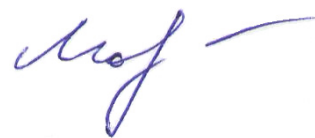


На правах рукописи



МАКЕЕВА ОЛЬГА ЮРЬЕВНА

Гидролитическое гидрирование целлюлозы в полиолы

Специальность 05.17.04 – Технология органических веществ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Сульман Михаил Геннадьевич
Заведующий кафедрой Стандартизации, сертификации и управления качеством, заместитель проректора по научной работе и международным связям Тверского государственного технического университета

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кошель Георгий Николаевич
Профессор кафедры общей и физической химии Ярославского государственного технического университета

доктор технических наук, профессор, чл. корр. РАН
Береговых Валерий Васильевич
Заведующий кафедрой организации производства и реализации лекарственных средств Первого Московского государственного медицинского университета им. И.М. Сеченова

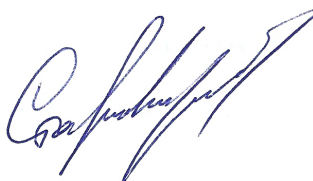
Ведущая организация: Самарский государственный технический университет

Защита состоится «20» декабря 2013 г. В 12 ч 00 мин на заседании диссертационного совета Д 212.204.02 при Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в ауд. 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д. И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «19» ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.02



Староверов Д.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы и общая характеристика работы.

В настоящее время всё отчетливее проявляется перспектива энергетического кризиса, связанного с истощением запасов невозобновляемых полезных ископаемых, которые на данный момент являются основным сырьем для химической и топливной промышленности. Увеличение количества парниковых газов (например, диоксида углерода) в результате использования ископаемых топлив приводит к глобальным климатическим изменениям. В связи с этим, большое внимание научного сообщества уделяется разработке эффективных и экологичных технологий получения химикатов и топлив из природного сырья, не представляющего пищевой ценности для человека. С этой точки зрения, целлюлоза оценивается как один из перспективных видов возобновляемых ресурсов.

Большое количество гидроксильных групп в составе целлюлозы обуславливает наиболее оптимальный путь её конверсии – конверсию в полиолы. Для этого целлюлозу подвергают гидролизу до глюкозы, которая в присутствии катализаторов гидрируется с образованием сорбитола, маннитола и некоторого количества полиолов $C_2 - C_5$ (рис. 1).

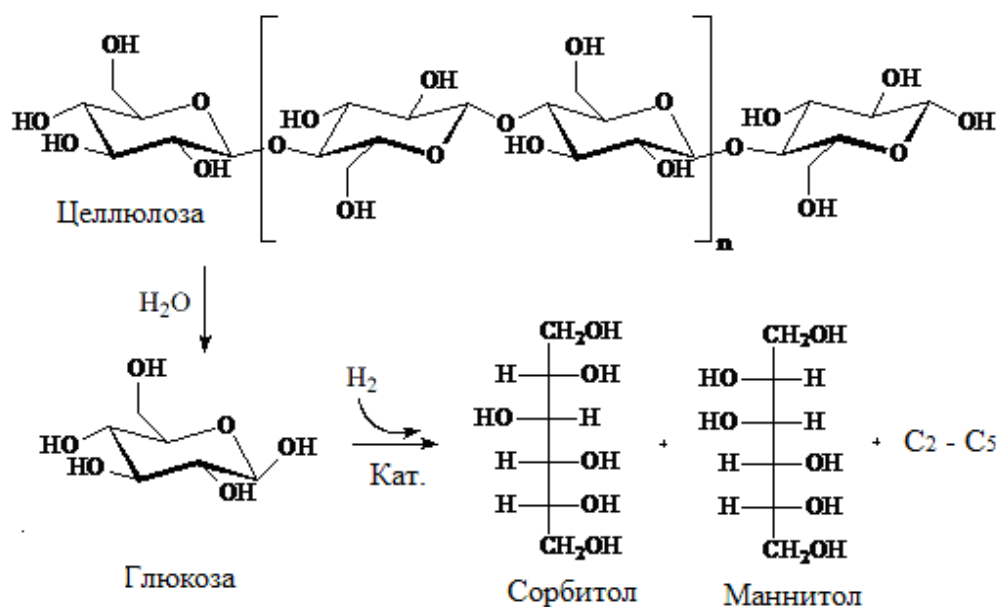


Рис. 1 – Схема гидролитического гидрирования целлюлозы в полиолы

Целлюлоза может быть сравнительно легко гидролизована в глюкозу минеральными кислотами. Однако данный процесс неэкологичен и связан с

проблемами утилизации кислот и коррозией оборудования. В последнее время наиболее часто в качестве среды для процесса гидролитического гидрирования целлюлозы используется субкритическая вода при температуре 180 – 260 °С. Физико-химические свойства субкритической воды обуславливают такие её преимущества как ускорение кислотно- и основнокатализируемых реакций, за счёт больших концентраций ионов H_3O^+ и OH^- ; уменьшение внешнедиффузионного торможения, связанное с низкой вязкостью субкритической воды; увеличение растворимости газов и, как следствие, увеличение концентрации водорода на поверхности катализатора. Известно, что наибольшей активностью в процессах гидрирования глюкозы до сорбитола обладают катализаторы на основе рутения (Ru). При этом важную роль играет природа носителя. Наиболее часто для стабилизации наночастиц Ru используют активированный уголь (Ru/AC), который дешёв, но обеспечивает сравнительно невысокий выход гекситолов. Перспективными носителями являются углеродные нанотрубки (Ru/CNT) и нановолокна (Ni/CNF), однако данные виды носителей достаточно дороги и пока не могут применяться в промышленных масштабах.

Вышеперечисленные обстоятельства определяют актуальность научных исследований, направленных на создание новых каталитических систем и разработку технологии гидролитического гидрирования целлюлозы до полиолов на их основе.

Работа была выполнена в рамках реализации научно-технических проектов, финансируемых РФФИ (гранты № 12-03-31568, № 12-08-33072, № 13-08-00126).

Цель работы. Работа направлена на разработку технологии процесса гидролитического гидрирования целлюлозы до полиолов в среде субкритической воды с использованием новой каталитической системы на основе мезопористой матрицы сверхсшитого полистирола (СПС).

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- создание новой каталитической системы – Ru-содержащих катализаторов на основе СПС;
- разработка основ технологии конверсии целлюлозы в полиолы в среде субкритической воды с использованием новой каталитической системы;

- исследование влияния технологических параметров (температура, время процесса, парциальное давление водорода, режим перемешивания, тип катализатора, соотношение Ru/субстрат) на протекание процесса;
- определение условий протекания процесса, обеспечивающих максимальный выход основных продуктов конверсии – сорбитола и маннитола;
- проведение физико-химических исследований катализаторов;
- разработка лабораторного технологического регламента на производство Ru-содержащих катализаторов на основе СПС;
- разработка лабораторного технологического регламента на процесс гидролитического гидрирования целлюлозы.

Научная новизна и практическая значимость. Впервые для процесса каталитической конверсии целлюлозы в сырьё для химического синтеза предложены Ru-содержащие катализаторы на основе сверхсшитого полистирола, разработаны методики синтеза данных катализаторов, проведены их физико-химические исследования.

Изучено влияние температуры, времени процесса, парциального давления водорода, режима перемешивания, типа катализатора, соотношения Ru/целлюлоза на конверсию целлюлозы и селективность по основным продуктам. Проведен поиск оптимальных условий проведения процесса. Предложена принципиальная технологическая схема процесса переработки целлюлозы в полиолы.

Выполнено аппаратное оформление установки и разработана принципиальная технологическая схема производства Ru-содержащих полимерных катализаторов. Для подтверждения эффективности установки проведены ее опытно-промышленные испытания на предприятии ООО «Клариант (РУС)». Проведенные испытания подтвердили высокую эффективность пилотной установки для производства Ru-содержащих полимерных катализаторов.

По результатам диссертационной работы разработаны и внедрены в учебный процесс методические материалы, а также комплекс технических средств реализации процесса гидролитического гидрирования целлюлозы в полиолы. Результаты исследований используются студентами при изучении курса “Химическая технология”.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались на Республиканской научно-практической конференции молодых ученых «Наука. Образование. Молодежь» (Алма-Ата, Казахстан, 2012), XV молодежной школе-конференции по органической химии (Уфа, 2012), Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Пищевые продукты и здоровье человека» (Кемерово, 2012), II Всероссийской научной школе-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» (Томск, 2012), VII Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и нанотехнологиям «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург, 2013), Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2013» (Москва, 2013), 6^{ой} Генеральной ассамблее по проекту Polycat (Тверь, 2013), 10^{ом} Конгрессе по прикладному катализу в тонком химическом синтезе CAFC 10 (Турку, Финляндия, 2013).

Публикации. По результатам опубликовано 4 печатные работы в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и 14 тезисов конференций, получен патент РФ на изобретение “Способ каталитической конверсии целлюлозы в гекситолы” № 2497800.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложений. Текст изложен на 169 страницах, включает 46 рисунков, 49 таблиц. Список использованных источников содержит 136 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, изложены цель и задачи, научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, приведены данные об апробации работы на научных конференциях.

В первой главе “Литературный обзор” проведен анализ информации, полученной из научной и патентной литературы по теме диссертационной работы. Рассмотрены основные существующие в настоящее время технологии переработки целлюлозы в сырье для химической и топливной промышленности. Приведен обзор исследований в области конверсии целлюлозы в полиолы, при этом особое внимание уделено среде для проведения процесса. Приведены данные о катализаторах, используемых на данный момент для гидролитического

гидрирования целлюлозосодержащего сырья. Определены основные параметры проведения процесса, оказывающие влияние на конверсию целлюлозы и селективность по основным продуктам - гекситолам.

Во второй главе “Методы и методики экспериментов и анализов” разработана и описана методика синтеза рутениевых катализаторов путем пропитки СПС водным раствором гидроксихлорида рутения ($\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$) с последующим восстановлением водородом. Приведена конструкция реактора высокого давления PARR 4843 и методика проведения в нем процесса гидриролитического гидрирования микрокристаллической целлюлозы. Описаны методики проведения высокоэффективного жидкостного хроматографического анализа, газохроматографического анализа и хроматомасс-спектрометрического анализа катализата, термогравиметрического анализа микрокристаллической целлюлозы. Описаны физико-химические методы исследования катализаторов: элементный анализ, низкотемпературная адсорбция азота, просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, ИК-Фурье спектроскопия, приведены характеристики использованных реактивов и материалов.

В третьей главе “Результаты и их обсуждения” изучены закономерности процесса гидролитического гидрирования целлюлозы в среде субкритической воды; определены оптимальные условия проведения процесса; представлены результаты физико-химических исследований катализаторов и проверена их стабильность в повторных циклах.

В четвертой главе “Обоснование технологической схемы и оборудование” приведено описание пилотных установок и предложены технологические схемы производства Ru-содержащего полимерного катализатора и процесса переработки целлюлозы в полиолы, проведена спецификация оборудования, составлены материальные балансы на один производственный цикл.

Исследование гидролитического гидрирования целлюлозы в среде субкритической воды. Для выбора наиболее эффективных каталитических систем и условий проведения процесса гидролитического гидрирования целлюлозы было изучено влияние: типа носителя, процентного содержания рутения в катализаторе,

соотношения количеств рутения и субстрата, температуры, парциального давления водорода, времени, режима перемешивания.

В качестве носителя активной фазы были использованы три типа СПС: СПС MN 270 без функциональных групп, СПС MN 100, функционализированный аминогруппами, и сульфированный СПС марки MN 500. Ru-содержащие катализаторы на основе СПС разных типов в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы проявили различную эффективность, которая оценивалась по суммарному выходу целевых продуктов конверсии – сорбитолу и маннитолу (табл. 1). В ходе исследования было показано, что такое различие обусловлено структурными и морфологическими свойствами катализаторов.

Таблица 1

Зависимость конверсии целлюлозы и суммарного выхода гекситолов от типа катализатора

Катализатор:	Конверсия целлюлозы, %	Суммарный выход гекситолов, %	Селективность по сорбитолу, %
3 % Ru/СПС MN 270	70.0	39.5	38.7
3 % Ru/СПС MN 100	73.1	11.2	15.2
3 % Ru/СПС MN 500	70.6	1.8	2.0
5 % Ru/C	76.1	19.3	21.7
245 °С, 60 атм Н ₂ , 30 мл воды, 600 мин ⁻¹ , 5 мин, 0.042 ммоль Ru на 1 г целлюлозы			

В ходе исследования влияния процентного содержания рутения в катализаторе на конверсию целлюлозы и селективность по гекситолам установлено, что наибольшей активностью и селективностью обладает катализатор с трехпроцентным содержанием металла активной фазы (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость конверсии целлюлозы и суммарного выхода гекситолов от процентного содержания рутения в катализаторе

Содержание Ru в катализаторе, %	Конверсия целлюлозы, %	Суммарный выход гекситолов, %	Селективность по сорбитолу, %
3	70.0	39.5	38.7
2	70.3	35.6	36.2
1	72.4	32.5	33.8
0.5	61.0	4.1	4.7
Без катализатора	55.6	0.5	0.6
245 °С, 60 атм Н ₂ , 30 мл воды, 600 мин ⁻¹ , 5 мин, 0.042 ммоль Ru на 1 г целлюлозы, СПС MN 270			

Изучение влияния соотношения количеств рутения и субстрата показало, что оптимальное соотношение составляет 0.042/1 (4.2 мг рутения в составе катализатора на 1 г целлюлозы). При соотношении 0.084/1 выход гекситолов значительно снижался, что связано с увеличением реакций образования побочных продуктов (пентолов, тетролов и низших полиолов). При увеличении данного соотношения до значений 0.021/1 наблюдалось образование продуктов деструкции глюкозы, не успевающей гидрироваться до гекситолов.

Таблица 3

Зависимость конверсии целлюлозы и суммарного выхода гекситолов от соотношения количеств рутения и субстрата

Соотношение Ru/целлюлоза (ммоль/г)	Конверсия целлюлозы, %	Суммарный выход гекситолов, %	Селективность по сорбитолу, %
0.021/1	69.4	12.6	14.1
0.042/1	70.0	39.5	38.7
0.084/1	71.1	3.4	3.7
245 °С, 60 атм H ₂ , 30 мл воды, 600 мин ⁻¹ , 5 мин, 3 % Ru/СПС MN 270			

При изучении влияния температуры процесса было показано, что с увеличением температуры от 200 до 260 °С конверсия целлюлозы возрастает с 33.3 до 93.2 %, вследствие ускорения реакции гидролиза (рис.2). Селективность по гекситолам с ростом температуры от 200 до 245 °С увеличивается, а при 260 °С снижается, что обусловлено гидрогенолизом гекситолов с образованием низших полиолов. Таким образом, максимальное значение селективности по гекситолам соответствует температуре 245 °С.

Было определено изменение значений конверсии целлюлозы и селективности по гекситолам в процессе нагрева реакционной смеси до рабочей температуры. Показано, что деструкция целлюлозы начинается при 170 – 180 °С, когда гидролизу начинает подвергаться её кристаллическая часть. С ростом температуры конверсия целлюлозы и селективности по сорбитолу и маннитолу увеличиваются и к моменту начала отсчёта времени эксперимента достигают значений 34.2; 20.1 и 1.6 %, соответственно.

В ходе исследования влияния парциального давления водорода на селективность по гекситолам наилучшие результаты были получены при 60 атм (рис. 3). Давление ниже этого значения приводит к примерно двукратному снижению селективности по гекситолам, что обусловлено замедлением реакции

гидрирования глюкозы. При давлениях водорода выше 60 атм значение конверсии целлюлозы увеличивается, однако селективность по гекситолам снижается. Вероятно, это обусловлено тем, что значительная часть активных центров катализатора занята водородом, который препятствует доступу молекул глюкозы к поверхности катализатора, а также тем, что повышение давления водорода приводит к возрастанию скорости гидрогенолиза гекситолов.

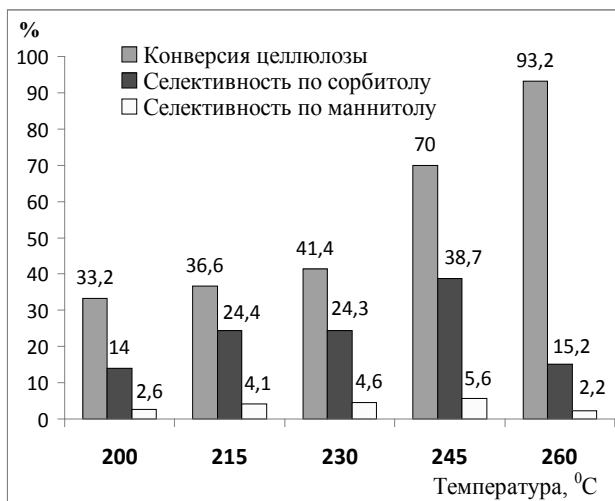


Рис. 2 – Зависимость конверсии целлюлозы и селективности от температуры процесса: 60 атм H₂, 30 мл воды, 600 мин⁻¹, 5 мин, 3 % Ru/СПС MN 270

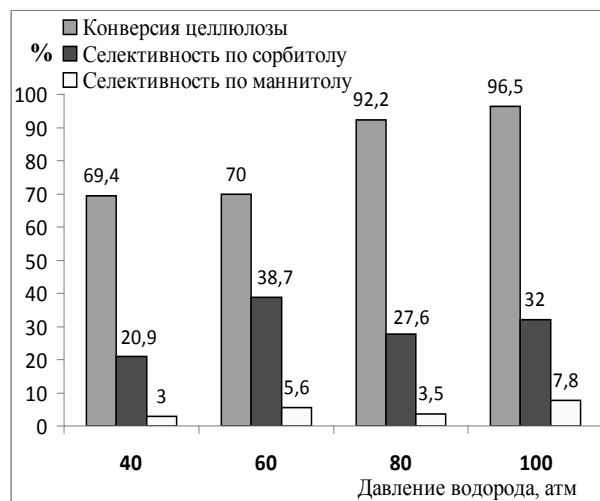


Рис. 3 – Зависимость конверсии целлюлозы и селективности от давления водорода: 245 °C, 30 мл воды, 600 мин⁻¹, 5 мин, 3 % Ru/СПС MN 270

Из данных, приведенных на рисунке 4, видно, что оптимальное значение времени процесса составило 5 минут. Меньшее время не обеспечивает достаточной степени конверсии целлюлозы. Увеличение времени процесса приводит к росту конверсии с одновременным снижением селективности, обусловленное гидрогенолизом гекситолов.

При изменении режима перемешивания в реакторе наблюдалось изменение конверсии целлюлозы и селективности по основным продуктам (рис.5). Было показано, что оптимальный режим перемешивания соответствует 600 оборотам пропеллерной мешалки в минуту. Понижение данного параметра до 500 об./мин приводило к снижению селективности по гекситолам до 23 %. Это может быть обусловлено деструкцией глюкозы, которая вследствие замедления процессов массообмена в объёме жидкой фазы не успевает гидрироваться до сорбитола. С другой стороны, повышение числа оборотов до 700 в минуту приводило к

увеличению скорости гидрогенолиза гекситолов, что, соответственно, снижает селективность по целевым продуктам процесса.

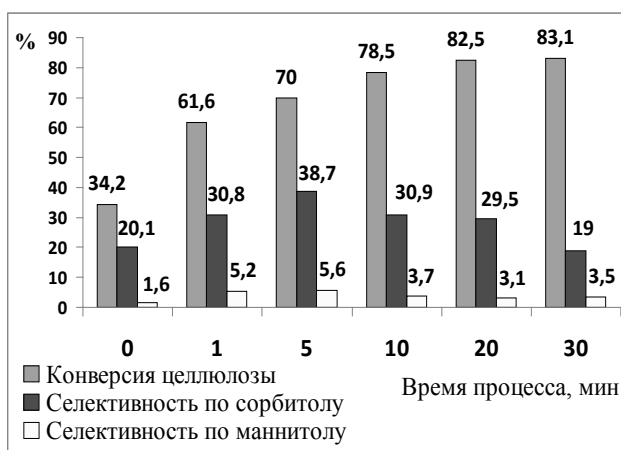


Рис. 4 – Зависимость конверсии целлюлозы и селективности от времени процесса: 245 °С, 60 атм Н₂, 30 мл воды, 600 мин⁻¹, 3 % Ru/СПС MN 270

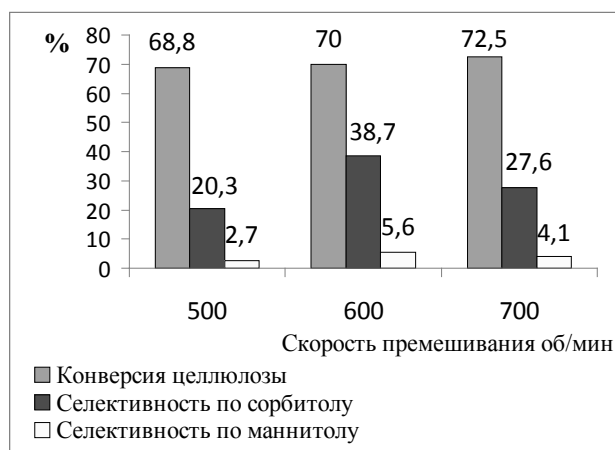


Рис. 5 – Зависимость конверсии целлюлозы и селективности от режима перемешивания: 245 °С, 60 атм Н₂, 30 мл воды, 5 мин, 3 % Ru/СПС MN 270

Физико-химические исследования катализаторов. В ходе работы были проведены физико-химических исследования исходных СПС и катализаторов на их основе. Значения удельной поверхности и пористости катализаторов и исходных образцов СПС были определены с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота. Результаты определений представлены в таблице 4.

Таблица 4

Значения удельной площади поверхности разных типов СПС и катализаторов на их основе

Образец	MN 270	MN 100	MN 500	3% Ru/СПС MN 270	3% Ru/СПС MN 100	3% Ru/СПС MN 500	5% Ru/С
Площадь поверхности, м ² /Г	1370	746	540	1180	725	90	615

Из полученных данных видно, что СПС марки MN 270 по сравнению с другими носителями обладает более развитой удельной поверхностью. Для характеристики распределения частиц активной фазы в объеме катализатора, а также определения их среднего диаметра, было проведено исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что средний

диаметр частиц активной фазы для катализатора Ru/СПС MN 270 составляет 1.4 ± 0.3 нм.

Для определения содержания Ru в образцах, а также возможных потерь металла, был проведен элементный анализ, выполненный с помощью энергодисперсионного рентгенфлуоресцентного анализа. На основе полученных результатов была проведена корректировка методик синтеза катализаторов с различным содержанием рутения. В результате исследования носителей и рутениевых катализаторов методом рентгенофотоэлектронного анализа были получены данные о составе поверхности полимерной матрицы и синтезированных катализаторов. В результате математического моделирования подуровней Ru 3d и Ru 3p было установлено, что рутений входит в состав восстановленного и отработанного катализаторов в виде Ru(0), RuO₂ и RuO₂*nH₂O.

Технологические схемы. По результатам экспериментальных исследований, проведенных при выполнении диссертационной работы, были разработаны лабораторные технологические регламенты на производство рутенийсодержащего полимерного катализатора и на процесс гидролитического гидрирования целлюлозы. На рисунке 6 представлена принципиальная технологическая схема производства Ru-содержащего полимерного катализатора. На стадии подготовки носителя гранулы СПС промывают ацетоном и водой. Для чего расчетное количество СПС и ацетона помещают в колбу для смешивания “Турбула” и перемешивают в течение 20 минут. После чего колбу помещают в термостат и проводят сушку под вакуумом при температуре 50 °С в течение 2 часов. Затем промывают высушенный СПС водой в колбе для смешивания при непрерывном перемешивании в течение 20 минут. Проводят отгонку воды в термостате в течение 1 часа и производят взвешивание сухого СПС. На стадии подготовки прекурсора готовят водный раствор гидроксихлорида рутения. Подготовленный СПС пропитывают прекурсором в колбе для смешивания при непрерывном перемешивании в течение 10 минут. Колбу с полученной смесью сушат под вакуумом при температуре 70 °С в течение 5 часов. После сушки катализатор восстанавливают газообразным водородом при атмосферном давлении и средней

температуре 300 °С в течение 2 часов, затем остужают в атмосфере газообразного азота до комнатной температуры.

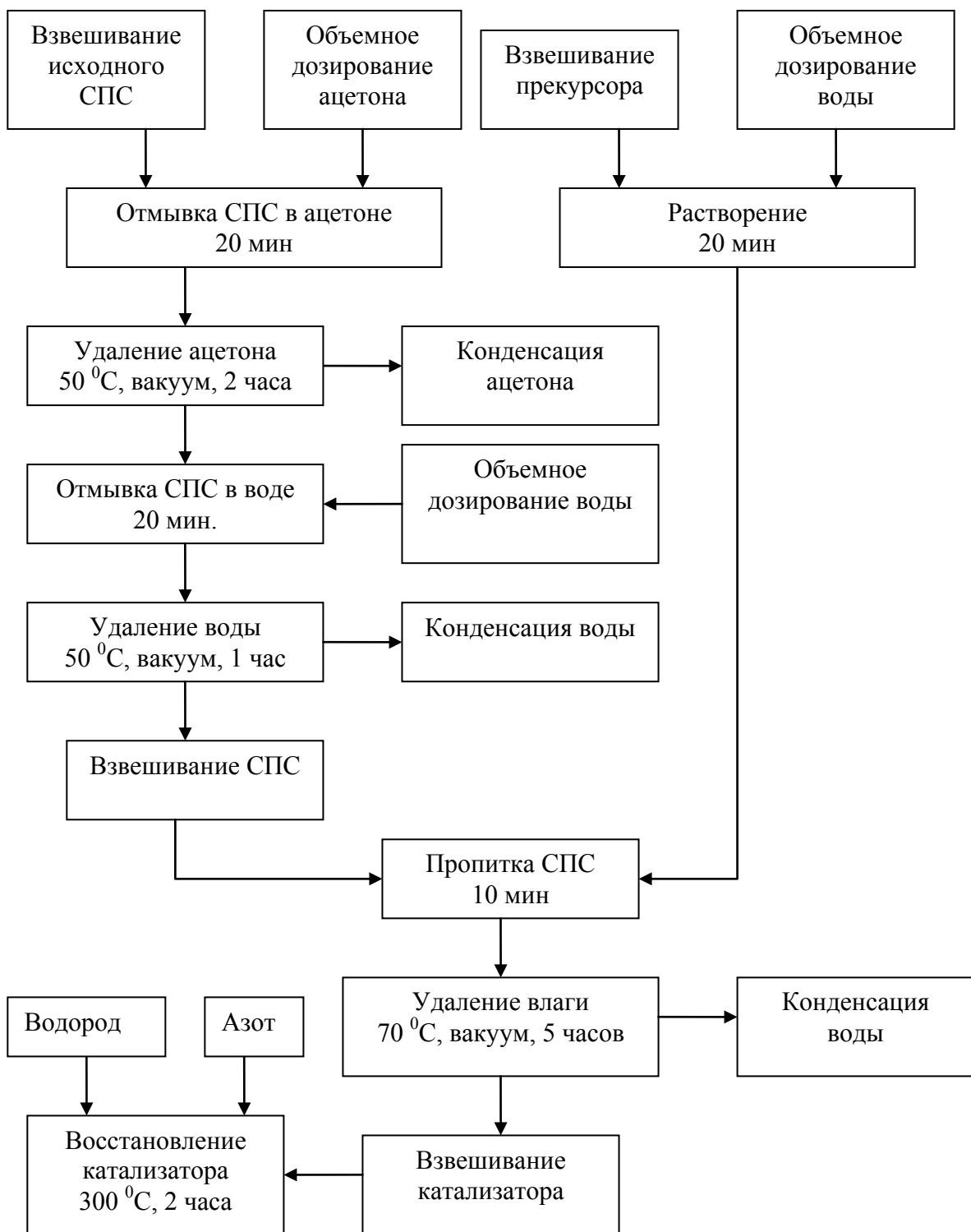


Рис. 6 – Принципиальная технологическая схема производства рутенийсодержащего полимерного катализатора

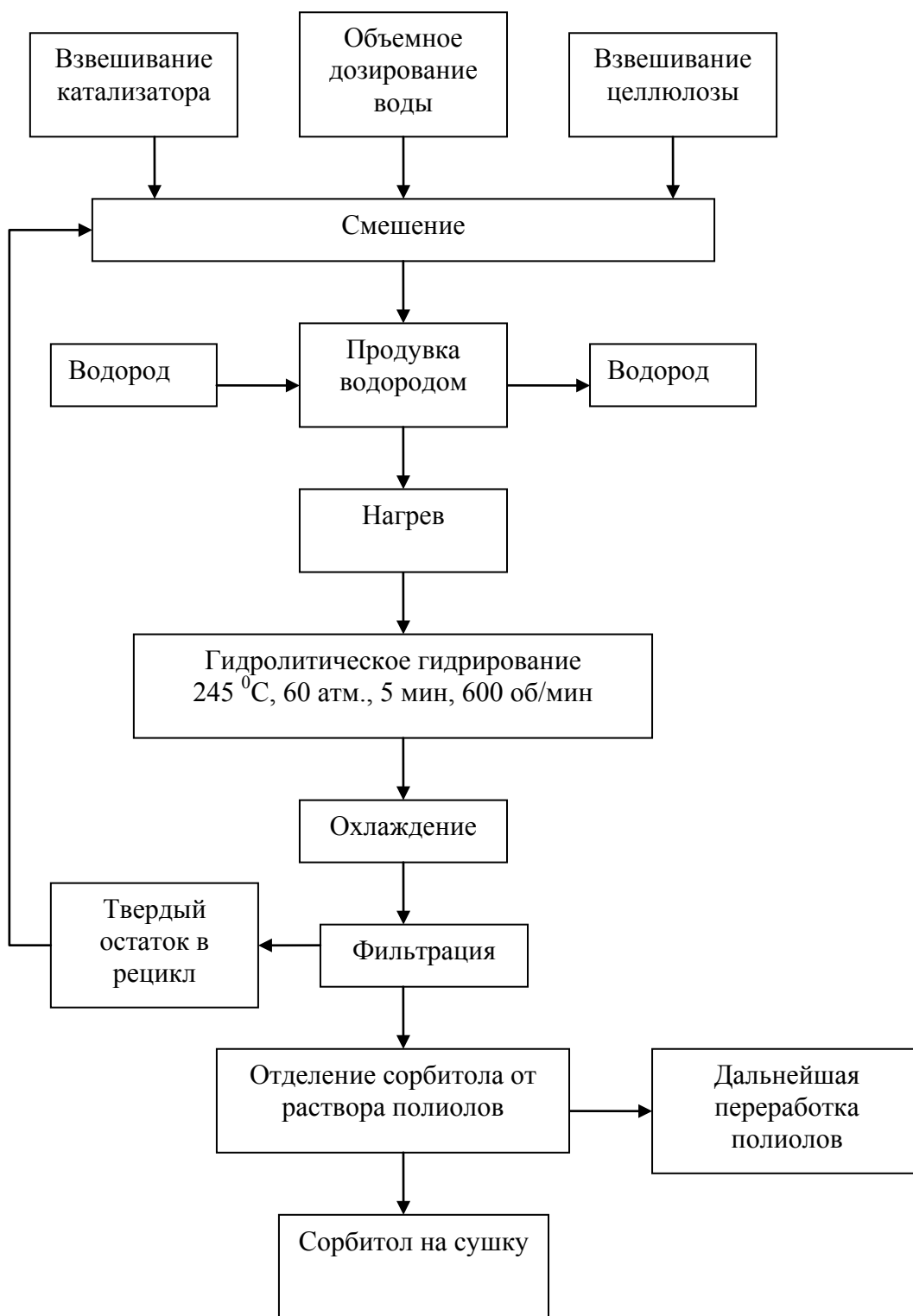


Рис. 7 – Принципиальная технологическая схема процесса гидролитического гидрирования целлюлозы

На рисунке 7 приведена принципиальная технологическая схема процесса гидролитического гидрирования целлюлозы в присутствии катализаторов на основе СПС. В реактор периодического действия загружают расчётные количества целлюлозы, катализатора и дистиллированной воды. Реактор трижды продувают водородом под давлением 60 атм, после чего включают нагрев и перемешивание, необходимое для предотвращения образования локальных зон перегрева и насыщения поверхности катализатора водородом. По достижении температуры 245 °С обороты мешалки увеличивают до 600 об/мин. Процесс гидролитического гидрирования ведут в течение 5 минут, контролируя температуру и давление водорода в реакторе. По окончании процесса реактор охлаждают, а реакцию смесь подают на фильтр. Твёрдый остаток, содержащий негидролизованную целлюлозу и катализатор, направляют в следующий цикл. Водный раствор полиолов пропускают через колонку, заполненную ионообменной смолой. На колонке отделяют фракцию, содержащую сорбитол, которую направляют в лиофильную сушилку. Водный раствор остальных полиолов (маннитола, 1,4-сорбитана, ксилита, эритрита, низших полиолов и пр.) и побочных продуктов реакции отправляется на дальнейшую переработку.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Создан новый тип катализатора для процесса гидролитического гидрирования целлюлозы на основе сверхсшитого полистирола марки MN 270 – 3 % Ru/СПС MN 270.
2. Физико-химические исследования показали, что данный катализатор обладает большой удельной площадью поверхности (1180 м²/г), узким распределением пор по размерам, монодисперсностью и малыми размерами частиц активной фазы (1.4 ± 0.3 нм), что обуславливает его высокую эффективность в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы.
3. Разработаны основы технологии конверсии целлюлозы в полиолы в среде субкритической воды с использованием катализатора 3 % Ru/СПС MN 270.
4. Показано, что максимальный выход гекситолов достигается при следующих условиях процесса: температура 245 °С, парциальное давление водорода 60

атм, время процесса 5 минут, число оборотов пропеллерной мешалки 600 мин⁻¹, 0.042 ммоль Ru на 1 г целлюлозы. В этих условиях конверсия целлюлозы составила 70.0%, а суммарный выход гекситолов (сорбитола и маннитола) – 39.5%, что примерно в 2 раза выше, чем при использовании промышленного катализатора 5 % Ru/C.

5. Составлены технологические лабораторные регламенты на производство рутенийсодержащего катализатора на основе СПС и на процесс гидролитического гидрирования целлюлозы.
6. Разработаны принципиальные технологические схемы производства катализатора и процесса переработки целлюлозы в полиолы.
7. Составлены материальные балансы производства катализатора и процесса переработки целлюлозы в полиолы на один производственный цикл.
8. Проведены опытно-промышленные испытания пилотной установки для производства рутенийсодержащего полимерного катализатора для гидролитического гидрирования целлюлозы.

Список публикаций по теме диссертации:

1. Макеева О.Ю., Манаенков О.В., Филатова А.Е., Сульман М.Г., Сидоров А.И., Быков А.В., Матвеева В.Г., Григорьев М.Е., Сульман Э.М. Катализаторы на основе сверхсшитого полистирола для процесса конверсии целлюлозы в полиолы. Научно-технический вестник Поволжья. 2012. № 6. С. 54 – 58. (ВАК)
2. Макеева О.Ю., Манаенков О.В., Филатова А.Е., Сульман М.Г., Сульман Э.М., Торозова А.С., Кислица О.В. Конверсия целлюлозы в среде субкритической воды в присутствии гетерогенных катализаторов гидрирования. Научно-технический вестник Поволжья. 2012. № 5. С. 59 – 63. (ВАК)
3. О.Ю. Макеева, А.Е. Филатова, О.В. Манаенков, М.Г. Сульман, А.И. Сидоров, В.Г. Матвеева. Способ переработки целлюлозы в сырье для химической и топливной промышленности. Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2013. Выпуск 15. С. 152 – 161. (ВАК).
4. Макеева О.Ю., Манаенков О.В., Долуда В.Ю., Филатова А.Е., Сульман Э.М., Сидоров А.И. Новый тип Ru-содержащего катализатора для процесса

гидролитического гидрирования целлюлозы. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 8. С. 97 – 101. (ВАК)

5. О.Ю. Макеева, А.Е. Филатова, И.И. Цуркан, Г.Г. Цуркан, О.В. Манаенков, М.Г. Сульман. Гидрогенолиз целлюлозы в горячей воде с использованием Ru-содержащего полимерного катализатора. Пищевые продукты и здоровье человека: материалы международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных / отв. ред. А.Ю. Просеков; ред. кол.: М.А. Осинцева, А.И. Лосева, А.П. Сырцева. – Кемерово, 2012. С. 503 – 504.

6. Макеева О.Ю., Манаенков О.В., Цуркан И.И., Цуркан Г.Г., Филатова А.Е. Конверсия целлюлозы в горячей воде под давлением с использованием Ru-содержащего полимерного катализатора. Тезисы доклада XV молодежной школы-конференции по органической химии – Уфа, 2012 – 288 с. ISBN 978-5-7501-1367-5, с. 183 – 184.

7. О.Ю. Макеева, А.Е. Филатова, И.И. Цуркан, О.В. Манаенков. Гидрогенолиз целлюлозы в горячей воде под давлением с использованием Ru-содержащего полимерного катализатора. Сборник научных трудов магистрантов и аспирантов. Выпуск 2-й. Тверь: ТвГТУ, 2012. С. 96 – 99.

8. Манаенков О.В., Макеева О.Ю., Филатова А.Е., Цуркан И.И., Цуркан Г.Г. Конверсия целлюлозы в гекситолы в горячей воде под давлением с использованием Ru-содержащего полимерного катализатора. Алматы. Наука. Образование. Молодежь: материалы респуб. конф. молодых ученых (19-20 апреля 2012г.) Science. Education. Youth – Алматы: АТУ, 2012. – С. 345 – 346.

9. Манаенков О.В., Макеева О.Ю., Филатова А.Е., Цуркан И.И., Цуркан Г.Г., Сульман Э.М. Каталитическая конверсия целлюлозы в полиолы с использованием Ru-содержащего полимерного катализатора. Катализ: от науки к промышленности: сборник трудов II Всероссийской научной школы-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» / Томский государственный университет. – Томск: Изд-во «Иван Федоров», 2012. С. 172-174.

10. Макеева О.Ю., Филатова А.Е., Манаенков. Исследование процесса конверсии целлюлозы в присутствии Ru-содержащих катализаторов на основе свёрнутого полистирола. Менделеев-2013. Физическая химия. VII всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с

международным участием по химии и нанотехнологиям. Тезисы докладов. – СПб. : Издательство Соло, 2013. С. 185 – 187.

11. Филатова А.Е., Макеева О.Ю., Манаенков О.В., Сидоров А.И., Сульман Э.М. Физико-химические исследования Ru-содержащих катализаторов, используемых в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы. Менделеев-2013. Физическая химия. VII всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и нанотехнологиям. Тезисы докладов. – СПб. : Издательство Соло, 2013. С. 246 – 248.

12. Макеева О.Ю., Манаенков О.В. Экологичный способ переработки целлюлозы в многоатомные спирты. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013» / Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, К.К. Андреев, М.В. Чистякова. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2013. (Файл 59588_b270.pdf).

13. Филатова А.Е., Макеева О.Ю., Манаенков О.В., Сидоров А.И., Матвеева В.Г. Катализаторы на основе сверхсшитого полистирола для процесса гидролитического гидрирования целлюлозы. Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013» / Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, К.К. Андреев, М.В. Чистякова. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2013. (Файл 57142_5808.doc).

14. Макеева О.Ю., Манаенков О.В., Филатова А.Е., Цуркан И.И., Цуркан Г.Г. Прямая конверсия целлюлозы в полиолы с использованием катализаторов на основе сверхсшитого полистирола. Сборник научных трудов магистрантов и аспирантов. Выпуск 3-й. Тверь: ТвГТУ, 2013. С. 90 – 93.

15. Manaenkov O.V., Sulman M.G., Makeeva O.Yu., Filatova A.E., Sidorov A.I., Doluda V.Yu., Matveeva V.G., Grigoryev M.E., Sulman E.M. Catalysis Of Cellulose Conversion Into Polyols. 9th European Congress of Chemical Engineering. 2nd European Congress of Applied Biotechnology (ECCE9 / ECAB2), Hague, Netherlands. April 21-25.

16. O.Yu. Makeeva, O.V. Manaenkov, A.E Filatova, M.G. Sulman, E.M. Sulman. New Type of Catalyst for Cellulose Conversion Process in Subcritical Water. 10th

Congress On Catalysis Applied To Fine Chemicals. June 16 – 19, 2013. Turku/Abo, Finland. Program. Book Of Abstracts. P. 21.

17. Manaenkov O.V., Makeeva O.Y., Filatova A.E., Sulman E.M. Investigation of cellulose conversion process in the subcritical water using heterogeneous catalysts. 23rd North American Catalysis Society Meeting. June 2-7, 2013, Louisville, Kentucky, USA. P-M-BRC-89. <https://nam.confex.com/nam/2013/webprogram/Paper8018.html>

18. Манаенков О.В., Кислица О.В., Макеева О.Ю., Филатова А.Е., Сульман М.Г., Сидоров А.И., Матвеева В.Г. Экологически чистый способ переработки целлюлозы в сырьё для химической и топливной промышленности. ЭКОЛОГИЯ И ЖИЗНЬ: сборник статей XXIV Международной научно-практической конференции. – Пенза: Приволжский Дом знаний, 2013. – С. 85 – 87.

19. Патент РФ на изобретение “Способ каталитической конверсии целлюлозы в гекситолы” № 2497800.