

## ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ИНУЛИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНИТНО-ОТДЕЛЯЕМОГО Ru-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

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

Екатерина Алексеевна Раткевич\*, Олег Викторович Манаенков, Валентина Геннадьевна Матвеева, Ольга Витальевна Кислица, Эсфирь Михайловна Сульман

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

E-mail: soloha26@yandex.ru\*, ovman@yandex.ru, valen-matveeva@yandex.ru

*В работе приводятся результаты исследования процесса гидролитического гидрирования инулина до маннита в среде субкритической воды в присутствии Ru-содержащего катализатора на основе магнитных частиц  $Fe_3O_4-SiO_2$ . Катализатор  $Ru-Fe_3O_4-SiO_2$  синтезировался путем включения магнитных наночастиц (МНЧ) в мезопоры оксида кремния с последующим образованием Ru-содержащих МНЧ путем термического разложения ацетилацетоната рутения. Магнитные свойства  $Fe_3O_4-SiO_2$  типичны для суперпарамагнитных наночастиц оксида железа сопоставимых размеров и обеспечивают быструю сепарацию катализатора внешним магнитным полем. Результаты исследования методом низкотемпературной адсорбции азота характерны для мезопористых материалов. Удельная поверхность образца по БЭТ составляет  $280 \text{ м}^2/\text{г}$ , что допускается для мезопористых каталитических материалов. Спектры РФЭС  $Ru-Fe_3O_4-SiO_2$  демонстрируют хорошую однородность образца.*

*Катализатор испытывался в процессе гидролитического гидрирования инулина. Инулин гидролизуеться с образованием фруктозы и небольшого количества глюкозы. В присутствии катализаторов гидрирования, под давлением водорода фруктоза и глюкоза гидрируются с образованием маннита и сорбита, соответственно. Маннит широко используется в производстве лекарственных и фармацевтических препаратов, жидкого топлива, в химической и пищевой промышленности, в биотехнологии и производстве косметики. Источниками маннита являются некоторые растения и морские водоросли, однако использование их в качестве сырья нерентабельно, поэтому развитие получили процессы ферментирования с использованием ряда культур микроорганизмов и каталитического гидрирования сахаров. В настоящее время маннит может быть получен путем каталитического гидрирования моносахаридов, таких как фруктоза или смесь глюкозы и фруктозы с использованием гетерогенного катализатора.*

*В ходе исследований были определены основные параметры процесса, такие как температура и время реакции, парциальное давление водорода. При оптимальных условиях реакции: температуре  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , парциальном давлении водорода 60 бар, времени процесса 45 мин – конверсия инулина составила 100%, выход маннита – 44,3%. Исследованный катализатор показал высокую активность и стабильность в гидротермальных условиях. Магнитные свойства катализатора позволяют легко отделять его от реакционной массы с помощью внешнего магнитного поля.*

**Ключевые слова:** инулин, магнитноотделяемые катализаторы, гидролитическое гидрирование, маннит

## HYDROLYTIC HYDROGENATION OF INULIN WITH USE MAGNETIC-SEPARATE Ru-CONTAINING CATALYST

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

Ekaterina A. Ratkevich\*, Oleg V. Manaenkov, Valentina G. Matveeva, Olga V. Kislitsa, Esther M. Sulman  
Department of Biotechnology and Chemistry, Tver State Technical University, nab. Af. Nikitina, 22, Tver,  
170026, Russia  
E-mail: soloha26@yandex.ru\*, ovman@yandex.ru, valen-matveeva@yandex.ru

*The combined hydrolysis and hydrogenation of inulin was studied on Ru-containing magnetically recoverable catalyst, using subcritical water as solvent. The Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts are synthesized by incorporation of magnetite nanoparticles (NPs) in mesoporous silica pores followed by formation of 2 nm Ru NPs. The latter was obtained by thermal decomposition of ruthenium acetylacetonate in the pores. Magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> are typical for superparamagnetic iron oxide NPs of comparable size and allow to make a fast magnetic separation of the catalyst. The results of liquid nitrogen adsorption measurements are typical for mesoporous materials. The BET surface area of catalyst is 280 m<sup>2</sup>/g, what is allowed for mesoporous catalytic materials. The XPS spectra of Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> demonstrate a good homogeneity of the sample. The catalyst was tested in hydrolytic hydrogenation of inulin. Inulin is hydrolyzed with formation of fructose and a small amount of glucose. There is a hydrogenation of fructose and glucose in hydrogen with receiving a mannitol and sorbitol, respectively. Mannitol is widely used in production of medicines and pharmaceuticals, liquid fuel, the chemical and food industry, biotechnology and production of cosmetics. Mannitol presents in many plants and seaweeds. However, the extraction of mannitol from these raw materials is not a profitable process. Instead, fermentation and catalytic hydrogenation processes are used industrially. Nowadays, mannitol can be obtained by catalytic hydrogenation of monosaccharides like fructose or from glucose-fructose mixtures, using heterogeneous catalyst. During the researches key parameters of process, such as temperature and time of reaction, partial pressure of hydrogen are varied. At optimum reaction conditions: temperature of 150 °C, partial pressure of hydrogen of 60 bars in 45 min – conversion of inulin was achieved of 100 %, a mannitol yield was 44.3 %. The used catalyst has shown high activity and stability in hydrothermal conditions. Stable magnetic properties of the catalyst cause his easy separation from reactionary mixture by means of external magnetic field.*

**Keywords:** inulin, magnetically recoverable catalysts, hydrolytic hydrogenation, mannitol

### Для цитирования:

Раткевич Е.А., Манаенков О.В., Матвеева В.Г., Кислица О.В., Сульман Э.М. Гидролитическое гидрирование инулина с использованием магнитно-отделяемого Ru-содержащего катализатора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 77–82

### For citation:

Ratkevich E.A., Manaenkov O.V., Matveeva V.G., Kislitsa O.V., Sulman E.M. The hydrolytic hydrogenation of inulin catalyzed by Ru-containing magnetically recoverable catalyst. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 7. P. 77–82

### ВВЕДЕНИЕ

Маннит является важным сырьем и широко используется в производстве лекарственных и фармацевтических препаратов, жидкого топлива, в химической и пищевой промышленности, в биотехнологии [1-4], а также для получения сырья в производстве косметики [5, 6].

Источниками маннита являются некоторые растения и морские водоросли, однако использование их в качестве сырья нерентабельно, поэтому развитие получили процессы ферментирования с использованием ряда культур микроорганизмов и каталитического гидрирования сахаров [7, 8]. В частности, в качестве промышленного способа по-

лучения маннита широко используется каталитическое гидрирование смеси глюкозы и фруктозы.

Инулин – полисахарид, получаемый из растительной биомассы. Он является альтернативным источником сырья для химической промышленности. Например, инулин расценивается как перспек-

тивное возобновляемое сырье для синтеза 5-гидроксиметилфурфура и 2,5-фуранкарбоальдегида [9-11].

Другой из возможных вариантов конверсии инулина – это гидролитическое гидрирование с получением маннита (рис. 1).

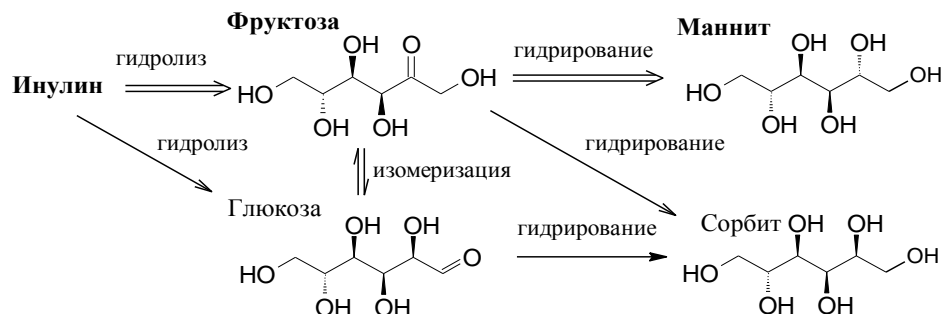


Рис. 1. Схема реакции гидролитического гидрирования инулина [12]  
Fig. 1. Scheme of reaction of hydrolytic hydrogenation of inulin [12]

Инулин гидролизуется с образованием фруктозы и небольшого количества глюкозы. В присутствии катализаторов гидрирования, под давлением водорода фруктоза и глюкоза гидрируются с образованием маннита и сорбита, соответственно. Гидролиз инулина и гидрирование моносахаров могут протекать одновременно в условиях одного реактора (т.н. *one-pot* процесс) в среде субкритической воды [12, 13]. Одними из самых активных в процессах гидрирования и являются катализаторы на основе металлов платиновой группы, в частности, рутения [14-16], при этом вопрос подбора оптимальной подложки остается открытым. Наибольший интерес представляет использование магнитных наночастиц (МНЧ) для синтеза магнитноотделяемых катализаторов [17]. Возможность отделения катализаторов такого рода от реакционной массы внешним магнитным полем может существенно упростить многие технологические процессы и, как следствие, снизить себестоимость готового продукта производства.

На данный момент Ru-содержащие катализаторы на основе МНЧ используются в реакциях обмена олефинов, азид-алкинового циклоприсоединения, окисления, гидрирования, гидролиза полисахаридов, в том числе, целлюлозы [18-21]. Данные катализаторы демонстрируют хорошую активность и высокую селективность по глюкозе [20], стабильность в гидротермальных условиях, простоту извлечения [21, 22].

В данной работе для процесса гидролитического гидрирования инулина до маннита был предложен Ru-содержащий катализатор на основе частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ , обладающих магнитными свойствами.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

**Материалы.** Инулин (99%) из цикория был приобретен у ХимМедСервис (Россия). Все остальные реагенты имели квалификацию ч.д.а.

**Синтез и исследование катализатора.** Методика синтеза катализатора 5%  $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  и результаты его физико-химических исследований ранее были представлены в работе [22].

**Гидролитическое гидрирование инулина.** Эксперименты проводили в стальном реакторе высокого давления объемом 50 см<sup>3</sup> PARR 4843 (Parr Instrument, США). В типичном эксперименте в реактор загружали 0,30 г инулина, 0,07 г катализатора и 30 мл дистиллированной воды. Реактор трижды продували водородом под давлением 60 бар, после чего включали нагрев и перемешивание ( $\approx 100$  об/мин) для предотвращения образования локальных зон перегрева и насыщения поверхности катализатора водородом. После достижения рабочей температуры обороты мешалки повышали до 600 об/мин. Этот момент служил началом отсчета времени эксперимента. После завершения опыта катализатор отделяли от реакционной массы с помощью неодимового магнита.

Анализ жидкой фазы проводился с помощью жидкостного хроматографа Хроматэк-Кристалл ВЭЖХ 2014, оснащенного рефрактометрическим детектором. Конверсию инулина рассчитывали по формуле:  $X = (m_{i0} - m_i) / m_{i0} \times 100 \%$ , где  $m_i$  – масса остатка инулина после реакции;  $m_{i0}$  – начальная масса инулина. Селективность рассчитывали по формуле:  $S = m_{np} / (m_{i0} - m_i) \times 100 \%$ , где  $m_{np}$  – масса соответствующего продукта.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показано изображение образца катализатора 5% Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Темные точки, отмеченные стрелками, являются Ru-содержащими наночастицами (НЧ) размером 2,0±0,5 нм [22].

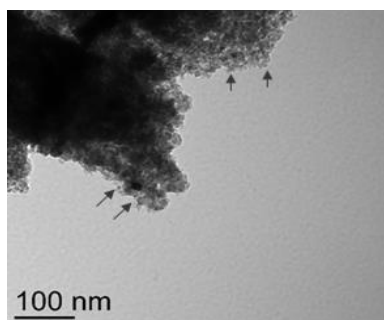


Рис. 2. ПЭМ изображение образца 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>. Стрелками отмечены Ru-содержащие наночастицы, отличающиеся большей контрастностью

Fig. 2. TEM image of the Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> sample. Black arrows mark Ru NPs, whose electron contrast is higher than that of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs or SiO<sub>2</sub>

Анализ изотерм адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> и кривых распределения пор по размерам для 5% Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>, показал, что их вид и форма сходны с таковыми для исходного Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>. Небольшое изменение формы кривой распределения размеров пор для 5% Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> обусловлено формированием в порах Ru-содержащих НЧ. Удельная площадь поверхности по БЭТ для 5% Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> составила 280 м<sup>2</sup>/г, что допускается для мезопористых каталитических материалов [22].

Результаты исследования магнитных свойств катализатора показали, что вид кривых намагничивания характерен для суперпарамагнитных НЧ оксида железа [22].

Синтезированный катализатор был протестирован в процессе гидролитического гидрирования инулина, основным продуктом которого является маннит (селективность до 44,3%, в зависимости от условий реакции). Кроме него в катализате присутствуют сорбит (до 15%); глицерол (до 6,5%); этиленгликоль (до 4%), пропиленгликоль (до 5%) и другие полиолы. В ходе исследований варьировались основные параметры процесса, такие как температура, время реакции, парциальное давление водорода, соотношение Ru/инулин.

На рис. 3 представлена температурная зависимость селективности по манниту и второстепенным продуктам реакции в диапазоне от 140 °С до 180 °С. Из данных рисунка видно, что селективность по манниту достигает максимального значения при температуре эксперимента 150 °С. С уве-

личением температуры отмечается заметное снижение селективности, обусловленное, по всей видимости, ускорением реакции гидрогенолиза маннита и фруктозы, образующейся при гидролизе инулина. В пользу данного предположения говорит увеличение концентраций низших полиолов (продуктов гидрогенолиза) в итоговом катализате.

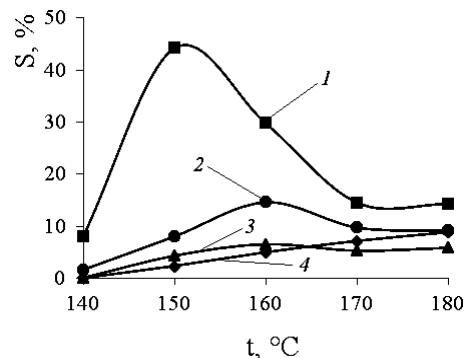


Рис. 3. Зависимость селективности по манниту (1), сорбиту (2), глицеролу (3) и пропиленгликолю (4) от температуры процесса (0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина; 0,3 г инулина; 0,07 г катализатора 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>; 30 мл H<sub>2</sub>O; P (H<sub>2</sub>) 60 бар, 45 мин)  
Fig. 3. The selectivity dependence on mannitol (1), sorbitol (2), glycerol (3) and propylene glycol (4) on the temperature (0.1167 mmol Ru per 1 g of inulin; 0.3 g of inulin; 0.07 g of 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>; 30 ml of H<sub>2</sub>O; P(H<sub>2</sub>) is 60 bar, 45 min)

Следует отметить, что максимальная селективность по сорбиту (14,7%) была получена при более высокой температуре – 160 °С, что, вероятнее всего, связано с ускорением реакции изомеризации фруктозы в глюкозу (по реакции Лобри де Брюина и Ван-Экенштейна, см. рис. 1), которая затем гидрируется с образованием сорбита [23, 24]. Дальнейшее уменьшение селективности по сорбиту связано с его гидрогенолизом при более высоких температурах. Содержание продуктов гидрогенолиза углеводов (глицерола, пропиленгликоля) в жидкой фазе катализата при увеличении температуры ожидается возрастает.

На рис. 4 представлены результаты исследования зависимости селективности по основным продуктам от времени процесса.

За начало отсчета времени эксперимента был выбран момент, когда температура достигала рабочего значения (150 °С, скорость нагрева 5°/мин). Этому времени соответствует 100 %-ная конверсия инулина, а жидкая фаза содержит большое количество олигомеров инулина, фруктозу (3,3%) и маннит (1,7%). Наибольшая селективность по манниту наблюдалась при времени реакции 45 мин. При больших временах эксперимента селективность по шестиатомным спиртам снижалась вследствие их гидрогенолиза до низших полиолов, заметные количества которых начинали образовываться лишь к 30 мин реакции.

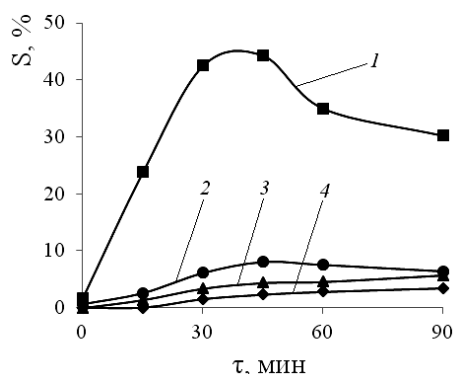


Рис. 4. Зависимость селективности по манниту (1), сорбиту (2), глицеролу (3) и пропиленгликолю (4) от времени процесса (0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина; 0,3 г инулина; 0,07 г катализатора Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 5 % Ru; 30 мл H<sub>2</sub>O; P (H<sub>2</sub>) 60 бар)  
 Fig. 4. The selectivity dependence on mannitol (1), sorbitol (2), glycerol (3) and propylene glycol (4) on the time (0.1167 mmol Ru per 1 g of inulin; 0.3 g of inulin; 0.07 g of 5 % Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>; 30 ml of H<sub>2</sub>O; P(H<sub>2</sub>) is 60 bar)

**Таблица**

**Производительность катализатора (A<sub>k</sub> [22]) и селективность по манниту (S<sub>m</sub>) в последовательных циклах использования**

**Table. Catalyst productivity (A<sub>k</sub> [22]) and selectivity on mannitol (S<sub>m</sub>) in consecutive use cycles**

№	S <sub>m</sub> , %	A <sub>k</sub> , как отношение массы маннита к массе катализатора в час, ч <sup>-1</sup>	A <sub>k</sub> , как отношение массы маннита к массе Ru в час, ч <sup>-1</sup>
1	44,3	2,53	50,63
2	43,7	2,50	50,03
3	43,6	2,49	49,83

В ходе исследования были также установлены оптимальные значения парциального давления H<sub>2</sub> (60 бар) и соотношения Ru/ инулин (0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина).

Для исследования стабильности, катализатор отделяли от реакционной массы с помощью неодимового магнита и использовали в следующем

эксперименте. Результаты (таблица) показали, что селективность по манниту и производительность катализатора практически не изменяются, что говорит о стабильности катализатора в гидротермальных условиях гидрогенолиза инулина.

**ВЫВОДЫ**

Проведенные исследования продемонстрировали эффективность применения и высокую активность разработанных магнитноотделяемых Ru-содержащих катализаторов в процессе гидролитического гидрирования инулина. Магнитные свойства катализатора позволяют легко отделять его от реакционной массы.

Было исследовано влияние параметров процесса на селективность по манниту. Максимальное значение селективности (44,3%) была получена при условиях: 0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина; 30 мл H<sub>2</sub>O; 150 °C; P(H<sub>2</sub>) 60 бар, 45 мин. Конверсия инулина при этом составила 100%. Предложенный катализатор показал высокую стабильность в гидротермальных условиях процесса при кратном использовании.

Высокая селективность по манниту и 100%-ная конверсия инулина обуславливают перспективность использования Ru-содержащих магнитно-отделяемых катализаторов в процессах конверсии биомассы в сырье для химического синтеза и производства биотоплива второго поколения.

*Авторы выражают благодарность д.х.н. Л.М. Бронштейн (Indiana University, Department of Chemistry, Bloomington, IN, 47405, USA) за помощь в проведении исследований.*

*Работа была выполнена в рамках проектов, финансируемых РФФИ (16-08-00401 и 18-08-00404).*

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Imhof P.J. Van der Waal in: Catalytic Process Development for Renewable Materials. Weinheim, Germany: Wiley-Vch. 2013.
2. Bereczki D., Liu M., Fernandes do Prado G., Fekete I. Mannitol for acute stroke. Cochrane Database of Systematic Reviews. 2007. Issue 3. Art. No.: CD001153.
3. Ahmed M., Kadhum A. Hydrogenation of d-fructose over activated charcoal supported platinum catalyst. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2011. 42. P. 114-119.
4. Ohrem H.L., Schornick E., Kalivoda A., Ognibene R. Why is mannitol becoming more and more popular as a pharmaceutical excipient in solid dosage forms? *Pharm Dev Technol.* 2016. P. 1-6.
5. Kuusisto J., Mikkola J., Pérez Casal P., Karhu H., Väyrynen J., Salmi T. Kinetics of the catalytic hydrogenation of d-fructose over a CuO-ZnO catalyst. *Chem. Eng. J.* 2005. 115. P. 93-102.
6. Zhang J., Xu S., Wu S., Liu Y. Hydrogenation of fructose over magnetic catalyst derived from hydrotalcite precursor. *Chem. Eng. Sci.* 2013. 99. P. 171-176.
7. Ojamo H., Koivikko H., Heikkilä H. Process for the production of mannitol by immobilized micro-organisms. USP 2003 6,602,691B1.

**REFERENCES**

1. Imhof P.J. Van der Waal in: Catalytic Process Development for Renewable Materials. Weinheim, Germany: Wiley-Vch. 2013.
2. Bereczki D., Liu M., Fernandes do Prado G., Fekete I. Mannitol for acute stroke. Cochrane Database of Systematic Reviews. 2007. Issue 3. Art. No.: CD001153.
3. Ahmed M., Kadhum A. Hydrogenation of d-fructose over activated charcoal supported platinum catalyst. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2011. 42. P. 114-119.
4. Ohrem H.L., Schornick E., Kalivoda A., Ognibene R. Why is mannitol becoming more and more popular as a pharmaceutical excipient in solid dosage forms? *Pharm Dev Technol.* 2016. P. 1-6.
5. Kuusisto J., Mikkola J., Pérez Casal P., Karhu H., Väyrynen J., Salmi T. Kinetics of the catalytic hydrogenation of d-fructose over a CuO-ZnO catalyst. *Chem. Eng. J.* 2005. 115. P. 93-102.
6. Zhang J., Xu S., Wu S., Liu Y. Hydrogenation of fructose over magnetic catalyst derived from hydrotalcite precursor. *Chem. Eng. Sci.* 2013. 99. P. 171-176.
7. Ojamo H., Koivikko H., Heikkilä H. Process for the production of mannitol by immobilized micro-organisms. USP 2003 6,602,691B1.

8. **Song S.H., Vieille C.** Recent advances in the biological production of mannitol. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2009. 84. P. 55-62.
9. **Hu S., Zhang Z., Zhou Y., Song J., Fan H., Han B.** Direct conversion of inulin to 5-hydroxymethylfurfural in biorenewable ionic liquids. *Green Chem.* 2009. 1. P. 873-877.
10. **Xie H., Zhao Z.K., Wang Q.** Catalytic Conversion of Inulin and Fructose into 5-Hydroxymethylfurfural by Lignosulfonic Acid in Ionic Liquids. *Chem. Sus. Chem.* 2012. 5. P. 901-905.
11. **Shen X., Wang Y.X., Hu C.W., Qian K., Ji Z., Jin M.** One-Pot Conversion of Inulin to Furan Derivatives Catalyzed by Sulfated TiO<sub>2</sub>/Mordenite Solid Acid. *Chem. Cat Chem.* 2012. 4. P. 2013-2019.
12. **Rinaldi R.** Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization. Cambridge: RSC Publishing. 2014. 310 p.
13. **Luo C., Wang S., Liu H.** Cellulose Conversion into Polyols Catalyzed by Reversibly Formed Acids and Supported Ruthenium Clusters in Hot Water. *Angew. Chim. Int. Ed.* 2007. 46 (40). P. 7636-7639.
14. **Manaenkov O.V., Matveeva V.G., Sulman E.M.F., Anastasia E., Makeeva O.Y., Kislitza O.V., Sidorov A.I., Doluda V.Y., Sulman M.G.** Ru-Containing Polymeric Catalysts for Cellulose Conversion to Polyols. *Top. Catal.* 2014. 57 (17-20). P. 1476-1482.
15. **Dhepe P.L., Fukuoka A.** Cracking of Cellulose over Supported Metal Catalysts. *Catal. Surv. Asia* 2007. 11 (4). P. 186-191.
16. **Kobayashi H., Ito Y., Komanoya T., Hosaka Y., Dhepe P.L., Kasai K., Hara K., Fukuoka A.** Synthesis of Sugar Alcohols by Hydrolytic Hydrogenation of Cellulose over Supported Metal Catalysts. *Green Chem.* 2011. 13 (2). P. 326-333.
17. **Wang D., Astruc D.** Fast-Growing Field of Magnetically Recyclable Nanocatalysts. *Chem. Rev.* 2014. 114 (14). P. 6949-6985.
18. **Wang D., Astruc D.** Magnetically Recoverable Ruthenium Catalysts in Organic Synthesis. *Molecules.* 2014. 19 (4). P. 4635-4653.
19. **Podolean I., Negoi A., Candu N., Tudorache M., Parvulescu V.I., Coman S.M.** Cellulose Capitalization to Biochemicals in the Presence of Magnetic Nanoparticle Catalysts. *Top Catal.* 2014. 57(17-20). P. 1463-1469.
20. **Zhang C., Wang H., Liu F., Wang L., He H.** Magnetic core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C-SO<sub>3</sub>H nanoparticle catalyst for hydrolysis of cellulose. *Cellulose.* 2013. 20. P. 127-134.
21. **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. 28. P. 424-4246.
22. **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. 8. P. 21285-21293.
23. **Маанаенков О.В., Долуда М.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.
24. **Miljkovic M.** Carbohydrates: Synthesis, Mechanisms, and Stereoelectronic Effects. New York: Springer Science+Business Media. 2009. 543 p.
25. **Wu C.-T., Qu J., Elliott J., Yu K.M.K., Tsang S.C.E.** Hydrogenolysis of ethylene glycol to methanol over modified RANEY catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. 15 (23). P. 9043-9050.

Поступила в редакцию (Received) 14.02.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 28.05.2018