

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*



Манаенков Олег Викторович

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ  
СИНТЕЗА ПЛАТФОРМЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ  
ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ**

1.4.14. Кинетика и катализ

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
**на соискание учёной степени**  
**доктора химических наук**

Научный консультант:  
д.х.н., проф. М.Г. Сульман

Тверь – 2025

# СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Список сокращений .....	9
Введение .....	10
1 Гидролитическое гидрирование и гидрогенолиз растительных полисахаридов .....	23
1.1 Гидролитическое гидрирование и гидрогенолиз целлюлозы ...	23
1.1.1 Структура и свойства целлюлозы .....	23
1.1.2 Целлюлоза как сырьё для производства химикатов и топлива .....	26
1.1.3 Гидролитическая деструкция целлюлозы .....	30
1.1.3.1 Ферментативный гидролиз целлюлозы .....	30
1.1.3.2 Кислотный гидролиз целлюлозы .....	33
1.1.3.3 Гидролиз целлюлозы в суб- и сверхкритической воде	38
1.1.4 Гидролитическое гидрирование целлюлозы .....	47
1.1.4.1 Гидролитическое гидрирование целлюлозы с использованием минеральных кислот .....	47
1.1.4.2 Гидролитическое гидрирование целлюлозы с использованием гетерополикислот и твёрдых кислотных катализаторов .....	51
1.1.4.3 Гидролитическое гидрирование целлюлозы с использованием ионных жидкостей .....	54
1.1.4.4 Гидролитическое гидрирование целлюлозы в субкритической воде .....	59
1.1.5 Гидрогенолиз целлюлозы .....	73
1.2 Гидролитическое гидрирование и гидрогенолиз инулина .....	80
1.2.1 Структура и свойства инулина .....	80
1.2.2 Инулин как сырьё для производства химикатов и топлива	82
1.2.3 Гидролитическое гидрирование и гидрогенолиз инулина в	

субкритической воде .....	83
1.3 Выводы .....	89
2 Каталитические системы на основе сверхсшитого полистирола для процесса гидролитического гидрирования целлюлозы .....	92
2.1 Свойства и строение сверхсшитого полистирола (СПС) .....	92
2.2 Разработка методики синтеза Ru-содержащих катализаторов на основе СПС и его функционализированных аналогов .....	97
2.2.1 Материалы и оборудование .....	97
2.2.1.1 Материалы .....	97
2.2.1.2 Оборудование .....	98
2.2.2 Методика синтеза катализаторов .....	99
2.3 Физико-химические исследования СПС и катализаторов на его основе .....	108
2.3.1 Методы исследования и используемое оборудование .....	108
2.3.1.1 Низкотемпературная адсорбция азота .....	108
2.3.1.2 Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) .....	111
2.3.1.3 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) .	111
2.3.1.4 Рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) ...	112
2.3.1.5 Инфракрасная Фурье-спектроскопия .....	113
2.3.2 Результаты физико-химических исследований СПС и катализаторов на его основе .....	113
2.3.2.1 Результаты низкотемпературной адсорбции азота ....	113
2.3.2.2 Результаты рентгенофлуоресцентного анализа .....	123
2.3.2.3 Результаты просвечивающей электронной микроскопии .....	124
2.3.2.4 Результаты рентгенофотоэлектронной спектроскопии	127
2.3.2.5 Результаты инфракрасной Фурье-спектроскопии ....	135
2.4 Исследование процесса гидролитического гидрирования целлюлозы с использованием Ru-содержащих катализаторов на	

основе СПС .....	141
2.4.1 Материалы и оборудование .....	141
2.4.1.1 Материалы .....	141
2.4.1.2 Оборудование .....	142
2.4.2 Методика гидролитического гидрирования целлюлозы ...	144
2.4.3 Результаты исследования влияния условий реакции гидролитического гидрирования целлюлозы на конверсию, селективность и выход основных продуктов .....	146
2.4.3.1 Влияние химического строения и состава катализаторов .....	146
2.4.3.2 Влияние температуры на процесс гидролитического гидрирования целлюлозы .....	148
2.4.3.3 Влияние времени на процесс гидролитического гидрирования целлюлозы .....	159
2.4.3.4 Влияние парциального давления водорода на процесс гидролитического гидрирования целлюлозы .....	165
2.4.3.5 Влияние на соотношения субстрат/катализатор на процесс гидролитического гидрирования целлюлозы .....	173
2.4.3.6 Влияние на процесс гидролитического гидрирования целлюлозы объёма реактора .....	174
2.4.3.7 Оценка вымывания активной фазы катализаторов в процессе конверсии целлюлозы .....	176
2.4.4 Оптимальные условия процесса гидролитического гидрирования целлюлозы .....	179
2.5 Математическое моделирование процесса гидролитического гидрирования целлюлозы .....	179
3 Магнитноотделяемые каталитические системы для процесса гидрогенолиза целлюлозы .....	186
3.1 Магнитноотделяемые катализаторы в химической технологии	186

3.2 Магнитноотделяемые катализаторы в переработке биомассы ..	189
3.3 Разработка методики синтеза Ru-содержащих магнитноотделяемых катализаторов .....	200
3.3.1 Материалы и оборудование .....	200
3.3.2 Методика синтеза Ru-содержащих магнитноотделяемых катализаторов на основе мезопористого диоксида кремния .....	202
3.3.3 Методика синтеза Ru-содержащих магнитноотделяемых катализаторов на основе свёрнутого полистирола .....	204
3.4 Физико-химические исследования магнитноотделяемых катализаторов .....	207
3.4.1 Результаты исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) .....	207
3.4.2 Результаты исследований методом порошковой рентгеновской дифракции (XRD) .....	214
3.4.3 Результаты исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) .....	217
3.4.4 Результаты исследований магнитных свойств катализаторов .....	221
3.4.5 Результаты исследований магнитноотделяемых катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота .....	225
3.5 Исследование процесса гидрогенолиза целлюлозы с использованием Ru-содержащих магнитноотделяемых катализаторов	231
3.5.1 Материалы и оборудование .....	231
3.5.1.1 Материалы .....	231
3.5.1.2 Оборудование .....	231
3.5.2 Методика гидрогенолиза целлюлозы с использованием Ru-содержащих магнитноотделяемых катализаторов .....	232
3.5.3 Результаты исследования влияния условий реакции	

гидрогенолиза целлюлозы на конверсию, селективность и выход основных продуктов .....	234
3.5.3.1 Влияние температуры .....	235
3.5.3.2 Влияние парциального давления водорода .....	237
3.5.3.3 Влияние времени реакции .....	238
3.5.3.4 Влияние режима перемешивания .....	239
3.5.3.5 Влияние соотношения Ru/целлюлоза и процентного содержания рутения .....	240
3.5.3.6 Влияние сокатализаторов .....	243
3.5.3.7 Влияние оксида железа (магнетита) .....	245
3.5.3.8 Исследование стабильности магнитных катализаторов при кратном использовании .....	247
3.5.4 Гидрогенолиз целлюлозы с использованием Ru- содержащего магнитноотделяемого катализатора на основе СПС ....	249
3.6 Математическое моделирование процесса гидрогенолиза целлюлозы до гликолей в присутствии магнитных катализаторов ...	251
4 Магнитноотделяемые каталитические системы для процесса гидролитического гидрирования инулина .....	255
4.1 Влияние температуры на процесс гидролитического гидрирования инулина .....	255
4.2 Влияние времени реакции на процесс гидролитического гидрирования инулина .....	256
4.3 Влияние парциального давления водорода на процесс гидролитического гидрирования инулина .....	257
4.4 Влияние соотношения Ru/инулин на процесс гидролитического гидрирования инулина .....	258
4.5 Исследование стабильности катализатора в реакции гидролитического гидрирования инулина .....	259
4.6 Математическое моделирование процесса гидролитического	

гидрирования инулина до маннита в присутствии магнитного катализатора .....	260
4.7 Гидролитическое гидрирование инулина до маннита с использованием Ru-содержащего магнитноотделяемого катализатора на основе СПС .....	263
5 Гидролитическое окисление целлобиозы до глюконовой и глюкаровой кислот .....	265
5.1 Глюконовая кислота .....	265
5.1.1 Строение и свойства глюконовой кислоты .....	265
5.1.2 Синтез глюконовой кислоты .....	267
5.2 Глюкаровая кислота .....	280
5.2.1 Строение, свойства и применение глюкаровой кислоты ...	280
5.2.2 Синтез глюкаровой кислоты .....	284
5.3 Выводы .....	294
5.4 Синтез и характеристика полимерных катализаторов на основе благородных металлов .....	295
5.4.1 Материалы и оборудование для синтеза катализаторов ...	296
5.4.1.1 Материалы .....	296
5.4.1.2 Оборудование .....	297
5.4.2 Методики синтеза катализаторов М/СПС MN270 (М = Pt, Au, Pd, Ru) .....	297
5.4.3 Результаты физико-химических исследований синтезированных катализаторов .....	298
5.4.3.1 Результаты исследования катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота .....	298
5.4.3.2 Результаты рентгенофлуоресцентного анализа катализаторов .....	300
5.4.3.3 Результаты исследования катализаторов методом электронной микроскопии .....	301

5.4.3.4 Результаты исследования катализаторов методом температурно-программируемой десорбции водорода ....	303
5.5 Исследование процесса гидролитического окисления целлобиозы с использованием катализаторов М/СПС MN270 (М = Pt, Au, Pd, Ru) .....	304
5.5.1 Методики экспериментов, расчётов и анализа .....	304
5.5.2 Тестирование синтезированных катализаторов в реакции гидролитического окисления целлобиозы .....	307
5.5.3 Оптимизация условий реакции гидролитического окисления целлобиозы .....	309
5.5.4 Оценка стабильности катализатора 3 % Pt/СПС MN270 при кратном использовании .....	311
5.5.5 Математическое моделирование процесса гидролитического окисления целлобиозы до глюконовой и глюконовой кислот в присутствии катализатора 3 % Pt/СПС MN270	313
Заключение .....	319
Список литературных источников .....	322
Приложение А .....	367
Приложение Б .....	369
Приложение В .....	370
Приложение Г .....	372
Приложение Д .....	374
Приложение Е .....	375
Приложение Ж .....	377



## Список сокращений

СП – степень полимеризации

СК – степень кристалличности

ТБО – твёрдые бытовые отходы

ЭГ – этиленгликоль

ПГ – пропиленгликоль

ПАВ – поверхностно-активное вещество

МКЦ – микрокристаллическая целлюлоза

ГПК – гетерополикислота

СубКВ – субкритическая вода

СКВ – сверхкритическая вода

ИЖ – ионная жидкость

5-ГМФ – 5-гидроксиметилфурфурол

ППМ – пористые полимерные материалы

СПС – сверхсшитый полистирол

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

НЧ – наночастицы

РВД – реактор высокого давления

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ГК – глюконовая кислота

ГлК – глюкаровая кислота

## Введение

**Актуальность темы работы.** В последние десятилетия в научном сообществе сложилось чёткое представление о дальнейшем развитии химической и топливной промышленности, в котором важное место занимают химикаты, синтезируемые из биомассы. В России данное обстоятельство было также отражено и в нормативной базе по устойчивому развитию. В частности, в Указе Президента РФ от 4 ноября 2020 г. № 666 «О сокращении выбросов парниковых газов», Распоряжении Правительства РФ от 29 октября 2021 г. № 3052-р Об утверждении Стратегии социально-экономического развития РФ с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 г, Распоряжении Правительства РФ от 14 июля 2021 г. N 1912-р Об утверждении целей и основных направлений устойчивого (в том числе, зелёного) развития РФ и других нормативных документах.

В 2004 г. был составлен список химических веществ, получаемых из биомассы и обладающих наибольшей добавочной стоимостью. К ним, в частности, были отнесены: 1,4-дикислоты, глюкаровая кислота, глутаминовая кислота, итаконовая кислота, левулиновая кислота, глицерин, сахарные спирты и другие вещества. Все указанные соединения лежат в основе большого количества последовательностей химических превращений, направленных на синтез полимеров, топлива, сырья для химической промышленности. Рынок подобных, так называемых платформенных химикатов, которые получают из биомассы, постоянно растёт и уже сегодня исчисляется сотнями млрд. долларов США ежегодно, в массовом выражении приближаясь к 100 млн. тонн в год. Крупнейшие химические компании, такие как DuPont, BASF AG, Dow Chemical Company и многие другие, активно занимаются разработкой технологий эффективной конверсии биомассы в платформенные химикаты и их интеграцией в существующие технологические процессы. Сочетание потребностей в топливе, химикатах,

функциональных материалах и текущего экологического и энергетического кризисов является стимулом для роста рынка ценных химических веществ, получаемых из биомассы – ожидается, что в ближайшие годы в денежном выражении рынок достигнет отметки в 870 млрд. долларов США. С другой стороны, дополнительным стимулом для замены традиционного ископаемого топлива и химикатов, получаемых из него, является то, что лигноцеллюлозная биомасса не конкурирует с производством продуктов питания (не представляет пищевой ценности).

Разработка технологий производства химикатов из биомассы оценивается современными исследователями как глобальная задача, решение которой требует выполнения фундаментальных требований химического, технологического, экономического, социального и экологического характеров. И в этом контексте, поиск и разработка новых катализаторов для процессов конверсии компонентов растительной биомассы, таких как целлюлоза, инулин, гемицеллюлоза и т.п., в платформенные соединения представляется актуальной научной задачей, решение которой позволит создать эффективные технологии синтеза широкого спектра платформенных соединений и интегрировать их в существующие химические производства с наименьшими затратами.

**Степень разработанности тематики.** Конец двадцатого столетия в химической технологии ознаменовался появлением так называемой «зелёной химии», основные концепции которой изложены в 12-ти принципах, провозглашающих, в частности, переход на возобновляемые источники сырья, уменьшение и полный отказ от использования органических растворителей, использование каталитических технологий, новые подходы к оценке экологической безопасности химических производств и т.д. В настоящее время количество исследований, связанных с «зелёной химией», исчисляется десятками тысяч, что позволяет достаточно чётко и объективно охарактеризовать научные проблемы в данной области. Например, как показывает практика, ни одна из стратегий предварительной обработки

лигноцеллюлозной биомассы не оказалась экологически чистой и безопасной для окружающей среды. Прочная структура микрокристаллической целлюлозы затрудняет непосредственное вовлечение растительной биомассы в процессы конверсии. Растворение и деструкция макромолекул целлюлозы требует использования сложных и экологически неприемлемых растворителей (ионных жидкостей, минеральных кислот и др.), дорогих и нерегенерируемых ферментных препаратов, или же «жестких» условий реакции – высоких температур и давлений.

Использование катализаторов в процессах конверсии биомассы тоже требует решения проблем, связанных с их стабильностью в гидротермальных условиях, токсичностью, повышением селективности, отделением от продуктов реакции и регенерацией. Существует необходимость разработки новых каталитических систем, отличающихся стабильностью в «жестких» условиях реакций конверсии растительной биомассы, активностью в отношении высоких выходов целевых продуктов, безопасностью для человека и окружающей среды. Интерес вызывают каталитические системы с магнитными свойствами, применение которых в процессах конверсии биомассы имеет особые перспективы. Теоретическая сторона вопроса обуславливает необходимость исследования кинетических закономерностей таких реакций, как гидролиз, гидрогенолиз, гидролитическое гидрирование и окисление олиго- и полисахаридов, поскольку данная область в настоящее время не является раскрытой в достаточной степени.

Данные исследования будут интересны, в первую очередь, в направлениях, связанных с разработкой технологий синтеза веществ, востребованных современной химической и топливной промышленностями, из возобновляемых ресурсов.

**Цель диссертационной работы** – разработка новых каталитических систем, в том числе, с магнитными свойствами, для процессов конверсии растительных полисахаридов (целлюлозы, инулина) в платформенные

соединения (сахарные спирты, гликоли, глюконовую и глюкаровую кислоты).

В соответствии с поставленной целью, необходимым является решение следующих задач:

1) Провести теоретическое обоснование и прогнозирование свойств гетерогенных каталитических систем для процессов гидролитического гидрирования, гидрогенолиза целлюлозы, гидролитического гидрирования инулина и гидролитического окисления целлобиозы. Выявить структурные особенности существующих каталитических систем, наличие которых обуславливает повышение выходов основных продуктов реакций и стабильности катализаторов.

2) Охарактеризовать физико-химические особенности и технологические параметры процессов каталитической конверсии растительных полисахаридов, способствующих увеличению выхода сахарных спиртов, гликолей, глюконовой и глюкаровой кислот.

3) Разработать методы синтеза гетерогенных каталитических систем, предназначенных для гидротермальных условий процессов гидролитического гидрирования, гидрогенолиза целлюлозы, гидролитического гидрирования инулина и гидролитического окисления целлобиозы на основе благородных металлов и носителей разного типа, в том числе, обладающих магнитными свойствами.

4) Провести физико-химические исследования разработанных каталитических систем и их тестирование в процессах конверсии растительных полисахаридов с целью определения композитов, обладающих максимальной активностью и стабильностью в гидротермальных условиях процессов.

5) Исследовать влияние технологических параметров (температура, время процесса, режим перемешивания, соотношение катализатор/субстрат и т.д.) на основные характеристики (конверсию исходного сырья, выход и селективность по целевым продуктам) процессов гидролитического

гидрирования, гидрогенолиза целлюлозы, гидролитического гидрирования инулина и гидролитического окисления целлобиозы, проводимых в присутствии соответствующих наиболее активных каталитических систем.

6) Определить оптимальные значения технологических параметров процессов гидролитического гидрирования, гидрогенолиза целлюлозы, гидролитического гидрирования инулина и гидролитического окисления целлобиозы, обеспечивающих максимальный выход целевых продуктов: сорбита, маннита, этиленгликоля, пропиленгликоля, глюконовой и глюкаровой кислот.

7) Исследовать кинетику процессов гидролитического гидрирования, гидрогенолиза целлюлозы, гидролитического гидрирования инулина и гидролитического окисления целлобиозы проводимых в присутствии соответствующих наиболее активных каталитических систем.

8) На основе полученных экспериментальных данных кинетических исследований составить математические модели изучаемых реакций, произвести подбор адекватных кинетических моделей и рассчитать их параметры.

9) Разработать лабораторные технологические регламенты на синтез катализаторов и процессы каталитической конверсии растительных полисахаридов.

**Научная новизна** диссертации заключается в следующем. Проведено фундаментальное исследование, направленное на решение важной народнохозяйственной задачи – формирование научно-технического задела по созданию технологии синтеза востребованных промышленностью химикатов (сорбита, маннита, этиленгликоля, пропиленгликоля, глюконовой и глюкаровой кислот) из возобновляемого сырья (растительных полисахаридов). В рамках исследования получены новые данные о способах синтеза и модификации гетерогенных каталитических систем, в том числе, обладающих магнитными свойствами, предназначенных для гидротермальных процессов гидролитического гидрирования, гидрогенолиза

целлюлозы, гидролитического гидрирования инулина и гидролитического окисления целлобиозы. Впервые изучены физико-химические основы и кинетические аспекты процесса гидролитического гидрирования микрокристаллической целлюлозы в присутствии Ru-содержащих катализаторов на основе сверхсшитого полистирола в среде субкритической воды. Разработаны методики синтеза оптимальных катализаторов, проведены их физико-химические исследования. Получены новые данные о влиянии условий проведения процесса (температуры, времени процесса, парциального давления водорода, режима перемешивания, типа катализатора, соотношения Ru/целлюлоза) на конверсию целлюлозы и селективность по основным продуктам. Проведено формальное описание кинетики процесса.

Впервые для процессов гидрогенолиза целлюлозы до гликолей и гидролитического гидрирования инулина до маннита были предложены Ru-содержащие катализаторы на мезопористом оксиде кремния и сверхсшитом полистироле, обладающие магнитными свойствами. Разработаны методики синтеза подобных катализаторов, разработаны физико-химические основы технологии конверсии целлюлозы в этиленгликоль и пропиленгликоль с использованием магнитных катализаторов. Получены новые данные о влиянии параметров процесса конверсии на выход основных продуктов. Проведено формальное описание кинетики процесса.

Также впервые для процесса гидролитического окисления целлобиозы до глюконовой и глюкаровой кислот были использованы Pt-содержащие гетерогенные каталитические системы на основе сверхсшитого полистирола. Получены новые данные о влиянии условий проведения процесса на конверсию целлобиозы и селективность по основным продуктам. По результатам кинетических исследований предложена схема реакции гидролитического окисления целлобиозы, проведено формальное описание кинетики процесса.

Научная новизна результатов, полученных при проведении диссертационного исследования, также подтверждается патентами РФ на изобретение:

«Способ каталитической конверсии целлюлозы в гекситолы» № 2497800.

«Способ синтеза полимерного магнитноотделяемого сорбента» № 2737259.

«Способ получения фурфуроливого спирта с помощью магнитноотделяемого катализатора» № 2775227.

**Теоретическая значимость.** С теоретической точки зрения значимость данного диссертационного исследования заключается в разработке научных основ процессов конверсии целлюлозы, инулина и целлобиозы в сорбит, маннит, этиленгликоль, пропиленгликоль, глюконовую и глюкаровую кислоты с использованием гетерогенных каталитических систем нового типа, в том числе, обладающих магнитными свойствами. В частности, предложены математические модели реакций гидролитического гидрирования и гидрогенолиза целлюлозы, гидролитического гидрирования инулина, гидролитического окисления целлобиозы, адекватно описывающие кинетические зависимости образования целевых продуктов и открывающие новые особенности механизма их синтеза в процессе реакции; определены новые аспекты влияния состава катализатора, условий проведения процессов на конверсию исходного сырья и выход целевых продуктов; проведены физико-химические исследования разработанных в ходе работы каталитических систем, включающие исследования методами низкотемпературной адсорбции азота, хемосорбции аммиака, рентгенофотозлектронной спектроскопии, ИК-спектроскопии и другими, которые позволили получить новые данные о структуре активных центров, структуре и свойствах использованных носителей, характере взаимодействий между частицами активной фазы и поверхностью носителя, магнитных



свойствах каталитических систем, содержащих наночастицы оксида железа (магнетита), а также их изменений в процессе реакции.

**Практическая значимость.** Полученные в ходе исследования материалы имеют очевидную практическую направленность и могут быть использованы для создания эффективных, экологически безопасных промышленных технологий каталитической конверсии растительной биомассы в востребованные химические соединения. Практическая значимость данных материалов заключается в формировании научно-технического задела технологии получения сорбита, маннита, гликолей, глюконовой и глюкаровой кислот посредством каталитической трансформации целлюлозы, инулина и целлобиозы. По итогам реализации диссертационного исследования решена народнохозяйственная задача по созданию научно-технического задела указанной технологии.

На базе Тверского государственного технического университета, предприятий ООО «Клариант (РУС)», ООО «НПФ Химмедсервис», проведены опытно-промышленные испытания по синтезу разработанных каталитических систем. Разработаны лабораторные технологические регламенты на синтез катализаторов, а также процессы гидролитического гидрирования и гидрогенолиза микрокристаллической целлюлозы до сорбита и гликолей, соответственно, и гидролитического гидрирования инулина до маннита.

Диссертационное исследование было выполнено в рамках реализации научно-технических проектов при финансовой поддержке:

- Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ): гранты № 12-03-31568 (Исследование процесса конверсии целлюлозы в среде субкритической воды в присутствии гетерогенных катализаторов гидрирования), № 12-08-33072 мол\_а\_вед (Создание фундаментальных основ экологически чистого способа переработки целлюлозной биомассы с образованием сырья для химического синтеза и биотоплива), № 13-08-00126 А (Создание фундаментальных основ процесса каталитической конверсии

целлюлозы в сырьё для производства биотоплива второго поколения), № 15-08-00455 А (Магнитно-разделяемые катализаторы для процессов конверсии целлюлозной биомассы в компоненты биотоплив), № 18-08-00404 А (Магнитноотделяемые полимерные катализаторы для процессов конверсии биомассы в сырьё для химической и топливной промышленности), № 16-08-00401 А (Разработка однореакторного процесса конверсии гемицеллюлозы и инулина в низшие полиолы с использованием катализаторов на полимерных и магнитных носителях), № 15-38-20345 мол\_а\_вед (Разработка научных основ методов интенсификации процесса конверсии целлюлозы в сырьё для химического и топливного сектора экономики), № 18-29-06004\_мк (Физико-химические основы каталитической конверсии растительных полисахаридов в суб- и сверхкритических флюидах), № 18-58-80008 БРИКС\_т (Разработка фундаментальных основ комплексной каталитической переработки растительной биомассы в топлива и вещества с добавленной стоимостью), № 20-08-00079 (Разработка метода прямой каталитической конверсии целлюлозы в глюконовую кислоту);

- Российского научного фонда (РНФ): гранты № 19-19-00490 (Разработка фундаментальных основ каталитической переработки продуктов гидролиза биомассы для получения платформных химикатов), № 18-19-0240, (Проведение фундаментальных исследований процессов каталитической конверсии целлюлозы в промышленно значимые амины), № 15-13-20015 (Разработка фундаментальных основ аддитивной технологии переработки биомассы с целью получения ценных химических соединений и топливных компонентов).

**Основные положения, выносимые на защиту.** На защиту диссертационной работы выносятся следующие положения:

- способы синтеза Ru- и Pt-содержащих гетерогенных катализаторов на основе пористой матрицы сверхсшитого полистирола для процессов, соответственно, гидролитического гидрирования микрокристаллической

целлюлозы до сорбита и гидролитического окисления целлобиозы до глюконовой и глюкаровой кислот;

- способы синтеза Ru-содержащих гетерогенных катализаторов с магнитными свойствами на основе мезопористого диоксида кремния и сверхсшитого полистирола для процессов гидрогенолиза микрокристаллической целлюлозы до этиленгликоля и пропиленгликоля и гидролитического гидрирования инулина до маннита;

- условия проведения каталитической конверсии целлюлозы, инулина и целлобиозы, обеспечивающие максимальный выход целевых продуктов (сорбита, маннита, гликолей, глюконовой и глюкаровой кислот);

- схемы и математические модели процессов конверсии целлюлозы, инулина и целлобиозы в указанные платформенные химикаты с использованием синтезированных катализаторов;

- физико-химические основы технологии каталитической конверсии растительных полисахаридов в платформенные химикаты.

**Степень достоверности результатов.** В диссертационном исследовании использован комплекс физических и физико-химических методов анализа с применением поверенного лабораторного и технологического оборудования с определёнными значениями погрешностей анализа, аттестованные методики количественного и качественного определения компонентов, общепринятые и признанные в научном сообществе расчётные подходы. Каждый эксперимент проводился, минимум, в двух повторностях, а планирование проведения экспериментов и определение их ошибок производились в соответствии с основными положениями теории планирования экспериментов. Результаты исследования подтверждены корреляцией и сопоставлением с данными, полученными разными методами и известными из общедоступных источников.

**Апробация работы.** Материалы диссертационного исследования были представлены на следующих конференциях и конгрессах: XV молодежной школе-конференции по органической химии (Уфа, 2012), II Всероссийской

научной школе-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (Томск, 2012), VII Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и нанотехнологиям «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург, 2013), Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2013» (Москва, 2013), 6<sup>той</sup> Генеральной ассамблее по проекту Polycat (Тверь, 2013), 10<sup>том</sup> Конгрессе по прикладному катализу в тонком химическом синтезе CAFC 10 (Турку, Финляндия, 2013), 23<sup>ей</sup> Конференции Североамериканского Каталитического Общества (Луисвилл, США, 2013), XI Международной конференции EuropaCat XI (Лион, Франция, 2013), VI Международной конференции Российского химического общества им. Д.И. Менделеева (Москва, 2014), XII Международной конференции EuropaCat XII (Казань, 2015), VIII Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации» (Зеленоградск, 2015), VI Всероссийской Молодежной научно-технической конференции «Наукоёмкие химические технологии – 2015» (Москва, 2015), Международном молодёжном научном форуме «Ломоносов» в рамках XXIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (МГУ, Москва, 2017), 8<sup>th</sup> International IUPAC Symposium «Macro- and Supramolecular Architectures and Materials» (Sochi, 2017), 10<sup>th</sup> International Conference on Sustainable Energy and Environmental Protection (2017, Bled, Slovenia), 5<sup>th</sup> International School-Conference on Catalysis for Young Scientists Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level (Moscow, 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), 6<sup>th</sup> International School-Conference on Catalysis for Young Scientists,

Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level (2021, Novosibirsk), 2<sup>nd</sup> International Conference on Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (RKMC 2021, Budapest, Hungary, 2021), IV Scientific-Technological Symposium “Catalytic hydroprocessing in oil refining” (STS-HydroCat – 2021) (Novosibirsk, 2021), Научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Новосибирск, 2021), XXIV International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-24) (2021, Milan, Italy – Novosibirsk, Russia), IV Российском конгрессе по катализу (РОСКАТАЛИЗ) (2021 г., Казань), XII Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (2022, Великий Новгород), VII International scientific school-conference for young scientists “Catalysis: from science to industry” (Tomsk, 2022), XII Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (2023, Тверь), The 8th Asian Symposium on Advanced Materials, ASAM-8 (Новосибирск, 2023), VII Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (2023, Иваново), XXV Международной конференции по химическим реакторам (ХимРеактор-25), (2023, Тюмень), 24th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM (2024), Mechanisms of Catalytic Reactions (MCR-XII) XII International Conference (Vladimir, Russia, 2024) и других.

**Публикации.** Основное содержание диссертационной работы изложено в 197 публикациях, включая 41 статью в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, в том числе, рекомендованных перечнем ВАК, 20 статей в сборниках и научных ежегодниках организаций, 133 тезисов докладов и 3 патентах РФ.

**Личный вклад автора.** В диссертационной работе представлены результаты научных исследований, осуществлённых непосредственно автором и под его руководством в Тверском государственном техническом университете (г. Тверь, Россия). Личный вклад автора заключается в выборе

направлений исследований, формулировке целей, постановке задач, разработке и осуществлении экспериментальных подходов, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных данных, подготовке публикаций в научных изданиях. Часть экспериментов выполнена в рамках работы над диссертацией на соискание учёной степени кандидата химических наук Е.А. Раткевич (2022 г., совет по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук РХТУ им. Д.И. Менделеева, РХТУ.2.6.01), научным руководителем которой являлся автор.

**Объём и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Текст работы изложен на 378 страницах, содержит 102 рисунка и 60 таблиц. Список литературы содержит 427 наименований.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю признательность своим научным консультантам и коллегам д.х.н., проф. Сульману М.Г., д.х.н., проф. Матвеевой В.Г., д.т.н., проф. Косивцову Ю.Ю., к.х.н., проф. Сидорову А.И., д.т.н., проф. Молчанову В.П., д.х.н., проф. Долуде В.Ю., к.х.н., доц. Никошвили Л.Ж., к.х.н., доц. Быкову А.В. за мотивацию, поддержку, ценные советы, помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

# 1 Гидролитическое гидрирование и гидрогенолиз растительных полисахаридов

## 1.1 Гидролитическое гидрирование и гидрогенолиз целлюлозы

### 1.1.1 Структура и свойства целлюлозы

Целлюлоза – основной компонент клеточных стенок высших растений и одна из самых распространённых органических структур, что делает её крупнейшим мировым ресурсом органического сырья [1]. Ежегодно, в результате фотосинтеза в природе образуется порядка 720 млрд. тонн целлюлозы, из которой лишь около 200 млн. тонн перерабатывается промышленностью. Главным образом, для производства бумаги и упаковочного материала [2].

Элементарным звеном цепи макромолекулы целлюлозы является остаток  $\beta$ -D-глюкозы (ангидро- $\beta$ -D-глюкопиранозы)  $C_6H_{10}O_5$ . Таким образом, целлюлоза представляет собой линейный гомополимер, молекулы которого построены из сотен и тысяч звеньев  $\beta$ -D-глюкопиранозы, соединённых  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-гликозидной связью. Эмпирическая формула целлюлозы имеет вид  $(C_6H_{10}O_5)_n$  или  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ . На рисунке 1 представлена структурная формула целлюлозы [3].

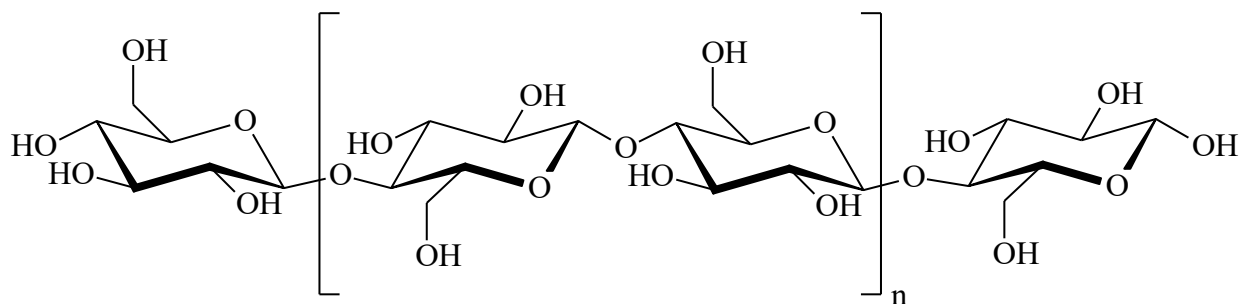


Рисунок 1 – Структурная формула целлюлозы

Было показано, что при полном гидролизе целлюлозы выход D-глюкозы составляет 96 – 98 % от теоретического [4]:



Степень полимеризации целлюлозы (СП) определяется соотношением:

$$СП = M/162,$$

где 162 – молекулярная масса ангидро-β-D-глюкопиранозы. Степень полимеризации целлюлозы хлопка и льна может достигать 20000; древесной целлюлозы 6000 – 14000.

Химическое строение целлюлозы и её физическая структура (определяемая формой макромолекул, их взаимодействием, надмолекулярной структурой), являются факторами, обуславливающими химические, физические и физико-химические свойства целлюлозы. В общем, целлюлоза представляет собой вещество белого цвета, устойчивое при нагревании до температуры 200 °С. При 275 °С воспламеняется (температура самовоспламенения для хлопковой целлюлозы – 420 °С) [5]. Целлюлоза нерастворима в воде и большей части органических растворителей, но, вследствие наличия в её структуре большого числа гидроксильных групп, имеет гидрофильный характер [6].

Концевое звено макромолекулы целлюлозы может существовать в открытой (альдегидной) форме (рисунок 2), вследствие чего является редуцирующим звеном [3].

Каждое звено β-D-глюкопиранозы имеет в своём составе три гидроксильные группы, которые образуют водородные связи между соседними макромолекулами полисахарида. В результате данного взаимодействия, а также действия Ван-дер-Ваальсовых сил, происходит пространственная ориентация макромолекул с образованием микрофибрилл.



Рентгеноскопические исследования показали, что в структуре микрофибрилл имеются участки, отличающиеся кристаллическим строением (кристаллиты), и менее упорядоченные участки (аморфная часть) [3, 7].

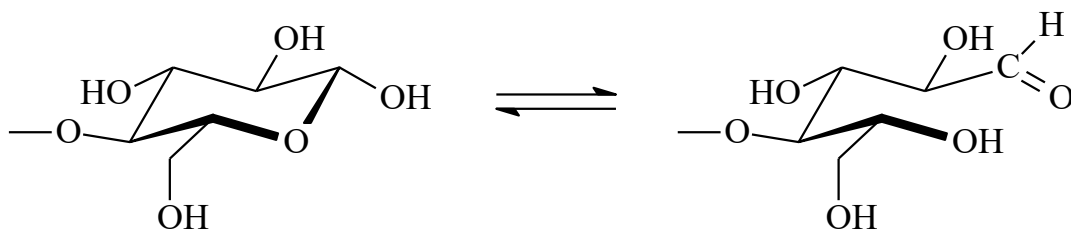


Рисунок 2 – Варианты структуры концевого звена молекулы целлюлозы.

Кристаллические участки обуславливают механическую прочность целлюлозы, характеризуются трёхмерным дальним порядком расположения молекулярных цепочек и, как следствие, высшей кристаллографической ориентацией. В этих областях расстояние между макромолекулами минимально, а энергия водородных связей достигает максимальных значений [3]. Разные виды целлюлоз характеризуются различным значением степени кристалличности (СК), т.е. относительным содержанием кристаллитов. В среднем, степень кристалличности целлюлозы находится в пределах 65 – 75 %. Соответственно, доля аморфной части составляет 35 – 25 % [3, 4].

В аморфной части трёхмерный порядок отсутствует при наличии лишь общей продольной направленности макромолекул. Вследствие своей рыхлой структуры, аморфная целлюлоза более реакционноспособна, по сравнению с микрокристаллической, и, в частности, гораздо легче поддаётся гидролизу.

В настоящее время исследователями охарактеризовано шесть полиморфных модификаций целлюлозы: I, II, III<sub>I</sub>, III<sub>II</sub>, IV<sub>I</sub>, IV<sub>II</sub> [8 - 10]. Целлюлоза I – это нативная модификация, выделенная из природных материалов (хлопка, рами, древесины) и имеющая две полиморфных модификации: I<sub>α</sub> и I<sub>β</sub> [11]. Целлюлозу II получают из целлюлозы I

регенерацией (растворением целлюлозы I и её осаждением при разведении растворителя водой) или мерсеризацией (обработкой концентрированным раствором NaOH).

Целлюлозы III<sub>I</sub> и III<sub>II</sub> обратимо образуются из полиморфов I и II, соответственно, при обработке в жидком аммонии с последующим выпариванием последнего. Целлюлозы IV<sub>I</sub> и IV<sub>II</sub> получают отжигом целлюлоз III<sub>I</sub> и III<sub>II</sub>, соответственно, в глицерине при 200 °С или в щелочном растворе [9].

### 1.1.2 Целлюлоза как сырьё для производства химикатов и топлива

Масштабы ежегодного воспроизводства в природе целлюлозосодержащей биомассы позволяют сделать однозначный вывод о том, что целлюлоза – единственный источник сырья для химической и топливной промышленности, представляющий реальную альтернативу ископаемым ресурсам и, в первую очередь, нефти [12].

В последние 10-15 лет тема переработки целлюлозосодержащей биомассы в топливо и вещества с высокой добавочной стоимостью привлекает всё большее внимание со стороны исследователей. Многие работы по данной теме со всей очевидностью показывают, что растительная биомасса обладает огромным потенциалом для использования в качестве сырья благодаря быстрой возобновляемости и относительной доступности для переработки [13 - 15].

Целлюлоза является основным компонентом растительной биомассы. Кроме того, перспективным сырьевым ресурсом могут быть и твёрдые бытовые отходы (ТБО), подвергнутые сортировке. В таблице 1 приведены сведения о содержании основных компонентов в различных источниках целлюлозы. Очевидно, что основными компонентами лигноцеллюлозной биомассы являются целлюлоза и гемицеллюлоза. По некоторым оценкам

[15], почти половина органического углерода в биосфере находится в составе целлюлозы.

Таблица 1 – Содержание основных компонентов в сырьевых источниках для целлюлозоперерабатывающей промышленности

Источник	Среднее содержание, %			
	целлюлозы	гемицеллюлозы	лигнина	других веществ
Древесина	50	23	22	5
Отходы переработки сельскохозяйственных растений (солома, кукурузные стебли)	38	32	17	13
Отсортированные ТБО	45	9	10	36
Травянистые культуры с высоким содержанием целлюлоз (мискантус китайский, камыш)	45	30	15	10

На рисунке 3 представлена схема, отображающая некоторые из основных направлений переработки целлюлозы современной химической и топливной промышленностью [16-18]. В основе указанной схемы, в качестве начала всех химических превращений, лежит реакция деструкции, а именно гидролиз (гидролитическая деструкция) целлюлозы до глюкозы. Глюкоза – важнейший продукт, использующийся в самых различных областях

человеческой деятельности, начиная от медицины, фармацевтики, пищевой промышленности и заканчивая производством биотоплива (биоэтанола [19, 20]) или многофункциональных химических реагентов (в частности, 5-гидроксиметилфурфуrolа [21]).

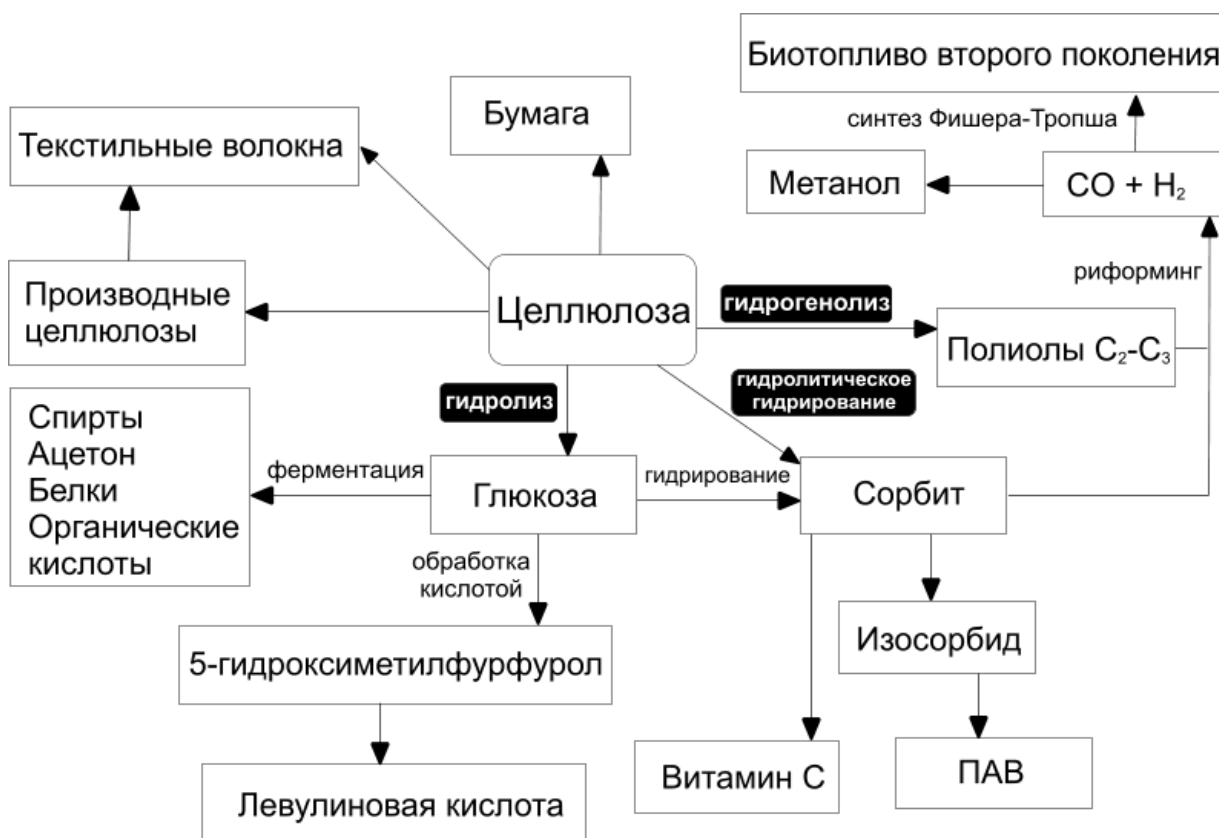


Рисунок 3 – Схема конверсии целлюлозы в химикаты и биотопливо [16 - 18]

Гидрированием глюкозы получают сорбит (гексан-1,2,3,4,5,6-гексол) – шестиатомный спирт. Сорбит широко используется в пищевой промышленности в качестве подсластителя; для синтеза аскорбиновой кислоты (витамина С) [22]; для производства 1,4-сорбитана и ПАВ на его основе; для производства изосорбида, аминопроизводные которого оцениваются как перспективное сырьё для получения биоразлагаемых полиамидов [23, 24]. Кроме того, сорбит в последние годы рассматривается

как вещество-платформа для производства биотоплива [25], например, жидких углеводородов, таких как гексан [26].

Сорбит также можно получать из целлюлозы прямой конверсией, посредством реакции гидролитического гидрирования – совмещения процесса гидролиза целлюлозы и процесса гидрирования образующейся глюкозы [27-29]. Реакция проводится в одном реакторе (т.н. *one-pot* процесс) при температурах 190 - 230 °С, парциальном давлении водорода 40 - 120 бар, в присутствии катализаторов гидрирования.

При проведении данной реакции более «жёстких» условиях, например, при температурах более 240 °С, или в присутствии крекирующих агентов ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и др.) можно говорить о гидрогенолизе целлюлозы. В данном случае основными продуктами являются гликоли (этиленгликоль – ЭГ, пропиленгликоль – ПГ) [30, 31]. ЭГ и ПГ являются важнейшими веществами и широко применяются в производстве лекарственных препаратов, топлива, ПАВ, антифризов, смазочных материалов и растворителей [32, 33]. ПГ также используется для синтеза молочной кислоты, которая применяется в производстве биоразлагаемых полилактонов [34].

Получаемые в результате конверсии целлюлозы многоатомные спирты могут быть достаточно легко преобразованы посредством жидкофазного риформинга в синтез-газ и водород [35, 36]. Причём, как было показано [37], полиолы  $\text{C}_3 - \text{C}_2$  конвертируются в водород с большей селективностью, по сравнению с полиолами  $\text{C}_6$ , такими как сорбит. Синтез-газ, в свою очередь, может быть использован для синтеза метанола [38-40] или для производства жидких углеводородов через синтез Фишера-Тропша [41].

Схема, представленная на рисунок 3, охватывает лишь незначительную часть возможных вариантов конверсии целлюлозной биомассы в вещества с высокой добавленной стоимостью [42]. Тем не менее, очевидным является то, что в основе эффективности всей представленной схемы лежат три

возможные реакции: гидролиз, гидролитическое гидрирование и гидрогенолиз целлюлозы.

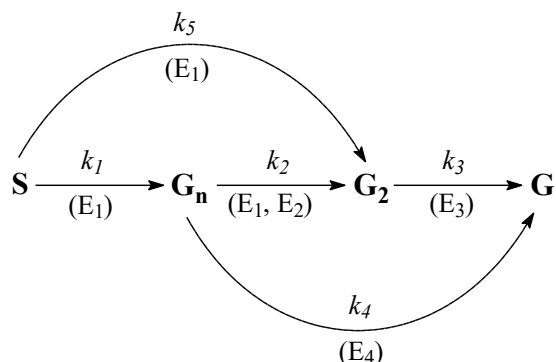
### 1.1.3 Гидролитическая деструкция целлюлозы

#### 1.1.3.1 Ферментативный гидролиз целлюлозы

Одним из важнейших направлений современной биотехнологической промышленности является переработка целлюлозосодержащей биомассы в топливный этанол, подразумевающая на первоначальном этапе гидролиз целлюлозы до глюкозы по действием целлюлолитических ферментов [43].

Механизм и кинетические закономерности ферментного гидролиза целлюлозы являются объектом исследования большого числа научных работ [44, 45], что, в первую очередь, связано с перспективностью целлюлозы как источника для получения биоэтанола (биотоплива).

Процесс ферментативного гидролиза целлюлозы достаточно сложен и представляет собой процесс последовательно-параллельного действия нескольких ферментов, входящих в состав целлюлазного комплекса. В общем виде, без учёта многочисленных второстепенных процессов (адсорбции ферментов на поверхности субстрата, их активация или ингибирование промежуточными метаболитами или продуктами гидролиза, образования фермент-субстратных комплексов и др.), кинетическая схема действия целлюлолитических ферментов на природную целлюлозу может быть представлена в следующем виде [46]:



Данная схема носит принципиальный характер и отображает только основные пути гидролитической деструкции целлюлозы. Исходный нерастворимый субстрат  $S$  атакуется эндоглюконазой ( $E_1$ ), что приводит к образованию целлоолигосахаридов с различной степенью полимеризации – ( $G_n$ ) и целлобиозы ( $G_2$ ). Кроме того, образование целлобиозы идёт в результате специфического действия целлобиогидролазы ( $E_2$ ) на олигосахариды. Целлобиоза гидролизует до глюкозы ( $G$ ) под действием целлобиазы ( $E_3$ ). В завершение, четвёртый фермент, экзоглюкозидаза ( $E_4$ ), шунтирует полиферментную систему, преобразуя целлоолигосахариды непосредственно в глюкозу. Данная схема является общей для ферментативного гидролиза целлюлозы независимо от состава целлюлозного комплекса или его происхождения [46].

В состав целлюлазного комплекса входят ферменты четырёх видов: эндо-1,4- $\beta$ -глюканазы (1,4- $\beta$ -D-глюкан-глюканогидролазы, КФ 3.2.1.4); экзо-1,4- $\beta$ -глюканазы (экзоцеллобиогидролазы или 1,4- $\beta$ -D-глюкан-целлобиогидролазы, КФ 3.2.1.91); экзо-1,4- $\beta$ -глюкозидазы (1,4- $\beta$ -D-глюкан-глюкогидролазы, КФ 3.2.1.74) и целлобиазы ( $\beta$ -глюкозидаза или  $\beta$ -D-глюкозид-глюкогидролаза, КФ 3.2.1.21). Данные ферменты, относящиеся к классу карбогидраз (О-гликозид-гидролаз, КФ 3.2.1), являются одними из наиболее распространённых в природе [47].

Целлюлолитические ферменты продуцируются определёнными видами простейших, грибов, бактерий, насекомых и других организмов, для которых целлюлоза – это основной источник питания [48]. Наиболее выраженной среди аэробов способностью к синтезу ферментов целлюлазного комплекса характеризуются микроскопические грибы, относящиеся к различными видам: *Aspergillus amstelodami*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus terreus*, *Fusarium culmorum*, *Fusarium oxysporum*, *Fusarium solani*, *Penicillium notatum*, *Rhizopus oryzae*, *Trichoderma lignorum*, *Trichoderma virida*, *Trichoderma koningii* и др. [49]. Из основных продуцентов, использующихся для промышленного производства целлюлаз, следует

отметить микроскопические грибы рода *Trichoderma*; несколько реже применяются грибы рода *Geotrichum* [47].

В России наиболее широко применяется ферментный препарат «Целловиридин», получаемый из концентрата культуральной жидкости штаммов гриба *Trichoderma viride* (*Tr. reesei* 1862/КК). В состав препарата входит комплекс ферментов, гидролизующих некрахмалистые полисахариды. В промышленных масштабах получают два препарата: «Целловиридин Г20х» (ТУ 9291-008-05800805-93) и «Целловиридин-5000» (ТУ оп. 34588571-012-94) [49].

В контексте развития энергетики на основе возобновляемых ресурсов, усилия многих научных коллективов связаны с разработкой эффективных технологий ферментативного гидролиза полисахаридов биомассы до сахаров и сбраживания последних до этанола или бутанола, обладающего лучшими топливными характеристиками. В этой связи поиск и разработка новых высокоэффективных целлюлазных ферментных препаратов является актуальной задачей [50].

Вместе с тем, несмотря на то что ферментативный гидролиз характеризуется высокими выходом и селективностью, низкими энергетическими затратами и «мягкими» условиями, по сравнению с химическими процессами [45], в целом, эффективность ферментативного гидролиза зависит от большого числа факторов, например, от типа субстрата [51] или активности препарата. Кроме того, некоторые ограничения накладывают достаточно высокая стоимость ферментных препаратов и невозможность их регенерации. В определённом смысле, недостатком ферментативного гидролиза является также невозможность осуществления параллельного процесса конверсии образующихся моносахаров в другие вещества.

Таким образом, одновременно с развитием и совершенствованием технологии ферментативного гидролиза целлюлозной биомассы, ведутся исследования и в области конверсии целлюлозных субстратов без



использования ферментов. В частности, с привлечением возможностей гетерогенного катализа.

### 1.1.3.2 Кислотный гидролиз целлюлозы

С точки зрения химии процесса, гидролиз целлюлозы идентичен гидролизу дисахаридов и в присутствии кислотных катализаторов характеризуется быстрым образованием промежуточного комплекса между гликозидным кислородом и протоном с последующим медленным, лимитирующим скорость реакции, расщеплением гликозидной связи у атома  $C_1$ . В условиях избытка воды реакция имеет первый порядок, но в некоторых случаях, особенно на начальных стадиях процесса, она может быть описана уравнением нулевого порядка [48].

В зависимости от растворимости целлюлозы в реакционной массе, процесс её кислотного гидролиза может иметь либо гомогенный, либо гетерогенный характер. Если процесс ведут в концентрированных кислотах, таких как  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  или  $HCl$ , являющихся растворителями целлюлозы, то гидролиз гомогенный. В разбавленных кислотах целлюлоза не растворяется, поэтому гидролиз протекает в гетерогенной среде [3].

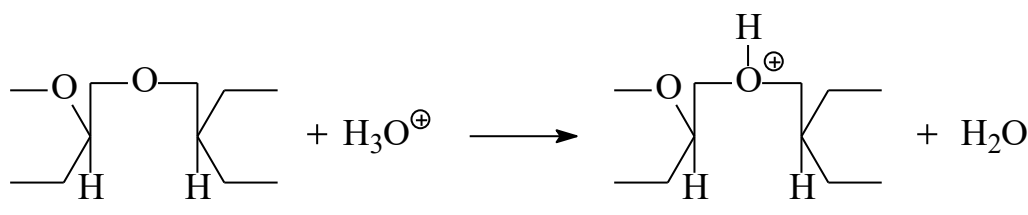
При гетерогенном гидролизе скорость реакции носит непостоянный характер. После быстрой фазы (быстрого уменьшения СП) наблюдается резкое замедление гидролиза, а СП достигает предельного значения. Вероятнее всего, данный факт объясняется особенностями надмолекулярной структуры целлюлозы, а именно, существованием аморфных и кристаллических фрагментов в структуре, отличающихся различной доступностью по отношению к разбавленным кислотам. В первую очередь происходит гидролиз аморфной части, куда кислота проникает легче. После этого целлюлоза распадается на фрагменты (кристаллиты), которые имеют различную СП, зависящую от вида исходной целлюлозы [3].

Среди применяемых для гидролиза целлюлозы минеральных кислот наиболее мягким действием отличается фосфорная кислота. Недостатком является то, что гидролиз с её участием протекает медленно. Например, скорость гидролиза целлюлозы в 65 %-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приблизительно в 200 раз больше скорости гидролиза в концентрированной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

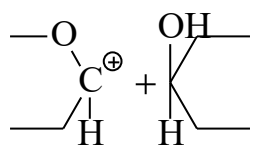
С промышленной точки зрения наибольший интерес представляет процесс гидролиза целлюлозы в 41 - 42 %-ной соляной кислоте при нормальной температуре [4].

Электронный механизм действия иона гидроксония при гидролизе целлюлозы кислотами может быть представлен следующим образом.

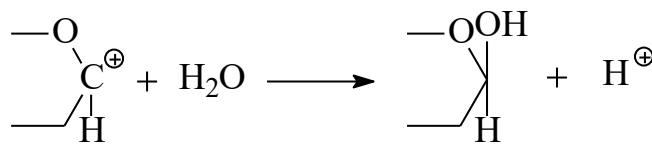
I. Протонируется гликозидная связь:



II. Ослабленная связь рвётся с образованием иона карбония:



III. Карбоний присоединяет воду и отдаёт протон:

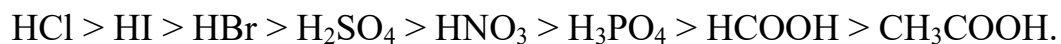


IV. Протон с водой снова образует гидроксоний:



Очевидным является то, что с увеличением концентрации протонов скорость гидролиза возрастает. Поэтому в качестве катализаторов гидролиза предпочтительнее сильные кислоты, отличающиеся большой степенью

диссоциации. Используемые кислоты, в соответствии с их каталитической активностью, образуют следующий ряд:



В гидролизном производстве чаще всего используют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$  [3].

Использование минеральных кислот для гидролитической деструкции целлюлозы сопряжено с рядом проблем: необходимостью утилизации кислот, коррозией оборудования, экологическими ограничениями. В этой связи, актуальным является переход на новые технологии, не предполагающие применение  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  и других кислот.

Одним из возможных решений в данной области является использование твёрдых кислотных катализаторов. Например, в работах [52, 53] гидролиз целлюлозы был осуществлён на твёрдом кислотном катализаторе на основе аморфного углерода, модифицированного группами  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{COOH}$  и  $\text{OH}$ . Процесс проводили при температурах в диапазоне 323–393 К. Было показано, что процесс гидролиза целлюлозы с использованием твёрдого кислотного катализатора, также, как и гидролиз с использованием концентрированной серной кислоты, зависит от количества воды в реакционной смеси. В исследуемой гетерогенной каталитической реакции выход глюкозы достигал максимальных значений при наличии в реакционной массе воды в количестве, сравнимом с массой самого катализатора. Высокую активность катализатора авторы объясняют его способностью адсорбировать  $\beta$ -1,4-глюкан, который не адсорбируется другими твёрдыми кислотами, большой эффективной площадью поверхности и наличием легко гидратирующихся сульфогрупп [53]. К достоинствам исследованного катализатора относятся меньшее значение кажущейся энергии активации (110 кДж/моль против 170 кДж/моль для  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при оптимальных условиях); лёгкое отделение катализатора от реакционной смеси после реакции и возможность неоднократного использования без потери активности [53].

В работе [54] приведено описание процесса селективного гидролиза целлюлозы в глюкозу в присутствии различных твёрдых кислотных катализаторов: Н-форм цеолитов (Н-beta 12 ( $\text{Si}/\text{Al} = 12$ ), Н-beta 75 ( $\text{Si}/\text{Al} = 75$ ), Н-mordenite (10) ( $\text{Si}/\text{Al} = 10$ ) и HZSM5 (45) ( $\text{Si}/\text{Al} = 45$ )); сульфатированных  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JRC-ALO-2) и  $\text{ZrO}_2$  (JRC-SZ-1); сульфированного активированного угля ( $\text{AC-SO}_3\text{H}$ ) и Amberlyst 15. Наибольший выход (40,5 %) и селективность по глюкозе ( $> 95$  %) были получены при использовании  $\text{AC-SO}_3\text{H}$ . Авторы объясняют данный факт хорошей стабильностью этого катализатора в гидротермальных условиях [54], наличием на поверхности гидрофобных участков и высокой кислотностью сульфогрупп. Гидролиз проводился при относительно невысокой температуре –  $150^\circ\text{C}$ . Достаточно хороший выход дали JRC-SZ-1 и Amberlyst 15, однако в итоговом катализате было обнаружено большое количество ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и побочных продуктов.

Ещё больший выход глюкозы (до 50 % при 60 %-ной конверсии целлюлозы) был получен при использовании для гидролиза целлюлозы твёрдого кислотного катализатора на основе сульфированных нанокомпозитов диоксида кремния с углеродом [55]. Авторами были протестированы катализаторы с различным соотношением  $\text{Si}/\text{C}$ . Наилучшие результаты были получены на катализаторе  $\text{Si}_{33}\text{C}_{66}\text{-823-SO}_3\text{H}$  при условиях: 0,05 г целлюлозы, 0,05 г катализатора, 5 мл воды, время реакции 24 ч, температура 423 К. Хорошие каталитические свойства катализатора авторы работы связывают с наличием сильных и доступных кислотных центров Бренстеда, а также гибридной структурой поверхности катализатора, образованной кремниевыми и углеродными компонентами, что облегчает адсорбцию  $\beta\text{-1,4-глюкана}$  на поверхности катализатора.

Также для гидролиза целлюлозы предложен новый катализатор на основе диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ), синтезированный методом самоагрегации при испарении (*evaporation-induced selfassembly* - EISA). Катализатор показал более высокую каталитическую активность по сравнению с другими оксидами ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), синтезированными тем же способом.

Авторами был получен 50 %-ный выход глюкозы в гидротермальных условиях при 433 К в течение 12 ч [54, 56]. Реакцию вели в воздушной атмосфере, без использования водорода. Катализатор показал хорошую стабильность при повторных циклах использования. Авторы подчёркивают невысокую стоимость катализатора, не содержащего драгоценных металлов, и его перспективность для использования в промышленности в процессах производства топлива и химикатов из целлюлозы.

Тем не менее, при использовании твёрдых кислотных катализаторов достаточно трудно обеспечить эффективный контакт поверхности катализатора с поверхностью целлюлозы. Очевидным является то, что повысить эффективность процесса гидролиза микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) возможно, увеличив её реакционную способность. Например, переведя её в растворённое состояние. Главный и существенный недостаток этого пути – ограниченное число соответствующих растворителей и их отравляющее действие на катализаторы. Другой вариант – механохимическая активация целлюлозы. Так, в работе [57] авторами было исследовано влияние механических, химических и комбинированных способов активации МКЦ на её реакционную способность в процессе гидролитической деструкции с использованием мезопористого материала SBA-15, модифицированного  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Было показано, что использование таких способов активации МКЦ, как механический размол в шаровой мельнице и обработка МКЦ водным раствором щёлочь+мочевина с последующим сухим размолем в мельнице-активаторе АГО-2, значительно увеличивает конверсию целлюлозы (до 70 - 82 % мас.) и выход глюкозы (до 27 - 37,5 % мас.) при температуре 150 °С и продолжительности гидролиза 6 ч.

Ещё одним вариантом повышения эффективности гидролиза целлюлозы является замена минеральных кислот на другие кислоты, более безопасные, с точки зрения экологии, и удобные, с точки зрения технологии. Например, в работе [58] для гидролиза целлюлозы авторы использовали концентрированные растворы фосфовольфрамовой гетерополикислоты

(ГПК)  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  в сочетании с СВЧ-нагревом. Максимальный выход глюкозы (75,6 %) был получен ими с использованием 88 %-ного раствора  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (90 °C, 3 ч). Авторы отмечают, что использование для нагрева реакционной смеси микроволнового излучения значительно повышает выход глюкозы. По окончании реакции ГПК легко отделялась экстракцией диэтиловым эфиром и могла быть использована повторно.

### 1.1.3.3 Гидролиз целлюлозы в суб- и сверхкритической воде

Альтернативой вышеуказанным способам гидролитической деструкции целлюлозы, избавленной от проблем с использованием агрессивных кислот, катализаторов, дорогих и нерегенерируемых ферментных препаратов, является гидролиз целлюлозы в субкритической (СубКВ) и сверхкритической воде (СКВ).

Согласно фазовой диаграмме (рисунок 4), субкритическое состояние воды характеризуется температурами в диапазоне от точки кипения (100 °C) до критической точки (373,946 °C; 22,064 МПа) [59].

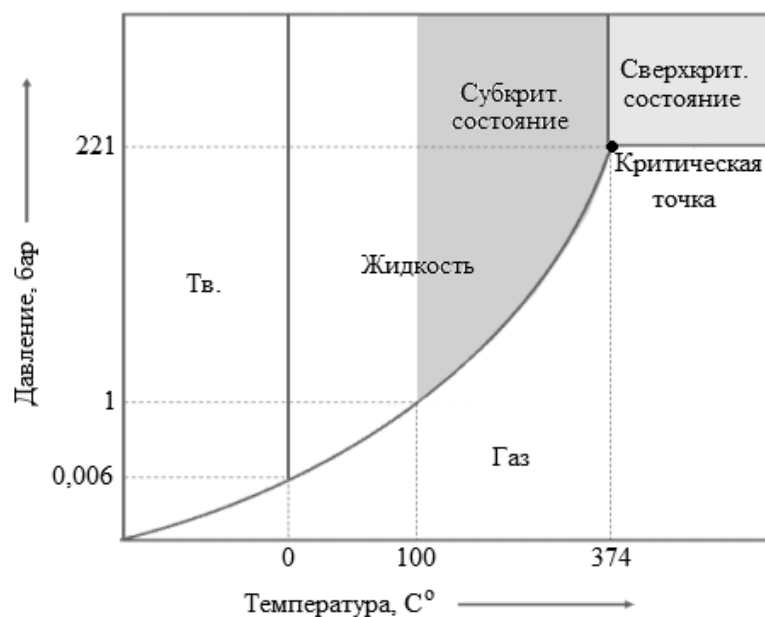
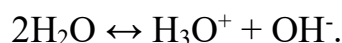


Рисунок 4 – Фазовая диаграмма воды

В англоязычной литературе такую воду обозначают как hot compressed water - HCW, subcritical water, superheated water. Под внешним давлением, развиваемом в герметичном сосуде (реакторе), СубКВ стабильна (остаётся в жидком состоянии), а при достижении критической температуры фазового перехода приходит в сверхкритическое состояние. Вода в суб- и сверхкритических состояниях характеризуется рядом уникальных свойств, которые позволяют её рассматривать как перспективную среду для проведения различных физических и химических процессов [59].

С точки зрения химии, одной из важнейших характеристик воды является её ионное произведение, определяемое по уравнению  $K_w = [H_3O^+][OH^-]$  (при 25 °С равно  $1,008 \cdot 10^{-14}$  [60, 61]), где  $[H_3O^+]$  и  $[OH^-]$ , соответственно, молярные концентрации гидроксония и гидроксид-ионов, образующихся в воде в результате автопротолиза:



Использование оператора  $p = -\lg$  в отношении  $pK_w = pH + pOH = 14$  определяет протяжённость шкалы кислотности в воде, при стандартных условиях равной 14. Значительное влияние на величину  $K_w$ , а, следовательно, и на протяжённость шкалы кислотности и значение точки нейтральности, оказывает температура [61]. В выпуске Международной ассоциации по свойствам воды и водяного пара (The International Association for the Properties of Water and Steam – IAPWS) от 2007 года, озаглавленном «Release on the Ionization Constant of  $H_2O$ » [54, 62], приводится полуэмпирическое уравнение (1) для расчёта  $pK_w$  воды как функции температуры и плотности:

$$pK_w = -2n \left[ \log_{10}(1 + Q) - \frac{Q}{Q+1} \rho (\beta_0 + \beta_1 T^{-1} + \beta_2 \rho) \right] + pK_w^G + 2 \log_{10} \frac{m^0 M_w}{G};$$

$$Q = \left( \frac{\rho}{\rho^0} \right) \exp (\alpha_0 + \alpha_1 T^{-1} + \alpha_2 T^{-2} \rho^{2/3}), \quad (1)$$

где  $M_w$  – молярная масса воды;  $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \beta_0, \beta_1, \beta_2$  – эмпирические параметры, значения которых даны в таблице 2;  $m^0 = 1$  моль/кг – стандартная моляльность;  $\rho$  – плотность, г/см<sup>3</sup>;  $\rho^0 = 1$  г/см<sup>3</sup> – плотность воды при н.у.;  $n$  – координационное число, равное 6;  $T$  – абсолютная температура, К;  $G = 1000$

г/кг;  $K_w^G$  – константа равновесия реакции ионизации воды в состоянии идеального газа, определяемая через уравнение (2):

$$pK_w^G = \gamma_0 + \gamma_1 T^{-1} + \gamma_2 T^{-2} + \gamma_3 T^{-3}; \quad (2)$$

Таблица 2 – Значения и размерность эмпирических коэффициентов, входящих в уравнения (1) и (2)

Коэф-т	Значение	Размерн.	Коэф-т	Значение	Размерн.	Коэф-т	Значение	Размерн.
$\gamma_0$	0,61415	-	$\alpha_0$	-0,86467	-	$\beta_0$	0,642044	$(\Gamma \cdot \text{см}^{-3})^{-1}$
$\gamma_1$	48251,33	K	$\alpha_1$	8659,19	K	$\beta_1$	-56,8534	$(\Gamma \cdot \text{см}^{-3})^{-1} \text{K}$
$\gamma_2$	-67707,9	K <sup>2</sup>	$\alpha_2$	-22786,2	$(\Gamma \cdot \text{см}^{-3})^{-2/3} \text{K}^2$	$\beta_2$	-0,37575	$(\Gamma \cdot \text{см}^{-3})^{-2}$
$\gamma_3$	10102100	K <sup>3</sup>						

На рисунке 5 представлена зависимость  $pK_w$  от температуры, рассчитанная в соответствии с уравнениями (1) и (2) в интервале от 0 до 350 °C.

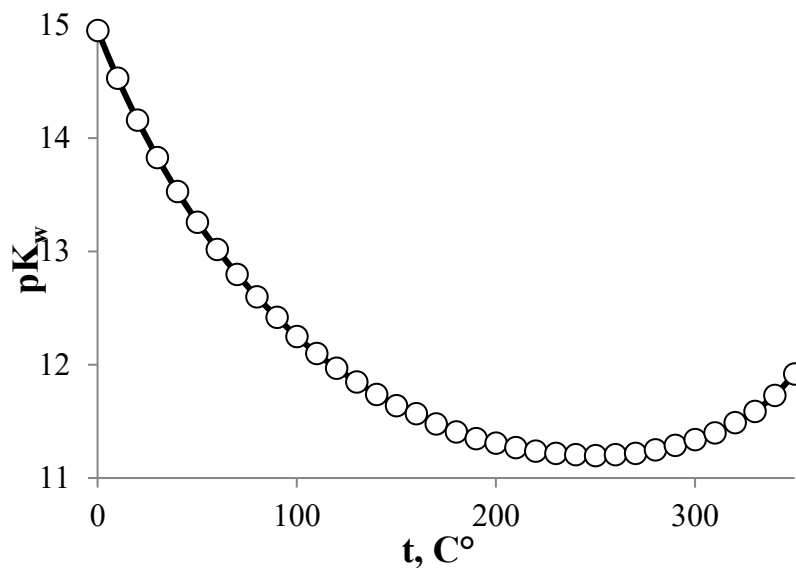


Рисунок 5 – Зависимость  $pK_w$  воды от температуры и плотности в интервале температур от 0 до 350 °C



Как видно из данных рисунка,  $pK_w$  достигает минимального значения при температуре, приблизительно, 250 °С. Исходя из известного значения  $pK_w$  при 250 °С, равного 11,2, и выражения  $K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$ , можно определить, что при данной температуре содержание  $[H_3O^+]$  в воде, также как и  $[OH^-]$ , составляет  $2,512 \cdot 10^{-6}$  моль/л, что, примерно, в 25 раз больше, чем при 25 °С. Следовательно, субкритическая вода при 250 °С является хорошей средой для проведения кислотно- и основнокатализируемых реакций [54], в частности, реакции гидролиза [63].

Ещё одной важной характеристикой воды в суб- и сверхкритическом состоянии является значение её относительной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ). При комнатной температуре и давлении диэлектрическая проницаемость этанола, метанола и чистой воды составляет, соответственно, 27,0; 32,5 и 79,9 [64]. С ростом температуры значение  $\epsilon$  снижается, что обусловлено уменьшением числа водородных связей в объёме воды [65]. Так при 250 °С и давлении 5 МПа  $\epsilon$  воды составляет, приблизительно, 27,1. Таким образом, при данных условиях, по растворяющей способности СубКВ сравнима с этанолом и метанолом и способна растворять средне- и малополярные соединения [66].

С повышением температуры значительно снижается вязкость воды: с 0,89 мПа·с при 25 °С до 0,11 мПа·с при 250 °С [67]. Сочетание хорошей растворяющей способности и высоких транспортных свойств, обусловленных низкой вязкостью, делают суб- и сверхкритическую воду отличной реакционной средой для гетерогенных каталитических реакций, поскольку высокая скорость диффузии реагентов позволяет избежать ограничений массопереноса, образования кокса и отравления катализатора [63].

Перечисленные уникальные свойства СубКВ и СКВ открывают новые возможности для создания высокоэффективных, низкочастотных и экологически безопасных производственных технологий. Например, было показано, что экстракция кверцетина из растительного сырья СубКВ является

более эффективной и экологически чистой по сравнению с традиционными методиками экстракции флавоноидов с использованием метанола. Количество кверцетина, извлечённого СубКВ, в 7,6 раза превосходит количество кверцетина, извлечённого экстракцией метанолом [68]. Machmudah S. с соавт. [69] достигли 85 %-ного извлечения лигнина из рисовой соломы в среде субкритической воды (443-503 К, 4,0 МПа) с использованием установки проточного типа. Авторы также подчёркивают простоту и экологическую безопасность разработанной технологии. СубКВ использовалась для экстракции пектинов из кожуры цитрусовых и яблочного жмыха [70]. Авторами было исследовано влияние температуры экстракции на свойства выделяемых пектинов. Максимальный выход пектина из кожуры цитрусовых составил 21,95 % (120 °С, 5 мин), из яблочного жмыха – 16,68 % (150 °С, 5 мин). Выход рассчитывался как отношение массы экстрагированного пектина к массе исходного сырья.

Исследованию процесса гидролиза целлюлозы в среде СубКВ и СКВ посвящено большое количество научных работ, что обусловлено несколькими причинами: во-первых, в качестве среды и реагента используется только чистая вода, которая дешёва и абсолютно безопасна с точки зрения экологии; во-вторых, в результате реакции образуется водный раствор продуктов, на требующий дополнительной очистки; в-третьих, реакция гидролиза в СубКВ и СКВ протекает очень быстро, в течение минут или даже секунд, в зависимости от температуры; в-четвёртых, СубКВ и СКВ является эффективным кислотно-основным самонейтрализующимся катализатором; в-пятых, ход и результат реакции гидролиза можно контролировать, варьируя параметры (температуру, давление) СубКВ и СКВ в широких пределах. Таким образом, многие исследователи сходятся во мнении, что гидролиз целлюлозосодержащих субстратов в СубКВ и СКВ – это необходимый начальный этап для дальнейших исследований, в целом, в области переработки [59] и биомассы [59, 71, 72], в частности.

Деструкция целлюлозы в СубКВ и СКВ протекает по-разному. При использовании СКВ основными продуктами являются сахара, при использовании СубКВ – продукты их пиролизического разложения [71].

Sasaki M. и др. [73, 74] исследовали кинетику растворения и гидролиза целлюлозы в суб- и сверхкритической воде. Эксперименты проводились в реакторе проточного типа в диапазоне температур от 290 до 400 °C при 25 МПа. Максимальный выход (76,5 % при 100 %-ной конверсии целлюлозы) продуктов гидролиза: глюкозы, фруктозы и олигомеров (целлобиозы, целлотриозы, целлотетраозы и т.д.) наблюдался в СКВ (при 400 °C), и был гораздо выше, чем в СубКВ. Авторы исследования показали, что в области низких температур (в СубКВ) скорость деструкции глюкозы и др. продуктов намного выше, чем скорость гидролиза целлюлозы. Следовательно, в данных условиях получить высокий выход продуктов гидролиза невозможно. Ближе к критической точке ( $> 350$  °C) скорость гидролиза целлюлозы возрастает более, чем на порядок и становится больше скорости деструкции глюкозы. Одной из причин резкого ускорения скорости гидролиза авторы называют сольюбилизацию целлюлозы и её олигомеров с большой СП из-за расщепления водородных связей [74]. Исследование кинетики и механизма гидролиза микрокристаллической целлюлозы в СубКВ и СКВ [75] показало, что при 25 МПа внешнего давления процесс сольюбилизации целлюлозы начинается при 370 °C.

Yu Y. и Wu H. [76] исследовали поведение аморфной и кристаллической целлюлозы в СубКВ. Было показано, что минимальная температура, необходимая для разрыва  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-гликозидных связей в аморфной составляет  $\sim 150$  °C). В то время как гидролиз кристаллической части начинается при температуре  $\sim 180$  °C из-за наличия сильных внутри- и межмолекулярных водородных связей, препятствующих доступу молекул воды к гликозидным связям. Следовательно, снижая кристалличность целлюлозы, можно значительно повысить эффективность её гидролиза в СубКВ. Теми же авторами [77] было исследовано влияние механохимической

обработки микрокристаллической целлюлозы на процесс гидролиза в воде при температуре 230 °С и давлении 10 МПа. В работе сообщается, что при длительном измельчении (порядка 7 ч) целлюлозы в шаровой мельнице кристаллическая целлюлоза практически полностью может быть преобразована в аморфную, и это существенным образом сказывается на её способности к гидролизу и повышает степень конверсии (рисунок 6).

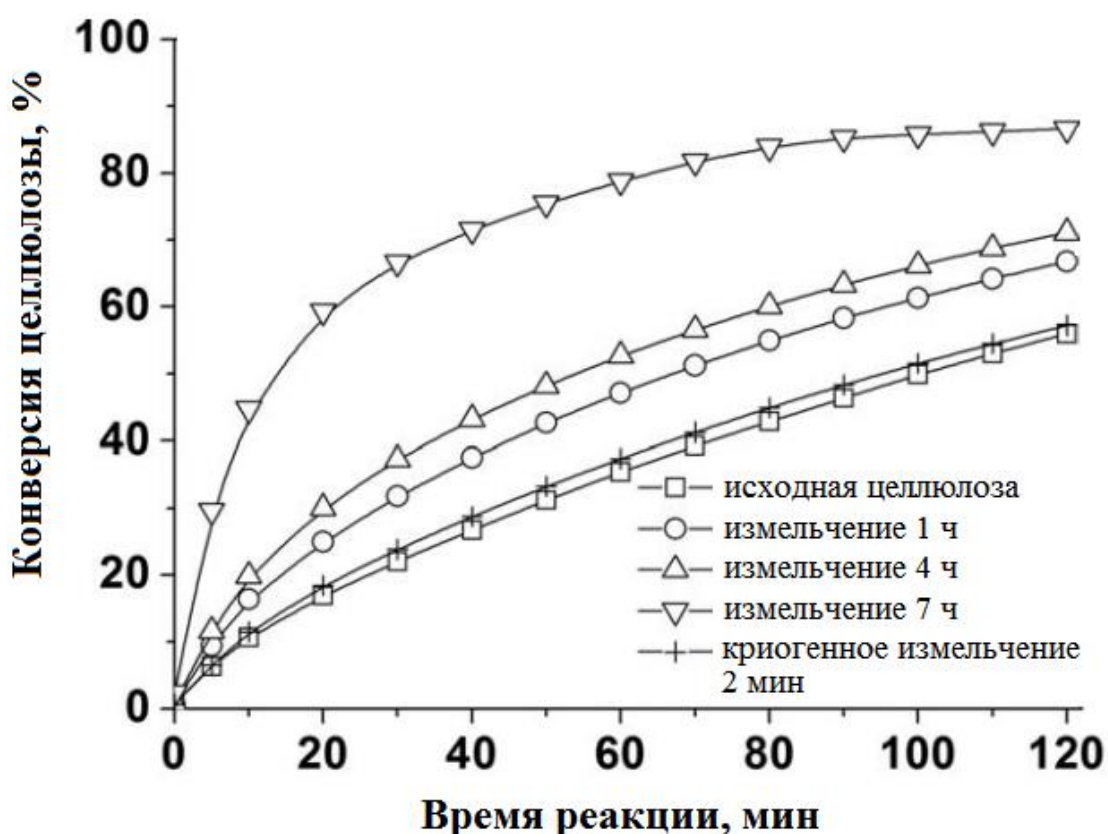


Рисунок 6 – Зависимость конверсии образцов целлюлозы, подвергнутых измельчению в шаровой мельнице, от времени гидролиза в СубКВ при температуре 230 °С [77]

Измельчение в криогенных условиях в течение 2 минут приводит к значительному уменьшению размеров частиц целлюлозы, однако практически не влияет на степень кристалличности (таблица 3), которая, как

показали результаты исследования [77], является фактором, определяющим способность целлюлозы к гидролизу в СубКВ.

Таблица 3 – Значения степени кристалличности (СК) образцов исходной и измельчённой целлюлозы [77]

Образец	Исходная целлюлоза	Измельчённая			Криогенное измельчение 2 мин
		1 ч	4 ч	7 ч	
СК, %	79	58	38	-	78

Тем не менее, размер частиц целлюлозы оказывает, хоть и незначительное, влияние на ход гидролиза, обусловленное тем, что в СубКВ гидролиз происходит на поверхности кристалла. Исследование [78] остатков целлюлозы после гидролиза в воде в течение 30 мин при 245 °С методом порошковой рентгеновской дифракции показало, нативная модификация целлюлозы I сохраняется даже при 85,5 %-ной конверсии полисахарида, т.е. гидролиз целлюлозы в СубКВ происходит на поверхности кристалла без его набухания или растворения, которые приводят к образованию целлюлозы II [54]. Таким образом, увеличивая площадь поверхности кристаллов целлюлозы криогенным измельчением, можно добиться некоторого, пусть и незначительного, ускорения реакции гидролиза (рисунок 6) [77].

Rosnah A. с соавт. [79] исследовали процесс декомпозиции различных модификаций целлюлозы в СубКВ при 230 - 270 °С, 10 МПа в течение 2 - 15 мин. Результаты исследования показали, что нативная целлюлоза (целлюлоза I) труднее всего подвергается деструкции, в связи с чем, авторы рекомендуют для повышения эффективности процесса гидролиза преобразовывать целлюлозу I в другие модификации, например, в целлюлозу II.

Уникальность СубКВ как реакционной среды, свойства которой легко контролируемы, подтверждается результатами работы [80]. Авторы изучали процесс конверсии целлюлозы в СубКВ в температурном диапазоне от 220 до 300 °С и аутогенном давлении, а также охарактеризовали продукты, получаемые при различных условиях реакции. Условно их можно разделить на четыре группы:

- водорастворимые: моносахара (глюкоза, фруктоза) и продукты их термического разложения (органические кислоты, 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), альдегиды и др.);
- ацетонрастворимые (биомасло): гидрофобные фенолы и их производные, кетоны, карбоновые кислоты, длинноцепочечные алканы и др.;
- газообразные: в основном,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , и  $\text{H}_2$ , а также метан при температурах около 300 °С;
- твёрдые (карбонизат), образующиеся в результате конденсации и крекинга веществ ацетонрастворимой фазы [81].

Максимальный выход водорастворимых продуктов (51,4 %) был получен при температуре 250 °С за 5 минут; биомасла (21,1 %) – при 250 °С за 60 мин. Выход газа был максимальным (68 %) при 300 °С и 60 мин, а наибольшее количество карбонизата образуется за 60 мин при температуре 250 °С. Полученные данные очевидным образом демонстрируют, что характер получаемых продуктов гидротермальной конверсии целлюлозы напрямую зависит от условий, в которых осуществляется реакция. Таким образом, целенаправленный контроль свойств субкритической воды, позволяет управлять селективностью реакций по необходимым продуктам.

Обзор работ, посвящённых исследованию процесса гидролиза природных полисахаридов (целлюлозы, крахмала и др.) в СубКВ и СКВ ещё раз подтверждает, что данная технология получения моносахаров весьма перспективна, но требует дополнительных исследований с целью оптимизации технологических, экологических и экономических показателей, что, в конечном итоге, приведёт к созданию высокоэффективной и

безопасной технологии получения биотоплива и химикатов из возобновляемого сырья [82].

#### 1.1.4 Гидролитическое гидрирование целлюлозы

##### 1.1.4.1 Гидролитическое гидрирование целлюлозы с использованием минеральных кислот

Гидролитическое гидрирование является особым случаем гидрирования углеводов. В отношении целлюлозы суть процесса заключается в совмещении процессов её гидролиза и гидрирования образующейся при этом глюкозы [27] (рисунок 7).

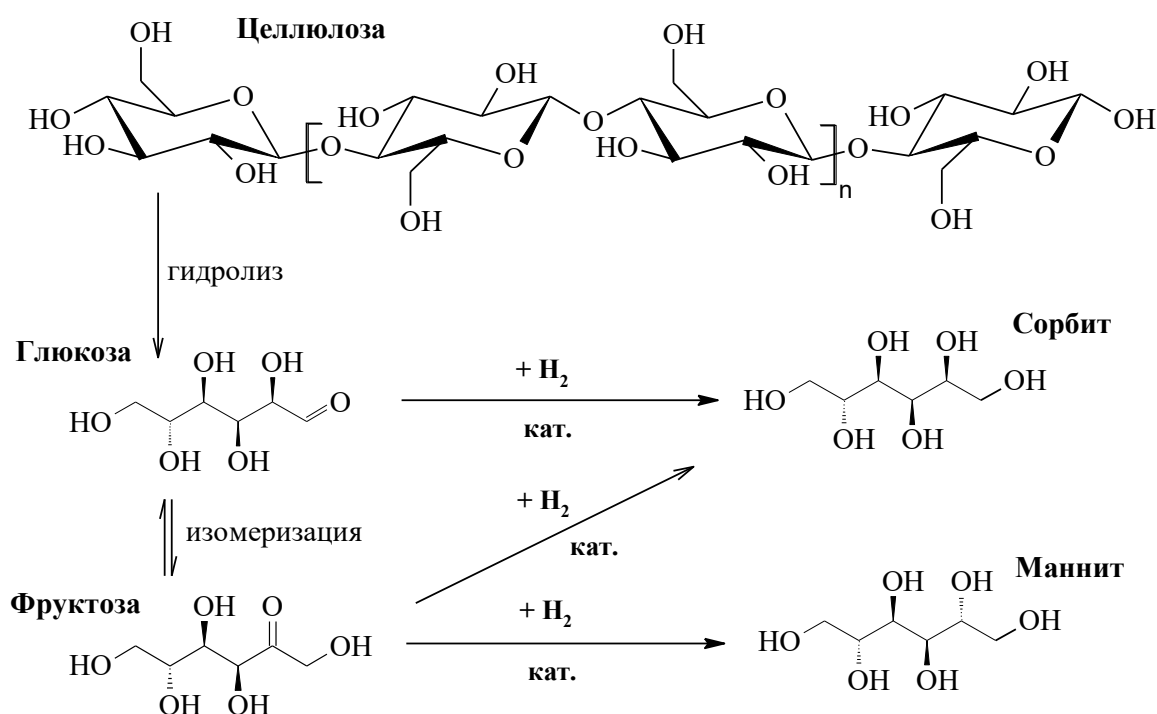


Рисунок 7 – Общая схема процесса гидролитического гидрирования целлюлозы [27, 83]

Гидролитическое гидрирование целлюлозы – однореакторный процесс, осуществляемый при высокой температуре и высоком давлении водорода. Таким образом, целлюлоза подвергается гидролизу с образованием глюкозы, которая далее образует сорбит в результате гидрирования в присутствии катализатора и водорода под давлением.

Небольшая часть глюкозы по реакции Лобри де Брюйна – ван Экенштейна может изомеризоваться во фруктозу [29], гидрирующуюся до маннита и сорбита в соотношении, примерно, 50/50. На практике в итоговом катализате в сравнительно небольших количествах всегда присутствуют продукты гидрогенолиза моносахаров и гекситов (сорбита и маннита): 1,4-сорбитан, ксилит, эритрит, глицерин, гликоли и др.

Начало исследований совместного проведения процессов гидролиза и гидрирования растительных полисахаридов было положено еще в 50-х годах в СССР Баландиным А.А. с сотр., которые подвергали целлюлозу гидролитическому гидрированию в присутствии минеральных кислот и Ru-, Pd- и Pt-содержащих катализаторов [84]. Например, в описании изобретения к авторскому свидетельству [85] говорится о получении сорбита с высоким выходом в процессе гидролитического гидрирования облагороженной целлюлозы в присутствии суспендированного никелевого катализатора на носителе кизельгуры с добавлением 2 % серноокислого никеля, при давлении водорода 100 - 120 атм и температуре 180 - 200 °С в течение 40 - 60 мин.

Конец 1990-х и начало 2000-х годов отмечается всплеском числа исследований в области разработки новых способов конверсии целлюлозной биомассы в химикаты и биотопливо, что связано с развитием т.н. «зелёной химии» (*green chemistry*) и её 12-ю основными принципами [86, 87], из которых, в контексте темы настоящей диссертационной работы, особо можно выделить следующие три:

- сырьё для получения продукта должно быть возобновляемым, а не исчерпаемым, если это экономически целесообразно и технически возможно;



- использование вспомогательных веществ (растворителей, экстрагентов и др.) по возможности должно быть сведено к минимуму (нулю);

- каталитические системы и процессы (как можно более селективные) во всех случаях лучше, чем стехиометрические.

В этой связи также резко выросло число работ, посвящённых процессу гидролитического гидрирования и гидрогенолиза целлюлозы, о чём, например, свидетельствуют работы [72, 88].

Исходя из данных, представленных в п. 1.1.3.3, можно сделать обоснованный вывод, что в СубКВ при совмещении процессов гидролиза целлюлозы и гидрирования образующейся глюкозы, лимитирующей стадией будет первая реакция [81]. Следовательно, ускорив гидролиз целлюлозы, можно в целом повысить эффективность её гидролитического гидрирования. С этой целью некоторые исследователи использовали кислотный гидролиз. Например, Palkovits R. с соавт. [89] проводили процесс конверсии целлюлозы в полиолы в присутствии минеральных кислот ( $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$ ) и катализаторов гидрирования 5 масс. % Ru/C, Pd/C и Pt/C. В результате экспериментов, проведённых с варьированием температуры и времени реакции, вида и концентрации кислоты, типа катализатора максимальный суммарный выход сахаров (глюкозы, ксилозы) и сахарных спиртов (сорбита, маннита, ксилита, сорбитана, изосорбида) более 60 % был получен при 160 °C,  $p(H_2)$  50 бар, 2,5 масс. %  $H_2SO_4$  на 5 масс. Ru/C за 1 ч. При этом конверсия целлюлозы составила 72 %. Кроме того, в результате реакции происходит образование ценных побочных продуктов: глицерина, ЭГ, ПГ и метанола. Следует отметить, что вне зависимости от природы металла активной фазы катализатора наибольшая конверсия целлюлозы была получена при использовании  $H_2SO_4$ , что, вероятнее всего связано с её большей кислотностью ( $pK_a$  -3,9) по сравнению с  $H_3PO_4$  ( $pK_a$  2,16) [59].

Выход гекситов более 90 % был получен при использовании Ru-содержащего катализатора двойного действия на основе цеолита H-USY в

присутствии следовых количеств соляной кислоты [90]. Механизм реакции авторы работы объясняют следующим образом. Под влиянием разбавленной HCl целлюлоза гидролизуеться до растворимых  $\beta$ -глюканов, которые, благодаря кислотным свойствам цеолита H-USY, деполимеризуются до глюкозы [81]. Было показано, что с использованием HCl с концентрацией 35 ppm максимальный выход гекситов был получен для катализаторов на основе цеолитов USY с соотношением  $Si/Al > 15$ . Оптимизация процентного содержания рутения в катализаторе (таблица 4) показала, что максимальный выход сахарных спиртов (63 %) и сорбита (23 %), в частности, наблюдается при 0,2 масс. % Ru.

Таблица 4 – Влияние процентного содержания Ru в катализаторе Ru/H-USY на конверсию целлюлозы ( $X$ ) и выход основных продуктов ( $\eta$ ) [59]

Катализатор	$X$ , %	$\eta$ сахарных спиртов, %	$\eta$ сорбита, %
Ru(1,8)/ H-USY	100	29	22
Ru(0,9)/ H-USY	100	36	19
Ru(0,45)/ H-USY	100	57	12
Ru(0,2)/ H-USY	100	63	23
Ru(0,1)/ H-USY	100	54	14
1 г целлюлозы; HCl 35 ppm; 0,5 г Ru/H-USY; 50 мл H <sub>2</sub> O; 5,0 МПа H <sub>2</sub> ; 463 К; 24 ч			

Помимо сорбита и маннита (гекситов), другими продуктами реакции являются глицерин, ЭГ, 1,2-пропандиол, а также изомеры многоатомных спиртов C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> с различными степенями гидроксирования. Максимальный выход сахарных спиртов и сорбита (60 и 33 %, соответственно) при 100 %-ной конверсии целлюлозы был получен при следующих условиях: 5 г целлюлозы, HCl 177 ppm, 2,5 г Ru(0,2)/H-USY, 50 мл воды, 5,0 МПа H<sub>2</sub>, 463 К; 13 ч.

#### 1.1.4.2 Гидролитическое гидрирование целлюлозы с использованием гетерополиоксидов и твёрдых кислотных катализаторов

Несмотря на высокий выход целевых продуктов и высокую степень конверсии исходного сырья, использование кислотного гидролиза в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы осложняется коррозионным действием минеральных кислот [81] и необходимостью нейтрализации образующихся отходов. В этой связи, большое количество работ было посвящено поиску альтернативных способов ускорения стадии гидролиза целлюлозы в процессе её гидролитического гидрирования.

Одним из таких вариантов является использование гетерополиоксидов (ГПО). ГПО – гетерополиоксиды, комплексные соединения анионного типа, лигандами которых являются анионы неорганических изополиоксидов – молибденовых, вольфрамовых, ванадиевых, ниобиевых и др. Например,  $[\text{Э}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$ ,  $[\text{Э}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{42}]^{(12-n)-}$ ,  $[\text{Э}^{n+}\text{M}_6\text{O}_{24}]^{(12-n)-}$ , где М – W(VI) или Mo(VI), Э – атом-комплексобразователь (гетероатом): P(V), As(V), Si(VI), Ge(VI), Ti(IV) и др. [91].

В работе [92] Palkovits R. с соавт. использовали различные ГПО для одностадийной конверсии целлюлозы в сахарные спирты в сочетании с катализатором 5 % Ru/C. Для сравнения авторы использовали в качестве кислотных катализаторов гидролиза HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. При прочих равных условиях максимальный выход спиртов C<sub>4</sub>–C<sub>6</sub> был получен при использовании фосфорновольфрамовой H<sub>3</sub>[P(W<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>] и кремневольфрамовой H<sub>4</sub>[Si(W<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>] кислот (таблица 5).

Максимальный выход сорбита (~ 30 %) наблюдался при использовании H<sub>3</sub>[P(W<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>] с концентрацией 17,4 ммоль/л. Авторы отмечают, что использованные ГПО не теряют своих каталитических свойств при повторном использовании, обладают хорошей стабильностью в гидротермальных условиях, по сравнению с другими ГПО, такими как H<sub>4</sub>[Si(Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>] и H<sub>3</sub>[PMo<sub>10</sub>V<sub>2</sub>O<sub>40</sub>] [81].

Таблица 5 – Влияние природы кислоты на конверсию целлюлозы и выход спиртов C<sub>4</sub>–C<sub>6</sub><sup>a</sup>

Кислота	X, %	η C <sub>4</sub> –C <sub>6</sub> , %
HCl <sup>b</sup>	98	25,1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	72	59,9
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	59	33,3
H <sub>4</sub> [Si(W <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>4</sub> ]	98,8	80,6
H <sub>3</sub> [P(W <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>4</sub> ]	93,8	66,4

<sup>a</sup> 0,5 г целлюлозы; 10 мл H<sub>2</sub>O; 0,1 г 5 % Ru/C; 0,1 г ГПК; 433 К; 50 бар H<sub>2</sub>; 7 ч.

<sup>b</sup> 3 ч

Тем не менее, невзирая на хорошие каталитические свойства, использование жидких и растворимых кислот сопряжено со сложностью их отделения от реакционной массы [2, 92]. В работе [93] был предложен процесс гидролитического гидрирования целлюлозы с использованием нерастворимых нестехиометрических цезиевых солей ГПК в сочетании с катализатором Ru/C. Цезиевые соли H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> и H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> получали следующим образом. К 0,08 М раствору ГПК в воде по каплям добавляли 0,1 М водный раствор Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Синтезированную цезиевую соль ГПК (CsГПК) отделяли центрифугированием, промывали водой и высушивали при 60 °С. Высушенный порошок прокаливали на воздухе при 300 [59] или 600 °С. Полученные образцы были обозначены суффиксами 300 и 600 – CsSiW300 и CsSiW600 [59].

Было показано, что CsГПК проявляют большую активность, по сравнению с нативными ГПК, использованными авторами в исследовании [92]. Авторы отмечают, что, вследствие подавления побочных реакций гидрогенолиза, реакции с использованием CsГПК являются высокоселективными: при температуре 170 °С выход гекситов достигал 90 %. По окончании реакции CsГПК извлекали из катализата

перекристаллизацией: при температуре реакции 170 °C степень извлечения CsГПК составила 100 %, при 190 °C – 90 % (CsPW600).

В работе [94] для конверсии целлюлозы в гекситы авторами также использовались коммерческие ГПК  $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$  и  $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$  в комбинации с катализатором Ru/C. Для сравнения была использована также серная кислота. В ходе работы было показано, что в одинаковых условиях процесса (целлюлоза 1 г;  $[\text{H}^+] = 1,22 \cdot 10^{-2}$  М; Ru/C 0,25 г;  $\text{H}_2\text{O}$  50 мл;  $\text{H}_2$  5 МПа; 463 К; 24 ч) комбинация  $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$  – Ru/C гораздо эффективнее: конверсия целлюлозы составила 82 % (против 56 % для  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – Ru/C), выход гекситов – 49 % (против 28 % для  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – Ru/C). Сообщается о возможности восстановления ГПК после реакции для повторного использования посредством перекристаллизации или экстракции эфиром. Для повышения конверсии целлюлозы и выхода гекситов авторы работы измельчали исходные образцы целлюлозы в шаровой мельнице в течение 24 ч. Обработанная таким образом целлюлоза полностью (на 100 %) подвергается конверсии уже после 1 часа эксперимента. Выход гекситов при этом увеличивается до 87 %.

В исследовании [95] для повышения эффективности гидролиза целлюлозы её также измельчали в шаровой мельнице, но в присутствии твёрдых кислотных катализаторов различной природы: каолинита ( $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ ),  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , фосфата циркония (*zirconium phosphate catalyst* – ZPA), цеолитов HZSM-5, H-MOR, H $\beta$ . В качестве катализатора гидрирования использовали 5 масс. % Ru/C. Максимальный выход сахарных спиртов (90,3 %) был получен при использовании ZPA при следующих условиях: целлюлоза 1 г; твёрдый кислотный катализатор 0,9 г; 5 масс. % Ru/C 0,075 г;  $\text{H}_2\text{O}$  50 мл; температура реакции 463 К;  $\text{H}_2$  6 МПа; время реакции 2,5 ч; время измельчения целлюлозы 2 ч. Авторы отмечают стабильность ZPA в гидротермальных условиях. Другим важным результатом исследования является тот факт, что при совместном

измельчении целлюлозы и твёрдого кислотного катализатора скорость деполимеризации целлюлозы сильно возрастает, благодаря большей площади контакта. Согласно данным статьи, максимальный выход сахарных спиртов в случае использования совместного измельчения целлюлозы с ZPA в течение 2 ч достигается в 12 раз быстрее, чем в случае использования целлюлозы, измельчённой в течение 24 ч, но без ZPA.

Несмотря на высокий выход гекситов, методики гидролитического гидрирования целлюлозы, приведённые в работах [89, 90, 92 - 95], обладают общим недостатком – каждая из них предусматривает использование катализатора гидролиза целлюлозы, отделение от катализата и повторное использование которого неизбежно сопряжено с большими или меньшими дополнительными усилиями. С этой точки зрения, процессы, не предполагающие использование катализаторов гидролиза, могут быть более выгодными. Поэтому большое число научных работ посвящено поиску альтернативных способов повышения эффективности процесса гидролитического гидрирования целлюлозы.

#### 1.1.4.3 Гидролитическое гидрирование целлюлозы с использованием ионных жидкостей

Очевидным является то, что значительно усилить реакционную способность целлюлозы можно, растворив её. С этой целью, некоторыми исследователями предлагается использовать в качестве реакционных сред ионные жидкости (ИЖ).

В широком смысле слова, ИЖ – это любые расплавленные соли, т.е. жидкость, содержащая только ионы. Однако в настоящий момент под словами ИЖ чаще всего подразумевают соли, температура плавления которых ниже 100 °C. В свою очередь, соли, находящиеся в расплавленном состоянии при температурах, близких к комнатной (~ 25 °C), сокращённо обозначаются RTILs (от англ. *Room-Temperature Ionic Liquids*) [59, 96, 97]. К

несомненным достоинствам ИЖ, выгодно отличающим их от традиционных растворителей, относятся химическая и термическая стабильность, негорючесть, низкое давление паров ( $\sim 10^{-10}$  Па при 25 °C). Вследствие чего, они широко применяются в качестве экологически безопасных растворителей [59, 98].

Впервые о возможности растворения целлюлозы в ИЖ сообщил Graenacher [99] в 1934 г. Он показал, что расплавленный N-этилпиридиний хлорид (118 °C) в присутствии азотсодержащих оснований может растворять целлюлозу. Однако в то время этот факт не нашёл практического применения.

Снова к данной теме вернулись американские исследователи сравнительно недавно, в 2002 году [100]. Исследование показало, что ИЖ, в частности, 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид ([BMIM][Cl]), могут быть использованы в качестве прямых растворителей целлюлозы, причём хлоридсодержащие ИЖ являются, с этой точки зрения, наиболее эффективными, а растворяющая способность ИЖ в отношении целлюлозы основана на разрушении внутримолекулярных водородных связей и образования новых между гидроксильными группами полимера и анионами растворителя (ИЖ).

Перевод кристаллической целлюлозы в растворимую форму открывает новые возможности для её конверсии в широкий спектр продуктов в сочетании с реальной перспективой коммерциализации [101]. Например, в работах [102, 103] показана возможность конверсии целлюлозы с использованием ИЖ в 5-ГМФ. Варьируя состав ИЖ и условия реакции, помимо 5-ГМФ, из целлюлозы можно получать с высокими выходами моносахара [104], фурфурол и левулиновую кислоту [105].

Liu X. с сотр. [106] разработали методику получения восстанавливающих сахаров гидролизом целлюлозы в присутствии магнитноотделяемого катализатора  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C-SO}_3\text{H}$  в ИЖ ([BMIM][Cl]). Максимальный выход сахаров (72,1 %) с максимальной селективностью по

глюкозе (82,5 %) был получен при температуре 110 °С за 3 ч и соотношении [BMIM][Cl]/H<sub>2</sub>O равном 20. Таким образом, очевидно, что сочетая процессы гидролиза целлюлозы в ИЖ и гидрирования образующейся с высоким выходом глюкозы, можно добиться и высоких выходов гекситов.

Авторы работы [107] осуществляли гидролитическое гидрирование целлюлозы в [BMIM][Cl] в присутствии Ru-содержащих гомогенного и гетерогенного катализаторов, HRuCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и 5 мас.% Ru/C, соответственно. При следующих условиях: 0,05 г целлюлозы; 1 г растворителя [BMIM][Cl]; 3 мл H<sub>2</sub>O и 0,0017 г КОН в качестве сокатализатора; 150 °С; 3,5 МПа H<sub>2</sub> и 48 ч, конверсия целлюлозы составила 100 %, выход сорбита – 74 %. Авторы отмечают важную роль комбинации гомогенных и гетерогенных катализаторов гидрирования, делая предположение об ускорении процесса переноса водорода соединениями рутения на металлическую поверхность активной фазы гетерогенного катализатора.

Gao K. и др. [108] осуществили прямую конверсию целлюлозы в сорбит с использованием ИЖ (1-аллил-3-метилимидазолий хлоридом - [AMIM][Cl]) в комбинации с кислотным катализатором гидролиза Nafion NR50 и катализатором гидрирования 5 мас.% Ru/C. Целлюлоза предварительно измельчалась в шаровой мельнице в течение 4 ч, что позволило понизить её СК с 79,9 % до 3,2 %. В типичном эксперименте целлюлоза (0,1 г) и [AMIM][Cl] загружались в реактор и нагревались до 150 °С в течение 1 ч. После этого в реактор вводили воду, Nafion NR50, 5 мас.% Ru/C и, после трёхкратной продувки водородом, устанавливали давление 5 Мпа [54]. В ходе работы авторами были оптимизированы температура и время реакции, тип ИЖ, соотношение ИЖ/H<sub>2</sub>O, тип катализатора гидрирования и др. параметры. В итоге, максимальный выход сорбита составил 34,3 %. В заключение авторы признают, что определённые проблемы, связанные с разделением и очисткой целевого продукта,



ограничивают использование разработанной методики конверсии целлюлозы в масштабах промышленного производства.

В работе [109] для повышения растворимости целлюлозы в ИЖ авторы предложили использовать добавки на основе производных борной кислоты (рисунок 8, соединение **1**). Соединение **1** было синтезировано посредством реакции метатезиса между производным борной кислоты **2** и катионом *n*-бутил-3-имидазола **3** [59].

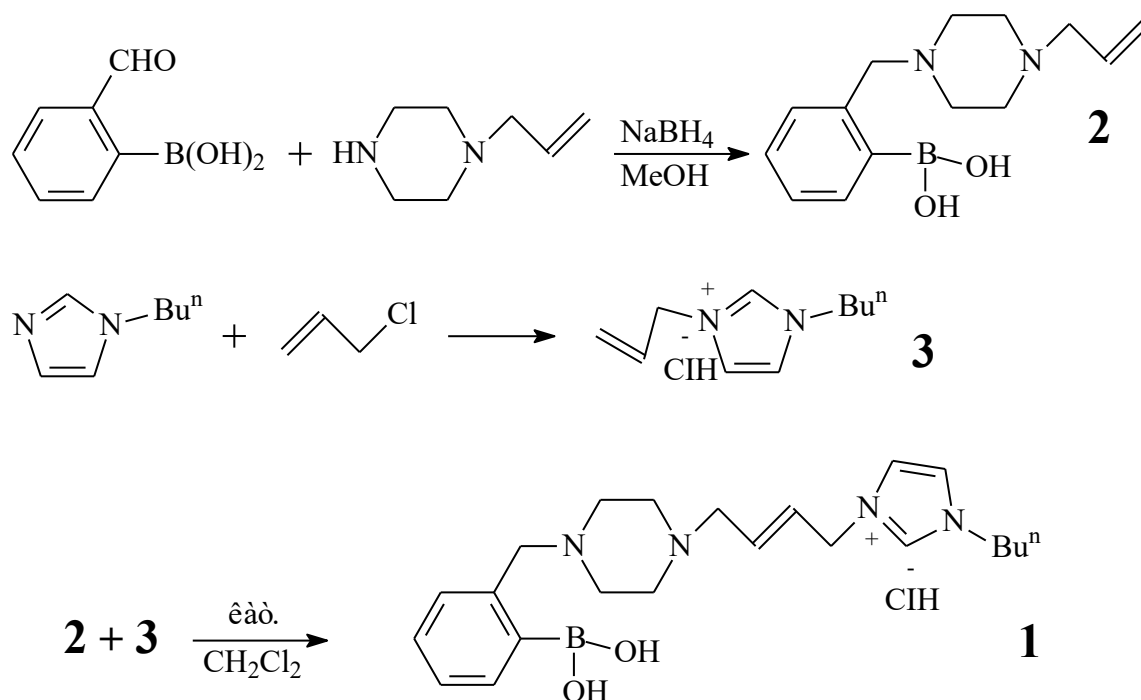


Рисунок 8 – Схема синтеза соединения **1**

Являясь нерастворимым в воде, соединение **1** полностью растворяется в ИЖ, таких как  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$  и тригексилтетрадецилфосфоний додецилбензолсульфонат ( $[\text{THTdP}][\text{DBS}]$ ), которые использовались в работе. Было установлено, что в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы без использования соединения **1** её конверсия составила 15 %. В качестве катализатора гидрирования авторы использовали нанокластеры  $\text{Ru}$ , стабилизированные в  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ , приготовленные в соответствии с

методикой из работы [110]. При введении в реакционную смесь соединения **1** в комбинации с различными донорами водорода, степень конверсии целлюлозы и выход сорбита значительно возрастают (таблица 6). Результаты экспериментов показали, что при использовании в качестве донора водорода формиата натрия (SF) [BMIM]Cl и [THTdP][DBS] одинаково эффективно способствуют конвертации целлюлозы (таблица 6, № 4 и № 6).

Таблица 6 – Влияние соединения **1** в комбинации с различными донорами водорода на конверсию целлюлозы (*X*) и выход основных продуктов ( $\eta$ )

№	Катализатор	<i>X</i> , %	$\eta$ глюкозы, %	$\eta$ сорбита, %
1	[BMIM]Cl	<5	-	-
2	[BMIM]Cl+ <b>1</b>	95	81	-
3	[BMIM]Cl+ <b>1</b> +Ru	90 (FA)	-	76
4	[BMIM]Cl+ <b>1</b> +Ru	100 (SF)	-	94
5	[BMIM]Cl+ <b>1</b> +Ru	98 (H <sub>2</sub> )	-	89
6	[THTdP][DBS]+ <b>1</b> +Ru	100 (SF)	-	93

FA – муравьиная кислота, SF – формиат Na. Условия реакции: **1** (0,1 ммоль); наночастицы Ru<sup>0</sup> (10,0 ммоль); [BMIM][Cl] (0,8 г, 4,5 ммоль) или [THTdP][DBS] (1 мл); целлюлоза (1 г); SF (0,1 г, 1,5 ммоль) или FA (70 мг, 1,5 ммоль) или H<sub>2</sub> (10 атм); температура 80 °C; время реакции 5 ч.

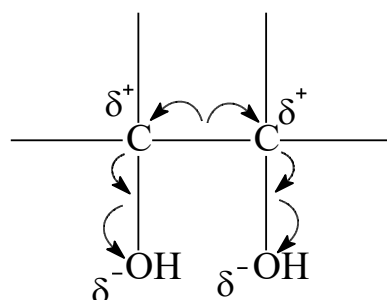
В отсутствие нанокластеров Ru<sup>0</sup> целлюлоза подвергается гидролизу на 95 % с выходом глюкозы 81 % (таблица 4, № 2). Максимальный выход сорбита составил более 90 % при использовании формиата натрия как донора водорода [59].

Вместе с тем, несмотря на высокие выходы целевого продукта, высокую степень конверсии исходного сырья и «мягкие» условия реакции, использование ИЖ для процесса гидролитического гидрирования целлюлозы характеризуется рядом существенных недостатков. В частности, высокая стоимость ИЖ делает нерентабельным их применение в многотоннажных

процессах [96]. Необходимость отделения продуктов реакции, регенерация и повторное использование ИЖ также осложняет их использование. Даже при наличии в настоящее время методов очистки ИЖ, таких как адсорбция на активированном угле, жидкостная экстракция органическими растворителями (бензолом, диоксаном, тетрагидрофураном и др.) и сверхкритическая  $\text{CO}_2$ -экстракция [111], использование ИЖ в процессах конверсии целлюлозного сырья затратно и невыгодно, т.к. эти процедуры приводят к потерям ИЖ (при адсорбции), требуют сложного и дорогостоящего оборудования (СК  $\text{CO}_2$ -экстракция) или же не полностью очищают ИЖ от примесей (экстракция органическими растворителями).

#### 1.1.4.4 Гидролитическое гидрирование целлюлозы в субкритической воде

Как было показано в исследованиях [73, 74] (см. п.1.1.3.3), скорость деструкции глюкозы в СубКВ намного выше, чем скорость гидролиза целлюлозы. Глюкоза не является термоустойчивым соединением вследствие своей химической структуры. В частности, решающим фактором для химического поведения молекулы углевода является наличие большого числа электроотрицательных групп, вызывающих соответствующие индукционные эффекты. Наличие большого числа гидроксильных групп обедняет электронную плотность связей  $\text{C}-\text{C}$  молекулы углевода, наводит на углеродные атомы дробный положительный заряд, результатом чего является облегчение нуклеофильной атаки молекулы и сравнительная лёгкость разрыва связей  $\text{C}-\text{C}$ :



В случае глюкозы устойчивость молекулы в гидротермальных условиях снижается ещё за счёт наличия в её структуре  $\sigma, \pi$ -сопряжения – образование двойной связи (ендиола) активизирует и ослабляет простую связь С-С в  $\beta$ -положении, что, в конечном итоге, приводит к её разрыву (рисунок 9) [27].

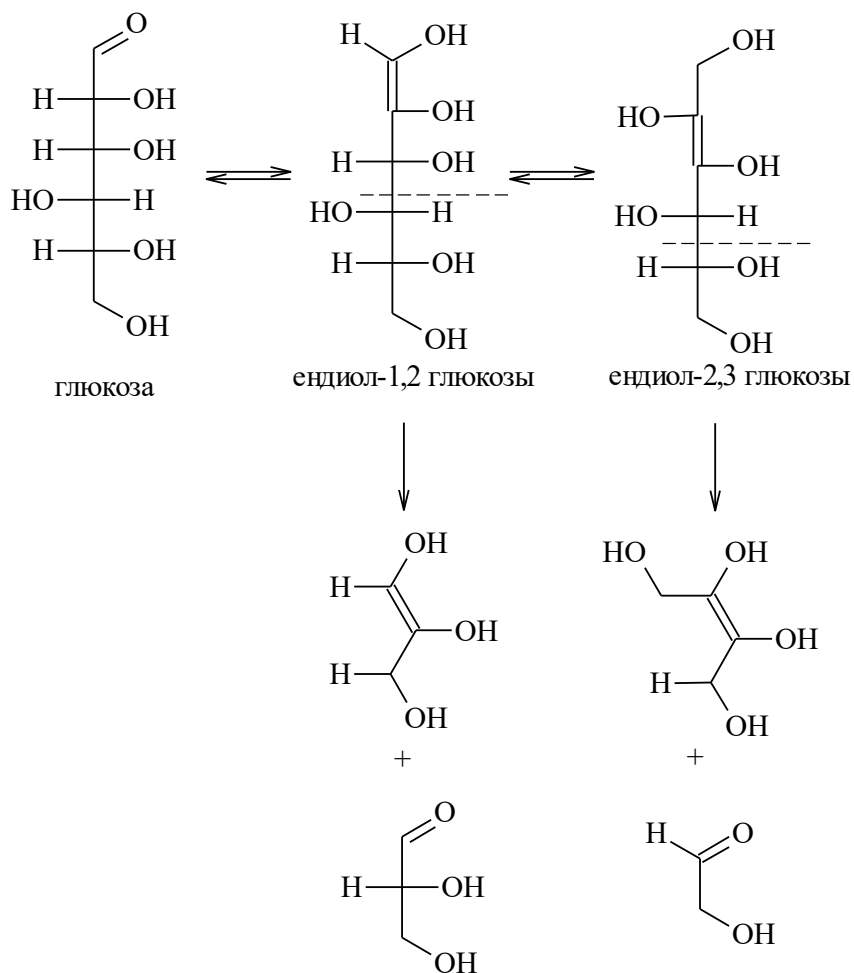


Рисунок 9 – Механизм распада глюкозы в гидротермальных условиях в результате образования енольных форм [27]

Рассматривая вопросы механизма деструкции моносахаридов в СубКВ необходимо обязательно учитывать данное облегчение разрыва связей С-С из-за наличия большого числа гидроксильных групп и  $\sigma, \pi$ -сопряжения.

Наиболее ослабленной при этом оказывается центральная связь молекулы полиоксисоединения [54, 59, 81].

Помимо продуктов реакций фрагментации, в процессе температурной деструкции (карамелизации) глюкозы образуется большое число химических соединений, являющихся продуктами множества процессов. Например, в результате реакций конденсации, дегидратации, изомеризации альдоз в кетозы, образования ненасыщенных полимеров и т.д. [112].

Таким образом, в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы необходимо обеспечить непосредственное гидрирование образующейся глюкозы, которая быстро деградирует в гидротермальных условиях процесса. В этом случае, помимо оптимизации условий реакции (температуры, давления  $H_2$ , времени реакции, условий перемешивания и др.), решающее значение имеет эффективность действия катализатора.

Предполагаемый механизм действия катализаторов с металлической активной фазой в реакции гидролитического гидрирования целлюлозы выглядит следующим образом [88]. Экспериментальные данные однозначно свидетельствуют о необходимости металлической активной фазы для конверсии целлюлозы в полиолы. В этой связи, авторы работы предполагают, что кислотные центры, необходимые для гидролиза целлюлозы, генерируются *in situ* из молекулярного водорода (рисунок 10). В условиях реакции молекула  $H_2$  может подвергаться диссоциативной адсорбции на поверхности кластера металла с последующим обратимым переходом атомов водорода на поверхность носителя [88, 113, 114]. Таким образом, кислотные центры, образованные на подложке катализатора, могут катализировать гидролиз целлюлозы до глюкозы, за которым, на поверхности нанокластеров металла, следует восстановление полуацетальной группы с образованием сорбита.

Авторы [88] также отмечают, что конверсия чистой глюкозы при тех же условиях составляет 100 %. Следовательно, в реакции гидролитического

гидрирования целлюлозы в СубКВ, лимитирующей стадией является реакция гидролиза полисахарида.

С точки зрения практики, использование гетерогенных катализаторов в процессах гидрирования и гидрогенолиза моносахаров и полисахаридов, является наиболее оптимальным: они стабильны в гидротермальных условиях, их легко отделить от продуктов реакции, регенерировать и использовать повторно.

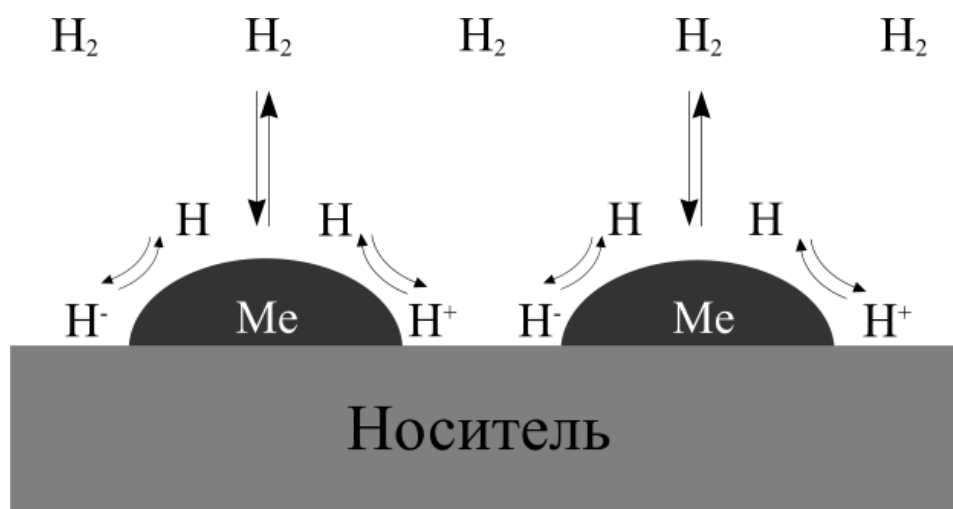


Рисунок 10 – Предполагаемый механизм диссоциативной адсорбции молекулярного водорода и перехода атомов с кластера металла (Me) на поверхность носителя [88]

Выделяют четыре стадии гетерогенной реакции [22, 115]:

- массоперенос исходных веществ и продуктов посредством встречной диффузии между жидкой или газовой фазой и поверхностью катализатора;
- массоперенос исходных веществ и продуктов посредством встречной диффузии через пористую структуру катализатора;
- адсорбция исходных веществ на поверхности катализатора;
- химическая реакция с участие одной или нескольких хемосорбированных частиц и десорбция продуктов реакции [22].

Для гидрирования сахаров наиболее широко применяются гетерогенные катализаторы на основе никеля и металлов платиновой группы.

Никелевые катализаторы, несмотря на свои недостатки, такие как выщелачивание активной фазы, потеря активности и загрязнение продукта никелем, являются привлекательными с экономической точки зрения, вследствие своей невысокой стоимости [116]. В этой связи, исследователями предпринимаются попытки создания никелевых катализаторов, лишённых указанных выше недостатков.

Достаточно высокий выход полиолов  $C_4$ - $C_6$  (87,9 %) был получен в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы в присутствии каталитического количества  $NiSO_4$  [117]. Реакция проводилась в нейтральной среде СубКВ (150 °C) без использования минеральных кислот. Было показано, что соли никеля являются эффективными гомогенными катализаторами конверсии целлюлозы в сахарные спирты. Тем не менее, остаётся вопрос очистки продукта от ионов никеля, особенно важный в случае использования продуктов реакции в пищевых или медицинских целях.

Liang и др. [118] провели тестирование Ni-содержащих катализаторов на различных носителях (цеолитах,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , бентоните,  $TiO_2$  и кизельгуре) в реакции гидролитического гидрирования целлюлозы до гекситов в СубКВ. Максимальный выход гекситов (53,3 % при степени конверсии целлюлозы 83,7 %) был получен при использовании катализатора Ni/ZSM-5 (240 °C,  $H_2$  4,0 МПа, целлюлоза 0,2 г,  $H_2O$  10 мл, 4 ч, катализатор 100 мг). По результатам кинетических экспериментов авторы оценивали гидрирующую/дегидрирующую способность катализаторов, а также её влияние на выход гекситов. Было показано, что максимальный выход гекситов наблюдается при использовании катализаторов с низкой дегидрирующей способностью, а основной причиной снижения выхода при повышенных температурах, в частности, сорбита, является его дегидрирование, ретроальдовый распад образовавшейся глюкозы и повторное гидрирование продуктов распада. Авторы утверждают, что

наличие на поверхности носителя кислотных центров в сочетании с металлами, менее активными в отношении диссоциации связей C-H, может подавлять реакцию дегидрирования гекситов и, соответственно, увеличивать их выход.

Ещё ранее [119] теми же авторами была получена высокая селективность по гекситам (91,2 %) также с использованием катализатора Ni/ZSM-5 (17 мас.% Ni) при 513 К,  $H_2$  4,0 МПа. В качестве подложки использовался ZSM-5 Н типа с соотношением Si/Al = 25. Авторы делают вывод о возможности замены никелевыми катализаторами дорогостоящих катализаторов на основе благородных металлов в процессах конверсии биомассы.

Одна из основных проблем при использовании гетерогенных катализаторов – ограниченная доступность активных центров, что особенно проявляется в случае каталитической конверсии больших молекул биополимеров: производительность катализатора будет регулироваться ограниченным пространством пористого носителя, куда затруднено проникновение больших молекул субстрата [120].

Van de Vyver S. с соавт. [121] попробовали решить данную проблему, используя в качестве катализатора углеродные нановолокна (*carbon nanofibers* – CNF), на концах которых имеются активные наночастицы никеля. В типичном эксперименте Ni-содержащие углеродные нановолокна (Ni/CNF) синтезировали химическим осаждением метана из газовой фазы (*chemical vapor deposition* – CVD) на поверхность  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Puralox, 155 м<sup>2</sup>/г), содержащую нанокластеры никеля [59]. Таким образом, были синтезированы катализаторы, обеспечивающие хороший доступ молекул субстрата к Ni-содержащим активным центрам. Было показано, что 3,0 % Ni/CNF при определённых условиях позволяет достичь, примерно, 50 %-ного выхода сорбита (таблица 7). При этом степень конверсии целлюлозы составляет около 90 %. По мнению авторов исследования, более высокий выход сорбита, по сравнению с известными катализаторами на основе никеля,



обусловлен перестройкой кристаллической структуры нанокластеров Ni, которая индуцируется процедурой синтеза катализатора. Таким образом, подавляются нежелательные реакции гидрогенолиза связей C-C и C-H.

В дальнейшем, Van de Vyver S. и др. усовершенствовали метод синтеза данного катализатора, добившись при этом значительного увеличения выхода гекситов [122]. Ими была охарактеризована и протестирована в реакции гидролитического гидрирования целлюлозы серия катализаторов Ni/CNF, которые были синтезированы по методике [121] с добавлением стадий окисления в  $\text{HNO}_3$  или смесью  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  в соотношении 1:1 (дважды в течение 1 ч при 383 K), пропитки по влагеёмкости раствором  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и восстановления в атмосфере  $\text{H}_2$  при 773 K.

Таблица 7 – Результаты экспериментов по гидролитическому гидрированию целлюлозы с использованием катализаторов Ni/CNF [54, 121]

№	Катализатор	Конверсия целлюлозы, %	Выход сорбита, %
1	3,0 % Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	78,0	4,7
2	3,0 % Ni/CNF	93,9	22,7
3 <sup>a</sup>	3,0 % Ni/CNF	92,2	50,3
4 <sup>b</sup>	3,0 % Ni/CNF	94,0	47,0

Условия реакции: целлюлоза 1 г; катализатор 0,5 г; вода 50 мл; 503 K;  $\text{H}_2$  6 МПа; 4 ч.

<sup>a</sup> Целлюлоза, измельчённая в шаровой мельнице. Температура реакции 463 K; время 24 ч.

<sup>b</sup> Катализатор 3,0 % Ni/CNF после 3х циклов использования. Остальные условия как в <sup>a</sup>.

Синтезированные катализаторы были охарактеризованы по соотношению кислота/Ni ( $n_{\text{A}}/n_{\text{Ni}}$ ). Было показано, что оптимальными с точки зрения выхода гекситов являются катализаторы с соотношением  $0,7 < n_{\text{A}}/n_{\text{Ni}} < 1,1$ . Данные катализаторы являются сбалансированными по гидрирующей активности, обусловленной действием высокодисперсных нанокластеров Ni,

и гидролитической активности, обусловленной наличием на поверхности кислотных кислородсодержащих групп, катализирующих гидролиз макромолекул целлюлозы. Полученные результаты каталитических исследований дают представление не только об оптимальных условиях синтеза бифункциональных катализаторов Ni/CNF, но также могут быть использованы в качестве диагностического инструмента для оценки их баланса между гидрирующей способностью и кислотной функцией. С использованием 7,5 мас.% Ni/CNF, который можно назвать оптимальным и который содержит достаточно большое количество атомов никеля на своей поверхности (около 26,9 мкмоль/г) при, одновременно, небольшом количестве кислотных центров Брэнстеда (0,02 ммоль H<sup>+</sup>/г), окисленном HNO<sub>3</sub>, был получен максимальный выход гекситов 76 % с селективностью по сорбиту 69 % и конверсией целлюлозы 93 %.

Тем не менее, несмотря на отличные результаты, катализаторы на CNF отличаются сложностью получения и, как следствие, более высокой ценой. В этой связи, некоторые исследователи выбрали другие варианты улучшения каталитических свойств Ni-содержащих катализаторов. В частности, вариант промотирования другими металлами.

Так, в работе [123] было показано, что добавление небольшого количества платины к Ni-содержащему катализатору (соотношение Ni:Pt = 22:1) позволяет значительно повысить активность последнего в реакции гидролитического гидрирования целлюлозы. Биметаллические Ni-Pt катализаторы на мезопористом оксиде алюминия дали суммарный выход гекситов 32,4 % против 5 % для никелевого катализатора. Более того, при использовании в качестве подложки бета цеолитов (Beta\_38, Beta\_75, Beta\_150) выход гекситов увеличивается до 36,6 % (при 200 °C , 50 бар H<sub>2</sub>, 6 ч). Монометаллические никелевые катализаторы показали в несколько раз худший результат, что, по мнению авторов работы, связано с отсутствием кислотных центров, образующихся *in situ*. Напротив, в случае биметаллических катализаторов небольшое количество Pt способствует

протонированию воды и молекулярного водорода, которые затем переходят на нанокластеры Ni, образуя *in situ* большое количество кислотных центров, катализирующих гидролиз целлюлозы. Однако авторы отмечают нестабильность синтезированных катализаторов, обусловленную выщелачиванием активной фазы уже после первого эксперимента: содержание Ni уменьшилось с 7,31 % до 6,34 %, Pt – с 0,86 % до 0,28 %. При этом селективность по гекситам снизилась с 71,3 % до 45,17 %.

Liang G. с соавт. также для использовали Pt для промотирования каталитической активности никелевого катализатора. Ранее они сообщали [118, 119] о высоком выходе гекситов на Ni/ZSM-5, но также отмечали его нестабильность в СубКВ. В дальнейшей работе [124] им удалось синтезировать биметаллический катализатор PtNi/ZSM-5, отличающийся высокой стабильностью в гидротермальных условиях и обеспечивающий выход гекситов 76,9 %, что является одним из самых лучших результатов для Ni-содержащих катализаторов в реакции гидролитического гидрирования целлюлозы. Основной причиной значительного улучшения гидрирующей способности авторы называют высокую дисперсию нанокластеров PtNi и активный перенос водорода с их поверхности на рабочие участки Ni. Авторы констатируют, что поверхность активной фазы, которая обогащена атомами платины, может способствовать ингибированию реакции окисления металлического Ni, тем самым, предотвращая вымывание Ni-содержащих активных центров, что обуславливает хорошую стабильность катализатора в СубКВ. Несмотря на относительную дороговизну, особые перспективы в процессах каталитической конверсии природных полисахаридов, в том числе и целлюлозы, имеют катализаторы на основе благородных металлов.

Первые исследования по гидрированию углеводов с использованием металлов платиновой группы появились в 60-х гг. XX века. Это были, в первую очередь, рутений, платина, палладий на различных носителях. Многочисленные исследования убедительно демонстрируют, что наибольшей активностью в процессах гидрирования карбонилсодержащих

соединений, к которым относятся и моносахариды, отличаются катализаторы на основе Ru [27]. Также несомненным является наличие в современной промышленной химии тенденции к разработке технологических процессов с использованием рутениевых катализаторов, поскольку при одних и тех же условиях реакции и одинаковой массе металла рутений в 20 - 50 раз активнее никеля [125, 126].

В работе [127] в реакциях гидрирования глюкозы и гидролитического гидрирования целлюлозы был протестирован ряд Ir, Ru, Rh, Pd-содержащих катализаторов на основе цеолита BEA ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 21,6$ ;  $S = 739 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Было показано, что в максимальный выход сорбита, вне зависимости от вида исходного сырья (глюкозы или целлюлозы), наблюдался при использовании 3 мас.% Ru/BEA: 22,0 % при конверсии целлюлозы, 72,8 % при конверсии глюкозы. Вторым по результативности оказался катализатор 3 мас.% Ir/BEA: 22,0 % и 55,3 %, соответственно. Вместе с тем, данный катализатор показал рекордную среди исследуемых катализаторов селективность по сорбиту: 99,9 % при гидрировании глюкозы и 89,2 % при гидролитическом гидрировании целлюлозы. В целом, в зависимости от селективности по сорбиту, металлы расположились следующим образом  $\text{Ir} > \text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pd}$ .

Lazaridis P.A. с соавт. [128] исследовали активность Ru- и Pt-содержащих катализаторов на основе микро- и мезопористого активированного угля в процессе гидролитического гидрирования микрокристаллической и измельчённой целлюлозы. Процесс проводили чистой воде и в сравнительно «мягких» условиях: при температуре 180 °C и давлении водорода 2 МПа. Было исследовано влияние на конверсию целлюлозы и селективность по основным продуктам содержания металла в катализаторе (1 – 5 мас.%), метода его восстановления (водородом при 350 °C или  $\text{NaBH}_4$ ), функционализации (сульфирования) носителя. Было показано, что Pt-содержащие катализаторы значительно более селективны по отношению к гекситам (сорбиту и манниту) в условиях, когда в реакционной среде большое количество глюкозы, возникающих при гидролизе

измельчённой в шаровой мельнице целлюлозы. Так, катализатор 5 мас.% Pt/AC-SO<sub>3</sub>H даёт выход гекситов 69,5 мас.% (при конверсии целлюлозы 96,1 %) против 10,9 мас.% (при конверсии 95,2 %) в случае использования 5 мас.% Ru/AC-SO<sub>3</sub>H. В то же время, данный катализатор был более селективен по отношению к глицерину и пропан-1,2-диолу (пропиленгликолю). При снижении доли рутения до 3 мас.% выход гекситов увеличивался до 44,5 мас.% при конверсии целлюлозы 94,8 мас.%. Авторы делают вывод, что рутений характеризуется большей активностью в реакциях гидрогенолиза (разрыва связей C-C), что приводит к меньшему выходу гекситов и, соответственно, увеличивает выход продуктов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

В работе [129] сообщается о синтезе Ru-содержащего катализатора на основе мезопористого цеолита HZSM-5 и исследовании его каталитических свойств в реакции гидролитического гидрирования целлюлозы. Было исследовано влияние структурных и кислотных свойств Ru/HZSM-5 на выход гекситов. Авторы работы отмечают, что для эффективной конверсии целлюлозы в гекситы, кроме активной металлической фазы, катализатор должен обладать и кислотными центрами. HZSM-5 имеет сильные кислотные центры, которые, однако, находятся внутри микропор, что затрудняет доступ к ним больших молекул олигосахаридов, образующихся при гидролизе целлюлозы. Для решения этой проблемы авторы обрабатывали исходный носитель NaOH, что в итоге привело к появлению в структуре цеолита мезопор размером 4 - 20 нм. При использовании катализатора на основе обработанного HZSM-5 (AT-Ru) выход гекситов составил 39,4 %, что в 6 раз больше выхода, полученного с использованием катализатора на основе исходного цеолита HZSM-5 (P-Ru). Данный факт авторы объясняют повышением доступности кислотных центров Льюиса в мезопорах для олигосахаридов, образующихся при первичной деполимеризации целлюлозы, а также улучшением дисперсии Ru-содержащих наночастиц за счёт увеличения площади поверхности [129].

Однореакторную (*one-pot*) конверсию целлюлозы в сорбит с выходом до 61,2 % осуществили в нейтральной водной среде с использованием бифункционального катализатора Ru/SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H [130], содержащего, помимо металлической активной фазы, кислотные центры Брёнстеда (сульфогруппы). Указанный выход сорбита был получен при температуре 150 °С, времени реакции 10 ч и давлении водорода 4 МПа. В ходе исследования методами ИК-Фурье спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было установлено существование взаимодействия между наночастицами Ru и сульфогруппами на электронном уровне (электронный перенос между атомами Ru и O). Возникающие при этом поверхностные участки (Ru<sup>δ+</sup>) способствуют возникновению кислотных центров Льюиса и обеспечивают быстрое протекание реакции гидрирования глюкозы до сорбита. Вместе с тем, по утверждению авторов работы, молекулы сорбита легче десорбируются с таких участков поверхности катализатора, в некоторой степени избегая дальнейшей трансформации (гидрогенолиза), что приводит к увеличению выхода сорбита.

Ещё больший выход сорбита (71,1 %) был получен при использовании Ru-содержащего катализатора на основе сульфированного активированного угля – 10 мас.% Ru/AC-SO<sub>3</sub>H [131]. Реакцию гидролитического гидрирования целлюлозы проводили в субкритической воде без добавления минеральных кислот при температуре 165 °С, давлении H<sub>2</sub> 50 бар, в течение 36 ч. Исходная целлюлоза подвергалась предварительной обработке измельчением в шаровой мельнице. Авторы отмечают отличную стабильность катализатора после пяти циклов использования. При использовании в качестве активной фазы других металлов (Pt, Pd и Ni) выход сорбита существенно снижался.

Луо и др. [78] проводили гидролитическое гидрирование целлюлозы с использованием катализатора 5 мас.% Ru/C в среде субкритической воды при следующих условиях: 245 °С; 5 мин; 6 МПа H<sub>2</sub>; 1 г целлюлозы, 0,04 ммоль Ru. В этих условиях конверсия целлюлозы составила 38,5 %, выход гекситов (сорбита и маннита в молярном соотношении примерно 3,6:1) 22,2 %. При

увеличении времени реакции до 30 мин данные значения возрастают до 85,5 % и 39,3 %, соответственно. Помимо гекситов, зафиксировано образование 1,4-сорбитана, ксилита, эритрита, глицерина, этилен-, пропиленгликоля, метанола и следовых количеств метана [81]. Было показано, что глюкоза гораздо менее стабильна, чем полиолы [81]. Авторы делают вывод, что для повышения значений селективности по шестиатомным сахарным спиртам требуется обеспечить условия для непосредственного гидрирования глюкозы, которая образуется при гидролизе целлюлозы.

Как было показано в работе [132] достаточно эффективной подложкой являются углеродные нанотрубки (УНТ). Авторами работы были синтезированы катализаторы на основе УНТ, содержащие железо, кобальт, никель, палладий, платину, родий, рутений, иридий, серебро и золото. Эти катализаторы испытаны в процессе конверсии нативной целлюлозы (кристалличность 85 %) и обработанной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при 50 °C в течение 40 мин (кристалличность 33 %) до гекситов. Было показано, что максимальной активностью обладал Ru-содержащий катализатор (1 мас.% Ru/CNT). При его использовании (185 °C; 5 МПа  $\text{H}_2$ ; 24 ч) выход сорбита в случае конверсии нативной целлюлозы достиг 36 %, при конверсии обработанной целлюлозы – 69 %. Авторы исследования также отмечают важную роль кислотных центров и высокой концентрации адсорбированного поверхностью УНТ водорода в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы до гекситов.

Kobayashi и др. [59, 133] предложили вариант гидролитического гидрирования целлюлозы с переносом водорода, используя в качестве донора 2-пропанол (рисунок 11). Процесс осуществляли при следующих условиях: измельчённая целлюлоза – 324 мг (1,90 ммоль); Ru-содержащий катализатор – 50 мг (2 мас.% Ru); вода 30 мл; 2-пропанол 10 мл (130 ммоль), температура – 463 К; 18 ч [59]. В ходе исследования были протестированы катализаторы на различных носителях ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , углеродные подложки и др.) и с различными металлами активной фазы (Ru, Rh, Ir, Pt, Pd, Au). Максимальный

выход гекситов – 47 % (сорбит – 36 %; маннит – 11 %) – был получен при использовании 2 мас.% Ru/AC(N).

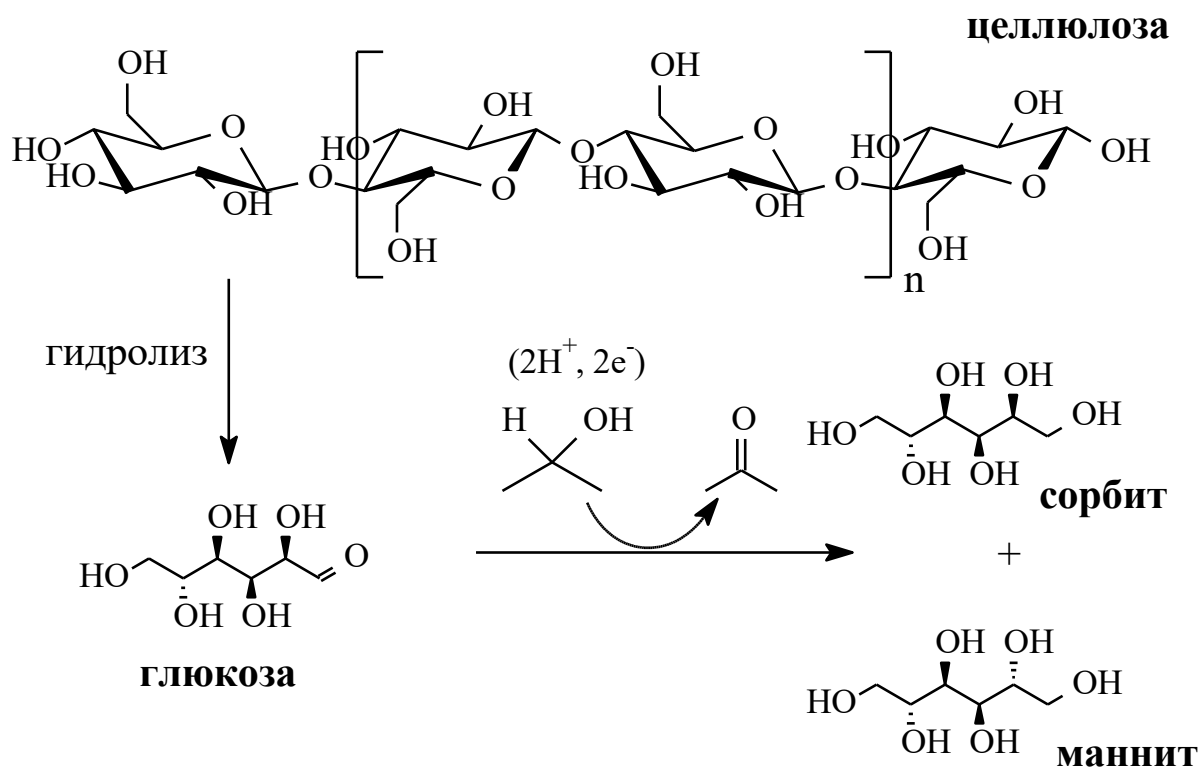


Рисунок 11 – Гидролитическое гидрирование целлюлозы до гекситов с переносом водорода [133]

Определение стабильности данного катализатора показало его дезактивацию при третьем цикле использования, связанную, по мнению авторов, сильной адсорбцией побочных продуктов на активных центрах, поскольку исследование отработанного катализатора методами порошковой рентгеновской дифракции и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии не выявили его структурных изменений. В результате реакции  $(CH_3)_2CH-OH \leftrightarrow (CH_3)_2C=O + H_2\uparrow$  в реакторе накапливался газообразный водород, парциальное давление которого достигало 0,8 МПа. Авторы отмечают, что уменьшение мёртвого объема реактора улучшает эффективность использования 2-пропанола.



### 1.1.5 Гидрогенолиз целлюлозы

Основными продуктами гидрогенолиза целлюлозы являются низшие полиолы: этиленгликоль (ЭГ) и пропиленгликоль (ПГ) [54]. На рисунке 12 предложена общая схема образования данных гликолей в ходе реакции [83, 134]. Согласно схеме, глюкоза, образующаяся при гидролизе в субкритической воде целлюлозы, подвергается реакциям ретроальдольного распада и изомеризации до фруктозы, которая также далее распадается по ретроальдольному пути. Образовавшиеся продукты через ряд последовательных реакций, в том числе, гидрирования, гидродеоксигенирования и др., превращаются в гликоли.

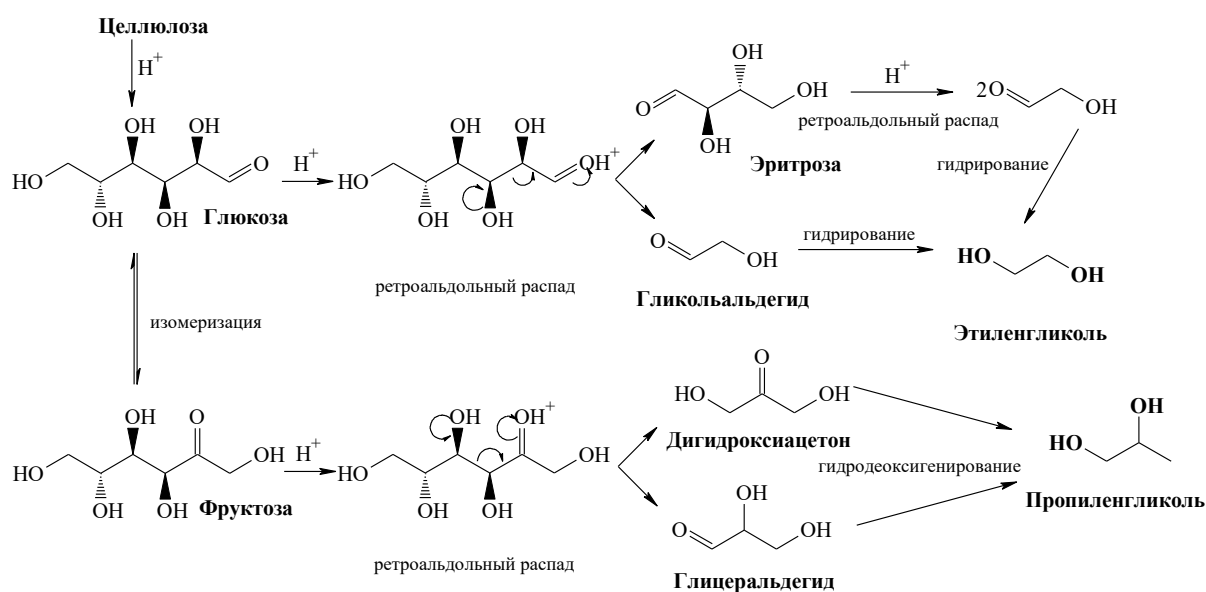


Рисунок 12 – Схема образования этилен- и пропиленгликоля в процессе гидрогенолиза целлюлозы [42]

Образование ЭГ может также происходить вследствие гидрогенолиза сорбита, но только при температурах выше 150 °C (рисунок 13) [27]. В настоящее время ЭГ и ПГ производятся преимущественно из нефти. По

сравнению с сахарными спиртами они имеют более высокую стоимость и более востребованы химической промышленностью [135, 136].

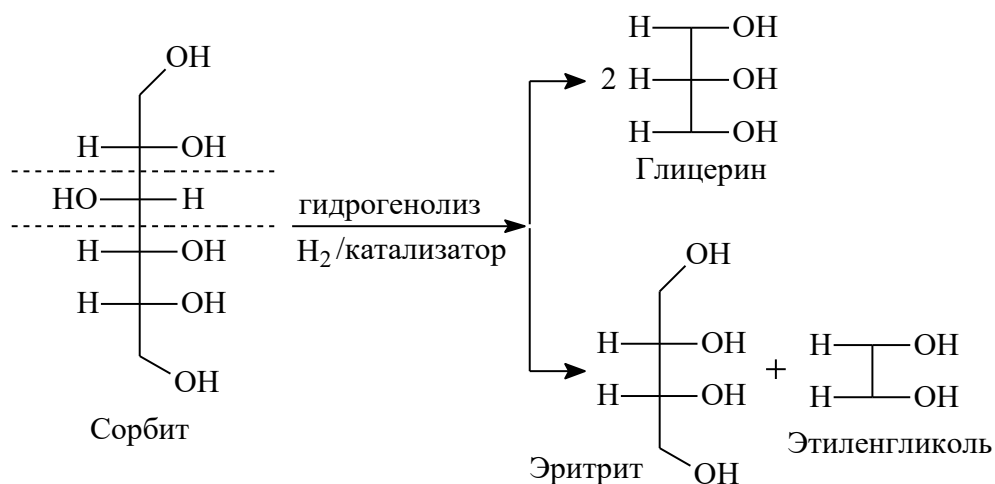


Рисунок 13 – Схема реакции гидрогенолиза сорбита с образованием эритрита, глицерола и этиленгликоля [27]

Развитие новых технологий, отвечающих принципам "зелёной" химии, сделало актуальным разработку новых методов получения гликолей из возобновляемых источников. В первую очередь, из целлюлозы. Первые сообщения о прямой конверсии целлюлозы в гидротермальных условиях в ЭГ и ПГ появились сравнительно недавно [54, 137, 138]. Было показано, что в присутствии катализатора на основе карбида вольфрама, нанесённого на активированный уголь ( $W_2C/AC$ ) целлюлоза полностью подвергается гидрогенолизу с выходом ЭГ 27 %, ПГ до 6 %. Промотирование данного катализатора небольшим количеством Ni [137] или использование в качестве подложки мезопористого углерода [139] увеличивает выход ЭГ до 61 % и 73 %, соответственно. При этом выход практически не меняется.

При каталитической конверсии целлюлозы в гликоли катализатор должен быть способен катализировать различные реакции, в том числе, гидролиз целлюлозы и её олигомеров, ретроальдовый распад гексоз, изомеризацию и гидрирование. Гидролиз целлюлозы хорошо протекает в

среде субкритической воды, либо в присутствии жидких или твёрдых кислот. Гидрирование эффективно катализируется металлическими катализаторами, содержащими Ni, Pd, Pt, Rh, Ir, Ru и др. металлы [140]. Изомеризация гексоз может ускоряться в присутствии оснований или кислот Льюиса, как показано в обзоре [141]. Вместе с тем, основной каталитической реакцией при конверсии целлюлозы в гликоли является ретроальдовый распад гексоз (рисунок 12). Поскольку данные реакции протекают на различных активных центрах катализатора, их комбинация может дать высокие выходы гликолей. Для этого может использоваться либо один катализатор, содержащий многофункциональные компоненты, например  $\text{NiW}_2\text{C}/\text{AC}$  [137, 139], либо смесь двух или трёх видов катализаторов, таких как  $\text{Ru}/\text{C} + \text{AMT}$  [142],  $\text{Ru}/\text{C} + \text{WO}_3 + \text{активированный уголь}$  [143] и др.

Вольфрамсодержащие каталитические системы отличаются высокой эффективностью в процессе синтеза гликолей из целлюлозы. На этом основании некоторые исследователи делят существующие катализаторы на две группы: W-содержащие и бинарные на основе переходных металлов [144]. К первым относят карбиды и фосфиды вольфрама, биметаллические вольфрамовые катализаторы и бинарные катализаторы на основе вольфрамовой кислоты. Общей чертой W-содержащих систем является их высокая селективность по отношению к ЭГ, значение которой часто приближается к 60 – 75 %. При этом выход других продуктов, ПГ, глицерина, сахарных спиртов, гораздо ниже. Напротив, бинарные катализаторы на основе переходных металлов (Ru, Pt, Ni и др.) в комбинации с основными или амфотерными оксидами металлов менее селективны по отношению к ЭГ [144].

За последние несколько лет для процесса гидрогенолиза целлюлозы было предложено большое количество каталитических систем. Хяо и др. [145] исследовали процесс конверсии целлюлозы в гликоли в присутствии Ni, Sn-содержащих катализаторов на основе мезопористого диоксида кремния SBA-15. С использованием катализатора 10% Ni – 15% Sn/SBA-15

при температуре 518 К, 5,0 МПа  $H_2$  за 2 ч суммарный выход гликолей составил 67,2 % (55,4 % – ЭГ и 11,8 % – ПГ). Близкий результат был получен с использованием катализатора 10% Ru – 15% Sn/SBA-15 – суммарный выход гликолей составил 61,7 % (50,1 % – ЭГ и 11,6 % – ПГ). Конверсия целлюлозы в обоих случаях достигала 100 %. На основе полученных экспериментальных данных авторы делают вывод, что Sn-содержащие активные центры катализируют реакции ретроальдольного распада, тогда как Ni-содержащие центры – реакцию гидрирования. Таким образом, сочетание этих свойств позволяет получать высокие выходы низших полиолов.

В работе [146] для гидрогенолиза целлюлозы также использовались биметаллические катализаторы. В качестве металлов активной фазы использовались Ni и W. Подложкой служил диоксид кремния [54] с размерами пор 40, 60, 90 и 300 Å. При условиях: целлюлоза – 500 мг; объём  $H_2O$  – 30 мл; катализатор Ni/W/SiO<sub>2</sub> (40) – 50 мг; температура – 518 К;  $H_2$  6 МПа; время реакции – 2 ч, максимальная селективность по ЭГ составила 30,2 %, по ПГ – 6,8 % при конверсии целлюлозы 99 %.

Fabičovićová K. с соавт. [147] исследовали процесс гидрогенолиза целлюлозы при температуре 488 К и давлении  $H_2$  65 бар в присутствии шести различных катализаторов, содержащих Ni и/или W, для оценки роли отдельных компонентов каталитической системы. Были использованы активированный уголь (AC), W/AC, Ni/AC, смесь W/AC и Ni/AC и два катализатора Ni/W/AC, приготовленные по разным методикам. Было показано, что, несмотря весьма высокую эффективность W-содержащих катализаторов в процессе деградации целлюлозы, выход полиолов с монометаллическим W/AC низок. Следовательно, высокоэффективный катализатор должен содержать две активные фазы: W для деградации целлюлозы и Ni для последующей стадии гидрирования. Авторы на основании полученных результатов делают вывод, что оба компонента должны быть в состоянии свободного металла и находиться в составе биметаллического катализатора. В тех случаях, когда эти два активных

компонента объединялись простым физическим перемешиванием, выход ЭГ был очень низок.

В работах [148 и 149] для конверсии целлюлозы в гликоли использовались Cu-содержащие каталитические системы. Катализаторы состава  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  были протестированы Tajvidi K. и др. [148] в реакции гидрогенолиза в субкритической воде целлюлозы, глюкозы, сорбита, маннита, ксилита и ряда других полиолов. Было показано, что во всех случаях при 245 °C, 50 бар  $\text{H}_2$ , 20 мин реакции основными продуктами являются ЭГ, ПГ и глицерин. Однако конечное соотношение продуктов реакции сильно зависит от природы субстрата. В результате исследования авторами были выделены основные реакции, ход которых влияет на конечные качественный и количественный состав катализата: гидрирование, дегидрирование, ретроальдольное расщепление и изомеризация Лобри де Брюйна – ван Экенстейна. Xiao Z. и др. [149] получили сравнительно высокий выход ПГ и ЭГ (42,6 % и 31,6 % при 100 %-ной конверсии целлюлозы) используя катализатор CuCr, синтезированный золь-гель методом, как указано в [150]. В качестве сокатализатора ретроальдольной реакции был использован  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , что привело к четырёхкратному увеличению выхода ЭГ (с 7,6 % до 31,6 %). Авторы отмечают, что конверсия целлюлозы происходит без образования коксоподобных остатков, а эффективность и стабильность катализаторов CuCr делает их перспективными для использования в промышленных условиях.

Каталитическая эффективность меди была также подтверждена в процессе селективной конверсии целлюлозы в полиолы  $\text{C}_2$  -  $\text{C}_3$  с использованием катализаторов на основе мезопористого  $\text{SiO}_2$  SBA-15 состава M-W/SBA-15 ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Zn}, \text{Cu}$ ) [54, 151]. В качестве источника водорода был использован изопропанол, преобразующийся в ходе реакции в ацетон, также являющийся веществом с высокой добавочной стоимостью. Авторами показано, что выход полиолов  $\text{C}_2$ - $\text{C}_3$  может достигать 51,0 %, если в состав катализатора 10 % Ni – 15 % W/SBA-15 ввести медь (10 % Ni – 10 % Cu – 15

% W/SBA-15). Причём в данном случае резко возрастают выход ЭГ (с 17,5 % до 42,2 %) и конверсия целлюлозы (с 81,3 % до 100 %).

Диоксид кремния SBA-15 был также использован в качестве носителя для катализаторов состава Ni-W/SBA-15 в исследовании [152]. В данном случае на катализаторе 10 % Ni – 15 % W/SBA-15-673 К был получен суммарный выход полиолов C<sub>2</sub> - C<sub>3</sub> 68,14 % (ЭГ – 61,04 %; ПГ – 5,09 %; глицерин – 2,01 %) при полной конверсии целлюлозы.

В присутствии катализатора 1 % Pt/CNT (CNT – *carbon nanotubes*, углеродные нанотрубки) в субкритической воде при температуре 240 °C и парциальном давлении водорода 2 МПа за 2 ч целлюлоза может быть конвертирована в ЭГ и ПГ с общим выходом 71,4 % (ЭГ – 34,3 %; ПГ – 37,1 %) [153]. Степень конверсии целлюлозы при этом достигает 100 %. Как отмечают авторы исследования, в жидкой фазе катализата присутствует некоторое количество промежуточных продуктов (предположительно, альдегидов или кетонов), чувствительных окислению кислородом воздуха, что косвенно подтверждается постепенным (в течение часов или суток) окрашиванием полученных растворов жёлто-коричневый цвет.

В работе [154] был разработан высокоэффективный катализатор Ni-Sn/AC, позволяющий не только добиться высокого суммарного выхода полиолов (до 86,6 % при мольном соотношении Ni/Sn 4,0), но и посредством варьирования содержания олова и его состояния в составе катализатора регулировать селективность по ЭГ и ПГ (максимум до 57,6 % и 32,2 %, соответственно). Авторами было показано, что Sn-содержащие активные центры (SnO, сплав NiSn) активны в отношении реакции ретроальдольного распада глюкозы до гликольальдегида, в то время как активная фаза нелегированного металлического Ni катализирует гидрирование гликольальдегида до ЭГ. Кроме того, SnO проявляет активность в реакции изомеризации глюкозы во фруктозу, ретроальдольный распад которой приводит к образованию ПГ.

Приблизительно такой же выход ЭГ (около 60 %) был получен с использованием, как и в предыдущем случае, многофункциональных катализаторов, содержащий вольфрам и переходные металлы [155, 156]. Образование ЭГ из целлюлозы происходит в ходе трёх реакций:  $R_1$  – гидролиз целлюлозы до водорастворимых олигосахаридов и глюкозы;  $R_2$  – разрыв связей С-С, катализируемый W-содержащими активными центрами, с образованием гликольальдегида и  $R_3$  – гидрирование последнего с образованием ЭГ, катализируемое переходным металлом. Вследствие неустойчивости сахаров и гликольальдегида в гидротермальных условиях, очевидным является то, что для высокого выхода ЭГ скорости этих реакций должны соотноситься как  $r_1 \ll r_2 \ll r_3$ . Было показано, что посредством варьирования молярного соотношения W/переходный металл (Ni, Ru, Pt, Pd) и температуры процесса можно должным образом оптимизировать процесс конверсии целлюлозы в ЭГ. В частности, высокий выход ЭГ был получен при использовании сочетания 1,2 мас.% Ru/AC и  $H_2WO_4$ . Кроме того, данная каталитическая система отличается превосходной стабильностью в более, чем 30 повторных циклах использования.

Подобные результаты были получены теми же авторами двумя годами ранее в исследовании [157], в результате которого были синтезированы высокоактивные и селективные катализаторы состава M-W/SBA-15 (M – металлы 8, 9, 10 групп) для прямой конверсии целлюлозы в ЭГ. Максимальный выход ЭГ (~ 75 %) был получен с использованием катализаторов Ni5-W25/SBA-15 и Ni5-W15/SBA-15 при температуре 518 К, 6 МПа  $H_2$  за 30 мин. Результаты исследования подтверждают ключевую роль W-содержащих активных центров катализатора в процессе деградации связей С-С, в то время как M (8, 9, 10) ответственны за гидрирование ненасыщенных промежуточных продуктов.

Ribeiro L.S. и др. исследовали прямую конверсию целлюлозы в ЭГ [158] с использованием комбинации двух гетерогенных каталитических систем: вольфрамового катализатора на основе коммерческих,

необработанных углеродных нанотрубок ( $W/CNT_0$ ) и рутениевого – на основе углеродных нанотрубок, обработанных азотной кислотой ( $Ru/CNT_1$ ). Данная физическая смесь катализаторов позволила получить выход ЭГ 41 % за 5 ч при 205 °С и 50 бар  $H_2$ , что больше, чем при использовании биметаллического катализатора  $Ru-W/CNT$  (35 %) [129]. Результаты исследования также подтверждают тот факт, что каталитическая конверсия целлюлозы в ЭГ состоит, по меньшей мере, из трёх последовательных реакций: гидролиза целлюлозы (которому способствует наличие кислородсодержащих групп на поверхности  $CNT_1$ , препятствующих, в том числе, изомеризации глюкозы во фруктозу); ретроальдольное расщепление глюкозы до гликольальдегида, катализируемое  $W$ ; гидрирование гликольальдегида до ЭГ на  $Ru$ -содержащем катализаторе. Разработанные катализаторы были протестированы в процессе конверсии древесины эвкалипта и бумаги. В обоих случаях был получен выход ЭГ около 36 %.

## 1.2 Гидролитическое гидрирование и гидрогенолиз инулина

### 1.2.1 Строение и свойства инулина

Инулин – природный полисахарид  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , в значительных количествах накапливающийся в стеблях и корнях сложноцветных растений (топинамбура, цикория, георгина и др.). По химической структуре представляет собой цепь из остатков  $\beta$ ,D-фруктофуранозы (от 10 до 36) и одного фрагмента  $\alpha$ ,D-глюкопиранозы, соединённых  $\beta$ -(2→1)-гликозидными связями (рисунок 14). Соответственно, при гидролизе инулина основными продуктами являются фруктоза и небольшое количество глюкозы. Молекулярный вес инулина, по данным различных источников, составляет в 5 – 6 кДа [159, 160].



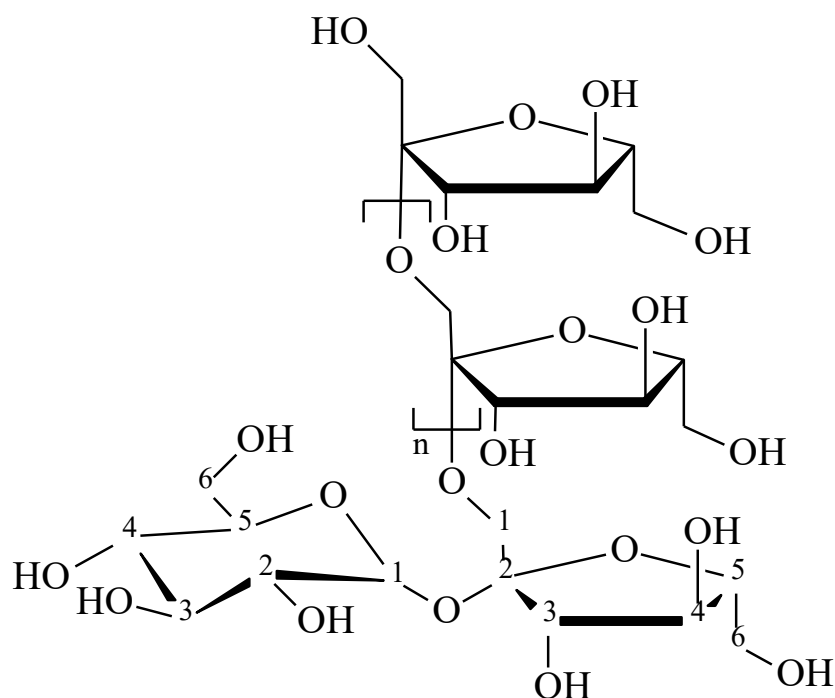


Рисунок 14 – Структура инулина [54]

Инулин гигроскопичен, хорошо растворяется в горячей воде, труднее – в холодной. Результаты исследования инулина методом электронографии свидетельствуют о его кристаллическом строении, причём его макромолекулы имеют спиральную форму [161].

Исследования водных раствором инулина методом ЯМР-спектроскопии, динамического рассеяния света и др. методами показали, что в растворе инулин имеет стержнеобразную форму с максимальными размерами  $5,1 \times 1,6$  нм (длина  $\times$  средний диаметр), причём простые спиральные структуры не являются преобладающей конформацией [162].

При кристаллизации молекулы инулина образуют спирали, которые стабилизируются образующимися в процессе межмолекулярными водородными связями. Таким образом, при гелеобразовании инулина возрастает число водородных связей, происходит образование спиральных доменов и увеличивается кристалличность [163].

### 1.2.2 Инулин как сырьё для производства химикатов и топлива

Большое содержание инулина в клубнях некоторых растений позволяет расценивать данный полисахарид как перспективный возобновляемый источник сырья для производства химикатов и топлива [164]. Основной сельскохозяйственной культурой, из которой получают инулин, является цикорий (*Cichorium intybes* L.), содержащий до 70 – 80 % инулина от сухого веса [165, 166]. Другим источником, содержащим до 82 % инулина и инулиноподобных полисахаридов, является топинамбур (*Helianthus tuberosus* L.), имеющий, к тому же, большие перспективы для культивирования в России, вследствие простоты агротехники и высокой урожайности [167 – 169].

Согласно прогнозам, к 2020 году около 20 % химических веществ будет производиться из растительной биомассы [170], а через 12-15 лет это значение возрастёт до 30 % [171, 172]. Такая перспектива во многом связана с огромными запасами биомассы, имеющимися в природе. Подсчитано, что количество энергии, которое может быть получено из биомассы, почти в 10 раз превышает ежегодное мировое энергопотребление [173]. Российская Федерация занимает одно из лидирующих мест в мире по ресурсам растительной биомассы (порядка 23 % от общего количества) [174].

С этой точки зрения, инулинсодержащая биомасса оценивается как один из самых перспективных источников сырья для химической и топливной промышленности. В частности, авторы недавнего обзора [175], посвящённого процессам получения биотоплива из инулина топинамбура (*Jerusalem artichoke tubers* - JAT), убедительно показывают, что инулинсодержащая биомасса JAT обладает огромным потенциалом для использования в качестве биоэнергетического сырья за счёт возможности синтеза 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) из фруктозы, образующейся при гидролизе инулина.

Получение (5-ГМФ) – одно из наиболее перспективных направлений конверсии растительной биомассы, и является предметом исследования большого числа научных коллективов из различных стран [176]. 5-ГМФ является универсальным предшественником (соединением-платформой) для синтеза широкого спектра веществ с высокой добавочной стоимостью: моторных топлив, полимеров, растворителей, лекарств и др. [177 – 179]. В частности, каталитическим гидрированием 5-ГМФ может быть получен 2,5-диметилфуран (ДМФ), который расценивается как перспективное жидкое топливо [180, 181].

Так, в работе [182] осуществлена одностадийная конверсия инулина в 5-ГМФ в водной среде с использованием в качестве гомогенных катализаторов солей различных металлов. Тем же коллективом был исследован процесс некаталитической конверсии инулина в 5-ГМФ [183] в широком диапазоне условий реакции (153-187 °С, 18-74 мин и т.д.). Максимальный выход 5-ГМФ составил 35 % при 180 °С; концентрации инулина 0,05 г/мл и времени реакции 18 мин. Авторы работы обосновывают выбор инулина в качестве исходного сырья тем, что данный полисахарид является полифруктозаном и, следовательно, "удобен" для получения фруктозы и, далее, 5-ГМФ. Другой причиной стала очевидная доступность инулина: мировой рынок инулина в 2013 году составил 246,5 тыс. тонн, и к 2020 году он вырастет до 400 тыс. тонн [184].

### 1.2.3 Гидролитическое гидрирование и гидрогенолиз инулина в субкритической воде

Многоатомные спирты являются важным сырьём и широко используются в различных отраслях современной промышленности. В частности, маннит ( $C_6H_{14}O_6$ ) применяется в фармацевтической, химической и пищевой промышленности, в биотехнологии. Препараты на его основе используют для лечения заболеваний мозга [185, 186]. Как подсластитель

маннит употребляют в качестве пищевой добавки (E421) [187]. Кроме того, маннит – это важное сырьё в производстве смол, смазочных материалов, покрытий, поверхностно-активных веществ, взрывчатых веществ и косметики [188, 189].

Существует несколько вариантов получения маннита. В свободном виде он содержится в водорослях ламинарий (до 10 – 15 %), откуда его можно извлечь экстракцией спиртами. Однако при таком способе себестоимость маннита достаточно высока, поэтому промышленное применение нашли способы, основанные на гидрировании гексоз (фруктозы, инвертированной сахарозы) [27, 190], которые сами по себе являются ценными веществами с точки зрения химической и пищевой промышленности.

Другим способом получения маннита, избавленным от недостатков существующих, является гидролитическое гидрирование инулина [83, 191]. Схема реакции показана на рисунке 15. Как и в случае с целлюлозой, процесс проводится в одном реакторе в присутствии гетерогенных катализаторов гидрирования. В качестве среды может быть использована вода в субкритическом состоянии, которая в данном случае является и катализатором гидролиза [78] и реагентом, позволяющим осуществлять конверсию биомассы без дополнительного потребления энергии для сушки, что необходимо в случае, например, пиролиза [192]. С этой точки зрения, прямая конверсия инулина или инулинсодержащего сырья в маннит в СубКВ является энергетически выгодным процессом, подобным многим другим процессам переработки биомассы с использованием суб- и сверхкритических флюидов [193, 194]. Поскольку гидролиз инулина в СубКВ протекает быстро и при значительно меньших температурах, если сравнивать с целлюлозой, то эффективность гидролитического гидрирования инулина в основном определяется активностью используемого катализатора.

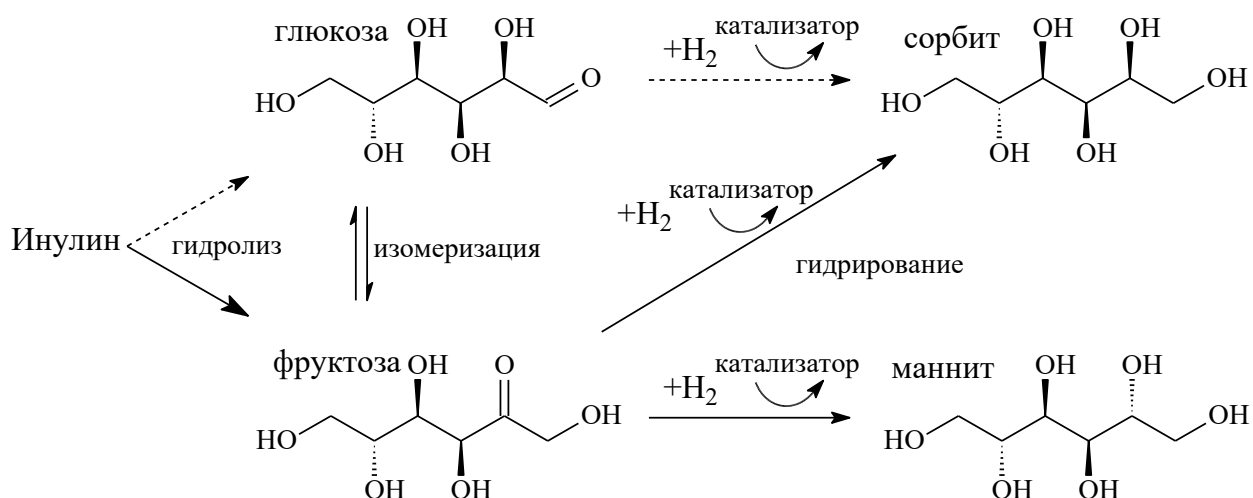


Рисунок 15 – Схема реакции гидролитического гидрирования инулина [83, 191, 195]

Heinen и др. [191] исследовали процесс конверсии инулина в маннит с использованием Ru-содержащего катализатора на основе активированного угля, обработанного персульфатом аммония. Максимальная селективность по манниту составила 40 % для инулина со СП 25. Авторами было показано, что в ходе реакции практически не образуется побочный продукт (5-ГМФ), но в катализате остаётся некоторое количество короткоцепочечных олигомеров инулина состава  $\Gamma\Phi_n$  ( $\Gamma$ -глюкоза,  $\Phi$ -фруктоза). Их наличие в реакционной среде после окончания реакции авторы объясняют тем, что образование гекситов из инулина идёт одновременно по двум путям: гидролиз инулина до моносахаридов с их последующим гидрированием (рисунок 15); гидрирование  $\Phi_m$ -фрагментов инулина с их последующим гидролизом (рисунок 16). Образующиеся при гидролизе инулина  $\Gamma\Phi_n$ -фрагменты, не подвергаются гидрированию и в некотором количестве накапливаются в катализате. В то время как фрагменты состава  $\Phi_m$  гидрируются и, в ходе последующего гидролиза, образуют гекситы.

Результаты работы также показали, что гидролиз длинных цепей инулина происходит значительно быстрее, чем гидролиз коротких

фрагментов, вследствие более сильной адсорбции первых на поверхности катализатора, а селективность по манниту будет тем выше, чем больше СП инулина (чем больше соотношение фруктоза/глюкоза). В частности, при конверсии инулина со СП 10 селективность по манниту составила 37 %, при использовании инулина со СП 25 – увеличилась до 40 %.

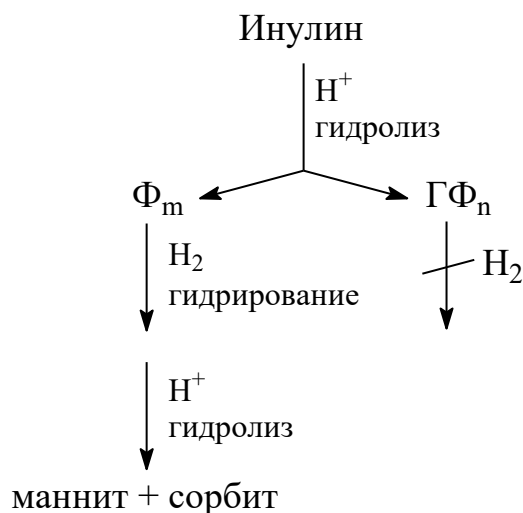


Рисунок 16 – Гидролитическое гидрирование инулина через стадии образования олигомеров  $\Phi_m$  и  $\Gamma\Phi_n$  [191]

В работе [195] для гидролитического гидрирования инулина был предложен Ru-содержащий гомогенный катализатор на основе трисульфированного трифенилфосфина (TRPTS,  $P(m-C_6H_4SO_3Na)_3$ ) – Ru-TRPTS. Было исследовано влияние температуры, давления, соотношения субстрат/катализатор на селективность реакции гидрирования фруктозы – основного продукта гидролиза инулина. Было показано, что добавление сокатализаторов (HCl, NaCl, NaI,  $CaCl_2$ ) увеличивает селективность по сорбиту. При исследовании реакций гидрирования глюкозы и фруктозы в одинаковых условиях (90 °C, 100 бар  $H_2$ , субстрат/Ru = 375) авторами было установлено, что начальная скорость гидрирования глюкозы в 2,5 раза меньше скорости гидрирования фруктозы, а при совместном гидрировании глюкоза ингибирует гидрирование фруктозы. Авторы делают вывод, что

глюкоза прочнее, чем фруктоза, координируется с Ru-содержащим комплексом катализатора.

В эксперименте с инулином было обнаружено, что после гидрирования основной части фруктозы, реакция гидрирования глюкозы, а, следовательно, образование сорбита, становится более выраженной, и соотношение маннит/сорбит в итоговом катализате несколько уменьшается. Тем не менее, при гидролитическом гидрировании инулина соотношение маннит/сорбит, примерно, на 30 % выше, чем при гидрировании смеси глюкозы и фруктозы. Вследствие чего, авторы делают вывод, что стереоселективность гидрирования D-фруктозных единиц в частично гидролизированных олигомерах инулина выше, чем при гидрировании чистой фруктозы.

Zhou L. и др. [196] сообщают о селективной конверсии клубней топинамбура в 1,2-пропиленгликоль (1,2-ПГ) с использованием катализаторов состава  $W_2C/AC$  ( $AC$  – активированный уголь), промотированных  $Ni$ , в субкритической воде под давлением водорода. Было показано, что даже небольшое количество  $Ni$  в составе катализатора значительно увеличивает выход 1,2-ПГ, в то время как использование  $W_2C/AC$  приводит к селективному образованию ацетона. Профили распределения продуктов, полученные при изучении влияния температуры реакции, давления водорода и длительности процесса, показывают, что 1,2-ПГ образуется в результате гидрирования ацетона, катализируемого  $Ni$ . При оптимальных условиях процесса (245 °C, 6 МПа  $H_2$ , 80 мин) с использованием катализатора 4 %  $Ni$ -20 %  $W_2C/AC$  выход 1,2-ПГ составил 38,5 % [54]. Для изучения пути реакции авторы в качестве исходного сырья использовали промежуточные продукты – инулин, фруктозу, ацетон, глицеральдегид и 1,3-дигидроксиацетон. На основе полученных данных был предложен путь реакции, при котором инулин, содержащийся в клубнях топинамбура в количестве 70 – 90 % от сухого веса, гидролизуеться до смеси фруктозы и глюкозы, которые, в свою очередь, подвергаются

ретроальдольному распаду с последующей гидрогенизацией, катализируемой Ni-W<sub>2</sub>C.

В работе [197] для гидролитического гидрирования целлюлозы и инулина предложены Ru-содержащие катализаторы на основе Cs-замещённого вольфрам-фосфатного носителя (Ru/Cs<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>). Суммарный выход гекситов (сорбита и маннита) при гидролитическом гидрировании инулина составил 84 % (Ru/Cs<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>; 363 К; 4 ч), целлюлозы – 45 % (Ru/Cs<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>; 433 К; 24 ч), что значительно выше, чем в случае использования катализаторов Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/HZSM-5 и др. Авторы отмечают, что новый катализатор проявляет высокую активность, несмотря на отсутствие сильных внутренних кислотных центров Брэнстеда. По мнению исследователей, данный факт объясняется тем, что образование кислотных центров происходит на Ru/Cs<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> из молекулярного водорода. На основе результатов ИК-Фурье спектроскопии, Рамановской спектроскопии комбинационного рассеяния и др. методов был предложен механизм данного процесса (рисунок 17).

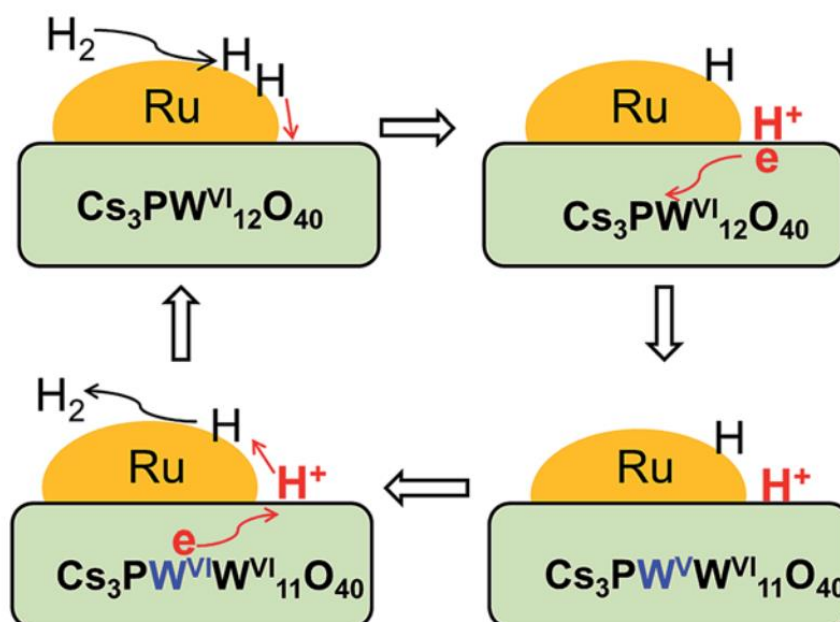


Рисунок 17 – Предполагаемый механизм образования кислотных центров Брэнстеда на поверхности Ru/Cs<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> в присутствии H<sub>2</sub> [197]



Молекула водорода диссоциирует на поверхности наночастиц Ru, часть атомов переходит на поверхность  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , где в результате поглощения электрона подложкой, образуются протоны. Такого рода кислотные центры обратимы и обуславливают высокую активность Ru/ $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

Подобный механизм образования кислотных центров в результате диссоциативной адсорбции водорода был предложен в работах [88, 113, 114].

Инулин может рассматриваться также как перспективное сырьё для производства глицерина [198]. В типичном эксперименте (100 г инулина, 150 мл смеси метанол:вода (3:1 об./об.), 10 г катализатора  $\text{CuO-CeO}_2\text{-SiO}_2$  (95:5:100), 1 г  $\text{Ca(OH)}_2$ ) при 200 °C и > 100 бар  $\text{H}_2$  был получен 60 %-ный выход глицерина. Авторы отмечают, что для получения высоких выходов целевого продукта необходим хороший контроль за протеканием процесса в сочетании с быстрым и точным анализом образующихся веществ.

Тем не менее, в связи с возросшими масштабами производства свободных жирных кислот из жиров и масел, где глицерин является побочным продуктом, актуальность данного метода существенно снизилась.

### 1.3 Выводы

Исходя из данных обзора литературных источников, можно сделать следующие выводы:

1) Растительные полисахариды, в первую очередь, целлюлоза и инулин, являются наиболее перспективными возобновляемыми источниками для производства химикатов с высокой добавочной стоимостью и компонентов жидких топлив, что обусловлено большими запасами этих полисахаридов в природе и достаточно высокой скоростью их возобновления [129].

2) Наличие в структуре растительных полисахаридов большого количества гидроксильных групп обуславливает наиболее оптимальный путь

их конверсии – в полиолы: сорбит, маннит (гидролитическое гидрирование), глицерин, ЭГ, ПГ (гидрогенолиз) [129].

3) Среди большого числа вариантов конверсии целлюлозы (с использованием ферментов, минеральных кислот, твёрдых кислотных катализаторов, ГПК, ионных жидкостей и т.д.) [54], с точки зрения «зелёной» химии, наиболее приемлемым и безопасным для окружающей среды является вариант с использованием чистой воды, находящейся в суб- или сверхкритическом состоянии. В данном случае технологический процесс не сопряжён с необходимостью утилизации или вторичной переработки побочных продуктов. Кроме того, а жидкая фаза катализата представляет собой чистый водный раствор продуктов реакции.

4) Одними из самых активных в процессе гидролитического гидрирования и гидрогенолиза целлюлозы и инулина являются катализаторы, содержащие переходные металлы (металлы платиновой группы), в частности Ru-содержащие катализаторы [54]. Данные катализаторы сочетают в себе высокую производительность и стабильность в гидротермальных условиях процесса.

5) Также анализ литературных данных показывает, что гетерогенизация высокоактивных частиц на органических или неорганических носителях с различными свойствами, по всей видимости, является наиболее эффективной стратегией и обуславливает значительный прогресс в области разработки новых, более эффективных каталитических систем, предназначенных, в том числе, для конверсии биомассы в сырьё для химической и топливной промышленности.

6) В целом, оценивая направления, которых придерживаются исследователи при разработке новых катализаторов для конверсии целлюлозы, следует отметить следующее:

- наблюдается повсеместный отказ от использования минеральных кислот в качестве сокатализаторов гидролиза целлюлозы. Вместо этого используется её предварительная механохимическая обработка, причём

особо эффективным приёмом является совместное измельчение целлюлозы и катализатора;

- процессы конверсии целлюлозных субстратов проводятся в среде чистой субкритической воды, которая нетоксична, недорога и является хорошей средой для кислотно- и основно-катализируемых реакций;

- большинство предложенных каталитических систем являются бифункциональными и способны катализировать не только реакции гидрирования, но и гидролиза, ретроальдольного распада и изомеризации. Такие системы показывают наилучшие выходы целевых полиолов;

- многие катализаторы созданы по принципу замены дорогостоящих благородных металлов (Ru, Pt и др.) на более дешёвые, в первую очередь Ni, а также Cu, Sn, Co и другие, хотя проблема стабильности таких систем ещё нуждается в решении.

## **2 Каталитические системы на основе сверхсшитого полистирола для процесса гидролитического гидрирования целлюлозы**

### **2.1 Свойства и строение сверхсшитого полистирола (СПС)**

В настоящее время всё большее внимание со стороны исследователей в области гетерогенного катализа привлекают пористые полимерные материалы (ППМ) (*porous organic polymers* (POPs)) [199]. Такой интерес обусловлен возможностью направленного синтеза микро-, мезо- и макропористых материалов, посредством варьирования методов полимеризации и природы исходных реагентов. ППМ перспективны как носители (подложка) при синтезе гетерогенных каталитических систем [200], поскольку обладают большой площадью поверхности, пористой структурой и значительным объёмом пор. Кроме того, размер пор даёт возможность контроля размеров каталитически активных наночастиц (металлов, оксидов и др.) [199, 201]. Таким образом, используя целенаправленный синтез ППМ с определённым характером пористости, мы получаем возможность: контроля процесса формирования (размеров) наночастиц; улучшения каталитической активности и селективности катализаторов на основе ППМ за счёт введения в полимерную матрицу функциональных групп, способствующих координации прекурсоров металлов и модифицирующих активные центры катализатора; улучшения массообменных процессов как в жидкой, так и в газообразной фазе [199 – 202].

Одним из первых нанопористых полимерных материалов был сверхсшитый полистирол, синтезированный в лаборатории Сорбционных процессов на базе Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии Наук (Москва) [22] в начале 70-х годов прошлого века [203, 204]. С тех пор вышло огромное количество работ,

сфокусированных на адаптации уникальных свойств СПС для конкретных применений, в частности, для адсорбции и разделения газов, хранения энергии, процессов очистки воздуха и воды, гетерогенного катализа [205].

СПС и его функционализированные аналоги расцениваются как перспективные органические подложки для синтеза металлосодержащих наночастиц определённого размера, их стабилизации и дальнейшего использования в гетерогенном катализе. При использовании подобных органических материалов появляется возможность контроля процессов нуклеации и роста наночастиц за счет наличия наноразмерных пустот, характеризующихся высокой степенью монодисперсности [206].

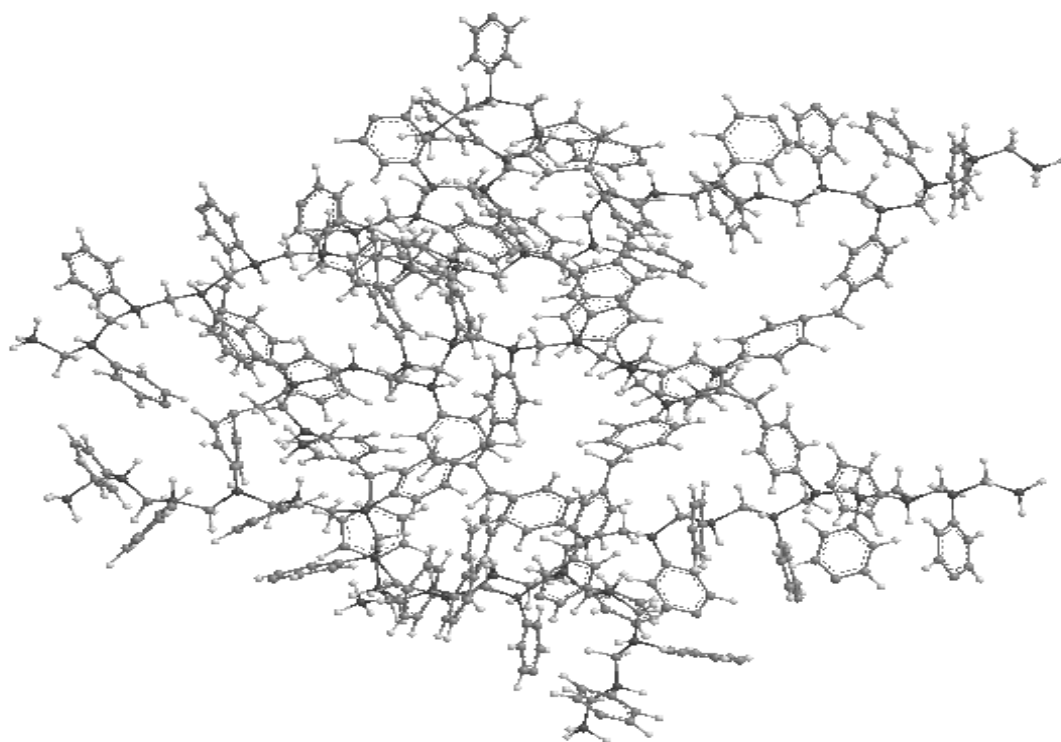


Рисунок 18 – Объёмная модель участка СПС, образованного при сшивании трех цепей полистирола  $\text{CH}_2$ -мостиками [206]

Сверхсшитые полимеры обладают развитой внутренней поверхностью ( $1000 \text{ м}^2/\text{г}$  и более), а также способностью к набуханию в различных

жидкостях, в том числе, и в осадителях для исходного полимера. СПС является уникальной полимерной сетью (рисунок 18), в которой поры формируются спонтанно в ходе синтеза полимера. В связи с его высокой степенью свертывания, которая формально может превышать 100 %, СПС состоит из наноразмерных жестких пустот размером порядка 2-3 нм. Получают СПС путем химического включения метиленовых групп между соседними фенильными кольцами в растворенном гомополимере полистирола или гелеобразном поли(стирол-*n*-дивинилбензол)-сополимере в присутствии дихлорэтилена (рисунок 19) [206].

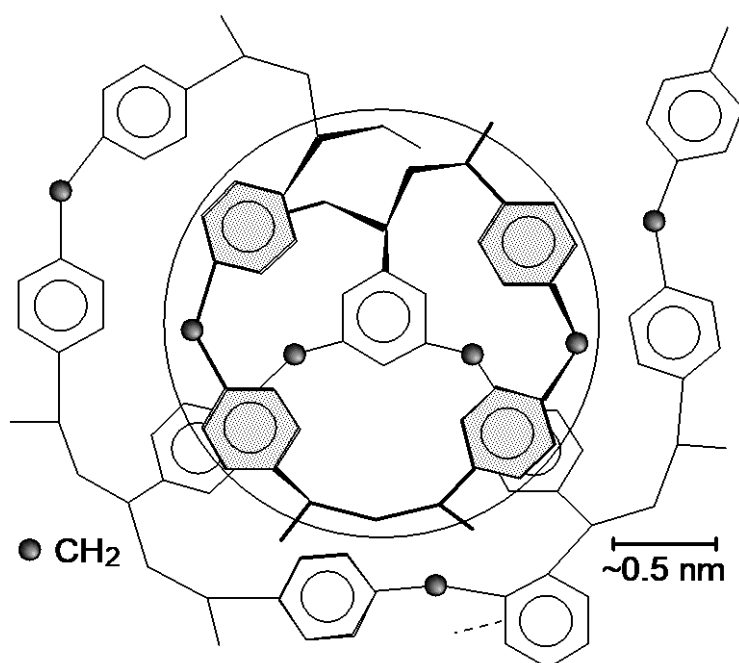


Рисунок 19 – Схематическое изображение внутренней структуры СПС (около окружности обозначена отдельная пора свертываемой сетки) [206]

Уникальным свойством СПС является его способность к набуханию в различных растворителях [206, 208, 209]. Данное обстоятельство способствует включению различных органометаллических соединений в наноструктурированную матрицу СПС [206, 209].

Наличие нанопор или нанопустот стандартного размера и формы в полимерной матрице создает поверхности раздела между объемом пор и стенками полимера – наноструктуры, которые могут служить своеобразными нанореакторами для роста частиц. В этом случае размер частиц будет ограничиваться размером пор. На рисунке 20 показана схема формирования наночастиц металлов в пустотах (порах) полимерной матрицы СПС [206].

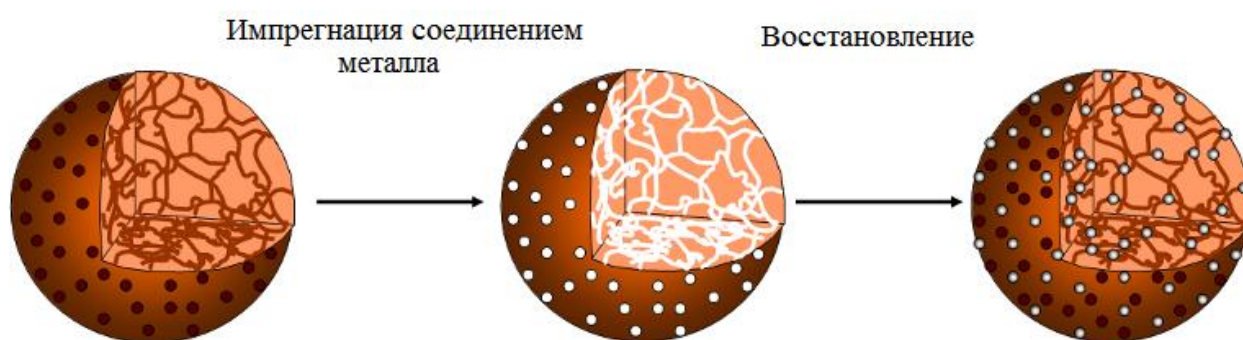


Рисунок 20 – Схема синтеза наночастиц в пустотах (порах) СПС [206]

Впервые об использовании СПС в качестве среды для формирования наночастиц металлов было сообщено в работах [206, 210]. В результате исследования процесса синтеза наночастиц Со было обнаружено, что в [129] относительно широком интервале концентраций металла именно наноразмерные пустоты сверхсшитого полистирола отвечают за контролируемое формирование наночастиц (показано, что имеет место физическое ограничение размера наночастиц размером пор (2 нм)) [206].

Поведение Pt-, Pd-, Ru- и Au-содержащих каталитических систем на основе СПС в реакциях гидрирования и окисления, применяемых для промышленного получения полупродуктов тонкого органического синтеза (например, реакции селективного гидрирования моно- [206] и дисахаридов, селективное гидрирование алкинов, селективное окисление моносахаридов и др.) [211 - 212] показало, что с точки зрения обеспечения высокой активности, селективности и стабильности твердые наноструктурированные

полимеры, такие как СПС, представляют интерес, поскольку позволяют сочетать преимущества и гомогенных, и традиционных гетерогенных катализаторов. Фактически они гетерогенны, что обеспечивает простоту отделения от реакционной смеси. Кроме того, они обладают наноструктурами, способными контролировать рост наночастиц металлов, препятствовать агломерации частиц и уменьшить их вымывание с поверхности катализатора в ходе реакции [59].

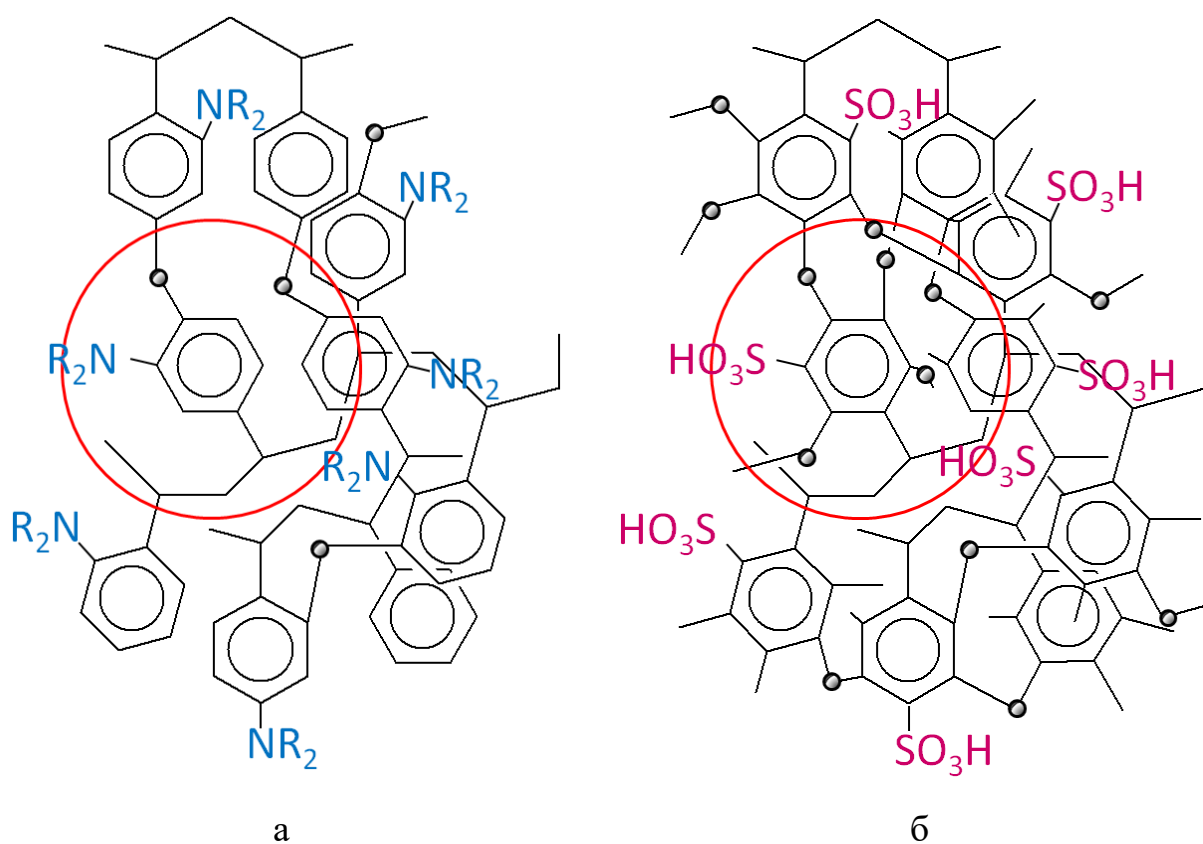


Рисунок 20 – Схематическое изображение внутренней структуры СПС MN 100 (а) и MN 500 (б)

Вместе с тем, полимерная матрица СПС обладает и другими, важными, с точки зрения химической технологии, достоинствами:

- а) жесткость полимерной сетки [206], механическая прочность;
- б) высокая химическая и термическая (до 400 °С в бескислородной атмосфере) стабильность;



в) способность набухать в большом числе растворителей.

В настоящее время СПС выпускается в промышленных масштабах и, в зависимости от назначения, его свойства, в том числе и пористость, могут быть различны. В исследовании были использованы: нефункционализированный СПС MN270; функционализированный аминогруппами СПС MN100 (рисунок 20а) и, функционализированный сульфогруппами, СПС MN500 (рисунок 20б) [81].

## 2.2 Разработка методики синтеза Ru-содержащих катализаторов на основе СПС и его функционализированных аналогов

### 2.2.1 Материалы и оборудование

#### 2.2.1.1 Материалы

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Водород газообразный, чистый по ГОСТ Р 51673-2000, высший сорт.

Для синтеза катализаторов гидрирования на основе наночастиц рутения, импрегнированных в мезопористую полимерную матрицу, использовался СПС марок MN 270, MN 100 и MN 500, которые производятся компанией Purolite® (Великобритания). Основные характеристики использованных в работе образцов СПС представлены в таблице 8.

Рутений (IV) гидроксихлорид, чистый. ТУ 2625-038-00205067-2003. Производство ОАО «Аурат».

Азот газообразный, чистый, по ГОСТ 9293-74, высший сорт.

Ацетон технический, высший сорт, по ГОСТ 2768-84.

Тетрагидрофуран, ч.д.а., СТП ТУ КОМП 1-174-10. Производство ООО «Компонент-Реактив».

Метанол, чистый, по ГОСТ 6995-77.

Натрия гидроокись, ч.д.а., по ГОСТ 4328-77.

Водорода перекись, техническая, высший сорт, по ГОСТ 177-88.  
Массовая доля перекиси водорода 30 – 40 %.

Таблица 8 – Основные характеристики СПС марок MN 270, 100, 500

Показатель	СПС		
	MN 270	MN 100	MN 500
Структура полимерной матрицы	Сшитый полистирол	Сшитый полистирол	Сшитый полистирол
Внешний вид	Коричневато-оранжевые сферические гранулы	Коричневато-кремовые сферические гранулы	Коричневато-песочные сферические гранулы
Количество целых гранул	> 90%	> 90%	> 90%
Функциональные группы	нет	Третичный амин	Сульфокислота
Ёмкость	-	0,5 экв./л	0,8-1,0 экв./л
Насыпная плотность	680 г/л	700 г/л	785 г/л
Размер частиц	725 ± 125 мкм	535 ± 85 мкм	535 ± 85 мкм
Влажность	35-50 %	55-62%	52-57 %
Степень набухания	-	максимально ± 5%	максимально ± 5%
Удельный вес	1,04 г/мл	1,04 г/мл	1,19 г/мл
Удельная площадь поверхности	1200 м <sup>2</sup> /г	~ 1000 м <sup>2</sup> /г	~ 900 м <sup>2</sup> /г
Объем пор	0,4 мл/г	~ 1,0 мл/г	1,1 мл/г
Диапазон pH стабильности	0-14	0-14	0-14

### 2.2.1.2 Оборудование

Лабораторная установка для синтеза катализаторов (описание установки приведено в п. 2.2.2).

Весы лабораторные, технические. Точность 0,01 г.

Режущая вертикальная мельница VLM-2. Ёмкость чаши 100 г измельчаемого материала. Частота вращения ножей 28000 об/мин. Мощность 650 Вт. Масса нетто 2,6 кг.

Смеситель «Турбула». Полный объем чаши 2,6 дм<sup>3</sup>, Частота вращения чаши 10-75 об/мин, мощность электродвигателя 0,18 кВт. Материал рабочей части - сталь X18H20T.

Баллон с водородом.

Баллон с азотом.

Холодильник. С поверхностью теплообмена 1 м<sup>2</sup>, температура теплоносителя 4 °С.

Пробоотборник, сталь, 500 мл.

Объемный дозатор, стекло, 1000 мл.

Термостат. Электрообогреваемый термостат с температурой до 300 °С.

Вакуумный насос. Вакуум до 30 мм рт. ст. [59].

Металлическая колба (сталь X18H20T), 3000 мл.

Стеклянная колба, 2000 мл.

Анализатор ситовой вибрационный АСВ-300, оборудованный комплектом сит с размером ячеек 0,16 – 0,125 мм, 0,125 – 0,071 мм, 0,071 – 0,063 мм, 0,063 – 0,045 мм.

### 2.2.2 Методика синтеза катализаторов

Рутений содержащие катализаторы на основе СПС марок MN 270, MN 100 и MN 500 были синтезированы методом пропитки по «влагоемкости» (импрегнации) из раствора, содержащего прекурсор рутения. Общая схема синтеза катализаторов представлена на рисунке 21.

Следует отметить, что для получения высокоэффективных каталитических систем необходимо использование носителя, не содержащего примесей посторонних ионов. Кроме того, активность нанесённых

катализаторов зависит от содержания влаги в носителе, так как для синтеза катализаторов используется метод импрегнации. Поэтому коммерческий СПС нуждается в предобработке: промывке дистиллированной водой до отсутствия реакции на ионы хлора и железа, которые могут оставаться в полимере после его синтеза в промышленных условиях.

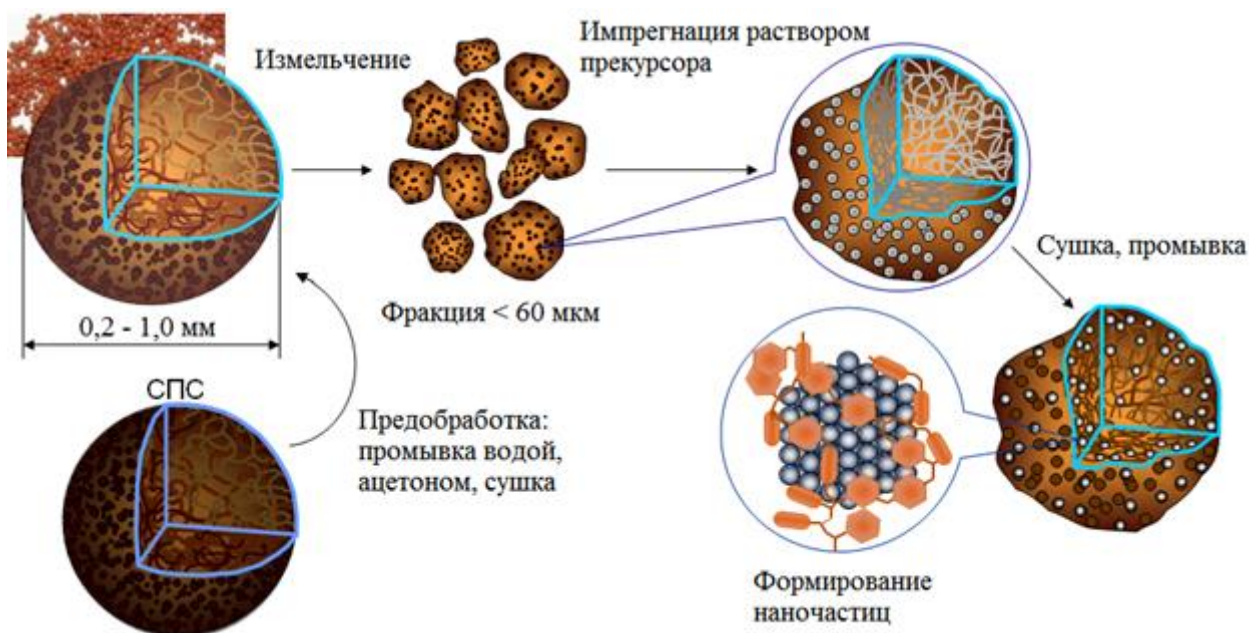


Рисунок 21 – Схема синтеза рутений содержащих катализаторов на основе СПС

Наличие ионов хлора и железа в образцах СПС определялось в промывных водах по качественной реакции с нитратом серебра и роданидом калия. В ходе выполнения проекта были выбраны оптимальные условия подготовки носителя и удаления ионов хлора и железа: носитель промывался пятикратно дистиллированной водой, нагретой до температуры 40 °С, после чего носитель отделялся от промывных вод. Затем проводилась предобработка ацетоном для удаления воды и ускорения процесса сушки носителя. Для определения условий сушки носителя, варьировались следующие параметры: давление от  $10^5$  до  $10^{-3}$  Па, температура от 20 до 80

°С. Были определены оптимальные параметры сушки: давление  $10^{-3}$  Па, температура 50 °С. Сушка проводилась до достижения постоянного веса СПС (время сушки не превышало 6 ч).

Для закрепления каталитически активного металла на поверхности носителя могут быть использованы органические, неорганические и комплексные растворители в зависимости: 1) от природы исходного прекурсора (органический или неорганический комплекс с металлом) и 2) от его растворимости. Было установлено, что в случае использования в качестве прекурсора гидроксотрихлорида рутения (IV) ( $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ ) требуется применение комплексного растворителя ТГФ/метанол/вода в соотношении 4:1:1 [81].

Опыт предыдущих исследований говорит, что в процессе синтеза рутений содержащих каталитических систем важным является выбор способа восстановления рутения из  $\text{Ru}^{4+}$  до  $\text{Ru}^0$ . Большинство исследователей сходится во мнении, что наиболее оптимальным способом, обеспечивающим воспроизводимые результаты, является метод газофазного восстановления рутения в токе водорода при высоких температурах.

В случае использования метода газофазного восстановления в токе водорода необходимо знать границы температурной стабильности выбранного полимера. Для установления термической стабильности полимерной матрицы СПС было проведено термогравиметрическое (ТГ) исследование подготовленной и измельченной полимерной матрицы трёх образцов (размер частиц менее 60 мкм).

Результаты термогравиметрического анализа исходных образцов сверхсшитого полистирола представлены на рисунке 22. Как было показано (рисунок 22а), интенсивное, многостадийное, связанное, вероятно, с разрывом метиленовых сшивок, разрушение СПС MN270 начинается при температуре около 450 °С. Этой температуре соответствует максимальная скорость потери массы полимером – 10 %/мин. Итоговая потеря массы составила приблизительно 55 %. Эти факты говорят о возможности

восстановления катализатора на основе СПС MN270 газообразным водородом при температуре 300 °С.

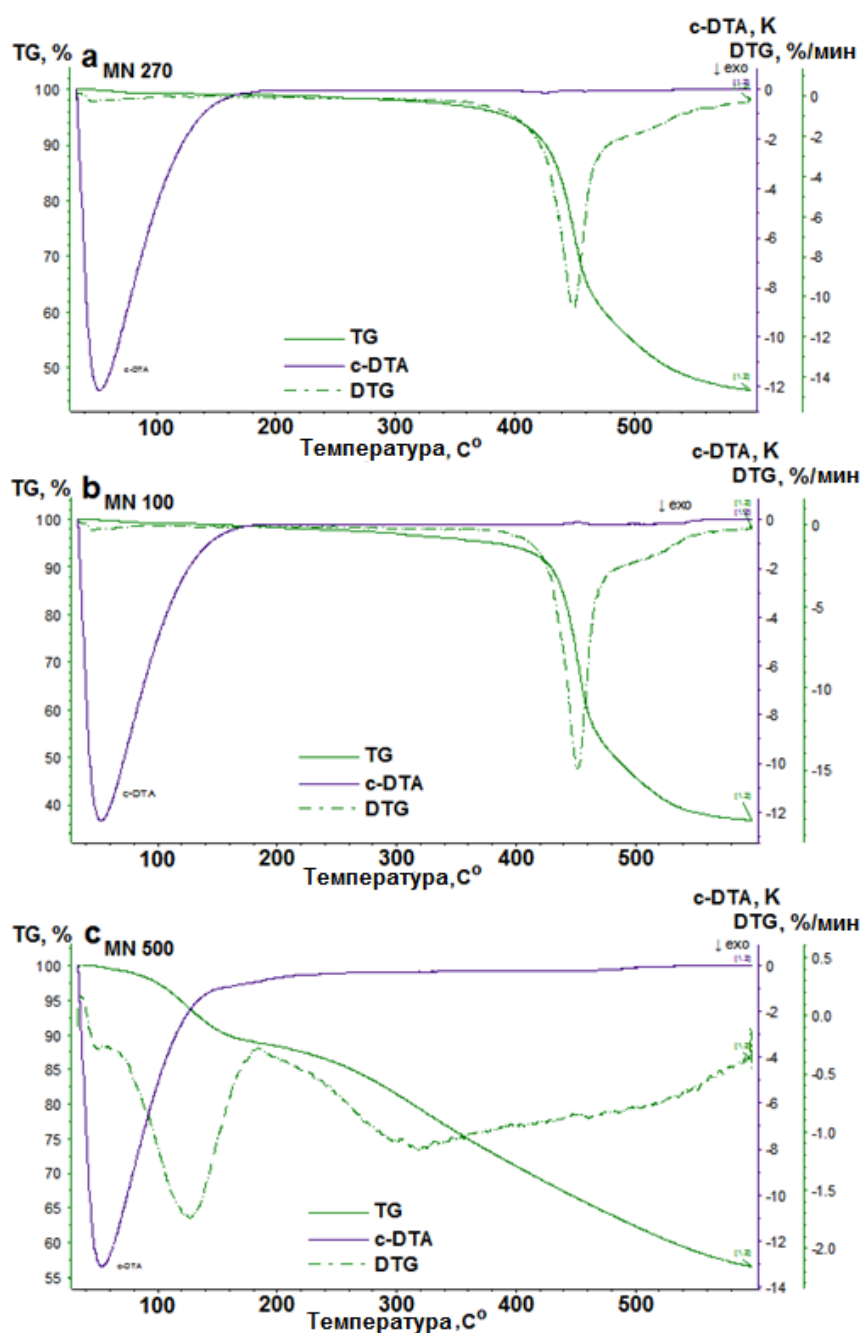


Рисунок 22 – Результаты термогравиметрического анализа СПС MN 270 (а), MN 100 (b) и MN 500 (с)

Похожая картина наблюдается в случае СПС MN 100. Интенсивное разрушение полимера также начинается при температуре 450 °С. Однако, как

видно из рисунка 22b, максимальная скорость потери массы в данном случае больше и составляет 15 %/мин. Разрушение СПС MN 100 происходит быстрее и связано, по всей видимости, с удалением аминогрупп. Итоговая потеря массы составила 45 %.

СПС MN 500 характеризуется наименьшей термоустойчивостью (рисунок 22c). При нагревании происходит быстрая и постоянная потеря массы полимера. Деструкция начинается уже при температуре  $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В диапазоне  $100 - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит десульфуризация полимера и дальнейшее разрушение  $\text{SO}_3\text{H}$ -групп (при температурах  $> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Итоговая потеря массы была максимальной по сравнению с остальными образцами и составила примерно 58 %. Эти факты говорят о невозможности использования катализаторов на основе сульфированного СПС в процессах гидрирования моносахаридов, гидролитического гидрирования и гидрогенолиза целлюлозы в условиях высоких (выше  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) температурах [81].

Таким образом, было показано, что катализаторы на основе СПС марок MN 270 и MN 100 могут быть обработаны в токе водорода при температуре  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  без риска разрушения внутренней структуры полимера. Восстановление катализаторов на основе сульфированного СПС марки MN 500 возможно только в «мягких» условиях, при температуре не выше  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Например, в растворах натрия боргидрида.

Необходимо отметить, что для предотвращения деструкции СПС, а также воспламенения синтезированного рутений-содержащего катализатора, необходимо предварительно удалить весь кислород из пор полимера, поэтому важным условием является предварительная обработка синтезированного катализатора в токе инертного газа (азота) до достижения температуры восстановления ( $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Таким образом, методика синтеза Ru-содержащих катализаторов на основе мезопористой матрицы СПС сводится к следующему.

Для приготовления катализаторов используется СПС марок MN 270, без функциональных групп, и MN 100, функционализированный аминогруппами.

Гранулы исходного СПС соответствующего типа промываются пятикратно дистиллированной водой, нагретой до температуры 40 °С, после чего отделяются от промывных вод. Далее для удаления оставшейся влаги и ускорения процесса сушки носителя проводится однократная промывка носителя ацетоном.

Высушенный под вакуумом СПС измельчается посредством режущей вертикальной мельницы и с помощью анализатора ситового вибрационного АСВ-300 разделяется на фракции по размерам частиц. В дальнейшей работе используется фракция СПС с размерами частиц 63 – 45 мкм. Фракции более крупного размера используются (измельчаются) в следующих циклах синтеза катализаторов.

Измельчённый СПС пропитывается по влагоемкости раствором расчётного количества гидроксотрихлорида рутения (IV) в комплексном растворителе тетрагидрофуран + метанол + вода в соотношении 4:1:1 при комнатной температуре. Затем катализатор высушивается при 70 °С и обрабатывается при температуре 80 °С растворами NaOH (1,0 М) и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %), после чего отмывается дистиллированной водой до исчезновения реакции на хлорид-анионы в промывных водах. Отмытый катализатор высушивается при температуре 85 °С до сохранения постоянного веса и в дальнейшем хранится в герметичной упаковке.

Восстановление синтезированных катализаторов проводится в кварцевой трубке с использованием электронагревательной трубчатой печи. Для этого навеска синтезированного катализатора (не более 0,5 г) заворачивается в стеклоткань и помещается в кварцевую трубку с внутренним диаметром 40 мм. Трубка устанавливается в печь, к входному отверстию трубки подключается газовая магистраль, к выходному отверстию – шланг, конец которого погружён в воду [54] (на глубину не



менее 5 см) для предотвращения попадания во внутренний объём трубки кислорода воздуха.

Перед началом нагрева печи внутренний объём трубки с находящимся в ней катализатором продувается азотом в количестве, соответствующем десятикратному объёму трубки. После этого включается электропитание печи и, посредством термометра, контролируется температура её внутреннего пространства. По достижении отметки 300 °С через трубку начинает подаваться чистый водород под атмосферным давлением со скоростью 100 мл/мин. При данных условиях восстановление катализатора проводится в течение 2 часов.

По прошествии указанного времени печь отключается, прекращается подача водорода, а внутренний объём трубки продувается азотом (100 мл/мин) до момента охлаждения печи до комнатной температуры [59].

Катализатор извлекается из стеклоткани и помещается в герметичную тару, где хранится не более 3 месяцев.

На основе вышеизложенной отработанной методики синтеза и восстановления Ru-содержащих катализаторов на основе СПС было выполнено аппаратное оформление лабораторной установки для синтеза катализаторов в объёмах до 1 кг за один производственный цикл [59].

Синтез катализаторов проводился на лабораторной установке, представленной на рисунок 23. Аппаратурная схема синтеза приведена на рисунке 24. Готовый продукт представляет собой мелкодисперсный порошок, цвет которого меняется от тёмно-серого до чёрного, в зависимости от процентного содержания рутения.

Технологический процесс синтеза Ru-содержащих катализаторов на основе СПС сводится к следующему [59].



Рисунок 23 – Лабораторная установка для синтеза Ru-содержащих катализаторов на основе СПС марок MN 270 и MN 100: 1 – смеситель «Турбула»; 2 – холодильник; 3 – пробоотборник; 4 – термостат; 5 – вакуум-насос

Катализаторы синтезируются путем пропитки СПС раствором гидроксихлорида рутения ( $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ ) в комплексном растворителе тетрагидрофуран+метанол+вода в соотношении 4:1:1. На стадии подготовки

носителя гранулы СПС промывают водой, ацетоном, высушивают и измельчают в соответствии с вышеизложенной методикой [59]. Промывку, высушивание гранул СПС проводят в колбе смесителя «Турбула» (рисунок 23), с контролем температурных условий обработки посредством термостата (4). Для расчёта необходимого количества растворителей исходят из следующих соотношений: СПС/вода (г/мл) –  $1/10 \times 5$  (пятикратная промывка); СПС/ацетон (г/мл) –  $1/3$ . Время однократной промывки водой – 20 минут, ацетоном – 20 минут. После промывки ацетоном последний сливают, а колбу с СПС термостат и проводят сушку под вакуумом при температуре 50 °С в течение 2 часов.

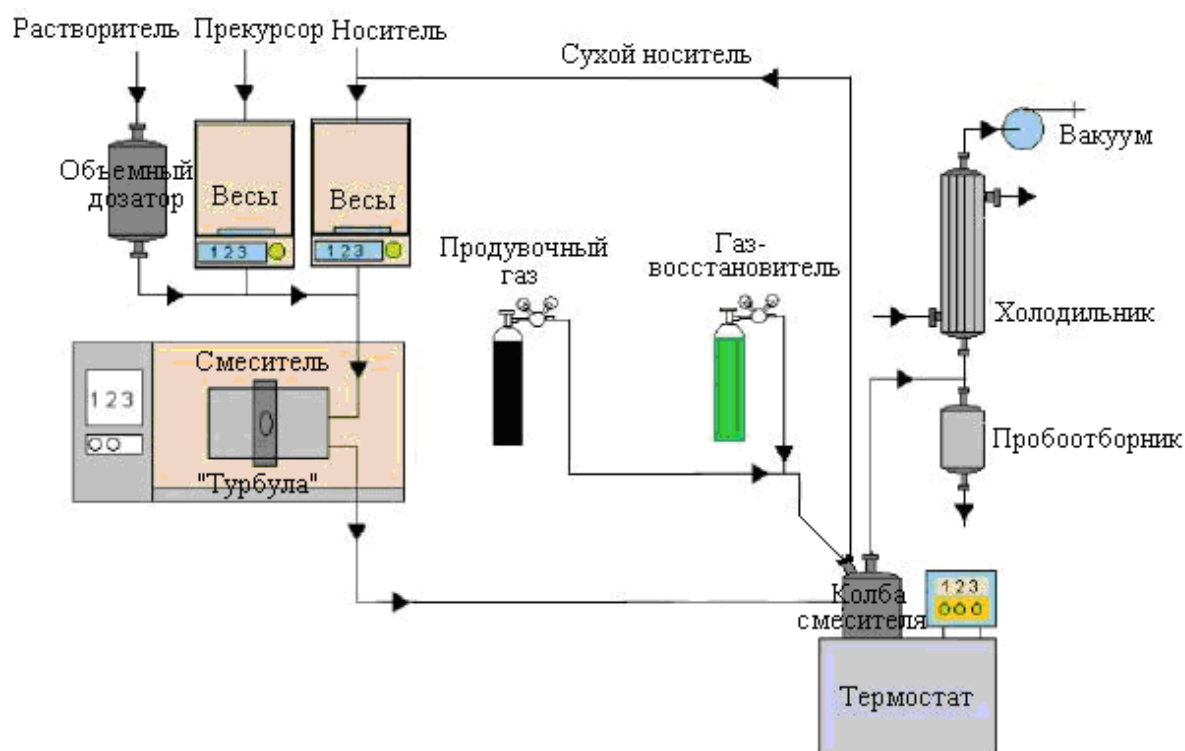


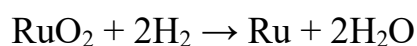
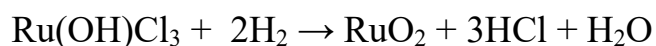
Рисунок 24 – Аппаратурная схема синтеза Ru-содержащих полимерных катализаторов [59]

Высушенный СПС измельчают и разделяют на фракции в соответствии с вышеописанной методикой [59].

На стадии подготовки прекурсора готовят раствор гидроксихлорида рутения в комплексном растворителе тетрагидрофуран+метанол+вода. Раствор готовят, исходя из соотношения гидроксихлорид рутения/растворитель (г/мл) – 1/30. Подготовленный СПС пропитывают прекурсором в колбе для смешивания при непрерывном перемешивании в течение 10 минут. Колбу с полученной смесью сушат под вакуумом при температуре 70 °С в течение 5 часов [59].

Высушенный катализатор обрабатывается при температуре 80 °С растворами NaOH (1,0 М) и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %), после чего отмывается дистиллированной водой до исчезновения реакции на хлорид-анионы в промывных водах. Отмытый катализатор высушивается при температуре 85 °С.

После сушки катализатор восстанавливают газообразным водородом при атмосферном давлении и средней температуре 300 °С в течение 2 часов. При этом происходит восстановление рутения:



Восстановленный катализатор остужают в атмосфере газообразного азота до комнатной температуры и хранят в герметичной упаковке при комнатной температуре.

## 2.3 Физико-химические исследования СПС и катализаторов на его основе

### 2.3.1 Методы исследования и используемое оборудование

#### 2.3.1.1 Низкотемпературная адсорбция азота

Определение удельной поверхности и пористости синтезированных катализаторов осуществлялось посредством анализатора площади поверхности и распределения пор по размерам: BECMAN COULTER™ SA 3100™ (COULTER CORPORATION, Miami, Florida, USA) и устройства предварительной подготовки образцов Beckman Coulter Sa-Prep (COULTER CORPORATION, Miami, Florida) [22].

Для проведения исследований использовались: азот газообразный особой чистоты, 99,999 % (ГОСТ 9293-74), баллон 40 л; азот жидкий (ГОСТ 9293-74); гелий газообразный марка «60», 99,9999 % (ТУ 0271-001-45905715-02), баллон 40 л; масло вакуумное «PFEIFFER», Германия; смазка силиконовая «DOW CORNING», США; этиловый спирт 95 %.

Для взвешивания образцов исследуемых катализаторов использовались весы электронные GX-200 (A&D Company, Limited, Tokyo, Japan) [200].

Исследование поверхности твердых образцов включали следующие операции:

1) Стандартизация образца.

Промывка образцов последовательно дистиллированной водой и этиловым спиртом. Время каждой промывки ~ 15 мин. Перемешивание – качание со скоростью 150 кач./мин. Промывная жидкость сливается декантацией. Сушка в термошкафу при температуре до + 200 °С. Время сушки обычно 60 – 120 мин. Образцы катализаторов и исходного СПС, используемых в данной работе, высушивались при температуре 120 °С в течение 60 минут.

Стандартизованный образец поступает на SA-PREP™.

2) Подготовка образца на SA-PREP™.

Навеска стандартизованного образца (0,1 – 3,0 г) помещается в кварцевую предварительно взвешенную кювету, которая устанавливается в прибор подготовки образца SA-PREP™. Сушка проводится в токе азота особой чистоты (99,999%, ГОСТ 9293-74), при температуре до + 400 °С. Время сушки обычно составляет 60 – 180 мин [200]. Образцы катализаторов

и исходного СПС, используемых в данной работе, высушивались при температуре 120 °С в течение 60 минут.

Подготовленный образец поступает в порт дегазации прибора SA 3100™.

3) Дегазация образца на приборе SA 3100™.

Кварцевая кювета с образцом устанавливается в порт дегазации SA-PREP™. Температура – до + 350 °С; вакуум – 0,00 мм. рт. ст.

По истечении указанного времени и охлаждения кювета взвешивается.

Далее кювета с образцом устанавливается в аналитический порт.

4) Анализ на приборе SA 3100™.

Исследование поверхности образца включает несколько последовательных анализов.

А. Предварительный анализ. Для определения типа образца (микро-, мезо- или макропористый) проводятся измерения в диапазоне относительных давлений от 0 – 0,995.

Распределение пор от 3 до 200 нм. Толщина пленки на t-графике средняя 0,4 – 0,6 нм. На основании полученной изотермы и данных по пористости делается вывод о типе образца.

Получение некорректного описания из данных t-графика свидетельствует о значительной доле микропор в образце.

Результат:

- графический и текстовый материал: изотерма адсорбции-десорбции;
- зависимость Лэнгмюра; зависимость БЭТ; t-график; распределение пор по объему; распределение пор по площади.

Б. Если образец содержит значительную долю микропор проводятся измерения в диапазоне относительных давлений 0,005 – 0,05. Толщина пленки 0,5 – 0,7 нм. Распределение пор в диапазоне 3 – 200 нм.

Результат:

- графический и текстовый материал: изотерма адсорбции-десорбции [200];

- зависимость Ленгмюра; зависимость БЭТ; t-график; распределение пор по объему; распределение пор по площади.

В. Если образец мезо-, макропористый и получены некорректные данные (БЭТ, Ленгмюр, t-график) проводятся измерения в диапазоне относительных давлений 0,05 – 0,2. Толщина пленки 0,35 – 0,5 нм.

Результат:

- графический и текстовый материал: изотерма адсорбции-десорбции;  
- зависимость Ленгмюра; зависимость БЭТ; t-график; распределение пор по объему; распределение пор по площади.

Г. Для получения более подробных данных по распределению пор, проводятся измерения в одном из диапазонов: 3 – 10, 3 – 20, 3 – 40, 10 – 100, 3 – 200 нм.

Результат:

- графический и текстовый материал: изотерма адсорбции-десорбции;  
- зависимость Ленгмюра; зависимость БЭТ; t-график; распределение пор по объему; распределение пор по площади [200].

#### 2.3.1.2 Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)

Для определения элементного состава синтезированных катализаторов использовался рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) с использованием спектрометра Zeiss Jena VRA-30 (Мо-анод, кристаллический анализатор LiF и SZ-детектор). Анализы были основаны на линии Co K $\alpha$  и серии стандартов, приготовленных путем смешивания 1 г полистирола с 10-20 мг стандартных соединений. Время сбора данных было постоянным (10 с) [54].

#### 2.3.1.3 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Исследование проводилось с помощью трансмиссионного электронного микроскопа JEOL JEM1010 и просвечивающего электронного

микроскопа Tescan G<sup>2</sup> 30S-TWIN, обладающего следующими характеристиками: разрешение по точкам 0,20 нм; информационный предел < 0,15 нм; разрешение в режиме STEM - 0,17 нм; поворот образца на  $\pm 40^\circ$ ; стандартные ускоряющие напряжения 50, 100, 150, 200, 250 и 300 кВ.

Образцы для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) готовились методом микросреза. Для этого образец катализатора заливался эпоксидной смолой, делался срез толщиной 50 нм и производился его анализ. ПЭМ-фотографии [206] были получены при ускоряющем напряжении электронной пушки 60 кВ на JEOL JEM1010. Расчет размеров частиц и их распределение по диаметрам были проведены с использованием пакета программ Scion Image [22].

#### 2.3.1.4 Рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Рентгенофотоэлектронные спектры поверхности исследуемых образцов носителей и катализаторов получали с помощью модернизированного электронного спектрометра ЭС-2403 М-Т СКБ АП РАН (Россия), оснащенного источником рентгеновских лучей Mg K $\alpha$ /Al K $\alpha$  XR-50 (Specs GmbH, Германия) и анализатором энергии PNOIBOS 100-MCD (Specs GmbH, Германия) [54]. Для возбуждения фотоэлектронов применялось характеристическое излучение Mg K $\alpha$  ( $h\nu = 1253,6$  эВ). Мощность источника излучения составляла 200 Вт. Был использован полусферический концентрический анализатор энергий с задерживающим потенциалом. Также была применена низковольтная электронная пушка для нейтрализации зарядки образца, которая происходит в диэлектриках из-за медленного возмещения потери части электронов, вызываемой рентгеновскими лучами. Спектры записаны при давлении не выше  $10^{-8}$  Па с предварительно дегазированных в сверхвысоком вакууме образцов [206].



### 2.3.1.5 Инфракрасная Фурье-спектроскопия

В работе использовался ИК-Фурье-спектрометр IRPrestige-21(Shimadzu, Япония) с делителем потока, выполненным из иодида цезия, и программным пакетом IRSolution, оснащённый приставкой диффузного отражения DRS-8000 (Shimadzu, Япония).

### 2.3.2 Результаты физико-химических исследований СПС и катализаторов на его основе

#### 2.3.2.1 Результаты низкотемпературной адсорбции азота

В ходе работы методом низкотемпературной адсорбции азота было исследовано три образца: исходный СПС марки MN 270 и два образца на его основе с расчётным процентным содержанием рутения 1,0 % и 3,0 % (масс.). Полученные изотермы адсорбции-десорбции образцов представлены на рисунке 25. Изотерма низкотемпературной адсорбции азота для образца исходного СПС MN270 (рисунок 25а), согласно классификации ИЮПАК [220], относится к изотермам I типа, которые характерны для материалов, обладающих значительной микропористостью [200]. Изотермы адсорбции-десорбции для образцов катализаторов 1 % Ru/СПС MN 270 и 3 % Ru/СПС MN 270 могут быть отнесены к промежуточному типу “I + IV” с преобладанием типа I, так как они обладают петлей гистерезиса. Петля гистерезиса, вероятно, образована вследствие блокировки пор формирующимися рутениевыми частицами. Блокировка пор приводит к затруднению испарения адсорбата из пор, после его капиллярной конденсации, при понижении относительного давления [59, 81].

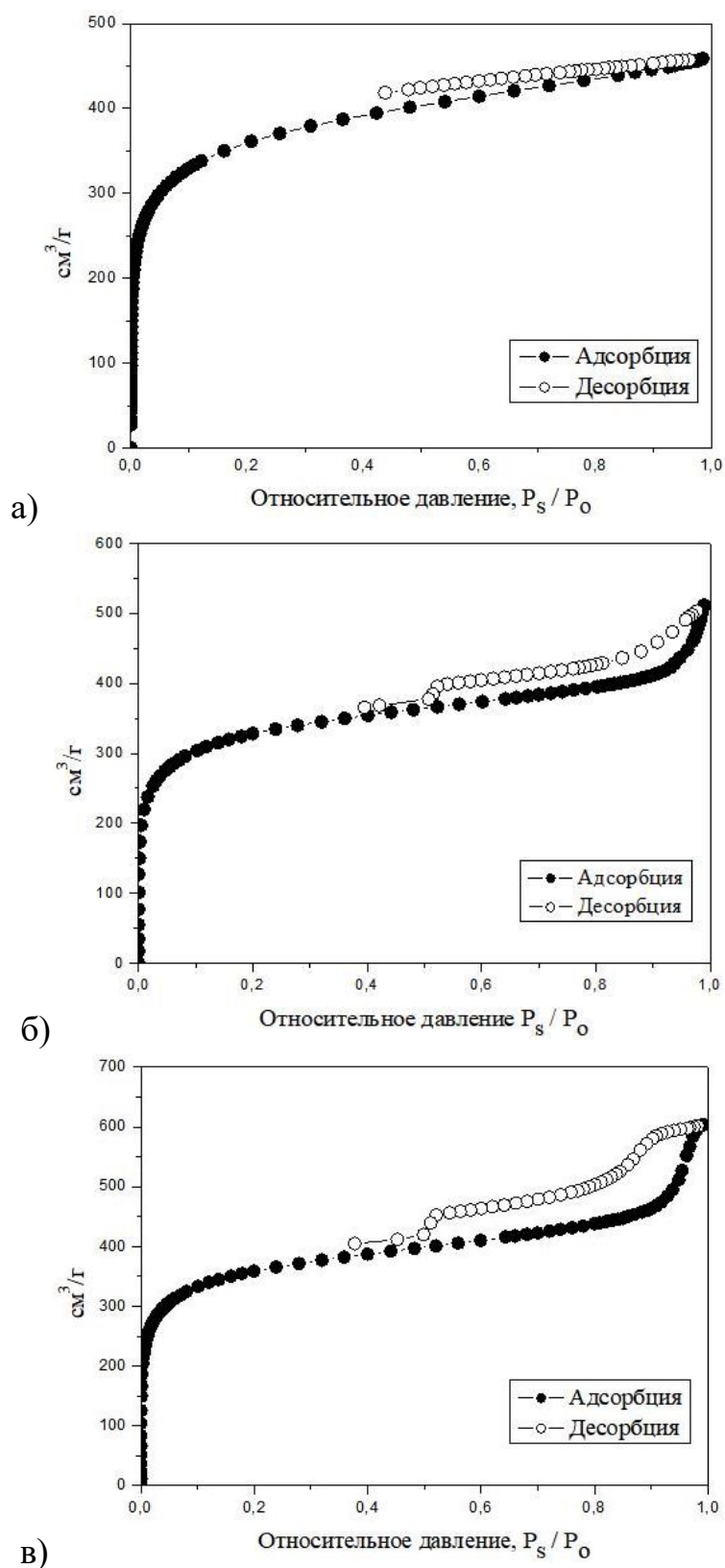


Рисунок 25 – Изотермы адсорбции-десорбции для исходного образца СПС MN 270 (а); катализатора 1 % Ru/СПС MN 270 (б); катализатора 3 % Ru/СПС MN 270 (в) [54]

Данный процесс графически изображен в виде значительного расхождения десорбционной ветви изотермы относительно адсорбционной при снижении относительного давления (образование петли). Логично предположить, что при внесении прекурсора в матрицу полимера происходит уменьшение удельной площади поверхности носителя. Но последующее восстановление образца может существенно повлиять на удельную площадь поверхности синтезированного катализатора за счет формирования различных Ru-содержащих объектов: частиц, агломератов, агрегатов и др., с разной степенью развитой поверхности активной фазы [22].

Форма петли гистерезиса СПС близка к типу  $H_4$ , который также указывает на наличие микропористости, тогда как в случае катализаторов форма петли гистерезиса является промежуточной между  $H_4$  и  $H_2$  ( $H_2$  форма характерна для мезопористых твердых матриц с сильно ветвящимися взаимосвязанными порами (пустотами) [221]). Необходимо отметить, что с увеличением содержания рутения от 1,0 до 3,0 % в готовых образцах усиливается искажение петли гистерезиса (рисунки 25б и 25в). Подобное искажение характерно для взаимосвязанных пор в случае, когда имеет место блокирование части каналов, связывающих внутренние поры с внешней поверхностью гранулы образца, приводящее к затруднению испарения капиллярного конденсата [221]. Таким образом, можно предположить, что увеличение количества вносимого гидроксотрихлорида рутения и [206] последующее формирование наночастиц в порах (пустотах) СПС может приводить к блокированию части пор, расположенных на внешней поверхности твердой полимерной матрицы, что согласуется также с данными по определению удельной площади поверхности (таблица 9).

Из представленных в таблице 9 данных видно, что после введения рутения в матрицу СПС удельная площадь поверхности (модель БЭТ) снижается, при этом удельная площадь поверхности микропор увеличивается, а мезопор уменьшается (t-график). Это свидетельствует о заполнении части мезопор рутений-содержащими наночастицами [206].

По результатам, полученным методом низкотемпературной адсорбции азота, были построены диаграммы распределения пор по размерам (рисунок 26).

Таблица 9 – Значения удельной площади поверхности исходного образца СПС MN270 и катализаторов на его основе

Образец	Удельная площадь поверхности					
	Модель Ленгмюра		Модель БЭТ		t-график	
	$S_L, \text{м}^2/\text{г}$	$k_L$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$k_{\text{БЭТ}}$	$S_t, \text{м}^2/\text{г}$	$k_t$
					252 <sup>1)</sup>	
СПС MN 270	1362	0,9993	1255	0,99941	1036 <sup>2)</sup>	0,99516
					1288 <sup>3)</sup>	
					248 <sup>1)</sup>	
1 % Ru/СПС MN 270	1272	0,9995	1119	0,99949	942 <sup>2)</sup>	0,99887
					1190 <sup>3)</sup>	
					157 <sup>1)</sup>	
3 % Ru/СПС MN 270	921	0,9995	839	0,99961	699 <sup>2)</sup>	0,99662
					856 <sup>3)</sup>	

<sup>1)</sup> – удельная площадь поверхность по расчету модели t-график; <sup>2)</sup> – удельная площадь поверхности микропор; <sup>3)</sup> – общая удельная площадь поверхности;  $S_L$  - удельная площадь поверхности (модель Ленгмюра);  $k_L$  - корреляционный коэффициент (модель Ленгмюра);  $S_{\text{БЭТ}}$  – удельная площадь поверхности (модель БЭТ);  $k_{\text{БЭТ}}$  - корреляционный коэффициент (модель БЭТ);  $S_t$  – удельная площадь поверхности (t-график);  $k_t$  - корреляционный коэффициент (t-график).

Распределение пор по размерам показывает, что синтезированный катализатор 1 % Ru/СПС MN 270 отличается от носителя меньшим количеством пор с диаметром менее 6 нм и преобладанием макропор. Для катализатора 3 % Ru/СПС MN 270 характерно повышение количества мезопор с уменьшением доли микропор. Абсолютное распределение объёма пор [21] в зависимости от их диаметра (рисунок 27) показывает, что, в частности, для катализатора 3 % Ru/СПС MN 270, что наибольшее количество пор составляют поры диаметром 4,0 – 4,5 нм. Такой диаметр пор положительно [81]

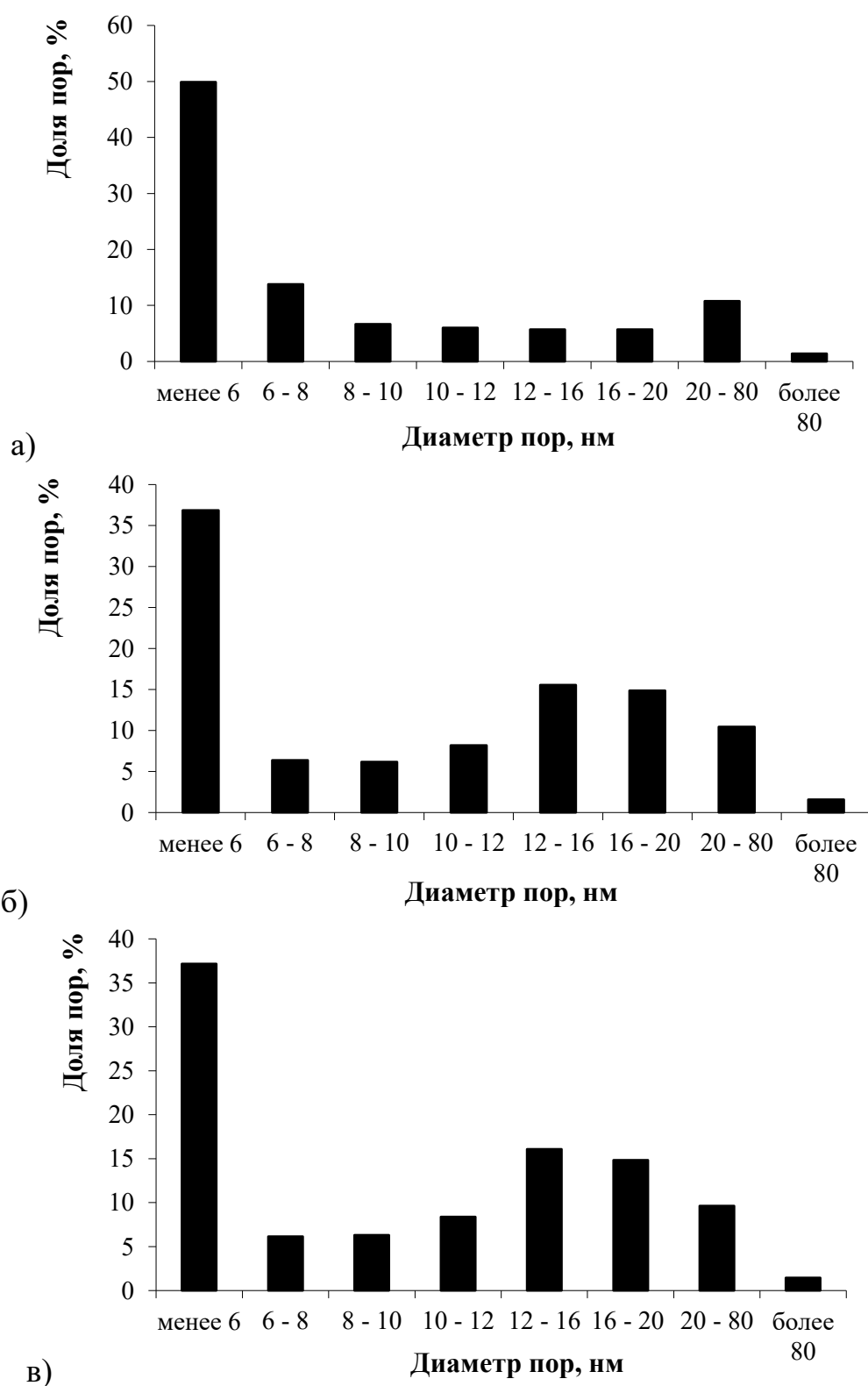


Рисунок 26 – Распределение пор по размерам для образца исходного носителя СПС MN 270 (а); катализатора 1 % Ru/СПС MN 270 (б); катализатора 3 % Ru/СПС MN 270 (в) [54]

влияет на скорость диффузии молекул глюкозы (размер молекулы D-глюкозы 1,5 нм или 15 Å) к активной внутренней поверхности катализатора [59].

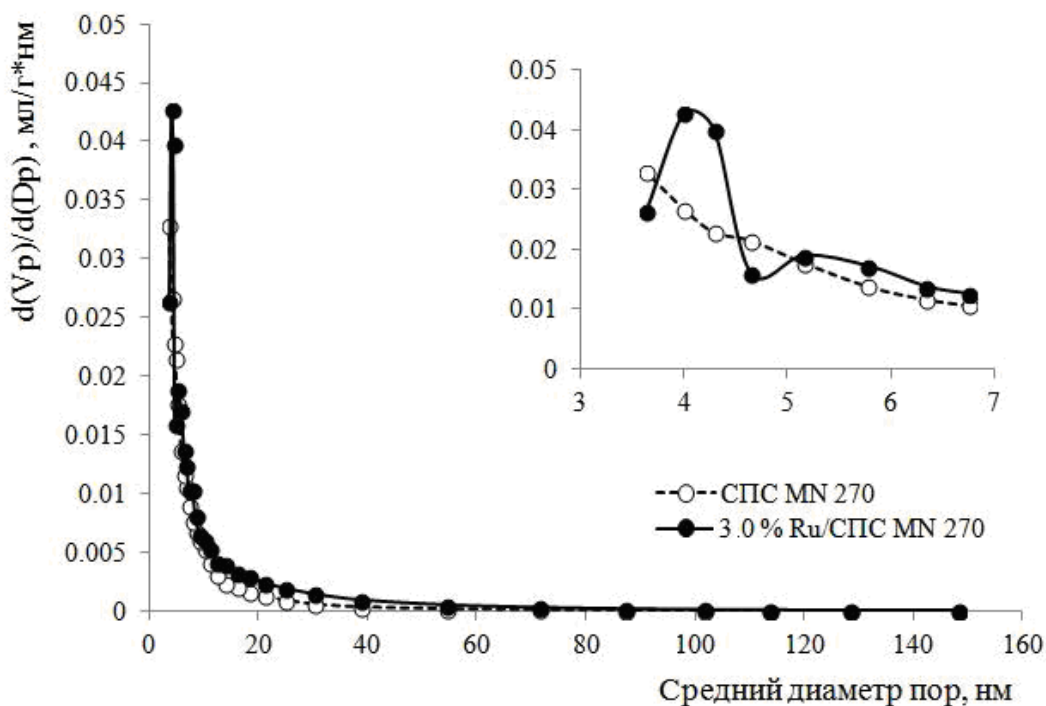


Рисунок 27 – Абсолютное распределение объема пор в зависимости от их диаметра для образца исходного СПС MN 270 и образца катализатора 3 % Ru/СПС MN 270

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что все рутений-содержащие нанокомпозиты на основе СПС MN 270 микро-мезопористые и, в целом, обладают сходными характеристиками.

При введении в полимерную матрицу СПС MN 270 рутения (таблица 9) наблюдаются близкие значения общей удельной площади поверхности и площади поверхности микропор, исследуемых образцов. При этом необходимо отметить снижение объема мезопор 3 – 5 нм при увеличении содержания рутения в матрице СПС от 1 % до 3 %. Это свидетельствует о вероятном формировании наночастиц Ru в мелких мезопорах ( $\approx 4$  нм) [206]

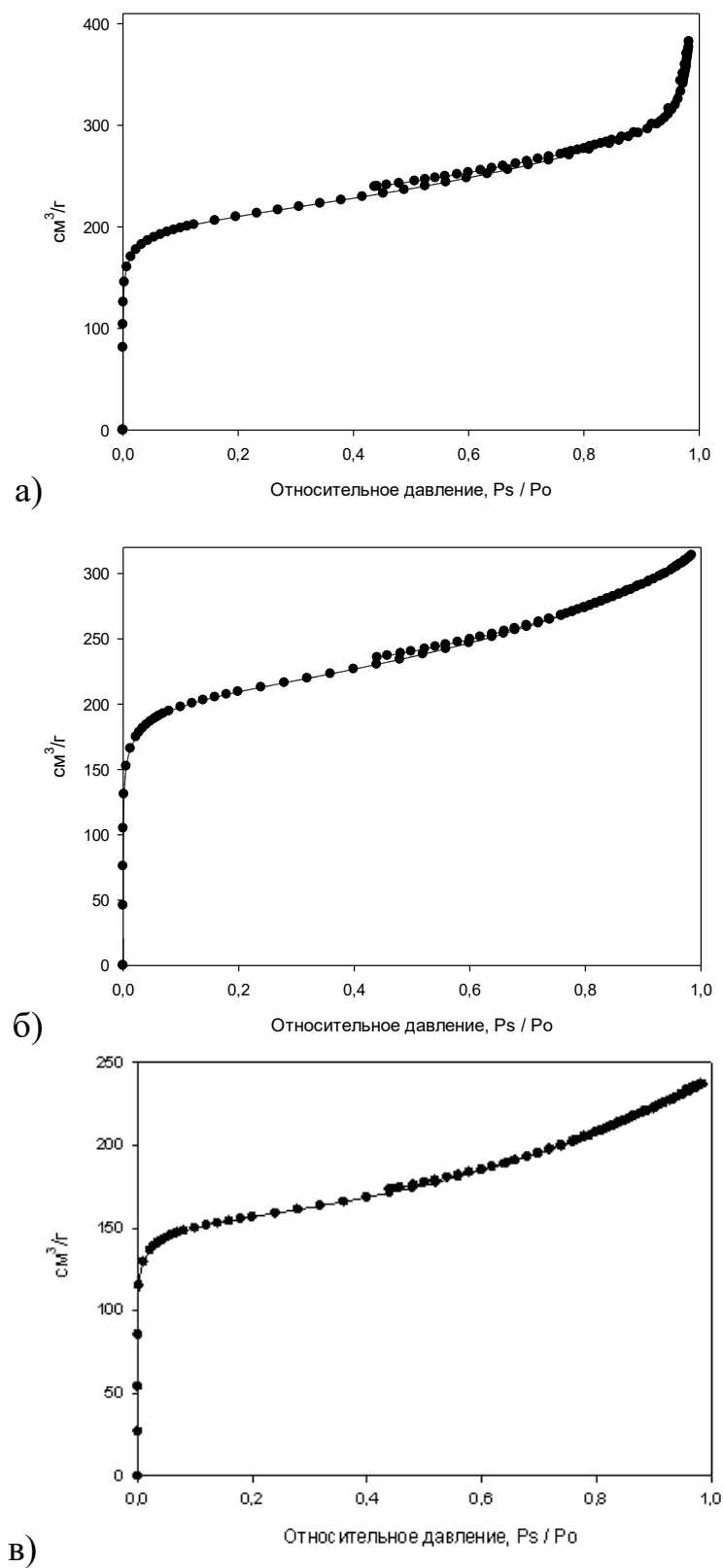


Рисунок 28 – Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для образца исходного СПС MN 100 (а); катализатора 1 % Ru/СПС MN 100 (б); катализатора 3 % Ru/СПС MN 100 (в)

полимерной матрицы, что согласуется также с предположением, высказанным на основании вида изотерм адсорбции-десорбции [206].

Также было проведено исследование синтезированных Ru-содержащих катализаторов на основе полимерной матрицы СПС марки MN 100, функционализированного аминогруппами. Было исследовано три образца: исходный СПС марки MN 100 и два образца катализаторов на его основе с расчётным процентным содержанием рутения 1,0 % и 3,0 % (масс.).

Полученные изотермы адсорбции-десорбции образцов представлены на рисунках 28. Как видно из представленных на рисунках данных, изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и для образца исходного СПС MN 100 и для образцов катализаторов 1 % Ru/СПС MN 100 и 3 % Ru/СПС MN100 могут быть отнесены к изотермам I типа, которые характерны для материалов, обладающих значительной микропористостью [59].

В таблице 10 приведены значения удельной площади поверхности исходного образца СПС MN100 и катализаторов на его основе.

Таблица 10 – Значения удельной площади поверхности исходного образца СПС MN 100 и катализаторов на его основе [59]

Образец	Удельная площадь поверхности					
	Модель Ленгмюра		Модель БЭТ		t-график	
	$S_L$ , м <sup>2</sup> /г	$k_L$	$S_{вет}$ , м <sup>2</sup> /г	$k_{вет}$	$S_t$ , м <sup>2</sup> /г	$k_t$
СПС MN 100	839	0,9998	724	0,99954	189 <sup>1)</sup> 603 <sup>2)</sup> 792 <sup>3)</sup>	0,99981
1 % Ru/СПС MN 100	824	0,9999	698	0,99953	151 <sup>1)</sup> 610 <sup>2)</sup> 761 <sup>3)</sup>	0,99939
3 % Ru/СПС MN 100	783	0,9997	747	0,99975	133 <sup>1)</sup> 626 <sup>2)</sup> 759 <sup>3)</sup>	0,99972

<sup>1)</sup> – удельная площадь поверхность по расчету модели t-график; <sup>2)</sup> – удельная площадь поверхности микропор; <sup>3)</sup> – общая удельная площадь поверхности;  $S_L$  - удельная площадь поверхности (модель Ленгмюра);  $k_L$  - корреляционный коэффициент (модель Ленгмюра);  $S_{вет}$  – удельная площадь поверхности (модель БЭТ);  $k_{вет}$  - корреляционный коэффициент (модель БЭТ);  $S_t$  – удельная площадь поверхности (t-график);  $k_t$  - корреляционный коэффициент (t-график).



По результатам исследования, были построены диаграммы распределения пор по размерам (рисунок 29).

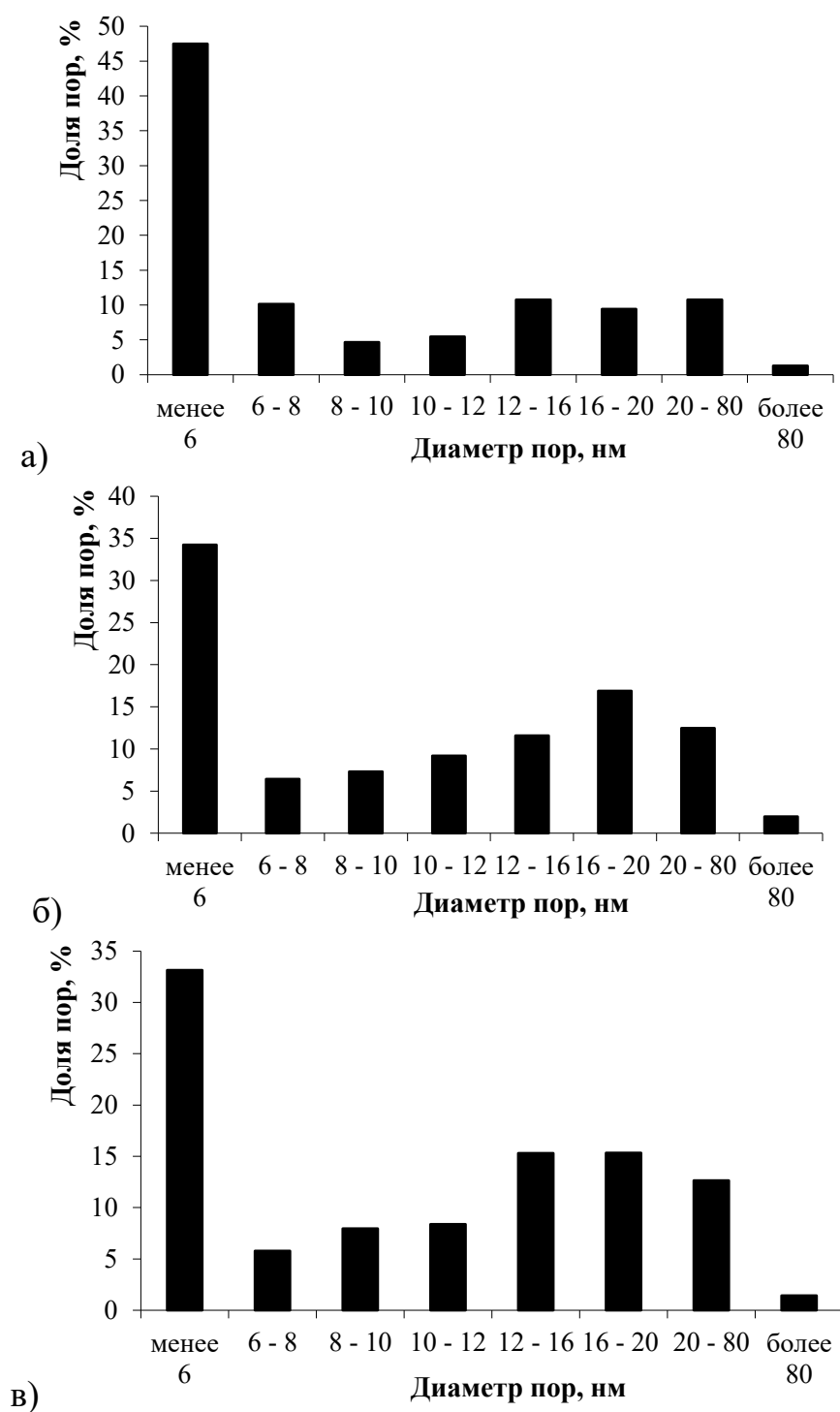


Рисунок 29 – Распределение пор по размерам для образца исходного носителя СПС MN 100 (а); катализатора 1 % Ru/СПС MN 100 (б); катализатора 3 % Ru/СПС MN 100 (в)

Так же как и в случае использования СПС марки MN 270, для СПС MN 100 наблюдается снижение удельной площади поверхности (модель БЭТ) после введения рутения в матрицу СПС (таблица 10) [206]. При этом удельная площадь поверхности микропор также увеличивается, а мезопор уменьшается (t-график), хотя и не так выражено. Это свидетельствует о заполнении части мезопор рутений-содержащими наночастицами [206].

Определённое с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота распределение пор по размерам (рисунок 29) показывает, что, для катализаторов на основе СПС марки MN 100 характерна схожая с катализаторами на основе СПС MN 270 картина распределения пор. Так, например, синтезированный катализатор 1 % Ru/СПС MN100 отличается от носителя меньшим количеством пор с диаметром менее 6 нм и преобладанием макропор. Для катализатора 3 % Ru/СПС MN 100 также характерно повышение количества мезопор с уменьшением доли микропор [22].

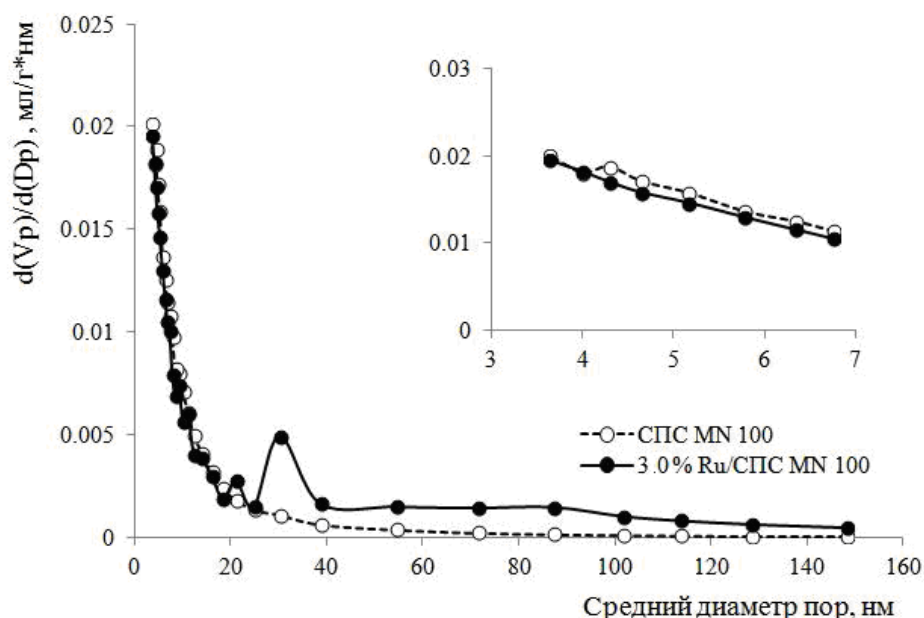


Рисунок 30 – Абсолютное распределение объема пор в зависимости от их диаметра для СПС MN 100 и 3 % Ru/СПС MN 100

Абсолютное распределение объема пор в зависимости от их диаметра (рисунок 30) показывает, что, в частности, для катализатора 3 % Ru/СПС MN100 наибольшее количество пор составляют поры диаметром 3,5 – 5,0 нм [81].

Таким образом, проведенное исследование синтезированных катализаторов и исходных образцов СПС марок MN 270 и MN 100 показало, что пористая структура СПС с большой долей вероятности позволяет контролировать процесс формирования частиц активной фазы катализатора (наноразмерных Ru-содержащих частиц).

### 2.3.2.2 Результаты рентгенофлуоресцентного анализа

Содержание рутения в каталитических системах на основе СПС по данным рентгенофлуоресцентного анализа представлено в таблице 11.

Таблица 11 – Содержание рутения в образцах синтезированных катализаторов на основе СПС марок MN 270 и MN 100

Катализатор	Содержание Ru,	Содержание Ru, (масс.) %
	(масс.) % (исходное)	(после однократного использования*)
1 % Ru/СПС MN270	0,83	0,80
3 % Ru/СПС MN270	2,76	2,65
1 % Ru/СПС MN100	0,77	0,71
3 % Ru/СПС MN100	2,64	2,51

\* температура 205 °С; парциальное давление водорода 60 бар; 60 мин; режим перемешивания 600 оборотов пропеллерной мешалки в минуту; масса целлюлозы 0,5 г; соотношение Ru/целлюлоза (ммоль/г): 0,042/1.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что разработанная методика синтеза катализаторов позволяет получать образцы с

заданным количеством рутения, которые проявляют высокую стабильность (содержание Ru остается практически неизменным) при использовании.

Таким образом, очевидно, что матрица СПС способна эффективно предотвращать вымывание каталитически активных наночастиц [206] в гидротермальных условиях гидролитического гидрирования целлюлозы.

### 2.3.2.3 Результаты просвечивающей электронной микроскопии

В ходе исследования Ru-содержащих образцов катализаторов методом ПЭМ были получены фотографии металлических кластеров (рисунок 31а, 32а) исходных образцов катализаторов. Гистограммы распределения частиц по размерам представлены на рисунках 31б, 32б.

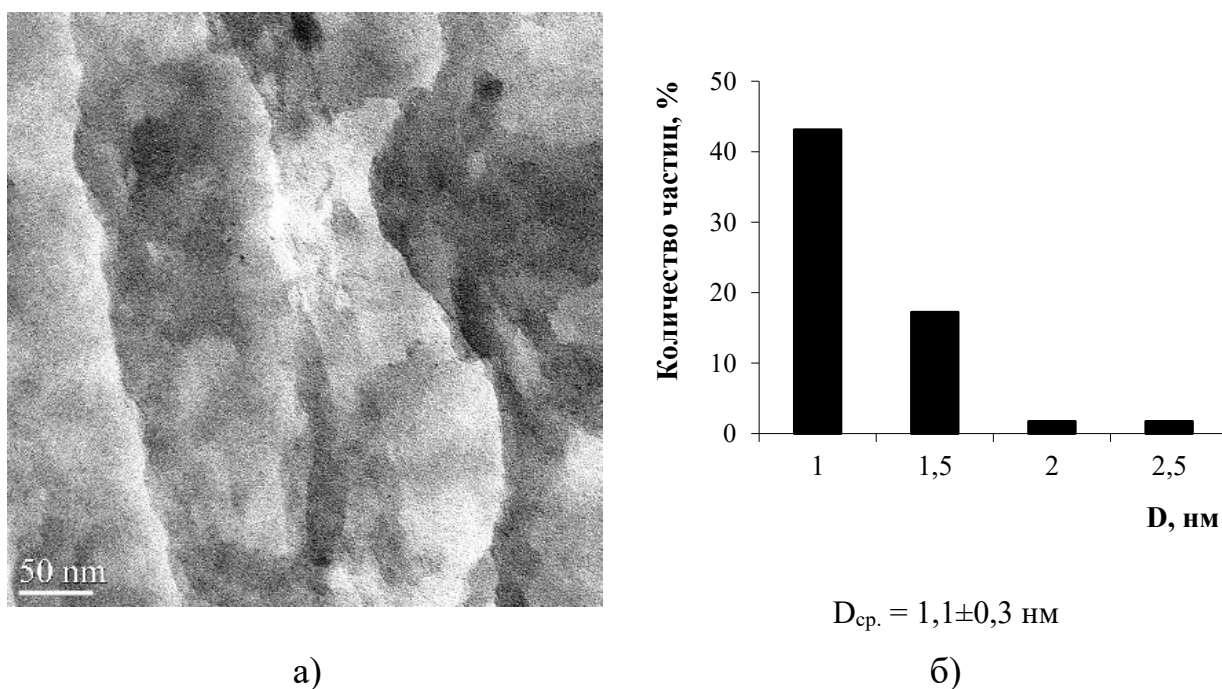


Рисунок 31 – ПЭМ фотографии 1 % Ru/СПС MN 270 (а) и гистограмма распределения Ru-содержащих наночастиц по размерам (б)

Показано, что средний размер кластеров рутения для всех образцов катализаторов составляет 1,1-1,3 нм в независимости от содержания

активного металла в полимере. Так же необходимо отметить высокую монодисперсность сформированных наночастиц. Однако частицы распределены по поверхности полимера не совсем равномерно. Наблюдается формирование большего числа наночастиц ближе к поверхности гранул полимера, что связано, по всей видимости, с некоторым затруднением диффузии относительно гидрофильного прекурсора внутрь к центру полимерной гранулы [206].

В целом, для катализаторов наблюдается узкое распределение частиц активной фазы по размерам, и практически отсутствует агрегация и “кластерообразования” [22].

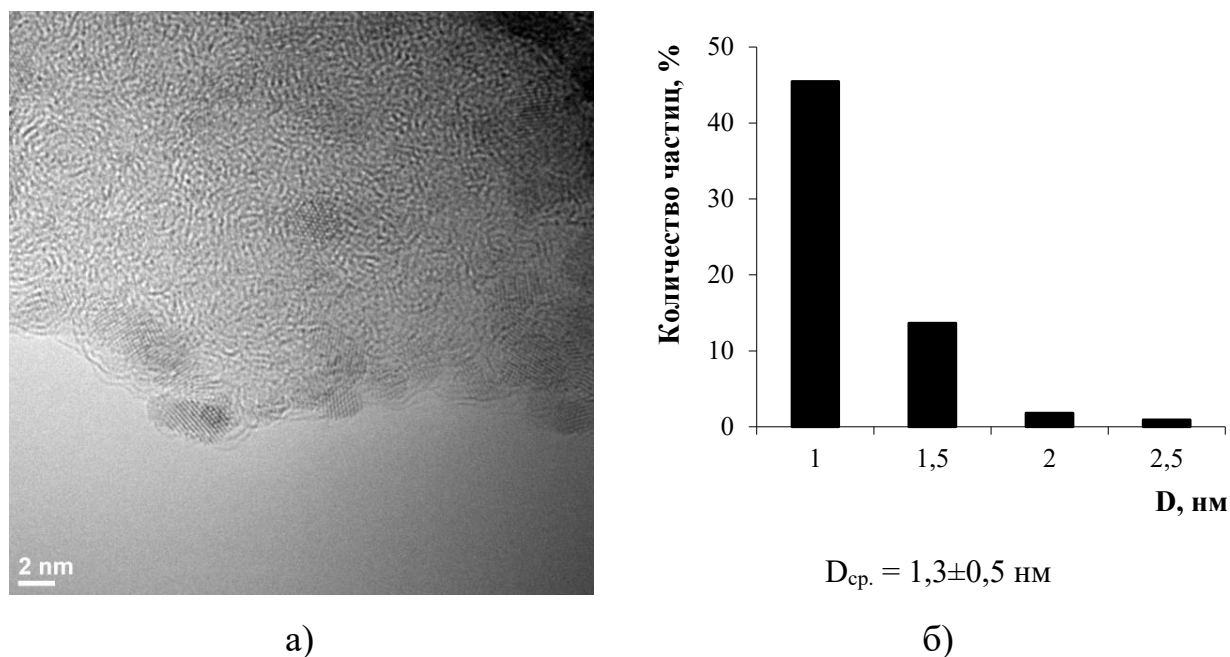


Рисунок 32 – ПЭМ фотография 3 % Ru/СПС MN270 (а) и гистограмма распределения Ru-содержащих наночастиц по размерам (б)

На рисунке 33 представлена фотография образца отработанного катализатора 3 % Ru/СПС MN 270 и гистограмма распределения размеров Ru-содержащих наночастиц. Средний диаметр частиц для отработанного катализатора составил  $1,5 \pm 0,4 \text{ нм}$  [22].

ПЭМ исследование образцов отработанного катализатора показало, что при проведении процесса гидролитического гидрирования целлюлозы наблюдается процесс незначительного укрупнения Ru-содержащих наночастиц.

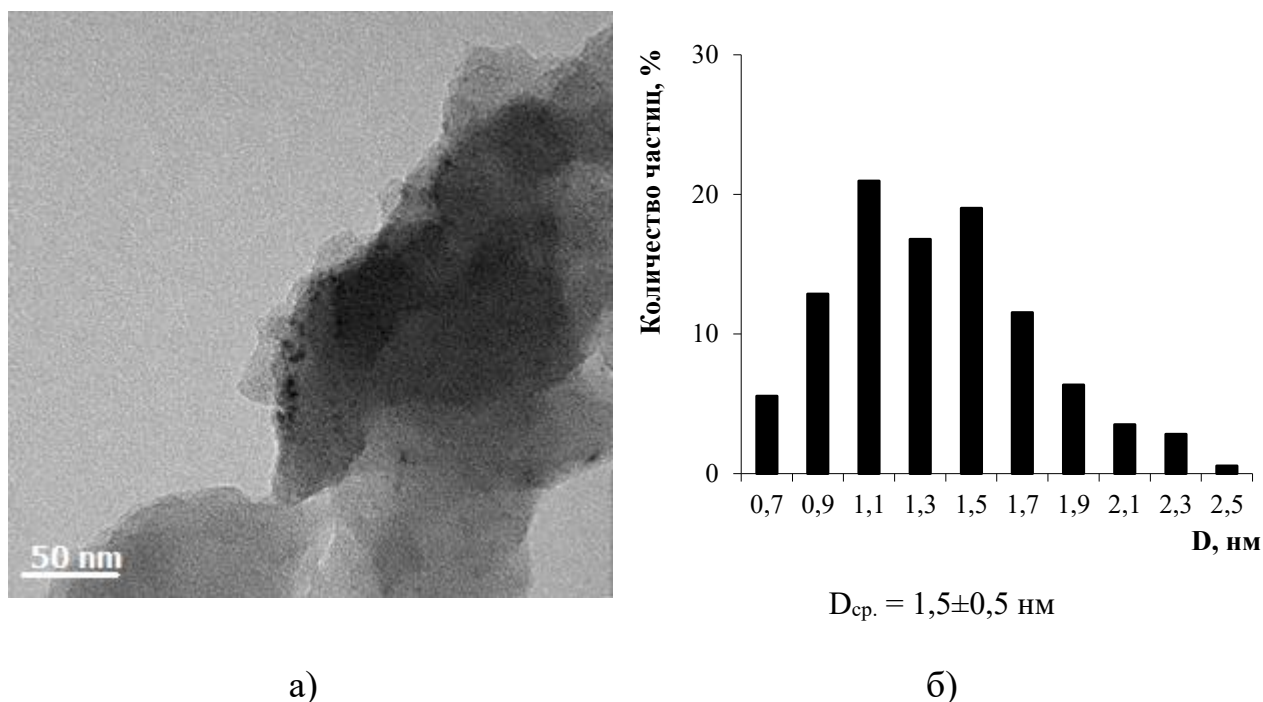


Рисунок 33 – ПЭМ фотография 3 % Ru/СПС MN270 (а) и гистограмма распределения Ru-содержащих наночастиц по размерам (б) после однократного использования

Для наблюдения атомной структуры наночастиц проводились исследования образцов в режиме высокого разрешения. На рисунке 34 показаны изображения высокого разрешения Ru-содержащих наночастиц в условиях дефокусировки объективной линзы близкой к шерцеровской.

Как видно из рисунка 34, частица имеет эллипсоидную форму. Характер электронно-микроскопического изображения высокого разрешения и его Фурье-образ указывают, что данная частица является агломератом двух частиц с формой близкой к сферической, размерами около 1 нм. По отношению к падающему пучку частицы находятся в ориентации (111).

Частицы когерентно сращены друг с другом по плоскости (110), что придает агломерату форму, вытянутую в одном направлении с размерами приблизительно  $1 \times 2$  нм [22].

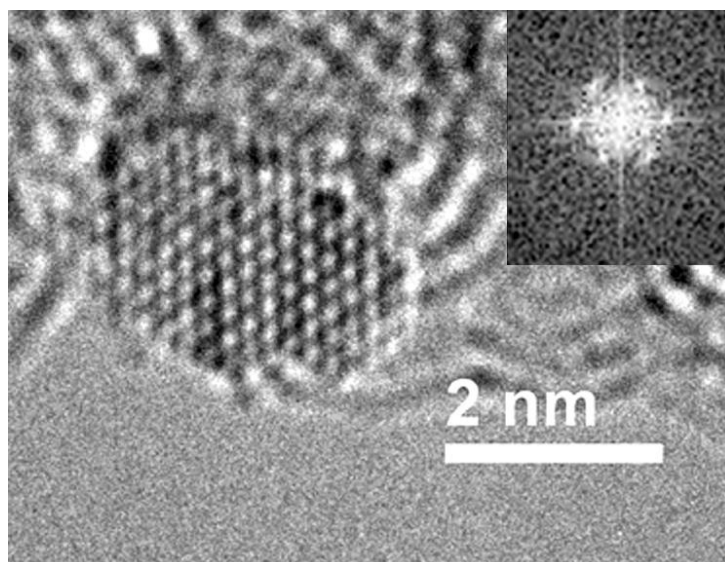


Рисунок 34 – Изображение высокого разрешения и Фурье картины, полученные от отдельной Ru-содержащей наночастицы

#### 2.3.2.4 Результаты рентгенофотоэлектронной спектроскопии

Для процесса гидролитического гидрирования целлюлозы были синтезированы Ru-содержащие катализаторы (3,0 и 1,0 мас.% Ru). В ходе РФЭС исследования были получены спектры образцов и произведено математическое моделирование подуровня  $3p$  рутения. На рисунке 35 представлен обзорный спектр исходного СПС марки MN 270 [206].

В ходе рентгенофотоэлектронного анализа были получены данные о составе поверхности полимерной матрицы, катализаторов [22]. Данные о составе поверхности для всех образцов приведены в таблице 12 и на рисунках 36 - 41. Результаты анализа поверхности образцов катализаторов, представленные в таблице 12, обзорные спектры, а также спектры высокого разрешения, показывают практически полное отсутствие хлора на

поверхности частиц катализаторов, что говорит о полном превращении прекурсора ( $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ ) в не содержащее хлор соединение [22].

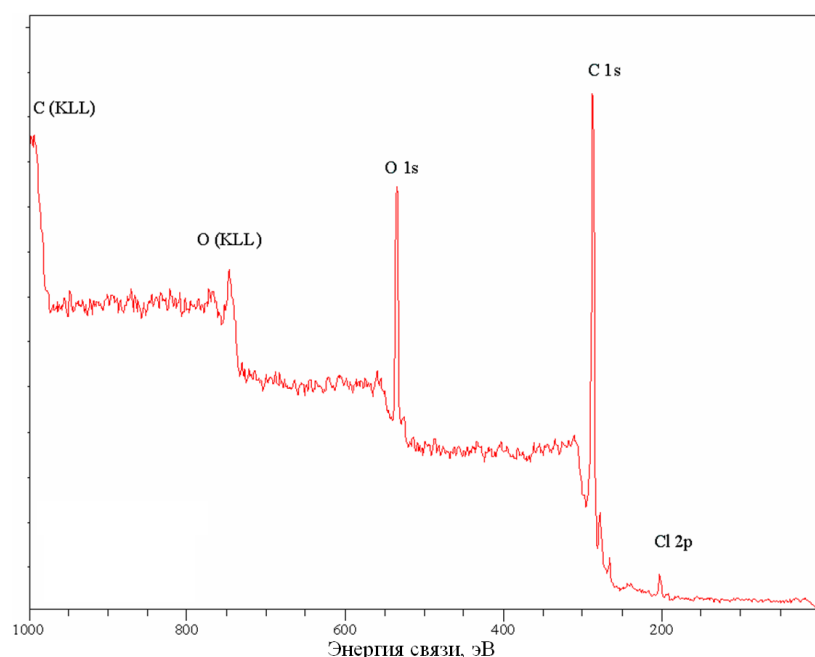


Рисунок 35 – Обзорный спектр исходного СПС марки MN 270

Таблица 12 – Состав поверхности образцов и полимерной матрицы СПС (% ат.)

Элемент	Катализатор 3 % Ru/СПС MN 270		
	Исходный	Восстановленный	Отработанный
C	63,09	74,17	66,36
N	1,62	0,00	0,00
O	28,77	19,26	27,63
Cl	0,71	0,84	0,00
Ru	5,81	5,73	6,01
Полимерная матрица СПС MN 270			
C		95,73	
O		4,15	
Cl		0,12	
Полимерная матрица СПС MN 100			
C		91,96	
O		5,57	
Cl		0,30	
N		2,17	



Одновременно с этим наблюдается увеличение содержания кислорода более, чем на 22 % ат. по сравнению с исходной матрицей [22].

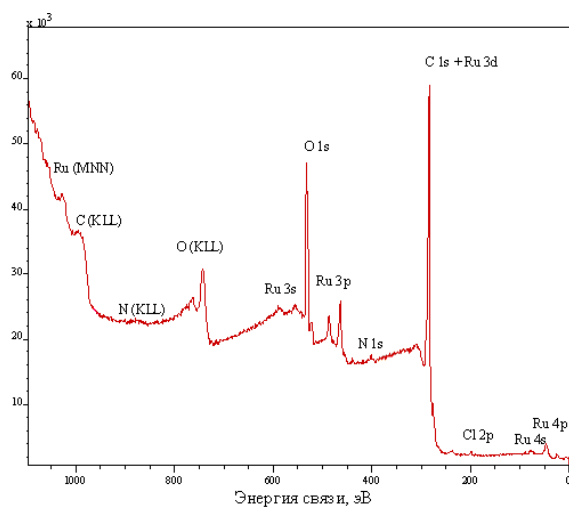


Рисунок 36 – Обзорный спектр  
исходного катализатора 3 % Ru/СПС  
MN 270

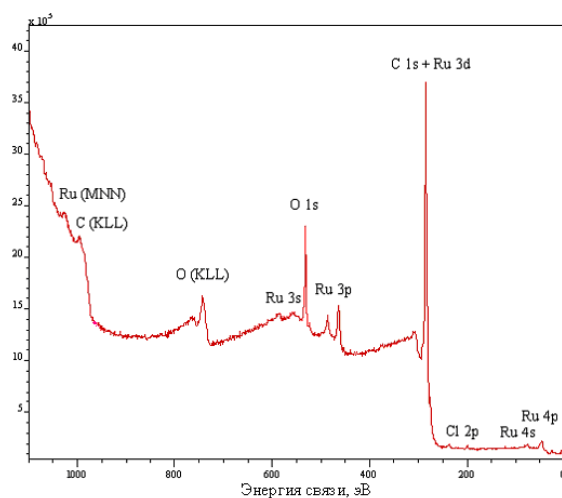


Рисунок 37 – Обзорный спектр  
восстановленного катализатора 3 %  
Ru/СПС MN 270

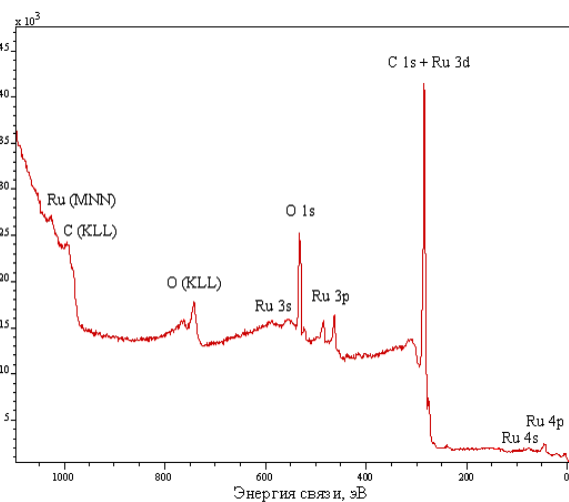


Рисунок 38 – Обзорный спектр  
отработанного катализатора 3 %  
Ru/СПС MN 270

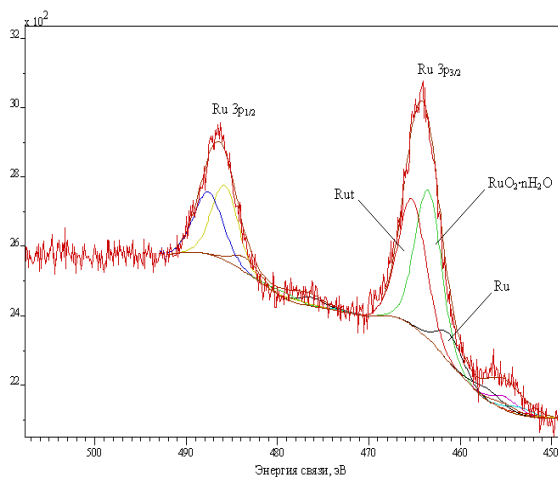


Рисунок 39 – Спектр высокого  
разрешения подуровня Ru 3p и его  
модельное разложение для исходного  
катализатора 3 % Ru/СПС MN 270

После восстановления катализатора в токе водорода при 300 °С происходит полное удаление азота и снижение содержания кислорода примерно на 9,5 % ат. на поверхности и увеличение на 8,3 % ат. после проведения процесса гидролитического гидрирования. Кажущееся увеличение содержания рутения на поверхности связано с полным удалением хлора с поверхности частиц катализатора, а также увеличением кислорода на поверхности. Поскольку полимерная матрица в достаточной степени химически инертна, можно предположить, что большая часть кислорода, вошедшая в состав восстановленного катализатора, принадлежит соединению рутения, а изменение содержания кислорода на поверхности отработанного катализатора связано с адсорбцией субстрата и продукта в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы [22].

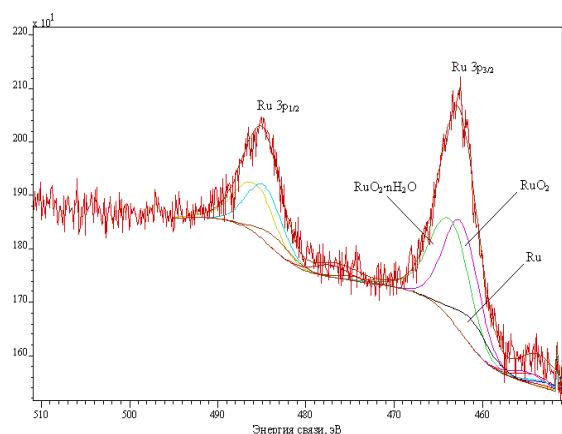


Рисунок 40 – Спектр высокого разрешения подуровня Ru 3р и его модельное разложение для восстановленного катализатора 3 % Ru/СПС MN 270

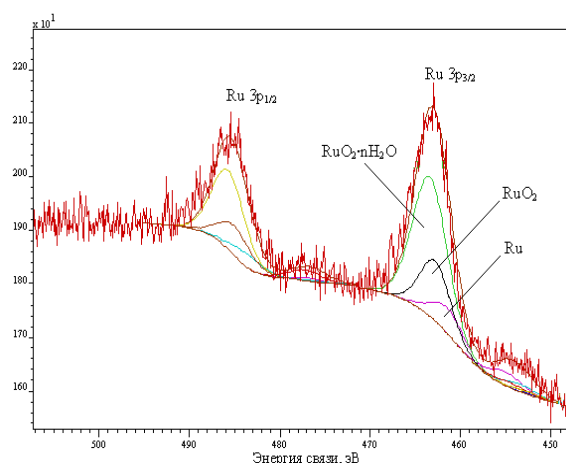


Рисунок 41 – Спектр высокого разрешения подуровня Ru 3р и его модельное разложение для отработанного катализатора 3 % Ru/СПС MN 270

Из рисунков 36 и 37 наглядно видно смещение компоненты Ru 3d<sub>5/2</sub> с 282,5 эВ для исходного катализатора в процессе восстановления до 281 эВ,

что говорит о протекании процессов восстановления, связанных с удалением кислорода с поверхности.

В исходном катализаторе значения энергий связи Ru 3d<sub>5/2</sub> для Ru(0) и RuO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O несколько завышено (таблица 13). Значение Ru(0) можно описать как Ru<sup>δ+</sup>, поскольку происходит небольшое увеличение энергии связи (безводный RuO<sub>2</sub> – 280,4 - 280,7 эВ). Смещение значения энергии связи с 281,7 до 282,5 эВ для RuO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, которое близко к значению энергии связи для RuO<sub>3</sub>, вызвано адсорбированными на поверхности рутенат-анионами RuO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (284,7 эВ). Такой процесс возможен, поскольку соединение RuO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O не гидрат переменного состава, а гидроксид состава [RuO<sub>2n-m</sub>(OH)<sub>m</sub>]<sup>m-</sup> образованный на поверхности RuO<sub>2</sub>. Известно, что RuO<sub>2</sub> в стандартных условиях всегда образует такие гидроксиды, излишний кислород с которых может быть удален прогревом (рисунки 36, 37), что и наблюдается при прогреве катализатора в токе водорода. Увеличение энергии связи такого гидроксида происходит совместно с увеличением количества ОН-групп, а поскольку распределение таких групп неравномерно РФЭ-пик этого соединения обычно более широк, чем пик безводного RuO<sub>2</sub> [22].

Таблица 13 – Энергии связи подуровней 3d<sub>5/2</sub> и 3p<sub>3/2</sub> рутения полученные в ходе моделирования

Образец	Энергия связи подуровней Ru 3d <sub>5/2</sub> Ru 3p <sub>3/2</sub> , эВ							
	Ru(0)		RuO <sub>2</sub>		RuO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O		RuO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
Исходный	280,2	460,5	-	-	282,5	463,8	284,7	465,0
Восстанов- ленный	279,0	460,5	280,7	462,4	281,7	463,3	-	-
Отработан- ный	279,0	460,5	280,8	462,4	281,8	463,8	-	-

Одновременно с уменьшением количества поверхностных ОН-групп в токе водорода при нагревании происходит восстановление рутенат-аниона. При нагревании исходного катализатора на его поверхности происходит формирование  $\text{RuO}_2$ , уменьшение количества  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и полное восстановление  $\text{RuO}_4^{2-}$ . Можно предположить, что  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – это часть поверхности  $\text{RuO}_2$  не защищенная полимером, вследствие чего она гидратируется.

Усреднённый состав поверхности рутения, полученный в результате моделирования подуровней рутения 3d и 3p представлен на гистограмме (рисунок 42) [22].

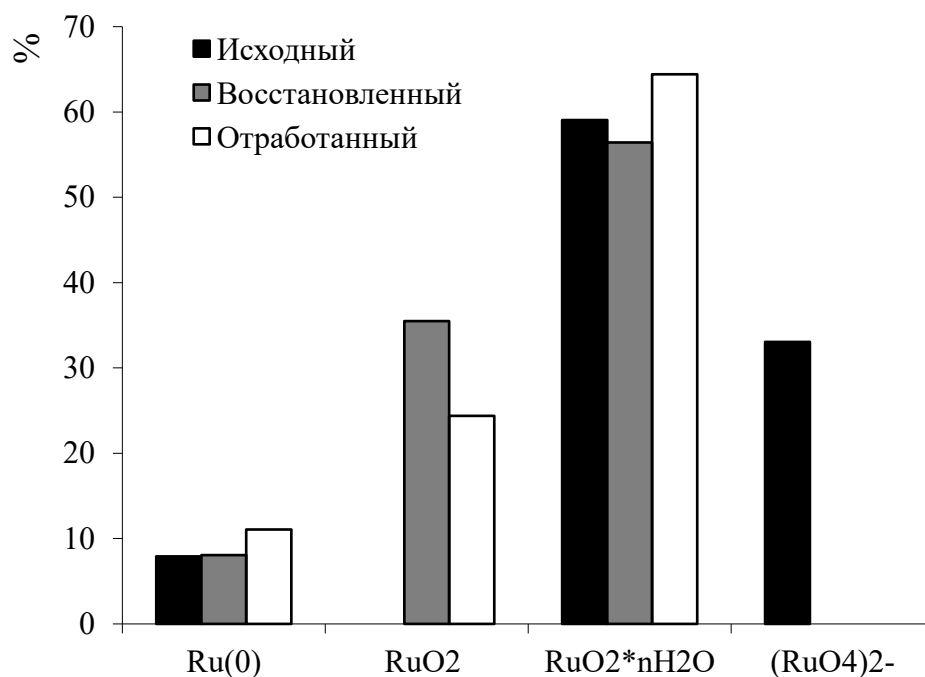


Рисунок 42 – Состав поверхности рутения 3 % Ru/СПС MN 270, 3 % Ru/СПС MN 270 (восстановленного) и 3 % Ru/СПС MN 270 (отработанного)

Результаты исследования динамики изменения полимера подложки катализатора приведены в таблице 14. Увеличение содержания карбонильных и карбоксильных групп в полимерной матрице после восстановления катализатора [22] обусловлено окислительно-

восстановительными процессами, происходящими на поверхности СПС MN 270 с участием Ru(VI) входящего в состав рутената при его восстановлении до  $\text{RuO}_2$  и  $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Расчеты показывают, что при восстановлении катализатора при 300 °С уменьшение концентрации рутената точно в 2 раза ( $1,92 \times 2 = 3,84$ ) меньше увеличения концентрации карбоксильных групп, что говорит, возможно, либо об окислении спиртовых групп, либо об участии в процессе окисления метиленовых мостиков или метильных радикалов и воды, которые всегда присутствует в полимерной матрице. Резкое увеличение содержания  $\text{C=O}$  групп для отработанного катализатора, вероятно, обусловлено сорбцией глюкозы на поверхности катализатора.

Таблица 14 – Увеличение поверхностной концентрации карбонильных и карбоксильных групп в полимерной матрице катализаторов по сравнению с поверхностью полимера (в %)

Катализатор	$\text{--C=O}$	$\text{--COOH}$
Исходный	4,25	0,00
Восстановленный	4,18	3,83
Отработанный	10,84	3,58

Так как для всех катализаторов на поверхности Ru присутствует в двух валентных состояниях Ru(0) и Ru (IV), то это дает основания говорить о формировании двух типов активных центров [22].

Результаты РФЭ исследования образцов исходной матрицы СПС марки MN 100 и катализаторов на его основе, в целом, сходны с результатами РФЭ исследования образцов на основе СПС MN 270.

На рисунках 43 и 44 представлены обзорные спектры и спектры высокого разрешения 3p подуровня рутения для образцов 1 % Ru/СПС MN 100 и 3 % Ru/СПС MN 100, соответственно.

Как следует из обзорных спектров катализаторов (рисунках 43 и 44), поверхность обоих образцов содержит: органический углерод, рутений, азот, кислород и хлор в следовых количествах. Других элементов образцы не содержат (метод не чувствителен к водороду) [206].

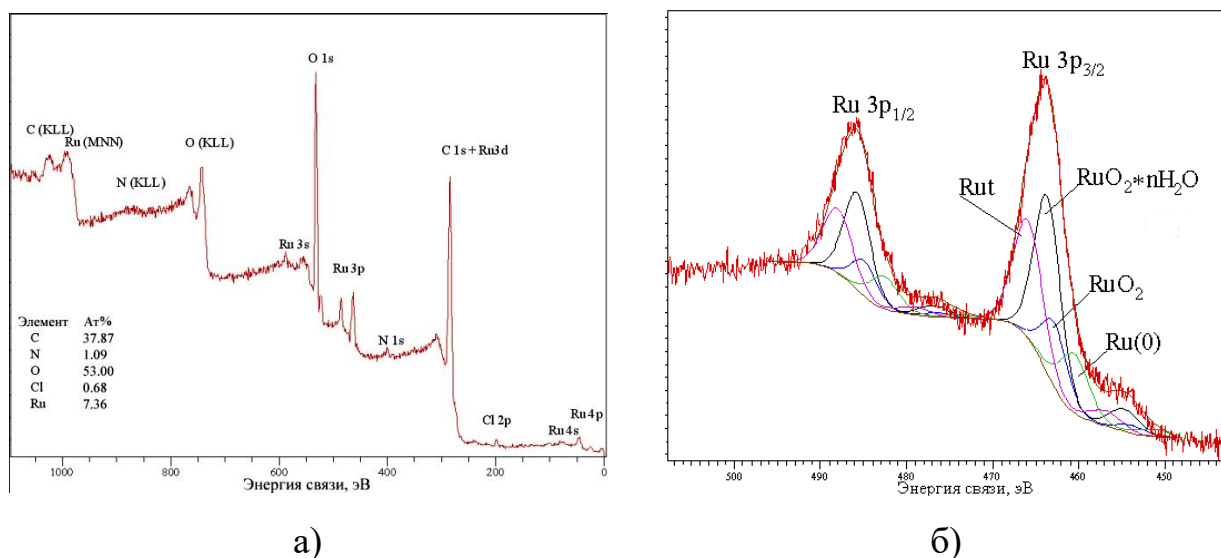


Рисунок 43 – Обзорный спектр (а) и модельное разложение 3p подуровня Ru для исходного образца 1 % Ru/СПС MN 100 (б)

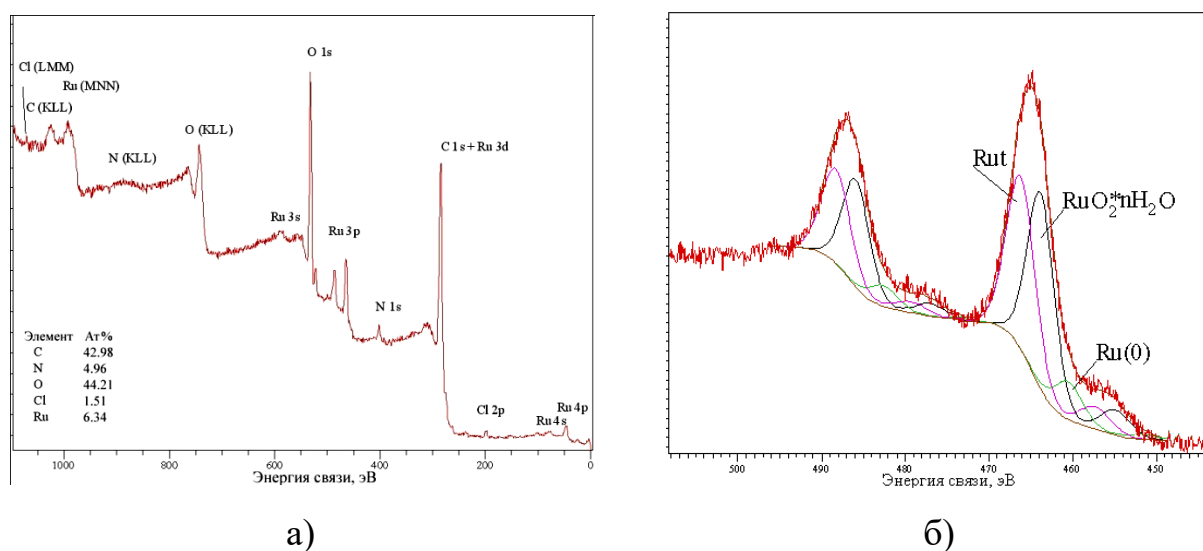


Рисунок 44 – Обзорный спектр (а) и модельное разложение 3p подуровня Ru для исходного образца 3 % Ru/СПС MN 100 (б)

Качественный состав поверхности наночастиц рутения исследованных образцов приведен в таблице 15.

По результатам моделирования 3р подуровня рутения (таблица 15) было установлено, что рутений на поверхности всех образцов находится в основном в форме каталитически активного диоксида (Ru (IV)) с разной степенью гидратированности [206, 223].

Таблица 15 – Качественный и количественный состав (ат. %) поверхности Ru-содержащих наночастиц, стабилизированных в матрице СПС по данным РФЭС (в скобках указаны значения  $E_{\text{св}}$  Ru 3p<sub>3/2</sub>, эВ) [206]

Соединение	Образец			
	3 % Ru/СПС MN100		1 % Ru/СПС MN100	
	исходный	отработанный	исходный	отработанный
Ru(0)*	9,55 (460,5)	10,09 (460,5)	14,98 (460,5)	14,60 (460,5)
Rut**	43,78 (466,2)	18,07 (466,2)	29,99 (465,9)	22,35 (466,1)
RuO <sub>2</sub>	0,00	10,34 (462,6)	14,38 (462,8)	18,28 (462,8)
RuO <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O	46,67 (463,8)	61,50 (463,8)	40,65 (463,7)	44,77 (463,8)

\*сдвиг в сторону меньших энергий связи (Ru(0) = 461,2 эВ [176]) обусловлен π-ареновым сдвигом

\*\*Rut – рутенат-ион [RuO<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>]<sup>z-</sup> [206].

### 2.3.2.5 Результаты инфракрасной Фурье-спектроскопии

Целью ИК-спектроскопического исследования являлось обнаружение возможных адсорбционных взаимодействий между молекулами субстрата, продуктов реакции и катализатором, что является необходимым для последующего математического моделирования процесса гидрогенолиза углеводных субстратов.

С этой целью все исследуемые катализаторы (1 и 3 % Ru/СПС MN 270 и 1 и 3 % Ru/СПС MN 100) были протестированы в реакции гидрогенолиза глюкозы при следующих модельных условиях:

- объём реактора высокого давления: 50 см<sup>3</sup>;

- температура процесса: 205 °С;
- парциальное давление водорода: 60 бар;
- время процесса: 60 минут;
- режим перемешивания: 600 об. пропеллерной мешалки в минуту;
- объём дистиллированной воды: 30 мл;
- масса глюкозы: 0,5 г;
- соотношение Ru/глюкоза (ммоль/г): 0,042/1.

Эффективность катализаторов оценивали по значению селективности по сорбиту – основному продукту реакции. Как видно из полученных данных (таблица 16), лучшие результаты были получены при использовании 3 % Ru/СПС MN 270, который, в этой связи, в дальнейшем был исследован методом ИК-спектроскопии.

Таблица 16 – Селективность по основным продуктам в реакции гидрогенолиза глюкозы

Катализатор	X, %	Селективность, %								
		С	М	1,4-С	К	Э	Г	ПГ	ЭГ	- *
1 % Ru/СПС MN 270	97,3	58,3	8,4	3,4	6,5	1,2	3,5	3,4	2,7	15,3
3 % Ru/СПС MN 270	98,7	63,5	10,6	3,7	7,4	1,7	3,4	2,1	2,2	7,6
1 % Ru/СПС MN 100	98,1	54,6	7,1	4,2	8,3	2,2	3,5	2,3	2,9	17,8
3 % Ru/СПС MN 100	96,8	57,7	6,6	5,1	6,2	3,0	4,1	2,5	3,3	14,8

\* Гексан-пентаолы, гексан-тетраолы, гексан-триолы и т.п., трудно идентифицируемые продукты гидрогенолиза и деструкции глюкозы; X – конверсия глюкозы; С – сорбит, М – маннит, 1,4-С – 1,4-сорбитан, К – ксилит, Э – эритрит, Г – глицерол, ПГ – пропиленгликоль, ЭГ – этиленгликоль [59].

Инфракрасный спектр исходного носителя СПС MN 270 представлен на рисунке 45. Полоса 814 см<sup>-1</sup> отвечает колебаниям пара-замещённых бензольных колец, что свидетельствует о высокой степени сшивки [59]. В то



же время, полоса  $1267\text{ см}^{-1}$ , отвечающая колебаниям хлорметильной группы, отсутствует, что говорит либо о полной конверсии хлордиметилового эфира в ходе синтеза носителя, либо о превращении хлорметильных групп в гидроксильные при обработке полимера.

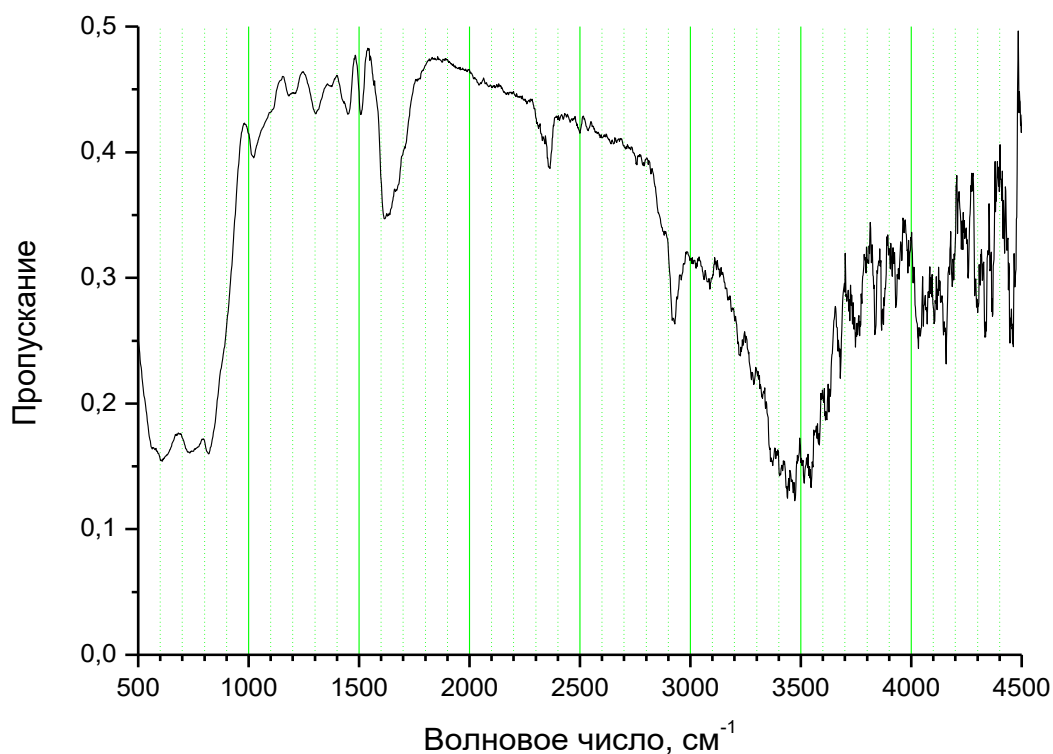


Рисунок 45 – Инфракрасный спектр исходного образца СПС MN270

С помощью ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием, в диапазоне  $4500\text{--}600\text{ см}^{-1}$ , были проведены исследования 3 % Ru/СПС MN 270, позволяющие оценить адсорбцию глюкозы и сорбита на катализаторе. Методом ИК-спектроскопии было исследовано четыре образца: 3 % Ru/СПС MN 270 невосстановленный, 3 % Ru/СПС MN 270 восстановленный водородом (рисунок 46), 3% Ru/СПС MN 270 восстановленный водородом и пропитанный раствором глюкозы, 3 % Ru/СПС MN 270 восстановленный водородом и пропитанный раствором сорбита (рисунки 47а, б) [81].

Показано, что спектры невосстановленного и восстановленного 3 % Ru/СПС MN 270 практически совпадают. На основании этого можно сделать вывод о том, что условия восстановления катализаторов не оказывают влияния на функциональные группы полимерной матрицы СПС. На ИК-спектрах обоих образцов наблюдается полоса поглощения (ПП) 818  $\text{см}^{-1}$ . Данная ПП соответствует пара-замещённым бензольным кольцам, а её наличие говорит, о высокой степени сшивки полимера, которая не пострадала в результате воздействия на катализатор высоких температур в процессе восстановления.

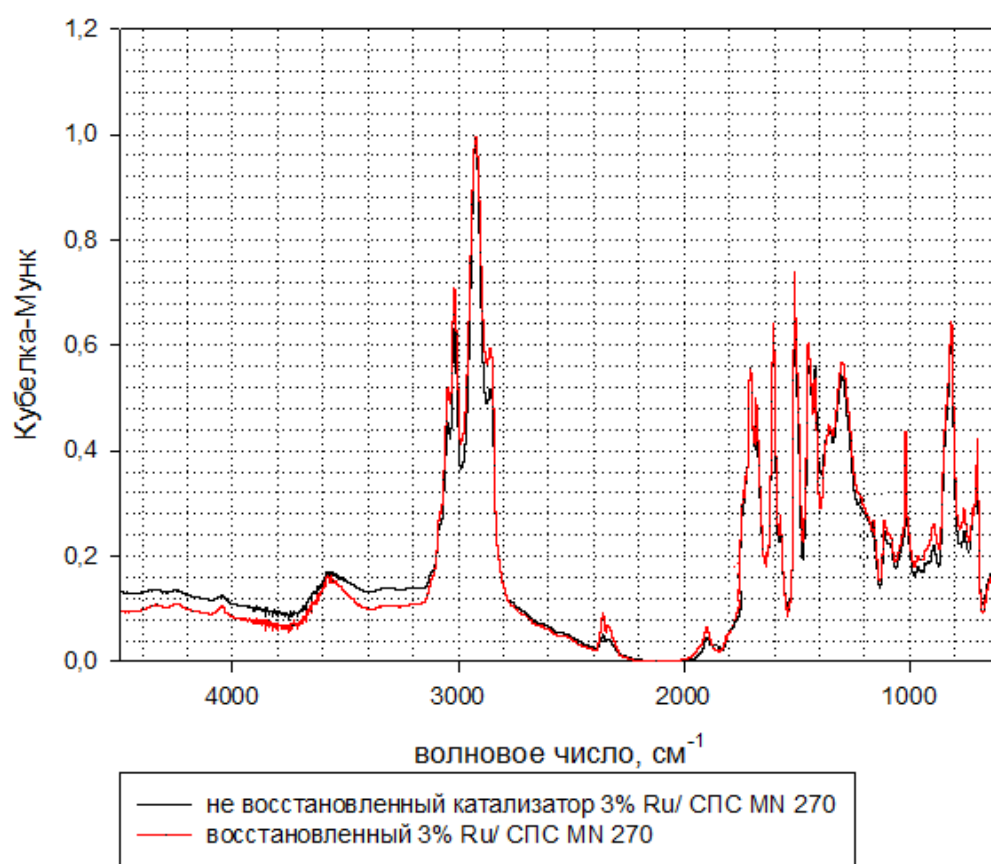


Рисунок 46 – ИК-Фурье спектры невосстановленного и восстановленного водородом катализатора 3 % Ru/СПС MN 270

СПС состоит из полимерных цепей полистирола, бензольные кольца которых в произвольном порядке сшиты метиленовыми мостиками [81].

Основными полосами поглощения на ИК-спектре для катализаторов являются полосы поглощения в диапазоне  $3200 - 1300 \text{ см}^{-1}$ . В диапазоне  $3800 - 3400 \text{ см}^{-1}$  обнаруживаются валентные колебания  $\text{OH}^-$ -группы, при  $3600 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются свободные  $\text{OH}^-$ -группы, которые, вероятно, появились в процессе синтеза катализаторов ( $\text{H}_2\text{O}$ , метанол, прекурсор). Присутствие групп  $-\text{COOH}$  показывает наличие пиков при  $3400\text{-}3100 \text{ см}^{-1}$ , однако данная картина говорит о достаточно маленьком количестве карбонильных групп. Как видно из представленных спектров, о наличии валентных колебаний  $\text{C}=\text{C}-\text{H}$   $\nu_{\text{C-H}}$  говорит наличие ПП в районе  $3100\text{-}3000 \text{ см}^{-1}$ . Наличие полос поглощения выше  $3000 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о присутствии ненасыщенной  $=\text{CH}$  (ароматические соединения). Так же полоса  $3100\text{-}3000 \text{ см}^{-1}$  соответствует полосе поглощения  $=\text{C}-\text{H}$  бензольных колец. На ИК-спектре невосстановленного катализатора наблюдаются полосы в диапазоне  $2950\text{-}2800 \text{ см}^{-1}$ , что говорит о наличии  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}_3$ . Кроме этого, присутствуют и обертоны  $\text{CHO}$ , об этом говорят ПП при  $2750\text{-}2700 \text{ см}^{-1}$ . В интервале  $2000 - 1800 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются составные колебания бензольного кольца. При  $1800 - 1650 \text{ см}^{-1}$  наблюдается наличие валентных колебаний карбонильных соединений  $\text{C}=\text{O}$ . Наличие ПП при  $1650 - 1500 \text{ см}^{-1}$  относят к бензольному кольцу. В диапазоне  $1500\text{-}1450 \text{ см}^{-1}$  присутствуют валентные колебания  $\text{C}=\text{C}$ . О наличии  $-\text{CH}_2-$  можно судить по ПП при  $1450\text{-}1400 \text{ см}^{-1}$ . При  $1400\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$  наблюдается присутствие  $-\text{C}-\text{H}$  связей. При  $900\text{-}600 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются неплоские деформационные колебания ароматических соединений.

Как видно из ИК-спектров, представленных на рисунке 47 (а) и (б), пропитка  $\text{Ru}$ -содержащих катализаторов растворами глюкозы и сорбита незначительно влияет на смещение полос поглощения. При их сравнении наблюдается практически полное совпадение спектров. Однако для ИК-спектра катализатора, пропитанного глюкозой, наблюдается незначительное уменьшение интенсивности для ПП  $3100\text{-}3000 \text{ см}^{-1}$ , что, вероятно, указывает

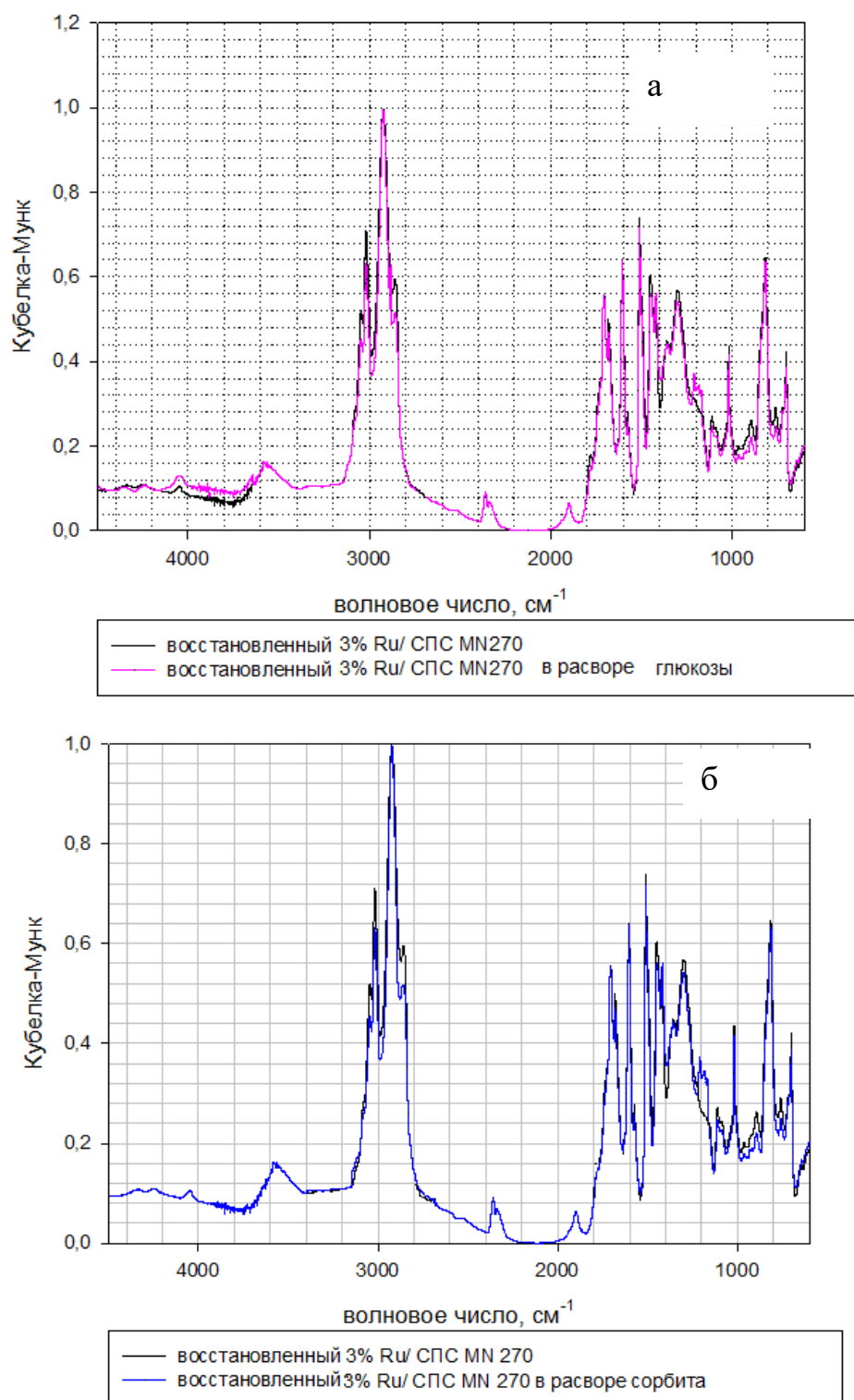


Рисунок 47 – ИК-Фурье спектры катализаторов 3 % Ru/СПС MN 270, обработанных растворами глюкозы (а) и сорбита (б) [81]

на слабое взаимодействие глюкозы с матрицей композита. В области 1200  $\text{cm}^{-1}$  для образца пропитанного глюкозой наблюдается полоса поглощения

отвечающая C-O группе в ароматическом соединении. В области 1900-1700  $\text{см}^{-1}$  присутствуют карбонильные соединения C=O [81].

Анализ инфракрасных спектров восстановленного катализатора 3 % Ru/СПС MN 270, пропитанного раствором глюкозы и раствором сорбита позволяет предположить, что при сорбции сорбита образуется меньше химических связей между катализатором и сорбитом, чем в случае сорбции глюкозы. Это подтверждается отсутствием пика в области 2850  $\text{см}^{-1}$ , отвечающего за колебания группы -O-CH<sub>3</sub>, а также смещением и сужением пика в области 1070 – 1100  $\text{см}^{-1}$ . Однако появляется пик в области 3490  $\text{см}^{-1}$ , характерный для колебаний -ОН групп [22].

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что условия восстановления катализаторов не оказывают влияния на полимерную матрицу СПС. Адсорбция глюкозы и сорбита на катализаторе 3 % Ru/СПС MN 270 незначительна.

## 2.4 Исследование процесса гидролитического гидрирования целлюлозы с использованием Ru-содержащих катализаторов на основе СПС

### 2.4.1 Материалы и оборудование

#### 2.4.1.1 Материалы

Целлюлоза микрокристаллическая для колоночной хроматографии, м.в. (162,14)<sub>n</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>, размер частиц 45-63 мкм, степень микрокристалличности 75-80 %, производитель: Chemapol, Чехия.

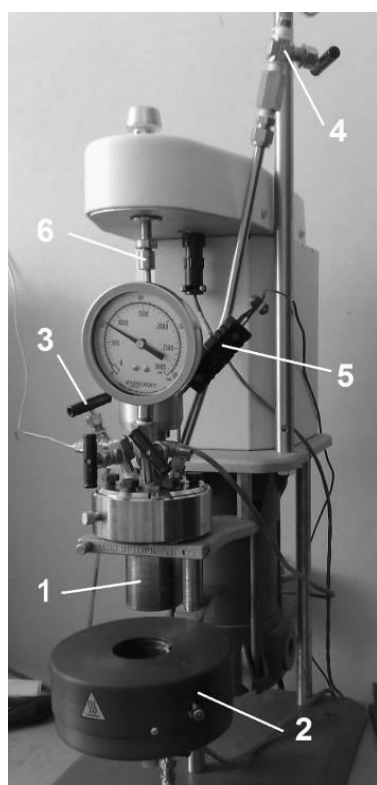
Водород газообразный чистый, ГОСТ Р 51673-2000.

Промышленный катализатор 5,0 % Ru/C (катализатор сравнения), производитель: J. Matthey, Materials Technology, Великобритания.

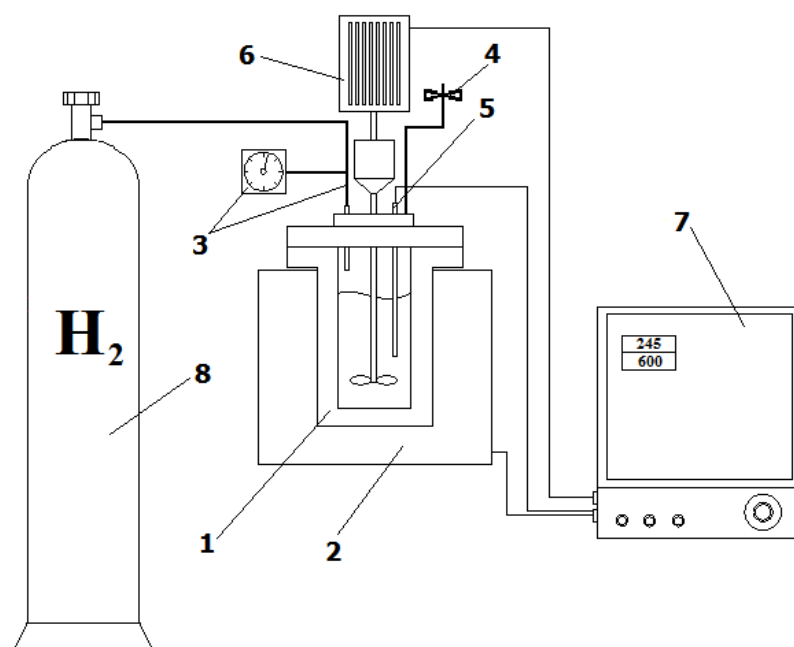
Вода дистиллированная.

### 2.4.1.2 Оборудование

Для проведения процесса гидролитического гидрирования целлюлозы использовалась лабораторная установка (рисунки 48а, б) на основе стального реактора объёмом 50 см<sup>3</sup> с диапазоном рабочего давления от 1 до 200 бар (Parr Instrument [54]), оборудованного пропеллерной мешалкой (диапазон скорости перемешивания 0 - 700 об./мин), термопарой, манометром и контроллером Parr 4843.



(a)



(б)

Рисунок 48 – Фотография лабораторной установки для процесса гидролитического гидрирования целлюлозы (а) и её схема (б): 1 – колба реактора; 2 – электронагреватель; 3 – водородная магистраль с манометром; 4 – вентиль сброса давления; 5 – термопара; 6 – привод пропеллерной мешалки; 7 – контроллер Parr 4843; 8 – баллон с водородом

Анализ жидкой фазы катализата проводился с помощью высокоэффективного жидкостного хроматографа UltiMate 3000 (Dionex, США), оснащенного рефрактометрическим детектором. В качестве колонки для разделения катализата на фракции использовалась колонка Reprogel – H (500×10 мм, число теоретических тарелок 160 000). В качестве элюента использовался раствор серной кислоты (9 ммоль/л) с расходом 0,5 мл/мин и давлением 6,5 МПа. Для обработки хроматографических данных использовали программное обеспечение МультиХром™ (версия 1.52, ООО Амперсенд, Россия).

Для анализа газовой фазы использовался газовый хроматограф Кристаллюкс-4000М (Мета-Хром, Россия), оснащенный детекторами ДТП и ПИД подключенными последовательно. Газовая смесь вводилась в испаритель газовым шприцом Hamilton объемом 1 мл. Для разделения всех компонентов анализируемой смеси использовалась насадочная колонка 2,5 м × 3 мм, заполненная адсорбентом MN 270 фракции 125-250 мкм. Разделение смеси газов происходило с использованием программирования температуры термостата: 40 °С (4 мин) → 15°/мин (250 °С) → 12 мин (250 °С). Температуры испарителя и детектора составляли 260 °С. В качестве газа носителя использовался гелий с расходом 30 мл/мин и давлением 3,5 атм.

Хроматомасс-спектрометрический анализ проводился на хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Сбор данных и обработка полученной информации проводились с помощью программного комплекса MSSolution версия 2.5, входящей в комплект поставки оборудования [81].

Для определения влажности, используемой в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы, проводился термогравиметрический анализ на термомикровесах TG 209 F1 ASC (Netzsch, Германия) [59].

Весы лабораторные, аналитические Adventurer (OHAUS Corp., Китай). Точность 0,0001 г.

Стеклянная лабораторная посуда: пипетки на 1, 5, 10 см<sup>3</sup>, колбы мерные объёмом 50 и 100 см<sup>3</sup>, стаканы химические объёмом 50, 100, 250 см<sup>3</sup>, воронки для фильтрования.

Фильтры бумажные для отделения катализатора от реакционной массы (сорт 392 «красная лента»).

#### 2.4.2 Методика гидролитического гидрирования целлюлозы

Типичный эксперимент проводился в следующем порядке:

1) в металлическую колбу стального реактора высокого давления помещали навеску катализатора, навеску микрокристаллической целлюлозы и соответствующее количество дистиллированной воды, монтировали крышку реактора с пропеллерной мешалкой, подключали газовую магистраль и термопару;

2) после проверки на герметичность, осуществляли продувку внутреннего объёма реактора три раза водородом под давлением;

3) посредством контроллера устанавливали значение температуры эксперимента и число оборотов пропеллерной мешалки реактора, равное 100 оборотам в минуту для предотвращения образования локальных зон перегрева и насыщения поверхности катализатора водородом;

4) по достижении заданной температуры эксперимента обороты мешалки поднимали до 600 в мин – данный момент считался началом отсчёта времени эксперимента;

5) по прошествии заданного времени эксперимента мешалку выключали, реактор извлекали из нагревателя и помещали в ток воздуха от вентилятора для быстрого охлаждения;

6) сбрасывали внутреннее давление реактора до атмосферного и раскручивали реактор;

7) на предварительно взвешенном бумажном фильтре катализатор и остаток негидролизованной целлюлозы отделяли от жидкой фазы катализата;



8) в некоторых экспериментах отбирали образцы газовой фазы для анализа посредством шприца с иглой;

9) жидкую фазу после дополнительной пробоподготовки отправляли на анализ, катализатор (в зависимости от условий эксперимента) высушивали и использовали повторно.

Фильтрат количественно переносили в мерную колбу объёмом 100 см<sup>3</sup> и разбавляли дистиллированной водой до метки. 5 мл полученного раствора профильтровывали через микропористый фильтр «Владипор» типа МФАС-Б-4 и использовали для ВЭЖХ анализа, по результатам которого оценивали селективность по продуктам реакции. Количественный состав газовой фазы определяли также хроматографическим методом. На рисунок 49 приведены типичные хроматограммы, полученные в ходе исследования.

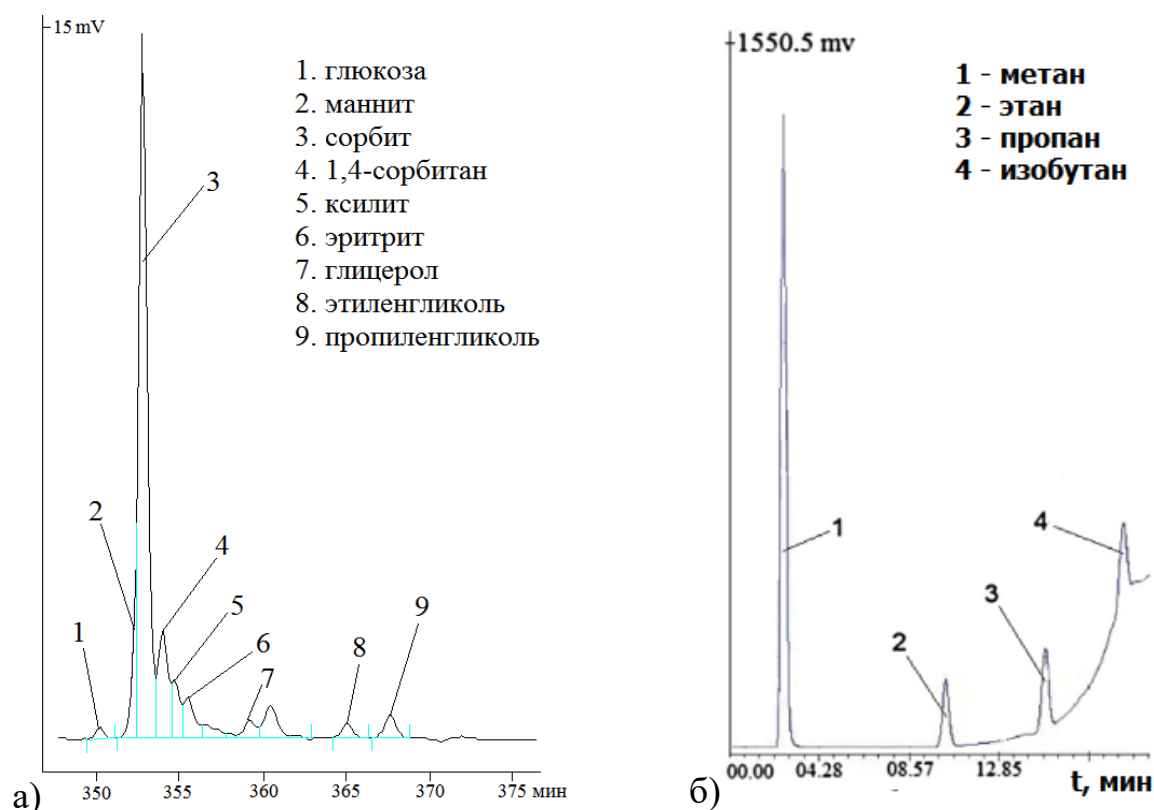


Рисунок 49 – Хроматограммы анализа жидкой (а) и газовой (б) фаз после реакции

Для расчётов конверсии целлюлозы, селективности и выхода основных продуктов использовали эквивалент целлюлозы  $((C_6H_{10}O_5)_n)$ . Конверсия целлюлозы рассчитывалась по формуле:

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

где  $n_{Cn0}$  – количество моль углерода в исходном количестве целлюлозы;  $n_{Cn}$  – количество моль углерода в целлюлозе, не вступившей в реакцию. Значения  $n_{Cn0}$  и  $n_{Cn}$  определяли как соотношение: [масса целлюлозы/молекулярная масса эквивалента целлюлозы]  $\times 6$ . Массой двух концевых атомов водорода в полимерной цепочке полисахарида пренебрегали.

Селективность ( $S$ ) по продукту реакции определяли по формуле [54]:

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

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

Выход продукта рассчитывался по формуле [54]:

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

Случайные погрешности при проведении экспериментов исключались посредством, минимум, двукратного повтора каждого опыта и измерения. Систематические ошибки оценивались по инструментальным погрешностям используемого оборудования. Итоговая ошибка одного эксперимента может быть определена значениями, не превышающими 5 % [54].

### 2.4.3 Результаты исследования влияния условий реакции гидролитического гидрирования целлюлозы на конверсию, селективность и выход основных продуктов

#### 2.4.3.1 Влияние химического строения и состава катализаторов

В реакции гидролитического гидрирования целлюлозы были протестированы катализаторы 1 % и 3 % Ru/СПС MN 270 и 1 % и 3 % Ru/СПС MN 100, синтезированные по вышеприведённым методикам. Тестирование катализаторов проводилось при следующих условиях:

температура 205 °С, парциальное давление водорода 60 бар, время процесса 60 мин, реактор высокого давления объемом 50 см<sup>3</sup> Parr Instrument с контроллером Parr 4843, число оборотов пропеллерной мешалки 600 мин<sup>-1</sup>, соотношение Ru/целлюлоза 0,042/1(ммоль/г) [59].

Производительность катализаторов оценивалась через число активности ( $A_k$ ), определяемое как отношение массы целевого продукта реакции (сорбита) к массе катализатора в час, ч<sup>-1</sup> [224]. Полученные значения конверсии целлюлозы, селективности по сорбиту [81] и числа активности для каждого катализатора приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Результаты тестирования синтезированных катализаторов в реакции гидролитического гидрирования целлюлозы

Катализатор	X, %	S, %	$A_k$ , ч <sup>-1</sup>
1 вес.% Ru/СПС MN270	72,0	37,9	0,650
3 вес.% Ru/СПС MN270	64,0	43,5	1,990
1 вес.% Ru/СПС MN100	68,3	33,2	0,540
3 вес.% Ru/СПС MN100	59,4	34,7	1,472

Как видно из данных таблицы, наиболее активным является катализатор 3 Ru/СПС MN 270. В целом, катализаторы на основе сверхсшитого полистирола марки MN 270 оказались активнее катализаторов на основе СПС марки MN 100. Подобное обстоятельство может быть связано либо с наличием в составе СПС MN 100 функциональных групп (аминогрупп), либо с его морфологическими характеристиками, в частности, с меньшими значениями удельной площади поверхности (см. таблицы 9, 10).

Так же было показано, что при использовании катализаторов с 1 % содержанием рутения конверсия целлюлозы возрастает в среднем на 8-9 %. По всей видимости, это обусловлено наличием в реакционной среде большего количества катализатора, чем в случае использования

катализаторов с 3 % рутения (при неизменном соотношении Ru/целлюлоза 0,042/1(ммоль/г)). Таким образом, поскольку целлюлоза в присутствии катализатора подвергается не только гидролизу, но и гидрогенолизу, при увеличении количества катализатора степень её конверсии будет ожидаемо возрастать. Это предположение подтверждают также результаты экспериментов, проведённых без использования катализатора. В этом случае конверсия целлюлозы составила в среднем 50-55 %.

Однако в случае применения катализаторов с 1 % содержанием рутения, несмотря на увеличение конверсии целлюлозы, повышение селективности по сорбиту не отмечается, что связано, по всей видимости, с ускорением реакции гидрогенолиза данного полиола, о чём косвенно свидетельствует небольшое увеличение содержания в катализате ксилита, эритрита, глицерола, низших полиолов – продуктов гидрогенолиза.

Таким образом, при разработке методики гидролитического гидрирования микрокристаллической целлюлозы и оптимизации параметров процесса в качестве основного был использован катализатор 3 % Ru/СПС MN 270, отличающийся максимальной производительностью и обеспечивающий в заданных условиях максимальный выход целевого продукта реакции – сорбита.

#### 2.4.3.2 Влияние температуры на процесс гидролитического гидрирования целлюлозы

Исследование влияния температуры на процесс гидролитического гидрирования [54] целлюлозы проводилось в диапазоне температур от 175 до 250 °C при следующих прочих условиях: парциальное давление водорода 60 бар, время процесса 60 мин, реактор высокого давления объёмом 50 см<sup>3</sup> Parr Instrument с контроллером Parr 4843, число оборотов пропеллерной мешалки 600 мин<sup>-1</sup>, соотношение Ru/целлюлоза 0,042/1(ммоль/г), катализатор [59] 3 % Ru/СПС MN 270. Результаты исследований представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Зависимость конверсии целлюлозы и селективности по основным продуктам от температуры реакции

t, °C	X, %	Селективность, %													
		С	М	Г	1,4-С	К	Э	Гл	ПГ	ЭГ	СН <sub>4</sub>	Эт	Пр	иБ	ПП
175	19,0	3,0	1,5	сл.	2,7	4,3	сл.	0	0	0	0	0	0	0	~88,5
180	23,1	5,4	1,8	сл.	2,9	4,8	0,2	0	0	0	0	0	0	0	~84,9
185	27,2	14,3	2,4	сл.	3,6	5,1	0,3	0	0	0	сл.	0	0	0	~74,3
190	32,5	25,1	3,3	0,03	3,8	5,2	0,4	сл.	сл.	сл.	0,5	0	0	0	~61,7
195	41,7	31,1	3,5	0,05	3,7	4,9	0,7	1,4	сл.	сл.	0,8	сл.	0	0	~53,8
200	54,5	36,2	3,6	0,11	3,6	4,6	0,9	2,2	1,1	0,7	1,5	сл.	сл.	0	~45,5
205	64,0	43,5	3,7	0,18	3,5	4,4	1,1	3,5	2,4	1,3	3,2	0,05	сл.	сл.	~33,2
210	67,3	39,7	3,5	0,16	2,9	3,8	1,2	4,5	2,6	1,4	4,5	0,07	0,05	0,05	35,57
215	71,1	32,0	2,7	0,13	2,6	3,3	1,4	6,3	3,5	1,6	5,3	0,12	0,1	0,1	40,85
220	74,4	28,2	2,0	0,12	2,3	2,7	1,4	7,6	4,3	1,8	6,0	0,2	0,2	0,2	42,98
225	79,2	26,2	1,8	0,09	2,1	2,4	1,5	7,4	5,1	1,9	8,2	0,4	0,3	0,3	42,31
230	82,6	24,0	1,7	0,05	2,1	2,2	1,6	5,5	5,8	2,3	9,4	0,55	0,4	0,4	44,0
235	86,3	22,3	1,6	0,02	2,0	2,1	1,7	3,5	7,6	2,7	11,3	0,7	0,45	0,5	43,53
240	91,5	20,1	1,4	0,02	1,8	1,8	1,8	2,6	10,2	3,5	12,8	0,85	0,55	0,6	41,98
245	100,0	18,0	1,1	сл.	1,5	1,5	1,8	2,3	11,6	5,3	13,5	1	0,7	0,65	~41,0
250	100,0	14,5	0,7	сл.	1,3	1,3	1,9	1,8	12,3	6,3	14,6	1,2	0,8	0,7	~42,6

С – сорбит; М – маннит; Г – глюкоза; 1,4-С – 1,4-сорбитан; К – ксилит; Э – эритрит; Гл – глицерин; ПГ – пропиленгликоль; ЭГ – этиленгликоль; Эт – этан; Пр – пропан; иБ – изобутан; ПП – побочные продукты (олигомеры целлюлозы, продукты гидролиза, гидрогенолиза, ретроальдольного распада и пр.).

сл. – следы.

H<sub>2</sub> 60 бар, 60 мин, 600 об./мин, соотношение Ru/целлюлоза 0,042/1(ммоль/г), катализатор 3 % Ru/СПС MN 270.

Как видно из данных таблицы, конверсия целлюлозы при увеличении температуры закономерно увеличивается. Причём достаточно заметный скачок наблюдается при температурах 200 - 205 °C, что, по всей видимости, связано с изменением свойств субкритической воды в районе 200 °C (рисунок 5). При данной температуре концентрация ионов гидроксония [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] и гидроксильных групп [ОН<sup>-</sup>] в воде увеличивается в 22 раза по сравнению с водой при стандартной температуре. Разрушение целлюлозы на 30 – 35 % в субкритической воде при температурах 170 – 190 °C в значительной степени обусловлено гидролизом её аморфной части, процентное содержание которой в исходном субстрате как раз соответствует этим значениям (20 – 30 %), а гидролиз кристаллической части становится заметным при температурах около 205 °C.

В тех же условиях было исследовано влияние температуры на селективность по сорбиту. Из полученных результатов исследования было

установлено, что максимальная селективность по сорбиту наблюдается при температуре 205 °С. При значениях температуры в диапазоне от 175 до 205 °С селективность не превышает 30 %, так как, во-первых, гидролиз целлюлозы при такой температуре идёт с невысокой интенсивностью; во-вторых, в общей массе продуктов гидролиза целлюлозы преобладают её олигомеры (целлотетроза, целлотриоза, целлобиоза и пр.), которые при гидрировании не образуют сорбит. Максимальное значение селективности по сорбиту [81] при температуре 205 °С объясняется тем, что начинается гидролиз кристаллической части целлюлозы. Причём гидролиз идёт более полно, с образованием коротких олигомеров и большого количества глюкозы, которая при данной температуре очень быстро, не успевая карамелизоваться, гидрируется до сорбита. Благодаря своей химической структуре, сорбит при температуре 205 °С стабильнее глюкозы. При больших значениях температуры селективность по сорбиту снижается, что обусловлено гидрогенолизом молекул сорбита и глюкозы, не успевающей гидрироваться. Об этом свидетельствует возрастание содержания в жидкой фазе катализатора низкомолекулярных продуктов гидрогенолиза: полиолов C<sub>5</sub>-C<sub>4</sub>, глицерина, этиленгликоля, пропиленгликоля и алканов (метана, этана, пропана и бутана) в газовой фазе катализатора. Кроме того, согласно ряду источников, при температурах 200 °С и более катализаторы гидрирования могут оказывать и дегидрирующее действие [27]. В результате чего, может происходить деструкция не сорбита, как такового, а, образующейся из него в таких условиях, глюкозы.

Маннит в реакции гидролитического гидрирования целлюлозы является второстепенным продуктом, образующимся в результате гидрирования фруктозы, которая накапливается в незначительном количестве в жидкой фазе в результате реакции изомеризации Лобри де Брюина и Ван-Экенштейна (рисунок 50).

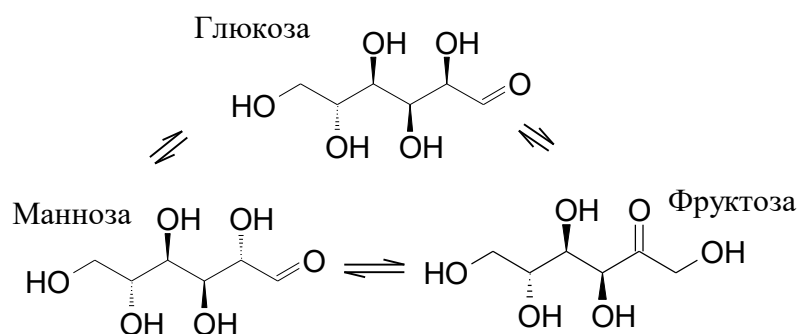


Рисунок 50 – Реакция Лобри де Брюина и Ван-Экенштейна

На скорость изомеризации влияет температура, причём квазиравновесие достаточно быстро достигается при температурах 180 – 190 °С. Изомеризация идёт в слабощелочных и нейтральных средах при pH 8,8 – 6,9 и совершенно не идёт в слабокислой среде (при pH 5,2). Как показали практические результаты, pH катализата находится в диапазоне от 7,5 до 8,9, т.е. в щелочной области (рисунок 51). Таким образом, в реакционной среде должно образовываться достаточно значительное количество фруктозы, а, точнее, продукта её гидрирования – маннита. Однако, поскольку используемый в исследовании катализатор 3 % Ru/СПС MN 270 отличается высокой активностью, а режим перемешивания практически исключает влияние на ход реакции внешнедиффузионного торможения, глюкоза быстро гидрируется до сорбита, не успевая в значительном количестве изомеризоваться до фруктозы или маннозы. По этой причине селективность по манниту при оптимальных условиях не превышает 4 %.

Глюкоза – продукт гидролиза макромолекул целлюлозы – присутствует в жидкой фазе катализата в минимальных количествах. При значениях температуры в диапазоне [54] 175 – 190 °С содержание глюкозы в катализате носит следовой характер, поскольку гидролиз целлюлозы в данных условиях неинтенсивен, и небольшие количества образующейся глюкозы практически полностью гидрируется до сорбита.

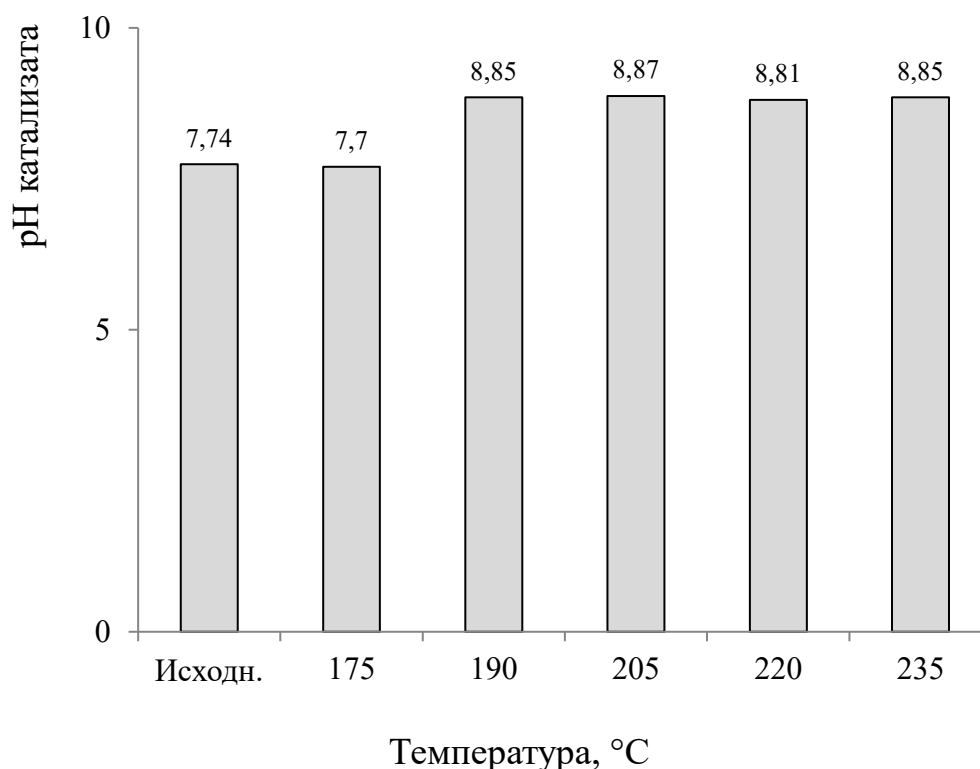


Рисунок 51 – Зависимость pH катализата от температуры реакции ( $\text{H}_2$  60 бар, 60 мин, 600 об./мин, соотношение Ru/целлюлоза 0,042/1(ммоль/г), катализатор 3 % Ru/СПС MN 270)

При оптимальной температуре реакции 205 °C селективность по глюкозе достигает максимального значения 0,18 %, что обусловлено увеличением скорости гидролиза целлюлозы. С ростом температуры селективность по глюкозе значительно уменьшается, однако её наличие в жидкой фазе катализата носит постоянный характер, что, возможно, объясняется одновременно дегидрирующим действием катализатора – некоторая, малая, часть сорбита, подвергаясь дегидрированию, образует глюкозу.

1,4-сорбитан (1,4-ангидро-D-сорбит) – продукт дегидратации сорбита при высокой температуре (140 °C и выше, рисунок 52).



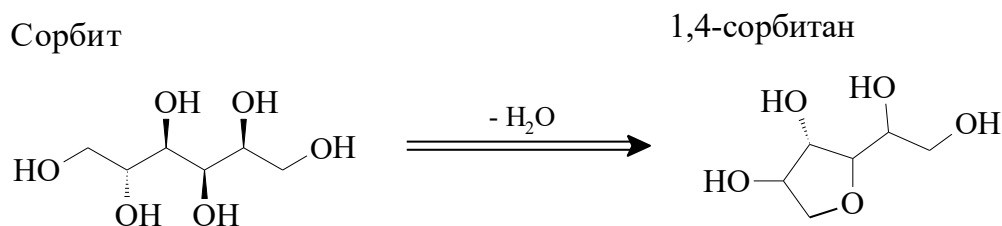


Рисунок 52 – Схема реакции образования 1,4-сорбитана из сорбита

В ходе исследования было показано, что селективность по 1,4-сорбитану не превышает 4 % при оптимальных условиях реакции. Катализаторами реакции дегидратации сорбита могут служить минеральные кислоты, например, 30 % серная кислота. В этом случае селективность по 1,4-сорбитану увеличивается многократно. Поскольку в исследовании процесс гидролитического гидрирования целлюлозы проводится в субкритической воде без добавок кислотных катализаторов, то селективность по 1,4-сорбитану оказалась невысока.

В ходе исследования процесса гидролитического гидрирования целлюлозы было показано, что максимальное значение селективности по ксилиту наблюдается при температуре реакции 190 °С. Ксилит – пятиатомный спирт, образующийся при гидрировании ксилозы. В условиях исследуемой реакции наличие ксилозы может быть объяснено двумя фактами. Во-первых, в составе аморфной части целлюлозы могут присутствовать фрагменты цепей, образованные остатками ксилозы (ксиланы); во-вторых, ксиланы могут сами по себе содержаться в субстрате (остатки гемицеллюлозы). Косвенно данное предположение подтверждается тем, что максимальная селективность по ксилиту наблюдается при более низкой температуре, в отличие от сорбита и других полиолов, при которой начинает интенсивно гидролизаться аморфная часть целлюлозы и ксиланы гемицеллюлозы. Кроме того, ксилит частично может образовываться при гидрогенолизе глюкозы и сорбита, но, учитывая сравнительно невысокую

температуру (190 °C), можно предположить, что доля такого ксилита в общей массе продукта очень невелика. Как видно из данных таблицы, с увеличением температуры селективность по ксилиту уменьшается вследствие гидрогенолиза.

Эритрит – четырёхатомный спирт, образующийся в результате реакции каталитического гидрогенолиза сорбита (рисунок 13). Как видно из данных таблицы 18, с увеличением температуры селективность по эритриту растёт, поскольку реакция гидрогенолиза сорбита идёт в этих условиях интенсивнее. Максимальное значение селективности по эритриту наблюдалось при температуре 250 °C, однако, оно не превышало двух процентов. Рост селективности в диапазоне температур 190 – 205 °C может объясняться увеличением содержания в реакционной среде сорбита и, соответственно, его гидрогенолизом. Однако по мере роста температуры значение селективности по эритриту сильно не меняется, сохраняясь в пределах от 1,0 до 2,0 %. Данный факт, вероятнее всего, объясняется гидрогенолизом самого эритрита, с образованием глицерина, этиленгликоля, пропиленгликоля и спиртов (этанола, метанола). В оптимальных условиях процесса, обеспечивающих максимальную селективность по сорбиту, селективность по эритриту находится в пределах  $1,0 \pm 0,2$  %.

Глицерин (глицерол) – трёхатомный спирт. Сравнительно высокое содержание глицерина в жидкой фазе катализата (селективность при оптимальной температуре 205 °C составляет 3,5 %) может объясняться тем, что гидрогенолиз сорбита (рисунок 13) идёт в основном по пути образования глицерина, поскольку разрыв молекулы сорбита на две равные части протекает легче, вследствие наличия большого числа гидроксильных групп, которые обедняют электронную плотность углерод-углеродных связей молекулы и наводят на углеродные атомы дробный положительный заряд, результатом чего является ослабление центральной связи в молекуле сорбита и сравнительная лёгкость её разрыва [54]. Максимальная селективность по глицерину наблюдается при температуре 220 °C, когда ускоряется процесс

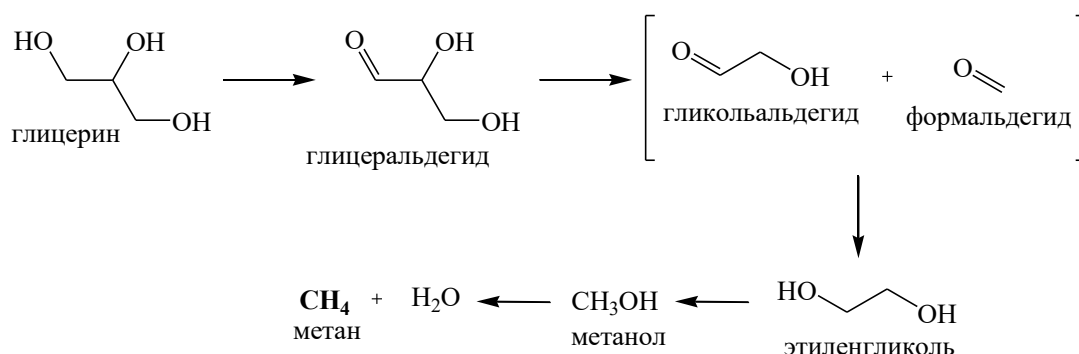
гидрогенолиза сорбита (происходит значительное снижение его селективности). Дальнейший рост температуры процесса приводит к снижению селективности по глицерину, вызванное, по всей вероятности, его гидрогенолизом.

Пропиленгликоль (пропан-1,2-диол) – двухатомный спирт, образующийся в процессе гидрогенолиза целлюлозы в результате цепочки превращений (рисунок 12). Глюкоза, образующаяся в ходе гидролиза макромолекул целлюлозы, по реакции Лобри де Брюина и Ван-Экенштейна изомеризуется во фруктозу, которая в результате ретроальдольного распада образует дигидроксиацетон и глицеральдегид, преобразуемые в дальнейшем в ходе реакции гидродеоксигенирования в пропиленгликоль. Рост селективности по пропиленгликолю наблюдается при увеличении температуры процесса, причём, особенно выраженным он становится при температурах выше 230 °C.

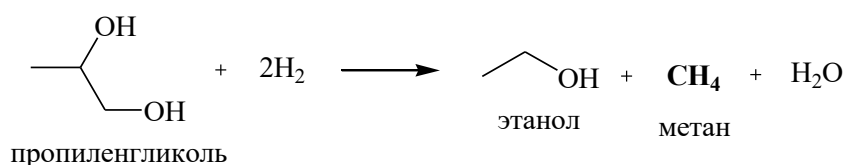
Этиленгликоль (1,2-диоксиэтан; этандиол-1,2) – двухатомный спирт, простейший представитель полиолов многоатомных спиртов. В очищенном виде представляет собой прозрачную бесцветную жидкость слегка маслянистой консистенции. Не имеет запаха и обладает сладковатым вкусом. При гидрогенолизе целлюлозы образование этиленгликоля идёт по схеме, представленной на рисунке 12. Образующаяся при гидролизе целлюлозы глюкоза, подвергается ретроальдольному распаду с образованием гликольальдегида и эритрозы, которая, подвергаясь дальнейшему ретроальдольному распаду, образует ещё две молекулы гликольальдегида. Последний при гидрировании под давлением в присутствии катализаторов даёт этиленгликоль. При температурах процесса менее 205 °C содержание этиленгликоля в жидкой фазе катализата находилось на уровне следовых количеств, но, как и в случае с пропиленгликолем, с ростом температуры (более 230 °C) селективность по этиленгликолю значительно возрастает.

Образование метана в довольно больших количествах (селективность до 14 - 15 %) обусловлено целым рядом химических реакций гидрогенолиза

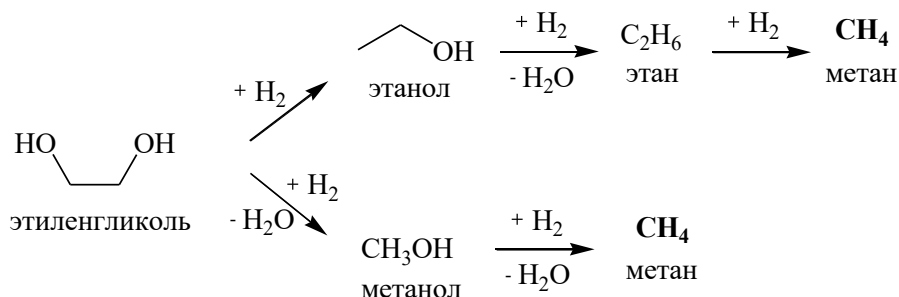
глицерина, пропиленгликоля и этиленгликоля через образование одноатомных спиртов (этанола и метанола), представленных на рисунке 53.



а) [225]



б) [226]



в) [227]

Рисунок 53 – Схема химических реакций образования метана при гидрогенолизе глицерина (а), пропиленгликоля (б) и этиленгликоля (в)

При оптимальной температуре процесса 205 °С селективность по метану составила 3,2 %, а с ростом температуры закономерно увеличивается, вследствие ускорения реакции гидрогенолиза глицерина и гликолей, содержание которых в жидкой фазе катализата также возрастает.

Этан накапливается в газовой фазе катализата в сравнительно незначительных количествах. Образование этана обусловлено

реакциями гидрогенолиза пропиленгликоля и этиленгликоля (рисунок 53), скорость которых при увеличении температуры возрастает [59], и, как следствие, количество образующегося этана увеличивается.

При оптимальном значении температуры процесса селективность по этану составила 0,05 %. При меньших температурах содержание этана в газовой фазе катализата находится на уровне следовых количеств.

Образование пропана и изобутана, по всей видимости, обусловлено гидрогенолизом связей С-О: связей атомов углерода цепи многоатомных спиртов (в частности, бутан-1,4-диола и ряда других, обнаруженных по результатам анализа жидкой фазы катализата методом газовой хроматомасс-спектрометрии) и кислорода гидроксильных групп. Незначительное количество такого рода спиртов, образующихся при гидрогенолизе целлюлозы, обуславливает низкую селективность (десятые доли процента) по пропану и изобутану. При оптимальной температуре процесса (205 °С) в газовой фазе катализата наблюдаются следовые количества данных веществ.

Качественный состав побочных продуктов был определён методом хроматомасс-спектрометрии (см. п. 2.4.1.2). Для этого продукты реакции, которые являются нелетучими веществами, переводили в легколетучие производные следующим образом. 0,01 мл пробы высушивали в лиофильной сушилке до сухого остатка, который растворяли в 0,4 мл пиридина. К полученному раствору добавляли 0,2 мл триметилхлорсилана и 0,35 мл [22] гексаметилдисилазана. Анализ проводился после отстоя пробы. Обработку хроматограмм осуществляли методом внутренней нормализации. Для качественного определения продуктов реакции проводилось сравнение экспериментальных спектров со стандартными спектрами библиотек NIST08s и NIST08.

Примеры полученных масс-спектров некоторых продуктов реакции представлены на рисунке 54 [81].

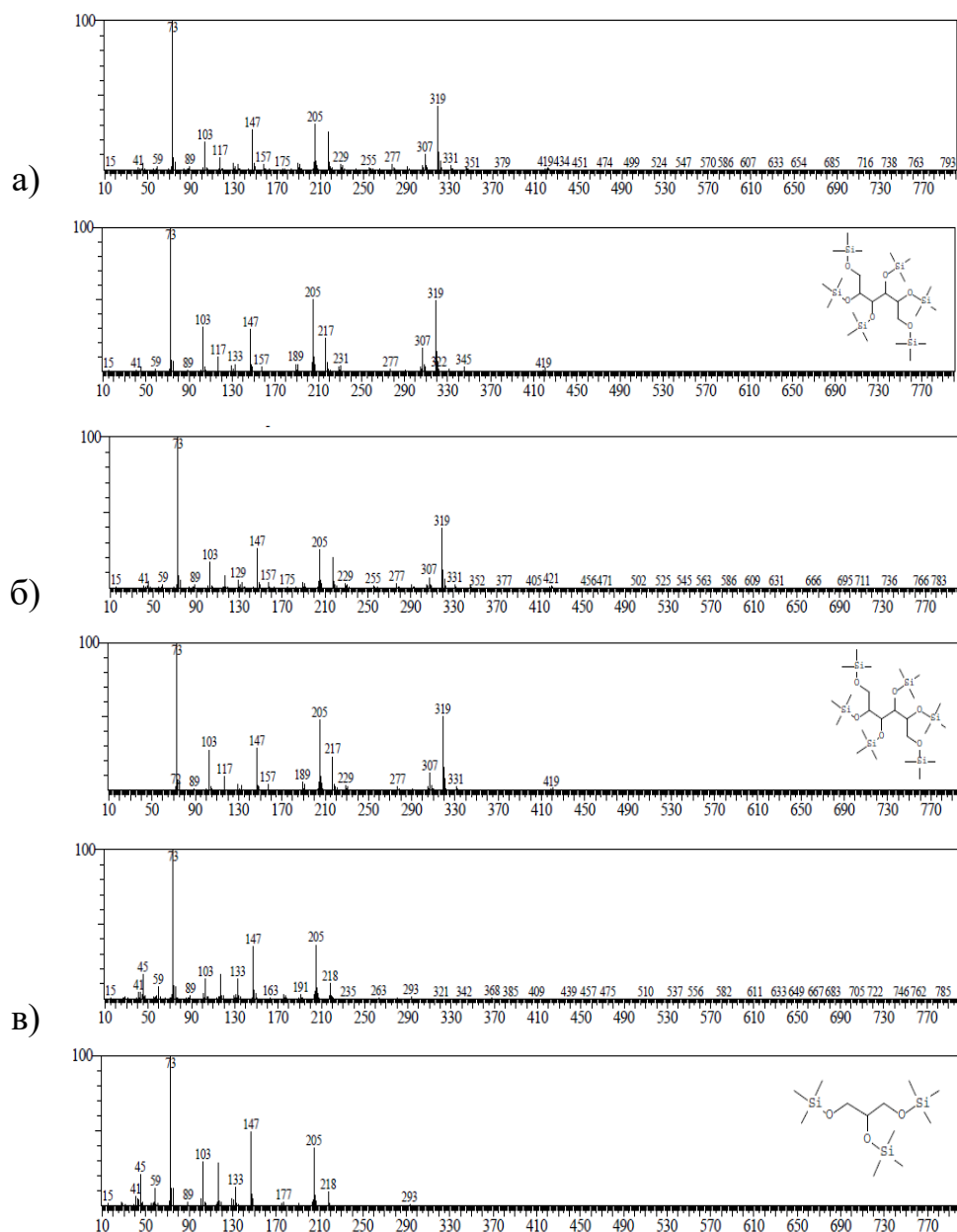


Рисунок 54 – Экспериментальные (верхние) и библиотечные (нижние) спектры, соответствующие силильным производным сорбита (а), маннита (б), глицерина (в)

Идентифицированные силильные производные соответствуют наличию в пробе определяемых количественно продуктов реакции: глюкозы, сорбита, маннита, ксилита, 1,4-сорбитана, глицерина, эритрита, пропиленгликоля, этиленгликоля. Кроме того, качественным образом было подтверждено наличие в пробе метанола, этанола, 2-метил-1,2-диола, 3-метилбутан-1,2-

диола, бутан-1,4-диола, пентан-1,5-диола, гексан-1,2,6-триола, гексан-1,2,5,6-тетраола, гексан-1,2,3,4,5-пентаола, гексан-1,2,3,5,6-пентаола [81].

#### 2.4.3.3 Влияние времени на процесс гидролитического гидрирования целлюлозы

Изучение влияния времени реакции проводилось в диапазоне значений от 0 до 120 мин при следующих прочих параметрах: температура процесса 205 °С, парциальное давление водорода 60 бар [54], реактор высокого давления объёмом 50 см<sup>3</sup> Parr Instrument с контроллером Parr 4843, число оборотов пропеллерной мешалки 600 мин<sup>-1</sup>, соотношение Ru/целлюлоза 0,042/1(ммоль/г), катализатор 3 % Ru/СПС MN 270 [54]. Результаты исследований представлены в таблице 19.

В ходе исследования было показано, что зависимость степени конверсии микрокристаллической целлюлозы от времени процесса носит менее выраженный характер, чем зависимость конверсии целлюлозы от температуры процесса (таблица 18). В частности, уже к началу отсчёта времени эксперимента (0 минут) степень конверсии уже составляет 41,3 % (скорость нагрева реактора ~ 5,5 °С/мин). В этот момент времени, согласно хроматографическим данным, в жидкой фазе катализата, помимо моносахаров и продуктов их гидрирования и гидрогенолиза, содержится большое количество целлобиозы, целлотриозы и других олигомеров целлюлозы с разной молекулярной массой.

После включения режима интенсивного перемешивания реакционной среды (600 об./мин пропеллерной мешалки) и выхода на рабочий режим, степень конверсии целлюлозы за 10 минут повышается, примерно на 12 %. Соответственно, в жидкой фазе катализата снижается содержание олигомеров целлюлозы и повышается концентрация моносахаров и многоатомных спиртов.

Таблица 19 – Зависимость конверсии целлюлозы и селективности по основным продуктам от времени реакции

τ, мин	X, %	Селективность, %													
		С	М	Г	1,4-С	К	Э	Гл	ПГ	ЭГ	СН <sub>4</sub>	Эт	Пр	иБ	ПП
0	41,3	23,9	3,6	9,7	1,4	2,3	0,2	0,5	0,2	0,1	сл.	сл.	сл.	сл.	~58,1
10	53,5	37,6	4,4	2,8	2,3	5,5	0,5	1,6	1,1	0,9	0,8	сл.	сл.	сл.	~42,5
20	55,3	41,0	4,3	1,2	2,6	5,6	0,7	2,4	1,6	1,0	1,7	сл.	сл.	сл.	~37,9
30	57,6	42,7	4,1	0,6	2,8	5,1	0,9	2,8	2,1	1,1	2,3	сл.	сл.	сл.	~35,5
40	59,5	42,9	4,0	0,4	3,1	4,7	1,0	3,1	2,2	1,2	2,8	сл.	сл.	сл.	~34,6
50	62,1	43,3	3,8	0,3	3,4	4,5	1,0	3,3	2,3	1,2	3,0	0,03	сл.	сл.	~33,9
60	64,0	43,5	3,7	0,2	3,5	4,4	1,1	3,5	2,4	1,3	3,2	0,05	сл.	сл.	~33,2
70	64,7	42,1	3,6	0,2	3,4	4,2	1,1	3,2	2,6	1,3	3,4	0,06	сл.	сл.	~34,8
80	65,3	39,6	3,4	0,1	3,2	4,0	1,0	2,7	2,7	1,2	3,6	0,07	0,01	0,01	38,41
90	66,2	38,7	3,3	0,1	3,2	3,9	0,9	2,5	2,8	1,2	3,8	0,07	0,02	0,01	39,5
100	66,8	36,0	3,3	сл.	3,0	3,8	0,9	2,1	2,8	1,2	4,1	0,08	0,03	0,02	42,67
110	67,5	33,2	3,2	сл.	2,8	3,6	0,8	2,0	2,9	1,1	4,4	0,1	0,04	0,03	45,83
120	68,7	32,5	3,2	сл.	2,7	3,6	0,8	1,8	2,9	1,1	4,5	0,1	0,05	0,04	46,71

С – сорбит; М – маннит; Г – глюкоза; 1,4-С – 1,4-сорбитан; К – ксилит; Э – эритрит; Гл – глицерин; ПГ – пропиленгликоль; ЭГ – этиленгликоль; Эт – этан; Пр – пропан; иБ – изобутан; ПП – побочные продукты (олигомеры целлюлозы, продукты гидролиза, гидрогенолиза, ретроальдольного распада и пр.).  
сл. – следы.  
Н<sub>2</sub> 60 бар, 205 °С, 600 об./мин, соотношение Ru/целлюлоза 0,042/1(ммоль/г), катализатор 3 % Ru/СПС MN 270.

Дальнейший рост степени конверсии целлюлозы происходит со скоростью около 1 % за 5 минут. Такая динамика наблюдается в диапазоне времени от 10-той до 60-той минуты. После 60й минуты скорость увеличения конверсии снижается до 0,4 % за 5 минут.

Таким образом, процесс конверсии целлюлозы во времени можно разделить на несколько этапов:

Этап 1. Нагрев реакционной смеси до рабочей температуры (момент времени 0 мин). При средней скорости нагрева 5,5 °С/мин по времени данный этап занимает 35-40 минут. За это время происходит гидролиз наиболее легко разрушаемых фрагментов целлюлозы (её аморфной части, мелких кристаллов), образование большого числа олигомеров. Степень конверсии к концу данного этапа составляет, как уже было указано, 41,3 %.



Этап 2. 0 – 10 мин. На данном этапе степень конверсии увеличивается с максимальной скоростью – 6 % за 5 минут. Происходит интенсивный гидролиз длинноцепочечных олигомеров, гидролиз на поверхности кристаллов целлюлозы [78]. Итоговая степень конверсии на данном этапе – 53,5 %.

Этап 3. 10 – 60 мин. Скорость роста степени конверсии целлюлозы на данном этапе снижается в 6 раз – до 1 % за 5 минут. Данный этап характеризуется накоплением в жидкой фазе целевого продукта реакции – сорбита. К концу этапа его концентрация достигает максимального значения, а степень конверсии целлюлозы составляет 64 %.

Этап 4. 60 – 120 мин. Данный этап характеризуется минимальным значением скорости роста степени конверсии целлюлозы – 0,4 % за 5 минут. Вероятнее всего, к этому времени в реакционной массе остаются кристаллы целлюлозы больших размеров, отличающиеся высокой степенью кристалличности и, соответственно, большей стойкостью к гидролизу. Итоговая степень конверсии к концу данного этапа составляет 68,7 %.

Таким образом, вести процесс гидролитического гидрирования целлюлозы более 60 минут нецелесообразно ввиду незначительного повышения степени конверсии целлюлозы и потерь сорбита (целевого продукта) вследствие гидрогенолиза.

Как видно из данных таблицы 19, после начала эксперимента селективность по сорбиту увеличивается за 10 минут с 23,9 до 37,6 % вследствие того, что возрастает количество вступившей в реакцию целлюлозы. С течением времени, всё большее количество глюкозы гидрируется до целевого продукта, и к 60-той минуте эксперимента селективность по сорбиту достигает максимума – 43,5 %. При дальнейшем увеличении времени реакции селективность по сорбиту снижается вследствие его гидрогенолиза, дегидрирования и дегидратации. Таким образом, оптимальное значение времени процесса составило 60 минут.

Максимальное значение селективности по манниту (4,4 %) наблюдалось через 10 мин после начала эксперимента. После этого происходит достаточно плавное её снижение до 3,2 % при 120 мин эксперимента. Первоначальное максимальное значение селективности по манниту, скорее всего, обусловлено тем, что за промежуток времени, соответствующий периоду нагрева реакционной смеси до рабочей температуры и первым минутам эксперимента, в первую очередь, начинают разрушаться менее прочные фрагменты макромолекул целлюлозы, которые могут содержать остатки фруктозы (в частности, аморфная часть целлюлозы). Кроме того, во время нагрева реакционной массы до рабочей температуры глюкоза гидрируется не полностью, и часть её, очевидно, успевает изомеризоваться во фруктозу, при гидрировании которой образуется маннит, дальнейшая концентрация которого в жидкой фазе катализатора уменьшается вследствие гидрогенолиза.

При исследовании влияния времени реакции на селективность по глюкозе было показано, что максимальное значение селективности (9,7 %) наблюдается в момент начала отсчёта времени эксперимента. При перемешивании реакционной массы в период нагрева реактора до рабочей температуры [81] в режиме 100 об./мин, из-за влияния внешнEDIффузионных торможений, гидрирование образующейся глюкозы не носит интенсивный характер, вследствие чего концентрация последней в жидкой фазе достаточно велика. После достижения рабочего значения температуры число оборотов пропеллерной мешалки повышали до 600 об./мин, переводя реакцию в кинетическую область. Этот момент характеризуется резким снижением селективности по глюкозе, примерно, на 7 % к 10-той минуте эксперимента, вследствие гидрирования её до сорбита.

С течением времени селективность по глюкозе ожидаемо уменьшается. При длительности эксперимента более 100 мин глюкоза обнаруживается в следовых количествах.

Максимальная селективность по 1,4-сорбитану (3,5 %) наблюдается при оптимальной продолжительности эксперимента (60 мин), что также соответствует максимальной концентрации сорбита в жидкой фазе катализата. Поскольку 1,4-сорбитан – это продукт дегидратации сорбита, то данный факт имеет очевидное объяснение. В целом, динамика изменения селективности по 1,4-сорбитану сходна с таковой для сорбита, за исключением начального периода (0 мин), т.к. к данному моменту времени в условиях неинтенсивного перемешивания и температуры ниже рабочего значения процесс дегидратации сорбита идёт медленно.

Как видно из данных, представленных в таблице 19 [81], максимальная селективность по ксилиту наблюдается в первые 10-20 мин эксперимента. В этом промежутке, вследствие ускорения реакции гидролиза полисахаридов, образуется ксилоза, которая может в незначительных количествах присутствовать в составе аморфной целлюлозы или гемицеллюлозы (ксиланов). В условиях процесса ксилоза быстро гидрируется до ксилита. С течением времени селективность по ксилиту до 3,6 %, вследствие гидрогенолиза. При оптимальном значении времени реакции селективность по ксилиту составила 4,4 %.

Максимальная селективность по эритриту (1,1 %) наблюдается на 60-70-той минуте эксперимента, что соответствует максимальной концентрации сорбита в жидкой фазе катализата, при гидрогенолизе которого образуется эритрит (рисунок 13). В остальном диапазоне времени селективность по эритриту сохраняется практически неизменной. Уменьшение селективности по эритриту при увеличении времени обусловлено, очевидно, его гидрогенолизом.

Исследование влияния времени реакции на селективность по глицерину показало, что максимальное значение (3,5 %) наблюдается при оптимальной продолжительности времени эксперимента (60 мин). Начальный период (момент отсчёта времени эксперимента) [81] характеризуется низким содержанием глицерина в жидкой фазе катализата,

обусловленным низкой интенсивностью процесса гидрогенолиза сорбита. После начала эксперимента, за первые 10 минут селективность по глицерину возрастает втрое, что обусловлено ускорением процесса гидрогенолиза сорбита. Следует отметить, что, в соответствии со схемой на рисунок 13, наиболее вероятным будет разрыв молекулы сорбита на две равные части, с образованием двух молекул глицерина, поскольку из-за индукционных эффектов, связанных с перераспределением электронной плотности, наиболее ослабленной оказывается центральная связь молекулы. Это объясняет тот факт, что селективность по глицерину при тех же условиях в несколько раз выше селективности по эритроиту. С течением времени селективность по глицерину начинает снижаться, вследствие гидрогенолиза последнего, и к 120-той минуте достигает значения 1,8 %.

Селективность по пропиленгликолю со временем реакции увеличивается до максимальных 2,9 %. После начала эксперимента и перевода реакции в кинетическую область, селективность по пропиленгликолю возрастает достаточно быстро с начальных 0,2 до 1,1 % за первые 10 мин реакции. Затем скорость роста снижается, вследствие, того, что подавляющая часть глюкозы не успевает изомеризоваться во фруктозу (продуктом распада которой является пропиленгликоль) и гидрируется с образованием сорбита. Фруктоза же, в свою очередь, в гораздо меньшем объёме подвергается ретроальдольному распаду и гидрируется до маннита.

Другой потенциально важный диол – этиленгликоль – образуется при заданных температурных условиях в небольших количествах, чуть более одного процента. Причём время реакции практически не оказывает влияния на селективность по этиленгликолю. С учётом механизмов образования этиленгликоля в исследуемых процессах (рисунки 12 и 13), можно сделать вывод о том, что в указанных условиях реакции лишь незначительные количества глюкозы успевают подвергнуться ретроальдольному распаду, также как незначительные количества сорбита, вследствие его большей

термической стабильности, – гидрогенолизу с образованием эритрита и этиленгликоля.

Из данных таблицы 19 видно, что селективность по метану и, соответственно, его содержание в газовой фазе катализата нарастают постепенно. Максимальная скорость роста селективности по метану наблюдается в промежутке от 0 мин до 10 мин, когда, за счёт интенсификации процесса перемешивания реакционной массы, происходит ускорение реакций гидрогенолиза, в результате которых происходит образование метана (см. рисунок 53). При оптимальной продолжительности процесса гидролитического гидрирования целлюлозы селективность по метану составила 3,2 %.

Исследование влияния времени реакции на селективность по бутану проводилось в диапазоне от 0 до 120 мин при следующих прочих параметрах: температура процесса 205 °С, парциальное давление водорода 60 бар [54], реактор высокого давления объёмом 50 см<sup>3</sup> Parr Instrument с контроллером Parr 4843, число оборотов пропеллерной мешалки 600 мин<sup>-1</sup>, соотношение Ru/целлюлоза 0,042/1(ммоль/г) [59], катализатор 3 вес.% Ru/СПС MN270. Результаты исследования представлены на рисунке 117.

Этан, пропан и изобутан накапливаются в газовой фазе в весьма незначительных количествах. Максимальные селективности по данным газам соответствуют самой большей продолжительности эксперимента.

#### 2.4.3.4 Влияние парциального давления водорода на процесс гидролитического гидрирования целлюлозы

Исследование влияния парциального давления водорода на процесс гидролитического гидрирования целлюлозы проводилось в диапазоне давлений от 40 до 120 бар при следующих прочих параметрах: температура процесса 205 °С, время процесса 60 мин [81], реактор высокого давления объёмом 50 см<sup>3</sup> Parr Instrument с контроллером Parr 4843, число оборотов

пропеллерной мешалки 600 мин<sup>-1</sup>, соотношение Ru/целлюлоза 0,042/1(ммоль/г) [59], катализатор 3 вес.% Ru/СПС MN270. Результаты исследования представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Зависимость конверсии целлюлозы и селективности по основным продуктам от парциального давления водорода

P(H <sub>2</sub> ), бар	X, %	Селективность, %													
		С	М	Г	1,4-С	К	Э	Гл	ПГ	ЭГ	СН <sub>4</sub>	Эт	Пр	иБ	ПП
40	39,6	22,1	1,4	0,10	5,2	4,7	1,8	1,5	2,7	1,8	6,4	сл.	сл.	сл.	~52,3
60	64,0	43,5	3,7	0,18	3,5	4,4	1,1	3,5	2,4	1,3	3,2	сл.	сл.	сл.	~33,2
80	68,4	41,6	3,6	0,16	4,1	4,1	1,3	3,9	1,1	0,5	5,1	сл.	сл.	сл.	~34,5
100	73,4	38,4	3,4	0,14	4,5	3,7	1,5	4,6	0,9	0,2	6,2	сл.	сл.	сл.	~36,5
120	77,2	36,0	3,4	0,11	4,8	3,2	1,6	4,8	0,7	0,1	6,4	сл.	сл.	сл.	~38,9

С – сорбит; М – маннит; Г – глюкоза; 1,4-С – 1,4-сорбитан; К – ксилит; Э – эритрит; Гл – глицерин; ПГ – пропиленгликоль; ЭГ – этиленгликоль; Эт – этан; Пр – пропан; иБ – изобутан; ПП – побочные продукты (олигомеры целлюлозы, продукты гидролиза, гидрогенолиза, ретроальдольного распада и пр.).

сл. – следы.

205 °С, 60 мин, 600 об./мин, соотношение Ru/целлюлоза 0,042/1(ммоль/г), катализатор 3 % Ru/СПС MN 270.

В частности, было показано, что оптимальным значением парциального давления водорода является 60 бар. При данных условиях конверсия целлюлозы составляет 64 % [81]. С ростом давления конверсия увеличивается, но незначительно. Данный факт может быть объяснён тем, что при повышении давления водород постепенно заполняет активные центры катализатора, препятствуя тем самым доступу к поверхности активной фазы молекулам субстрата. При определённом значении давления (в нашем случае 100 - 120 бар) активные центры катализатора, на которых адсорбируются молекулы водорода, могут быть заняты практически полностью. Значение конверсии целлюлозы при этом становится постоянным – 70 – 75 %. Результаты экспериментов, проведённых без использования катализаторов (п. 2.4.3.1), показали, что конверсия целлюлозы обусловлена двумя процессами: гидролизом и гидрогенолизом её макромолекул. Без катализатора имеет место только процесс гидролиза целлюлозы; при этом

значение конверсии составляет в среднем 50-55 %. При недостаточно высоком парциальном давлении водорода (40 бар) наблюдается значительное уменьшение степени конверсии, вследствие снижения скорости гидрогенолиза макромолекул целлюлозы.

Максимальная селективность по сорбиту – 43,5 % – наблюдалась при значении парциального давления водорода 60 бар [54]. При давлениях менее 60 бар селективность по сорбиту снижалась достаточно резко; примерно, в два раза (до 22,1 % при 40 бар). Данный факт, очевидно, объясняется снижением концентрации водорода в жидкой фазе и, как следствие, на поверхности катализатора [54]. Это подтверждается также характерным запахом и рыжевато-бурой окраской растворов (рисунок 55), получаемых при низких давлениях водорода, обусловленной наличием в жидкой фазе продуктов карамелизации глюкозы, которая не успевает гидрироваться до сорбита или подвергнуться гидрогенолизу до низших полиолов.

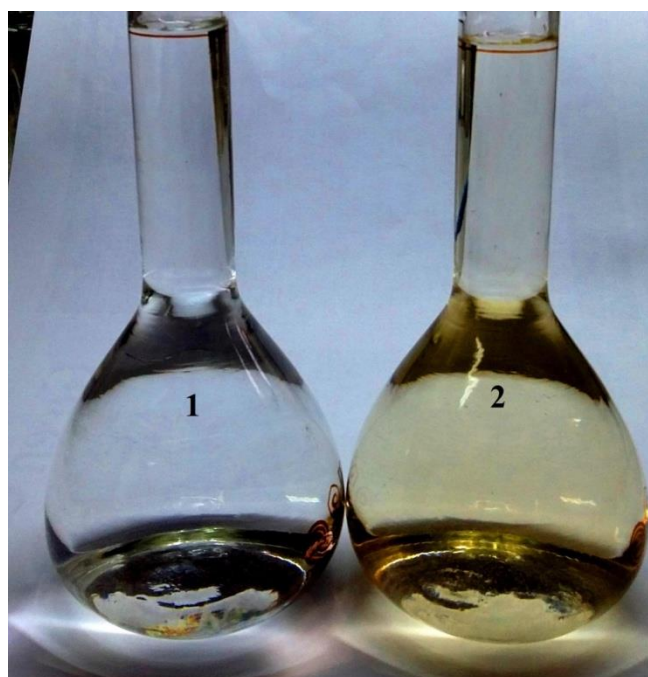


Рисунок 55 – Окраска растворов, полученных при гидрогенолизе целлюлозы под давлением водорода 60 бар (1) и 40 бар (2): температура реакции 205 °С, 60 мин, 600 об./мин, соотношение Ru/целлюлоза 0,042/1(ммоль/г), катализатор 3 % Ru/СПС MN 270

Водородное голодание при гидрогенолизе моноз (в данном случае, глюкозы, образующейся при гидролизе целлюлозы) является крайне нежелательным, поскольку при недостатке активного водорода основными продуктами реакции становятся молочная кислота и пропиленгликоль (рисунок 56) [27].

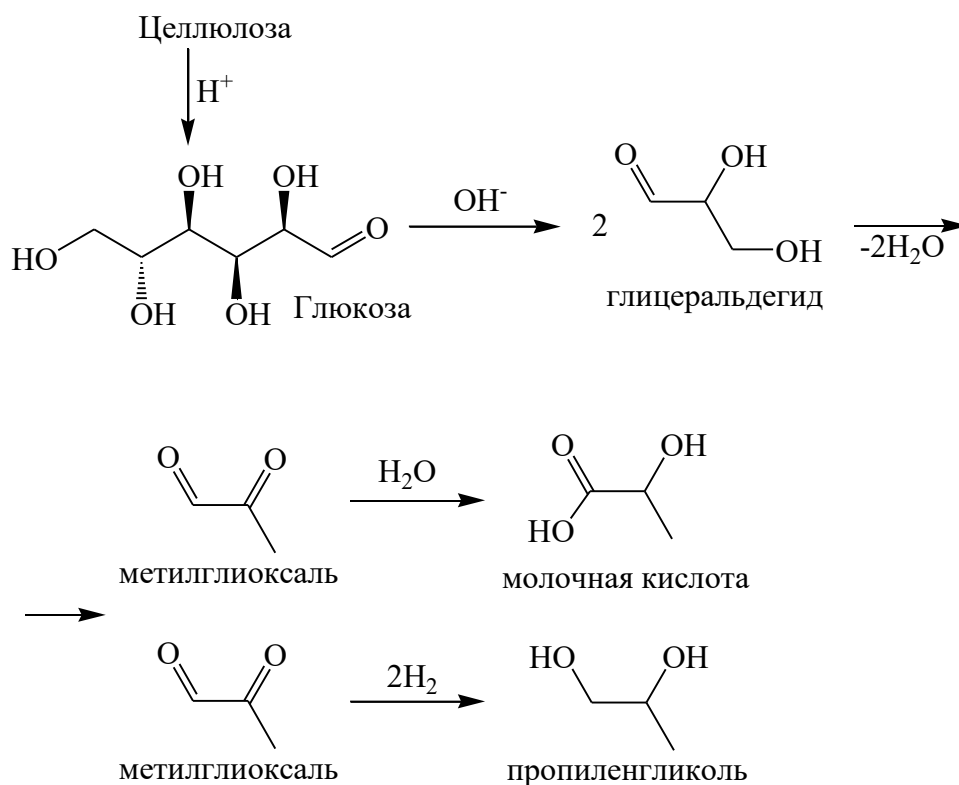


Рисунок 56 – Схема химических реакций образования молочной кислоты и пропиленгликоля при гидрогенолизе целлюлозы в условиях водородного голодания [27]

Снижение селективности по сорбиту с ростом парциального давления водорода, как и в случае с конверсией целлюлозы, обусловлено тем, что при данных условиях ( $P(H_2)$  выше 60 бар) активные центры катализатора частично заблокированы адсорбированными молекулами водорода, ограничивающими доступ к ним молекулам субстрата [54]. Кроме того, процесс гидрогенолиза сорбита и глюкозы до низших полиолов при высоких



давлениях протекает интенсивнее, чем также обусловлено снижение селективности по сорбиту. Таким образом, оптимальное значение парциального давления водорода для процесса гидрогенолиза целлюлозы, при котором селективность по сорбиту максимальна, составило 60 бар.

Динамика изменения селективности по манниту при варьировании парциального давления водорода сходна с таковой для сорбита – после максимума при 60 бар (3,7 %), селективность незначительно снижается и при 120 бар составляет 3,4 %. При недостатке водорода селективность по манниту резко снижается, поскольку фруктоза, по большей части, не гидрируется до маннита, а легко подвергается карамелизации, причём уже температурах выше 105 °C [228, 229].

В ходе исследования также было показано, что при оптимальном значении парциального давления водорода селективность по глюкозе была максимальна – 0,18 %. В условиях недостатка активного водорода (при давлениях около 40 бар) отмечается образование окрашенных растворов (см. рисунок 55), содержащих продукты карамелизации глюкозы и фруктозы, не успевающих гидрироваться до сорбита и маннита, соответственно, или подвергнуться гидрогенолизу с образованием полиолов  $C_5-C_2$ . Карамелизация – процесс термической деструкции сахаров с образованием большого количества мономерных и полимерных продуктов, приводящий к «побурению» реакционной массы и образованию летучих веществ со своеобразным запахом [230]. Процесс карамелизации изучен довольно слабо, но отмечается, что основными реакциями в данном процессе являются: химическое равновесие аномерной и циклической форм сахаров; инверсия сахаров; реакции конденсации; внутримолекулярные сшивки; изомеризация альдоз в кетозы; реакции дегидратации; реакции фрагментации и образование ненасыщенных полимеров [228 - 231].

С ростом парциального давления водорода селективность по глюкозе снижается, однако, наличие глюкозы в жидкой фазе катализата носит постоянный характер, что, скорее всего, объясняется дегидрирующим

действием катализатора. Незначительная часть сорбита, подвергаясь дегидрированию, образует глюкозу.

Из данных таблицы 20 видно, что при оптимальном значении парциального давления водорода (60 бар) селективность по 1,4-сорбитану составила 3,5 %. Характерным является то, что при давлениях водорода меньше оптимального селективность по 1,4-сорбитану максимальна и достигает значения 5,2 %. 1,4-сорбитан – продукт дегидратации сорбита. В этой связи, в условиях водородного голодания, при снижении скорости гидрогенолиза сорбита, по всей видимости, становится возможным ускорение реакции его дегидратации, что является весьма вероятным на фоне аналогичной реакции дегидратации глицеральдегида (рисунок 56), протекающей при недостатке активного водорода. При повышении парциального давления наблюдается плавное повышение селективности по 1,4-сорбитану до значения 4,8 % при 120 бар. В свою очередь, данный факт может быть объяснён относительно небольшим ускорением реакции дегидратации сорбита в условиях, когда значительная часть активных центров катализатора оккупирована молекулами водорода, и скорости реакций гидрирования и гидрогенолиза уменьшаются.

В условиях процесса гидролитического гидрирования и гидрогенолиза целлюлозы, при которых в жидкой фазе катализата обнаруживается ксилит, объясняется наличием в аморфной части целлюлозы фрагментов цепей, образованных остатками ксилозы (ксиланов), которая, после гидролиза указанных фрагментов, гидрируется до ксилита, а также гидрогенолизом сахаров и полиолов  $C_6$ . Максимальная селективность по ксилиту была получена при парциальном давлении водорода 40 бар (4,7 %), что обусловлено, по всей видимости, более быстрым гидролизом ксиланов и аморфной части целлюлозы, по сравнению с её микрокристаллической частью. С увеличением давления водорода селективность по ксилиту, уменьшается достаточно плавно и при 120 бар составляет 3,2 %. При

оптимальном значении парциального давления водорода селективность по ксилиту составила 4,4 %.

Максимальная селективность по эритриту наблюдалась при парциальных давлениях водорода ниже оптимального. При 40 бар селективность по эритриту составила 1,8 %. Этот факт может быть объяснён механизмом образования эритрита в процессе гидрогенолиза целлюлозы (рисунок 12). В условиях недостатка активного водорода глюкоза не успевает гидрироваться до сорбита и часть её подвергается ретроальдольному распаду с образованием гликольальдегида и эритрозы, которая при гидрировании образует эритрит. Данное предположение подтверждается также тем фактом, что селективность по этиленгликолю (конечному продукту ретроальдольного распада глюкозы, рисунок 12) при давлении водорода 40 бар максимальна и составляет 1,8 %. При увеличении давления до 60 бар (оптимальное значение) селективность по эритриту сначала достаточно сильно снижается (до 1,1 %), что, по всей видимости, обусловлено уменьшением количества распадающейся по ретроальдольному механизму глюкозы, а потом медленно растёт до 1,6 % при давлении водорода 120 бар. Данный рост, очевидно, обусловлен образованием эритрита при гидрогенолизе сорбита (селективность по которому при повышении давления падает), в соответствии со схемой на рисунок 13.

Также, в ходе исследования, было показано, что при значениях парциального давления водорода ниже 60 бар селективность по глицерину не превышает полутора процентов, что можно объяснить недостатком активного водорода на поверхности катализатора, в результате чего концентрация сорбита, при гидрогенолизе которого образуется глицерин (см. рисунок 13), в жидкой фазе становится меньше. Кроме того, сама реакция гидрогенолиза сорбита в таких условиях идёт менее интенсивно. С ростом давления концентрация сорбита увеличивается, равно, как и ускоряется реакция его гидрогенолиза до глицерина, чем и обусловлен скачок селективности – до 3,3 % при 60 бар против 1,5 % при 40 бар.

С дальнейшим ростом парциального давления водорода селективность по глицерину плавно растёт до максимального значения 4,8 % при 120 бар, что обусловлено, с одной стороны, ускорением реакции гидрогенолиза сорбита, а с другой стороны, гидрогенолизом самого глицерина (рисунок 53а).

Максимальная селективность по пропиленгликолю наблюдалась при парциальных давлениях водорода ниже оптимальных. В частности, при 40 бар она составила 2,7 %. С повышением давления водорода наблюдалось постепенное уменьшение селективности по пропиленгликолю. Смещение её максимального значения в область низких давлений, скорее всего, обусловлено образованием пропиленгликоля по механизму, указанному на рисунок 56, наблюдаемому в условиях водородного голодания.

Максимальная селективность по этиленгликолю наблюдается при парциальных давлениях водорода также ниже оптимального значения и составляет 1,8 %. С повышением давления селективность плавно снижается. При максимальном экспериментальном давлении 120 бар в жидкой фазе катализата наблюдались следовые количества этиленгликоля. Такого рода зависимость, скорее всего, обусловлена тем, что в условиях недостатка активного водорода большее количество глюкозы подвергается не гидрированию, а ретроальдольному распаду с образованием, в конечном итоге, этиленгликоля. При оптимальном значении парциального давления водорода селективность по этиленгликолю составила 1,3 %.

Как видно из данных таблицы 20, что наибольшие значения селективности по метану наблюдаются в областях низких и высоких парциальных давлений водорода. В условиях недостатка водорода это может быть обусловлено относительно высоким содержанием в жидкой фазе катализата этиленгликоля, который, подвергаясь гидрогенолизу, образует метан. С ростом давления водорода селективность по метану проходит минимум (при 60 бар), обусловленный ускорением реакции гидрирования глюкозы и замедлением реакции её ретроальдольного расщепления, и к 120

бар достигает почти прежнего значения (6,5 %). Данный факт, вероятнее всего, может быть обусловлен ускорением реакции гидрогенолиза пропиленгликоля и этиленгликоля до метана; селективности по гликолям снижаются в области высоких давлений. Сравнительно небольшие размеры молекул гликолей позволяют им в условиях, когда большая часть активных центров катализатора занята молекулами водорода, легче достигать поверхности катализатора [59] (активных центров) и подвергаться гидрогенолизу.

Остальные газы (этан, пропан, изобутан) обнаруживались в газовой фазе в следовых количествах, которые не позволяют чётко установить зависимость от парциального давления водорода.

#### 2.4.3.5 Влияние на соотношения субстрат/катализатор на процесс гидролитического гидрирования целлюлозы

При исследовании влияния соотношения субстрат/катализатор на процесс гидролитического гидрирования целлюлозы значения Ru/целлюлоза варьировали от 0,021/1 до 0,084/1 (ммоль рутения в составе катализатора на 1 г целлюлозы). Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 21.

Таблица 21 – Зависимость конверсии целлюлозы и селективности по сорбиту от соотношения Ru/целлюлоза

Соотношение Ru/целлюлоза (ммоль/г)	Конверсия целлюлозы, %	Селективность по сорбиту, %
0,021/1	63,2	13,2
0,042/1	64,0	43,5
0,084/1	65,2	2,6

Было показано, что оптимальным соотношением является 0,042/1 (ммоль/г). В этом случае селективность по сорбиту принимает максимальное значение 43,5 %.

Селективность по сорбиту при соотношении Ru/целлюлоза равном 0,084/1 значительно уменьшилась [81], что обусловлено значительным ускорением реакций гидрогенолиза с образованием побочных продуктов процесса (гексан-пентаолов, гексан-тетраолов, низших полиолов, алканов и др.). Это согласуется с результатами исследований, в которых также отмечается высокая активность рутения в процессах конверсии углеводных субстратов [232 – 234].

Анализ продуктов реакции показал, что с уменьшением соотношения Ru/целлюлоза до 0,021/1 присутствуют продукты деструкции глюкозы, и селективность по сорбиту составляет 13,2 % [54]. Кроме того, растворы, получаемые при таком соотношении, имели желтовато-бурый окрас, свидетельствующий о наличии в жидкой фазе продуктов карамелизации глюкозы, которая при недостатке активных центров рутения в значительной части не гидрируется до сорбита.

#### 2.4.3.6 Влияние на процесс гидролитического гидрирования целлюлозы объёма реактора

Для оценки влияния типа реактора (его объёма, режима перемешивания, режима нагрева и других характеристик) на селективность по сорбиту и итоговое значение конверсии целлюлозы использовались реактора высокого давления (РВД) четырёх типов, характеристики которых представлены в таблице 22.

В ходе исследования было установлено, что различия в характере протекания процесса гидролитического гидрирования целлюлозы уменьшаются с ростом объёма реактора, начиная с 50 см<sup>3</sup> (таблица 23). Значения степени конверсии целлюлозы и селективности по сорбиту,

полученные в экспериментах с использованием реакторов объёмом 50, 100 и 150 см<sup>3</sup>, оказались весьма близки. Тем не менее, было отмечено, что с ростом объёма реактора степень конверсии целлюлозы незначительно (на 5-6 %) снижается, в то время как селективность по сорбиту остаётся практически неизменной. Данный факт обусловлен, по всей видимости, особенностями режима перемешивания, характерного для каждого отдельного реактора.

Таблица 22 – Технические характеристики реакторов высокого давления (РВД), использованных в исследовании

Тип РВД	Объём реактора, см <sup>3</sup>	Диапазон температур, °С	Диапазон давлений, бар	Диапазон скоростей перемешивания, об./мин
Parr Instrument с контроллером Parr 4843	30	до 350	1 – 140	0 – 700
Parr Instrument с контроллером Parr 4843	50	до 350	1 – 200	0 – 700
Parr Instrument с контроллером Parr 4848	100	до 350	1 – 200	0 – 700
Parr Instrument с контроллером Parr 4848	150	до 600	1 – 680	0 – 700

При использовании реактора минимального объёма (30 см<sup>3</sup>) степень конверсии целлюлозы увеличивается примерно на 10 %, селективность по сорбиту, напротив, снижается. В данном случае, очевидным является влияние не только особенностей режима перемешивания реакционной среды, но и влияние температурного режима. В данном случае нагрев внутреннего

пространства реактора происходил быстрее, с возможным образованием зон локального перегрева, чем обусловлено ускорение реакций гидролиза целлюлозы и гидрогенолиза моноз и полиолов, в частности, сорбита.

Таблица 23 – Влияние на процесс гидролитического гидрирования целлюлозы типа реактора высокого давления

Тип РВД	Объём РВД, см <sup>3</sup>	Конверсия целлюлозы, %	Селективность по сорбиту, %
Parr Instrument с контроллером Parr 4843	30	71,3	36,0
Parr Instrument с контроллером Parr 4843	50	64,0	43,5
Parr Instrument с контроллером Parr 4848	100	62,3	41,2
Parr Instrument с контроллером Parr 4848	150	58,3	42,3

205 °С, 60 бар H<sub>2</sub>, 3 % Ru/СПС MN 270, 60 мин, соотношение Ru/целлюлоза 0,042/1(ммоль/г).

#### 2.4.3.7 Оценка вымывания активной фазы катализаторов в процессе конверсии целлюлозы

##### *Материалы и оборудование*

Аргон газообразный, ГОСТ 10157-2016, высший сорт (99,993 %).

Азотная кислота квалификации хч, ГОСТ 4461-77.

Вода бидистиллированная.

Атомно-абсорбционный спектрометр «МГА-915» с электротермической атомизацией и Зеемановской коррекцией неселективного поглощения (Люмэкс, Россия), оборудованный лампой с полым катодом на элемент Ru.



Дозатор BioHit proline (5 – 50 мкл).

Стеклянная лабораторная посуда: мерные колбы (50 – 1000 см<sup>3</sup>); стаканы химические, пипетки 1 – 20 см<sup>3</sup>.

#### *Методика оценки*

После проведения реакции гидролитического гидрирования микрокристаллической целлюлозы реакционную массу фильтруют через бумажный фильтр (сорт 392 «красная лента») для отделения катализатора и негидролизованного остатка целлюлозы от жидкой фазы катализата.

Объём жидкой фазы доводят бидистиллированной водой до 100 см<sup>3</sup> в мерной колбе с добавлением концентрированной азотной кислоты в количестве, соответствующем 2 мас.%. Полученный раствор используют для анализа непосредственно или с разбавлением при необходимости.

Количественное определение рутения в жидкой фазе катализата проводится с помощью предварительно построенных калибровок с использованием ГСО рутения (1 мг/см<sup>3</sup>) в соответствии в Руководством по эксплуатации «СПЕКТРОМЕТР АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МГА-915, МГА-915М, МГА-915МД: РУКОВОДСТВО ПО ЭКСПЛУАТАЦИИ 915.00.00.00.00 РЭ».

Анализируемую пробу объёмом 10 – 50 мкл с помощью дозатора вносят в графитовую печь атомизатора и далее проводят анализ при следующих условиях:

- источник излучения: лампа с полым катодом, выполненным из сплава рутения;
- длина волны аналитической спектральной линии: 349,9 нм;
- напряжение фотоэлектронного умножителя (ФЭУ): 550 – 600 В;
- раскачка модулятора: 25 В;
- температура атомизации: 2700 °С;
- температура очистки печи атомизатора: 2800 °С;
- сушка пробы в печи атомизатора: 60 с при 100 °С;

- пиролиз пробы в печи атомизатора (для удаления органических компонентов пробы и её минерализации): 90 с при 700 °С;
- оценка нуля: 5 с.

#### *Результаты оценки*

Вымывание активной фазы катализаторов оценивалось в ходе трёх последовательных экспериментов при следующих условиях: температура процесса 205 °С; парциальное давление водорода 60 бар; время процесса 60 мин; масса катализатора 0,07 г; масса микрокристаллической целлюлозы 0,5 г; объём воды 30 см<sup>3</sup>; режим перемешивания 600 оборотов пропеллерной мешалки в минуту [81].

Результаты оценки вымывания активной фазы катализаторов 3 % Ru/СПС MN270 и 3 % Ru/СПС MN100 приведены в таблице 24.

Таблица 24 – Результаты оценки вымывания активной фазы катализаторов 3 % Ru/СПС MN 270 и 3 % Ru/СПС MN 100 [81]

Цикл	Масса рутения в жидкой фазе катализата, мкг/процент от исходного содержания рутения в катализаторе*	
	3 % Ru/СПС MN 270	3 % Ru/СПС MN 100
1	68,04/3,6	74,62/4,1
2	12,20/0,6	17,01/0,9
3	следы/-	следы/-

\*исходное содержание рутения было определено по результатам элементного анализа с использованием метода РФА (спектрометр Zeiss Jena VRA-30).

Данные таблицы 24 показывают, что вымывание рутения у обоих катализаторов отмечается практически только в первом эксперименте и обусловлено, по всей видимости, десорбцией с поверхности остатков прекурсора рутения (гидроксотрихлорида (III) рутения), не подвергшегося восстановлению в водородной атмосфере, а также плохо закрепившихся на подложке рутенийсодержащих нанокластеров.

Тем не менее, процент потерь активной фазы следует признать малым и не влияющим на среднюю активность катализаторов.

Таким образом, было показано, что исследуемые катализаторы стабильны в гидротермальных условиях и пригодны к использованию в процессе гидролитического гидрирования микрокристаллической целлюлозы в среде субкритической воды.

#### 2.4.4 Оптимальные условия процесса гидролитического гидрирования целлюлозы

В ходе проведённых исследований были установлены оптимальные условия процесса гидролитического гидрирования микрокристаллической целлюлозы, обеспечивающие максимальную селективность по сорбиту:

- температура процесса: 205 °C;
- парциальное давление водорода: 60 бар;
- время процесса: 60 минут [54];
- соотношение Ru/целлюлоза: 0,042 ммоль рутения в составе катализатора на 1 г микрокристаллической целлюлозы [81];
- оптимальный катализатор: 3 % Ru/СПС MN 270;
- реактор высокого давления с объёмом 50 см<sup>3</sup> (или больше), оборудованный пропеллерной мешалкой с возможностью режима перемешивания со скоростью не менее 600 об./мин.

При указанных условиях конверсия целлюлозы составляет 64,0 %; селективность по сорбиту - 43,5 % [59].

#### 2.5 Математическое моделирование процесса гидролитического гидрирования целлюлозы

С точки зрения и теории, и практики, очень большое значение имеет исследование кинетики и механизма химических реакций, поскольку знания

такого рода позволяют наилучшим образом представить особенности взаимодействия реагирующих молекул и, благодаря этому, оптимизировать условия процесса, выбрать оптимальный катализатор для исследуемой реакции. При этом нельзя не отметить весьма сложный характер указанной задачи. Механизм реакции, даже самой простой, может быть установлен только после проведения тщательных исследований с использованием современного оборудования. Кинетику же реакции можно описать с помощью экспериментальных кривых, показывающих изменения концентрации реагирующих веществ во времени при различных условиях эксперимента [54].

В данной работе объектом исследования является реакция гидролитического гидрирования целлюлозы до сорбита и побочных продуктов, которая проводится в условиях одного реактора и включает в себя множество последовательных и параллельных реакций. Из-за исключительной сложности исследуемых процессов на данном этапе не представляется возможным подробное изучение механизма реакции, однако, основываясь на известных литературных данных и данных, полученных в результате экспериментов, можно предположить следующее. Решающим фактором для химического поведения молекулы углевода, в том числе, многоатомного спирта, является наличие большого числа электроотрицательных гидроксильных групп, вызывающих соответствующие индукционные эффекты. Наличие большого количества гидроксильных групп в структуре моносахарида, или соответствующего полиола, обедняет электронную плотность углерод-углеродных связей молекулы и наводит на углеродные атомы дробный положительный заряд, результатом чего является облегчение нуклеофильной атаки молекулы, а также сравнительная лёгкость разрыва связей C–C [27]. Таким образом, рассматривая вопросы механизма гидрогенолиза углеводов необходимо обязательно учитывать данное облегчение разрыва связей углерод-углерод из-за наличия большого числа

гидроксильных групп. Наиболее ослабленной при этом оказывается центральная связь молекулы полиоксисоединения.

Принимая во внимание это обстоятельство, а также результаты экспериментальных исследований, можно предположить схему гидролитического гидрирования целлюлозы, состоящую из двух основных стадий: гидролиза целлюлозы до глюкозы и гидрирования/гидрогенолиза последней [81] до полиолов различного строения. Сорбит в гидротермальных условиях (как и другие полиолы) более устойчив к гидрогенолизу по сравнению с глюкозой [81], что может объясняться, в том числе, его химической структурой (отсутствие ослабляющего связи C–C  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжения, возникающего в результате енолизации глюкозы). Поэтому в условиях эксперимента сорбит является основным продуктом процесса. Ряд проведённых экспериментов показал, что лимитирующей стадией всего процесса конверсии целлюлозы является стадия гидрирования/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 и предложена следующая схема реакций (рисунок 57).

Одним из обязательных условий при исследовании кинетики гетерогенных каталитических реакций является исключение из общей картины процесса внешнEDIффузионных ограничений на границах раздела газообразной, жидкой и твёрдой фаз. С этой целью было проведено исследование зависимости времени полупревращения глюкозы ( $\tau_{0,5}$ ) от режима перемешивания (числа оборотов пропеллерной мешалки –  $n$ ) при прочих равных, оптимальных условиях: 205 °C;  $H_2$  60 бар; соотношение Ru/целлюлоза: 0,042 ммоль рутения в составе катализатора на 1 г глюкозы; катализатор: 3 % Ru/СПС MN 270; реактор высокого давления с объёмом 50 см<sup>3</sup>. Полученные результаты представлены на рисунке 58.

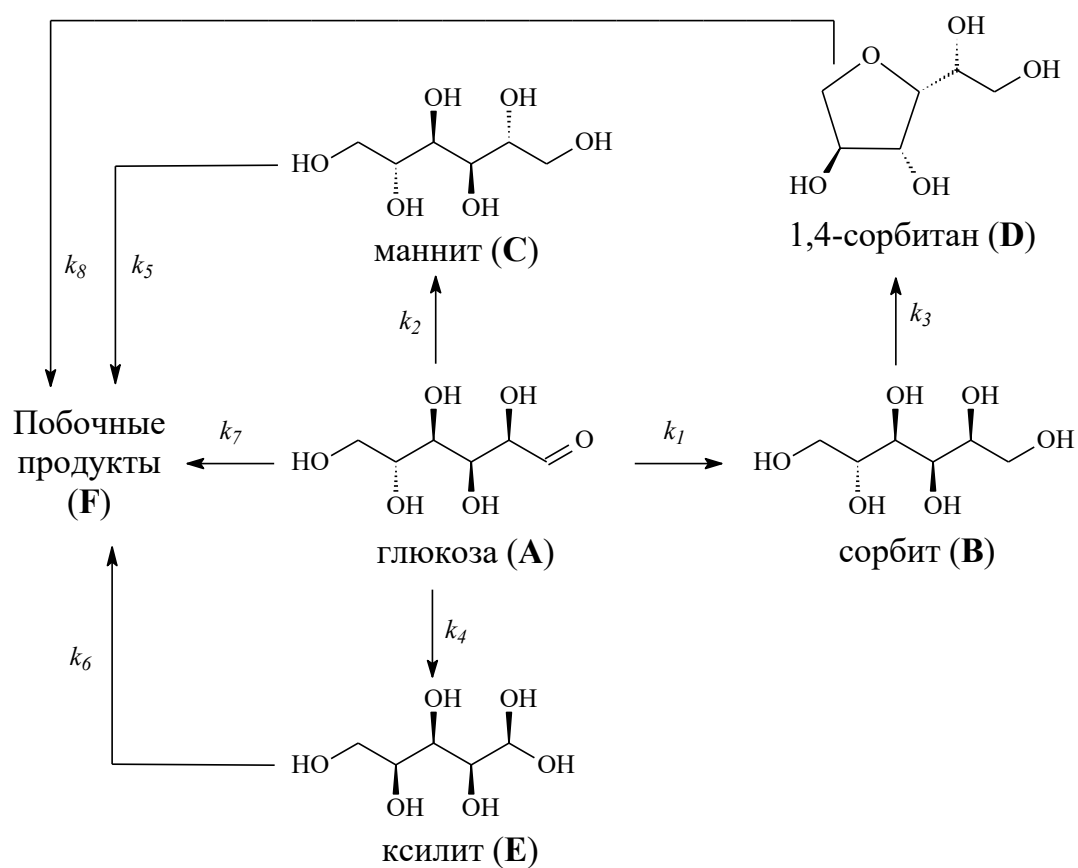


Рисунок 57 – Схема гидрирования/гидрогенолиза глюкозы в присутствии катализатора 3 % Ru/СПС MN 270 [54]

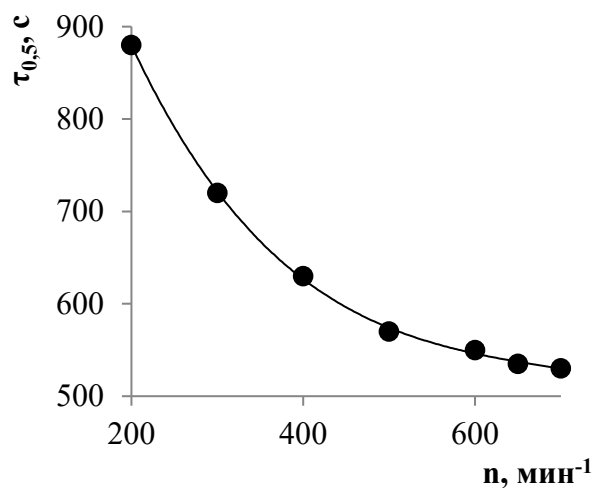


Рисунок 58 – Зависимость времени полупревращения глюкозы от числа оборотов мешалки

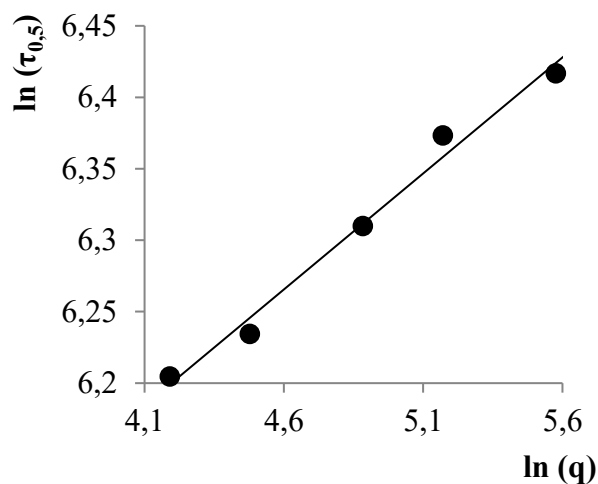


Рисунок 59 – Зависимость  $\ln(\tau_{0,5})$  от  $\ln(q)$  для процесса конверсии глюкозы

В процессах гидрогенолиза моносахаридов результаты экспериментов показали, что зависимость  $\tau_{0,5}$  от нагрузки на катализатор ( $q = C_0/C_{\text{кат.}}$ ) имеет линейный характер, как и зависимость  $\ln(\tau_{0,5}) - \ln(q)$ , показанная на рисунке 59. В этом случае, для дальнейшего построения кинетических моделей можно использовать параметр  $\theta$  (приведённое время), равный отношению  $\tau/q$ , предполагая при этом первый порядок реакции по субстрату.

Далее, для обобщения экспериментальных данных, полученных при различных значениях нагрузки на катализатор ( $q$ ), был совершён переход к безразмерным концентрациям субстрата и продукта с использованием отношения:

$$X_i = C_i/C_0,$$

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

Таким образом, после перехода к безразмерным концентрациям  $X_i$ , математическое описание экспериментальных данных можно представить в виде системы дифференциальных уравнений:

$$(dX_A/d\theta) = -k_1[A] - k_2[A] - k_4[A] - k_7[A]$$

$$(dX_B/d\theta) = k_1[A] - k_3[B]$$

$$(dX_C/d\theta) = k_2[A] - k_5[C]$$

$$(dX_D/d\theta) = k_3[B] - k_8[D]$$

$$(dX_E/d\theta) = k_4[A] - k_6[E]$$

$$(dX_F/d\theta) = k_5[C] + k_6[E] + k_7[A] + k_8[D],$$

где  $(dX_i/d\theta)$  – скорость реакции при единичной начальной концентрации глюкозы  $C_0 = 1$  моль/л и единичной концентрации катализатора  $C_k = 1$  моль/л; А – глюкоза, В – сорбит, С – маннит, D – 1,4-сорбитан, Е – ксилит, F – побочные продукты. Приведенные к такому виду экспериментальные данные были представлены в виде семейства кривых в координатах  $X \sim \theta$ .

Обратная задача была решена явным интегральным методом с

использованием пакета программ, разработанном в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН [235]. 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 60).

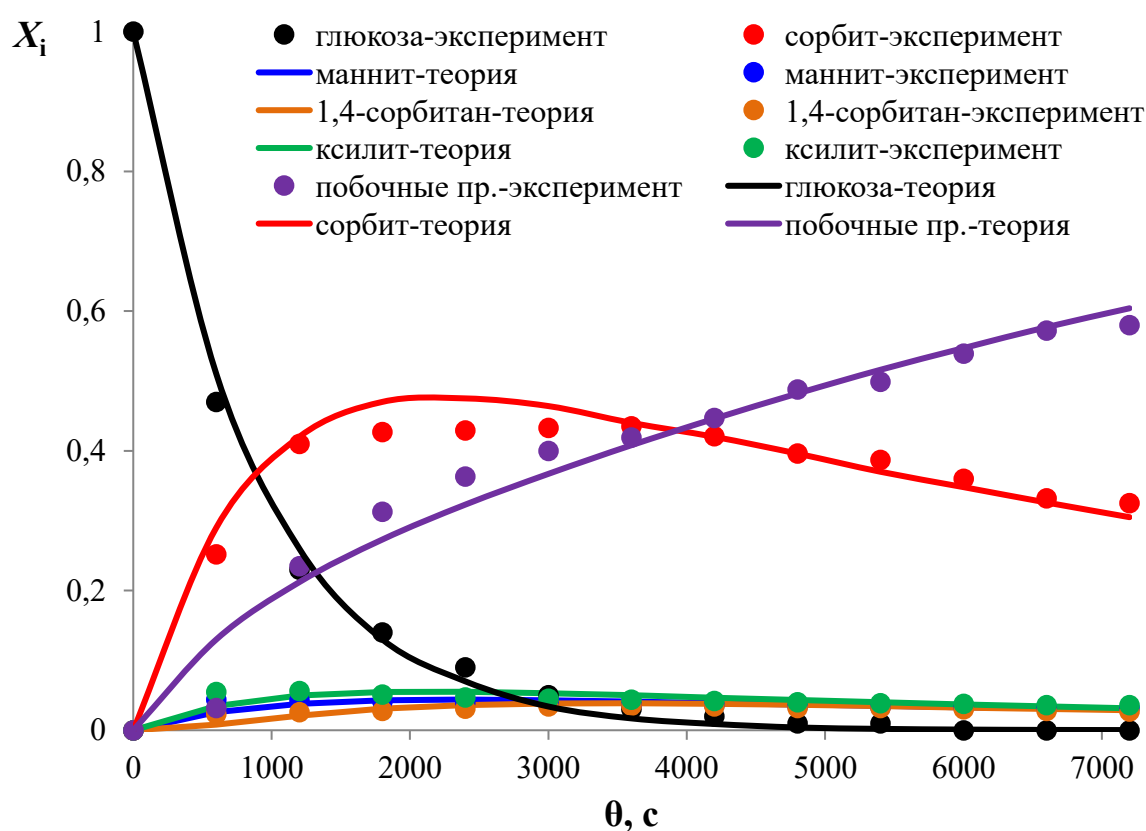


Рисунок 60 – Зависимость  $X \sim \theta$  для гидрирования/гидрогенолиза глюкозы на катализаторе 3 % Ru/СПС MN 270

Таким образом, полученная модель является формальным описанием кинетики гидрирования/гидрогенолиза глюкозы на катализаторе 3 % Ru/СПС MN 270. В данной модели предполагается отсутствие адсорбционных (или координационных) взаимодействий в исследуемой системе. На основании



этой модели можно предположить о том, что на поверхности катализатора при протекании реакции гидрогенолиза глюкозы не происходит адсорбции субстрата. Эта гипотеза подтверждается результатами ИК-спектроскопии катализаторов, использованных в реакции [81].

Расчётные значения параметров приведены в таблице 25.

Таблица 25 – Результаты решения обратной задачи для кинетической модели гидрирования/гидрогенолиза глюкозы на катализаторе 3 % Ru/СПС MN 270

Параметр	Значение	Параметр	Значение
$k_1$	$(6,90 \pm 0,33) \cdot 10^{-4}$	$k_5$	$(9,75 \pm 0,45) \cdot 10^{-5}$
$k_2$	$(6,23 \pm 0,27) \cdot 10^{-5}$	$k_6$	$(1,38 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$
$k_3$	$(1,11 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$	$k_7$	$(2,90 \pm 0,14) \cdot 10^{-4}$
$k_4$	$(8,36 \pm 0,36) \cdot 10^{-5}$	$k_8$	$(1,29 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$
Среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от расчетных: $2,20 \cdot 10^{-2}$ .			

### **3 Магнитноотделяемые каталитические системы для процесса гидрогенолиза целлюлозы**

#### **3.1 Магнитноотделяемые катализаторы в химической технологии**

В силу своих характеристик, наиболее перспективны и, потому, наиболее широко в химической технологии применяются гетерогенные каталитические системы. Гомогенные катализаторы сочетают значительные преимущества (в частности, высокую скорость реакции) с такого же характера недостатками – сложностью извлечения и повторного использования [236]. Гетерогенные катализаторы могут быть отделены от реакционной массы значительно легче, но, тем не менее, традиционные процедуры их извлечения (фильтрация, центрифугирование, промывка и пр.) трудоёмки, затратны по времени и сопряжены с неизбежными потерями катализатора, особенно, если частицы имеют малый размер и плотность [237-242].

Указанные проблемы можно решить, если придать частицам катализатора магнитные свойства. Как показывает обзор современных источников, именно эта стратегия сейчас используется многими исследователями. Магнитная сепарация катализатора обладает, как минимум, следующим набором преимуществ:

- быстрота и эффективность отделения (процесс сепарации катализатора магнитным полем занимает секунды или минуты; катализатор отделяется полностью);
- низкое энергопотребление процесса (используется или постоянный магнит, или электромагнит);
- катализатор остаётся внутри реактора, следовательно, после удаления реакционной смеси и внесения в реактор новой порции субстрата, процесс можно возобновить с минимальными временными затратами;

- потери катализатора сводятся к минимуму;
- магнитные катализаторы проявляют свои свойства только в присутствии магнитного поля, поэтому нет никаких дополнительных требований при хранении, обращении и использовании таких каталитических систем;
- значительно упрощается отбор проб и отделение продукта, если реакция идёт в инертной атмосфере;
- сводится к минимуму расход растворителей;
- минимизируется образование отходов;
- процесс легко масштабируется от лабораторных до промышленных объёмов;
- магнитные свойства можно придать любым катализаторам (на основе ферментов, металлов, твёрдых кислот и пр.) [243-247].

К настоящему времени магнитноотделяемые каталитические системы с успехом были использованы в реакциях, азид-алкинового циклоприсоединения [248], обмена олефинов, окисления, гидрирования и др. [249-254].

С точки зрения технологии, наилучшими кандидатами на роль магнитных носителей для синтеза катализаторов являются материалы, обладающие суперпарамагнитными свойствами. Суперпарамагнетизм – свойство, характерное для небольших частиц, которые, благодаря своим малым размерам, могут быть равномерно намагничены по всему объёму (переходить в однодоменное состояние). Такие материалы характеризуются высокой намагниченностью насыщения в присутствии магнитного поля и отсутствием остаточной намагниченности при прекращении воздействия внешнего магнитного поля [255, 256]. Отсутствие остаточной намагниченности суперпарамагнетиков является следствием магнитной переориентации при температурах выше температуры блокировки ( $T_b$ ). При температурах ниже  $T_b$  частицы магнитного материала находятся в заблокированном состоянии, обладая при этом остаточной

намагниченностью. При температурах выше  $T_b$  такой материал можно быстро сконцентрировать (посредством приложенного магнитного поля) и легко повторно диспергировать (после удаления магнитного поля) [243]. Таким образом, отсутствие остаточной намагниченности суперпарамагнитных материалов является их ключевым свойством, позволяющим эффективно отделять катализатор от реакционной среды и затем диспергировать его без проявления агрегации [257].

Существует достаточно большое количество методов синтеза магнитных носителей, на которые затем иммобилизуют активную фазу катализатора, соответствующую задаче (гидролиз, гидрирование, окисление и пр.). К такого рода методам относятся метод соосаждения, микромульсионный метод, золь-гель метод, аэрозольный и лазерный пиролиз, гидротермальный метод [258-261]. В состав магнитных носителей в основном входят металлы (Fe, Co, Ni), сплавы (FePt, CoPt), оксиды железа (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) или ферриты-шпинели MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Mn, Cu, Zn). Среди них магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) является идеальным и наиболее широко используемым носителем в катализе из-за его низкой стоимости и простоты приготовления. Однако магнитные частицы не очень стабильны. Они чувствительны к окислению и агломерации, а также могут проявлять проявляют нежелательную химическую активность [263, 264]. Для решения этих проблем используется модификация магнитных частиц с использованием покрытий или стабилизирующих лигандов, например, кремнезёма, полимеров, углерода и т.п. [265, 266]. В частности, Vono с соавт. с целью защиты магнетитовых наночастиц использовали оксиды кремния, алюминия и магния [267]. Было показано, что модифицированные таким образом магнитные материалы характеризуются значительно большей термостойкостью и могут быть использованы в каталитических процессах с высокими температурами без потери магнитных свойств. Магнитные наноконпозиты, модифицированные диоксидом кремния, были использованы в некоторых сложных реакциях, таких как окисление, реакции

углерод-углеродного сочетания, метатезис олефинов, фото- и биокатализ др. [268].

### 3.2 Магнитноотделяемые катализаторы в переработке биомассы

Как показывает анализ литературных источников, число исследований, посвящённых использованию магнитных катализаторов в процессах переработки биомассы, незначительно, хотя использование таких каталитических систем в данном случае может быть особенно эффективным, поскольку такие процессы часто осложнены неполной конверсией исходных субстратов, значительным количеством побочных продуктов [54] и т.п., что делает извлечение, регенерацию и повторное использование катализатора сложной технологической задачей [269].

При переработке биомассы, а также веществ, получаемых из неё, магнитные катализаторы могут быть использованы, как минимум, в реакциях гидролиза, гидрирования, дегидратации, окисления, переэтерификации и др. В частности, магнитные катализаторы Ni/Cu/Al/Fe применялись для гидрирования фруктозы [54, 270]. Катализаторы были приготовлены восстановлением соединения Ni/Cu/Al/Fe, которое было синтезировано соосаждением  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при pH = 2. Выход маннита и сорбита составил 56,9 % и 42,9 % при температуре реакции 110 °C и давлении  $\text{H}_2$  3,0 МПа. Тот же катализатор авторы использовали в процессе гидролитического гидрирования мальтозы в сорбит, получив сорбит с выходом 93,1 % при 184 °C за 3 ч [271]. Фруктоза и мальтоза относятся к достаточно дорогим субстратам, имеющим, к тому же пищевую ценность, поэтому в дальнейшем указанный катализатор был использован для конверсии в сорбит целлюлозы [272]. Однако для ускорения гидролиза полисахарида потребовалась добавка фосфорной кислоты. На катализаторе  $\text{Ni}_{4,63}\text{Cu}_1\text{Al}_{1,82}\text{Fe}_{0,79}$  при 214 °C выход сорбита составил 68,07 %.

Kobayashi и др. разработали эффективный метод конверсии целлюлозы в сорбит и маннит на углеродном никелевом катализаторе, обеспечивающий суммарный выход гекситов до 67% при 209 °C и давлении  $H_2$  5 МПа [273]. Было показано, что важным фактором является высокое содержание активной фазы; увеличение содержания никеля с 10 мас. % до 70 мас. % значительно повысило выход гекситов и стабильность катализаторов. Кроме того, авторы установили, что катализатор можно было эффективно отделить от реакционной массы постоянным магнитом только тогда, когда массовая доля никеля в составе катализатора превышала 50 %.

Помимо гекситов, в химической промышленности широко применяются и другие полиолы. В работе [274] магнитный катализатор  $Ni/Al_2O_3$  был использован в реакции гидрогенолиза сорбита в водной фазе до гликолей (1,2-пропиленгликоля и этиленгликоля) [42]. Авторами было обнаружено, что промотирование церием значительно усиливало активность исходного катализатора. 0,5% Ce - 20%  $Ni/Al_2O_3$  - СР со средним размером частиц 5 нм показал хорошую активность, высокую селективность по отношению к гликолям (суммарная селективность по этилен- и пропиленгликолю составила 55 - 60%, при 94 % конверсии сорбита) при 239 °C и давлении  $H_2$  7,0 МПа за 12 часов [81]. Катализатор сохранял активность в течение 18 рециклов.

Podolean и соав. [275] использовали Ru-содержащий магнитный катализатор 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 [54].

В работе [276] для гидролиза целлюлозы был предложен магнитный катализатор на основе магнитных наночастиц (МНЧ)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , покрытых сульфированным углеродом. Катализатор показал хорошую активность. За 12 часов при температуре 140 °С конверсия целлюлозы достигла 48,6 % при селективности по глюкозе 51,2 %. Авторы также отмечают стабильность катализатора и лёгкость его извлечения из реакционной массы посредством внешнего магнитного поля.

Авторы исследования [277] 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 твёрдофазными кислотными катализаторами.

Эффективный гидролиз целлюлозы до глюкозы был проведён с использованием твёрдокислотного катализатора  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SBA-SO}_3\text{H}$  [278]. Авторы работы также отмечают лёгкость отделения катализатора от реакционной массы внешним магнитным полем и стабильность катализатора в гидротермальных условиях процесса. Было показано, что в присутствии  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SBA-SO}_3\text{H}$  целлобиоза гидролизуется в глюкозу с выходом 96 %, в то время как аморфная целлюлоза гидролизуется до глюкозы со средним выходом 50 %. Авторы заключают, что магнитный катализатор  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SBA-SO}_3\text{H}$  может быть мощным инструментом для химической конверсии целлюлозы в ценные химические вещества, включая сорбит, гидроксиметилфурфурол,  $\gamma$ -валеролактон и левулиновую кислоту.

Магнитный катализатор  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , синтезированный прокаливанием гидроксидов, соосаждённых из водных растворов  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , в присутствии мочевины, был также использован в процессе гидролиза целлюлозы [279]. Максимальный выход глюкозы составил 49,8 % при селективности 74,1 %. Катализатор практически не потерял активности после четырёхкратного использования [54].

Авторы исследования [280] разработали методику синтеза магнитноотделяемых бифункциональных катализаторов типа «ядро-оболочка» [54]  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Ru}-\text{WO}_x$ , содержащих на поверхности кислотные центры Льюиса и металлсодержащие активные центры. В качестве подложки были использованы наночастицы «ядро-оболочка»  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  сферической формы. Авторы работы исследовали зависимость каталитических свойств синтезированных систем от природы металла активной фазы, количества металла и содержания оксида вольфрама в реакции гидрогенолиза целлюлозы до пропиленгликоля. Исследования показали, что максимальная селективность по пропиленгликолю составляет 32,4 % при использовании катализатора  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/10\% \text{ Ru} - 20\% \text{ WO}_x$ , температуре 245 °C, 5 МПа  $\text{H}_2$  и времени реакции 2 ч. Конверсия целлюлозы при этом составила 96,8 %. Кроме того, было показано, что  $\text{WO}_x$  образует на поверхности наносфер  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  большое количество кислотных центров Льюиса, которые эффективно катализируют реакцию изомеризации глюкозы во фруктозу до того момента, когда глюкоза подвергнется ретроальдольной конденсации [129]. Активная фаза катализатора гидрирует промежуточное соединение  $\text{C}_3$  до пропиленгликоля. Авторы констатируют, что катализатор легко отделяется магнитным полем после окончания реакции и сохраняет высокую каталитическую активность после пяти последовательных использований.

Магнитный многофункциональный катализатор на основе сульфированного мезопористого углерода ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cl-MCMB-SO}_3\text{H}$ ) проявил отличную активность в реакции гидролиза целлюлозы [281]. Как минимум, после шестикратного использования. Выход редуцирующих сахаров составил более 60 % за 3 ч при температуре 140 °C. Авторы делают вывод, что такой магнитный катализатор может стать перспективным инструментом для превращения целлюлозы в биотопливо, что объясняется его каталитическими характеристиками, магнетизмом, а также превосходной способностью к регенерации.



Следует отметить, что определённые перспективы в процессах гидролиза целлюлозы имеют и магнитные катализаторы на основе иммобилизованных ферментов [282]. В таком случае решается проблема их повторного использования. Такого рода катализаторы были успешно использованы в процессах гидролиза лигноцеллюлозы, целлюлозы и других полисахаридов, а также в реакциях переэтерификации (при производстве биодизеля) [283]. В последнем случае магнитные катализаторы способны существенно удешевить процесс. Например, в работе [284] для реакции этерификации пальмитиновой кислоты метанолом в сольвотермических условиях были предложены магнитные катализаторы на основе наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (обозначенные как Mag и Mag/Si), полученные простым и недорогим методом. Данные катализаторы легко извлекались из реакционной смеси для повторного использования в новых каталитических циклах. Структура каталитических частиц Mag сохранялась в течение как минимум четырех реакционных циклов, а покрытие (Mag/Si) предотвращало агрегацию кристаллов. Полученные каталитические свойства и стабильность позволили авторам исследования предположить, что разработанные гетерогенные магнитные катализаторы могут быть эффективно использованы для замены минеральных кислот в некоторых реакциях, в частности, таких как этерификация жирных кислот, повысив эффективность процесса за счет снижения затрат и минимизации воздействия на окружающую среду.

Кроме возможности быстрой и эффективной сепарации катализатора после окончания реакции, магнитные свойства дают возможность его фиксации в реакторе при реализации непрерывных процессов [285-287], что является огромным преимуществом, с точки зрения коммерциализации результатов исследований [288].

Мезопористый магнитный полимер (VS-DVB/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) был предложен для прямой конверсии целлюлозы в 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ) [289]. Магнитный катализатор легко отделялся от полученных продуктов

магнитным полем и повторно использовался с незначительной потерей активности.

Ingle с соавт. синтезировали три типа магнитных наночастиц с кислотными функциональными группами, которые затем были протестированы в реакции гидролиза целлобиозы [290]. Первоначально были синтезированы НЧ оксида железа ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), которые в дальнейшем модифицировались посредством нанесения на их поверхность кремнеземного покрытия ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MNP@Si}$ ) и функционализировались алкилсульфоновой кислотой ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MNP@Si@AS}$ ), бутилкарбоновой кислотой ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MNP@Si@BCOOH}$ ) и сульфогруппами ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MNP@Si@SO}_3\text{H}$ ) группы. Инфракрасный анализ с преобразованием Фурье подтвердил наличие вышеупомянутых кислотных функциональных групп на МНЧ. Микрофотографии ПЭМ показали наличие сферических и полидисперсных наночастиц с размерами в диапазоне 20–80 нм. Гидролиз целлобиозы использовали в качестве модельной реакции для оценки каталитической эффективности наночастиц с кислотными функциональными группами. Максимальная конверсия целлобиозы 74,8% была получена при использовании  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MNP@Si@SO}_3\text{H}$ . При использовании катализатора  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MNP@Si@AS}$  конверсия целлобиозы составила 45%, и  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MNP@Si@BCOOH}$  – 18,3%. Авторы отмечают, что повторное использование МНЧ, функционализированных кислотными группами, делает процесс конверсии углеводов экономически выгодным благодаря возможности магнитной сепарации [200].

Магнитный кислотный катализатор  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  был использован для каталитического быстрого пиролиза целлюлозы и древесины тополя с получением левоглюкозенона [291]. В ходе исследования было проведено сравнение каталитической активности в данном процессе немагнитного катализатора [54]  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ , фосфорной кислоты и серной кислоты [54]. Результаты показали, что магнитный  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  эффективен для селективного производства левоглюкозенона как из целлюлозы, так и из

древесины тополя. Его каталитическая способность была немного лучше, чем у немагнитного катализатора  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , и намного лучше, чем у  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Максимальные выходы левоглюкозенона как из целлюлозы, так и из древесины тополя были получены при 300 °C с соотношением сырьё/катализатор 1/1, достигая 15,43 мас.% для целлюлозы и 7,06 мас.% для древесины тополя, соответственно.

Особенный интерес вызывают исследования, в которых биомасса (возобновляемые источники) является не только субстратом, но и ещё сырьём для синтеза самих катализаторов, в том числе, с магнитными свойствами. Так, в работе [292] из бамбука был синтезирован кислотный катализатор  $\text{BC}@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SO}_3\text{H}$ . Биомассу предварительно пропитывали раствором  $\text{FeCl}_3$ , проводили неполную карбонизацию и функционализировали сульфогруппами. Результаты ИК-Фурье спектроскопии, РФА и ТГА показали, что синтезированный катализатор содержит  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$  и фенольные группы  $-\text{OH}$ .  $\text{BC}@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SO}_3\text{H}$  показал высокую каталитическую активность в отношении деполимеризации и конверсии гемицеллюлозы кукурузных початков. Самый высокий выход фурфурола (54,1 мг/г) был получен из кукурузных початков при 180°C в течение 30 мин. Приготовленный катализатор характеризуется простотой отделения в магнитном поле и высокой стабильностью. В целом, данное исследование демонстрирует новые, перспективные стратегии использования биомассы.

Также измельчённые кукурузные початки были гидролизованы до моносахаров в присутствии кислотного катализатора на основе сульфированных наночастиц оксида железа [293]. Наночастицы оксида железа были синтезированы из *Spinacia oleracea* методом зеленого синтеза и сульфированы. Полученный катализатор характеризовался сильной кислотностью, кислотной активностью и легко отделялся от гидролизата внешним магнитным полем.

Yu и др. [294] синтезировали магнитоуглеродистый катализатор из отходов кожуры чеснока (GP) путем импрегнирования *in situ* с последующим проведением карбонизации при 450–600 °С и сульфирования при 105 °С. Получены данные о физических и химических свойствах синтезированных катализаторов. В частности, было обнаружено, что магнитные свойства катализаторов усиливаются с повышением температуры карбонизации.. Оптимальный по своим свойствам катализатор был получен при температуре карбонизации 600 °С (C600-S) и обладал отличным значением намагниченности (12,5 э.м.е./г, удельной поверхностью 175,1 м<sup>2</sup>/г, объемом пор 0,16 см<sup>3</sup>/г) и концентрацией SO<sub>3</sub>H-групп 0,74 ммоль/г. Катализатор был использован в реакции этерификации для синтеза биодизеля. Была достигнута 94,5 %-ная конверсия олеиновой кислоты за 4 ч при 90°С. Кроме того, при регенерации катализатора было обнаружено, что обработка серной кислотой была более эффективна для улучшения этерификационной активности, чем промывка растворителем.

Карбонизаты жома сахарного тростника были использованы в качестве основы магнитных катализаторов для процесса конверсии отработанного растительного масла в биодизельное топливо [295]. Катализатор был синтезирован посредством допирования карбонизатов жома сахарного тростника магнитным материалом, получаемым из FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Катализатор был охарактеризован различными методами и показал хорошие каталитические свойства и стабильность в одновременных реакциях этерификации и переэтерификации в периодическом реакторе. Все определённые физико-химические свойства показали, что полученный биодизель соответствует стандартам ASTM и EN.

Магнитные твёрдокислотные катализаторы были синтезированы методом пиролиза гомогенных смесей глюкозы и магнитных наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с последующим сульфированием [296]. Полученные катализаторы характеризовались высокой плотностью кислотных центров (0,75 ммоль г<sup>-1</sup>) и ярко выраженными магнитными свойствами (намагниченность насыщения

$M_s = 19,5 \text{ Ам}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ ). Данный катализатор ( $\text{C-SO}_3\text{H/Fe}_3\text{O}_4$ ) использовали для гидролиза целлюлозы, измельченной в шаровой мельнице, в микроволновом реакторе. При оптимальных условиях ( $190^\circ\text{C}$ , 3,5 ч) был получен выход редуцирующих сахаров (TRS) 25,3 %. Катализатор показал некоторое ухудшение основных характеристик (кислотности, магнитных свойств и выхода редуцирующих сахаров:  $0,63 \text{ ммоль г}^{-1}$ ,  $12,9 \text{ Ам}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$  и 20,1 %, соответственно) после семикратного использования. В дальнейшем катализатор был успешно протестирован в процессе гидролиза биомассы тропических растений с высокими выходами TRS.

В исследовании [297] впервые продемонстрирован синтез магнитных железо-углеродных композитов ( $\text{Fe/C}$ ) из отходов семян авокадо методом гидротермальной карбонизации (ГТК). Показано, что эти материалы перспективны для использования в адсорбционной и каталитической практиках, а их характеристики сопоставимы или превосходят характеристики материалов, полученных традиционными способами. Семена авокадо были обработаны в воде при высокой температуре ( $230^\circ\text{C}$ ) и давлении 30 бар в присутствии нитрата железа и сульфата железа. Установлено, что частицы железа состоят преимущественно из магнетита. Магнитный  $\text{Fe/C}$  был протестирован в качестве адсорбента для очистки сточных вод с использованием метиленового синего и индигокармина. Кроме того,  $\text{Fe/C}$  был использован как гетерогенный катализатор гидроалкоксилирования фенилацетилена этиленгликолем до 2-бензил-1,3-диоксолана. Получен выход продукта 45 % при 100 % региоселективности. Синтезированный катализатор имеет ряд преимуществ, заключающихся в том, что он готовится из отходов и легко удаляется после реакции посредством магнитной сепарации.

Olivares и др. [298] исследовали влияние условий гидротермальной карбонизации биомассы на свойства получаемых таким образом магнитных материалов. На основе большого объема экспериментальных данных,

полученных методами адсорбции азота, ИК-Фурье-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, СЭМ и др., авторы заключают, что оптимизация процесса может значительно улучшить структуру и химический состав материала, а также его магнитные свойства. Например, использование  $\text{FeCl}_3$  в качестве прекурсора магнитных частиц более эффективно с точки зрения развития пористости композита, способствуя формированию микропор. Вместе с тем, он не придавал материалу магнетизма, если не применялся дальнейший пиролиз. Термическая обработка при 600 °C не только увеличивает удельную поверхность по БЭТ (262 м<sup>2</sup>/г) композита, но и приводит к образованию магнетита.

Li с соавт. [299] использовали четыре типа растительного сырья (рисовую шелуху, древесную щепу, скорлупу арахиса и кукурузную солому) для синтеза магнитных твердых кислотных катализаторов. Катализаторы были охарактеризованы разными методами и протестированы в реакции гидролиза целлюлозы. Результаты показали, что все катализаторы обладали неупорядоченной углеродной структурой со случайными полициклическими ароматическими углеводородами (подобной структуре графита), которая имела большое количество групп  $-\text{SO}_3\text{H}$  и алкильные боковые цепи. Катализаторы также содержали большое количество магнитных частиц, что позволяло легко их отделять от продуктов реакции. Наилучшим оказался катализатор, полученный из кукурузной соломы, хотя, как отмечают авторы, при повторных использованиях его активность снижается вследствие потерь сульфогрупп.

Спектр субстратов (компонентов биомассы или индивидуальных веществ, получаемых из неё), которые могут быть подвержены конверсии на магнитных катализаторах, достаточно широк и подтверждён экспериментально. Так, синтезированы и охарактеризованы магнитные композиты  $\text{Fe}@Y$  (наночастицы магнитного железа с углеродным покрытием, включенные в Y-цеолит) с содержанием Fe 5-8 мас.% [300]. Общая кислотность образцов колеблется от 2,0 до 2,47 ммоль/г и

определяется преимущественно кислотными центрами Льюиса. Показано, что полученные материалы катализируют гидролиз полисахарида водорослей ульвана с высокими значениями конверсии, а распределение продуктов реакции зависит от условий реакции и концентрации ульвана. Корреляция каталитических свойств и каталитических характеристик показала, что кислотный цеолит Y является активной фазой для гидролиза полисахарида, в то время как наночастицы железа обеспечивают отделение катализатора в магнитном поле. В присутствии кислорода основным продуктом реакции являлась янтарная кислота. Все композиты Fe@Y были использованы 10 раз без изменения каталитических характеристик после простой магнитной сепарации и промывки водой.

Серия наночастиц смешанных оксидов была получена методом соосаждения и охарактеризована различными методами [301]. Ni-Zr оксидные катализаторы и их частично восстановленные магнитные аналоги показали высокую эффективность в прямой трансформации производных биомассы, включая этиллевулинат, фруктозу, глюкозу, целлобиозу и карбоксиметилцеллюлозу, в  $\gamma$ -валеролактон (ГВЛ) без использования внешнего источника водорода. Показано, что при оптимальном мольном соотношении Ni/Zr селективность по отношению к ГВЛ составила 98 % в сочетании с высокой скоростью образования (до  $54,9 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ ). Кроме того, магнитные наночастицы  $\text{Zr}_5\text{Ni}_5$  эффективно извлекались с помощью магнита и повторно использовались до пяти циклов с практически неизменной активностью.

Мезопористый сульфированный углерод ( $\text{SO}_3\text{H@Fe/MC}$ ) был предложен Toumsri и др. для дегидратации ксилозы в фурфурол [302]. Катализатор характеризуется выраженными магнитными свойствами, стабильными при кратном использовании, удельной площадью поверхности по БЭТ  $243 \text{ м}^2/\text{г}$  с долей мезопор 90 %. Образец катализатора содержит  $0,21 \text{ ммоль/г}$   $\text{SO}_3\text{H}$ -групп и обеспечивает высокую конверсию, выход и

селективность по фурфуролу (100 %, 45 % и 45 % соответственно) при 170 °C за 1 ч в среде с  $\gamma$ -валеролактона.

Анализ литературных данных показывает, что магнитные катализаторы активно разрабатываются и применяются во многих областях, они имеют огромный потенциал в гетерогенном катализе. Однако в промышленных масштабах они пока не применяются по ряду причин. Во-первых, для синтеза магнитных наночастиц металлов и оксидов металлов часто требуются дорогостоящие прекурсоры и используются токсичные органические растворители, что сильно ограничивает крупномасштабное производство. Таким образом, необходимо разработать эффективную стратегию синтеза для получения стабильных, хорошо диспергированных и высокооднородных магнитных наноматериалов. Во-вторых, в некоторой степени высокая реакционная способность магнитных наночастиц может ограничить их применение в различных областях. Для устранения данного эффекта применяют различные покрытия, что повышает стабильность магнитных наночастиц, однако функционализированные таким образом наночастицы, все еще сталкиваются с проблемами (такими как стабильность и выход продуктов) [303].

В целом, обзор источников показывает, что разработка магнитных катализаторов, в том числе, предназначенных для переработки биомассы, – это актуальная тема не только в рамках химии как академической науки, но и в промышленности, где важным является снижение себестоимости продукта при сохранении его потребительских качеств на неизменном уровне. Многие научные коллективы Европы, США, Азии (Япония, Китай, Южная Корея) активно работают в данной области в настоящее время.

### 3.3 Разработка методики синтеза Ru-содержащих магнитноотделяемых катализаторов

#### 3.3.1 Материалы и оборудование



В ходе исследования были использованы следующие материалы, характеристики которых приведены в таблице 26.

Таблица 26 – Характеристика сырья и материалов

Наименование	Формула	Содержание основного вещества, марка или тип
Железа (III) нитрат нонагидрат	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99 \%$
Железа (III) хлорид гексагидрат	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\geq 98 \%$
Натрия ацетат 3-водный	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99 \%$
Рутений (III) ацетилацетонат	$\text{Ru}(\text{acac})_3$	97 %
Рутений (IV) гидроксихлорид	$\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$	ТУ 2625-038-00205067-2003
Мезопористый диоксид кремния	$\text{SiO}_2$	Размер частиц 35-75 мкм, 750-850 м <sup>2</sup> /г
СПС MN 270	-	Без функциональных групп, Purolite (Великобритания)
Вода дистиллированная	$\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 6709-72
Тетрагидрофуран	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$	ГОСТ-29457, 99 %, чда
Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	95 %
Этиленгликоль	$(\text{CH}_2\text{OH})_2$	Aldrich, 99 %
Натрия гидроокись	$\text{NaOH}$	чда, ГОСТ 4328-77
Водорода перекись	$\text{H}_2\text{O}_2$	ГОСТ 177-88, 30-40 %
Азот	$\text{N}_2$	ГОСТ 9293-74, 99 %
Водород	$\text{H}_2$	ГОСТ Р 51673-2000, 99,8 %
Аргон	$\text{Ar}$	ГОСТ 10157-2016, 99 %

Лабораторная посуда различного класса точности (колбы мерные, пипетки, цилиндры мерные, колбы конические, воронки, стаканы химические и др.).

Весы лабораторные. Точность 0,0001 г.

Трубчатая электропечь с регулятором температуры.

Кварцевая трубка диаметром 5 см, длиной 1 м.

Сушильный шкаф.

### 3.3.2 Методика синтеза Ru-содержащих магнитноотделяемых катализаторов на основе мезопористого диоксида кремния

Синтез Ru-содержащих магнитноотделяемых катализаторов на основе мезопористого диоксида кремния проводится в три этапа и в оптимизированном виде состоит в следующем [54].

Этап 1. К спиртовому раствору нитрата железа (III) (2 г  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  на 10 мл 96 %-го этанола) добавляют 2,5 г носителя (мезопористого диоксида кремния -  $\text{SiO}_2$ ). Смесь перемешивают до полного испарения этанола (10-12 ч), после чего высушивают при 20 °C в вакуумной печи не менее 2 часов до сохранения постоянного веса. Высушенный порошок перемешивают шпателем, одновременно добавляя по каплям этиленгликоль до полного смачивания (примерно, 25-30 капель). Полученный образец золотисто-жёлтого цвета помещают в фарфоровую кювету, которую нагревают в кварцевой трубке в трубчатой печи под аргоном до температуры 300 °C со скоростью нагрева 2 °C/мин. Образец выдерживают в печи при данной температуре в течение 5 ч и затем дают остыть до комнатной температуры. Синтезированный образец промывают дистиллированной водой, этанолом, отделяя порошок магнитом для избавления от немагнитных частиц. Промытый образец высушивают в сушильном шкафу при температуре 50 °C в течение ночи. В итоге получают подложку состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ , обладающую магнитными свойствами.

Этап 2. Ацетилацетонат рутения растворяют в тетрагидрофуране (ТГФ) в соотношении 0,099 г  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  на 2,5 мл ТГФ. К полученному раствору добавляют 0,5 г  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ . Суспензию перемешивают до полного испарения ТГФ (около 12 ч) и высушивают в вакуумной печи при комнатной температуре (20 °С) не менее 2 ч до сохранения постоянного веса. Полученный порошок перемешивают шпателем с одновременным добавлением по каплям этиленгликоля до полного смачивания. Полученный образец бордовой окраски помещают в фарфоровую кювету, которую нагревают в кварцевой трубке в трубчатой печи под аргоном до температуры 300 °С со скоростью нагрева 2 °С/мин. Образец выдерживают в печи при данной температуре в течение 3 ч и затем дают остыть до комнатной температуры. Таким образом получают Ru-содержащий магнитный композит.

Этап 3. Восстановление полученных катализаторов проводят в токе водорода при атмосферном давлении. Для этого навеску катализатора, предварительно завернутую в стеклоткань, помещают в кварцевую трубку, которую устанавливают в трубчатую печь [54]. К входному концу трубки монтируют газовые магистрали для подачи азота и водорода, выходной конец трубки помещают в сосуд с водой для визуального контроля наличия газового потока. Для удаления кислорода воздуха в трубку подают азот со скоростью 100 см<sup>3</sup>/мин и одновременно включают нагрев. По достижении температуры 300 °С подачу азота прекращают, а трубку начинают продувать чистым водородом со скоростью 100 см<sup>3</sup>/мин. При данных условиях образец выдерживают в печи 2 ч, после чего нагрев выключают, а внутренний объём трубки повторно продувают азотом для удаления водорода. После остывания печи до комнатной температуры восстановленный образец катализатора извлекают из трубки и переносят в герметичную тару.

В соответствии с вышеизложенной методикой, были синтезированы образцы катализаторов, содержащие, согласно расчётам, 1 вес.%, 3 вес.% и 5

вес.% Ru, которые, соответственно, были промаркированы как 1 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>, 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> и 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>.

### 3.3.3 Методика синтеза Ru-содержащих магнитноотделяемых катализаторов на основе сверхсшитого полистирола

В ходе исследования была оптимизирована методика синтеза частиц магнетита в порах СПС. Использование нитрата железа (III) в качестве прекурсора магнитных наночастиц оказалось неприемлемым из-за образования значительного количества кислорода в ходе реакции термодеструкции нитрата ( $4\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2$ ), что приводит к разрушению пористой структуры СПС (таблица 27). Из данных таблицы видно, что удельная поверхность такого образца (№ 3) меньше в 45-50 раз, по сравнению с образцом, синтезированным по вышеприведённой методике, с использованием в качестве прекурсора FeCl<sub>3</sub> (№ 2).

Таблица 27 – Удельная площадь поверхности исходного СПС и композитов на его основе

№	Образец	S <sub>л</sub> , <sup>a</sup> м <sup>2</sup> /г	S <sub>БЭТ</sub> , <sup>b</sup> м <sup>2</sup> /г	S <sub>t</sub> , <sup>c</sup> м <sup>2</sup> /г
1	СПС MN270	1075	1191	265 <sup>d</sup> ; 807 <sup>e</sup>
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MN270	450	480	160 <sup>d</sup> ; 289 <sup>e</sup>
3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MN270	11	9	30 <sup>d</sup> ; 0 <sup>e</sup>
4	3 % Ru-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MN270	364	392	175 <sup>d</sup> ; 189 <sup>e</sup>

<sup>a</sup>S<sub>л</sub> удельная площадь поверхности (модель Ленгмюра); <sup>b</sup>S<sub>БЭТ</sub> удельная площадь поверхности (модель БЭТ); <sup>c</sup>S<sub>t</sub> удельная площадь поверхности (t-график); <sup>d</sup> удельная площадь поверхности (t-график); <sup>e</sup>удельная площадь поверхности микропор.

Показано, что при последовательном введении в поры носителя оксидов железа и рутения (№ 4) удельная поверхность уменьшается с 1075 до 364 м<sup>2</sup>/г (БЭТ). При этом образцы сохраняют микромезопористый характер, хотя доля пор диаметром < 6 нм несколько уменьшается.

В типичном примере синтез Ru-содержащих магнитноотделяемых катализаторов на основе СПС разбит на три этапа:

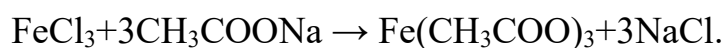
Этап 1. Гранулы СПС промывают последовательно дистиллированной водой и ацетоном, после чего высушивают в сушильном шкафу при температуре 70 °С до постоянной массы. Высушенный СПС измельчают на мельнице и с помощью вибросита разделяют на фракции по размерам частиц. Для синтеза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СПС используют фракцию со средним размером  $< 45$  мкм. 0,9 г  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  растворяют в 30-35 мл 95 %-ного этанола. К полученному раствору прибавляют 1,0 г промытого, высушенного и измельчённого СПС, тщательно перемешивают и оставляют на 10-15 мин. По прошествии указанного времени в раствор вносят навеску порошка  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  массой 1,3575 г и перемешивают до его полного растворения. Смесь высушивают при температуре 50-60 °С при периодическом перемешивании шпателем до полного удаления этанола. Полученный сухой порошок смачивают этиленгликолем (по каплям) до получения кашицы и помещают в стеклоткань. Образец помещают в кварцевую трубку, внутренний объём которой несколько раз продувают азотом (аргоном). Трубку нагревают в печи до 300 °С и выдерживают при данной температуре в течение 5 часов в слабом токе азота (аргона). По окончании синтеза трубку с образцом охлаждают до комнатной температуры в токе азота (аргона). Синтезированный образец  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СПС MN270 промывают дистиллированной водой для удаления немагнитных частиц и остатков реагентов до тех пор, пока промывные воды не станут прозрачными. Для отделения образца используют магнит. После этого образец трёхкратно промывают этанолом и высушивают в сушильном шкафу при температуре 70 °С.

Этап 2. В минимальном количестве комплексного растворителя вода:метанол:тетрагидрофуран (1:1:4) растворяют навеску гидроксотрихлорида рутения (IV) из расчёта: на 1,0 г  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СПС MN270 0,1285 г  $\text{Ru}(\text{OH})_3\text{Cl}$ . К полученному раствору добавляют соответствующее количество  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СПС MN270, перемешивают и оставляют на 15 мин. Далее

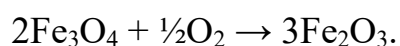
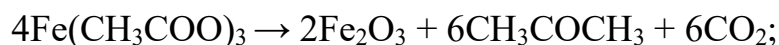
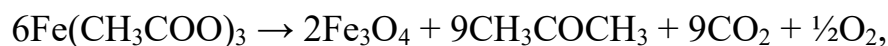
образец высушивают в сушильном шкафу при 70 °С при частом (раз в 5 - 10 мин) перемешивании. Высушенный образец диспергируют в нагретой до 70 °С дистиллированной воде из расчёта 10 мл воды на 1 г образца. Используя рН-метр, при 70 °С и постоянном перемешивании стеклянной палочкой доводят рН раствора до 10,0 посредством добавления по каплям 0,2 н. раствора NaOH. При тех же условиях, используя 25 - 30 % раствор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, доводят рН раствора до кислого значения. После этого повторно доводят рН щёлочью до 10,0 и дают раствору остыть. Образец промывают дистиллированной водой до нейтрального значения рН, используя магнит для отделения катализатора от промывных вод. Сушат катализатор при 70 °С.

Этап 3. Восстановление катализатора проводят в токе водорода при атмосферном давлении в течение 2 ч при 300 °С методике, описанной в п. 3.3.2 (см. Этап 3).

Реакции, протекающие в процессе синтеза по вышеприведённой методике, можно представить следующим образом. В результате обменной реакции, в порах полимера образуется Fe(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>:



При этом важным является использование 95 % этанола в качестве растворителя для предотвращения гидролиза образующегося ацетата железа. В случае, когда гидролиз не происходит, последующая реакция термического разложения ацетата при 300 °С протекает по следующему механизму [304]:



В ходе данных реакций, образуется значительно меньшее количество кислорода, которое может быть достаточно быстро вытеснено из зоны реакции потоком инертного газа, благодаря чему разрушающего воздействия на полимерную матрицу практически не происходит.

### 3.4 Физико-химические исследования магнитноотделяемых катализаторов

#### 3.4.1 Результаты исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия проводилась помощью установки PHI VersaProbe II, оснащённой монохроматическим источником рентгеновского излучения  $AlK\alpha_{1,2}$  мощностью 50 Вт. 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 [54].

Метод РФЭС был использован для оценки элементного состава поверхности образцов катализаторов и определения химических состояний Fe и Ru. Анализ каждого из образцов 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-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> представлены на рисунке 61 и 62.

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-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>, 3 % Ru-

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  и 5 %  $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ . Присутствие углерода объясняется остатками ПАВ на поверхности коммерческого  $\text{SiO}_2$  [54].

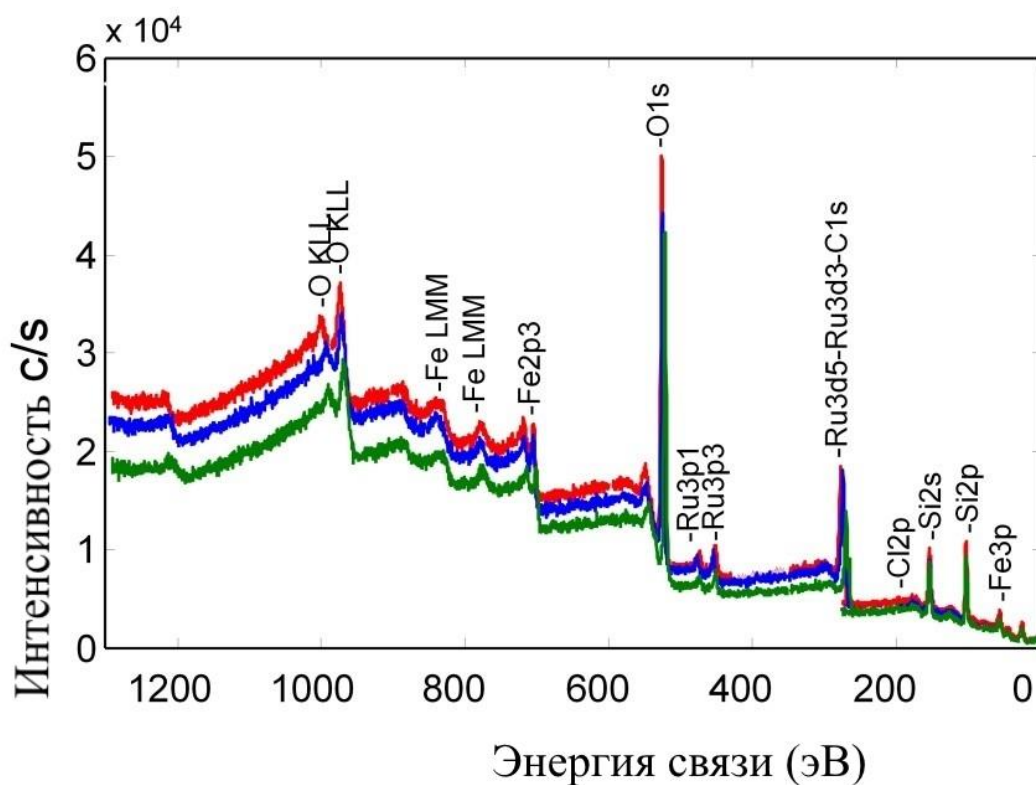


Рисунок 61 – Обзорные фотоэлектронные спектры 5 %  $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$

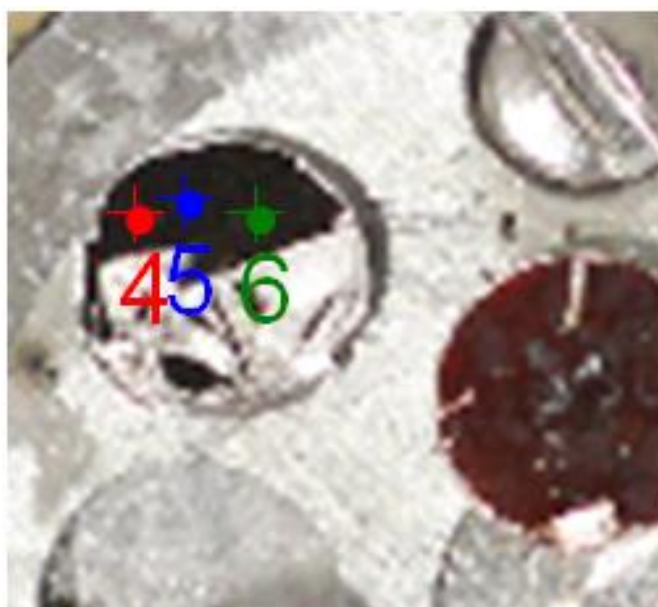


Рисунок 62 – Позиции съёмки спектров образца 5 %  $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  [54]



На основании полученных данных был рассчитаны массовые концентрации элементов на поверхности, что позволило сравнить эти данные с данными элементного анализа (РФА), полученными посредством рентгеновского аналитического спектрометра Zeiss Jena VRA-30.

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 Ru-содержащие наночастицы концентрируются на поверхности образца. Такое поведение, очевидно, связано, с перекрытием пор носителя и, как следствие, ограничением доступа к внутреннему объёму  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  (таблица 28).

Таблица 28– Характеристики катализаторов Ru- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$

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

Для установления химической природы Si-, Fe- и Ru-содержащих фаз были зарегистрированы фотоэлектронные спектры высокого разрешения подуровней Si 2p (рисунок 63), 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- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  представлены на рисунке 64. Параметры моделей Fe 2p и Ru 3d образца 5 % Ru- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  представлены в таблицах 29 и 30 [54].

Энергия связи подуровня Si 2p составляет 103,1 эВ, что соответствует состоянию кремния в SiO<sub>2</sub> [305-307]. Анализ моделей подуровня Fe 2p показал, что для всех катализаторов состояние железа описывается компонентами Fe 2p<sub>3/2</sub> 710,05 эВ и Fe 2p<sub>3/2</sub> 711,40 эВ. Состояние 710,05 эВ может быть отнесено к FeO [308-310], в то время как состояние 711,40 эВ типично для Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [310-314].

Таблица 29 – Параметры деконволюции спектра высокого разрешения подуровня Fe 2p (рисунок 64а)

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

Математическое моделирование спектра высокого разрешения подуровней Ru 3d для образца 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> показывает два типа состояний рутения с энергиями связи Ru 3d<sub>5/2</sub> 280,45 и 281,30 эВ (рисунок 64). Полученные энергии связи могут быть отнесены к Ru<sup>0</sup> (280,45 эВ) [316, 317] и к Ru<sup>4+</sup> (281,30 эВ), который соответствует RuO<sub>2</sub> [317-319]. В соответствии с полученными моделями соотношение рутения в фазах Ru<sup>0</sup>:RuO<sub>2</sub> составляет 1:1 (таблица 30) [54].

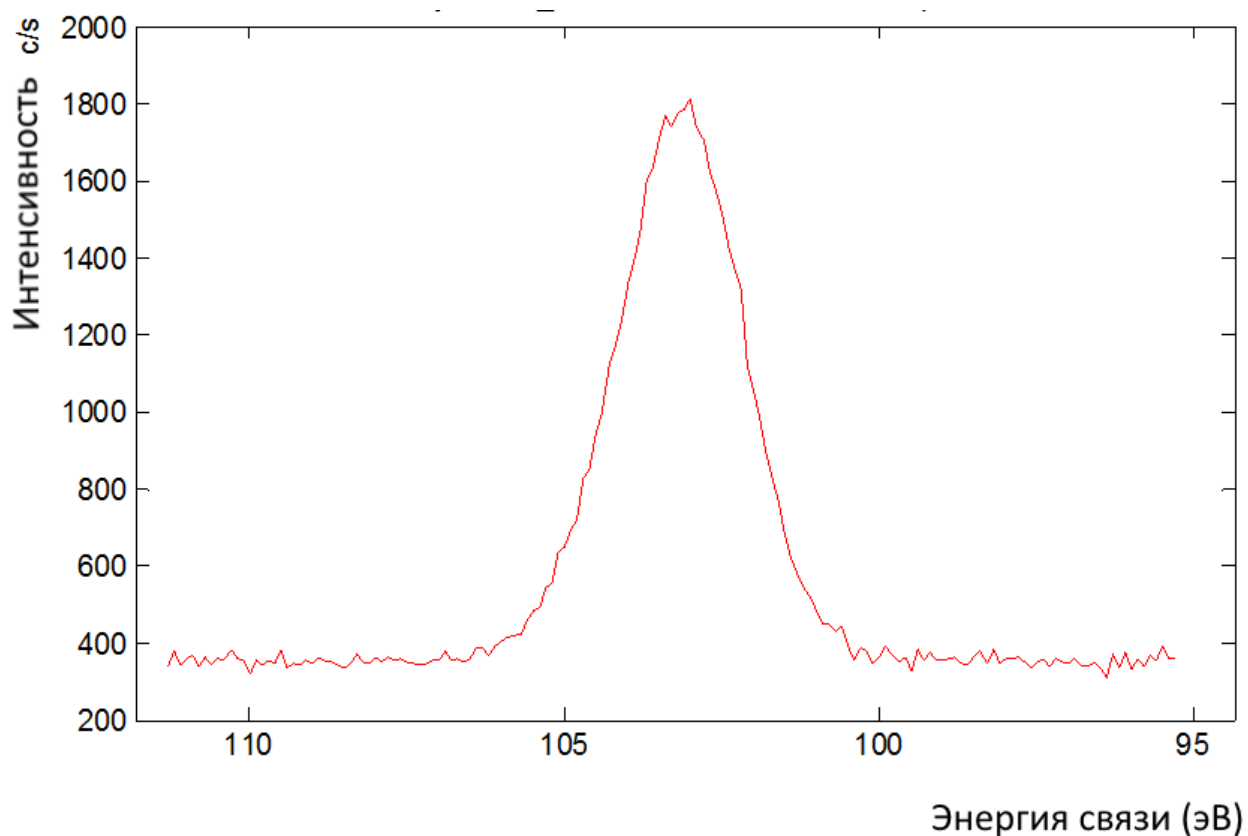


Рисунок 63 – Спектр высокого разрешения подуровня Si 2p  
для образца 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>

Таблица 30 – Параметры деконволюции спектра высокого разрешения  
подуровня Ru 3d и C 1s (рисунок 64b)

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

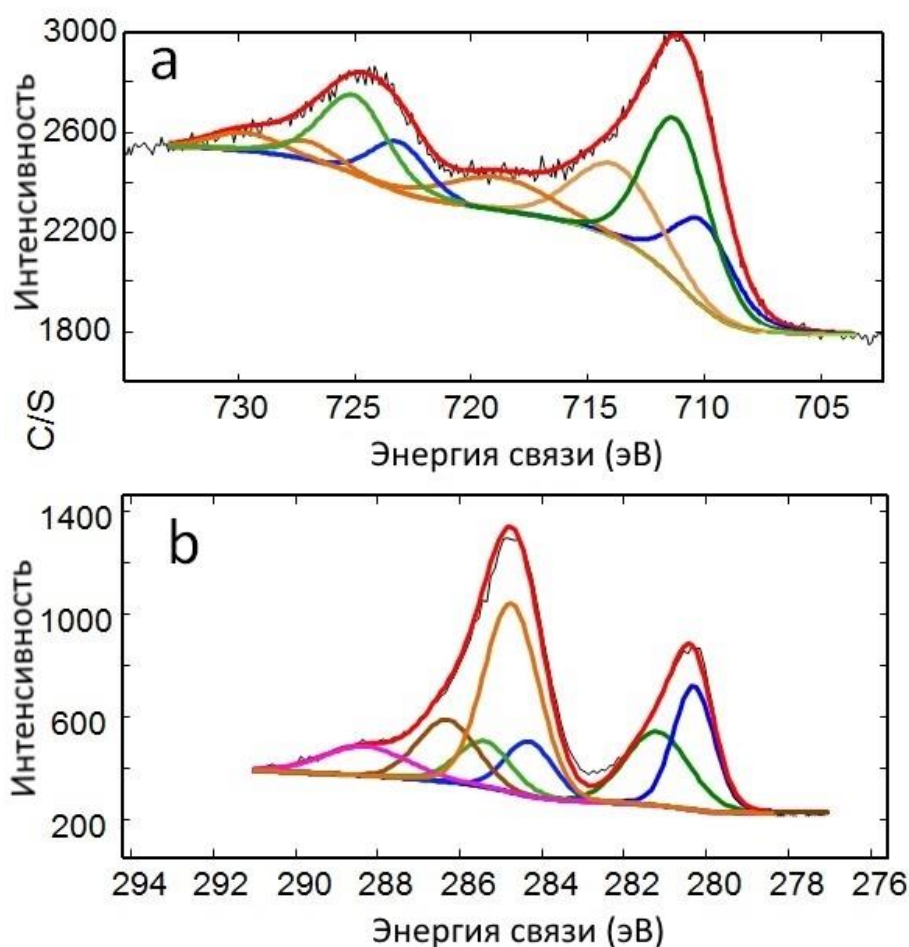


Рисунок 64 – Спектры высокого разрешения подуровней Fe 2p (a) и Ru 3d+C 1s (b) для образца 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> (Черная кривая – экспериментальный спектр; красная кривая – синтетический спектр модели; а) синий дублет – Fe 2p<sub>3/2</sub> и Fe 2p<sub>1/2</sub> состояния Fe<sup>2+</sup>, зелёный дублет – Fe 2p<sub>3/2</sub> и Fe 2p<sub>1/2</sub> состояния Fe<sup>3+</sup>, оранжевые – сателлиты электронной встряски состояний Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>; б) синий дублет – Ru 3d<sub>5/2</sub> и Ru 3d<sub>3/2</sub> состояния Ru<sup>0</sup>, зелёный дублет – Ru 3d<sub>5/2</sub> и Ru 3d<sub>3/2</sub> состояния RuO<sub>2</sub>; оранжевый, коричневый и малиновый – C 1s в состояниях C алкана, C-OH [54], >C=O)

Также методом РФЭС был исследован образец полимерного магнитного катализатора 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СПС MN270. Полученные в результате исследования модель обзорного спектра, фотоэлектронный спектр и модель подуровней Ru 3d и C 1s представлены, соответственно, на рисунке 65 и 66.

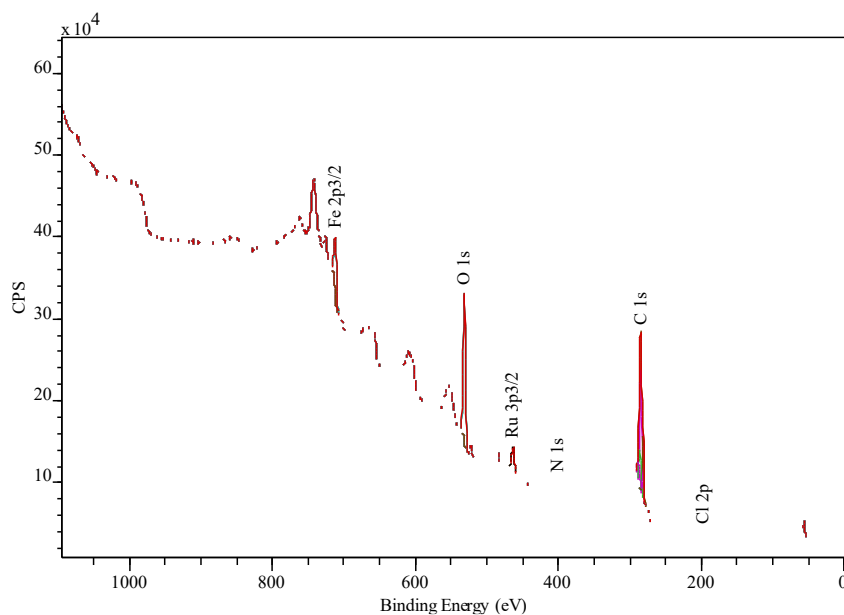


Рисунок 65 – Модель обзорного спектра (составлена, поскольку полосы C 1s и Ru 3d накладываются) для образца 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СПС MN270

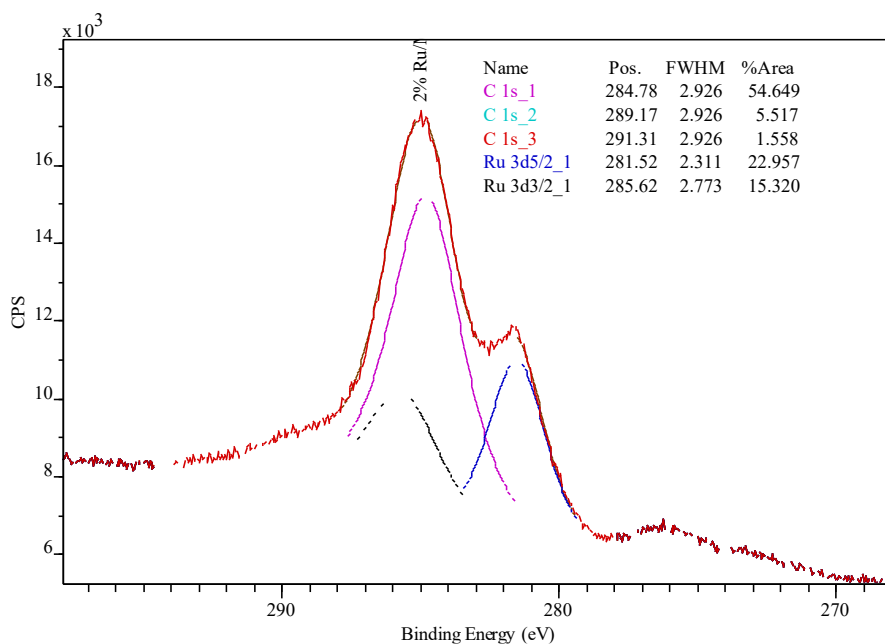


Рисунок 66 – Фотоэлектронный спектр и модель подуровней Ru 3d и C 1s (компонента C 1s<sub>1</sub> – полимер, ароматические кольца; компонента C 1s<sub>2</sub> – карбоксильные группы; компонента C 1s<sub>3</sub> – пик электронного встряхивания с  $\pi$ -связывающей на  $\pi$ -разрыхляющую орбиталь; компонента Ru 3d<sub>5/2</sub> – поверхностные гидратированные формы оксида рутения (IV) [129] или катион)

На основе полученных данных, был определён состав поверхности катализатора 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СПС MN270 (таблица 31).

Таблица 31 – Состав поверхности катализатора 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СПС MN270 после разделения вкладов C 1s и Ru 3d

Элемент	%ат.	%мас.
C 1s	66,8	45,5
O 1s	25,8	23,5
N 1s	0,2	0,2
Cl 2p	0,4	0,8
Ru 3p <sub>3/2</sub>	3,3	18,9
Fe 2p <sub>3/2</sub>	3,5	11,1

По результатам моделирования 3p подуровня рутения было установлено, что рутений на поверхности находится в основном в форме каталитически активного диоксида (Ru(IV)) с разной степенью гидратированности [206].

#### 3.4.2 Результаты исследований методом порошковой рентгеновской дифракции (XRD)

Порошковая рентгеновская дифракция проводилась на дифрактометре Empyrean от PANalytical с вертикально расположенным q-q гониометром высокого разрешения для исследования структуры катализаторов [54]. Дифрактограмма образца Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>, представленная на рисунке 67а, содержит широкий пик в области 22° 2θ, характерный для аморфного кремнезема, а также набор четких пиков дифракции, интенсивность и расположение которых типичны для магнетита (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) или маггемита (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [54, 320, 321].

Пики дифрактограммы были проанализированы и проиндексированы с использованием базы данных ICDD в сравнении со стандартами магнетита [322]. Анализ дифрактограммы показал формирование в образце кубической структуры шпинели, о чём говорит наличие характерного для такой фазы наиболее сильного отражения, идущего от плоскости (311) [323]. Пики под углами  $30,1^\circ$ ,  $35,4^\circ$ ,  $43,0^\circ$ ,  $53,6^\circ$ ,  $57,1^\circ$  и  $62,3^\circ$  относятся к кристаллическим плоскостям (220), (311), (400), (422), (511) и (440), соответственно, что также свойственно для кубической элементарной ячейки структуры шпинели [324].

Размер кристаллитов магнетита рассчитывали с применением формулы Дебая-Шеррера [325]:

$$D = k\lambda/\beta\cos\theta,$$

где  $D$  – средний размер кристаллита;  $k$  – функция формы, для которой используется значение 0,9;  $\lambda$  – длина волны излучения;  $\beta$  – полная ширина пика на полувысоте в радианах по шкале  $2\theta$ ;  $\theta$  – брэгговский угол.

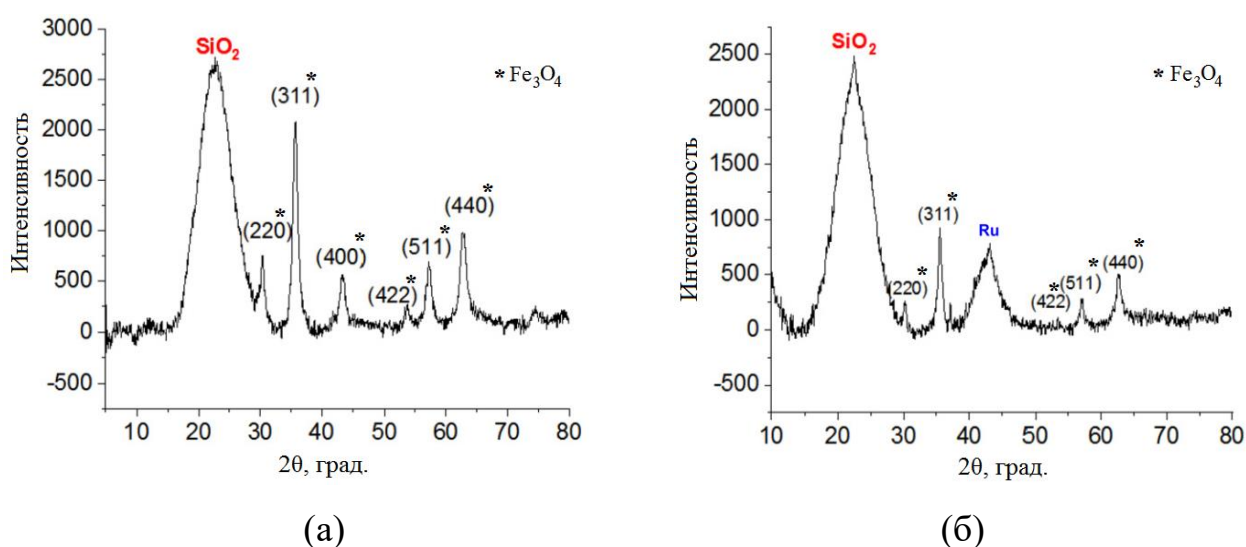


Рисунок 67 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для (а)  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  и катализатора 5 %  $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  (б) [54]

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 [326], образуя более крупные монокристаллы. Данные дифракции рентгеновских лучей подтвердили предполагаемый фазовый состав катализатора: аморфный диоксид кремния, наночастицы рутения и кристаллические частицы оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . На рисунке 67б приведена дифрактограмма образца катализатора 5 % Ru- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$ , содержащая отражения, характерные для магнетита. Однако отражение плоскости (400) маскируется широким сигналом под углом  $\sim 43$  градуса, который можно отнести к малым наночастицам  $\text{Ru}^0$  (около 2 нм). Рефлексы  $\text{RuO}_2$  отсутствуют, что указывает на аморфность  $\text{RuO}_2$  и, вероятно, на то, что он находится на поверхности наночастиц Ru [54].

Также методом порошковой рентгеновской дифракции была подтверждена магнетитовая природа магнитных частиц, входящих в состав композита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СПС MN270 (рисунок 68).

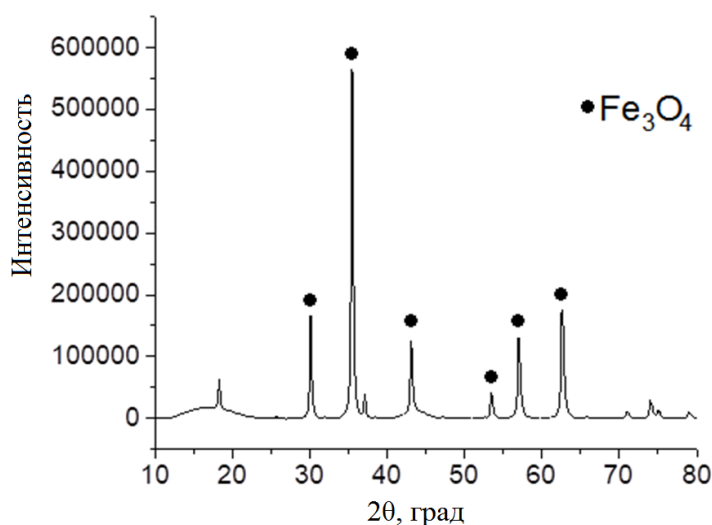


Рисунок 68 – Дифрактограмма для образца  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СПС MN270



Дифрактограмма образца, представленная на рисунке, содержит набор чётких брэгговских отражений, интенсивность и положение которых типичны для магнетита.

### 3.4.3 Результаты исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

Метод ПЭМ 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 Oxford Instruments INCA EDS [54].

На рисунке 69 показаны ПЭМ изображения образцов катализаторов 1 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>, 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> и 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>. 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. Таким образом, показано, что размер наночастиц практически не зависит от содержания рутения. Также, согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, размер наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> составил (3,3±0,5) нм.

Близкие значения размеров Ru-содержащих наночастиц может быть объяснено как эффектом «клетки», т.е. формированием наночастицы в границах поры, так и возможным наличием в кремнеземе остаточных ПАВ (см. данные РФЭС), дополнительно стабилизирующих наночастицы, размеры которых значительно меньше размеров пор. Сравнение содержания Ru, полученного методами РФЭС (поверхностный метод) и элементного анализа (объёмный метод), показывает, что при загрузке Ru 1 мас.% обогащения

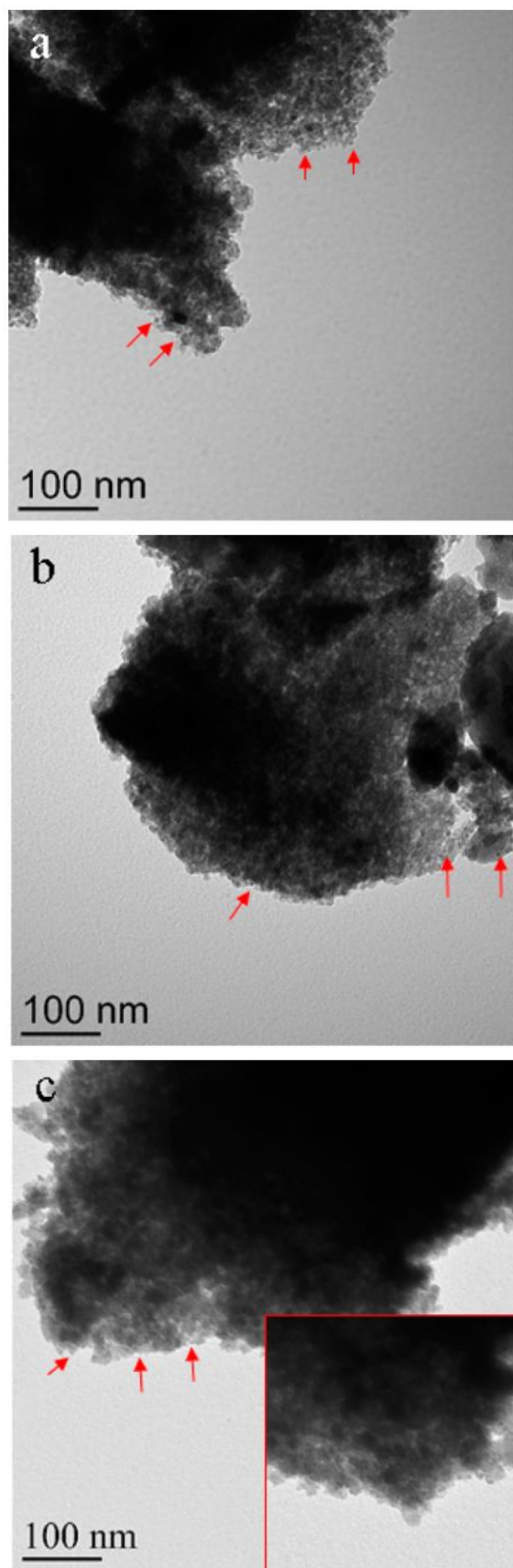


Рисунок 69 – ПЭМ изображение образцов 1 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> (a), 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> (b), 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> (c)

поверхности Ru не происходит, однако при более высоких нагрузках рутения это явление чётко прослеживается (таблица 28). Такое обогащение поверхности может быть полезным для катализа, поскольку наночастицы Ru становятся более доступными для реагентов.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами элементного картирования, полученными с помощью метода сканирующей ПЭМ (STEM) в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDS) (рисунок 70).

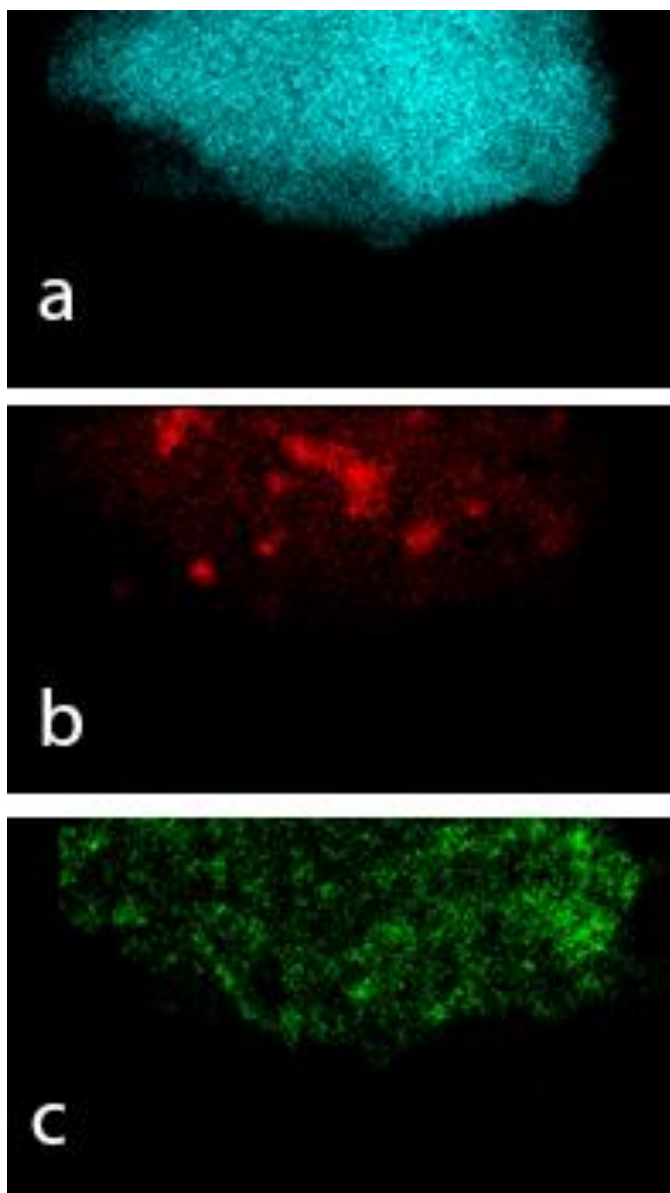


Рисунок 70 – STEM EDS изображения Si (a), Fe (b) и Ru (c) для 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>

Энергодисперсионные рентгеновские спектры получали при ускоряющем напряжении 300 кВ на просвечивающем электронном микроскопе JEOL 3200FS, оснащенном системой INCA EDS Oxford Instruments. На рисунке 70 показаны результаты элементного картирования поверхности частицы катализатора 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> для Si, Fe и Ru, полученные с помощью STEM EDS. Как видно из рисунка, железо и рутений достаточно равномерно распределены по поверхности частицы диоксида кремния, хотя для железа наблюдаются локальные участки с повышенным содержанием металла. Также стоит отметить, что рутений сильнее проявляется на самых тонких краях частицы SiO<sub>2</sub>, в связи с чем, его сигнал распространяется дальше условных границ частицы (если судить по сигналу Si).

Методом ПЭМ был также охарактеризован полимерный магнитный катализатор. Ранее было показано, что существенное влияние на удельную площадь поверхности 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СПС MN270 оказывает введение в матрицу СПС наночастиц магнетита и наночастиц, содержащих рутений (таблица 27). Предположение, что формирование наночастиц происходит в основном на поверхности полимера и в устьях пор, что приводит закупорке последних и, как следствие, уменьшению удельной площади поверхности, было подтверждено результатами ПЭМ (рисунки 71 и 72). Показано, что формирование частиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Ru-содержащих наночастиц действительно происходит в основном на поверхности, в устьях пор полимерной матрицы СПС. При этом размер частиц магнетита составляет  $40 \pm 5$  нм, а размер Ru-содержащих НЧ –  $2,0 \pm 0,5$  нм. Следует отметить тот факт, что средний размер наночастиц магнетита в случае полимерного катализатора оказался гораздо больше, чем для катализатора на основе мезопористого диоксида кремния. Вероятнее всего, это связано с отличием в методиках синтеза наночастиц магнетита, в частности, из-за разной природы используемого прекурсора. Вместе с тем, данный факт не сказался на магнитных свойствах полимерного композита, как будет показано далее.

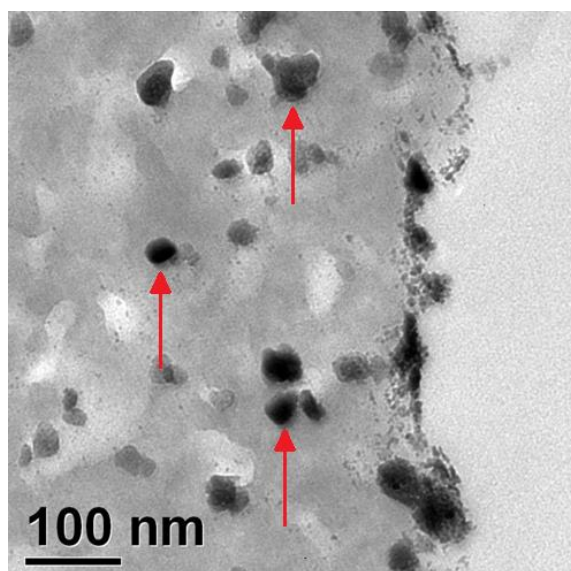


Рисунок 71 – Наночастицы магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -СПС MN270)

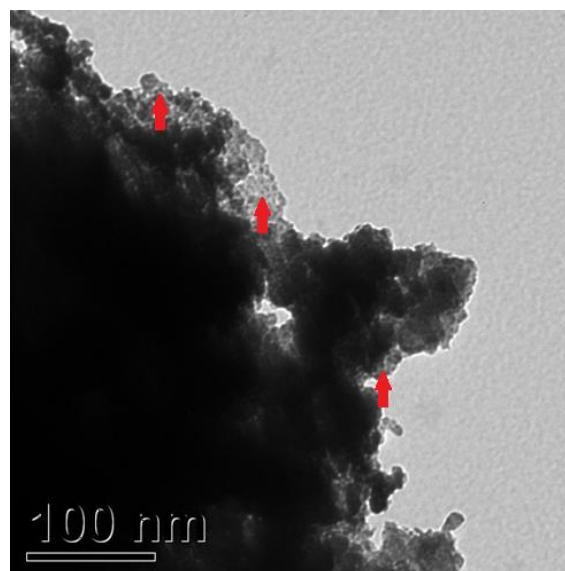


Рисунок 72 – Ru-содержащие наночастицы (3 %  $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4$ -СПС MN270)

#### 3.4.4 Результаты исследований магнитных свойств катализаторов

Исследование магнитных свойств катализатора 5 %  $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  проводилось на SQUID-магнитометре Quantum Design MPMS XL (Quantum Design, USA). 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 ( $T_b$ ) [54].

Кривые намагничивания при температуре 5 К демонстрируют явление гистерезиса (рисунок 73а), в то время как при температуре 300 К не

наблюдалось остаточной намагниченности (коэрцитивности) (рисунок 73b), что характерно для суперпарамагнетиков [54].

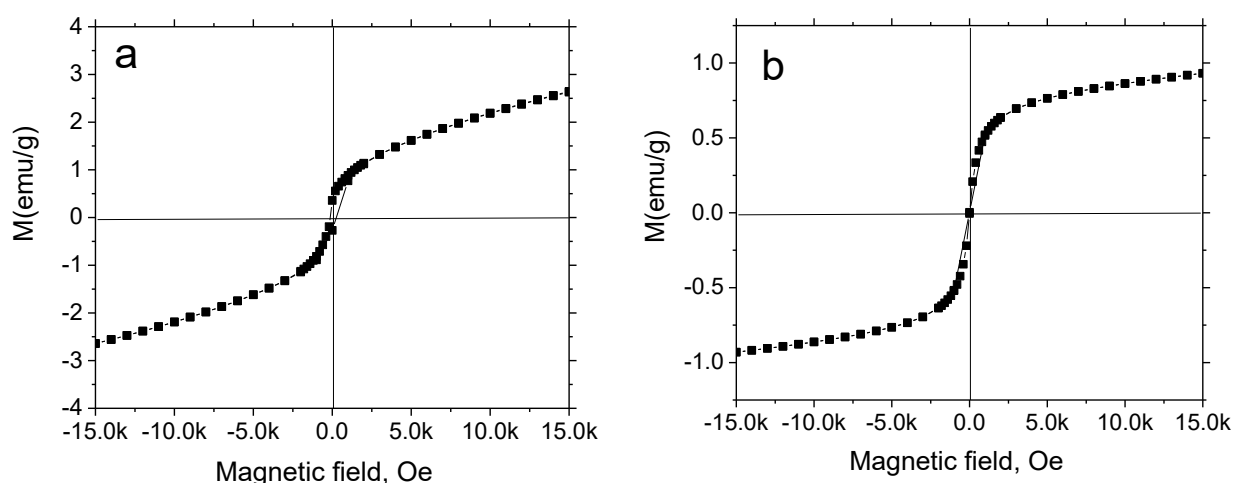
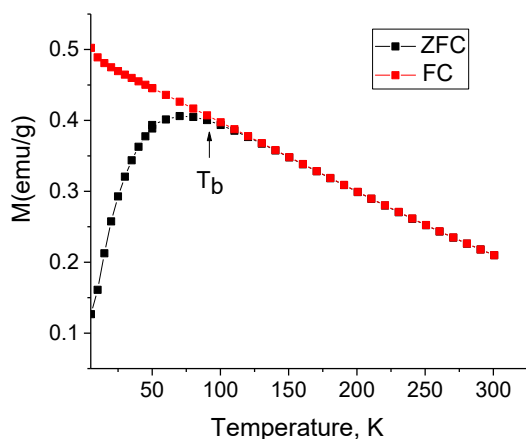


Рисунок 73 – Кривые намагничивания 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> при 5 К (a) и 300 К (b)

Посредством ZFC/FC-кривых намагниченности (рисунок 74a) была определена температура блокировки ( $T_b$ ) – точка, в которой обе кривые сливаются в одну. Для всех исследуемых образцов температура блокировки имела значение около 100 К, что также характерно для суперпарамагнитных наночастиц оксида железа. Достаточно низкое значение намагниченности насыщения (порядка 0,8 эме/г) является следствием небольшого размера наночастиц магнетита. Тем не менее, их большое количество делает возможным отделение магнитного катализатора от реакционной среды посредством внешнего магнитного поля (рисунок 74б) [54].

Измерение магнитных характеристик катализатора 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СПС MN270 было проведено в открытой магнитной цепи методом вибрационного магнитометра. В основу измерительной схемы вибромагнитометра положен индукционно-непрерывный метод, который основан на измерении ЭДС индукции, возникающей в системе специальных измерительных катушек при изменении магнитного потока, создаваемого образцом. Изменение

магнитного потока достигается путем вибрации образца относительно измерительных катушек [200].



а



б

Рисунок 74 – ZFC-FC кривые намагниченности катализатора 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> в магнитном поле напряжённостью 50 кЭ (а) и [54] отделение катализатора отделения от реакционной смеси внешним магнитным полем (б)

Для измерения магнитных характеристик и кривых намагничивания образца катализатора была использована установка VIBRACH, созданная на кафедре физики конденсированного состояния ТвГУ на основе вибрационного магнитометра. Измерения намагниченности исследуемого образца на вибрационном магнитометре проводили путем сравнения с намагниченностью эталонного образца. В данной работе использовался эталон из отожденного никеля массой  $100 \pm 1$  мг, для которого магнитный момент единицы массы известен с достаточной точностью –  $55,3 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$  в поле 10 кЭ при комнатной температуре.

Максимальная погрешность измерения магнитного момента единицы массы определяется как  $\delta_M = \delta_{CO} + \delta_{ИУ}$ , где  $\delta_{CO}$  – погрешность аттестации эталонного образца, а  $\delta_{ИУ}$  – погрешность измерительного устройства. В связи с отсутствием аттестованных стандартных образцов магнитного момента,

погрешность измерения оценивается по отношению к эталонному образцу и не превышает 1,5 %. Точность измерения перемангничивающего поля определяется в основном параметрами преобразователя Холла и не превышает 2,5 %.

Источником постоянного магнитного поля являлся электромагнит с максимальной величиной поля  $\pm 26$  кЭ в рабочем зазоре 30 мм, питание электромагнита позволяло плавно регулировать величину поля. С помощью данной установки возможно определение величины удельной намагниченности образцов, измерение полных и частных петель гистерезиса, кривых возврата и кривых намагничивания под произвольными углами к направлению оси легкого намагничивания образцов.

Установка позволяла измерять величину удельной намагниченности, полные и частные петли гистерезиса, кривые возврата и кривые намагничивания образцов. Температурная приставка к вибрационному магнитометру позволяла осуществлять магнитные измерения при температурах от  $-190^{\circ}\text{C}$  до  $500^{\circ}\text{C}$ . Шток вибрационного магнитометра, к которому крепились исследуемые образцы, представлял собой кварцевую трубку диаметром 4,9 мм. Масса образца составляла  $60 \pm 20$  мг. Регистрация результатов измерения на установке происходила автоматически с помощью специального программного обеспечения, позволяющего проводить измерения зависимостей удельной намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля при различных постоянных температурах и от температуры во внешнем постоянном магнитном поле [200].

Результаты исследования (кривые намагничивания) представлены на рисунке 75. Было показано, что экспериментальные образцы имеют высокую намагниченность насыщения ( $4,0 \pm 0,5$  эме/г). Это значение существенно выше значения, полученного для 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> (0,8 эме/г). На кривых намагничивания не наблюдается остаточной намагниченности и коэрцитивной силы, что демонстрирует суперпарамагнитное поведение, характерное для магнетита. Высокое значение намагниченности насыщения



позволяет проводить быстрое магнитное разделение частиц 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СПС MN270 (рисунок 76).

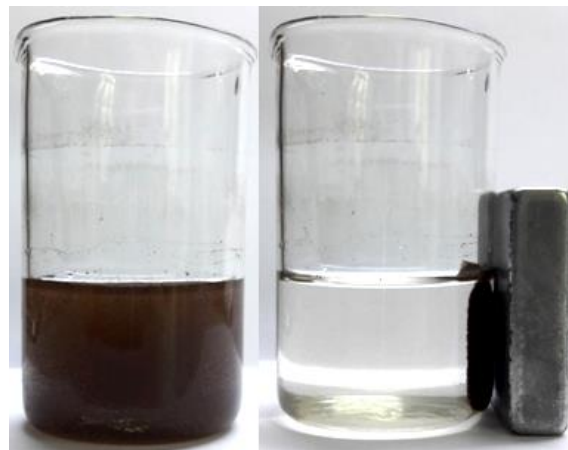
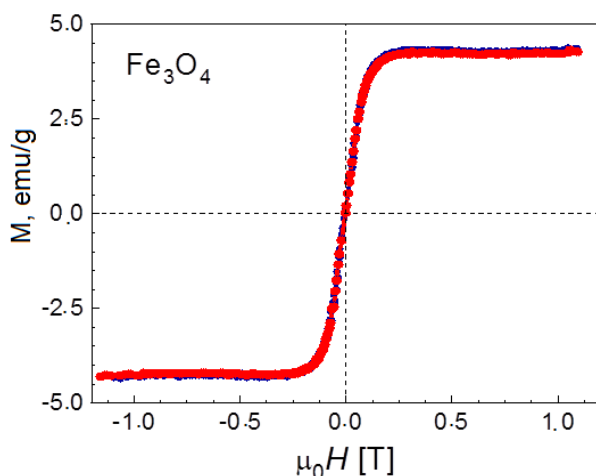


Рисунок 74 – Вид кривых намагничивания для катализатора 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СПС MN270

Рисунок 74 – 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СПС MN270 до (слева) и после (справа) магнитной сепарации

### 3.4.5 Результаты исследований магнитноотделяемых катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота

Магнитноотделяемые катализаторы на основе мезопористого диоксида кремния были исследованы посредством анализатора ASAP 2020 от Micromeritics (USA). Образцы предварительно дегазировались в вакууме при температуре 100 °C.

Результаты исследования показали, что изотермы адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> принадлежат к IV типу, характерному для мезопористых материалов. Удельная поверхность образца оценивалась по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и составила 304 м<sup>2</sup>/г, что, примерно, на 34 % меньше, чем для исходного SiO<sub>2</sub> (458 м<sup>2</sup>/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 (BJH). 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.

Распределение пор по размерам для  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  остается почти неизменным по сравнению с исходным  $\text{SiO}_2$ , что свидетельствует о том, что наночастицы оксида железа перекрывают только мелкие мезопоры (таблица 3.17).

Таблица 32 – Площадь поверхности (по БЭТ) и объем пор катализаторов Ru- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  и исходного  $\text{SiO}_2$

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

Анализ изотерм адсорбции-десорбции  $\text{N}_2$  и кривых распределения пор по размерам для Ru-содержащих композитов состава Ru- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  показал, что их вид и форма сходны с таковыми для исходных магнитных подложек ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ ) (рисунок 75). Незначительное изменение формы кривой распределения размеров пор для Ru- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  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-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> и 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> составили 291 и 280 м<sup>2</sup>/г, соответственно, что является допустимым для мезопористых каталитических материалов [54].

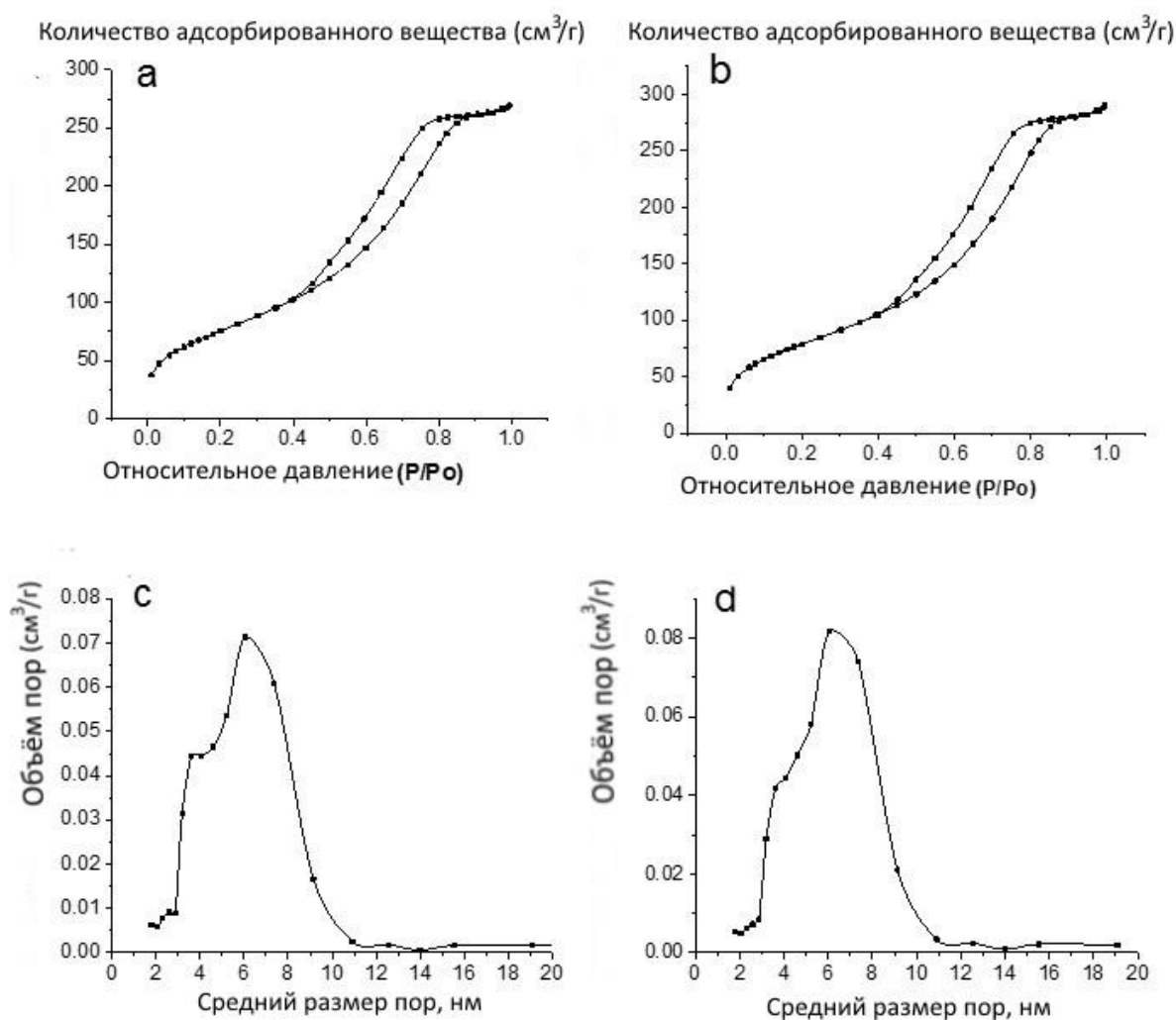


Рисунок 75 – Изотермы адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> (a), (b); распределение пор по размерам (c, d) 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> (a, c) и 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> (b, d)

Определение удельной поверхности и пористости полимерного магнитного катализатора [54] 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СПС MN270 осуществлялось с

помощью анализатора BECMAN COULTER™ SA 3100™ (COULTER CORPORATION, Miami, Florida, USA). Навеска стандартизованного образца (0,1 – 3,0 г) помещалась в кварцевую, предварительно взвешенную, кювету, которая устанавливалась в прибор подготовки SA-PREP™. Сушка проводилась в токе азота особой чистоты (99,999%, ГОСТ 9293-74). Образцы катализаторов и исходного СПС, используемых в работе, высушивались при температуре 120 °С в течение 60 минут.

Результаты исследования представлены в таблице 33.

Таблица 33 – Площадь поверхности и объём пор исходного полимера, магнитного носителя и катализатора 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СПС MN270

№	Образец	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	S <sub>L</sub> , м <sup>2</sup> /г	t-график	
				S <sub>t</sub> , м <sup>2</sup> /г	V, см <sup>3</sup> /г
1	СПС MN270_исходный	1236	1380	347 <sup>1</sup> ; 925 <sup>2</sup> ; 1272 <sup>3</sup>	0,41
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MN270	784	876	203 <sup>1</sup> ; 581 <sup>2</sup> ; 784 <sup>3</sup>	0,26
3	3 % Ru-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MN270	711	804	175 <sup>1</sup> ; 557 <sup>2</sup> ; 732 <sup>3</sup>	0,25

<sup>1)</sup> – удельная площадь поверхность по расчету модели t-график; <sup>2)</sup> – удельная площадь поверхности микропор; <sup>3)</sup> – общая удельная площадь поверхности; S<sub>L</sub> - удельная площадь поверхности (модель Ленгмюра); S<sub>БЭТ</sub> – удельная площадь поверхности (модель БЭТ); S<sub>t</sub> – удельная площадь поверхности (t-график); V – объём микропор.

В ходе исследований методика синтеза магнитного полимерного катализатора была оптимизирована. В частности, температурные режимы, скорость нагрева печи, содержание количество железосодержащего прекурсора, времени выдержки исходного СПС в растворах хлорида железа и т.д. В результате удалось синтезировать катализаторы с выраженными магнитными свойствами (см. п. 3.4.4) и хорошими пористыми характеристиками. Например, если сравнивать данные таблицы 33 с первоначальными результатами (таблица 27), то можно заметить, что удельная площадь поверхности новых образцов почти в два раза больше и для композита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СПС MN270, и для катализатора 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MN270. В целом же, для катализаторов, синтезированных по оптимизированной

методике, также характерным является резкое уменьшение площади поверхности и объёма пор после формирования в матрице полимера наночастиц магнетита (приблизительно, в полтора раза) и незначительное уменьшение этих параметров после введения в состав, уже магнитного композита, наночастиц рутения. По результатам элементного анализа (таблица 34) массовое процентное содержание железа в таких образцах составляет 19,6 %, рутения – 2,6 %, что является близким к расчётному количеству.

На рисунке 76 представлены полученные изотермы адсорбции-десорбции  $N_2$  и диаграммы распределения пор по размерам.

Таблица 34 – Результаты элементного анализа образцов магнитного носителя и катализатора 3 % Ru- $Fe_3O_4$ -СПС MN270

Образец:	Содержание, %	
	Fe	Ru
$Fe_3O_4$ -СПС MN270	19,6/19,6 (19,6)	-
3 % Ru- $Fe_3O_4$ -СПС MN270	19,8/19,4 (19,6)	2,7/2,5 (2,6)

Анализ изотерм адсорбции-десорбции азота, представленных на рисунке 75, показывает, что все исследуемые образцы имеют микромезопористый характер, который, если также судить по диаграммам распределения пор по размерам, практически не меняется после формирования в матрице полимера магнитных и Ru-содержащих наночастиц. Однако данные таблицы 33 показывают, что происходит значительное уменьшение удельной площади поверхности и объёма микропор, что также отображается на вертикальном участке адсорбционных кривых, характерном для микропористых образцов. Эти результаты позволяют предположить, что формирующиеся наночастицы магнетита и активной фазы блокируют

значительное количество микропор, в меньшей степени затрагивая мезо- и макропоры.

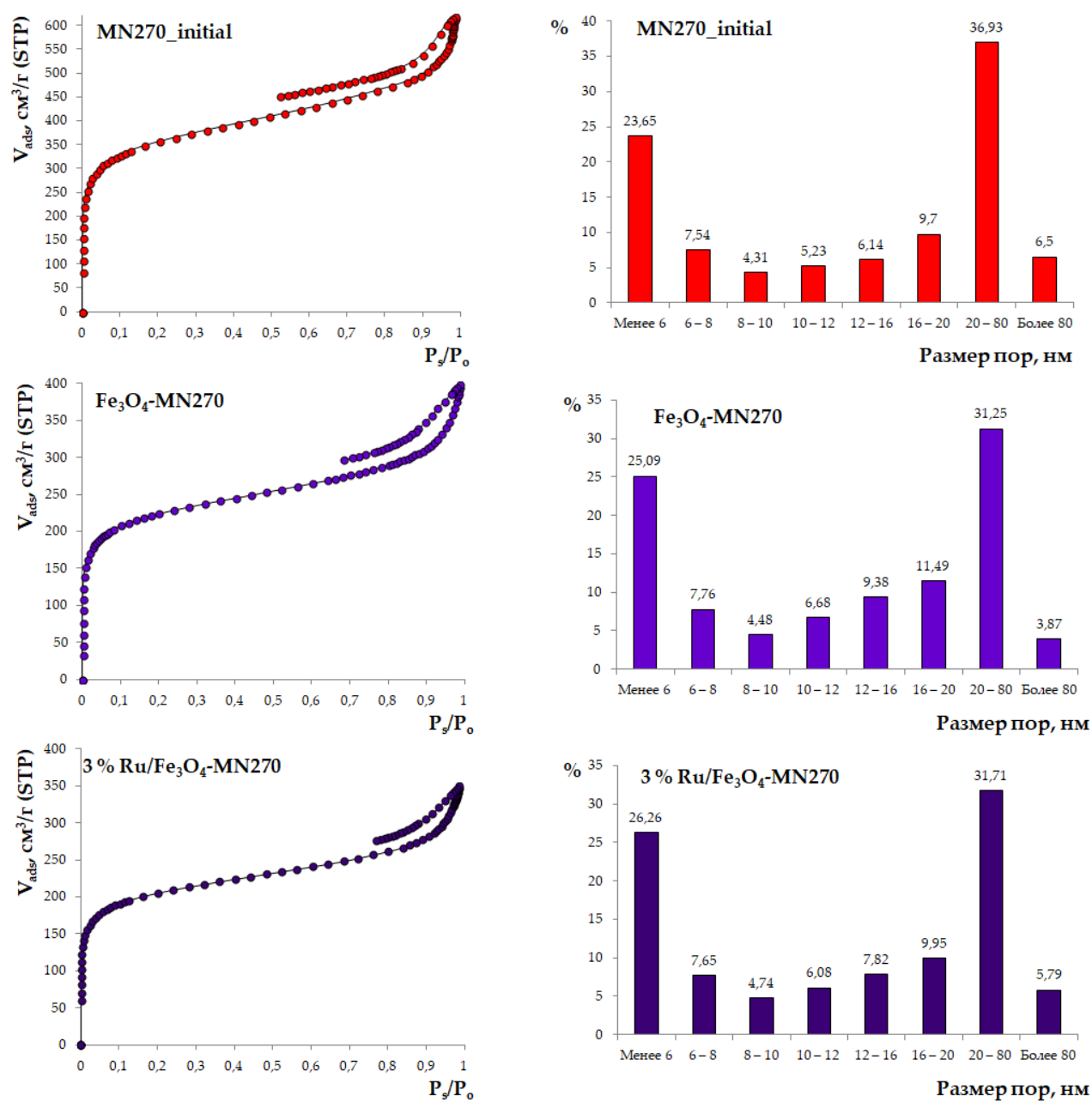


Рисунок 76 – Изотермы адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> и распределение пор по размерам СПС, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СПС MN270 и 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СПС MN270

### 3.5 Исследование процесса гидрогенолиза целлюлозы с использованием Ru-содержащих магнитноотделяемых катализаторов

#### 3.5.1 Материалы и оборудование

##### 3.5.1.1 Материалы

В исследовании процесса гидрогенолиза целлюлозы с использованием магнитноотделяемых катализаторов использовались следующие материалы [54]:

- микрокристаллическая целлюлоза  $((C_6H_{10}O_5)_n$ , степень кристалличности 75—80 %, ООО «ХимМедСервис», Россия) с размером частиц менее 45 мкм [54];
- вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72);
- водород газообразный чистый (ГОСТ Р 51673-2000, 99,8 %).

Фильтры бумажные для отделения катализатора и остатков субстрата от реакционной массы (сорт 392 «красная лента»).

##### 3.5.1.2 Оборудование

Эксперименты проводились в стальном реакторе высокого давления (Parr Instrument, США) объемом 50 см<sup>3</sup>, оборудованном контроллером PARR 4843 и пропеллерной мешалкой (рисунок 48). Реактор состоял из металлической колбы объемом 50 см<sup>3</sup> для проведения реакции, электрообогревателя, вентиля для подвода водорода, вентиля для сброса водорода, термопары и мешалки. Подвод водорода в реактор осуществлялся по стальной магистрали [54].

Анализ жидкой фазы катализата проводился с помощью ВЭЖХ (UltiMate 3000, Dionex, США). Для разделения использовалась колонка Reprogel – H (500×10 мм, число теоретических тарелок 160 000). В качестве

элюента использовался раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (9 ммоль/л) с расходом 0,5 мл/мин и давлением 6,5 МПа. Для обработки хроматографических данных использовали программное обеспечение МультиХром™ (версия 1.52, ООО Амперсенд, Россия).

Весы лабораторные, аналитические Adventurer (OHAUS Corp., Китай). Точность 0,0001 г.

Стеклянная лабораторная посуда: пипетки на 1, 5, 10 см<sup>3</sup>, колбы мерные объёмом 50 и 100 см<sup>3</sup>, стаканы химические объёмом 50, 100, 250 см<sup>3</sup>, воронки для фильтрования.

### 3.5.2 Методика гидрогенолиза целлюлозы с использованием Ru-содержащих магнитноотделяемых катализаторов

В типичном эксперименте в реактор загружались навеска микрокристаллической целлюлозы, навеска магнитного катализатора и дистиллированная вода. 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. Последующее увеличение давления за счет давления паров воды не учитывалось.

После достижения рабочей температуры обороты мешалки повышались до 600 об./мин для перевода реакции в кинетическую область. Этот момент служил началом отсчёта времени эксперимента. После завершения опыта катализатор отделялся от реакционной массы с помощью неодимового магнита или (в некоторых экспериментах) на бумажном фильтре.

Для расчетов конверсии и селективности полисахаридов использовалось понятие эквивалента целлюлозы (фрагмент  $-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5-$ ). Конверсия целлюлозы рассчитывалась как отношение числа атомов углерода



в эквиваленте субстрата, вступившем в реакцию с образованием растворимых продуктов, к числу атомов углерода в исходном субстрате по формуле:

$$X = (n_{\text{Cп0}} - n_{\text{Cп}}) / n_{\text{Cп0}} \times 100 \%,$$

где  $n_{\text{Cп0}}$  – количество моль углерода в исходном субстрате (полисахариде);  $n_{\text{Cп}}$  – количество моль углерода в субстрате, не вступившем в реакцию (остатке полисахарида). Значение  $n_{\text{Cп0}}$  и  $n_{\text{Cп}}$  определяли как соотношение: [масса полисахарида/молекулярная масса соответствующего фрагмента]×6. Массой двух концевых атомов водорода в полимерной цепочке целлюлозы 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) рассчитывалась по формуле:

$$S_y^x = n_{\text{Cпр}} / (n_{\text{Cп0}} - n_{\text{Cп}}) \times 100 \%,$$

где  $n_{\text{Cпр}}$  – количество моль углерода в продукте реакции.

Выход продуктов рассчитывается по формуле:

$$\eta = n_{\text{Cпр}} / n_{\text{Cп0}} \times 100 \% [54].$$

Число активности (производительность) катализатора рассчитывалось как отношение массы продукта к массе катализатора в час и как отношение массы продукта к массе Ru в час [224]:

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

$$A_k^{\text{Ru}} = \left[ \frac{m_{\text{прод}}}{m_{\text{Ru}} \cdot \text{ч}} \right], \text{ч}^{-1}.$$

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

Систематические ошибки оценивались по инструментальным погрешностям используемого оборудования.

Итоговая ошибка одного эксперимента может быть определена значениями, не превышающими 5 % [54].

### 3.5.3 Результаты исследования влияния условий реакции гидрогенолиза целлюлозы на конверсию, селективность и выход основных продуктов

В ходе экспериментов было изучено влияние условий реакции на конверсию целлюлозы и определены их оптимальные значения, соответствующие максимальному выходу целевых продуктов реакции: этиленгликоля (ЭГ) и пропиленгликоля (ПГ). Так, было изучено:

- влияние температуры;
- влияние парциального давления водорода;
- влияние времени реакции;
- влияние процентного содержания рутения в катализаторе;
- влияние соотношения количеств субстрата и катализатора;
- каталитическая активность наночастиц магнетита в составе катализатора;

- влияние сокатализатора гидролиза ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) на выход целевых продуктов;
- стабильность катализатора в гидротермальных условиях реакции.

Гидрогенолиз целлюлозы включает в себя два основных этапа: 1) постепенный гидролиз целлюлозы до олигомеров и глюкозы; 2) конверсия глюкозы в полиолы, в том числе, гликоли. Стадия гидролиза включает разрушение гликозидных связей, разъединение составляющих цепей макромолекулы полимера с присоединением молекулы воды по месту разрыва и образование олигосахаридов, которые также подвержены дальнейшей гидролитической деструкции. Согласно литературным данным, 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 данных 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 [54, 78].

### 3.5.3.1 Влияние температуры

Температура является одним из важнейших параметров, очень сильно влияющих на ход химической реакции. В данном случае, когда реакция идёт в водной среде, это становится особенно важным, поскольку, во-первых, вода является одним из веществ, участвующих в реакции (гидролиз целлюлозы), во-вторых, свойства воды, как реакционной, среды сильно меняются с изменением температуры (вязкость, растворимость газов, кислотно-основные свойства и пр.).

Результаты экспериментов с варьированием температуры гидрогенолиза показали, что с увеличением температуры увеличивается

конверсия целлюлозы, и при 240 °С за 60 минут она достигает значения 100 %. В таблице 35 приведены результаты экспериментов.

Таблица 35 – Зависимость конверсии целлюлозы ( $X$ ) и селективности ( $S$ ) по основным продуктам от температуры реакции

$t, ^\circ\text{C}$	$X, \%$	$S_{\text{ПГ}}, \%$	$S_{\text{ЭГ}}, \%$	$S_{\text{Г}}, \%$	$S_{\text{С}}, \%$
205	55,1	4,4	2,9	1,1	3,6
210	61,4	4,6	3,1	1,1	5,4
215	66,2	4,8	3,3	1,3	4,7
220	72,8	5,4	3,4	1,7	4,5
225	76,5	5,9	3,5	1,8	4,5
230	84,0	6,3	4,2	1,8	4,4
235	93,2	8,0	5,7	2,7	4,1
240	100	14,4	10,0	4,1	3,1
245	100	18,0	10,4	4,5	2,3
250	100	20,5	11,1	4,6	1,6
255	100	22,0	12,0	3,7	0,8
260	100	21,5	11,6	3,6	0,7

0,1167 ммоль Ru на 1 г целлюлозы; катализатор 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>; 30 мл H<sub>2</sub>O; P(H<sub>2</sub>) 60 бар; 60 мин; 600 об./мин. ПГ – пропиленгликоль; ЭГ – этиленгликоль; Г – глицерин; С – сорбит.

Наиболее высокая селективность по ЭГ и ПГ наблюдались при температуре 255 °С (12 % и 22 %, соответственно). В температурном диапазоне от 205 °С до 235 °С, селективности по гликолям остаются низкими, в то время как полиолы C<sub>6</sub>–C<sub>3</sub> присутствуют в катализате в достаточно заметных количествах, что говорит об их относительной устойчивости к гидрогенолизу при таких температурах. В частности, при 235 °С селективность по сорбиту составляет 4,3 %, а селективности по манниту, 1,4-сорбитану, ксилиту и эритриту около 1 %. При температурах выше 255 °С селективность как по ЭГ, так и по ПГ снижается.

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

### 3.5.3.2 Влияние парциального давления водорода

В ходе исследования была произведена оценка влияния парциального давления водорода – важного параметра процесса, поскольку водород принимает непосредственное участие в исследуемых реакциях. Количество водорода в жидкой фазе и степень его адсорбции на поверхности катализатора находятся в зависимости от давления. Был проведён ряд экспериментов при давлении водорода в [54] диапазоне от 40 до 100 бар. Было показано, что оптимальным является значение 60 бар (таблица 36).

Таблица 36 – Зависимость конверсии целлюлозы ( $X$ ) и селективности ( $S$ ) по основным продуктам от парциального давления водорода

$P(H_2)$ , бар	$X$ , %	$S_{ПГ}$ , %	$S_{ЭГ}$ , %	$S_{Г}$ , %	$S_{С}$ , %
40	100	10,6	9,5	2,1	1,4
50	100	21,3	11,1	2,8	1,0
60	100	22,0	12,0	3,7	0,8
70	100	20,3	10,9	3,7	0,9
80	100	18,7	10,3	3,8	0,9
90	100	18,5	9,7	3,8	1,1
100	100	18,4	9,5	3,8	1,1

0,1167 ммоль Ru на 1 г целлюлозы; катализатор 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>; 30 мл H<sub>2</sub>O; 255 °С; 60 мин; 600 об./мин. ПГ – пропиленгликоль; ЭГ – этиленгликоль; Г – глицерин; С – сорбит.

При давлениях ниже 50 бар образуются окрашенные в бурый цвет растворы с запахом, характерным для продуктов температурной деструкции

глюкозы (карамелизации), которая не успевает в этих условиях полностью гидрироваться или подвергнуться ретроальдольному распаду.

Начиная от 70 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. Известно, что при достаточно высоких давлениях адсорбированный на поверхности водород может препятствовать доступу к активным центрам молекулам других реагентов [327, 328].

Изменение селективности по глицерину носит немного иной характер – с ростом парциального давления водорода [54] она увеличивается, но весьма незначительно. Селективность по сорбиту также изменяется в очень узких пределах, около 0,5 %, и проходит через минимум при 60 бар.

### 3.5.3.3 Влияние времени реакции

В соответствии с методикой эксперимента, за начало отсчёта времени эксперимента был выбран момент, когда температура реакционной смеси достигала заданного (рабочего) значения. В ходе исследования была, были проведены эксперименты с разным временем реакции (до 60 мин с шагом в 10 мин). Полученные результаты приведены в таблице 37.

В ходе исследования было установлено, что к моменту начала отсчёта времени при температуре 255 °С [54] конверсия целлюлозы составляет 80,6 %, а жидкая фаза содержит большое количество олигомеров целлюлозы, глюкозу (2,0 %), сорбит (5,6 %) и маннит (1 %). Селективность по ЭГ и ПГ составляет 9,9 % и 11,1 %, соответственно.

Таблица 37 – Зависимость конверсии целлюлозы ( $X$ ) и селективности ( $S$ ) по основным продуктам от времени реакции ( $\tau$ ) [54]

$\tau$ , мин	$X$ , %	$S_{\text{ПГ}}$ , %	$S_{\text{ЭГ}}$ , %	$S_{\text{Г}}$ , %	$S_{\text{С}}$ , %
0	80,6	11,1	9,9	3,2	5,6
10	95,6	15,9	10,3	3,8	3,9
20	100	23,6	13,8	5,0	3,3
30	100	23,8	12,5	4,0	2,5
40	100	24,6	13,3	4,7	1,6
50	100	22,9	12,0	4,6	1,1
60	100	22,0	12,0	3,7	0,8

0,1167 ммоль Ru на 1 г целлюлозы; катализатор 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>; 30 мл H<sub>2</sub>O; 255 °C; P(H<sub>2</sub>) 60 бар; 600 об./мин. ПГ – пропиленгликоль; ЭГ – этиленгликоль; Г – глицерин; С – сорбит.

По прошествии 20 мин конверсия целлюлозы достигает значения 100 %. Максимальная селективность по гликолям наблюдалась при времени реакции 30 - 40 мин, однако количество полиолов в катализате C<sub>6</sub>–C<sub>3</sub> было значительным, что в перспективе может затруднить выделение целевых продуктов из реакционной массы. В этой связи, с точки зрения технологии, оптимальным следует признать значение времени реакции 50 мин. К этому моменту второстепенные продукты уже практически отсутствовали в жидкой фазе катализата, а количество гликолей практически осталось прежним.

#### 3.5.3.4 Влияние режима перемешивания

При изменении режима перемешивания среды в реакторе (числа оборотов пропеллерной мешалки) наблюдалось изменение селективности по основным продуктам (таблица 38) [59].

Таблица 38 – Зависимость конверсии целлюлозы ( $X$ ) и селективности ( $S$ ) по основным продуктам [59] от режима перемешивания

Об./мин	$X$ , %	$S_{\text{ПГ}}$ , %	$S_{\text{ЭГ}}$ , %	$S_{\text{Г}}$ , %	$S_{\text{С}}$ , %
400	100	17,2	8,4	3,2	2,4
500	100	21,5	11,5	4,1	1,6
600	100	22,9	12,0	4,6	1,1
650	100	22,8	11,7	4,5	1,1
700	100	22,0	11,8	4,5	1,0

0,1167 ммоль Ru на 1 г целлюлозы; катализатор 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>, 30 мл H<sub>2</sub>O, 255 °C, P(H<sub>2</sub>) 60 бар, 50 мин. ПГ – пропиленгликоль; ЭГ – этиленгликоль; Г – глицерин; С – сорбит.

В ходе исследований было показано, что оптимальный режим перемешивания соответствует 600 оборотам пропеллерной мешалки в минуту, что обеспечило максимальную суммарную селективность по гликолям. Понижение данного параметра приводило к снижению селективности, что может объясняться влиянием внешнедиффузионного торможения.

### 3.5.3.5 Влияние соотношения Ru/целлюлоза и процентного содержания рутения

В таблице 39 приведены результаты исследования зависимости конверсии целлюлозы и селективности по основным продуктам от соотношения Ru/целлюлоза (ммоль Ru в составе катализатора на 1 г целлюлозы). В результате исследования было показано [59], что оптимальным является значение 0,1167/1. При этом селективность по ЭГ и ПГ составляет 12 % и 22,9 %, соответственно. При меньших значениях соотношения Ru/целлюлоза в жидкой фазе наблюдается увеличение содержания полиолов C<sub>6</sub>–C<sub>3</sub> при одновременном снижении содержания гликолей. Большие значения соотношения Ru/целлюлоза приводят к



уменьшению селективностей по гликолям, особенно по ПГ (примерно, на 6 %), что может быть обусловлено, более интенсивным гидрогенолизом ПГ и ЭГ до этанола, метанола и метана на поверхности рутенийсодержащих частиц активной фазы [54].

Таблица 39 – Зависимость конверсии целлюлозы ( $X$ ) и селективности ( $S$ ) по основным продуктам от соотношения Ru/целлюлоза (ммоль/г)

Ru/целлюлоза, ммоль/г	$X$ , %	$S_{\text{ПГ}}$ , %	$S_{\text{ЭГ}}$ , %	$S_{\text{Г}}$ , %	$S_{\text{С}}$ , %
0,0583	100	9,9	10,2	2,0	3,2
0,0778	100	22,6	11,3	4,3	3,5
0,1167	100	22,9	12,0	4,6	1,1
0,1750	100	17,0	9,1	3,9	0,4

0,1167 ммоль Ru на 1 г целлюлозы; катализатор 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>, 30 мл H<sub>2</sub>O, 255 °C, P(H<sub>2</sub>) 60 бар; 600 об./мин; 50 мин. ПГ – пропиленгликоль; ЭГ – этиленгликоль; Г – глицерин; С – сорбит.

Также было исследовано влияние процентного содержания рутения в составе катализатора. Для этого, как было указано ранее, были синтезированы образцы магнитных катализаторов с содержанием рутения 1, 3 и 5 % (по загрузке). Кроме того, для сравнения были использованы коммерческий катализатор 5 % Ru/C (J. Matthey, MaterialsTechnology, UK) и [54] катализатор 3 % Ru/СПС MN 270, ранее проявивший высокую эффективность в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы до сорбита.

Минимальные значения селективности (таблица 40) по ЭГ и ПГ были получены при использовании 5 % Ru/C – 5,9 % и 9,4 %, соответственно. Катализатор 3 % Ru/СПС MN 270 продемонстрировал несколько лучший результат, но, тем не менее, селективность по ПГ едва превысила 10 %. Кроме того, 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 [54].

Таблица 40 – Зависимость конверсии целлюлозы ( $X$ ) и селективности ( $S$ ) [54] по основным продуктам от типа катализатора

Катализатор	$X$ , %	$S_{\text{ПГ}}$ , %	$S_{\text{ЭГ}}$ , %	$S_{\text{Г}}$ , %	$S_{\text{С}}$ , %
1 % Ru-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub>	100	22,4	11,7	3,4	1,6
3 % Ru-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub>	100	22,6	12,0	3,5	2,2
5 % Ru-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub>	100	22,9	12,0	4,6	1,1
3 % Ru/СПС MN 270	100	12,3	7,2	5,2	5,1
5 % Ru/C	100	9,4	5,9	7,5	2,3

0,1167 ммоль Ru на 1 г целлюлозы; 30 мл H<sub>2</sub>O; 255 °C; P(H<sub>2</sub>) 60 бар; 600 об./мин; 50 мин.

ПГ – пропиленгликоль; ЭГ – этиленгликоль; Г – глицерин; С – сорбит.

В таблице 41 приведены рассчитанные значения производительности (числа активности –  $A_k$ ) для тестируемых катализаторов.

Таблица 41 – Сравнение производительности катализаторов

Катализатор	$A_k^{\text{кат}}$ , ч <sup>-1</sup>		$A_k^{\text{Ru}}$ , ч <sup>-1</sup>	
	ЭГ	ПГ	ЭГ	ПГ
1 % Ru-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub>	0,12	0,23	13,39	25,66
3 % Ru-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub>	0,36	0,68	13,72	25,69
5 % Ru-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub>	0,62	1,18	13,84	27,02
5 % Ru/C	0,30	0,48	6,05	9,66
3 % Ru/СПС MN 270	0,22	0,38	7,51	12,71

0,1167 ммоль Ru на 1 г целлюлозы; 0,3 г целлюлозы; 30 мл H<sub>2</sub>O; 255 °C; P(H<sub>2</sub>) 60 бар; 600 об./мин; 50 мин.

Данные в таблице показывают, что с увеличением содержания Ru в производительность катализаторов увеличивается. Производительность

катализатора 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> два раза превышает таковую для катализаторов 5 % Ru/C и 3 % Ru/СПС MN 270. В том же случае, когда производительность рассчитывалась относительно содержания Ru в составе катализатора, значения производительности оказались практически идентичными для всех трех магнитных катализаторов.

Учитывая, что размеры Ru NP одинаковы (~2 нм), эти результаты говорят о том, что поверхность Ru-содержащих наночастиц одинаково доступна даже у катализатора 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>, отличающегося самым высоким содержанием рутения. Более того, производительность, рассчитанная относительно содержания рутения в катализаторе Ru для магнитных катализаторов, также в 2 или 3 раза выше по сравнению с 5 % Ru/C и 3 % Ru/MN 270. Данные таблицы 40 показывают, что селективности по гликолям практически идентичны для всех трех магнитных катализаторов [54] и значительно выше, чем для 5 % Ru/C и 3 % Ru/MN 270. Следует отметить, что гидрогенолиз целлюлозы в присутствии гетерогенных катализаторов является сложной задачей, учитывая, что в реакционной среде присутствуют два твердых вещества: целлюлоза и катализатор [54]. Таким образом, небольшое количество катализатора предпочтительнее (особенно для магнитного отделения). Это приводит к выводу, что 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> является наиболее оптимальным для конверсии целлюлозы в гликоли, поскольку требуется меньше количество катализатора.

#### 3.5.3.6 Влияние сокатализаторов

Согласно литературным данным [27, 149], гидроксиды щелочноземельных металлов (в первую очередь, Ba и Ca) обладают выраженным катализирующим эффектом в реакции 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. Согласно литературным данным, наиболее оптимальным для повышения выхода гликолей является использование добавок гидроксида кальция [27]. Важно отметить, что гидрогенолиз моносахаридов и многоатомных спиртов происходит в присутствии системы катализаторов: катализатора гидрирования и гомогенного сокатализатора (или крекирующего агента) [27]. Подобный эффект был обнаружен и в экспериментах с магнитным катализатором: для гидрогенолиза целлюлозы в присутствии катализатора 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> использовался гидроксид кальция в различных дозировках [54]. В таблице 42 представлены полученные результаты данных экспериментов. Оптимальное соотношение Ca(OH)<sub>2</sub> и целлюлозы составило 0,195 моль Ca(OH)<sub>2</sub> на 1 моль целлюлозы, при таком значении селективность по ЭГ увеличивается более чем на 7 % при прочих равных условиях. При этом конверсия целлюлозы составляет 100 %. В итоге, несмотря на незначительное снижение селективности по ПГ, суммарная селективность по гликолям в данных условиях составляет около 40 % [54].

Таблица 42 – Зависимость конверсии целлюлозы ( $X$ ) и селективности ( $S$ ) по основным продуктам от количества Ca(OH)<sub>2</sub>

Количество Ca(OH) <sub>2</sub> , моль Ca(OH) <sub>2</sub> /моль целлюлозы	$X$ , %	$S_{ПГ}$ , %	$S_{ЭГ}$ , %	$S_{Г}$ , %	$S_{С}$ , %
0	100	22,9	12,0	4,6	1,1
0,065	100	18,5	14,0	2,0	1,0
0,130	100	16,7	15,0	2,5	0,8
0,195	100	20,9	19,1	5,2	0,7
0,260	100	18,0	15,8	3,1	0,5
0,325	100	17,9	15,4	2,2	0,3

5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>; 0,1167 ммоль Ru на 1 г целлюлозы; 30 мл H<sub>2</sub>O; 255 °C; P(H<sub>2</sub>) 60 бар; 600 об./мин; 50 мин. ПГ – пропиленгликоль; ЭГ – этиленгликоль; Г – глицерин; С – сорбит.

### 3.5.3.7 Влияние оксида железа (магнетита)

В ходе исследования также была произведена оценка влияния наночастиц магнетита на процесс гидрогенолиза целлюлозы до гликолей. Первый этап гидрогенолиза – гидролиз целлюлозы в субкритической воде – носит, в целом, некаталитический характер и происходит вследствие образования в субкритической воде повышенной концентрации ионов гидроксония при высокой температуре [28, 78]. 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 [54].

Сообщалось, что  $\text{Ru/SiO}_2$  неэффективен в реакции гидрогенолиза целлюлозы, в то время как при гидрогенолизе чистой глюкозы с использованием этого катализатора основным продуктом является сорбит и некоторое количество других полиолов, включая ПГ с выходом 9,6 % [130]. Сорбит, образующийся в начале реакции в присутствии магнитных катализаторов  $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ , впоследствии также распадается с образованием других многоатомных спиртов, в том числе, гликолей, причём частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на поверхности катализатора способствуют этим превращениям (гидрогенолизу).

Из литературы известны случаи, когда активность и селективность катализаторов в реакциях гидрирования значительно улучшаются, если каталитически активные наночастицы нанесены на оксид железа [329-332]. Более того, даже когда наночастицы активной фазы не нанесены на поверхность наночастиц оксида железа, даже их близкое расположение на поверхности носителя может привести к взаимодействию и переносу электронов с поверхности оксида железа на поверхность Ru [333] или Pd

[334], тем самым ускоряя реакцию гидрирования [331]. В случае магнитных катализаторов Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>, также можно утверждать, что Ru наночастицы определенно находятся в непосредственной близости к наночастицам Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, поскольку оба типа частиц образуются в порах SiO<sub>2</sub>, таким образом, обеспечивая вышеуказанные взаимодействия и приводя к более высоким активностям и селективностям по гликолям.

Для проверки этой гипотезы был синтезирован катализатор 5 % Ru-SiO<sub>2</sub>, на основе того же мезопористого диоксида кремния и по той же методике, что и для Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>, но за исключением стадии синтеза магнитных наночастиц. Этот катализатор был испытан в гидрогенолизе целлюлозы с Ca(OH)<sub>2</sub> и без него (таблица 43).

Таблица 43 – Селективность (S) по гликолям и производительность (A<sub>k</sub>) для катализатора 5 % Ru-SiO<sub>2</sub>

Ca(OH) <sub>2</sub> , моль <sup>б)</sup>	S, %		A <sub>k</sub> <sup>кат</sup> , ч <sup>-1</sup>		A <sub>k</sub> <sup>Ru</sup> , ч <sup>-1</sup>	
	ЭГ	ПГ	ЭГ	ПГ	ЭГ	ПГ
0	12,0	16,1	0,59	0,84	11,90	16,77
0,195	12,2	12,3	0,60	0,62	12,03	12,42

<sup>а)</sup> [54] 0,1167 ммоль Ru на 1 г целлюлозы; 30 мл H<sub>2</sub>O; 255 °С; P(H<sub>2</sub>) 60 бар; 50 мин; 600 об./мин. <sup>б)</sup> На 1 моль целлюлозы.

На рисунке 77 показаны хроматограммы жидкой фазы после экспериментов с 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> и 5 % Ru-SiO<sub>2</sub>. Как видно из данных хроматограммы, при использовании немагнитного катализатора в итоговом катализате обнаруживаются заметные количества сорбита и маннита (общая селективность 6,5%), а также других полиолов (рисунок 77b). Этот факт указывает на то, что без Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> способность композитов Ru-SiO<sub>2</sub> катализировать гидрогенолиз значительно снижается. При использовании Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> эти полиолы практически отсутствуют (рисунок 77a) из-за их полного гидрогенолиза [54]. Гораздо более низкие значения

производительности и селективности по гликолям для Ru-SiO<sub>2</sub> по сравнению с Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> дополнительно подтверждают предположение о промотирующем влиянии Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в исследуемом процессе.

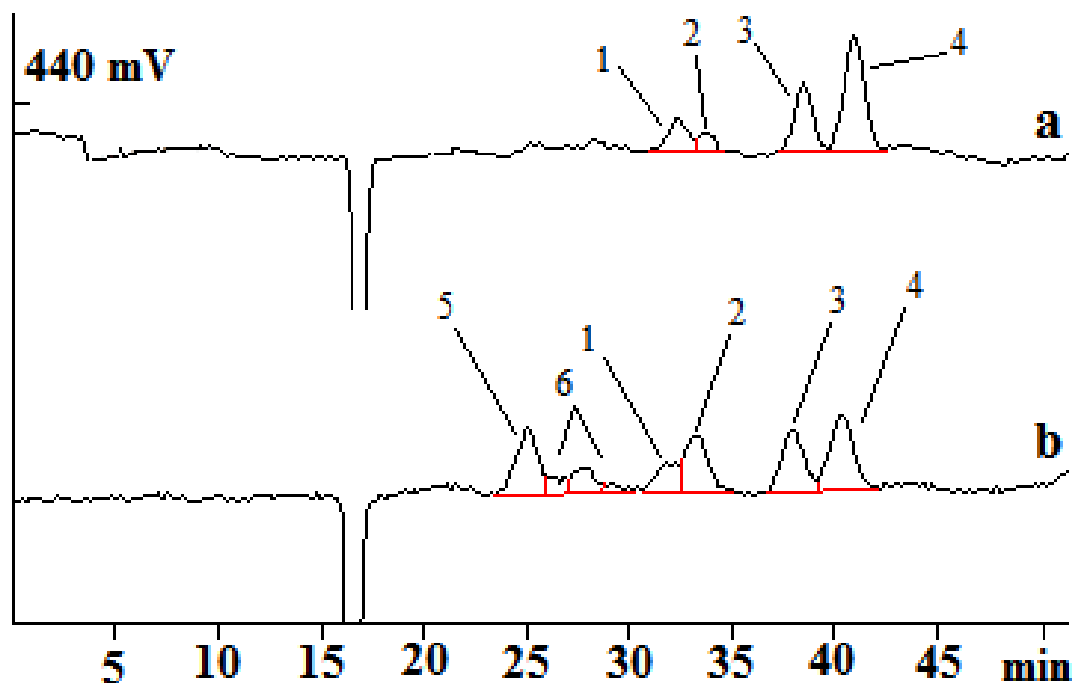


Рисунок 77 – Хроматограммы жидкой фазы после экспериментов с 5% Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> (a) и 5 % Ru-SiO<sub>2</sub> (b): 1 – глицерин, 2 – гексан-1,2,5,6-тетрол, 3 – ЭГ, 4 – ПГ, 5 – сорбит+маннит, 6 – полиолы C<sub>6</sub>-C<sub>4</sub> (1,4-сорбитан, ксилит, эритрит)

### 3.5.3.8 Исследование стабильности магнитных катализаторов при кратном использовании

Стабильность катализатора 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> оценивалась следующим образом. По завершении процесса реактор быстро охлаждался, установка разбиралась. Водный раствор продуктов реакции и катализатор выливались в лабораторный стакан соответствующего объёма (не менее 100 см<sup>3</sup>). К стенке стакана прикладывался неодимовый магнит, магнитное поле которого фиксировало катализатор (рисунок 78). Удерживая магнит у стенки стакана,

водный раствор продуктов реакции переливали в мерную колбу для пробоподготовки, катализатор оставался в стакане.

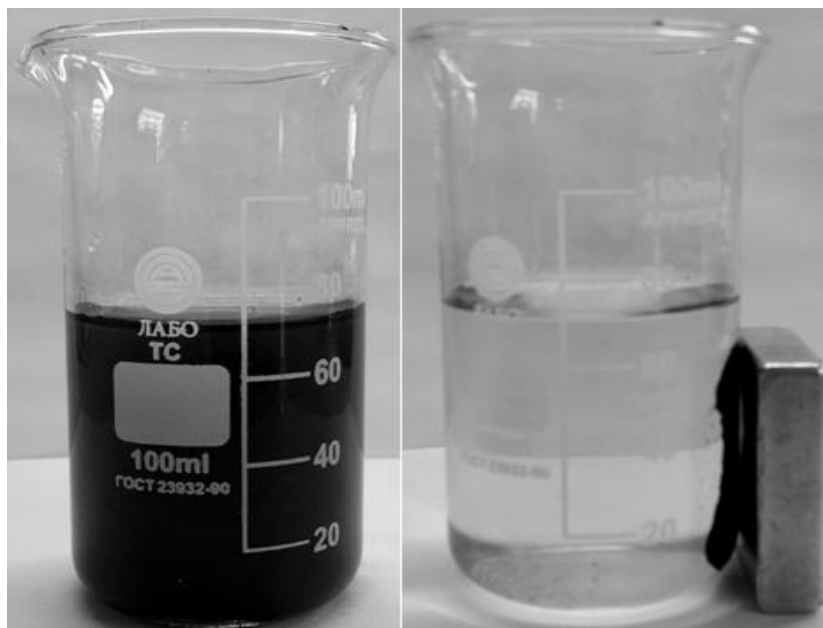


Рисунок 78 – 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> до (слева) и после (справа) отделения магнитом (0,1167 ммоль Ru на 1 г целлюлозы; 0,3 г целлюлозы; 0,07 г катализатора; 30 мл H<sub>2</sub>O; 255 °C; P(H<sub>2</sub>) 60 бар; 50 мин; 0,195 моль Ca(OH)<sub>2</sub> на 1 моль целлюлозы; 600 об./мин)

Отделённый катализатор возвращали в реактор, в который вносили новую порцию микрокристаллической целлюлозы, дистиллированную воду и навеску Ca(OH)<sub>2</sub> (в опытах с щелочью). Между циклами промывка и восстановление катализатора не проводились. Таким образом катализатор был использован в трёх последовательных экспериментах [54].

В таблице 44 представлены результаты исследования стабильности катализатора 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>. Исследования показали, что 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 [54].



Таблица 44 – Конверсия целлюлозы и селективность по гликолям при повторном использовании катализатора 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> [54]

Цикл	X, %	Селективность, %	
		Этиленгликоль	Пропиленгликоль
1	100	19,0	21,0
2	100	18,7	20,4
3	100	18,2	20,3

5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>; 0,1167 ммоль Ru на 1 г целлюлозы; 30 мл H<sub>2</sub>O; 255 °C; P(H<sub>2</sub>) 60 бар; 50 мин; 0,195 ммоль Ca(OH)<sub>2</sub> на 1 моль целлюлозы; 600 об./мин.

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

#### 3.5.4 Гидрогенолиз целлюлозы с использованием Ru-содержащего магнитноотделяемого катализатора на основе СПС

Тестирование 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СПС MN270 в реакции гидрогенолиза целлюлозы до гликолей проводили в ранее определённых оптимальных условиях: реактор высокого давления Parr Instruments (50 см<sup>3</sup>); 255 °C; P(H<sub>2</sub>) 60 бар; 50 мин; 0,3 г целлюлозы; 0,07 г катализатора; 30 мл H<sub>2</sub>O; 0,195 ммоль Ca(OH)<sub>2</sub> на 1 моль целлюлозы. Полученные результаты приведены в таблице 45. Из данных таблицы видно, что селективности по гликолям приблизительно соответствуют значениям таковых для катализатора 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>. Однако, с учётом меньшего содержания рутения в полимерном катализаторе, производительность катализатора 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СПС MN270 оказывается выше на 35 % для ЭГ и на 20 % для ПГ. Конверсия целлюлозы при этом также равна 100 %.

Таблица 45 – Производительность ( $A_k$ ) и селективность ( $S$ ) по гликолям тестируемых катализаторов

Катализатор	S, %		$A_k$ , как отношение массы гликоля к массе Ru в час, $ч^{-1}$	
	ЭГ	ПГ	ЭГ	ПГ
3 % Ru-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -СПС MN270	22,6	20,0	39,12	34,62
5 % Ru-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub>	19,1	20,9	25,29	27,72

Для исследования стабильности после реакции катализатор отделяли от реакционной смеси неодимовым магнитом и использовали в следующем цикле. Результаты исследований представлены в таблице 46.

Таблица 46 – Производительность ( $A_k$ ) и селективность ( $S$ ) по гликолям при повторных использованиях 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СПС MN270

Цикл	S, %		$A_k$ , $ч^{-1}$	
	ЭГ	ПГ	ЭГ	ПГ
1	22,6	20,0	39,12	34,62
2	22,3	19,7	38,60	34,10
3	22,5	19,6	38,95	33,93

255 °C; 60 бар H<sub>2</sub>; 50 мин; 0,3 г целлюлозы; 0,07 г 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/СПС MN270; 30 мл H<sub>2</sub>O; 0,07 г Ca(OH)<sub>2</sub>.

Во всех циклах повторного использования катализатора конверсия целлюлозы составила 100 %, селективность по [54] основным продуктам и производительность катализатора практически не менялась, что говорит о стабильности 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СПС MN270 в гидротермальных условиях процесса [54].

### 3.6 Математическое моделирование процесса гидрогенолиза целлюлозы до гликолей в присутствии магнитных катализаторов

Математическое моделирование процесса гидрогенолиза целлюлозы [54] до гликолей проводилось в том же порядке, что и в случае математического моделирования гидролитического гидрирования целлюлозы, изложенном в п. 2.5. Эксперименты показали, что лимитирующей стадией всего процесса конверсии целлюлозы в гликоли является стадия гидрогенолиза глюкозы, поскольку при рабочих температурах реакции гидролиз целлюлозы протекает очень быстро. В этой связи из рассмотренной ниже схемы 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 схема реакций, представленная на рисунке 79.

Было показано, что при режимах, соответствующих 600-650 оборотам пропеллерной мешалки в минуту, время полупревращения глюкозы ( $\tau_{0,5}$ ) становится величиной постоянной (рисунок 80а), что, в свою очередь, свидетельствует о протекании реакции в кинетической области.

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 80б. В этом случае, для дальнейшего построения кинетических моделей будем пользоваться параметром  $\theta$  (приведённое время), равным отношению  $\tau/q$ , предполагая при этом первый порядок реакции по субстрату.

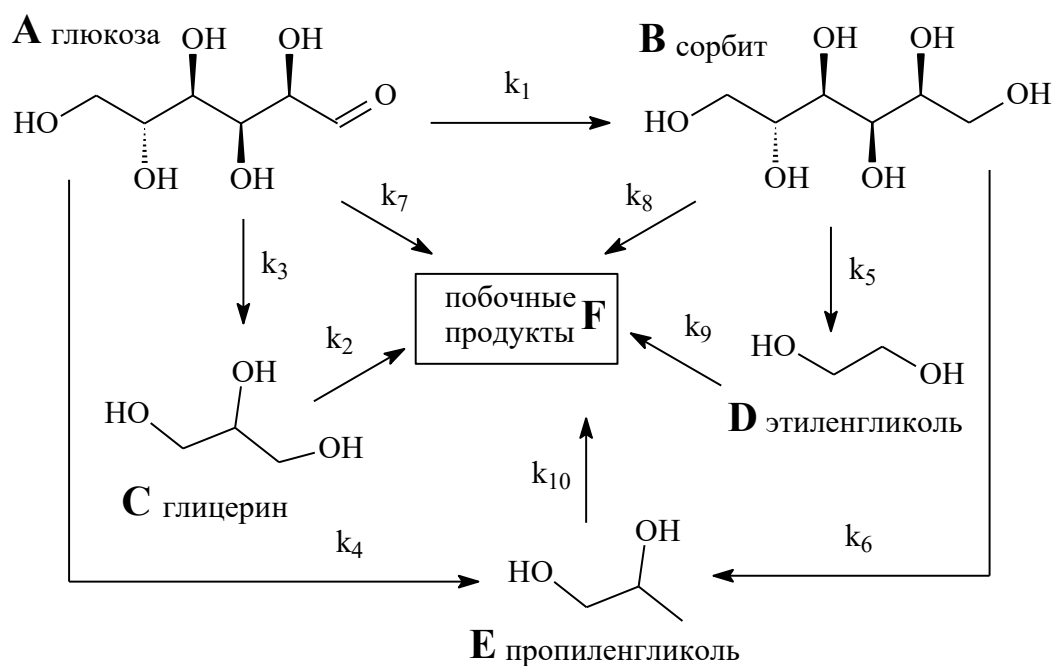


Рисунок 79 – Схема гидрирования/гидрогенолиза глюкозы до гликолей в присутствии магнитного катализатора 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>

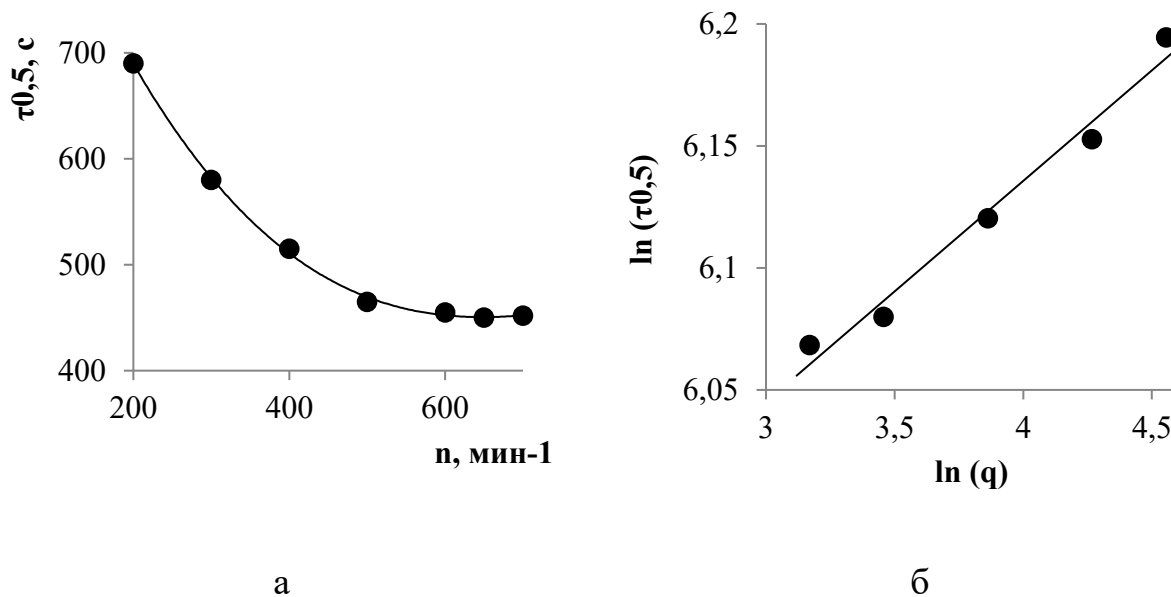


Рисунок 80 – Зависимость времени полупревращения глюкозы от числа оборотов мешалки (а) и зависимость  $\ln(\tau_{0,5})$  от  $\ln(q)$  для процесса гидрогенолиза глюкозы (б)

Для обобщения экспериментальных данных, полученных при

различных значениях нагрузки на катализатор ( $q$ ), был совершён переход к безразмерным концентрациям субстрата и продукта:

$$X_i = C_i/C_0,$$

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

Приведенные к такому виду экспериментальные данные были представлены в виде семейства кривых в координатах  $X \sim \theta$ . Таким образом, математическое описание экспериментальных данных после перехода к безразмерным концентрациям  $X_i$  можно представить в виде системы дифференциальных уравнений вида:

$$(dX_A/d\theta) = -k_1[A] - k_3[A] - k_4[A] - k_7[A]$$

$$(dX_B/d\theta) = k_1[A] - k_5[B] - k_6[B] - k_8[B]$$

$$(dX_C/d\theta) = k_3[A] - k_2[C]$$

$$(dX_D/d\theta) = k_5[B] - k_9[D]$$

$$(dX_E/d\theta) = k_4[A] + k_6[B] - k_{10}[E]$$

$$(dX_F/d\theta) = k_7[A] + k_8[B] + k_2[C] + k_9[D] + k_{10}[E],$$

где  $(dX_i/d\theta)$  – скорость реакции при единичной начальной концентрации субстрата  $C_0 = 1$  моль/л и единичной концентрации катализатора  $C_k = 1$  моль/л; 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. 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 81). Таким образом, полученная модель является формальным описанием кинетики гидрогенолиза глюкозы на катализаторе 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-

SiO<sub>2</sub>. Данная модель предполагает отсутствие адсорбционных (или координационных) взаимодействий в исследуемой системе. Расчётные значения параметров приведены в таблице 47.

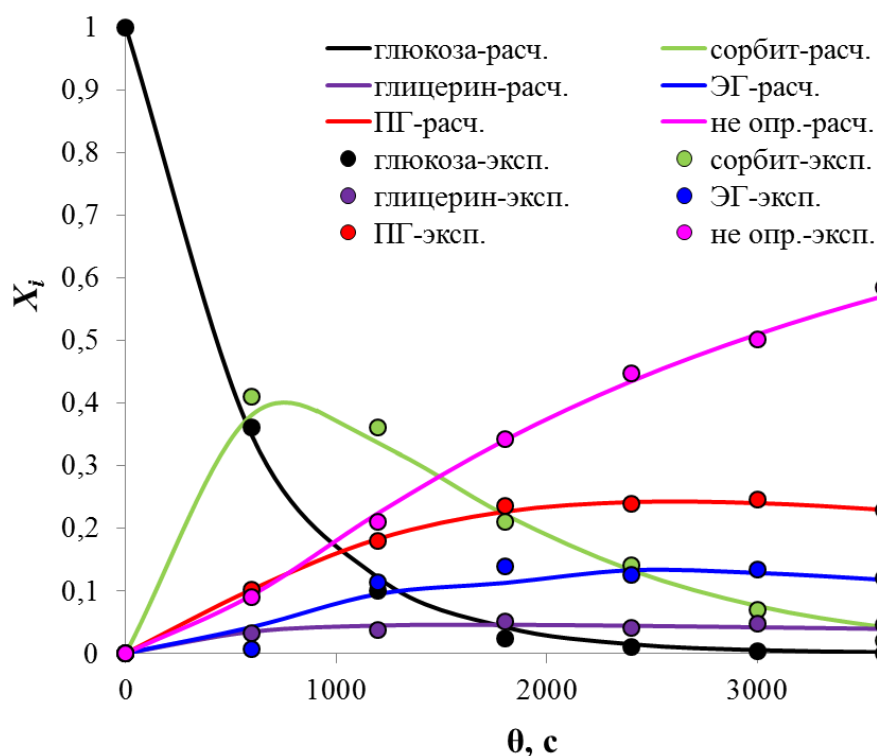


Рисунок 81 – Зависимость  $X \sim \theta$  для гидрогенолиза глюкозы  
на катализаторе 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>

Таблица 47 – Результаты решения обратной задачи для кинетической модели гидрогенолиза глюкозы

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

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

## 4 Магнитноотделяемые каталитические системы для процесса гидролитического гидрирования инулина

### 4.1 Влияние температуры на процесс 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.).

В таблице 48 представлена температурная зависимость селективности по манниту и второстепенным продуктам реакции в диапазоне от 140 °С до 180 °С. Из данных таблицы видно, что селективность по манниту достигает максимального значения при температуре эксперимента 150 °С.

Таблица 48 – Зависимость селективности (S) по основным продуктам от температуры процесса

t, °C	S <sub>М</sub> , %	S <sub>С</sub> , %	S <sub>Г</sub> , %	S <sub>ПГ</sub> , %
140	8,1	1,7	0	0
150	44,3	8,1	4,4	2,3
160	29,8	14,6	6,6	4,9
170	14,6	9,8	5,3	7,1
180	14,3	9,2	5,9	8,8

0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина; 0,3 г инулина; 0,07 г катализатора 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>; 30 мл H<sub>2</sub>O; P (H<sub>2</sub>) 60 бар; 45 мин; 600 об./мин. М – маннит; С – сорбит; Г – глицерин; ПГ – пропиленгликоль.

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. Конверсия инулина в данном диапазоне температур составила 100 % во всех экспериментах. Следует отметить, что максимальная селективность по сорбиту (14,6 %) была получена при более высокой температуре в 160 °С, что, возможно, связано с ускорением реакции изомеризации фруктозы в глюкозу, которая затем гидрируется с образованием сорбита. 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.

#### 4.2 Влияние времени реакции на процесс гидролитического гидрирования инулина

В таблице 49 представлены результаты исследования зависимости селективности по основным продуктам от времени процесса.

Таблица 49 – Зависимость селективности (S) по основным продуктам от времени реакции

τ, мин	S <sub>М</sub> , %	S <sub>С</sub> , %	S <sub>Г</sub> , %	S <sub>ПГ</sub> , %
0	16,7	1,6	0	0
15	23,7	2,5	1,4	0
30	42,5	6,1	3,4	1,5
45	44,3	8,1	4,4	2,3
60	35,0	7,6	4,5	2,8
90	30,2	6,4	5,7	3,4

0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина; 0,3 г инулина; 0,07 г катализатора 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>; 30 мл H<sub>2</sub>O; 150 °С; P (H<sub>2</sub>) 60 бар; 600 об./мин. М – маннит; С – сорбит; Г – глицерин; ПГ – пропиленгликоль.



За начало отсчёта времени эксперимента был выбран момент, когда температура достигла рабочего значения (150 °С, 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.

#### 4.3 Влияние парциального давления водорода

В таблице 50 показана зависимость селективности по манниту и другим продуктам реакции в зависимости от парциального давления водорода. Максимальная селективность к манниту (44,3 %) наблюдается при давлении водорода 60 бар, что больше, чем в случае использования катализатора Ru/C при таком же давлении [191].

Таблица 50 – Зависимость селективности (S) по основным продуктам от парциального давления водорода

<b>P (H<sub>2</sub>), бар [54]</b>	<b>S<sub>М</sub>, %</b>	<b>S<sub>С</sub>, %</b>	<b>S<sub>Г</sub>, %</b>	<b>S<sub>ПГ</sub>, %</b>
40	32,1	7,9	6,5	4,6
50	35,5	8,4	5,2	2,6
60	44,3	8,1	4,4	2,3
70	40,9	8,3	4,5	3,2

0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина; 0,3 г инулина; 0,07 г катализатора 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>; 30 мл H<sub>2</sub>O; 150 °С; 45 мин; 600 об./мин. М – маннит; С – сорбит; Г – глицерин; ПГ – пропиленгликоль [54].

При более низких значениях давления селективность по манниту значительно снижается (до 32 % при давлении 40 бар). Это объясняется снижением концентрации водорода в жидкой фазе и, как следствие, на поверхности катализатора. Полученные при низких давлениях водорода растворы обладали характерным запахом продуктов карамелизации гексоз (фруктозы), а также жёлтой окраской различной интенсивности [54]. Кроме того, при 40 бар фруктоза подвергается ретроальдольному распаду с более высокой селективностью по глицерину и пропиленгликолю.

Незначительное снижение селективности по манниту при давлении водорода 70 бар можно объяснить перенасыщением водородом каталитически активных центров, что ограничивает их доступ молекулам реагирующих веществ. Также, вероятно, при высоком давлении гидрогенолиз фруктозы до низших полиолов усиливается, что приводит к снижению селективности по манниту.

#### 4.4 Влияние соотношения Ru/инулин на процесс гидролитического гидрирования инулина

В таблице 51 показана зависимость селективности по манниту и другим продуктам реакции от соотношения Ru/инулин (ммоль рутения на грамм инулина). Было показано, что максимальная селективность по манниту наблюдается при соотношении 0,1167 ммоль/г.

При меньших значениях соотношения Ru/инулин количества катализатора (Ru-содержащих частиц активной фазы) недостаточно, вследствие чего, наблюдается снижение селективности по манниту до 22 % и усиление процесса карамелизации фруктозы и глюкозы (наблюдается образование окрашенных в жёлтый цвет растворов с характерным запахом продуктов карамелизации сахаров).

Увеличение соотношения Ru/инулин также приводит к некоторому снижению селективности по манниту, скорее всего, из-за ускорения

гидрогенолиза фруктозы и глюкозы с образованием этиленгликоля и пропиленгликоля, поскольку рутений является весьма каталитически активным в отношении реакции гидрогенолиза [54].

Таблица 51 – Зависимость селективности (S) по основным продуктам от соотношения Ru/инулин

Ru/инулин, ммоль/г	S <sub>М</sub> , %	S <sub>С</sub> , %	S <sub>Г</sub> , %	S <sub>ПГ</sub> , %
0,0292	21,6	7,9	6,5	4,6
0,0584	38,5	7,2	4,2	2,6
0,1167	44,3	8,1	4,4	2,3
0,2334	36,9	6,3	5,5	4,2

Катализатор 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>; 30 мл H<sub>2</sub>O; 150 °C; P (H<sub>2</sub>) 60 бар; 45 мин; 600 об./мин [54]. М – маннит; С – сорбит; Г – глицерин; ПГ – пропиленгликоль.

#### 4.5 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 исследования приведены в таблице 52.

Таблица 52 – Производительность катализатора ( $A_k^{\text{кат}}$ ) и селективность по манниту (S<sub>М</sub>) в последовательных циклах использования

№ цикла	S <sub>М</sub> , %	$A_k^{\text{кат}}$ , ч <sup>-1</sup>
1	44,3	2,53
2	43,7	2,50
3	43,6	2,49

0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина; 0,3 г инулина; 0,07 г катализатора 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>; 30 мл H<sub>2</sub>O; 150 °C; P (H<sub>2</sub>) 60 бар; 45 мин, 600 об./мин.

Было показано, что селективность по манниту и производительность катализатора практически не изменяются, что говорит о стабильности катализатора в реакции гидролитического гидрирования инулина, как минимум, при трёх последовательных использованиях.

#### 4.6 Математическое моделирование процесса гидролитического гидрирования инулина до маннита в присутствии магнитного катализатора

Математическое моделирование процесса гидролитического гидрирования инулина [54] до маннита проводилось в том же порядке, что и в случае математического моделирования гидролитического гидрирования целлюлозы, изложенном в п. 2.5. Эксперименты показали, что лимитирующей стадией процесса конверсии инулина является стадия гидрирования фруктозы, поскольку при рабочих температурах реакции гидролиз инулина протекает очень быстро. В этой связи из рассмотренной ниже схемы исключена стадия гидролиза инулина. С целью подбора адекватной кинетической модели, удовлетворительно описывающей экспериментальные данные, были проанализированы различные пути протекания реакции гидролитического гидрирования инулина до маннита, и предложена схема реакций, представленная на рисунке 82.

Было показано, что при режимах, соответствующих 600-650 оборотам пропеллерной мешалки в минуту, время полупревращения фруктозы ( $\tau_{0,5}$ ) становится величиной постоянной (рисунок 83а), что, в свою очередь, свидетельствует о протекании реакции в кинетической области.

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 83б. В этом случае, для дальнейшего построения кинетических моделей

будем пользоваться параметром  $\theta$  (приведённое время), равным отношению  $\tau/q$ , предполагая при этом первый порядок реакции по субстрату.

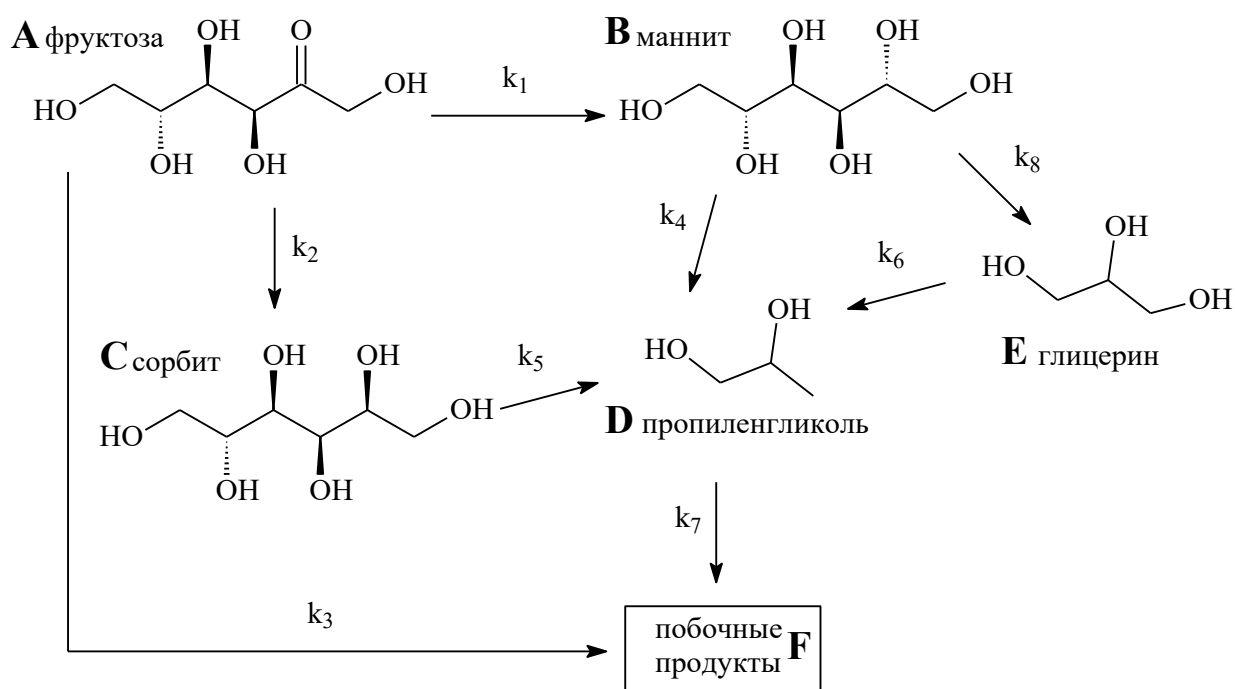


Рисунок 82 – Схема гидрирования/гидрогенолиза фруктозы в присутствии магнитного катализатора 5 % Ru/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> [54]

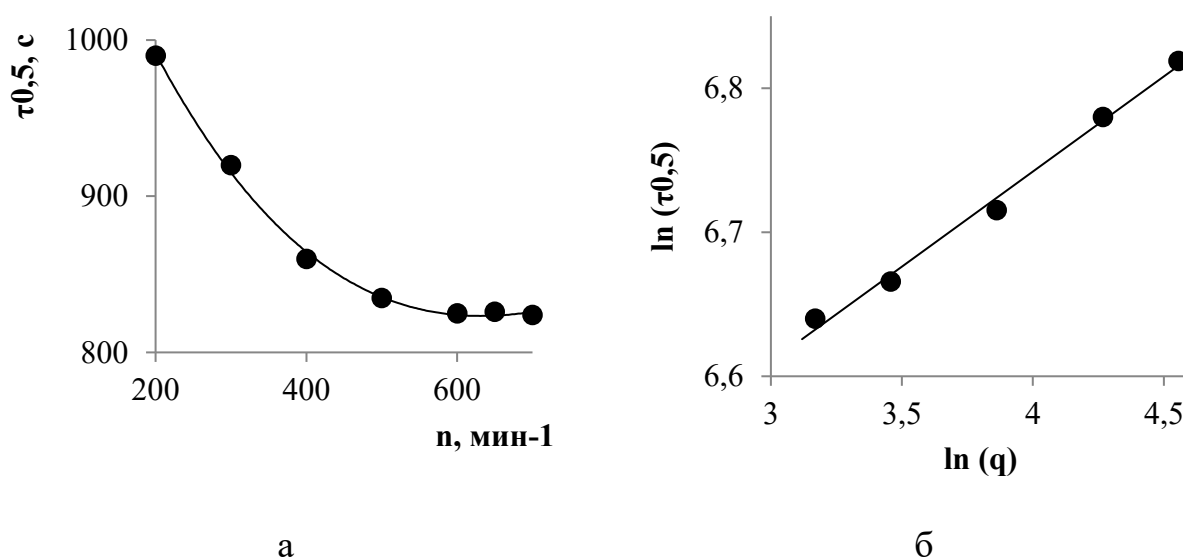


Рисунок 83 – Зависимость времени полупревращения фруктозы от числа оборотов мешалки (а) и зависимость  $\ln(\tau_{0,5})$  от  $\ln(q)$  для процесса гидрирования/гидрогенолиза фруктозы (б)

Как и в предыдущих примерах, для обобщения экспериментальных данных, полученных при различных значениях нагрузки на катализатор ( $q$ ), был совершён переход к безразмерным концентрациям субстрата и продукта  $X_i = C_i/C_0$  (см. п. 2.5). Приведенные к такому виду экспериментальные данные были представлены в виде семейства кривых в координатах  $X \sim \theta$ . Таким образом, математическое описание экспериментальных данных после перехода к безразмерным концентрациям  $X_i$  можно представить в виде системы дифференциальных уравнений, соответствующих модели, расчётные кривые которой хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными (рисунок 84).

$$(dX_A/d\theta) = -k_1[A] - k_2[A] - k_3[A]$$

$$(dX_B/d\theta) = k_1[A] - k_4[B] - k_8[B]$$

$$(dX_C/d\theta) = k_2[A] - k_5[C]$$

$$(dX_D/d\theta) = k_4[B] + k_5[C] + k_6[E] - k_7[D]$$

$$(dX_E/d\theta) = k_8[B] - k_6[E]$$

$$(dX_F/d\theta) = k_3[A] + k_7[D],$$

где  $(dX_i/d\theta)$  – скорость реакции при единичной начальной концентрации субстрата  $C_0 = 1$  моль/л и единичной концентрации катализатора  $C_k = 1$  моль/л; А – фруктоза, В – маннит, С – сорбит, D –пропиленгликоль, Е – глицерин, F – побочные продукты. Данная математическая модель удовлетворительно описывает кинетику гидрирования/гидрогенолиза фруктозы в присутствии синтезированного магнитного катализатора [54].

Таким образом, полученная модель является формальным описанием кинетики гидрирования/гидрогенолиза фруктозы на катализаторе 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Данная модель также предполагает отсутствие адсорбционных (или координационных) взаимодействий в исследуемой системе. В таблице 53 приведены рассчитанные значения констант скоростей реакций и сумма квадратов отклонений.

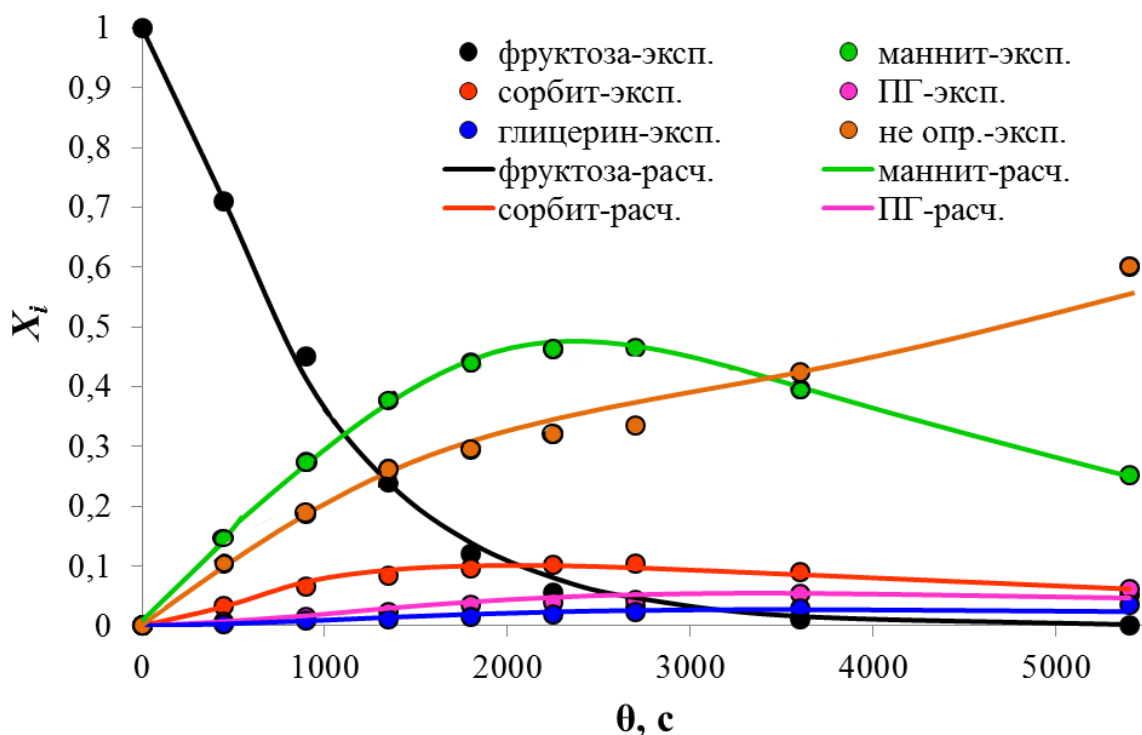


Рисунок 84 – Зависимость  $X \sim \theta$  для гидрогенолиза фруктозы на катализаторе 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>

Таблица 53 – Результаты решения обратной задачи для кинетической модели гидрирования/гидрогенолиза фруктозы

Параметр	Значение	Параметр	Значение
$k_1$	$(7,65 \pm 0,38) \cdot 10^{-4}$	$k_5$	$(1,98 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$
$k_2$	$(1,89 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$	$k_6$	$(9,50 \pm 0,47) \cdot 10^{-4}$
$k_3$	$(2,56 \pm 0,13) \cdot 10^{-4}$	$k_7$	$(1,49 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$
$k_4$	$(9,59 \pm 0,48) \cdot 10^{-5}$	$k_8$	$(6,59 \pm 0,33) \cdot 10^{-5}$

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от расчетных:  $1,85 \cdot 10^{-2}$ .

4.7 Гидролитическое гидрирование инулина до маннита с использованием Ru-содержащего магнитноотделяемого катализатора на основе СПС

Тестирование 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СПС MN270 в реакции гидролитического гидрирования инулина до маннита проводили в ранее определённых

оптимальных условиях: 0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина; 30 мл H<sub>2</sub>O; 150 °С; P(H<sub>2</sub>) 60 бар, 45 мин. Полученные результаты приведены в таблице 54. Из данных таблицы видно, что селективность по манниту немного выше значения селективности для катализатора 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>. Однако, с учётом меньшего содержания рутения в полимерном катализаторе, производительность 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СПС MN270 оказывается больше в 1,8 раза. Конверсия инулина при этом также составляет 100 %.

Таблица 54 – Производительность ( $A_k$ ) и селективность ( $S_M$ ) по манниту для исследуемых катализаторов

Катализатор	$S_M$ , %	$A_k$ , масса	$A_k$ , масса
		маннита/масса катализатора·ч <sup>-1</sup>	маннита/масса Ru·ч <sup>-1</sup>
5 % Ru-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	44,3	2,53	50,67
3 % Ru-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /СПС MN270	48,7	2,78	92,76
0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина; 0,3 г инулина; 0,07 г катализатора; 30 мл H <sub>2</sub> O; 45 мин, P (H <sub>2</sub> ) 60 бар.			

Впервые для процесса гидролитического гидрирования инулина до маннита был предложен полимерный Ru-содержащий катализатор на основе мезопористой матрицы сверхсшитого полистирола. При оптимальных условиях реакции (0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина; 30 мл H<sub>2</sub>O; температура 150 °С; парциальное давление водорода 60 бар, время реакции 45 мин) была получена высокая селективность по манниту – 48,7 % при 100 %-ной конверсии исходного полисахарида.



## 5 Гидролитическое окисление целлобиозы до глюконовой и глюкаровой кислот

### 5.1 Глюконовая кислота

#### 5.1.1 Строение, свойства и применение глюконовой кислоты

Глюконовая (1,2,3,4,5-пентаоксиапроновая) кислота (ГК) – органическая кислота из группы альдоновых кислот, химическая формула ( $C_6H_{12}O_7$ , молекулярная масса 196,16 г/моль) (рисунок 85). По внешнему виду глюконовая кислота представляет кристаллический порошок белого или желтоватого цвета с температурой плавления 131 °С, без запаха; хорошо растворима в воде (1 г/мл при 25 °С), с образованием вязкого раствора, и щелочных растворах, плохо растворима в спирте [54]. Значение  $pK_a$  глюконовой кислоты составляет 3,72 (25 °С).

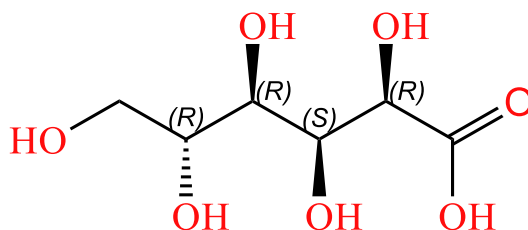


Рисунок 85 – Структура глюконовой кислоты

Глюконовая кислота образуется при окислении альдегидной группы глюкозы. Соли кислоты называются глюконаты. Рынок глюконовой кислоты постоянно растёт и в настоящее время её мировое потребление достигает значения 120 тыс. тонн [335]. Благодаря низкой токсичности, низкой коррозионной активности и способности образовывать водорастворимые комплексы с ионами двухвалентных и трёхвалентных

металлов глюконовая кислота широко используется во многих отраслях промышленности. Спрос на глюконовую кислоту ( $\delta$ -лактон и глюконаты, в том числе), во всём мире распределяется по основным областям использования, примерно, следующим образом: строительство (45 %), пищевая промышленность (35 %), фармацевтика (10 %) и другие области (10 %) [336].

Глюконовая кислота и её соли широко используется в фармацевтической промышленности в качестве наполнителя таблетированных препаратов, входит в состав медикаментов для улучшения свертываемости крови, используется при лечении ожогов (средство уменьшает болезненные ощущения, ускоряет регенерационные процессы, предотвращает гнойные процессы) [337], используется для устранения симптомов различных аллергических реакций [338], для устранения электролитного дисбаланса [339].

Водный раствор глюконовой кислоты может быть использован в качестве среды для проведения реакций органического синтеза [340]. К преимуществам подобной реакционной среды, как минимум, относятся:

- невысокая стоимость раствора ГК и, как следствие, доступность на рынке в больших количествах;
- ГК и её лактоны характеризуются большим количеством гидроксильных групп, что обуславливает их сильно выраженные гидрофильные свойства и несмешиваемость с неполярными органическими растворителями, позволяя, в свою очередь, легко отделять продукты реакции посредством экстракции и регенерировать растворитель;
- ГК является слабой кислотой, что является желательным для проведения некоторых органических реакций;
- ГК стабильна в точке кипения даже в концентрированных щелочных растворах;
- ГК легко и полностью разлагается на очистных сооружениях (98 % через 2 дня).

Все эти преимущества делают водные растворы ГК перспективным растворителем для проведения органических реакций, что было показано, в частности, на примере реакции присоединения индолов к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным кетонам по Михаэлю [341] и реакции конденсации Кнёвенагеля о-гликозилированных *p*-гидроксибензальдегидов с 2,2-полиметилен-1,3-диоксан-4,6-дионами [342].

Глюконат натрия используется в строительстве в качестве добавки к бетону для замедления реакций гидратации цемента и задержки времени его схватывания [343].

В пищевой промышленности глюконовая кислота используется [200] как регулятор кислотности и разрыхлитель (пищевая добавка E574). Она является естественным компонентом фруктовых соков и мёда и используется при мариновании продуктов. И сама кислота, и её соли входят в рецептуры многих пищевых, фармацевтических и гигиенических продуктов [336].

### 5.1.2 Синтез глюконовой кислоты

В настоящее время существует два основных направления синтеза ГК: химическое (биохимическое) окисление и микробное окисление углеводного субстрата (обычно глюкозы) [340].

Методы химического окисления глюкозы в основном подразумевают использование гетерогенных каталитических систем на основе благородных металлов, таких как золото, платина, палладий, а в качестве окислителя – кислорода (рисунок 86). На данный момент известно, что важное значение в данном процессе имеет размер частиц катализатора, тип носителя и природа активной фазы [344].

Гетерогенные катализаторы эффективны в этой реакции и обеспечивают селективность по глюконовой кислоте значительно более 90 %. Окисление глюкозы до глюконовой кислоты с использованием гетерогенного катализатора (Pd/C) в водной среде было исследовано Besson и

коллегами [345]. Исследование показало, что введение висмута в состав катализатора улучшает его активность, селективность и стабильность. При температуре 313 К и использовании кислорода воздуха в качестве окислителя был получен выход глюконовой кислоты 99,3 %. Однако токсичность висмута ограничивает использование таких катализаторов в пищевой и фармацевтической промышленности.

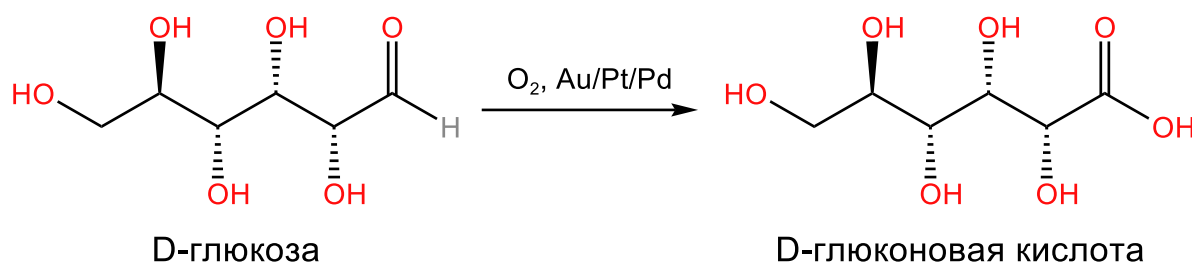


Рисунок 86 – Реакция окисления глюкозы до глюконовой кислоты

Одними из самых активных являются катализаторы на основе золота. Многие исследования были посвящены использованию Au в качестве катализатора для селективного аэробного окисления глюкозы в мягких условиях [346, 347]. Исследователи отмечают, что заметное влияние на активность, селективность и стабильность таких катализаторов оказывает размер частиц Au и природа носителя. Например, Biella и др. [348] показали, что коллоиды золота, иммобилизованные на углероде, являются превосходными катализаторами окисления глюкозы в воде, хотя стабильность таких катализаторов невысока. С целью повышения стабильности Au-содержащих катализаторов были предложены другие типы носителей –  $\text{TiO}_2$  [349] и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [350]. В частности, Mirescu и др. [349] показали, что катализатор, содержащий 0,45 % Au, нанесенного на оксид титана, является эффективным катализатором окисления глюкозы в водной фазе с использованием кислорода в качестве окислителя при температуре 40-60 °C и значении pH 9. В этих условиях за 4 часа наблюдается полная

конверсия глюкозы и 100 %-ная селективность по глюконовой кислоте. Оксид алюминия, легированный основными оксидами металлов, такими как оксид натрия и оксид кальция, может значительно повысить активность катализатора Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [351].

Ma и др. [352] синтезировали серию мезопористых углеродсодержащих Au-катализаторов для селективного окисления глюкозы в глюконовую кислоту. Наночастицы Au с дробным положительным зарядом (Au<sup>δ+</sup>), равномерно включенные в упорядоченные каналы мезопор углеродных носителей, проявили очень высокую каталитическую активность при 40 °C и значении pH 9. Авторы полагают, что высокая каталитическая активность этого катализатора может быть обусловлена облегчением контакта между глюкозой и наночастицами Au из-за структуры катализатора и обильного содержания активных форм кислорода на его поверхности.

Meng и др. [353], используя Au-содержащий катализатор на иерархическом пористом углероде (Au/NC-3) при температуре 100 °C (в относительно «мягких» условиях) окисляли D-глюкозу и D-ксилозу до D-глюконовой кислоты и D-ксилоновой кислоты с выходом 97,62 % и 98,76 %, соответственно. Показано влияние предварительного измельчения носителя в шаровой мельнице, которое приводит к образованию специфической волокнистой структуры носителя, обеспечивающей формирование активных центров для адсорбции наночастиц золота.

Ortega-Liebana и др. модифицировали аминогруппами мезопористый кремнезём MCM-41, на котором иммобилизовали наночастицы золота. Полученный «ферментоподобный» катализатор (Au-MCM-41) при «мягких» условиях реакции (нейтральное значение pH, температура 37 °C) за 45 мин позволил достичь 85 %-ной конверсии исходной глюкозы [354].

Мезопористый кремнезём SBA-15 и его аналоги NbSBA-15, Ca/SBA-15 и Ca/NbSBA-15 были использованы в качестве носителей для наночастиц золота для синтеза катализаторов аэробного окисления глюкозы до ГК [355]. Лучшие результаты показал катализатор Au/SBA-15, эффективность

которого авторы объясняют активным участием отрицательно заряженных наночастиц золота в процессах хемосорбции глюкозы и адсорбции кислорода в форме супероксочастиц. Кроме того, катализатор Au/SBA-15 оказался прост в приготовлении и продемонстрировал высокую стабильность.

Chenouf и др. стабилизировали наночастицы золота с использованием монтмориллонита и поливинилового спирта (ПВС) [356]. Было показано, что каталитическая активность образцов сильно зависит от природы носителя, наличия кислотных центров Льюиса. Наиболее активными катализаторами были системы, полученные с использованием монтмориллонита в качестве стабилизирующего агента, что, по мнению авторов исследования, связано с другим электронным состоянием золота и/или присутствию углеродистых остатков, влияющих на взаимодействие золота с носителем и адсорбцию глюкозы.

Также хорошую активность в реакции окисления глюкозы демонстрируют катализаторы на основе палладия. Так, Zhang и др. [357] получили 100 % конверсию глюкозы с селективностью по ГК 91,2 % за 3 ч при комнатной температуре, используя в качестве катализатора наночастицы палладия, осаждённые на целлюлозе. Для нейтрализации, образующейся ГК авторы использовали стехиометрическое количество  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Сообщается также, что катализатор практически не потерял каталитическую активность после пяти повторных использований.

Наночастицы палладия, нанесённые на углеродную сажу (BC – black carbon), были инкапсулированы в тонкий мезопористый слой  $\text{SiO}_2$  с использованием (3-аминопропил)триметоксисилана (APTES) в качестве закрепляющего агента [358]. Полученный катализатор (Pd/BC), благодаря наличию защитного слоя кремнезёма, оказался более термостабилен, благодаря чему не наблюдалась агломерация наночастиц палладия. Вместе с тем, инкапсуляция последних в мезопористый слой  $\text{SiO}_2$  не сказалась на каталитической активности Pd/BC в реакции окисления глюкозы.

Наночастицы Ru, введенные в матрицу сверхсшитого полистирола, использовались для низкотемпературного окисления глюкозы [359]. Было показано, что наиболее активный катализатор содержит 0,74 Ru %. Максимальная селективность по ГК составила 99,8 % при 99 %-ной конверсии глюкозы, а рассчитанная активность катализатора составила  $1,13 \times 10^{-3}$  моль·моль<sup>-1</sup> Ru·с<sup>-1</sup>. Авторы исследования заключают, что высокая каталитическая активность объясняется наличием пор разного размера, что способствует массопереносу, а высокая стабильность катализатора обусловлена наличием небольших мезопор, которые обладают высокой сорбционной ёмкостью и предотвращают выщелачивание активной фазы.

Значительно количество исследователей констатирует, что биметаллические каталитические системы показывают более высокие активности в реакции окисления глюкозы до ГК. Так, Comotti и др. [360] использовали биметаллические катализаторы (Au, Pt, Pd и Rh, нанесённые на углерод) для аэробного окисления глюкозы [200] в воде при мягких условиях. Сочетание биметаллических частиц Au-Pd имело синергетический эффект, и активность катализатора была увеличена, в среднем, в пять раз. За 2,5 часа была достигнута конверсия глюкозы 77 % при 100 %-ной селективности по ГК. Zhang и Toshima [361] также синтезировали наночастицы Au-Pt для аэробного окисления глюкозы в воде. Катализаторы показали высокую мгновенную каталитическую активность, а также высокую стабильность за счет адаптации их состава (обогащения платиной оболочки наночастиц).

В работе [362] для реакции окисления глюкозы до глюконовой и глюкаровой кислот были предложены биметаллические катализаторы на основе наночастиц Au и Pd, полученных методом коллоидного синтеза и далее иммобилизованных на титанатных нанотрубках (Ti-NT). Было показано, что селективность по основным продуктам окисления, особенно в отношении глюкаровой кислоты, зависит от состава катализатора. Например, выход глюкаровой кислоты оказался пропорционален атомному содержанию

Au в Au-Pd NP: Au/Ti-NT показали самую высокую селективность к глюконовой кислоте, в то время как Au<sub>15</sub>Pd<sub>85</sub>/Ti-NT показали самую высокую селективность к глюконовой кислоте (> 98 %). Повторное использование катализатора осложняется его дезактивацией, которая, по мнению авторов, вызвана комбинацией выщелачивания металла, изменения размера частиц и адсорбции продукта и связана с постепенным снижением pH реакционной смеси.

Sandu и др. [363] синтезировали катализаторы PdBi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd→Bi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методами совместной пропитки и последовательной пропитки носителя. В присутствии данных катализаторов в реакции окисления глюкозы ГК были получены селективности по ГК, соответственно, 99,9 % и 97,0 %. Было обнаружено, что эффективность и стабильность катализаторов сильно зависят от способа их получения, а также то, что висмут препятствует окислению активного компонента (палладия) путём адсорбции на своей поверхности кислорода, который взаимодействует с водородом, адсорбированным на поверхности палладия, образуя воду. Эти превращения приводят к восстановлению поверхности катализатора.

Подобного рода Pd-Bi-содержащие катализаторы на углеродном носителе показали высокую эффективность в реакции окисления глюкозы до ГК [364]. Помимо прочего, авторами также было показано, что порядок иммобилизации металлических частиц сильно влияет на производительность катализаторов. Катализаторы, приготовленные путём прививки сначала Pd, а затем Bi, гораздо более активны, вследствие формирования активных центров, состоящих из наночастиц Pd, покрытых висмутом, что, в свою очередь, предотвращает отравление Pd кислородом.

Были предложены и другие биметаллические катализаторы для синтеза ГК из глюкозы. Khawaji и др. [365] синтезировали катализаторы на основе наночастиц Au<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>, полученных коллоидным синтезом и иммобилизованных на наностержнях церия (Au<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/Ce-NR). Данные катализаторы показали высокую эффективность в исследуемом процессе



(селективность по ГК более 97,7 %). Исследование показало, что Ce-NR является отличным материалом подложки для наночастиц Au-Pd, а каталитическая активность  $Au_xPd_y/Ce-NR$  сильно зависит от биметаллического состава: катализаторы с высоким содержанием золота оказались более активны в окислении глюкозы. Самый активный катализатор ( $Au_{61}Pd_{39}/Ce-NR$ ) практически не потерял активности после четырёхкратного использования. Авторы заключают, что дефекты поверхности Ce-NR, вероятно, служат местами закрепления для Au-Pd наночастиц, что приводит к образованию наночастиц небольших размеров, а также предотвращает выщелачивание этих металлов во время реакции окисления глюкозы.

Sha и др. [366] для данной реакции предложили Au-Pd и Au-Cu катализаторы на диоксиде титана. Как было определено, активность наночастиц Au-Pd зависит от состава: наночастицы, богатые золотом, демонстрируют более низкую активность по сравнению с наночастицами, богатыми палладием, а максимальная активность (при 60 °C и 80 °C) была достигнута при использовании катализатора, содержащего с 0,5 мас.% Au и 0,5 мас.% Pd. В случае образцов Au-Cu/TiO<sub>2</sub> синергетический эффект также проявлялся в виде максимальной активности катализатора, содержащего 0,5 мас.% Cu и 0,5 мас.% при 60 °C.

Ahmad и др. [367] показали, что в реакции электрокаталитического окисления глюкозы до глюконовой кислоты пористые нанокристаллы AuPtPd более эффективны, по сравнению с монометаллическим катализатором Pt/C или биметаллическими катализаторами на основе платиновых сплавов (AuPt и PtPd). Авторы предложили методику однореакторного синтеза пористых нанокристаллов AuPtPd (NC) путём восстановления прекурсоров металлов аскорбиновой кислотой в присутствии поливинилпирролидона в качестве структурообразующего агента. В результате были получены кристаллы, характеризующиеся пористой нанодендритной морфологией с размером частиц от 20 до 30 нм. Каталитическая эффективность NC AuPtPd была исследована в реакции окисления глюкозы в щелочной среде по сравнению с

AuPt, PtPd и Pt/C. Максимальная плотность тока окисления AuPtPd составила  $10,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , что почти в 1,4, 1,8 и 3,5 раза больше, чем у AuPt, PtPd и Pt/C, соответственно. Кроме того, тройной электрокатализатор продемонстрировал более высокую электрохимическую стабильность по сравнению с бинарными сплавами и аналогами Pt/C. Высокие каталитические характеристики AuPtPd NC авторы исследования объясняют синергетическим эффектом легирующих элементов и высокому противотравляющему эффекту металлов Au и Pd, что облегчает адсорбцию гидроксидов на активных участках катализатора.

Moggia и др. [368] исследовали процесс электрохимического окисления глюкозы до ГК в щелочной среде и обнаружили, что селективность по ГК выше при использовании золотых электродов (по сравнению с платиновыми и особенно медными электродами). В частности, было показано, что на платине окисление альдегидной группы на  $C_1$  является наиболее значимым процессом: селективность по ГК достигает 78,4 %. Однако при более низких потенциалах наблюдалось увеличение селективности по глюконовой кислоте (12,6 %) и снижение селективности по глюконовой кислоте (68,0 %), что является результатом более окисления также гидроксиметильной группы на  $C_6$ . Золото является наиболее активным и селективным электрокатализатором из тех, что были рассмотрены в работе. На золоте при более низких потенциалах окисление альдегидной группы на  $C_1$  дает 86,6 % селективности по глюконовой кислоте, тогда как при более высоких потенциалах также происходит окисление гидроксиметильной группы [200] на  $C_6$ , способствуя дальнейшему окислению до глюконовой кислоты с селективностью 13,5 %.

Достаточно интересные результаты в области синтеза ГК были получены с использованием фотокаталитических систем. Zhang и др. [369] обнаружили, что композит  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CoPz}$  (тетра(2,3-бис(бутилтио)малеонитрил)порфиразин кобальта) обладает высокой фотокаталитической активностью в окислении глюкозы до глюконовой и глюконовой кислот в «мягких» условиях с использованием  $\text{H}_2\text{O}_2$  в качестве

окислителя. Максимальная селективность по ГК составила 79,4 % при конверсии глюкозы 52,1 % после облучения реакционной массы ксеноновой лампой в течение 20 мин. Кроме того, композитный фотокатализатор  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{CoPz}$  оказался стабилен после пяти циклов использования без видимой потери активности или селективности по ГК.

Yin и др. [370] в качестве окислителя использовали кислород воздуха в комбинации композитным фотокатализатором  $\text{TiO}_2/\text{HPW}/\text{CoPz}$ , синтезированным путём модификации диоксида титана фосфорновольфрамовой кислотой и тетра(2-гидроксиметил-1,4-дигидрокси)порфиразином кобальта (CoPz). Было показано, что синтезированный катализатор способен эффективно катализировать окисление глюкозы до глюконовой и глюкаровой кислот с помощью атмосферного кислорода с высокой селективностью в воде при имитации солнечного облучения. В частности, общая селективность по обеим кислотам может достигать 80,4 % при 22,2 % конверсии глюкозы в оптимальных условиях.

Bai и др. для окисления глюкозы до глюконовой и глюкаровой кислот предложили безметаллический фотокатализатор на основе азотдефицитного нитрида углерода (BNCN) и фотосенсибилизатора (хлорина) E6 (Ce6) [371]. Полученный катализатор  $\text{Ce6@BNCN}$  дал общую селективность глюконовой кислоты, глюкаровой кислоты и арабинозы до 70,9 % при конверсии глюкозы до 62,3 %. Механизм повышения каталитической эффективности и путь реакции были выявлены с помощью экспериментальных исследований в сочетании с расчётами DFT.

Несмотря на очевидные успехи в создании высокоселективных гетерогенных каталитических систем для получения ГК из глюкозы, очевидный интерес вызывают работы, посвящённые исследованию возможности получения ГК из более доступных и менее дорогих субстратов, не имеющих, к тому же, пищевой ценности. В первую очередь из целлюлозы и её олигомеров, например, из целлобиозы. An и др. [372] изучали прямое превращение целлобиозы и целлюлозы в глюконовую кислоту в воде в

присутствии  $O_2$ , катализируемое наночастицами золота, нанесёнными на полиоксометаллат. Было показано, что решающую роль в превращении целлобиозы в глюконовую кислоту играют кислотность катализатора и средний размер наночастиц Au. Авторы исследования обоснованно предположили, что кислотные центры катализируют гидролиз целлобиозы и целлюлозы с образованием глюкозы в качестве промежуточного продукта, в то время как наночастицы Au отвечают за окисление глюкозы в глюконовую кислоту. Выход глюконовой кислоты 97 % из целлобиозы был достигнут при использовании катализатора  $Au/Cs_{1,2}H_{1,8}PW_{12}O_{40}$  со средним размером наночастиц Au 2,7 нм при 418 К в течение 3 часов. Вместе тем,  $Au/Cs_xH_{3,0-x}PW_{12}O_{40}$  эффективно катализирует гидролитическое окисление целлюлозы в глюконовую кислоту с высокой селективностью (около 80 %) и выходом (около 60 %) в воде при 418 К.

Глюконовая кислота была синтезирована из левоглюкозана, полученного из биомассы, с использованием похожего гетерогенного бифункционального катализатора ( $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ ) [373]. Процесс, осуществлялся в однореакторном режиме. При почти полной конверсии исходного субстрата была получена 93 %-ная селективность по ГК. Кроме того, было обнаружено, что образующаяся в ходе процесса глюконовая кислота сама ускоряет реакцию гидролиза левоглюкозана, которая, как показал дальнейший кинетический анализ, являлась лимитирующей в данной системе [129]. Авторы исследования предложили новый и эффективный подход к производству глюконовой кислоты из левоглюкозана, потенциально позволяющий эффективно использовать лигноцеллюлозную биомассу для получения химикатов с высокой добавленной стоимостью. Аналогичный бифункциональный катализатор  $Au/Cs_2HPW_{12}O_{40}$  был использован Zhang и др. [374] для конверсии целлобиозы в ГК с высокой селективностью (до 96,4 %).

Использование бифункциональных катализаторов для конверсии полисахаридов в ГК является очевидной и успешной стратегией при

разработке методов эффективной переработки растительной биомассы в ценные платформенные химикаты, что подтверждают результаты и других исследований в этой области. Так, Sakurai и др. [375] нанесли наночастицы золота на два типа носителя, обладающих кислотными свойствами: аморфный  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  и катионообменную смолу Amberlyst-15. Полученные материалы проявили достаточно высокую активность в качестве бифункциональных катализаторов гидролиза целлобиозы (под воздействием кислотных центров) и окисления глюкозы на наночастицах золота. В частности, при использовании катализатора Au/Amberlyst-15 был получен выход глюконовой кислоты 45 % после 24 ч реакции при температуре 373 К и участии кислорода воздуха в качестве окислителя.

Morawa Eblagon и др. [376, 377] наносили золото на чистый и функционализированный фенольными группами мезопористый углерод: углеродные ксерогели (CX) с различной морфологией и упорядоченные мезопористые угли (OMC). Полученные бифункциональные катализаторы были использованы применены в прямой тандемной окислительной конверсии целлобиозы в глюконовую кислоту. За короткое время (75 мин) при использовании в качестве катализатора Au, нанесённого на функционализированный CX, характеризующийся большим средним размером мезопор, была получена высокая селективность по ГК – до 80 %. Авторами исследования показано, что адсорбционные свойства и полярность носителя являются решающими факторами в данном процессе, что необходимо учитывать при разработке полифункциональных катализаторов [377].

Также для конверсии целлобиозы в ГК были использованы катализаторы на основе наночастиц золота, иммобилизованных на углеродных нанотрубках (УНТ), которые предварительно обрабатывались азотной кислотой [378]. Было показано, что кислотные группы на поверхности УНТ способствуют гидролизу целлобиозы, а наночастицы  $\text{Au}^0$  отвечают за селективное окисление глюкозы в глюконовую кислоту

кислородом. Кроме того, авторы заключают, что кислотность катализатора также повышает селективность по глюконовой кислоте, подавляя её последующее превращение в побочные продукты.

В качестве носителя, обладающего кислотными свойствами, также может быть использован диоксид титана [379, 380]. Amaniampornг и др. [379] синтезировали наночастицы золота на подложке из  $\text{TiO}_2$  методом соосаждения с последующим восстановлением золота в токе водорода. Полученный катализатор 1 %  $\text{Au/TiO}_2$  показал отличную активность в реакции окисления целлобиозы до ГК. Авторы исследования охарактеризовали влияние условий реакции на селективность по ГК и при температуре 145 °С, давлении кислорода 0,5 МПа [54] за 2 ч добились максимального значения селективности по ГК 70 %. Авторы также отмечают влияние кислотных свойств носителя, проявляющееся в ускорении реакции гидролиза исходной целлобиозы.

Morawa Eblagon и др. [380] наносили золото на подложки из диоксида титана с разным фазовым составом (100 % анатаза или 80 % анатаза/20 % рутила) и добавками оксида графена (GO). Максимальный выход ГК при использовании такого рода катализаторов составил 85 %. Авторы исследования показали, что наиболее эффективный катализатор характеризовался обогащённой электронами металлической фазой и кислородными вакансиями, расположенными в непосредственной близости от границы металл-носитель. Кроме того, было обнаружено, что небольшие количества GO отрицательно влияют на каталитические свойства исследуемых композитов, вследствие затруднений переноса заряда от  $\text{TiO}_2$  к Au и препятствия образованию кислородных дефектов в  $\text{TiO}_2$ .

Onda и др. [381] для конверсии целлобиозы и крахмала использовали катализатор на основе наночастиц Pt, нанесённых на сульфированный активированный уголь  $\text{Pt/AC-SO}_3\text{H}$ . Катализатор показал сравнительно хорошие результаты и оказался устойчивым при кратном применении в гидротермальных условиях реакции.

Другой благородный металл – палладий – был использован Mager и др. [382] в качестве активной фазы, нанесённой на углеродные ксерогели с различной текстурой пор, функционализированные обработкой азотной кислотой и воздухом для увеличения кислотных центров на поверхности. Синтезированные катализаторы были использованы для окисления лактозы и гидролитического окисления целлобиозы. Окисление лактозы было более эффективным с катализатором, приготовленным на немодифицированном углеродном ксерогеле. Напротив, гидролитическое окисление целлобиозы работало лучше всего с катализатором, приготовленным на функционализированном носителе, который обладал кислотными свойствами, необходимыми для гидролиза дисахарида. При этом была достигнута 100 %-ная селективность по глюконовой кислоте.

Серия биметаллических катализаторов Au-M (M = Cu, Co, Ru и Pd) была нанесена на TiO<sub>2</sub> методом осаждения-преципитации с использованием мочевины в качестве осаждающего агента. Полученные катализаторы были использованы в каталитическом окислении целлобиозы в глюконовую кислоту [383]. Катализаторы Cu-Au/TiO<sub>2</sub> и Ru-Au/TiO<sub>2</sub> продемонстрировали превосходную каталитическую активность: конверсия целлобиозы 100 % с селективностью по глюконовой кислоте 88,5 % были [54] получены при 145 °C в течение 3 ч в присутствии Cu-Au/TiO<sub>2</sub>. При использовании катализатора Ru-Au/TiO<sub>2</sub> конверсия целлобиозы составила 98,3 %, селективность по глюконовой кислоте 86,9 % при 145 °C в течение 9 ч. Авторами исследования был предложен маршрут реакции: было предположено, что целлобиоза превращается в целлобионовую кислоту, а глюконовая кислота образуется посредством расщепления β-1,4-гликозидной связи в целлобионовой кислоте на катализаторах Cu-Au/TiO<sub>2</sub>. С другой стороны, при использовании катализатора Ru-Au/TiO<sub>2</sub> в качестве промежуточного продукта реакции наблюдалась глюкоза, а глюконовая кислота образовывалась в результате её окисления. При использовании катализаторов Co-Au/TiO<sub>2</sub> и Pd-Au/TiO<sub>2</sub> в качестве промежуточного продукта реакции наблюдалась фруктоза, а также

небольшое количество глюкозы. Со и Pd способствовали последовательным реакциям ретроальдольной конденсации фруктозы в гликолевую кислоту вместо селективного окисления в глюконовую кислоту.

Золотомедные катализаторы на нанопроволке диоксида титана (NW) также были предложены для процесса одnoreакторной конверсии целлобиозы в ГК [384]. Авторами было показано, что структура активность Au-Cu/TiO<sub>2</sub> NW сильно зависели от условий предварительной обработки. В частности, образцы катализаторов, восстановленные в H<sub>2</sub> и при более высоких температурах, показали лучшую каталитическую эффективность по сравнению с образцами, прокаленными на воздухе при той же температуре. Высокая температура при восстановлении водородом создаёт кислородные вакансии на подложке из NW. Взаимодействия между металлами и подложкой, а также между промотором и активным металлом увеличивают выход глюконовой кислоты.

## 5.2 Глюкаровая кислота

### 5.2.1 Строение, свойства и применение глюкаровой кислоты

D-глюкаровая ((2S,3S,4S,5R)-2,3,4,5-тетрагидроксибутандиовая, тетраоксиадипиновая) кислота (рисунок 87) – двухосновная карбоновая, альдаровая кислота, являющаяся продуктом более глубокого окисления глюкозы под действием сильных окислителей, например, азотной кислоты [200].

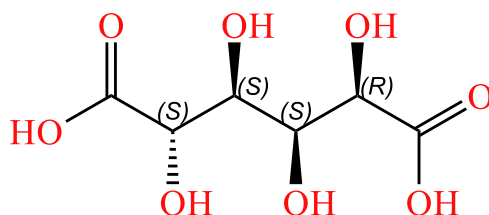


Рисунок 87 – Структура глюкаровой кислоты



Молекулярная масса глюконовой кислоты 210,14 г/моль, брутто-формула  $C_6H_{10}O_8$ . D-глюконовая кислота образует расплывающиеся на воздухе кристаллы, растворимые в воде и этаноле, нерастворимые в диэтиловом эфире. Константы диссоциации кислоты ( $pK_a$ ) по 1-й и 2-й ступеням составляют 3,01 и 3,94, соответственно. Глюконовая кислота самопроизвольно превращается в смесь лактона-3,6 ( $t_{пл.}$  144 °C) и дилактона-1,4-3,6 ( $t_{пл.}$  134 °C). Лактон-1,4 ( $t_{пл.}$  98 °C) получается непосредственно окислением D-глюкозы или L-гулозы.

Глюконовая кислота проявляет свойства, характерные для карбоновых кислот и многоатомных спиртов. Возможно образование сложных эфиров двух типов, в реакциях этерификации глюконовая кислота принимает участие как кислота и как спирт [81]. Карбоксильная группа ( $-COOH$ ) участвует в образовании солей, может быть превращена в нитрильную или амидную. Как многоатомный спирт глюконовая кислота образует хелатный комплекс тёмно-синего цвета с гидроксидом меди (II). Окисляется щелочным раствором перманганата калия с образованием виноградной, винной и щавелевой кислот, электролитическое окисление на платиновом аноде даёт винную кислоту. При восстановлении иодистым азотом глюконовая кислота превращаются в адипиновую. Восстановление монолактона глюконовой кислоты амальгамой натрия в кислом растворе даёт глюкуроновую кислоту [385].

Глюконовая кислота является важным «соединением-платформой» с широкими перспективами использования в различных областях промышленности. В 2004 году Министерство энергетики США внесло глюконовую кислоту в список веществ, обладающих наивысшей добавленной стоимостью, которые могут быть получены из биомассы и использованы в химическом синтезе [386]. В частности, глюконовая кислота может быть применена при производстве промышленных и бытовых моющих средств в качестве хелатирующего агента как альтернатива фосфатам, которые в

настоящее время запрещены для использования в составе моющих средств в странах Западной Европы и США [387, 388].

Глюконовая кислота является также перспективным сырьём для синтеза полимеров [389]. Например, Wu и др. [390] синтезировали ацетат глюконовой кислоты (GAA) из глюкарата кальция в смеси уксусного ангидрида и серной кислоты. GAA далее был преобразован в ацетат хлорида глюконовой кислоты (GACA), а затем полимеризован с различными диолами и диаминами в растворе диметилацетамида или путём межфазной полимеризации в системе вода-хлороформ (рисунок 88). Было показано, что полученные полиэфиры и полиамиды являются кристаллическими амфифильными, термопластичными полимерами.

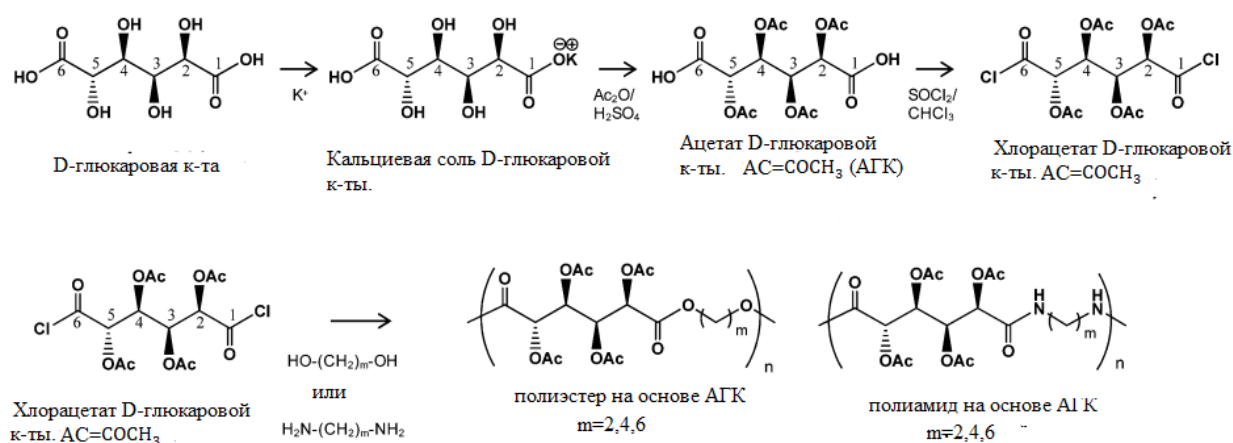


Рисунок 88 – Схема синтеза полимеров на основе D-глюконовой кислоты [390]

Kiely и др. описали простые способы синтеза гидроксильных нейлонов (полигидроксиполиамидов) из D-глюконовой кислоты [391]. Данные методы синтеза выгодно отличаются тем, что не требуют установки/снятия защиты гидроксильных групп и могут быть использованы для синтеза полимеров с широким набором свойств.

Morton и Kiely [392] синтезировали новые полигидроксиполиамиды путём конденсационной полимеризации этерифицированной D-глюкоаровой и галактариновой кислот с диаминами, содержащими один или несколько гетероатомов.

Глюкоаровая кислота может быть использована как предшественник адипиновой кислоты (рисунок 89), которая традиционно производится из ископаемых ресурсов [393].



Рисунок 89 – Схема синтеза адипиновой кислоты с использованием глюкоаровой кислоты в качестве промежуточного продукта

Вышеизложенные факты говорят о том, что глюкоаровая кислота уже сегодня является востребованным реагентом с перспективами широкого применения в разных областях промышленности. Более того, потребности в глюкоаровой кислоте постоянно растут, о чём свидетельствуют исследования многочисленных аналитических порталов [387, 388, 394, 395]. Например, согласно данным отраслевого отчёта портала The Brainy Insights, в 2022 году мировой рынок глюкоаровой кислоты оценивался в 961,44 млн. долларов США, а при ежегодном росте в среднем на 8,94 % к 2030 году он достигнет показателя в 1907,30 млн. долларов США [394]. Похожие цифры прогнозируют аналитики портала Reports and Data [395] – к 2027 году мировой рынок глюкоаровой кислоты достигнет 1,46 млрд. долларов США.

Подобные обстоятельства делают необходимым разработку новых, экологически безопасных и дешёвых способов промышленного синтеза глюкоаровой кислоты с использованием возможностей гетерогенного катализа

или биотехнологических методов, а также возобновляемых источников сырья, в частности, растительных полисахаридов: крахмала, целлюлозы и её олигомеров.

### 5.2.2 Синтез глюкаровой кислоты

Современные методы синтеза глюкаровой кислоты (ГлК), с точки зрения экономики и экологии, пока далеки от удовлетворительных [393]. Как и в случае с глюконовой кислотой, глюкаровую кислоту можно получать разными методами: окислением сахаров биотехнологическим (с использованием микроорганизмов) или химическим путём. Биотехнологический метод синтеза глюкаровой кислоты более экологически чистый, но, вместе с тем, и более затратный. Данный метод характеризуется низким выходом целевого продукта, поскольку исходный субстрат (глюкоза) расходуется микроорганизмами не только на биосинтез ГлК, но и на рост биомассы. При использовании альтернативных углеводных субстратов, частично замещающих расходуемую на рост микроорганизмов глюкозу, наблюдается увеличение выхода D-глюкаровой кислоты, однако ферментация смешанных сахаров требует более сложного и дорогого промышленного оборудования и процессов, что усложняет контроль над ними [396].

В настоящее время в промышленных масштабах глюкаровую кислоту получают химическим окислением глюкозы с использованием в качестве окислителя азотной кислоты [397]. Данный метод был предложен ещё в 50-е годы [398] и отличается невысоким выходом целевого продукта (не более 50 %), неизбежной коррозией оборудования, а также проблемами экологического характера – молярное соотношение  $\text{HNO}_3$ /глюкоза составляет 4/1, что делает необходимым утилизацию большого количества кислоты и приводит к выбросам  $\text{NO}_x$  [397]. Хотя были предложены альтернативные методы, такие как электрокаталитическое и фотокаталитическое окисление,

окисление с использованием нитроксильных радикальных окислителей, окисление глюкозы азотной кислотой остаётся наиболее экономичным методом из-за низкой цены окислителя.

Электрохимическое окисление оценивается как эффективный метод синтеза глюкаровой кислоты [200, 399-401]. Однако эти технологии сопряжены с использованием едких и опасных реагентов, сложным разделением и переработкой гомогенных катализаторов, а также образованием токсичных побочных продуктов.

Другой вариант синтеза глюкаровой кислоты – это окисление с использованием гетерогенных катализаторов в сочетании с кислородом в качестве окислителя. Реакция проходит в две стадии через образование глюконовой кислоты. Литературные данные показывают, что весьма активны в данном процессе Pt- и Au-содержащие катализаторы [360, 402]. О том, что глюкаровую кислоту можно получить окислением глюкозы на Pt-содержащих катализаторах, впервые сообщили Dirkx и van der Baan [402]. Реакцию окисления глюкозы проводили с использованием катализатора 5 % Pt/C, при температуре 55 °C и при pH 10, контролируемом добавлением NaOH. Согласно полученным результатам, максимальный выход глюконовой кислоты был достигнут достаточно – 60 % за 15 мин, а скорость образования глюкаровой кислоты была заметно меньше: спустя 120 мин после начала реакции выход глюкаровой кислоты составил 50 % и оставался неизменным до 300-той минуты. Исследование показало, что окисление глюконовой кислоты до глюкаровой является лимитирующей стадией всего процесса, а получить высокие выходы глюкаровой кислоты затруднительно, в частности, вследствие образования значительных количеств побочных продуктов, таких как L-гулурановая кислота.

Проведение процесса окисления глюкозы в щелочных растворах, особенно при высоких скоростях реакций, наблюдаемых при использовании Pt-содержащих катализаторов, приводит к нежелательному высвобождению кислот из их солей, образованию побочных продуктов. В этой связи,

больший интерес исследователей привлекли процессы без использования оснований [403-405].

Jin и др. [406] сообщают о каталитическом синтезе глюкаровой кислоты путём окисления глюконовой кислоты/глюкозы с использованием новых биметаллических катализаторов PtCu на основе  $\text{TiO}_2$  с использованием  $\text{O}_2$  в качестве окислителя. Катализатор  $\text{Pt}_1\text{Cu}_3/\text{TiO}_2$  продемонстрировал необычную синергию и исключительную окислительную активность ( $3543 \text{ ч}^{-1}$ ) по сравнению с монометаллическими катализаторами Pt и Cu ( $13 - 550 \text{ ч}^{-1}$ ), с селективностью глюкаровой кислоты 46 % при  $45^\circ\text{C}$  и 0,1 МПа  $\text{O}_2$ .

Катализаторы на основе наночастиц Au и AuBi на углеродном носителе (AC) были использованы Solmi и др. в прямом окислении глюкозы до глюкаровой кислоты [407]. Было показано, что данные катализаторы очень активны в данном процессе, причём оптимальное соотношение глюкоза/Au значительно выше, чем соотношение глюкоза/Pt, известное из литературы для катализаторов Pt/C. Также оказалось, что катализаторы с мелкими частицами Au обладают большей активностью, но менее селективны вследствие образования значительных количеств побочных продуктов окисления: лёгких карбоновых кислот. Лучший выход глюкаровой кислоты был получен при использовании катализатора AuBi/AC (Au/Bi 3:1) и составил 31 %, глюконовой кислоты – 18 % и 40 % – для побочных продуктов.

Lee и др. [408] сообщили, что окисление глюконовой кислоты (промежуточного продукта окисления глюкозы) на коммерческом катализаторе Pt/C в оптимальных условиях (pH 7,2;  $80^\circ\text{C}$ ; 13,8 бар  $\text{O}_2$ ; молярное соотношение глюкоза/Pt 54) позволило получить максимальный выход глюкаровой кислоты 74 %. Установлено, что высокие температуры и высокие нагрузки Pt приводят к более низкой селективности к глюкаровой кислоте. Исследования показывают, что катализатор стабилен после пяти циклов и не показывает признаков выщелачивания Pt в раствор.

Биметаллические катализаторы PtPd/TiO<sub>2</sub> были использованы Jin и др. [409] для прямого окисления глюкозы до глюкаровой кислоты в «мягких» условиях. Предложенные катализаторы характеризуются повышенной селективностью по глюкаровой кислоте (44 %) и высокой каталитической активностью (TOF) 2404 ч<sup>-1</sup>) в сравнении с монометаллическими катализаторами (TOF 248 ч<sup>-1</sup>, S 4 %). Авторы также отмечают образование в ходе реакции заметных количеств щавелевой и тартаровой кислот в качестве побочных продуктов.

В исследовании [410] сообщается синтезе эффективных моно- и биметаллических катализаторов на основе Pt путём оптимизации четырёх факторов: типа носителя, метода синтеза, восстановителя, используемого в синтезе, и выбора второго металла. Авторами исследования показано, что все четыре фактора оказывают влияние на селективность по глюкаровой кислоте. Среди протестированных комбинаций биметаллический катализатор Pt-Cu/TiO<sub>2</sub> показал селективность по глюкаровой кислоте около 60 % при одностадийном окислении глюкозы в условиях отсутствия оснований (90 °C 15 бар O<sub>2</sub>).

Также биметаллические катализаторы, но другого состава (Au-Pt и Au-Pd), были приготовлены на различных носителях с использованием разных методов синтеза и использованы в селективном аэробном каталитическом окислении глюкозы в глюкаровую кислоту без применения оснований [411]. Авторы исследования также показали, что сильное влияние на активность и максимальный выход глюкаровой кислоты оказывают метод синтеза катализаторов, материал носителя и молярные соотношения металлов. Катализатор Au-Pt/ZrO<sub>2</sub> с молярным соотношением Au/Pt = 1 обеспечил 50 %-ный выход глюкаровой кислоты при полной конверсии исходной глюкозы и промежуточной глюконовой кислоты (100 °C, давление воздуха 40 бар, соотношение глюкоза/металл 80). Катализатор оказался стабилен при последовательной рециркуляции в реакторе периодического действия и при длительном использовании в реакторе непрерывного действия. Было изучено

также влияние возможных остаточных примесей в гидролизатах гемицеллюлозы. Показано, что производные фурана или остатки лигнина могут оказывать ингибирующее действие на процесс каталитического окисления глюкозы.

Lavrič и др. [412] в своём исследовании представили комплексный подход к селективному окислению глюкозы в глюкаровую кислоту посредством использования биметаллических гетерогенных катализаторов. Ими были синтезированы и охарактеризованы катализаторы  $\text{Au/ZrO}_2$ ,  $\text{AuCu/ZrO}_2$  и  $\text{AuPt/ZrO}_2$ . В результате анализа полученных экспериментальных данных было показано, что биметаллические катализаторы образуют сплавы, которые демонстрируют иные характеристики, чем монометаллические аналоги для данной реакции. На основе опытных данных, полученных при варьировании температуры и давления кислорода, авторами была предложена предсказательная микрокинетическая модель. Катализатор  $\text{AuPt/ZrO}_2$  показал самую высокую селективность по глюкаровой кислоте (32 %) при 100 °C и 30 бар  $\text{O}_2$ .

Besson и др. [413] окисляли водные растворы глюкозы и глюконата (2 моль/л) кислородом воздуха при атмосферном давлении (333 K, pH 7) на платиновых катализаторах, нанесённых на активированный уголь (каталитические соотношения субстрат/Pt  $\geq 787$ ). Некоторые катализаторы были промотированы висмутом или золотом. Активность непромотированных катализаторов Pt/C в реакции окисления глюкозы была сопоставима с активностью катализаторов Pd-Bi/C. Глюконат, промежуточный продукт, окислялся далее в глюкарат, конечная селективность по которому не превышала 50 %. Показано, что промотирование катализаторов висмутом приводит к сдвигу селективности в сторону 2-кетоглюконата, добавление атомов золота – замедляет процесс дезактивации катализатора.

Многообещающие результаты были получены посредством электрокаталитического окисления глюкозы, при котором исключается



использование кислорода под высоким давлением или других опасных окислителей, а также появляется возможность контроля селективности процесса посредством настройки электродного потенциала. В частности, Liu и др. [414] использовали в процессе анодного окисления глюкозы наноструктурированные катализаторы оксида NiFe ( $\text{NiFeO}_x$ ) и нитрида ( $\text{NiFeN}_x$ ), синтезированные из слоистых двойных гидроксидных нанолистовых массивов NiFe на трехмерных пенах Ni. Данные катализаторы продемонстрировали высокую активность и селективность с выходом по глюкаровой кислоте 83 % при Фарадеевской эффективности 87 %. Методом ИК-спектроскопии *in-situ* подтверждено, что образование глюкаровой кислоты идёт через стадию образования гулуруновой кислоты как промежуточного соединения. Согласно результатам технико-экономического анализа, предложенный электрохимический синтез глюкаровой кислоты дешевле на 54 % по сравнению с химическими методами.

Moggia и др. [415] проводили электроокисление глюкозы до глюкаровой кислоты на золотом электроде в реакторе периодического действия. На первом этапе процесса при низких значениях потенциала, pH 11,3, 5 °C и концентрации исходной глюкозы 0,04 М шло эффективное окисление последней до глюконовой кислоты с итоговой селективностью 97,6 % и 25 %-ной конверсией глюкозы. При повышении потенциала происходило окисление глюконовой кислоты до глюкаровой с максимальной селективностью 89,5 %. Из недостатков метода следует отметить отравление катализатора в результате прочного связывания молекул глюкаровой кислоты с его активными центрами.

В исследовании [416] для синтеза глюконовой и глюкаровой кислот был использован электрокаталитический реактор, оборудованный трубчатым анодом  $\text{MnO}_2/\text{Ti}$  (пористым титаном, модифицированным  $\text{MnO}_2$ ) и катодом в виде сетки из нержавеющей стали. В ходе исследования была произведена оценка влияния на процесс окисления таких параметров, как содержание  $\text{MnO}_2$ , значение pH реакционной среды, концентрации глюкозы, температуры

реакции, плотности тока [81], времени реакции. Результаты показали, что максимальная суммарная селективность по данным кислотам 98 % (43 % селективность по глюконовой кислоте, 55 % – по глюкаровой) при 98 %-ной степени конверсии глюкозы достигается при следующих условиях: электрод  $\text{MnO}_2/\text{Ti}$  (4,98 мас.%  $\text{MnO}_2$ ); раствор глюкозы 50,5 ммоль  $\text{л}^{-1}$ ; температура реакции 30 °C; время реакции 19 мин; плотность тока 4 мА  $\text{см}^{-2}$  и pH 7. Авторы отмечают, что для достижения таких значений селективности важным является своевременное удаление целевых продуктов из реактора.

Интересные результаты в рассматриваемой области были получены с использованием фотокатализаторов. Например, Colmenares и др. [417] окисляли глюкозу в присутствии порошкообразных фотокатализаторов  $\text{TiO}_2$ , синтезированных методом золь-гель в комбинации с ультразвуком. Эксперименты проводились следующим образом: 150 мг катализатора  $\text{TiO}_2$  и 0,42 ммоль глюкозы вносили в 150  $\text{см}^3$  смеси воды и ацетонитрила (10/90) и загружали в реактор периодического действия. Реакцию вели при температуре 30 °C в течение 10 мин под УФ-облучением. Было показано, что конверсия и селективность зависели от соотношения  $\text{H}_2\text{O}$  и ацетонитрила. В чистой воде селективности по глюкаровой и глюконовой кислотам были почти нулевыми. В смешанной системе растворителей (вода/ацетонитрил - 10/90) селективность по глюкаровой кислоте составила 13 %, по глюконовой – 14 % при 32 %-ной конверсии глюкозы. Несмотря на небольшие выходы целевых продуктов, очевидно, что фотокаталитический метод окисления глюкозы имеет перспективы. Например, в уже упомянутом исследовании [370], авторы использовали усовершенствованный композитный фотокатализатор  $\text{TiO}_2/\text{HPW}/\text{CoPz}$ , что позволило получить общую селективность по обеим кислотам 80,4 % при 22,2 % конверсии глюкозы в оптимальных условиях.

Zhang и др. [418] сообщают синтезе глюконовой и гулуруновой кислот из глюкозы, полученной из биомассы, с помощью каталитического окисления с применением микроволнового излучения. В качестве

катализаторов были использованы новые и недорогие катализаторы на основе Cu и биоугля, полученных в различных условиях синтеза. Было показано, что выход глюконовой и гулуруновой кислот может достигать 39,0 % и 30,7 %, соответственно, при температуре реакции 160 °C за 20 минут. Проявленную каталитическую активность композитов авторы объясняют высоким процентным содержанием Cu и Cu<sub>2</sub>O и обилием функциональных групп, содержащих O, а также меньшей π–π сопряженной областью используемого носителя – биоугля. В частности, обнаружено, что участки поверхности катализаторов, содержащие Cu<sub>2</sub>O и Cu, способствуют раскрытию кольца глюкозы и реакции окисления.

Несмотря на очевидные успехи, с точки зрения высокого выхода и селективности по целевым продуктам, многие методы подразумевают использование в качестве сырья чистой глюкозы, которая является достаточно дорогим продуктом и, кроме того, обладает пищевой ценностью. В этой связи особый интерес для промышленности представляют исследования, в которых для синтеза глюконовой или глюкаровой кислот используются углеводные компоненты биомассы, не представляющие пищевой ценности для человека: целлюлоза, гемицеллюлоза и некоторые другие [419].

Например, катализатор Pt/C был предложен для синтеза глюкарата натрия с использованием в качестве исходного сырья гидролизатов древесной гемицеллюлозы [420]. Процесс проводился при температуре 60 °C в водном щелочном растворе, роль окислителя выполнял кислород воздуха. В этих условиях максимальный выход глюкарата натрия составил 54 %. При исследовании влияния побочных продуктов кислотного гидролиза гемицеллюлозы показали, что фурановые альдегиды (5-гидроксиметилфурфурол и фурфурол) оказывают ингибирующее действие, в то время как ацетат, сульфат натрия, целлобиоза, мальтоза существенного влияния на ход реакции не оказывают.

Сахара  $C_6$  и  $C_5$  (D-манноза, D-галактоза, D-глюкоза, D-ксилоза, L-арабиноза) в водном растворе, полученном в результате гидролиза гемицеллюлозы хвойных пород древесины, были каталитически преобразованы в соответствующие альдаровые кислоты в щелочных (катализатор Pt/C) или нативных (катализатор Au-Pt/ZrO<sub>2</sub>) условиях с использованием воздуха в качестве окислителя [421]. Было подтверждено ингибирующее действие некоторых остаточных примесей и деградированных соединений в гидролизате, таких как окрашенные ненасыщенные соединения и 5-гидроксиметилфурфурол. Выходы гексаровых кислот составили около 50 %, пентаровых – до 70%.

Убедительным образом была показана перспективность синтеза глюкоаровой кислоты из растительной биомассы с использованием гетерогенных катализаторов и кислорода в качестве окислителя в исследовании [422]. В данной работе Thaore и др. провели тщательный технико-экономический анализ потенциального процесса производства чистой глюкоаровой кислоты из кукурузной соломы (биомассы). При этом авторами сравнивались два альтернативных пути окисления глюкозы до глюкоаровой кислоты: с помощью гетерогенного каталитического окисления воздухом и путём гомогенного окисления глюкозы с использованием азотной кислоты (рисунок 90). Технико-экономическая оценка проводилась в отношении обоих путей окисления и охватывала весь процесс, начиная с биомассы и заканчивая чистой кристаллической глюкоаровой кислоты. Результаты исследования показали, что оба пути производства экономически приемлемы. Однако стоимость чистой глюкоаровой кислоты, полученной по первому варианту (с использованием гетерогенного катализатора) ниже стоимости кислоты, полученной посредством гомогенного окисления: ~2,53 \$/кг и ~2,91 \$/кг, соответственно. Более того, вариант гетерогенного каталитического окисления оказывает на 22 % меньшее воздействие на окружающую среду, чем вариант гомогенного окисления глюкозы. В целом, авторы исследования заключают, что оба варианта могут быть использованы

в промышленности при условии решения ключевых вопросов следующего характера:

- при использовании варианта с гетерогенным окислением необходим подбор катализатора оптимального с точки зрения высокого выхода глюконовой кислоты, стабильности, стоимости и других характеристик, свойственных промышленным катализаторам;

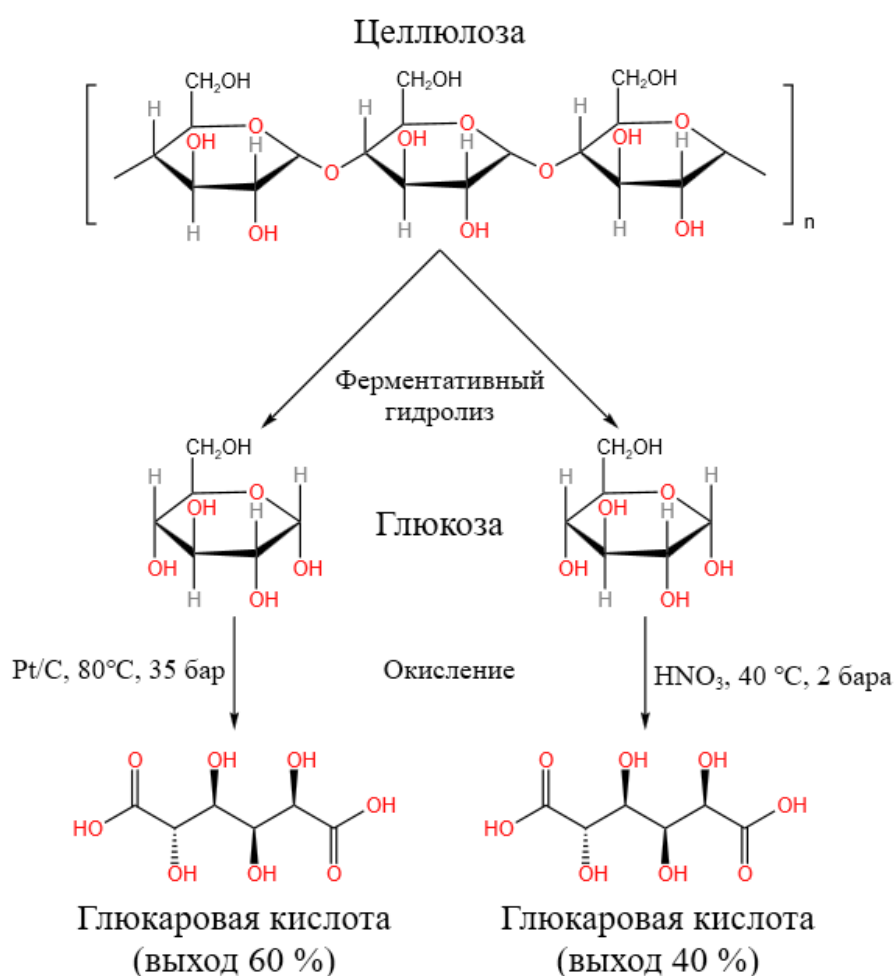


Рисунок 90 – Схема синтеза глюконовой кислоты из целлюлозы с использованием гетерогенного катализатора (Pt/C) в комбинации с кислородом и гомогенного окислителя (HNO<sub>3</sub>)

- для варианта гомогенного окисления глюкозы ключевой проблемой является регенерация азотной кислоты;

- кроме того, для обоих вариантов необходимо решить вопросы эффективного отделения глюкаратов от других солей, а также использования отходов стадии ферментативного гидролиза.

### 5.3 Выводы

По результатам обзора можно сделать следующие выводы:

1) Глюконовая и глюкарвая кислоты являются востребованными соединениями, которые широко применяются в пищевой, фармацевтической, химической промышленности. Более того, потребность в этих кислотах, особенно глюкарвой, постоянно растёт.

2) В настоящее время эти кислоты производят из глюкозы, которая является ценным сырьём и обладает пищевой ценностью. В этой связи, многие исследователи указывают на необходимость перехода промышленных мощностей на непищевое, доступное и дешёвое сырьё – растительную биомассу.

3) Самым перспективным сырьём для производства глюконовой и глюкарвой кислот является целлюлоза. Однако её прямая конверсия в альдоновые и альдаровые кислоты осложнена весьма прочной структурой, что сильно затрудняет предварительный гидролиз полисахарида. В данном случае оптимальным представляется гидролиз целлюлозы с использованием целлюлолитических ферментов до моносахаров (глюкозы) и короткоцепочечных водорастворимых фрагментов (целлобиозы, целлотриозы и др.), гидролитическое окисление которых является значительно более простой задачей.

4) Наиболее предпочтительным в отношении себестоимости целевого продукта и экологичности процесса в целом, является использование гетерогенных катализаторов окисления в сочетании с молекулярным кислородом, что увеличивает, кроме прочего, атомную эффективность процесса.

5) Наибольшую активность в процессе окисления глюкозы до глюконовой и, далее, до глюкаровой кислоты проявляют катализаторы на основе благородных металлов, в первую очередь, на основе золота и платины. Причём Au-содержащие катализаторы более эффективны в реакции синтеза глюконовой кислоты, а Pt-содержащие способны к более глубокому окислению глюкозы, обеспечивая повышенный выход глюкаровой кислоты. Хорошие результаты также были получены при использовании биметаллических катализаторов. Вместе с тем, крайне важным является выбор носителя, способного обеспечить высокую дисперсность активной фазы катализатора, стабилизацию наночастиц, хорошие адсорбционные характеристики, оптимальные значения пористости, площади поверхности и т.п.

#### 5.4 Синтез и характеристика полимерных катализаторов на основе благородных металлов

В данном исследовании впервые для процесса гидролитического гидрирования целлобиозы до глюконовой и глюкаровой кислот предложены гетерогенные катализаторы на основе благородных металлов, диспергированных на поверхности полимерного носителя – сверхсшитого полистирола.

В качестве субстрата для синтеза кислот была использована целлобиоза (4-( $\beta$ -глюкозидо)-глюкоза) – дисахарид, состоящий из двух остатков глюкозы, соединённых  $\beta$ -глюкозидной связью. Целлобиоза является основной структурной единицей целлюлозы и, соответственно, одним из продуктов ферментативного гидролиза последней, с использованием, в частности, целлобиогидролаз. Целлобиоза представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде и в 45-48° спирте. Плохо растворима в 96° спирте и эфирах. Молекулярная масса – 342,30 г/моль. Температура плавления – 225 °С.

Предполагаемый процесс синтеза глюконовой и глюкаровой кислот из целлюлозы должен состоять из двух этапов:

1) Ферментативный гидролиз целлюлозы до глюкозы и короткоцепочечных водорастворимых фрагментов (олигомеров), в том числе, целлобиозы.

2) Гидролитическое окисление образовавшихся олигомеров до целевых продуктов с использованием гетерогенных катализаторов и кислорода в качестве окислителя.

Наночастицы рутения и палладия, стабилизированные в матрице сверхсшитого полистирола, уже показали себя как активные, стабильные и высокоселективные катализаторы окисления D-глюкозы до D-глюконовой кислоты [423-425]. Подобные композиты, а также Au- и Pt-содержащие катализаторы, были использованы в исследуемой реакции гидролитического гидрирования целлобиозы.

#### 5.4.1 Материалы и оборудование для синтеза катализаторов

##### 5.4.1.1 Материалы

В качестве носителя для синтеза катализаторов использовался СПС MN270 (Purolite Ltd., Великобритания), характеристики которого приведены в таблице 8.

В качестве прекурсоров металлов использовались: рутения (IV) гидроксихлорид, гидрат гексахлороплатинат (IV) водорода, тетрахлоропалладат (II) натрия и гидрат хлорида золота (III) (квалификации «ч.»; ОАО «Аурат», Россия)

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Водород газообразный, чистый по ГОСТ Р 51673-2000, высший сорт.

Азот газообразный, чистый, по ГОСТ 9293-74, высший сорт.

Ацетон технический, высший сорт, по ГОСТ 2768-84.



Тетрагидрофуран, ч.д.а., СТП ТУ КОМП 1-174-10. Производство ООО «Компонент-Реактив».

Метанол, чистый [54], по ГОСТ 6995-77.

Натрия гидроокись, ч.д.а., по ГОСТ 4328-77.

Водорода перекись, техническая, высший сорт, по ГОСТ 177-88. Массовая доля перекиси водорода 30 – 40 %.

#### 5.4.1.2 Оборудование

Установка для синтеза катализаторов: электропечь с кварцевой трубкой, оборудованная средствами контроля температуры и подвода газов.

Весы лабораторные, технические. Точность 0,01 г.

Баллон с водородом.

Баллон с азотом.

Анализатор ситовой вибрационный АСВ-300, оборудованный комплектом сит с размером ячеек 0,16 – 0,125 мм, 0,125 – 0,071 мм, 0,071 – 0,063 мм, 0,063 – 0,045 мм.

Стеклянная лабораторная посуда.

#### 5.4.2 Методики синтеза катализаторов М/СПС MN270 (М = Pt, Au, Pd, Ru)

Ru-содержащий катализатор был синтезирован по методике, описанной в п. 2.2 настоящей диссертационной работы. Синтез Pt-, Au-, Pd-содержащих катализаторов в общем виде осуществлялся следующим образом. Гранулы исходного СПС MN270 промывались несколько раз горячей (< 40 °С) дистиллированной водой и ацетоном и высушивались в течение ночи при температуре 50 °С. Высушенный СПС измельчался в мельнице и разделялся на фракции с помощью виброситового анализатора. Для синтеза катализаторов использовалась фракция частиц размером не более 45 мкм.

Высушенный полимер пропитывался по влагоёмкости раствором расчётного количества прекурсора благородного металла в комплексном растворителе, состоящем из тетрагидрофурана, метанола и воды в объемном соотношении 4:1:1 при комнатной температуре. Использование комплексного растворителя необходимо для наиболее полной пропитки матрицы СПС, которая имеет гидрофобный характер. Затем катализаторы высушивались при температуре 85 °С [22].

Восстановление катализаторов осуществляли водородом при 300 °С и атмосферном давлении в течение 2 ч и охлаждали в токе азоте (см. п. 2.2).

Восстановленные катализаторы хранили в герметичной упаковке при комнатной температуре.

Таким образом, с использованием соответствующих прекурсоров, были синтезированы катализаторы 3 % М/СПС MN270 (М = Pt, Pd, Au, Ru).

#### 5.4.3 Результаты физико-химических исследований синтезированных катализаторов

##### 5.4.3.1 Результаты исследования катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота

Определение удельной поверхности и пористости синтезированных катализаторов осуществлялось с помощью анализатора: BECMAN COULTER™ SA 3100™ (COULTER CORPORATION, Miami, Florida, USA) и устройства предварительной подготовки образцов [59] Beckman Coulter Sa-Prep (COULTER CORPORATION, Miami, Florida). Для проведения исследований использовались: азот газообразный особой чистоты, 99,999 % (ГОСТ 9293-74), баллон 40 л; азот жидкий (ГОСТ 9293-74); гелий газообразный марка «60», 99,9999 % (ТУ 0271-001- 45905715-02), баллон 40 л; масло вакуумное «PFEIFFER», Германия; смазка силиконовая «DOW CORNING», США; этиловый спирт 95 %. Для взвешивания исследуемых

образцов использовались весы электронные GX-200 (A&D Company, Limited, Tokyo, Japan).

В таблице 55 приведены значения удельной поверхности исходного образца СПС MN270, использованного в работе, и катализаторов, синтезированных на его основе.

Таблица 55 – Результаты исследования катализаторов 3 % М/СПС MN270 (М = Pt, Pd, Au, Ru) методом низкотемпературной адсорбции азота

Образец	БЭТ	Лэнгмюр	t-график	
	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{Л}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{t}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V, \text{см}^3/\text{г}$
СПС MN270	1075	1191	$265^1, 807^2, 1072^3$	0,37
3 % Pt/СПС MN270	863	944	$184^1, 678^2, 862^3$	0,31
3 % Pd/СПС MN270	649	758	$94^1, 553^2, 647^3$	0,22
3 % Au/СПС MN270	738	810	$141^1, 593^2, 734^3$	0,25
3 % Ru/СПС MN270	839	921	$151^1, 699^2, 856^3$	0,28

<sup>1</sup>Удельная площадь поверхности мезо- и макропор. <sup>2</sup>Удельная площадь поверхности микропор. <sup>3</sup>Общая удельная площадь поверхности образца.  $S_{\text{Л}}$  – удельная площадь поверхности (Модель Лэнгмюра).  $S_{\text{БЭТ}}$  – удельная площадь поверхности (модель БЭТ).  $S_{\text{t}}$  – удельная площадь поверхности (t-график).  $V$  – объём микропор.

Как видно из данных таблицы, образец исходного СПС имеет микропористый характер с высокоразвитой внутренней поверхностью. После введения в состав полимерной матрицы нанокластеров металлов наблюдалось изменение её характеристик: удельная поверхность уменьшалась, в среднем, на 200-300 м<sup>2</sup>, видимо, за счёт закупорки микро - и мезопор вследствие образования наночастиц активной фазы катализатора. Как видно, именно значения удельной поверхности микропор для всех катализаторов претерпели заметное уменьшение. Также об этом свидетельствует и уменьшение объёма микропор.

Несмотря на произошедшие изменения можно констатировать, что изначальный микропористый характер всех образцов сохранился. В частности, характер изотермы адсорбции-десорбции азота для катализатора 3 % Pt/СПС MN270, представленной на рисунке 91, соответствует изотермам I типа, которые характерны для материалов, обладающих значительной микропористостью, на что также указывает наличие петли гистерезиса типа Н<sub>4</sub>. Блокировка пор сформировавшимися наночастицами активной фазы приводит к затруднению испарения азота из пор, после его капиллярной конденсации, при понижении относительного давления  $P_s/P_0$  [81].

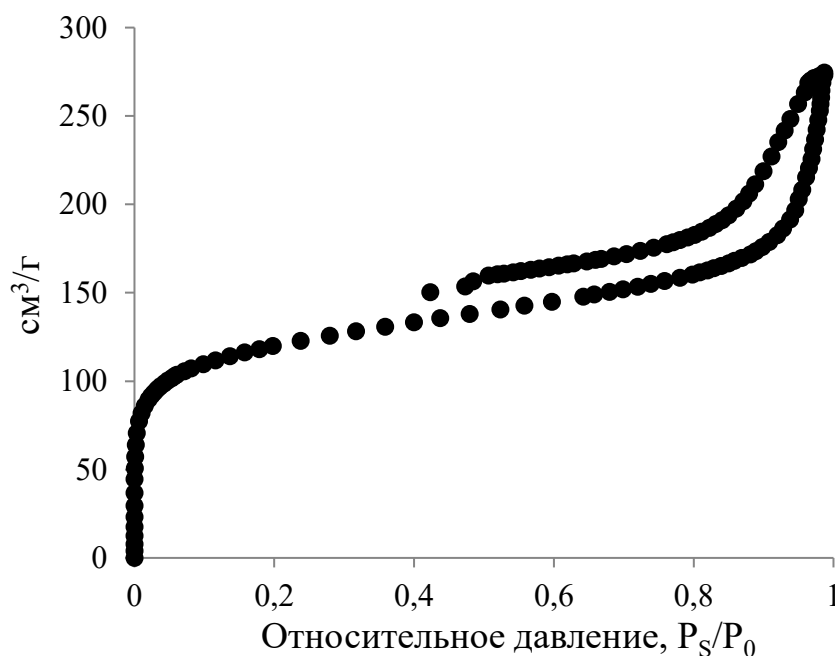


Рисунок 91 – Изотермы адсорбции-десорбции азота для образца катализатора 3 % Pt/СПС MN270

#### 5.4.3.2 Результаты рентгенофлуоресцентного анализа катализаторов

Для определения процентного содержания благородных металлов в синтезированных катализаторах применялся рентгенофлуоресцентный

анализ (РФА) с использованием спектрометра Zeiss Jena VRA-30 (Мо-анод, кристаллический анализатор LiF и SZ-детектор).

В таблице 56 представлены результаты элементного анализа синтезированных катализаторов.

Таблица 56 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа катализаторов 3 % М/СПС MN270 (М = Pt, Pd, Au, Ru)

<b>Катализатор</b>	<b>Содержание металла по загрузке, вес. %</b>	<b>Содержание металла по результатам анализа, вес. %</b>
3 % Pt/СПС MN270	3,00	2,91
3 % Pd/СПС MN270	3,00	2,95
3 % Au/СПС MN270	3,00	2,87
3 % Ru/СПС MN270	3,00	2,70

Полученные результаты показали, что реальное содержание металлов в катализаторах имеет значения, близкие к расчётным, что, в свою очередь, свидетельствует об оптимальности использованной методики синтеза каталитических систем с использованием сверхсшитого полистирола.

#### 5.4.3.3 Результаты исследования катализаторов методом электронной микроскопии

Исследование проводилось с помощью трансмиссионного электронного микроскопа JEOL JEM1010 и просвечивающего электронного микроскопа Теснаі G<sup>2</sup> 30S-TWIN. Расчет размеров частиц и их распределение по диаметрам были проведены с использованием пакета программ Scion Image [22].

Полученные результаты (ПЭМ-изображения и гистограммы распределения) представлены на рисунках 92 (а, б, в, г, д, е, ж, з).

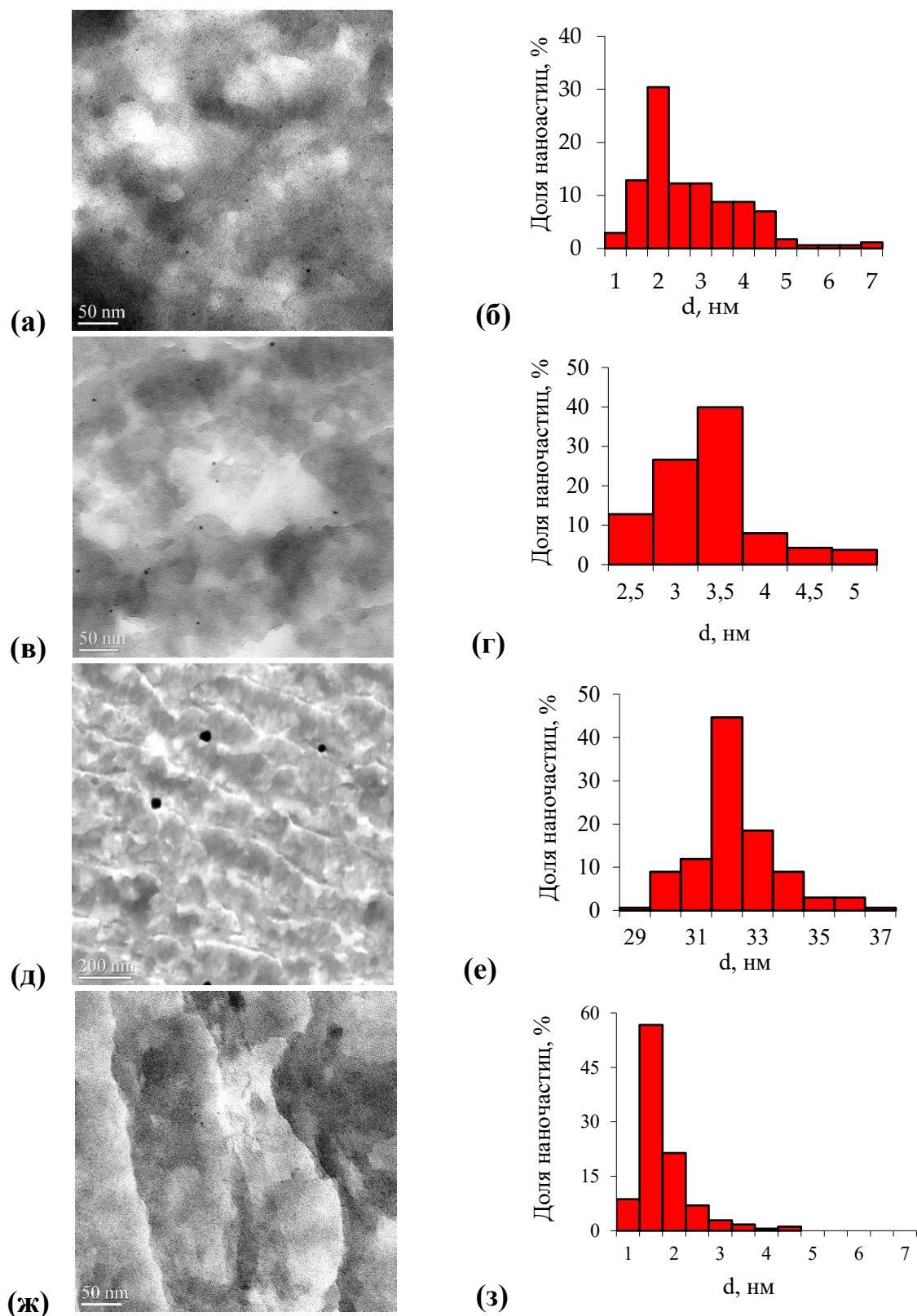


Рисунок 92 – ПЭМ-изображения образцов катализаторов и гистограммы распределения металлсодержащих нанокластеров по размерам: (а, б) 3 % Pt/СПС MN270; (в, г) 3 % Pd/СПС MN270; (д, е) 3 % Au/СПС MN270; (ж, з) 3 % Ru/СПС MN270

По результатам исследования средний размер нанокластеров платины составил  $2,8 \pm 0,7$  нм, нанокластеров палладия –  $3,4 \pm 1,3$  нм, рутения –  $1,8 \pm 0,5$  нм. Размер нанокластеров золота оказался примерно на порядок больше –  $32,1 \pm 11,7$  нм, что, по-видимому, произошло за счёт агрегации наночастиц в процессе синтеза катализатора, которые, как показывает анализ литературных данных, склонны к этому. Например, Nikoshvili с сотр. [426] по схожей методике синтеза катализатора 0,5 %-PdAu/СПС-R [59] тоже получили крупные частицы золота ( $19,3 \pm 8,7$  нм). В исследовании [383] размер частиц золота был тоже сравнительно велик (10,9 нм). Поскольку в нашем катализаторе золота содержится гораздо больше (3 %), то, видимо по этой причине, наночастицы приобрели более крупный размер.

В целом следует отметить, что наночастицы всех металлов были равномерно распределены в объёме катализатора, а на поверхности полимера отсутствовала металлическая корка.

#### 5.4.3.4 Результаты исследования катализаторов методом температурно-программируемой десорбции водорода

Исследования катализаторов методом температурно-программируемой десорбции водорода ( $H_2$  TPD) проводились с использованием анализатора Chemosorb 4580 (Micrometrics, США).

Исследование показало, что катализатор, содержащий Pt, характеризуется значительно большим количеством активных центров, адсорбирующих водород (рисунок 93). Количественные результаты исследования представлены также в таблице 57. Как видно из данных таблицы, концентрация активных центров на поверхности 3 % Pt/СПС MN270 в среднем в шесть раз превышает аналогичные показатели для других катализаторов. Этот факт в некоторой степени объясняет более высокую активность Pt-содержащего катализатора по сравнению с катализаторами, содержащими другие благородные металлы, как будет показано ниже.

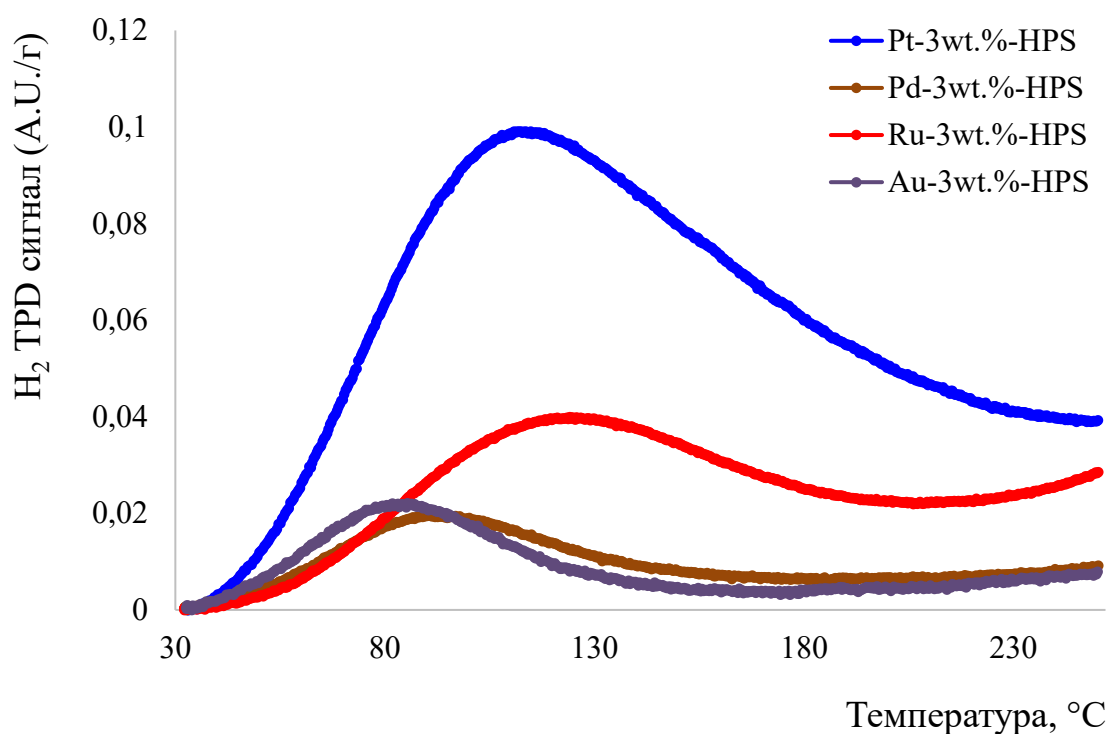


Рисунок 92 – H<sub>2</sub> TPD профили для исследуемых катализаторов

Таблица 57 – Результаты исследования синтезированных катализаторов методом температурно-программируемой десорбции водорода

Образец	$c(H_2^{ads})$ , ммоль(H <sub>2</sub> )/г
3 % Pt/СПС MN 270	0,039
3 % Pd/СПС MN 270	0,005
3 % Ru/СПС MN 270	0,008
3 % Au/СПС MN 270	0,005

5.5 Исследование процесса гидролитического окисления целлобиозы с использованием катализаторов М/СПС MN270 (М = Pt, Au, Pd, Ru)

#### 5.5.1 Методики экспериментов, анализа и расчётов



В исследовании использовались D-(+)-целлобиоза ( $> 98 \%$ ), приобретённая у Carl Roth GmbH+Co. KG (Германия), натриевая соль D-глюконовой кислоты ( $\geq 99 \%$ ), калиевая соль D-сахарной (глюкаровой) кислоты ( $\geq 98 \%$ ) и  $\delta$ -лактон D-(+)-глюконовой кислоты ( $\geq 99 \%$ ), полученные от Sigma-Aldrich.

Эксперименты по гидролитическому окислению целлобиозы проводились в стальном реакторе высокого давления объемом  $50 \text{ см}^3$  (Parr Instruments, США) с контроллером PARR 4843. Схема лабораторной установки показана на рисунке 93.

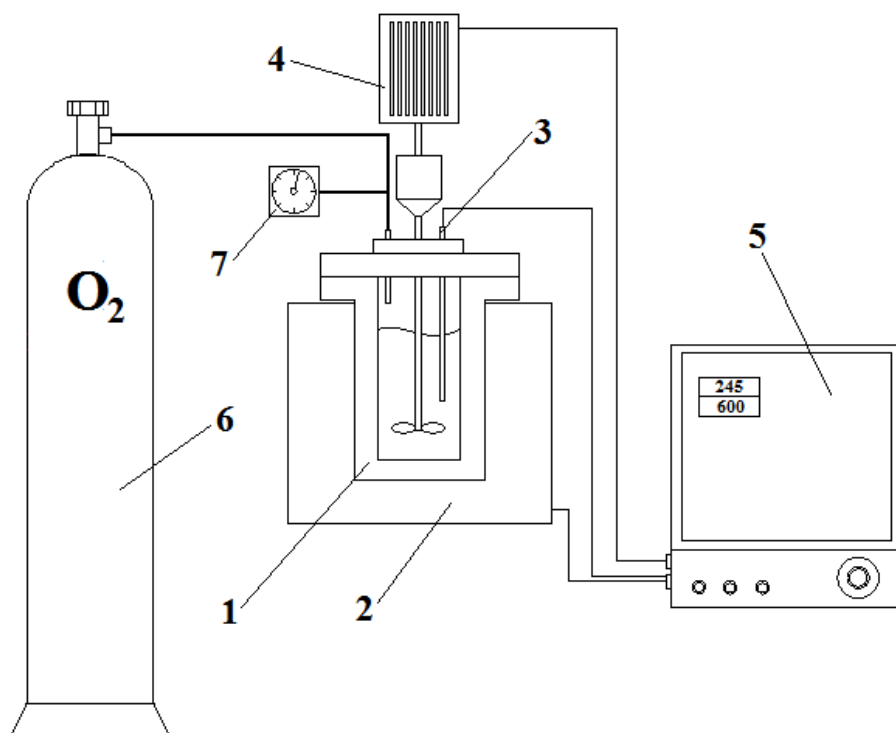


Рисунок 93 – Схема лабораторной установки для процесса гидролитического гидрирования целлобиозы до глюконовой и глюкаровой кислот: 1 – реактор, 2 – нагреватель, 3 – термopapa, 4 – привод мешалки, 5 – контроллер, 6 – баллон с кислородом, 7 – манометр

В типичном эксперименте в реактор загружали целлобиозу, катализатор и дистиллированную воду. После трехкратной продувки

реактора кислородом под давлением 5 бар включали нагрев и перемешивание со скоростью  $\approx 100$  об./мин для предотвращения образования локальных зон перегрева. После достижения рабочей температуры скорость мешалки увеличивали до 600 об./мин для перевода реакции в кинетическую область. Этот момент служил началом отсчета времени эксперимента. По окончании эксперимента реактор быстро охлаждали, катализатор отделяли фильтрованием через бумажный фильтр, а катализат разбавляли до 50 см<sup>3</sup> в мерной колбе.

Анализ жидкой фазы катализата проводили методом капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) при следующих условиях: фоновый электролит – водный раствор триптофана (5 мМ) и NaOH (50 мМ); температура анализа – 20 °С; длина волны детектора – 280 нм (косвенное детектирование); напряжение + 20 кВ; внутренний диаметр капилляра – 50 мкм; длина капилляра до детектора – 50 см; гидродинамический ввод пробы проводили в течение 3 с при давлении 30 мбар. Анализы проводили с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель-105М» (Люмэкс, Россия). Пример типичной электрофореграммы представлен на рисунке 94.

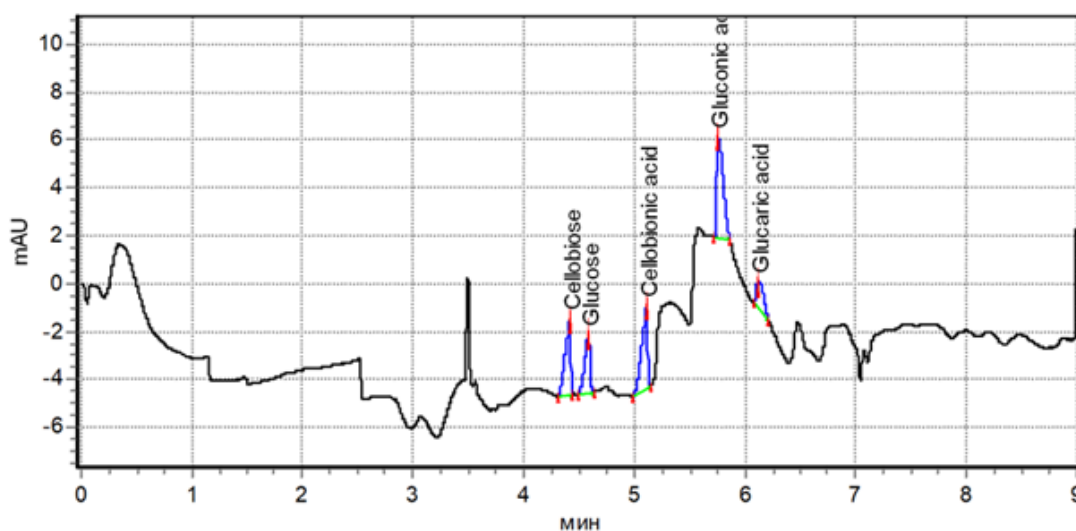


Рисунок 94 – Типичная электрофореграмма анализа катализата с обозначением пиков основных продуктов реакции гидролитического гидрирования целлобиозы

Конверсию целлобиозы рассчитывали по формуле:

$$X = (n_{ц0} - n_{ц}) / n_{ц0} \times 100 \%,$$

где  $n_{ц0}$  – количество исходной целлобиозы, моль;  $n_{ц}$  – количество целлобиозы не вступившей в реакцию, моль.

Выход продукта рассчитывали по формуле:

$$\eta_{п} = n_{п} / n_{ц0} \times k \times 100 \%,$$

где  $n_{п}$  – количество продукта, моль;  $k$  – коэффициент (для целлобионовой кислоты  $k = 1$ ; для глюкозы, глюконовой и глюкаровой кислот  $k = 2$ ).

Селективность по продуктам реакции рассчитывали по формуле:

$$S = n_{п} \times k / (n_{ц0} - n_{ц}) \times 100 \%.$$

#### 5.5.2 Тестирование синтезированных катализаторов в реакции гидролитического окисления целлобиозы

Все синтезированные катализаторы были протестированы в реакции гидролитического окисления целлобиозы при следующих условиях: масса целлобиозы 0,2 г; масса катализатора 3 % М/СПС MN270 0,05 г; H<sub>2</sub>O 20 мл; температура реакции 145 °С; давление O<sub>2</sub> 5 бар; время реакции 1 ч. Результаты экспериментов представлены в таблице 58.

Как видно из данных таблицы, наиболее активным в реакции оказался катализатор на основе платины, при использовании которого конверсия целлобиозы составила 100 %, а выходы глюконовой и глюкаровой кислот – 16,1 и 41,5 %, соответственно [54]. Такая высокая активность катализатора, скорее всего, обусловлена значительно большим количеством активных центров на его поверхности по сравнению с другими катализаторами.

Катализатор 3 % Au/СПС MN270 оказался менее эффективным в исследуемой реакции. После окончания эксперимента в жидкой фазе катализата было обнаружено достаточно большое количество глюкозы (21,2 %), целлобионовой кислоты (43,2 %) и незначительное количество глюконовой кислоты (10,6 %). Глюкаровая кислота присутствовала в очень

малых (следовых) количествах. Конверсия целлобиозы при этом составила 86,2%. Низкая активность Au-содержащего катализатора могла быть обусловлена большим размером частиц активной фазы. В исследовании [383] констатируется, что некоторые исследователи считают окисление глюкозы структурно-чувствительной реакцией, и для эффективного окисления глюкозы размер нанокластеров Au должен быть менее 5 нм. Однако в то же время результаты самого исследования [383] показали, что размеры нанокластеров Au не играют решающей роли в гидролитическом окислении целлобиозы.

Таблица 58 – Результаты тестирования катализаторов на основе разных металлов в реакции гидролитического гидрирования целлобиозы

Катализатор	X, %	Селективность, %				
		Г	ЦК	ГК	ГлК	Σ (ПП)
3 % Pt/СПС MN270	100	4,1	9,4	16,1	41,5	28,9
3 % Au/СПС MN270	86,2	24,6	50,1	12,3	0	13,0
3 % Pd/СПС MN270	53,3	24,2	40,0	2,8	0	33
3 % Ru/СПС MN270	45,4	26,4	0	0	0	73,6
Без катализатора	9,5	14,7	0	0	0	85,3

X – конверсия целлобиозы; Г – глюкоза; ЦК – целлобионовая кислота; ГК – глюконовая кислота; ГлК – глюкаровая кислота; ПП – побочные продукты.

Катализаторы 3 % Pd/СПС MN270 и 3 % Ru/СПС MN270 показали значительно худшие результаты – низкую конверсию исходного субстрата и крайне низкие выходы глюконовой и глюкаровой кислот.

Эксперимент без катализатора показал, что катализатор играет основную роль в реакции гидролиза целлобиозы и что степень гидролиза, очевидно, зависит от природы металла, входящего в состав катализатора.

С учётом полученных результатов тестирования, дальнейшие исследования проводились с использованием катализатора 3 % Pt/СПС MN270.

### 5.5.3 Оптимизация условий реакции гидролитического окисления целлобиозы

С целью определения оптимальной температуры реакции эксперименты проводились в диапазоне от 110 до 150 °С. Полученные результаты представлены на рисунке 95.

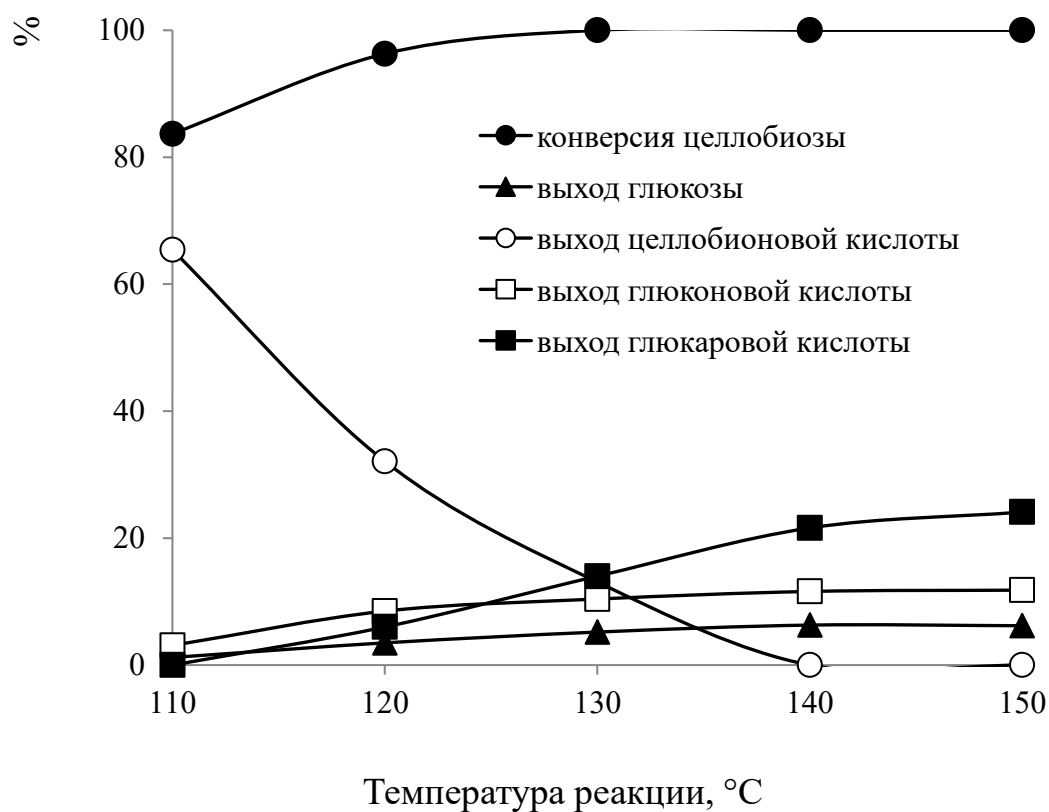


Рисунок 95 – Зависимость конверсии целлобиозы и выходов основных продуктов от температуры реакции (целлобиоза 0,5 г; 3 % Pt/СПС MN270 0,1 г; H<sub>2</sub>O 20 мл; O<sub>2</sub> 5 бар; 3 ч)

Оптимальными были определены значения температуры в диапазоне от 140 до 150 °С. В данном температурном интервале конверсия целлобиозы достигала 100 %, а выходы глюконовой и глюкаровой кислот были максимальными и практически не увеличивались с ростом температуры.

На следующих этапах исследования были оптимизированы значения времени реакции и соотношения субстрат/катализатор. На рисунке 96 представлены итоговые результаты экспериментов.

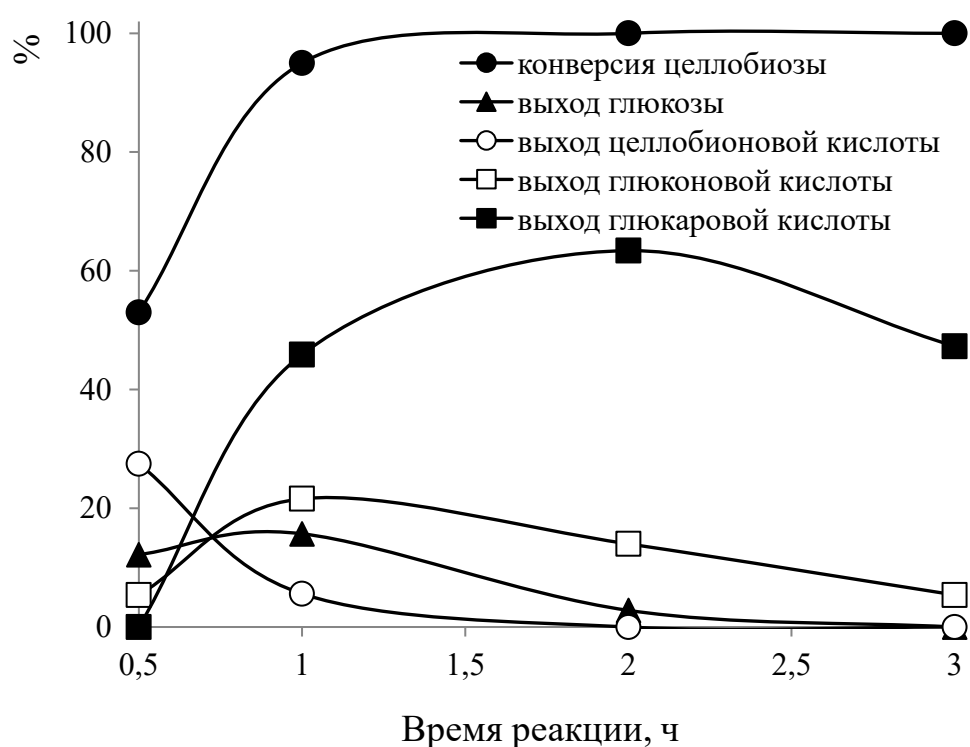


Рисунок 96 – Зависимость конверсии целлобиозы и выходов основных продуктов от времени реакции (целлобиоза 0,2 г; 3 % Pt/СПС MN270 0,05 г; H<sub>2</sub>O, 20 мл; 145 °С; O<sub>2</sub>, 5 бар)

Как видно из данных, представленных на рисунке 96, максимальный выход глюконовой кислоты (21,6 %) соответствовал времени реакции 1 ч, а максимальный выход глюкаровой кислоты (63,4 %) - 2 ч при прочих равных условиях (145 °С; O<sub>2</sub> 5 бар; массовое соотношение субстрат/катализатор 4/1).

#### 5.5.4 Оценка стабильности катализатора 3 % Pt/СПС MN270 при кратном использовании

Стабильность 3 % Pt/СПС MN270 оценивалась по изменению значений конверсии целлобиозы и выходов основных продуктов после четырёх последовательных циклов использования катализатора при следующих условиях: целлобиоза 0,2 г; катализатор 0,05 г; 145 °С, O<sub>2</sub> 5 бар, 2 ч. После каждого использования катализатор отделялся от катализата, промывался дистиллированной водой (200 мл) на фильтре и использовался в следующем эксперименте без каких-либо дополнительных стадий регенерации. Полученные результаты представлены на рисунке 97.

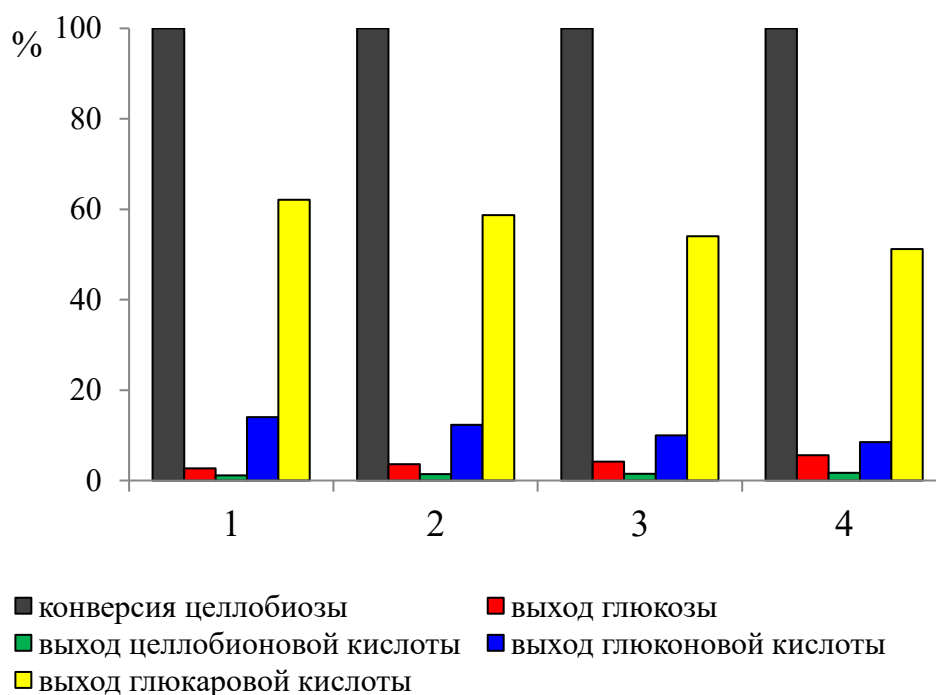


Рисунок 97 – Конверсия целлобиозы и выход основных продуктов при повторном использовании катализатора (целлобиоза 0,2 г; 3 % Pt/СПС MN270 0,05 г; H<sub>2</sub>O 20 мл; 145 °С; O<sub>2</sub> 5 бар, 2 ч)

Было показано, что конверсия целлобиозы во всех экспериментах составила 100 %, но выходы глюконовой и глюкаровой кислот снизились на

5,5 и 11,0% соответственно. Предположительно, снижение выходов кислот обусловлено постепенной деградацией матрицы сверхсшитого полистирола в результате окисления полимера, на что указывает явное ухудшение её пористых свойств (таблица 59), проявляющееся в сокращении удельной площади поверхности и уменьшении объёма микропор, примерно, в три раза.

Таблица 59 – Результаты исследования пористости исходного образца катализатора и катализатора после четырех циклов использования

Образец	БЭТ	Лэнгмюр	t-график	
	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{Л}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{t}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V, \text{см}^3/\text{г}$
3 % Pt/СПС MN270 (исход.)	863	944	$184^1, 678^2, 862^3$	0,31
3 % Pt/СПС MN270 (отраб.)	324	345	$99^1, 224^2, 323^3$	0,10

<sup>1</sup>Удельная площадь поверхности мезо- и макропор. <sup>2</sup>Удельная площадь поверхности микропор. <sup>3</sup>Общая удельная площадь поверхности образца.  $S_{\text{Л}}$  – удельная площадь поверхности (Модель Лэнгмюра).  $S_{\text{БЭТ}}$  – удельная площадь поверхности (модель БЭТ).  $S_{\text{t}}$  – удельная площадь поверхности (t-график).  $V$  – объём микропор.

В то же время результаты ПЭМ показали, что средний размер Pt-содержащих частиц отработанного катализатора практически не изменился и составил 2,9 нм (рисунок 98а, б).

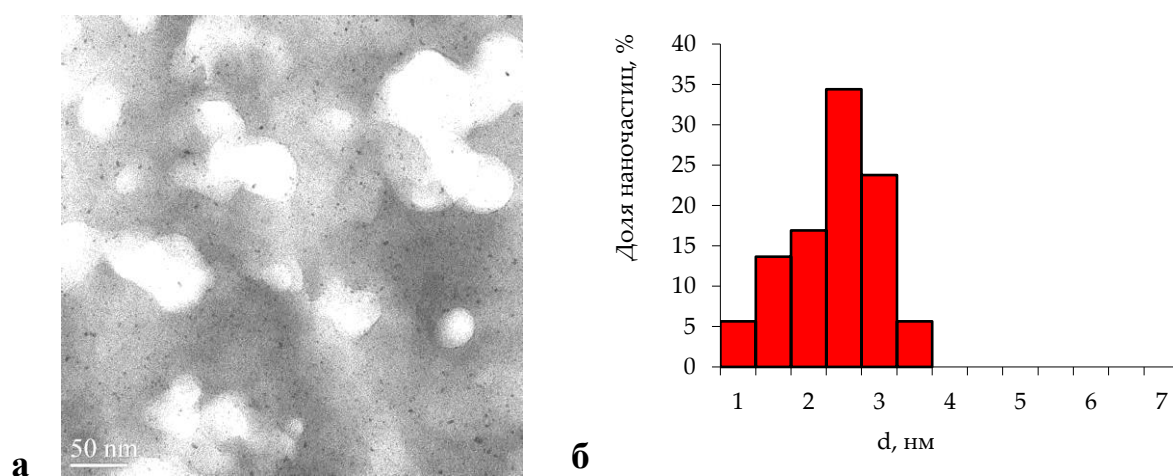


Рисунок 98 – ПЭМ-изображение образца, использованного 3 % Pt/СПС MN270 (а) и диаграмма распределения размеров наночастиц Pt (б)



### 5.5.5 Математическое моделирование процесса гидролитического окисления целлобиозы до глюконовой и глюкаровой кислот в присутствии катализатора 3 % Pt/СПС MN270

В процессе оптимизации условий гидролитического окисления целлобиозы были проанализированы полученные результаты качественного и количественного характера. В частности, анализ экспериментальных данных, полученных в ходе оценки влияния температурных условий реакции, и соответствующих электрофореграмм (рисунок 99) позволили предложить схему реакции превращения целлобиозы в глюконовую и глюкаровую кислоты в присутствии 3 % Pt/СПС MN270 (рисунок 100).

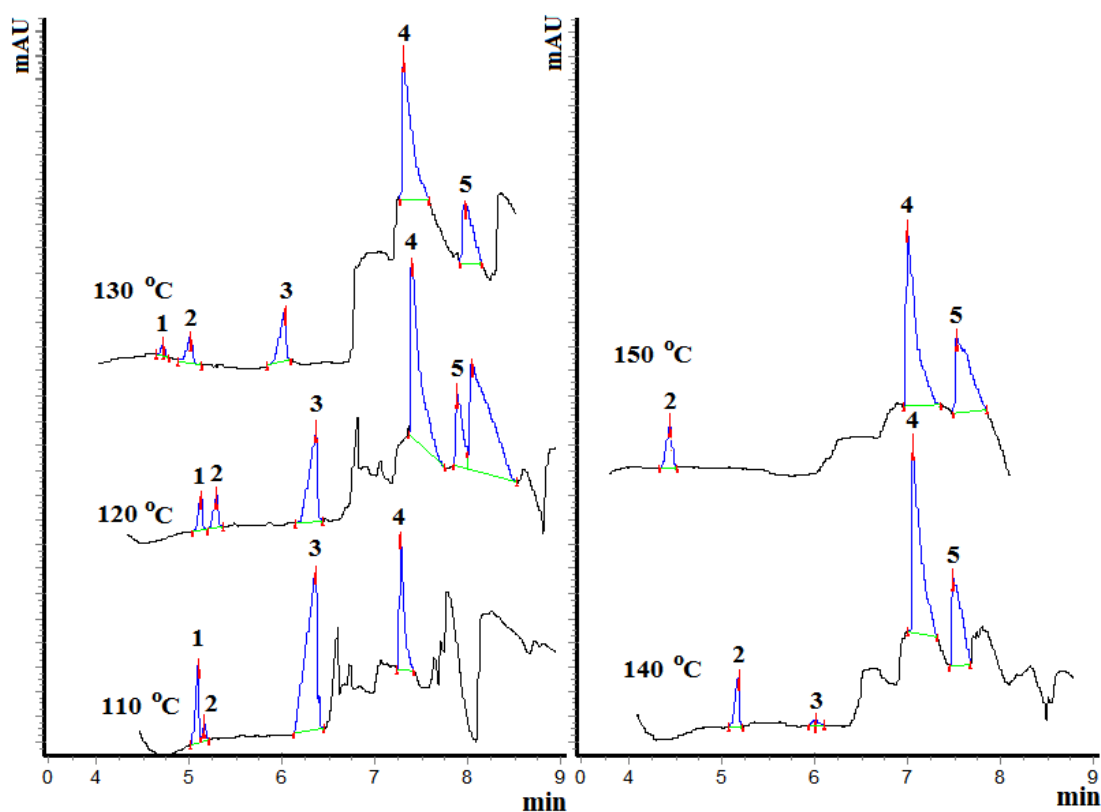


Рисунок 99 – Электрофореграммы анализов катализаторов, полученных при разных температурах реакции: 1 – целлобиоза; 2 – глюкоза; 3 – целлобионовая кислота; 4 – глюконовая кислота; 5 – глюкаровая кислота (целлобиоза 0,5 г; 3 % Pt/СПС MN270 0,1 г; H<sub>2</sub>O 20 мл; O<sub>2</sub> 5 бар, 3 ч)

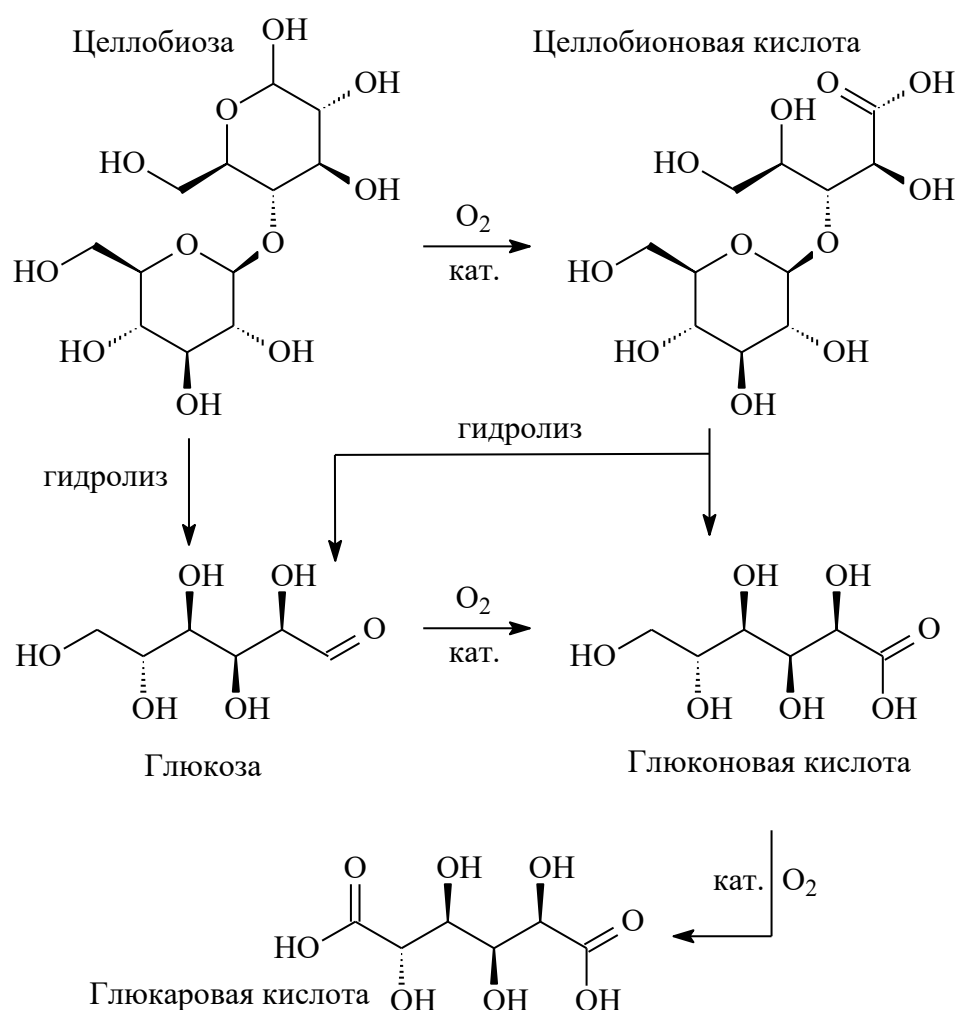


Рисунок 100 – Схема реакции гидролитического окисления целлобиозы в глюконовую и глюкаровую кислоты в присутствии 3 % Pt/СПС MN270

В работе Armstrong и др. [427] было показано, что окисление D-глюкозы с использованием платиновых катализаторов в глюконовую и глюкаровую кислоты протекает с образованием лактонов этих кислот, которые не разделяются хроматографическими методами. Очевидно, что и в данном исследовании пики глюконовой и глюкаровой кислот на электрофореграмме соответствовали смесям этих кислот и их лактонов, что было подтверждено экспериментально, в частности, в отношении глюконовой кислоты и ее лактона: в модельной смеси оба вещества проявились на электрофореграмме в одном пике.

Согласно полученным данным, при температуре реакции 110 °С в реакционной массе в основном накапливалась целлобионовая кислота (выход до 65 %), которая, как и исходная целлобиоза, далее подвергалась гидролизу, но с образованием молекул глюкозы и глюконовой кислоты. Конверсия целлобиозы при этом была достаточно высокой и составляла около 80 %, а выход глюконовой кислоты не превышал 3,5 %. Глюкаровая кислота в таких условиях определялась в следовых количествах. С ростом температуры скорость гидролиза целлобиозы и целлобионовой кислоты увеличивалась, и при 130 °С конверсия целлобиозы достигала 100 %, а выход целлобионовой кислоты снижался до 13 %. При 140 °С целлобионовая кислота уже присутствовала в катализате в следовых количествах. Ускорение гидролиза приводило к накоплению глюкозы в реакционной массе (до 6 %). Характерно, что заметное увеличение выходов глюконовой (с 8,7 % до 12 %) и, особенно, глюкаровой (с 8,7 % до 24 %) кислот наблюдалось именно в интервале 130-140 °С, когда при ускоренном разложении целлобионовой кислоты дополнительное количество глюконовой кислоты быстро окислялось при высоких температурах до глюкаровой кислоты. Дальнейшее повышение температуры приводило к образованию жёлто-коричневых растворов с характерным запахом, что свидетельствовало о наличии в катализате продуктов карамелизации глюкозы. Для снижения нагрузки на катализатор в последующих экспериментах было оптимизировано соотношение субстрат/катализатор: оптимальное массовое соотношение целлобиоза/катализатор составило 4/1. При этих значениях полученные растворы были прозрачными, и отсутствовал запах, характерный для продуктов термической деградации глюкозы.

Математическое моделирование процесса гидролитического окисления целлобиозы проводилось порядке, изложенном в п. 2.5. С целью подбора адекватной кинетической модели, удовлетворительно описывающей экспериментальные данные, были проанализированы различные пути

протекания реакции и предложена схема реакций, представленная на рисунке 101.

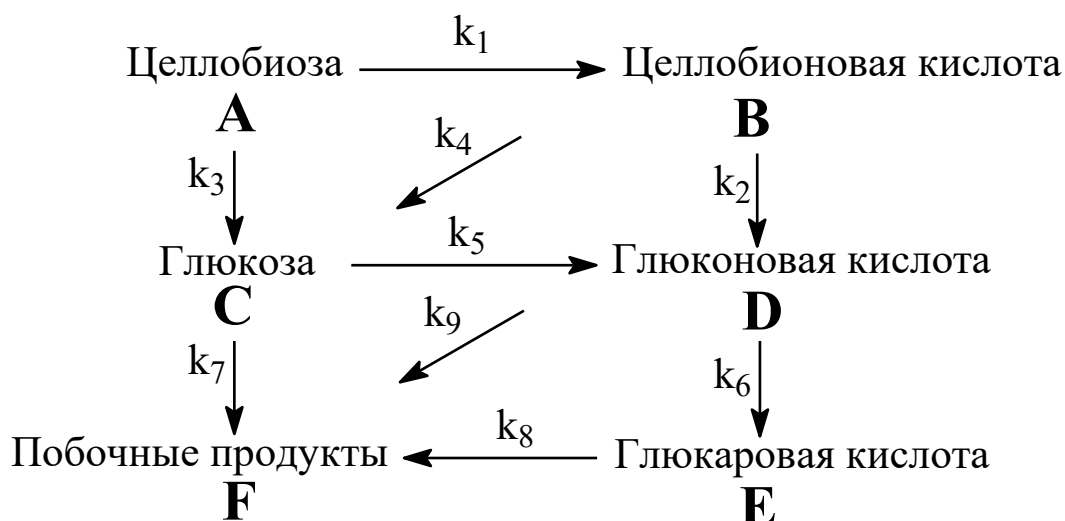


Рисунок 101 – Схема гидролитического окисления целлобиозы в присутствии катализатора 3 % Pt/СПС MN270

Для кинетического моделирования был использован приведённый временной параметр  $\theta = \tau/q$ , где  $\tau$  - время реакции;  $q$  - нагрузка на катализатор ( $q = C_0/C_{\text{кат}}$ , где  $C_0$  - концентрация субстрата,  $C_{\text{кат}}$  - концентрация катализатора). Для обобщения экспериментальных данных, полученных при различных значениях нагрузки на катализатор ( $q$ ), был осуществлен переход к численной концентрации целлобиозы и продуктов её гидролитического окисления в соответствии с формулой  $X_i = C_i/C_0$ , где  $C_i$  - текущая концентрация продукта, моль/л;  $C_0$  - текущая концентрация целлобиозы, моль/л. Экспериментальные данные были приведены к координатам  $X \sim \theta$ . Таким образом, математическое описание экспериментальных данных после перехода к безразмерным концентрациям  $X_i$  можно представить в виде системы дифференциальных уравнений соответствующих модели, расчётные кривые которой хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными (рисунок 102):

$$(dX_A/d\theta) = -k_1[A] - k_3[A]$$

$$(dX_B/d\theta) = k_1[A] - k_2[B] - k_4[B]$$

$$(dX_C/d\theta) = k_3[A] + k_4[B] - k_5[C] - k_7[C]$$

$$(dX_D/d\theta) = k_2[B] + k_5[C] - k_6[D] - k_9[D]$$

$$(dX_E/d\theta) = k_6[D] - k_8[E]$$

$$(dX_F/d\theta) = k_7[C] + k_8[E] + k_9[D],$$

где  $(dX_i/d\theta)$  - скорость реакции при исходной концентрации целлобиозы  $C_0 = 1$  моль/л и концентрации катализатора  $C_{\text{кат}} = 1$  моль/л. Данная математическая модель является формальным описанием кинетики гидролитического окисления целлобиозы в присутствии полимерного Pt-содержащего катализатора.

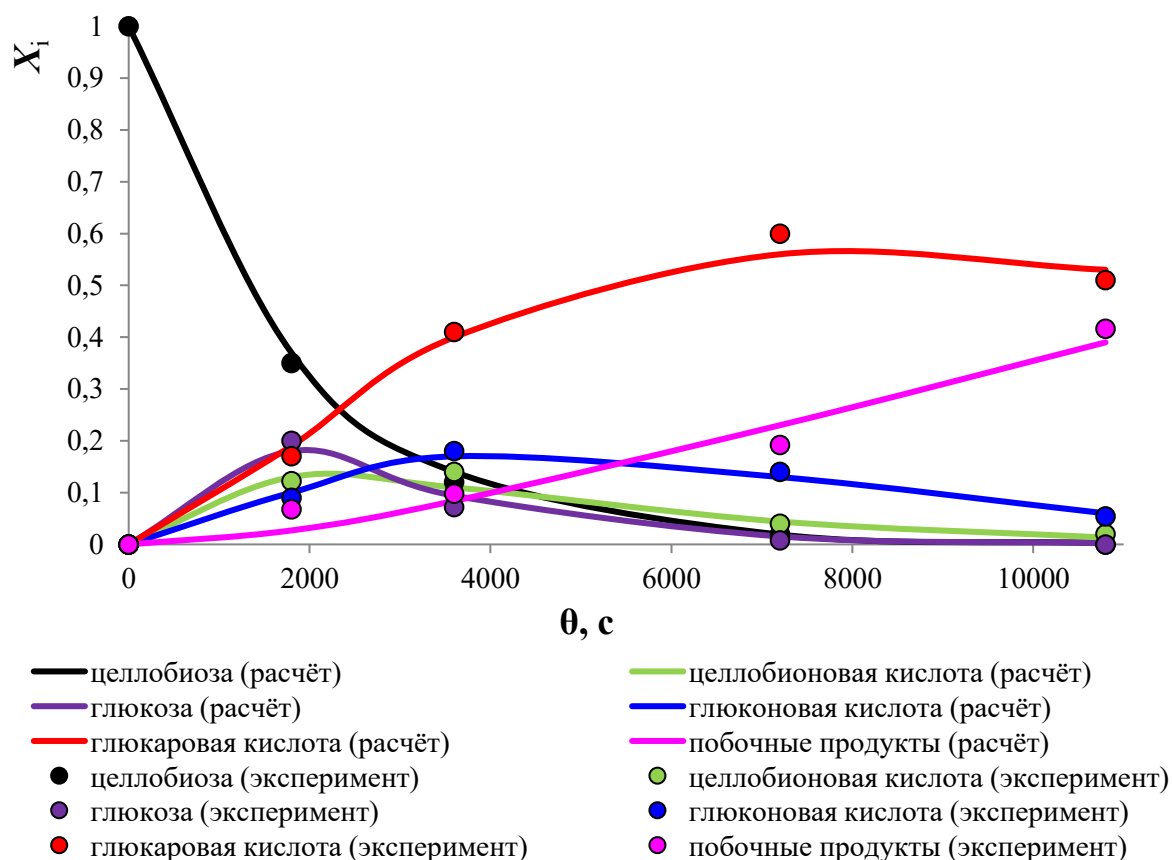


Рисунок 102 – Зависимость  $X \sim \theta$  для процесса гидролитического окисления целлобиозы на катализаторе 3 % Pt/СПС MN270

Данная модель также предполагает отсутствие адсорбционных (или координационных) взаимодействий в исследуемой системе. В таблице 60 приведены рассчитанные значения констант скоростей реакций и сумма квадратов отклонений.

Таблица 60 – Результаты решения обратной задачи для кинетической модели гидрирования/гидрогенолиза фруктозы

Параметр	Значение	Параметр	Значение
$k_1$	$(2,49 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$	$k_6$	$(4,99 \pm 0,15) \cdot 10^{-5}$
$k_2$	$(5,96 \pm 0,18) \cdot 10^{-4}$	$k_7$	$(2,18 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$
$k_3$	$(2,88 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$	$k_8$	$(3,82 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$
$k_4$	$(4,56 \pm 0,14) \cdot 10^{-4}$	$k_9$	$(7,34 \pm 0,22) \cdot 10^{-4}$
$k_5$	$(5,97 \pm 0,18) \cdot 10^{-4}$	СКО: $4,10 \cdot 10^{-2}$ .	

В результате исследования получено формальное описание кинетики процесса гидролитического окисления целлобиозы в присутствии гетерогенного Pt-содержащего катализатора при оптимальных условиях, отвечающих максимальному выходу глюконовой кислоты (63,4 %): при температуре 145 °С, давлении  $O_2$  5 бар, массовом соотношении субстрат/катализатор 4/1, времени реакции 2 ч. Предложена математическая модель реакции, произведена оценка её параметров.

Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы для совершенствования технологии каталитической конверсии растительных полисахаридов, в первую очередь целлюлозы, в глюконовую и глюконовую кислоты, которые широко применяются в различных отраслях промышленности.

## Заключение

По результатам проведённого диссертационного исследования можно сделать следующие выводы:

1) На основе результатов анализа данных из литературных источников и практического опыта проведено теоретическое обоснование выбора реакционной среды и типов гетерогенных каталитических систем для разработки научно-технического задела экологически безопасной технологии конверсии растительных полисахаридов (целлюлозы, инулина, целлобиозы) в платформенные соединения: сорбит, маннит, этиленгликоль, пропиленгликоль, глюконовую и глюкаровую кислоты. В качестве реакционной среды была использована чистая вода в субкритическом состоянии, в качестве катализаторов – композиты на основе сверхсшитого полистирола и мезопористого диоксида кремния, содержащие рутений и другие благородные металлы, отличающиеся максимальной активностью в исследуемых процессах.

2) Разработаны методы синтеза гетерогенных каталитических систем, предназначенных для гидротермальных условий процессов гидролитического гидрирования, гидрогенолиза целлюлозы, гидролитического гидрирования инулина и гидролитического окисления целлобиозы:

- для процесса гидролитического гидрирования микрокристаллической целлюлозы до сорбита в среде субкритической воды был синтезирован катализатор 3 % Ru/СПС MN270. В ходе исследований были установлены оптимальные значения технологических параметров процесса, обеспечивающие максимальную селективность по сорбиту: 205 °С; парциальное давление  $H_2$  60 бар; 60 мин; соотношение Ru/целлюлоза 0,042 ммоль рутения в составе катализатора на 1 г целлюлозы. При указанных значениях параметров конверсия целлюлозы составляет 64,0 %;

селективность по сорбиту - 43,5 %. Катализатор был охарактеризован различными физико-химическими методами, получены данные о его количественном и качественном составе, пористости, характеристиках активной фазы, определена стабильность катализатора в гидротермальных условиях процесса;

- для процесса гидрогенолиза микрокристаллической целлюлозы в среде субкритической воды до гликолей были предложены катализаторы нового типа, обладающие магнитными свойствами: 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> и 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СПС MN270. После оптимизации технологических параметров процесса (255 °С; парциальное давление H<sub>2</sub> 60 бар; 50 мин; 0,195 моль Са(ОН)<sub>2</sub> на 1 моль целлюлозы) суммарный выход гликолей для обоих катализаторов составил 40-42 % при 100 %-ной конверсии целлюлозы. Катализаторы также были охарактеризованы разными методами исследования, произведена оценка их магнитных свойств. Показано, что катализаторы эффективно и в полном объёме отделяются от реакционной массы внешним магнитным полем и сохраняют свои магнитные свойства после кратного использования;

- указанные катализаторы были также впервые предложены для реакции гидролитического гидрирования инулина до маннита. Определены оптимальные технологические параметры процесса, обеспечивающие максимальный выход маннита: катализатор 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>, 150 °С, парциальное давление водорода 60 бар, время процесса 45 минут, 0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина. В этих условиях конверсия инулина составляет 100 %, выход маннита – 44,3 %. При использовании полимерного катализатора 3 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-СПС MN270 выход маннита составил 48,7 % при прочих равных условиях;

- для процесса гидролитического окисления целлобиозы до глюконовой и глюкаровой кислот впервые были предложен Pt-содержащий катализатор на основе сверхсшитого полистирола (3 % Pt/СПС MN270). При оптимальных значениях технологических параметров процесса (145 °С,



парциальное давление  $O_2$  5 бар, массовое соотношение субстрат/катализатор 4/1, 2 ч) был получен максимальный выход глюконовой кислоты 63,4 %. Максимальный выход глюконовой кислоты составил 21,6 % при продолжительности времени реакции 1 ч и прочих равных условиях. Конверсия исходной целлобиозы в обоих случаях составляет 100 %. Синтезированный катализатор был охарактеризован различными физико-химическими методами. Произведена оценка его стабильности.

3) Проведённые кинетические исследования с использованием синтезированных катализаторов позволили выявить закономерности процессов гидролитического гидрирования, гидрогенолиза целлюлозы, гидролитического гидрирования инулина и гидролитического окисления целлобиозы. На основе полученных данных были предложены схемы реакций, рассчитаны математические модели процессов и определены их параметры.

4) Разработаны технологические лабораторные регламенты на производство катализаторов 3 % Ru/СПС MN270, 5 % Ru- $Fe_3O_4$ - $SiO_2$ , на процессы гидролитического гидрирования целлюлозы до сорбита, гидрогенолиза целлюлозы до этиленгликоля и пропиленгликоля, гидролитического гидрирования инулина до маннита. Разработаны принципиальные технологические схемы, составлены материальные балансы производства катализаторов и указанных процессов переработки растительных полисахаридов.

5) Проведены опытно-промышленные испытания пилотных установок синтеза катализаторов 3 % Ru/СПС MN270, 5 % Ru- $Fe_3O_4$ - $SiO_2$  для процессов гидролитического гидрирования целлюлозы до сорбита, гидрогенолиза целлюлозы до этиленгликоля и пропиленгликоля, гидролитического гидрирования инулина до маннита.

## Список литературных источников

1. Fan L.T., Gharpuray M.M., Lee Y.-H. Cellulose Hydrolysis. Springer, Berlin, 1987.
2. Van de Vyver S., Geboers J., Jacobs P.A., Sels B.F. Recent Advances in the Catalytic Conversion of Cellulose. ChemCatChem 2011, 3, 82-94.
3. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щёголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. М., «Лесная промышленность», 1978, 368 с.
4. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М., «Химия», 1972, 520 с.
5. Krumm C., Pfaendtner J., Dauenhauer P.J. Millisecond Pulsed Films Unify the Mechanisms of Cellulose Fragmentation. Chem. Mater., 2016, 28 (9), pp. 3108-3114.
6. Bishop C. (2015). Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils. Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils (Third Edition). 602 p.
7. Рентгенография целлюлоз: Учеб. пособие / В.В. Петрова; Петрозаводский гос. ун-т. - Петрозаводск: Изд-во Петрозаводского ун-та, 1994. - 37 с. - Библиогр.: с. 35-36.
8. O'Sullivan A.C. Cellulose: the structure slowly unravels // Cellulose. 1997. V. 4. P. 173-207.
9. Алешина Л.А., Глазкова С.В., Луговская Л.А., Подойникова М.В., Фофанов А.Д., Силина Е.В. Современные представления о строении целлюлоз (Обзор). Химия растительного сырья. 2001. №1. С. 5-36.
10. Surface chemistry of cellulose: from natural fibres to model surfaces / by Eero J. Kontturi. – Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2005.
11. Yamamoto H., Horii F. In Situ crystallization of bacterial cellulose I. Influence of polymeric additives, stirring and temperature on the formation celluloses I $\alpha$  and I $\beta$  as revealed by cross polarisation/magic angle spinning (CP/MAS)  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy // Cellulose. 1994. V. 1. P. 57-66.

12. Binder J.B., Raines R.T. Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131 (5), 1979-1985.
13. Somerville C., Youngs H., Taylor C., Davis S.C., Long S.P. Feedstocks for lignocellulosic biofuels, *Science*, 2010, 329(5993), 790-791.
14. Taarning E., Osmundsen C.M., Yang X.B., Voss B., Andersen S.I., Christensen C.H., Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4(3), 793-804.
15. Zhou C.-H., Xia X., Lin C.-X., Tong D.-S., Beltramini J. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 5588-5617.
16. Corma A., Iborra S., Velty A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chem. Rev.* 2007, 107, 2411-2502.
17. Sims R.E.H., Mabee W., Saddler J.N., Taylor M. An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresource Technol.* 2010 Mar; 101(6):1570-1580.
18. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. Новые методы получения химических продуктов из биомассы деревьев сибирских пород. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2004, т. XLVIII, № 3, с. 4-20.
19. McGhee J.E., St Julian G., Detroy R.W. Continuous and static fermentation of glucose to ethanol by immobilized *Saccharomyces cerevisiae* cells of different ages. *Applied and Environmental Microbiology*. 1982; 44(1): 19-22.
20. Krishnan M.S., Ho N.W., Tsao G.T. Fermentation kinetics of ethanol production from glucose and xylose by recombinant *Saccharomyces* 1400(pLNH33). *Appl Biochem Biotechnol.* 1999; 77-79: 373-388.
21. Чернышёв В.М., Кравченко О.А., Анаников В.П. Конверсия растительной биомассы в фурановые производные и устойчивый доступ (sustainable access) к новому поколению полимеров, функциональных материалов и топлив. *Успехи химии*. 2017, 86 (5). С. 357-387.

22. Григорьев М.Е. Исследование катализатора Ru/полимерная матрица в жидкофазном гидрировании D-глюкозы до D-сорбита: диссертация ... канд. хим. наук: 02.00.15 / Григорьев Максим Евгеньевич. - Тверь, 2012. - 145 с.: ил.

23. Jasinska L., Dudenko D., Rozanski A., Thiyagarajan S., Sowinski P., Van Es D., Shu J., Hansen M.R., Koning C. (2012). Structure and Molecular Dynamics in Renewable Polyamides from Dideoxy-Diamino Isohexide. *Macromolecules*. 45. 5653-5666.

24. Saadaoui A., Medimagh R., Marque S., Prim D., Chatti S., Casabianca H., Zina M. (2017). New biosourced AA and AB monomers from 1,4:3,6-dianhydrohexitols, Isosorbide, Isomannide, and Isoidide. *Designed Monomers and Polymers*. 20. 221-233.

25. Vilcocq L., Cabiach A., Especel C., Guillon E. and Duprez D. Transformation of Sorbitol to Biofuels by Heterogeneous Catalysis: Chemical and Industrial Considerations. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*, No. 5, pp. 841-860.

26. Metzger J.O. Production of Liquid Hydrocarbons from Biomass. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 696-698.

27. Надиров Н.К., Слуцкий Р.Л. Каталитическое гидрирование и гидрогенолиз углеводов. М., «Химия», 1976, 192 с.

28. Fukuoka A., Dhepe P.L. Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols. *Angew. Chem.* 2006, 118, 5285-5287.

29. Kobayashi H., Ito Y., Komanoya T., Hosaka Y., Dhepe P.L., Kasai K., Hara K., Fukuoka A. Synthesis of sugar alcohols by hydrolytic hydrogenation of cellulose over supported metal catalysts. *Green Chem.*, 2011, 13, 326-333.

30. Tajvidi K., Hausoul P.J.C., Palkovits R. Hydrogenolysis of Cellulose over Cu-Based Catalysts – Analysis of the Reaction Network. *ChemSusChem* 2014, 7, 1311-1317.

31. Wang X., Wu F., Yao S., Jiang Y., Guan J., Mu X. NiCu/ZnO-catalyzed Hydrogenolysis of Cellulose for the Production of 1,2-Alkanediols in Hot Compressed Water. *Chem. Lett.* 2012, 41, 476-478.
32. Yue H., Zhao Y., Ma X., Gong J. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41 – 11. – P. 4218 - 4244.
33. Harlin A. Biogenic Precursors for Polyphenol, Polyester and Polyurethane Resins. In *Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications* Pilla. USA, Salem, Mass: S. Ed. Scrivener Publishing, 2011. 554 p.
34. Sugiyama S., Tanaka H., Bando T., Nakagawa K., Sotowa K.-I., Katou Y., Mori T., Yasukawa T., Ninomiya W. Liquid-Phase Oxidation of Propylene Glycol Using Heavy-Metal-Free Pd/C under Pressurized Oxygen // *Catal. Today.* – 2013. – 203. – P. 116 - 121.
35. Huber G.W., Dumesic J.A. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. *Catal. Today*, 111, (2006), 119-132.
36. Kirilin A.V., Tokarev A.V., Murzina E.V., Kustov L.M., Mikkola J.-P., Murzin D.Yu. Reaction Products and Transformations of Intermediates in the Aqueous-Phase Reforming of Sorbitol. *ChemSusChem*, 2010, 3, 708-718.
37. Soares RR, Simonetti DA, Dumesic JA. Glycerol as a source of fuels and chemicals by low temperature catalytic processing. *Angew. Chem.* 118, (2006), 4086-4089.
38. De María R., Díaz I., Rodríguez M., Sáiz A. Industrial Methanol from Syngas: Kinetic Study and Process Simulation. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 2013; 11(1): 469-477.
39. Galadima A., Muraza O. From synthesis gas production to methanol synthesis and potential upgrade to gasoline range hydrocarbons: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 25 (2015) 303-316.

40. Yang R., Yu X., Zhang Y., Li W., Tsubaki N. (2008) A new method of low temperature methanol synthesis on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts from CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. Fuel, vol. 87, p.443-450.

41. Moutsoglou A., Sunkara P.P. Fischer–Tropsch Synthesis in a Fixed Bed Reactor Mechanical Engineering Department, Energy Fuels, 2011, 25 (5), pp 2242-2257.

42. Манаенков О.В., Косивцов Ю.Ю., Кислица О.В., Раткевич Е.А., Матвеева В.Г. Кинетика гидрогенолиза глюкозы в присутствии магнитноотделяемого полимерного катализатора. Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2021. № 4. С. 37-48.

43. Макарова Е.И. Результаты ферментации целлюлозы мискантуса в ацетатном буфере и водной среде. Химия в интересах устойчивого развития, 2013, 21, с. 219-225.

44. Walker L.P., Wilson D.B. Enzymatic Hydrolysis of Cellulose: An Overview. Bioresource Technology. 36 (1991). P. 3-14.

45. Yang B., Dai Z., Ding S.-Y., Wyman C.E. Enzymatic hydrolysis of cellulosic biomass. Biofuels (2011) 2(4), 421-450.

46. Клесов А.А., Григораш С.Ю. Ферментативный гидролиз целлюлозы. III. Закономерности образования глюкозы и целлобиозы при действии полиферментных целлюлазных систем на нерастворимую (природную) целлюлозу. Биоорганическая химия. 1981. Т. 7. № 10. С. 1538-1552.

47. Синицын А.П., Гусаков А.В., Черноглазов В.М. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов. Учебное пособие – М.: МГУ, 1995. – 224 с.

48. Целлюлоза и её производные. Том 2. Под ред. Байклза Н. и Сегала Л. Перевод с англ. под ред. Роговина З.А. М., «Мир», 1974, 513 с.

49. Сушкова В.И., Воробьёва Г.И. Безотходная конверсия растительного сырья в биологически активные вещества. – Киров, – 204с. 2007.

50. Wilson D.B. Cellulases and biofuels // Current Opinion in Biotechnology. 2009. 20 (3). P. 295-299.
51. Gorsek A., Pecar D. The influence of cellulose type on enzymatic hydrolysis efficiency. Chemical Engineering Transactions. 2015, 43, 421-426.
52. Yamaguchi D., Kitano M., Suganuma S., Nakajima K., Kato H., Hara M. Hydrolysis of Cellulose by a Solid Acid Catalyst under Optimal Reaction Conditions. J. Phys. Chem. C, 2009, 113, 3181-3188.
53. Suganuma S., Nakajima K., Kitano M., Yamaguchi D., Kato H., Hayashi S., Hara M. Hydrolysis of Cellulose by Amorphous Carbon Bearing SO<sub>3</sub>H, COOH, and OH Groups. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 12787-12793.
54. Раткевич Е.А. Магнитный катализатор для конверсии растительных полисахаридов в полиолы: диссертация ... кандидата химических наук: 1.4.14. / Раткевич Екатерина Алексеевна. - Тверь, 2022. - 211 с.: ил.
55. Van de Vyver S., Peng L., Geboers J., Schepers H., de Clippel F., Gomme C.J., Goderis B., Jacobs P.A., Sels B.F. Sulfonated silica/carbon nanocomposites as novel catalysts for hydrolysis of cellulose to glucose. Green Chem., 2010, 12, 1560-1563.
56. Wang H., Zhang C., He H., Wang L. Glucose production from hydrolysis of cellulose over a novel silica catalyst under hydrothermal conditions. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(3), 473-478.
57. Кузнецова Б.Н., Яценкова О.В., Чудина А.И., А.М. Скрипникова, Козлова С.А., Гарынцева Н.В., Чесноков Н.В. Влияние механической и химической активации микрокристаллической целлюлозы на ее строение и реакционную способность в гидролизе с твердым кислотным катализатором SBA-15. Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1, 2014, 7, 122-133.
58. Li X., Jiang Y., Wang L., Meng L., Wang W., Mu X. Effective low-temperature hydrolysis of cellulose catalyzed by concentrated H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> under microwave irradiation. RSC Advances, 2012, 2, 6921-6925.

59. Макеева О.Ю. Гидролитическое гидрирование целлюлозы в полиолы: диссертация ... кандидата технических наук: 05.17.04 / Макеева Ольга Юрьевна. - Москва, 2013. - 169 с.: ил.

60. Dinjus E., Kruse A. Hot compressed water – a suitable and sustainable solvent and reaction medium? *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004). S1161-S1169.

61. Кузнецов В.В. Определение pH. Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7, № 4. С. 44-51.

62. URL: <http://www.iapws.org/relguide/Ionization.pdf> / International Association for the Properties of Water and Steam, Release on the Ionization Constant of H<sub>2</sub>O, 2007 (дата обращения: 22.05.2018).

63. Kruse A., Dinjus E. Hot compressed water as reaction medium and reactant. Properties and synthesis reactions. *J. of Supercritical Fluids*, 39 (2007), P. 362-380.

64. Singh P.P., Saldaña M.D.A. (2011). Subcritical water extraction of phenolic compounds from potato peel. *Food Res. Int.*, 44(8), P. 2452-2458.

65. Fang Z. and Xu C. (eds.). Near-critical and Supercritical Water and Their Applications for Biorefineries, Biofuels and Biorefineries 2, DOI 10.1007/978-94-017-8923-3, Springer Science + Business Media Dordrecht, 2014.

66. Shitu A., Izhar S., Tahir T.M. Sub-critical water as a green solvent for production of valuable materials from agricultural waste biomass: A review of recent work. *Global J. Environ. Sci. Manage.*, 2015, 1(3), P. 255-264.

67. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи. Изд-во «Энергия», 1977. – 344 с.

68. Лекарь А.В., Борисенко С.Н., Максименко Е.В., Борисенко Р.Н., Ветрова Е.В., Борисенко Н.И., Минкин В.И. Извлечение биофлавоноида – кверцетина из растительного сырья в среде субкритической воды. *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*, Т. 3. № 2. С. 33-36.

69. Machmudah S., Wahyudiono, Kanda H., Sasaki M., Goto M. Hot Compressed Water Extraction of Lignin by Using a Flow-Through Reactor. *Engineering Journal*, Volume 19, Issue 4. P. 25-44.



70. Wang X., Chen Q., Lü X. Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water. *Food Hydrocolloids*, 38, (2014), 129-137.
71. 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.
72. Yang P., Kobayashi H., Fukuoka A. Recent Developments in the Catalytic Conversion of Cellulose into Valuable Chemicals. *Chinese Journal of Catalysis*. 2011. Vol. 32 No. 5. P. 716-722.
73. Sasaki M., Kabyemela B., Malaluan R., Hirose S., Takeda N., Adschiri T., Arai K. Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids*, 13 (1998), P. 261-268.
74. Sasaki M., Fang Z., Fukushima Y., Adschiri T., Arai K. Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 2883-2890.
75. Sasaki M., Adschiri T., Arai K. Kinetics of Cellulose Conversion at 25 MPa in Sub- and Supercritical Water. // *AIChE Journal*. – 2004. – Vol. 50. – No. 1. – P. 192–202.
76. Yu Y., Wu H. Significant Differences in the Hydrolysis Behavior of Amorphous and Crystalline Portions within Microcrystalline Cellulose in Hot-Compressed Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 3902-3909.
77. Yu Y., Wu H. Effect of Ball Milling on the Hydrolysis of Microcrystalline Cellulose in Hot-Compressed Water. *AIChE Journal*, 2011, Vol. 57, No. 3. P. 793-800.
78. Luo C., Wang S., Liu H. Cellulose Conversion into Polyols Catalyzed by Reversibly Formed Acids and Supported Ruthenium Clusters in Hot Water. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 7636-7639.
79. Rosnah A., Kazuyoshi U., Shiro S. Decomposition behaviors of various crystalline celluloses as treated by semi-flow hot-compressed water. *Cellulose*, 2013. 20(5). P. 2321-2333.

80. Pavloviè I., Knez Ý., Škerget M. Subcritical Water – a Perspective Reaction Media for Biomass Processing to Chemicals: Study on Cellulose Conversion as a Model for Biomass. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 27 (1) 73-82 (2013).

81. Филатова А.Е. Физико-химические основы процесса гидрогенолиза целлюлозы: диссертация ... кандидата химических наук: 02.00.04 / Филатова Анастасия Евгеньевна; Тверь, 2016. - 126 с.: ил.

82. Xiao L.-P., Shi Zh.-J., Xu F., Sun R.-C. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 118 (2012). P. 619-623.

83. Rinaldi R. *Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization*. RSC Publishing, 2014. 310 p.

84. Чепиго С.В., Баландин А.А., Васюнина Н.А., Барышева Г.С. Получение многоатомных спиртов путем каталитического превращения полисахаридов растительных материалов // *Химическая наука и промышленность*. 1957. № 2. С. 416-424.

85. Васюнина Н.А., Погосов Ю.Л., Баландин А.А., Чепиго С.В., Барышева Г.С. Описание изобретения к авторскому свидетельству № 168666 Способ получения многоатомных спиртов из целлюлозы. 1962.

86. Anastas P.T., Warner J.C. *Green chemistry: theory and practice*. New York; Oxford University Press; 2000. 132 p.

87. Кустов Л.М. "Green Chemistry" - новое мышление: ["зеленая" химия - новая философия химии, основ. принципы] / Л. М. Кустов, И. П. Белецкая // *Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д.И.Менделеева)*. - 2004. - № 6. - С. 3-12.

88. Dhepe P.L., Fukuoka A. Cracking of Cellulose over Supported Metal Catalysts. *Catal Surv Asia*, 2007. 11. P. 186-191.

89. Palkovits R., Tajvidi K., Procelewska J., Rinaldi R., Ruppert A. Hydrogenolysis of cellulose combining mineral acids and hydrogenation catalysts. *Green Chem.*, 2010, 12, 972-978.

90. Geboers J., Van de Vyver S., Carpentier K., Jacobs P., Sels B. Efficient hydrolytic hydrogenation of cellulose in the presence of Ru-loaded zeolites and trace amounts of mineral acid. *Chem. Commun.*, 2011, 47, 5590-5592.

91. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 1: А – Дарзана/Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред.) и др. – М.: Сов. энцикл., 1988. – 623 с.: ил.
92. Palkovits R., Tajvidi K., Ruppert A. M. and Procelewska J. Heteropoly acids as efficient acid catalysts in the one-step conversion of cellulose to sugar alcohols. *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47. – P. 576-578.
93. Geboers J., S. Van de Vyver, Carpentier K., Jacobs P. and Sels B. Hydrolytic hydrogenation of cellulose with hydrotreated caesium salts of heteropoly acids and Ru/C. // *Green Chem.* – 2011. – Vol. 13. – P.2167-2174.
94. Geboers J., Van de Vyver S., Carpentier K., de Blohouse K., Jacobs P., Sels B. Efficient catalytic conversion of concentrated cellulose feeds to hexitols with heteropoly acids and Ru on carbon. *Chem. Commun.*, 2010, 46, 3577-3579.
95. Liao Y., Liu Q., Wang T., Long J., Zhang Q., Ma L., Liu Y., Li Y. Promoting Hydrolytic Hydrogenation of Cellulose to Sugar Alcohols by Mixed Ball Milling of Cellulose and Solid Acid Catalyst. *Energy Fuels*, 2014, 28, 5778-5784.
96. Кустов Л.М. Ионные жидкости – прорыв в новое измерение? «Химия и жизнь», 2007, № 11. С. 36-41.
97. Шведене Н.В., Чернышёв Д.В., Плетнёв И.В. Ионные жидкости в электрохимических сенсорах. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2008, т. LII, № 2. С. 80-91.
98. Li R. X. *Green Solvents: Synthesis and Application of Ionic Liquids.* // China Chemical Industry Press, Beijing. – 2005. – P.298-300.
99. Graenacher, C. Cellulose Solution. U.S. Patent 1, 943, 176, 1934.
100. Swatloski R.P., Spear S.K., Holbrey J.D., Rogers R.D. Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 4974-4975.
101. Zhu S., Wu Y., Chen Q., Yu Z., Wang C., Jin S., Ding Y., Wu G. Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review. *Green Chem.*, 2006, 8, 325-327.

102. Zhou L., Liang R., Ma Zh., Wu T., Wu Y. Conversion of cellulose to HMF in ionic liquid catalyzed by bifunctional ionic liquids. *Bioresource Technology*. 129, (2013). P. 450-455.
103. Ding Zh.-D., Shi J.-C., Xiao J.-J., Gu W.-X., Zheng C.-G., Wang H.-J. Catalytic conversion of cellulose to 5-hydroxymethyl furfural using acidic ionic liquids and co-catalyst. *Carbohydrate Polymers*. 90 (2012). P. 792-798.
104. Hsu W.-H., Lee Y.-Y., Peng W.-H., Wu K.C.-W. Cellulosic conversion in ionic liquids (ILs): Effects of H<sub>2</sub>O/cellulose molar ratios, temperatures, times, and different ILs on the production of monosaccharides and 5-hydroxymethylfurfural (HMF). *Catalysis Today*. 174 (2011). P. 65-69.
105. Tao F., Song H., Chou L. Catalytic conversion of cellulose to chemicals in ionic liquid. *Carbohydrate Research*. 346 (2011). P. 58-63.
106. Liu X., Q. Xu, Liu J., Yin D., Su S., Ding H. Hydrolysis of cellulose into reducing sugars in ionic liquids. *Fuel*. 164 (2016). P. 46-50.
107. Ignatyev I.A., Van Doorslaer C., Mertens P.G.N., Binnemans K., De Vos D.E. Reductive Splitting of Cellulose in the Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride. *ChemSusChem*. 2010, 3, 91- 96.
108. Gao K., Xin J., Yan D., Dong H., Zhou Q., Lu X., Zhang S. Direct conversion of cellulose to sorbitol via an enhanced pretreatment with ionic liquids. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2018, doi:10.1002/jctb.5615.
109. Zhu Y., Kong Z. N., Stubbs L. P., Lin H., Shen S., Anslyn E. V., Maguire J. A. Conversion of Cellulose to Hexitols Catalyzed by Ionic Liquid-Stabilized Ruthenium Nanoparticles and a Reversible Binding Agent.// *Chem. Sus. Chem.* –2010. – Vol. 3. – P. 67-70.
110. Yan N., Zhao Ch., Luo Ch., Dyson P.J., Liu H., Kou Y. One-Step Conversion of Cellobiose to C<sub>6</sub>-Alcohols Using a Ruthenium Nanocluster Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128 (27), pp. 8714-8715.
111. Евстафьев С.Н., Хоанг К.К. Очистка хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия после растворения соломы пшеницы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 3. С. 83-87.

112. Woo K.S., Kim H.Y., Hwang I.G., Lee S.H., Jeong H.S. Characteristics of the Thermal Degradation of Glucose and Maltose Solutions. *Prev. Nutr. Food Sci.* 2015; 20(2):102-109.

113. Triwahyono S., Jalil A.A., Hattori H. Study of Hydrogen Adsorption on Pt/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> through Pt Sites. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 16. 2007. P. 252-257.

114. Зюбина Т.С., Зюбин А.С., Добровольский Ю.А., Волохов В.М., Арсатов А.В., Бажанова З.Г. Диссоциативная адсорбция молекулярного водорода на кластерах платины Pt<sub>6</sub> и Pt<sub>19</sub>, расположенных на поверхности диоксида олова. Квантово-химическое моделирование. *Журнал неорганической химии*, 2011, том 56, № 10, с. 1658-1668.

115. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа: Пер. с англ. - М.: Мир, 1984. 520 с.

116. Gallezot P., Cerino P.J., Blanc B., Flèche G., Fuerters P. Glucose hydrogenation on promoted raney-nickel catalysts // *J. Catal.* 1994. V. 146. pp. 93-102.

117. Jiang C. Hydrolytic hydrogenation of cellulose to sugar alcohols by nickel salts. *Cellulose Chem. Technol.*, 2014, 48 (1-2), 75-78.

118. Liang G., He L., Cheng H., Li W., Li X., Zhang C., Yu Y., Zhao F. The hydrogenation/dehydrogenation activity of supported Ni catalysts and their effect on hexitols selectivity in hydrolytic hydrogenation of cellulose. *Journal of Catalysis* 309 (2014) 468-476.

119. Liang G., Cheng H., Li W., He L., Yua Y., Zhao F. Selective conversion of microcrystalline cellulose into hexitols on nickel particles encapsulated within ZSM-5 zeolite. *Green Chem.*, 2012,14, 2146-2149.

120. Rinaldi R., Schüth F. Design of solid catalysts for the conversion of biomass. *Energy Environ. Sci.*, 2009, 2, 610-626.

121. Van de Vyver S., Geboers J., Dusselier M., Schepers H., Vosch T., Zhang L., Van Tendeloo G., Jacobs P.A., Sels B.F. Selective Bifunctional

Catalytic Conversion of Cellulose over Reshaped Ni Particles at the Tip of Carbon Nanofibers. *ChemSusChem* 2010, 3, 698-701.

122. Van de Vyver S., Geboers J., Schutyser W., Dusselier M., Eloy P., Dornez E., Seo J.W., Courtin C.M., Gaigneaux E.M., Jacobs P.A., Sels B.F. Tuning the Acid/Metal Balance of Carbon Nanofiber Supported Nickel Catalysts for Hydrolytic Hydrogenation of Cellulose. *ChemSusChem* 2012, 5, 1549-1558.

123. Shrotri A., Tanksale A., Beltramini J.N., Gurav H., Chilukuri S.V. Conversion of cellulose to polyols over promoted nickel catalysts. *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 1852-1858.

124. Liang G., He L., Arai M., Zhao F. The Pt-Enriched PtNi Alloy Surface and its Excellent Catalytic Performance in Hydrolytic Hydrogenation of Cellulose. *ChemSusChem* 2014, 7, 1415-1421.

125. Suib S.L. New and Future Developments in Catalysis. *Catalytic Biomass Conversion*. Elsevier. 2013. 412 p.

126. Trewyn B. Heterogeneous Catalysis for Today's Challenges. *Synthesis, Characterization and Applications*. The Royal Society of Chemistry 2015, 138 p.

127. Negoi A., Triantafyllidis K., Parvulescu V.I., Coman S.M. The hydrolytic hydrogenation of cellulose to sorbitol over M(Ru, Ir, Pd, Rh)-BEA-zeolite catalysts. *Catalysis Today*, 223 (2014) 122-128.

128. Lazaridis P.A., Karakoulia S.A., Teodorescu C., Apostol N., Macovei D., Panteli A., Delimitis A., Coman S.M., Parvulescu V.I., Triantafyllidis K.S. High hexitols selectivity in cellulose hydrolytic hydrogenation over platinum (Pt) vs. ruthenium (Ru) catalysts supported on micro/mesoporous carbon, *Applied Catalysis B, Environmental*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.031>.

129. Манаенков О.В., Кислица О.В., Матвеева, В.Г. Конверсия целлюлозы в многоатомные спирты в воде: обзор катализаторов. *Вестник ТвГУ. Серия: Химия*. 2022. № 1. С. 7-23.

130. Zhu W., Yang H., Chen J., Chen C., Guo L., Gan H., Zhao X., Hou Zh. Efficient hydrogenolysis of cellulose into sorbitol catalyzed by a bifunctional catalyst. *Green Chem.*, 2014, 16, 1534-1542.

131. Han J.W., Lee H. Direct conversion of cellulose into sorbitol using dual-functionalized catalysts in neutral aqueous solution. *Catalysis Communications* 19 (2012) 115-118.
132. Deng W., Tan X., Fang W., Zhang Q., Wang Y. Conversion of Cellulose into Sorbitol over Carbon Nanotube-Supported Ruthenium Catalyst. *Catal Lett* (2009) 133:167-174.
133. Kobayashi H., Matsushashi H., Komanoya T., Hara K., Fukuoka A. Transfer hydrogenation of cellulose to sugar alcohols over supported ruthenium catalysts. *Chem. Commun.*, 2011, 47, 2366-2368.
134. Pang J., Zheng M., Wang A., Sun R., Wang H., Jiang Y., Zhang T. Catalytic conversion of concentrated miscanthus in water for ethylene glycol production. *Aiche J.* 2014; 60: 2254-2262.
135. Zhao L., Zhou J.H., Sui Z.J., Zhou X.G. Hydrogenolysis of sorbitol to glycols over carbon nanofiber supported ruthenium catalyst. *Chem. Eng. Sci.*, 2010, 65, 30-35.
136. Sun J., Liu H. Selective hydrogenolysis of biomass-derived xylitol to ethylene glycol and propylene glycol on supported Ru catalysts. *Green Chem.*, 2011, 13, 135-142.
137. Ji N., Zhang T., Zheng M., Wang A., Wang H., Wang X., Chen J.G. Direct Catalytic Conversion of Cellulose into Ethylene Glycol Using Nickel-Promoted Tungsten Carbide Catalysts. *Angew Chem Int Edit* 2008; 47: 8510-8513.
138. Wang A., Zhang T. One-Pot Conversion of Cellulose to Ethylene Glycol with Multifunctional Tungsten-Based Catalysts. *Acc. Chem. Res.*, 2013, 46 (7), pp 1377-1386.
139. Zhang Y., Wang A., Zhang T. A new 3D mesoporous carbon replicated from commercial silica as a catalyst support for direct conversion of cellulose into ethylene glycol. *Chem. Commun.*, 2010, 46, 862-864.
140. Zheng M., Pang J., Sun R., Wang A., Zhang T. Selectivity Control for Cellulose to Diols: Dancing on Eggs. *ACS Catal.* 2017, 7, 1939-1954.

141. Delidovich I., Palkovits R. Catalytic Isomerization of Biomass-Derived Aldoses: A Review. *ChemSusChem* 2016, 9, 547-561.
142. Zhao G., Zheng M., Zhang J., Wang A., Zhang T. Catalytic Conversion of Concentrated Glucose to Ethylene Glycol with Semicontinuous Reaction System. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 9566-9572.
143. Liu, Y.; Luo, C.; Liu, H. Tungsten trioxide promoted selective conversion of cellulose into propylene glycol and ethylene glycol on a ruthenium catalyst. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, 51, 3249-3253.
144. Zheng M., Pang J., Wang A., Zhang T. One-pot catalytic conversion of cellulose to ethylene glycol and other chemicals: From fundamental discovery to potential commercialization. *Chinese Journal of Catalysis* 35 (2014) 602-613.
145. Xiao Z., Mao J., Jiang Ch., Xing Ch., Ji J., Cheng Y. One-pot selective conversion of cellulose into low carbon polyols on nano-Sn based catalysts. *J. Renewable Sustainable Energy* 9, 024703 (2017).
146. You S.J., Baek I.G., Park E.D. Hydrogenolysis of cellulose into polyols over Ni/W/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General* 466 (2013) 161-168.
147. Fabičovicová K., Malter O., Lucas M., Claus P. Hydrogenolysis of cellulose to valuable chemicals over activated carbon supported mono- and bimetallic nickel/tungsten catalysts. *Green Chem.*, 2014, 16, 3580-3588.
148. Tajvidi K., Hausoul P.J.C., Palkovits R. Hydrogenolysis of Cellulose over Cu-Based Catalysts – Analysis of the Reaction Network. *ChemSusChem*. 2014, 7, 1311-1317.
149. Xiao Z., Jin, S. Pang M., Liang C. Conversion of highly concentrated cellulose to 1,2-propanediol and ethylene glycol over highly efficient CuCr catalysts. *Green Chem.*, 2013, 15, 891-895.
150. Ma Z., Xiao Z., van Bokhoven J. A., Liang C. A non-alkoxide sol-gel route to highly active and selective Cu-Cr catalysts for glycerol conversion. *Mater. Chem.*, 2010, 20, 755-760.
151. Xiao Zh., Xu Y., Yu H., Mao J., Cai Ch., Sha R. Selective transformation of cellulose to C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> polyols on M-W/SBA-15 (M = Ni, Pd, Zn,



Cu) under low hydrogen pressure. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 69 (2017) 012066 doi:10.1088/1755-1315/69/1/012066.

152. Xiao Zh., Ge Q., Xing Ch., Jiang Ch., Fang Sh., Ji J., Mao J. Self-reducing bifunctional Ni-W/SBA-15 catalyst for cellulose hydrogenolysis to low carbon polyols. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, 25, 3, 434-444.

153. Yang L., Yan X., Wang Q., Wang Q., Xia H. One-pot catalytic conversion of cellulose into polyols with Pt/CNTs catalysts. *Carbohydrate Research* 404 (2015) 87-92.

154. Sun R., Zheng M., Pang J., Liu X., Wang J., Pan X., Wang A., Wang X., Zhang T. Selectivity-Switchable Conversion of Cellulose to Glycols over Ni-Sn Catalysts. *ACS Catal.* 2016, 6, 191-201.

155. Wang A., Zhang T. One-Pot Conversion of Cellulose to Ethylene Glycol with Multifunctional Tungsten-Based Catalysts *Acc. Chem. Res.* 2013, 46, 7, 1377-1386.

156. Tai Zh., Zhang J., Wang A., Zheng M., Zhang T. Temperature-controlled phase-transfer catalysis for ethylene glycol production from cellulose. *Chem. Commun.*, 2012, 48, 7052-7054.

157. Zheng M.-Y., Wang A.-Q., Ji N., Pang J.-F., Wang X.-D., Zhang T. Transition Metal-Tungsten Bimetallic Catalysts for the Conversion of Cellulose into Ethylene Glycol. *ChemSusChem* 2010, 3, 63-66.

158. Ribeiro L.S., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R. Insights into the effect of the catalytic functions on selective production of ethylene glycol from lignocellulosic biomass over carbon supported ruthenium and tungsten catalysts. *Bioresource Technology* 263 (2018) 402-409.

159. Franck, A. Technological functionality of inulin and oligofructose. *British Journal of Nutrition* (2002), 87, Suppl. 2, S287-S291.

160. Ninness K.R. Inulin and Oligofructose: What Are They? *The Journal of Nutrition*, Volume 129, Issue 7, 1 July 1999, Pages 1402S-1406S.

161. Andre I., Mazeau K., Tvaroska I., Putaux J.-L., Winter W.T., Tavaré F.R., Chanzy H., Molecular and crystal structures of inulin from electron diffraction data, *Macromolecules*, 1996, 29, 4626-4635.
162. Liu, J., Waterhouse, A.L., and Chatterton, N.J., Conformational analysis of D-fructans. 7. Proton and carbon NMR chemical-shift assignments for [beta-D-Fru f-(2→1)]3-(2↔1)-alpha-D-Glc p (nystose) and [betaD-Fru f-(2→1)]4-(2↔1)-alpha-D-Glc p (1,1,1-kestopentaose) from two-dimensional NMR spectral measurements, *Carbohydrate Res.*, 245, 11-19, 1993.
163. Haverkamp, J., Inuline onder de loep. *Chemisch Mag.*, 11, 23, 1996.
164. Johansson E., Prade T., Angelidaki I., Svensson S.-E., Newson W.R., Gunnarsson I.B., Hovmalm H.P. Economically Viable Components from Jerusalem Artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) in a Biorefinery Concept. *Int. J. Mol. Sci.* 2015, 16, 8997-9016.
165. Flamm G., Glinsmann W., Kritchevsky D., Prosky L., Roberfroid M. Inulin and Oligofructose as dietary fiber: A review of the evidence. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2001, 41, 353-362.
166. Kaur N., Gupta A.K. Applications of inulin and oligofructose in health and nutrition. *J. Biosci.* 2002, 27, 703-714.
167. Картофель и топинамбур – продукты будущего / Под общей ред. В.И.Старовойтова. М.: ФГНУ Росфармагротех, 2007. 292 с.
168. Старовойтов В.И., Старовойтова О.А., Звягинцев П.С. и др. Топинамбур – инновационный ресурс в развитии экономики России // Пищевые ингредиенты. Сырьё и добавки. 2013. № 2. С. 30-32.
169. Грушецкий Р.И., Гриненко И.Г. Наиболее перспективные источники высокомолекулярного инулина // Сахар. 2013. № 10. С. 52-54.
170. Su Y., Brown H.M., Huang X., Zhou X., Amonette J.E., Zhang Z.C. Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical // *Applied Catalysis A: General.* – 2009. – № 361. – P. 117-122.

171. Dutta S., De S., Saha B. Advances in biomass transformation to 5-hydroxymethylfurfural and mechanistic aspects. *Biomass and Bioenergy*. 2013. 55:355-369.
172. Van de Vyver S., Geboers J., Jacobs P.A., Sels B.F. Recent advances in the catalytic conversion of cellulose. *ChemCatChem*. 2010, 3 (1), 82-94.
173. Hu L., Lin L., Liu S. Chemoselective Hydrogenation of Biomass-Derived 5-Hydroxymethylfurfural into the Liquid Biofuel 2,5-Dimethylfuran. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, 53 (24), pp 9969-9978.
174. Кузнецов Б. Н., Кузнецова С. А., Тарабанько В. Е. Новые методы получения химических продуктов из биомассы деревьев сибирских пород. *Российский Химический Журнал*. Том XLVIII, (2004) № 3, 4-20.
175. Bhagia S., Akinosho H., Ferreira J.F.S., Ragauskas A.J. Biofuel production from Jerusalem artichoke tuber inulins: a review. *Biofuel Research Journal* 14 (2017) 587-599.
176. Van Putten R.J., Van der Waal J.C., De Jong E., Rasrendra C.B., Heeres H.J., De Vries J.G. Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources. *Chem Rev*. 2013 Mar 13; 113(3):1499-597.
177. Чернышёв В.М., Кравченко О.А., Анаников В.П. Конверсия растительной биомассы в фурановые производные и устойчивый доступ (sustainable access) к новому поколению полимеров, функциональных материалов и топлив. *Успехи химии*, 2017, 86 (5), 357-387.
178. Mukherjee A., Dumont M.-J., Raghavan V. Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities. *Biomass Bioenergy*, 72, 143-183. (2015).
179. Rout P.K., Nannaware A.D., Prakash O., Kalra A., Rajasekharan R. Synthesis of hydroxymethylfurfural from cellulose using green processes: A promising biochemical and biofuel feedstock. *Chemical Engineering Science* 142, 318-346. (2016).
180. Gong J.L., Luque R. Catalysis for production of renewable energy // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – № 43. – P. 7466-7468.

181. Zu Y.H., Yang P.P., Wang J.J., Liu X.H., Ren J.W., Lu G.Z., et al. Efficient production of the liquid fuel 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural over Ru/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst // *Applied Catalysis B.* – 2014. – № 146. – P. 244-248.
182. Fachri B.A., Rasrendra C.B., Heeres H.J. Experimental and Modeling Studies on the Conversion of Inulin to 5-Hydroxymethylfurfural Using Metal Salts in Water. *Catalysts* 2015, 5, 2287-2308.
183. Fachri B.A., Abdilla R.M., Rasrendra C.B., Heeres H.J. Experimental and modelling studies on the uncatalysed thermal conversion of inulin to 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid. *Sustain Chem Process* (2015) 3:8.
184. <http://www.grandviewresearch.com/press-release/global-inulin-market>. Accessed January 28, 2019.
185. Okoromah C.A., Afolabi B.B., Wall E.C. Mannitol and other osmotic diuretics as adjuncts for treating cerebral malaria. *Cochrane Database Syst Rev* 2011; (4):CD004615.
186. Prabhakar H., Singh G.P., Anand V., Kalaivani M. Mannitol versus hypertonic saline for brain relaxation in patients undergoing craniotomy. *Cochrane Database Syst Rev* 2014; (7):CD010026.
187. Grenby T.H. *Advances in sweeteners*. Springer; 2011. p. 66. ISBN 1461285224.
188. Imhof P.J. Van der Waal in: *catalytic Process Development for Renewable Materials*. Weinheim, Germany: Wiley-Vch; 2013.
189. Ohrem H.L., Schornick E., Kalivoda A., Ognibene R. Why is mannitol becoming more and more popular as a pharmaceutical excipient in solid dosage forms? *Pharmaceut Dev Technol* 2014; 19(3):257-262.
190. Budavari S. *The Merck index - an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc.; 1996. p. 979.
191. Heinen A.W., Peters J.A., van Bakkum H. The combined hydrolysis and hydrogenation of inulin catalyzed by bifunctional Ru/C. *Carbohydr Res* 2001; 330:381-390.

192. Toor S.S., Rosendahl L., Rudolf A. Hydrothermal liquefaction of biomass: a review of subcritical water technologies. *Energy* 2011; 36:2328-2342.
193. Brand S., Hardi F., Kim J., Suh D.J. Effect of heating rate on biomass liquefaction: differences between subcritical water and supercritical ethanol. *Energy* 2014; 68:420-427.
194. Brand S., Susanti R.F., Kim S.K., Lee H.-S., Kim J., Sang B.-I. Supercritical ethanol as an enhanced medium for lignocellulosic biomass liquefaction: influence of physical process parameters. *Energy* 2013; 59:173-182.
195. Heinen A.W., Papadogianakis G., Sheldon R.A., Peters J.A., van Bekkum H. Factors effecting the hydrogenation of fructose with a water-soluble Ru–TPPTS complex. A comparison between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 142, 1999, 17-26.
196. Zhou L., Wang A., Li Ch., Zheng M., Zhang T. Selective Production of 1,2-Propylene Glycol from Jerusalem Artichoke Tuber using Ni–W<sub>2</sub>C/AC Catalysts. *ChemSusChem* 2012, 5, 932- 938.
197. Deng W., Zhu E., Liu M., Zhang Q., Wang Y. Cs-substituted tungstophosphate-supported ruthenium nanoparticles as efficient and robust bifunctional catalysts for the conversion of inulin and cellulose into hexitols in water in the presence of H<sub>2</sub>. *RSC Adv.*, 2014, 4, 43131-43141.
198. Science and technology of fructans: Edited by M. Suzuki and N.J. Chatterton. CPR Press. 1993, 369 pp.
199. Sebati, W.; Ray, S. S., *Advances in Nanostructured Metal-Encapsulated Porous Organic-Polymer Composites for Catalyzed Organic Chemical Synthesis. Catalysts*, 2018, 8 (492), 1-27.
200. Голикова Е.П. Синтез стабильных биокатализаторов на основе глюкозооксидазы, иммобилизованной на неорганические носители: диссертация ... кандидата химических наук: 03.01.06 / Голикова Екатерина Павловна; - Тверь, 2019. - 155 с.: ил.

201. He, J.; Razzaque, S.; Jin, S.; Hussain, I.; Tan, B., Efficient Synthesis of Ultrafine Gold Nanoparticles with Tunable Sizes in a Hyper-Cross-Linked Polymer for Nitrophenol Reduction. *CS Appl. Nano Mater.* 2019, 2, 1, 546-553.

202. Yuan, M.; Yang, R.; Wei, S.; Hua, X.; Xu, D.; Yang, J.; Dong, Z., Ultra-fine Pd nanoparticles confined in a porous organic polymer: A leaching-and-aggregation-resistant catalyst for the efficient reduction of nitroarenes by  $\text{NaBH}_4$ . *Journal of Colloid and Interface Science.* 2019, Volume 538, P. 720-730.

203. Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Proskurina N.A., Pastukhov A.V., Pavlova L.A., Davankov V.A. Hypercrosslinked Polystyrene: The First Nanoporous Polymeric Material. *Nanotechnologies in Russia*, 2009, Vol. 4, Nos. 9–10, pp. 665–675.

204. Шолохова А.Ю., Патрушев Ю.В., Елисеева Т.В. Сорбция ванилина сверхсшитым полистирольным сорбентом MN-202. Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 2. С. 197-202.

205. Castaldo R., Gentile G., Avella M., Carfagna C., Ambrogio V. Microporous Hyper-Crosslinked Polystyrenes and Nanocomposites with High Adsorption Properties: A Review. *Polymers* 2017, 9, 651-672.

206. Никошвили Л.Ж. Полимер-стабилизированные наночастицы палладия и рутения-катализаторы реакций селективного гидрирования ацетиленовых спиртов и окисления моносахаридов: диссертация ... кандидата химических наук: 02.00.15 / Никошвили Линда Жановна; - Москва, 2009. - 145 с.: ил.

207. Пастухов А.В. Физико-химические свойства и структурная подвижность сверхсшитых полистиролов: дис. доктора хим. наук / Александр Валерианович Пастухов. Москва, 2009. 385 с.

208. Bronstein L.M. Nanoparticles in Nanostructured Polymers. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Ed.: H.S. Nalwa). – American Scientific Publishers, Los Angeles, USA, 2004. – Vol. 7. – P. 193-206.

209. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene. *Reactive Polymers.* – 1990. – Vol. 13. – P. 27-42.

210. Sidorov S.N. [et al.] Cobalt Nanoparticle Formation in the Pores of Hypercrosslinked Polystyrene: Control of Nanoparticle Growth and Morphology. *Chem. Mater.* – 1999. – Vol. 11. – P. 3210-3215.

211. Быков А.В., Никошвили Л.Ж., Любимова Н.А., Комар К.П. Влияние режимов термического восстановления на формирование, устойчивость и каталитические свойства полимерстабилизированных наночастиц палладия в реакции селективного гидрирования ацетиленовых спиртов // Катализ в промышленности. – 2014. - № 2. – С. 72-79.

212. Doluda V.Y. [et al.] D-glucose catalytic oxidation over palladium nanoparticles introduced in the hypercrosslinked polystyrene matrix. *Green Processing and Synthesis.* – 2013. – Vol. 2. – Iss. 1. – P. 25-34.

213. Sulman E.M. [et al.] Palladium Containing Catalysts Based on Hypercrosslinked Polystyrene for Selective Hydrogenation of Acetylene Alcohols. *Topics in Catalysis.* – 2012. – Vol. 55. – No. 7-10. – P. 492-497.

214. Tsvetkova I.B. [et al.] Pd(II) nanoparticles in porous polystyrene: factors influencing the nanoparticle size and catalytic properties. *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – P. 6441-6448.

215. Матвеева В.Г. [и др.] Кинетика гидрирования D-глюкозы на Ru-содержащем гетерогенном катализаторе . *Кинетика и катализ.* – 2014. – Т. 55. – № 6. – С. 1-11.

216. Sapunov V.N. [et al.] D-Glucose Hydrogenation over Ru Nanoparticles Embedded in Mesoporous Hypercrosslinked Polystyrene. *J. Phys. Chem. A.* – 2013. – Vol. 117. – P. 4073-4083.

217. Шиманская Е.И., Долуда В.Ю., Сульман Э.М. Синтез 2-метил-1,4-нафтохинона (витамина К<sub>3</sub>) с применением наноструктурированных золотосодержащих катализаторов в уксусной кислоте и в сверхкритическом диоксиде углерода. *Катализ в промышленности.* – 2013. – № 5. – С. 23-29.

218. Быков А.В. [и др.] Физико-химические исследования полимерстабилизированных платиновых катализаторов энантиоселективного гидрирования кетонов. *Катализ в промышленности.* – 2012. – № 4. – С. 67-72.

219. Матвеева В.Г. [и др.] Наноразмерные Pt-, Ru-, Pd-содержащие катализаторы для органического синтеза и решения проблем экологии. Катализ в промышленности. – 2011. – № 3. – С. 51-63.

220. IUPAC, Recommendation // Pure Appl. Chem. – 1994. – Vol. 66. – P. 1739-1758.

221. Grosman A. Capillary Condensation in Porous Materials. Hysteresis and Interaction Mechanism without Pore Blocking/Percolation Process / A. Grosman, C. Ortega // Langmuir. – 2008. – Vol. 24. – Iss. 8. – P. 3977-3986.

223. Opre Z., Catalytic oxidation over transition metal containing hydroxyapatites: Diss. Doctor of Chem. Sciences: ETH № 17274 / Zsuzsanna Opre. Zurich, ETH, 2007. 153 p.

224. Бесков С.Д. Технохимические расчеты. изд., испр. - М.: Химия, 1962. - 467 с.

225. Bildea C.S., Zaharia E., Bozga G., Soare G. Conceptual design of glycerol hydrogenolysis plant. 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE20. S. Pierucci and G. Buzzi Ferraris (Editors) © 2010 Elsevier B.V.

226. Maglinao, Randy & Brian He, B. (2012). Verification of propylene glycol preparation from glycerol via the acetol pathway by in situ hydrogenolysis. Biofuels. 3. 675-682. 10.4155/BFS.12.65.

227. Wu, Cheng-Tar & Qu, Jin & Elliott, Joseph & Yu, Kai & Tsang, SCE. (2013). Hydrogenolysis of ethylene glycol to methanol over modified RANEY (R) catalysts. Physical chemistry chemical physics: PCCP. 15, 9043.

228. Eggleston G, Vercellotti JR. Degradation of sucrose, glucose and fructose in concentrated aqueous solutions under constant pH conditions at elevated temperature. J Carbohydr Chem. 2000;19:1305–1318.

229. Ratsimba V, García Fernández JM, Defaye J, Nigay H, Voilley A. Qualitative and quantitative evaluation of mono- and disaccharides in D-fructose, D-glucose and sucrose caramels by gas-liquid chromatography-mass spectrometry.



Di-D-fructose dianhydrides as tracers of caramel authenticity. *J Chromatogr A*. 1999;844:283–293.

230. Woo K.S., Kim H.Y., Hwang I.G., Lee S.H., Jeong H.S. Characteristics of the Thermal Degradation of Glucose and Maltose Solutions. *Prev. Nutr. Food Sci*. 2015. 20(2). P.102-109.

231. Quintas MAC, Guimarães C, Baylina J, Brandão TRS, Silva CLM. Multiresponse modelling of the caramelisation reaction. *Innovative Food Sci Emerging Technol*. 2007;8:306–315.

232. Hausoul P.J.C., Beine A.K., Neghadar L., Palkovits R. Kinetics study of the Ru/C-catalysed hydrogenolysis of polyols – insight into the interactions with the metal surface. *Catal. Sci. Technol.*, 2017, 7, 56-63.

233. Komanoya, T.; Kobayashi, H.; Hara, K.; Chun, W.J.; Fukuoka, A. Kinetic study of catalytic conversion of cellulose to sugar alcohols under low-pressure hydrogen. *ChemCatChem*, 2014, 6, 230-236.

234. Hausoul P.J.C., Neghadar L., Schute K., Palkovits R. Unravelling the Ru-Catalyzed Hydrogenolysis of Biomass-Based Polyols under Neutral and Acidic Conditions. *ChemSusChem*. 2015, 12, 8(19). 3323-3330.

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

236. Kannapu H.P.R., Bathula H.B., Suh Y.-W. CHAPTER 9: Functional magnetic catalysts for the synthesis of biomass-derived fuels and chemicals. *Advanced Functional Solid Catalysts for Biomass Valorization*. 2020. Elsevier Inc. P. 199-223.

237. Fihri A., Bouhrara M., Nekoueishahraki B., Basset J.M., Polshettiwar V. Nanocatalysts for Suzuki crosscoupling reactions, *Chem Soc Rev* 40 (2011) 5181–5203.

238. Roduner E. Size matters: why nanomaterials are different, *Chem Soc Rev* 35 (2006) 583-592.

239. Somorjai G.A., Frei H., Park J.Y. Advancing the frontiers in nanocatalysis, biointerfaces, and renewable energy conversion by innovations of surface techniques, *J Am Chem Soc* 131 (2009) 16589-16605.
240. Goesmann H., Feldmann C. Nanoparticulate functional materials, *Angew Chem Int Ed* 49 (2010) 1362–1395.
241. Molnar A. Efficient, Selective, and recyclable palladium catalysts in carbon-carbon coupling reactions, *Chem Rev* 111 (2011) 2251-2320.
242. Chong L.L., Erathodiyil N., Ying J.Y. Nanostructured catalysts for organic transformations, *Acc Chem Res* 46 (2013) 1825-1837.
243. Rossi L.M., Ferraz C.P., Fiorio J.L., Vono L.L.R. Magnetically Recoverable Nanoparticle Catalysts. *Nanoparticles in Catalysis: Advances in Synthesis and Applications*, First Edition. Edited by K. Philippot and A. Roucoux. 2021 WILEY-VCH GmbH. P. 159-181.
244. Varma S., Verma D., Sinha A.K., Jain S.L. Palladium complex immobilized on graphene oxide–magnetic nanoparticle composites for ester synthesis by aerobic oxidative esterification of alcohols, *Appl Catal A* 489 (2015) 17-23.
245. Baig R.B.N., Varma R.S. A facile one-pot synthesis of ruthenium hydroxide nanoparticles on magnetic silica: aqueous hydration of nitriles to amides, *Chem Commun* 48 (2012) 6220-6222.
246. Polshettiwar V., Luque R., Fihri A., Zhu H., Bouhrara M., Basset J.M. Magnetically recoverable nanocatalysts, *Chem Rev* 111 (2011) 3036-3075.
247. Baig R.B.N., Nadagouda M.N., Varma R.S. Carbon-coated magnetic palladium: applications in partial oxidation of alcohols and coupling reactions, *Green Chem.* 16 (2014) 4333-4338.
248. Baig R.B.N., Varma R.S. A highly active magnetically recoverable nano ferrite-glutathione-copper (nano-FGT-Cu) catalyst for Huisgen 1,3-dipolar cycloadditions, *Green Chem* 14 (2012) 625–632.

249. Shylesh S., Schunemann V., Thiel W.R. Magnetically separable nanocatalysts: bridges between homogeneous and heterogeneous catalysis, *Angew Chem Int Ed.* 49 (2010) 3428–3459.

250. Baig R.B.N., Varma R.S. Magnetic silica-supported palladium catalyst: synthesis of allyl aryl ethers in water, *Ind Eng Chem Res* 53 (2014) 18625–18629.

251. Verma R.S., Baig R.B.N., Han C., Nadagouda M.N., Varma R.S. Magnetic graphitic carbon nitride: its application in the C–H activation of amines, *Chem Commun.* 51 (2015) 15554–15557.

252. Rossi L.M., Garcia M.A.S., Vono L.L.R. Recent advances in the development of magnetically recoverable metal nanoparticle catalysts, *J Braz Chem Soc* 23 (2012) 1959–1971.

253. Baig R.B.N., Varma R.S. Organic synthesis via magnetic attraction: benign and sustainable protocols using magnetic nanoferrites, *Green Chem.* 15 (2013) 398–417.

254. Wang D., Astruc D. Magnetically recoverable ruthenium catalysts in organic synthesis. *Molecules*, 2014, 19, 4635-4653.

255. Wills, B.A. and Napier-Munn, T. (2016). Magnetic and electrical separation in Wills' Mineral Processing Technology, an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery (8th ed.), Butterworth-Heinemann, Elsevier, Oxford, UK, pp. 381-406.

256. Lu A.-H., Salabas E.L., Schüth F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. 2007. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46: 1222–1244.

257. Rossi L.M., Costa N.J.S., Silva F.P., Wojcieszak R. Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond. 2014. *Green Chem.* 16: 2906-2933.

258. Zhang D., Zhou C., Sun Z., Wu L.Z., Tung C.H., Zhang T. Magnetically recyclable Nanocatalysts (MRNCs): a versatile integration of high catalytic activity and facile recovery, *Nanoscale* 4 (2012) 6244-6255.

259. Hyeon T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles, *Chem. Commun.* (2003) 927-934.
260. Yin M., O'Brien S.O. Synthesis of monodisperse nanocrystals of manganese oxides, *J Am Chem Soc.* 125 (2003) 10180-10181.
261. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Vander Elst L., Muller R.N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications, *Chem. Rev.* 108 (2008) 2064-2110.
262. Robinson I., Tung L.D., Maenosono S., Walti C., Thanh N.T., Synthesis of core-shell gold coated magnetic nanoparticles and their interaction with thiolated DNA, *Nanoscale* 2 (2010) 2624–2630.
263. Wei S., Wang Q., Zhu J., Sun L., Lin H., Guo Z. Multifunctional composite core-shell nanoparticles, *Nanoscale* 3 (2011) 4474–4502.
264. Qiu X.L., Li Q.L., Zhou Y., Jin X.Y., Qi A.D., Yang Y.W. Sugar and pH dual-responsive snap-top nanocarriers based on mesoporous silica-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for cargo delivery, *Chem. Commun.* 51 (2015) 4237–4240.
265. Jiang X., Yang X.L., Zhu Y.H., Yao Y.F., Zhao P., Li C.Z. Graphene/carbon-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle hybrids for enhanced lithium storage, *J Mater. Chem. A* 3 (2015) 2361–2369.
266. Baig R.B.N., Varma R.S. Magnetic carbon-supported palladium nanoparticles: an efficient and sustainable catalyst for hydrogenation reactions, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2 (2014) 2155–2158.
267. Vono L.L.R., Damasceno C.C., Matos J.R., Jardim R.F., Landers R., Masunaga S.H., Rossi L.M. Separation technology meets green chemistry: development of magnetically recoverable catalyst supports containing silica, ceria, and titania. *Pure Appl. Chem.* 2018; 90(1): 133–141.
268. Gawande M.B., Monga Y., Zboril R., Sharma R.K. Silica-decorated magnetic nanocomposites for catalytic applications. *Coordination Chemistry Reviews* 288 (2015) 118–143.

269. Sudarsanam P., Zhong R., Van den Bosch S., Coman S.M., Parvulescu V.I., Sels B.F. Functionalised heterogeneous catalysts for sustainable biomass valorisation. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47, 8349–8402.
270. Zhang J., Xu S.H., Wu S.B., Liu Y. Hydrogenation of fructose over magnetic catalyst derived from hydrotalcite precursor, *Chem Eng Sci* 99 (2013) 171–176.
271. Zhang J., Yin C., Zhang S.B., Wu H. Efficient conversion of maltose into sorbitol over magnetic catalyst in extremely low acid, *BioResources* 8 (2012) 4676–4686.
272. Zhang J., Wu S.B., Liu Y. Direct conversion of cellulose into sorbitol over a magnetic catalyst in an extremely low concentration acid system, *Energy Fuels* 28 (2014) 4242–4246.
273. Kobayashi H., Hosaka Y., Hara K., Feng B., Hirosaki Y., Fukuoka A. Control of selectivity, activity and durability of simple supported nickel catalysts for hydrolytic hydrogenation of cellulose, *Green Chem.* 16 (2014) 637–644.
274. Ye L.M., Duan X.P., Lin H.Q., Yuan Y.Z. Improved performance of magnetically recoverable Ce-promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for aqueous-phase hydrogenolysis of sorbitol to glycols, *Catal Today* 183 (2012) 65–71.
275. Podolean I., Negoai A., Candu N., Tudorache M., Parvulescu V.I., Coman S.M. Cellulose Capitalization to Bio-chemicals in the Presence of Magnetic Nanoparticle Catalysts. *Top. Catal.* 2014, 57(17-20):1463-1469.
276. Zhang C., Wang H., Liu F., Wang L., He H. Magnetic core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C-SO<sub>3</sub>H nanoparticle catalyst for hydrolysis of cellulose. *Cellulose*, 2013, 20, 127-134.
277. Li X., Li X., Qi W., Shi J., Zhang J., Xu Y., Pang J. Preparation of Magnetic Biomass-based Solid Acid Catalyst and Effective Catalytic Conversion of Cellulose into High Yields of Reducing Sugar *BioResources* 10(4), 6720-6729.
278. Lai D., Deng L., Li J., Liao B., Guo Q., Fu Y. Hydrolysis of Cellulose into Glucose by Magnetic Solid Acid. *ChemSusChem* 2011, 4, 55–58.

279. Zhang, F. Fang Z. Hydrolysis of cellulose to glucose at the low temperature of 423 K with  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ -based solid catalyst. *Bioresource Technology* 124 (2012) 440–445.

280. Lv M., Xin Q., Yin D., Jia Z., Yu Ch., Wang T., Yu Sh., Liu Sh., Li L., Liu Y. Magnetically Recoverable Bifunctional Catalysts for the Conversion of Cellulose to 1,2-Propylene Glycol. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020. 8. 9. P. 3617-3625.

21. Li H.-X., Shi W.-J., Zhang X., Liu P., Cao Q., Jin L. Catalytic hydrolysis of cellulose to total reducing sugars with superior recyclable magnetic multifunctional MCMB-based solid acid as a catalyst. *J Chem Technol Biotechnol* 2020; 95: 770–780.

282. Mariño M.A., Fulaz S., Tasic L. Magnetic Nanomaterials as Biocatalyst Carriers for Biomass Processing: Immobilization Strategies, Reusability, and Applications. *Magnetochemistry* 2021, 7, 133.

283. Liu B., Zhang Z. Catalytic Conversion of Biomass into Chemicals and Fuels over Magnetic Catalysts. *ACS Catal.* 2016, 6, 1, 326–338.

284. dos Santos-Durndell V.C., Peruzzolo T.M., Ucoski G.M., Ramos L.P., Nakagaki S. Magnetically recyclable nanocatalysts based on magnetite: an environmentally friendly and recyclable catalyst for esterification reactions. *Biofuel Research Journal* 18 (2018) 806-812.

285. Park, C. P., and Kim, D. P. A microchemical system with continuous recovery and recirculation of catalyst-immobilized magnetic particles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 6825–6829.

286. Schaetz, A., Grass, R. N., Kainz, Q., Stark, W. J., and Reiser, O. Cu(II)-Azabis(oxazoline) complexes immobilized on magnetic Co/C nanoparticles: kinetic resolution of 1,2-Diphenylethane-1,2-diol under batch and continuous flow conditions. *Chem. Mater.* 2010, 22, 305–310.

287. Rehm, T. H., Bogdan, A., Hofmann, C., Löb, P., Shifrina, Z. B., Morgan, D. G. Proof of concept: magnetic fixation of dendron-functionalized iron

oxide nanoparticles containing palladium nanoparticles for continuousflow suzuki coupling reactions. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015, 7, 27254–27261.

288. Shifrina Z.B., Bronstein L.M. Magnetically Recoverable Catalysts: Beyond Magnetic Separation. *Front. Chem*. 2018, 6, 298.

289. Nguyen T.-D., Nguyen H.-D., Nguyen Ph.-T., Nguyen H.-D. Magnetic Poly(Vinylsulfonic-*co*-Divinylbenzene) Catalysts for Direct Conversion of Cellulose into 5-Hydroxymethylfurfural Using Ionic Liquids. *Materials Transactions*. 2015, 56(9), P. 1434–1440.

290. Ingle A.P., Philippini R.R., Rai M., da Silva S.S. Catalytic hydrolysis of cellobiose using different acid-functionalised Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. *IET Nanobiotechnol.*, 2020, Vol. 14 Iss. 1, pp. 40–46.

291. Lu Q., Ye X., Zhang Zh., Dong Ch., Zhang Y. Catalytic fast pyrolysis of cellulose and biomass to produce levoglucosenone using magnetic SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Bioresource Technology*, 2014, 171, 10–15.

292. Li H., Wang Y., Zhu Y., Xu X., Wu A., Deng X. Bamboo-derived Magnetic Carbonaceous Solid Acid Catalyst for the Conversion of Corncob into Furfural Promoted by Warm Water Immersion. *BioResources*, 2018, 13(3), 6221-6237.

293. Rekha B., Saravanathamizhan R. Catalytic conversion of corncob biomass into bioethanol. *Int J Energy Res*. 2020, 1–11.

294. Yu H., Wu J., Wei W., Zhang X., Ren Ch., Dong Y., Cheng Sh. Synthesis of magnetic carbonaceous acid derived from waste garlic peel for biodiesel production via esterification. *Front. Energy* 2023, 17(1): 176–187.

295. Majamo S.L., Amibo T.A., Bedru T.K. Synthesis and application of biomass-derived magnetic Biochar catalyst for simultaneous esterification and trans-esterification of waste cooking oil into biodiesel: modeling and optimization. *Materials for Renewable and Sustainable Energy* (2023) 12:147–158.

296. Su T.-C., Fang Zh., Zhang F., Luo J., Li X.-K. Hydrolysis of Selected Tropical Plant Wastes Catalyzed by a Magnetic Carbonaceous Acid with Microwave. *Sci. Rep.* 5, 17538.

297. Davies G., McGregor J. Hydrothermal synthesis of biomass-derived magnetic carbon composites for adsorption and catalysis. *ACS Omega*, 2021, 6 (48). pp. 33000–33009.

298. Olivares M., Román S., Ledesma B., Álvarez A. Magnetic Behavior of Carbon Materials Made from Biomass by Fe-Assisted Hydrothermal Carbonization. *Molecules*, 2019, 24, 3996.

299. Li X., Shi J., Wang Zh., Duan X., Chen G., Guan Q., Li X., Lei T. Carbon-based magnetic catalyst, *BioResources*, 2017, 12(4), 7525-7538.

300. Přeč J., Ioannou E., Roussis V., Kuncser V., Podolean I., Coman S.M., Valtchev V., Parvulescu V.I. Magnetic Fe@Y Composites as Efficient Recoverable Catalysts for the Valorization of the Recalcitrant Marine Sulfated Polysaccharide Ulvan. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 8 (1), pp.319–328.

301. Li H., Fang Zh., Yang S. Direct Catalytic Transformation of Biomass Derivatives into Biofuel Component  $\gamma$ -Valerolactone with Magnetic Nickel–Zirconium Nanoparticles. *ChemPlusChem*, 2016, 81, 135–142.

302. Toumsri P., Auppahad W., Saknaphawuth S., Pongtawornsakun B., Kaowphong S., Dechtrirat D., Panpranot J., Chuenchom L. Facile preparation protocol of magnetic mesoporous carbon acid catalysts via soft-template self-assembly method and their applications in conversion of xylose into furfural. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2021, 379, 20200349.

303. Zhang Q., Yang X., Guan J. Applications of Magnetic Nanomaterials in Heterogeneous Catalysis. *ACS Appl. Nano Mater.* 2019, 2, 8, 4681–4697.

304. Laurikėnas, A.; Barkauskas, J.; Reklaitis, J.; Niaura, G.; Baltrūnas, D.; Kareiva, A. Formation peculiarities of iron (III) acetate: potential precursor for iron metal-organic frameworks (MOFs). *Lithuanian Journal of Physics* 2016, 56(1), 35–41.

305. Finster J. SiO<sub>2</sub> in 6:3 (stishovite) and 4:2 Co-ordination—Characterization by core level spectroscopy (XPS/XAES) // *Surf. Interface Anal.* 1988. 12. P. 309-314.



306. M. Anpo, H. Nakaya, S. Kodama, Y. Kubokawa, K. Domen, T. Onishi Photocatalytic Degradation of Ethylene Dichloride in Water Using Nano TiO<sub>2</sub> Supported on Clinoptilolite as a Photocatalyst // *J. Phys. Chem.* 1986. 90. P. 16–33.
307. Finster J., Klinkenberg E.-D., Heeg J. ESCA and SEXAFS investigations of insulating materials for ULSI microelectronics // *Vacuum.* 1990. 41. P. 1586–1589.
308. Hawn D.D., DeKoven B.M. Deconvolution as a correction for photoelectron inelastic energy losses in the core level XPS spectra of iron oxides // *Surf. Interface Anal.* 1987. 10. P. 63–74.
309. Allen G.C., Curtis M.T., Hooper A.J., Tucker P.M. X-Ray photoelectron spectroscopy of iron–oxygen systems // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974. P. 1525–1530.
310. Mills P., Sullivan J.L. A study of the core level electrons in iron and its three oxides by means of X-ray photoelectron spectroscopy // *J. Phys. D.* 1983. 16. P. 723.
311. Carver J.C., Schweitzer G.K., Carlson T.A. Use of X-Ray Photoelectron Spectroscopy to Study Bonding in Cr, Mn, Fe, and Co Compounds // *J. Chem. Phys.* 1972. 57. P. 973–982.
312. Nemoshalenko V.V., Didyk, Krivitskii V.P., Senekevich A.I. Investigation of the atomic charges in iron, cobalt and nickel phosphides. // *Zh. Neorg. Khimii.* 1983. 28. 2182.
314. Oscarson D.W., Huang, P.M., Defosse C., Herbillon A. Oxidative power of Mn (IV) and Fe (III) oxides with respect to As (III) in terrestrial and aquatic environments // *Nature.* –1981. 291. P. 50–51.
315. Hrbek J. J. // *Vac. Sci. Technol. A.* 1986. 4. P. 86.
316. 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.

317. Stoch, J.; Dao, H.Q.; Szepe, T. An ESCA study of supported ruthenium oxides catalyst. *Bull. Polish. Acad. Sci. Chem.* 1987, 35, 387–395.
318. McEvoy A.J., Gissler W. ESCA Spectra and Electronic Properties of Some Ruthenium Compounds // *Phys. Status Solidi A*. 1982. 69. K91.
319. Huang C.-S., Houalla M., Hercules D.M., Kibby C.L., Petrakis L. Comparison of catalysts derived from oxidation of ruthenium-thorium (Ru<sub>3</sub>Th<sub>7</sub>) with impregnated ruthenium/thoria catalysts // *J. Phys. Chem.* 1989. 93. P. 4540–4544.
320. Tian Y. Facile solvothermal synthesis of monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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. – № 21. – 2476-81 p.
321. Guivar J.A.R. Structural and magnetic properties of monophasic maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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. – № 3. – 114-21 p.
322. Ayala-Valenzuela O., Matutes-Aquino J., Betancourt-Galindo R., Garcia-Cerda L.A., Rodríguez F.O., Fannin P.C., Giannitsis A.T. Magnetite-cobalt ferrite nanoparticles for kerosene-based magnetic fluids // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2005. 294 p.
323. Kim Y.I., Kim D., Lee C.S. Synthesis and characterization of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method// *Physica B*. 2003. 337. P. 42–51.
324. Vaidyanathan G., Sendhilnathan S., Arulmurugan R. Structural and magnetic properties of Co<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by co-precipitation method // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007. 313. P. 293–299.
325. Yuvakkumar R., Hong S.I. Green synthesis of spinel magnetite iron oxide nanoparticles // *Adv Mater Res*. 2014. 1051. P. 39–42.

326. Niederberger M., Coelfen H. Oriented attachment and mesocrystals: nonclassical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly // *Phys ChemChemPhys*. 2006. 8. P. 3271-3287.

327. Bauer, F.; Ficht, K.; Bertmer, M.; Einicke, W.-D.; Kuchling, T.; Gläser, R. Hydroisomerization of long-chain paraffins over nano-sized bimetallic Pt–Pd/H-beta catalysts. *Catal. Sci. Technol.* 2014, 4, 4045–4054.

328. Aljajan, Y.; Stytsenko, V.; Rubtsova, M.; Glotov, A. Hydroisomerization Catalysts for High-Quality Diesel Fuel Production. *Catalysts* 2023, 13, 1363.

329. Gumina, G.; Easterday, R.; Malyutin, A. G.; Budgin, A. M.; Stein, B. D.; Nikoshvili, L. Z.; Matveeva, V. G.; Sulman, E. M.; Morgan, D. G.; Bronstein, L. M.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticle Surface Controls PtFe Nanoparticle Growth and Catalytic Properties. *Nanoscale* 2013, 5 (7), 2921-2927.

330. Musolino, M. G.; Scarpino, L. A.; Mauriello, F.; Pietropaolo, R. Glycerol Hydrogenolysis Promoted by Supported Palladium Catalysts. *ChemSusChem* 2011, 4 (8), 1143-1150.

331. Milone, C.; Crisafulli, C.; Ingoglia, R.; Schipilliti, L.; Galvagno, S. A Comparative Study on the Selective Hydrogenation of Alpha, Beta Unsaturated Aldehyde and Ketone to Unsaturated Alcohols on Au Supported Catalysts. *Catal. Today* 2007, 122 (304), 341-351.

332. Khan, F.-A.; Suess-Fink, G. Superparamagnetic Core-Shell-Type Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ru Nanoparticles as Catalysts for the Selective Hydrogenation of an Unconstrained A,B-Unsaturated Ketone. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 2012 (4), 727-732.

333. Easterday, R.; Sanchez-Felix, O.; Losovyj, Y.; Pink, M.; Stein, B. D.; Morgan, D. G.; Rakitin, M.; Doluda, V. Y.; Sulman, M.; Mahmoud, W. E.; Al-Ghamdi, A. A.; Bronstein, L. M. Design of Ruthenium/Iron Oxide Nanoparticle Mixtures for Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline: Catalytic Behaviour Influenced by Iron Oxide Nanoparticles. *Catal. Sci. Technol.* 2015, 5, 1902-1910.

334. Easterday, R. L.; Leonard, C.; Sanchez-Felix, O.; Losovyj, Y.; Pink, M.; Stein, B. D.; Morgan, D. G.; Lyubimova, N. A.; Nikoshvili, L. Z.; Sulman, E. M.; Mahmoud, W. E.; Al-Ghamdi, A. A.; Bronstein, L. M. Fabrication of Magnetically Recoverable Catalysts Based on Mixtures of Pd and Iron Oxide Nanoparticles for Hydrogenation of Alkyne Alcohols. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6 (23), 21652-21660.

335. Ahuja, K.; Singh, S. *Gluconic Acid Market by Application, by Downstream Potential, Regional Outlook, Application Potential, Price Trend, Competitive Market Share & Forecast, 2018–2024*. 2018, Selbyville, DE: Global Market Insights Inc, 240.

336. Ramachandran S., Fontanille P., Pandey A., Larroche C. *Gluconic Acid: Properties, Applications and Microbial Production*. *Gluconic Acid: A Review*, *Food Technol. Biotechnol.* 44 (2) 185–195 (2006).

337. D. Thomas, U. Jaeger, I. Sagoschen, C. Lamberti and K. Wilhelm (2009), Intra-Arterial Calcium Gluconate Treatment After Hydrofluoric Acid Burn of the Hand. *CardioVascular and Interventional Radiology*, Volume 32, Number 1, pages 155–158.

338. Большая медицинская энциклопедия / гл. ред. Б. В. Петровский. — 3-е изд. — М.: Советская энциклопедия, 1974—1989. — Т. 1—30.

339. Mycielska, ME; Mohr, MTJ; Schmidt, K; Drexler, K; Rümmele, P; Haferkamp, S; Schlitt, HJ; Gaumann, A; Adamski, J; Geissler, EK (2019). "Potential Use of Gluconate in Cancer Therapy". *Frontiers in Oncology*. 9: 522.

340. Lim, Han Yin; Dolzhenko, Anton V. (2021). "Gluconic acid aqueous solution: A bio-based catalytic medium for organic synthesis". *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 21: 100443.

341. Zhou B., Yang J., Li M., Gu Y. Gluconic acid aqueous solution as a sustainable and recyclable promoting medium for organic reactions. *Green Chem.*, 2011, 13, 2204.

342. Xu, Z., Li, Y., Liu, D., Xiao, Q., 2018. Highly efficient synthesis of novel gastrodine intermediate analogues. *Chin. J. Org. Chem.* 38, 3118–3122.
343. Ma, Suhua; Li, Weifeng; Zhang, Shenbiao; Ge, Dashun; Yu, Jin; Shen, Xiaodong (2015). "Influence of sodium gluconate on the performance and hydration of Portland cement". *Construction and Building Materials*. 91: 138–144.
344. Yan, W., Zhang, D., Sun, Y., Zhou, Z., Du, Y., Du, Y., Li, Y., Liu, M., Zhang, Y., Shen, J., Jin, X., 2020. Structural sensitivity of heterogeneous catalysts for sustainable chemical synthesis of gluconic acid from glucose. *Chin. J. Catal.* 41, 1320–1336.
345. M. Besson, F. Lahmer, P. Gallezot, P. Fuertes, G. Flèche. Catalytic Oxidation of Glucose on Bismuth-Promoted Palladium Catalysts. *J. Catal.*, 1995, 152, 116-121.
346. M. Zhang, X. Zhu, X. Liang, Z. Wang. Preparation of highly efficient Au/C catalysts for glucose oxidation via novel plasma reduction. *Catal. Commun.*, 2012, 25, 92-95.
347. P. Bujak, P. Bartczak, J. Polanski. Highly efficient room-temperature oxidation of cyclohexene and d-glucose over nanogold Au/SiO<sub>2</sub> in water. *J. Catal.*, 2012, 295, 15-21.
348. S. Biella, L. Prati, M. Rossi. Selective Oxidation of D-Glucose on Gold Catalyst *J. Catal.*, 2002, 206, 242-247.
349. A. Mirescu, H. Berndt, A. Martin, U. Pruesse. Long-term stability of a 0.45% Au/TiO<sub>2</sub> catalyst in the selective oxidation of glucose at optimised reaction conditions *Appl. Catal. A: Gen.*, 2007, 317, 204-209.
350. N. Thielecke, M. Aytemir, U. Pruesse. Selective oxidation of carbohydrates with gold catalysts: Continuous-flow reactor system for glucose oxidation. *Catal. Today*, 2007, 121, 115-120.
351. C. Baatz, U. Prusse. Preparation of gold catalysts for glucose oxidation by incipient wetness *J. Catal.*, 2007, 249, 34-40.

352. C. Ma, W. Xue, J. Li, W. Xing, Z. Hao, Mesoporous carbon-confined Au catalysts with superior activity for selective oxidation of glucose to gluconic acid *Green Chem.*, 2013, 15, 1035-1041.

353. Meng, X., Li, Z., Li, D., Huang, Y., Ma, J., Liu, C., Peng, X., 2020. Efficient base-free oxidation of monosaccharide into sugar acid under mild conditions using hierarchical porous carbon supported gold catalysts. *Green Chem.* 22, 2588–2597.

354. Ortega-Liebana, M.C., Bonet-Aleta, J., Hueso, J.L., Santamaria, J., 2020. Gold-based nanoparticles on amino-functionalized mesoporous silica supports as nanozymes for glucose oxidation. *Catalysts* 10, 333.

355. Wisniewska, J., Sobczak, I., Ziolk, M., 2020. Gold based on SBA-15 supports – promising catalysts in base-free glucose oxidation. *Chem. Eng. J.*, 127548.

356. Chenouf, M., Megías-Sayago, C., Ammari, F., Ivanova, S., Centeno, M.A., Odriozola, J.A., 2019. Immobilization of stabilized gold nanoparticles on various ceria-based oxides: influence of the protecting agent on the glucose oxidation reaction. *Catalysts* 9, 125.

357. Zhang, X., Shi, H., Chi, Q., Liu, X., Chen, L., 2020a. Cellulose-supported Pd nanoparticles: effective for the selective oxidation of glucose into gluconic acid. *Polym. Bull.* 77, 1003–1014.

358. Haynes, T., Ersen, O., Dubois, V., Desmecht, D., Nakagawa, K., Hermans, S., 2019. Protecting a Pd/CB catalyst by a mesoporous silica layer. *Appl. Catal., B* 241, 196–204.

359. Sulman, E.; Doluda, V.; Dzwigaj, S.; Marceau, E.; Kustov, L.; Tkachenko, O.; Bykov, A.; Matveeva, V.; Sulman, M.; Lakina, N. Catalytic properties of Ru nanoparticles introduced in a matrix of hypercrosslinked polystyrene toward the low-temperature oxidation of D-glucose. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2007, 278, 112–119.

360. M. Comotti, C. D. Pina, M. Rossi. Mono-and bimetallic catalysts for glucose oxidation *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, 251, 89-92.

361. H. Zhang, N. Toshima. Synthesis of Au/Pt bimetallic nanoparticles with a Pt-rich shell and their high catalytic activities for aerobic glucose oxidation J. Colloid. Interface Sci., 2013, 394, 166-176.
362. Khawaji, M., Zhang, Y., Loh, M., Graça, I., Ware, E., Chadwick, D., 2019. Composition dependent selectivity of bimetallic Au-Pd NPs immobilised on titanate nanotubes in catalytic oxidation of glucose. Appl. Catal., B 256, 117799.
363. Sandu, M.P., Sidelnikov, V.S., Geraskin, A.A., Chernyavskii, A.V., Kurzina, I.A., 2020. Influence of the method of preparation of the Pd-Bi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on catalytic properties in the reaction of liquid-phase oxidation of glucose into gluconic acid. Catalysts 10, 271.
364. Diverchy, C., Dubois, V., Devillers, M., Hermans, S., 2020. Bimetallic Pd-Bi/C catalysts prepared by grafting of complexes with O-donor ligands. Top. Catal. 63, 1485–1496.
365. Khawaji, M., Graça, I., Ware, E., Chadwick, D., 2021. Catalytic oxidation of glucose over highly stable Au<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> NPs immobilised on ceria nanorods. Catal. Today. 365. 257-264.
366. Sha, J., Paul, S., Dumeignil, F., Wojcieszak, R., 2019. Au-based bimetallic catalysts: how the synergy between two metals affects their catalytic activity. RSC Adv. 9, 29888–29901.
367. Ahmad, Y.H., Mohamed, A.T., El-Shafei, A., Al-Qaradawi, S.Y., Aljaber, A.S., 2020. Facile one-step synthesis of supportless porous AuPtPd nanocrystals as high performance electrocatalyst for glucose oxidation reaction. Int. J. Hydrogen Energy 45, 19163–19173.
368. Moggia, G., Kenis, T., Daems, N., Breugelmans, T., 2020. Electrochemical oxidation of D-glucose in alkaline medium: impact of oxidation potential and chemical side reactions on the selectivity to D-gluconic and D-glucaric acid. ChemElectroChem 7, 86–95.
369. Zhang, Q., Xiang, X., Ge, Y., Yang, C., Zhang, B., Deng, K., 2020. Selectivity enhancement in the g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-catalyzed conversion of glucose to gluconic

acid and glucaric acid by modification of cobalt thioporphyrine. *J. Catal.* 388, 11–19.

370. Yin, J., Zhang, Q., Yang, C., Zhang, B., Deng, K., 2020. Highly selective oxidation of glucose to gluconic acid and glucaric acid in water catalyzed by an efficient synergistic photocatalytic system. *Catal. Sci. Technol.* 10, 2231–2241.

371. Bai X., Hou Q., Qian H., Nie Y., Xia T., Lai R., Yu G., Rehman M.L.U., Xie H., Ju M. Selective oxidation of glucose to gluconic acid and glucaric acid with chlorin e6 modified carbon nitride as metal-free photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. Volume 303, 2022, 120895.

372. D. An, A. Ye, W. Deng, Q. Zhang, Y. Wang. Selective Conversion of Cellobiose and Cellulose into Gluconic Acid in Water in the Presence of Oxygen, Catalyzed by Polyoxometalate-Supported Gold Nanoparticles *Chem. Eur. J.*, 2012, 18, 2938-2947.

373. Wan, Y., Zhang, L., Chen, Y., Lin, J., Hu, W., Wang, S., Lin, J., Wan, S., Wang, Y., 2019. One-pot synthesis of gluconic acid from biomass-derived levoglucosan using a Au/Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> catalyst. *Green Chem.* 21, 6318–6325.

374. Zhang, J., Liu, X., Hedhili, M.N., Zhu, Y., Han, Y., 2011. Highly selective and complete conversion of cellobiose to gluconic acid over Au/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> nanocomposite catalyst. *ChemCatChem* 3, 1294–1298.

375. Sakurai, H., Koga, K., Kiuchi, M., 2015. Gold nanoparticles deposited on Amberlyst-15: metal–acid bifunctional catalyst for cellobiose conversion to gluconic acid. *Catal. Today* 251, 96–102.

376. Morawa Eblagon, K., Pereira, M.F.R., Figueiredo, J.L., 2016. One-pot oxidation of cellobiose to gluconic acid. Unprecedented high selectivity on bifunctional gold catalysts over mesoporous carbon by integrated texture and surface chemistry optimization. *Appl. Catal., B* 184, 381–396.

377. Morawa Eblagon, K., Pereira, M.F.R., Figueiredo, J.L., 2018. Bifunctional gold catalysts: Relationship between preparation method and catalytic performance in tandem cellobiose valorization. *Catal. Today* 301, 55–64.



378. Tan, X., Deng, W., Liu, M., Zhang, Q., Wang, Y., 2009. Carbon nanotube-supported gold nanoparticles as efficient catalysts for selective oxidation of cellobiose into gluconic acid in aqueous medium. *Chem. Commun.* 7179–7181.

379. Amaniampong, P.N., Li, K., Jia, X., Wang, B., Borgna, A., Yang, Y., 2014. Titania supported gold nanoparticles as efficient catalysts for the oxidation of cellobiose to organic acids in aqueous medium. *ChemCatChem* 6, 2105–2114.

380. Morawa Eblagon, K., Pastrana-Martínez, L.M., Pereira, M.F.R., Figueiredo, J.L., 2018. Cascade conversion of cellobiose to gluconic acid: the large impact of the small modification of electronic interaction on the performance of Au/TiO<sub>2</sub> bifunctional catalysts. *Energy Technol.* 6, 1675–1686.

381. Onda, A., Ochi, T., Yanagisawa, K., 2011. New direct production of gluconic acid from polysaccharides using a bifunctional catalyst in hot water. *Catal. Commun.* 12, 421–425.

382. Mager, N., Meyer, N., Leonard, A.F., Job, N., Devillers, M., Hermans, S., 2014. Functionalization of carbon xerogels for the preparation of palladium supported catalysts applied in sugar transformations. *Appl. Catal., B* 148–149, 424–435.

383. Amaniampong, P.N., Jia, X., Wang, B., Mushrif, S.H., Borgna, A., Yang, Y., 2015. Catalytic oxidation of cellobiose over TiO<sub>2</sub> supported gold-based bimetallic nanoparticles. *Catal. Sci. Technol.* 5, 2393–2405.

384. Amaniampong, P.N., Booshehri, A.Y., Jia, X., Dai, Y., Wang, B., Mushrif, S.H., Borgna, A., Yang, Y., 2015. High-temperature reduction improves the activity of rutile TiO<sub>2</sub> nanowires-supported gold-copper bimetallic nanoparticles for cellobiose to gluconic acid conversion. *Appl. Catal., A* 505, 16–27.

385. D-глюкаровая кислота // Большая российская энциклопедия. URL: <https://bigenc.ru/c/d-gliukarovaia-kislota-fdc656> (дата обращения 12.01.2025).

386. Werpy, T.; Petersen, G.; Aden, A.; Bozell, J.; Holladay, J.; White, J.; Manheim, A.; Eliot, D.; Lasure, L. Top value added chemicals from biomass,

volume 1 – results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. Off. Sci. Tech. Inf. 2004, 69.

387. Grand view Research, Glucaric Acid Market Size, Share & Trends Analysis By Product (Pure Glucaric Acid, D-Glucaric Acid-1,4-lactone), By Application (Food Ingredients, Detergents, Corrosion Inhibitors), & Segment Forecasts, 2017 - 2025. URL: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/glucaric-acid-market> (дата обращения 12.01.2025).

388. Анализ размера и доли рынка глюкоаровой кислоты – тенденции роста и прогнозы (2024–2029 гг.) URL: <https://www.mordorintelligence.com/ru/industry-reports/glucaric-acid-market> (дата обращения 12.01.2025).

389. Mehtiö, T.; Toivari, M.; Wiebe, M.G.; Harlin, A.; Penttilä, M.; Koivula, A. Production and applications of carbohydrate-derived sugar acids as generic biobased chemicals. *Crit. Rev. Biotechnol.* 2016, 36(5), 904-916.

390. Wu, Y.; Enomoto-Rogers, Y.; Masaki, H.; Iwata, T. Synthesis of crystalline and amphiphilic polymers from d-glucaric acid. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2016, 4(7), 3812-3819.

391. Kiely, D.E.; Chen, L.; Lin, T.H. Hydroxylated Nylons Based on Unprotected Esterified D-Glucaric Acid by Simple Condensation-Reactions. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 1994, 575, 149-158.

392. Morton D.W., Kiely D.E. Synthesis of poly(azaalkylene aldaramide)s and poly(oxaalkylene aldaramide)s derived from D-glucaric and D-galactaric acids. *Journal of Polymer Science Part A* 38 (2000): 604-613.

393. Onda A. (2017). Production of Glucaric/Gluconic Acid from Biomass by Chemical Processes Using Heterogeneous Catalysts. In: Fang, Z., Smith, Jr., R., Qi, X. (eds) *Production of Platform Chemicals from Sustainable Resources. Biofuels and Biorefineries*. Springer, Singapore. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-4172-3\\_7](https://doi.org/10.1007/978-981-10-4172-3_7).

394. Glucaric Acid Market Size by Product (Calcium D-glucarate, D-glucaric Acid-1,4-lactone, Pure Glucaric Acid, Potassium Sodium D-glucarate,

Others), Application (Detergents, De-icing Applications, Food Ingredients, Corrosion Inhibitors, Others), Regions, Global Industry Analysis, Share, Growth, Trends, and Forecast 2022 to 2030. URL: <https://www.thebrainyinsights.com/report/glucaric-acid-market-13097>. (дата обращения 12.01.2025).

395. Reports and Data. Available online: URL: <https://www.globenewswire.com/news-release/2020/08/24/2082896/0/en/Glucaric-Acid-Market-To-Reach-USD-1-46-Billion-By-2027-Reports-and-Data.html> (дата обращения 12.01.2025).

396. Qu Y.-N., Yan H.-J., Guo Q., Li J.-L., Ruan Y.-C., Yue X.-Zh., Zheng W.-X., Tan T.-W., Fan L.-H. Biosynthesis of D-Glucaric Acid from Sucrose with Routed Carbon Distribution in Metabolically Engineered. *Metabolic engineering*-2018. P. 2-4.

397. Smith, T.N.; Hash, K.; Davey, C.-L.; Mills, H.; Williams, H.; Kiely, D.E. Modifications in the nitric acid oxidation of d-glucose. *Carbohydr. Res.* 2012, 350, 6-13.

398. Mehlretter C.L. and Rist C.E. Saccharic and Oxalic Acids by the Nitric Acid Oxidation of Dextrose. Northern Regional Research laboratory, Bureau of Agricultural and Industrial Chemistry, U.S., 1953, P. 779.

399. Bin D., Wang H., Li J., Wang H., Yin Z., Kang J., He B., Li Z. Controllable oxidation of glucose to gluconic acid and glucaric acid using an electrocatalytic reactor. *Electrochim. Acta* 2014, 130, 170–178.

400. Ibert M., Fuertès P., Merboud N., Fiol-Petit C., Feasson C., Marsais F. Improved preparative electrochemical oxidation of D-glucose to D-glucaric acid *Electrochim. Acta* 2010, 55, 3589–3594.

401. Ibert M., Fuertès P., Merboud N., Feasson C., Marsais F. Evidence of benzilic rearrangement during the electrochemical oxidation of D-glucose to D-glucaric acid. *Carbohydr. Res.* 2011, 346, 512–518.

402. Dirkx J.M.H., van der Baan H.S. The oxidation of gluconic acid with platinum on carbon as catalyst. *J Catal.* 1981; 67: 14–20.

403. Diamond G., Murphy V., Boussie T. Application of High Throughput Experimentation to the Production of Commodity Chemicals from Renewable Feedstocks, in: Modern Applications of High Throughput R&D in Heterogeneous Catalysis, BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS, 2014: pp. 288–309.

404. Boussie, T.R.; Dias, E.L.; Fresco, Z.M.; Murphy, V.J. Production of Adipic Acid and Derivatives From Carbohydrate-containing Materials. US8501989B2, 2013.

405. Miedziak P.J., Alshammari H., Kondrat S.A., Clarke T.J., Davies T.E., Morad M., Morgan D.J., Willock D.J., Knight D.W., Taylor S.H., Hutchings G.J. Base-free glucose oxidation using air with supported gold catalysts, *Green. Chem.* 16 (2014) 3132–3141.

406. Jin, X.; Zhao, M.; Shen, J.; Yan, W.; He, L.; Thapa, P.S.; Ren, S.; Subramaniam, B.; Chaudhari, R.V. Exceptional performance of bimetallic Pt<sub>1</sub>Cu<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocatalysts for oxidation of gluconic acid and glucose with O<sub>2</sub> to glucaric acid. *J. Catal.* 2015, 330, 323-329.

407. Solmi S., Morreale C., Ospitali F., Agnoli S., Cavani F. Oxidation of d-Glucose to Glucaric Acid Using Au/C Catalysts *ChemCatChem*, 2017, 9(14), P. 2797-2806.

408. Lee J., Saha B., Vlachos D.G. Pt catalysts for efficient aerobic oxidation of glucose to glucaric acid in water *Green Chem.* 2016, 18, 3815-3822.

409. Jin X., Zhao M., Vora M., Shen J., Zeng C., Yan W., Thapa P.S., Subramaniam B., Chaudhari R.V. Synergistic Effects of Bimetallic PtPd/TiO<sub>2</sub> Nanocatalysts in Oxidation of Glucose to Glucaric Acid: Structure Dependent Activity and Selectivity. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016, 55(11), 2932-2945.

410. Shi H., Thapa P.S., Subramaniam B., Chaudhari R.V. Oxidation of Glucose Using Mono- and Bimetallic Catalysts under Base-Free Conditions. *Organic Process Research & Development*, 2018, 22(12), 1653-1662.

411. Derrien E., Mounguengui-Diallo M., Perret N., Marion P., Pinel C., Besson M. Aerobic Oxidation of Glucose to Glucaric Acid under Alkaline-Free

Conditions: Au-Based Bimetallic Catalysts and the Effect of Residues in a Hemicellulose Hydrolysate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(45), 13175-13189.

412. Lavrič Ž., Teržan J., Kroflič A., Zavašnik J., Olszówka J.E., Vajda Š., Huš M., Grilc M., Likozar B. Selective glucose oxidation to glucaric acid using bimetallic catalysts: Lattice expansion or electronic structure effect? *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 343, 2024, 123455.

413. Besson M., Flèche G., Fuertes P., Gallezot P., Lahmer F. Oxidation of glucose and gluconate on Pt, Pt Bi, and Pt Au catalysts. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*. 2010, 115(4), 217-221.

414. Liu, W.; Xu, Z.; Zhao, D.; Pan, X.; Li, H.; Hu, X., Fan, Z., Wang, W.; Zhao, G.; Jin, S.; Huber, G.W.; Yu, H. Efficient electrochemical production of glucaric acid and H<sub>2</sub> via glucose electrolysis. *Nat. Commun.* 2020, 11, 265.

415. Moggia, G.; Schalck, J.; Daems, N.; Breugelmans, T. Two-steps synthesis of D-glucaric acid via D-gluconic acid by electrocatalytic oxidation of D-glucose on gold electrode: Influence of operational parameters. *Electrochimica Acta*. 2021, 374, 137852.

416. Bin D., Wang H., Li J., Wang H., Yin Z., Kang J., He B., Li Z. Controllable oxidation of glucose to gluconic acid and glucaric acid using an electrocatalytic reactor, *Electrochimica Acta*, V. 130, 2014, P. 170-178.

417. Colmenares J.C., Magdziarz A., Bielejewska A. High-value chemicals obtained from selective photo-oxidation of glucose in the presence of nanostructured titanium photocatalysts. *Bioresour Technol.* 2011, 102, 11254-11257.

418. Zhang Q., Xu S., Cao Y., Ruan R., Clark J.H., Hu C., Tsang D.C.W. Sustainable production of gluconic acid and glucuronic acid via microwave-assisted glucose oxidation over low-cost Cu-biochar catalysts, *Green. Chem.* 24 (2022) 6657–6670.

419. Zhang, Q., Wan, Z., Yu, I. K. M., & Tsang, D. C. W. (2021). Sustainable production of high-value gluconic acid and glucaric acid through oxidation of biomass-derived glucose: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 312, Article 127745.

420. Derrien E., Marion P., Pinel C., Besson M. Influence of Residues Contained in Softwood Hemicellulose Hydrolysates on the Catalytic Oxidation of Glucose to Glucarate in Alkaline Aqueous Solution. *Org. Process Res. Dev.* 2016, 20, 1265-1275.

421. Derrien E., Ahmar M., Martin-Sisteron E., Raffn G., Queneau Y., Marion P., Beyerle M., Pinel C., Besson M. Oxidation of aldoses contained in softwood hemicellulose acid hydrolysates into aldaric acids under alkaline or noncontrolled pH conditions, *Ind. Eng. Chem. Res* 57 (2018) 4543–4552.

422. Thaore, V.B.; Armstrong, R.D.; Hutchings, G.J.; Knight, D.W.; Chadwick, D.; Shah, N. Sustainable production of glucaric acid from corn stover via glucose oxidation: An assessment of homogeneous and heterogeneous catalytic oxidation production routes. *Chem. Eng. Res. Des.* 2020, 153, 337–349.

423. Sulman, E.; Doluda, V.; Dzwigaj, S.; Marceau, E.; Kustov, L.; Tkachenko, O.; Bykov, A.; Matveeva, V.; Sulman, M.; Lakina, N. Catalytic properties of Ru nanoparticles introduced in a matrix of hypercrosslinked polystyrene toward the low-temperature oxidation of D-glucose. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2007, 278, 112-119.

424. Никошвили Л.Ж., Долуда В.Ю., Сульман Э.М. Полимер-стабилизированные наночастицы рутения как катализаторы селективного окисления D-глюкозы. *Тонкие химические технологии.* 2009; 4(2). С. 95-99.

425. Doluda, V. Y., Tsvetkova, I. B., Bykov, A.V., Matveeva, V.G., Sidorov, A.I., Sulman, M.G., Valetsky, P.M., Stein, B.D., Sulman, E.M., Bronstein, L.M. D-glucose catalytic oxidation over palladium nanoparticles introduced in the hypercrosslinked polystyrene matrix. *Green Processing and Synthesis*, vol. 2, no. 1, 2013, pp. 25-34.

426. Nikoshvili, L.Z.; Shkerina, K.N.; Bykov, A.V.; Sidorov, A.I.; Vasiliev, A.L.; Sulman, M.G.; Kiwi-Minsker, L. Mono- and Bimetallic Nanoparticles Stabilized by an Aromatic Polymeric Network for a Suzuki Cross-Coupling Reaction. *Nanomaterials*, 2022, 12, 94.

427. Armstrong, R.D.; Hirayama, J.; Knight, D.W.; Hutchings, G.J. Quantitative Determination of Pt-Catalyzed D-Glucose Oxidation Products Using 2D NMR. *ACS Catal.* 2019, 9, 325–335.

“УТВЕРЖДАЮ”

Проректор по научной работе  
ТвГТУ

доктор философских наук,  
профессор Е. А. Евстифеева



*Евстифеева*  
«*12*» *сентября* 2013 г.

### Лабораторный технологический регламент

На производство рутений содержащего полимерного катализатора для  
гидролитического гидрирования целлюлозы

## Основные разработчики:

Научный руководитель, д.х.н., проф.




Зав. лабораторией “Катализатор”,

к.х.н., доцент

к.х.н., доцент

аспирант

аспирант

 М.Г. Сульман В.И. Долуда О.В. Манаенков О.Ю. Макеева А.Е. Филатова



## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель

Департамента продаж катализаторов,

ООО «Клариант (РУС)», к.х.н.

Довганюк В.Ф.

2013 г.



## АКТ

Испытания пилотной установки для производства рутений - содержащих полимерных катализаторов

2013 г.

г. Тверь

Комиссия в составе:

Председателя:

Мотовой О.Н., к.х.н., административного директора

членов комиссии:

Даниловой Л.Г., директора по маркетингу и продажам

Малышкина Б.Ю., директора по продажам

провела на предприятии ООО «Клариант (РУС)» испытания пилотной установки производства рутений - содержащих полимерных катализаторов, разработанных Макеевой О.Ю., Долудой В.Ю., Сульманом М.Г., Манаенковым О.В. и др.

**Результаты испытаний**

В ходе испытаний пилотной установки были получены рутений - содержащие катализаторы на основе сверхсшитого полистирола (СПС). Катализаторы синтезировались путем пропитки СПС водным раствором гидроксихлорида рутения ( $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ ) с последующей сушкой и 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 полимерных катализаторов.

Председатель комиссии:

Мотова О.Н.

Члены комиссии:

Данилова Л.Г.

Малышкин Б.Ю.



УТВЕРЖДАЮ

Ректор ФГБОУ ВПО "ТГТУ"

*А.В. Твардовский*« 5 » *сентября* 2013 г.**Лабораторный технологический регламент**

На процесс гидролитического гидрирования целлюлозы

## Основные разработчики:

Научный руководитель, д.х.н., проф.



Зав. лабораторией "Катализатор",

к.х.н., доцент

к.х.н., доцент

аспирант

аспирант

 М.Г. Сульман В.И. Долуда О.В. Манаенков О.Ю. Макеева А.Е. Филатова

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной и  
инновационной работе ТвГТУ

д.э.н., доцент

А.А. Артемьев

2020 г.

Лабораторный технологический регламент

На производство Ru-содержащего магнитнототделяемого катализатора  
для переработки полисахаридовТверь 2020



Основные разработчики:

Научный руководитель, к.х.н., доцент



О.В. Манаенков

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 Д

УТВЕРЖДАЮ

Директор

ООО «НПФ Химмедсервис»

Е.А. Миронов

«26» 03 2021 г.



## АКТ

испытания пилотной установки  
для производства Ru-содержащих магнитных катализаторов

г. Тверь

«26» 03 2021 г.

Комиссия в составе:

**Председателя:**Директор Миронов Е.А.**Членов комиссии:**Начальник отдела Ермолаева Н.Н.Гл. бухгалтер Миронова Н.В.


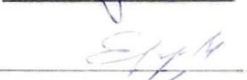
провела на предприятии ООО «НПФ Химмедсервис» испытания пилотной установки производства рутений содержащих магнитных катализаторов, разработанных Раткевич Е.А., Манаенковым О.В., Сульманом М.Г., Долудой В.Ю. и др.

**Результаты испытаний**

В ходе испытаний пилотной установки были получены Ru-содержащие магнитные катализаторы на основе мезопористого диоксида кремния. Подложка катализатора синтезировалась путем смешивания раствора  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  в этаноле с  $\text{SiO}_2$ , высушивания, добавления этиленгликоля и выдерживания в атмосфере аргона при высокой температуре. Катализаторы синтезировались 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. /

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

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

Основные разработчики:

Научный руководитель, к.х.н., доцент



О.В. Манаенков

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 Ж

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной и  
инновационной работе ТвГТУ

д.э.н., доцент

А.А. Артемьев

2020г.

**Лабораторный технологический регламент**

На процесс гидролитического гидрирования инулина

Тверь 2020

Основные разработчики:

Научный руководитель, к.х.н., доцент



О.В. Манаенков

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