

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
«Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр  
Сибирского отделения Российской академии наук»



На правах рукописи

Голубков Виктор Александрович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
ГИДРОЛИЗА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ГИДРИРОВАНИЯ МОНОСАХАРИДОВ  
НА ТВЁРДЫХ КИСЛОТНЫХ И БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ  
РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

1.4.4. Физическая химия

Научный руководитель:  
кандидат химических наук  
Зайцева Юлия Николаевна

Красноярск – 2026

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1. Гидролиз углеводов .....	9
1.1.1. Взаимодействие твердый катализатор – твердый субстрат.....	11
1.1.2. Особенности гидролиза углеводов на твердых кислотных катализаторах...	20
1.1.2.1. Синергический эффект общего и специфического кислотного катализа ..	20
1.1.2.2. Исследование изменений структуры целлюлозы при гидролизе на твердых кислотных катализаторах .....	22
1.2. Гидрирование углеводов .....	23
1.3. Заключение по литературному обзору.....	28
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть .....	30
2.1. Материалы.....	30
2.2. Синтез и характеристика материалов, носителей и катализаторов .....	31
2.3. Каталитические эксперименты и анализ продуктов .....	38
2.4. Статистический анализ .....	45
ГЛАВА 3. Исследование механизма гидролиза целлюлозы на твердых кислотных катализаторах Сибунит-4 и Amberlyst-15.....	46
3.1. Характеристика катализаторов .....	46
3.2. Состав водорастворимых продуктов гидролиза целлюлозы .....	47
3.3. Исследование гидролизованной целлюлозы .....	50
3.4. Обсуждение экспериментальных результатов. Механизм гидролиза целлюлозы в водной среде на твердых катализаторах с сильными и слабыми кислотными группами.....	63
3.5. Заключение по разделу .....	66

ГЛАВА 4. Экспериментальное доказательство синергического эффекта общего и специфического кислотного катализа при гидролизе целлобиозы.....	67
4.1. Теоретические основы и предпосылки .....	67
4.2. Кинетическое исследование гидролиза целлобиозы фталевой, соляной кислотами и их смесью .....	69
4.3. Кинетическая модель процесса гидролиза целлобиозы с двойной активацией .....	70
4.4. Заключение по разделу .....	74
ГЛАВА 5. Исследование гидрирования углеводов на бифункциональных рутениевых катализаторах .....	77
5.1. Исследование влияния кислотных свойств поверхности углеродных носителей СМК-3 и Сибунит-4 на размер наночастиц рутения и их каталитическую активность в гидрировании глюкозы в сорбит .....	77
5.1.1. Кислотные свойства носителей и катализаторов.....	77
5.1.2. Текстульные характеристики и структурные свойства носителей и катализаторов.....	79
5.1.3. Исследование носителей и катализаторов методом РФЭС .....	81
5.1.4. Результаты исследования катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии.....	84
5.1.5. Исследование катализаторов температурно-программируемым восстановлением $H_2$ .....	86
5.1.6. Каталитическое гидрирование глюкозы .....	87
5.1.7. Обсуждение экспериментальных результатов. Влияние кислотных свойств поверхности углеродных носителей на размер наночастиц рутения и их каталитическую активность .....	91
5.1.9. Заключение по разделу .....	94

5.2. Исследование гидрирования ксилозы в ксилит на нанесенных рутениевых катализаторах на основе мезопористого силиката SBA-15, модифицированного оксидами циркония и ниобия.....	95
5.2.1. Синтез и состав носителей и катализаторов .....	95
5.2.2. Кислотные свойства носителей и катализаторов.....	96
5.2.3. Результаты исследования носителей и катализаторов методом электронной микроскопии .....	97
5.2.4. Текстульные и структурные характеристики носителей и катализаторов .....	99
5.2.5. Каталитическое гидрирование ксилозы.....	101
5.2.6. Структурно-химические характеристики нанесённого рутения.....	103
5.2.7. Заключение по разделу .....	109
6. ВЫВОДЫ .....	111
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	112
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	113

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность и степень разработанности темы исследования**

В современной науке и промышленности наблюдается устойчивый рост интереса к использованию вместо ископаемого углеводородного сырья возобновляемой растительной биомассы, включая отходы деревопереработки и сельского хозяйства. Целлюлоза – основной полисахарид растительной биомассы, может быть деполимеризована до мономера глюкозы. Последующая каталитическая переработка глюкозы открывает широкие возможности для получения ценных химических соединений, востребованных в производстве пищевых добавок, фармацевтических субстанций, а также компонентов топлив и синтетических материалов.

В последние годы интенсивно развиваются исследования по замене растворимых минеральных кислот в процессах гидролиза целлюлозы на более технологичные и безопасные для окружающей среды твердые кислотные катализаторы, которые легко отделяются от продуктов и могут быть использованы повторно. Учитывая значительные объемы образования целлюлозы и широкий ассортимент продуктов ее каталитической переработки, исследование физико-химических закономерностей превращений углеводов на твердых кислотных катализаторах является актуальной задачей.

Особый интерес представляют одностадийные процессы переработки биомассы, в том числе гидролиз-гидрирование растительных полисахаридов в многоатомные спирты (сорбит, ксилит) на бифункциональных катализаторах. Одними из первых примеров являются исследования академика А.А. Баландина и Н.А. Васюниной, проведенные в 50-60-ых годах. В качестве кислотного катализатора гидролиза ими использовались разбавленные серная или фосфорная кислоты, а катализатором гидрирования служил рутений на угле; выход целевых продуктов достигал 95%. Однако недостатки метода, связанные с использованием растворимых кислот, не позволили внедрить его. Преодолеть данную проблему можно через создание достаточно эффективных твёрдых кислотных катализаторов,

которые могут использоваться в качестве носителя каталитически активного металла и/или оксида.

**Цель исследования:** установление физико-химических закономерностей гидролиза целлюлозы и гидрирования моносахаридов на твёрдых кислотных и бифункциональных рутениевых катализаторах.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**.

1. Установить влияние кислотных свойств твердых катализаторов Сибунит-4 и Amberlyst-15 на механизм гидролиза и структурные изменения целлюлозы с целью развития теории каталитического действия твёрдых кислотных катализаторов в водной среде на основе представлений о двойном электрическом слое на границе раздела фаз.
2. Экспериментально подтвердить синергический эффект общего и специфического кислотного катализа в гидролизе целлобиозы.
3. Выявить закономерности влияния физико-химических характеристик углеродных носителей (СМК-3, Сибунит-4) на размер частиц нанесенного рутения и каталитические свойства в гидрировании глюкозы в сорбит.
4. Установить влияние модификации носителя SBA-15 оксидами циркония и ниобия на физико-химические характеристики нанесенных рутениевых катализаторов и каталитические свойства в гидрировании ксилозы в ксилит.

#### **Научная новизна исследования**

Установлены различия в механизмах каталитического действия твердых катализаторов с сильными и слабыми кислотными группами при гидролизе целлюлозы. Полученные данные интерпретированы с точки зрения способности твердых кислот образовывать двойной электрический слой – область с высокой концентрацией протонов (ионов гидрония) у поверхности катализатора.

Впервые экспериментально доказан синергический эффект общего и специфического кислотного катализа при гидролизе целлобиозы, реализуемый за счет протекания катализа по маршруту с двойной активацией путём образования комплекса целлобиозы с фталевой кислотой и последующей атакой гликозидной связи протоном HCl.

Установлены закономерности влияния свойств углеродного носителя на размер нанесенных наночастиц Ru и их каталитическую активность в

гидрировании глюкозы. Рост концентрации кислотных групп на поверхности изученных углеродных носителей ведет к снижению размеров наночастиц нанесенного рутения; при этом наибольшую каталитическую активность проявляют катализаторы со средним размером частиц 1,6 нм.

### **Практическая значимость работы**

Разработаны новые эффективные катализаторы: содержащие 2% Ru на окисленных углеродных носителях СМК-3 и Сибунит-4 – для гидрирования глюкозы в сорбит, а также содержащие 0,5-2% Ru на мезопористом мезоструктурированном силикате SBA-15, модифицированном оксидами циркония и ниобия, – для гидрирования ксилозы в ксилит.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Механизм гидролиза целлюлозы в водной среде на твердых катализаторах с сильными и слабыми кислотными группами, основанный на способности твёрдых кислот образовывать двойной электрический слой.
2. Синергический эффект общего и специфического кислотного катализа при гидролизе целлобиозы, катализируемом одновременно фталевой и соляной кислотами; а также кинетическая модель, объясняющая этот эффект.
3. Влияние кислотных свойств углеродных носителей СМК-3 и Сибунит-4 на размер нанесенных наночастиц рутения и активность рутениевых катализаторов в гидрировании глюкозы в сорбит.
4. Влияние модификации мезопористого носителя SBA-15 оксидами циркония и ниобия на физико-химические характеристики нанесенных рутениевых катализаторов и каталитические свойства в гидрировании ксилозы в ксилит.

### **Апробация результатов**

Работа выполнена в соответствии с планами НИР ИХХТ СО РАН, включая проект государственного задания ФИЦ КНЦ СО РАН, гранты Российского научного фонда (121041500221-7, 121120100227-5).

**Личный вклад автора** заключается в систематизации литературных данных по теме диссертации, обработке и анализе экспериментальных результатов, подготовке публикаций, представлении результатов на конференциях. Синтез носителей и катализаторов, исследование их физико-химических характеристик,

проведение каталитических испытаний и анализ продуктов реакции методом ВЭЖХ получены лично автором или при его непосредственном участии.

### **Публикации**

Результаты работы опубликованы в 5 статьях в рецензируемых российских, в том числе переводных, и зарубежных журналах. Доложены на 16 конференциях различного уровня.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 140 страницах, содержит 37 рисунков, 13 таблиц. Список цитируемой литературы включает 270 источников.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Гидролиз углеводов

Растительное сырье, представленное в основном лигноцеллюлозной биомассой, — это распространенное возобновляемое углерод-нейтральное сырье, перспективное для построения устойчивой экономики, основанной на биорифайнинге [1-3]. Отходы деревообрабатывающего и сельскохозяйственного производства, а также высокопродуктивные травянистые растения (мискантус, просо, лен и др.) являются наиболее перспективными видами такого сырья. [4].

Углеводная составляющая растительного сырья состоит из целлюлозы и гемицеллюлоз. Целлюлоза — полимер линейного строения, состоящий из мономеров ангидроглюкозы, соединенных  $\beta$ -1,4 гликозидной связью. Цепи полимеров создают прочную кристаллическую структуру из-за сильных внутри- и межмолекулярных водородных связей [5]. Общий объем биомассы, производимый растениями оценивается в ~ 150 млрд тонн сухого вещества в год (из которых 40-50% может составлять целлюлоза) [6]. Это делает ее самым распространенным возобновляемым ресурсом на основе углерода, применение которого в химии не конкурирует с пищевыми потребностями человечества, в отличие от многих гемицеллюлоз. Гидролиз целлюлозы позволяет получать целлоолигосахариды и глюкозу, которая может быть преобразована во множество химических веществ, востребованных в производстве пищевых добавок, медикаментов, синтетических материалов, например, многоатомные спирты, 5-гидроксиметилфурфурол, левулиновую, молочную, муравьиную, уксусную кислоты, в возобновляемое биотопливо, биоэтанол, биобутанол и углеводороды [7-10].

Гемицеллюлозы являются собирательной группой растительных гомо- и гетерополисахаридов, их состав и структура зависят от происхождения (лиственные, хвойные деревья, травянистые растения) [11, 12]. Гемицеллюлозы могут применяться для получения биотоплива [13-16], упаковочных материалов [17-20], сорбентов [21-24] и биокompозитов [25]. Принципиальных отличий в

концепции каталитической переработки в мономерные продукты между целлюлозой и гемицеллюлозами нет, однако целлюлоза и ксиланы, нерастворимые в воде, могут иметь ряд особенностей во взаимодействии с твердыми кислотными катализаторами, которые будут обсуждаться далее.

Из-за того, что целлюлоза нерастворима в большинстве растворителей и более устойчива к химическим воздействиям, чем другие полисахариды, ее переработка значительно затруднена. По этой причине эффективный гидролиз без катализаторов невозможен [26, 27]. Поэтому замена растворимых кислотных катализаторов гетерогенными – твердыми нерастворимыми веществами с кислотными функциональными группами на поверхности представляет значительный интерес [28-30]. Стоит отметить, что гетерогенные катализаторы с кислотными функциональными группами на поверхности целесообразно называть твердыми кислотными катализаторами, потому что растворенная кислота или фермент по отношению к целлюлозе также будут гетерогенными катализаторами.

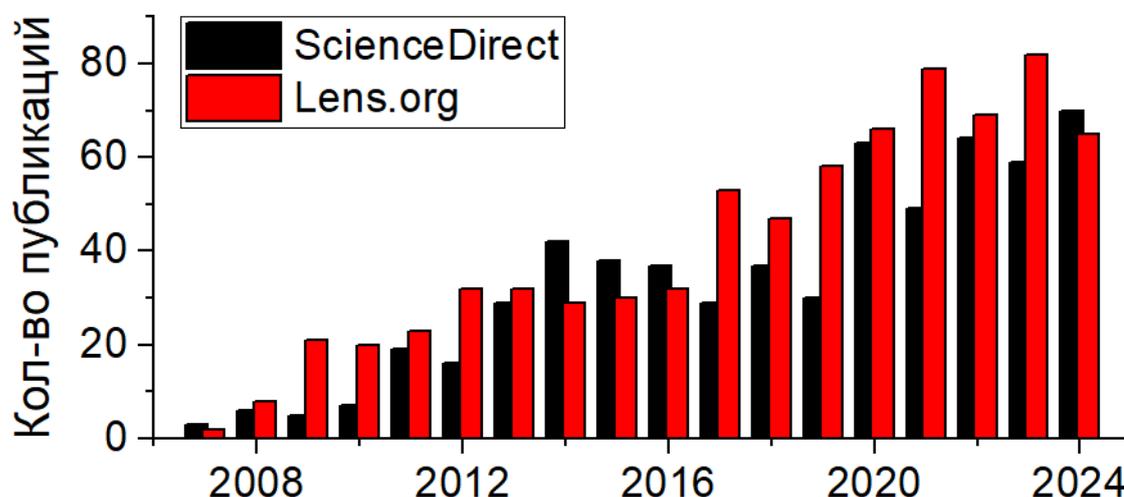


Рисунок 1 – Количество ежегодно публикуемых статей по тематике. Данные получены из ScienceDirect и Lens.org по поиску с ключевыми словами «solid acid cellulose hydrolysis»

В 2008 году продемонстрирована возможность гидролиза целлюлозы твердыми катализаторами, такими как сульфированными и окисленными углями,

ионообменными смолами, цеолитами, кислотными оксидами [31, 32]. С тех пор интерес к данным процессам растет: количество опубликованных статей, в которых упоминаются ключевые слова «solid acid» (твердая кислота) и «cellulose hydrolysis» (гидролиз целлюлозы), резко возросло с десятка публикаций в 2008 г. до более чем 600 в 2024 г. (Рисунок 1). Аналогичные данные в системе Web of Science [33].

### **1.1.1. Взаимодействие твердый катализатор – твердый субстрат**

Несмотря на активные исследования гидролиза целлюлозы с использованием твердых кислотных катализаторов в течение последних 15 лет, недостает понимания механизмов взаимодействия между твердой целлюлозой и твердым катализатором.

Гидролиз целлюлозы в чистой воде на твердых кислотных катализаторах фактически означает, что и субстрат, и твердый кислотный катализатор участвуют в реакции в виде твердых частиц, однако это оставляет открытым вопрос о том, как катализатор и субстрат могут оставаться достаточно близко друг к другу в масштабах времени, достаточного для протекания реакции. Можно предложить 4 типа взаимодействия:

1. Хемосорбция, водородные связи;
2. Механическое взаимодействие через неровности поверхности;
3. Вандерваальсовы взаимодействия;
4. Силы электростатического притяжения и отталкивания заряженных поверхностей.

#### *1.1.1.1. Хемосорбция и водородные связи*

Попытки объяснения механизмов взаимодействия твердого субстрата (целлюлозы) и твердых кислотных катализаторов на молекулярном уровне сталкиваются с рядом проблем. Молекулярные катализаторы, такие как растворенные кислоты, ионные жидкости и гидролитические ферменты целлюлазы, имеют размеры не более нескольких нанометров [34], в то время как характерные размеры большинства твердых кислотных катализаторов, используемых для гидролиза целлюлозы, превышают 1 мкм. Они имеют сложную

морфологию поверхности и большое разнообразие функциональных групп. Поэтому применение одних и тех же объяснений взаимодействия катализатора и субстрата на молекулярном уровне недостаточно [35].

Нельзя также игнорировать фундаментальный факт: для образования химических и водородных связей поверхности катализатора и целлюлозы должны соприкасаться и удерживаться в диапазоне молекулярных расстояний 0,15-0,35 нм [36-38]. Эти значения значительно меньше реального размера шероховатости поверхности целлюлозы, которые составляют от 10 до 10000 нм [38], и катализатора. Таким образом, текстура материалов резко ограничивает молекулярный контакт между их поверхностями.

В последние годы активно разрабатываются твердые кислотные катализаторы, обладающие улучшенной способностью связываться с углеводами. По аналогии со структурой целлюлаз, имеющих гидролитический домен (карбоксильные или гидроксильные фенольные группы) и связывающий домен [39, 40], предлагается в катализатор ввести специальные центры связывания. Считается, что связывание фермента с целлюлозой происходит за счет ионного притяжения, гидрофобных взаимодействий и образования водородных связей [41]. Кроме того, образование водородных связей между гидроксильными группами целлюлозы и электроотрицательными группами на катализаторе способствует разрушению внутри- и межмолекулярных водородных связей целлюлозы и, таким образом, усиливает разрушение структуры целлюлозы [42]. Один из первых и наиболее ярких примеров – катализатор Пана [43] – сульфированный хлорметилполистирол, содержащий связывающие центры целлюлозы (-Cl) и каталитические центры (-SO<sub>3</sub>H). Также известны подобные катализаторы, полученные пиролизом полимерных материалов, и содержащие группы -Cl и -OH для усиленной адсорбции субстрата и группы SO<sub>3</sub>H для гидролиза [44].

Необходимо отметить продолжающуюся дискуссию о роли группы -Cl в качестве участков связывания целлюлозы. Гидролиз целлюлозы происходит в жестких гидротермальных условиях, что приводит к гидролизу связей C-Cl с образованием гомогенной кислоты HCl и поверхностных гидроксильных (-OH)

групп. Это означает, что высокая активность этих катализаторов не обусловлена способностью групп -Cl действовать как акцепторы водородных связей с поверхностью целлюлозы [45]. Катализаторы, содержащие -ОН-группы в качестве целлюлозосвязывающих элементов, демонстрируют высокую эффективность, они также действуют как каталитические центры гидролиза гликозидных связей [46-48].

Однако, как говорилось выше, взаимодействие частиц с характерными размерами больше 1 мкм, должно крайне мало зависеть от образования водородных связей. Но образование водородных связей (ОН-Н) и СН-π взаимодействия являются основной движущей силой адсорбции целлобиозы, целлотриозы и длинноцепочечных β-1,4-глюканов [31, 49-51]. Кроме того, водородные связи, которые образуются между ОН-группами твердого кислотного катализатора и кислородом в β-1,4-гликозидной связи, способствуют гидролизу [52, 53]. Это необходимо учитывать при разработке каталитических процессов и катализаторов, так как олигосахариды являются обязательным промежуточным продуктом при гидролизе целлюлозы.

#### *1.1.1.2. Механическая сцепка и стерическое отталкивание*

Упомянутые выше текстура и шероховатости поверхности целлюлозы и, что ожидается реже, катализатора должны участвовать или влиять на взаимодействие двух твердых частиц. Такими неровностями могут служить микроструктуры целлюлозы – фибриллы, аморфные части, отдельные цепи глюкана [54]. Хочется надеяться, что выступающие микроструктуры целлюлозы будут работать в качестве «крючков» и «якорей», улучшая сцепление частиц. Но, вероятно, это не так. Во-первых, стабильность таких фрагментов невелика, в процессе гидролиза первыми удаляются именно они. Это известно как для гидролиза на твердых катализаторах [55, 56], так и для гидролиза газообразным HCl [57-60], разбавленными окислителями и кислотами [61-63] и даже в чистой воде [64].

Во-вторых, необходимо учитывать, что выступающие микроструктуры на поверхности целлюлозы не являются жесткими, а под действием воды становятся пространственно размытым подвижным гелем. Это подразумевает не просто

"шершавость", а скорее наличие мобильных поверхностных групп - то есть динамическую шершавость, а не статическую. Поверхностные цепи целлюлозы приобретают конфигурационную энтропию. При приближении к другой поверхности, например, катализатора, разрешенные конформации полимеров уменьшаются, и тенденция к увеличению ее конфигурационной энтропии обеспечивает сопротивление дальнейшему сжатию. Для перекрывающихся полимерных молекул это известно как стерическое или энтропийное отталкивание [35]. Сила отталкивания возникает, когда достигается расстояние между поверхностями, равное характерным размерам (радиусу вращения) выступающих поверхностных групп [65]. Этот механизм хорошо известен и активно используется для стабилизации коллоидов, в том числе наноцеллюлозы [65, 66]. Так, даже известное поверхностно активное вещество (ПАВ) цетилтриметиламмония бромид (СТАВ), имеющий длину всего 1,5-2 нм [67, 68], обеспечивает эффективную стабилизацию путем создания стерического барьера [69]. Волокна целлюлозы имеют даже больший размер и могут значительно препятствовать сближению с катализатором.

Тем не менее, такие выступающие части целлюлозы (фибриллы, отдельные цепи глюкозы) обладают низкой стабильностью и в процессе гидролиза будут легко удаляться. Можно предположить, что будет преобладать достаточно гладкая, высококристаллическая целлюлоза, остающаяся после удаления более податливой аморфной части. Но все-таки, изменения целлюлозы, ее поверхности в процессе гидролиза на твердых кислотах остаются неизученными, и остается только принимать более простую и благоприятную версию, в которой твердая целлюлоза рассматривается как относительно гладкое и жесткое тело. Тогда эффект стерического отталкивания можно считать незначительным; кроме того, их энергия может быть подавлена энергией взаимодействия заряженных поверхностей [70, 71]. Однако дополнительное стерическое отталкивание может возникнуть из-за адсорбции на катализаторе водорастворимых олигомеров.

Кроме того, на эффективность катализатора влияют его размер и морфология. Различные формы оксида графена проявляют разную активность при

гидролизе целлюлозы: мельчайшие частицы (квантовые точки) обладают наибольшей активностью [72, 73]. При переходе от размера частиц углеродного катализатора от 10 мкм к 250 нм также наблюдается увеличение активности [74]. В случае катализаторов с размерами частиц 2-10 мкм их эффективность возрастает при более шероховатых поверхностях [75]. Данные факты можно интерпретировать как влияние текстуры материалов и взаимодействия на границах твердых тел, но в настоящее время этот вопрос не решен.

### *1.1.1.3. Вандерваальсовы взаимодействия*

Еще одним типом взаимодействия, которое присутствует в системе целлюлоза-вода-катализатор, являются вандерваальсовы взаимодействия.

Максимум адгезии окисленной сажи [76] и полистирола [77] на целлофане совпадает с точкой нулевого заряда частиц. Сажу и полистирол можно рассматривать как модель твердых кислотных катализаторов. Предполагая, что поверхность целлофана не имеет собственного заряда, и адсорбция фонового электролита невелика, можно считать их суммарные заряды равными нулю при рН точки нулевого заряда. Тогда электростатические силы отталкивания отсутствуют и максимальная сила сцепления обеспечивается дисперсионными силами [76]. Однако согласно теории Лифшица-Ван-дер-Ваальса, описывающей взаимодействия сферы и плоскости, прямого контакта частиц сажи и плоскости целлофана нет, и они взаимодействуют через тонкий слой гидратных оболочек толщиной порядка 1-2 нм.

Следует отметить результат, представленный в Supporting Information статьи Saganuma et al. [31]. Частицы твердых кислот (Н-морденит, измельченные Nafion NR50 и Amberlyst-15, SO<sub>3</sub>H-содержащий углерод) сорбировали на листе целлюлозы из водной суспензии. Частицы Н-морденита, Nafion NR50 и Amberlyst-15 не сорбировались, не обнаружены ни оптическим, ни сканирующим электронным микроскопом. Большую адгезию показали только частицы сульфированного углеродного материала, хотя все материалы обладают большой кислотностью и сходными размерами частиц.

Таким образом, природа материала катализатора значительно влияет на силу адгезии с частицами целлюлозы. При дизайне катализаторов гидролиза целлюлозы необходимо учитывать особенности межчастичного взаимодействия в системе целлюлоза–вода–катализатор.

#### *1.1.1.4. Электростатическое взаимодействие частиц*

Когда твердые частицы диспергированы в жидкости, особенно в сильно полярных, как вода, из-за диссоциации или адсорбции ионов на границе раздела фаз образуется двойной электрический слой (ДЭС) [78]. Образование ДЭС вблизи твердых кислот в воде – хорошо известное явление: это причина электростатического исключения Доннана, отвечающего за работу ионообменных мембран [79, 80].

Практически единственное свойство ДЭС, определяемое экспериментально, это потенциал плоскости скольжения, называемый электрокинетическим или  $\zeta$ (дзета)-потенциалом. Область скольжения – воображаемая линия вблизи поверхности раздела фаз, разделяющая диффузный слой ДЭС на свободную часть и привязанную к твердой частице гидратную оболочку. Это разделение явно проявляется при электрофорезе коллоидных частиц (Рисунок 2).  $\zeta$ -потенциал измеряется с помощью электрофоретических методов, основанных на определении скорости движения частиц в электрическом поле. Величина и знак  $\zeta$ -потенциала указывают на величину и знак электрического заряда на поверхности частицы: знак сохраняется, а потенциал и заряд падают от поверхности к плоскости скольжения. Заряд частицы влияет на её агрегацию, седиментацию и, что рассматривается в данной работе, каталитические свойства. Твёрдые кислоты по своему определению диссоциируют в воде, имеют отрицательный заряд на поверхности и положительно заряженное облако протонов возле частицы.

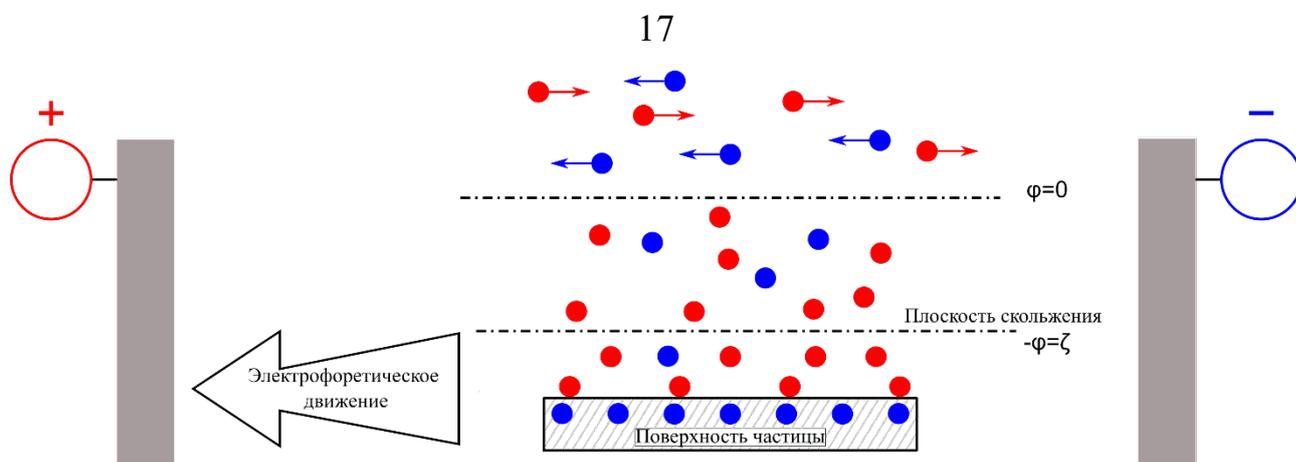


Рисунок 2 – Схематическое изображение двойного электрического слоя твердых кислот и природы плоскости скольжения и электрокинетического потенциала

Гидролиз твердой целлюлозы на твердых кислотных катализаторах, как правило, проводят в чистой воде или в водно-органических смесях, то есть при нейтральном рН и без фоновых электролитов. Так заряд на твердой кислоте, образующийся из-за ее диссоциации в водной среде, обязательно будет присутствовать и может влиять на взаимодействие твердых частиц. Известны примеры, когда диссоциированы все поверхностные группы, а значит все протоны твердого кислотного катализатора должны находиться в диффузном слое. Например, в гидратированных мембранах Nafion наблюдается полная диссоциация сульфогрупп [81, 82]. То есть, в случае сильнокислотных катализаторов эти эффекты будут иметь выраженный характер.

Жанг и др. рассмотрели взаимодействие твердой целлюлозы и твердых катализаторов на коллоидном уровне с точки зрения теории агрегативной устойчивости лиофобных дисперсных систем (теория Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека – ДЛФО) [33]. В работе авторы делают вывод о наличии значительных сил электростатического отталкивания, возникающего из двойного электрического слоя диссоциативной природы. Модели, представленные в статье адекватны и общеприняты, однако в исходных данных, а именно в принятом значении электрокинетического потенциала целлюлозы, содержится значительная ошибка [33]: значение  $\zeta$ -потенциала целлюлозы составило  $-27$  мВ, что заслуживает отдельного обсуждения в рамках данного обзора.

Хотя значение электрокинетического потенциала зависит от многих свойств системы,  $-30$  мВ, как правило, принадлежит целлюлозе, модифицированной кислотными функциями: сульфатные полуэфирные группы ( $-30$  мВ) [66], нанесенные гетерополикислоты ( $-29,6$  мВ) [83]; группы янтарной ( $-41$  мВ) и малеиновой кислот ( $-32$  мВ) [84]. Нано- и микрокристаллическая целлюлоза, получаемая обработкой серной кислотой, подвергается частичному сульфатированию и обладает собственным значительным поверхностным зарядом из-за диссоциации привитых кислых групп [85]. Именно это наблюдается в исследовании, которое Жанг и др. взяли за основу: нанокристаллическая целлюлоза с сильным поверхностным зарядом и характерным для сульфатных групп сигналом в ИК-спектре [86].

Значения  $\zeta$ -потенциала чистой наноцеллюлозы, которую, как правило, получают с помощью гидролиза HCl, варьируются в пределах  $-2$  мВ [87],  $-10$  мВ [69]. Глюкоза и ее изомеры являются ОН-кислотами с  $pK_a$  в диапазоне  $11,8-12,2$  [88], это может объяснять наличие небольшого отрицательного заряда целлюлозы. При этом диссоциация гидроксильных групп целлюлозы почти не происходит, на это указывает характер взаимодействия между катионными ПАВ и целлюлозными материалами, который сильно зависит от наличия отрицательных зарядов в виде сульфатных, карбоксильных или фенольных поверхностных групп. Так равновесная адсорбция катионных ПАВ с неионогенной целлюлозой сходна по характеру с анионными ПАВ [89, 90]. Из этого мы делаем вывод, что чистая целлюлоза не имеет собственного отрицательного заряда. С другой стороны, наличие отрицательного электрокинетического потенциала может быть связано с адсорбцией ионов [89, 91], поскольку при измерениях  $\zeta$ -потенциала обычно используются фоновые электролиты.

Таким образом, диссоциацией гидроксильных групп на поверхности целлюлозы из-за их малой кислотной силы в области  $pH < 12$  можно пренебречь. Тогда нельзя ожидать наличие значительных сил электростатического отталкивания в чистой воде между твердым кислотным катализатором,

заряженным отрицательно из-за диссоциации поверхностных кислотных групп, и целлюлозой, не имеющей заряда.

Тарабанько Н. и соавторы [92] исследовали роль электростатических взаимодействий целлюлозы и твердого кислотного катализатора. Твердые кислотные катализаторы в чистой воде диссоциируют с образованием двойного электрического слоя протонов, и наличие диффузного облака протонов вокруг частицы катализатора распространяет каталитическое действие кислоты за пределы поверхности катализатора. Согласно проведенным расчетам, для сильнокислотных катализаторов ( $pK_a -1,34$ ) концентрация протонов на расстоянии от поверхности в несколько нанометров достигает 0,1-1 М. Слабокислотные катализаторы ( $pK_a 3$ ), такие как окисленные угли, в таком диапазоне расстояний имеют концентрацию протонов на 1-2 порядка меньше. То есть, во всех случаях каталитический гидролиз может протекать без прямого контакта частиц путем взаимодействия с протонами, находящимися в диффузном слое.

Кроме того, целлюлоза может быть протонирована в пределах диффузного слоя протонов и приобретет положительный заряд, а электростатическое притяжение между двумя твердыми веществами обеспечит их сцепление друг с другом. Авторы [92] отмечают важную деталь: электростатическое притяжение между частицами проявляется даже на расстоянии в десятки нанометров, в отличие от адсорбции, которая требует прямого контакта и расстояний около и даже меньше 1 нм. Это означает, что электростатическое притяжение может быть фактором, способствующим адсорбции, удерживая частицы близко друг к другу до тех пор, пока в конечном итоге не произойдет адсорбция. Более того, адсорбция даже не требуется для гидролиза, поскольку электростатическое притяжение надежно удерживает целлюлозу в диффузном слое твердой кислоты – облаке протонов [92].

Хотя модель взаимодействия целлюлозы и твердых кислотных катализаторов, опосредованного двойным электрическим слоем, построена на базовых принципах и хорошо известных явлениях, ранее роль двойного электрического слоя в кислотном катализе не изучалась. Адекватное объяснение хотя бы на качественном уровне широкого ряда экспериментальных данных из

литературы по гидролизу целлюлозы указывает на жизнеспособность данной гипотезы.

### **1.1.2. Особенности гидролиза углеводов на твердых кислотных катализаторах**

Теория участия двойного электрического слоя твердых кислот в каталитическом процессе позволяет взглянуть по-новому на гидролиз углеводов, предложить новые идеи для развития области.

#### **1.1.2.1. Синергический эффект общего и специфического кислотного катализа**

Одна из ярких идей, известных в области гидролиза углеводов, это высокая активность вицинальных кислотных групп (т.е. расположенные на соседних атомах углерода). Такие молекулярные структуры могут присутствовать в окисленных углеродных катализаторах

Перспективным типом катализаторов гидролиза углеводов, в частности целлюлозы, являются окисленные углеродные материалы, содержащие карбоксильные и фенольные функциональные группы [93]. Особенно привлекательны такие материалы из-за их низкой стоимости, стабильности и простого отделения от реакционной среды [94]. Однако окисленные углеродные материалы обладают ограниченной каталитической активностью [95]. Таким образом, поиск путей ее улучшения является актуальной задачей, требующей глубокого изучения. Необходимо отметить – существуют очень благоприятные маршруты общего кислотного катализа в гидролизе углеводов – некоторые органические кислоты по своей каталитической активности близки и даже превосходят сильные минеральные кислоты: малеиновая кислота в гидролизе целлобиозы не уступает серной кислоте [96], хотя это характерно не для всех условий гидролиза [97].

В качестве модельных соединений окисленных углеродных катализаторов могут выступать бензойная кислота и ее различные замещенные производные.

Каталитическая активность этих веществ в отношении гидролиза целлобиозы зависит не столько от кислотной силы, сколько от их молекулярной структуры: наибольшую активность проявляют салициловая и фталевая кислоты, имеющие вицинальные кислотные группы [98]. На уровне DFT расчетов показано, что это связано с прочной ассоциацией дисахарида с вицинальными кислотными группами за счет водородных связей; по-видимому, это приводит к повышенному напряжению гликозидной связи, что облегчает ее разрыв. Также на основе расчетов предполагается, что такое напряжение гликозидной связи за счет ассоциации с вицинальными кислотными группами может существенно упростить атаку ионом гидрония ( $H_{2n+1}O_n^+$ ), поступившим извне [99]. По сути, это обозначает синергическое действие общего и специфического кислотного катализа, и подобные эффекты не описаны в литературе ранее. Представленные эксперименты сводятся к сравнению расчетной и фактической наблюдаемой энергий активации ( $E_a$ ) [99], но при возможных нескольких параллельных маршрутах с разными константами скоростей и  $E_a$  [98] такой подход не может быть надежным.

Подобный синергический эффект, по-видимому, закономерен не только для представленных расчетов. Так, известен пример, где катализаторами выступали окисленный уголь с карбоксильными и фенольными группами и слабый водный раствор HCl, которые применялись отдельно и совместно. Совместно катализируемый процесс оказался эффективнее, особенно в случае совместного перемалывания целлюлозы и катализатора [100]. Данное явление можно объяснить рассмотренным эффектом синергии между специфическим (протон соляной кислоты) и общим (органические кислотные группы угля) кислотным катализом. Интересным путем развития дальнейших исследований является детальное изучение синергического эффекта на полифункциональных гетерогенных катализаторах. Их примером могут служить сульфированные угли, имеющие карбоксильные и фенольные группы, гипотетически адсорбирующие углеводы и создающие напряжение гликозидных связей; и сильнокислые сульфогруппы, которые, диссоциируя в воде, образуют двойной электрический слой протонов [92], атакующих гликозидные связи адсорбированных углеводов.

Таким образом, необходимо экспериментальное исследование и подтверждение синергического эффекта общего и специфического кислотного катализа в гидролизе углеводов.

### **1.1.2.2. Исследование изменений структуры целлюлозы при гидролизе на твердых кислотных катализаторах**

В настоящее время изучены многочисленные аспекты взаимодействия между твердым катализатором и углеводами. Рассмотрены особенности адсорбции углеводов на твердых катализаторах [95], отмечена важность количества и плотности кислых групп на внешней поверхности углеродных катализаторов [101], кремнезема и глинозема [102], различия в устойчивости к гидролизу аморфной и кристаллической целлюлозы [9], влияние механоактивации, в том числе, помол совместно с катализатором [103, 104]. Однако почти отсутствуют исследования о массопереносе в процессе гидролиза целлюлозы и недостаточно информации о механизме взаимодействия целлюлозы и твердых кислотных катализаторов.

Известно, что твердыми кислотами аморфная часть целлюлозы гидролизуется легче, чем кристаллическая [55, 56]. Это установлено для гидролиза газообразным HCl [57-60], разбавленными окислителями и кислотами [61-63]. И, хотя гидролиз целлюлозы на твердых кислотных катализаторах рассматривается как перспективная замена традиционных технологий, исследования, в которых физико-химическими методами (РФА, ИК- и ЯМР-спектроскопией) изучается изменение структуры целлюлозы при гидролизе на твердых кислотных катализаторах, практически отсутствуют в литературе.

Тонг и др. в работе [105] изучали изменения структуры микрокристаллической целлюлозы методами РФА, ИК-спектроскопии и СЭМ при гидролизе с монтмориллонитом, активированным фосфорной кислотой, при варьировании температуры реакции при постоянном времени процесса. Установлена прямая зависимость разрушения кристаллической структуры с повышением температуры от 20 до 200 °С. К сожалению, в работе отсутствуют

данные о динамике изменений целлюлозы во времени и оценки влияния свойств катализатора.

Также малоизученным остается механизм гидролиза твердой целлюлозы под воздействием твердых кислотных катализаторов. Для изучения этого вопроса в рамках данной работы планируется выяснить, каким физико-химическим изменениям подвергается поверхность целлюлозы при контакте с твердыми кислотами в условиях гидролиза.

Классические описания механизма действия гетерогенных катализаторов включают стадии адсорбции и реакции на поверхности. Хотя в разделе выше мы и указываем на возможность протекания каталитической реакции гидролиза в пределах диффузного слоя протонов твердой кислоты без прямого контакта с поверхностью, не стоит пренебрегать ролью адсорбции продуктов гидролиза (олиго- и моносахариды, фураны и т.д.). Таким образом, сформирован ряд необходимых исследований, направленных на более глубокое изучение каталитических превращений углеводов на твердых кислотных катализаторах, в том числе с развитием теории каталитической роли двойного электрического слоя твердых кислот в водной среде на поверхности раздела фаз.

## **1.2. Гидрирование углеводов**

Одними из наиболее важных химических продуктов переработки растительных полисахаридов являются многоатомные спирты: сорбит, ксилит, маннит, лактит, изомальтит, эритрит и др. Их производство начато еще в 1920-ых годах из-за ряда важных свойств [106]. Они используются в качестве заменителей сахара в специальных продуктах питания для больных диабетом, заменителя глюкозы в растворах для внутривенного питания, как подсластители, в основном в некариогенные (не способных приводить к кариесу) и в средствах гигиены полости рта [107-111].

Наиболее распространенные гомополисахариды лигноцеллюлозной биомассы – целлюлоза и ксилан, являются сырьем для получения наиболее важных

для промышленности многоатомных спиртов – сорбита и ксилита. Ксилит не вызывает развитие кариеса, это самый сладкий полиол [112]. В отличие от фруктозы и сорбита для ксилита не замечена метаболическая непереносимость, а его метаболизм в организме человека в значительной степени независим от инсулина [113]. Благодаря этим свойствам он находит применение в производстве фармацевтических препаратов, средств личной гигиены и продуктов питания, в том числе для больных диабетом, которых в мире более 400 млн человек. Сорбит - это сахарный спирт, широко используемый в производстве продуктов питания, средств личной гигиены и фармацевтических препаратов, в том числе в качестве сырья для синтеза витамина С [114-117].

Промышленным методом получения сахарных спиртов является каталитическое гидрирование соответствующих углеводов (глюкозы и ксилозы) в водной фазе в присутствии катализатора никеля Ренея в диапазоне температур 80-140°C и давлении  $H_2$  до 5 МПа [118]. Хорошее соотношение активности и стоимости оправдывает выбор таких катализаторов. Один из недостатков никеля Ренея – это пирофорность [119]. В присутствии водорода и легковоспламеняющихся органических растворителей его использование требует соблюдения строгих мер безопасности. Кроме того, никель Ренея легко дезактивируется из-за отложения кокса на поверхности или спекается в жестких условиях реакции [120]. Не говоря уже о наиболее существенной проблеме - выщелачивании никеля в процессе гидрирования глюкозы до сорбита. Это приводит к необходимости очистки продукта, что делает процесс экономически менее привлекательным [115, 118]. Существуют альтернативы, которые могут исключить вышеупомянутые недостатки.

В ряде исследований показана отличная устойчивость к выщелачиванию рутения, нанесенного на углеродные носители [114, 115]. Активность таких катализаторов значительно превышает показатели никеля Ренея [115]. Применение более стабильного катализатора, не загрязняющего продукт, даже при его более высокой стоимости, может положительно сказаться на экономических и экологических характеристиках процесса.

Наблюдаемый порядок активности при гидрировании глюкозы на катализаторах из переходных и благородных металлов следующий: Ru>Ni>Rh>Pd [117, 121], хотя упоминается и другой: Ru>Pt>Pd>Ni [122]. Есть еще один важный факт: рутений удивительно активен в реакциях гидрирования карбонильных соединений в водной среде по сравнению с другими благородными металлами [123], а также и в других реакциях [124]. Таким образом, актуальны исследования применения рутения в качестве катализатора гидрирования углеводов.

На свойства катализатора влияют не только используемый металл, но и его электронное состояние, морфология наночастиц. Характеристики носителя (наличие функциональных групп, текстурные характеристики) существенно влияют на активность катализатора. Другими факторами являются метод нанесения металла [115, 125], его прекурсор [117]. Примерами носителей катализаторов гидрирования углеводов являются активированные угли [126, 127], углеродные нанотрубки [128, 129], кремнезем [130, 131], полимеры [132-135], цеолиты [136, 137], глинозем [138], диоксид титана [139], в том числе модифицированный никелем [116].

Гидрирование углеводов отдельно и в рамках каскадных процессов популярная научная тематика, и в многочисленных исследованиях реализовано использование катализаторов Ru/C. Одним из первых примеров разработки перспективных одностадийных процессов гидролиза-гидрирования растительных полисахаридов с получением востребованных полиолов – сорбит, ксилит, дульцит и др. является разработка ак. Баландина А.А. и Васюниной Н.А. конца 50-ых годов. В качестве кислотного катализатора для гидролиза использовались разбавленные серная и фосфорная кислоты, рутений на угле – в качестве катализатора гидрирования [140-142], выход продуктов до 95%. Недостатки метода, связанные с использованием растворимых кислот, не позволили внедрить его.

Инь и соавторы сообщили об одностадийной конверсии левоглюкозана, целлобиозы и сахарозы в воде в присутствии катализатора 2%Ru/СМК-3. Гидрирование глюкозы как заключительная стадия реакции, протекало при 180 °С в течение 5 часов с количественным выходом сахарных спиртов, что доказывает

высокую эффективность 2%Ru/СМК-3 [143]. В работе [144] Чжоу и др. разработали графеноподобные катализаторы Ru (~2 % Ru), инкапсулированные в углерод, которые продемонстрировали превосходную активность в гидрогенизации глюкозы с выходом сорбита до 96,8 % при 140 °С и 3 МПа H<sub>2</sub> в течение 120 мин. Рутений (2,5 мас.%), нанесенный на полимер, инкапсулированный на активированном угле, также позволил достичь высокой конверсии глюкозы и выхода сорбита до 92 % (130 °С, 4 МПа H<sub>2</sub>, 3 ч) [145]. Таким образом, гидрогенизация глюкозы на нанесенных Ru-катализаторах в основном проводится в диапазоне температур 130-180 °С в течение 2-5 часов для достижения высокой конверсии [122]. Такая температура может показаться чрезмерной, поскольку встречаются сообщения о применении Ru/C при температурах до 90 °С. Коммерческий 6% Ru/C проявлял хорошую активность, однако был превзойден Ru-катализаторами на основе молекулярных сит, таких как MCF, MCM-41 и SBA-15, которые работают даже при более низких температурах, вплоть до 60-70 °С [146, 147]. В исследовании Кобаяши и др. обнаружено, что рутениевые катализаторы на основе мезопористого мезоструктурированного углерода СМК-3 превосходят катализаторы на других углеродных носителях и на основе оксидов (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>). Однако, катализаторы Pt/СМК-3 и Pd/СМК-3 оказались совершенно неэффективными [148].

В производстве сахарных спиртов рациональный дизайн катализаторов представляется сложной задачей. Использование углеродных материалов в качестве носителей имеет ряд преимуществ: гидротермальная и химическая стабильность, широкий спектр текстурных характеристик и, как правило, низкая цена. Кроме того, на поверхности углеродных материалов могут быть созданы функциональные группы различной природы, что позволяет настраивать химические свойства носителя и, соответственно, катализатора [149-151]. Кроме того, модификация носителя кислотными группами делает возможным его использование в одностадийном гидролизе-гидрировании полисахаридов.

Известно множество методов модификации углеродных носителей, из которых практический интерес представляет окисление влажным воздухом при

повышенных температурах благодаря своей простоте и отсутствию опасных реагентов [149, 152, 153]. Такая обработка углерода также обеспечивает наилучшее сохранение исходной морфологии материала. Окислительная обработка влажным воздухом приводит к образованию как кислотных, так и основных групп на поверхности, однако концентрация последних незначительна [150, 154], что также подтверждено в исследовании углеродного материала Сибунит-4 [152], который использовался в данной работе.

Учитывая вышеизложенное, можно предположить, что модификация поверхности носителя дает возможность целенаправленно влиять на распределение частиц по размеру. Размер металлических наночастиц в значительной степени определяет их каталитические свойства, поэтому для достижения оптимальной эффективности требуется тщательное управление свойствами носителя и катализатора [155]. Определение влияния кислотных свойств углеродных носителей на активность нанесенных рутениевых катализаторов в гидрировании углеводов является актуальной задачей.

Мезопористый мезоструктурированный углеродный материал СМК-3 активно используется в качестве носителя и катализатора в процессах переработки растительных углеводов, как видно из литературного обзора выше. Материал СМК-3 синтезируется путем карбонизации углеводов, обычно сахарозы, на жестком темплате – силикатном мезоструктурированном мезопористом материале SBA-15. Продуктивным может оказаться использование в качестве носителя SBA-15 вместо СМК-3, что позволит сократить сложный синтез катализаторов и благоприятно повлияет на экономические показатели производства.

Материалы типа SBA-15 и композиты на их основе представляют большой интерес в качестве носителей каталитически активного металла [156]. Они имеют упорядоченное строение, узкое распределение пор – мезопор, размеры которых благоприятны для жидкофазных реакций. Однако, стабильность SBA-15 в воде при повышенной температуре недостаточна [157].

Существуют методы модификации, компенсирующие данный недостаток. Например, включение оксида циркония в структуру SBA-15 позволяет значительно

улучшить гидротермальную стабильность материала и кислотные свойства поверхности [158-160]. Более радикальным методом является покрытие неустойчивого оксида кремния более сильной кислотой с выраженной стойкостью к гидротермальным условиям. Привлекательный вариант – покрытие материала типа SBA-15 аморфной тонкой пленкой  $Nb_2O_5$ , что позволит создать стабильный и активный катализатор для гидролиза растительных полисахаридов, а также использовать его в качестве носителя наночастиц рутения. Нанесение ниобия в виде пленок на структуру SBA-15 известно: пропиткой аммония ниобата оксалата [161]; пропиткой с дальнейшим гидролизом и конденсацией этоксида ниобия (V) [162, 163]; методом атомно-слоевого осаждения (ALD) [164]. Используется данный подход и для других силикатных материалов [165, 166].

Развитая поверхность, сложенная большим количеством мезопор, характерная для SBA-15, вместе с выраженными кислотными свойствами и улучшенной гидротермальной стабильностью его модификаций открывают перспективы использования таких катализаторов в одностадийных процессах гидролиза-гидрирования растительных полисахаридов в сахарные спирты, этиленгликоль, пропиленгликоль и глицерин [167, 168]. Изучение взаимодействия носителя со сложным составом и рутения – наиболее активного в изучаемом процессе металла, является актуальным для разработки и внедрения катализаторов такого типа.

### **1.3. Заключение по литературному обзору**

Анализ литературных данных позволил обобщить информацию о гидролизе целлюлозы на твердых кислотных катализаторах, рассмотреть вклад во взаимодействия хемосорбции и водородных связей, механической сцепки частиц и стерического отталкивания, вандерваальсовых и электростатических взаимодействий. В водной среде в результате диссоциации кислотных групп на поверхности катализатора образуется двойной электрический слой (ДЭС). Находящиеся в ДЭС протоны (ионы гидрония) способствуют притяжению частиц

целлюлозы и катализатора и каталитическому гидролизу даже без прямого контакта поверхностей. Теория взаимодействия между целлюлозой и твердыми кислотными катализаторами через ДЭС перспективна для описания закономерностей катализа твердыми кислотами.

Выявлены перспективные исследовательские задачи, направленные на развитие теоретических представлений гидролиза целлюлозы. Первая – экспериментальное подтверждение синергического эффекта общего и специфического кислотного катализа в гидролизе  $\beta$ -1,4 гликозидной связи. Вторая – уточнение данных о механизме гидролиза целлюлозы на твердых кислотных катализаторах, может быть решена путем исследования физико-химических изменений целлюлозы в процессе гидролиза.

Большое внимание в современных науке и технике привлекают одностадийные процессы, в том числе гидролиз-гидрирование растительных полисахаридов в многоатомные спирты (сорбит, ксилит). Разработка высокоэффективных катализаторов гидрирования на носителях с кислотными функциональными группами является актуальной задачей. На основании проведенного литературного обзора для исследования выбраны окисленные углеродные носители, а также материал-предшественник некоторых из них – мезопористый силикат SBA-15 и его модификации. Нанесенные наночастицы рутения демонстрируют высокую активность и селективность. Рутений значительно превосходит по каталитической активности в гидрировании карбонильных соединений другие благородные и переходные металлы, а также стабилен к выщелачиванию и спеканию. Исследовательской задачей является систематическое изучение влияния кислотных центров носителя на структурно-химические характеристики нанесенного рутения и их связи с каталитической активностью в гидрировании моносахаридов.

## ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Материалы

Для экспериментов использовали дистиллированную воду, очищенную на установке Milli-Q (Millipore, Франция). В экспериментах по гомогенному катализу гидролиза целлобиозы использовали D-целлобиозу (98 %, Biosynth), фталевый ангидрид (99,7 %, ч ГОСТ 5869-77), соляную кислоту (5 ppm нелетучих веществ, хч ГОСТ 3118-77), NaOH (98 %, чда ГОСТ 4328-77). В качестве катализаторов использовали коммерческие материалы: сильнокислотный ионообменник Amberlyst-15 dry (Acros organics); Сибунит-4® (Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Россия). Для синтеза материалов типа SBA-15, 5Zr-SBA-15 и СМК-3 применяли тетраэтоксисилан (TEOS) (ТУ 6-09-3687-74); триблок-сополимер Pluronic P123:  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ , где EO и PO — оксиды этилена и пропилена, ~5860 Да, (>98 % Sigma Aldrich), оксихлорид циркония 8-водный (ТУ 6-09-3677-74), фторид аммония (хч ГОСТ 4518-75), соляную кислоту (5 ppm нелетучих веществ, хч ГОСТ 3118-77), сахарозу (хч ГОСТ 5833-75), серную кислоту (хч ГОСТ 4204-77), лимонную кислоту (хч ГОСТ 3652-69), гидроксид натрия (98%, чда ГОСТ 4328-77). Для нанесения оксида ниобия применяли оксалат ниобия (V) (>99 % Sigma Aldrich), щавелевую кислоту (хч ГОСТ 22180-76). Нанесение рутения проводили с нитрозил-нитратом рутения (III)  $(\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3)$  (Ru >31,3 %, Alfa Aesar).

Газы: кислород 1 сорт 99,7 % (ТД, Факел), аргон марки 5,0 (ТД, Факел); водород высший сорт (Диоксид), газовые смеси (1 и 20 об.%  $\text{O}_2$  в Ar приготовлены в лаборатории).

Микрокристаллическая целлюлоза VivaPur®101 использовалась как субстрат для гидролиза. Бутанол-1 (хч, Экос-1) и хлороформ (хч, Экос-1) использовались для выделения целлюлозы. Глюкоза (99 %, Panreac) и ксилоза (pharma grade, AppliChem) использовались как субстрат в экспериментах по гидрированию.

В качестве стандартов для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) использовались целлобиоза (98 %, Biosynth), глюкоза (99 %, Panreac), манноза (98 %, CELLPURE); фруктоза (ТУ 10.6-32616426-011:2020), 5-гидроксиметилфурфурл (98 %, Acros organics), фурфурол (чда ГОСТ 10930-74), левулиновая кислота (98 %, Alfa Aesar), сорбит (98 %, Sigma Aldrich), ксилоза (pharma grade, AppliChem), ксилит (pharma grade, AppliChem). Ацетонитрил (99,9 %, хч, Экос-1);  $\text{LiClO}_4$  (безводный, 99 %, Alfa Aesar®) для подвижной фазы. В качестве стандартов для гель-проникающей хроматографии (ГПХ) использовались стандарты полиэтиленгликоля (Agilent), а также целлобиоза (98 %, Biosynth) и глюкоза (99 %, Panreac).

Для дериватизации продуктов для анализа методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ-МС) использовались толуол (99,8%, хч, Экос-1); пиридин (9,5%, хч, Экос-1); бис(триметилсилил)амин (99%, хч, Экос-1); триметилхлорсилан (98%, Aldrich).

KBr для ИК-спектроскопии (Uvasol®).

Для титрования применяли стандарт-титр 0,1 М HCl (ТУ 2642-001-33813273-97), гидроксид натрия (98%, чда ГОСТ 4328-77), хлорид натрия (99,9 %, хч ГОСТ 4233-77), фенолфталеин (чда ГОСТ 5850-72).

## **2.2. Синтез и характеристика материалов, носителей и катализаторов**

### *2.2.1. Получение углеродных материалов Сибунит-4*

Коммерческий мезопористый углеродный материал Сибунит-4 (Sibunit-4) промывали горячей деионизированной водой для удаления возможных примесей и сушили в потоке аргона при 150 °С. Для получения фракции с размером частиц 56-94 мкм первоначально гранулированный (1-2 мм) углеродный материал измельчали в фарфоровой ступке и просеивали. Носитель обозначен Sib.

### *2.2.2. Получение углеродных материалов СМК-3*

Мезопористый наноструктурированный углеродный материал СМК-3 (Carbon Mesostructured by KAIST) синтезирован из жесткого темплата SBA-15. Приготовление SBA-15 проводилось в соответствии с оригинальной методикой

[169] с добавлением  $\text{NH}_4\text{F}$  в конце первичного осаждения, как указано в работе [170]. SBA-15 дважды пропитывали раствором сахарозы в соответствии с процедурой, описанной ранее для получения CMK-3 [171, 172]. Высокотемпературную карбонизацию образцов проводили в потоке азота при температуре 850-900 °C в течение 2,5 ч. Скорость изменения температуры 6 °C/мин. Удаление силикатного шаблона проводили в 1 М растворе NaOH при 100 °C в течение 24 ч, а затем в 0,1 М NaOH при 80 °C в течение 24 ч. Углерод промывали до нейтральных промывных вод и извлекали фильтрацией, после чего сушили сперва при комнатной температуре, далее при 120 °C в атмосфере воздуха. Носитель обозначен CMK.

### *2.2.3. Окисление углеродных материалов*

Для получения модифицированных углеродных образцов, обладающих кислотной функциональностью, носители Sib и CMK окисляли влажным воздухом при повышенной температуре. Окисление проводили в кварцевой ячейке-реакторе, помещенной в печь. Ячейку с углеродным материалом предварительно продували аргоном (200 мл/мин, 0,5 ч), затем подавали газовую смесь 20 об.%  $\text{O}_2$  в Ar в присутствии паров воды при заданной температуре (400, 450, 500 °C) (200 мл/мин, 2 ч), в соответствии с [149]. Окисленные носители обозначались SibNNN и CMKNNN, где NNN - температура окисления.

### *2.2.4. Сульфирование углеродных материалов*

Сульфированные носители Sib и CMK получали обработкой концентрированной серной кислотой (15 мл серной кислоты на 1 грамм углеродного материала, 250 °C, 10 ч). Затем образец декантировали, промывали горячей водой для достижения постоянного нейтрального pH промывных вод и сушили на воздухе. Для удаления слабо закрепленных поверхностных сульфогрупп углерод подвергали гидротермальной обработке в автоклаве (190 °C, 1000 об/мин, 3 часа), промывали до постоянного pH и сушили при 100 °C [39]. Сульфированные носители обозначены Sibulf и CMKulf.

### 2.2.5. Синтез 5Zr-SBA-15

Синтез носителя 5Zr-SBA-15 проводили методом соосаждения согласно методике [173]. После введения TEOS покапельно введен раствор  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  в количестве, необходимом для получения катализаторов с содержанием  $ZrO_2$  5 масс.%. За 5 мин до окончания стадии первичного осаждения добавляли фторид аммония в количестве  $F:Si$  (моль) = 0,1. Гидротермальная обработка, сушка и удаление структурирующего агента проводилось аналогично методике получения SBA-15 [174].

### 2.2.6. Нанесение ниобия

Для синтеза композитов 5Zr-SBA-15 с оксидом ниобия применяли метод пропитки по влагоемкости [175] оксалатом ниобия в 0,1 М щавелевой кислоте. Затем образец сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 12 ч и при 80 °С – 8 ч. Далее прокаливали при 450 °С в течение 4 ч (2 °С/мин). Полученный материал, содержащий 10,0 масс. % оксида ниобия, обозначен 10Nb/5Zr-SBA-15.

### 2.2.7. Нанесение рутения на носители

Нанесенные рутениевые катализаторы приготовлены методом пропитки по влагоемкости с использованием водного раствора нитрозил-нитрата рутения ( $Ru(NO)(NO_3)_3$ ). После пропитки образцы сушили при комнатной температуре в течение 3 ч и при 60 °С в течение 12 ч. Восстановление Ru проводили в токе  $H_2$  (30 мл/мин, 300 °С, 2 ч, 1 °С/мин), после охлаждения до комнатной температуры в потоке водорода катализатор пассивировали с помощью газовой смеси 1 %  $O_2$  в Ar (поток 200 мл/мин, 30 мин) [149]. Катализаторы на углеродных носителях обозначены XRuSibNN и XRuCMKNN, где X - содержание Ru масс.%. NNN - температура окисления носителя, суффикс - sulf добавлен для сульфированных образцов. Катализаторы на носителе 5Zr-SBA-15 обозначили XRu/5Zr-SBA-15, на носителе 10Nb/5Zr-SBA-15 обозначили XRu/10Nb/5Zr-SBA-15, где X – содержание Ru масс.%. Содержание Ru варьировали от 0,5 до 2 масс. %.

### 2.2.8. Изучение кислотных свойств материалов, носителей и катализаторов

Для определения количества кислотных групп на поверхности углеродных носителей (серии Сибунит-4 и СМК-3) использовалось кислотно-основное

обратное титрование. Образец массой около 0,1 г взвешивали и помещали в колбу, затем добавляли 5 мл 0,1 М раствора NaOH. Суспензию вакуумировали 3 раза в течение 3 мин для лучшего распределения раствора в порах. Закрытую колбу оставляли на 1 ч. Затем суспензию фильтровали и промывали до нейтрального состояния. Фильтрат титровали 0,05 М раствором HCl. Количество кислот на поверхности носителей определяли как разницу между количеством загруженного NaOH и количеством HCl, израсходованным на нейтрализацию. Для определения количества сильных кислотных центров образцы полученных твердых кислот подвергали исчерпывающему ионному обмену с водным раствором NaCl, вакуумировали для лучшего доступа раствора в поры, супернатант собирали центрифугированием и последующей декантацией. Содержание  $H^+$  в супернатанте определяли методом обратного кислотно-основного титрования.

Кислотно-основные свойства поверхности носителей и катализаторов характеризовали путем определения pH точки нулевого заряда ( $pH_{\text{ТНЗ}}$ ) методом Зеренса-де Брюйна по аналогии с работой [176]. В потенциометрическую ячейку добавляли 10 мл дистиллированной воды. Затем при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой через определенные промежутки времени (5-10 минут) небольшими порциями (по 0,01 г) добавляли образец до достижения равновесия показаний стеклянного электрода. Точка нулевого заряда может быть описана как конечное значение pH суспензии, получаемое при неограниченном увеличении содержания твердых частиц в растворе. Предельное значение pH суспензии при неограниченном увеличении содержания твердого вещества в растворе – это  $pH_{\text{ТНЗ}}$ .

Кислотные свойства изучены также с помощью ИК-спектроскопии с использованием пиридина в качестве молекулы-зонда. Спектры записывались на ИК-Фурье спектрометре IRTracer-100 (Shimadzu, Япония) в диапазоне 1350-4000  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 4  $\text{см}^{-1}$ . Образец прокачивали в вакууме в ИК-кювете в течение 1 часа при температуре 500°C и охлаждали. Адсорбцию пиридина проводили при 150°C в течение 20 мин, далее десорбировали при температуре 150 или 300°C вакуумированием в течение 30 мин. Концентрации Бренstedовских и Льюисовских

кислотных центров (БКЦ и ЛКЦ, соответственно) определяли из интегральных интенсивностей характеристических полос поглощения [177].

### *2.2.9. Исследование текстурных характеристик материалов, носителей и катализаторов*

Текстурные характеристики образцов изучены методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе ASAP 2420 (Micromeritics). Предварительную дегазацию образцов проводили при 350 °С в течение 8 ч в при  $P \cdot 7 \cdot 10^{-6}$  Па. Удельную поверхность ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) рассчитывали методом БЭТ с коррекцией по графику Рукероля [178]. Объем пор определяли методом SinglePoint при  $P/P_0 = 0,995$ . Распределение пор по размерам – методом ВЈН-KJS, диаметр мезопор (D) по максимуму распределения [179]. Толщину стенки материалов типа SBA-15 как разность между параметром ячейки и диаметром пор.

### *2.2.10 Порошковая рентгеновская дифракция*

Данные порошковой рентгеновской дифракции (рентгенофазовый анализ, РФА) получены на дифрактометре PANalytical X'Pert Pro с излучением  $\text{CuK}\alpha_{1/2}$  и детектором PIXcel, оснащенный графитовым монохроматором. Дифракционные измерения регистрировались в угловом интервале  $2\theta$  0,4-4,0° для серий СМК-3 и 5Zr-SBA-15 с шагом 0,026° и временем накопления 200 с в каждой точке и 5-80° с шагом 0,026° и временем накопления 50 с. Параметр ячейки материалов типа SBA-15 рассчитывали по межплоскостному расстоянию основного рефлекса (100)  $a = (2/\sqrt{3} * d_{100})$ .

### *2.2.11. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)*

РФЭ-спектры получены на фотоэлектронном спектрометре SPECS с использованием полусферического анализатора PNOIBOS-150-MCD-9 и рентгеновского монохроматора FOCUS-500 (AlK-излучение,  $h\nu = 1486,74$  эВ, 200 Вт). Шкала энергии связи ( $E_b$ ) предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней  $\text{Au}4f_{7/2}$  (84,00 эВ) и  $\text{Cu}2p_{3/2}$  (932,67 эВ). Образцы прикреплены к двухсторонней проводящей медной ленте 3М. Энергии связи скорректированы с использованием стандарта C1s (284,5 эВ) в образцах [180]. Обзорные спектры

регистрировались с энергией пропускания 50 эВ, а узкие области спектра – 20 эВ. Определение относительного содержания элементов на поверхности образцов и их атомных соотношений проводилось по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий с поправкой на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности [181]. Спектры подогнаны по гауссово-лоренцевым профилям пиков с помощью программы XPS Peak 4.1.

#### *2.2.12. Электронная спектроскопия диффузного отражения*

Спектры диффузного отражения в видимой и ультрафиолетовых областях (UV-vis-DR) записаны с использованием сканирующего спектрофотометра Shimadzu 3600 и интегральной сферы ISR-603 Integrating Sphere Attachment, спектральная ширина щели 12 нм. Базовая линия записана относительно сверхчистого сульфата бария(II)  $\text{BaSO}_4$ . Спектры отражения преобразованы по функции Кубелки-Мунка. Отдельный регион спектра рутений содержащих образцов (350-450 нм) обрабатывали, вычитая базовую линию (прямая от крайних плеч полос поглощения) и раскладывая спектры на отдельные полосы поглощения (функции Гаусса).

#### *2.2.13. Электронная микроскопия*

Электронно-микроскопическое исследование морфологии проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN SOLARIS FE-SEM, сканирующего электронного микроскопа Hitachi Regulus SU 8230 FE-SEM. Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) на электронном микроскопе JEM 2200 FS (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и максимальным разрешением решетки 0,1 нм. Изображения регистрировались с помощью ПЗС-матрицы GATAN (США). Для изучения образцов методом просвечивающей электронной микроскопии частицы катализатора осаждали на перфорированную углеродную пленку, закрепленную на медной сетке, с помощью ультразвукового диспергатора. Осаждение включало в себя нанесение капель этанольной суспензии катализатора на углеродную пленку с последующим испарением.

Изображения обрабатывались с помощью программы ImageJ [182]. Для каждого катализатора Ru/C получен набор значений размера частиц (около 220-250), которые статистически обработаны – получены средние и стандартное отклонение линейного распределения частиц по размерам.

Дисперсность осажденного металла, т.е. доля атомов на поверхности частиц, может быть рассчитана по известным уравнениям [183, 184], используя приближение сферической металлической частицы:

$$D = 6 \frac{\left(\frac{V_a}{a_a}\right)}{d_p} \quad (1)$$

$V_a$  - объем атома рутения в массе, ( $13.65 \text{ \AA}^3$ )  $a_a$  - площадь поверхности атома рутения на поверхности ( $6.35 \text{ \AA}^2$ ),  $d_p$  - диаметр частицы.

Однако эта модель неадекватно описывает мелкие частицы. В некоторых случаях рассчитанная дисперсность становится больше или равной 1 или 100% [149, 185]. Это связано с плохим соответствием геометрических моделей: форма сферы при малых размерах частиц не дает адекватной оценки частицы рутения, которая имеет форму усеченной гексагональной бипирамиды [186]. Число атомов в частице можно оценить по соотношению, предложенному ван Хардевелдом и Хартогом [187]:

$$d_p = 1.105 * N_t^{\frac{1}{3}} * d_{Ru} \quad (2)$$

где,  $(1.105 * N_t^{\frac{1}{3}})$  - коэффициент для кристаллов с гексагональной плотной упаковкой, позволяющий адекватно оценить относительные объемы частицы и атома;  $N_t$  - общее число атомов в частице;  $d_{Ru}$  - диаметр атома рутения (0,268 нм).

Дисперсность можно оценить по общему числу атомов в частице, используя известную статистическую зависимость [188]:

$$D = 1.8439 * N_t^{-0.217} \quad (3)$$

Значения  $D$  выше 0,92 следует приравнивать к значению 0,92, как к наибольшей дисперсности, при которой сохраняется правильная форма усеченной гексагональной бипирамиды.

#### 2.2.14. Температурно-программируемое восстановление $H_2$

Исследования методом температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ) проводили на приборе ChemBET Pulsar TPR/TPD (Quantachrome Inst., США). Перед записью профилей ТПР образцы высушивали в потоке He при 130°C в течение 30 мин. Профили ТПР регистрировали в потоке 10%-ной смеси  $H_2$  в Ar в интервале температур от 30°C до 900°C. Скорость нагрева составляла 10°C/мин. Все профили нормированы на массу образца.

#### 2.2.15. Анализ элементного состава

Элементный состав материалов серии 5Zr-SBA-15 исследовали на рентгенфлуоресцентном спектрометре PANalytical Axios с Rh-анодной рентгеновской трубкой.

### 2.3. Каталитические эксперименты и анализ продуктов

#### 2.3.1. Каталитические эксперименты по гомогенному гидролизу целлобиозы

Кинетические эксперименты проводились в неперемешиваемых, плотно закрытых стеклянных сосудах, погруженных в термостат Termex® VT-8. Требуемые количества веществ помещались в нагретый реактор; жидкость перемешивалась путем барботирования через нее воздуха до полного растворения, и этот момент считали началом реакции. Для эксперимента при 70°C растворение фталевого ангидрида проводили при 75°C, затем поддерживали температуру 70°C.

Периодически отбирали образцы стеклянными пипетками (температура которых уравнивалась с реакционным раствором), взвешивали и буферизировали бифталатным буфером при pH 5,8–6,2. Полученные углеводы анализировали с помощью ВЭЖХ (Agilent® 1260 Infinity II). Из-за перекрытия пиков на хроматограммах катализаторов, буфера и продуктов площади отдельных пиков рассчитывали с использованием процедуры «*least\_squares*» из библиотеки SciPy [189], подгоняя асимметричные пики псевдо-Фойгта, начальные приближительные параметры которых выбраны на основе отдельных хроматограмм сопутствующих буферов, глюкозы и целлобиозы.

Псевдоконстанты скорости гидролиза  $k_{catalyst}$  для катализаторов получены путем подгонки данных по расходованию целлобиозы к линейаризованной функции кинетики первого порядка. Для статистического анализа полученные значения констант скорости рассматриваются как нормально распределенные случайные числа со средним значением  $\mu_{k_{catalyst}}$ , равным наклону регрессии, и со стандартным отклонением  $\sigma$ , равным доверительному интервалу (CI) наклона регрессии при уровне доверия 66%,  $\sigma_{k_{catalyst}} = CI_{k_{catalyst}}$  [190]. Для проверки статистической значимости различий констант скоростей и роли маршрута двойной активации константа скорости для совместного действия кислот  $k_{combo}$  сравнивается с  $k_{\Sigma}$ , суммой констант скорости для двух кислот, когда они действуют по отдельности ( $k_{HCl}$  и  $k_{Hphth}$ , для соляной и фталевой кислоты соответственно). Сумма констант рассматривается как сумма двух нормальных распределений, согласно уравнениям (4)-(5) [190]. Если  $\mu_{k_{combo}} > \mu_{k_{\Sigma}}$ , то вероятность того, что нет ускорения двойной активации, рассчитывается как кумулятивная функция распределения  $\Phi_{\mu, \sigma^2}$  для нормального распределения со средним  $\mu_{k_{\Sigma}}$  и стандартным отклонением  $\sigma_{k_{\Sigma}}$ , а аргумент для этой кумулятивной функции – это нижний предел доверительного интервала наклона регрессии (уравнение (6)). С теми же рассуждениями, если  $\mu_{k_{combo}} < \mu_{k_{\Sigma}}$ , то вероятность того, что нет торможения реакции из-за комбинированного действия двух кислот, рассчитывается согласно уравнению (7).

$$\mu_{k_{\Sigma}} = \mu_{k_{HCl}} + \mu_{k_{Hphth}} \quad (4)$$

$$\sigma_{k_{\Sigma}}^2 = CI_{k_{HCl}}^2 + CI_{k_{Hphth}}^2 \quad (5)$$

$$P(k_{combo} \leq k_{\Sigma}) = \Phi_{\mu_{k_{\Sigma}}, \sigma_{k_{\Sigma}}^2}(\mu_{k_{combo}} - CI_{k_{combo}}) \quad P(k_{combo} \geq k_{\Sigma}) = \quad (6)$$

$$\Phi_{\mu_{k_{\Sigma}}, \sigma_{k_{\Sigma}}^2}(\mu_{k_{combo}} - CI_{k_{combo}}) \quad (7)$$

$$\mu_{k_{\Sigma}} = \mu_{k_{HCl}} + \mu_{k_{Hphth}}$$

### 2.3.2. Гидролиз целлюлозы на твердых кислотных катализаторах

Гидролиз целлюлозы проводили во вращающемся автоклавном реакторе периодического действия с тефлоновой вкладкой (производство ИХХТ СО РАН).

Скорость вращения 5 об/мин. Внутренний объем 30 мл. В реактор загружали 0,75 г микрокристаллической целлюлозы, 0,25 г катализатора (в реакциях, с участием катализатора), 15 мл дистиллированной воды. Содержимое реактора предварительно хорошо перемешивали. Реактор нагревали с 25 до 180 °С в течение 17-20 минут. После чего засекали время реакции. По достижению заданного времени реакционные сосуды вынимали из термошкафа и быстро охлаждали холодной водой. Отбирали пробу супернатанта объемом около 1 мл для проведения анализов растворимых продуктов гидролиза.

Для выделения целлюлозы из реакционной смеси после гидролиза без катализатора твердый остаток фильтровали, промывая большим количеством воды. После гидролиза с углеродным катализатором Sib450 суспензию количественно переносили в делительную воронку и проводили трехкратную экстракцию с бутанолом-1 (25 мл бутанола на 25 мл водной суспензии целлюлозы и катализатора). Целлюлоза отделялась в водную фазу, которую собирали, а затем также фильтровали и промывали.

Целлюлозу, гидролизованную с Amberlyst-15, выделяли двукратной экстракцией хлороформом (25 мл хлороформа на 25 мл водной суспензии целлюлозы и катализатора). Зерна катализатора осаждались в органической фазе, водная фаза, содержащая целлюлозу, фильтровалась и промывалась.

Все образцы целлюлозы сушили при 50°С под вакуумом 36 ч до постоянной массы. Образцы целлюлозы обозначены по используемому катализатору и времени гидролиза: без катализатора 3 h, Sib450 3 h, Sib450 6 h, Amberlyst-15 0,5 h, Amberlyst-15 3 h.

### *2.3.3. Каталитическое гидрирование глюкозы*

Эксперименты по гидрированию глюкозы проводились в автоклавном реакторе "Autoclave Engineers" объемом 100 мл из сплава Хастеллой-C276, оснащенный мешалкой и возможностью отбора проб. После загрузки в автоклав смеси, состоящей из 0,408 г глюкозы, 0,17 г катализатора и 33,5 мл воды, реактор трижды продували водородом для удаления воздуха, после чего создавали заданное давление H<sub>2</sub>. Реактор нагревали до рабочей температуры 60°С, что

соответствовало началу кинетической кривой. Скорость перемешивания 800 об/мин. В некоторых экспериментах варьировали загрузку катализаторов (42,5 - 170 мг), начальное давление водорода (2 или 5,5 МПа). Для сохранения количества катализатора во время циклических испытаний пробы не отбирались.

Псевдоконстанты скорости гидрирования глюкозы на катализаторах получены путем подгонки данных по расходованию глюкозы к линеаризованной кинетической функции первого порядка. Для сравнения активности катализаторов полученные значения констант скорости рассматривались как нормально распределенные случайные числа со средним значением, равным наклону регрессии, и стандартным отклонением (доверительный интервал - ДИ), равным доверительному интервалу наклона регрессии при 95% доверительном уровне [191].

#### 2.3.4. Каталитическое гидрирование ксилозы

Реакцию проводили в реакторе автоклавного типа AutoclaveEngineers (USA) объемом 100 мл из Хастеллой С276. Загружалось 0,3 г ксилозы, 0,1 г катализатора, 0,03 л воды. Реакцию проводили при 70°C, 5,5 МПа Н<sub>2</sub>, перемешивании 1200 об/мин.

#### 2.3.5. Характеристика образцов целлюлозы

Рентгенограммы образцов целлюлозы получали с использованием дифрактометра ДРОН-3 с излучением Си-Kα (λ=0,154 нм). Съемку дифрактограмм осуществляли в интервале углов 2θ от 10 до 60° с шагом 0,02° и временем накопления импульсов в точке 4 с.

Индекс кристалличности целлюлозы рассчитывали по методу Сегала:

$$\text{Индекс кристалличности} = \frac{I_{200} - I_{AM}}{I_{200}} * 100\% \quad (8)$$

где I<sub>200</sub> – максимальная интенсивность дифракции от 200 при 2θ≈22,6°, I<sub>AM</sub> – высота минимума при 2θ≈18–19° [192]. Доверительный интервал индекса кристалличности, оцененный из шума сигнала дифрактометра, не превышал 1 %. Также для оценки индекса кристалличности применялся метод деконволюции на 5 дифракционных пиков (1-10), (110), (200), (040), находящихся при углах 2θ ~15,0;

16,2; 22,5; 34,4°, и аморфного пика при  $\sim 21^\circ 2\theta$ , которые аппроксимировали функцией Фойгта с соотношением вклада функций Гаусса и Лоренца 1:1 [193].

Размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния) рассчитывали по уравнению Шеррера ( $k = 0,9$ ).

Образцы для определения степени полимеризации сушили 3 часа при 103 °С. Среднюю степень полимеризации целлюлозы рассчитывали по изменению вязкости ее растворов в железовиннонатриевом комплексе, согласно известной методике [194]. Измерения проводили на капиллярном стеклянном вискозиметре ВПЖ-2 с диаметром 0,56 мм и константой вискозиметра = 0,01004 мм<sup>2</sup> с<sup>-2</sup>.

Регистрация ИК спектров осуществлена на ИК-Фурье спектрометре IRTracer-100 (Shimadzu, Япония) в области 4000-400 см<sup>-1</sup>. Обработка спектральной информации проведена по программе LabSolution IR. Твердые образцы для съемки ИК спектров готовили в виде таблеток в матрице бромистого калия. Условия приготовления образцов (время перемешивания с бромистым калием, давление прессования, время вакуумирования) одинаковы. Концентрация вещества постоянна и составляет 3 мг вещества/1000 мг KBr. Рассчитаны следующие параметры: индекс латерального порядка (LOI), общий кристаллический индекс (ТСI), интенсивность водородных связей (НВИ) как отношение интенсивностей пиков соответственно: 1430/897 см<sup>-1</sup>, 1372/2900 см<sup>-1</sup>, 3400/1315 см<sup>-1</sup>.

Эксперименты по изучению морфологии проводились на сканирующем электронном микроскопе Hitachi Regulus SU8230 FESEM (Hitachi, Япония) с ускоряющим напряжением 0.6-20 кВ, с использованием Upper (U) детектора. Образцы фиксировались на токопроводящем углеродном скотче. При нанесении образца напыление защитного или токопроводящего слоя не применялось (native conditions), поскольку это могло бы привести к различным артефактам изображения на высоких увеличениях.

Исследование размеров и формы частиц выполнено методом динамического анализа изображений. Небольшое количество сухого образца целлюлозы вносили в кюветное отделение прибора Bettersizer S3 Plus, содержащее около 500 мл дистиллированной воды. Скорость циркуляции среды в ячейке 200 мл/с, мощность

УЗ 30 Вт. Проведено прямое видеодетектирование частиц с динамическим анализом изображений, позволяющее регистрировать частицы с размером от 2 мкм исключая из анализа явные агрегаты и микропузырьки воздуха. Обработка полученных изображений проведена по более чем 500000 частиц. По результатам обработки составлены гистограммы распределения частиц по размеру и соотношению сторон.

### 2.3.6. Высокоэффективная жидкостная хроматография

Анализ растворимых углеводов и побочных продуктов каталитических превращений выполняли на комплексе ВЭЖХ Agilent 1260 Infinity II. Хроматографическая колонка: Rezex HPLC RPM-Monosaccharide Pb<sup>2+</sup> (8%) 300 × 7,8 мм, рефрактометрическое и УФ (регистрация при  $\lambda = 280$  нм) детектирование, изократический режим, элюент – деионизированная вода, температура 70°C, скорость элюирования 0,6 мл/мин.

Анализ леулиновой и муравьиной кислот проводили методом ВЭЖХ на приборе Милихром А-02 («ЭкоНова», Россия) оснащенный УФ-детектором (регистрация при  $\lambda = 190, 210, 230, 260$  нм) и хроматографической колонкой «Диасфер-250-ПА», 5 мкм, 2×75 мм («ЭкоНова», Россия), элюент А – H<sub>2</sub>O, Б – 85об.% 0.075M LiClO<sub>4</sub>+ 15об.% ACN, режим элюирования: градиент 10 – 40 % Б, время анализа 20 минут, скорость потока 200 мкл/мин.

Пробы фильтровали с помощью шприцевого фильтра 0,45 мкм.

Выходы продуктов при гидролизе целлюлозы рассчитывали следующим образом:

$$Y = \frac{\sum n_i}{n_{unit}} * 100$$

где,  $Y$  – молярный выход, %;  $n_i$  – моль продукта,  $n_{unit}$  – моль мономеров в субстрате – единиц ангидроглюкозы, молярная масса которых принята за 162 г/моль.

Конверсия глюкозы, выход сорбита и селективность рассчитывали следующим образом, ксилозы и ксилита аналогично:

$$X = 100 - \frac{C_{glu}}{C_{initial}} * 100$$

$$Y = \frac{C_{sorb}}{C_{initial}} * 100$$

$$S = \frac{C_{sorb}}{C_{initial} - C_{glu}} * 100$$

где  $C_{initial}$  - начальная концентрация глюкозы, ммоль/л;  $C_{glu}$  - концентрация глюкозы в ходе реакции, ммоль/л;  $C_{sorb}$  - концентрация сорбита в ходе реакции, ммоль/л.

### 2.3.7. Гель-проникающая хроматография

Молекулярно-массовые характеристики растворимых продуктов гидролиза целлюлозы определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с использованием многодетекторной системы GPC/SEC Agilent 1260 Infinity II с рефракционным детектором. Разделение проводили на двух колонках Agilent PL aquagel-ОН и одной колонке Agilent PL aquagel 30 с использованием водного раствора 0,1 М  $\text{NaNO}_3$  + 0,25 г/л  $\text{NaN}_3$  в качестве подвижной фазы. Колонку калибровали с использованием стандартов полиэтиленгликоля Agilent (США). Кроме того, для уточнения использовали стандарты углеводов, таких как глюкоза и целлобиоза [195]. Скорость потока элюента составляла 1 мл/мин, объем образца — 100 мкл. Перед анализом образцы растворяли в подвижной фазе (~5 мг/мл) и фильтровали через мембранный фильтр Agilent PES 0,45 мкм (Millipore). Сбор и обработка данных проводились с использованием программного обеспечения Agilent GPC/SEC MDS.

### 2.3.8. Газовая хроматография с масс-спектрометрией

Идентификацию углеводов и полиолов проводили с использованием газового хроматографа Agilent 7890А с квадрупольным масс-детектором Agilent 7000А. Хроматографирование осуществлялось на капиллярной колонке HP-5ms 30 м × 0,25 мм × 0,25 мм. Углеводы и полиолы, содержащиеся в реакционной смеси предварительно подвергали дериватизации по методике [196]. В качестве силирующего реагента использовали смесь триметилхлорсилана и гексаметилдисилазана в среде пиридина.

## 2.4. Статистический анализ

ANOVA и анализ главных компонент (principal component analysis - PCA) проводили с помощью программы OriginLab Data Analysis and Graphing Software. Для PCA данные о характеристиках катализаторов и константы скорости гидрирования глюкозы нормализованы до диапазона 0 - 1, сохраняя распределение значений.

### ГЛАВА 3. Исследование механизма гидролиза целлюлозы на твердых кислотных катализаторах Сибунит-4 и Amberlyst-15

Как отмечалось в литературном обзоре малоизученным остается механизм гидролиза твердой целлюлозы под воздействием твердых кислотных катализаторов. Для прояснения ряда фактов, в том числе для определения роли двойного электрического слоя твердых кислотных катализаторов в гидролизе целлюлозы, изучено каким физико-химическим изменениям подвергается поверхность целлюлозы при контакте с твердыми кислотами в условиях гидролиза.

#### 3.1. Характеристика катализаторов

Для изучения структурных изменений целлюлозы в процессе гидролиза выбраны различные по своим кислотным свойствам и текстурным характеристикам твердые кислотные катализаторы. Sib450 – мезопористый графитизированный углеродный материал, имеющий на своей поверхности органические слабые кислотные группы. Окисление влажным воздухом позволило значительно увеличить количество кислых групп на поверхности углеродного катализатора, не влияя на площадь поверхности, объем и размер пор. Характеристики катализаторов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Текстуальные характеристики и кислотные свойства катализаторов

Катализатор	S <sub>в</sub> ЕТ, м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> см <sup>3</sup> /г	SP, <D <sub>пор</sub> > SP, нм	Содержание кислотных групп, ммоль/г	pH <sub>тнз</sub>
Sib	375	0,55	5,9	0,12	7,54
Sib450	380	0,53	5,7	0,30	5,33
Amberlyst-15	40 <sup>[197]</sup> -50 <sup>[198]</sup>	-	-	4,74	0,85

Amberlyst-15 представляет собой макропористую ретикулярную катионообменную смолу на основе сополимера полистирола и дивинилбензола, содержащую сильнокислотные сульфогруппы. Кроме того, зерна катализаторов отличаются по размерам: Sib450 – порошок с размером 56-94 мкм, а Amberlyst-15 – бусины или шарики около 300 мкм в диаметре.

### 3.2. Состав водорастворимых продуктов гидролиза целлюлозы

В процессе гидролиза целлюлозы основным низкомолекулярным продуктом является глюкоза и продукты ее изомеризации и эпитомеризации: фруктоза и манноза. 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ) образуется в результате дегидратации гексоз. Фурфурол обычно образуется в результате дегидратации пентоз, но его образование на кислотных углеродных катализаторах из гексоз по формальной реакции дегидратации-деформилирования известно [153]. Хотя муравьиная кислота не обнаруживалась методом ВЭЖХ, согласно механизму регидратации 5-ГМФ она образуется с одновременно с левулиновой кислотой в равных количествах [199]. Выходы низкомолекулярных продуктов и потери массы образцов целлюлозы в процессе гидролиза представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Выход продуктов гидролиза и потери массы целлюлозы

	Катализатор и время гидролиза <sup>а</sup>				
	Без кат. 3 ч	Sib450 3 ч	Sib450 6 ч	Amberlyst- 15 0.5 ч	Amberlyst- 15 3 ч
Выходы продуктов, мол.%					
Конверсия целлюлозы <sup>б</sup>	10,3	21,1	29,7	19,8	45,9
Сумма продуктов	1,9	5,3	6,6	3,9	24,2
Целлобиоза	0,2	0,2	0,1	0,1	0,5
Глюкоза	1,0	3,5	3,8	3,6	15,0
Манноза	0	0,4	0,3	0,1	0,3
Фруктоза	0,1	0,2	0,3	Следы	Следы
5-ГМФ	0,7	0,9	2,0	0,1	1,0
Фурфурол	Следы	0,1	0,1	Следы	Следы
Левулиновая и муравьиная кислоты	0	0	0,1	0,01	3,7

<sup>а</sup> Условия реакции: 180°C, 15 мл воды, 0,75 г целлюлозы, 0,25 г катализатора.

<sup>б</sup> по потере массы

В отсутствие катализатора гидролиз за 3 часа приводит к незначительным выходам углеводов и продуктам их глубокой конверсии (< 2 %), потеря массы также невелика – 10 %. Добавление твердых кислот значительно увеличивает конверсию и выход продуктов. Однако катализаторы проявляют значительно различающуюся активность: за 3 часа выход суммы продуктов с Amberlyst-15 превосходит Sib450 более чем в 4 раза, 24 и 5 %, соответственно, а по потере массы

целлюлозы более чем в 2 раза: 46 и 21 %, соответственно. По этой причине выбраны другие значения продолжительности гидролиза целлюлозы на катализаторах: 0,5 часа для Amberlyst-15 и 6 часов для Sib450. Гидролиз с Amberlyst-15 в течение 0,5 часа приводит к потере массы 20 % и выходу продуктов 4 %. Удвоение продолжительности гидролиза целлюлозы с Sib450 до 6 часов незначительно влияет на потерю массы (до 30 %) и выход продуктов (7 %), но смещает их распределение от углеводов к фурановым соединениям и продуктам их регидратации – органическим кислотам.

При удвоении длительности гидролиза с Sib450 не наблюдается значительного увеличения выхода продуктов и, что важнее, конверсии. Таким образом, можно предположить, что углеродный катализатор способствует конверсии аморфной части целлюлозы, но не способен привести к эффективной деполимеризации ее кристаллической части, которая является крайне упорным субстратом. Скорость реакции, и, что более важно, глубина конверсии значительно выше у сильнокислотного катализатора. Это может свидетельствовать о его способности более эффективно разлагать кристаллическую часть целлюлозы. Гидролиз в течение 0,5 часа с Amberlyst-15 и 3 часов с Sib450 приводит к близким выходам низкомолекулярных продуктов и схожей потере массы образца, что можно назвать «изоконверсионными» условиями реакции. Сопоставление именно этих образцов целлюлозы будет наиболее интересно в дальнейшем.

Методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) охарактеризованы молекулярно-массовые характеристики водорастворимых продуктов гидролиза целлюлозы с различными катализаторами. Нормализованные по интенсивности пика глюкозы хроматограммы приведены на рисунке 3. Пика глюкозы, согласно внешнему стандарту, соответствует время удержания 28,75 минут. Целлобиоза имеет время удерживания 28,25 минут и при низкой концентрации, что согласуется с ВЭЖХ, является сателлитным пиком для пика глюкозы.

Значения времен удерживания выше, чем у глюкозы (29-31 минут), соответствуют низкомолекулярным продуктам глубокой кислотной конверсии углеводов (5-ГМФ, фурфурол, органические кислоты). Однако пики указанных

продуктов перекрываются с пиком, связанным с дефектом элюента – откликом рефрактометрического детектора на хроматографически разделяющиеся компоненты подвижной фазы, и поэтому не рассматривались.

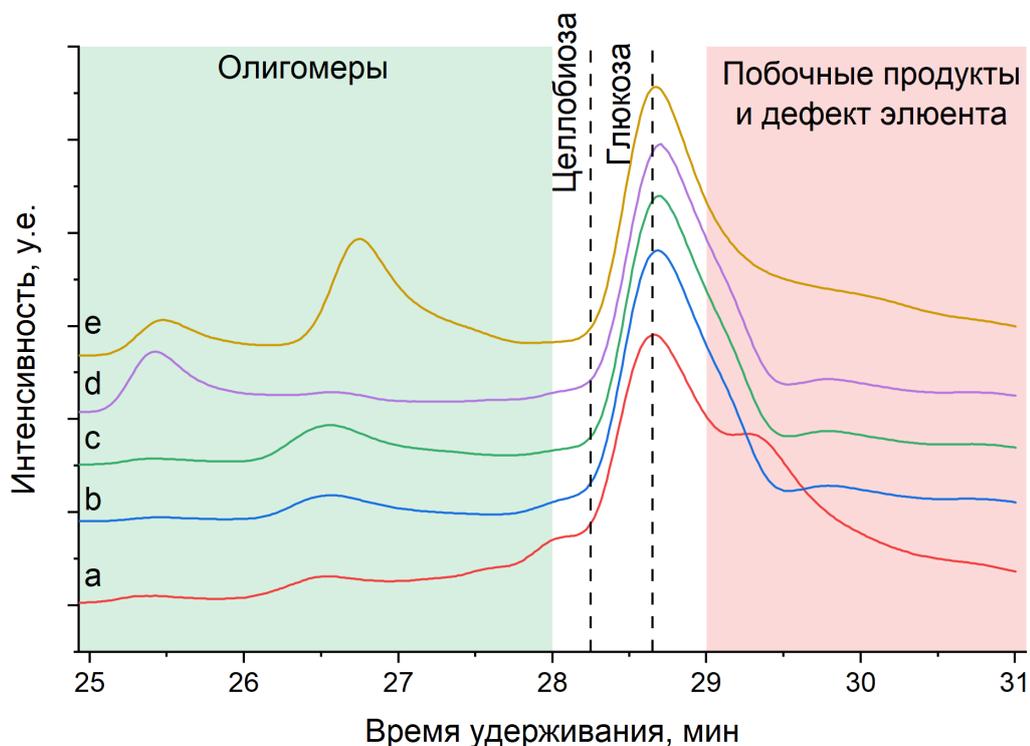


Рисунок 3 – Хроматограммы гидролизатов: а) Без катализатора 3 ч; б) Sib450 3 ч; в) Sib450 6 ч; д) Amberlyst-15 0,5 ч; е) Amberlyst-15 3 ч

Значения времени удерживания ниже, чем у глюкозы (25-28,2 минут) характерны для растворимых олигомеров. Поскольку ГПХ, как правило, не предназначена для прецизионного анализа олигомерных веществ, а калибровка использованного в работе прибора выполнена на полиэтиленгликоле, точное определение молекулярных масс продуктов невозможно. Однако применение в качестве стандартов моно- и дисахаридов (глюкозы и целлобиозы), позволяет провести приблизительную оценку молекулярных масс олигомерных продуктов гидролиза. Так, первый пик, со временем удерживания 25,5 минут соответствует олигомеру, содержащему 8 звеньев ангидроглюкозы. Считается что, в состав соединения, растворимого в воде, входит не более восьми мономерных звеньев глюкозы [200, 201]. Следовательно, полученная нами оценка дает достаточно

обнадеживающее соответствие интерпретации наших экспериментальных результатов.

Гидролиз без катализатора приводит к наименьшему образованию олигосахаридов (кривая а Рисунок 3). Слабокислотный углеродный катализатор (Sib450) показывает очень сходный состав олигомеров при гидролизе в течение 3 и 6 ч (кривые b и c Рисунок 3) Увеличение времени гидролиза ведет к незначительному увеличению содержания продуктов с высокой молекулярной массой, хотя по данным ВЭЖХ выход продуктов увеличивается слабо. Таким образом, можно предположить, что Sib450 гидролизует аморфную часть за 3 часа, а дополнительные 3 часа гидролиза не дают существенного прироста ни в мономерных, ни в олигомерных продуктах из-за высокой степени кристалличности и, следовательно, устойчивости оставшегося субстрата.

Характер распределения продуктов при гидролизе с сильнокислотным катализатором Amberlyst-15 (кривые d и e Рисунок 3) значительно отличается: так при малом времени гидролиза (0,5 ч) из целлюлозы образуются наиболее крупные олигомеры (вероятно, 8-п олигомеры, соответствующие времени удержания 25,5 минут). Максимальное содержание олигомеров наблюдается для этого катализатора при времени гидролиза 3 ч. Как видно по данным ВЭЖХ и ГПХ для гидролиза с Amberlyst-15 происходит более глубокая деполимеризация всей целлюлозы, а не только ее аморфной части. Все это свидетельствует о различиях в механизмах гидролиза с сильно- и слабокислотным катализатором.

### **3.3. Исследование гидролизованной целлюлозы**

После выделения целлюлозы из реакционной массы и последующей вакуумной сушки получены образцы целлюлозных материалов. Гидролизованная без катализатора целлюлоза приобрела бурый цвет. После гидролиза с Sib450 – серый, из-за примесей мелких углеродных частиц, как это будет показано в дальнейшем, по результатам исследования целлюлозы методом СЭМ. После гидролиза с Amberlyst-15 в течение 0,5 ч материал почти не изменился, а в течение

3 ч приобрел темный цвет в результате частичного осмоления в процессе гидролиза. Фотографии порошков целлюлозы представлены на рисунке 4.

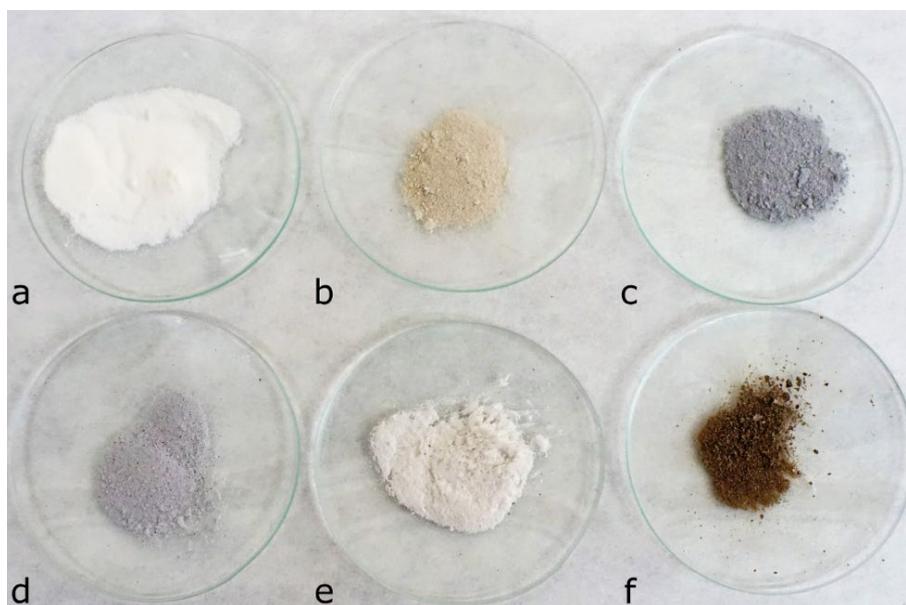


Рисунок 4 – Цифровая фотография образцов исходной целлюлозы и целлюлозы, выделенной после гидролиза на твердых кислотных катализаторах: а) исходная; б) без катализатора 3 ч в) Sib450 3 ч; д) Sib450 6 ч; е) Amberlyst-15 0,5 ч ф) Amberlyst-15 3 ч

Образцы исходной и частично гидролизованной целлюлозы исследованы методом РФА (Рисунок 5). Наблюдаются максимумы в области углов  $2\theta$  15.0, 16.2, 22.5, 34.4°, относящиеся к отражению от плоскостей (1-10), (110), (200), (040) кристаллической решетки, которая характерна для структурной модификации целлюлозы Iβ [202, 203]. Дифракционные пики в области углов  $2\theta$  ~12.3, 20.3, 21.8°, относящиеся к кристаллической решетке, характерной для структурной модификации целлюлозы II [204, 205], отсутствуют. Хотя для всех образцов характерно плечо рефлекса (200) с выступом при ~20.5° это не может свидетельствовать о появлении рефлексов целлюлозы II. Данный рефлекс наблюдается из-за случайной ориентации кристаллитов в порошке целлюлозы [203]. Положения рефлексов на дифрактограммах не изменяются при гидролизе с разными катализаторами и/или разными временами процесса, что позволяет

сделать вывод о том, что выделенная часть гидролизованной целлюлозы не претерпевает полиморфных превращений. Как минимум, соотношения различных кристаллических модификаций целлюлозы остается постоянным.

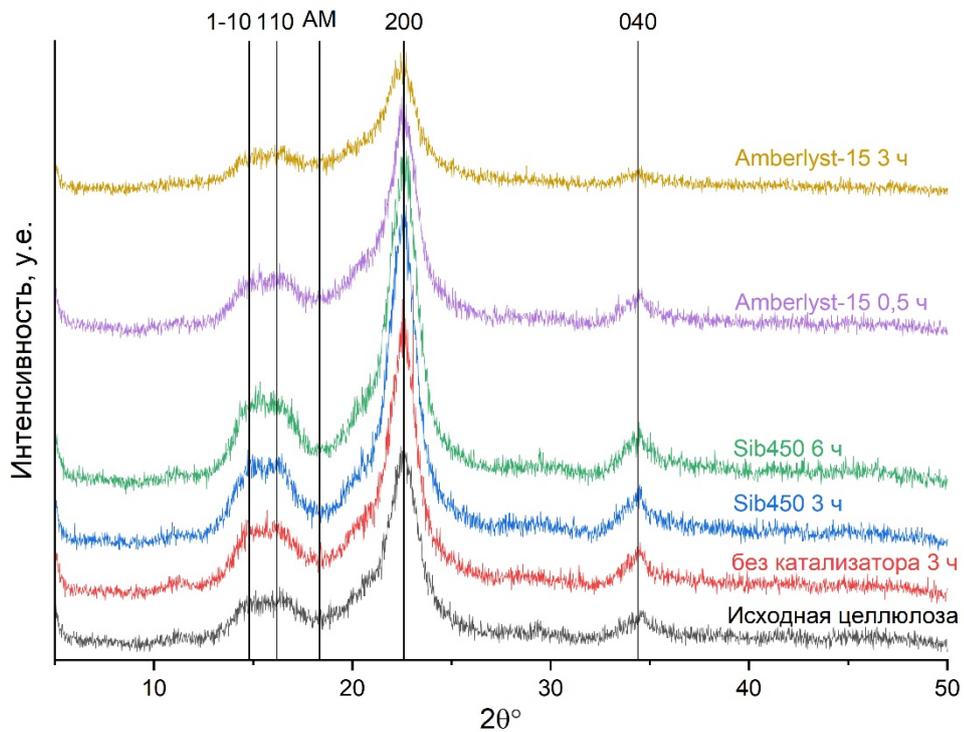


Рисунок 5 – Дифрактограммы образцов целлюлозы

Индексы кристалличности и размеры кристаллитов, рассчитанные из данных рентгеновской дифракции, представлены в таблице 3.

Хотя считается, что индекс кристалличности, рассчитанный по методу Сегала, дает завышенные значения [202], его удобно использовать для сопоставления свойств целлюлозных материалов. Для исходного образца индекс кристалличности составил 76 %. Несмотря на потерю массы около 10 %, индекс кристалличности образца, гидролизованного без катализатора, почти не изменился. Sib450, более эффективно деполимеризуя МКЦ, приводит к незначительному увеличению кристалличности при 3 и 6 часах обработки 82-83 %. Amberlyst-15 гидролизует целлюлозу за тоже время значительно сильнее, чем слабокислотный Sib-450, и приводит к снижению кристалличности субстрата до 71 %. При значительном сокращении времени гидролиза с Amberlyst-15 до 0,5 ч индекс

кристалличности все равно ниже, чем у начального образца, и составляет 74 %. Расчет индекса кристалличности по методу деконволюции пиков показал такие же тенденции изменения кристалличности при гидролизе.

Таблица 3 – Индексы кристалличности целлюлозы и размер кристаллитов в плоскости (200) по данным РФА, степень полимеризации образцов целлюлозы

Образец	Индекс кристалличности, %		Размер кристаллитов (200), нм	Степень полимеризации
	По методу Сегала	По методу деконволюции		
Исходная целлюлоза	76	78	3,7	357±7
Без катализатора 3 ч	79	76	4,2	247±8
Sib450 3 ч	82	82	4,3	197±8
Sib450 6 ч	83	84	4,2	206±8
Amberlyst-15 0,5 ч	74	69	3,9	260±8
Amberlyst-15 3 ч	71	53	3,2	147±8

Интересно, что при «изоконверсионных» условиях – 180 °С, 5 об./мин, катализаторы Sib450 (время гидролиза 3 ч) и Amberlyst-15 (0,5 ч), т.е. при схожих конверсии и выходах продуктов, изменения кристалличности целлюлозы после гидролиза противоположны (Рисунок 6). По всей видимости сильнокислотная смола действует по другому механизму каталитического гидролиза твердой целлюлозы.

Повышение размеров кристаллитов наблюдается при низкой степени гидролиза. Это объясняется преимущественной и более быстрой деградацией тонких кристаллитов и менее упорядоченных аморфных структур целлюлозы, что приводит к смещению распределения кристаллитов по размерам и большему статистическому весу более крупных кристаллитов [63]. Можно также предположить, что перекристаллизация волокон целлюлозы I в процессе гидролиза может приводить к росту кристаллитов [206]. Однако более глубокий гидролиз на катализаторе Amberlyst-15 в течение 3 часов приводит к снижению средних размеров, что означает разрушение поверхности субстрата.

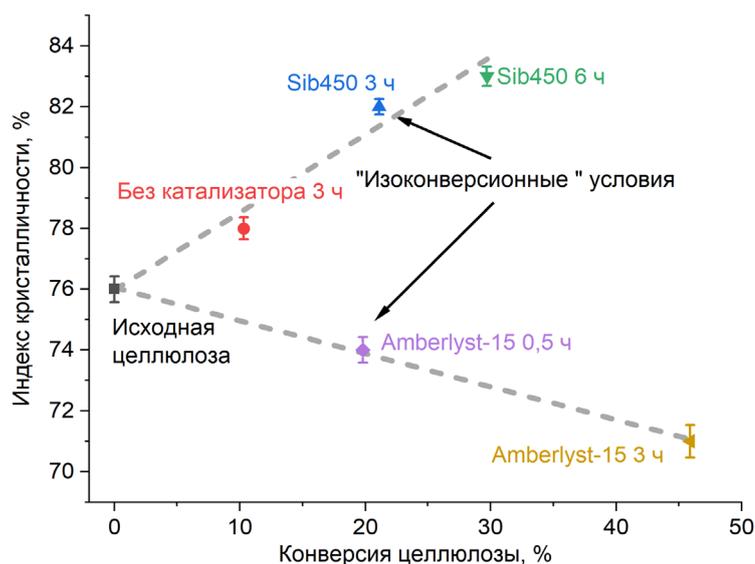


Рисунок 6 – Изменения индекса кристалличности при гидролизе целлюлозы на твердых кислотных катализаторах

Образование координационного комплекса с железовиннонатриевым комплексом использовано для вискозиметрического определения средней степени полимеризации образцов целлюлозы (Таблица 3). Значение для исходного образца составило 350 глюкозных единиц. Гидролиз даже в отсутствии катализатора приводит к падению степени полимеризации до 250. При гидролизе с Sib450 в течение 3 и 6 часов степень полимеризации составила около 200. С Amberlyst-15 за 0,5 ч – 260, за 3 ч при наибольшей конверсии – 150. Степень полимеризации не коррелирует с индексом кристалличности. Степень полимеризации убывает при гидролизе во всех случаях (Рисунок 7), а индекс кристалличности увеличивается при гидролизе без катализатора или со слабокислотным катализатором (Sib450) и уменьшается с Amberlyst-15.

Степень полимеризации целлюлозы после 6 ч гидролиза в присутствии Sib450 чуть больше, чем после 3 ч. По-видимому, с увеличением продолжительности гидролиза более короткие молекулы целлюлозы образуют менее упорядоченную структуру целлюлозы, а скорость гидролиза этих молекул выше. В результате гидролиза в течение 6 ч остаются нетронутыми только более крупные молекулы целлюлозы, образуя более стабильную структуру. Такая

целлюлоза имеет более высокую кристалличность, что согласуется с данными рентгеновской дифракции.

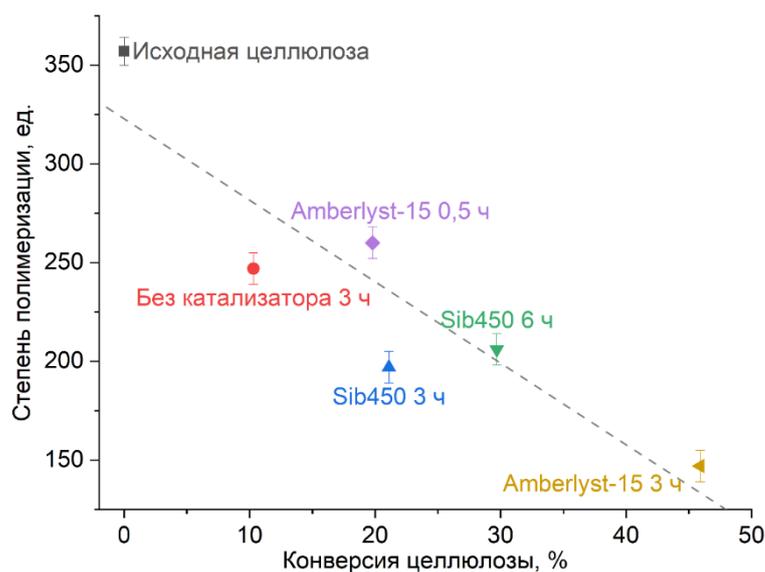


Рисунок 7 – Изменения степени полимеризации при гидролизе целлюлозы на твердых кислотных катализаторах

ИК-спектры образцов целлюлозы приведены на рисунке 8. Полученные ИК-спектры всех образцов очень схожи. Можно отметить наличие интенсивной широкой полосы около  $3000-3700\text{ см}^{-1}$ , которая относится к разным гидроксильным группам, полосы  $2900\text{ см}^{-1}$ , относящейся к метилу и метилу. Полосы при  $1240$ ,  $1165$ ,  $1060$  и  $1030\text{ см}^{-1}$  относятся к  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{O}$  деформациям или валентным колебаниям различных групп углеводов [207-209]. Пик при  $1641\text{ см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям в молекулах воды [210]. Его высокая интенсивность свидетельствует о довольно высоком содержании влаги в образцах, в том числе адсорбированной слабо.

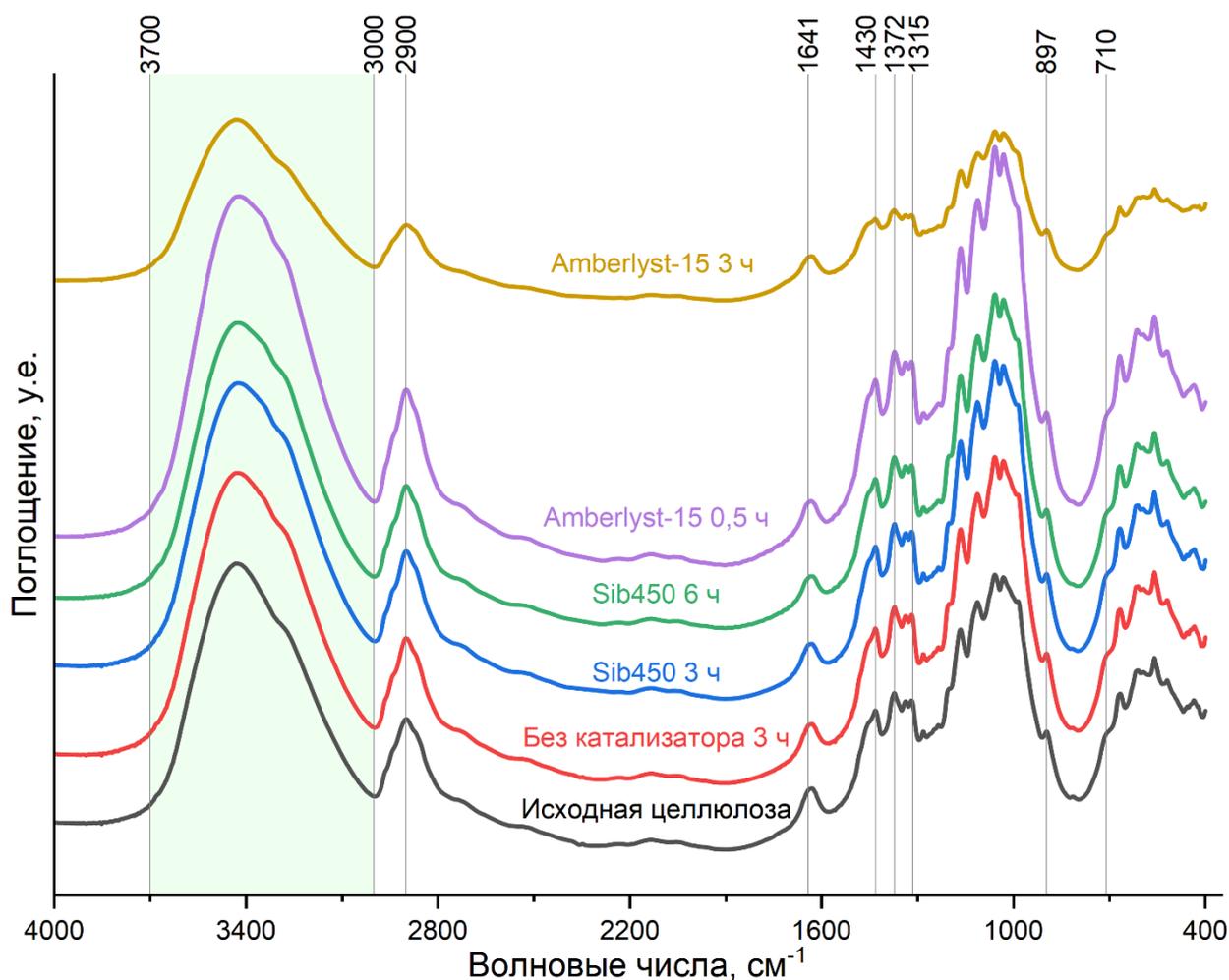


Рисунок 8 – ИК-спектры образцов целлюлозы

С точки зрения надмолекулярной структуры целлюлозы, которой посвящена данная статья, наиболее интересными участками спектра являются области: от 3700 до 3000  $\text{cm}^{-1}$  (где можно наблюдать полосы свидетельствующие об образовании водородных связей), 1420-1430  $\text{cm}^{-1}$  – полосы, связанные с кристаллической частью целлюлозы, и 893-897  $\text{cm}^{-1}$ , относящейся к аморфной части целлюлозы [207, 208]. Характерные полосы означают, что полученные образцы целлюлозы относятся к полиморфной модификации целлюлозы I. Кроме того, в области «отпечатков пальцев» можно заметить низкоинтенсивную сателлитную полосу поглощения при 710  $\text{cm}^{-1}$ , а в области 730-750  $\text{cm}^{-1}$  пик отсутствует. Это означает, что целлюлоза имеет кристаллическую модификацию именно I $\beta$ , а не I $\alpha$  [211, 212]. Кроме того, по отношению интенсивностей некоторых

полос поглощения можно сделать выводы об особенностях надмолекулярной структуры целлюлозы.

Полоса при  $1430 \text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным ножничным колебаниям  $\text{CH}_2$ . Это волновое число характерно для целлюлозы I, для целлюлозы II это полоса смещается на  $1420 \text{ см}^{-1}$  [213]. Полоса при  $897 \text{ см}^{-1}$  характерна целлюлозы I и аморфной целлюлозы, а для целлюлозы II смещается к  $893 \text{ см}^{-1}$ . Наличие полосы в указанной области характерно для  $\beta$ -аномеров или полимеров глюкозы с  $\beta$ -связью ( $\text{C}_1\text{-O-C}_4$ ) [213]. Отношение интенсивностей этих полос ( $1430/897 \text{ см}^{-1}$ ) называется индексом латерального порядка (Lateral Order Index – LOI), и может быть использовано для описания степени общей упорядоченности целлюлозы [214]. Индексы LOI для полученных образцов рассчитаны из ИК-спектров (Рисунок 9).

Индекс общей кристалличности (Total Crystalline Index – TCI) рассчитывается из соотношения полос поглощения при  $2900$  и  $1372 \text{ см}^{-1}$  [215]. Эти полосы соответствуют валентному колебанию  $\text{CH}$  при  $2900 \text{ см}^{-1}$  и деформационному колебанию  $\text{CH}$  при  $1375 \text{ см}^{-1}$ . Полоса при  $2900 \text{ см}^{-1}$  мало зависит от кристалличности образца и может быть использована как внутренний стандарт для значительно изменяющейся полосы  $1375 \text{ см}^{-1}$ . TCI приведены на рисунке 9.

В целлюлозе количество фрагментов  $\text{OH}$ , способных образовывать водородные связи, меньше, чем количество атомов кислорода, способных участвовать в такого рода взаимодействиях [207]. Следовательно, есть много возможностей для молекул воды образовать дополнительные водородные связи с целлюлозой, что является причиной ее гидрофильности. Можно рассчитать конкретный фактор – интенсивность водородных связей (Hydrogen-Bond Intensity HBI). Этот параметр характеризует отношение интенсивностей полос поглощения при  $3400$  и  $1315 \text{ см}^{-1}$ . HBI тесно связан с кристалличностью структуры и степенью межмолекулярной упорядоченности. Полоса  $1315 \text{ см}^{-1}$  отвечает деформационным колебаниям  $\text{CH}_2$ . Широкая полоса при  $3700\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$  соответствует различным колебаниям  $\text{OH}$  групп целлюлозы и воды, которые создают внутри- и

межмолекулярных водородные связи. Индексы НВІ для полученных образцов рассчитаны из ИК-спектров (Рисунок 9).

Абсолютные значения полученных показателей LOI, TCI и НВІ не дают ясного представления о свойствах материала, в разных источниках значения сильно отличаются, и, поэтому, сравнение с литературными данными мало информативно. Однако, как видно на рисунке 9, сравнение показателей, рассчитанных для полученных образцов между собой, позволяет сделать важные для нашей работы выводы. LOI и TCI достаточно сильно положительно коррелируют с данными о кристалличности образцов, полученными из дифрактограмм. В тоже время НВІ имеет обратную зависимость и гораздо менее выраженную. Это связано с появлением новых доступных для образования водородных связей центров при аморфизации, «разрыхлении» целлюлозы и, следовательно, большего содержания адсорбированной воды.

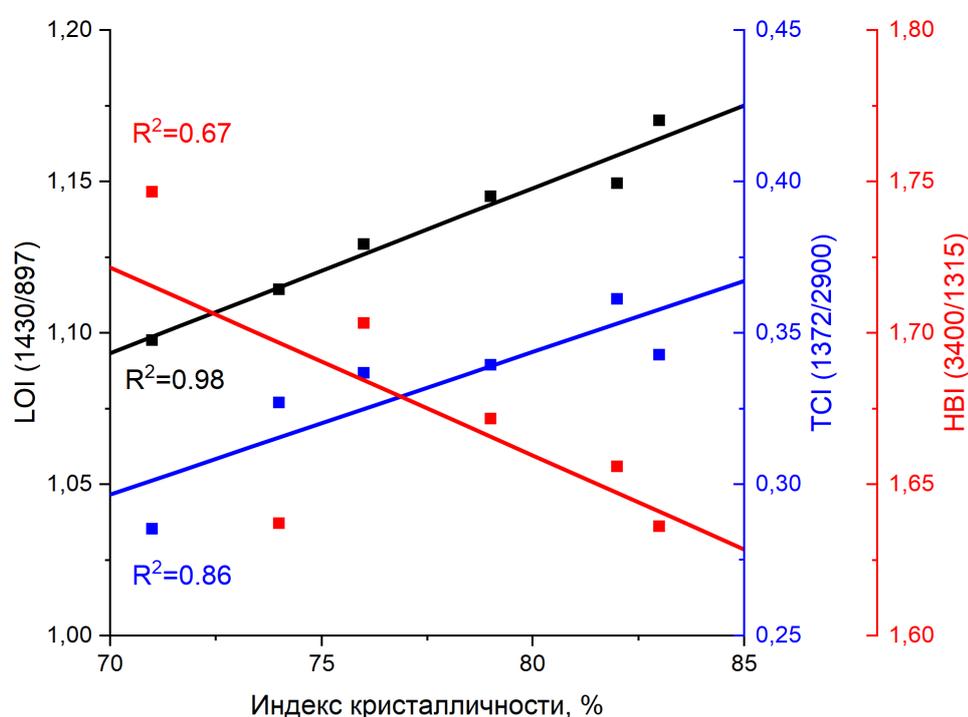


Рисунок 9 – Корреляции ИК-характеристик целлюлозы (LOI, TCI, НВІ) и индекса кристалличности, по данным РФА

Таким образом, согласно данным ИК-спектроскопии, микрокристаллическая целлюлоза в процессе гидролиза на твердых кислотах не изменяет своей химической природы; перехода целлюлозы I $\beta$  в формы I $\alpha$  или II не происходит. Зависимости состояния целлюлозы от свойств твердых кислот и времени гидролиза выявленные с помощью РФА подтверждаются. Все это дает дополнительные свидетельства о различиях в механизме гидролиза целлюлозы с Amberlyst-15 и Sib450.

Структура целлюлозы до и после гидролиза также изучена методом сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения. На исходной микрокристаллической целлюлозе при достаточно высоком разрешении можно наблюдать нановолокна в виде усиков (Рисунок 10). Подобные структуры удаляются в первую очередь и на других образцах не наблюдаются.

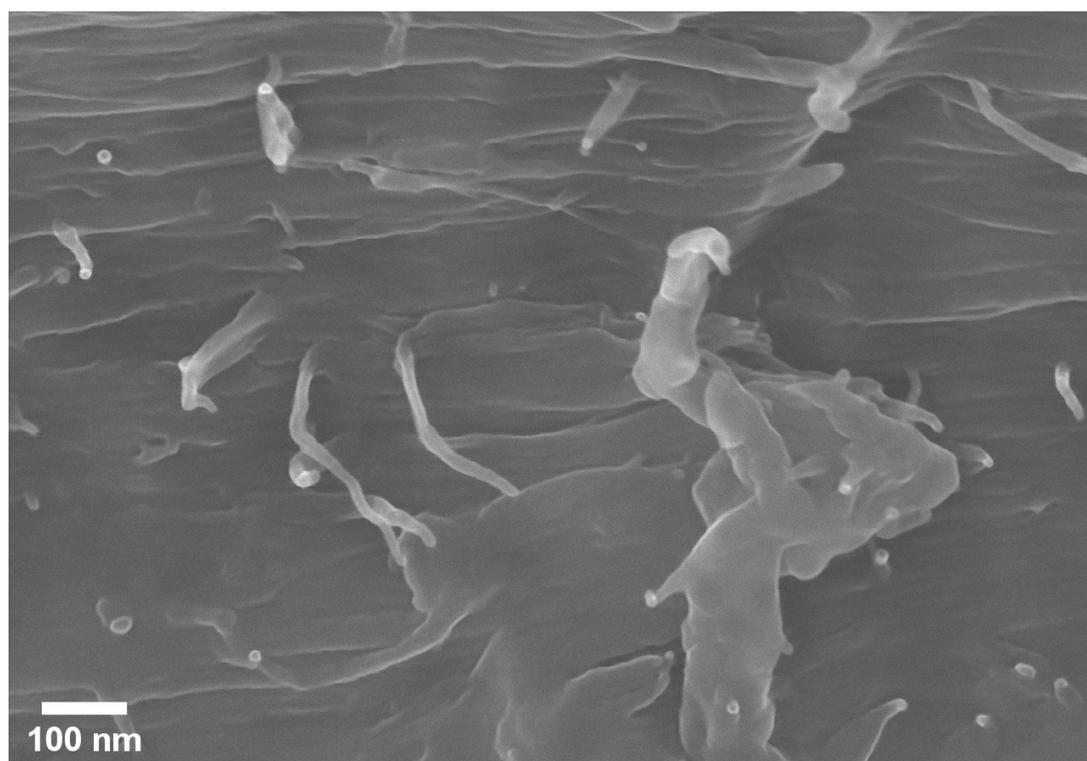


Рисунок 10 – Характерное СЭМ ВР изображение исходной микрокристаллической целлюлозы с тонкими волокнами – «усиками»

Характерные изображения исходной целлюлозы (а) и гидролизованной без катализатора (b) или на твердых кислотах (с-f), полученные методом сканирующей электронной микроскопии представлены на рисунке 11.

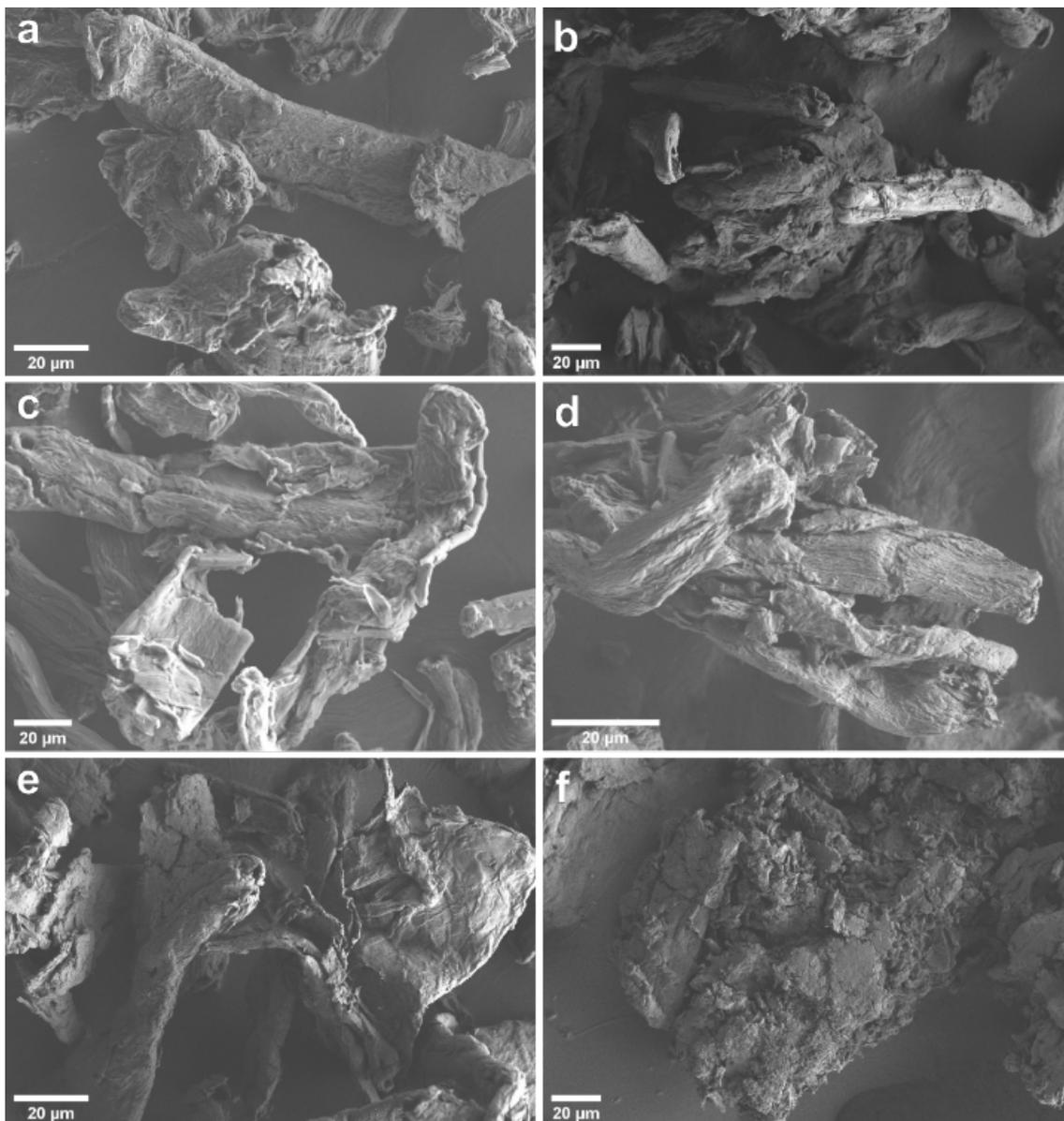


Рисунок 11 – Микрофотографии целлюлозы: а) исходная; выделенная после гидролиза б) без катализатора 3 ч с) Sib450 3 ч; d) Sib450 6 ч; е) Amberlyst-15 0,5 ч  
f) Amberlyst-15 3 ч

Морфология частиц целлюлозы существенно меняется только при гидролизе с Sib450 в течение 6 часов и Amberlyst-15 в течение 3 часов. С углеродным катализатором происходит значительное выравнивание поверхности и прорисовка

фибрилл целлюлозы благодаря удалению аморфных доменов. Обратная ситуация, разрушение поверхности с нарушением однородности морфологии, характерно для частиц целлюлозы, гидролизованной с Amberlyst-15.

На микрофотографиях целлюлозы, гидролизованной с углеродным катализатором Sib450, можно наблюдать частички с резко отличающейся морфологией – мелкие частички окисленного угля (Рисунок 12). Их присутствие на целлюлозе объясняет ее серый цвет (Рисунок 4).

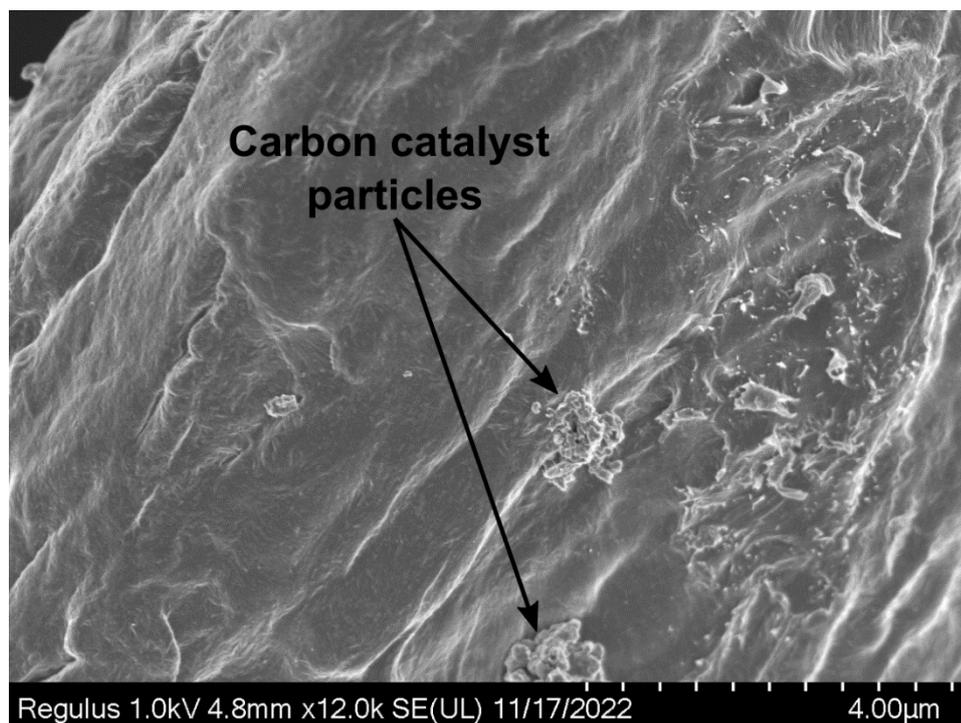


Рисунок 12 – Углеродные частицы на образцах целлюлозы, гидролизованной с Sib450 6 ч

При значительной степени конверсии целлюлозы (гидролиз с Amberlyst-15 в течение 3 часов) структура целлюлозы начинает значительно нарушаться. Так можно наблюдать области поверхности, напоминающие губку (Рисунок 13 а) и области с распущенными нановолокнами целлюлозы (Рисунок 13 б).

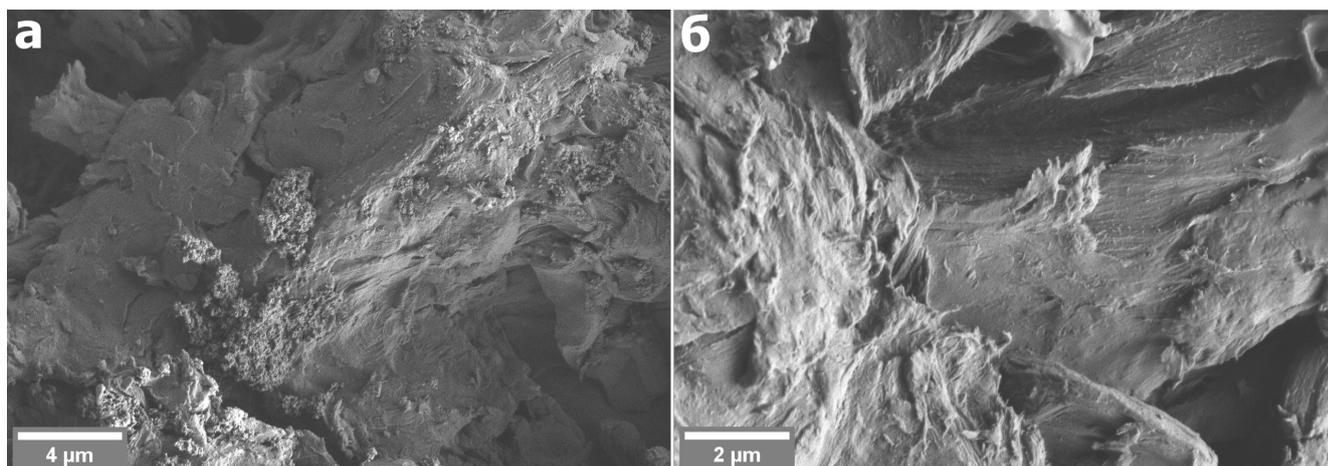


Рисунок 13 – Значительные нарушения структуры на образце целлюлозы, гидролизованной с Amberlyst-15 в течение 3 часов

Исследование размеров частиц МКЦ (метод динамического анализа изображений) (Рисунок 14) показало, что основной массив частиц имеет размер в диапазоне 20-140 мкм, основные моды при этом 20, 30 и 50 мкм. Крупные частицы имеют тенденцию к уменьшению в процессе гидролиза, фракция крупнее 100 мкм со сферической морфологией (высокое отношение диаметра к длине ( $D/L$ )) в результате гидролиза представлена крайне слабо. Это отчетливо наблюдается в ряду: исходная целлюлоза > гидролиз без катализатора 3 ч > Sib450 3 ч > Sib450 6 ч > Amberlyst 0,5 ч. Однако для образца, полученного в процессе гидролиза с Amberlyst-15 в течение 3 ч, доля крупных частиц близка к исходному образцу, а распределение частиц по отношению  $D/L$  еще больше смещено к 1 (сферическое). Причина этого явления, предположительно, связана не с самим гидролизом, а с гумификацией и агрегацией частиц образца, которые происходят даже при низкотемпературной (50 °С) вакуумной сушке.

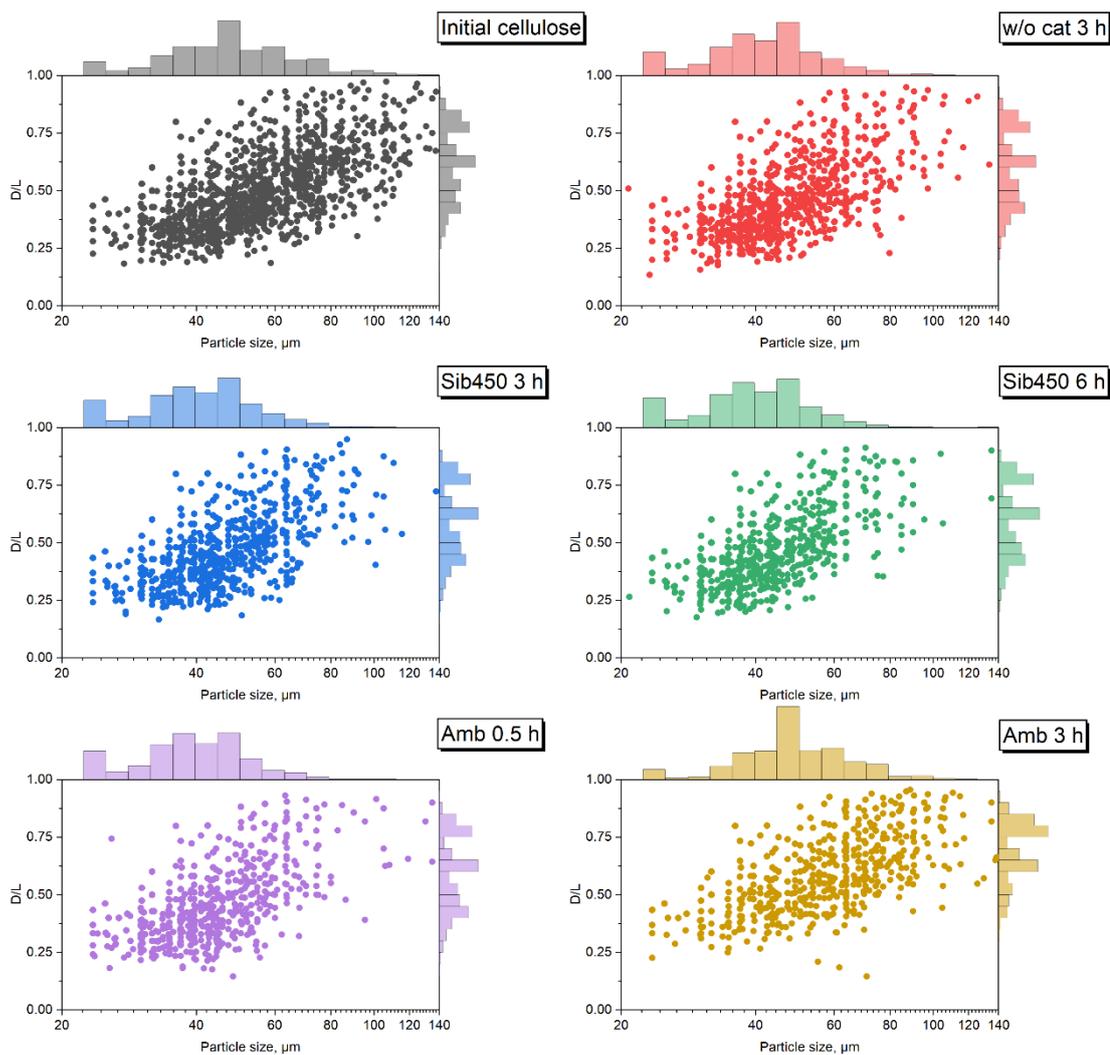


Рисунок 14 – Распределения частиц образцов целлюлозы по размеру и отношению диаметра к длине по данным СЭМ

### 3.4. Обсуждение экспериментальных результатов. Механизм гидролиза целлюлозы в водной среде на твердых катализаторах с сильными и слабыми кислотными группами

Катализаторы – окисленный уголь Sib450 и сульфоновая смола Amberlyst-15, значительно отличаются своими кислотными и текстурными свойствами. На поверхности Sib450 присутствуют, в основном, гидроксильные, карбоксильные, лактонные кислотные группы с небольшой кислотной силой [216]. Amberlyst-15 имеет высокую плотность сульфогрупп с высокой кислотной силой. Ожидается, каталитическая активность двух твердых кислот в гидролизе целлюлозы сильно

различается, что наблюдается по потерям массы целлюлозы и выходу низкомолекулярных продуктов (Таблица 2). Установлены близкие к изокинетическим условия гидролиза целлюлозы, когда потеря массы целлюлозы и выход продуктов близки для двух катализаторов: 180° С, 5 об/мин, 0,75 г целлюлозы, 0,25 г катализатора, 15 мл воды и время процесса, Sib450 – 3 часа, Amberlyst-15 – 0,5 часа.

Анализ продуктов гидролиза методом ГПХ (Рисунок 3) показал, что гидролиз с Amberlyst-15 приводит к более высоким выходам олигомерных продуктов, чем гидролиз с окисленным углем. Кроме того, олигомерные продукты накапливаются при гидролизе с Amberlyst-15 в течение 3 часов, что означает их постоянное образование из твердой целлюлозы, а, именно из ее кристаллической части.

Данные РФА и ИК-спектроскопии показали, что исследуемая целлюлоза имеет кристаллическую модификацию I $\beta$ , в процессе гидролиза не происходит полиморфных превращений и изменений химического состава целлюлозы. Однако макроструктура полимера претерпевает изменения, наблюдаемые на снимках СЭМ. При гидролизе без катализатора и с Sib450 – слабокислотным окисленным углем, происходит увеличение индекса кристалличности и характеристических параметров, рассчитанных из ИК-спектров (LOI и TCI), хорошо коррелирующих с индексом кристалличности. Это происходит из-за гидролиза аморфной части и слабого воздействия катализатора на устойчивую кристаллическую компоненту целлюлозы. Сильнокислотный Amberlyst-15 приводит к снижению кристалличности целлюлозы при гидролизе. Любопытный факт, что в «изокинетических» условиях, когда конверсия целлюлозы и выход продуктов близки, влияние катализаторов на макромолекулярную структуру целлюлозы различно, и даже зеркально противоположно (Рисунок 6).

Данные наблюдения могут быть успешно объяснены через рассмотрение механизма взаимодействия твердой целлюлозы и твердых кислотных катализаторов, учитывающее роль двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности твердой кислоты. Тарабанько и др. в теоретических работах [92, 217] показали, что твердые кислотные катализаторы в чистой воде диссоциируют с

образованием двойного электрического слоя протонов, и наличие диффузного облака протонов вокруг частицы катализатора распространяет каталитическое действие кислоты за пределы поверхности катализатора. Кроме того, целлюлоза может быть протонирована в пределах диффузного слоя протонов и приобретет положительный заряд, а электростатическое притяжение между двумя твердыми веществами обеспечит их сцепление друг с другом. Согласно проведенным расчетам для сильнокислотных катализаторов ( $pK_a -1.34$ ) концентрация протонов на удалении до 10 нм достигает 0,1-1 М. Слабокислотные катализаторы ( $pK_a 3$ ), такие как окисленные угли, в таком диапазоне расстояний имеют концентрацию протонов на 1-2 порядка меньше.

Указанные различия, по-видимому, заметно влияют на массоперенос и взаимодействие частиц целлюлозы и катализатора в ходе процесса каталитического гидролиза. В нашем исследовании целенаправленно применялся вращающийся автоклавный реактор, обеспечивающий массоперенос низкой интенсивности, а в будущих работах планируется изучение влияния массопереноса на гидролиз целлюлозы на твердых кислотных катализаторах. Между Sib450 и целлюлозой не ожидается заметного электростатического притяжения, из-за низкой концентрацией протонов в диффузном слое кислоты: низкие константы диссоциации гидроксильных и карбоксильных групп означают низкую концентрацию протонов в ДЭС. Поэтому преобладает механизм общего кислотного катализа, вероятны большие диффузионные и стерические затруднения во взаимодействии твердой целлюлозы и твердого катализатора, меньшее образование олигомерных продуктов и затруднения в разрушении кристаллической части целлюлозы. Для повышения каталитического действия необходимо улучшение контакта между твердыми частицами, например, интенсификацией массопереноса.

Amberlyst-15 напротив, обладая сильнокислотными сульфогруппами, образует ДЭС в воде. Сильное перемешивание не требуется для высокой каталитической активности Amberlyst-15, поскольку достаточная адгезия к целлюлозе поддерживается за счет сильного электростатического притяжения,

осуществляющемуся при протонировании целлюлозы, попавшей в диффузный слой протонов. Притяжение частиц целлюлозы к сильнокислотным (примерный  $pK_a$  -1.36) и крупным частицам катализатора более выражено, согласно ранее проведенным расчетам [92]. Протоны, а вернее протонированные формы растворителя (ионы гидрония), могут свободно атаковать поверхность целлюлозы, не испытывая диффузионных и стерических затруднений. Это определяет специфический механизм кислотного катализа, объясняет большое образование олигомеров и сильную атаку на кристаллическую часть целлюлозы.

### 3.5. Заключение по разделу

Нами показано, что твердые катализаторы с сильными и слабыми кислотными группами имеют различия в механизме гидролиза целлюлозы в водной среде. Полученные результаты объяснены с точки зрения способности твердых кислотных катализаторов образовывать двойной электрический слой. Данные результаты являются еще одной важной частью паззла, необходимой для полного и фундаментального понимания взаимодействия между целлюлозой и твердыми кислотными катализаторами гидролиза.

С одной стороны, нами отчетливо показаны преимущества сильнокислотных катализаторов на примере Amberlyst-15 в каталитической активности. Такие катализаторы способны более активно гидролитически разрушать частицы целлюлозы, даже ее кристаллическую часть. С другой стороны, известно, что окисленные углеродные катализаторы также способны проявлять довольно высокую активность в гидролизе целлюлозы и часто более высокую селективность по отношению к глюкозе. Они, как правило, более стабильны и дешевы и заслуживают большого внимания со стороны исследователей. Кроме того, в дальнейших исследованиях необходимо обратить внимания на процессы массообмена и механизмы взаимодействия твердых частиц в реакции гидролиза целлюлозы на твердых кислотах.

Результаты работы по данному разделу опубликованы [218].

## ГЛАВА 4. Экспериментальное доказательство синергического эффекта общего и специфического кислотного катализа при гидролизе целлобиозы

### 4.1. Теоретические основы и предпосылки

Для гидролиза целлобиозы (дисахаридного фрагмента целлюлозы) салициловой и фталевой кислотами (модельные соединения окисленных углей) высказано предположение, что когда дисахарид одновременно подвергается атаке органической кислотой и посторонним протоном (от другой молекулы, HCl), энергия активации более благоприятна по сравнению с маршрутом реакции с одной только органической кислотой [99]. Как правило, одновременная активация одного субстрата двумя различными катализаторами известна как катализ с двойной активацией (Рисунок 15); тесно связанным явлением является синергический катализ, где каждый из двух отдельных катализаторов активирует отдельную часть молекулы реагента. Такие кооперативные каталитические механизмы особенно широко распространены в асимметричном органическом синтезе [219-223].

Исследование методом DFT позволило установить теоретическую энергию активации гидролиза целлобиозы по маршруту с двойной активацией (с салициловой кислотой и протоном), которая близка к значению, наблюдаемому экспериментально при гидролизе только салициловой кислотой [99]. Однако, на практике возможны многочисленные параллельные пути, и экспериментальная  $E_a$  сама по себе не может быть окончательным доказательством такого механизма. Тем не менее, важно проверить обоснованность этой теории.

Предполагается, что протоны сульфированных углеродных катализаторов – сильнокислотных производных окисленных углеродных материалов [9, 224] – могут действовать на некотором расстоянии от сульфоновых групп через двойной электрический слой [92, 217]; это позволило бы этим протонам атаковать растворимые олигомеры глюкозы адсорбированные на карбоксильных группах углеродного катализатора, возможно, реализуя маршрут с двойной активацией.

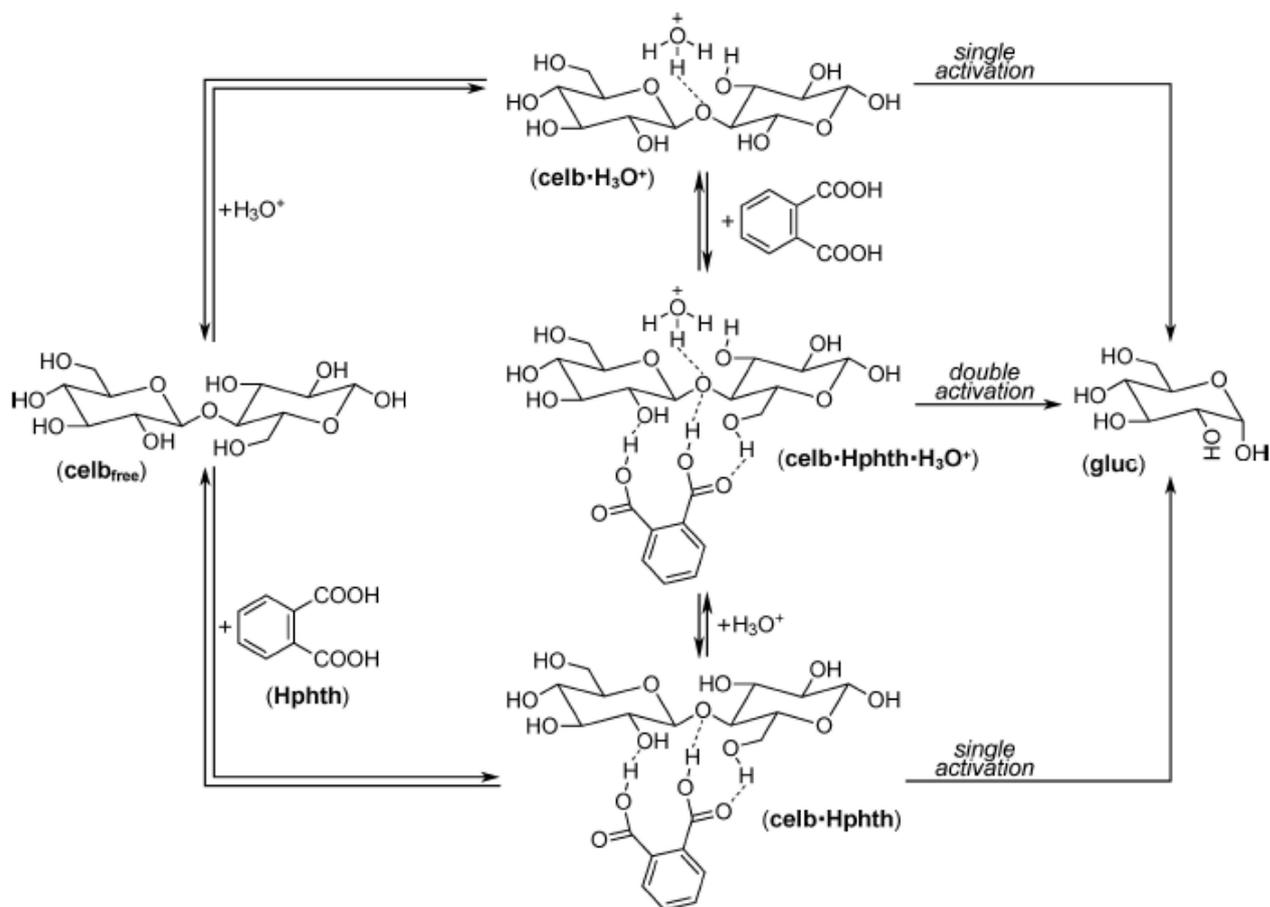


Рисунок 15 – Маршруты с одиночной и двойной активацией в гидролизе целлобиозы ( $\text{celb}_{\text{free}}$ ) с фталевой кислотой ( $\text{H}_{\text{phth}}$ ) и посторонним протоном ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) в глюкозу ( $\text{gluc}$ ). Гидролиз с карбоновыми кислотами протекает через общий кислотный катализ (независимо от силы кислоты) [98]. Катализ с двойной активацией протекает через промежуточное соединение  $\text{celb}\cdot\text{H}_{\text{phth}}\cdot\text{H}_3\text{O}^+$  [99]

Таким образом, данная часть работы проведена для экспериментальной оценки вклада маршрута с двойной активацией в гидролиз целлобиозы, катализируемого смесью  $\text{HCl}$  (сильная минеральная кислота) и фталевой кислоты (модельное соединение окисленных углеродов).

#### 4.2. Кинетическое исследование гидролиза целлобиозы фталевой, соляной кислотами и их смесью

На рисунке 16 показана кинетика расщепления целлобиозы при гидролизе либо фталевой кислотой, либо HCl, а также их эквимольной смесью, построенная в координатах кинетики первого порядка.

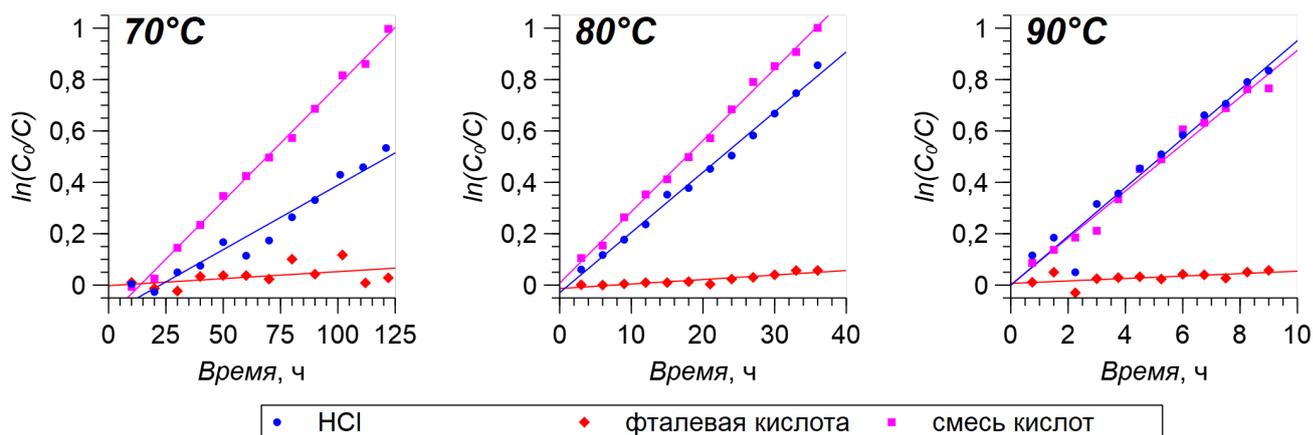


Рисунок 16 – Расщепление целлобиозы в линеаризованных кинетических координатах первого порядка

В таблице 4 показаны соответствующие константы скорости псевдопервого порядка с их доверительными интервалами линейной регрессии, а также выводы о вкладе комбинированного действия кислот в кинетику.

Ускорение реакции за счет катализа с двойной активацией вполне определено (вероятность обратного не превышает  $8 \times 10^{-4}$ ) при 70 и 80 °C, но ускорение двойной активацией менее выражено при 80 °C. При 90 °C эффект ускорения еще ниже; на самом деле, кажется, что совместное действие двух кислот тормозит реакцию по сравнению с суммой констант скорости кислот по отдельности.

Таблица 4 – Кинетические данные для гидролиза целлобиозы с гомогенными кислотными катализаторами

T, °C	Катализатор	$k \pm CI^a$ , $10^{-3} \times \text{ч}^{-1}$	Гипотеза, вероятность	Вклад маршрута с двойной активацией $^b$ , %
70	HCl	$5,02 \pm 0,36$	Отсутствие усиления катализа путем двойной активации $^d$ , $2 \times 10^{-12}$	38
	Hphth $^b$	$0,54 \pm 0,31$		
	combo $^g$	$9,02 \pm 0,17$		
80	HCl	$23,44 \pm 0,62$	Отсутствие усиления катализа путем двойной активации $^d$ , $8 \times 10^{-4}$	9,32
	Hphth	$1,75 \pm 0,25$		
	combo	$27,78 \pm 0,49$		
90	HCl	$95,2 \pm 6,4$	Отсутствие ингибирования при совместном действии катализаторов $^e$ , 0,25	-8,6
	Hphth	$4,7 \pm 2,2$		
	combo	$91,3 \pm 4,1$		

$^a$  Константа скорости псевдопервого порядка и доверительный интервал регрессии (уровень достоверности 66%).

$$^b (k_{\text{combo}} - k_{\text{HCl}} - k_{\text{Hphth}}) / \max(k_{\text{combo}} \text{ или } k_{\text{HCl}} - k_{\text{Hphth}})$$

$^b$  Фталевая кислота

$^g$  Смесь HCl и фталевой кислоты

$^d$  Уравнение (6)

$^e$  Уравнение (7)

### 4.3. Кинетическая модель процесса гидролиза целлобиозы с двойной активацией

Эту температурную зависимость эффекта комбинированного действия катализаторов можно объяснить с помощью следующей модели процесса (Рисунок 17, катализ одиночной активацией фталевой кислотой пренебрегается). Катализ двойной активацией с комбинацией фталевой кислоты и протона зависит от существования комплекса, образованного целлобиозой и фталевой кислотой,  $\text{celb} \cdot \text{Hphth}$ . Протон может атаковать либо целлобиозу в комплексе, либо свободную  $\text{celb}_{\text{free}}$ ; предполагается, что эти два маршрута протекают независимо друг от друга. Катализ одинарной активацией протоном может происходить только с некомплексированной целлобиозой  $\text{celb}_{\text{free}}$ , которая находится в равновесии с

комплексом фталевой кислоты  $\text{celb} \cdot \text{H}_{\text{phth}}$ . Относительный вклад каждого маршрута зависит от соотношения целлобиозы свободной и в комплексе  $X_{\text{celb}_{\text{free}}} / X_{\text{celb} \cdot \text{H}_{\text{phth}}}$ , а также от соотношения соответствующих констант скорости пути  $k_{\text{single}} / k_{\text{double}}$ . Преобладание каждого пути зависит от относительного содержания двух форм субстрата и от соотношения соответствующих констант скорости  $k_{\text{single}}$ ,  $k_{\text{double}}$ .

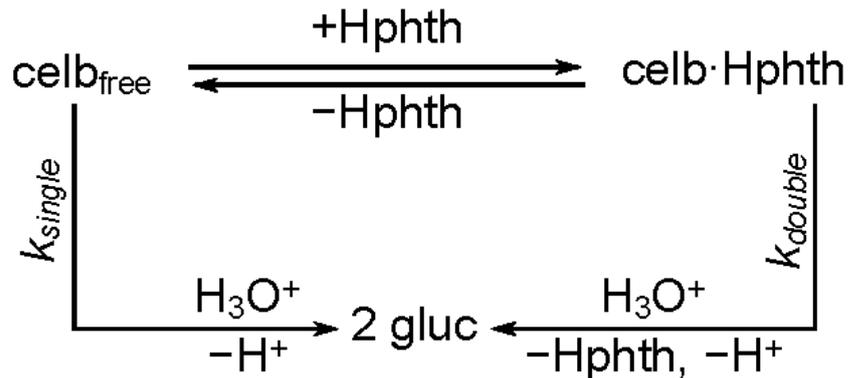


Рисунок 17 – Предлагаемая кинетическая модель гидролиза целлобиозы со смесью соляной и фталевой кислот. Катализ одинарной активации фталевой кислотой пренебрегается

Оба соотношения зависят от температуры. Изменение относительного содержания двух форм целлобиозы зависит от изменения энтальпии комплексообразования  $\Delta H_{\text{cмпл}}$ , отношение констант скорости изменяется в соответствии с разницей энергии активации между двумя маршрутами. Учитывая, что значительное количество целлобиозы должно находиться в комплексе в любое время по ходу реакции, чтобы вызвать наблюдаемые кинетические эффекты,  $\Delta H_{\text{cмпл}}$  должно быть отрицательным (потому что оно должно компенсировать отрицательное изменение энтропии из-за уменьшения числа частиц). Следовательно, равновесная доля целлобиозы в комплексе с фталевой кислотой должна уменьшаться с ростом температуры; поэтому меньше целлобиозы может участвовать в маршруте гидролиза с двойной активацией. Что касается энергий активации, если маршрут с двойной активацией имеет более низкую  $E_a$ , чем

маршрут гидролиза только с протоном, то первый меньше ускоряется при повышении температуры. В литературе было высказано предположение, что гидролиз целлобиозы с салициловой кислотой и протоном, т.е. с двойной активацией, имеет  $E_{a_{Hsal,H^+}} = 110$  кДж/моль [99], тогда как для действия только протона  $E_{a_{H^+}} = 152$  кДж/моль можно рассчитать из наших экспериментов с HCl.

Таким образом, оба фактора – содержание комплекса углевода и фталевой кислоты и скорость его превращения под действием атаки протоном – становятся неблагоприятными для протекания гидролиза по маршруту с двойной активацией по мере повышения температуры. Более того, есть доля целлобиозы, которая связана с фталевой кислотой и не может участвовать в маршруте гидролиза протоном, который становится более благоприятным при более высокой температуре. Таким образом, присутствие фталевой кислоты ингибирует выгодный высокотемпературный путь, возможно, до точки, где смесь двух кислот демонстрирует более низкую скорость гидролиза, чем сумма скоростей для отдельных кислот – явление, которое мы наблюдали.

Примечательно, что экстраполяция описанных тенденций к экстремально высоким или низким температурам означает в конечном итоге полное исключение совмещенного действия двух кислот или полное доминирование маршрута с двойной активацией, соответственно.

Предложена и рассчитана кинетическая модель (Рисунок 18) вклада маршрута с двойной активацией  $\alpha_{AB}$ , уравнение (9), где  $r_{AB}$  – скорость маршрута с двойной активацией,  $r_A$  – скорость маршрута с одиночной активацией (например, протоном),  $r_{A_{full}}$  – скорость, которая бы достигнута в отсутствие катализатора В (например, фталевой кислоты в данном случае),  $C_{subs}$  – суммарная концентрация всех остальных форм субстрата) в зависимости от температуры для модели реакции на рисунке 17. При достаточно высокой температуре равновесная доля субстрата, не находящегося в комплексе  $X_{free}$  (согласно константе равновесия комплексообразования  $K_{cmtl}$ , уравнение (10), приближается к 1.

Параметры, использованные для этого моделирования: энергии активации для маршрутов с одиночной и двойной активацией составляют  $E_{a_A} = 152$  кДж/моль (эксперименты с HCl) и  $E_{a_{AB}} = 110$  кДж/моль (расчетные данные в рамках DFT [99]), соответственно, начальная концентрация субстрата и катализатора В составляет  $C_{0_{subs}} = 0,15$  М и  $C_{0_B} = 0,1$  М соответственно (как в выполненных экспериментах); другие параметры выбраны произвольно, так чтобы получить значения констант скорости и  $\alpha_{AB}$  того же порядка, что и в экспериментальных данных. Изменение энтальпии и энтропии комплексообразования субстрата  $\Delta H_{c_{mpl}} = -35$  кДж/моль и  $\Delta S_{c_{mpl}} = -70$  кДж/моль, соответственно, предэкспоненциальные факторы для маршрутов с одиночной и двойной активацией составляют  $A_A = 10^{19}$  ч<sup>-1</sup>  $A_{AB} = 10^{13}$  ч<sup>-1</sup>, соответственно.

$$\alpha_{AB} = \frac{r_{AB} - r_A - r_{A_{full}}}{\max(r_{A_{full}} \text{ or } r_{AB} + r_A)} \quad (9)$$

$$r_{AB} = k_{AB}(1 - X_{free})C_{subs} \quad (9a)$$

$$r_A = k_A X_{free} C_{subs} \quad (9b)$$

$$r_{A_{full}} = k_A C_{subs} \quad (9c)$$

$$K_{c_{mpl}} = \quad (10)$$

$$= \frac{C_{0_{subs}}(1 - X_{free})}{C_{0_{subs}}X_{free}(C_{0_B} - C_{0_{subs}}(1 - X_{free}))} \exp\left(-\frac{\Delta H_{c_{mpl}} - T\Delta S_{c_{mpl}}}{RT}\right)$$

Следовательно, зависимый от концентрации комплекса путь двойной активации становится невозможным, и ингибирование реакции из-за более низкого содержания свободной целлобиозы для маршрута гидролиза, катализируемого только протоном – маршрут с одиночной активацией, также прекратится. Аналогично, при низкой температуре доля субстрата в комплексе значительна, и маршрут с двойного активацией имеет преимущество в константе скорости реакции из-за его более низкой энергии активации; поэтому доминирует маршрут с двойного активацией.

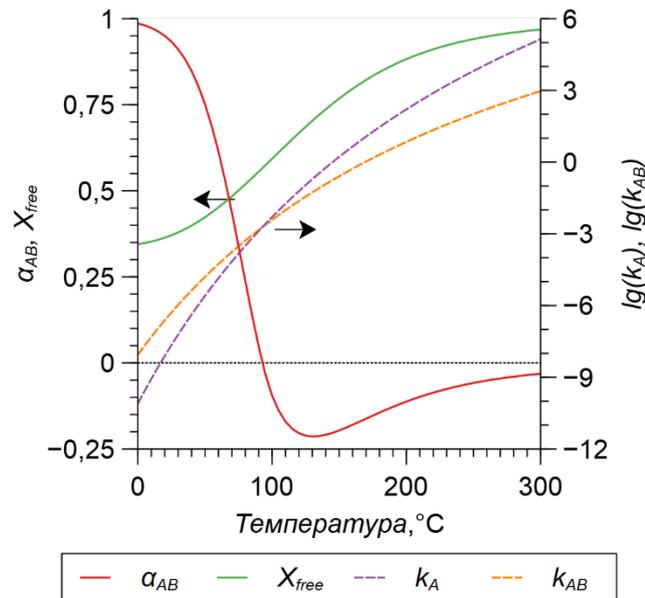


Рисунок 18 – Зависимость различных кинетических параметров от температуры, где А – протон, а В – фталевая кислота.  $\alpha_{AB}$  - вклад маршрута с двойной активацией в скорость процесса (Уравнение (9), отрицательные значения означают ингибирование по сравнению с катализом чистым А (при отсутствии В));  $X_{free}$  – доля свободного субстрата (не связанного с В);  $k_A$  и  $k_{AB}$  - константы скорости для маршрутов с одиночной и двойной активацией, соответственно

#### 4.4. Заключение по разделу

В результате данной части работы можно провести следующие рассуждения. Фталевая кислота, модельное соединение окисленных и сульфированных углеродных катализаторов, может участвовать в каталитическом гидролизе целлобиозы в тандеме с протоном из другой кислоты, как теоретически предсказано в литературе [99]. Однако, ускорение гидролиза по сравнению с суммой скоростей для отдельных кислот составляет всего 38 % при 70 °С, и вклад двойного активированного пути быстро снижается с ростом температуры. Гидролиз целлюлозы с углеродными катализаторами требует значительно более высоких температур, около 180 °С. Так, может ли двойной активационный катализ все еще проявляться при гидролизе целлюлозы на таких катализаторах?

На современном уровне понимания такую возможность нельзя исключить. Маршрут с двойной активацией зависит от водородных связей углевода с

карбокисильными и/или фенольными группами. В нашей модельной реакции у нас есть только две карбокисильные группы в молекуле катализатора и две глюкозные единицы в целлобиозе. Во время гидролиза целлюлозы на углеродном катализаторе более длинные олигомерные цепи могут быть связаны с более многочисленными функциональными группами на твердой поверхности, вызывая более прочную связь [225] - потенциально «выживая» при высокой температуре, необходимой для процесса, и допуская возможность катализа с двойной активацией. Возможно, стоит отметить, что окисленные угли могут быть особенно активны в отношении гидролиза твердой целлюлозы [100] и длинноцепочечных олигосахаридов, но их активность по отношению к более коротким цепям снижается [226]. Более высокая молекулярная масса субстрата, понятно, делает адсорбцию более термодинамически благоприятной (тем самым помогая взаимодействовать с каталитическими центрами), и этого достаточно, чтобы объяснить более высокую активность по отношению к более длинным цепям глюкоана.

Другой фактор, который стоит рассмотреть заключается в том, что вклад двойной активации, обнаруженный в этой работе, имеет дело с высокой концентрацией протонов (0,1 М HCl), которая маловероятно будет достигнута вблизи окисленной углеродной поверхности, которая имеет только слабокислотные функциональные группы. С другой стороны, более раннее моделирование двойного электрического слоя твердых кислот, возникающих в результате диссоциации сильнокислотных сульфированных углеродов, предполагает существование концентрации протонов в пределах величины 0,1-1 М вблизи поверхности, [92, 217], что сопоставимо с концентрацией HCl, которую мы использовали в наших экспериментах. Однако окончательный ответ на вопрос, играет ли двойная активация также роль во время реального гидролиза над окисленными и/или сульфированными углеродами, оставлен в качестве предмета для более позднего исследования.

Для более общей перспективы следует отметить, что снижение вклада катализа с двойной активацией с ростом температуры можно ожидать для любой реакции, где возможна одновременная активация одного субстрата двумя

катализаторами. Образование активированного комплекса, включающего субстрат и два катализатора, путем одновременного столкновения трех соответствующим образом ориентированных реагирующих частиц исключительно маловероятно, поэтому для двойного активационного катализа требуется атака одним катализатором предварительно сформированного комплекса между субстратом и другим катализатором. Если равновесная концентрация такого комплекса достаточно высока, чтобы позволить проявиться двойному активационному катализу, то его образование, скорее всего, экзотермично (по термодинамическим причинам, описанным выше). Таким образом, при нагревании доля субстрата, находящаяся в комплексе, будет уменьшаться, препятствуя двойному активированному пути. В принципе, тесно связанный тип катализа — синергический катализ, в котором каждый из двух катализаторов активирует отдельную молекулу реагента [219] — также должен испытывать отрицательное влияние повышения температуры, поскольку он включает реакцию между двумя различными комплексами реагент-катализатор, и в работе показано и объяснено, что на равновесную концентрацию таких комплексов неблагоприятно влияет нагрев. Кооперативные каталитические механизмы особенно широко распространены в такой популярной и актуальной области исследований, как асимметричный катализ [219-223], где такие механизмы могут быть ответственны за стереоселективность [227]. Несмотря на популярность этой области катализа, влияние температуры на реакции, управляемые кооперативными каталитическими механизмами, остается в значительной степени неизученным.

Результаты работы по данному разделу опубликованы [228].

## **ГЛАВА 5. Исследование гидрирования углеводов на бифункциональных рутениевых катализаторах**

### **5.1. Исследование влияния кислотных свойств поверхности углеродных носителей СМК-3 и Сибунит-4 на размер наночастиц рутения и их каталитическую активность в гидрировании глюкозы в сорбит**

В данном разделе представлены результаты исследования влияния окислительной модификации углеродных носителей на размер наночастиц Ru и эффективность катализаторов в гидрировании глюкозы до сорбита. Функционализированные углеродные материалы являются перспективной основой каталитических процессов в роли носителей активного металла, как для гидрирования углеводов, так и для гидролиза-гидрирования полисахаридов.

#### **5.1.1. Кислотные свойства носителей и катализаторов**

Кислотные свойства поверхности носителей и катализаторов, определенные методом обратного кислотно-основного титрования и  $pH_{\text{ТНЗ}}$ , представлены в таблице 5. Как исходный Сибунит-4, так и исходный СМК-3 содержат небольшое количество кислотных групп: 0,12 и 0,52 ммоль/г, а их  $pH_{\text{ТНЗ}}$  составляет 7,5 и 8,5, соответственно. Окисление приводит к увеличению количества и поверхностной плотности (общее количество на площадь поверхности) кислотных групп, и, соответственно, к снижению  $pH_{\text{ТНЗ}}$ . Кислотность увеличивается в ряду: Sib, Sib500, Sib400, Sib450 от 0,12 до 0,30 ммоль/г, а в ряду: СМК, СМК500, СМК450, СМК400 от 0,52 до 1,3 ммоль/г соответственно. Следует отметить, что количество кислотных центров зависит от температуры окисления влажным воздухом. Однако после определенной температуры (выше 450°C для серии Sib и выше 400°C для серии СМК-3) происходит потеря функциональных свойств материала, предположительно за счет термического разложения поверхностных центров, которое преобладает над окислением.

Таблица 5 – Кислотные свойства и текстурные характеристики носителей и катализаторов

Носитель или катализатор	Количество кислотных групп		pH <sub>тнз</sub>	Текстурные характеристики		
	ммоль/г	мкмоль/м <sup>2</sup> <sup>а</sup>		S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>поре</sub> <sup>б</sup> , см <sup>3</sup> /г	D <sub>поре</sub> <sup>в</sup> , нм
Sib	0,12	0,33	7,54	375	0,55	5,9
Sib400	0,27	0,71	6,34	378	0,52	5,7
Sib450	0,30	0,78	5,33	380	0,53	5,7
Sib500	0,24	0,60	6,88	400	0,51	5,9
Sibsulf	0,28	0,74	4,40	370	0,48	5,7
2RuSib	-	-	7,87	320	0,43	5,5
2RuSib450	-	-	6,75	341	0,50	5,9
2RuSib400	-	-	7,12	333	0,48	5,8
2RuSib500	-	-	7,81	345	0,51	6,0
2RuSibsulf	-	-	5,96	322	0,46	5,7
CMK	0,52	0,36	8,54	1458	1,40	3,7
CMK400	1,31	0,93	4,82	1408	1,30	3,7
CMK450	0,96	0,68	5,10	1412	1,35	3,7
CMK500	0,75	0,53	6,67	1406	1,38	3,8
CMKsulf	1,34	0,99	3,26	1342	0,98	3,1
2RuCMK	-	-	9,06	1315	1,22	3,7
2RuCMK400	-	-	6,69	1216	1,00	3,2
2RuCMK450	-	-	6,92	1270	1,04	3,2
2RuCMK500	-	-	8,27	1343	1,25	3,7
2RuCMKsulf	-	-	4,61	1184	0,85	2,9

<sup>а</sup>  $\left( \frac{\text{Количество кислотных групп (ммоль)} \left( \frac{\text{ммоль}}{\text{г}} \right)}{S_{\text{ВЕТ}} \left( \frac{\text{м}^2}{\text{г}} \right)} * 1000 \right)$ , <sup>б</sup> объем пор по методу SP, <sup>в</sup> средний размер пор.

Сульфирование значительно увеличивает количество кислотных групп: 0,28 и 1,34 ммоль/г для Sibsulf и CMKsulf, соответственно. Кроме того, pH<sub>тнз</sub> сульфированных модификаций значительно ниже, чем у окисленных, при примерно равном количестве кислотных центров (Таблица 5). Очевидно, что

присутствуют более сильные сульфокислотные группы. Удельная поверхностная плотность кислотных центров (содержание кислотных групп, отнесенное к  $S_{\text{ВЕТ}}$ ) между носителями отличается меньше, чем общее содержание кислотных центров на массу катализатора (Таблица 5).

Осаждение металлов также влияет на кислотные свойства материалов, согласно измерениям  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  (Таблица 5). Введение рутения приводит к увеличению значений  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  для всех образцов, что можно объяснить осаждением частиц на кислородсодержащих поверхностных группах. Часть кислотных групп может быть потеряна в результате термического разложения и восстановления [229, 230], особенно сульфоновые [231].

### **5.1.2. Текстуальные характеристики и структурные свойства носителей и катализаторов**

Текстуальные характеристики изучались методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (Таблица 5). Окисление углеродного материала Sib приводит к незначительному увеличению удельной поверхности  $S_{\text{ВЕТ}}$  с  $375 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $400 \text{ м}^2/\text{г}$  (исходный Sib и Sib500, соответственно).  $S_{\text{ВЕТ}}$  исходного СМК составляет  $1458 \text{ м}^2/\text{г}$ , а окисление приводит к уменьшению площади поверхности примерно до  $1410 \text{ м}^2/\text{г}$  для СМК400, СМК450, СМК500. Сульфирование приводит к более заметному, но все же незначительному уменьшению площади поверхности как для Sib, так и для СМК до  $370$  и  $1342 \text{ м}^2/\text{г}$ , соответственно. Окисление лишь незначительно уменьшает объем пор, а сульфирование приводит к уменьшению объема пор на 13% и 30% для Sib и СМК, соответственно. Средний диаметр пор очень мало изменяется в обеих сериях носителей. Только СМКsulf имеет уменьшенный средний диаметр пор (на 18 %) по сравнению с исходным СМК.

Учитывая погрешность измерения удельной площади поверхности, объема и размера пор, можно сделать вывод, что по текстурным свойствам образцы различаются незначительно, в то время как кислотные свойства изменяются сильно.

Нанесение рутения на носители приводит к заметному уменьшению площади поверхности. При загрузке 2 мас.% Ru наблюдается уменьшение площади поверхности (около 10 %) для всех носителей. Объем пор также уменьшается, по-видимому, в результате блокировки частицами рутения. Также наблюдается изменение среднего диаметра пор, что, вероятно, связано с изменением распределения доступных пор по размерам.

На дифракционных картинах в области малых углов всех образцов серии СМК наблюдается рефлекс при  $1,1^\circ 2\Theta$  (Рисунок 19 А), что характерно для положения пиков, соответствующих двумерной гексагональной упаковке углеродных стержней [232]. Дифракционные картины исходного углеродного материала СМК имеют узкий и хорошо разрешенный пик, который уменьшается в ряду  $\text{СМК} > \text{СМК400} > \text{СМК500} > \text{СМК450} > \text{СМКsulf}$ . Функционализация поверхности путем окисления и сульфирования приводит к незначительному нарушению мезопористой упорядоченной структуры. Четкой зависимости степени изменения структуры от температуры или от количества кислотных центров не наблюдается.

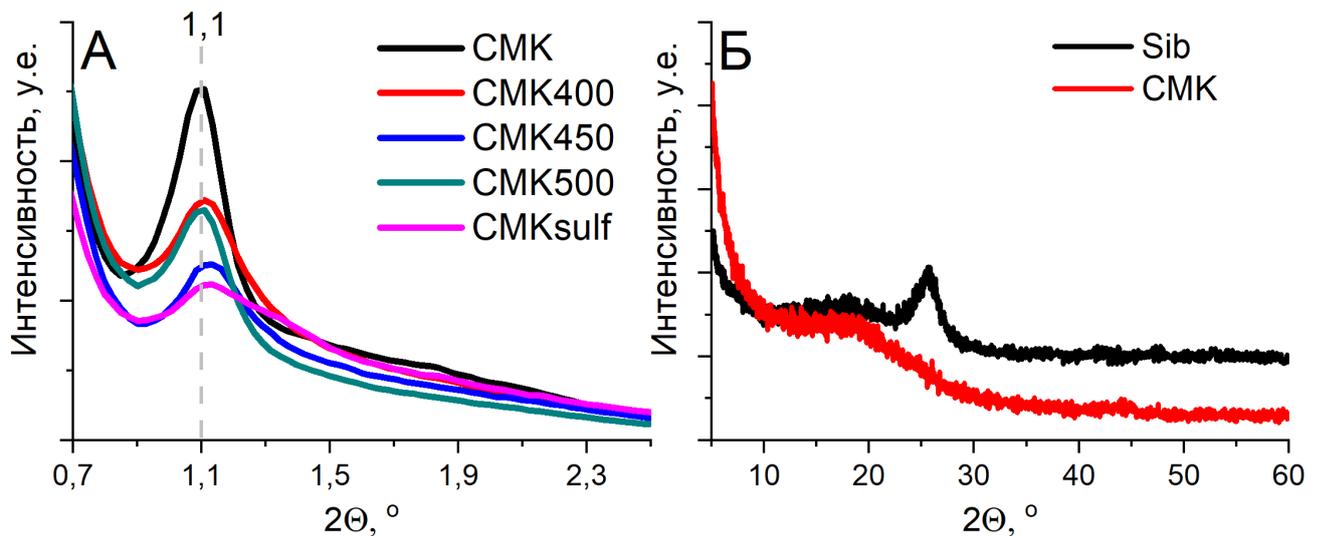


Рисунок 19 – Дифрактограммы углеродных материалов; А) исходного, окисленного и сульфированного СМК в области малых углов; Б) Sib и СМК в области высоких углов

Все образцы серий СМК и Sib имеют один аморфный пик на дифрактограммах при  $5-60^\circ 2\theta$ . Образцы серии Sib также имеют пик графита при  $25,6^\circ 2\theta$  (Рисунок 19 Б).

### 5.1.3. Исследование носителей и катализаторов методом РФЭС

В обзорных РФЭС-спектрах образцов наблюдаются интенсивные сигналы, характерные для углерода ( $C1s$  и  $CKVV$ ), кислорода ( $O2s$ ,  $O1s$  и  $OKLL$ ) и низкоинтенсивные пики рутения ( $Ru3d$  и  $Ru3p$ ). Для образцов 2RuSibSulf и 2RuСМКsulf в спектрах исследования наблюдаются низкоинтенсивные пики, характерные для серы ( $S2p$  и  $S2s$ ) (Таблица 6). Других элементов, которые можно отнести к примесям, в пределах чувствительности метода не обнаружено.

В спектрах  $C1s$  нет различий в пределах серии катализаторов. В спектрах  $Ru3d_{5/2}$  принципиальных различий в сериях катализаторов не наблюдается. В области 270-282 эВ наблюдается асимметричный пик (Рисунок 20 А и Б), указывающий на присутствие рутения в нескольких состояниях окисления. Для  $Ru^0$  диапазон значений энергии связи составляет 280,0 - 280,6 эВ, для  $Ru^{4+}$   $281,3 \pm 0,1$  [233-235]. Соотношение металлического рутения к окисленному рутению для всех катализаторов приведено в таблице 6. Важно отметить, что катализатор, протестированный в трех циклах каталитического гидрирования глюкозы (2RuSib450-3с), демонстрирует самое высокое соотношение металлического рутения к оксиду. Это указывает на способность катализатора к восстановлению *in situ* и его стабильность к окислению на воздухе. Из данных РФЭС можно предположить, что частицы рутения имеют структуру ядро-оболочка. На внешней поверхности находится  $RuO_2$ , а внутри частицы – металлический Ru.

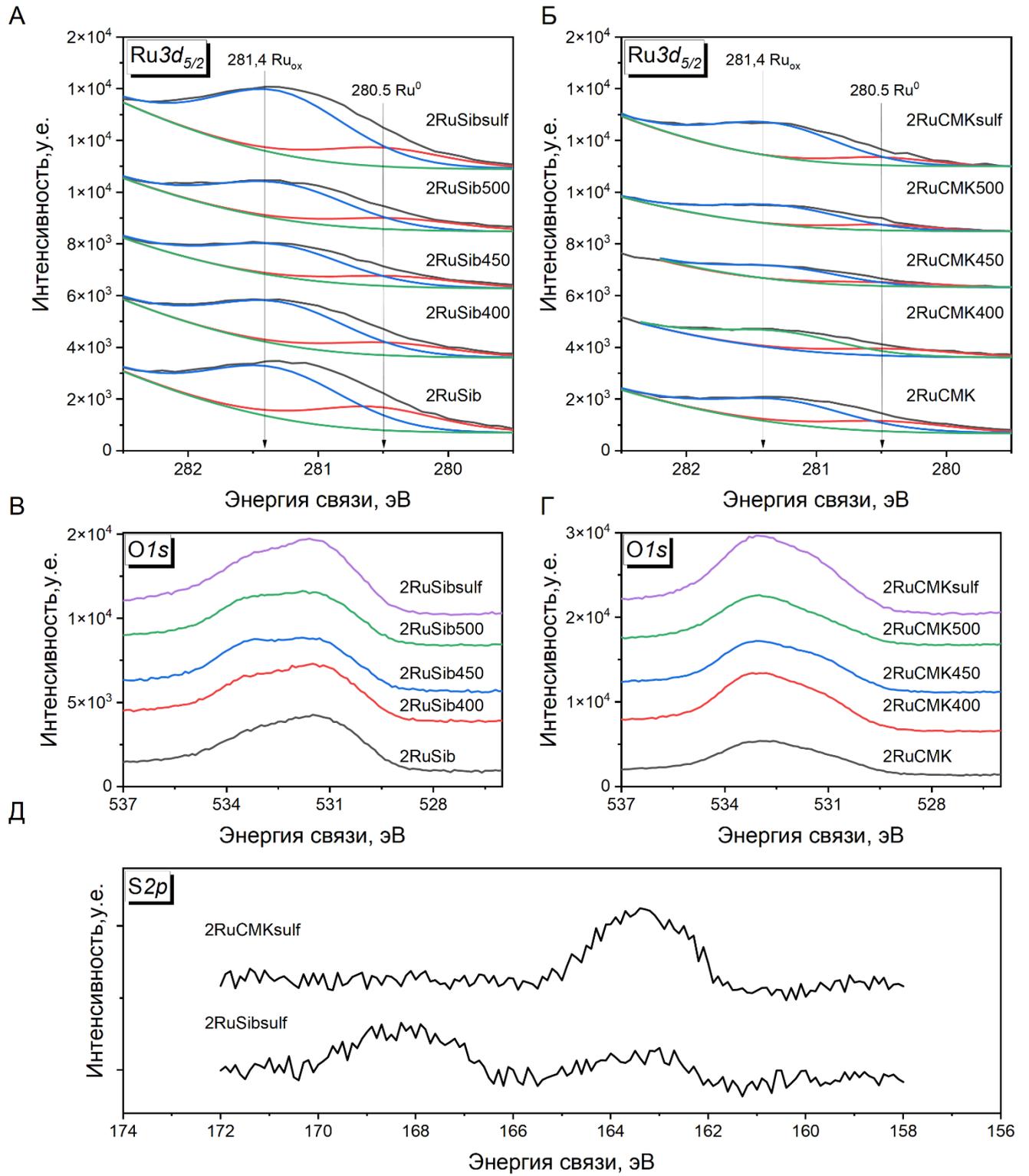


Рисунок 20 – РФЭ-спектры в областях:  $\text{Ru}3d_{5/2}$  серий А) Sib и Б) CMK;  $\text{O}1s$  серий В) Sib и Г) CMK; Д)  $\text{S}2p$

Таблица 6 – Атомные доли элементов по данным РФЭС, атомные отношения Ru/C и состояний Ru

Образец	Атомные доли, %				Ru/C	Состояние Ru	
	Ru	C	O	S		Ru <sup>0</sup> , %	RuO <sub>x</sub> , %
2RuSib	1,2	91,7	7,1	-	0,013	31,5	68,5
2RuSib400	1,0	91,8	7,2	-	0,011	23,7	76,3
2RuSib450	0,8	91,6	7,5	-	0,009	24,8	75,2
2RuSib450-3c <sup>a</sup>	0,6	90,1	9,3	-	0,007	38,7	61,4
2RuSib500	0,8	91,8	7,4	-	0,008	23,7	76,3
2RuSibulf	1,5	87,9	10,4	0,1	0,017	22,5	77,5
2RuCMK	0,6	91,7	7,7	-	0,007	29,01	70,9
2RuCMK400	0,4	87,9	11,7	-	0,005	31,0	69,0
2RuCMK450	0,4	87,3	12,3	-	0,005	25,4	74,6
2RuCMK500	0,4	88,7	10,9	-	0,005	20,6	79,4
2RuCMKulf	0,5	85,4	14,0	0,1	0,006	16,0	84,0

<sup>a</sup> 2RuSib450-3c - катализатор 2RuSib450, протестированный в 3 последовательных циклах реакции гидрирования глюкозы, промытый водой и высушенный в атмосфере воздуха при 100°C

Спектры *O1s* (Рисунок 20 В, Г) показали наличие на поверхности катализаторов различных кислородсодержащих групп, которые могут быть отнесены к карбоновым и гидроксильным кислотам, ангидридным, лактонным, карбонильным, эфирным структурам углеродного материала, кислороду в сульфоновых группах, а также в составе оксида рутения. Плохо разрешенные пики в сочетании с большим числом возможных электронных состояний затрудняют анализ спектра и не позволяют получить однозначное, хорошо обоснованное разложение.

Анализ значений энергии связи *S2p* в спектрах 2RuSibulf и 2RuCMKulf (Рисунок 20 Д) показал наличие пика с  $E_b = 163,3$  эВ, характерного для сульфидной серы ( $S^{2-}$ ). Кроме того, пик с  $E_b = 168,2$  эВ, наблюдаемый для образца 2RuSibulf, указывает на присутствие на его поверхности серы в виде сульфат-ионов ( $SO_4^{2-}$ ) [236, 237]. Сульфоновые группы могут быть потеряны не только в результате

термического разложения [231], но также могут быть восстановлены в процессе нанесения рутения.

#### 5.1.4. Результаты исследования катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии

По данным ПЭМ-изображений, Sib состоит из круглых полых глобул, а СМК характеризуется присущей ему канальной структурой. Текстура углеродных материалов и длина углеродных фрагментов  $sp^2$  соответствует тому, что Sib представлен графитоподобным углеродом [238], а СМК – аморфным [239-241].

Во всех образцах Ru/C распределение металла неравномерно. Имеются зоны, свободные от Ru (особенно в центре глобул Sib), и зоны с высокой концентрацией металлических частиц. Типичные микрофотографии и гистограммы распределения частиц по размерам представлены на рисунке 21. Результаты измерения средних размеров частиц рутения и расчета дисперсности приведены в таблице 7.

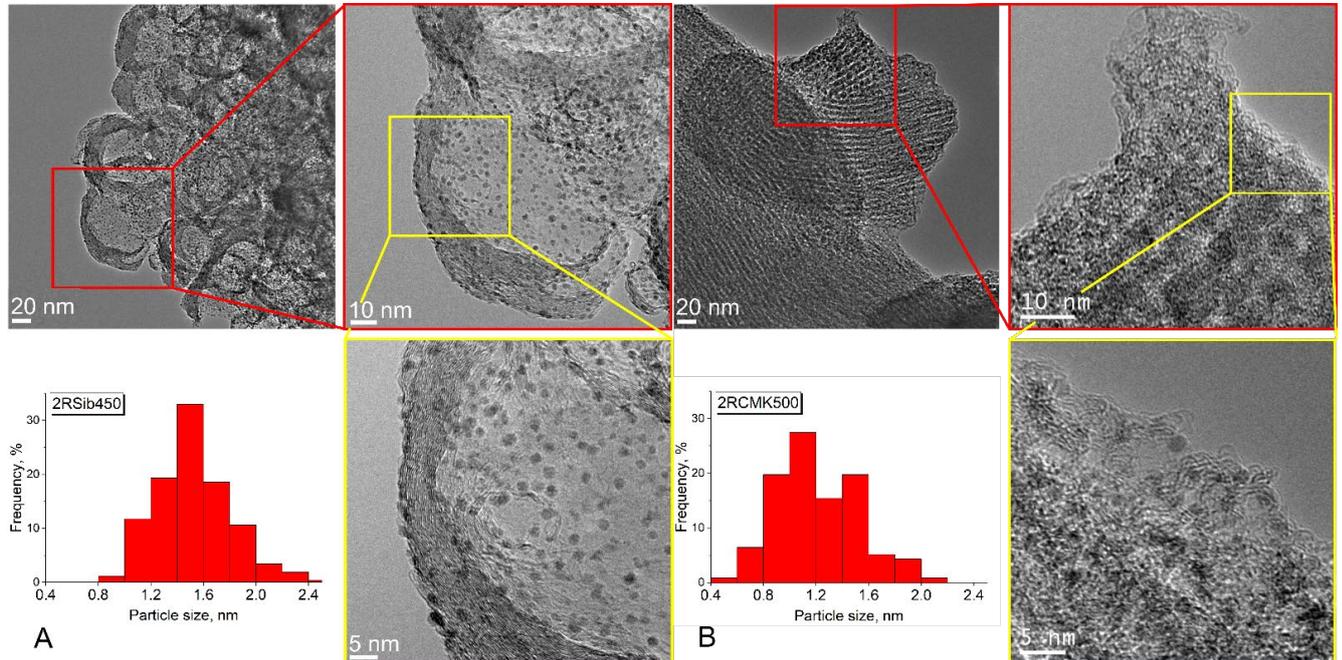


Рисунок 21 – ПЭМ-изображения А) 2RuSib450 и В) 2RuCMK500

Таблица 7 – Размер частиц Ru и их дисперсность, полученные при обработке ПЭМ-изображений

Катализатор	$d \pm SD^a$ , нм	$D \pm SD^b$ , %
2RuSib	2,3 $\pm$ 0,7	49 $\pm$ 12
2RuSib400	1,6 $\pm$ 0,4	61 $\pm$ 8
2RuSib450	1,6 $\pm$ 0,4	63 $\pm$ 9
2RuSib500	2,3 $\pm$ 0,7	49 $\pm$ 12
2RuSibulf	1,9 $\pm$ 0,5	54 $\pm$ 8
2RuCMK	1,6 $\pm$ 0,6	60 $\pm$ 15
2RuCMK400	$\approx$ 0,9	$\approx$ 90
2RuCMK450	1,1 $\pm$ 0,3	80 $\pm$ 10
2RuCMK500	1,2 $\pm$ 0,3	73 $\pm$ 8
2RuCMKulf	1,2 $\pm$ 0,3	78 $\pm$ 10

<sup>a</sup>среднее значение и стандартное отклонение линейного распределения частиц по размерам;

<sup>b</sup>среднее значение и стандартное отклонение распределения частиц по дисперсности.

Для носителей серии Sib характерно уменьшение среднего размера частиц в ряду 2RuSib500 = 2RuSib > 2RuSibulf > 2RuSib400 = 2RuSib450 (2,3; 2,3; 1,9; 1,6; 1,6 нм), соответственно. Однако следует учитывать приведенные доверительные интервалы полученных распределений частиц по размерам, чтобы не прийти к ошибочным выводам.

Иная картина наблюдается для носителей серии CMK. Частицы рутения в этой серии в целом заметно меньше, чем на носителях серии Сибунит-4, очевидно из-за большей площади поверхности. Наибольшие размеры частиц рутения наблюдаются на нефункционализированном CMK - 1,6 нм. На носителе с наибольшей кислотной функционализацией – CMK400, частицы на поверхности и даже внутри пористой структуры видны на ПЭМ-изображениях, но их малый размер не позволяет набрать достаточное число измерений и провести статистически значимый расчет. Средний размер частиц оценивается в  $\approx$ 0,9 нм. На носителях, окисленных при более высоких температурах (2RuCMK450 и 2RuCMK500) и характеризующихся меньшей кислотностью, чем 2RuCMK400,

частицы Ru хорошо различимы, а их размер увеличивается с уменьшением кислотности (1,1 и 1,2 нм, соответственно). Для образца 2RuСМКsulf средний размер частиц составил 1,2 нм, что выше, чем для 2RuСМК400, которые имеют аналогичное количество кислотных центров.

Исходя из данных ПЭМ о размерах частиц дисперсность оценивали по предложенному нами методу. В целом, оценка размеров нанесенных наночастиц Ru и их дисперсности с помощью ПЭМ и методов хемосорбции  $H_2$  дает сходные результаты [186, 242]. Все катализаторы на носителе Сибунит-4 имеют дисперсность Ru 50-65%. Катализатор на исходном носителе СМК также имеет дисперсность Ru около 60 %. Окисленные модификации СМК имеют более высокую дисперсность Ru – до 90 %, что близко к теоретическому пределу для наночастиц. Подход к разработке катализаторов, основанный на уменьшении размеров частиц и повышении удельной эффективности активного компонента, может значительно снизить стоимость катализаторов.

### **5.1.5. Исследование катализаторов температурно-программируемым восстановлением $H_2$**

Для сравнения влияния кислотности и размера частиц на способность  $RuO_2$  в составе нанесенных наночастиц восстанавливаться использовано температурно-программированное восстановление ( $H_2$ -ТПВ) (Рисунок 22).

Для катализаторов со средним размером наночастиц Ru 1,5-2,3 нм (2RuSib, 2RuSib450, 2RuСМК) наблюдается пик  $\alpha$  при  $\sim 90^\circ C$ , что соответствует восстановлению  $RuO_2$  до  $Ru^0$ . Пик  $\beta$  при  $275-311^\circ C$  может быть отнесен к частицам с сильным взаимодействием с носителем, которые труднее восстанавливаются [243]. Примечательно, что интенсивность  $\beta$ -пика коррелирует с кислотностью носителя.

Профиль ТПВ катализатора с наименьшим средним размером частиц  $\sim 0,9$  нм (2RuСМК400) характеризуется  $\alpha$ -пиком, смещенным к более высокой температуре восстановления  $\sim 120-140^\circ C$ , и неразрешенным  $\beta$ -пиком ( $230^\circ C$ ).

Широкий интенсивный  $\gamma$ -пик при  $\sim 525$ - $550$  °С отнесен к газификации углерода под действием  $H_2$  в присутствии Ru [244]. Поглощение  $H_2$  на этих пиках сильно коррелирует с содержанием кислот на поверхности носителей.

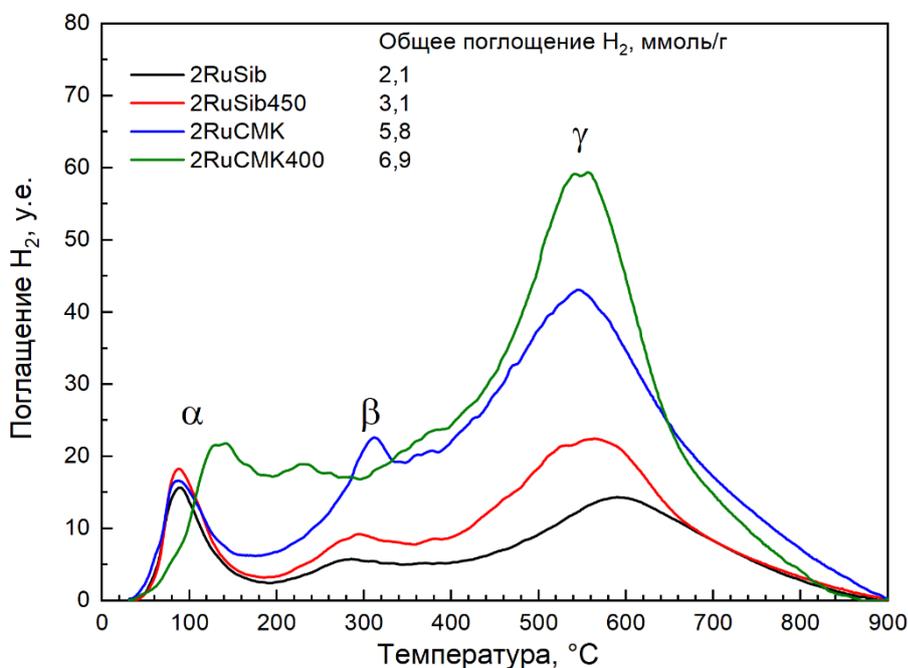


Рисунок 22 –  $H_2$ -ТПВ кривые избранных катализаторов

### 5.1.6. Каталитическое гидрирование глюкозы

Без катализатора реакция гидрирования глюкозы не протекала, сорбит не обнаружен в холостом эксперименте. Однако концентрация глюкозы немного снизилась (на 3 %) из-за реакций эпимеризации и изомеризации, в результате которых образовались манноза и фруктоза в следовых количествах.

Для оптимизации испытаний катализаторов Ru/C рассмотрено влияние загрузки катализатора и начального давления  $H_2$  на кинетику гидрирования глюкозы (Таблица 8). Во всех экспериментах с катализаторами наблюдалась кинетика первого порядка по отношению к концентрации глюкозы. Как видно, зависимость конверсии глюкозы и выхода сорбита от загрузки катализатора имеет линейный характер, что свидетельствует о протекании реакции в кинетическом режиме. Кинетика гидрирования глюкозы на катализаторе 2RuSib450 при давлении  $H_2$  5,5 МПа не отличается от эксперимента при давлении  $H_2$  2 МПа. Избыток

водорода приводит в этих условиях к зависимости нулевого порядка по формальной кинетике.

Таблица 8 – Результаты экспериментов по оптимизации условий испытания катализатора

Загрузка катализатора, мг	$k \pm CI^b$ , сек. <sup>-1</sup>	Конверсия глюкозы, %	Выход сорбита, %	Селективность по сорбиту, %
42,5	0,19±0,02	45	40	89
85	0,53±0,19	68	63	97
170	2,17±0,11	98	95	97
170 <sup>a</sup>	2,10±0,12	98	96	98

Условия реакции: 2RuSib450; 408 мг глюкозы; 5,5 или 2<sup>a</sup> МПа H<sub>2</sub>; 33,5 мл H<sub>2</sub> O; 60°C; 90 мин;

<sup>b</sup> стандартное отклонение регрессии функции кинетики первого порядка.

Кинетические кривые гидрирования глюкозы и графики истощения глюкозы в кинетических координатах псевдопервого порядка приведены на рисунке 23. Для сравнения активности катализаторов в гидрировании глюкозы проведена серия каталитических испытаний. Все катализаторы проявили высокую активность при температуре 60°C и начальном давлении водорода 5,5 МПа. Во всех случаях конверсия  $\geq 90$  % субстрата достигается за 90 минут реакции. Манноза, фруктоза и маннит не обнаружены с помощью ВЭЖХ, селективность по сорбиту от 89 до 99 %, выход сорбита - от 85 до 96 % (Таблица 9).

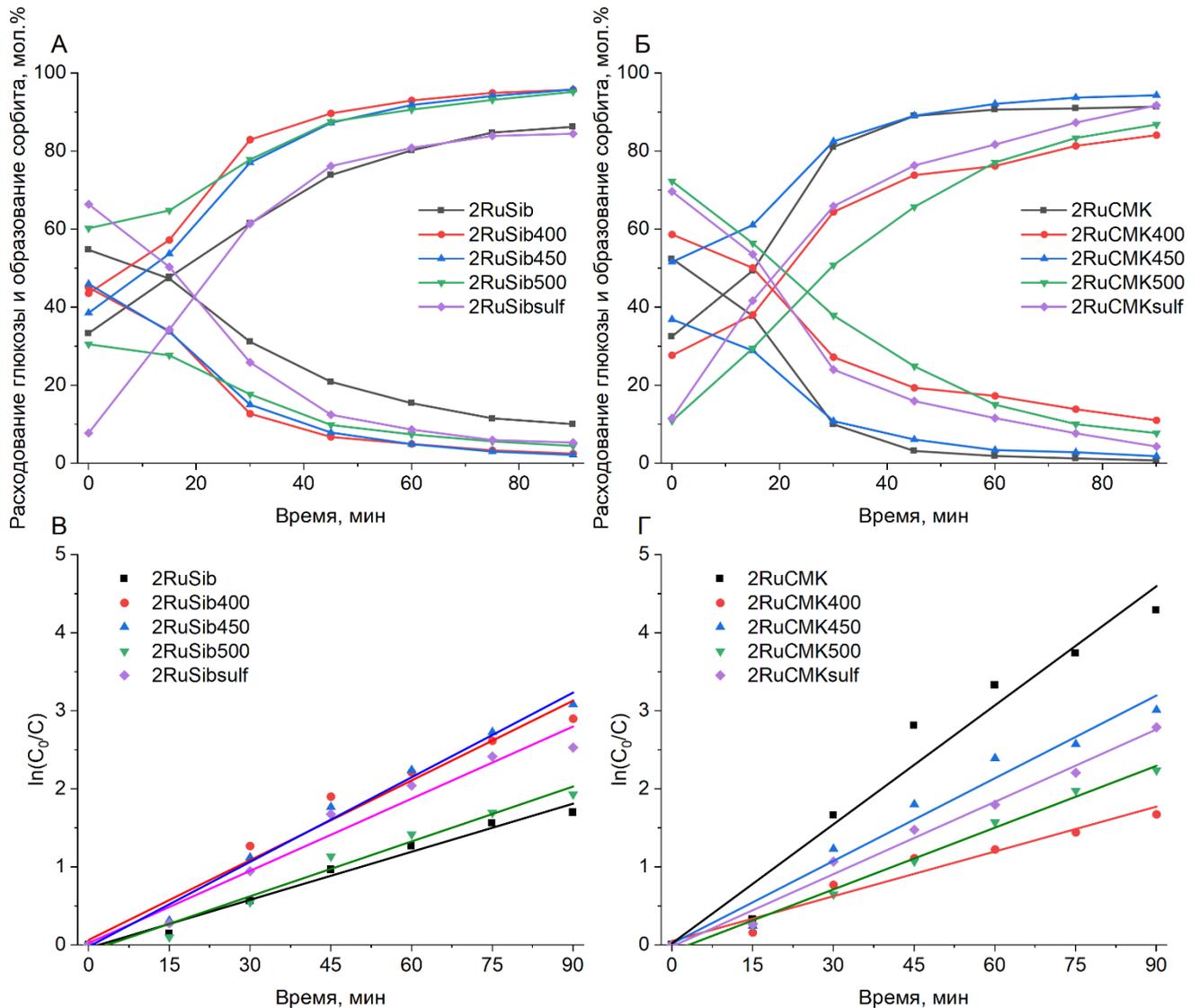


Рисунок 23 – Кинетические кривые гидрирования глюкозы в сорбит (А, Б), и графики расходования глюкозы в координатах первого порядка (В, Г). Условия реакции 170 мг катализатора; 408 мг глюкозы; 5,5 МПа Н<sub>2</sub>; 33,5 мл Н<sub>2</sub>О; 60°С

Как уже упоминалось в литературном обзоре, гидрогенизация глюкозы на рутениевых катализаторах обычно проводится при 90-180 °С в течение 0,5-3 часов для достижения высокой конверсии глюкозы (>95%). В то же время процесс характеризуется высокой селективностью по сорбиту (83-100 %) [122]. Таким образом, разработанные катализаторы демонстрируют отличную активность, что позволяет им эффективно работать при низкой температуре 60 °С.

Константы скорости первого порядка уменьшаются в рядах:  
 2RuSib450>2RuSib400>2RuSibsulf>2RuSib500>2RuSib;  
 2RuCMK>2RuCMK450>2RuCMKsulf>2RuCMK500>2RuCMK400.

Таблица 9 – Результаты кинетических испытаний катализаторов Ru/C

Катализатор	$k \pm CI^a$ , сек. <sup>-1</sup>	Конверсия глюкозы, %	Выход сорбита, %	Селективность по сорбиту, %
2RuSib	1,23±0,07	90	87	97
2RuSib400	2,04±0,18	98	96	98
2RuSib450	2,17±0,11	98	96	98
2RuSib500	1,41±0,10	96	95	99
2RuSibsulf	1,85±0,16	95	85	89
2RuCMK	3,05±0,27	99	91	92
2RuCMK400	1,15±0,11	89	84	94
2RuCMK450	2,12±0,17	98	94	96
2RuCMK500	1,58±0,06	93	87	94
2RuCMKsulf	1,85±0,01	96	92	96

Условия реакции: 170 мг катализатора; 408 мг глюкозы; 5,5 МПа Н<sub>2</sub>; 33,5 мл Н<sub>2</sub> О; 60°С; 90 мин.

<sup>a</sup> CI - стандартное отклонение регрессии кинетической функции первого порядка.

Для изучения стабильности нанесенных катализаторов проведены циклические эксперименты с катализатором 2RuSib450 в стандартных условиях, но без отбора проб в ходе реакции. Конверсия глюкозы и выход сорбита оставались высокими в течение 3 последовательных экспериментов (Рисунок 24).

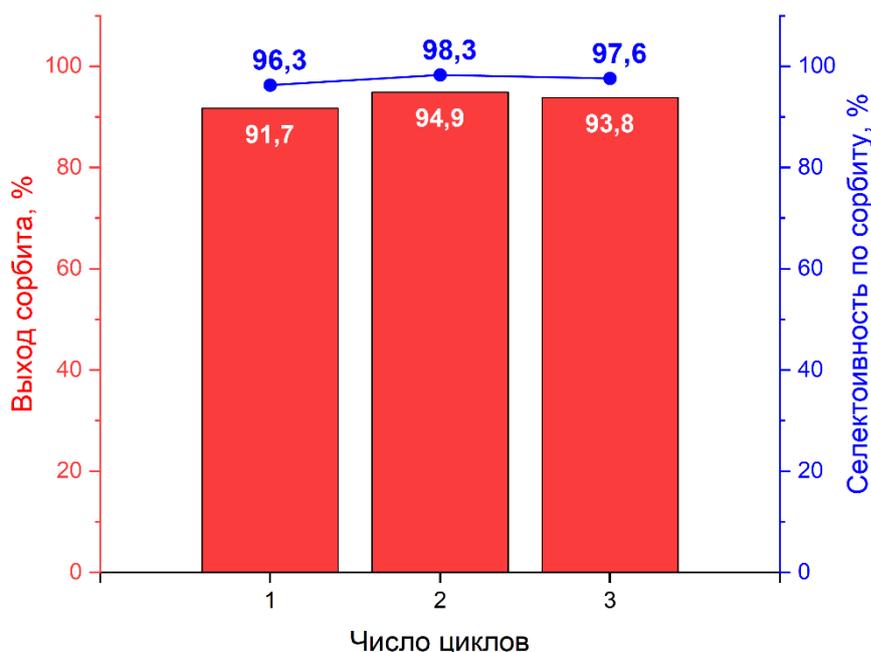


Рисунок 24 – Влияние повторного использования катализатора в гидрировании глюкозы. Условия реакции: 170 мг 2RuSib450; 408 мг глюкозы; 5,5 МПа  $H_2$ ; 33,5 мл  $H_2O$ ; 60°C; 90 мин

### 5.1.7. Обсуждение экспериментальных результатов.

#### Влияние кислотных свойств поверхности углеродных носителей на размер наночастиц рутения и их каталитическую активность

Активность катализаторов, выраженная в виде псевдоконстанты скорости первого порядка, различается в сериях с одинаковым содержанием Ru. Более того, существует корреляция между активностью катализаторов Ru/C в гидрогенизации глюкозы и кислотностью носителя (Рисунок 25). р-значение наклона линейной функции составляет 0,03 и 0,18 для серий Sib и СМК, соответственно. Найденная зависимость для двух серий носителей зеркальна. Для катализаторов на носителях серии Sib активность увеличивается с ростом кислотности носителя, а для СМК, наоборот, снижается.

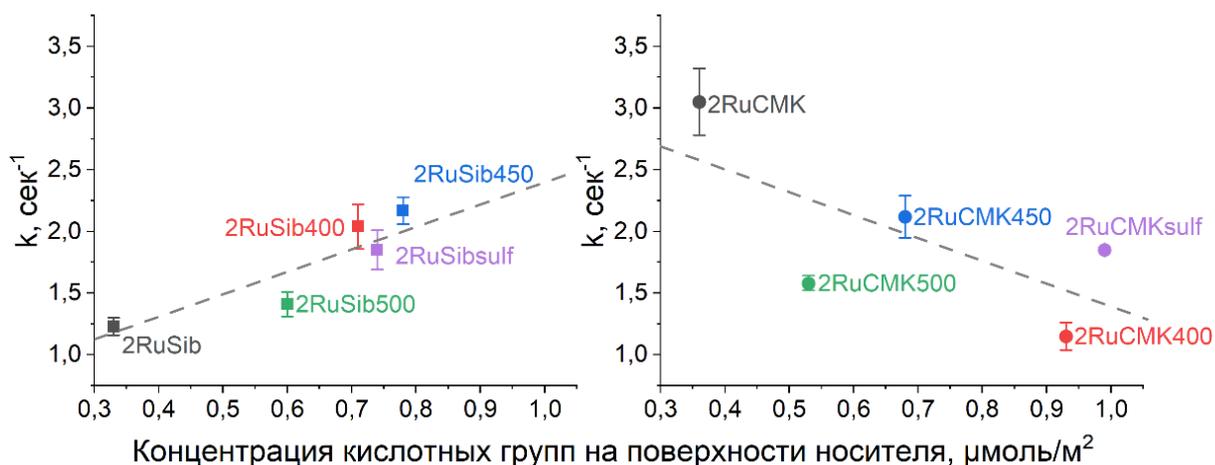


Рисунок 25 – Корреляция между концентрацией кислотных групп на поверхности носителя и активностью катализатора в гидрировании глюкозы

Зависимость размера частиц рутения от кислотности носителя представлена на рисунке 26 А. Полученные р-значения для наклона линии регрессии составляют 0,12 для серии Sib и 0,19 для серии CMK, что свидетельствует о невысокой статистической значимости. Однако активность нанесенного катализатора экстремально зависит от размера частиц, что подтверждено нами и представлено на рисунке 26 Б (р-value 0,03). Следует отметить, что гидрирование глюкозы структурно чувствительная реакция [126].

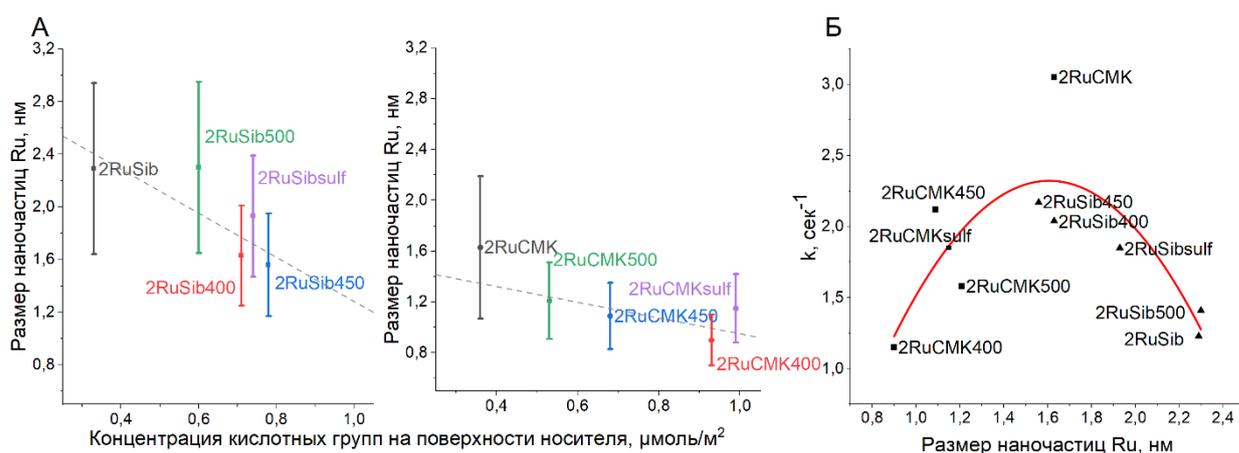


Рисунок 26 – А) Влияние кислотных групп на размер частиц Ru;  
Б) Зависимость константы скорости гидрирования глюкозы от размера частиц рутения

В обеих сериях наибольшую активность продемонстрировали катализаторы с частицами рутения размером около 1,6 нм (2RuSib450 и 2RuСМК) (Рисунок 26 Б). Следовательно, уменьшение размера частиц, вызванное их стабилизацией кислотными центрами, благоприятно сказалось на каталитической активности катализаторов серии Sib (поскольку исходный размер частиц слишком велик), и снизило активность катализаторов серии СМК (поскольку размер частиц становится слишком мал).

Анализ главных компонент (Рисунок 27) показал наличие связи между константами скорости реакции ( $k$ ) и текстурными характеристиками ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ,  $V_{\text{pore}}$ ,  $D_{\text{pore}}$ ) с коэффициентом корреляции  $\sim 0,34$ . Концентрация кислот и  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  имеют сильную отрицательную корреляцию, что обусловлено физической природой этих величин (коэффициент корреляции  $-0,78$ ). Размер наночастиц Ru имеет более заметные, но все же слабые корреляции с  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  и концентрацией кислотных групп с коэффициентами  $0,31$  и  $-0,33$  соответственно. Это отчетливо наблюдается в экспериментальных результатах.

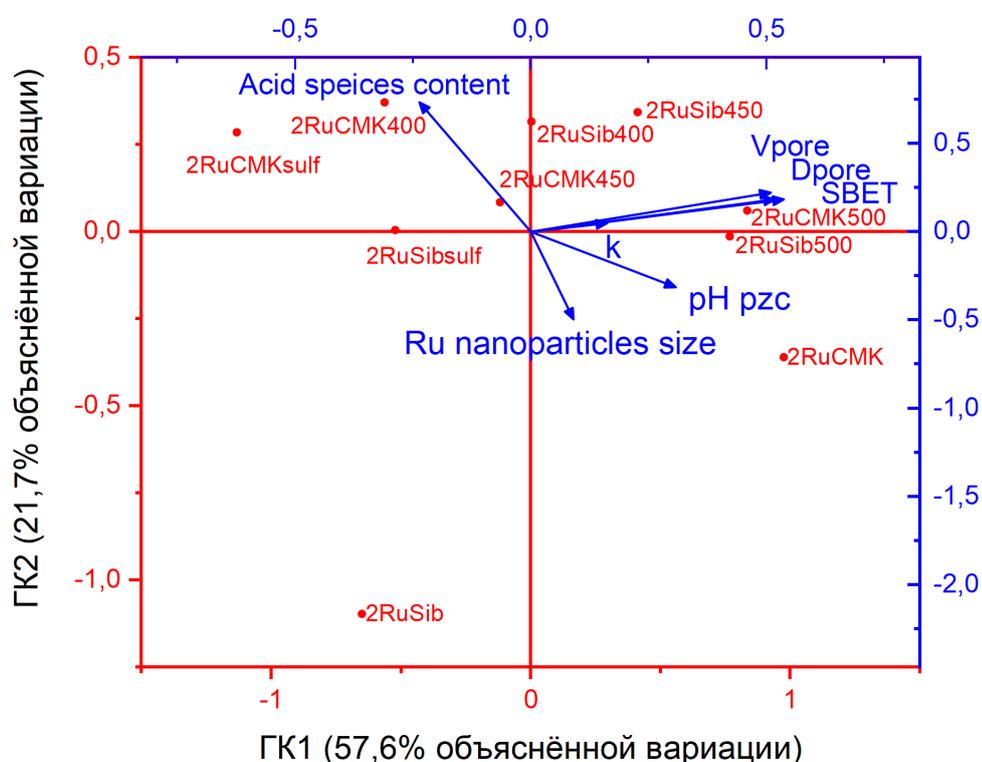


Рисунок 27 – Биplot для выделенных главных компонент

Первая главная компонента ГК1 (57,6% объясненной вариации, собственное значение 0,52) связана с собственными векторами текстурных характеристик (факторные нагрузки 0,43-0,48) и константами скорости (нагрузка 0,30). Вторая главная компонента ГК2 (21,7% объясненной вариации, собственное значение 0,20) имеет наибольшую связь с кислотными свойствами (нагрузка 0,73) и размером наночастиц рутения (нагрузка -0,49).

### 5.1.9. Заключение по разделу

Таким образом, на основании данных о характеристиках носителей и катализаторов, активности рутениевых катализаторов в гидрировании глюкозы и статистического многофакторного анализа главных компонент можно сделать однозначный вывод о влиянии кислотных свойств углеродного носителя.

- При окислительной модификации носителя наблюдается тенденция к уменьшению среднего размера частиц Ru как для серии катализаторов на основе носителя Сибунит-4 (2,3 → 1,6 нм), так и для серии катализаторов на основе носителя СМК-3 (1,6 → 0,9 нм).
- Серия носителей с большей удельной поверхностью (СМК-3) несет более мелкие наночастицы Ru.
- Внедрение кислых поверхностных групп в углеродные носители приводит к стабилизации нанесенных кластеров Ru, позволяя формироваться наночастицам меньшего размера.
- Наибольшую активность в гидрировании глюкозы в обеих сериях демонстрируют катализаторы с частицами рутения размером около 1,6 нм: 2RuSib450 и 2RuСМК.
- Окислительная обработка углеродного носителя оказывает противоположное влияние на каталитическую активность серий Сибунит-4 и СМК-3. Размер частиц Ru на исходном носителе Сибунит-4 слишком велик для обеспечения высокой каталитической активности. Для носителя СМК-3 модификация не нужна и приводит только к потере каталитической активности, так как исходный размер частиц (около 1,6 нм) оказался оптимальным.

В заключение следует отметить, что окислительная обработка углеродного носителя позволяет настраивать его свойства и контролировать активность катализатора, предположительно, в любой реакции гидрирования с использованием молекулярного водорода. Разработанные рутениевые катализаторы характеризуются высокой атомной эффективностью и доказали свою стабильность. Их внедрение, замена существующих промышленных катализаторов в производстве сорбита позволит снизить себестоимость процесса на стадии очистки продукта, тем самым улучшив эколого-экономические показатели процесса переработки растительного сырья.

Результаты данной части исследования опубликованы частично в [245].

## **5.2. Исследование гидрирования ксилозы в ксилит на нанесенных рутениевых катализаторах на основе мезопористого силиката SBA-15, модифицированного оксидами циркония и ниобия**

### **5.2.1. Синтез и состав носителей и катализаторов**

Мезопористый мезоструктурированный углеродный материал СМК-3 проявляет высокую эффективность в качестве носителя наночастиц Ru для гидрирования углеводов. Его синтез включает стадию карбонизации углеводов (обычно сахарозы) на темплате – мезоструктурированном силикате SBA-15. Сокращение числа стадий приготовления катализатора является важным фактором повышения экономической эффективности, в связи с чем была поставлена задача исследовать возможность непосредственного использования материалов типа SBA-15 в качестве носителей Ru. В то же время недостаточная гидротермальная устойчивость и низкая кислотность поверхности ограничивают применение немодифицированного силиката в одностадийных процессах гидролиза-гидрирования полисахаридов. В работе для решения этой проблемы были использованы известные из литературы методы модификации SBA-15 и изучено их влияние на структурно-химические характеристики нанесенного рутения.

Методом соосаждения на основе силиката SBA-15 получен допированный оксидом циркония носитель 5Zr-SBA-15. 10Nb/5Zr-SBA-15 синтезирован на его основе методом пропитки. Методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа установлено, что в образце 5Zr-SBA-15 содержание циркония ( $ZrO_2$ ) составило 4,5 масс.% (5 масс.% загрузка в золь), что свидетельствует об успешности допирования силиката SBA-15 цирконием. Определенное экспериментально содержание оксида ниобия соответствует номинальному – 10 масс.%.

Внедрение оксида циркония в силикат SBA-15 улучшает его гидротермальную стабильность: исходный SBA-15 при кипячении в дистиллированной воде показал потерю массы около 8 %, что хорошо согласуется с предыдущими исследованиями [157], а материал 5Zr-SBA-15 потери массы не показал.

Методом пропитки по влагоемкости приготовлены нанесенные рутениевые катализаторы на носителе 5Zr-SBA-15 с содержанием Ru 0,5, 1 и 2 масс.%, и на носителе 10Nb/5Zr-SBA-15 – 2 масс.% Ru.

### **5.2.2. Кислотные свойства носителей и катализаторов**

Одной из задач модификации SBA-15 – увеличение кислотных центров на поверхности носителя для возможности его использования в кислотнокатализируемых процессах гидролиза полисахаридов, а также настройки активности нанесенного рутения. Кислотные свойства изучены методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. Варьирование температуры десорбции пиридина позволяет выявить присутствие кислотных центров разной силы: при 150°C пиридин адсорбирован и на слабых, и на более сильных кислотных центрах, при повышении температуры десорбции до 350°C пиридин сохраняется только на более сильных центрах. Концентрации кислотных центров, рассчитанные из интегральных интенсивностей характеристических полос поглощения с использованием коэффициентов интегрального поглощения, приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Концентрация кислотных центров носителей и рутениевых катализаторов, определенная методом ИК-спектроскопии

Образец	T <sub>дес</sub>	C <sub>БКЦ</sub> , мкмоль/г	C <sub>ЛКЦ</sub> , мкмоль/г
SBA-15	150	0	104
	350	0	30
5Zr-SBA-15	150	105	353
	350	0	57
0,5%Ru/5Zr-SBA-15	150	77	246
	350	10	52
1Ru/5Zr-SBA-15	150	82	248
	350	15	53
2Ru/5Zr-SBA-15	150	90	230
	350	15	70
10Nb/5Zr-SBA-15	150	97	281
	350	20	52
2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15	150	92	205
	350	52	84

Добавление оксида циркония в структуру в SBA-15 значительно изменяет его кислотные свойства. SBA-15 при 150°C имеет только кислотные центры Льюиса (ЛКЦ), а кислотные центры Бренстеда (БКЦ) отсутствуют. Введение циркония увеличивает концентрацию ЛКЦ в 3 раза, и появляются БКЦ (105 мкмоль/г). Нанесение ниобия немного снижает содержание кислотных центров, но создает сильные БКЦ (T<sub>дес</sub> 350°C). Добавление рутения (0,5–2% Ru) снижает ЛКЦ до 230–248 мкмоль/г, но сохраняет БКЦ (77–90 мкмоль/г), при чем появляются, сильные кислотные центры, которые связаны с самим рутением.

### 5.2.3. Результаты исследования носителей и катализаторов методом электронной микроскопии

По данным элементного картирования цирконий и ниобий равномерно распределены по зерну SBA-15, не формируют отдельных фаз (Рисунок 28 А). Микрофотографии, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, демонстрируют наличие в образцах канальной структуры пор, характерной для SBA-15. При нанесении оксида ниобия в матрице SBA-15

формируется нанокompозит, на стенках пор образуются утолщения, состоящие из оксида ниобия (Рисунок 28 Б, В).

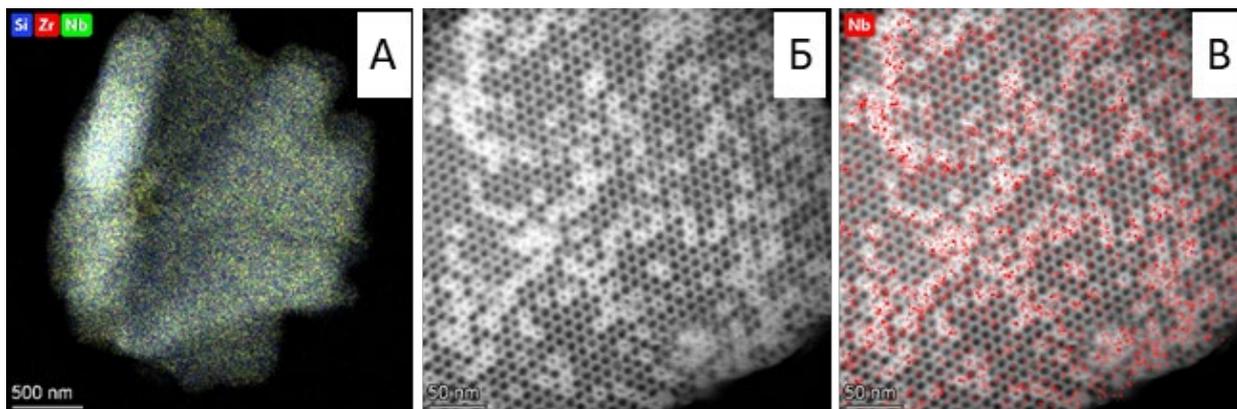


Рисунок 28 – Микрофотографии СЭМ: А) распределение элементов в зернах 10Nb/5Zr-SBA-15. Микрофотографии ПЭМ: Б) каналы 10Nb/5Zr-SBA-15, частично занятые оксидом ниобия, В) то же, с наложенным картированием EDX

Исследование серии катализаторов методом ПЭМ с элементным картированием показало, что рутений распределен по зерну катализатора равномерно и высокодисперсно. Размер частиц рутения на носителе 5Zr-SBA-15 составил около 1 нм или менее (Рисунок 29 А). На внешней поверхности 2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15 присутствуют наночастицы Ru размером 1,5–4,0 нм (Рисунок 29 Б), со средним размером 2,2 нм. Однако сделать вывод о распределении, морфологии и размере частиц осажденного рутения внутри пор невозможно.

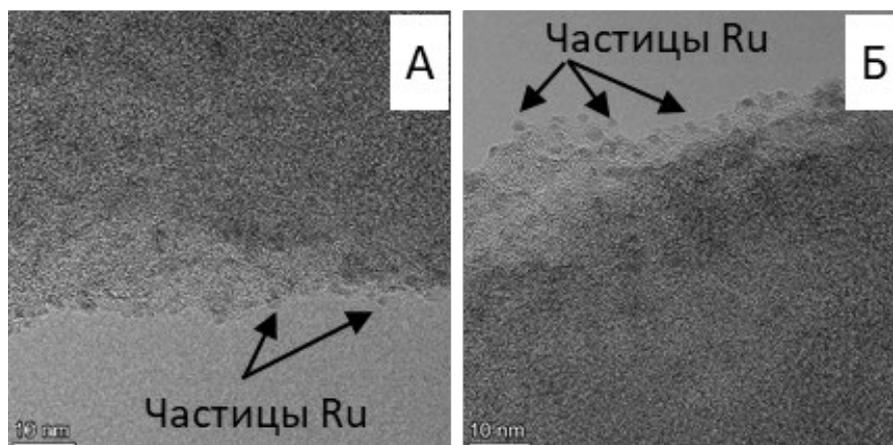


Рисунок 29 – Микрофотографии ПЭМ: А) наночастицы рутения на 2Ru/5Zr-SBA-15; Б) наночастицы рутения на 2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15

### 5.2.4 Текстуальные и структурные характеристики носителей и катализаторов

Изотермы адсорбции-десорбции  $N_2$  имеют тип IV и гистерезис типа H1, что подтверждает однородную упаковку пор близкого размера, которые представляют собой изолированные и открытые с обоих концов цилиндрические капилляры (Рисунок 30 А).

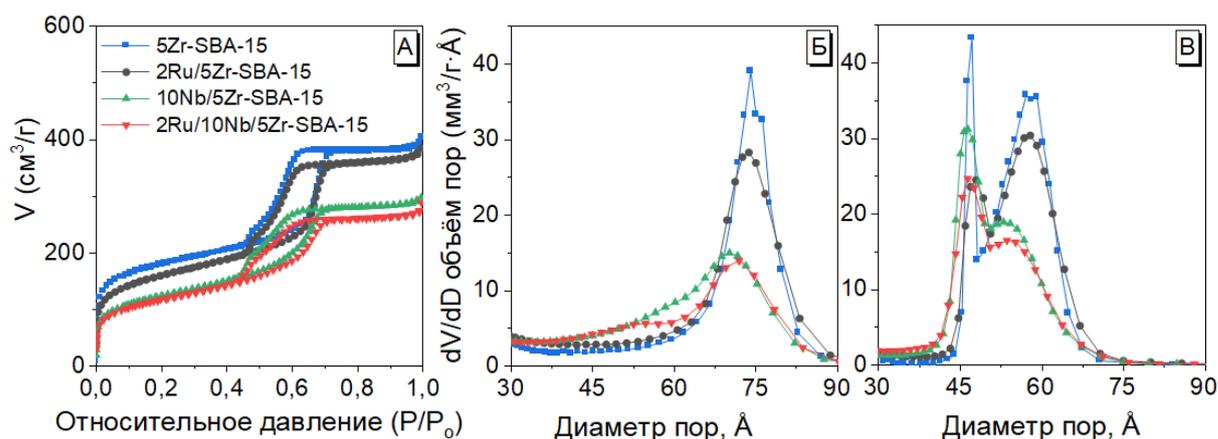


Рисунок 30 – А) Изотермы адсорбции-десорбции  $N_2$ ; Б и В) распределение пор по размерам, рассчитанное по ветвям адсорбции и десорбции, соответственно

Таблица 11 – Текстуальные и структурные характеристики носителей и катализаторов

Образец	Удельная поверхность, $m^2/g$	Объем пор, $cm^3/g$	Диаметр мезопор <sup>ads</sup> , Å	Диаметр мезопор <sup>des</sup> , Å	Параметр ячейки, Å	Толщина стенки, Å
SBA-15	814	0,82	92,4	74,7	110,0	17,6
5Zr-SBA-15	634	0,60	74,0	58,1 (46,9)	103,7	29,7
0,5Ru/5Zr-SBA-15	583	0,59	74,1	58,0 (46,5)	106,0	32,2
1Ru/5Zr-SBA-15	593	0,59	73,8	57,8 (47,3)	105,0	31,5
2Ru/5Zr-SBA-15	580	0,52	73,5	57,6 (47,6)	104,7	31,2
10Nb/5Zr-SBA15	443	0,46	70,2 (57,1)*	53,4 (46,3)	101,9	31,7 (44,8)
2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15	425	0,41	71,9 (52,7)	54,2 (46,5)	102,2	30,3 (49,5)

\*В скобках данные по второй моде в распределении диаметра и толщины стенок мезопор; данные<sup>ads</sup> рассчитаны по ветви изотермы адсорбции; <sup>des</sup> по ветви изотермы десорбции.

Оксид ниобия осаждается на стенках пор, что приводит к уменьшению их диаметра, что согласуется с данными микроскопии. Диаметр пор незначительно смещается в сторону меньших размеров, и появляется вторая мода с меньшим значением. Осаждение рутения уменьшает общую площадь поверхности и объем пор, не влияя на диаметр мезопор (Рисунок 30 Б и В, Таблица 11).

Таким образом, согласно данным ПЭМ и адсорбции-десорбции  $N_2$ , оксид ниобия распределяется в виде пленок, частично покрывающих стенки пор. Толщина осажденного оксида ниобия составляет 7–10 Å. Диаметры устьев пор по данным ПЭМВР и диаметры пор по адсорбционной ветви для катализатора 2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15 имеют две моды, при этом максимум распределения при 70–72 Å совпадает, а положение второго, меньшего максимума при ~47 Å, более позднего, соответствует порам, покрытым оксидом ниобия. Однако этот диаметр пор соответствует максимуму распределения, рассчитанному по десорбционной ветви (Рисунок 31).

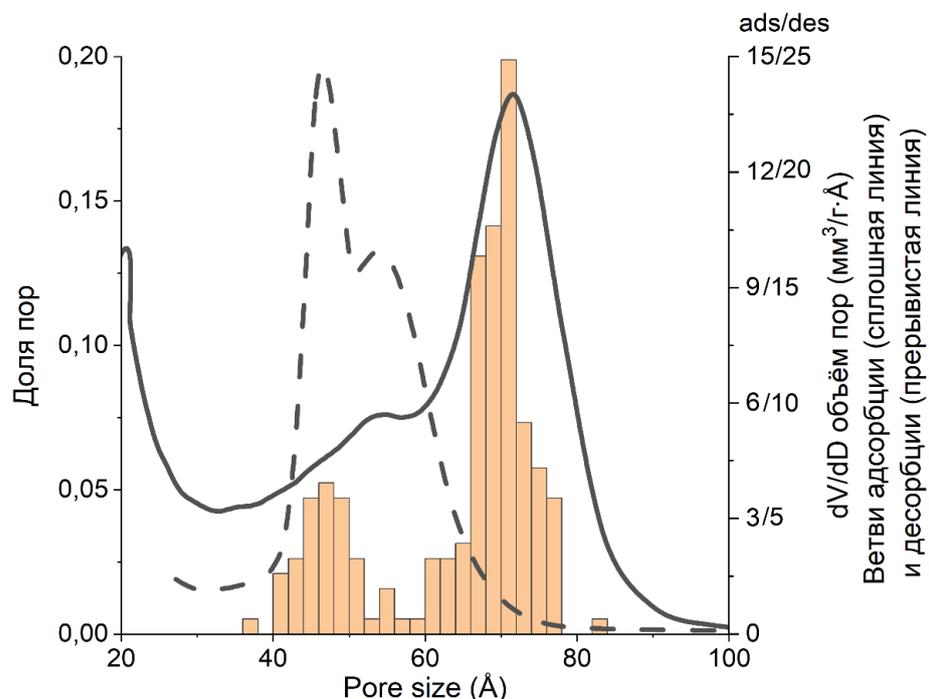


Рисунок 31 – Распределение размеров мезопор 2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15: колонки - ПЭМ, линии – распределения пор по размеру, рассчитанные для ветвей адсорбции и десорбции

Таким образом, комплексом физических методов установлено, что катализаторы имеют развитую площадь поверхности, которая сложена мезопорами, компоненты – Zr, Nb, Ru, распределены равномерно по зерну катализатора. Оксид ниобия формирует тонкие пленки на стенках и в устьях пор. Частицы рутения на внешней поверхности имеют размер 1 нм и менее для катализатора 2Ru/5Zr-SBA-15, при меньшем содержании Ru размер частиц меньше. На внешней поверхности 2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15 частицы Ru имеют средний размер 2 нм.

### 5.2.5. Каталитическое гидрирование ксилозы

Катализаторы испытаны в процессе гидрирования ксилозы с молекулярным водородом. Характерные температуры процесса гидрирования ксилозы на промышленных никелевых, а также разрабатываемых нанесенных катализаторах на основе благородных металлов, составляют 80-140 °С, тогда процесс идет с приемлемой длительностью (2-4 часа) и высоким выходом целевого продукта [246]. Разработанные катализаторы позволяют проводить реакцию даже при низкой температуре процесса – 70 °С. За 90 мин наблюдается конверсия субстрата 93-94% для катализатора, содержащего 2 масс. % Ru (Таблица 12).

Таблица 12 – Результаты каталитических испытаний в процессе гидрирования ксилозы в течение 90 мин

Образец	Конверсия (X), мол. %	Выход ксилита (Y), мол. %	Селективность (S), %	Производительность, $\Gamma_{\text{ксилита}}^* \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	Производительность, $\Gamma_{\text{ксилита}}^* \Gamma_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$
0,5Ru/5Zr-SBA-15	23	22	96	0,6	125,5
1Ru/5Zr-SBA-15	51	50	98	1,4	137,9
2Ru/5Zr-SBA-15	94	94	99	2,8	138,1
2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15	93	92	98	2,7	135,5

Условия: 100 мг катализатора; 300 мг ксилозы; 5,5 МПа H<sub>2</sub>; 30 мл H<sub>2</sub>O; 70°С; 1200 об/мин 90 мин

Зависимость конверсии ксилозы от количества рутения - прямая, с тангенсом угла наклона = 1 (Рисунок 32Б). На основании этого можно сделать вывод об участии нанесенного рутения в лимитирующей стадии процесса гидрирования ксилозы по первому порядку и протекании реакции в кинетическом режиме.

Селективность процесса по отношению к ксилиту составляет 96-99%. Методом ВЭЖХ побочных продуктов не обнаружено. Методом ГХ-МС в следовых количествах обнаружены изомер ксилозы рибоза, сахарные спирты арабитол и рибитол, четырехатомный спирт эритритол и продукты глубокого гидрирования (этиленгликоль, 1,2-пропандиол, глицерин). При этом не обнаруживаются продукты кислотно-катализируемых реакций: фурфурол, который может присутствовать как продукт дегидратации ксилозы, и 1,4-ангидроксилит, продукт дегидратации ксилита.

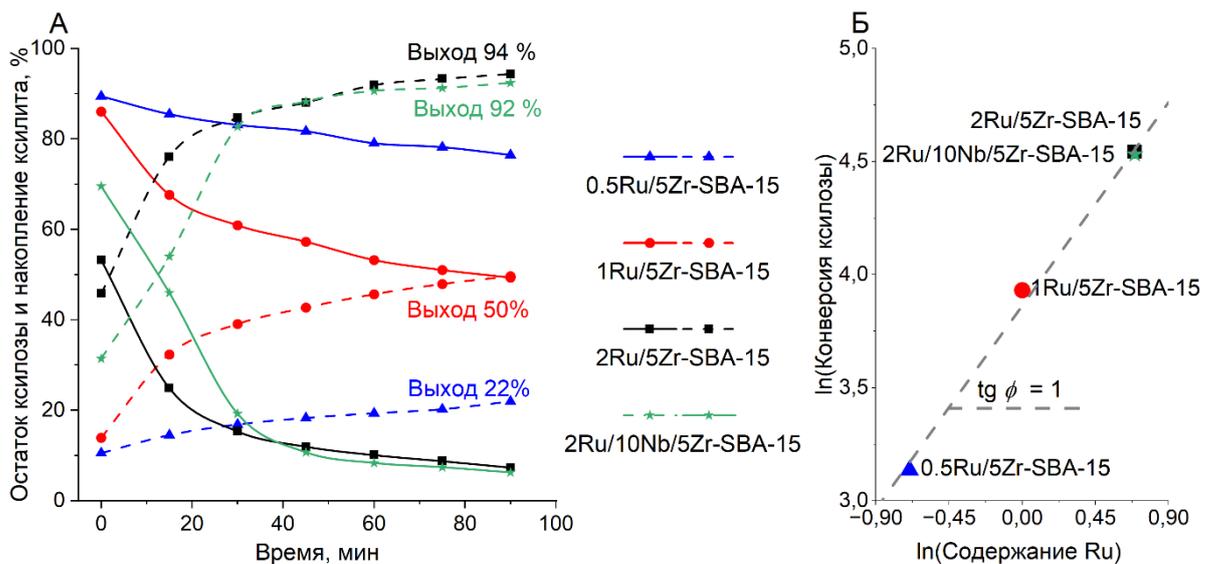


Рисунок 32 – А) Кинетические кривые ксилозы и ксилита (70°C, 5,5 МПа Н<sub>2</sub>, 1200 об/мин); Б) Зависимость конверсии ксилозы за 90 мин от содержания Ru в катализаторе в логарифмических координатах

Из выхода ксилита за первые 60 минут реакции оценена производительность, отнесенная к массе катализатора и к массе активного компонента Ru (Таблица 12). Производительность 1 грамма Ru в процессе гидрирования не зависит от его

концентрации и составляет 125-138  $\Gamma_{\text{ксилита}} * \Gamma_{\text{Ru}}^{-1} * \text{ч}^{-1}$ . Результаты, представленные в работе [247], показывают что производительность катализатора 2%Ru/C равна 83  $\Gamma_{\text{ксилита}} * \Gamma_{\text{Ru}}^{-1} * \text{ч}^{-1}$  при 80 °С. В другой работе [248] – 78  $\Gamma_{\text{ксилита}} * \Gamma_{\text{Ru}}^{-1} * \text{ч}^{-1}$  для Ru/TiO<sub>2</sub> при 100 °С. В работе [249] гидрирование ксилозы на 5%Ru/C в значительно более жестких условиях (140 °С) имело производительность 378  $\Gamma_{\text{ксилита}} * \Gamma_{\text{Ru}}^{-1} * \text{ч}^{-1}$  с выходом ксилита 98%. Таким образом, разработанные катализаторы перспективны для применения в процессе гидрирования ксилозы и могут успешно конкурировать с известными каталитическими системами. Это согласуется с лучшими известными результатами: в исследовании Д. Ю. Мурзина и соавторов 2024 года [146] рутениевые катализаторы, нанесенные на мезопористые молекулярные сита типа SBA-15, MCM-41 and MCF, в том числе, допированные алюминием, проявляют такую же высокую активность и селективность в гидрировании ксилозы.

### 5.2.6. Структурно-химические характеристики нанесённого рутения

Кинетика начального периода (30 мин) для катализаторов на 2Ru/5Zr-SBA-15 и 2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15 различна (Рисунок 32). Для объяснения снижения начальной скорости реакции гидрирования ксилозы на 2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15 катализаторы исследовали состояние рутения методами РФЭС и УФ-видимой спектроскопии диффузного отражения.

Носители имеют только 1 полосу поглощения с максимумом при 270-290 нм, отличия между спектрами носителей 5Zr-SBA-15 и 10Nb/5Zr-SBA-15 незначительны, имеется батохромный сдвиг при нанесении оксида ниобия. Основная полоса поглощения с максимумом при 270-290 нм относится к переносу заряда от лиганда к металлу ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  и  $\text{OH}_2 \rightarrow \text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ) в оксидах [250, 251]. Кварц [252] не поглощает свет в диапазоне 200-800 нм, хотя перенос заряда в аморфном SiO<sub>2</sub> поглощает свет уже с 350 нм [253]. Массивный оксид ниобия (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) имеет сильное поглощение даже выше 400 нм [254, 255], а оксид циркония (ZrO<sub>2</sub>) – до 350 нм [256, 257]. Отсутствие таких полос поглощения у носителей свидетельствует об отсутствии отдельных, массивных оксидов циркония и ниобия и их включении в силикатную матрицу SBA-15.

На рисунке 33 представлены электронные (УФ-Вид) спектры диффузного отражения.

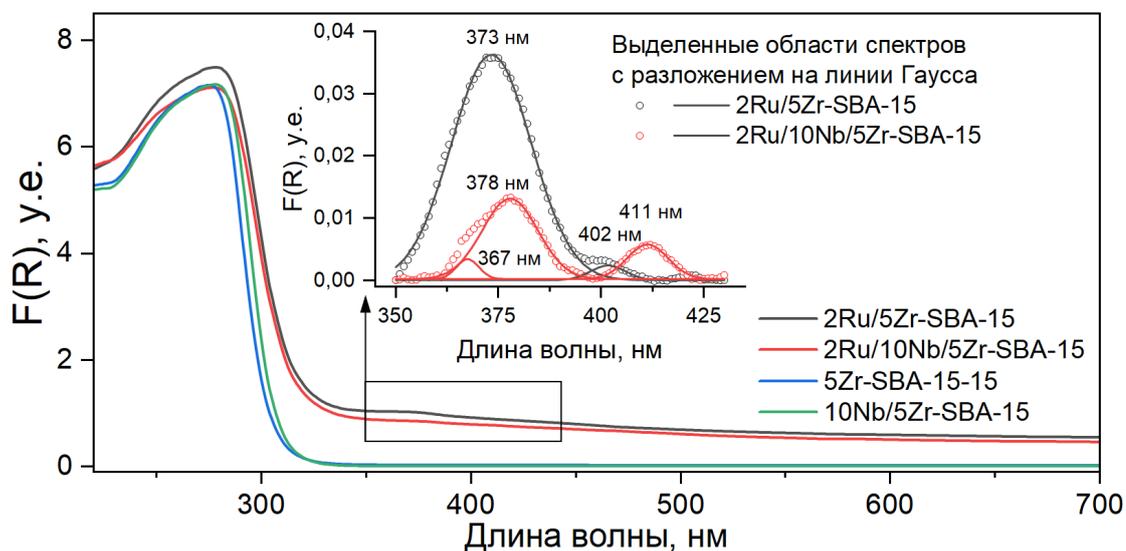


Рисунок 33 – Спектральные данные о состоянии рутения: спектры диффузного отражения носителей и катализаторов

Внедрение рутения также ведет к красному сдвигу. Рутениевые катализаторы в диапазоне 350-430 нм имеют спектральные линии, отсутствующие у носителей. Согласно проведенной деконволюции на отдельные полосы поглощения, спектр 2Ru/5Zr-SBA-15 представлен полосами с максимумами 373 и 402 нм, 2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15 – тремя отдельными полосами с максимумами 367, 378, 411 нм. Нанесенный на цеолит  $\text{RuO}_2\text{-Y}$  имеет полосу поглощения 375 нм, аналогично представленному результату [258]. То есть полосы 370-380 нм могут быть отнесены к  $\text{RuO}_2$  на поверхности катализаторов. Различия в длинах волн максимумов полос поглощения могут свидетельствовать о различном электронном состоянии Ru в образцах.

Принципиально иную картину в распределении состояний рутения показала рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Спектры и результаты их обработки приведены на рисунке 34 и в таблице 13. В РФЭ-спектрах носителей и катализаторов линия  $\text{O}1s$  имеет энергию связи 532,9 эВ, что типично для кислорода в составе  $\text{SiO}_2$ , также наблюдается плечо со стороны меньших значений энергии

связи (в районе 530,8 эВ), которое можно приписать кислороду в составе оксида циркония в составе SBA-15 и в составе оксида ниобия [195, 259]. Линия  $Si2p$  имеет энергию связи 103,5 эВ, соответствующая  $Si^{4+}$  в  $SiO_2$  [195]. Энергия связи региона  $Zr3d_{5/2}$  -  $183,4 \pm 0,1$  эВ, соответствует состоянию  $Zr^{4+}$  в структуре SBA-15 [260] и  $ZrSiO_4$  [261]. Энергия связи  $Nb3d_{5/2}$   $208,0 \pm 0,1$  эВ, что немного выше чем в массивном  $Nb_2O_5$  (207.6) [262], и соответствует  $Nb^{5+}$  в оксиде связанном с  $SiO_2$  [263].

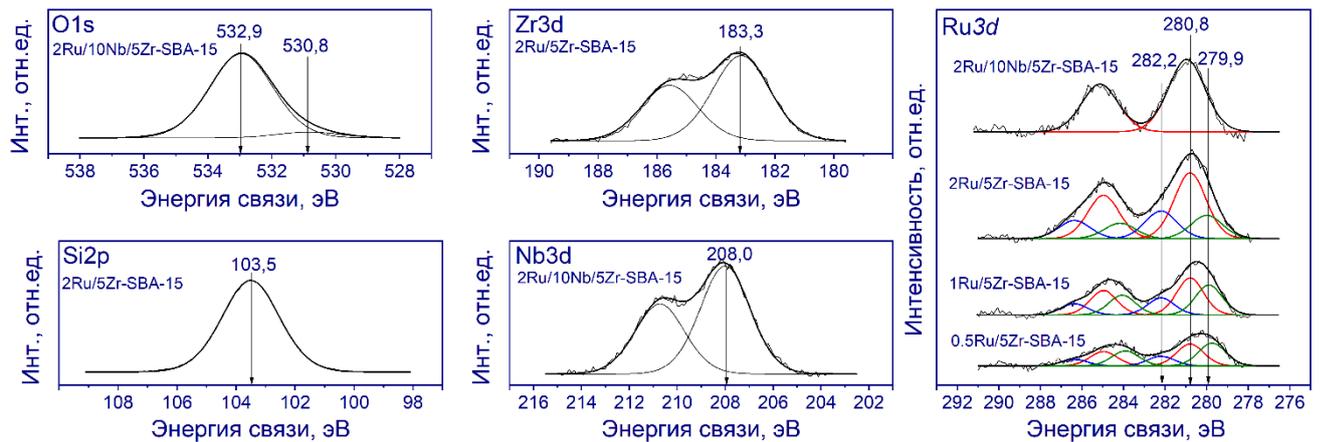


Рисунок 34 – РФЭ-спектры катализаторов. Спектры нормированы на интегральную интенсивность соответствующего спектра  $Si2p$ . Спектры  $Ru3d$  получены после вычитания спектров  $C1s$

Таблица 13 – Содержания элементов в приповерхностном слое образцов по данным РФЭС

Образец		5Zr-SBA-15	10Nb/5Zr-SBA-15	0,5Ru/5Zr-SBA-15	1Ru/5Zr-SBA-15	2Ru/5Zr-SBA-15	2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15
Доля элемента, ат.%	Si	25,5	22,4	27,4	28,5	27,9	22,4
	Zr	2,2	0,7	0,9	1,0	1,0	0,6
	Nb	-	0,7	-	-	-	0,6
	Ru	-	-	0,13	0,22	0,28	0,2
Состояние Ru, ат.%	$Ru^0$	-	-	42	36	20	0
	$RuO_2$	-	-	40	44	56	100
	$RuO_3$	-	-	18	20	24	0

Структура спектров рутения ( $Ru3d$ ) различается между катализаторами на разных носителях (Рисунок 34, Таблица 13). В РФЭ-спектрах образцов наблюдаются дублеты с энергиями связи  $Ru3d_{5/2}$  279,9; 280,8 и  $282,2 \pm 0,1$  эВ, согласно литературным данным соответствующие  $Ru^0$ ,  $RuO_2$ ,  $RuO_3$  [234, 264, 265]. В  $2Ru/5Zr-SBA-15$  содержание  $Ru^0$  составляет 20 ат.%;  $RuO_2$  – 56; и  $RuO_3$  – 24.  $Ru$  в  $2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15$  присутствует в виде  $RuO_2$ . В спектрах диффузного отражения  $2Ru/5Zr-SBA-15$  и  $2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15$  (Рисунок 33) полосы с длиной волны 370-385 нм вероятно относятся к переносу заряда  $4d^4 Ru^{4+} \leftarrow O^{2-}$ ,  $OH^-$  и  $OH_2$  в  $RuO_2$ . Различия указывают на различное окружение и состояние  $Ru$  в образцах. Можно предположить сильное взаимодействие нанесенного  $RuO_2$  с оксидом ниобия.

На профилях  $H_2$ -ТПВ нанесенных рутениевых катализаторов полное восстановление до  $Ru^0$  наблюдается при температурах ниже  $400^\circ C$ . Рутений в составе катализатора  $2Ru/5Zr-SBA-15$  имеет два пика восстановления  $Ru$  с температурами  $\sim 90$  и  $140^\circ C$ . При снижении содержания  $Ru$  пики сдвигаются в высокотемпературную область. При введении в состав носителя оксида ниобия появляются дополнительные пики с более высокой температурой восстановления, а поглощение  $H_2$  увеличивается в два раза (Рисунок 35).

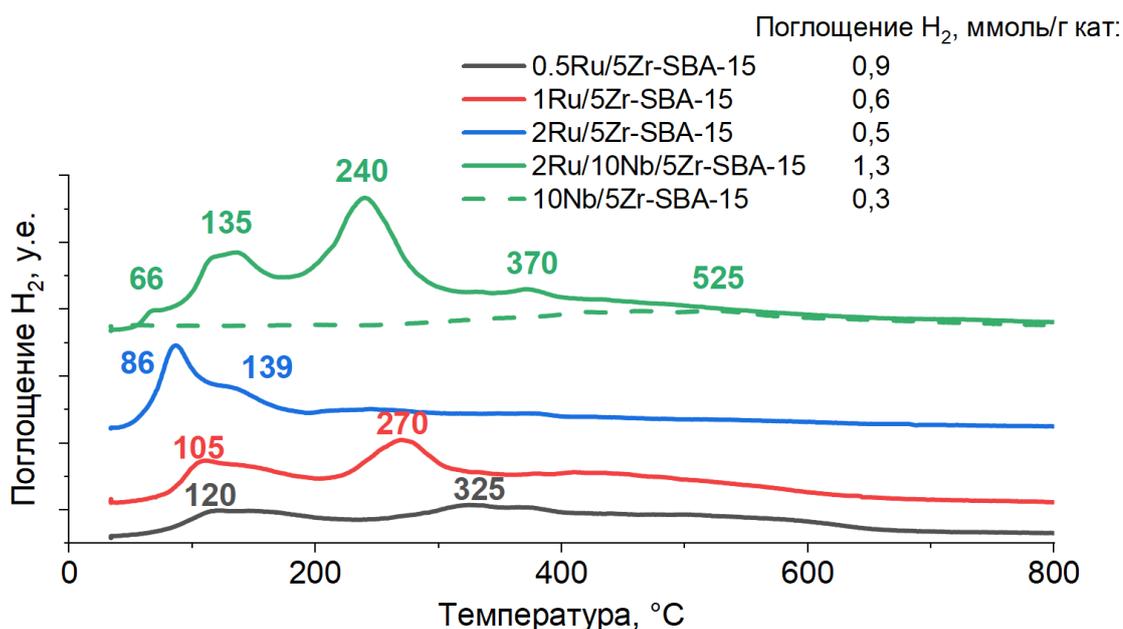


Рисунок 35 – Профили ТПВ рутениевых катализаторов

Восстановление  $\text{Ru}^{2+}$  и  $\text{Ru}^{3+}$  происходит без образования промежуточных валентных состояний [146]. Два пика восстановления могут быть связаны с эффектом размера частиц — более мелкие частицы сильнее взаимодействуют с носителем и восстанавливаются при более высокой температуре [266]. Согласно литературным данным, температура восстановления рутения, нанесенного на оксид циркония, заметно ниже, чем для кремнезема SBA-15 – 80-110 °C [267]. Это объясняет относительно низкие температуры восстановления, наблюдаемые в данном исследовании.

Восстановление 2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15 протекает иначе, покрытие поверхности кремнезема оксидом ниобия смещает полное восстановление нанесенного Ru в сторону более высоких температур. Хотя по данным РФЭС присутствует только  $\text{Ru}_2\text{O}_3$ , можно выделить 3 температурные области восстановления. Высокотемпературная область (>300 °C) связана с восстановлением самого носителя: поглощение  $\text{H}_2$  носителем 10Nb/5Zr-SBA-15 составляет 0,3 ммоль/г, восстановление происходит с 300 °C с максимумом при 525 °C. Низкотемпературная область связана с восстановлением оксида рутения на поверхности носителя, которая не занята пленками оксида ниобия. Однако среднетемпературная область (140–300 °C) может быть объяснена только в рамках рассмотрения взаимодействия рутения с оксидом ниобия, что требует дальнейшего изучения. Также может быть реализован перенос кислорода с носителя на металл [268]. Оксид ниобия выступает как модификатор, который вступает в сильное химическое взаимодействие с нанесенным рутением, влияет на его структурно-химические характеристики и каталитическую активность системы.

На рентгенограммах носителей и катализаторов в области дальних углов (Рисунок 36А) отсутствуют рефлексы, кроме аморфного гало, что свидетельствует об отсутствии кристаллических фаз, массивных образований оксидов циркония, ниобия, а также рутения. Наличие рефлексов в области малых углов свидетельствует об образовании характерной мезоструктуры гексагонального типа (Рисунок 36Б). У образцов 5Zr-SBA-15 и 10Nb/5Zr-SBA-15 параметр решетки немного меньше, чем у немодифицированного силиката SBA-15. Нанесение

рутения на 5Zr-SBA-15 не влияет на положение рефлексов, но изменяет их относительную интенсивность (Рисунок 36В). При нанесении рутения на 10Nb/5Zr-SBA-15 появляется новый рефлекс при  $\sim 1,28^\circ 2\theta$ , что нехарактерно для мезоструктуры SBA-15 (Рисунок 36Г). В литературе описание подобного эффекта обнаружить не удалось.

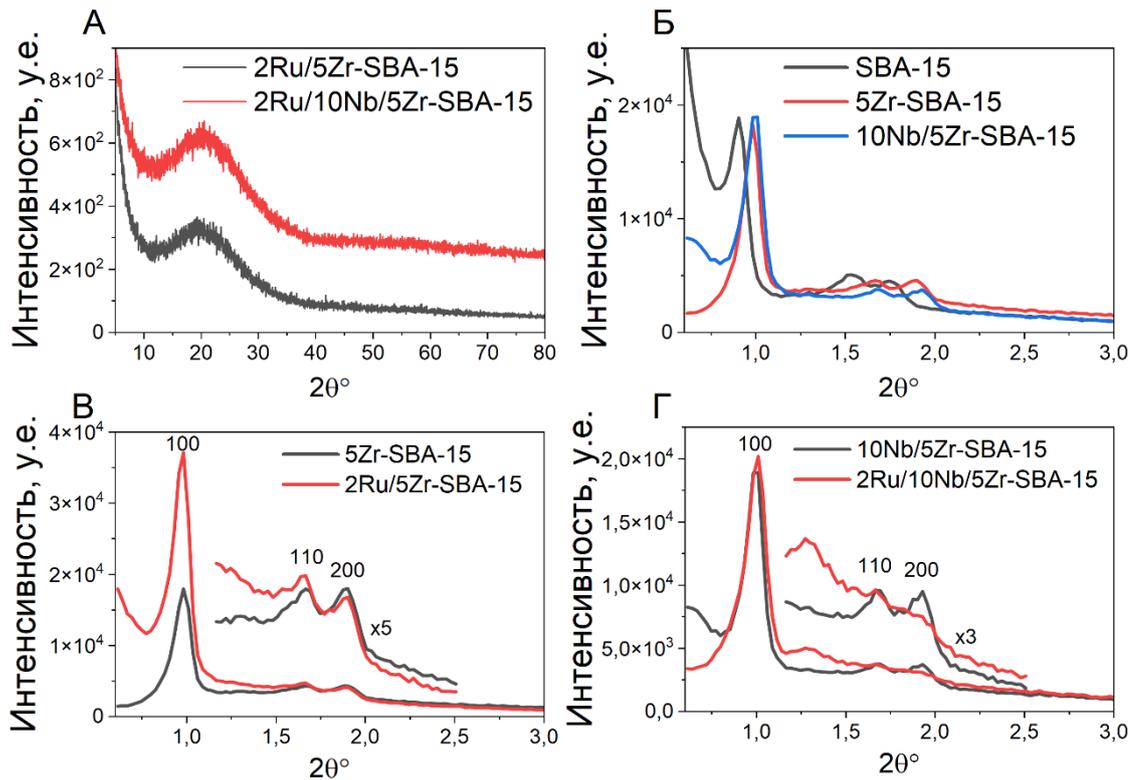


Рисунок 36 – Дифрактограммы носителей и катализаторов: А) в области дальних углов, Б) в области малых углов для серии носителей; В) и Г) сопоставление носителя и рутениевого катализатора, на вставках — увеличение фрагментов в 5 или 3 раза

Межплоскостное расстояние  $d_{100}$  упорядоченной структуры 5Zr-SBA-15 и 10Nb/5Zr-SBA-15 составляет 8,75 нм. Для рефлекса при  $1,28^\circ 2\theta$  межплоскостное расстояние  $d_b = 6,90$  нм. Такое межплоскостное расстояние можно объяснить дифракцией на более узких порах. Но в структуре катализаторов и носителей уменьшение межплоскостных расстояний в системе пор почти на 2 нм не обнаружено.

Появление нового рефлекса при  $1,28^\circ 2\theta$  связано с образованием мезоструктуры соответствующего размера. Дифракция происходит на наночастицах рутения, которые закрепляются случайно на поверхности, образуя неавтономную фазу с меньшей упорядоченностью. На среднее взаимное расстояние между частицами оказывает влияние мезоструктура SBA-15. Поскольку этот рефлекс возникает только у образца 2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15, можно предположить, что неавтономная фаза рутения связана с тонкими пленками оксида ниобия внутри пор.

2Ru/5Zr-SBA-15, по данным ПЭМ, содержит мелкие частицы рутения размером менее 1 нм и менее на внешней поверхности носителя, 2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15 – крупнее, в среднем 2 нм. Нет оснований ожидать, что внутри пор размеры частиц рутения больше, а взаимодействуя со стенкой, они могут быть сильнее стабилизированы и иметь меньшие размеры. Учитывая, что толщина оксида ниобия, нанесенного на стенку, по данным ПЭМ составляет 0,7–1 нм, можно оценить размер частиц рутения внутри мезоструктуры катализатора 2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15:

$$\text{Размер частиц Ru} = d_{100} - d_b - \text{толщина Nb}_x\text{O}_y = 0,85\text{--}1,15 \text{ нм}$$

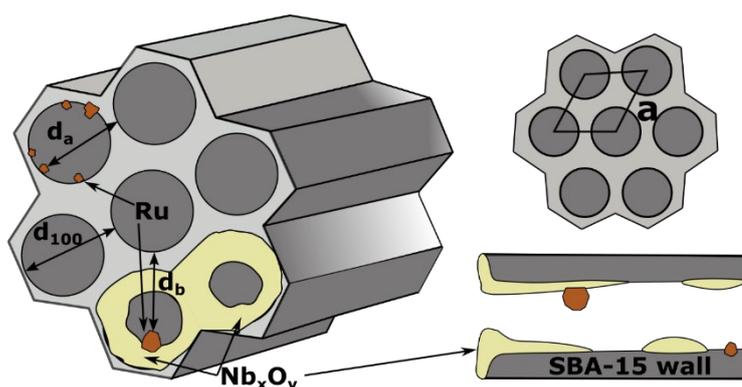


Рисунок 37 – Схематическое изображение структуры 2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15

### 5.2.7. Заключение по разделу

В результате проведенного исследования разработаны катализаторы, превосходящие подавляющее большинство известных аналогов по активности, что позволяет проводить гидрирование ксилозы в ксилит при  $70^\circ\text{C}$ . Модификация

SBA-15 оксидами циркония и ниобия улучшает гидротермальную стабильность и кислотные свойства носителей. Оксид ниобия оказывает значительное влияние на структурно-химические характеристики нанесенного Ru.

Результаты данной части исследования опубликованы в [269, 270].

## 6. ВЫВОДЫ

1. Установлено, что гидролиз целлюлозы на катализаторах с сильными и слабыми кислотными группами (окисленный углеродный материал Сибунит-4 и сульфокислотная смола Amberlyst-15) протекает по разным механизмам. Результаты интерпретированы с точки зрения различий двойного электрического слоя с высокой и низкой концентрацией ионов гидрония в водной среде у поверхности катализаторов.

2. Впервые экспериментально доказан синергический эффект общего и специфического кислотного катализа, реализуемый по механизму двойной активации, при гидролизе целлобиозы, катализируемом смесью фталевой и соляной кислот. В диапазоне температур 70-90°C наблюдается переход от ускорения к торможению гидролиза при совместном действии двух кислот. Предложена кинетическая модель, объясняющая этот эффект.

3. Разработаны нанесенные рутениевые катализаторы гидрирования глюкозы на основе углеродных носителей СМК-3 и Сибунит-4. При модификации носителя окислением влажным воздухом и сульфированием наблюдается тенденция к уменьшению среднего размера нанесенных частиц Ru. Определен оптимальный средний размер наночастиц рутения (~1,6 нм), которые проявляют наибольшую эффективность в гидрировании глюкозы в сорбит при 60 °C за 90 мин: для 2RuSib450 селективность 98%, конверсия 98% и для 2RuСМК селективность 92% при конверсии 99%. Разработанные катализаторы по эффективности превосходят известные аналоги.

4. Разработаны нанесенные рутениевые катализаторы гидрирования ксилозы на основе силиката SBA-15, допированного оксидами циркония и ниобия. Оксид ниобия при нанесении формирует нанокompозит с носителем 5Zr-SBA-15, и стабилизирует нанесённый рутений в форме диоксида ( $\text{RuO}_2$ ), изменяя его электронные свойства и влияя на дисперсность и распределение рутениевой фазы. Нанесенные рутениевые катализаторы имеют высокую каталитическую активность. При содержании Ru 2%, температуре 70°C и давлении 5,5 МПа  $\text{H}_2$ , конверсия ксилозы за 90 мин > 94%, селективность 96-99%. По эффективности, полученные катализаторы превосходят известные аналоги.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- 5-ГМФ – 5-гидроксиметилфурфурол;
- ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография;
- ДЛФО – теория Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека;
- ДЭС – двойной электрический слой;
- ГПХ – гель-проникающая хроматография;
- ГХ-МС – газовая хроматография с масс-спектрометрией;
- ИК или ИКС – инфракрасная спектроскопия;
- РФА – рентгенофазовый анализ (порошковая рентгеновская дифракция);
- ПАВ – поверхностно активное вещество;
- СЭМ – сканирующая электронная спектроскопия;
- ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса;
- $\zeta$ -потенциал – электрокинетический или дзета-потенциал;
- СІ – стандартное отклонение регрессии кинетической функции первого порядка;
- СТАВ – цетилтриметиламмония бромид (от англ. cetiltrimethylammonium bromide);
- СМК – углеродный материал Carbon Mesostuctured by KAIST (СМК-3);
- СМК и Sib – углеродные материалы;
- СМКNNN и SibNNN – окисленные углеродные материалы СМК и Sib, NNN – температура окисления;
- СМКsulf и Sibulf – сульфированные углеродные материалы СМК и Sib;
- DFT – теория функционала плотности (от англ. density functional theory);
- $E_a$  – энергия активации;
- $H_2$ -ТПВ – температурно-программированное восстановление водородом;
- НВІ – интенсивность водородных связей (от англ. Hydrogen-Bond Intensity);
- LOI – индекс латерального порядка (от англ. Lateral Order Index);
- $S_{\text{ВЕТ}}$  – удельная поверхность, рассчитанная по методу БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера);
- $V_{\text{пор SP}}$  – объем пор, рассчитанный методом SinglePoint;
- $\langle D_{\text{пор}} \rangle$  – максимум распределения диаметра мезопор;
- РСА – анализ главных компонент (от англ. principal component analysis);
- $pH_{\text{ТНЗ}}$  – pH точки нулевого заряда;
- ТСІ – индекс общей кристалличности (от англ. Total Crystalline Index).

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Izydorczyk G., Skrzypczak D., Mironiuk M., Mikula K., Samoraj M., Gil F., Taf R., Moustakas K., Chojnacka K. Lignocellulosic biomass fertilizers: Production, characterization, and agri-applications // *Science of The Total Environment*. 2024. T. 923. P. 171343.
2. Blasi A., Verardi A., Lopresto C. G., Siciliano S., Sangiorgio P. Lignocellulosic Agricultural Waste Valorization to Obtain Valuable Products: An Overview // *Recycling*. 2023. T. 8. № 4. P. 61.
3. Yadav A., Sharma V., Tsai M.-L., Chen C.-W., Sun P.-P., Nargotra P., Wang J.-X., Dong C.-D. Development of lignocellulosic biorefineries for the sustainable production of biofuels: Towards circular bioeconomy // *Bioresource Technology*. 2023. T. 381. P. 129145.
4. Yaman S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks // *Energy Conversion and Management*. 2004. T. 45. № 5. P. 651-671.
5. Huang Y.-B., Fu Y. Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts // *Green Chemistry*. 2013. T. 15. № 5. P. 1095-1111.
6. Klemm D., Heublein B., Fink H.-P., Bohn A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material // *Angewandte Chemie International Edition*. 2005. T. 44. № 22. P. 3358-3393.
7. Alper K., Tekin K., Karagöz S., Ragauskas A. J. Sustainable energy and fuels from biomass: a review focusing on hydrothermal biomass processing // *Sustainable Energy Fuels*. 2020. T. 4. № 9. P. 4390-4414.
8. Gromov N. V., Medvedeva T. B., Taran O. P., Timofeeva M. N., V.N P. Hydrolysis of Cellulose in the Presence of Catalysts Based on Cesium Salts of Heteropolyacids // *Kataliz v promyshlennosti*. 2020. T. 20. № 3. P. 234-242.
9. Zeng M., Pan X. Insights into solid acid catalysts for efficient cellulose hydrolysis to glucose: progress, challenges, and future opportunities // *Catalysis Reviews*. 2022. T. 64. № 3. P. 445-490.

10. Galkin K. I., Ananikov V. P. When will 5-hydroxymethylfurfural, the “sleeping giant” of sustainable chemistry, awaken? // *ChemSusChem*. 2019. T. 12. № 13. P. 2976-2982.
11. Peng F., Peng P., Xu F., Sun R.-C. Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses // *Biotechnology Advances*. 2012. T. 30. № 4. P. 879-903.
12. Ma M. G., Jia N., Zhu J. F., Li S. M., Peng F., Sun R. C. Isolation and characterization of hemicelluloses extracted by hydrothermal pretreatment // *Bioresour Technol*. 2012. T. 114. P. 677-83.
13. Liu K., Du H., Zheng T., Liu H., Zhang M., Zhang R., Li H., Xie H., Zhang X., Ma M., Si C. Recent advances in cellulose and its derivatives for oilfield applications // *Carbohydrate Polymers*. 2021. T. 259. P. 117740.
14. Detroy R. W., Cunningham R. L., Bothast R. J., Bagby M. O., Herman A. Bioconversion of wheat straw cellulose/hemicellulose to ethanol by *Saccharomyces uvarum* and *Pachysolen tannophilus* // *Biotechnology and Bioengineering*. 1982. T. 24. № 5. P. 1105-1113.
15. Nigam J. N. Ethanol production from wheat straw hemicellulose hydrolysate by *Pichia stipitis* // *Journal of Biotechnology*. 2001. T. 87. № 1. P. 17-27.
16. Koti S., Govumoni S. P., Gentela J., Venkateswar Rao L. Enhanced bioethanol production from wheat straw hemicellulose by mutant strains of pentose fermenting organisms *Pichia stipitis* and *Candida shehatae* // *SpringerPlus*. 2016. T. 5. № 1. P. 1545.
17. Farhat W., Venditti R. A., Hubbe M., Taha M., Becquart F., Ayoub A. A Review of Water-Resistant Hemicellulose-Based Materials: Processing and Applications // *ChemSusChem*. 2017. T. 10. № 2. P. 305-323.
18. Pereira P. H. F., Waldron K. W., Wilson D. R., Cunha A. P., Brito E. S. d., Rodrigues T. H. S., Rosa M. F., Azeredo H. M. C. Wheat straw hemicelluloses added with cellulose nanocrystals and citric acid. Effect on film physical properties // *Carbohydrate Polymers*. 2017. T. 164. P. 317-324.
19. Ma Q., Zhu J., Gleisner R., Yang R., Zhu J. Y. Valorization of Wheat Straw Using a Recyclable Hydrotrope at Low Temperatures ( $\leq 90$  °C) // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018. T. 6. № 11. P. 14480-14489.

20. Rao J., Gao H., Guan Y., Li W.-q., Liu Q. Fabrication of hemicelluloses films with enhanced mechanical properties by graphene oxide for humidity sensing // *Carbohydrate Polymers*. 2019. T. 208. P. 513-520.
21. Batzias F., Sidiaras D., Schroeder E., Weber C. Simulation of dye adsorption on hydrolyzed wheat straw in batch and fixed-bed systems // *Chemical Engineering Journal*. 2009. T. 148. № 2. P. 459-472.
22. Junli R., Xinwen P., Linxin Z., Feng P., Runcang S. Novel hydrophobic hemicelluloses: Synthesis and characteristic // *Carbohydrate Polymers*. 2012. T. 89. № 1. P. 152-157.
23. Sun X.-F., Wang H.-h., Jing Z.-x., Mohanathas R. Hemicellulose-based pH-sensitive and biodegradable hydrogel for controlled drug delivery // *Carbohydrate Polymers*. 2013. T. 92. № 2. P. 1357-1366.
24. Sun X.-F., Liu B., Jing Z., Wang H. Preparation and adsorption property of xylan/poly(acrylic acid) magnetic nanocomposite hydrogel adsorbent // *Carbohydrate Polymers*. 2015. T. 118. P. 16-23.
25. Ghaffar S. H., Fan M., McVicar B. Bioengineering for utilisation and bioconversion of straw biomass into bio-products // *Industrial Crops and Products*. 2015. T. 77. P. 262-274.
26. Wolfaardt F. J., Leite Fernandes L. G., Cangussu Oliveira S. K., Duret X., Görgens J. F., Lavoie J.-M. Recovery approaches for sulfuric acid from the concentrated acid hydrolysis of lignocellulosic feedstocks: A mini-review // *Energy Conversion and Management: X*. 2021. T. 10. P. 100074.
27. Валентина Ивановна С. Анализ технологических схем получения этанола и его сопродуктов из лигноцеллюлозосодержащего сырья (обзор) // *Химия растительного сырья*. 2025. Т. 0. № 2.
28. Kokel A., Schäfer C., Török B. Organic Synthesis Using Environmentally Benign Acid Catalysis // *Curr. Org. Synth.* 2019. T. 16. № 4. P. 615-649.
29. Konwar L. J., Mäki-Arvela P., Mikkola J.-P. SO<sub>3</sub>H-Containing Functional Carbon Materials: Synthesis, Structure, and Acid Catalysis // *Chem. Rev.* 2019. T. 119. № 22. P. 11576-11630.

30. Sudarsanam P., Li H., Sagar T. V. TiO<sub>2</sub>-Based Water-Tolerant Acid Catalysis for Biomass-Based Fuels and Chemicals // *ACS Catal.* 2020. T. 10. № 16. P. 9555-9584.
31. Suganuma S., Nakajima K., Kitano M., Yamaguchi D., Kato H., Hayashi S., Hara M. Hydrolysis of Cellulose by Amorphous Carbon Bearing SO<sub>3</sub>H, COOH, and OH Groups // *Journal of the American Chemical Society.* 2008. T. 130. № 38. P. 12787-12793.
32. Onda A., Ochi T., Yanagisawa K. Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts // *Green Chemistry.* 2008. T. 10. № 10. P. 1033-1037.
33. Zhang Z., Tompsett G. A., Granados-Focil S., Lambert C. R., Timko M. T. Rational design of solid-acid catalysts for cellulose hydrolysis using colloidal theory // *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2021. T. 23. № 17. P. 10236-10243.
34. Zhang Y. H., Lynd L. R. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems // *Biotechnol Bioeng.* 2004. T. 88. № 7. P. 797-824.
35. Israelachvili J. N. Intermolecular and Surface Forces // P. 706.
36. Pelton R. H. On the design of polymers for increased paper dry strength: A review // *Appita Journal.* 2004. T. 57. P. 181-190.
37. Gardner D. J., Oporto G. S., Mills R., Samir M. A. S. A. Adhesion and Surface Issues in Cellulose and Nanocellulose // *Journal of Adhesion Science and Technology.* 2008. T. 22. P. 545 - 567.
38. Ezequiel Delgado Fornué G. G. A., Héctor Jesús Contreras Quiñones, Guillermo Toriz González, José Turrado Saucedo. Fundamental aspects of adhesion between cellulosic surfaces in contact – A review // *O Papel.* 2011. T. 72. № 9. P. 85-90.
39. Boraston A. B., Kwan E., Chiu P., Warren R. A. J., Kilburn D. G. Recognition and Hydrolysis of Noncrystalline Cellulose \* // *Journal of Biological Chemistry.* 2003. T. 278. № 8. P. 6120-6127.
40. Gilkes N. R., Kilburn D. G., Miller R. C., Warren R. A. J., Sugiyama J., Chanzy H., Henrissat B. Visualization of the adsorption of a bacterial endo- $\beta$ -1,4-glucanase and its isolated cellulose-binding domain to crystalline cellulose // *International Journal of Biological Macromolecules.* 1993. T. 15. № 6. P. 347-351.

41. McCarter J. D., Stephen Withers G. Mechanisms of enzymatic glycoside hydrolysis // *Current Opinion in Structural Biology*. 1994. T. 4. № 6. P. 885-892.
42. Dawsey T. R., and McCormick C. L. The lithium chloride/dimethylacetamide solvent for cellulose: a literature review // *Journal of Macromolecular Science, Part C*. 1990. T. 30. № 3-4. P. 405-440.
43. Shuai L., Pan X. Hydrolysis of cellulose by cellulase-mimetic solid catalyst // *Energy & Environmental Science*. 2012. T. 5. № 5. P. 6889-6894.
44. Yuan S., Li T., Wang Y., Cai B., Wen X., Shen S., Peng X., Li Y. Double-adsorption functional carbon based solid acids derived from copyrolysis of PVC and PE for cellulose hydrolysis // *Fuel*. 2019. T. 237. P. 895-902.
45. Tyufekchiev M., Duan P., Schmidt-Rohr K., Granados Focil S., Timko M. T., Emmert M. H. Cellulase-Inspired Solid Acids for Cellulose Hydrolysis: Structural Explanations for High Catalytic Activity // *ACS Catalysis*. 2018. T. 8. № 2. P. 1464-1468.
46. Chen Y., Feng C., Jin C., Zhu Y., Huang J., Na H., Zhu J. In situ bifunctional solid acids bearing B–OH and –COOH groups for efficient hydrolysis of cellulose to sugar in a pure aqueous phase // *Green Chemistry*. 2024. T. 26. № 2. P. 948-959.
47. Dai Y., Geng M., Tao Y., Zhang Z., Feng C., Huang J., Liu F., Na H., Zhu J. Hydrolysis of cellulose to glucose in aqueous phase with phosphate group modified hydroxy-rich carbon-based catalyst // *Carbon*. 2023. T. 206. P. 72-83.
48. Tao Y., Feng C., Huang J., Na H., Zhu J. Efficient hydrolysis of cellulose into sugars in aqueous systems using fibrous core-shell structure FS@C/HPW // *Chemical Engineering Journal*. 2024. T. 489. P. 151465.
49. Kitano M., Yamaguchi D., Suganuma S., Nakajima K., Kato H., Hayashi S., Hara M. Adsorption-Enhanced Hydrolysis of  $\beta$ -1,4-Glucan on Graphene-Based Amorphous Carbon Bearing SO<sub>3</sub>H, COOH, and OH Groups // *Langmuir*. 2009. T. 25. № 9. P. 5068-5075.
50. Chung P.-W., Charmot A., Gazit O. M., Katz A. Glucan Adsorption on Mesoporous Carbon Nanoparticles: Effect of Chain Length and Internal Surface // *Langmuir*. 2012. T. 28. № 43. P. 15222-15232.

51. Foo G. S., Sievers C. Synergistic Effect between Defect Sites and Functional Groups on the Hydrolysis of Cellulose over Activated Carbon // *ChemSusChem*. 2015. T. 8. № 3. P. 534-543.
52. Gazit O. M., Charmot A., Katz A. Grafted cellulose strands on the surface of silica: effect of environment on reactivity // *Chemical Communications*. 2011. T. 47. № 1. P. 376-378.
53. Gazit O. M., Katz A. Grafted Poly(1→4-β-glucan) Strands on Silica: A Comparative Study of Surface Reactivity as a Function of Grafting Density // *Langmuir*. 2012. T. 28. № 1. P. 431-437.
54. Radakisnin R., Abdul Majid M. S., Jamir M. R. M., Jawaid M., Sultan M. T. H., Mat Tahir M. F. Structural, Morphological and Thermal Properties of Cellulose Nanofibers from Napier fiber (*Pennisetum purpureum*) // *Materials*. 2020. T. 13. № 18. P. 4125.
55. Guo F., Fang Z., Xu C. C., Smith R. L. Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2012. T. 38. № 5. P. 672-690.
56. Lai D.-m., Deng L., Li J., Liao B., Guo Q.-x., Fu Y. Hydrolysis of Cellulose into Glucose by Magnetic Solid Acid // *ChemSusChem*. 2011. T. 4. № 1. P. 55-58.
57. Kontturi E., Meriluoto A., Penttilä P. A., Baccile N., Malho J.-M., Potthast A., Rosenau T., Ruokolainen J., Serimaa R., Laine J., Sixta H. Degradation and Crystallization of Cellulose in Hydrogen Chloride Vapor for High-Yield Isolation of Cellulose Nanocrystals // *Angewandte Chemie International Edition*. 2016. T. 55. № 46. P. 14455-14458.
58. Pääkkönen T., Spiliopoulos P., Knuts A., Nieminen K., Johansson L.-S., Enqvist E., Kontturi E. From vapour to gas: optimising cellulose degradation with gaseous HCl // *Reaction Chemistry & Engineering*. 2018. T. 3. № 3. P. 312-318.
59. Spiliopoulos P., Spirk S., Pääkkönen T., Viljanen M., Svedström K., Pitkänen L., Awais M., Kontturi E. Visualizing Degradation of Cellulose Nanofibers by Acid Hydrolysis // *Biomacromolecules*. 2021. T. 22. № 4. P. 1399-1405.

60. Pimenov S. D., Mzokov G. V., Sizov A. I. Cellulose Hydrolysis Using Hydrogen Chloride Gas-Air Mixtures // *Lesnoy Zhurnal (Forestry Journal)*. 2022. 10.37482/0536-1036-2022-3-191-202 № 3. P. 191-202.
61. Hafid H. S., Omar F. N., Zhu J., Wakisaka M. Enhanced crystallinity and thermal properties of cellulose from rice husk using acid hydrolysis treatment // *Carbohydrate Polymers*. 2021. T. 260. P. 117789.
62. Guo J., Catchmark J. M. Surface area and porosity of acid hydrolyzed cellulose nanowhiskers and cellulose produced by *Gluconacetobacter xylinus* // *Carbohydrate Polymers*. 2012. T. 87. № 2. P. 1026-1037.
63. Shahabi-Ghahafarrokhi I., Khodaiyan F., Mousavi M., Yousefi H. Preparation and characterization of nanocellulose from beer industrial residues using acid hydrolysis/ultrasound // *Fibers and Polymers*. 2015. T. 16. № 3. P. 529-536.
64. Yu Y., Wu H. Significant Differences in the Hydrolysis Behavior of Amorphous and Crystalline Portions within Microcrystalline Cellulose in Hot-Compressed Water // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010. T. 49. № 8. P. 3902-3909.
65. Azzam F., Heux L., Putaux J.-L., Jean B. Preparation by grafting onto, characterization, and properties of thermally responsive polymer-decorated cellulose nanocrystals // *Biomacromolecules*. 2010. T. 11. № 12. P. 3652-3659.
66. Chu Y., Sun Y., Wu W., Xiao H. Dispersion Properties of Nanocellulose: A Review // *Carbohydrate Polymers*. 2020. T. 250. P. 116892.
67. Dunn A., Wasley T. J., Li J., Kay R. W., Stringer J., Smith P. J., Esenturk E., Connaughton C., Shephard J. D. Laser textured superhydrophobic surfaces and their applications for homogeneous spot deposition // *Applied Surface Science*. 2016. T. 365. P. 153-159.
68. Ahmad I., Derkink F., Boulogne T., Bampoulis P., Zandvliet H. J., Khan H. U., Jan R., Kooij E. S. Self-assembly and wetting properties of gold nanorod-CTAB molecules on HOPG // *Beilstein journal of nanotechnology*. 2019. T. 10. № 1. P. 696-705.
69. Shang Z., An X., Seta F. T., Ma M., Shen M., Dai L., Liu H., Ni Y. Improving dispersion stability of hydrochloric acid hydrolyzed cellulose nano-crystals // *Carbohydrate Polymers*. 2019. T. 222. P. 115037.

70. Pincus P., Joanny J. F., Andelman D. Electrostatic Interactions, Curvature Elasticity, and Steric Repulsion in Multimembrane Systems // *Europhysics Letters*. 1990. T. 11. № 8. P. 763.
71. Israelachvili J. N., Wennerstroem H. Hydration or steric forces between amphiphilic surfaces? // *Langmuir*. 1990. T. 6. № 4. P. 873-876.
72. Frecha E., Torres D., Suelves I., Pinilla J. L. Custom-sized graphene oxide for the hydrolysis of cellulose // *Carbon*. 2021. T. 175. P. 429-439.
73. Frecha E., Torres D., Remón J., Gammons R., Matharu A. S., Suelves I., Pinilla J. L. Catalytic hydrolysis of cellulose to glucose: On the influence of graphene oxide morphology under microwave radiation // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023. T. 11. № 2. P. 109290.
74. Feng C., Dai Y., Jin C., Huang J., Yang J., Huang Y., Na H., Zhu J. Strong adsorption enhances mass transfer and promotes efficient hydrolysis of cellulose to sugar by solid acids // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024. T. 279. P. 135060.
75. Feng C., Liu H., Lei Y., Jin C., Yang J., Huang Y., Huang J., Na H., Zhu J. Strongly adsorbent rough surface induced rapid hydrolysis of cellulose to sugar in the aqueous phase // *Green Chemistry*. 2025. T. 27. № 3. P. 815-826.
76. Visser J. Measurement of the force of adhesion between submicron carbon-black particles and a cellulose film in aqueous solution // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1970. T. 34. № 1. P. 26-31.
77. Visser J. The adhesion of colloidal polystyrene particles to cellophane as a function of pH and ionic strength // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1976. T. 55. № 3. P. 664-677.
78. Martín A., Martínez F., Malfeito J., Palacio L., Prádanos P., Hernández A. Zeta potential of membranes as a function of pH: Optimization of isoelectric point evaluation // *Journal of Membrane Science*. 2003. T. 213. № 1-2. P. 225-230.
79. Zhao Y., Tong T., Wang X., Lin S., Reid E. M., Chen Y. Differentiating Solutes with Precise Nanofiltration for Next Generation Environmental Separations: A Review // *Environmental Science & Technology*. 2021. T. 55. № 3. P. 1359-1376.

80. Ryzhkov I. I., Shchurkina M. A., Mikhlina E. V., Simunin M. M., Nemtsev I. V. Switchable ionic selectivity of membranes with electrically conductive surface: Theory and experiment // *Electrochim. Acta*. 2021. T. 375. P. 137970.
81. Gruger A., Andre R., Schmatko T., Colomban P. Nanostructure of Nafion® membranes at different states of hydration: An IR and Raman study // *Vib. Spectrosc.* 2001. T. 26. № 2. P. 215-225.
82. Iwamoto R., Oguro K., Sato M., Iseki Y. Water in Perfluorinated Sulfonic Acid Nafion Membranes // *J. Phys. Chem. B*. 2002. T. 106. № 28. P. 6973-6979.
83. Saneinezhad S., Bamoharram F. F., Pordel M., Baharara J. One pot and green ultrasonic catalytic synthesis of catenated nanocellulose by sodium 30-tungston pentaphosphate polyoxometalate as an interlocked surface stabilizer and its application for surface loading of l-ascorbic acid // *Chemical Papers*. 2021. T. 75. № 2. P. 471-483.
84. Stenstad P., Andresen M., Tanem B. S., Stenius P. Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose // *Cellulose*. 2008. T. 15. № 1. P. 35-45.
85. Yu H., Qin Z., Liang B., Liu N., Zhou Z., Chen L. Facile extraction of thermally stable cellulose nanocrystals with a high yield of 93% through hydrochloric acid hydrolysis under hydrothermal conditions // *Journal of Materials Chemistry A*. 2013. T. 1. № 12. P. 3938-3944.
86. Prathapan R., Thapa R., Garnier G., Tabor R. F. Modulating the zeta potential of cellulose nanocrystals using salts and surfactants // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016. T. 509. P. 11-18.
87. Eronen P., Junka K., Laine J., Österberg M. INTERACTION BETWEEN WATER SOLUBLE POLYSACCHARIDES AND NATIVE NANOFIBRILLAR CELLULOSE THIN FILMS // *Bioresources*. 2011. T. 6. P. 4200-4217.
88. Fischer M., Drabo P., Delidovich I. Study of base-catalyzed isomerization of d-glucose with a focus on reaction kinetics // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2022. 10.1007/s11144-022-02277-9
89. Tardy B. L., Yokota S., Ago M., Xiang W., Kondo T., Bordes R., Rojas O. J. Nanocellulose–surfactant interactions // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2017. T. 29. P. 57-67.

90. Paria S., Manohar C., Khilar K. C. Kinetics of adsorption of anionic, cationic, and nonionic surfactants // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2005. T. 44. № 9. P. 3091-3098.
91. Obendorf S. K., Liu H., Tan K., Leonard M. J., Young T. J., Incorvia M. J. Adsorption of Aroma Chemicals on Cotton Fabric in Different Aqueous Environments // *Journal of Surfactants and Detergents*. 2009. T. 12. № 1. P. 43-58.
92. Tarabanko N., Tarabanko V. E., Kukhtetskiy S. V., Taran O. P. Electrical double layer as a model of interaction between cellulose and solid acid catalysts of hydrolysis // *ChemPhysChem*. 2019. T. 20. № 5. P. 706-718.
93. Lam E., Luong J. H. T. Carbon Materials as Catalyst Supports and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals // *ACS Catalysis*. 2014. T. 4. № 10. P. 3393-3410.
94. Zeng M., Pan X. Insights into solid acid catalysts for efficient cellulose hydrolysis to glucose: progress, challenges, and future opportunities // *Catalysis Reviews*. 2020. 10.1080/01614940.2020.1819936. P. 1-46.
95. Zeng M., Pan X. Insights into solid acid catalysts for efficient cellulose hydrolysis to glucose: progress, challenges, and future opportunities // *Catal. Rev.* 2020. T. Online-only, DOI:10.1080/01614940.2020.1819936. P. 1-46.
96. Mosier N. S., Sarikaya A., Ladisch C. M., Ladisch M. R. Characterization of Dicarboxylic Acids for Cellulose Hydrolysis // *Biotechnology Progress*. 2001. T. 17. № 3. P. 474-480.
97. Mosier N. S., Ladisch C. M., Ladisch M. R. Characterization of acid catalytic domains for cellulose hydrolysis and glucose degradation // *Biotechnology and Bioengineering*. 2002. T. 79. № 6. P. 610-618.
98. Kobayashi H., Yabushita M., Hasegawa J.-y., Fukuoka A. Synergy of Vicinal Oxygenated Groups of Catalysts for Hydrolysis of Cellulosic Molecules // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015. T. 119. № 36. P. 20993-20999.
99. De Chavez D. P., Gao M., Kobayashi H., Fukuoka A., Hasegawa J.-y. Adsorption mediated tandem acid catalyzed cellulose hydrolysis by ortho-substituted benzoic acids // *Molecular Catalysis*. 2019. T. 475. P. 110459.

100. Kobayashi H., Yabushita M., Komanoya T., Hara K., Fujita I., Fukuoka A. High-Yielding One-Pot Synthesis of Glucose from Cellulose Using Simple Activated Carbons and Trace Hydrochloric Acid // *ACS Catalysis*. 2013. T. 3. № 4. P. 581-587.
101. Gabe A., Takatsuki A., Hiratani M., Kaneeda M., Kurihara Y., Aoki T., Mashima H., Ishii T., Ozaki J.-i., Nishihara H., Kyotani T. In-Depth Analysis of Key Factors Affecting the Catalysis of Oxidized Carbon Blacks for Cellulose Hydrolysis // *ACS Catalysis*. 2022. T. 12. № 2. P. 892-905.
102. Gazit O. M., Katz A. Understanding the Role of Defect Sites in Glucan Hydrolysis on Surfaces // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. T. 135. № 11. P. 4398-4402.
103. Tarabanko N., Baryshnikov S. V., Kazachenko A. S., Miroshnikova A., Skripnikov A. M., Lavrenov A. V., Taran O. P., Kuznetsov B. N. Hydrothermal hydrolysis of microcrystalline cellulose from birch wood catalyzed by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides // *Wood Science and Technology*. 2022. T. 56. № 2. P. 437-457.
104. Yabushita M., Kobayashi H., Hara K., Fukuoka A. Quantitative evaluation of ball-milling effects on the hydrolysis of cellulose catalysed by activated carbon // *Catalysis Science & Technology*. 2014. T. 4. № 8. P. 2312-2317.
105. Tong D. S., Xia X., Luo X. P., Wu L. M., Lin C. X., Yu W. H., Zhou C. H., Zhong Z. K. Catalytic hydrolysis of cellulose to reducing sugar over acid-activated montmorillonite catalysts // *Applied Clay Science*. 2013. T. 74. P. 147-153.
106. Schiweck H., Baer A., Vogel R., Schwarz E., Kunz M., Dusautois C., Clement A., Lefranc C., Lüssem B., Moser M., Peters S. *Sugar Alcohols*, 2012.
107. Pepper T., Olinger P. Xylitol in sugar-free confections // *Food technology (Chicago)*. 1988. T. 42. № 10. P. 98-106.
108. BÄR A., Bioresco A. *Sugar Alcohols* //
109. Krüger C. Zuckerfreie Pralinen—zuckerfreie Füllungen und Schokoladen-massen // *Süßwaren*. 1987. T. 11. P. 506-516.
110. Krüger C. Zuckeraustauschstoffe, Arten, technologische, sensorische und ernährungsphysiologische Eigenschaften und Synergie-Effekte // *Zucker-und Süßwaren Wirtschaft*. 1988. T. 41. № 11. P. 360-365.

111. Demirag K., Elmaci Y., Altug T. Formulation and quality evaluation of reduced sugar and reduced calorie kazandibi // *Journal of food quality*. 1999. T. 22. № 1. P. 101-108.
112. Ly K. A., Milgrom P., Rothen M. Xylitol, sweeteners, and dental caries // *Pediatric dentistry*. 2006. T. 28. № 2. P. 154-163.
113. Ylikahri R. Metabolic and Nutritional Aspects of Xylitol // *Advances in food research / Chichester C. O. Academic Press*, 1979. – C. 159-180.
114. Gallezot P., Nicolaus N., Flèche G., Fuertes P., Perrard A. Glucose Hydrogenation on Ruthenium Catalysts in a Trickle-Bed Reactor // *Journal of Catalysis*. 1998. T. 180. № 1. P. 51-55.
115. Hoffer B. W., Crezee E., Mooijman P. R. M., van Langeveld A. D., Kapteijn F., Moulijn J. A. Carbon supported Ru catalysts as promising alternative for Raney-type Ni in the selective hydrogenation of d-glucose // *Catalysis Today*. 2003. T. 79-80. P. 35-41.
116. Mishra D. K., Lee J.-M., Chang J.-S., Hwang J.-S. Liquid phase hydrogenation of d-glucose to d-sorbitol over the catalyst (Ru/NiO–TiO<sub>2</sub>) of ruthenium on a NiO-modified TiO<sub>2</sub> support // *Catalysis Today*. 2012. T. 185. № 1. P. 104-108.
117. van Gorp K. Catalytic hydrogenation of fine chemicals: sorbitol production // *Catalysis Today*. 1999. T. 52. № 2-3. P. 349-361.
118. Schiweck H. [Chemical and physical properties of sugars, sugar alcohols and calcium saccharose phosphate] // *Dtsch Zahnartzl Z*. 1971. T. 26. № 11. P. 1063-78.
119. Lim J. J., Dixon F., Leitch D. C., Kowalski J., Nilson M., Goss C., Flanagan R., Hayes S., Murphy M. J. Playing with Fire? A Safe and Effective Deactivation of Raney Cobalt using Aqueous Sodium Nitrate // *Organic Process Research & Development*. 2020. T. 24. № 6. P. 1180-1184.
120. Gallezot P., Cerino P., Blanc B., Fleche G., Fuertes P. Glucose hydrogenation on promoted raney-nickel catalysts // *Journal of Catalysis*. 1994. T. 146. № 1. P. 93-102.
121. Wisniak J., Hershkowitz M., Stein S. Hydrogenation of Xylose over Platinum Group Catalysts // *Product R&D*. 2002. T. 13. № 4. P. 232-236.

122. Ahmed M. J., Hameed B. H. Hydrogenation of glucose and fructose into hexitols over heterogeneous catalysts: A review // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2019. T. 96. P. 341-352.
123. Michel C., Gallezot P. Why Is Ruthenium an Efficient Catalyst for the Aqueous-Phase Hydrogenation of Biosourced Carbonyl Compounds? // *ACS Catalysis*. 2015. T. 5. № 7. P. 4130-4132.
124. Mao S., Wang Z., Chen Z., Wu K., Zhang K., Li Q., Yan H., Lü G., Huang G., Wang Y. Towards the selectivity distinction of phenol hydrogenation on noble metal catalysts // *Nano Materials Science*. 2023. T. 5. № 1. P. 91-100.
125. Beine A. K., Ludovicy J., Chai J., Hofmann J. P., Glotzbach C., Hausoul P. J. C., Palkovits R. Ru on N-doped Carbon for the Selective Hydrogenolysis of Sugars and Sugar Alcohols // *ChemCatChem*. 2022. T. 14. № 11. P. e202101908.
126. Aho A., Roggan S., Simakova O. A., Salmi T., Murzin D. Y. Structure sensitivity in catalytic hydrogenation of glucose over ruthenium // *Catalysis Today*. 2015. T. 241. P. 195-199.
127. Tronci S., Pittau B. Conversion of glucose and sorbitol in the presence of Ru/C and Pt/C catalysts // *RSC advances*. 2015. T. 5. № 29. P. 23086-23093.
128. Deng W., Liu M., Tan X., Zhang Q., Wang Y. Conversion of cellobiose into sorbitol in neutral water medium over carbon nanotube-supported ruthenium catalysts // *Journal of Catalysis*. 2010. T. 271. № 1. P. 22-32.
129. Wang H., Zhu L., Peng S., Peng F., Yu H., Yang J. High efficient conversion of cellulose to polyols with Ru/CNTs as catalyst // *Renewable Energy*. 2012. T. 37. № 1. P. 192-196.
130. Romero A., Nieto-Márquez A., Alonso E. Bimetallic Ru: Ni/MCM-48 catalysts for the effective hydrogenation of d-glucose into sorbitol // *Applied Catalysis A: General*. 2017. T. 529. P. 49-59.
131. Zhang J., Lin L., Zhang J., Shi J. Efficient conversion of D-glucose into D-sorbitol over MCM-41 supported Ru catalyst prepared by a formaldehyde reduction process // *Carbohydrate research*. 2011. T. 346. № 11. P. 1327-1332.

132. Doluda V., Grigorev M., Matveeva V., Sulman E., Sulman M., Lakina N., Molchanov V., Rebrov E. Evaluation of D-glucose hydrogenation catalysts stability in different reactor systems // WSEAS Transactions on Biology and Biomedicine. 2016. T. 13. P. 44-51.
133. Protsenko I. I., Nikoshvili L. Z., Bykov A. V., Matveeva V. G., Sulman A., Sulman E. M., Rebrov E. V. Hydrogenation of levulinic acid using Ru-containing catalysts based on hypercrosslinked polystyrene // Green Processing and Synthesis. 2017. T. 6. № 3. P. 281-286.
134. Matveeva V. G., Sulman E. M., Manaenkov O. V., Filatova A. E., Kislitza O. V., Sidorov A. I., Doluda V. Y., Sulman M. G., Rebrov E. V. Hydrolytic hydrogenation of cellulose in subcritical water with the use of the Ru-containing polymeric catalysts // Catalysis Today. 2017. T. 280. P. 45-50.
135. Grigorev M. E., Mikhailov S. P., Bykov A. V., Sidorov A. I., Tiamina I. Y., Vasiliev A. L., Nikoshvili L. Z., Matveeva V. G., Plentz Meneghetti S. M., Sulman M. G., Sulman E. M. Mono- and bimetallic (Ru-Co) polymeric catalysts for levulinic acid hydrogenation // Catalysis Today. 2021. T. 378. P. 167-175.
136. Mishra D. K., Dabbawala A. A., Park J. J., Jung S. H., Hwang J.-S. Selective hydrogenation of d-glucose to d-sorbitol over HY zeolite supported ruthenium nanoparticles catalysts // Catalysis Today. 2014. T. 232. P. 99-107.
137. Guo X., Wang X., Guan J., Chen X., Qin Z., Mu X., Xian M. Selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol over Ru/ZSM-5 catalysts // Chinese Journal of Catalysis. 2014. T. 35. № 5. P. 733-740.
138. Eisenbeis C., Guettel R., Kunz U., Turek T. Monolith loop reactor for hydrogenation of glucose // Catalysis Today. 2009. T. 147. P. S342-S346.
139. Freitas V. D. S., Paez A., Fongarland P., Philippe R., Vilcoq L. Catalytic Hydrogenation of Hemicellulosic Sugars: Reaction Kinetics and Influence of Sugar Structure on Reaction Rate\*\* // ChemCatChem. 2023. T. 15. № 13. P. e202300263.
140. Vasyunina N. A., Balandin A. A., Chepigo S. V., Barysheva G. S. Catalytic hydrogenation of wood and other vegetable materials // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. 1960. T. 9. № 8. P. 1419-1419.

141. Баландин А., Барышева Г., Васюнина Н., Чепиго С. Способ химической переработки растительных материалов // 1960.
142. Баландин А., Васюнина Н., Григорян Е., Маматов Ю. Способ получения ксилита // 1964.
143. Yin W., Tang Z., Venderbosch R. H., Zhang Z., Cannilla C., Bonura G., Frusteri F., Heeres H. J. A One-Step Synthesis of C<sub>6</sub> Sugar Alcohols from Levoglucosan and Disaccharides Using a Ru/CMK-3 Catalyst // ACS Catalysis. 2016. Т. 6. № 7. P. 4411-4422.
144. Zhou Y., Liang Y., Liu X., Qi X. Efficient Glucose Hydrogenation to Sorbitol by Graphene-like Carbon-Encapsulated Ru Catalyst Synthesized by Evaporation-Induced Self-Assembly and Chemical Activation // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2023. Т. 11. № 32. P. 12052-12064.
145. Yang X., Li X., Zhao J., Liang J., Zhu J. Production of Sorbitol via Hydrogenation of Glucose over Ruthenium Coordinated with Amino Styrene-co-maleic Anhydride Polymer Encapsulated on Activated Carbon (Ru/ASMA@AC) Catalyst // Molecules. 2023. Т. 28. № 12. P. 4830.
146. Araujo-Barahona G., Shcherban N., Eränen K., Kopa I., Bezverkhyy I., Martínez-Klimov M., Vajglová Z., Aho A., García-Serna J., Salmi T., Murzin D. Y. Ruthenium supported on silicate and aluminosilicate mesoporous materials applied to selective sugar hydrogenation: Xylose to xylitol // Chemical Engineering Journal. 2024. Т. 485. P. 150019.
147. Golubkov V. A., Zaitseva Y. N., Kirik S. D., Eremina A. O., Sychev V. V., Taran O. P. Xylitol Production from Xylose over Zirconia-Doped Silica Sba-15 Supported Ruthenium Catalysts // chemistry of plant raw material. 2023. Т. 4. № 4. P. 397-405.
148. Kobayashi H., Matsubishi H., Komanoya T., Hara K., Fukuoka A. Transfer hydrogenation of cellulose to sugar alcohols over supported ruthenium catalysts // Chem Commun (Camb). 2011. Т. 47. № 8. P. 2366-8.
149. Taran O. P., Descorme C., Polyanskaya E. M., Ayusheev A. B., Besson M., Parmon V. N. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxicants in

aqueous solutions. III: Wet air oxidation of phenol over oxidized carbon and Ru/C catalysts // *Catalysis in Industry*. 2013. T. 5. № 2. P. 164-174.

150. Toebes M. L., van Dillen J. A., de Jong K. P. Synthesis of supported palladium catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2001. T. 173. № 1-2. P. 75-98.

151. Zanutelo C., Landers R., Carvalho W. A., Cobo A. J. G. Carbon support treatment effect on Ru/C catalyst performance for benzene partial hydrogenation // *Applied Catalysis A: General*. 2011. T. 409-410. P. 174-180.

152. Taran O., Polyanskaya E., Ogorodnikova O., Descorme C., Besson M., Parmon V. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxicants in aqueous solution: I. Surface properties of the oxidized sibunit samples // *Catalysis in Industry*. 2010. T. 2. № 4. P. 381-386.

153. Gromov N. V., Medvedeva T. B., Taran O. P., Bukhtiyarov A. V., Aymonier C., Prosvirin I. P., Parmon V. N. Hydrothermal Solubilization–Hydrolysis–Dehydration of Cellulose to Glucose and 5-Hydroxymethylfurfural Over Solid Acid Carbon Catalysts // *Topics in Catalysis*. 2018. T. 61. № 18. P. 1912-1927.

154. Boehm H.-P., Knözinger H. Nature and Estimation of Functional Groups on Solid Surfaces // *Catalysis / Anderson J. R., Boudart M.* – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1983. – C. 39-207.

155. Stakheev A. Y., Batkin A., Teleguina N., Bragina G., Zaikovskiy V., Prosvirin I., Khudorozhkov A., Bukhtiyarov V. Particle size effect on CH<sub>4</sub> oxidation over noble metals: comparison of Pt and Pd catalysts // *Topics in Catalysis*. 2013. T. 56. P. 306-310.

156. Singh S., Kumar R., Setiabudi H. D., Nanda S., Vo D.-V. N. Advanced synthesis strategies of mesoporous SBA-15 supported catalysts for catalytic reforming applications: A state-of-the-art review // *Applied Catalysis A: General*. 2018. T. 559. P. 57-74.

157. Kozlova S. A., Kirik S. D. Post-synthetic activation of silanol covering in the mesostructured silicate materials MCM-41 and SBA-15 // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. T. 133. № 1-3. P. 124-133.

158. Sabbaghi A., Lam F. L. Y., Hu X. Zr-SBA-15 supported Ni catalysts for lean NO<sub>x</sub> reduction // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2015. T. 409. P. 69-78.

159. Skripnikov A. M., Ereminaa A. O., Novikovaa S. A., Zaitsevaa Y. N., Sycheva V. V., Trotskya Y. A., Parfenova V. A., Kirika S. D., Glaznevac T. S., Tarana O. P. ZrO<sub>2</sub>-containing Catalysts Based on SBA-15 for the Hydrolysis of Siberian Larch Arabinogalactan. The Influence of Synthesis Method and Zirconia Content // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2023. T. 16. № 4. P. 631-642.
160. Novikova S., Shaer Y. R., Eremina A., Sychev V., Baryshnikov S., Taran O. Synthesis of Heterogeneous Nanocomposite Catalyst ZrO<sub>2</sub>@ SBA-15 for Formic Acid Production from Hemicelluloses // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2024. P. 1-9.
161. Stawicka K., Trejda M., Ziolk M. Insight into Active Centers and Anti-Coke Behavior of Niobium-Containing SBA-15 for Glycerol Dehydration // Catalysts. 2021. T. 11. № 4. P. 488.
162. Kondo J. N., Hiyoshi Y., Osuga R., Ishikawa A., Wang Y.-H., Yokoi T. Thin (single–triple) niobium oxide layers on mesoporous silica substrate // Microporous and Mesoporous Materials. 2018. T. 262. P. 191-198.
163. Du Y.-P., Héroguel F., Nguyen X. T., Luterbacher J. S. Post-synthesis deposition of mesoporous niobic acid with improved thermal stability by kinetically controlled sol–gel overcoating // Journal of Materials Chemistry A. 2019. T. 7. № 41. P. 23803-23811.
164. Pagán-Torres Y. J., Gallo J. M. R., Wang D., Pham H. N., Libera J. A., Marshall C. L., Elam J. W., Datye A. K., Dumesic J. A. Synthesis of Highly Ordered Hydrothermally Stable Mesoporous Niobia Catalysts by Atomic Layer Deposition // ACS Catalysis. 2011. T. 1. № 10. P. 1234-1245.
165. Costa M. J. F., Gonçalves A. A. S., Rinaldi R., Bradtmüller H., Eckert H., Ferreira E. B. Highly porous niobium-containing silica glasses applied to the microwave-assisted conversion of fructose into HMF // Catalysis Communications. 2023. T. 174. P. 106577.
166. Gomez C. D., Rodriguez-Paez J. E. Photocatalytic Properties of Nb/MCM-41 Molecular Sieves: Effect of the Synthesis Conditions // Coatings. 2015. T. 5. № 3. P. 511-526.
167. Gromov N., Medvedeva T., Panchenko V., Taran O., Timofeeva M., Parmon V. One-Pot Hydrolysis-Hydrogenation of Potato Starch to Sorbitol Using Bifunctional Catalyst Ru/Cs<sub>3</sub>HSiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> // Catalysis in Industry. 2023. T. 15. № 1. P. 87-98.

168. Gromov N. V., Medvedeva T. B., Rodikova Y. A., Timofeeva M. N., Panchenko V. N., Taran O. P., Kozhevnikov I. V., Parmon V. N. One-pot synthesis of sorbitol via hydrolysis-hydrogenation of cellulose in the presence of Ru-containing composites // *Bioresource Technology*. 2021. T. 319. P. 124122.
169. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B. F., Stucky G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures // *Journal of the American Chemical Society*. 1998. T. 120. № 24. P. 6024-6036.
170. Parfenov V. A., Ponomarenko I. V., Novikova S. A. Structural consequences of the fluorides using in the synthesis of SBA-15 mesostructured silica // *Materials Chemistry and Physics*. 2019. T. 232. P. 193-199.
171. Jun S., Joo S. H., Ryoo R., Kruk M., Jaroniec M., Liu Z., Ohsuna T., Terasaki O. Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure // *Journal of the American Chemical Society*. 2000. T. 122. № 43. P. 10712-10713.
172. Zaitseva Y. N., Novikova S. A., Parfenov V. A. Synthesis and Electrochemical Properties of CMK-3 with Particles of Nickel, Cobalt and Copper // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2019. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0136P>. 395-404.
173. Taylor S. L., Higley N. A., Bush R. K. Sulfites in foods: uses, analytical methods, residues, fate, exposure assessment, metabolism, toxicity, and hypersensitivity // *Advances in food research*. 1986. T. 30. P. 1-76.
174. Wolfrom M., Kohn E. Crystalline xylitol // *Journal of the American Chemical Society*. 1942. T. 64. № 7. P. 1739-1739.
175. García-Sancho C., Saboya R. M. A., Cecilia J. A., Sales A. V., Luna F. M. T., Rodríguez-Castellón E., Cavalcante C. L. Influence of pore size and loading for Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SBA-15 catalysts on synthetic ester production from free fatty acids of castor oil // *Molecular Catalysis*. 2017. T. 436. P. 267-275.
176. Noh J. S., Schwarz J. A. Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1989. T. 130. № 1. P. 157-164.

177. Anderson J. A., Fergusson C., Rodríguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. Influence of Si/Zr ratio on the formation of surface acidity in silica-zirconia aerogels // *Journal of Catalysis*. 2000. T. 192. № 2. P. 344-354.
178. Rouquerol J., Llewellyn P., Rouquerol F. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2007. T. 160. № 07. P. 49-56.
179. Zhu H. Y., Zhao X. S., Lu G. Q., Do D. D. Improved Comparison Plot Method for Pore Structure Characterization of MCM-41 // *Langmuir*. 1996. T. 12. № 26. P. 6513-6517.
- 180.
181. Scofield J. H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1976. T. 8. P. 129-137.
182. Schneider C. A., Rasband W. S., Eliceiri K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis // *Nat Methods*. 2012. T. 9. № 7. P. 671-5.
183. *Structure of Metallic Catalysts.* / Anderson J. R. – London–New York: Academic Press Inc, 1975.
184. Bergeret G., Gallezot P. Particle Size and Dispersion Measurements // *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2008. – C. 738-765.
185. Kazachenko A. S., Tarabanko V. E., Miroshnikova A. V., Sychev V. V., Skripnikov A. M., Malyar Y. N., Mikhlin Y. L., Baryshnikov S. V., Taran O. P. Reductive Catalytic Fractionation of Flax Shive over Ru/C Catalysts // *Catalysts*. 2021. T. 11. № 1. P. 42.
186. Ragaini V., Carli R., Bianchi C. L., Lorenzetti D., Predieri G., Moggi P. Fischer-Tropsch synthesis on alumina-supported ruthenium catalysts II. Influence of morphological factors // *Applied Catalysis A: General*. 1996. T. 139. № 1-2. P. 31-42.
187. Van Hardeveld R., Hartog F. The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals // *Surface Science*. 1969. T. 15. № 2. P. 189-230.
188. Romanowski W. Equilibrium forms of very small metallic crystals // *Surface Science*. 1969. T. 18. № 2. P. 373-388.
- 189.

190. Fundamentals of probability and statistics for engineers. / Song T. T.: John Wiley & Sons Ltd, 2004.
191. Fundamentals of probability and statistics for engineers. / Soong T. T.: John Wiley & Sons, 2004.
192. Segal L., Creely J. J., Martin Jr A., Conrad C. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer // Textile research journal. 1959. T. 29. № 10. P. 786-794.
193. Garvey C. J., Parker I. H., Simon G. P. On the Interpretation of X-Ray Diffraction Powder Patterns in Terms of the Nanostructure of Cellulose I Fibres // Macromolecular Chemistry and Physics. 2005. T. 206. № 15. P. 1568-1575.
194. Cellulose in dilute solutions - Determination of limiting viscosity number, Part 2: Method in iron(III) sodium tartrate complex (EWNN mod NaCl) solution.
195. Sychev V. V., Malyar Y. N., Skripnikov A. M., Trotsky Y. A., Zaitseva Y. N., Eremina A. O., Borovkova V. S., Taran O. P. Larix Sibirica Arabinogalactan Hydrolysis over Zr-SBA-15; Depolymerization Insight // Molecules. 2022. T. 27. № 24. P. 8756.
196. Ruiz-Matute A. I., Hernández-Hernández O., Rodríguez-Sánchez S., Sanz M. L., Martínez-Castro I. Derivatization of carbohydrates for GC and GC-MS analyses // Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences. 2011. T. 879. № 17-18. P. 1226-1240.
197. Park J.-Y., Kim D.-K., Lee J.-S. Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst // Bioresource Technology. 2010. T. 101. № 1, Supplement. P. S62-S65.
198. Takagaki A., Tagusagawa C., Domen K. Glucose production from saccharides using layered transition metal oxide and exfoliated nanosheets as a water-tolerant solid acid catalyst // Chemical Communications. 2008. 10.1039/B810346A № 42. P. 5363-5365.
199. Hayes D. J., Fitzpatrick S., Hayes M. H., Ross J. R. The biofine process—production of levulinic acid, furfural, and formic acid from lignocellulosic feedstocks // Biorefineries—Industrial Processes and Product. 2006. T. 1. P. 139-164.

200. Brown Jr. R. M. Cellulose structure and biosynthesis: What is in store for the 21st century? // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2004. T. 42. № 3. P. 487-495.
201. Brown R. M. The Biosynthesis of Cellulose // *Journal of Macromolecular Science, Part A*. 1996. T. 33. № 10. P. 1345-1373.
202. Park S., Baker J. O., Himmel M. E., Parilla P. A., Johnson D. K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance // *Biotechnology for Biofuels*. 2010. T. 3. № 1. P. 10.
203. French A. D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs // *Cellulose*. 2014. T. 21. № 2. P. 885-896.
204. Ago M., Endo T., Hirotsu T. Crystalline transformation of native cellulose from cellulose I to cellulose ID polymorph by a ball-milling method with a specific amount of water // *Cellulose*. 2004. T. 11. № 2. P. 163-167.
205. Nam S., French A. D., Condon B. D., Concha M. Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I $\beta$  and cellulose II // *Carbohydrate Polymers*. 2016. T. 135. P. 1-9.
206. Lu P., Hsieh Y.-L. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw // *Carbohydrate Polymers*. 2012. T. 87. № 1. P. 564-573.
207. Cichosz S., Masek A. IR Study on Cellulose with the Varied Moisture Contents: Insight into the Supramolecular Structure // *Materials*. 2020. T. 13. № 20. P. 4573.
208. Poletto M., Ornaghi H. L., Zattera A. J. Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties // *Materials*. 2014. T. 7. № 9. P. 6105-6119.
209. Popescu C.-M., Singurel G., Popescu M.-C., Vasile C., Argyropoulos D. S., Willför S. Vibrational spectroscopy and X-ray diffraction methods to establish the differences between hardwood and softwood // *Carbohydrate Polymers*. 2009. T. 77. № 4. P. 851-857.
210. Olsson A.-M., Salmén L. The association of water to cellulose and hemicellulose in paper examined by FTIR spectroscopy // *Carbohydrate research*. 2004. T. 339. № 4. P. 813-818.

211. Liu Y., Thibodeaux D., Gamble G. Development of Fourier transform infrared spectroscopy in direct, non-destructive, and rapid determination of cotton fiber maturity // *Textile research journal*. 2011. T. 81. № 15. P. 1559-1567.
212. Liu Y., Gamble G., Thibodeaux D. Two-dimensional attenuated total reflection infrared correlation spectroscopy study of the desorption process of water-soaked cotton fibers // *Applied spectroscopy*. 2010. T. 64. № 12. P. 1355-1363.
213. Nelson M. L., O'Connor R. T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal latticed type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose // *Journal of Applied Polymer Science*. 1964. T. 8. № 3. P. 1311-1324.
214. Hurtubise F. G., Krassig H. Classification of fine structural characteristics in cellulose by infrared spectroscopy. Use of potassium bromide pellet technique // *Analytical Chemistry*. 1960. T. 32. № 2. P. 177-181.
215. Nelson M. L., O'Connor R. T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II // *Journal of Applied Polymer Science*. 1964. T. 8. № 3. P. 1325-1341.
216. Taran O. P., Polyanskaya E. M., Ogorodnikova O. L., Descorme C., Besson M., Parmon V. N. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxicants in aqueous solution: I. Surface properties of the oxidized sibunit samples // *Catalysis in Industry*. 2010. T. 2. № 4. P. 381-386.
217. Tarabanko N., Tarabanko V. E., Taran O. P. Unidimensional Approximation of the Diffuse Electrical Layer in the Inner Volume of Solid Electrolyte Grains in the Absence of Background Ions // *ChemPhysChem*. 2020. T. 21. № 17. P. 1925-1933.
218. Golubkov V. A., Malyar Y. N., Zaitseva Y. N., Sychev V. V., Vorobyev S. A., Taran O. P. The impact of surface acid species strength on the cellulose structural changes via hydrolysis over solid acid catalyst // *Wood Science and Technology*. 2025. T. 59. № 4. P. 75.
219. Allen A. E., MacMillan D. W. C. Synergistic catalysis: A powerful synthetic strategy for new reaction development // *Chemical Science*. 2012. T. 3. № 3. P. 633-658.

220. Xiao X., Shao B.-X., Lu Y.-J., Cao Q.-Q., Xia C.-N., Chen F.-E. Recent Advances in Asymmetric Organomulticatalysis // *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2021. T. 363. № 2. P. 352-387.
221. Liu Z., Oxtoby L. J., Liu M., Li Z.-Q., Tran V. T., Gao Y., Engle K. M. A Transient Directing Group Strategy Enables Enantioselective Multicomponent Organofluorine Synthesis // *Journal of the American Chemical Society*. 2021. T. 143. № 24. P. 8962-8969.
222. Junge T., Titze M., Frey W., Peters R. Asymmetric Hydrocyanation of N-Phosphinoyl Aldimines with Acetone Cyanohydrin by Cooperative Lewis Acid/Onium Salt/Brønsted Base Catalysis // *ChemCatChem*. 2021. T. 13. № 6. P. 1509-1512.
223. Wang Z., Cheng J.-T., Shi Z., Wang N., Zhan F., Jiang S.-P., Lin J.-S., Jiang Y., Liu X.-Y. Catalytic Asymmetric Intermolecular Radical Aminotrifluoromethylation of Alkenes with Hydrazines by Cu(I)/CPA Cooperative Catalysis // *ChemCatChem*. 2021. T. 13. № 1. P. 185-190.
224. Gromov N. V., Taran O. P., Parmon V. N. Catalysts for Depolymerization of Biomass // *Sustainable Catalysis for Biorefineries* / Frusteri F. и др. The Royal Society of Chemistry, 2018. – С. 0.
225. Yabushita M., Kobayashi H., Hasegawa J.-y., Hara K., Fukuoka A. Entropically Favored Adsorption of Cellulosic Molecules onto Carbon Materials through Hydrophobic Functionalities // *ChemSusChem*. 2014. T. 7. № 5. P. 1443-1450.
226. Chen P., Shrotri A., Fukuoka A. Unraveling the hydrolysis of  $\beta$ -1,4-glycosidic bonds in cello-oligosaccharides over carbon catalysts // *Catalysis Science & Technology*. 2020. T. 10. № 14. P. 4593-4601.
227. Xu H., Zuend S. J., Woll M. G., Tao Y., Jacobsen E. N. Asymmetric Cooperative Catalysis of Strong Brønsted Acid-Promoted Reactions Using Chiral Ureas // *Science*. 2010. T. 327. № 5968. P. 986-990.
228. Tarabanko N., Golubkov V. A., Sychev V. V., Tarabanko V. E., Taran O. P. Acceleration by Double Activation Catalysis and its Negation with Rising Temperature in Hydrolysis of Cellobiose with Phthalic and Hydrochloric Acids // *ChemPhysChem*. 2021. T. 23. № 3.

229. Ballotin F. C., da Silva M. J., Lago R. M., Teixeira A. P. d. C. Solid acid catalysts based on sulfonated carbon nanostructures embedded in an amorphous matrix produced from bio-oil: esterification of oleic acid with methanol // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020. T. 8. № 2. P. 103674.
230. Farabi M. S. A., Ibrahim M. L., Rashid U., Taufiq-Yap Y. H. Esterification of palm fatty acid distillate using sulfonated carbon-based catalyst derived from palm kernel shell and bamboo // *Energy Conversion and Management*. 2019. T. 181. P. 562-570.
231. Xu B.-Q., Sachtler W. M. H. Reduction of SO<sub>4</sub>=Ions in Sulfated Zirconia Catalysts // *Journal of Catalysis*. 1997. T. 167. № 1. P. 224-233.
232. Ponomarenko I., Parfenov V., Zaitseva Y. N., Zharkov S., Kirik S. Template synthesis of CMK-3 nanostructured carbon material and study of its properties // *Glass physics and Chemistry*. 2014. T. 40. № 1. P. 79-87.
233. Li X., Guo T., Xia Q., Liu X., Wang Y. One-Pot Catalytic Transformation of Lignocellulosic Biomass into Alkylcyclohexanes and Polyols // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018. T. 6. № 3. P. 4390-4399.
234. Morgan D. J. Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials // *Surface and Interface Analysis*. 2015. T. 47. № 11. P. 1072-1079.
235. Wang W., Guo S., Lee I., Ahmed K., Zhong J., Favors Z., Zaera F., Ozkan M., Ozkan C. S. Hydrous ruthenium oxide nanoparticles anchored to graphene and carbon nanotube hybrid foam for supercapacitors // *Sci Rep*. 2014. T. 4. № 1. P. 4452.
236. Zhuang S.-X., Yamazaki M., Omata K., Takahashi Y., Yamada M. Catalytic conversion of CO, NO and SO<sub>2</sub> on supported sulfide catalysts: II. Catalytic reduction of NO and SO<sub>2</sub> by CO // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2001. T. 31. № 2. P. 133-143.
237. Sanders A., De Jong A., De Beer V., Van Veen J., Niemantsverdriet J. Formation of cobalt–molybdenum sulfides in hydrotreating catalysts: a surface science approach // *Applied Surface Science*. 1999. T. 144. P. 380-384.
238. Nettelroth D., Schwarz H. C., Bublies N., Guschanski N., Behrens P. Catalytic graphitization of ordered mesoporous carbon CMK-3 with iron oxide catalysts:

Evaluation of different synthesis pathways // *physica status solidi (a)*. 2016. T. 213. № 6. P. 1395-1402.

239. Moseenkov S. I., Kuznetsov V. L., Zolotarev N. A., Kolesov B. A., Prosvirin I. P., Ishchenko A. V., Zavorin A. V. Investigation of Amorphous Carbon in Nanostructured Carbon Materials (A Comparative Study by TEM, XPS, Raman Spectroscopy and XRD) // *Materials (Basel)*. 2023. T. 16. № 3. P. 1112.

240. Borisov V. A., Iost K. N., Temerev V. L., Leont'eva N. N., Muromtsev I. V., Arbuzov A. B., Trenikhin M. V., Savel'eva G. G., Smirnova N. S., Shlyapin D. A. The Influence of the Specific Surface Area of the Carbon Support on the Activity of Ruthenium Catalysts for the Ammonia-Decomposition Reaction // *Kinetics and Catalysis*. 2018. T. 59. № 2. P. 136-142.

241. Yermakov Y. I., Surovikin V. F., Plaksin G. V., Semikolenov V. A., Likholobov V. A., Chuvilin L. V., Bogdanov S. V. New carbon material as support for catalysts // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1987. T. 33. № 2. P. 435-440.

242. Shen X., Garces L.-J., Ding Y., Laubernds K., Zerger R. P., Aindow M., Neth E. J., Suib S. L. Behavior of H<sub>2</sub> chemisorption on Ru/TiO<sub>2</sub> surface and its application in evaluation of Ru particle sizes compared with TEM and XRD analyses // *Applied Catalysis A: General*. 2008. T. 335. № 2. P. 187-195.

243. Xiong J., Dong X., Li L. CO selective methanation in hydrogen-rich gas mixtures over carbon nanotube supported Ru-based catalysts // *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2012. T. 21. № 4. P. 445-451.

244. Cerro-Alarcón M., Maroto-Valiente A., Rodríguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. Further insights into the Ru nanoparticles–carbon interactions and their role in the catalytic properties // *Carbon*. 2005. T. 43. № 13. P. 2711-2722.

245. Zaitseva Y. N., Eremina A. O., Sychev V. V., Golubkov V. A., Novikova S. A., Taran O. P., Kirik S. D. Synthesis and Study of Ru-Containing Catalysts on Mesostructured Carbon for Glucose Hydrogenation // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2024. T. 69. № 4. P. 486-494.

246. Delgado Arcaño Y., Valmaña García O. D., Mandelli D., Carvalho W. A., Magalhães Pontes L. A. Xylitol: A review on the progress and challenges of its production by chemical route // *Catalysis Today*. 2020. T. 344. P. 2-14.
247. Baudel H., Abreu C. d., Zaror C. Xylitol production via catalytic hydrogenation of sugarcane bagasse dissolving pulp liquid effluents over Ru/C catalyst // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2005. T. 80. № 2. P. 230-233.
248. Vilcocq L., Paez A., Freitas V. D., Veyre L., Fongarland P., Philippe R. Unexpected reactivity related to support effects during xylose hydrogenation over ruthenium catalysts // *RSC advances*. 2021. T. 11. № 62. P. 39387-39398.
249. Delgado-Arcaño Y., Mandelli D., Carvalho W. A., Pontes L. A. M. Valorization of Corncob by Hydrolysis-Hydrogenation to Obtain Xylitol Under Mild Conditions // *Waste and Biomass Valorization*. 2021. T. 12. № 9. P. 5109-5120.
250. Gromov N. V., Taran O. P., Semeykina V. S., Danilova I. G., Pestunov A. V., Parkhomchuk E. V., Parmon V. N. Solid Acidic NbOx/ZrO<sub>2</sub> Catalysts for Transformation of Cellulose to Glucose and 5-Hydroxymethylfurfural in Pure Hot Water // *Catalysis Letters*. 2017. T. 147. № 6. P. 1485-1495.
251. Gao X., Wachs I. E. Investigation of Surface Structures of Supported Vanadium Oxide Catalysts by UV-vis-NIR Diffuse Reflectance Spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000. T. 104. № 6. P. 1261-1268.
252. Do Y., Cho I., Park Y., Pradhan D., Sohn Y. CO oxidation activities of Ni and Pd-TiO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell nanostructures // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2013. T. 34. № 12. P. 3635-3640.
253. Scheinost A. C., Ford R. G., Sparks D. L. The role of Al in the formation of secondary Ni precipitates on pyrophyllite, gibbsite, talc, and amorphous silica: a DRS study // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1999. T. 63. № 19-20. P. 3193-3203.
254. Habibi M., Mokhtari R. First Observation on S-doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanostructure Thin Film Coated on Carbon Fiber Paper Using Sol-Gel Dip-Coating: Fabrication, Characterization, Visible Light Sensitization, and Electrochemical Properties // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2011. T. 22.

255. Scotti N., Ravasio N., Evangelisti C., Psaro R., Penso M., Niphadkar P. S., Bokade V. V., Guidotti M. Epoxidation of Karanja (*Millettia pinnata*) Oil Methyl Esters in the Presence of Hydrogen Peroxide over a Simple Niobium-Containing Catalyst // *Catalysts*. 2019. T. 9. № 4. P. 344.
256. Ranga Rao G., Sahu H. R. XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions synthesized by combustion method // *Journal of chemical sciences*. 2001. T. 113. P. 651-658.
257. Olvera Olmedo O. G., Díaz de León Hernández J. N., Suárez-Toriello V. A., Reyes Heredia J. A. d. l. Effect of the Structural and Electronic Properties of Rh/CeXZr<sub>1</sub>-XO<sub>2</sub> Catalysts on the Low-temperature Ethanol Steam-reforming // *Journal of the Mexican Chemical Society*. 2021. T. 65. № 1. P. 20-38.
258. Dutta P. K., Vaidyalingam A. S. Zeolite-supported ruthenium oxide catalysts for photochemical reduction of water to hydrogen // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. T. 62. № 1. P. 107-120.
259. Usha N., Sivakumar R., Sanjeeviraja C., Arivanandhan M. Niobium pentoxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) thin films: rf Power and substrate temperature induced changes in physical properties // *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*. 2015. T. 126. № 19. P. 1945-1950.
260. Huo L., Wang T., Xuan K., Li L., Pu Y., Li C., Qiao C., Yang H., Bai Y. Synthesis of dimethyl carbonate from CO<sub>2</sub> and methanol over Zr-based catalysts with different chemical environments // *Catalysts*. 2021. T. 11. № 6. P. 710.
261. Jones D., Jiménez-Jiménez J., Jiménez-López A., Maireles-Torres P., Olivera-Pastor P., Rodríguez-Castellón E., Rozière J. Surface characterisation of zirconium-doped mesoporous silica // *Chemical Communications*. 1997. № 5. P. 431-432.
262. McGuire G., Schweitzer G. K., Carlson T. A. Core electron binding energies in some Group IIIA, VB, and VIB compounds // *Inorganic Chemistry*. 1973. T. 12. № 10. P. 2450-2453.
263. Sobczak I., Kozłowska M., Ziolk M. Au containing mesostructured cellular foams NbMCF and ZrMCF in selective oxidation of methanol to formaldehyde // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2014. T. 390. P. 114-124.

264. Testova N., Shalygin A., Kaichev V., Glazneva T., Paukshtis E., Parmon V. Oxidative dehydrogenation of propane by molecular chlorine // *Applied Catalysis A: General*. 2015. T. 505. P. 441-446.
265. Shen J. Y., Adnot A., Kaliaguine S. An ESCA study of the interaction of oxygen with the surface of ruthenium // *Applied Surface Science*. 1991. T. 51. № 1. P. 47-60.
266. Yang J., Hu Y., Yang Q., Guan Y. Mesoporous SBA-15 supported Ru nanoparticles for effective hydrogenation of ethyl levulinate at room temperature // *Journal of Porous Materials*. 2024. T. 31. № 2. P. 727-736.
267. Chen L., Zhu Y., Zheng H., Zhang C., Li Y. Aqueous-phase hydrodeoxygenation of propanoic acid over the Ru/ZrO<sub>2</sub> and Ru–Mo/ZrO<sub>2</sub> catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2012. T. 411-412. P. 95-104.
268. Jing Y., Wang Y., Furukawa S., Xia J., Sun C., Hülsey M. J., Wang H., Guo Y., Liu X., Yan N. Towards the Circular Economy: Converting Aromatic Plastic Waste Back to Arenes over a Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalyst // *Angewandte Chemie International Edition*. 2021. T. 60. № 10. P. 5527-5535.
269. Голубков В. А., Зайцева Ю. Н., Кирик С. Д., Еремина А. О., Сычев В. В., Таран О. П. Получение ксилитола из ксилозы на рутениевых катализаторах на основе допированного оксидом циркония силиката SBA-15 // *Химия растительного сырья*. 2023. № 4. P. 397-405.
270. Golubkov V. A., Zaitseva Yu. N., Sychev V. V., Eremina A. O., Kirik S. D., Novikova S. A., Litvintseva K.A., Taran O. P. Ruthenium catalysts on Zr-SBA-15 and Nb/Zr-SBA-15 supports for xylose hydrogenation // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2024. T. 17. № 4. P. 528-538.