЧ оксида железа.

Синтезированный катализатор был протестирован в процессе гидрогенолиза целлюлозы (таблица 3.8) в отсутствие и с добавлением Ca(OH)₂.

Таблица 3.8 – Селективность и частота оборотов (A_k) катализатора 5 % Ru-SiO₂

Ca(OH) ₂ ,	Селек	тивность, %	$A_k^{\text{кат}}, \mathrm{q}^{-1}$		A_k^{Ru} , ч $^{ extsf{-1}}$	
моль ^{б)}	ЭГ	ΠГ	ЭГ	ΠΓ	ЭГ	ΠΓ
0	12	16	0,59	0,84	11,90	16,77
0,195	12	12	0,60	0,62	12,03	12,42
^{а)} 0,1167 ммоль Ru на 1 г целлюлозы, 0,3 г целлюлозы, 0,07 г катализатора, 30 мл H ₂ O, 255 °C,					30 мл H ₂ O, 255 °C,	
P(H ₂) 60 бар, 50 мин, 600 об/мин.						
^{б)} на 1 моль ц	еллюл	03Ы.				

Было установлено, что при использовании 5 % Ru-SiO₂ в жидкой фазе после реакции в заметном количестве присутствуют сорбит и маннит (общая селективность 7 %), а также другие полиолы C_5 - C_4 . В то время как при использовании 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ данные полиолы практически отсутствуют по причине их полного гидрогенолиза. Таким образом, наночастицы Fe₃O₄ повышают эффективность гидрогенолиза.

При этом согласно литературным данным [193] подобный эффект наблюдается как в случае расположения наночастиц активного металла на наночастицах оксида железа, так и при их нахождении на подложке в непосредственной близости. Это может объясняться тем, что в обоих случаях происходит перенос электронов с поверхности наночастиц Fe₃O₄ на поверхность наночастиц активного металла, что повышает каталитическую активность [194].

3.1.9 Извлечение катализаторов и исследование стабильности

Стабильность катализатора – способность сохранять первоначальную активность и селективность в течение времени. В случае синтезированного катализатора 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ понятие стабильности применяется к сохранению активности и селективности в течение нескольких последовательных циклов без восстановления.

По завершении процесса реактор охлаждается, установка разбирается. Водный раствор продуктов реакции и катализатор выливаются в стеклянную емкость (лабораторный стакан). К стенке стакана прикладывается неодимовый магнит, магнитное поле которого фиксирует катализатор (рисунок 3.2). Удерживая магнит у стенки стакана, водный раствор продуктов реакции переливают для приготовления проб, катализатор остается в стакане.



Рисунок 3.2 – 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ до (слева) и после (справа) отделения магнитом (0,1167 ммоль Ru на 1 г целлюлозы, 0,3 г целлюлозы, 0,07 г катализатора, 30 мл H₂O, 255 °C, P(H₂) 60 бар, 50 мин, 0,195 моль Ca(OH)₂ на 1 моль целлюлозы, 600 об/мин)

Этот катализатор возвращается в реактор, к нему добавляется свежая порция целлюлозы, дистиллированной воды и навескиу Ca(OH)₂ (в опытах с щелочью). Между циклами промывка и восстановление катализатора не

проводится. Таким образом катализатор используется в не менее трех последовательных циклах.

Очистка и регенерация: катализатор 2-3 раза промывается в этаноле и воде. Восстановление катализатора проводится в токе водорода аналогично стадии восстановления при его получении (п. 2.2).

В таблице 3.9 представлены результаты исследования стабильности катализатора 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ в трёх последовательных реакциях.

Таблица 3.9 – Конверсия целлюлозы и селективность по гликолям при повторном использовании катализатора 5% Ru-Fe₃O₄-SiO₂

Пикп	Конверсия	Селективность, %			
Linoi	целлюлозы Х, %	этиленгликоль	пропиленгликоль		
1	100	19	21		
2	100	19	20		
3	100	18	20		
5% Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ , 0,1167 ммоль Ru на 1 г целлюлозы, 30 мл H ₂ O, 255 °C; P(H ₂) 60 бар, 50 мин,					
0,195 ммоль Са(С	OH) ₂ на 1 моль целлюло	озы, 600 об/мин			

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

Анализ жидкой фазы методом атомно-абсорбционной спектрометрии показал, что вымывания частиц активной фазы катализатора не происходит.

3.2 Исследование процесса гидролитического гидрирования инулина

В ходе исследования реакции гидролитического гидрирования инулина с использованием магнитноотделяемого катализатора также было определено влияние основных параметров процесса (температура реакции, время и давление водорода и др.).

3.2.1 Влияние температуры на процесс гидролитического гидрирования инулина

В таблице 3.10 представлена температурная зависимость селективности по манниту и второстепенным продуктам реакции в диапазоне от 140 °C до 180 °C. Из данных рисунка видно, что селективность по манниту достигает максимального значения при температуре эксперимента 150 °C. С увеличением температуры отмечается заметное снижение селективности, обусловленное, по всей видимости, ускорением реакции гидрогенолиза маннита и фруктозы, образующейся при гидролизе инулина. В пользу данного предположения говорит увеличение концентраций низших полиолов (продуктов гидрогенолиза) в итоговом катализате.

Температура	Селективность по	Селективность по	Селективность по	Селективность		
процесса t, °C	манниту, %	сорбиту, %	глицерину, %	по ПГ, %		
140	8	2	0	0		
150	44	8	4	2		
160	30	15	7	5		
170	15	10	5	7		
180	14	11	6	9		
0,1167 ммоль Ru	0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина; 0,3 г инулина; 0,07 г катализатора 5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ ; 30 мл					
Н2О; Р (Н2) 60 бар	о, 45 мин, 600 об/мин					

Таблица 3.10 – Зависимость селективности от температуры процесса

Следует отметить, что максимальная селективность по сорбиту (15%) была получена при более высокой температуре в 160 °C, что, возможно, связано с

ускорением реакции изомеризации фруктозы в глюкозу (по реакции Лобри де Брюина и Ван-Экенштейна), которая затем гидрируется с образованием сорбита [195]. Дальнейшее уменьшение селективности по сорбиту связано с его гидрогенолизом при более высоких температурах. Содержание продуктов гидрогенолиза углеводов (глицерина, пропиленгликоля) в жидкой фазе катализата при увеличении температуры ожидаемо возрастает.

3.2.2 Влияние времени реакции на процесс гидролитического гидрирования инулина

В таблице 3.11 представлены результаты исследования зависимости селективности по основным продуктам от времени процесса. За начало отсчёта времени эксперимента был выбран момент, когда температура достигала рабочего значения (150 °C, скорость нагрева 5 °/мин). Этому времени соответствует 100 %-ная конверсия инулина, а жидкая фаза содержит большое количество олигомеров инулина, фруктозу (3 %) и маннит (2 %). Наибольшая селективность по манниту наблюдалась при времени реакции 45 мин. При большей длительности эксперимента селективность по шестиатомным спиртам снижалась вследствие их гидрогенолиза до низших полиолов, заметные количества которых начинали образовываться к 30 минуте реакции.

Время,	Селективность по	Селективность по	Селективность по	Селективность
МИН	манниту, %	сорбиту, %	глицерину, %	по ПГ, %
15	24	3	1	0
30	42	6	3	2
45	44	8	4	2
60	35	5	5	3
90	30	8	6	3
0,1167 м	моль Ru на 1 г инулин	а; 0,3 г инулина; 0,07	г катализатора 5 % Ru-	Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ ; 30 мл
H ₂ O; 600	об/мин			

Таблица 3.11 – Зависимость селективности от времени процесса

3.2.3 Влияние парциального давления водорода на процесс гидролитического гидрирования инулина

В таблице 3.12 показана зависимость селективности по манниту и другим продуктам реакции в зависимости от давления водорода. Максимальная селективность к манниту (44 %) наблюдается при давлении водорода 60 бар.

Парциальное	Селективность	Селективность	Селективность по	Селективност
давление водорода Р,	по манниту, %	по сорбиту, %	глицерину, %	ь по ПГ, %
бар				
40	32	7	6	4
50	35	6	3	2
60	44	8	4	2
70	41	6	3	2
0,1167 ммоль Ru на 1	гинулина; 0,3 гин	улина; 0,07 г ката.	лизатора 5 % Ru-Fe	O ₄ -SiO ₂ ; 30 мл
H ₂ O; 600 об/мин				

Таблица 3.12 – Зависимость селективности от давления водорода

При более низких значениях давления селективность по манниту значительно снижается до 32 % при 40 бар. Это объясняется снижением концентрации водорода в жидкой фазе и, как следствие, на поверхности катализатора. Полученный при низком давлении водорода раствор обладал характерным запахом и желтоватым цветом вследствие карамелизации фруктозы, что подтверждает причины снижения селективности к манниту, потому что при нехватке водорода в растворе скорость превращения фруктозы в маннит значительно снижается и катализат содержал большое количество фруктозы. Кроме того, при 40 барах фруктоза подвергается ретроальдольному распаду с более высокой селективностью к глицерину и пропиленгликолю.

Незначительное снижение селективности по манниту при 70 барах можно объяснить перенасыщением водородом каталитически активных центров, что ограничивает их доступ молекулам реагирующих веществ. Также при высоком

давлении гидрогенолиз фруктозы до низших полиолов усиливается, что приводит к снижению селективности по манниту.

3.2.4 Влияние соотношения Ru/инулин и процентного содержания рутения на процесс гидролитического гидрирования инулина

На рисунке 3.3 показана зависимость селективности по манниту от соотношения Ru/инулин (ммоль/г). Максимальная селективность по манниту достигается при 0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина.



Рисунок 3.3 – Зависимость селективности по манниту от соотношения Ru/инулин

При меньших значениях соотношения Ru/инулин количество катализатора недостаточно, наблюдается снижение селективности по манниту до 22 % и усиление процесса карамелизации фруктозы и глюкозы.

Увеличение соотношения Ru/инулин также приводит к некоторому снижению селективности по манниту, скорее всего, из-за ускорения гидрогенолиза фруктозы образованием И глюкозы с этиленгликоля И пропиленгликоля.

3.2.5 Исследование стабильности катализатора в реакции гидролитического гидрирования инулина

Для исследования стабильности катализатор отделяли от реакционной массы с помощью неодимового магнита и использовали в следующем эксперименте. Результаты (таблица 3.13) показали, что селективность по манниту и производительность катализатора практически не изменяются, что говорит о стабильности катализатора в реакции гидролитического гидрирования инулина.

Таблица 3.13 – Производительность катализатора ($A_k^{\text{кат}}$) и селективность по манниту ($S_{\text{м}}$) в последовательных циклах использования

№ цикла	S _м , %	$A_k^{ ext{kar}}$, ч $^{ ext{-1}}$
1	44	2,53
2	44	2,50
3	43	2,49
0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина; 0,3	г инулина; 0,07 г катализа	атора; 30 мл H ₂ O; 150 °C; P _{H2}
60 бар, 45 мин, 600 об/мин		

3.3 Результаты физико-химических исследований синтезированных катализаторов

3.3.1 Результаты исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

Метод РФЭС был использован для оценки элементного состава поверхности образцов катализаторов и определения химических состояний Fe и Ru. Анализ каждого из трех образцов 1 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂, 3 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ и 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ проводился в трёх случайно выбранных точках.

Для установления элементного состава поверхности были зарегистрированы обзорные фотоэлектронные спектры в диапазоне энергий 1300-0 эВ. Для каждого образца регистрировались спектры в трёх точках. Спектры образцов однотипны, и демонстрируют однородность при переходе от точки к точке. Вид типичного обзорного спектра и позиции съёмки образца 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ представлен на рисунке 3.4 (а, б).





б)

Рисунок 3.4 – Обзорные фотоэлектронные спектры 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ (a), полученные в трех разных точках образца (б)

На основе анализа обзорных спектров был рассчитан элементный состав поверхности, представленный в таблице 3.14. На основе анализа установлено, что поверхность образцов содержит такие элементы как углерод, кислород, кремни, железо и рутений. Также в следовых количествах зарегистрирован хлор. При этом содержание рутения и железа на поверхности образцов увеличивается в ряду 1 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂, 3 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ и 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂.

Присутствие углерода объясняется остатками ПАВ на поверхности коммерческого SiO₂.

На основании полученых данных был рассчитаны массовые концентрации элементов на поверхности, что позволило сравнить эти данные с данными элементного анализа (РФА).

Сравнение показало, что в случае 1 % содержания Ru, не наблюдается обогащения поверхности катализатора Ru, что позволяет предположить его равномерное распределение между поверхностью и объёмом носителя. При более высоких содержаниях рутения его концентрация на поверхности (по данным РФЭС) начинает превышать концентрацию в объеме образца (по данным РФА), что позволяет утверждать, что рутенийсодержащие наночастицы концентрируются на поверхности образца. Такое поведение очевидно связано, с перекрытием пор носителя и, как следствие, ограничением доступа к внутреннему объёму Fe₃O₄-SiO₂ (таблица 3.14).

Образец	Сод	Содержание элементов на поверхности катализаторов (РФЭС), ат.%			Содержание Ru на поверхности (РФЭС), вес.%	Содержание Ru в объёме (РФА), вес.%	Размер НЧ Ru, нм
	Ru	Fe	Si	0	(1 1 0 0), 200, 0	(1 1 1), 200 / 0	
1 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	0,2	1,3	26,4	72,1	1,0	0,9	2,1±0,9
3 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	1,4	2,7	23,6	72,3	6,5	2,9	1,9±0,6
5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	3,2	3,5	20,9	72,4	14,2	4,0	2,0±0,5

Таблица 3.14 – Характеристики катализаторов Ru-Fe₃O₄-SiO₂

Для установления химической природы кремний-, железо- и рутенийсодержащих фаз были зарегистрированы фотоэлектронные спектры высокого разрешения подуровней Si 2p (рисунок 3.5), Fe 2p и Ru 3d. Полученные спектры для всех образцов однотипны. Примеры фотоэлектронных спектров высокого разрешения подуровней Fe 2p и Ru 3d для образца 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ представлены на рисунке 3.6. Параметры моделей Fe 2p и Ru 3d образца 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ представлены в таблицах 3.15 и 3.16.

Энергия связи подуровня Si 2p составляет 103,1 эB, что соответствует состоянию кремния в SiO₂ [196-198].

Анализ моделей подуровня Fe 2p показал, что для всех катализаторов состояние железа описывается компонентами Fe $2p_{3/2}$ 710.05 эB и Fe $2p_{3/2}$ 711,40 эB. Состояние 710,05 эB может быть отнесено к FeO [199-201], в то время как состояние 711,40 эB типично для Fe₂O₃ [202-205].

Полоса	Химическое	Компонент	Энергия	ПШПВ,	Гаусс, %	Площадь	СКО
	состояние		связи, эВ	эВ		пика, %	
1	FeO	Fe 2p _{3/2}	710,05	3,10	70	15,10	
2	Fe ₂ O ₃	Fe 2p _{3/2}	711,4	3,34	85	29,24	
3	FeO	Fe 2p _{3/2} Sat	713,82	4,29	90	16,72	
4	Fe ₂ O ₃	Fe 2p _{3/2} Sat	718,74	5,37	56	9,42	1,42
5	FeO	Fe 2p _{1/2}	723,11	2,85	90	7,62	2
6	Fe ₂ O ₃	Fe 2p _{1/2}	725,01	3,39	72	15,23	
7	FeO	Fe 2p _{1/2} Sat	727,06	2,99	74	3,17	
8	Fe_2O_3	Fe $2p_{1/2}$ Sat	729,68	3,51	90	3,38	

Таблица 3.15 – Параметры деконволюции спектра высокого разрешения подуровня Fe 2p (рис. 3.6 а)

Математическое моделирование спектра высокого разрешения подуровней Ru 3d для образца 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ показывает два типа состояний рутения с энергиями связи Ru 3d_{5/2} 280.45 и 281,30 эВ (рисунок 3.5). Полученные энергии связи могут быть отнесены к: Ru⁰ (280,45 эВ) [206-207] и к Ru⁴⁺ (281,30 эВ), который соответствует RuO₂ [208-210]. В соответствии с полученными моделями соотношение рутения в фазах Ru⁰:RuO₂ составляет 1:1 (таблица 3.16).



Рисунок 3.5 – Спектр высокого разрешения подуровня Si 2р для образца 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂

Таблица 3.16 – Параметры деконволюции спектра высокого разрешения подуровня Ru 3d и C 1s (рис. 3.6 b)

Полоса	Химическое	Компонент	Энергия	ПШПВ,	Favec %	Площадь	СКО	
monoeu	состояние	Romionent	связи, эВ	эВ	1 uyee, 70	пика, %		
1	Ru ⁰	Ru 3d _{5/2}	280,45	1,39	99	11,82		
2	RuO ₂	Ru 3d _{5/2}	281,30	1,55	61	9,13		
3	Ru ⁰	Ru 3d _{3/2}	284,62	1,92	74	5,92		
4	C- C	C 1s	284,8	1,7	81	50,70	7,47	
5	RuO ₂	Ru 3d _{3/2}	285,5	1,83	70	5,79		
6	С-ОН	C 1s	286,4	1,95	89	10,65		
7	>C=O	C 1s	288,45	2,86	74	6,00		



Черная кривая – экспериментальный спектр; красная кривая – синтетический спектр модели; а) синий дублет – Fe 2p_{3/2} и Fe 2p_{1/2} состояния Fe²⁺, зелёный дублет – Fe 2p_{3/2} и Fe 2p_{1/2} состояния Fe³⁺, оранжевые – сателлиты электронной встряски состояний Fe²⁺ и Fe³⁺; b) синий дублет – Ru 3d_{5/2} и Ru 3d_{3/2} состояния Ru⁰, зелёный дублет – Ru 3d_{5/2} и Ru 3d_{5/2} и Ru 3d_{3/2} состояния Ru⁰, зелёный дублет – C 1s в состояния C алкана, C-OH, >C=O

Рисунок 3.6 – Спектры высокого разрешения подуровней Fe 2p (a) и Ru 3d+C 1s (b) для образца 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂

3.3.2 Результаты исследований методом порошковой рентгеновской дифракции (XRD)

Дифрактограмма образца Fe_3O_4 -SiO₂ (рис. 3.7 а) содержит широкий пик в области 22° 20, характерный для аморфного кремнезема, а также набор четких пиков дифракции, интенсивность и расположение которых типичны для магнетита (Fe₃O₄) или маггемита (γ -Fe₂O₃) [211, 212].

Пики дифрактограммы были проанализированы и проиндексированы с использованием базы данных ICDD в сравнении со стандартами магнетита [213]. Анализ дифрактограммы показал формирование в образце кубической структуры шпинели, о чём говорит наличие характерного для такой фазы наиболее сильного отражения, идущего от плоскости (311) [214]. Пики под углами 30,1°, 35,4°, 43,0°, 53,6°, 57,1° и 62,3° относятся к кристаллическим плоскостям (220), (311), (400), (422), (511) и (440), соответственно, что также свойственно для кубической элементарной ячейки структуры шпинели [215].

Размер кристаллитов магнетита рассчитывали с применением формулы Дебая-Шеррера (3.1) [216]:

$$D = k\lambda/\beta \text{Cos}\theta, \qquad (3.1)$$

где D – средний размер кристаллита; k – функция формы, для которой используется значение 0,9; λ – длина волны излучения; β – полная ширина пика на полувысоте в радианах по шкале 20; θ – брэгговский угол.

Средний размер кристаллитов магнетита, рассчитанный для самого сильного отражения (311), составил 12,3 нм. При этом наночастицы магнетита располагаются в порах кремнезема размером 6 нм. Исходя из того, что размер кристаллитов в 2 раза больше размера пор носителя, можно предположить, что две или более наночастицы магнетита соединяются друг с другом за счет ориентированного прикрепления [217], образуя более крупные монокристаллы.



Рисунок 3.7 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для (а) Fe₃O₄-SiO₂ и катализатора 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ (б)

Данные дифракции рентгеновских лучей подтвердили предполагаемый фазовый состав катализатора: аморфный диоксид кремния, наночастицы рутения и кристаллические частицы оксида железа Fe_3O_4 . На рисунке 3.7 б) приведена дифрактограмма образца катализатора 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂, содержащая отражения, характерные для магнетита. Однако отражение плоскости (400) маскируется широким сигналом под углом ~ 43 градуса, который можно отнести к малым наночастицам Ru^0 (около 2 нм). Рефлексы RuO_2 отсутствуют, что указывает на аморфность RuO_2 и, вероятно, на то, что он находится на поверхности наночастиц Ru.

3.3.3 Результаты исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

На рисунке 3.8 показаны ПЭМ изображения образцов катализаторов 1 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ (a), 3 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ (b) и 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ (c). Стрелками отмечены Ru-содержащие наночастицы, отличающиеся большей контрастностью. Их размеры составляют (2,1±0,9) нм, (1,9±0,6) нм и (2,0±0,5) нм, соответственно (таблица 3.5). Таким образом, показано, что размер наночастиц практически не зависит от содержания рутения.



Рисунок 3.8 a) – ПЭМ изображение образца 1 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂

Также согласно данным просвечивающей электронной микроскопии размер наночастиц Fe₃O₄ составил (3,3±0,5) нм.



Рисунок 3.8 b) – ПЭМ изображение образца 3 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂



Рисунок 3.8 с) – ПЭМ изображение образца 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂. На рис. 2с показан увеличенный фрагмент изображения

3.3.4 Исследование магнитных свойств катализаторов

Кривые намагничивания, полученные при температуре 5 К (рисунок 3.9 а), демонстрируют явление гистерезиса, в то время как при температуре 300 К (рисунок 3.9 б) остаточной намагниченности (коэрцитивности) не наблюдалось, что является характерным свойством для суперпарамагнетиков.



Рисунок 3.9 - Кривые намагничивания 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ при 5 K (a) и 300 K (b)

Температура блокировки (T_b) для данного образца составила около 100 К, что также характерно для суперпарамагнитных наночастиц оксида железа (рисунок 3.10 а). Достаточно низкое значение намагниченности насыщения является следствием небольшого размера наночастиц. Тем не менее, их большое количество делает возможным эффективное отделение магнитного катализатора от реакционной среды посредством внешнего магнитного поля (рисунок 3.10 б).



Рисунок 3.10 – ZFC-FC кривые намагниченности катализатора 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ в магнитном поле напряжённостью 50 кЭ (а) и отделение катализатора отделения от реакционной смеси внешним магнитным полем (б)

3.3.5 Определение удельной поверхности и пористости используемых катализаторов и носителей методом низкотемпературной адсорбции азота

Исследования методом низкотемпературной адсорбции азота показали, что изотермы адсорбции-десорбции N₂ для Fe₃O₄-SiO₂ принадлежат к IV типу, характерному для мезопористых материалов. Удельная поверхность образца оценивалась по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и составила 304 м²/г, что, примерно, на 34 % меньше, чем для исходного SiO₂ (458 м²/г). Значение площади поверхности микропор, полученное по методу «t-графика», оказалось малым, что также указывает на мезопористость образца.

Распределение пор по размерам определяли по методу Баррета-Джойнера-Халенды (ВЈН). Размеры пор 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.

96

Распределение пор по размерам для Fe₃O₄-SiO₂ остается почти неизменным по сравнению с исходным SiO₂, что свидетельствует о том, что наночастицы оксида железа перекрывают только мелкие мезопоры (таблица 3.17).

Таблица 3.17 – Площадь и объём пор поверхности (по БЭТ) Ru-Fe₃O₄-SiO₂ и исходного SiO₂

Образец	Ru, вес.%	Площадь поверхности, м ² /г	Объём пор, см ³ /г
SiO ₂	0	458	0,73
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	0	304	0,51
1 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	1	298	0,47
3 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	3	291	0,45
5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	5	280	0,42

При изучении структуры Ru-содержащих частиц Fe_3O_4 -SiO₂ анализ изотерм адсорбции-десорбции N₂ и кривых распределения пор по размерам показал, что их вид и форма сходны с таковыми для Fe_3O_4 -SiO₂. Незначительное изменение формы кривой распределения размеров пор для Ru-Fe₃O₄-SiO₂ обусловлено формированием в порах Ru-содержащих наночастиц. Хотя характер пористости не изменяется, площадь поверхности и объем пор незначительно снижаются при увеличении содержания Ru. Эти изменения не носят кардинального характера и указывают на то, что Ru-содержащие наночастицы находятся, скорее, снаружи пор, не блокируя их устья. Удельные площади поверхности по БЭТ для 3 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ и 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ составили 291 и 280 м²/г, соответственно, что допускается для мезопористых каталитических материалов. На рисунке 3.11 представлены изотермы адсорбции – десорбции N₂ и кривые, показывающие распределение пор по размерам для данных образцов.



Рисунок 3.11 – Изотермы адсорбции-десорбции N₂ (a), (b); распределение пор по размерам (c, d) 3 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ (a, c) и 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ (b, d)

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

Изучение кинетики и механизма реакции имеет большое как теоретическое, так и практическое значение, поскольку позволяет не только лучше представить картину взаимодействия реагирующих молекул, но и, в конечном итоге, выбрать наиболее оптимальный состав катализатора и режим ведения процесса в промышленных условиях. Если кинетику реакции можно описать с помощью экспериментальных кривых, показывающих изменения концентрации реагентов во времени при тех или иных условиях эксперимента, то представления о механизме реакции могут быть сформированы лишь после внимательного анализа большого набора экспериментальных данных [190].

Фактором, определяющим химическое поведение молекулы сахаров, а также многоатомных спиртов, является наличие в их структуре большого количества гидроксильных групп, которые, вследствие индукционного эффекта, обедняют электронную плотность связей С-С в молекуле многоатомного спирта, что приводит к образованию на атомах углерода дробного положительного заряда, что, в свою очередь, способствует облегчению нуклеофильной атаки молекулы и сравнительной лёгкости разрыва связей С-С. Причём центральная часть молекулы оказывается наиболее ослабленной:



С учётом вышеприведённого обстоятельства, можно предположить, что гидрогенолиз глюкозы и сорбита (продукта её гидрирования) будет протекать с образованием С₃ соединений. В частности, глицерина и пропиленгликоля. Эти вещества действительно в значительных количествах наблюдаются в жидкой фазе катализата. Пропиленгликоль является целевым продуктом исследуемого

процесса. Сам процесс гидрогенолиза целлюлозы до этилен- и пропиленгликоля состоит из нескольких стадий-реакций: гидролиз целлюлозы, гидрирование глюкозы, гидрогенолиз C₆ соединений до более мелких фрагментов и т.д. В исследуемом диапазоне температур глюкоза достаточно быстро гидрируется до сорбита (константа скорости данной реакции – k_1 – больше остальных на порядок, см. табл. 3.9); на первоначальных этапах реакции в жидкой фазе наблюдается накопление этого спирта до весьма значительных количеств. Кроме того, это обусловлено тем, что сорбит более стабилен при высоких температурах, чем глюкоза, что может объясняться, в том числе, его химической структурой (отсутствие ослабляющего связи С-С σ , π -сопряжения, возникающего в результате енолизации глюкозы).

Ряд проведённых экспериментов показал, что лимитирующей стадией всего процесса конверсии целлюлозы в гликоли является стадия гидрогенолиза глюкозы. В этой связи из рассмотренной ниже схемы реакций исключена стадия гидролиза целлюлозы. 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 (рисунок 3.12).

При исследовании кинетики гетерогенных каталитических реакций важным является исключение из общей картины процесса внешнедиффузионных ограничений на границах раздела газообразной, жидкой и твёрдой фаз. Для этого были получены зависимости времени полупревращения ($\tau_{0,5}$) исходных моносахаридов от режима перемешивания (рисунок 3.13), которые показали, что при режимах, соответствующих 600-650 оборотам пропеллерной мешалки в минуту, $\tau_{0,5}$ становится величиной постоянной, что свидетельствует о протекании реакции в кинетической области.

100



Е пропиленгликоль

k₁ – константа скорости реакции глюкоза → сорбит; k₂ – константа скорости реакции глицерин → побочные продукты; k₃ – константа скорости реакции глюкоза → глицерин; k₄ – константа скорости реакции глюкоза → пропиленгликоль; k₅ – константа скорости реакции сорбит → этиленгликоль; k₆ – константа скорости реакции сорбит → пропиленгликоль; k₇ – константа скорости реакции глюкоза → побочные продукты; k₈ – константа скорости реакции сорбит → пропиленгликоль; k₇ – константа скорости реакции глюкоза → побочные продукты; k₈ – константа скорости реакции сорбит → побочные продукты; k₉ – константа скорости реакции этиленгликоль → побочные продукты; k₁₀ – константа скорости реакции пропиленгликоль → побочные продукты





Рисунок 3.13 – Зависимость времени полупревращения глюкозы (а) фруктозы (б) от числа оборотов мешалки

101

В исследуемых процессах гидрогенолиза моносахаридов результаты экспериментов показали, что зависимость времени полупревращения исходного моносахарида ($\tau_{0,5}$) от нагрузки на катализатор ($q = C_0/C_{\text{кат.}}$) имеет линейный характер, как и зависимости $\ln(\tau_{0,5}) - \ln(q)$, показанные на рисунке 3.14. В этом случае, для дальнейшего построения кинетических моделей будем пользоваться параметром θ (приведённое время), равным отношению τ/q , предполагая при этом первый порядок реакции по субстрату.

Для обобщения экспериментальных данных, полученных при различных значениях нагрузки на катализатор (*q*), был совершён переход к безразмерным концентрациям субстрата и продукта (формула 3.2):

$$X_{\rm i} = C_{\rm i}/C_0,$$
 (3.2)

где i = 1, 2, 3, 4, 5, 6 для субстрата и продукта, соответственно; C_i - текущая концентрация продукта, моль/л; C₀ - текущая концентрация субстрата, моль/л.



Рисунок 3.14 – Зависимость $\ln(\tau_{0,5})$ от $\ln(q)$ для процессов гидрогенолиза глюкозы (а) и фруктозы (б)

Приведенные к такому виду экспериментальные данные были представлены в виде семейства кривых в координатах *X* ~ θ . Таким образом, математическое описание экспериментальных данных после перехода к безразмерным концентрациям X_i можно представить в виде системы дифференциальных уравнений вида 3.3.

$$\begin{cases} \frac{dx_{A}}{d\theta} = -k_{1}[A] - k_{3}[A] - k_{4}[A] - k_{7}[A] \\ \frac{dx_{B}}{d\theta} = k_{1}[A] - k_{5}[B] - k_{6}[B] - k_{8}[B] \\ \frac{dx_{C}}{d\theta} = k_{3}[A] - k_{2}[C] \\ \frac{dx_{D}}{d\theta} = k_{5}[B] - k_{9}[D] \\ \frac{dx_{E}}{d\theta} = k_{4}[A] + k_{6}[B] - k_{10}[E] \\ \frac{dx_{F}}{d\theta} = k_{7}[A] + k_{8}[B] + k_{2}[C] + k_{9}[D] + k_{10}[E] \end{cases}$$
(3.3)

где $\frac{dx_i}{d\theta}$ - скорость реакции при единичной начальной концентрации субстрата $C_0 = 1$ моль/л и единичной концентрации катализатора $C_{\kappa} = 1$ моль/л; А – глюкоза, В – сорбит, С – глицерин, D – этиленгликоль, Е – пропиленгликоль, F – побочные продукты.

Обратная задача была решена явным интегральным методом с использованием пакета программ новосибирского Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН [218].

Расчётные данные сравнивались с экспериментально полученными данными. По значению среднеквадратичного отклонения (СКО) из нескольких возможных вариантов систем дифференциальных уравнений была выбрана математическая модель, наиболее адекватно описывающая экспериментально полученные данные (рисунок 3.15). Таким образом, полученная модель является формальным описанием кинетики гидрогенолиза глюкозы на катализаторе 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂. Данная модель предполагает отсутствие адсорбционных (или координационных) взаимодействий в исследуемой системе. Расчётные значения параметров приведены в таблице 3.18.

Параметр (мош/мощ) .c ⁻¹	Зизпение	Параметр (мош/мощ) .c ⁻¹	Зизиение		
Trapamerp, (monb/monb)n, e	JIId-ICIIIIC	monb/monb/n, (monb/monb)n, c	Эпачение		
k.	$(1 47 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$	k	$(3.41\pm0.17)\cdot10^{-4}$		
κ_{1}	$(1, 47 \pm 0, 07)$ 10	κ_6	$(3,41\pm0,17)$ 10		
ka	$(1 14+0.06) \cdot 10^{-4}$	k-	$(4.55\pm0.23)\cdot10^{-5}$		
n ₂	(1,1+0,00) 10	κ_{\prime}	$(+,55\pm0,25)$ 10		
	5				
ka	$(9.72+0.49) \cdot 10^{-5}$	k_{0}	$(4 35+0 22) \cdot 10^{-4}$		
N3	(9,72=0,19) 10	ng	$(1,33\pm0,22)$ 10		
	4		4		
k,	$(1.45\pm0.07)\cdot10^{-4}$	ko	$(2.81\pm0.14)\cdot10^{-4}$		
	(1, 10 = 0, 07) 10	ng	(2,01=0,11) 10		
k5	$(2.90\pm0.14)\cdot10^{-4}$	k_{10}	$(1.61\pm0.08)\cdot10^{-4}$		
	(_,, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	10	(-,,,		
Среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от расчетных: 1,30.10 ²					

Таблица 3.18 – Результаты решения обратной задачи для кинетической модели гидрогенолиза глюкозы



Рисунок 3.15 — Зависимость $X \sim \theta$ для гидрогенолиза глюкозы на катализаторе 5 % Ru/Fe₃O₄-SiO₂

Аналогичным образом была подобрана адекватная кинетическая модель процесса гидрогенолиза фруктозы, как части общего процесса каталитической конверсии инулина в маннит и побочные многоатомные спирты. Была

предложена схема реакций, представленная на рисунке 3.16.



 k_1 – константа скорости реакции фруктоза — маннит; k_2 – константа скорости реакции фруктоза — сорбит; k_3 – константа скорости реакции фруктоза — побочные продукты; k_4 – константа скорости реакции маннит — пропиленгликоль; k_5 – константа скорости реакции сорбит пропиленгликоль; k_6 – константа скорости реакции глицерин — пропиленгликоль; k_7 – константа скорости реакции пропиленгликоль — побочные продукты; k_8 – константа скорости реакции маннит — глицерин

Рисунок 3.16 – Схема гидрогенолиза фруктозы в присутствии магнитного катализатора 5 % Ru/Fe₃O₄-SiO₂

Так же было рассчитано несколько математических моделей (формула 3.4), из которых была отобрана модель, расчётные кривые которой хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными (рисунок 3.17).

$$\begin{cases} \frac{dX_{A}}{d\theta} = -k_{1}[A] - k_{2}[A] - k_{3}[A] \\ \frac{dX_{B}}{d\theta} = k_{1}[A] - k_{4}[B] - k_{8}[B] \\ \frac{dX_{C}}{d\theta} = k_{2}[A] - k_{5}[C] \\ \frac{dX_{D}}{d\theta} = k_{4}[B] + k_{5}[C] + k_{6}[E] - k_{7}[D] \\ \frac{dX_{E}}{d\theta} = k_{8}[B] - k_{6}[E] \\ \frac{dX_{F}}{d\theta} = k_{3}[A] + k_{7}[D] \end{cases}$$
(3.4)

где $\frac{dX_i}{d\theta}$ - скорость реакции при единичной начальной концентрации субстрата $C_0 = 1$ моль/л и единичной концентрации катализатора $C_{\kappa} = 1$ моль/л; А – фруктоза, В – маннит, С – сорбит, D – пропиленгликоль, Е – глицерин, F – побочные продукты.



Рисунок 3.17 – Зависимость *X* ~ θ для гидрогенолиза фруктозы на катализаторе 5 % Ru/Fe₃O₄-SiO₂

Данная математическая модель удовлетворительно описывает кинетику гидрогенолиза фруктозы в присутствии синтезированного магнитного

Таким образом, катализатора. полученная модель является формальным описанием кинетики гидрогенолиза фруктозы на катализаторе 5 % Ru/Fe₃O₄-SiO₂. предполагает отсутствие адсорбционных Данная модель также (или координационных) взаимодействий в исследуемой системе. В таблице 3.19 приведены рассчитанные значения констант скоростей реакций и сумма квадратов отклонений.

Таблица 3.19 – Результаты решения обратной задачи для кинетической модели гидрогенолиза фруктозы

Параметр, (моль/моль) _n , ·c ⁻¹	Значение	Параметр, (моль/моль) _n , ·c ⁻¹	Значение		
k_1	$(7,65\pm0,38)\cdot10^{-4}$	k_5	$(1,98\pm0,10)\cdot10^{-4}$		
k_2	$(1,89\pm0,09)\cdot10^{-4}$	k_6	$(9,50\pm0,47)\cdot10^{-4}$		
k_3	$(2,56\pm0,13)\cdot10^{-4}$	k_7	$(1,49\pm0,07)\cdot10^{-3}$		
k_4	$(9,59\pm0,48)\cdot10^{-5}$	k_8	$(6,59\pm0,33)\cdot10^{-5}$		
Среднеквалратичное отклонение экспериментальных данных от расчетных: $1.85 \cdot 10^{-2}$					

4. Обоснование технологической схемы и оборудование

4.1 Технологическая схема производства рутений содержащих магнитных катализаторов и изложение технологического процесса

Для производства Ru-содержащих магнитных катализаторов было выполнено аппаратурное оформление установки. Установка включает лабораторный вакуумный смеситель, холодильник-конденсатор, трубчатую печь, пробоотборник. Процесс синтеза катализатора проводятся в два этапа: сначала получают подложку с магнитными свойствами, а затем на её основе синтезируют катализатор. На рисунке 4.1 представленна принципиальная технологическая схема производства рутенийсодержащего магнитного катализатора.

Для подготовки носителя катализатора к раствору Fe(NO₃)₃ в этаноле добавляли порошок SiO₂. Смесь перемешивали в течение 12 ч (до полного испарения этанола), после чего высушивали в вакуумной печи при 20 °С не менее 2 часов до сохранения постоянного веса. Высушенный порошок перемешивали

шпателем с одновременным добавлением этиленгликоля до полного смачивания. Полученный образец помещали в две фарфоровые лодочки и нагревали в трубчатой печи в атмосфере аргона до температуры 300 °C со скоростью нагрева 2 °C/мин. Образец выдерживали в печи 5 ч и охлаждали до комнатной температуры (20 °C). На стадии подготовки прекурсора готовили раствор ацетиацетоната рутения в тетрагидрофуране. Полученный носитель смешивали с прекурсором, суспензию перемешивали в течение 12 ч (до полного испарения $TГ\Phi$), после чего сушили в вакуумной печи при 20 °C не менее 2 ч до сохранения постоянного веса. Порошкообразный продукт перемешивали шпателем с одновременным добавлением по каплям этиленгликоля до полного смачивания. При этом порошок приобретал бордовую окраску. Полученный образец помещали в две фарфоровые лодочки и нагревали в трубчатой печи в атмосфере аргона до температуры 300 °C со скоростью нагрева 2 °C/мин, выдерживали в печи 3 ч и охлаждали до комнатной температуры (20 °C).

Восстановление полученных катализаторов проводили в токе водорода. Установка для восстановления состоит из рубашки и стеклянной трубы, к которой подсоединены гибким шлангом генератор водорода (ЭЛДИС-130) и подушка с азотом. Навеску катализатора, предварительно завернутую в стекловолокно, помещали в трубу, которую далее закрепляли в установке, подсоединив к одному концу газовый шланг, второй опускали в воду. Далее катализатор продували небольшим количеством азота, после чего включали нагрев и генератор водорода, чтобы катализатор нагревался под слабым током водорода. По достижении температуры 300 °С начинался отчет времени восстановления – 2 часа. По истечении этого времени генератор водорода и нагрев отключали. Далее остужали и хранили в герметичной упаковке при комнатной температуре.

По результатам экспериментальных исследований, проведённых при выполнении диссертационной работы, был разработан лабораторный технологический регламент на производство рутенийсодержащего магнитного катализатора (приложение 1).
Для подтверждения эффективности установки для производства Ruсодержащих полимерных катализаторов были проведены ее опытнопромышленные испытания на предприятии ООО «"НПФ" Химмедсервис». Проведенные испытания подтвердили высокую эффективность производства магнитных катализаторов на основе рутения. Акт опытно-промышленных испытаний приведен в приложении 2.

В таблице 4.1 приведена спецификация оборудования, использованного для производства Ru-содержащих полимерных катализаторов.

			Материал	
№	Наименование	Количество	рабочей	Техническая характеристика
			зоны	
1	Объемный дозатор	4	Стекло	Емкость 1000 мл
2	Весы технические	4	_	Точность 0,01 г
	Лабораторный			
3	вакуумный смеситель-	2	Сталь	Емкость 1000 мл
	гомогенизатор			
4	Конденсатор -	2	Столи	С поверхностью теплообмена 1 м ² ,
4	холодильник	2	Сталь	температура теплоносителя 4 °С
5	Баллон с аргоном	1	Сталь	Объем 40 или 50 л
6	Генератор водорода ЭЛДИС 130	1	-	Производительность по водороду 0- 130 мл/мин Максимальное избыточное давление водорода (260±10) кПа
7	Баллон с азотом	1	Сталь	Объем 20 л
8	Лабораторная разъёмная трубчатая печь	2	Керамика	Диаметр рабочего пространства 20 мм Длина рабочего пространства 250 мм
9	Пробоотборник	2	Стекло	Емкость 500 мл

Таблица 4.1 – Спецификация оборудования



Рисунок 4.1 – Принципиальная технологическая схема производства рутений содержащего магнитного катализатора

4.2 Расчет материального баланса производства рутенийсодержащих магнитных катализаторов

Материальный баланс составлен на один цикл получения 5 вес.% катализатора Ru-Fe₃O₄-SiO₂ (таблицы 4.2-4.3) [187].

Таблица 4.2 – Подсчет материального баланса на стадии получения подложки катализатора

Израсходовано		Получено		
Наименование сырья Значение, г		Наименование конечного продукта, отходов	Значение, г	
1 Нитрат железа (III) 20		1 Подложка Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	32	
2 Диоксид кремния 25		2 Отходы		
3 Этанол	79	2.1 Этанол	79	
4 Этиленгликоль	56	2.2 Этиленгликоль	56	
5 Аргон	20	2.3 Аргон	20	
		2.4 Диоксид азота	11	
		2.5 Кислород	2	
Итого:	200	Итого:	200	

Таблица 4.3 – Подсчет материального баланса на стадии получения катализатора

Израсходовано		Получено		
Наименование сырья	Значение,	Наименование конечного продукта,	Значение,	
Панменование сырвя	Г	отходов	Г	
1 Подложка Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ 5		1 Катализатор Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	5	
2 Ацетилацетонат рутения	1	2 Отхолы		
(III)	Ĩ			
3 Тетрагидрофуран	22	2.1 Тетрагидрофуран	22	
4 Этиленгликоль	33	2.2 Этиленгликоль	33	
5 Аргон	50	2.3 Аргон	50	
6 Азот	3	2.4 Азот	3	
7 Водород	4	2.5 Побочные продукты термолиза	5	
Итого:	118	Итого:	118	

4.3 Технологическая схема гидрогенолиза целлюлозы и изложение технологического процесса

Процесс гидрогенолиза целлюлозы был проведен на лабораторной установке, конструкция которой представлена на рисунке 4.2.



Рисунок 4.2 – Пилотная установка для конверсии субстрата: 1 – колба реактора PARR 4583, 2 – модульный контроллер; 3 – водородная магистраль; 4 – манометр; 5 – привод мешалки [187]

На рисунке 4.3 приведена принципиальная технологическая схема процесса гидрогенолиза целлюлозы в присутствии магнитного катализатора. В реактор периодического действия загружались расчётные количества субстрата, катализатора и дистиллированной воды. Реактор трижды продувался водородом под давлением 60 атм, после чего включался нагрев и перемешивание, необходимое для предотвращения образования локальных зон перегрева и

насыщения поверхности катализатора водородом. По достижении рабочей температуры в 255 °C обороты мешалки увеличивались до 600 об/мин. Процесс гидрогенолиза проводился в течение 50 минут с мониторингом температуры и давления водорода в реакторе. По окончании процесса реактор охлаждался, а катализатор отделялся от реакционной массы с помощью неодимового магнита. Катализатор направлялся в следующий цикл. В данных условиях конверсия субстрата составляет 100 %. Водный раствор ЭГ и ПГ из жидкой фазы катализата отделялся методом перегонки.

В результате процесса конверсии целлюлозы образуются три фазы отходов:

1) твердая фаза – отработавший катализатор Ru-Fe₃O₄-SiO₂, который подлежит переработке с целью извлечению рутения (аффинаж);

2) газообразная фаза – водород с примесью алканов, который может быть очищен путем отделения алканов молекулярными ситами и отправляен на процесс или продажу. Отделенные газы могут быть направлены на сжигание для частичной компенсации тепла;

3) жидкая среда – раствор полиолов (глицерин, следовые количества сорбита, маннита, 1,4-сорбитана, ксилита, эритрита), который может быть подвергнут каталитическому жидкофазному риформингу.

Спецификация оборудования, использованного для гидрогенолиза целлюлозы, приведена в таблице 4.4.

№	Наименование	Количество	Материал рабочей зоны	Техническая характеристика
1	Реактор высокого давления PARR4583 (Parr Instrument, CША)	1	нержавеющая сталь	Емкость 3.75 л
2	Баллон с водородом	1	сталь	Объем 40 или 50 л
3	Фильтр обеззоленный ФС	1	бумага	Диаметр фильтра 110 мм
4	Стеклянная воронка	1	стекло	Верхний диаметр 70 мм
5	Пробоотборник	1	стекло	Емкость 5000 мл
6	Весы лабораторные	1	-	Точность 0.01 г
7	Объемный дозатор	1	стекло	Емкость 50 мл
8	Неодимовый магнит	2	сплав неодим- железо-бор	5 см х 3 см х 1 см

Таблица 4.4 – Спецификация оборудования [187]





Рисунок 4.3 – Принципиальная технологическая схема гидрогенолиза целлюлозы

По результатам экспериментальных исследований, проведённых при выполнении диссертационной работы, разработан лабораторный технологический регламент на процесс гидрогенолиза целлюлозы (приложение 3).

4.4 Технологическая схема гидролитического гидрирования инулина и изложение технологического процесса

Процесс гидролитического гидрирования инулина был проведен на той же лабораторной установке, что и гидрогенолиз целлюлозы (рисунок 4.3).

Принципиальная технологическая схема гидролитического гидрирования инулина (рисунок 4.4) аналогична гидрогенолизу целлюлозы, но отличается условиями реакции и способом выделения целевого продукта – маннита. Рабочая температура для гидролитического гидрирования инулина составляет 150 °С. время реакции – 45 минут. В данных условиях конверсия инулина составляет 100 %. Водный раствор маннита выделялся на колонке с катионно-обменной смолой, упаривался до концентрации в 75 %. Затем маннит кристаллизовался путем медленного охлаждения (на 1 °C в час) до 20 °C, кристаллы отделялись на фильтре. Раствор оставшейся части маннита вновь упаривался И кристаллизовался.

В результате процесса конверсии инулина также образуются вышеуказанные фазы отходов (отработавший катализатор, водород с примесью алканов, полиолы, включая сорбит, глицерин, этиленгликоль, пропиленгликоль) с аналогичными возможными способами утилизации.





Рисунок 4.4 – Принципиальная технологическая схема

гидролитического гидрирования инулина

Спецификация оборудования, использованного для гидролитического гидрирования инулина, приведена в таблице 4.5.

No	Наименорание	Колицество	Материал рабочей	Техническая
JN≌	Паименование	Количество	зоны	характеристика
	Реактор высокого			
1	давления PARR 4583	1	нержавеющая сталь	Емкость 3.75 л
	(Parr Instrument, CIIIA)			
2	Баллон с водородом	1	сталь	Объем 40 или 50 л
3	Фильтр обеззоленный	2	бумага	
5	ФС	2	бумага	диаметр фильтра 110 мм
4	Стеклянная воронка	1	стекло	Верхний диаметр 70 мм
	Химический емкостной			
5	реактор с мешалкой и	1	нержавеющая сталь	Емкость 3.75 л
	обогревом			
6	Колонка ионообменная	1	катионит	Длина 300 мм
7	Пробоотборник	1	стекло	Емкость 5000 мл
8	Весы лабораторные	1	-	Точность 0.01 г
9	Объемный дозатор	1	стекло	Емкость 50 мл
10	Неолиморый магнит	2	сплав неодим-	5 cm x 3 cm x 1 cm
10			железо-бор	

Таблица 4.5 – Спецификация оборудования [187]

По результатам экспериментальных исследований, проведённых при выполнении диссертационной работы, разработан лабораторный технологический регламент на процесс гидролитического гидрирования инулина (приложение 4).

4.5 Расчет материального баланса гидрогенолиза целлюлозы

С учётом оптимальных условий проведения процесса был рассчитан материальный баланс на один производственный цикл из расчета 7 г катализатора на 30 г микрокристаллической целлюлозы (таблицы 4.6 – 4.7) [187].

Таблица 4.6 – Расчет материального баланса на стадии гидрогенолиза целлюлозы [187]

Израсходовано		Получено		
Наименование сырья Значение,		Наименование конечного продукта,	Значение,	
	Г	отходов	Г	
1. Вода дистиллированная	3000,00	1. Вода дистиллированная	3000,00	
2. Катализатор 5 % Ru-	7,00	2. Катализатор 5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	7,00	
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂				
3. Микрокристаллическая 30,00		3. Негидролизованная целлюлоза	0,00	
целлюлоза				
4. Водород	1,00	4. Пропиленгликоль	6,90	
	L	5. Этиленгликоль	3,60	
		6. Второстепенные продукты конверсии	19,70	
		и побочные продукты конверсии		
		7. Потери водорода	0,80	
Итого:	3038,00	Итого:	3038,0	

Таблица 4.7 – Расчет материального баланса на стадии отделения катализатора [187]

Израсходовано		Получено		
Наименование сырья Значени		Наименование конечного	Значение, г	
		продукта, отходов		
1 Вода дистиллированная	3000,00	1 Вода дистиллированная	3100,00	
		всего		
2 Катализатор 5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -	7,00	2 Катализатор 5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -	6,90	
SiO ₂		SiO ₂		
3 Негидролизованная целлюлоза	0,00	3 Негидролизованная	0,00	
		целлюлоза		
4 Пропиленгликоль	6,90	4 Пропиленгликоль	6,80	
5 Этиленгликоль 3,60		5 Этиленгликоль	3,50	
6 Второстепенные продукты 19		6 Второстепенные продукты	19,00	
конверсии		конверсии		
7 Вода дистиллированная для	100,00	7 Потери	1,00	
промывки катализатора				
		7.1 Катализатора	0,10	
		7.2 Негидролизованной	0,00	
		целлюлозы		
		7.3 Пропиленгликоля	0,10	
		7.4 Этиленгликоля	0,10	
		7.5 Второстепенных	0,70	
		продуктов конверсии		
Итого:	3137,20	Итого:	3137,2	

120

4.6 Расчет материального баланса гидролитического гидрирования инулина

С учётом оптимальных условий проведения процесса был рассчитан материальный баланс на один производственный цикл из расчета 7 г катализатора на 30 г инулина (таблицы 4.8 – 4.9) [187].

Таблица 4.8 – Расчет материального баланса на стадии гидролитического гидрирования инулина

Израсходовано		Получено	
Наименование сырья	Значение, г	Наименование конечного продукта, отходов	Значение, г
1. Вода дистиллированная	3000,00	1.Вода дистиллированная	3000,00
2. Катализатор 5 % Ru-Fe ₃ O ₄ - SiO ₂	7,00	2.Катализатор 5 % Ru-Fe ₃ O ₄ - SiO ₂	7,00
3. Инулин	30,00	3.Негидролизованный инулин	0,00
4. Водород	1,00	4. Маннит	13,30
		5. Второстепенные продукты конверсии	17,00
		6 Потери водорода	0,70
Итого:	3038,00	Итого:	3038,00

Таблица 4.9 – Расчет материального баланса на стадии отделения катализатора [187]

Израсходовано		Получено	
Наименорание спри я	Знапение г	Наименование конечного	Зпалания г
Паименование сырвя	Эначение, і	продукта, отходов	Эпачение, 1
1 Вода дистиллированная	3000,00	1 Вода дистиллированная всего	3100,00
2 Катализатор 5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -	7.00	2 Катализатор 5 % Ru-Fe2O4-SiO2	6.90
SiO ₂	7,00	2 Karasinsurop 5 /0 Ku 10304 5102	0,70
3 Негидролизованный инулин	0,00	3 Негидролизованный инулин	0,00
	-		, ,
4. Маннит	13,30	4. Маннит	13,00
5. Второстепенные продукты	17.00	5. Второстепенные продукты	12.00
конверсии	17,00	конверсии	12,00
6 Вода дистиллированная для	100.00		
промывки катализатора	100,00	7 Потери	6,10
		7.1 Катализатора	0,10
		7.2 Негидролизованного инулина	0,00
		7.3 Маннита	0,30
		7.4 Второстепенных продуктов	5 70
		конверсии	
Итого:	3138,00	Итого:	3138,00

Заключение

По результатам диссертационной работы можно сделать следующие выводы:

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 $(3,3\pm0,5)$ нм;

- методом порошковой рентгеновской дифракции подтвержден фазовый состав магнитных частиц, а остаточная намагниченность насыщения катализаторов составляет (0,9 ± 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 °C, 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 °C, 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, закономерности реакций выявлены гидролитического гидрогенолиза целлюлозы И 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.

Условные обозначения

БЭТ метод	– метод Брунауэра-Эммета-Теллера
ВРЭМ	– высокоразрешающая электронная микроскопия
ВЭЖХ	– высокоэффективная жидкостная хроматография
МНЧ	– магнитные наночастицы
ПАВ	– поверхностно-активные вещества
ΠΓ	– пропиленгликоль
ПЭМ	– просвечивающая электронная микроскопия
РФА	– рентгенофлуоресцентный анализ
РФЭС	– рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ΤΓΦ	– тетрагидрофуран
ЭГ	– этиленгликоль
ЯМР	– ядерный магнитный резонанс
ВЈН метод	– метод Баррета-Джойнера-Халенды
XRD	– рентгенодифракционный/рентгеноструктурный анализ

Список литературы

1. Guarín C. Impact of cellulose treatment with hydrotalcites in hydrothermal catalytic conversion / C. Guarín, L. Gavilà, M. Constantí, F. Medina // Chemical Engineering Science. – 2018. – № 179, P. 83–91. DOI:10.1016/j.ces.2018.01.014.

2. Collinson S. R. The catalytic oxidation of biomass to new materials focusing on starch, cellulose and lignin / S. R. Collinson, W. Thielemans // Coordination Chemistry Reviews. – 2010. – N_2 254 (15-16). – P. 1854–1870. DOI:10.1016/j.ccr.2010.04.007.

3. Li H. Efficient valorization of biomass to biofuels with bifunctional solid catalytic materials / H. Li, Z. Fang, R. L. Smith, S. Yang // Progress in Energy and Combustion Science. – 2016. № 55. – P. 98–194. DOI:10.1016/j.pecs.2016.04.004.

4. Choi H. I. Performance and potential appraisal of various microalgae as direct combustion fuel / H.I. Choi, J.S. Lee, J.W. Choi, Y.S. Shin, Y.J. Sung, M.E. Hong, S.J. Sim // BioresourceTechnology. – 2018. DOI:10.1016/j.biortech.2018.11.030.

5. Wang, J. Investigate the interactions between biomass components during pyrolysis using in-situ DRIFTS and TGA / J. Wang, B. Shen, D. Kang, P. Yuan, C. Wu // ChemicalEngineeringScience. – 2018. DOI:10.1016/j.ces.2018.10.023.

6. Jiang S. Oxidative pyrolysis of mallee wood biomass, cellulose and lignin /
S. Jiang, X. Hu, L. Wu, L. Zhang, S. Wang, T. Li, C.-Z. Li // Fuel. – 2018. – № 217. –
P. 382–388. DOI:10.1016/j.fuel.2017.12.075.

7. Klass D.L. Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals / D.L. Klass // San Diego, CA: Academic Press. – 1998.

 Yu H. Characteristics of tar formation during cellulose, hemicellulose and lignin gasification / H. Yu, Z. Zhang, Z. Li, D. Chen, // Fuel. – 2014. – № 118, – P. 250–256. DOI:10.1016/j.fuel.2013.10.080.

9. Gollakota A. R. K. A review on hydrothermal liquefaction of biomass / A. R.
K. Gollakota, N. &Gu S. Kishore // Renewable and Sustainable Energy Reviews. –
2018. – № 81, – P. 1378–1392. DOI:10.1016/j.rser.2017.05.178.

10. Łukajtis R. Hydrogen production from biomass using dark fermentation /
R. Łukajtis, I. Hołowacz, K. Kucharska, M. Glinka, P. Rybarczyk, A. Przyjazny,
M. Kamiński // Renewable and Sustainable Energy Reviews, - 2018. - № 91, - P. 665694. DOI:10.1016/j.rser.2018.04.043.

11. Роговин З.А. Химия целлюлозы / З.А. Роговин // М.: Химия. – 1972. – 518 с.

12. Rhim J.-W. Isolation of cellulose nanocrystals from onion skin and their utilization for the preparation of agar-based bio-nanocomposites films / J.-W. Rhim, J. P. Reddy, X. Luo // Cellulose. – 2014. – № 22 (1). – P. 407–420. DOI:10.1007/s10570-014-0517-7.

13. Han X. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into hydrocarbons: a mini review / X. Han, Y. Guo, X. Liu, Q. Xia, Y. Wang, // Catalysis Today. – 2018. – DOI:10.1016/j.cattod.2018.05.013.

14. Fachri B.A. Experimental and modeling studies on the acid-catalyzed conversion of inulin to 5-hydroxymethylfurfural in water / B.A. Fachri, R.M. Abdilla, C.B. Rasrendra, H. J. Heeres // Chemical Engineering Research and Design. – 2016. – № 109. – P. 65–75. DOI:10.1016/j.cherd.2016.01.002.

15. Xie H. Recent Strategies in Preparation of Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibrils Derived from Raw Cellulose Materials / H. Xie, H. Du, X. Yang,
C. Si // International Journal of Polymer Science. – 2018. – P. 1–25. DOI:10.1155/2018/7923068.

16. Brinchi L. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications / L. Brinchi, F. Cotana, E. Fortunati, J. M. Kenny // Carbohydrate Polymers. -2013. $-N_{2}$ 94 (1). -P. 154 - 169. DOI:10.1016/j.carbpol.2013.01.033.

17. Maiti S. Acid mediated chemical treatment to remove sugar from waste acid stream from nano-crystalline cellulose manufacturing process / S. Maiti, S. J. Sarma, S. K. Brar, R. Pulicharla, R. Berry // Carbohydrate Polymers. – 2017. – № 169. – P. 458–466. DOI:10.1016/j.carbpol.2017.04.033.

18. Tang Y. Extraction of cellulose nano-crystals from old corrugated container fiber using phosphoric acid and enzymatic hydrolysis followed by sonication / Y. Tang, X. Shen, J. Zhang, D. Guo, F. Kong, N. Zhang // Carbohydrate Polymers. – 2015. – № 125. – P. 360–366. DOI:10.1016/j.carbpol.2015.02.063.

19. Xu G. Remarkable effect of extremely dilute H2SO4 on the cellulose conversion to ethylene glycol / G. Xu, A. Wang, J. Pang, M. Zheng, J. Yin, T. Zhang // Applied Catalysis A: General. – 2015. – № 502. – P. 65–70. DOI:10.1016/j.apcata.2015.05.038.

20. Barclay T. Analysis of the hydrolysis of inulin using real time 1H NMR spectroscopy / T. Barclay, M. Ginic-Markovic, M. R. Johnston, P. D. Cooper, N. Petrovsky // Carbohydrate Research. – 2012. – № 352. – P. 117–125. DOI:10.1016/j.carres.2012.03.001.

21. Геологический словарь: в 2-х томах. — М.: Недра. Под редакцией К. Н. Паффенгольца и др. 1978.

22. Глинка Н.Л. Общая химия // Изд-во: Интеграл-Пресс. – 2008. – 571 с.

23. Gromov N. V. Hydrolytic oxidation of cellulose to formic acid in the presence of Mo-V-P heteropoly acid catalysts / N. V. Gromov, O. P. Taran, I. V. Delidovich, A. V. Pestunov, Y. A. Rodikova, D. A. Yatsenko, V. N. Parmon // Catalysis Today. – 2016. – № 278. – P. 74–81. DOI:10.1016/j.cattod.2016.03.030.

24. Klein M. Heteropoly acid catalyzed hydrolysis of glycogen to glucose /
M. Klein, I. N. Pulidindi, N. Perkas, A. Gedanken, // Biomass and Bioenergy. – 2015. –
№ 76. – P. 61–68. DOI:10.1016/j.biombioe.2015.02.036.

25. Manikandan K. Heteropoly acid supported on silicalite–1 possesing intracrystalline nanovoids prepared using biomass – an efficient and recyclable catalyst for esterification of levulinic acid / K. Manikandan, K. K. Cheralathan // Applied Catalysis A: General. – 2017. – $N_{\rm P}$ 547. – P. 237–247. DOI:10.1016/j.apcata.2017.09.007.

26. B. S. One pot selective transformation of biomass derived chemicals towards alkyl levulinates over titanium exchanged heteropoly tungstate catalysts / B. S., R. P.,

K. K., D. D. L., N. L. // Catalysis Today. – 2018. – № 309. – P. 269–275. DOI:10.1016/j.cattod.2017.05.040.

27. Rodikova Y. A. Catalytic way of transforming 2,3-dimethylphenol to para quinone with the use of vanadium-containing heteropoly acids / Y. A. Rodikova, E. G. Zhizhina, Z. P. Pai // Applied Catalysis A: General. – 2018. – № 549. – P. 216– 224. DOI:10.1016/j.apcata.2017.09.022.

28. Almohalla M. Cooperative action of heteropolyacids and carbon supported Ru catalysts for the conversion of cellulose / M. Almohalla, I. Rodríguez-Ramos, L. S. Ribeiro, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, A. Guerrero-Ruiz // Catalysis Today. – 2018. – № 301. – P. 65–71. DOI:10.1016/j.cattod.2017.05.023.

29. Zhang L. Efficient degradation of lignin in raw wood via pretreatment with heteropoly acids in γ -valerolactone/water / L. Zhang, W. Zheng, Z. Wang, Y. Ma, L.Jiang, T. Wang // Bioresource Technology. – 2018. – No 261. – P. 70–75. DOI:10.1016/j.biortech.2018.03.141.

30. Sequeira S. Synthesis and characterisation of cellulose/silica hybrids obtained by heteropoly acid catalysed sol-gel process / S. Sequeira, D. V. EvtuguinPortugal, A. P. Esculcas // Materials Science and Engineering: C. – 2007. – 27(1). – P. 172–179. DOI:10.1016/j.msec.2006.04.007.

31. Suganuma S. Hydrolysis of Cellulose by Amorphous Carbon Bearing SO3H, COOH, and OH Groups / S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano // Journal of American Chemical Society. – 2008. – V. 130. – N 5. – P. 12787-12793.

32. Guo, F., Fang, Z., Xu, C. C., et al. Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels // Progress in Energy and Combustion Science. – 2012. – V. 38. – N 5. – P. 672-690.

33. Peng X. Influence of relative proportions of cellulose and lignin on carbonbased solid acid for cellulose hydrolysis / X. Peng, S. Shen, C. Wang, T. Li, Y. Li, S. Yuan, X. Wen // Molecular Catalysis. – 2017. – V. 442. – P. 133–139. DOI:10.1016/j.mcat.2017.09.012.

34. Qi B. Glucose production from lignocellulosic biomass using a membranebased polymeric solid acid catalyst / B. Qi, A. Vu, S. R. Wickramasinghe, X. Qian // Biomass and Bioenergy. – 2018. – № 117. – P. 137–145. DOI:10.1016/j.biombioe.2018.07.017.

35. Nguyen V. C. Kinetic of ZrW catalyzed cellulose hydrothermal conversion: Deeper understanding of reaction pathway via analytic tools improvement / V. C. Nguyen, N. Q. Bui, M. Eternot, T. T. H. Vu, P. Fongarland, N. Essayem // Molecular Catalysis. – 2017. – DOI:10.1016/j.mcat.2017.11.009.

36. Hu L. Chemocatalytic hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts / L. Hu, L. Lin, Z. Wu, S. Zhou, S. Liu // Applied Catalysis B: Environmental.
2015. - V. 174-175. - P. 225-243. DOI:10.1016/j.apcatb.2015.03.003.

37. Fraga A. do C. Biomass derived solid acids as effective hydrolysis catalysts /
A. do C. Fraga, C. P. B. Quitete, V. L. Ximenes, E. F. Sousa-Aguiar, I. M. Fonseca, A.
M. B. Rego // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2016. – V. 422. – P. 248–257. DOI:10.1016/j.molcata.2015.12.005.

38. Zhang L. Transformation of corncob into furfural by a bifunctional solid acid catalyst / L. Zhang, L. Tian, R. Sun, C. Liu, Q. Kou, H. Zuo // Bioresource Technology. - 2018. – DOI:10.1016/j.biortech.2018.12.094.

39. Shirai H. One-pot production of 5-hydroxymethylfurfural from cellulose using solid acid catalysts / H. Shirai, S. Ikeda, E. W. Qian // Fuel Processing Technology. – 2017. – V. 159. – P. 280–286. DOI:10.1016/j.fuproc.2016.10.005.

40. Song K. A green and environmental benign method to extract cellulose nanocrystal by ball mill assisted solid acid hydrolysis / K. Song, Y. Ji, L. Wang, Y. Wei, Z. Yu // Journal of Cleaner Production. – 2018. – № 196. – P. 1169–1175. DOI:10.1016/j.jclepro.2018.06.128.

41. Chen G. Insights into deactivation mechanism of sulfonated carbonaceous solid acids probed by cellulose hydrolysis / G. Chen, X. Wang, Y. Jiang, X. Mu, H. Liu // Catalysis Today. – 2018. DOI:10.1016/j.cattod.2018.03.069.

42. Shen F. Hydrolysis of cellulose with one-pot synthesized sulfonated carbonaceous solid acid / F. Shen, T. Guo, C. Bai, M. Qiu, X. Qi // Fuel Processing Technology. – 2018. – № 169. – P. 244–247. DOI:10.1016/j.fuproc.2017.10.015.

43. Guo F. Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels /
F. Guo, Z. Fang, C. C. Xu, R. L. Smith // Progress in Energy and Combustion Science.
- 2012. - № 38(5). - P. 672–690. DOI:10.1016/j.pecs.2012.04.001.

44. Li S. Biochar based solid acid catalyst hydrolyze biomass / S. Li, Z. Gu, B.E. Bjornson, A. Muthukumarappan // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2013. – № 1(4). – P. 1174–1181. DOI:10.1016/j.jece.2013.09.004.

45. Han Y. Lignin-based solid acid catalyst for the conversion of cellulose to levulinic acid using γ -valerolactone as solvent / Y. Han, L. Ye, X. Gu, P. Zhu, X. Lu // Industrial Crops and Products. – 2019. – No 127. – P. 88–93. DOI:10.1016/j.indcrop.2018.10.058.

46. Bhat A. H. Cellulose an ageless renewable green nanomaterial for medical applications: An overview of ionic liquids in extraction, separation and dissolution of cellulose / A. H. Bhat, I. Khan, M. A. Usmani, R. Umapathi, S. M. Z. Al-Kindy // International Journal of Biological Macromolecules. – 2018. – DOI:10.1016/j.ijbiomac.2018.12.190.

47. Zhu Y. Ruthenium (0) nanoparticle-catalyzed isotope exchange between 10B and 11B nuclei in decaborane (14) / Y. Zhu, E. Widjaja, L. P. Shirley, Z. Wang, K. Carpenter, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, M. F. Hawthorne // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129. – P. 6507 – 6512.

48. Brinchi L. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass / L. Brinchi, F. Cotana, E. Fortunati, J. M. Kenny // Technology and applications. Carbohydrate Polymers. -2013. $- N_{2} 94(1)$. - P. 154–169. DOI:10.1016/j.carbpol.2013.01.033.

49. Amarasekara A.S. Reyes / A.S. Amarasekara, C.D. Gutierrez // Renewable Energy. – 2019. – № 136. – P. 352-357.

50. Saher S. Pyridinium based ionic liquid: A pretreatment solvent and reaction medium for catalytic conversion of cellulose to total reducing sugars (TRS) / S. Saher, H. Saleem, A. M. Asim, M. Uroos, N. Muhammad // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – № 272. – P. 330–336. DOI:10.1016/j.molliq.2018.09.099.

51. Ren H. Selective and recyclable depolymerization of cellulose to levulinic acid catalyzed by acidic ionic liquid / H. Ren, B. Girisuta, Y. Zhou, L. Liu // Carbohydrate Polymers. – 2015. – \mathbb{N}_{2} 117. – P. 569–576. DOI:10.1016/j.carbpol.2014.09.091.

52. Khan A. S. Dicationic ionic liquids as sustainable approach for direct conversion of cellulose to levulinic acid / A. S. Khan, Z. Man, M. A. Bustam, C. F. Kait, A. Nasrullah, Z. Ullah, N. Muhammad // Journal of Cleaner Production. – 2018. – N_{2} 170. – P. 591–600. DOI:10.1016/j.jclepro.2017.09.103.

53. Khan A. S. Efficient conversion of lignocellulosic biomass to levulinic acid using acidic ionic liquids / A. S. Khan, Z. Man, M. A. Bustam, A. Nasrullah, Z. Ullah, A. Sarwono, N. Muhammad // Carbohydrate Polymers. – 2018. – № 181. – P. 208–214. DOI:10.1016/j.carbpol.2017.10.064.

54. Liu L. Direct conversion of lignocellulose to levulinic acid catalyzed by ionic liquid / L. Liu, Z. Li, W. Hou, H. Shen // Carbohydrate Polymers. – 2018. – № 181. – P. 778–784. DOI:10.1016/j.carbpol.2017.11.078.

55. Ren H. Selective conversion of cellulose to levulinic acid via microwaveassisted synthesis in ionic liquids / H. Ren, Y. Zhou, L. Liu // Bioresource Technology. - 2013. - № 129. - P. 616-619. DOI:10.1016/j.biortech.2012.12.132.

56. Tao F. Hydrolysis of cellulose in SO3H-functionalized ionic liquids / F. Tao, H. Song, L. Chou // Bioresour. Technol. – 2011. – 102. – P. 9000–9006.

57. Simsek Kus N. Organic reactions in subcritical and supercritical water / N. Simsek Kus // Tetrahedron. – 2012. – N_{2} 68(4). – P. 949–958. DOI:10.1016/j.tet.2011.10.070.

58. Sasaki M. Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water / M. Sasaki, B. Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda, T. Adschiri, K. Arai // The Journal of Supercritical Fluids. – 1998. – № 13 (1-3). – P. 261–268. DOI:10.1016/s0896-8446(98)00060-6.

59. Галкин А. А. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций / А. А. Галкин, В. В. Лунин // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – Вып. 1. – С. 24–40.

60. Castello D. Biomass gasification in supercritical and subcritical water: The effect of the reactor material / D. Castello, A. Kruse, L. Fiori // Chemical Engineering Journal. – 2013. – № 228. – P. 535–544. DOI:10.1016/j.cej.2013.04.119.

61. Okajima I. Energy conversion of biomass with supercritical and subcritical water using large-scale plants / I. Okajima, T. Sako // Journal of Bioscience and Bioengineering. -2014. $- N_{2}$ 117(1). - P. 1–9. DOI:10.1016/j.jbiosc.2013.06.010.

62. Nanda S. Subcritical and supercritical water gasification of lignocellulosic biomass impregnated with nickel nanocatalyst for hydrogen production / S. Nanda, S. N. Reddy, A. K. Dalai, J. A. Kozinski // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – № 41(9). – P. 4907–4921. DOI:10.1016/j.ijhydene.2015.10.060.

63. Reddy SN Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production / SN. Reddy, S. Nanda, AK. Dalai, JA. Kozinski // Int J Hydrogen Energ. – 2014. – № 39. – P. 691.

64. Chan Y. H. Liquefaction of palm kernel shell to bio-oil using sub- and supercritical water: An overall kinetic study / Y.H. Chan, A.T. Quitain, S. Yusup, Y. Uemura, M. Sasaki, T. Kida // Journal of the Energy Institute. – 2018. – DOI:10.1016/j.joei.2018.04.005.

65. Vaquerizo L. Redefining conventional biomass hydrolysis models by including mass transfer effects. Kinetic model of cellulose hydrolysis in supercritical water / L. Vaquerizo, N. Abad-Fernández, R.B. Mato, M.J. Cocero // Chemical Engineering Journal. – 2018. – N_{2} 350. – P. 463–473. DOI:10.1016/j.cej.2018.05.077.

66. Tolonen L.K. Supercritical water treatment for cello-oligosaccharide production from microcrystalline cellulose / L. K. Tolonen, M. Juvonen, K. Niemelä, A. Mikkelson, M. Tenkanen, H. Sixta // Carbohydrate Research. – 2015. – № 401. – P. 16–23. DOI:10.1016/j.carres.2014.10.012.

67. Cocero M.J. Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water / M. J. Cocero, Á. Cabeza, N. Abad, T. Adamovic, L. Vaquerizo, C.M. Martínez, M.V. Pazo-Cepeda // The Journal of Supercritical Fluids. – 2018. – № 133. – P. 550–565. DOI:10.1016/j.supflu.2017.08.012.

68. Zhao Y. Supercritical hydrolysis of cellulose for oligosaccharide production in combined technology / Y. Zhao, W.-J. Lu, H.-T. Wang // Chemical Engineering Journal. – 2009. – № 150 (2-3). – P. 411–417. DOI:10.1016/j.cej.2009.01.026.

69. Zhao Y. Optimization of supercritical phase and combined supercritical / subcritical conversion of lignocellulose for hexose production by using a flow reaction system / Y. Zhao, W.-J. Lu, H.-Y. Wu, J.-W. Liu, H.-T. Wang // Bioresource Technology. -2012. $-N_{2}$ 126. -P. 391–396. DOI:10.1016/j.biortech.2012.03.001.

70. Zhao Y. Combined supercritical and subcritical conversion of cellulose for fermentable hexose production in a flow reaction system / Y. Zhao, H.-T. Wang, W.-J. Lu, H. Wang, // Chemical Engineering Journal. – 2011. – № 166(3). – P. 868–872. DOI:10.1016/j.cej.2010.11.058.

71. Novo L.P. A study of the production of cellulose nanocrystals through subcritical water hydrolysis / L.P. Novo, J. Bras, A. García, N. Belgacem, A.A. da S. Curvelo // Industrial Crops and Products. -2016. $-N_{2}$ 93. -P. 88–95. DOI:10.1016/j.indcrop.2016.01.012.

72. Cocero M. J. Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water / M. J. Cocero, Á. Cabeza, N. Abad, T. Adamovic, L. Vaquerizo, C.M. Martínez, M. V. Pazo-Cepeda // The Journal of Supercritical Fluids. – 2018. – № 133. – P. 550–565. DOI:10.1016/j.supflu.2017.08.012.

73. Maravić N. Subcritical water hydrolysis of sugar beet pulp towards production of monosaccharide fraction / N. Maravić, Z. Šereš, S. Vidović, A. Mišan, I. Milovanović, R. Radosavljević, B. Pavlić // Industrial Crops and Products. – 2018. – N_{2} 115. – P. 32–39. DOI:10.1016/j.indcrop.2018.02.014.

74. Osaka Y. Direct hydrodeoxygenation of cellulose and xylan to lower alkanes on ruthenium catalysts in subcritical water / Y. Osaka, Y. Ikeda, D. Hashizume, M. Iwamoto // Biomass and Bioenergy. – 2013. – № 56. – P. 1–7. DOI:10.1016/j.biombioe.2013.04.012

75. Li Y. Advances in hexitol and ethylene glycol production by one-pot hydrolytic hydrogenation and hydrogenolysis of cellulose / Y. Li, Y. Liao, X. Cao, T. Wang, L. Ma, J. Long, Q. Liu, Y. Xua // Biomass and Bioenergy. – 2015. – № 74. –
P. 148-161. DOI: 10.1016/j.biombioe.2014.12.025

76. Roberto Gomes J Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization /
J. Roberto Gomes, Stella Bezergianni, Jose Zotin, Falabella Sousa-Aguiar. – 2014. –
456 p.

77. Rinaldi R. Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization / R. Rinaldi // RSC Publishing. – 2014. – 310 p.

78. Sasaki M. Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water / M. Sasaki, B. Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda, T. Adschiri, K. Arai // Journal of Supercritical Fluids. – 1998. – № 13. P. 261-268. DOI: 10.1016/S0896-8446(98)00060-6.

79. Sasaki M. Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water / M. Sasaki, Z. Fang, Y. Fukushima, T. Adschiri, K. Arai // Ind. Eng. Chem. Res. – 2000. – № 39. – P. 2883-2890. DOI: 10.1021/ie990690j

80. Franck A. Properties and applications of chicory inulin / A. Franck // Gums and Stabilisers for the Food Industry. -1998. $-N_{2}$ 9. -P. 409–412. DOI:10.1533/9781845698362.6.409

81. Bach V. Production of Jerusalem Artichoke (Helianthus tuberosus L.) and Impact on Inulin and Phenolic Compounds / V. Bach, M. R. Clausen, M. Edelenbos // Processing and Impact on Active Components in Food. – 2015. – P. 97–102. DOI:10.1016/b978-0-12-404699-3.00012-3

 BeMiller J. N. Inulin and Konjac Glucomannan / J.N. BeMiller // Carbohydrate Chemistry for Food Scientists. – 2019. – P. 253–259. DOI:10.1016/b978-0-12-812069-9.00010-8

83. Meyer D. Inulin / D. Meyer, J.-P. Blaauwhoed // Handbook of Hydrocolloids. - 2009. - P. 829-848. DOI:10.1533/9781845695873.829

84. Makkee M. Combined action of an enzyme and a metal catalyst on the conversion of d-glucose/d-fructose mixtures into d-mannitol / M. Makkee, A.P.G. Kieboom, H. van Bekkum // Carbohydrate Research. – 1985. – № 138(2). – P. 237–245. DOI:10.1016/0008-6215(85)85107-7

85. Heinen A.W. The combined hydrolysis and hydrogenation of inulin catalyzed by bifunctional Ru/C / A.W. Heinen, J.A. Peters, H. van Bekkum // Carbohyd Res. – 2001. – № 330. – P. 381-390

86. Mallesham B. The role of catalysis in green synthesis of chemicals for sustainable future / B. Mallesham, D. Raikwar, D. Shee // Advanced Functional Solid Catalysts for Biomass Valorization. – 2020. – P. 1–37. DOI:10.1016/b978-0-12-820236-4.00001-5

87. Luo C. Cellulose Conversion into Polyols Catalyzed by Reversibly Formed Acids and Supported Ruthenium Clusters in Hot Water. Angew / C. Luo, S. Wang, H. Liu // Chim. Int. Ed. -2007. $- N_{2}$ 46 (40). - P. 7636-7639.

88. Makkee M. Carbohydr. Res. / M. Makkee, A.P.G. Kieboom, H. Bekkum. –
1985. – № 128. – 225 p.

89. Zelin J. Selective liquid-phase hydrogenation of fructose to d -mannitol over copper-supported metallic nanoparticles / J. Zelin, C. I. Meyer, S. A. Regenhardt, V. Sebastian, T. F. Garetto, A. J. Marchi // Chemical Engineering Journal. – 2017. – № 319. – P. 48–56. DOI:10.1016/j.cej.2017.02.127

90. Hegedüs M. Stereoselective Hydrogenation of D-Fructose to D-Mannitol on Skeletal and Supported Copper-Containing Catalysts / M. Hegedüs, S. Göbölös, J.L. Margitfalvi // Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III, Proceedings of the 3rd International Symposium. – 1993. – P. 187–194. DOI:10.1016/s0167-2991(08)63319-4

91. Ahmed M. J. Hydrogenation of d-fructose over activated charcoal supported platinum catalyst / M. J. Ahmed, A. A. H. Kadhum // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. -2011. $-N_{2}$ 42 (1). -P. 114 -119. DOI:10.1016/j.jtice.2010.03.011

92. Zhang J. Hydrogenation of fructose over magnetic catalyst derived from hydrotalcite precursor / J. Zhang, S. Xu, S. Wu, Y. Liu // Chemical Engineering Science. – 2013. – № 99. – P. 171–176. DOI:10.1016/j.ces.2013.06.002

93. Ahmed M. J. Hydrogenation of glucose and fructose into hexitols over heterogeneous catalysts: A review / M.J. Ahmed, B.H. Hameed // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2018. – DOI:10.1016/j.jtice.2018.11.028

94. Garg U. Ethylene Glycol and Other Glycols / U. Garg, J. Lowry, D.A. Algren // Critical Issues in Alcohol and Drugs of Abuse Testing. – 2019. – P. 59–69. DOI:10.1016/b978-0-12-815607-0.00005-8

95. Wang X. 1,2-Propylene Glycol and Ethylene Glycol Production From Lignocellulosic Biomass / X. Wang, A. K. Beine, R. Palkovits // Horizons in Sustainable Industrial Chemistry and Catalysis. – 2019. – P. 173–193. DOI:10.1016/b978-0-444-64127-4.00009-4

96. Zheng M. Selectivity Control for Cellulose to Diols: Dancing on Eggs / M. Zheng, J. Pang, R. Sun, A. Wang, T. Zhang // ACS Catalysis. – 2017. – № 7(3). – P. 1939–1954. DOI:10.1021/acscatal.6b03469

97. Verendel J. J. Selective Metal-Catalyzed Transfer of H2 and CO from Polyols to Alkenes / J. J. Verendel, M. Nordlund, P.G. Andersson // ChemSusChem. – 2013. – № 6(3). – P. 426–429. DOI:10.1002/cssc.201200843

98. Garg U. Ethylene Glycol and Other Glycols / U. Garg, J. Lowry, D.A. Algren
// Critical Issues in Alcohol and Drugs of Abuse Testing. – 2019. – P. 59–69.
DOI:10.1016/b978-0-12-815607-0.00005-8

99. Wang X. 1,2-Propylene Glycol and Ethylene Glycol Production From Lignocellulosic Biomass / X. Wang, A.K. Beine, R. Palkovits // Horizons in Sustainable Industrial Chemistry and Catalysis. – 2019. – P. 173–193. DOI:10.1016/b978-0-444-64127-4.00009-4

100. Li Y. Advances in hexitol and ethylene glycol production by one-pot hydrolytic hydrogenation and hydrogenolysis of cellulose / Y. Li, Y. Liao, X. Cao, T. Wang, L. Ma, J. Long, Y. Xua // Biomass and Bioenergy. – 2015. – № 74. – P. 148– 161. DOI:10.1016/j.biombioe.2014.12.025

101. Harlin A. Biogenic Precursors for Polyphenol, Polyester and Polyurethane Resins / A. Harlin // Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications. – 2011. – P. 511–553. DOI:10.1002/9781118203699.ch18 102. McMartin K. Propylene Glycol / K. McMartin // Encyclopedia of Toxicology. – 2014. – P. 1113–1116. DOI:10.1016/b978-0-12-386454-3.01029-0

103. Jia Y. Selective hydrogenolysis of biomass-derived sorbitol to propylene glycol and ethylene glycol on in-situ formed PdZn alloy catalysts / Y. Jia, Q. Sun, H. Liu // Applied Catalysis A: General. – 2020. – P. 117770. DOI:10.1016/j.apcata.2020.117770

104. Zheng M. One-pot catalytic conversion of cellulose to ethylene glycol and other chemicals: From fundamental discovery to potential commercialization / M. Zheng, J. Pang, A. Wang, T. Zhang, // Chinese Journal of Catalysis. – 2014. – N_{2} 35(5). – P. 602–613. DOI:10.1016/s1872-2067(14)60013-9

105. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена / Под общей ред. О.Н. Дымента // М., «Химия». – 1976. – 348 с.

106. Huber G.W. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering / G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma // Chemical Reviews. – 2006. – № 106(9). – P. 4044–4098. DOI:10.1021/cr068360d

107. Hernández-Pérez A.F. Biotechnological production of sweeteners / A.F. Hernández-Pérez, F.M. Jofre, S. de Souza Queiroz, P. Vaz de Arruda, A.K. Chandel, M. das G. de A. Felipe // Biotechnological Production of Bioactive Compounds. – 2020. – P. 261–292. DOI:10.1016/b978-0-444-64323-0.00009-6

108. Liaw B.-J. Hydrogenation of fructose over amorphous nano-catalysts of CoNiB and polymer-stabilized CoNiB / B.-J. Liaw, C.-H. Chen, Y.-Z. Chen // Chemical Engineering Journal. – 2010. – \mathbb{N}_{2} 157 (1). – P. 140 – 145. DOI:10.1016/j.cej.2009.11.020

109. Prabhakar H. Mannitol versus hypertonic saline for brain relaxation in patients undergoing craniotomy / H Prabhakar, GP Singh, V Anand, M. Kalaivani // Cochrane Database of Systematic Reviews. – 2014. – Issue 7. – Art. No.: CD010026

110. Grenby TH. Advances in Sweeteners / TH. Grenby // Springer. Grenby TH.– ISBN 1461285224. – 2011. – p. 66.

111. Alva G. An overview of thermal energy storage systems / G. Alva, Y. Lin,G. Fang // Energy. - 2018. - P. 341-378.

112. Budavari S. (ed.) The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals / S. Budavari (ed.) // Whitehouse Station. – NJ: Merck and Co., Inc. – 1996. –979 p.

113. Paixao S.M. Evaluation of Jerusalem artichoke as a sustainable energy crop to bioethanol: energy and CO₂eq emissions modeling for an industrial scenario / S.M. Paixao, L. Alves, R. Pacheco, C.M. Silva // Energy. – 2018. – P. 468-481.

114. Shen X. One-Pot Conversion of Inulin to Furan Derivatives Catalyzed by Sulfated TiO_2 / X . Shen, Y.X. Wang, C.W. Hu, K. Qian, Z. Ji, M. Jin // Mordenite Solid Acid. ChemCatChem. – 2012. – Nº 4. – P. 2013-2019.

115. Abu-Dief A. M. Development and functionalization of magnetic nanoparticles as powerful and green catalysts for organic synthesis / A. M. Abu-Dief, S. M. Abdel-Fatah // Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences. – 2018. – N_{2} 7(1). – P. 55–67. DOI:10.1016/j.bjbas.2017.05.008.

116. Baig R.B.N. Magnetically retrievable catalysts for organic synthesis / R.B.N.
Baig, R.S. Varma // Chem. Commun. – 2013. – № 49. – P. 752–770.

117. Lu A.-H. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application /A.-H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. – № 46. – P. 1222–1244.

118. Shylesh S. Magnetically Separable Nanocatalysts: Bridges between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis / S. Shylesh, V. Schünemann, W.R. Thiel // Angew. Chem. Int. Ed. $-2010. - N_{\odot} 49. - P. 3428-3459.$

119. Anastas P.T. Green Chemistry Theory and Practice / P.T. Anastas, J.C. Warner // Oxford University Press: Oxford. – 1998. – P. 30.

120. Zhu Y. Magnetic Nanocomposites: A New Perspective in Catalysis / Y. Zhu,
L.P. Stubbs, F. Ho, R. Liu, C.P. Ship, J.A. Maguire, N.S. Hosmane // Chem. Cat. Chem.
- 2010. - № 2. - P. 365-374.

121. Abu-Dief A. M. α -Bi₂O₃ nanorods: synthesis, characterization and UV photo catalytic activity / A. M. Abu-Dief, W. S. Mohamed // Mater. Res. Express. – 2017. – N_{2} 4. – P. 035039.

122. Lu A.-H. Nanoengineering of a Magnetically Separable Hydrogenation
Catalyst / A.-H. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch, H. Bönnemann, B. Spliethoff,
B. Tesche, E. Bill, W. Kiefer, F. Schüth // Angew Chem Int Ed. – 2004. – № 43 (33). –
P. 4303–4306.

123. Gupta A.K. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications / A.K. Gupta, A. Kumar, M. Gupta // Biomaterials. – 2005.
– № 26 (18). – P. 3995–4021.

124. Ramaswamy B. Movement of magnetic nanoparticles in brain tissue: mechanisms and safety / B. Ramaswamy, S.D. Kulkarni, P.S. Villar, R. Smith, C. Eberly, R.C. Araneda, D.A. Depireux, B. Shapiro // Nanomed Nanotech Bio Med. – 2015. – № 11. – P. 1821–9.

125. Trost B.M. Non-Metathesis Ruthenium-Catalyzed C-C Bond Formation /
B.M. Trost, F.D. Toste // Chem. Rev. – 2001. – № 101. – P. 2067–2096.

126. Natalie A.F. Magnetic Nanoparticle for Information Storage Applications / A.F. Natalie, S. Shouheng. – 2014. – P. 4.

127. Kralj S. Effect of surface charge on the cellular uptake of fluorescent magnetic nanoparticles / S. Kralj, M. Rojnik, R. Romih, M. Jagodič, J. Kos, D. Makovec // Nanoparticle Res. -2012. $- N_{2}$ 14 (10).

128. Shifrina Z. B. Magnetically Recoverable Catalysts: Beyond Magnetic Separation / Z.B. Shifrina, L.M. Bronstein // Frontiers in Chemistry. – 2018. – DOI:10.3389/fchem.2018.00298.

129. Fang M. Rapid mixing: A route to synthesize magnetite nanoparticles with high moment / M. Fang, V. Ström, R.T. Olsson, L. Belova, K.V. Rao // Appl Phys Lett. – 2011. – № 99. – P. 222501.

130. Ström V. Real-time monitoring of the evolution of magnetism during precipitation of superparamagnetic nanoparticles for bioscience applications / V. Ström, R.T. Olsson, K.V. Rao // J. Mater. Chem. – 2010. – № 20. – P. 4168–4175.

131. Trost B.M. Non-Metathesis Ruthenium-Catalyzed C-C Bond Formation / B.M. Trost, F.D. Toste, A.B. Pinkerton // Chem. Rev. – 2001. – № 101. – P. 2067–2096.

132. Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media / R. Massart [et al.] // IEEE Trans. Magn. – 1981. – № 2. – P. 1247–1248.

133. Pereira C. Superparamagnetic MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles: tuning the particle size and magnetic properties through a novel one-step coprecipitation route / C. Pereira, et al. // Chem. Mater. – 2012. – No 24 (8). – P. 1496– 1504.

134. Blanco-Andujar C. Elucidating the morphological and structural evolution of iron oxide nanoparticles formed by sodium carbonate in aqueous medium / C. Blanco-Andujar, D. Ortega, Q.A. Pankhurst, N.T.K. Thanh // J. Mater. Chem. – 2012. – N_{22} . – P. 12498–12506.

135. Shaikh M. / M. Shaikh, M. Satanami, K.V. Ranganath // Catal. Commun. – 2014. № 54. – P. 91–93.

136. Помогайло А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. М.: Химия, – 2000. – 672 с.

137. Miguel-Sancho N. Pumping Metallic Nanoparticles with Spatial Precision within Magnetic Mesoporous Platforms: 3D Characterization and Catalytic Application / N. Miguel-Sancho, G. Martinez, V. Sebastian, A. Malumbres, I. Florea, R. Arenal, ... J. Santamaria // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – № 9 (47). – P. 41529–41536. DOI:10.1021/acsami.7b11482.

138. Pileni M.P. The Role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals / M.P. Pileni [et al.] // Nature Materials. -2003. - N 2. - P. 145–150.

139. Cao X. Spindly cobalt ferrite nanocrystals: preparation, characterization and magnetic properties / X. Cao, L. Gu // Nanotechnology. – 2005. – № 16. – P. 180–185.

140. Askarinejad A./ A. Askarinejad, M. Bagherzadeh, A. Morsali, J. Exp. // Nanosci. – 2011. – № 6. – P. 217–225. 141. Paul B. / B. Paul, D.D. Bhuyan, D.D. Purkayastha, S.S. Dhar // Catal. Commun. – 2015. – № 69. – P. 48–54.

142. Bepari R.A. / R.A. Bepari, P. Bharali, B.K. Das, J. Saudi // Chem. Soc. - 2014.

143. Atashin H. / H. Atashin, R. Malakooti, J. Saudi // Chem. Soc. – 2013.

144. Paul B. / B. Paul, D.D. Purkayastha, S.S. Dhar // Appl. Surf. Sci. – 2016. – № 370. – P. 469–475.

145. Paul B. / B. Paul, D.D. Purkayastha, S.S. Dhar // Mater. Chem. Phys. – 2016. – № 181. – P. 99–105.

146. Chushkin Y. GISAXS studies of self-assembling of colloidal Co nanoparticles / Y. Chushkin, L. Chitu, Y. Halahovets, S. Luby, E. Majkova, A. Satka, G. Leo, M. Giersig, M. Hilgendorff, V. Holy, O. Konovalov // Mater. Sci. Eng. C. – 2006. – № 26. – P. 1136–1140.

147. Gregor L. Facile Synthesis of Magnetically Recoverable Pd and Ru Catalysts for 4-Nitrophenol Reduction: Identifying Key Factors / L. Gregor, A. K. Reilly, T. A. Dickstein, S. Mazhar, S. Bram, D. G. Morgan, L. M. Bronstein // ACS Omega. – 2018. – N_{2} 3 (11). – P. 14717–14725. DOI:10.1021/acsomega.8b02382.

148. Nguyen-Huy C. Supported Pd nanoparticle catalysts with high activities and selectivities in liquid-phase furfural hydrogenation / C. Nguyen-Huy, J. S. Kim, S. Yoon, E. Yang, J.H. Kwak, M.S. Lee, K. An // Fuel. – 2018. – № 226. – P. 607–617. DOI:10.1016/j.fuel.2018.04.029.

149. Баранов Д.А. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза / Д.А. Баранов, С.П. Губин // Наносистемы. – 2009. – № 1–2. – С. 129–147.

150. Jiang T. Synthesis of mesoporous γ -Fe₂O₃ supported palladium nanoparticles and investigation of their roles as magnetically recyclable catalysts for nitrobenzene hydrogenation / T. Jiang, S. Du, T. Jafari, W. Zhong, Y. Sun, W. Song, S. L. Suib // Applied Catalysis A: General. _ 2015. _ № 502. _ P. 105–113. DOI:10.1016/j.apcata.2015.05.013.

151. Soni K.C. / K.C. Soni, S.C. Shekar, B. Singh, T. Gopi // J. Colloid Interface Sci. – 2015. – № 446. – P. 226–236.

152. Akbari A. Transition metal oxide nanoparticles as efficient catalysts in oxidation reactions / A. Akbari, M. Amini, A. Tarassoli, B. Eftekhari-Sis, N. Ghasemian, E. Jabbari // Nano-Structures & Nano-Objects. – 2018. – № 14. – P. 19–48. DOI:10.1016/j.nanoso.2018.01.006.

153. Jacinto M.J. Preparation of supported Pt(0) nanoparticles as efficient recycladle catalysts for hydrogenation of alkenes and ketones / M.J. Jacinto, R. Landers, L.M. Rossi // Catal. Commun. – 2009. – N_{2} 10. – 1971 p.

154. Hu Z. Two dimensional Rh/Fe₃O₄/g-C₃N₄-N enabled hydrazine mediated catalytic transfer hydrogenation of nitroaromatics: A predictable catalyst model with adjoining Rh / Hu, Z., Zhou, J., Ai, Y., Liu, L., Qi, L., Jiang, R., ... Liang, Q. // Journal of Catalysis. – 2018. – N_{2} 368. – P. 20–30. DOI:10.1016/j.jcat.2018.09.018.

155. Ronchin L. Formates for green catalytic reductions via CO_2 hydrogenation, mediated by magnetically recoverable catalysts / L. Ronchin, C. Tortato, A. Pavanetto, M. Miolo, E. Demenev, A. Vavasori // Pure and Applied Chemistry. – 2018. – N_2 90 (2). – P. 337–351. DOI:10.1515/pac-2017-0704.

156. Das V. K. Graphene Derivative in Magnetically Recoverable Catalyst Determines Catalytic Properties in Transfer Hydrogenation of Nitroarenes to Anilines with 2-Propanol / V. K. Das, S. Mazhar, L. Gregor, B.D. Stein, D.G. Morgan, N.A. Maciulis, L. M. Bronstein // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2018. – N_{2} 10 (25). – P. 21356–21364. DOI:10.1021/acsami.8b06378.

157. Gregor L. Facile Synthesis of Magnetically Recoverable Pd and Ru Catalysts for 4-Nitrophenol Reduction: Identifying Key Factors/ L. Gregor, A. K. Reilly, T. A. Dickstein, S. Mazhar, S. Bram, D. G. Morgan, L. M. Bronstein // ACS Omega. – 2018. – N_{2} 3(11). – P. 14717–14725. DOI:10.1021/acsomega.8b02382.

158. Callison J. Directed aqueous-phase reforming of glycerol through tailored platinum nanoparticles / J. Callison, N. D. Subramanian, S.M. Rogers, A. Chutia, D. Gianolio, C. R. A. Catlow, N. Dimitratos // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – № 238. – P. 618–628. DOI:10.1016/j.apcatb.2018.07.008.

159. Gebreyohannes A. Y. Simultaneous glucose production from cellulose and fouling reduction using a magnetic responsive membrane reactor with superparamagnetic nanoparticles carrying cellulolytic enzymes / A. Y. Gebreyohannes, M. Dharmjeet, T. Swusten, M. Mertens, J. Verspreet, T. Verbiest, I. F. J. Vankelecom // Bioresource Technology. 2018. № 263. P. _ 532-540. DOI:10.1016/j.biortech.2018.05.002.

160. Guo X. Influence of the functional groups of multiwalled carbon nanotubes on performance of Ru catalysts in sorbitol hydrogenolysis to glycols / X. Guo, H. Dong, B. Li, L. Dong, X. Mu, X. Chen // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2017. – № 426. – P. 79–87. DOI:10.1016/j.molcata.2016.11.003.

161. Ye L. Improved performance of magnetically recoverable Ce-promoted Ni/Al_2O_3 catalysts for aqueous-phase hydrogenolysis of sorbitol to glycols/ L. Ye, X. Duan, H. Lin, Y. Yuan // Catalysis Today. – 2012. – No 183 (1). – P. 65–71. DOI:10.1016/j.cattod.2011.08.006.

162. Sadri F. / F. Sadri, A. Ramazani, A. Massoudi, M. Khoobi, R. Tarasi,
A. Shafiee, V. Azizkhani, L. Dolatyari, S.W. Joo // Green Chem. Lett. Rev. – 2014. –
№ 7. – P. 257–264.

163. Wang X. / X. Wang, Q. Zhang, Q. Guo, Y. Lou, L. Yang, Y. Wang // Chem. Commun. – 2004. – P. 1396–1397.

164. Huang C. / C. Huang, H. Zhang, Z. Sun, Y. Zhao, S. Chen, R. Tao, Z. Liu // J. Colloid Interface Sci. – 2011. – № 364. – P. 298–303.

165. Liang J. / J. Liang, Q. Tang, G. Meng, H. Wu, Q. Zhang, Y. Wang // Chem. Lett. – 2004. – № 33. – P. 1140–1141.

166. Wang K. Magnetically recoverable Ag/Bi₂Fe₄O₉ nanoparticles as a visiblelight-driven photocatalyst / K. Wang, X. Xu, L. Lu, A. Li, X. Han, Y. Wu, Y. Jiang // Chemical Physics Letters. – 2019. – N_2 715. – P. 129–133. DOI:10.1016/j.cplett.2018.11.021.

167. Shi F. / F. Shi, M.K. Tse, M.M. Pohl, A. Brückner, S. Zhang, M. Beller // Angew. Chem. Internat. Ed. – 2007. – № 46. – P. 8866–8868.
168. Rajabi F. / F. Rajabi, A. Pineda, S. Naserian, A.M. Balu, R. Luque, A.A. Romero // Green Chem. – 2013. – № 15. – P. 1232–1237.

169. Nafria R. / R. Nafria, P.R. de la Piscina, N. Homs, J.R. Morante, A. Cabot,
U. Diaz, A. Corma // J. Mater. Chem. A 1. – 2013. – P. 14170–14176.

170. Majumdar B. One-Pot Magnetic Iron Oxide–Carbon Nanodot Composite-Catalyzed Cyclooxidative Aqueous Tandem Synthesis of Quinazolinones in the Presence of tert-Butyl Hydroperoxide / B. Majumdar, D. Sarma, S. Jain, T. K. Sarma // ACS Omega. – 2018. – № 3(10). – P. 13711–13719. DOI:10.1021/acsomega.8b01794.

171. Uruş S. Synthesis of Fe₃O₄ @SiO₂@OSi(CH₂)₃NHRN(CH₂PPh₂)₂PdCl₂ type nanocomposite complexes: Highly efficient and magnetically-recoverable catalysts in vitamin K 3 synthesis / S. Uruş // Food Chemistry. – 2016. – N 213. – P. 336–343. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.06.093.

172. Gardy J. A magnetically separable SO₄ /Fe-Al-TiO₂ solid acid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil / J. Gardy, A. Osatiashtiani, O. Céspedes, A. Hassanpour, X. Lai, A. F. Lee, M. Rehan // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – № 234. – P. 268–278. DOI:10.1016/j.apcatb.2018.04.046.

173. Oracko T. Metal-Ion Distribution and Oxygen Vacancies That Determine the Activity of Magnetically Recoverable Catalysts in Methanol Synthesis / T. Oracko, R. Jaquish, Y. B. Losovyj, D. G. Morgan, M. Pink, B. D. Stein, L. M. Bronstein // ACS Applied Materials & Interfaces. -2017. $-N_{2}$ 9 (39). -P. 34005–34014. DOI:10.1021/acsami.7b11643.

174. Fan Q. A new method of synthesis well-dispersion and dense $Fe_3O_4@SiO_2$ magnetic nanoparticles for DNA extraction / Q. Fan, Y. Guan, Z. Zhang, G. Xu, Y. Yang, C. Guo // Chemical Physics Letters. – 2018. – DOI:10.1016/j.cplett.2018.11.001.

175. Banis G. An innovative application of super-paramagnetic iron oxide nanoparticles for magnetic separation / G. Banis, M.E. Kouli, A. Ferraro, A. Molino, D. Karatza, S. Chianese, D. Musmarra, E. Hristoforou // Chemical Engineering Transactions. $-2017. - N_{\odot} 60. - P. 85-90.$ DOI: 10.3303/CET1760015.

176. Yu X. Magnetic molecularly imprinted polymer nanoparticles for separating aromatic amines from azo dyes – Synthesis, characterization and application / X. Yu, H. Liu, J. Diao, Y. Sun, Y. Wang // Separation and Purification Technology. – 2018. – № 204. – P. 213–219. DOI:10.1016/j.seppur.2018.04.081.

177. Sheoran A. Development of magnetically retrievable spinel nanoferrites as efficient catalysts for aminolysis of epoxides with amines / A. Sheoran, M. Dhiman, S. Bhukal, R. Malik, J. Agarwal, B. Chudasama, S. Singhal // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – N_{222} . – P. 207–216. DOI:10.1016/j.matchemphys.2018.10.021.

178. Matos R. J. R. Electrospun composite cellulose acetate / iron oxide nanoparticles non-woven membranes for magnetic hyperthermia applications / R. J. R. Matos, C. I. P. Chaparro, J. C. Silva, M. A. Valente, J. P. Borges, P. I. P. Soares Carbohydrate // Polymers. _ 2018. _ № 198. P. 9 16. ____ _ DOI:10.1016/j.carbpol.2018.06.048.

179. Wang X. Magnetic-responsive Fe₃O₄ nanoparticle-impregnated cellulose paper actuators / X. Wang, B. Han, R. Yu, Z. Zhao, Q. Zhang, T. J. Lu // Extreme Mechanics Letters. – 2018. – DOI:10.1016/j.eml.2018.10.003.

180. Podolean I. Cellulose Capitalization to Bio-chemicals in the Presence of Magnetic Nanoparticle Catalysts/ I. Podolean, A. Negoi, N. Candu, M. Tudorache, V. I. Parvulescu, S. M. Coman // Top. Catal. – 57 (17-20). – P. 1463-1469.

181. Zhang C. Magnetic core-shell $Fe_3O_4@C-SO_3H$ nanoparticle catalyst for hydrolysis of cellulose / C. Zhang, H. Wang, F. Liu, L. Wang, H. He // Cellulose. – 2013. – No 20. – P. 127-134.

182. Li X. Preparation of Magnetic Biomass-based Solid Acid Catalyst and Effective Catalytic Conversion of Cellulose into High Yields of Reducing Sugar BioResources / X. Li, X. Li, W. Qi, J. Shi, J. Zhang, Y. Xu, J. Pang. – \mathbb{N} 10(4). – P. 6720-6729.

183. Lai D. Hydrolysis of Cellulose into Glucose by Magnetic Solid Acid /
D. Lai, L. Deng, J. Li, B. Liao, Q. Guo, Y. Fu // ChemSusChem. - 2011. - № 4. P. 55-58.

184. Zhang F. Hydrolysis of cellulose to glucose at the low temperature of 423 K with $CaFe_2O_4$ -based solid catalyst / Zhang, F. Fang Z. // Bioresource Technology. – 2012. – No 124. – P. 440–445.

185. Zhang J. Direct conversion of cellulose into sorbitol over a magnetic catalyst in an extremely low concentration acid system / J. Zhang, S. Wu, Y. Liu // Energy Fuels. – 2014. – № 28. – P. 424-426.

186. Beskov S.D. Technochemical calculations / S.D. Beskov. – M.: Himija. – 1962. – 467 p.

187. Гидролитическое гидрирование целлюлозы в полиолы : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.04 / Макеева Ольга Юрьевна; [Место защиты: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева]. - Москва, 2013. - 169 с.

188. Kruse A. Hot compressed water as reaction medium and reactant / A. Kruse,
E. Dinjus // The Journal of Supercritical Fluids. – 2007. – № 39 (3). – P. 362–380. –
DOI:10.1016/j.supflu.2006.03.016

189. International Association for the Properties of Water and Steam, Release on the Ionization Constant of H₂O. – 2007. – URL: http://www.iapws.org (дата обращения 10 мая 2017 г.)

190. Manaenkov O.V. Investigation of cellulose conversion process in the subcritical water using heterogeneous catalysts / O.V. Manaenkov, O.Y. Makeeva, A.E. Filatova, E.M. Sulman // 23rd North American Catalysis Society Meeting. June 2-7, 2013, Louisville, Kentucky, USA. P-M-BRC-89. – URL: https://nam.confex.com/nam/2013/webprogram/Paper8018.html.

191. Надиров Н.К. Каталитическое гидрирование и гидрогенолиз углеводов / Н.К. Надиров, Р.Л. Слуцкин // М.: "Химия". –1976. – 192 с.

192. Fukuoka A. Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols / A. Fukuoka // Angew. Chem., Int. Ed. – 2007. – Vol. 45. – P. 5161–5163.

193. Easterday R. Design of ruthenium/iron oxide nanoparticle mixtures for hydrogenation of nitrobenzene / R. Easterday [et al.] // Catal. Sci. Technol. – 2015. – N_{2} 5. – P. 1902.

194. Easterday R. Fabrication of Magnetically recoverable catalysts based on mixtures of Pd and iron oxide nanoparticles for hydrogenation of alkyne alcohols / R. Easterday [et al.] // ACS Appl. Mater & Interfaces. -2014. - Vol. 6. - P. 21652.

195. Tian Y. Facile Solvothermal Synthesis of Monodisperse Fe_3O_4 Nanocrystals with Precise Size Control of One Nanometre as Potential Mri Contrast Agents / Y. Tian, B. Yu, X. Li, K. Li // J. Mater. Chem. – 2011. – No 21 (8). – P. 2476-2481.

196. Finster J. Surf. Interface Anal. – 1988. – № 12. – 309 p.

197. Anpo M. / M. Anpo, H. Nakaya, S. Kodama, Y. Kubokawa, K. Domen,
T. Onishi // J. Phys. Chem. – 1986. – № 90. – Р. 16-33.

198. Finster J. / J. Finster, E.-D. Klinkenberg, J. Heeg // Vacuum. – 1990. – № 41. – 1586 p.

199. Hawn D.D. / D.D. Hawn, B.M. DeKoven // Surf. Interface Anal. – 1987. – № 10. – 63 p.

200. Allen G.C. / G.C. Allen, M.T. Curtis, A.J. Hooper, P.M. Tucker // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1974. – 1525 p.

201. Mills P. / P. Mills, J.L. Sullivan // J. Phys. D. – 1983. – № 16. – 723 p.

202. Carver J.C. / J.C. Carver, G.K. Schweitzer, T.A. Carlson // J. Chem. Phys. – 1972. – № 57. – 973 p.

203. Nemoshalenko V.V. / V.V. Nemoshalenko, V.V. Didyk, V.P. Krivitskii, A.I. Senekevich // Zh. Neorg. Khimii. – 1983. – № 28. – 2182 p.

204. Oscarson D.W. / D.W. Oscarson, P.M. Huang, C. Defosse, A. Herbillon // Nature. – 1981. – № 291. – 50 p.

205. Mills P. / P. Mills, J.L. Sullivan // J. Phys. D. – 1983. – № 16, 723 p.

206. Hrbek J. J. / J. J. Hrbek // Vac. Sci. Technol. A. – 1986. – № 4. – 86 p.

207. Wagner C.D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation / C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg // Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. – 1979. – 55344 p.

208. Stoch J. / J. Stoch, H.Q. Dao, T. Szeppe // Bull. Polish. Acad. Sci.: Chemistry. – 1987. – № 35. – 387 p. 209. McEvoy A.J. / A.J. McEvoy, W. Gissler // Phys. Status Solidi A. – 1982. – № 69. – K91.

210. Huang C.-S. / C.-S. Huang, M. Houalla, D.M. Hercules, C.L. Kibby, L. Petrakis // J. Phys. Chem. – 1989. – № 93. – 4540 p.

211. Tian Y. Facile solvothermal synthesis of monodisperse Fe_3O_4 nanocrystals with precise size control of one nanometre as potential MRI contrast agents / Y. Tian, B. Yu, X. Li, K. Li // J Mater Chem. – 2011. – No 21. – 2476-81 p.

212. Guivar J.A.R. Structural and magnetic properties of monophasic maghemite $(\gamma$ -Fe₂O₃) nanocrystalline powder / J.A.R. Guivar, A.I. Martinez, A.O. Anaya, L. De Los Santos Valladares, L.L. Felix, A.B. Dominguez // Adv. Nanopart. – 2014. – No 3. – 114-21 p.

213. Ayala-Valenzuela O. / O. Ayala-Valenzuela, J. Matutes-Aquino,
R. Betancourt-Galindo, L.A. Garcia-Cerda, F. O. Rodriíguez, P.C. Fannin,
A.T. Giannitsis // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2005. – 294 p.

214. Kim Y. II. / Y. II. Kim, D. Kim, C.S. Lee // Physica B. – 2003. – № 337. – 42–51 p.

215. Vaidyanathan G. / G. Vaidyanathan, S. Sendhilnathan, R. Arulmurugan // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – № 313. – 293–299 p.

216. Yuvakkumar R. Green synthesis of spinel magnetite iron oxide nanoparticles
/ R. Yuvakkumar, S.I. Hong // Adv Mater Res. – 2014. – № 1051. – 39–42 p.

217. Niederberger M. Oriented attachment and mesocrystals: nonclassical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly / M. Niederberger, H. Coelfen // Phys Chem Chem Phys. $-2006. - N_{2} 8. -3271-87 p$.

218. Ермакова А. «Экспериментальная установка – ЭВМ» для изучения кинетики и построения кинетической модели сложных реакций / А. Ермакова, В.И. Аникеев, А.В. Гудков, А.С. Бобрин // Теор. основы хим. технологии. - 1995. - Т. 29. - № 1. - С. 61-70.

Приложение 1

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной и инновационной работе ТвГТУ д.э.н., доцент А.А. Артемьев 2020r.

Лабораторный технологический регламент На производство Ru-содержащего магнтитноотделяемого катализатора для переработки полисахаридов

Тверь 20<u>2</u>0

150

СОДЕРЖАНИЕ

Раздел I. Характеристика конечной продукции производства	3
Раздел II. Химическая схема производства	4
Раздел III. Технологическая схема производства	5
Раздел IV. Аппаратурная схема производства и спецификация оборудования	6
Раздел V. Характеристика сырья и материалов	8
Раздел VI. Изложение технологического процесса	9
Раздел VII. Материальный баланс	13
Раздел VIII. Переработка и обезвреживание отходов	15
Раздел IX. Контроль производства	16
Раздел Х. Техника безопасности, пожарная безопасность и производственная	17
санитария	
Раздел XI. Перечень производственных инструкций	19
Раздел XII. Технико-экономические нормативы	20
Раздел XIII. Информационные материалы	21
Основные разработчики	23

Раздел І. Характеристика конечной продукции производства

Рутений содержащий магнитноотделяемый катализатор – это диоксид кремния, в поры которого введен оксид железа Fe₃O₄ и рутений.

Магнитноотделяемый катализатор представляет собой порошок черного цвета, содержащий 5 % рутения.

Катализатор предназначен для процессов гидрогенолиза целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина.

Катализатор хранится в закрытой таре при комнатной температуре. Срок хранения 2 года [6].

Раздел II. Химическая схема производства

Подложка катализатора Fe_3O_4 -SiO₂ синтезируется путём смешивания раствора $Fe(NO_3)_3$ в этаноле с SiO₂, высушивания, добавления этиленгликоля и выдерживания в атмосфере аргона при 300 °C в течение 5 ч.

Катализатор Ru-Fe₃O₄-SiO₂ синтезируется путем смешивания раствора ацетилацетоната рутения в тетрагидрофуране с подложкой, высушивания, добавления этиленгликоля и выдерживания в атмосфере аргона при 300 °C в течение 3 ч.

Катализатор восстанавливается в токе водорода.

Разложение нитрата железа (III):

 $4Fe(NO_3)_3 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$

Дегидратация этиленгликоля с образованием альдегида:

 $CH_2OHCH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2O$

Восстановление оксида железа (III) до оксида железа (II) с образованием 2,3-бутандиона (диацетила, диметилглиоксаля):

 $2CH_3CHO + Fe_2O_3 \rightarrow CH_3COCOCH_3 + 2FeO + H_2O$

Термическое разложение ацетилацетоната рутения при температуре от 220 °C до 300 °C:

 $Ru(acac)_3 \xrightarrow{f^{\circ}C} RuO_2 + Ru_{TB} + acac^{-}_{rasooбразный}$





Раздел III. Технологическая схема производства

Рисунок 1 – Технологическая схема производства рутений содержащего

магнитно отделяемого катализатора [6]

Раздел IV. Аппаратурная схема производства и спецификация оборудования



Рисунок 2 – Аппаратурная схема производства рутений содержащего магнитноотделяемого катализатора [6]

Ø

N⁰	Наименование	Количес	Материал	Техническая характеристика
		тво	рабочей зоны	
1	Объемный дозатор	4	Стекло	Емкость 1000 мл
2	Весы технические	4	_	Точность 0.01 г
3	Лабораторный вакуумный смеситель- гомогенизатор	2	Сталь	Емкость 1000 мл
4	Конденсатор - холодильник	2	Сталь	С поверхностью теплообмена 1 м ² , температура теплоносителя $4 {}^{0}C$
5	Баллон с аргоном	1	Сталь	Объем 40 или 50 л
6	Генератор водорода ЭЛДИС 130	1	-	Производительность по водороду (0-130) мл/мин Максимальное избыточное давление водорода (260±10) кПа
7	Баллон с азотом	1	Сталь	Объем 20 л
8	Лабораторная разъёмная трубчатая печь	2	Керамика	Диаметр рабочего пространства 20 мм Длина рабочего пространства 250 мм
9	Пробоотборник	2	Стекло	Емкость 500 мл

Таблица 1 – Спецификация оборудования [6]

Раздел V. Характеристика сырья и материалов

Наименование сырья	Обозначение НТД	Сорт или артикул	Массовая доля осн. вещества, %	Примечание
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72	_	Усл. 100	
Железа (III) нитрат	_	_	Усл. 100	
Мезопористый SiO ₂	-	_	Усл. 100	
Рутений (III) ацетилацетонат	_	_	Усл. 100	
Целлюлоза микрокристаллическая	_	_	Усл. 100	Степень кристалличности 75 – 80 %, размер частиц < 45 мкм
Инулин из цикория	_	_	Усл. 100	
Водород газообразный чистый	ГОСТ Р 51673-2000	высший сорт	Усл. 100	
Аргон газообразный чистый	ГОСТ 10157- 2016	высший сорт	Усл. 100	
Этиленгликоль	ГОСТ 19710- 83*	_	Усл. 100	
Тетрагидрофуран	_	_	Усл. 100	

Таблица 2 – Характеристика сырья и материалов [6]	
---------------------------------------------------	--

Раздел VI Изложение технологического процесса

Подложка катализатора Fe_3O_4 -SiO₂ синтезируется путём смешивания раствора $Fe(NO_3)_3$ в этаноле с SiO₂, высушивания, добавления этиленгликоля и выдерживания в атмосфере аргона при 300 °C в течение 5 ч.

Катализатор Ru-Fe₃O₄-SiO₂ синтезируется путем смешивания раствора ацетилацетоната рутения в тетрагидрофуране с подложкой, высушивания, добавления этиленгликоля и выдерживания в атмосфере аргона при 300 °C в течение 3 ч.

Катализатор восстанавливается в токе водорода.

Разложение нитрата железа (III):

 $4Fe(NO_3)_3 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$

Дегидратация этиленгликоля с образованием альдегида:

 $CH_2OHCH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2O$

Восстановление оксида железа (III) до оксида железа (II) с образованием 2,3-бутандиона (диацетила, диметилглиоксаля):

 $2CH_{3}CHO + Fe_{2}O_{3} \rightarrow CH_{3}COCOCH_{3} + 2FeO + H_{2}O$

Термическое разложение ацетилацетоната рутения при температуре от 220 °C до 300 °C:

 $Ru(acac)_3 \xrightarrow{f^{\circ}C} RuO_2 + Ru_{TB} + acac^{-}_{rasooбразный}$

		Загружено			
Наименование полупродуктов и сырья	Содержание основного вещества, %] Техни- ческая	Масса, г В 100%-ном исчислении основного вещества	Объем, мл	МОЛЬ
А. Сырье	L	1			
1 Fe(NO ₃) ₃	усл. 100	0,3	0,3		
2 Этанол	усл. 100	1,2	1,2		
3 SiO ₂	усл. 100	0,4	0,4		
4 Этиленгликоль	усл. 100	4,2	4,2		
5 Аргон	усл. 100	5,3	5,3		
6 Рутений (III) ацетилацетонат	усл. 100	0,1	0,1		
7 Тетрагидрофуран	усл. 100	2,2	2,2		
8 Водород	усл. 100	0,4	0,4		
9 Азот	усл. 100	0,3	0,3		
Итого			14,4		

Таблица 🔅	3 –	Количество	израсходованных	веществ
-----------	-----	------------	-----------------	---------

		Получено				
	Солержание		Масса, г			
Наименование готового продукта, отходов, потерь	основного вещества, %	Техни- ческая	В 100%-ном исчислении основного вещества	Объем, мл	моль	
А. Готовый продукт						
1 Катализатор Ru-Fe ₃ O ₄ -	усл. 100					
SiO ₂		0,5	0,5			
в т.ч. Ru	5 %					
Б. Отходы						
1 Этанол	усл. 100	1,2	1,2			
2 Этиленгликоль	усл. 100	4,2	4,2			
3 Аргон	усл. 100	5,3	5,3			
4 Тетрагидрофуран	усл. 100	2,2	2,2			
5 Азот	усл. 100	0,3	0,3			
6. Потери	усл. 100	0,7	0,7			
Итого		14,4	14,4			

Таблица 4 – Количество полученн	ных веществ
---------------------------------	-------------

Описание технологического процесса

Синтез катализатора включает два этапа: синтез подложки и помещение рутения на подложку.

К раствору 2 г Fe(NO₃)₃ в 10 мл этанола добавляется 2,5 г SiO₂. Смесь перемешивается в течение 12 ч (до полного испарения этанола), после чего высушивается в вакуумной печи не менее 2 часов до сохранения постоянного веса.

Высушенный порошок перемешивается шпателем с одновременным добавлением этиленгликоля до полного смачивания. Полученный образец помещается в две фарфоровые лодочки и нагревается в трубчатой печи в атмосфере аргона до температуры 300 °C со скоростью нагрева 2 °C/мин. Образец выдерживается в печи 5 ч и охлаждается до 20 °C.

0,099 г (Ru(acac)₃) растворяется в 2,5 мл ТГФ, смешивается с 0,5 г Fe₃O₄-SiO₂. Суспензия перемешивается в течение 12 ч (до полного испарения ТГФ), после чего сушится в вакуумной печи при 20 °C не менее 2 ч до сохранения постоянного веса.

Порошкообразный продукт перемешивается шпателем с одновременным добавлением по каплям этиленгликоля до полного смачивания. При этом порошок приобретает бордовую окраску. Полученный образец помещается в две фарфоровые лодочки, нагревается в трубчатой печи в атмосфере аргона до температуры 300 °C со скоростью нагрева 2 °C/мин, выдерживается в печи 3 ч и охлаждается до 20 °C.

Синтезированные катализаторы восстанавливаются в токе водорода при атмосферном давлении при 300 °С в течение 2 ч, остужаются в токе азота и хранятся в герметичной упаковке.

12

Раздел VII. Материальный баланс

Материальный баланс составлен на один цикл получения 5 вес.% катализатора Ru-Fe₃O₄-SiO₂[6].

Таблица 5 – Подсчет материального баланса на стадии получения подложки катализатора согласно методике

Израсходовано		Получено		
Наименование сырья Значение, г		Наименование конечного	Значение, г	
		продукта, отходов		
1 Нитрат железа (III)	2,0	1 Подложка Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	3,0	
2 Диоксид кремния	2,5	2 Отходы		
3 Этанол	7,9	2.1 Этанол	7,9	
4 Этиленгликоль	5,6	2.2 Этиленгликоль	5,6	
5 Аргон	2,0	2.3 Аргон	2,0	
		2.4 Потери	1,5	
Итого:	20,0	Итого:	20,0	

Таблица 6 – Подсчет материального баланса на стадии получения подложки катализатора в количествах для второго этапа

Израсходовано		Получено		
Наименование сырья Значение, г		Наименование конечного	Значение, г	
		продукта, отходов		
1 Нитрат железа (III)	0,3	1 Подложка Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	0,5	
2 Диоксид кремния	0,3	2 Отходы		
3 Этанол	1,2	2.1 Этанол	1,2	
4 Этиленгликоль	0,9	2.2 Этиленгликоль	0,8	
5 Аргон	0,3	2.3 Аргон	0,3	
		2.4 Потери	0,2	
Итого:	3,0	Итого:	3,0	

13

Израсходовано		Получено			
Наименование сырья	Значение,	Наименование конечного продукта,	Значение,		
	Г	отходов	Г		
1 Подложка Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	0,5	1 Катализатор Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	0,5		
2 Ацетиацетонат рутения		2 Отходы			
(III)	0,1				
3 Тетрагидрофуран	2,2	2.1 Тетрагидрофуран	2,2		
4 Этиленгликоль	3,3	2.2 Этиленгликоль	3,3		
5 Аргон	5,0	2.3 Аргон	5,0		
6 Азот	0,3	2.4 Азот	0,3		
7 Водород	0,4	2.5 Потери	0,5		
Итого:	11,8	Итого:	11,8		

Таблица 7 – Подсчет материального баланса на стадии получения катализатора

Раздел VIII. Переработка и обезвреживание отходов

В производстве катализатора Ru-Fe₃O₄-SiO₂ используются следующие растворители: этанол, тетрагидрофуран. Со стадии перемешивания растворители поступают на перегонку и возвращаются в производство. Дальнейшая переработка и обезвреживание отходов не производится [6].

На стадии получения подложки катализатора в результате термического разложения нитрата железа образуется диоксид азота («бурый газ»), который подлежит утилизации путём пропускания его через раствор гидроксида натрия и получения смеси нитратов и нитритов.

Производственное помещение должно быть оборудовано приточновытяжной вентиляцией для удаления газообразных продуктов термолиза (кислород, газообразные продукты разложения ацетилацетоната рутения).

Раздел IX. Контроль производства

Наименован	Наименован	Контролируем	Норматив	Методы и	Режим	Кто
ие места	ие объекта	ый параметр	параметра	средства	работы	проводит
контроля	контроля			контроля	по	контроль, и
					статис.	в каком
					методам	документе
					упр. кач	регистриру
					продукци	ЮТ
					и или	результаты
					авт. сист.	
					упр.	
					техн.	
					процессо	
					М	
					(АСУТП)	
Лабораторны й смеситель	Нитрат (III) железа	Масса	(2,000±0,01 0) г	Весы лабораторн ые	-	Лаборант в журнале
Лабораторны й смеситель	Оксид кремния	Масса	(2,500±0,01 0) г	Весы лабораторн ые	-	Лаборант в журнале
Трубчатая печь	Змеевик	Температура	(300±5) °C	Термопара	-	Лаборант в журнале
Лабораторны й смеситель	Ацетиацетона т рутения (III)	Масса	(0,100±0,01 0) г	Весы лабораторн ые	-	Лаборант в журнале
Лабораторны й смеситель	Подложка	Масса	(0,500±0,01 0) г	Весы лабораторн ые	-	Лаборант в журнале
Трубчатая печь	Змеевик	Температура	(300±5) °C	Термопара	-	Лаборант в журнале

Таблица 8 – Перечень важнейших контрольных точек производства [6]

Раздел X. Техника безопасности, пожарная безопасность и производственная санитария

Процесс получения катализатора Ru-Fe₃O₄-SiO₂ связан с применением токсичных растворителей – этанола (4 класс опасности), тетрагидрофурана (1 класс опасности) и этиленгликоля (3 класс опасности), взрывчатого газа – водорода.

Безопасность получения катализатора должна обеспечиваться соблюдением правил и инструкций по технике безопасности и производственной санитарии, герметизацией оборудования, выполнением всех требований технологического регламента.

Общие требования безопасности технологического процесса получения катализатора должны соответствовать ГОСТ 12.3.002-2014 (в действующей редакции).

Наименован	Агрегат	Плотно	Растворим	Возм	ожно ли	Температура	Предел	ы
ие вещества	ное	сть газа	ость в	воспл	аменени	самовоспламе	взрыва	емости
	состоян	по	воде, %	е ил	и взрыв	нения, °С	в % к	объему
	ие при	воздух	масс.	B-B	при		воздуха	ì,
	н. у.	У		возде	ействии		образон	вание с
							воздухо	ОМ
							взрыво	опасны
							х смесе	й
				Вод	Кислор		Нижн	Верхн
				ы	ода		ий	ий
Водород	газ	0,0695	незнач.	нет	да	510	4,0	75
			растворим					
Этонол	жидкос	1 580	во всех	HOT	що	165	4.0	14.0
Этанол	ТЬ	1,380	соотношен	Her	Да	403	4,0	14,0
			иях					
			растворим					
Этиленглико	жидкос		во всех	HOT		208	3.6	177
ЛЬ	ТЬ		соотношен	HUI		338	5,0	17,7
			иях					
			растворим					
Тетрагидроф	жидкос	2.5	во всех	HOT		221	2.0	11 0
уран	ТЬ	2,5	соотношен	HUI		521	2,0	11,0
			ИЯХ					

Таблица 9 – Пожаро-взрывоопасные и токсические свойства сырья

Раздел XI. Перечень производственных инструкций

1. Технологическая инструкция получения катализатора Ru-Fe₃O₄-SiO₂.

2. Инструкция по технике безопасности, пожарной безопасности, производственной санитарии при работе в химической лаборатории.

3. Инструкция по работе с взрывоопасными веществами.

4. План ликвидации аварии.

Раздел XII. Технико-экономические нормативы

Таблица 10 – Удельные нормы расхода сырья на производства катализатора Ru-Fe₃O₄-SiO₂ [6]

	NN	Содержание осн. в-ва	Ед-ца измер.	Удельные нормы	
Наименование сырья	стандартов ТУ, сорт			В техн. массе	В пересчете на 100 % осн. в-ва
Железа (III) нитрат	Sigma-Aldrich, Skin Corr. 1B; H314	усл. 100	г/г	0,316	0,316
Рутений (III) ацетилацетонат	Sigma-Aldrich	усл. 100	Γ/Γ	0,099	0,099
Мезопористый диоксид кремния	Sigma-Aldrich	усл. 100	Г/Г	0,396	0,396
Этанол	Aldrich, 95 %	усл. 100	г/г	1,249	1,249
Этиленгликоль	Aldrich, 99 %	усл. 100	Γ/Γ	4,220	4,220
Тетрагидрофуран	Sigma-Aldrich, ≥99.9 %	усл. 100	Γ/Γ	2,223	2,223
Водород газообразный чистый	ГОСТ Р 51673-2000	усл. 100	г/г	0,401	0,401
Азот газообразный чистый	ГОСТ 9293-74	усл. 100	Г/Г	0,3	0,3
Аргон газообразный чистый	ГОСТ 10157- 2016	усл. 100	Γ/Γ	5,316	5,316

Каталитическая система	Условия процесса	Выход целевых продуктов	Ссылка
5 % Ru/NbOPO ₄ -pH2 0.1 г	433.15 К, 4 МПа Н ₂ , 24 ч	69 %	[1]
5 % Ru/CCD-SO ₃ H 0.08 г	453.15 K, 4 МПа Н ₂ , 10 ч	63.8%	[2]
4.7 % Ni/W/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ 0.05 г	518 К, 6 МПа Н ₂ , 2 ч	17.3 %	[3]
0.9 % Pt/H-USY 0.25 г	443 К, без атмосферы H ₂ , 3 ч	65.6 %	[4]
0.4 % Ru/CNT 0.3 г	478.15 К, 5 МПа Н ₂ , 5 ч	60 %	[5]

Раздел XIII. Информационные материалы

Таблица 11 – Каталитические системы, используемые для конверсии целлюлозы

1. Jinxu Xi, Yu Zhang, Qineng Xia, Xiaohui Liu, Jiawen Ren, Guanzhong Lu, Yanqin Wang // Applied Catalysis A: General. – 2013. – V. 459. – P. 52-58. DOI.org/10.1016/j.apcata.2013.03.047.

2 Zengyong Li, Ying Liu, Chuanfu Liu, Shubin Wu, Weiqi Wei // Bioresource Technology. – 2019. – V. 274. – P. 190-197. DOI.org/10.1016/j.biortech.2018.11.089.

3 I.G. Baek et al. // Bioresource Technology. – 2012. – № 114. – P. 684–690687. DOI.org/10.1016/j.biortech.2012.03.059.

4 S. Ogo et al. // Fuel Processing Technology. – 2016. – № 141. – P. 123–129. DOI.org/10.1016/j.fuproc.2015.06.032.

5 L.S.Ribeiro et al. // Catalysis Today. – 2017. – № 279. – P. 244 – 251. DOI.org/10.1016/j.cattod.2016.05.028

6 Гидролитическое гидрирование целлюлозы в полиолы : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.04 / Макеева Ольга Юрьевна; [Место защиты: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева]. - Москва, 2013. - 169 с.

Разложение ацетилацетоната

1 Musić S. Formation of RuO_2 and Ru by thermal decomposition of ruthenium(III) - acetylacetonate / S. Musić, S. Popović, M. Maljković, et al. // Journal of Materials Science Letters. – 2002. – 21. – P. 1131–1134 DOI.org/10.1023/A:1016574920311

2 Mahfouz R. M. Kinetic studies for the non-isothermal decomposition of unirradiated and γ -irradiated ruthenium(III) acetylacetonate / R. M. Mahfouz, Sh. A. Al-Ahmari, I. Kh. Warad, S. I. Al-Resayes, M. R.H. Siddiqui, K. R. Raslan & A. M. Al-Otaibi // Radiation Effects and Defects in Solids. – 2009. – Nº 164:4. – P. 266-275. DOI: 10.1080/10420150701414272 Основные разработчики:

О.В. Манаенков

Научный руководитель, к.х.н., доцент

Декан химико-технологического факультета, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, д.т.н., профессор

Ю.Ю. Косивцов

Заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации, д.х.н., профессор

М.Г. Сульман

Зав. лабораторией «Катализатор» , д.х.н., профессор

В.Ю. Долуда

Аспирант кафедры биотехнологии, химии и стандартизации

Е.А. Раткевич

Приложение 2



Комиссия в составе:

г. Тверь

<u>Председателя:</u> Директор Миронов Е.А.

членов комиссии:

Начальник отдела Ермолаева Н.Н. Гл. бухгалтер Миронова Н.В.

провела на предприятии ООО «НПФ Химмедсервис» испытания пилотной установки производства рутений содержащих магнитных катализаторов, разработанных Раткевич Е.А., Манаенковым О.В., Сульманом М.Г., Долудой В.Ю. и др.

Результаты испытаний

В ходе испытаний пилотной установки были получены Ru-содержащие магнитные катализаторы на основе мезопористого диоксида кремния. Подложка катализатора синтезировалась путем смешивания раствора Fe(NO₃)₃ в этаноле с SiO₂, высушивания, добавления этиленгликоля и выдерживания в атмосфере аргона при высокой температуре. Катализаторы синтезировалась путем смешивания раствора ацетилацетоната рутения в тетрагидрофуране с подложкой, высушивания, добавления этиленгликоля и выдерживания в атмосфере аргона при высокой температуре с последующим восстановлением газообразным водородом. За один производственный цикл было получено до 1 кг катализатора.

Выводы и предложения

Комиссия считает, что пилотная установка является пригодной для производства рутений содержащих магнитных катализаторов.

Председатель комиссии:

Миронов Е.А. Члены комиссии: Ермолаева Н.Н. / / Миронова Н.В. /

173

Приложение 3

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной и

инновационной работе ТвГТУ

д.э.н., доцент А.А. Артемьев 2020г.

Лабораторный технологический регламент

На процесс гидрогенолиза целлюлозы

Тверь 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Раздел I.	Назначение установки	3		
Раздел II.	Характеристика конечной продукции производства	4		
Раздел III.	Химическая схема производства	6		
Раздел IV.	Технологическая схема производства и изложение	7		
технологического процесса				
Раздел V.	Аппаратурная схема производства и спецификация оборудования	9		
Раздел VI.	Характеристика сырья и материалов	11		
Раздел VII. Материальный баланс				
Раздел VIII	Переработка и обезвреживание отходов	14		
Раздел IX.	Контроль производства	15		
Раздел Х. производст	Техника безопасности, пожарная безопасность и венная санитария	16		
Раздел XI.	Перечень производственных инструкций	17		
Раздел XII.	Технико-экономические нормативы	18		
Раздел XIII	Информационные материалы	19		
Основные разработчики				

Раздел I. Назначение установки

Установка предназначена для поведения процесса гидрогенолиза целлюлозы в субкритической воде до гликолей [1].

177

Раздел II. Характеристика конечной продукции производства

Продуктами гидрогенолиза целлюлозы являются [1]:

 – этиленгликоль – прозрачная жидкость, слегка маслянистая консистенция, без запаха;

Систематическое наименование: этандиол-1,2.

Традиционное название: гликоль, этиленгликоль.

Химическая формула: С₂H₆O_{2.}

Структурная формула: но ОН

Молярная масса: 62,068 г/моль.

Температура плавления: - 12,7 °С.

Температура кипения: 197,6 °С.

– пропиленгликоль – бесцветная вязкая жидкость, слабый характерный запах.

Систематическое наименование: пропан-1,2-диол.

Традиционное название: пропиленгликоль, 1,2-пропандиол.

Химическая формула: С₃H₈O₂.

Структурная формула:

Молярная масса: 76,09 г/моль.

Температура плавления: -60 °С.

Температура кипения: 189 °С [1].

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 19710-83	Норма для ПГ
	для ЭГ	
Внешний вид	Прозрачная бесцветная	Прозрачная бесцветная
	жидкость	жидкость
Запах	Практически без запаха	Практически без запаха
рН	Слабощелочной	Нейтральный
Массовая доля основного вещества, %, не менее	99,5	99,5
Массовая доля воды, %, не более	0,1-0,5	0,2
Показатель преломления при 20 °С	1,431–1,432	1,432 - 1,433

Таблица 1 - Требования, предъявляемые к этиленгликолю и пропиленгликолю [1]

- водный раствор побочных продуктов гидрогенолиза целлюлозы: маннит, глюкоза, ксилит, глицерин, эритрит, 1,4-сорбитан, метанол, целлобиоза.

- водорастворимые олигомеры целлюлозы;
- газовая фаза.

Раздел III. Химическая схема производства

Процесс условно делится на два этапа: сначала проходит гидролиз целлюлозы до глюкозы, затем - гидрогенолиз глюкозы до этиленгликоля под давлением водорода и в присутствии магнитного катализатора с 5 %-ым содержанием рутения на основе диоксида кремния [1]. Также некоторое количество глюкозы изомеризуется в фруктозу, гидрогенолиз которой приводит к получению пропиленгликоля (рис.1).



Рисунок 1 – Схема гидрогенолиза целлюлозы



технологического процесса



Рисунок 2 – Технологическая схема процесса гидрогенолиза целлюлозы
Описание технологического процесса

В реактор периодического действия загружаются расчётные количества субстрата, катализатора и дистиллированной воды. Реактор трижды продувается 60 водородом под давлением атм. после чего включается нагрев И перемешивание, необходимое для предотвращения образования локальных зон перегрева и насыщения поверхности катализатора водородом. По достижении рабочей температуры (255 °C) обороты мешалки увеличиваются до 600 об/мин. Процесс гидрогенолиза проводится в течение 50 минут с контролем температуры и давления водорода в реакторе. По окончании процесса реактор охлаждается, а катализатор отделяется от реакционной массы с помощью неодимового магнита. Катализатор направляется в следующий цикл. В данных условиях конверсия субстрата составляет 100 %. Водный раствор ЭГ и ПГ из жидкой фазы катализата отделяется методом перегонки.

Раздел V. Аппаратурная схема производства и спецификация оборудования

Расположение аппаратуры экспериментального испытательного стенда представлено в виде общей схемы на рисунке 3 [1].



Рисунок 3 – Лабораторная установка для процесса гидрогенолиза целлюлозы [1]

Подготовка эксперимента включает следующие стадии:

1. Загрузка в реактор навесок микрокристаллической целлюлозы, катализатора и дистиллированной воды.

2. Сборка реактора.

3. Подсоединение канала с водородом.

4. Продувка водородом под давлением 60 атм (трижды).

5. Подготовка процесса: установка температуры проведения процесса, начального давления водорода и скорости пропеллерной мешалки (≈ 100 об/мин).

6. Включение нагрева.

7. Повышение оборотов пропеллерной мешалки до нужного значения после достижения заданной температуры.

8. Регистрация с помощью секундомера начала процесса.

9. Завершение процесса, охлаждение реактора до комнатной температуры.

10. Отделение катализатора внешним магнитным полем.

11. Отделение этиленгликоля и пропиленгликоля [1].

N⁰	Наименование	Количество	Материал рабочей зоны	Техническая характеристика
1	Реактор высокого давления PARR 4583 (Parr Instrument, CША)	1	нержавеющая сталь	Емкость 3,75 л
2	Баллон с водородом	1	сталь	Объем 40 или 50 л
3	Фильтр обеззоленный ФС	1	бумага	Диаметр фильтра 110 мм
4	Стеклянная воронка	1	стекло	Верхний диаметр 70 мм
5	Пробоотборник	1	стекло	Емкость 5000 мл
6	Весы лабораторные	1	_	Точность 0,01 г
7	Объемный дозатор	1	стекло	Емкость 50 мл
8	Неодимовый магнит	2	сплав неодим- железо-бор	5 см х 3 см х 1 см

Раздел V.I Характеристика сырья и материалов

Наименование сырья	Обозначение НТД	Сорт или артикул	Массовая доля осн. вещества, %	Примечание
Вода дистиллированная	ГОСТ-2458- 02	_	Усл. 100	
Катализатор 5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	_	_	Усл. 100	
Целлюлоза микрокристаллическая (фракция с размером частиц < 45 мкм)	ГОСТ-975-88, чда	_	Усл. 100	Степень кристалличности 75 – 80 %
Водород газообразный чистый	ГОСТ 6709- 72, 99,8 %	высший сорт	Усл. 100	

Таблица 3 –	Характеристика	сырья и	материалов
-------------	----------------	---------	------------

Раздел VII. Материальный баланс

Таблица 4.1 – Расчет материального баланса на стадии гидрогенолиза целлюлозы [1]

Израсходовано		Получено		
Наниорание стрга	Значение,	Наименование конечного продукта,	Значение,	
Паименование сырвя	Г	отходов	Г	
1.Вода дистиллированная	3000,00	1.Вода дистиллированная	3000,00	
2.Катализатор 5 % Ru-Fe ₃ O ₄ - SiO ₂ 7,00		2 Катализатор 5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	7 00	
			,,	
3. Микрокристаллическая	30.00	3.Негилролизованная целлюлоза	0.00	
целлюлоза			-,	
4. Водород	1,00	4. Пропиленгликоль	6,90	
		5. Этиленгликоль	3,60	
		6. Второстепенные продукты конверсии		
		и побочные продукты конверсии		
		7. Потери водорода	0,80	
Итого:	3038,00	Итого:	3038,00	

Израсходовано		Получено		
Наименование сырья	Значение, г	Наименование конечного	Значение, г	
		продукта, отходов		
1 Вода дистиллированная	3000,00	1 Вода дистиллированная	3100,00	
		всего		
2 Катализатор 5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -	7,00	2 Катализатор 5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -	6,90	
SiO ₂		SiO ₂		
3 Негидролизованная целлюлоза	0,00	3 Негидролизованная	0,00	
		целлюлоза		
4 Пропиленгликоль	6,90	4 Пропиленгликоль	6,80	
5 Этиленгликоль	3,60	5 Этиленгликоль	3,50	
6 Второстепенные продукты	19,70	6 Второстепенные продукты	19,00	
конверсии		конверсии		
7 Вода дистиллированная для	100,00	7 Потери	1,00	
промывки катализатора				
		7.1 Катализатора	0,10	
		7.2 Негидролизованной	0,00	
		целлюлозы		
		7.3 Пропиленгликоля	0,10	
		7.4 Этиленгликоля	0,10	
		7.5 Второстепенных	0,70	
		продуктов конверсии		
Итого:	3137,20	Итого:	3137,20	

Таблица 4.2 – Расчет материального баланса на стадии отделения катализатора [1]

Раздел VIII. Переработка и обезвреживание отходов

В результате процесса конверсии целлюлозы образуются три фазы отходов:

1) твердая фаза – отработавший катализатор Ru-Fe₃O₄-SiO₂, который подлежит переработке с целью извлечению рутения (аффинаж);

2) газообразная фаза – водород с примесью алканов, который может быть очищен путем отделения алканов молекулярными ситами и отправляен на процесс или продажу. Отделенные газы могут быть направлены на сжигание для частичной компенсации тепла;

3) жидкая среда – раствор полиолов (глицерин, следовые количества сорбита, маннита, 1,4-сорбитана, ксилита, эритрита), который может быть подвергнут каталитическому жидкофазному риформингу.

Наименование	Наименование	Контрольный	Регламент	Методы и	Кто проводит
места	объекта	параметр	ируемый	средства	и в каком
измерения	контроля		норматив	контроля	документе
параметра или			(размерно		регистрирует
отбора проб			сть)		результаты
Приготовлен	взвешивание	масса	грамм	Весы	Лаборант в
ие смеси	катализатора и			электронн	журнале
	микрокристалл			ые	
	ической			лабораторн	
	целлюлозы			ые	
	измерение	объем	МЛ	Пипетка	Лаборант в
	объема воды				журнале
Стадия	отсчет времени	время	МИН	Секундоме	Лаборант в
проведения		проведения		р	журнале
процесса	реактор	давление	атм	Манометр	Лаборант в
	высокого	водорода			журнале
	давления	температура	°C	Блок	Лаборант в
				управления	журнале
		обороты	мин ⁻¹	Блок	Лаборант в
		мешалки		управления	журнале
Отбор пробы	Жидкая фаза	Концентраци	г/л	ВЭЖХ	Лаборант в
жидкой фазы		и ЭГ, ПГ и			журнале
		продуктов			
		реакции			
Отбор пробы	Газовая фаза	Концентраци	мг/л	ΓХ	Лаборант в
газовой фазы		И			журнале
		газообразных			
		продуктов			
		реакции			

Таблица 5 –	Перечень	важнейших	контрольных	точек п	роизводства

Раздел X. Техника безопасности, пожарная безопасность и производственная санитария

1. Работы с макетом разрешается выполнять только специалистом по монтажу, имеющему на это допуск ответственного предприятия.

2. Электротехнические работы разрешается выполнять только специалистам-электрикам, уполномоченным на выполнение этих работ.

3. В лаборатории запрещено курение, наличие открытого огня и искрообразования.

4. Процесс гидрогенолиза целлюлозы связан с применением взрывчатого газа – водорода (таблица 9).

5. Безопасность проведения процесса должна обеспечиваться соблюдением правил и инструкций по технике безопасности и производственной санитарии, герметизацией оборудования, выполнением всех требований технологического регламента.

							Предел	Ы
Наименова ние вещества	Агрегат ное состоян ие при н. у.	Плотно сть газа по воздуху	Растворим ость в воде, % масс.	Возможн воспламе е или взр в при воздейсти на него	о ли нени ыв в- зии	Температура, самовоспламен ения, °С	взрывае в % к об воздуха образов воздухо взрывоо х смесе	емости бъему а, зание с ом опасны й
				Кислор	Вод		Нижн	Верхн
				ода	Ы		ий	ий
Водород	газ	0,0695	незнач.	да	нет	510	4,0	75

Таблица 6 – Перечень взрыво- и пожароопасных веществ

- 1. Технологическая инструкция по гидрогенолизу целлюлозы.
- 2. Инструкция по эксплуатации сосудов и аппаратов высокого давления.
- 3. Инструкция по эксплуатации трубопроводов высокого давления.
- 4. Инструкция по работе с взрывоопасными газами.
- 5. Инструкция по транспортировке баллонов со сжатыми газами.

6. Инструкция по технике безопасности, пожарной безопасности, производственной санитарии при работе в химической лаборатории.

7. Настоящий регламент.

Раздел XII. Технико-экономические нормативы

Технико-экономическая оценка эффективности проведения процесса гидрогенолиза целлюлозы определялась по суммарному выходу этилен- и пропиленгликоля.

Таблица 7 – Технико-экономические нор	мативы
---------------------------------------	--------

N⁰	Havania aunia	Полученный в процессе	Выход в % от
п/п	Исходное сырье	производства продукт	теории
1	Целлюлоза		
1	микрокристаллическая		
2	Вода дистиллированная	Этилен- и пропиленгликоль	40,0
2	Катализатор 5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -		
3	SiO ₂		
1	1		

Раздел XIII. Информационные материалы

1. Гидролитическое гидрирование целлюлозы в полиолы : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.04 / Макеева Ольга Юрьевна; [Место защиты: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева]. - Москва, 2013. - 169 с.

2. Murzin D. Catalysis in biomass processing / D. Murzin, I. Simakova // Catal. Ind. – 2011. – V. 3. – № 3. – P. 218-249. DOI: 10.1134/S207005041103007X.

3. Zheng M. Selectivity control for cellulose to diols: dancing on eggs / M. Zheng, J. Pang, R. Sun, A. Wang, T. Zhang // ACS Catal. – 2017. – V. 7. – P. 1939-1954. DOI: 10.1021/acscatal.6b03469.

4. Rinaldi R. Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization / R. Rinaldi // RSC Publishing. – 2014. – 310 p.

5. Sun J. Selective hydrogenolysis of biomass-derived xylitol to ethylene glycol and propylene glycol on supported Ru catalysts / J. Sun, H. Liu // Green Chem. – 2011. – V. 13. – P. 135-142. DOI: 10.1039/C0GC00571A.

6. Ribeiro L.S. Insights into the effect of the catalytic functions on selective production of ethylene glycol from lignocellulosic biomass over carbon supported ruthenium and tungsten catalysts / L.S. Ribeiro, J.J.M. Orfao, M.F.R. Pereira // Biores. Technol. – 2018. – V. 263. – P. 402-409. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.05.034.

7. Zhang J. Direct conversion of cellulose into sorbitol over a magnetic catalyst in an extremely low concentration acid system / J. Zhang, S. Wu, Y. Liu // Energy Fuels. – 2014. – V. 28. – P. 4242-4246. DOI: 10.1021/ef500031w.

Основные разработчики:

О.В. Манаенков

Научный руководитель, к.х.н., доцент

Декан химико-технологического факультета, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, д.т.н., профессор

Ю.Ю. Косивцов

Заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации, д.х.н., профессор

М.Г. Сульман

Зав. лабораторией «Катализатор» , д.х.н., профессор

В.Ю. Долуда

Аспирант кафедры биотехнологии, химии и стандартизации

Е.А. Раткевич

Приложение 4

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной и инновационной работе ТвГТУ



Лабораторный технологический регламент

На процесс гидролитического гидрирования инулина

Тверь 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Раздел I.	Назначение установки	3			
Раздел II.	Характеристика конечной продукции производства	4			
Раздел III.	Химическая схема производства	5			
Раздел IV.	Технологическая схема производства и изложение	6			
технологич	еского процесса				
Раздел V.	Аппаратурная схема производства и спецификация оборудования	8			
Раздел VI.	Характеристика сырья и материалов	10			
Раздел VII. Материальный баланс					
Раздел VIII	Переработка и обезвреживание отходов	12			
Раздел IX.	Контроль производства	13			
Раздел Х.	Техника безопасности, пожарная безопасность и	14			
производст	венная санитария				
Раздел XI.	Перечень производственных инструкций	15			
Раздел XII.	Технико-экономические нормативы	16			
Раздел XIII	Информационные материалы	17			
Основные	разработчики	18			

Раздел I. Назначение установки

Установка предназначена для проведения процесса гидролитического гидрирования инулина до маннита [1].

Раздел II. Характеристика конечной продукции производства

Продуктом гидролитического гидрирования инулина являются:

 маннит – белый кристаллический порошок без запаха со сладким вкусом, хорошо растворим в воде [1].

197

Систематическое наименование: 1,2,3,4,5,6-гексангексол.

Химическая формула: С₆Н₁₄О_{6.}



Структурная формула:

Молярная масса: 182,17 г/моль.

Температура плавления: 165-170 °С.

Температура кипения: 295 °С.

Хранение: в сухом, защищенном от света месте.

Таблица 1 - Требования, предъявляемые к манниту

Наименование показателя	Норма по ГОСТ Р 53904-2010
	1
Внешний вид	Белый кристаллический порошок
	··· · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Запах	Без запаха
Вкус	Сладкий
Массовая доля основного вещества, %, не	
	98
менее	

– водный раствор побочных продуктов гидролитического гидрирования инулина: сорбит, глицерин, пропиленгликоль;

- следовые количества полиолов с разным числом атомов углерода;

– газовая фаза.

Раздел III. Химическая схема производства

Процесс условно делится на два этапа: сначала проходит гидролиз инулина до фруктозы и небольшого количества глюкозы, затем – гидрирование фруктозы до маннита под давлением водорода и в присутствии магнитного катализатора с 5 %-ым содержанием рутения на основе диоксида кремния. Также некоторое количество фруктозы изомеризуется в глюкозу, гидрирование которой приводит к получению сорбита (рис.1).



Рисунок 1 – Схема гидролитического гидрирования инулина

Раздел IV. Технологическая схема производства и изложение

технологического процесса



Рисунок 2 – Технологическая схема процесса

гидролитического гидрирования инулина

Описание технологического процесса

В реактор периодического действия загружаются расчётные количества субстрата, катализатора и дистиллированной воды. Реактор трижды продувается водородом давлением 60 атм. после чего включается под нагрев И перемешивание, необходимое для предотвращения образования локальных зон перегрева и насыщения поверхности катализатора водородом. По достижении рабочей температуры (150 °C) обороты мешалки увеличиваются до 600 об/мин. Процесс гидролитического гидрирования ведется в течение 45 минут с контролем температуры и давления водорода в реакторе. По окончании процесса реактор охлаждается, а катализатор отделяется от реакционной массы с помощью неодимового магнита. Катализатор направляется в следующий цикл. В данных условиях конверсия инулина составляет 100 %. Водный раствор продуктов реакции пропускается через колонку, заполненную кальциевой солью катионообменной смолы сульфированной полистирольной для отделения маннита. Маннит подвергается лиофильной сушке. Водный раствор остальных продуктов (сорбит, глицерин, пропиленгликоль) реакции отправляется на дальнейшую переработку.

Раздел V. Аппаратурная схема производства и спецификация оборудования

Расположение аппаратуры экспериментального испытательного стенда представлено в виде общей схемы на рисунке 3.



Рисунок 3 – Лабораторная установка для процесса

гидролитического гидрирования инулина

Подготовка эксперимента включает следующие стадии:

1 Загрузка в реактор навесок инулина, катализатора и дистиллированной воды.

2 Сборка реактора.

3 Подсоединение канала с водородом.

4 Продувка водородом под давлением 60 атм (трижды).

5 Подготовка процесса: установка температуры проведения процесса, начального давления водорода и скорости пропеллерной мешалки (≈ 100 об/мин).

6 Включение нагрева.

7 Повышение оборотов пропеллерной мешалки до нужного значения после достижения заданной температуры.

8 Регистрация начала процесса с помощью секундомера.

9 Завершение процесса, охлаждение реактора до комнатной температуры.

10 Отделение катализатора внешним магнитным полем.

11 Отделение раствора маннита на колонке.

12 Упаривание раствора маннита и кристализация маннита.

N⁰	Наименование	Количес	Материал рабочей	Техническая
		тво	зоны	характеристика
1	Реактор высокого давления PARR 4583 (Parr Instrument, США)	1	нержавеющая сталь	Емкость 3,75 л
2	Баллон с водородом	1	сталь	Объем 40 или 50 л
3	Фильтр обеззоленный ФС	2	бумага	Диаметр фильтра 110 мм
4	Стеклянная воронка	1	стекло	Верхний диаметр 70 мм
5	Химический емкостной реактор с мешалкой и обогревом	1	нержавеющая сталь	Емкость 3,75 л
6	Колонка ионообменная	1	катионит	Длина 300 мм
7	Пробоотборник	1	стекло	Емкость 5000 мл
8	Весы лабораторные	1	—	Точность 0,01 г
9	Объемный дозатор	1	стекло	Емкость 50 мл
10	Неодимовый магнит	2	сплав неодим- железо-бор	5 см х 3 см х 1 см

Таблица 2 – Спецификация оборудования [1]

Наименование сырья	Обозначение НТД	Сорт или артикул	Массовая доля осн. вещества, %	Примечание
Вода дистиллированная	ГОСТ-2458-02	_	Усл. 100	
Катализатор 5 % Ru- Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	_	_	Усл. 100	
Инулин из цикория		_	Усл. 100	99 % Sigma- Aldrich, CIIIA
Водород газообразный чистый	ГОСТ 6709-72, 99,8 %	высший сорт	Усл. 100	

Таблица 3 – Характеристика сырья и материалов [1]

Раздел VII. Материальный баланс

Таблица 4.1 – Расчет материального баланса на стадии гидролитического гидрирования инулина [1]

Израсходовано		Получено			
Наименование сырья	Значение, г	Наименование конечного продукта, отходов	Значение, г		
1. Вода дистиллированная	3000,00	1.Вода дистиллированная	3000,00		
2. Катализатор 5 % Ru-Fe ₃ O ₄ - SiO ₂	7,00	2.Катализатор 5 % Ru-Fe ₃ O ₄ - SiO ₂	7,00		
3. Инулин	30,00	3.Негидролизованный инулин	0,00		
4. Водород	1,00	4. Маннит	13,30		
		5. Второстепенные продукты конверсии	17,00		
		6 Потери водорода	0,70		
Итого:	3038,00	Итого:	3038,00		
 3. Инулин 4. Водород Итого: 	30,00 1,00 3038,00	 3.Негидролизованный инулин 4. Маннит 5. Второстепенные продукты конверсии 6 Потери водорода Итого: 	0,00 13,30 17,00 0,70 3038,0		

Таблица 4.2 – Расчет материального баланса на стадии отделения катализатора [1]

Израсходовано		Получено			
Наименование сырья	Значение, г	Наименование конечного продукта, отходов	Значение, г		
1 Вода дистиллированная	3000,00	1 Вода дистиллированная всего	3100,00		
2 Катализатор 5 % Ru-Fe ₃ O ₄ - SiO ₂	7,00	2 Катализатор 5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	6,90		
3 Негидролизованный инулин	0,00	3 Негидролизованный инулин	0,00		
4. Маннит	13,30	4. Маннит	13,00		
5. Второстепенные продукты конверсии	17,00	5. Второстепенные продукты конверсии	12,00		
6 Вода дистиллированная для промывки катализатора	100,00	7 Потери	6,10		
		7.1 Катализатора	0,10		
		7.2 Негидролизованного инулина	0,00		
		7.3 Маннита	0,30		
		7.4 Второстепенных продуктов конверсии	5,70		
Итого:	3138,00	Итого:	3138,00		

Раздел VIII. Переработка и обезвреживание отходов

В результате процесса конверсии инулина образуются три фазы отходов:

1) твердая фаза – отработавший катализатор Ru-Fe₃O₄-SiO₂, который подлежит переработке с целью извлечению рутения (аффинаж);

2) газообразная фаза – водород с примесью алканов, который может быть очищен путем отделения алканов молекулярными ситами и отправляен на процесс или продажу. Отделенные газы могут быть направлены на сжигание для частичной компенсации тепла;

3) жидкая среда – раствор полиолов (включая сорбит, глицерин, этиленгликоль, пропиленгликоль), который может быть подвергнут каталитическому жидкофазному риформингу.

Раздел IX. Контроль производства

Наименование	Наименование	Контрольный	Регламент	Методы и	Кто проводит
места	объекта	параметр	ируемый	средства	и в каком
измерения	контроля		норматив	контроля	документе
параметра или			(размерно		регистрирует
отбора проб			сть)		результаты
Приготовлен	взвешивание	масса	грамм	Весы	Лаборант в
ие смеси	катализатора и			электронн	журнале
	микрокристалл			ые	
	ической			лабораторн	
	целлюлозы			ые	
	измерение	объем	МЛ	Пипетка	Лаборант в
	объема воды				журнале
Стадия	отсчет времени	время	МИН	Секундоме	Лаборант в
проведения		проведения		р	журнале
процесса	реактор	давление	атм	Манометр	Лаборант в
	высокого	водорода			журнале
	давления	температура	°C	Блок	Лаборант в
				управления	журнале
		обороты	мин-1	Блок	Лаборант в
		мешалки		управления	журнале
Отбор пробы	Жидкая фаза	Концентраци	г/л	ВЭЖХ	Лаборант в
жидкой фазы		и маннита и			журнале
		побочных			
		продуктов			
		реакции			
Отбор пробы	Газовая фаза	Концентраци	мг/л	ГХ	Лаборант в
газовой фазы		И			журнале
		газообразных			
		продуктов			
		реакции			

Таблица 5	Пепецеці	раучиейших	KOUTDOIL ULIV	TOUER HOORSPORTERS
Таблица 5 –	перечень	важисищих	коптрольных	точек производства

Раздел X. Техника безопасности, пожарная безопасность и производственная санитария

1 Работы с макетом разрешается выполнять только специалистом по монтажу, имеющему на это допуск ответственного предприятия.

2 Электротехнические работы разрешается выполнять только специалистамэлектрикам, уполномоченным на выполнение этих работ.

3 В лаборатории запрещено курение, наличие открытого огня и искрообразования.

4 Процесс гидролитического гидрирования инулина связан с применением взрывчатого газа – водорода (таблица 9).

5 Безопасность проведения процесса должна обеспечиваться соблюдением правил и инструкций по технике безопасности и производственной санитарии, герметизацией оборудования, выполнением всех требований технологического регламента.

							Предел	Ы
				Возможн	о ли		взрывае	емости
				воспламе	нени		в % к о	бъему
Наименора	Arperar	Плотно	Растворим	е или взр	ЫВ В -	Тампаратура	воздуха	l,
Паимснова	HUC	сть газа	ость в	в при воздействии на него		самовоспламен ения, °С	образование с	
пис	ие при	по	воде, %				воздухом	
вещества	ис при	воздуху	масс.				взрыво	опасны
	п. у.						х смесе	Й
				Кислор	Вод		Нижн	Верхн
				ода	Ы		ий	ий
Водород	газ	0,0695	незнач.	да	нет	510	4,0	75

Таблица 6 – Перечень взрыво- и пожароопасных веществ

Раздел XI. Перечень производственных инструкций

1 Технологическая инструкция по гидролитическому гидрированию инулина.

2 Инструкция по эксплуатации сосудов и аппаратов высокого давления.

3 Инструкция по эксплуатации трубопроводов высокого давления.

4 Инструкция по работе с взрывоопасными газами.

5 Инструкция по транспортировке баллонов со сжатыми газами.

6 Инструкция по технике безопасности, пожарной безопасности, производственной санитарии при работе в химической лаборатории.

7 Настоящий регламент.

Раздел XII. Технико-экономические нормативы

Технико-экономическая оценка эффективности проведения процесса гидролитического гидрирования инулина определялась по выходу маннита.

Таблица 7 – Технико-экономические нормативы

№ п/п		Полученный в процессе	Выход в % от
J1≌ 11/11	исходное сырые	производства продукт	теории
1	Инулин		
2	Вода дистиллированная	Маннит	44,3
3	Катализатор 5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂		

Раздел XIII. Информационные материалы

1. Гидролитическое гидрирование целлюлозы в полиолы : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.04 / Макеева Ольга Юрьевна; [Место защиты: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева]. - Москва, 2013. - 169 с.

2. Heinen A.W. The combined hydrolysis and hydrogenation of inulin catalyzed by bifunctional Ru/C / A.W. Heinen, J.A. Peters, H. van Bekkum // Carbohydrate Research. – 2001. – № 330. – P. 381–390.

3. Lawson P. Mannitol / Lawson P. // Blackwell Publishing Ltd. – 2007. – P. 219–225.

4. Ohrem H.L. Why is mannitol becoming more and more popular as a pharmaceutical excipient in solid dosage forms? / H.L. Ohrem, E. Schornick, A. Kalivoda, R. Ognibene // Pharmaceutical Development Technologies. – 2014. – N_{2} 19(3). – P. 257–262.

5. Manaenkov O. Ru-containing magnetically recoverable catalysts: a sustainable pathway from cellulose to ethylene and propylene glycols / O. Manaenkov, J. Mann, O. Kislitza, Y. Losovyj, B. Stein, D. Morgan, M. Pink, O. Lependina, Z. Shifrina, V. Matveeva, E. Sulman, L. Bronstein // ACS Applied Material Interfaces. – 2016. – № 8. – P. 21285-21293.

6. Rinaldi R. Catalytic hydrogenation for biomass valorization / Rinaldi R. // RSC Publishing. Cambridge, GB. – 2014. – 304 p.

7. Wang D. Fast-growing field of magnetically recyclable nanocatalysts /
D. Wang, D. Astruc // Chemical Reviews. - 2014. - № 114(14). - P. 6949–6985.

Основные разработчики:

О.В. Манаенков

Научный руководитель, к.х.н., доцент

Декан химико-технологического факультета, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, д.т.н., профессор

01

Ю.Ю. Косивцов

Заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации, д.х.н., профессор

М.Г. Сульман

Зав. лабораторией «Катализатор» , д.х.н., профессор

В.Ю. Долуда

Аспирант кафедры биотехнологии, химии и стандартизации

Е.А. Раткевич