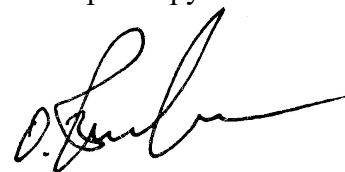


**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



МАНАЕНКОВ ОЛЕГ ВИКТОРОВИЧ

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

1.4.14. Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена на кафедре биотехнологии, химии и стандартизации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет».

Научный консультант

Доктор химических наук, профессор
Сульман Михаил Геннадьевич,
заведующий кафедрой биотехнологии, химии и
стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской
государственный технический университет»

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, академик РАН
Максимов Антон Львович,
директор ФГБУН «Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии
наук»

Доктор химических наук, профессор
Таран Оксана Павловна,
заведующая лабораторией каталитических
превращений возобновляемых ресурсов Института
химии и химической технологии Сибирского
отделения Российской академии наук ФИЦ
«Красноярский научный центр Сибирского
отделения Российской академии наук»

Доктор химических наук
Яковлев Вадим Анатольевич,
руководитель Инжинирингового центра ФГБУН
«ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Защита состоится «28» ноября 2025 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного
совета РХТУ.2.6.01 федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева» (125047 Москва, Миусская пл., д. 9) в
аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на
сайте

https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева».

Автореферат диссертации разослан

«__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.01,
К.Х.Н.



Воронов М.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. 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 Распоряжении Правительства РФ от 14 июля 2021 г. N 1912-р Об утверждении целей и основных направлений устойчивого (в том числе, зелёного) развития РФ. В 2004 г. был составлен список ценных соединений: глюконовая кислота, глутаминовая кислота, леулиновая кислота, глицерин, сахарные спирты и др. Эти вещества обозначаются как платформенные, т.е. лежащие в основе последовательностей химических превращений, направленных на синтез полимеров, топлива, сырья для химической промышленности. Разработка технологий производства платформенных соединений из биомассы оценивается современными исследователями как глобальная задача, решение которой требует выполнения фундаментальных требований химического, технологического, экономического, социального и экологического характеров. В этом контексте, поиск и разработка новых катализаторов для процессов конверсии полисахаридов представляется актуальной научной задачей, решение которой позволит создать эффективные технологии синтеза широкого спектра соединений и интегрировать их в существующие химические производства с наименьшими затратами.

Степень разработанности темы. В настоящее время новые технологические процессы в химической технологии разрабатываются с учётом принципов т.н. «зелёной химии», и предусматривают, в частности, переход на возобновляемые источники сырья, уменьшение и полный отказ от использования органических растворителей, использование каталитических технологий и т.д. Многочисленные исследования в этой области позволяют достаточно чётко и объективно охарактеризовать текущие научные проблемы. Например, ни одна из стратегий предварительной обработки лигноцеллюлозной биомассы не оказалась экологически чистой и безопасной для окружающей среды. Использование катализаторов в процессах конверсии биомассы требует решения проблем, связанных с их стабильностью, токсичностью, повышением селективности, регенерацией. 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.

Цель 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).

Задачи работы. 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. Проведено фундаментальное исследование, направленное на решение важной народнохозяйственной задачи – формирование научно-технического задела по созданию технологий синтеза сорбита, маннита, этиленгликоля, пропиленгликоля, глюконовой и глюкаровой кислот из возобновляемого сырья. Разработаны методики синтеза катализаторов, проведены их исследования. Получены новые данные о влиянии условий процесса на конверсию полисахаридов и селективность по основным продуктам. Проведено формальное описание кинетики исследуемых процессов. Впервые для процессов гидрогенолиза целлюлозы гидролитического гидрирования инулина были предложены магнитные Ru-содержащие катализаторы. Также впервые для процесса гидролитического окисления целлобиозы 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. Проведено формальное описание кинетики процесса. Научная новизна полученных результатов подтверждается патентами РФ на изобретение: «Способ каталитической конверсии целлюлозы в гекситолы» № 2497800; «Способ синтеза

полимерного магнитноотделяемого сорбента» № 27372594 «Способ получения фурфурилового спирта с помощью магнитноотделяемого катализатора» № 2775227.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость 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. Предложены математические модели исследуемых реакций; определены новые аспекты влияния состава катализатора, условий проведения процессов на конверсию исходного сырья, селективность и выход продуктов; проведены исследования разработанных катализаторов, позволившие получить новые данные об их структуре и свойствах. Практическая значимость исследования заключается в решении народнохозяйственной задачи по созданию научно-технического задела технологий синтеза сорбита, маннита, гликолей, глюконовой и глюкаровой кислот из целлюлозы, инулина и целлобиозы. Разработаны лабораторные технологические регламенты на синтез катализаторов, а также процессы гидролитического гидрирования и гидрогенолиза микрокристаллической целлюлозы и гидролитического гидрирования инулина. На базе ФГБОУВО «ТвГТУ», предприятий ООО «Клариант (РУС)», ООО «НПФ Химмедсервис», проведены опытно-промышленные испытания по синтезу разработанных катализаторов.

Диссертационное исследование было выполнено в рамках реализации научно-технических проектов при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 12-03-31568, № 12-08-33072 мол_а_вед, № 13-08-00126 А, № 15-08-00455, № 18-08-00404 А, № 16-08-00401 А, № 15-38-20345 мол_а_вед, № 18-29-06004_мк, № 18-58-80008 БРИКС_т, № 20-08-00079) и Российского научного фонда (гранты № 19-19-00490, № 18-19-0240, № 15-13-20015).

Методология и методы исследования. Методологической основой исследования являются эксперимент, анализ и сравнение. Для достижения цели исследования и решения поставленных задач использовались современные методы исследования, такие как низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, ИК-Фурье-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ, энергодисперсионная

спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения. Для анализа и теоретического обоснования полученных результатов проведенного исследования были использованы монографии, обзорные и оригинальные статьи отечественных и зарубежных авторов в области конверсии углеводных субстратов и гетерогенного катализа.

Положения, выносимые на защиту:

1. 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 глюконовой кислот.
2. 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.
3. Условия проведения каталитической конверсии целлюлозы, инулина и целлобиозы, обеспечивающие максимальный выход целевых продуктов (сорбита, маннита, гликолей, глюконовой и глюконовой кислот).
4. Схемы и математические модели процессов конверсии целлюлозы, инулина и целлобиозы в указанные платформенные химикаты с использованием синтезированных катализаторов.
5. 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, общепринятые и признанные в научном сообществе расчётные подходы. Результаты исследования подтверждены корреляцией и сопоставлением с данными, полученными разными методами и известными из общедоступных источников.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на: 10 Конгрессе по прикладному катализу в тонком химическом

синтезе CAFC 10 (Турку, Финляндия, 2013), XI Международной конференции EuropaCat XI (Лион, Франция, 2013), XII Международной конференции EuropaCat XII (Казань, Россия, 2015), 8th International IUPAC Symposium «Macro- and Supramolecular Architectures and Materials» (Sochi, Russia, 2017), 10th International Conference on Sustainable Energy and Environmental Protection (Bled, Slovenia, 2017), 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level (Moscow, Russia, 2018), XI International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (Sochi, Russia, 2019), 2nd International Conference on Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (Budapest, Hungary, 2021), XXIV International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-24) (Milan, Italy – Novosibirsk, Russia, 2021), IV Российском конгрессе по катализу (Казань, Россия, 2021), XII Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Тверь, Россия, 2023), XXV Международной конференции по химическим реакторам (Тюмень, Россия, 2023), 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.

Объём и структура диссертации. 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, изложена научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов диссертационного исследования.

В первой главе приводятся результаты аналитического обзора и обобщения современных данных в области каталитической конверсии растительных полисахаридов (целлюлозы и инулина).

Во второй главе приведены методики синтеза Ru-содержащих катализаторов на основе сверхсшитого полистирола (СПС), результаты их исследований, результаты исследования процесса гидролитического гидрирования целлюлозы до сорбита в присутствии синтезированных катализаторов, результаты математического моделирования процесса гидролитического гидрирования целлюлозы. Катализаторы синтезировали по следующей методике. В качестве подложки был использован СПС марок MN270 (без функциональных групп) и MN100 (функционализированный аминогруппами). СПС пропитывался по влагеёмкости раствором расчётного количества $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ в комплексном растворителе тетрагидрофуран (ТГФ):метанол:вода (4:1:1), высушивался при 70 °С и обрабатывался растворами NaOH (1,0 М) и H_2O_2 (30 %) при 80 °С, после чего отмывался водой. Отмытый катализатор высушивался при 85 °С и восстанавливался в токе H_2 2 ч при 300 °С. По данной методике были синтезированы катализаторы с содержанием рутения 1 и 3 мас.% (по загрузке). Результаты рентгенофлуоресцентного анализа (таблица 1) показали, что указанная методика позволяет синтезировать катализаторы с заданным содержанием рутения.

Таблица 1 – Содержание Ru в образцах катализаторов на основе СПС

Катализатор	Содержание Ru по РФА, мас.%
1 % Ru/СПС MN270	0,83
3 % Ru/СПС MN270	2,76
1 % Ru/СПС MN100	0,77
3 % Ru/СПС MN100	2,64

Результаты исследования катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота показали, что для всех образцов наблюдаются изотермы сорбции-десорбции, которые по классификации ИЮПАК могут быть отнесены к промежуточному типу I + IV

с преобладанием типа I, так как они обладают петлей гистерезиса типа H_4 , характерной для материалов, обладающих значительной микропористостью. Наличие петли гистерезиса, также, вероятно, обусловлено блокировкой пор формирующимися рутениевыми частицами, что приводит к затруднению испарения адсорбата. В таблице 2 представлены характеристики пористости исходных образцов СПС и катализаторов. Из данных таблицы 2 видно, что после введения рутения в матрицу СПС площадь поверхности снижается, что может свидетельствовать о заполнении части микро- и мезопор Ru-содержащими наночастицами.

Таблица 2 – Результаты исследования методом низкотемпературной адсорбции азота

Образец	$S_L, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_t, \text{м}^2/\text{г}$
СПС MN270	1362	1255	252 ¹⁾ 1036 ²⁾ 1288 ³⁾
1 % Ru/СПС MN270	1272	1119	248 ¹⁾ 942 ²⁾ 1190 ³⁾
3 % Ru/СПС MN270	921	839	157 ¹⁾ 699 ²⁾ 856 ³⁾
СПС MN100	839	724	189 ¹⁾ 603 ²⁾ 792 ³⁾
1 % Ru/СПС MN100	824	698	151 ¹⁾ 610 ²⁾ 761 ³⁾
3 % Ru/СПС MN100	783	747	133 ¹⁾ 626 ²⁾ 759 ³⁾

¹⁾ – удельная площадь поверхность по расчету модели t-график; ²⁾ – удельная площадь поверхности микропор; ³⁾ – общая удельная площадь поверхности; S_L – удельная площадь поверхности (модель Ленгмюра); $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная площадь поверхности (модель БЭТ); S_t – удельная площадь поверхности (t-график).

катализаторов составляет 1,1-1,3 нм в независимости от содержания металла в полимере. Так же необходимо отметить высокую монодисперсность сформированных НЧ. Также показано, что частицы распределены по поверхности полимера не совсем равномерно. Наблюдается формирование большего числа НЧ ближе к поверхности гранул полимера (рисунок 1), что связано, по всей видимости, с некоторым затруднением диффузии относительно гидрофильного прекурсора внутрь к центру полимерной гранулы. На рисунке 2 показано изображение высокого разрешения Ru-содержащих НЧ. Характер электронно-микроскопического изображения высокого разрешения и его Фурье-образ указывают, что данная частица является агрегатом двух частиц с формой близкой к сферической, размерами около 1 нм.

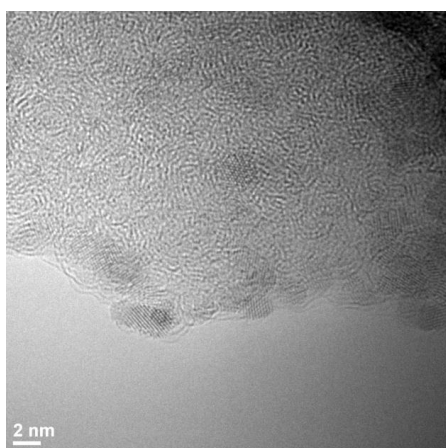


Рисунок 1 – ПЭМ изображение 3 % Ru/СПС MN270

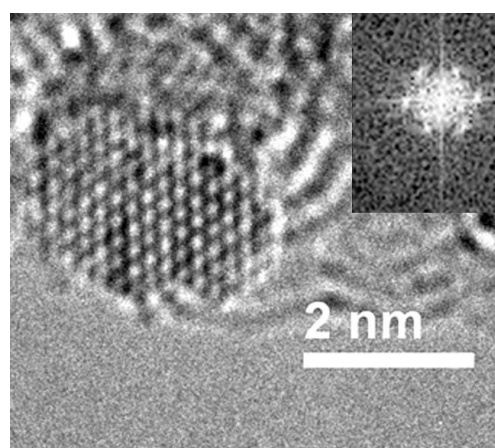


Рисунок 2 – Изображение высокого разрешения и Фурье картины, полученные от отдельной Ru-содержащей наночастицы

Частицы когерентно сращены друг с другом по плоскости (110), что придает агрегату форму, вытянутую в одном направлении с размерами приблизительно 1×2 нм.

В результате исследования катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) был определён средний размер Ru-содержащих наночастиц (НЧ). Показано, что средний размер НЧ для всех образцов

В ходе рентгенофотоэлектронного анализа были получены данные о составе рутения на поверхности исходного и восстановленного катализатора (рисунок 3). В частности, показано, что при нагревании в токе водорода происходит восстановление

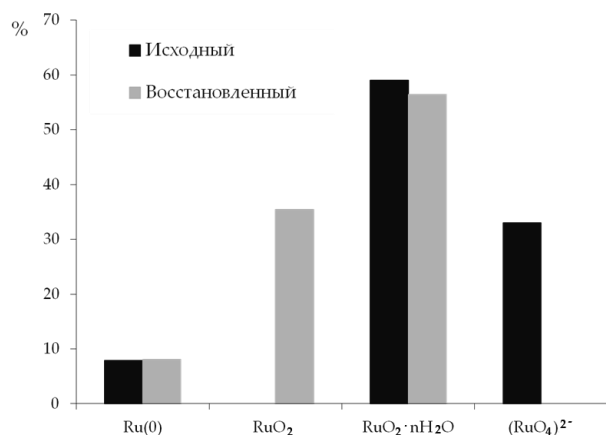


Рисунок 3 – Состав поверхности рутения
3 % Ru/СПС MN 270

рутенат-аниона, заканчивающийся формированием RuO₂, уменьшением количества гидратированного оксида рутения (RuO₂ · nH₂O) и полным восстановлением RuO₄²⁻. Предположительно RuO₂ · nH₂O – это часть поверхности RuO₂, которая не защищена полимером, и, вследствие чего, гидратируется. Таким образом, на поверхности Ru присутствует в двух

валентных состояниях Ru(0) и Ru (IV), что дает основания говорить о формировании двух типов активных центров.

Синтезированные катализаторы были протестированы в реакции гидролитического гидрирования целлюлозы. Показано, что наиболее эффективным является катализатор 3 % Ru/СПС MN270, использованный в дальнейших исследованиях. Результаты исследований влияния температуры представлены в таблице 3. Показано, что конверсия целлюлозы при увеличении температуры закономерно увеличивается, достигая 100 % при 245 °С. Максимальная селективность по сорбиту наблюдается при температуре 205 °С. Кроме определяемых количественно веществ (таблица 3), качественным образом, с использованием хроматомасс-спектрометрии, было подтверждено наличие в пробах 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. Исследование влияния времени реакции (таблица 4) показало, что вести процесс более 60 мин нецелесообразно ввиду незначительного повышения степени конверсии целлюлозы и потерь сорбита вследствие гидрогенолиза.

Таблица 3 – Зависимость конверсии целлюлозы (X) и селективности по основным продуктам от температуры реакции

t, °C	X, %	Селективность, %													
		С	М	Г	1,4-С	К	Э	Гл	ПГ	ЭГ	СН ₄	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. Н₂ 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 4, после начала эксперимента селективность по сорбиту увеличивается за 10 мин с 23,9 до 37,6 % вследствие того, что возрастает количество вступившей в реакцию целлюлозы.

Таблица 4 – Зависимость конверсии целлюлозы (X) и селективности по основным продуктам от времени реакции

t, мин	X, %	Селективность, %													
		С	М	Г	1,4-С	К	Э	Гл	ПГ	ЭГ	СН ₄	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. Н₂ 60 бар, 205 °C, 600 об./мин, соотношение Ru/целлюлоза 0,042/1(ммоль/г), катализатор 3 % Ru/СПС MN 270.

С течением времени, всё большее количество глюкозы гидрируется до целевого продукта, и к 60-той мин эксперимента селективность по сорбиту достигает максимума – 43,5 %, а затем снижается вследствие его деструкции.

Исследование влияния парциального давления водорода проводилось в диапазоне от 40 до 120 бар. Показано, что оптимальным давлением является 60 бар: конверсия целлюлозы 64,0 %, селективность по сорбиту 43,5 %. При 40 бар последняя снижается достаточно резко, до 22,1 %, что, очевидно, объясняется снижением концентрации водорода в жидкой фазе и на поверхности катализатора. Это подтверждается характерным запахом и рыжевато-бурой окраской получаемых растворов, обусловленной образованием продуктов карамелизации глюкозы, которая не успевает гидрироваться до сорбита. При исследовании влияния соотношения субстрат/катализатор было показано, что оптимальным соотношением является 0,042/1 (ммоль Ru в составе катализатора на 1 г целлюлозы).

Оценка вымывания активной фазы катализатора оценивалась в ходе трёх последовательных экспериментов и составила не более 4,5 % от исходного количества рутения. Показано, что заметное вымывание рутения отмечается только в первом эксперименте и обусловлено, по всей видимости, десорбцией с поверхности плохо закрепившихся на подложке Ru-содержащих НЧ. Тем не менее, процент потерь активной фазы следует признать малым и не влияющим на среднюю активность катализаторов.

Реакция гидролитического гидрирования целлюлозы до сорбита и побочных продуктов 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 результатах экспериментов, можно предположить следующее. Решающим фактором для химического поведения молекулы углевода и многоатомного спирта является наличие большого числа электроотрицательных гидроксильных групп, вызывающих соответствующие индукционные эффекты, выражающиеся в обеднении электронной плотности С-С связей молекулы и наведении на углеродные атомы дробного положительного заряда, результатом чего является облегчение нуклеофильной атаки молекулы, а также сравнительная лёгкость разрыва связей С-С. 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.

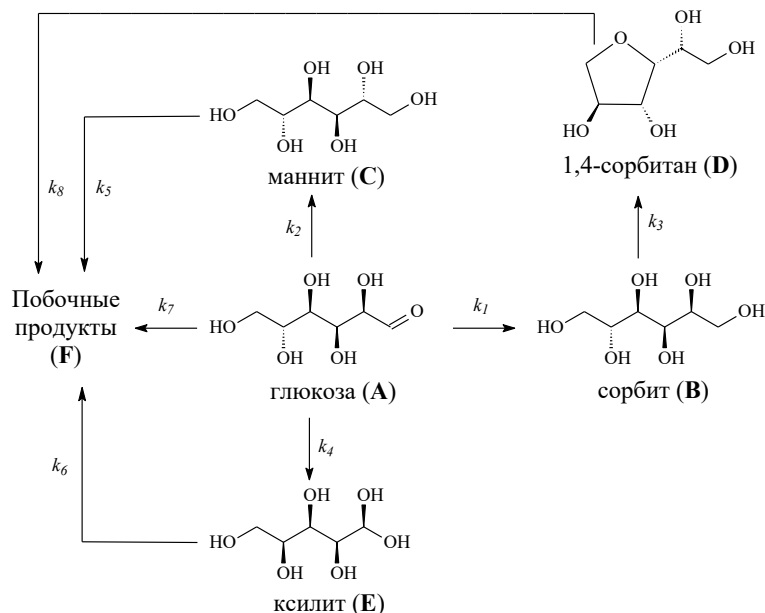


Рисунок 4 – Схема гидрирования/гидрогенолиза глюкозы в присутствии катализатора 3 % Ru/СПС MN270

Принимая во внимание это обстоятельство, а также результаты экспериментов, можно предположить схему гидролитического гидрирования целлюлозы, состоящую из двух основных стадий: гидролиза целлюлозы до глюкозы и гидрирования/гидрогенолиза последней до полиолов различного строения. Сорбит в гидротермальных условиях (как и другие полиолы) более

устойчив к гидрогенолизу по сравнению с глюкозой, что может объясняться, в том числе, его химической структурой (отсутствие ослабляющего связи С–С σ, π-сопряжения, возникающего в результате енолизации глюкозы). Поэтому в условиях эксперимента сорбит является основным продуктом процесса. Ряд проведенных экспериментов показал, что лимитирующей стадией всего процесса является стадия гидрирования/гидрогенолиза глюкозы. В этой связи из 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 4). Для исключения внешнEDIффузионных ограничений на границах раздела фаз было проведено исследование зависимости времени полупревращения глюкозы ($\tau_{0,5}$) от режима перемешивания. Показано, что зависимость $\tau_{0,5}$ от нагрузки на катализатор ($q = C_0/C_{\text{кат.}}$) имеет линейный характер, как и зависимость $\ln(\tau_{0,5}) - \ln(q)$. В этом случае, для дальнейшего построения кинетических

моделей можно использовать параметр θ (приведённое время), равный отношению τ/q , предполагая при этом первый порядок реакции по субстрату. Для обобщения экспериментальных данных, полученных при различных значениях нагрузки на катализатор (q), был совершён переход к безразмерным концентрациям субстрата и продукта 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.

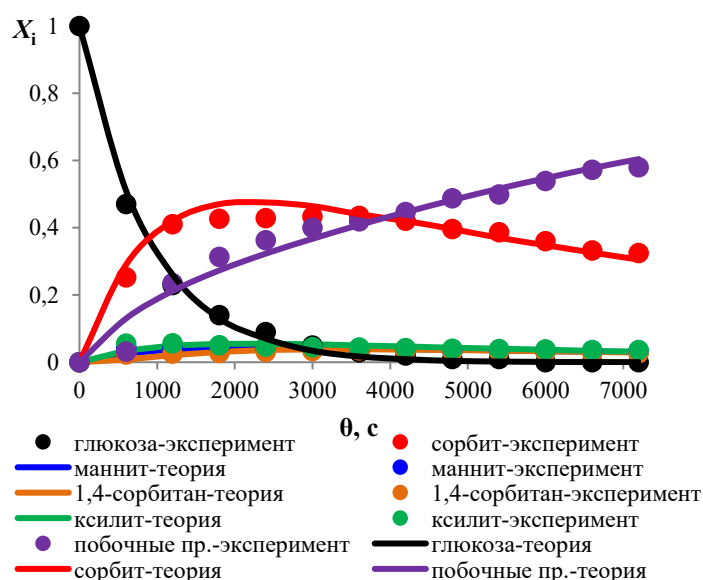


Рисунок 5 – Зависимость $X \sim \theta$ для гидрирования/гидрогенолиза глюкозы на катализаторе 3 % Ru/СПС MN 270

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. Расчётные данные сравнивались с экспериментальными данными. По значению среднеквадратичного отклонения (СКО) из нескольких

возможных вариантов систем дифференциальных уравнений была выбрана математическая модель, наиболее адекватно описывающая экспериментально полученные данные (рисунок 5). Таким образом, полученная модель является формальным описанием кинетики гидрирования/гидрогенолиза глюкозы на катализаторе 3 % Ru/СПС MN 270. Расчётные значения параметров приведены в таблице 5.

Таблица 5 – 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: $2,20 \cdot 10^{-2}$.

В третьей главе диссертации приведены методики синтеза магнитноотделяемых Ru-содержащих катализаторов, результаты их исследований, результаты исследования процесса гидрогенолиза целлюлозы до гликолей в присутствии магнитных катализаторов, результаты математического моделирования процесса гидрогенолиза целлюлозы. Магнитные катализаторы на основе мезопористого SiO_2 синтезировали по следующей методике. К спиртовому раствору $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ добавляли порошок SiO_2 . Смесь перемешивали до полного испарения этанола, высушивали и добавляли небольшое количество этиленгликоля. Образец выдерживали 5 ч под аргоном при 300 °С, остужали, промывали водой, этанолом, отделяя порошок магнитом для избавления от немагнитных частиц, и высушивали. Получали подложку состава $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, которую затем вносили в раствор ацетилацетоната рутения в ТГФ. После испарения ТГФ порошок смачивали этиленгликолем и выдерживали 3 ч под аргоном при 300 °С. Таким образом получали $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$. Восстановление катализаторов проводили в токе водорода в течение 2 ч при 300 °С. В соответствии с методикой, были синтезированы катализаторы 1 % $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, 3 % $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ и 5 % $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$. Синтез Ru-содержащих магнитных катализаторов на основе СПС осуществляли следующим образом. FeCl_3 растворяли в 95 %-ном этаноле, прибавляли СПС, перемешивали 10-15 мин и вносили порошок CH_3COONa . Смесь высушивали, смачивали этиленгликолем и выдерживали при 300 °С 5 ч под аргоном.

Синтезированный Fe_3O_4 -СПС MN270 промывали водой и этанолом для удаления немагнитных частиц. В комплексном растворителе вода:метанол:ТГФ (1:1:4) растворяли навеску $\text{Ru}(\text{OH})_3\text{Cl}$, добавляли Fe_3O_4 -СПС MN270 и высушивали. Далее образец диспергировали в нагретой до 70 °С воде. При постоянном перемешивании доводили pH раствора до 10,0 добавлением 0,2 М раствора NaOH. Затем 25 %-ной H_2O_2 доводили pH раствора до кислого значения и, повторно, щёлочью до 10,0. Образец промывали водой, используя магнит для отделения катализатора. Восстановление катализатора проводили в токе водорода 2 ч при 300 °С. Таким образом был синтезирован катализатор 3 % Ru- Fe_3O_4 -СПС MN270.

Для оценки элементного состава поверхности катализаторов и определения химических состояний Fe и Ru был использован метод РФЭС. Были рассчитаны массовые концентрации элементов на поверхности, которые сравнивались с данными РФА. Показано, что при содержании Ru 1 % не наблюдается обогащения поверхности катализатора Ru. Это позволяет предположить его равномерное распределение между поверхностью и объёмом носителя. При более высоких содержаниях Ru его концентрация на поверхности (по данным РФЭС) начинает превышать концентрацию в объёме образца (по данным РФА), что позволяет утверждать, что Ru-содержащие НЧ концентрируются на поверхности. Такое поведение, очевидно, связано с перекрытием пор носителя и, как следствие, ограничением доступа к внутреннему объёму Fe_3O_4 - SiO_2 (таблица 6).

Таблица 6 – Состав катализаторов Ru- Fe_3O_4 - SiO_2 по результатам РФЭС и РФА

Образец	Содержание элементов на поверхности катализаторов (РФЭС), ат.%				Содержание Ru на поверхности (РФЭС), вес.%	Содержание Ru в объёме (РФА), вес.%
	Ru	Fe	Si	O		
1 % Ru- Fe_3O_4 - SiO_2	0,2	1,3	26,4	72,1	1,0	0,9
3 % Ru- Fe_3O_4 - SiO_2	1,4	2,7	23,6	72,3	6,5	2,9
5 % Ru- Fe_3O_4 - SiO_2	3,2	3,5	20,9	72,4	14,2	4,0

Математическое моделирование спектра высокого разрешения подуровней Ru 3d для образца 5 % Ru- Fe_3O_4 - SiO_2 показывает два типа состояний Ru с энергиями связи Ru 3d_{5/2} 280,45 и 281,30 эВ. Полученные энергии связи могут быть отнесены к Ru⁰ (280,45 эВ) и к Ru⁴⁺, который соответствует RuO₂. В соответствии с полученными моделями соотношение рутения в фазах Ru⁰:RuO₂ составляет 1:1. Также методом

РФЭС был исследован образец полимерного магнитного катализатора 3 % Ru-Fe₃O₄-СПС MN270. По результатам моделирования 3р подуровня Ru было установлено, что Ru на поверхности находится в основном в форме каталитически активного RuO₂ с разной степенью гидратированности.

На рисунке 6 приведена дифрактограмма образца 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂, содержащая широкий пик в области 22° 2θ, характерный для аморфного SiO₂, а также набор чётких пиков дифракции, интенсивность и расположение которых типичны для магнетита (Fe₃O₄). Широкий сигнал под углом ~ 43 градуса можно отнести к малым наночастицам Ru⁰ (около 2 нм). Рефлексы RuO₂ отсутствуют, что указывает на аморфность RuO₂. Также методом порошковой рентгеновской дифракции была подтверждена магнетитовая природа магнитных частиц, входящих в состав катализатора Fe₃O₄-СПС MN270. По результатам ПЭМ был определён размер НЧ Ru

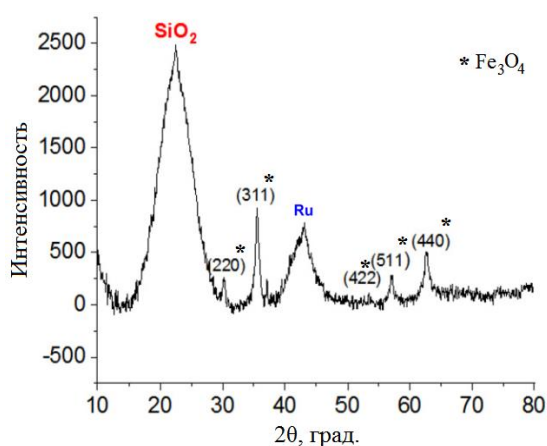


Рисунок 6 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для образца 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂

катализаторов 1 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂, 3 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ и 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂. Их размеры составили 2,1±0,9 нм, 1,9±0,6 нм и 2,0±0,5 нм, соответственно. Показано, что размер НЧ практически не зависит от содержания рутения. Размер наночастиц Fe₃O₄ составил (3,3±0,5) нм. Результаты элементного картирования, полученные с помощью STEM EDS, показали, что Fe и Ru достаточно

равномерно распределены по поверхности частицы диоксида кремния, хотя для Fe наблюдаются локальные участки с повышенным содержанием металла (рисунок 7). Методом ПЭМ был также охарактеризован полимерный магнитный катализатор. Определено, что размер частиц магнетита составляет 40±5 нм, а размер Ru-содержащих НЧ – 2,0±0,5 нм. Средний размер наночастиц магнетита в случае полимерного катализатора оказался гораздо больше, чем для катализатора на основе мезопористого SiO₂, что может быть связано с отличием в методиках синтеза магнетита, в частности, из-за разной природы используемого прекурсора. Исследование магнитных свойств катализаторов показало, что все образцы обладают

свойствами суперпарамагнетиков. Значение намагниченности насыщения катализаторов Ru-Fe₃O₄-SiO₂ составило 0,8 эме/г; Ru-Fe₃O₄-СПС MN270 – 4 эме/г, что позволяет быстро и эффективно извлекать их из реакционной массы внешним магнитным полем.

В таблице 7 приведены результаты исследования магнитных катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота.

Таблица 7 – Площадь поверхности ($S_{БЭТ}$) и объём пор (V) магнитных катализаторов и исходных носителей

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	V , см ³ /г
SiO ₂	458	0,73
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	304	0,51
1 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	298	0,47
3 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	291	0,45
5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	280	0,42
СПС MN270	1236	0,41
Fe ₃ O ₄ -СПС MN270	784	0,26
3 % Ru-Fe ₃ O ₄ -СПС MN270	711	0,25

Показано, что площадь поверхности исследуемых образцов уменьшается после последовательного формирования в порах носителя НЧ магнетита и Ru. Вместе с тем, анализ изотерм сорбции-десорбции показывает, что магнитные катализаторы сохраняют характер пористости, характерный для исходных носителей, SiO₂ и СПС.

Синтезированные катализаторы были использованы в процессах гидрогенолиза целлюлозы. В таблице 8 приведены результаты исследования. Результаты показывают, что с увеличением содержания Ru производительность катализаторов ($A_k^{кат}$) увеличивается. В том же случае, когда производительность рассчитывалась относительно содержания Ru в составе катализатора (A_k^{Ru}), значения оказались практически идентичными для всех трёх магнитных катализаторов. Учитывая, что размеры Ru НЧ одинаковы (~ 2 нм), эти результаты говорят о том, что поверхность Ru НЧ одинаково доступна даже у катализатора 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂, отличающегося самым высоким содержанием Ru. Данные таблицы также показывают, что селективности по

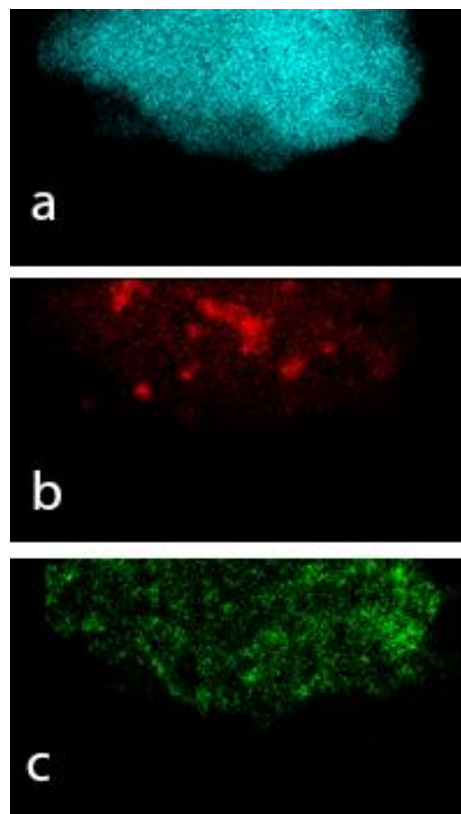


Рисунок 7 – STEM EDS изображения Si (a), Fe (b) и Ru (c) для 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂

гликолям практически идентичны для всех трёх магнитных катализаторов. Следует отметить, что гидрогенолиз целлюлозы в присутствии гетерогенных катализаторов является сложной задачей, учитывая, что в реакционной среде присутствуют два твердых вещества: целлюлоза и катализатор. Таким образом, небольшое количество катализатора предпочтительнее (особенно для магнитного отделения). Это приводит к выводу, что 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ является наиболее оптимальным для конверсии целлюлозы в гликоли.

Таблица 8 – Производительность (A_k), конверсия целлюлозы (X) и селективности (S) по основным продуктам и для разных катализаторов и условий реакции

Катализатор	$A_k^{\text{кат}}, \text{ч}^{-1}$		$A_k^{\text{Ru}}, \text{ч}^{-1}$		
	ЭГ	ПГ	ЭГ	ПГ	
1 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	0,12	0,23	13,39	25,66	
3 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	0,36	0,68	13,72	25,69	
5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	0,62	1,18	13,84	27,02	
Катализатор	$X, \%$	$S_{\text{ПГ}}, \%$	$S_{\text{ЭГ}}, \%$	$S_{\text{Г}}, \%$	$S_{\text{С}}, \%$
1 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	100	22,4	11,7	3,4	1,6
3 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	100	22,6	12,0	3,5	2,2
5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ ^{а)}	100	22,9	12,0	4,6	1,1
5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ ^{б)}	100	20,9	19,1	5,2	0,7
5 % Ru-SiO ₂ ^{в)}	100	12,3	12,2	4,1	5,4

^{а)} 0,1167 ммоль Ru на 1 г целлюлозы; 30 мл H₂O; 255 °C; P(H₂) 60 бар; 600 об./мин; 50 мин. ПГ – пропиленгликоль; ЭГ – этиленгликоль; Г – глицерин; С – сорбит. ^{б)} 0,195 моль Ca(OH)₂ на 1 моль целлюлозы.

^{в)} без Fe₃O₄.

После исследования влияния условий реакции на были определены оптимальные значения температуры (255 °C); давления H₂ (60 бар); времени (50 мин); соотношения Ru/целлюлоза (0,1167 ммоль Ru на 1 моль целлюлозы). При данных условиях конверсия целлюлозы составляет 100 %, селективность по ПГ – 22,9 %, по ЭГ – 12,0 % (таблица 8а)). Однако при добавлении сокатализатора (Ca(OH)₂) в количестве 0,195 моль щёлочи на 1 моль целлюлозы, селективность по ЭГ можно повысить до 19,1 % (таблица 8б)). Показано, что Fe₃O₄ также является сокатализатором, и при его отсутствии селективность по гликолям снижается практически в 2 раза (таблица 8в)). Стабильность магнитного катализатора 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ была продемонстрирована в трёх последовательных циклах использования, при которых не было зафиксировано заметного уменьшения селективности по гликолям.

Тестирование 3 % Ru-Fe₃O₄-СПС MN270 в реакции гидрогенолиза целлюлозы до гликолей проводили в определённых выше оптимальных условиях: Полученные результаты приведены в таблице 9. Из данных таблицы видно, что селективности по гликолям приблизительно соответствуют значениям таковых для катализатора 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂. Однако, с учётом 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 %. 3 % Ru-Fe₃O₄-СПС MN270 также оказался стабильным в гидротермальных условиях процесса.

Таблица 9 – Производительность (A_k) и селективности (S) по гликолям для магнитных катализаторов на разной подложке

Катализатор	$S, \%$		$A_k^{Ru}, \text{ч}^{-1}$	
	ПГ	ЭГ	ПГ	ЭГ
3 % Ru-Fe ₃ O ₄ -СПС MN270	20,0	22,6	34,6	39,1
5 % Ru-Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	20,9	19,1	27,7	25,3

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 8.

Математическое описание экспериментальных данных после перехода к безразмерным концентрациям X_i было представлено в виде системы дифференциальных уравнений:

$$(dX_A/d\theta) = -k_1[A] - k_3[A] - k_4[A] - k_7[A]$$

$$(dX_B/d\theta) = k_1[A] - k_5[B] - k_6[B] - k_8[B]$$

$$(dX_C/d\theta) = k_3[A] - k_2[C]$$

$$(dX_D/d\theta) = k_5[B] - k_9[D]$$

$$(dX_E/d\theta) = k_4[A] + k_6[B] - k_{10}[E]$$

$$(dX_F/d\theta) = k_7[A] + k_8[B] + k_2[C] + k_9[D] + k_{10}[E],$$

Математическое моделирование процесса гидрогенолиза целлюлозы до гликолей проводилось в том же порядке, что и в случае математического моделирования гидролитического гидрирования целлюлозы. С

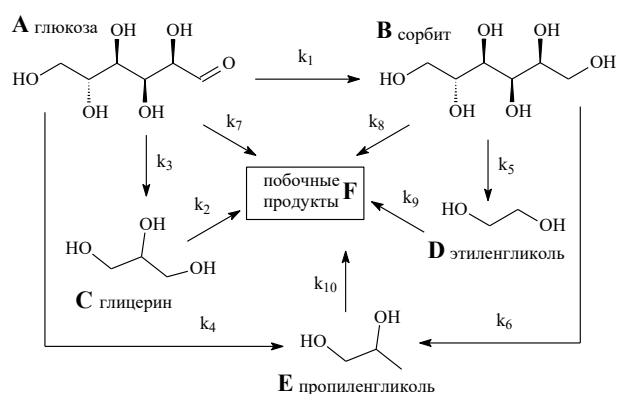


Рисунок 8 – Схема гидрирования / гидрогенолиза глюкозы в присутствии магнитного катализатора 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂

где А – глюкоза, В – сорбит, С – глицерин, D – этиленгликоль, Е – пропиленгликоль, F – побочные продукты. Расчётные данные сравнивались с экспериментальными данными. По значению среднеквадратичного отклонения (СКО) из нескольких возможных вариантов систем дифференциальных уравнений была выбрана математическая модель, наиболее адекватно описывающая экспериментально полученные данные (рисунок 9).

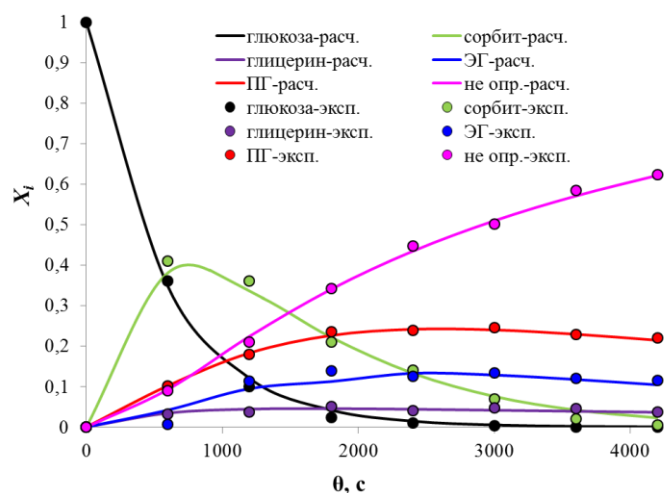


Рисунок 9 – Зависимость $X \sim \theta$ для гидрирования/гидрогенолиза глюкозы на катализаторе 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂

Таким образом, полученная модель является формальным описанием кинетики гидрогенолиза глюкозы на катализаторе 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂. Расчётные значения параметров приведены в таблице 10.

В четвёртой главе приведены результаты исследования процесса гидролитического гидрирования инулина в присутствии магнитноотделяемых Ru-содержащих катализаторов,

результаты математического моделирования указанного процесса. В ходе исследования были определены оптимальные условия реакции, обеспечивающие максимальный выход маннита: катализатор 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂, 150 °C, P(H₂) 60 бар, 45 мин, 0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина.

Таблица 10 – Результаты решения обратной задачи для кинетической модели гидрирования/гидрогенолиза глюкозы на катализаторе 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂

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: $1,30 \cdot 10^{-2}$.

В этих условиях конверсия инулина составляет 100 %, выход маннита – 44,3 %. При использовании полимерного катализатора 3 % Ru-Fe₃O₄-СПС MN270 выход маннита составил 48,7 % при прочих равных условиях. Однако, с учётом меньшего содержания рутения в полимерном катализаторе, производительность 3 % Ru-Fe₃O₄-СПС MN270 по манниту оказывается больше в 1,8 раза – 92,7 ч⁻¹ против 50,7 ч⁻¹ для 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂. Конверсия инулина при этом также составила 100 %. Математическое моделирование процесса гидролитического гидрирования инулина до маннита проводилось в том же порядке, что и в случае математического моделирования гидролитического гидрирования целлюлозы.

Эксперименты показали, что лимитирующей стадией процесса конверсии инулина является гидрирование фруктозы. В этой связи из рассмотренной схемы исключена стадия гидролиза инулина (рисунок 10).

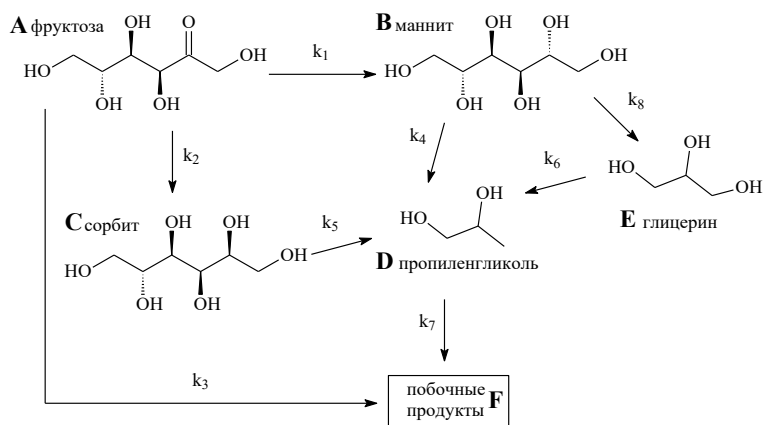


Рисунок 10 – Схема гидрирования/гидрогенолиза фруктозы в присутствии магнитного катализатора 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂

представлено в виде системы дифференциальных уравнений, соответствующих модели, расчётные кривые которой хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными (рисунок 11):

$$(dX_A/d\theta) = -k_1[A] - k_2[A] - k_3[A]$$

$$(dX_B/d\theta) = k_1[A] - k_4[B] - k_8[B]$$

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

$$(dX_D/d\theta) = k_4[B] + k_5[C] + k_6[E] - k_7[D]$$

$$(dX_E/d\theta) = k_8[B] - k_6[E]$$

$$(dX_F/d\theta) = k_3[A] + k_7[D],$$

где А – фруктоза, В – маннит, С – сорбит, D –пропиленгликоль, Е – глицерин, F – побочные продукты. Расчётные данные сравнивались с экспериментально

полученными. Данная математическая модель удовлетворительно описывает кинетику гидрирования/гидрогенолиза фруктозы в присутствии синтезированного магнитного катализатора. Таким образом, полученная модель является формальным описанием кинетики гидрирования/гидрогенолиза фруктозы на катализаторе 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂. Расчётные значения параметров приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Результаты решения обратной задачи для кинетической модели гидрирования/гидрогенолиза фруктозы на катализаторе 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂

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: $1,85 \cdot 10^{-2}$.

В пятой главе приведены методики синтеза катализаторов М/СПС MN270 (М = Pt, Au, Pd, Ru), результаты их исследований, результаты исследования процесса гидролитического окисления целлобиозы до глюконовой и глюкаровой кислот в присутствии синтезированных катализаторов, результаты математического моделирования процесса гидролитического окисления целлобиозы. Ru-содержащий катализатор был синтезирован по методике, описанной во второй главе.

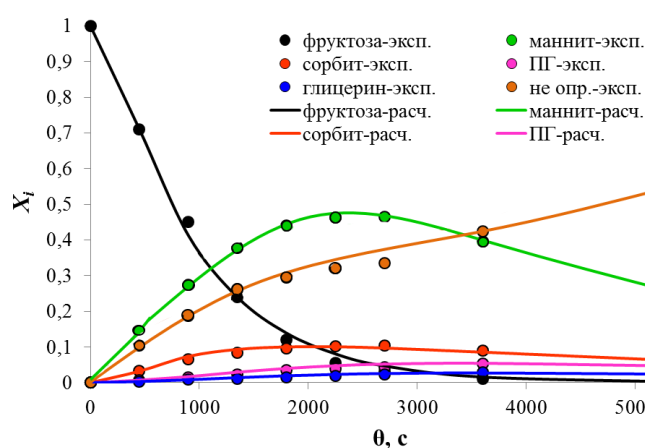


Рисунок 11 – Зависимость $X \sim \theta$ для гидрирования/гидрогенолиза фруктозы на катализаторе 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂

Синтез Pt-, Au-, Pd-содержащих катализаторов в общем виде осуществляли следующим образом. СПС пропитывали по влагеёмкости раствором расчётного количества прекурсора металла в комплексном растворителе ТГФ:метанол:вода в объёмном соотношении 4:1:1. Затем катализаторы высушивали при температуре 85 °С.

Восстановление катализаторов осуществляли в токе водорода при 300 °С в течение 2 ч. Таким образом, были синтезированы катализаторы 3 % М/СПС MN270 (М = Pt, Pd, Au, Ru).

В таблице 12 приведены результаты порометрии исходного СПС MN270 и катализаторов. Показано, что после введения в состав полимерной матрицы НЧ металлов наблюдалось уменьшение площади поверхности, в среднем, на 200-300 м², вследствие перекрытия пор носителя. Также об этом свидетельствует и уменьшение объёма микропор. В таблице 13 представлены результаты рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

Таблица 12 – Результаты исследования катализаторов 3 % М/СПС MN270 методом низкотемпературной адсорбции азота

Образец	S _{БЭТ} , м ² /г	S _Л , м ² /г	S _t , м ² /г	V, см ³ /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

¹Удельная площадь поверхности мезо- и макропор. ²Удельная площадь поверхности микропор. ³Общая удельная площадь поверхности образца. S_Л – удельная площадь поверхности (Модель Лэнгмюра). S_{БЭТ} – удельная площадь поверхности (модель БЭТ). S_t – удельная площадь поверхности (t-график). V – объём микропор.

Таблица 13 – Результаты РФА катализаторов 3 % М/СПС MN270

Катализатор	М, вес. %
3% Pt/СПС MN270	2,91
3% Pd/СПС MN270	2,95
3% Au/СПС MN270	2,87
3% Ru/СПС MN270	2,70

Показано, что реальное содержание металлов в катализаторах имеет значения, близкие к расчётным, что свидетельствует об оптимальности использованной методики синтеза катализаторов. Исследование методом электронной микроскопии проводилось показало, что средний размер НЧ платины составил 2,8±0,7 нм, палладия – 3,4±1,3 нм, рутения – 1,8±0,5 нм. Размер НЧ золота оказался примерно на порядок больше – 32,1±11,7 нм. Исследования катализаторов методом температурно-программируемой десорбции водорода (Н₂ ТПД) показало, что концентрация активных центров на поверхности 3 % Pt/СПС MN270 в несколько раз превышает аналогичные показатели для других катализаторов (рисунок 12).

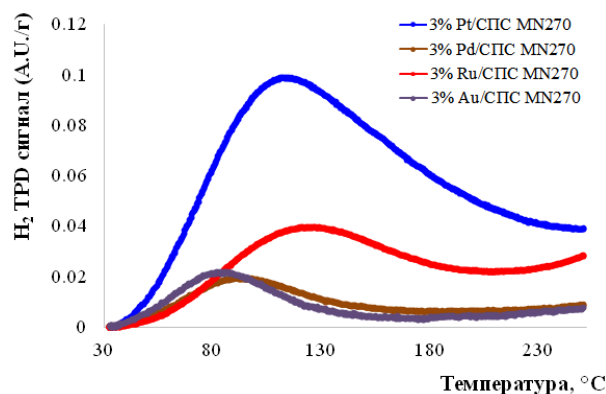


Рисунок 12 – H_2 ТПД профили катализаторов 3 % М/СПС MN270

Этот факт в некоторой степени объясняет более высокую активность Pt-содержащего катализатора по сравнению с другими катализаторами, как будет показано ниже. Синтезированные катализаторы были протестированы в реакции гидролитического окисления целлобиозы. Результаты экспериментов представлены в таблице

14. Наиболее эффективным в реакции оказался катализатор на основе платины: конверсия целлобиозы составила 100 %, а селективность по глюконовой и глюкаровой кислотам – 16,1 и 41,5 %, соответственно. Катализатор 3 % Au/СПС MN270 оказался менее эффективным. После окончания эксперимента в жидкой фазе было обнаружено достаточно большое количество глюкозы, целлобионовой кислоты и незначительное количество глюконовой кислоты. Глюкарная кислота присутствовала в очень малых (следовых) количествах. Конверсия целлобиозы при этом составила 86,2 %. Низкая активность Au-содержащего катализатора может быть обусловлена большим размером частиц активной фазы. Катализаторы 3 % Pd/СПС MN270 и 3 % Ru/СПС MN270 показали значительно худшие результаты – низкую конверсию исходного субстрата и крайне низкие выходы глюконовой и глюкарной кислот.

Таблица 14 – Результаты тестирования катализаторов 3 % М/СПС MN270

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 – глюкарная кислота; ПП – побочные продукты. Целлобиоза 0,2 г; катализатор 3 % М/СПС MN270 0,05 г; H_2O 20 мл; температура реакции 145 °C; давление O_2 5 бар; время реакции 1 ч.

Эксперимент без катализатора показал, что катализатор играет основную роль в реакции гидролитического окисления целлобиозы. Таким образом, дальнейшие исследования по оптимизации условий реакции для повышения выходов глюконовой

и глюконовой кислот проводились с использованием катализатора 3 % Pt/СПС MN270. В результате исследований при оптимальных условиях реакции (145 °С, парциальное давление O_2 5 бар, целлобиоза/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 составила 100 %. Стабильность 3 % Pt/СПС MN270 оценивалась по изменению значений конверсии целлобиозы и выходов основных продуктов после четырёх последовательных циклов использования катализатора. Было показано, что конверсия целлобиозы во всех экспериментах составила 100 %, но выходы глюконовой и глюконовой кислот снизились на 5,5 и 11,0% соответственно. Предположительно, снижение выходов кислот обусловлено постепенной деградацией матрицы СПС в результате окисления полимера, на что указывает явное ухудшение её пористых свойств. В частности, площадь поверхности отработанного 3 % Pt/СПС MN270 снизилась до 324 м²/г (по БЭТ), а объём микропор – до 0,10 см³/г.

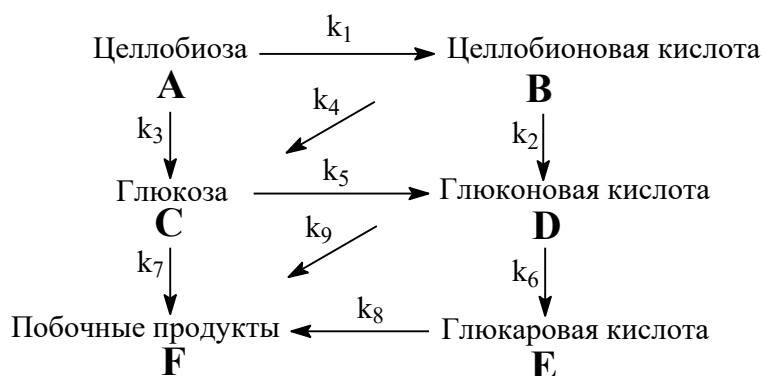


Рисунок 13 – Схема гидролитического окисления целлобиозы в присутствии катализатора 3 % Pt/СПС MN270

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, позволили

предложить схему реакции превращения целлобиозы в глюконовую и глюконовую кислоты в присутствии 3 % Pt/СПС MN270 (рисунок 13). 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 %. Глюконовая 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, глюконовой (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 глюконовой кислоты. Дальнейшее повышение температуры приводило к образованию жёлто-коричневых растворов с характерным запахом, что свидетельствовало о наличии в катализате продуктов карамелизации глюкозы.

Математическое моделирование процесса гидролитического окисления целлобиозы проводилось в порядке, изложенном выше. 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 14):

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

$$(dX_B/d\theta) = k_1[A] - k_2[B] - k_4[B]$$

$$(dX_C/d\theta) = k_3[A] + k_4[B] - k_5[C] - k_7[C]$$

$$(dX_D/d\theta) = k_2[B] + k_5[C] - k_6[D] - k_9[D]$$

$$(dX_E/d\theta) = k_6[D] - k_8[E]$$

$$(dX_F/d\theta) = k_7[C] + k_8[E] + k_9[D],$$

где А – целлобиоза, В – целлобионовая кислота, С – глюкоза, D –глюконовая кислота, Е – глюконовая кислота, F – побочные продукты.

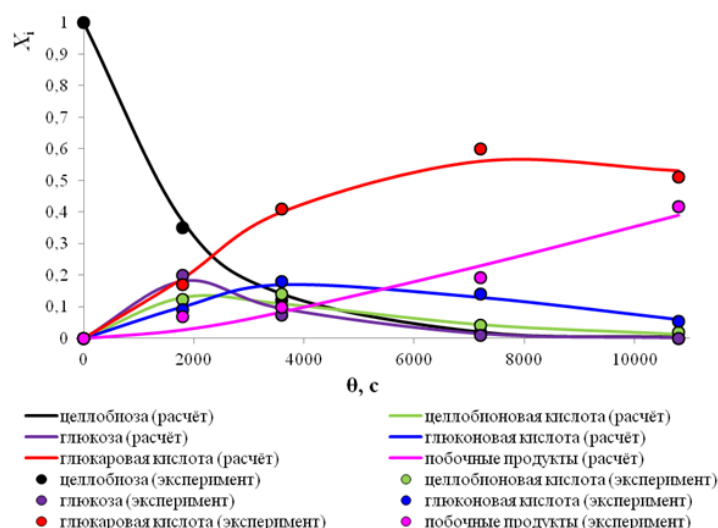


Рисунок 14 – Зависимость $X \sim \theta$ для процесса гидролитического окисления целлобиозы на катализаторе 3 % Pt/СПС MN270

Расчётные данные сравнивались с экспериментально полученными данными. Данная математическая модель является формальным описанием кинетики гидролитического окисления целлобиозы в присутствии полимерного Pt-содержащего катализатора. Расчётные значения параметров приведены в таблице 15.

Таблица 15 – 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: $4,10 \cdot 10^{-2}$.	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 глюкартовую 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_3O_4 - SiO_2 и 3 % Ru- Fe_3O_4 -СПС MN270. После оптимизации технологических параметров процесса (255 °С; парциальное давление H_2 60 бар; 50 мин; 0,195 моль $Ca(OH)_2$ 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_3O_4 - SiO_2 , 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-Fe₃O₄-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 свёрнутого полистирола (3 % Pt/СПС MN270). При оптимальных значениях технологических параметров процесса (145 °C, парциальное давление O₂ 5 бар, массовое соотношение субстрат/катализатор 4/1, 2 ч) был получен максимальный выход глюкаровой 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-Fe₃O₄-SiO₂, 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-Fe₃O₄-SiO₂ для процессов гидролитического гидрирования целлюлозы до сорбита, гидрогенолиза целлюлозы до этиленгликоля и пропиленгликоля, гидролитического гидрирования инулина до маннита.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. Манаенков О.В. Новый тип Ru-содержащего катализатора для процесса гидролитического гидрирования целлюлозы / О.В. Манаенков, В.Ю. Долуда, А.Е. Филатова, О.Ю. Макеева, Э.М. Сульман, А.И. Сидоров // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2013. – Т. 56. – № 8. – С. 97-101. (*Scopus, Web of Science: 000442794200023*).

2. Manaenkov O.V. Ru-containing catalysts on polymer supports for converting cellulose into polyols. / O.V. Manaenkov, A.E. Filatova, O.Yu. Makeeva, O.V. Kislitsa, V.Yu. Doluda, A.I. Sidorov, V.G. Matveeva & E.M. Sul'man // Catal. Ind. – 2014. – № 6. – P. 150-157. DOI: 10.1134/S2070050414020081. (*Scopus, Web of Science*)

3. Manaenkov O.V. Ru-Containing Polymeric Catalysts for Cellulose Conversion to Polyols / O.V. Manaenkov, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, A.E. Filatova, O.Yu. Makeeva, O.V. Kislitsa, A.I. Sidorov, V.Yu. Doluda, M.G. Sulman // Topics in Catalysis. – 2014. – Vol. 57. – Is. 17-20. – P. 1476-1482. DOI: 10.1007/s11244-014-0338-9. (*Scopus, Web of Science*)

4. Manaenkov O.V. Cellulose conversion to polyols in subcritical water / O.V. Manaenkov, O.V. Kislitsa, A.E. Filatova, V.Yu. Doluda, E.M. Sulman, A.I. Sidorov & V.G. Matveeva // Russ. J. Phys. Chem. B. – 2016. – Vol. 10. – P. 1116-1122. DOI: 10.1134/S1990793116070125. (*Chemical Abstracts, Scopus, Web of Science*)

5. Manaenkov O.V. Ru-Containing Magnetically Recoverable Catalysts: A Sustainable Pathway from Cellulose to Ethylene and Propylene Glycols / O.V. Manaenkov, O.V. Kislitsa, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, J.J. Mann, Y. Losovyj, D.G. Morgan, M. Pink, L.M. Bronstein, B.D. Stein, O.L. Lependina, Z.B. Shifrina // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – Vol. 8. – Is. 33. – P. 21285-21293. DOI: 10.1021/acsami.6b05096. (*Scopus, Web of Science*)

6. Matveeva V.G. Hydrolytic hydrogenation of cellulose in subcritical water with the use of the Ru-containing polymeric catalysts / V.G. Matveeva, E.M. Sulman, O.V. Manaenkov, A.E. Filatova, O.V. Kislitsa, A.I. Sidorov, V.Yu. Doluda, M.G. Sulman, E.V. Rebrov // Catalysis Today. – 2017. – Vol. 280. – P. 45-50. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.09.001. (*Scopus, Web of Science*)

7. Manaenkov O.V. Magnetically Recoverable Ruthenium-Containing Catalysts for Polysaccharide Conversion / O.V. Manaenkov, E.A. Ratkevich, O.V. Kislitsa, V.G.

Matveeva, M.G. Sul'man & E.M. Sul'man // Catal. Ind. – 2018. – Vol. 10. – P. 251-256. DOI: 10.1134/S2070050418030054. (*Scopus, Web of Science*)

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

9. Раткевич Е.А. Гидролитическое гидрирование инулина с использованием магнитноотделяемого Ru-содержащего катализатора / Е.А. Раткевич, О.В. Манаенков, В.Г. Матвеева, О.В. Кислица, Э.М. Сульман // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2018. – Т. 61. – №. 7. – С. 76-81. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5679. (*Scopus, Web of Science: 000438371200010*)

10. Manaenkov O.V. Cellulose Conversion Into Hexitols and Glycols in Water: Recent Advances in Catalyst Development / O.V. Manaenkov, O.V. Kislitsa, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, M.G. Sulman, L.M. Bronstein // Frontiers in Chemistry. – 2019. – Vol. 7. – 834. DOI: 10.3389/fchem.2019.00834. (*Scopus, Web of Science*)

11. Manaenkov O.V. Ru-Fe₃O₄-containing Polymeric Catalysts for Cellulose Hydrogenolysis / O.V. Manaenkov, O.V. Kislitsa, E.A. Ratkevich, V.G. Matveeva, M.G. Sulman, E.M. Sulman // Chemical Engineering Transactions. – 2019. – Vol. 74. – P. 79-84. DOI: 10.3303/CET1974014. (*Scopus*)

12. Манаенков О.В. Магнитноотделяемый полимерный катализатор для гидрогенолиза целлюлозы / О.В. Манаенков, О.В. Кислица, Е.А. Раткевич, М.Г. Сульман // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2020. – Т. 63. – №. 2. – С. 59-63. DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.6062. (*Scopus, Web of Science: 000518856900009*)

13. Stepacheva A.A. Magnetically separable Ru-containing catalysts in supercritical deoxygenation of fatty acids / A.A. Stepacheva, Y.V. Lugovoy, O.V. Manaenkov, A.I. Sidorov, V.G. Matveeva, M.G. Sulman, E.M. Sulman // Pure and Applied Chemistry. – 2020. – Vol. 92. – Is. 6. – P. 817-826. DOI: 10.1515/pac-2019-1012. (*Scopus, Web of Science*)

14. Степачёва А.А. Модификация поверхности сверхсшитого полистирола. Новые подходы к синтезу полимерстабилизированных катализаторов / А.А. Степачёва, М.Е. Маркова, О.В. Манаенков, А.В. Гавриленко, А.И. Сидоров, М.Г. Сульман, Ю.Ю. Косивцов, В.Г. Матвеева, Э.М. Сульман // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2020. – № 4. – С. 721-730. (*Scopus, Web of Science*)

15. Manaenkov O. Kinetic Modeling for the “One-Pot” Hydrogenolysis of Cellulose to Glycols over Ru@Fe₃O₄/Polymer Catalyst / O. Manaenkov, Y. Kosivtsov, V. Sapunov, O. Kislitsa, M. Sulman, A. Bykov, A. Sidorov, V. Matveeva // *Reactions*. – 2022. – Vol. 3. – Is. 1. – P. 1-11. DOI: 10.3390/reactions3010001. (*Scopus, Web of Science*)

16. Manaenkov O. Hydrolytic Oxidation of Cellobiose Using Catalysts Containing Noble Metals / O. Manaenkov, O. Kislitsa, E. Ratkevich, Y. Kosivtsov, V. Sapunov, V. Matveeva // *Reactions*. – 2022. – Vol. 3. – Is. 4. – P. 589-601. DOI: 10.3390/reactions3040039. (*Scopus, Web of Science*)

17. Манаенков О.В. Кинетика процесса гидролитического гидрирования инулина до маннита на Ru-содержащем магнитном катализаторе / О.В. Манаенков, О.В. Кислица, В.Г.Матвеева, Ю.Ю. Косивцов, М.Г. Сульман // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. – 2023. – Т. 66. – № 8. – С. 70-76. DOI: 10.6060/ivkkt.20236608.6898. (*Scopus, Web of Science: 001023503900007*)

18. Manaenkov O. An Overview of Heterogeneous Catalysts Based on Hypercrosslinked Polystyrene for the Synthesis and Transformation of Platform Chemicals Derived from Biomass / O. Manaenkov, L. Nikoshvili, A. Bykov, O. Kislitsa, M. Grigoriev, M. Sulman, V. Matveeva, L. Kiwi-Minsker // *Molecules*. – 2023. – Vol. 28. – Is. 24. – 8126. DOI: 10.3390/molecules28248126. (*Scopus, Web of Science*)

19. Пат. 2497800 Российская Федерация, МПК C07C 31/26, C07H 3/06, C07C 29/70, B01J 23/46. Способ каталитической конверсии целлюлозы в гекситолы. / Филатова А.Е., Макеева О.Ю., Манаенков О.В., Сульман Э.М., Сульман М.Г., Сидоров А.И., Цуркан И.И., Цуркан Г.Г., Кислица О.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Тверской государственный технический университет" - № 2012143179/04; заявл. 09.10.2012; опубл. 10.11.2013. Бюл. № 31. – 7 с.

20. Пат. 2737259 Российская Федерация, МПК B01J 20/00, B01J 13/02, B01J 20/26, C08F 257/02, C08K 3/22. Способ синтеза полимерного магнитноотделяемого сорбента. / Манаенков О.В., Кислица О.В., Раткевич Е.А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Тверской государственный технический университет" - № 2020113795; заявл. 03.04.2020; опубл. 26.11.2020. Бюл. № 33. – 7 с.

21. Пат. 2775227 Российская Федерация, МПК В01J 37/02, В01J 37/08, В01J 32/00, В01J 35/10, В01J 21/04, В01J 21/16, В01J 31/06. Способ получения фурфурилового спирта с помощью магнитоотделяемого катализатора / Манаенков О.В., Антонов Е.В., Быков А.В., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Сальникова К.Е.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Тверской государственный технический университет" - № 2021113282; заявл. 07.05.2021; опубл. 28.06.2022. Бюл. № 19. – 8 с.

22. Manaenkov O.V. A New Type of Catalyst for Hydrolytic Hydrogenation of Cellulose / O.V. Manaenkov, A.E. Filatova, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, Kislitza O.V., A.I. Sidorov, V.Yu. Doluda, M.G. Sulman, A.A. Stepacheva // Abstracts of EuropaCat XII. Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources. European Congress on Catalysis. – Kazan, 2015. – P. 1431-1432.

23. Manaenkov O. Magnetically recoverable catalysts for cellulose hydrogenolysis / O. Manaenkov, O. Kislitza, V. Matveeva, E. Sulman, E. Ratkevich, V. Doluda // 8th International IUPAC Symposium “Macro- and Supramolecular Architectures and Materials”: book of abstracts of MAM-17. – Sochi, 2017. – P. 134.

24. Manaenkov O.V. Ru-Containing Polymeric Catalyst for the Process of Cellulose Conversion / A.E. Filatova, O.V. Kislitza, Y.V. Lugovoy, E.M. Sulman, V.G. Matveeva, V.Yu. Doluda, A.I. Sidorov // 10th International Conference on Sustainable Energy and Environmental Protection. Renewable Energy Sources. – Bled, Slovenia, 2017. – P. 111-122.

25. Ratkevich E.A. The Cellulose Hydrogenolysis to Low Alcohols Catalyzed by Ru-Containing Magnetically Recoverable Catalysts / E.A. Ratkevich, O.V. Manaenkov, V.G. Matveeva, O.V. Kislitza, E.M. Sulman, L.M. Bronstein // Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level: abstracts of 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists. – Moscow, 2018. – PP-I-15 – P. 149-150.

26. Manaenkov O.V. Ru-Fe₃O₄-SiO₂ Catalyst for Polysaccharide Conversion / O.V. Manaenkov, E.M. Sulman, O.V. Kislitsa, E.A. Ratkevich, V.G. Matveeva, M.G. Sulman // XI International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions” (MCR-XI): book of abstracts. – Sochi, 2019. – PP-IV-31 – P. 333-334.

27. Manaenkov O.V. Hydrolytic oxidation of cellobiose in the presence of a Pt-containing polymeric catalyst / O.V. Manaenkov, O.V. Kislitsa, E.A. Ratkevich, M.G.

Sulman, V.G. Matveeva // 2nd International Conference on Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (RKMC2021): book of abstracts. – Budapest, Hungary, 2021. – T08 – P. 63.

28. Manaenkov O.V. Magnetically recoverable polymeric catalyst for cellulose hydrogenolysis / O.V. Manaenkov, O.V. Kislitsa, E.A. Ratkevich, V.G. Matveeva, M.G. Sulman, E.M. Sulman // XXIV International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-24): abstracts. – Milan, Italy – Novosibirsk, Russia, 2021 – P. 363.

29. Манаенков О.В. Гидролитическое гидрирование инулина в маннит с использованием магнитноотделяемого катализатора / О.В. Манаенков, О.В. Кислица, Е.А. Раткевич, В.Г. Матвеева, Ю.Ю. Косивцов, М.Г. Сульман // РОСКАТАЛИЗ. IV Российский конгресс по катализу: Сборник тезисов докладов. – Казань, 2021. – С. 528-529.

30. Манаенков О.В. Гидролитическое окисление целлобиозы до глюкаровой кислоты / О.В. Манаенков, О.В. Кислица, В.Г. Матвеева // XII Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». Тезисы докладов. – Тверь, 2023. – С. 55-56.

31. Манаенков О.В. Окисление целлобиозы до глюкаровой кислоты / О.В. Манаенков, О.В. Кислица, А.А. Степачёва // XXV Международная конференция по химическим реакторам (ХимРеактор-25). Сборник тезисов. – Тюмень, 2023. – С. 267-268.

32. Manaenkov O.V. Kinetics of catalytic oxidation of cellobiose to gluconic and glucaric acids / O.V. Manaenkov, O.V. Kislitsa, V.G. Matveeva // Mechanisms of Catalytic Reactions (MCR-XII) XII International Conference. – Vladimir, 2024. – P. 99-100.