

МАГНИТНООТДЕЛЯЕМЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ГИДРОГЕНОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

О.В. Манаенков, О.В. Кислица, Е.А. Раткевич, М.Г. Сульман

Олег Викторович Манаенков *, Ольга Витальевна Кислица, Екатерина Алексеевна Раткевич, Михаил Геннадьевич Сульман

Кафедра биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, наб. Аф. Никитина, 22, Тверь, Российская Федерация, 170026

E-mail: ovman@yandex.ru *, kislitza@yandex.ru, soloha26@yandex.ru

Предложен новый тип Ru-содержащего магнитноотделяемого катализатора на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола (СПС) для реакции гидрогенолиза микрокристаллической целлюлозы до этилен- и пропиленгликоля (ЭГ и ПГ). Катализатор синтезируется последовательно в два этапа. На первом этапе посредством термического разложения солей железа (III) в присутствии полиолов в порах СПС формируются частицы магнетита (Fe_3O_4). На втором этапе на поверхности Fe_3O_4 /СПС синтезируются Ru-содержащие наночастицы активной фазы катализатора. Образцы исходного СПС, Fe_3O_4 /СПС и Ru- Fe_3O_4 /СПС были охарактеризованы с помощью различных физико-химических методов исследования. В частности, было показано, что синтезированные образцы катализаторов имеют развитую удельную площадь поверхности ($450 - 750 \text{ м}^2/\text{г}$, в зависимости от содержания магнетита), сохраняют микро-мезопористый характер, присущий исходному полимеру, и обладают высокой намагниченностью насыщения ($4,0 \pm 0,5 \text{ э.м.е./г}$), что обуславливает лёгкость их отделения от реакционной массы внешним магнитным полем. По результатам просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) средний диаметр наночастиц активной фазы Ru составил $2,0 \pm 0,5 \text{ нм}$. Гидрогенолиз целлюлозы до гликолей проводили при следующих условиях: $255 \text{ }^\circ\text{C}$; 60 бар H_2 ; 55 мин; 0,3 г целлюлозы; 0,07 г катализатора 3 % Ru- Fe_3O_4 /СПС; 30 мл H_2O ; 0,07 г $Ca(OH)_2$. При данных условиях селективность по ЭГ и ПГ составила 22,6 % и 20,0 %, соответственно. Степень конверсии целлюлозы при этом достигает 100 %. Катализатор показал хорошую стабильность в гидротермальных условиях реакции, легко отделяется от реакционной массы внешним магнитным полем и может быть использован в процессах конверсии целлюлозосодержащей биомассы.

Ключевые слова: магнитноотделяемый катализатор, гидрогенолиз, целлюлоза, этиленгликоль, пропиленгликоль, сверхсшитый полистирол, магнетит

MAGNETICALLY RECOVERABLE POLYMER CATALYST FOR CELLULOSE HYDROGENOLYSIS

O.V. Manaenkov, O.V. Kislitsa, E.A. Ratkevich, M.G. Sulman

Oleg V. Manaenkov *, Olga V. Kislitsa, Ekaterina A. Ratkevich, Mikhail G. Sulman

Department of Biotechnology and Chemistry, Tver State Technical University, nab. Af. Nikitina, 22, Tver, 170026, Russia

E-mail: ovman@yandex.ru *, kislitza@yandex.ru, soloha26@yandex.ru

A new type of Ru-containing magnetically recoverable catalyst based on a polymer matrix of hypercrosslinked polystyrene (HPS) for the reaction of the hydrogenolysis of microcrystalline cellulose to ethylene and propylene glycol (EG and PG) is proposed. The catalyst is synthesized sequentially in two stages. At the first stage, by means of thermal decomposition of iron (III) salts in the presence of polyols, magnetite particles (Fe_3O_4) are formed in the pores of the HPS. At the second stage, Ru-containing nanoparticles of the active phase of the catalyst are synthesized on the surface of Fe_3O_4 /HPS. Samples of the original HPS, Fe_3O_4 /HPS and Ru- Fe_3O_4 /HPS were characterized using various physicochemical methods. In particular, it was shown that the synthesized samples of catalysts have a high specific surface area ($450 - 750 \text{ m}^2/\text{g}$, depending on the magnetite content), retain the micro-mesoporous nature of the original polymer, and have a high saturation

magnetization (4.0 ± 0.5 emu /g), which makes them easy to separate from the reaction mass by an external magnetic field. According to the results of transmission electron microscopy (TEM), the average diameter of the nanoparticles of the active phase Ru was 2.0 ± 0.5 nm. The hydrogenolysis of cellulose to glycols was carried out under the following conditions: 255 °C; 60 bar H₂; 55 min; 0.3 g of cellulose; 0.07 g of catalyst 3% Ru-Fe₃O₄/HPS; 30 ml of H₂O; 0.07 g of Ca(OH)₂. Under these conditions, the selectivities for EG and PG were 22.6 % and 20.0 %, respectively. The degree of cellulose conversion reaches 100 %. The catalyst showed good stability under hydrothermal reaction conditions, is easily separated from the reaction mass by an external magnetic field, and can be used in the processes of cellulose-containing biomass conversion.

Key words: magnetically recoverable catalyst, hydrogenolysis, cellulose, ethylene glycol, propylene glycol, hypercrosslinked polystyrene, magnetite

Для цитирования:

Манаенков О.В., Кислица О.В., Раткевич Е.А., Сульман М.Г. Магнитноотделяемый полимерный катализатор для гидрогенолиза целлюлозы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 59–63

For citation:

Manaenkov O.V., Kislitsa O.V., Ratkevich E.A., Sulman M.G. Magnetically recoverable polymer catalyst for cellulose hydrogenolysis. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 2. P. 59–63

ВВЕДЕНИЕ

Гликоли являются важнейшим сырьем для многих отраслей современной промышленности. Следовательно, очевидным является тот факт, что потребность в них очень велика. Этиленгликоль (ЭГ) и пропиленгликоль (ПГ) в больших объемах используются для производства лекарственных веществ, ПАВ, антифризов, смазочных материалов, растворителей, топлива, синтеза полиэфирных волокон и смол [1, 2]. Современное производство гликолей основано на использовании нефтяного сырья, что заставляет искать новые, экологически чистые способы их получения из растительной биомассы, запасы которой восполнимы и достаточно велики [3, 4]. ЭГ и ПГ могут быть получены в условиях одного реактора (*one-pot* процесс) гидронолизом целлюлозы или полиолов в присутствии гетерогенных катализаторов гидрирования [5-9]. В процессах гидронолиза целлюлозы наиболее активными считаются Ru-содержащие каталитические системы [10-12].

Одной из самых интересных и актуальных тем в химии, как в академической области, так и в промышленности является разработка многократно используемых катализаторов [13, 14], в том числе, магнитноотделяемых. Применение таких каталитических систем позволяет разрабатывать новые, более эффективные производственные технологии [15]. Катализаторы с магнитными свойствами были успешно использованы в реакциях обмена олефинов, азид-алкинового циклоприсоединения, окисления, гидролиза, гидрирования и др. [16], а также для конверсии целлюлозы [17].

В данном исследовании для процесса конверсии целлюлозы в ЭГ и ПГ предлагается магнит-

ноотделяемый Ru-содержащий катализатор на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола СПС, содержащей наночастицы магнетита (Fe₃O₄). СПС – полимер, на основе которого нами ранее были синтезированы катализаторы, показавшие высокую активность в процессе каталитической конверсии целлюлозы [18].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы. В работе использовались: микрокристаллическая целлюлоза (степень кристалличности 75-80% ООО «ХимМедСервис», Россия); СПС марки Macronet MN270 (Puro-lite Int., U.K.); водород газообразный чистый (высший сорт); рутений (IV) гидроксотрихлорид чистый (ОАО «Аурат»). Все остальные реагенты имели квалификацию не ниже «ч.д.а.».

Синтез и исследование катализатора. Катализатор 3% Ru-Fe₃O₄/СПС MN270 синтезировали по следующей методике. 0,9 г FeCl₃·H₂O растворяли в 35 мл 95 %-ного этанола. К полученному раствору прибавляли 1,0 г СПС, тщательно перемешивали и оставляли на 10-15 мин. Далее в раствор вносили навеску CH₃COONa массой 1,3575 г. Смесь высушивали, смачивали ЭГ, помещали в кварцевую трубку, продували Ar и выдерживали в течение 5 ч при 300 °C. Синтезированный Fe₃O₄/СПС MN270 промывали водой, этанолом. В растворителе вода/метанол/тетрагидрофуран (1/1/4 об.) растворяли навеску Ru(OH)₃Cl массой 0,3856 г. К полученному раствору добавляли 3 г Fe₃O₄/СПС MN270, перемешивали, высушивали, а затем диспергировали в нагретой до 70 °C дистиллированной воде. При перемешивании pH раствора доводили до 10,2 н. раствором NaOH. Далее, используя 25% раствор H₂O₂, доводили pH раствора до 6. Далее повторно доводили pH щелочью до 10 и давали раствору

остыть. Образец промывали водой и сушили при 70 °С. Восстанавливали катализатор в токе H₂ в течение 2 ч при 300 °С.

Значения удельной площади поверхности были определены методом низкотемпературной адсорбции азота посредством анализатора поверхности Beckman Coulter SA 3100 (США). Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) выполнена с помощью микроскопа JEM1010 (USA). Магнитные свойства образцов определяли с помощью вибрационного магнетометра VIBRACH (ТвГУ, Россия). Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) проводили на спектрометре Zeiss Jena VRA-30 (Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе работы была оптимизирована методика синтеза наночастиц (НЧ) магнетита в порах СПС. Использование в качестве прекурсора нитрата железа (III), как в предыдущем исследовании [19], оказалось неприемлемым из-за образования кислорода в ходе термодеструкции Fe(NO₃)₃, что приводит к разрушению пористой структуры СПС (табл. 1). Из данных таблицы видно, что удельная поверхность такого образца (№ 4) меньше в 45-50 раз, по сравнению с образцом, синтезированным по вышеприведённой методике, с использованием в качестве прекурсора FeCl₃ (№ 2).

Таблица 1

Удельная поверхность образцов
Table 1. Specific surface of the samples

№	Образец	Модель БЭТ		Модель Ленгмюра		t-график	
		S _{БЭТ} , м ² /г	k _{БЭТ}	S _L , м ² /г	k _L	S _t , м ² /г	k _t
1	СПС MN270	1075	0,9996	1191	0,9996	265 ¹ ; 807 ²	0,9981
2	Fe ₃ O ₄ /СПС MN270	450	0,9998	480	0,9992	160 ¹ ; 289 ²	0,9990
3	3% Ru-Fe ₃ O ₄ /СПС MN270	364	0,9998	392	0,9990	175 ¹ ; 189 ²	0,9996
4	Fe ₃ O ₄ /СПС MN270	11	0,9990	9	0,9956	30 ¹ ; 0 ²	0,9995

¹) удельная площадь поверхность по расчету модели t-график; 2) удельная площадь поверхности микропор; S_L – удельная площадь поверхности (модель Ленгмюра); S_{БЭТ} – удельная площадь поверхности (модель БЭТ); S_t – удельная площадь поверхности (t-график); k_L, k_{БЭТ}, k_t - корреляционные коэффициенты

¹) specific surface area according to a t-plot model; 2) specific surface area of micropores; S_L is the specific surface area (Langmuir model); S_{БЭТ} is the specific surface area (BET model); S_t is the specific surface area (t-plot); k_L, k_{БЭТ}, k_t are the correlation coefficients

Очевидно, что существенное влияние на удельную площадь поверхности оказывает введение в матрицу СПС НЧ магнетита и рутения (образцы № 2 и № 3). Было предположено, что формирование НЧ происходит в основном на поверхности полимера и в устьях пор, что приводит закупорке последних и, как следствие, уменьшению удельной площади поверхности. Данное предположение было подтверждено результатами ПЭМ. Показано, что (рис. 1, 2) формирование Fe₃O₄ и Ru-содержащих наночастиц действительно происходит в основном на поверхности, в устьях пор полимерной матрицы СПС. При этом размер частиц магнетита составляет 40±5 нм, а размер Ru-содержащих НЧ – 2,0±0,5 нм.

Также были проведены исследования магнитных свойств 3% Ru-Fe₃O₄/СПС MN270. Показано, что экспериментальные образцы обладают высокой намагниченностью насыщения (порядка 4,0±0,5 э.м.е./г, рис. 3), что в пять раз больше, чем значение для магнитноотделяемых катализаторов, разработанных нами в предыдущих исследованиях [19, 20], и позволяет легко отделять катализатор от реакционной массы после реакции.

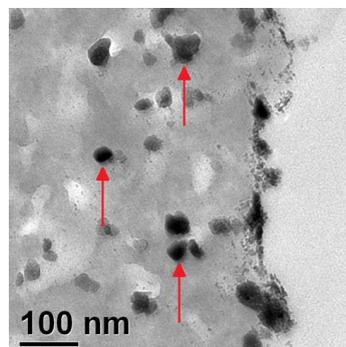


Рис. 1. НЧ магнетита со средним диаметром 40 ± 5 нм
Fig. 1. Magnetite NPs with mean diameter of 40 ± 5 nm

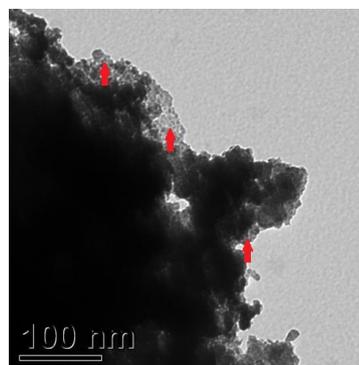


Рис. 2. Ru-содержащие НЧ со средним диаметром 2,0 ± 0,5 нм
Fig. 2. Ru-containing NPs with mean diameter of 2.0 ± 0.5 nm

Характер кривых намагничивания, а также наблюдаемое явление гистерезиса говорят о суперпарамагнитном характере образца и подтверждают формирование в порах полимерной матрицы СПС частиц магнетита.

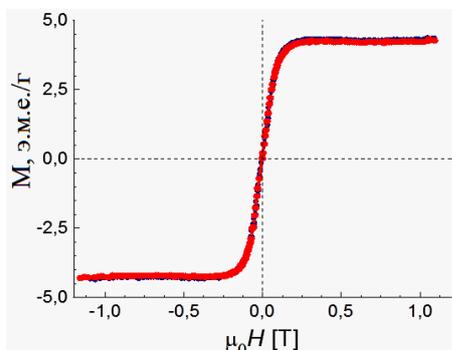


Рис. 3. Кривые намагничивания 3 % Ru-Fe₃O₄/СПС MN270
Fig. 3. Magnetization curves of 3 % Ru-Fe₃O₄/HPS MN270

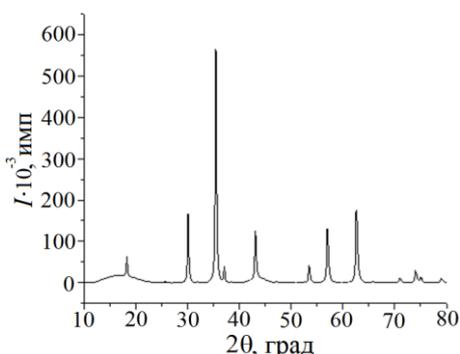


Рис. 4. Дифрактограмма Fe₃O₄/СПС MN270
Fig. 4. XRD pattern of the Fe₃O₄/HPS MN270

Магнетитовая природа магнитных НЧ была также подтверждена методом порошковой рентгеновской дифракции. Дифрактограмма Fe₃O₄/СПС MN270 (рис. 4) содержит набор четких брэгговских отражений, интенсивность и положение которых типичны для магнетита.

По данным РФА содержание рутения в катализаторе составляет 2,7%, железа – 19,7%. Таким образом, можно заключить, что разработанная методика позволяет синтезировать катализаторы с заданным содержанием рутения.

Тестирование 3% Ru-Fe₃O₄/СПС MN270 в реакции гидрогенолиза целлюлозы до гликолей проводили в ранее определенных оптимальных условиях [19]: реактор высокого давления Parag Instruments (50 см³); 255 °С; 60 бар Н₂; 55 мин; 0,3 г целлюлозы; 0,07 г катализатора; 30 мл Н₂O; 0,07 г Са(ОН)₂ (0,195 моль Са(ОН)₂ на 1 моль целлюлозы). Полученные результаты приведены в табл. 2. Из данных таблицы видно, что селективности по

гликолям приблизительно соответствуют значениям таковых для катализатора 5% Ru-Fe₃O₄/SiO₂ [19]. Однако, с учетом меньшего содержания рутения в полимерном катализаторе, производительность катализатора 3% Ru-Fe₃O₄/СПС MN270 оказывается выше на 35% для ЭГ и на 20% для ПГ. Конверсия целлюлозы при этом также равна 100%.

Таблица 2

Производительность (А_к) и селективность (S) по гликолям тестируемых катализаторов
Table 2. Catalytic activities (A_k) and selectivities (S) for glycols with the catalysts tested

Катализатор	S, %		А _к , как отношение массы гликоля к массе Ru в час, ч ⁻¹	
	ЭГ	ПГ	ЭГ	ПГ
3% Ru-Fe ₃ O ₄ /СПС MN270	22,6	20,0	39,12	34,62
5% Ru-Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	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 табл. 3. Во всех циклах повторного использования катализатора конверсия целлюлозы составила 100%, селективность по основным продуктам и производительность катализатора практически не менялись, что говорит о стабильности 3% Ru-Fe₃O₄/СПС MN270 в гидротермальных условиях процесса.

Таблица 3

Производительность (А_к) и селективность (S) по гликолям при повторных использованиях 3 % Ru-Fe₃O₄/СПС MN270

Table 3. Catalytic activity and selectivity for glycols in the repeated use with 3 % Ru-Fe₃O₄/HPS MN270

Цикл	S, %		А _к , 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 °С; 60 бар Н₂; 55 мин; 0,3 г целлюлозы; 0,07 г 3 % Ru-Fe₃O₄/СПС MN270; 30 мл Н₂O; 0,07 г Са(ОН)₂
255 °С; 60 bar Н₂; 55 min; 0.3 g of cellulose; 0.07 g of 3 % Ru-Fe₃O₄/HPS MN270; 30 ml of Н₂O; 0.07 g of Са(ОН)₂

ВЫВОДЫ

Разработана методика синтеза магнитноотделяемого катализатора на основе полимерной матрицы СПС 3% Ru-Fe₃O₄/СПС MN270, отличающийся высоким значением намагниченности насыщения – 4,0±0,5 э.м.е./г. Данный катализатор был предложен для процесса гидрогенолиза целлюлозы. При 255 °С; 60 бар Н₂; за 55 мин конверсия

целлюлозы составила 100%, селективность по ЭГ и ПГ 22,6 и 20,0%, соответственно.

Катализатор стабилен в гидротермальных условиях реакции, легко отделяется от катализата внешним магнитным полем, что делает его перспективным для использования в процессах конверсии растительной биомассы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (18-08-00404, 18-29-06004, 19-08-00414) и РНФ (18-19-00240). Авторы выражают благодарность д.т.н. Л.М. Бронштейн (Indiana University, Bloomington, USA) за помощь в проведении исследований.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Yue H., Zhao Y., Ma X., Gong J.** Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications. *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. N 11. P. 4218-4244. DOI: 10.1039/c2cs15359a.
2. **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.
3. **Huber G.W., Iborra S., Corma A.** Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chem. Rev.* 2006. V. 106. P. 4044-4098. DOI: 10.1021/cr068360d.
4. **Murzin D., Simakova I.** Catalysis in biomass processing. *Catal. Ind.* 2011. V. 3. N 3. P. 218-249. DOI: 10.1134/S207005041103007X.
5. **Zheng M., Pang J., Sun R., Wang A., Zhang T.** Selectivity control for cellulose to diols: dancing on eggs. *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 1939-1954. DOI: 10.1021/acscatal.6b03469.
6. **Rinaldi R.** Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization. RSC Publishing. 2014. 310 p.
7. **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. V. 60. P. 2254-2262. DOI: 10.1002/aic.14406.
8. **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. V. 65. P. 30-35. DOI: 10.1016/j.ces.2009.03.026.
9. **Sun J., Liu H.** Selective hydrogenolysis of biomass-derived xylitol to ethylene glycol and propylene glycol on supported Ru catalysts. *Green Chem.* 2011. V. 13. P. 135-142. DOI: 10.1039/C0GC00571A.
10. **Манаенков О.В., Долуда В.Ю., Филатова А.Е., Makeeva O.Yu., Сульман Э.М., Сидоров А.И.** Новый тип Ru-содержащего катализатора для процесса гидролитического гидрирования целлюлозы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 8. С. 97-101. **Manaenkov O.V., Doluda V.Yu., Filatova A.E., Makeeva O.Yu., Sulman E.M., Sidorov A.I.** A new type of Ru-containing catalyst for the process of cellulose hydrolytic hydrogenation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 8. P. 97-101 (in Russian).
11. **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. V. 51. P. 3249-3253. DOI: 10.1002/anie.201200351.
12. **Ribeiro L.S., Orfao 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. *Biores. Technol.* 2018. V. 263. P. 402-409. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.05.034.
13. **Astruc D., Lu F., Ruiz J.** Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 7852-7872. DOI: 10.1002/anie.200500766.
14. **Govan J., Gun'ko Y.K.** Recent advances in the application of magnetic nanoparticles as a support for homogeneous catalysts. *Nanomaterials.* 2014. V. 4. P. 222-241. DOI: 10.3390/nano4020222.
15. **Wang D., Astruc D.** Fast-growing field of magnetically recyclable nanocatalysts. *Chem. Rev.* 2014. V. 114. N 14. P. 6949-6985. DOI: 10.1021/cr500134h.
16. **Wang D., Astruc D.** Magnetically recoverable ruthenium catalysts in organic synthesis. *Molecules.* 2014. V. 19. P. 4635-4653. DOI: 10.3390/molecules19044635.
17. **Zhang J., Wu S., Liu Y.** Direct conversion of cellulose into sorbitol over a magnetic catalyst in an extremely low concentration acid system. *Energy Fuels.* 2014. V. 28. P. 4242-4246. DOI: 10.1021/ef500031w.
18. **Matveeva V.G., Sulman E.M., Manaenkov O.V., Filatova A.E., Kislitza O.V., Sidorov A.I., Doluda V.Yu., Sulman M.G., Rebrov E.V.** Hydrolytic hydrogenation of cellulose in subcritical water with the use of the Ru-containing polymeric catalysts. *Catal. today.* 2017. V. 280. P. 45-50. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.09.001.
19. **Manaenkov O.V., Mann J.J., Kislitza O.V., Losovyj Ya., Stein B.D., Morgan D.G., Pink M., Lependina O.L., Shifrina Z.B., Matveeva V.G., Sulman E.M., Bronstein L.M.** Ru-containing magnetically recoverable catalysts: a sustainable pathway from cellulose to ethylene and propylene glycols. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 21285-21293. DOI: 10.1021/acsami.6b05096.
20. **Раткевич Е.А., Манаенков О.В., Матвеева В.Г., Кислица О.В., Сульман Э.М.** Гидролитическое гидрирование инулина с использованием магнитноотделяемого Ru-содержащего катализатора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 77-82. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5679. **Ratkevich E.A., Manaenkov O.V., Matveeva V.G., Kislitza O.V., Sulman E.M.** Hydrolytic hydrogenation of inulin with using of Ru-containing magnetically recoverable catalyst. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 7. P. 77-82 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5679.

Поступила в редакцию 17.05.2019
Принята к опубликованию 02.12.2019

Received 17.05.2019
Accepted 02.12.2019