

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

Олег Викторович Манаенков (ORCID 0000-0002-7329-3858)*, Ольга Витальевна Кислица (ORCID 0000-0002-4039-058X), Валентина Геннадьевна Матвеева (ORCID 0000-0002-3291-4865), Юрий Юрьевич Косивцов (ORCID 0000-0002-7414-3253), Михаил Геннадьевич Сульман (ORCID 0000-0001-6543-617X)

Кафедра биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической университет, наб. Аф. Никитина, 22, Тверь, Российская Федерация, 170026

E-mail: ovman@yandex.ru*, kislitza@yandex.ru, valen-matveeva@yandex.ru, kosivtsov@mail.ru, science@science.tver.ru

Маннит – это важное сырье в производстве смол, смазочных материалов, покрытий, ПАВ, взрывчатых веществ, косметики и лекарств. Одним из перспективных способов его получения является каталитическая конверсия инулина – природного полифруктозана, в больших количествах содержащегося в некоторых сельскохозяйственных культурах. В данном исследовании впервые для процесса гидролитического гидрирования инулина до маннита был предложен полимерный Ru-содержащий катализатор на основе мезопористой матрицы сверхсшитого полистирола. При оптимальных условиях реакции (0,1167 ммоль Ru в составе катализатора на 1 г инулина; 30 мл H₂O; температура 150 °С; парциальное давление водорода 60 бар, время реакции 45 мин) была получена высокая селективность по манниту – 48,7% при 100%-ной конверсии исходного полисахарида. При этом производительность полимерного катализатора оказалась выше, чем производительность магнитного катализатора на основе мезопористого диоксида кремния, синтезированного нами в предыдущих исследованиях. В ходе работы были проведены кинетические эксперименты, выявлены закономерности реакции гидролитического гидрирования инулина с образованием маннита и ряда побочных продуктов. На основе полученных экспериментальных данных была предложена схема реакций, математическая модель процесса, наиболее адекватно описывающая экспериментально полученные данные, а также рассчитаны ее параметры. Полимерный магнитный катализатор оказался стабильным в гидротермальных условиях реакции, легко отделялся от жидкой фазы катализата внешним магнитным полем, что делает его перспективным, в частности, для использования в процессах конверсии растительной биомассы в сырье для химического синтеза и производства топлива.

Ключевые слова: гидролитическое гидрирование, инулин, маннит, рутений, магнитный катализатор

KINETICS OF THE HYDROLYTIC HYDROGENATION OF INULIN TO MANNITOL ON Ru-CONTAINING MAGNETIC CATALYST

O.V. Manaenkov, O.V. Kislitsa, V.G. Matveeva, Yu.Yu. Kosivtsov, M.G. Sulman

Oleg V. Manaenkov (0000-0002-7329-3858)*, Olga V. Kislitsa (ORCID 0000-0002-4039-058X), Valentina G. Matveeva (ORCID 0000-0002-3291-4865), Yuriy Yu. Kosivtsov (ORCID 0000-0002-7414-3253), Mikhail G. Sulman (ORCID 0000-0001-6543-617X)

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

E-mail: ovman@yandex.ru*, kislitza@yandex.ru, valen-matveeva@yandex.ru, kosivtsov@mail.ru, science@science.tver.ru

Mannitol is an important raw material in the production of resins, lubricants, coatings, surfactants, explosives, cosmetics and drugs. One of the promising ways to obtain it is the catalytic conversion of inulin, a natural polyfructosan found in large quantities in some agricultural crops. In this study, for the first time, a Ru-containing polymer catalyst based on a mesoporous matrix of hypercrosslinked polystyrene was proposed for the process of hydrolytic hydrogenation of inulin to mannitol. Under optimal reaction conditions (0.1167 mmol of Ru in the composition of the catalyst per 1 g of inulin; 30 ml of H₂O; temperature 150 °C; hydrogen partial pressure 60 bar; reaction time 45 min), a high mannitol selectivity of 48.7% was obtained 100% conversion of the original polysaccharide. At the same time, the productivity of the polymer catalyst turned out to be higher than the productivity of the magnetic catalyst based on mesoporous silicon dioxide, which we synthesized in previous studies. In the course of the work, kinetic experiments were carried out, the regularities of the reaction of hydrolytic hydrogenation of inulin with the formation of mannitol and a number of minor products were revealed. Based on the experimental data obtained, a reaction scheme was proposed, a mathematical model of the process that most adequately describes the experimentally obtained data, and its parameters were calculated. The polymeric magnetic catalyst turned out to be stable under hydrothermal reaction conditions, easily separated from the liquid phase of the catalyzate by an external magnetic field, which makes it promising, in particular, for use in the processes of conversion of plant biomass into raw materials for chemical synthesis and fuel production.

Key words: hydrolytic hydrogenation, inulin, mannitol, ruthenium, magnetic catalyst

Для цитирования:

Манаенков О.В., Кислица О.В., Матвеева В.Г., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г. Кинетика процесса гидролитического гидрирования инулина до маннита на Ru-содержащем магнитном катализаторе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 8 С. 70–76. DOI: 10.6060/ivkkt.20236608.6898.

For citation:

Manaenkov O.V., Kislitsa O.V., Matveeva V.G., Kosivtsov Yu.Yu., Sulman M.G. Kinetics of the hydrolytic hydrogenation of inulin to mannitol on Ru-containing magnetic catalyst. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 8. P. 70–76. DOI: 10.6060/ivkkt.20236608.6898.

ВВЕДЕНИЕ

Инулин – природный полисахарид (C₆H₁₀O₅)_n, представляющий собой цепь из остатков β,D-фруктофуранозы (от 10 до 36) и одного фрагмента α,D-глюкопиранозы, соединенных β-(2→1)-гликозидными связями. Соответственно, при гидролизе инулина основными продуктами являются фруктоза и небольшое количество глюкозы. Молекулярный вес инулина, по данным различных источников, составляет в 5-6 кДа [1, 2]. Результаты исследования инулина свидетельствуют о его кристаллическом строении, причем его макромолекулы имеют спиральную форму [3]. В растворе инулин имеет стержнеобразную форму с максимальными размерами 5,1×1,6 нм (длина × средний диаметр) [4]. Большое содержание инулина в клубнях некоторых растений позволяет расценивать данный полисахарид как перспективный возобновляемый источник сырья для производства химикатов и топлива [5]. Например, топинамбур (*Helianthus tuberosus* L.) содержит до 82% инулина и имеет большие перспективы для культивирования в России [6]. Согласно прогнозам, к 2030 г.

около 30% химических веществ будет производиться из растительной биомассы [7]. Российская Федерация занимает одно из лидирующих мест в мире по ресурсам растительной биомассы (порядка 23% от общего количества) [8]. Одним из важных «соединений-платформ», которые могут быть получены из биомассы, является маннит.

Маннит – это важное сырье в производстве смол, смазочных материалов, покрытий, ПАВ, взрывчатых веществ, косметики и лекарств [9]. Существует несколько вариантов получения маннита. В промышленности используются способы, основанные на гидрировании фруктозы и инвертированной сахарозы [10], которые являются ценными веществами с точки зрения химической и пищевой промышленности. Другим способом получения маннита может быть гидролитическое гидрирование инулина [11]. Процесс проводится в одном реакторе (т.н. «one-pot» процесс) в присутствии гетерогенных катализаторов гидрирования. В качестве среды может быть использована вода в субкритическом состоянии (СубКВ), которая является и катализатором гидролиза, и реагентом [12]. Поскольку гидролиз инулина в СубКВ протекает

быстро, то эффективность гидролитического гидрирования инулина в основном определяется активностью используемого катализатора.

Heinen и др. [11] исследовали процесс конверсии инулина в маннит с использованием Ru-содержащего катализатора на основе активированного угля, обработанного персульфатом аммония. Максимальная селективность по манниту составила 40%. Авторами было показано, что в катализаторе остается некоторое количество короткоцепочечных олигомеров инулина состава $\Gamma\Phi_n$ (Γ -глюкоза, Φ -фруктоза). Их наличие в реакционной среде после окончания реакции авторы объясняют тем, что образование гекситов из инулина идет одновременно по двум путям: гидролиз инулина до моносахаридов с их последующим гидрированием; гидрирование Φ_n -фрагментов инулина с их последующим гидролизом. Образующиеся при гидролизе инулина $\Gamma\Phi_n$ -фрагменты не подвергаются гидрированию и в некотором количестве накапливаются в катализаторе. В работе [13] для гидролитического гидрирования инулина был предложен Ru-содержащий гомогенный катализатор на основе трисульфонированного трифенилфосфина (TPPTS, $P(m-C_6H_4SO_3Na)_3$) – Ru-TPPTS. Было показано, что после гидрирования основной части фруктозы реакция гидрирования глюкозы, а, следовательно, образование сорбита, становится более выраженной, и соотношение маннит/сорбит в итоговом катализаторе несколько уменьшается. Тем не менее, при гидролитическом гидрировании инулина соотношение маннит/сорбит примерно на 30% выше, чем при гидрировании смеси глюкозы и фруктозы. Вследствие чего авторы делают вывод, что стереоселективность гидрирования D-фруктозных единиц в частично гидролизованых олигомерах инулина выше, чем при гидрировании чистой фруктозы.

В работе [14] для гидролитического гидрирования целлюлозы и инулина предложены Ru-содержащие катализаторы на основе Cs-замещенного вольфрам-фосфатного носителя ($Ru/Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$). Суммарный выход гекситов (сорбита и маннита) при гидролитическом гидрировании инулина составил 84%. Авторы отмечают, что новый катализатор проявляет высокую активность, несмотря на отсутствие сильных внутренних кислотных центров Бренстеда.

В целом, обзор исследовательских работ по данной теме показал, что Ru-содержащие катализаторы являются самыми эффективными в реакции гидролитического гидрирования инулина. Вместе с тем, очень важное значение имеет носитель, на поверхности которого иммобилизуют активную

фазу катализатора. При разработке новых промышленных катализаторов, чаще всего, предпочтение отдается гетерогенным каталитическим системам, которые обладают важным преимуществом – простотой отделения от реакционной массы для последующей регенерации и повторного использования [15]. Вместе с тем, существующие методы отделения (фильтрация, центрифугирование, декантация и др.) весьма трудоемки, затратны по времени и сопряжены с неизбежными потерями катализатора [16, 17]. Указанные проблемы можно решить, если придать частицам катализатора магнитные свойства [18]. Эта стратегия была использована многими исследователями [19]. Магнитные катализаторы обладают рядом преимуществ: быстрота и эффективность отделения; низкое энергопотребление процесса; катализатор остается внутри реактора, следовательно, после удаления реакционной смеси и внесения в реактор новой порции субстрата процесс можно возобновить с минимальными временными затратами; потери катализатора минимальны; магнитные катализаторы проявляют свои свойства только в присутствии магнитного поля; значительно упрощается отбор проб и отделение продукта, если реакция идет в инертной атмосфере; процесс легко масштабируется от лабораторных до промышленных объемов [16-19]. Магнитные катализаторы были успешно использованы в реакциях обмена олефинов, азид-алкинового циклоприсоединения, окисления [20], гидрирования [21], в процессах переработки биомассы [22], в частности, для конверсии целлюлозы и инулина [23].

Разработка новых типов катализаторов, в том числе с магнитными свойствами, их применение в промышленных процессах требует новых сведений о кинетических закономерностях катализируемых реакций. В данной работе приводятся результаты исследования кинетики реакции гидролитического гидрирования инулина в присутствии разработанного нами ранее [24] Ru-содержащего магнитного катализатора на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола (СПС) – 3% Ru-Fe₃O₄/СПС MN270.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы. В работе использовались: инулин (99%) из цикория (Sigma-Aldrich, США); водород газообразный чистый (высший сорт); вода дистиллированная. Все остальные реагенты имели квалификацию не ниже ч.д.а.

Синтез и исследование катализатора. Методика синтеза катализатора 3% Ru-Fe₃O₄/СПС

MN270 и результаты его исследований ранее были представлены в работе [24].

Методика гидролитического гидрирования инулина

Для экспериментов использовали стальной реактор высокого давления объемом 50 см³ с контроллером PARR 4843 (Parr Instrument, США). В типичном эксперименте в реактор загружали навески инулина, катализатора и дистиллированную воду. Реактор продували водородом под давлением, после чего включали нагрев и перемешивание (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 катализата проводился на жидкостном хроматографе UltiMate 3000 (Dionex, США), оснащенный рефрактометрическим детектором. Конверсию инулина рассчитывали по формуле: $X = (m_{u0} - m_u) / m_{u0} \cdot 100\%$, где m_u – масса остатка инулина после реакции; m_{u0} – начальная масса инулина. Селективность рассчитывали по формуле: $S = m_{np} / (m_{u0} - m_u) \times 100\%$, где m_{np} – масса соответствующего продукта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тестирование 3% Ru-Fe₃O₄/СПС MN270 в реакции гидролитического гидрирования инулина до маннита проводили в ранее определенных оптимальных условиях [25]: 0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина; 30 мл H₂O; 150 °С; P(H₂) 60 бар, 45 мин. Полученные результаты приведены в табл. 1. Из данных таблицы видно, что селективность по манниту немного выше значения селективности для катализатора 5 % Ru-Fe₃O₄/SiO₂ [25]. Однако, с учетом меньшего содержания рутения в полимерном катализаторе, производительность 3% Ru-Fe₃O₄/СПС MN270 оказывается больше в 1,8 раза. Конверсия инулина при этом также равна 100%.

Ряд проведенных экспериментов показал, что гидролиз инулина протекает достаточно быстро, и что лимитирующей стадией всего процесса гидролитического гидрирования инулина является стадия каталитической трансформации фруктозы с образованием маннита (преимущественно), сорбита и ряда побочных продуктов (глицерина, пропиленгликоля и др. [25]). В этой связи из рассмотренной ниже схемы реакций исключена

стадия гидролиза инулина. С целью подбора адекватной кинетической модели, удовлетворительно описывающей экспериментальные данные, были проанализированы различные пути протекания реакции, и предложена следующая схема (рис. 1).

Таблица 1
Производительность (A_к) и селективность (S_м) по манниту для исследуемых катализаторов
Table 1. Productivity (A_к) and selectivity (S_м) for manitol for the studied catalysts

Катализатор	S _м , %	A _к , масса маннита/масса катализатора · ч ⁻¹	A _к , масса маннита/масса Ru · ч ⁻¹
5% Ru-Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	44,3	2,53	50,67
3% Ru-Fe ₃ O ₄ /СПС MN270	48,7	2,78	92,76

0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина; 0,3 г инулина; 0,07 г катализатора; 30 мл H₂O; 45 мин, P (H₂) 60 бар
0.1167 mmol of Ru per 1 g of inulin; 0.3 g of inulin; 0.07 g of catalyst; 30 ml of H₂O; 45 min, P (H₂) 60 bar

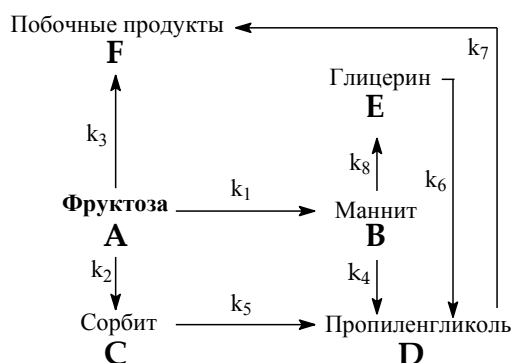


Рис. 1. Схема трансформации фруктозы в присутствии 3% Ru-Fe₃O₄/СПС MN270

Fig. 1. Scheme of fructose transformation in the presence of 3% Ru-Fe₃O₄/HPS MN270

При исследовании кинетики гетерогенных каталитических реакций важным является исключение из общей картины процесса внешнедиффузионных ограничений на границах раздела газообразной, жидкой и твердой фаз [26, 27]. Для этого была получена зависимость времени полупревращения ($\tau_{0,5}$) фруктозы от режима перемешивания (рис. 2), которая показала, что при режимах, соответствующих 600-650 об./мин пропеллерной мешалки в минуту, $\tau_{0,5}$ становится величиной постоянной, что свидетельствует о протекании реакции в кинетической области. Результаты экспериментов показали, что зависимость времени полупревращения исходного моносахарида ($\tau_{0,5}$) от

нагрузки на катализатор ($q = C_0/C_{кат.}$) имеет линейный характер, как и зависимость $\ln(\tau_{0,5}) - \ln(q)$, показанная на рис. 3. В этом случае для дальнейшего построения кинетических моделей можно использовать параметр θ (приведенное время), равный отношению τ/q , предположив при этом первый порядок реакции по субстрату [28].

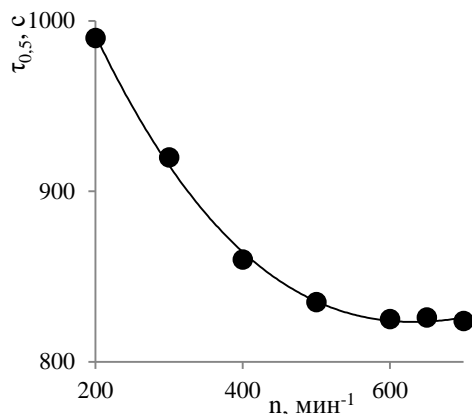


Рис. 2. Зависимость времени полупревращения фруктозы от числа оборотов мешалки

Fig. 2. Dependence of the half-life of fructose on the number of revolutions of the stirrer

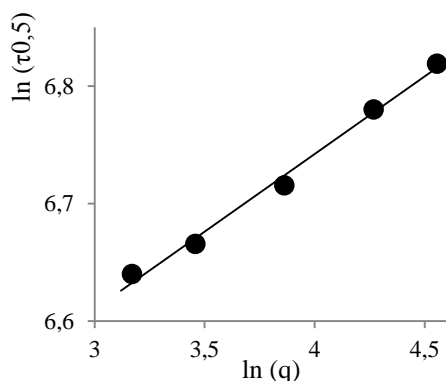


Рис. 3. Зависимость $\ln(\tau_{0,5})$ от $\ln(q)$

Fig. 3. Dependence of $\ln(\tau_{0,5})$ on $\ln(q)$

Для обобщения экспериментальных данных, полученных при различных значениях нагрузки на катализатор (q), был совершен переход к безразмерным концентрациям субстрата и продукта: $X_i = C_i/C_0$, где $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ для субстрата и продукта, соответственно; C_i – текущая концентрация продукта, моль/л; C_0 – текущая концентрация субстрата, моль/л. Приведенные к такому виду экспериментальные данные были представлены в виде семейства кривых в координатах $X \sim \theta$. Таким образом, математическое описание экспериментальных данных после перехода к безразмерным концентрациям X_i можно представить в виде системы дифференциальных уравнений вида:

$$\begin{aligned} dX_A/d\theta &= -k_1[A] - k_2[A] - k_3[A] \\ dX_B/d\theta &= k_1[A] - k_4[B] - k_8[B] \\ dX_C/d\theta &= k_2[A] - k_5[C] \\ dX_D/d\theta &= k_4[B] + k_5[C] + k_6[E] - k_7[D] \\ dX_E/d\theta &= k_8[B] - k_6[E] \\ dX_F/d\theta &= k_3[A] + k_7[D], \end{aligned}$$

где $dX_i/d\theta$ – скорость реакции при единичной начальной концентрации субстрата $C_0 = 1$ моль/л и единичной концентрации катализатора $C_k = 1$ моль/л; А – фруктоза, В – маннит, С – сорбит, D – пропиленгликоль, Е – глицерин, F – побочные продукты. Количество побочных продуктов рассчитывалось в сумме, как разница между количеством вступившего в реакцию субстрата и суммарным количеством основных продуктов, определяемых количественно (маннит, сорбит и др.).

Обратная задача была решена явным интегральным методом с использованием пакета программ новосибирского Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН [29]. Расчетные данные сравнивались с экспериментально полученными данными (рис. 4).

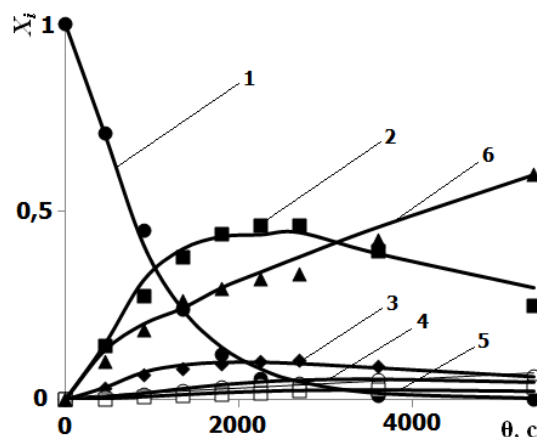


Рис. 4. Зависимость $X_i \sim \theta$ (сплошная линия – теория, точка – эксперимент: 1 – фруктоза, 2 – маннит, 3 – сорбит, 4 – пропиленгликоль, 5 – глицерин, 6 – побочные продукты)

Fig. 4. Dependence $X_i \sim \theta$ (solid line – theory, dot – experiment: 1 – fructose, 2 – mannitol, 3 – sorbitol, 4 – propylene glycol, 5 – glycerol, 6 – by-products)

По значению среднеквадратичного отклонения (СКО) из нескольких возможных вариантов систем дифференциальных уравнений была выбрана математическая модель, наиболее адекватно описывающая экспериментально полученные данные.

Предложенная математическая модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные и является, по сути, формальным описанием кинетики гидролитического гидрирования инулина на катализаторе 3% Ru-Fe₃O₄/СПС MN270.

Данная модель предполагает отсутствие адсорбционных (или координационных) взаимодействий в исследуемой системе. В табл. 2 приведены рассчитанные значения параметров дифференциальных уравнений модели.

Таблица 2

Результаты решения обратной задачи для кинетической модели гидролитического гидрирования инулина

Table 2. Results of solving the inverse problem for the kinetic model of inulin hydrolytic hydrogenation

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: $1,85 \cdot 10^{-2}$			
Root-mean-square deviation of experimental data from calculated ones: $1.85 \cdot 10^{-2}$			

ВЫВОДЫ

По результатам исследования можно сделать следующие выводы. Впервые для процесса гидролитического гидрирования инулина до маннита был предложен полимерный Ru-содержащий катализатор на основе мезопористой матрицы сверхсшитого полистирола. При оптимальных условиях реакции (0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина; 30 мл H₂O; температура 150 °C; парциальное давление водорода 60 бар, время реакции 45 мин) была получена высокая селективность по манниту –

48,7% при 100 %-ной конверсии исходного полисахарида. При этом производительность (A_k) полимерного катализатора оказалась выше, чем производительность магнитного катализатора на основе мезопористого диоксида кремния, синтезированного нами в предыдущих исследованиях.

Проведены кинетические эксперименты, выявлены закономерности реакции гидролитического гидрирования инулина. На основе полученных экспериментальных данных была предложена схема реакций, математическая модель процесса, наиболее адекватно описывающая экспериментально полученные данные, а также рассчитаны ее параметры.

Полимерный магнитный катализатор оказался стабильным в гидротермальных условиях реакции, легко отделялся от катализата внешним магнитным полем, что делает его перспективным, в частности, для использования в процессах конверсии растительной биомассы в сырье для химического синтеза и производства топлива.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-79-00009).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The research was supported by RSF (project N 23-79-00009).

The authors declare no conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Franck A. // *British J. Nutrition*. 2002. V. 87. Suppl. 2. P. S287-S291. DOI: 10.1079/BJNBJN/2002550.
2. Ninnes K.R. // *J. Nutrition*. 1999. V. 129. N 7. P. 1402S-1406S. DOI: 10.1093/jn/129.7.1402S.
3. Andre I., Mazeau K., Tvaroska I., Putaux J.-L., Winter W.T., Tavarel F.R., Chanzy H. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. P. 4626-4635. DOI: 10.1021/ma951799f.
4. Liu J., Waterhouse A.L., Chatterton N.J. // *Carbohydrate Res.* 1993. V. 245. N 1. P. 11-19. DOI: 10.1016/0008-6215(93)80056-k.
5. Johansson E., Prade T., Angelidaki I., Svensson S.-E., Newson W.R., Gunnarsson I.B., Hovmalm H.P. // *Int. J. Mol. Sci.* 2015. V. 16. P. 8997-9016. DOI: 10.3390/ijms16048997.
6. Старовойтов В.И., Старовойтова О.А., Звягинцев П.С. // *Пищ. ингредиенты. Сырьё и добавки*. 2013. № 2. С. 30-32.
7. Dutta S., De S., Saha B. // *Biomass and Bioenergy*. 2013. V. 55. P. 355-369. DOI: 10.1016/j.biombioe.2013.02.008.
8. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. // *Росс. Хим. Журн.* 2004. Т. XLVIII. № 3. С. 4-20.
9. Ohrem H.L., Schornick E., Kalivoda A., Ognibene R. // *Pharmaceut. Dev. Technol.* 2014. V. 19. N 3. P. 257-262. DOI: 10.3109/10837450.2013.775154.

REFERENCES

1. Franck A. // *British J. Nutrition*. 2002. V. 87. Suppl. 2. P. S287-S291. DOI: 10.1079/BJNBJN/2002550.
2. Ninnes K.R. // *J. Nutrition*. 1999. V. 129. N 7. P. 1402S-1406S. DOI: 10.1093/jn/129.7.1402S.
3. Andre I., Mazeau K., Tvaroska I., Putaux J.-L., Winter W.T., Tavarel F.R., Chanzy H. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. P. 4626-4635. DOI: 10.1021/ma951799f.
4. Liu J., Waterhouse A.L., Chatterton N.J. // *Carbohydrate Res.* 1993. V. 245. N 1. P. 11-19. DOI: 10.1016/0008-6215(93)80056-k.
5. Johansson E., Prade T., Angelidaki I., Svensson S.-E., Newson W.R., Gunnarsson I.B., Hovmalm H.P. // *Int. J. Mol. Sci.* 2015. V. 16. P. 8997-9016. DOI: 10.3390/ijms16048997.
6. Starovoitov V.I., Starovoitova O.A., Zvyagintsev P.S. // *Pishch. Ingredient. Syryo Dobavki*. 2013. N 2. P. 30-32 (in Russian).
7. Dutta S., De S., Saha B. // *Biomass and Bioenergy*. 2013. V. 55. P. 355-369. DOI: 10.1016/j.biombioe.2013.02.008.
8. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Tarabanko V.E. // *Ross. Khim. Zhurn.* 2004. V. XLVIII. N 3. P. 4-20 (in Russian).
9. Ohrem H.L., Schornick E., Kalivoda A., Ognibene R. // *Pharmaceut. Dev. Technol.* 2014. V. 19. N 3. P. 257-262. DOI: 10.3109/10837450.2013.775154.

10. **Ahmed M.J., Kadhum A.A.H.** // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2011. V. 42. P. 114-119. DOI: 10.1016/j.jtice.2010.03.011.
11. **Heinen A.W., Peters J.A., van Bekkum H.** // *Carbohydr. Res.* 2001. V. 330. P. 381-390. DOI: 10.1016/S0008-6215(00)00297-4.
12. **Luo C., Wang S., Liu H.** // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 7636-7639. DOI: 10.1002/anie.200702661.
13. **Heinen A.W., Papadogianakis G., Sheldon R.A., Peters J.A., van Bekkum H.** // *J. Molec. Catal. A: Chem.* 1999. V. 142. P. 17-26. DOI: 10.1016/S1381-1169(98)00288-X.
14. **Deng W., Zhu E., Liu M., Zhang Q., Wang Y.** // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 43131-43141. DOI: 10.1039/C4RA05939E.
15. **Ndolomingo M.J., Bingwa N., Meijboom R.** // *J. Mater. Sci.* 2020. V. 55. P. 6195-6241. DOI: 10.1007/s10853-020-04415-x.
16. **Rossi L.M., Ferraz C.P., Fiorio J.L., Vono L.L.R.** Magnetically Recoverable Nanoparticle Catalysts. In: *Nanoparticles in Catalysis: Advances in Synthesis and Applications*. Ed. by K. Philippot and A. Roucoux. WILEY-VCH GmbH. 2021. P. 159-181. DOI: 10.1002/9783527821761.ch8.
17. **Goemann H., Feldmann C.** // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. P. 1362-1395. DOI: 10.1002/anie.200903053.
18. **Polshettiwar V., Luque R., Fihri A., Zhu H., Bouhrara M., Basset J.M.** // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. P. 3036-3075. DOI: 10.1021/cr100230z.
19. **Rossi L.M., Garcia M.A.S., Vono L.L.R.** // *J. Braz. Chem. Soc.* 2012. V. 23. P. 1959-1971. DOI: 10.1590/S0103-50532012001100002.
20. **Wang D., Astruc D.** // *Molecules.* 2014. V. 19. P. 4635-4653. DOI: 10.3390/molecules19044635.
21. **Zhang J., Xu S.H., Wu S.B., Liu Y.** // *Chem. Eng. Sci.* 2013. V. 99. P. 171-176. DOI: 10.1016/j.ces.2013.06.002.
22. **Kannapu H.P.R., Bathula H.B., Suh Y.-W.** Functional magnetic catalysts for the synthesis of biomass-derived fuels and chemicals. In: *Advanced Functional Solid Catalysts for Biomass Valorization*. Elsevier Inc. 2020. P. 199-223. DOI: 10.1016/B978-0-12-820236-4.00009-X.
23. **Sulman E., Manaenkov O., Kislitsa O., Ratkevich E., Sulman M., Matveeva V.** // *Chem. Eng. Transact.* 2020. V. 81. P. 1153-1158. DOI: 10.3303/CET2081193.
24. **Манаенков О.В., Кислица О.В., Раткевич Е.А., Сульман М.Г.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 59-63. DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.6062.
25. **Раткевич Е.А., Манаенков О.В., Матвеева В.Г., Кислица О.В., Сульман Э.М.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 77-82. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5679.
26. **Раткевич Е.А., Манаенков О.В., Кислица О.В.** // *Мат. Докл. XIII Всеросс. шк.-конф. молод. уч. САФУ. Архангельск.* 2022. С. 131-136.
27. **Манаенков О.В., Косивцов Ю.Ю., Кислица О.В., Раткевич А.Е., Матвеева В.Г.** // *Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер. «Химия».* 2021. № 4 (46). С. 37-48. DOI: 10.26456/vtchem2021.4.5.
28. **Манаенков О.В., Кислица О.В., Косивцов Ю.Ю.** // *Вестн. Твер. гос. ун-та. Сер. Химия.* 2023. № 1 (51). С. 7-16. DOI: 10.26456/vtchem2023.1.1.
29. **Ермакова А., Аникеев В.И., Гудков А.В., Бобрин А.С.** // *Теор. осн. хим. технологии.* 1995. Т. 29. № 1. С. 61-70.
10. **Ahmed M.J., Kadhum A.A.H.** // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2011. V. 42. P. 114-119. DOI: 10.1016/j.jtice.2010.03.011.
11. **Heinen A.W., Peters J.A., van Bekkum H.** // *Carbohydr. Res.* 2001. V. 330. P. 381-390. DOI: 10.1016/S0008-6215(00)00297-4.
12. **Luo C., Wang S., Liu H.** // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 7636-7639. DOI: 10.1002/anie.200702661.
13. **Heinen A.W., Papadogianakis G., Sheldon R.A., Peters J.A., van Bekkum H.** // *J. Molec. Catal. A: Chem.* 1999. V. 142. P. 17-26. DOI: 10.1016/S1381-1169(98)00288-X.
14. **Deng W., Zhu E., Liu M., Zhang Q., Wang Y.** // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 43131-43141. DOI: 10.1039/C4RA05939E.
15. **Ndolomingo M.J., Bingwa N., Meijboom R.** // *J. Mater. Sci.* 2020. V. 55. P. 6195-6241. DOI: 10.1007/s10853-020-04415-x.
16. **Rossi L.M., Ferraz C.P., Fiorio J.L., Vono L.L.R.** Magnetically Recoverable Nanoparticle Catalysts. In: *Nanoparticles in Catalysis: Advances in Synthesis and Applications*. Ed. by K. Philippot and A. Roucoux. WILEY-VCH GmbH. 2021. P. 159-181. DOI: 10.1002/9783527821761.ch8.
17. **Goemann H., Feldmann C.** // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. P. 1362-1395. DOI: 10.1002/anie.200903053.
18. **Polshettiwar V., Luque R., Fihri A., Zhu H., Bouhrara M., Basset J.M.** // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. P. 3036-3075. DOI: 10.1021/cr100230z.
19. **Rossi L.M., Garcia M.A.S., Vono L.L.R.** // *J. Braz. Chem. Soc.* 2012. V. 23. P. 1959-1971. DOI: 10.1590/S0103-50532012001100002.
20. **Wang D., Astruc D.** // *Molecules.* 2014. V. 19. P. 4635-4653. DOI: 10.3390/molecules19044635.
21. **Zhang J., Xu S.H., Wu S.B., Liu Y.** // *Chem. Eng. Sci.* 2013. V. 99. P. 171-176. DOI: 10.1016/j.ces.2013.06.002.
22. **Kannapu H.P.R., Bathula H.B., Suh Y.-W.** Functional magnetic catalysts for the synthesis of biomass-derived fuels and chemicals. In: *Advanced Functional Solid Catalysts for Biomass Valorization*. Elsevier Inc. 2020. P. 199-223. DOI: 10.1016/B978-0-12-820236-4.00009-X.
23. **Sulman E., Manaenkov O., Kislitsa O., Ratkevich E., Sulman M., Matveeva V.** // *Chem. Eng. Transact.* 2020. V. 81. P. 1153-1158. DOI: 10.3303/CET2081193.
24. **Manaenkov O.V., Kislitsa O.V., Ratkevich E.A., Sulman M.G.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 2. P. 59-63 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.6062.
25. **Ratkevich E.A., Manaenkov O.V., Matveeva V.G., Kislitsa O.V., Sulman E.M.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 7. P. 77-82 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5679.
26. **Ratkevich E.A., Manaenkov O.V., Kislitsa O.V.** // *Supercritical fluid technologies in solving environmental problems: Proceedings of the XIII All-Russian School-Conference of Young Scientists. NARFU. Arkhangelsk.* 2022. P. 131-136 (in Russian).
27. **Manaenkov O.V., Kosivtsov Yu.Yu., Kislitsa O.V., Ratkevich A.E., Matveeva V.G.** // *Vestn. Tver. Gos. Univ. Ser. Khimiya.* 2021. N 4 (46). P. 37-48 (in Russian). DOI: 10.26456/vtchem2021.4.5.
28. **Manaenkov O.V., Kislitsa O.V., Kosivtsov Yu.Yu.** // *Vestn. Tver. gos. Univ. Ser. Khimiya.* 2023. N 1 (51). P. 7-16 (in Russian). DOI: 10.26456/vtchem2023.1.1.
29. **Ermakova A., Anikeev V.I., Gudkov A.V., Bobrin A.S.** // *Teor. Osn. Khim. Tekhnol.* 1995. V. 29. № 1. P. 61-70 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 16.05.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 29.05.2023